

FUNKCIONALIZACIJA MAGNETNIH NANODELCEV

Stanislav Čampelj

Doktorska disertacija
Mednarodna podiplomska šola Jožefa Stefana
Ljubljana, Slovenija, junij 2010

Komisija za oceno doktorske disertacije:

prof. dr. Mihael Drofenik, predsednik, Institut »Jožef Stefan«, Ljubljana

doc. dr. Darja Lisjak, član, Institut »Jožef Stefan«, Ljubljana

doc. dr. Alenka Mertelj, član, Institut »Jožef Stefan«, Ljubljana

MEDNARODNA PODIPLOMSKA ŠOLA JOŽEFA STEFANA
JOŽEF STEFAN INTERNATIONAL POSTGRADUATE SCHOOL



Stanislav Čampelj

FUNKCIONALIZACIJA MAGNETNIH NANODELCEV

Doktorska disertacija

FUNCTIONALIZATION OF MAGNETIC NANOPARTICLES

Doctoral Dissertation

Mentor: prof. dr. Darko Makovec

Ljubljana, Slovenija, junij 2010

Kazalo

Povzetek	IX
Abstract	X
Seznam kratic	XI
1 Uvod	1
1.1 Magnetizem.....	2
1.1.1 Diamagnetne snovi.....	2
1.1.2 Paramagnetne snovi.....	3
1.1.3 Feromagnetne snovi.....	4
1.1.4 Antiferomagnetne snovi	4
1.1.5 Ferimagnetne snovi	5
1.1.6 Superparamagnetni nanodelci	6
1.2 Sinteza nanodelcev.....	9
1.2.1 Soobarjane	10
1.2.1.1 Nukleacija	10
1.2.1.2 Rast delcev	11
1.2.1.3 Staranje	11
1.3 Koloidi.....	12
1.3.1 Sile med delci v suspenziji	12
1.3.1.1 Energija gravitacijskega polja.....	12
1.3.1.2 Termična energija	13
1.3.1.3 Energija van der Waals-ovih sil.....	13
1.3.1.4 Energija odbojnih sil.....	13
1.3.1.4.1 Elektrostatična stabilizacija.....	13
1.3.1.4.2 Sterična stabilizacija.....	14
1.3.1.4.3 Elektrosterična stabilizacija	15
1.4 Magnetne tekočine	15
1.4.1 Sile v magnetnih tekočinah	16
1.4.1.1 Energija dipola v magnetnem polju	16
1.4.1.2 Interakcijska energija med dvema dipoloma	17
1.5 Funkcionalizacija delcev	17
1.5.1 Funkcionalizacija z anorganskimi prevlekami	18
1.5.2 Funkcionalizacija s polimeri.....	19
1.5.3 Funkcionalizacija s silanskimi molekulami.....	20
1.6 Reologija magnetnih tekočin.....	21
1.6.1 Reološka delitev snovi.....	21
1.6.1.1 Idealno viskozne tekočine.....	21
1.6.1.2 Idealno elastične trdne snovi.....	23
1.6.1.3 Viskoelastične snovi	24

1.6.1.3.1	Viskoelastične tekočine	24
1.6.1.3.2	Viskoelastične trdne snovi	24
1.6.2	Reologija magnetnih tekočin izven magnetnega polja	25
1.6.3	Reologija magnetnih tekočin v magnetnem polju	25
1.6.3.1	Giblјivost delcev	26
1.6.3.2	Aglomeracija delcev in fazna separacija	27
1.6.3.2.1	Verigam podobni aglomerati	27
1.6.3.2.2	Globularni aglomerati	29
2	Namen dela	31
3	Materiali in metode	33
3.1	Materiali	33
3.2	Sintezne metode	33
3.2.1	Sinteza magnetnih nanodelcev	33
3.2.2	Adsorpcija citronske kisline na magnetne nanodelce	33
3.2.3	Prevlečenje magnetnih nanodelcev z amorfnim silicijevim dioksidom	34
3.2.4	Funkcionalizacija (3-aminopropil) trietoksi silanom	34
3.3	Karakterizacijske metode	34
3.3.1	Rentgenska praškovna difrakcija	34
3.3.2	Presevna elektronska mikroskopija	35
3.3.3	Merjenje magnetnih lastnosti	35
3.3.4	Elektrokinetične meritve	35
3.3.5	Konduktometrična titracija	35
3.3.6	Termogravimetrične metode	36
3.3.7	Reološke meritve	36
3.3.7.1	Rotacijski test	37
3.3.7.2	Oscilacijski test	37
4	Rezultati in razprava	39
4.1	Sinteza maghemitnih superparamagnetnih nanodelcev	39
4.2	Priprava stabilne vodne suspenzije s citrónsko kislino	44
4.2.1	Adsorpcija citronske kisline	46
4.2.1.1	Vpliv pH vrednosti na adsorpcijo	46
4.2.1.2	Vpliv dodatka citronske kisline	49
4.2.1.3	Vpliv temperature	50
4.2.2	Dispergiranje delcev z adsorbirano citrónsko kislino	51
4.3	Prevlačenje s siliko	52
4.3.1	Vpliv pH vrednosti na prevlečenje	53
4.3.2	Vpliv koncentracije	54
4.3.3	Lastnosti prevlečenih delcev	55
4.4	Funkcionalizacija delcev z (3-aminopropil) trietoksi silanom	57
4.4.1	Vpliv pH vrednosti	57
4.4.2	Vpliv dodatka (3-aminopropil) trietoksi silana	58
4.4.3	Termogravimetrična analiza	60
4.4.4	Določitev aaminskih skupin	61
4.5	Reološke meritve	62
4.5.1	Rotacijski test	63
4.5.2	Oscilacijski test	65
4.5.3	Test ponovljivosti	69

4.5.3.1 Aglomeriranje delcev	72
5 Zaključki.....	77
6 Zahvale.....	79
7 Literatura in viri	81
Kazalo slik	91
Kazalo tabel.....	93
Priloge	95

Povzetek

V doktorskem delu sem se posvetil predvsem spreminjanju površinskih lastnosti superparamagnetnih maghemitnih nanodelcev. Superparamagnetne maghemitne nanodelce sem sintetiziral iz vodnih raztopin s soobarjanjem Fe (II) in Fe (III) ionov. Pri tem sem s časom staranja pri pH = 3 kontroliral njihovo končno velikost. Velikost nanodelcev sem lahko spreminjal od 9,5 nm do 14,5 nm.

Površinske lastnosti maghemitnih nanodelcev sem spreminjal z adsorpcijo citronske kisline, s prevlečenjem delcev s tanko plastjo amorfnega silicijevega dioksida in s kovalentno vezavo (3-aminopropil) trietoksi silana.

Na sintetizirane nanodelce sem absorbiral citronsko kislino in jih dispergiriral v vodi. Visok ζ -potencial nanodelcev z adsorbirano citronsko kislino je preprečil njihovo aglomeracijo in s tem omogočil pripravo stabilne suspenzije magnetnih nanodelcev oz. magnetne tekočine. S spreminjanjem pogojev med adsorpcijo citronske kisline sem spreminjal površinske lastnosti nanodelcev. Spremembe v površinskih lastnostih nanodelcev so se odražale v spremembi deleža dispergiranih delcev v magnetni tekočini. Magnetna tekočina je vsebovala do 2,5 ut.% dispergiranih maghemitnih nanodelcev.

Maghemitne nanodelce z adsorbirano citronsko kislino sem prevlekel s tanko plastjo amorfnega silicijevega dioksida oz. siliko. Prevlečenje delcev s siliko je potekalo s hidrolizo TEOS-a pri sobni temperaturi v mešanici etanol-voda. Tanko prevleka silike na površini maghemitnih delcev zagotovi prisotnost večjega števila OH skupin v praktično celotnem pH območju. Na podlagi posnetkov iz presevnega elektronskega mikroskopa sklepam, da se plast silike na površini delcev tvori z heterogeno nukleacijo.

Z (3-aminopropil) trietoksi silanom (APS) sem na površini delcev zagotovil aminske skupine. Pri tem sem primerjal vezavo APS na maghemitne delce prevlečene s tanko plastjo silike (MD-Si) in na neprevlečene delce (MD). Vezava APS je v obeh primerih potekala pri povišani temperaturi v mešanici voda-etanol. S konduktometrično titracijo sem določil, da se na delce MD-Si veže do $\sim 4,3$ molekul APS/nm², na delce MD pa le do $\sim 1,1$ molekula APS/nm².

Poleg spreminjanja površinskih lastnosti maghemitnih nanodelcev, sem preučeval tudi stabilnost magnetne tekočine v prisotnosti homogenega zunanega magnetnega polja. Stabilnost magnetne tekočine sem zasledoval z reološkimi meritvami v magnetnem polju.

Viskoznost magnetne tekočine se je do magnetnega polja 150 mT povečevala zaradi nastanka verigam podobnih aglomeratov. Pri jakosti magnetnega polja ~ 200 mT je prišlo do spremembe v reološkem značaju tekočine, ki se je iz gela spremenil v sol. Pri magnetnem polju ~ 200 mT so globularni aglomerati postali energetsko bolj stabilni kot verigam podobni aglomerati. Okrogli globularni aglomerati so v manjši meri ovirali strujanje magnetne tekočine kot podolgovati verigam podobni aglomerati. Zmanjšanje viskoznosti in sprememba reološkega značaja sta bila posledica preureditve verigam podobnih aglomeratov v globularne aglomerate. Pri nadaljnjem zvišanju magnetnega polja je viskoznost magnetne tekočine zmanjšala in pri jakosti magnetnega polja 300 mT padla pod začetno vrednost.. Magnetni nanodelci so se posedli in niso več ovirali strujanja tekočine, zato se je viskoznost magnetne tekočine znižala.

Abstract

In my doctoral dissertation, I primarily devoted my attention to the modifying surface properties of superparamagnetic maghemite nanoparticles. Superparamagnetic maghemite nanoparticles were synthesized using co-precipitation method from an aqueous solution of Fe (II) and Fe (III) ions. The size of the nanoparticles was controlled with aging time at pH = 3. The size of the nanoparticles was varied from 9.5 nm to 14.5 nm.

The surface properties of the maghemite nanoparticles were modified using citric acid, amorphous silicon dioxide and (3-aminopropyl) triethoxy silane.

Citric acid was adsorbed onto the synthesized nanoparticles, followed by their dispersion in water. High ζ -potential of the nanoparticles with adsorbed citric acid prevented agglomeration of the nanoparticles and enabled the preparation of a stable suspension also known as ferrofluid. Changes of the conditions during the adsorption of the citric acid onto the maghemite nanoparticles resulted in the changes in their surface properties. The changes in the surface properties of maghemite nanoparticles exhibited as a change in the amount of the dispersed nanoparticles in the ferrofluid. Ferrofluid contained up to 2.5 wt. % of the dispersed nanoparticles.

Maghemite nanoparticles were further coated with a thin layer of an amorphous silicon dioxide (silica). The coating of nanoparticles with silica was carried out in a mixture of ethanol and water with the hydrolysis of TEOS at room temperature. A thin layer of silica on the surface of the nanoparticles provides the presence of a greater number of OH groups in the whole range of the pH values. I concluded, based on the images taken by the electron microscope that the silica forms on the surface of the nanoparticles only by the heterogeneous nucleation.

The presence of the amine groups on the surface of the nanoparticles was assured with the use of (3-aminopropyl) triethoxy silane (APS). A comparison of APS bonding onto the bare nanoparticles (MD) and the silica coated nanoparticles was made. In both cases the bonding of APS took place in the water-ethanol mixture. The surface concentration of APS, determined with conductometric titration, was found out to be ~ 4.3 molecules of APS/nm² for MD particles and ~ 1.1 molecules of APS/nm² for MD-Si particles.

Besides modifying the surface properties of the magnetic nanoparticles, the stability of the ferrofluid in the presence of the magnetic field was also studied. The stability of the ferrofluid was observed with rheological measurements.

Up to the magnetic field strength 150 mT, the viscosity of the ferrofluid increased due to the formation of chain-like agglomerates. At ~ 200 mT the change in the rheological character of the ferrofluid occurred. The ferrofluid changed its character from gel to sol. At ~ 200 mT the globular agglomerates become energetically favorable than chain-like agglomerates. Spherical globular agglomerates in lesser degree hinder the shearing of the fluid than the elongated chain-like agglomerates. The decrease of the viscosity and the change of the rheological character of the ferrofluid is a result of the transformation of the globular agglomerates into the chain-like agglomerates. With further increase of the magnetic field strength the viscosity of the ferrofluid decreased and at 300 mT the viscosity of the ferrofluid dropped to the starting value. The settling of the magnetic particles reduces the hindrance of the shearing, and the viscosity of ferrofluid dropped.

Seznam kratic

A	= Hamaker-jeva konstanta, površina
a, b, g, h	= konstante materiala
B	= gostota magnetnega polja
C, C_A, C_B	= Curie-jeve konstante
c	= molska koncentracija
d	= velikost delcev
E_{es}	= energija elektrostatičnih interakcij
E_g	= energija gravitacijskega polja
E_H	= energija dipola v magnetnem polju
E_m	= interakcijska energija med dvema dipoloma
E_s	= energija steričnih interakcij
E_T	= termična energija
$E_{v.d.W.}$	= energija van der Waals-ovih sil
e	= električni naboj
F	= sila
F_g	= prosta energija globul
$F_{g,0}$	= prosta energija globul v odsotnosti magnetnega polja
F_{hidr}	= hidrodinamska sila
F_m	= privlačna magnetna sila med dvema delcema
$F_{m.g.}$	= prosta energija magnetnih interakcij v globulah
F_s	= prosta energija osmotskega tlaka
F_v	= prosta energija verig
f_0	= Larmor-jeva frekvenca
G	= trdnostni modul
ΔG	= prosta entalpija
G'	= modul shranjene energije
G''	= modul izgubljene energije
g	= gravitacijski pospešek
g_n	= koncentracija verig sestavljene iz n delcev
H	= jakost magnetnega polja
H_c	= koercitivnost
h	= višina vzorca, razdalja med delci, oddaljenost med ploščama
I	= ionska jakost
K	= magnetna anizotropijska konstanta delcev
k_B	= Boltzmann-ova konstanta
l	= normalizirana razdalja
m	= magnetni moment
m_e	= masa elektrona
M	= magnetizacija
M_s	= izmerjena nasičena magnetizacija delcev
M_{s0}	= volumska magnetizacija materiala

N_A	= Avogadro-vo število
n	= število magnetnih momentov na enoto volumna, število delcev v verigi
R	= radij delca
r	= premer orbitale
r^*	= kritična velikost jedra
S	= stopnja prenasičenja
s	= debelina sloja površinskih molekul
t	= debelina magnetno mrtvega sloja, normalizirana debelina sloja surfaktanta
T	= absolutna temperatura
T_B	= temperatura blokiranja
T_C	= Curie-jeva temperatura
V	= volumen
V_h	= hidrodinamski volumen delcev
v	= hitrost premikanja plošče, molekularni volumen prekursorja
v_1, v_2	= hitrost tekočine
w	= utežni delež
Z	= število elektronov na atom
z	= naboj iona
α	= medmrežni sklopitveni koeficient
γ	= amplituda, površinska napetost
$\dot{\gamma}$	= strižna hitrost
ε	= brezdimenzijski dipolni privlak
ε_{ef}	= efektivni brezdimenzijski dipolni privlak
ε_r	= dielektrična konstanta
ε_0	= permitivnost vakuumu
η	= viskoznost
η_0	= viskoznost nosilne tekočine
$ \eta^* $	= kompleksna viskoznost
θ	= Curie-Weiss-ova konstanta, kot
κ	= brezdimenzijsko magnetno polje, Debye-va dolžina
μ_0	= permeabilnost vakuumu
$\Delta\rho$	= razlika gostot delcev in medija
σ	= površinska gostota molekul surfaktanta
τ	= strižna napetost
τ_B	= karakteristični čas Néel-ove relaksacije
τ_N	= karakteristični čas Brown-ove relaksacije
φ	= volumski delež delcev v »tekoči« fazi
ϕ	= volumski delež dispergiranih delcev
ϕ_m	= maksimalnemu pakiranju krogel
χ	= susceptibilnost
Ψ_d	= naboj zunanje Helmholtz-ove ravnine
APS	= (3-aminopropil) trietoksi silan
CA	= citronska kislina
EDS	= analiza rentgenskih žarkov
HREM	= presečna elektronska mikroskopija v pogojih visoke ločljivosti

MD	= magnetni delci
MD-CA	= magnetni delci z adsorbirano citronsko kislino
MD-APS	= magnetni delci funkcionalizirani z APS
MD-Si	= magnetni delci prevlečeni s siliko
MD-Si-APS	= magnetni delci prevlečeni s siliko in funkcionalizirani z APS
TEM	= presevna elektronska mikroskopija
TEOS	= tetraetil orto silikat
TGA	= termogravimetrična analiza
XRD	= rentgenska praškovna difrakcija

1 Uvod

uperparamagnetni nanodelci so zanimivi za razna področja uporabe zaradi njihovih magnetnih lastnosti, ki nam omogočajo spremljanje nanodelcev ali upravljanje z njimi na daljavo. Še posebej zanimivi so za uporabo v medicinske namene (slikanje z magnetno resonanco, zdravljenje raka s hipertemijo, ciljan vnos zdravilnih učinkovin, itd.). Za uporabo v medicinske namene morajo nanodelci zadostiti sledečim pogojem: ne smejo izkazovati toksičnih lastnosti, morajo ostati dispergirani v fiziološki tekočini, posedovati morajo aktivna mesta, na katere se lahko kovalentno vežejo organske molekule, ter izkazovati dobre magnetne lastnosti. Običajno se superparamagnetne delce uporablja v stabilnih koloidnih suspenzijah oz. magnetnih tekočinah. Preprečitev aglomeracije in posedanja delcev je še dodatno oteženo, saj so delci med uporabo izpostavljeni zunanemu magnetnemu polju. Zaradi magnetnega polja se med superparamagnetnimi delci pojavi magnetni dipolni moment, ki deluje v prid aglomeracije.

Magnetni material sprejemljiv za uporabo v medicini je železov oksid, maghemit – γ - Fe_2O_3 . Problem maghemita je v njegovi inertni površini, ki ne dovoljuje močne vezave organskih molekul, ter ne zagotavlja dovolj velikega elektrostatskega naboja, ki bi preprečil aglomeracijo nanodelcev. Maghemitnim nanodelcem je zato potrebno spremeniti površinske lastnosti. Površinske lastnosti maghemitnih nanodelcev je mogoče spremeniti s prevlečenjem nanodelcev z anorganskim materialom. Material primeren za prevleko maghemitnih nanodelcev je amorfen silicijev dioksid. Amorfen silicijev dioksid, imenovan tudi silika, ima na površini silanolne OH skupine, katere omogočajo nadaljnjo vezavo organskih molekul. Plast silike zaščiti magnetno jedro, vendar pa se z večanjem debeline plasti močno poslabšajo magnetne lastnosti materiala. Zato mora biti plast slike čim tanjša, vendar dovolj enakomerna, da povsem prekrije površino maghemitnih nanodelcev.

Za vezavo različnih organskih molekul je potrebno maghemitne nanodelce prevlečene s siliko funkcionalizirati. To pomeni, da je na površini delcev potrebno zagotoviti ustrezne funkcionalne skupine. Za funkcionalizacijo maghemitnih nanodelcev prevlečenih s siliko, so najbolj primerne molekule s skupnim imenom silani. Silani so molekule osnovane na molekuli silana, SiH_4 . Običajno imajo tri OH skupine ter eno poljubno dolgo alkilno verigo, na koncu katere je izbrana funkcionalna skupina. Za funkcionalizacijo materialov s silani je ključnega pomena površinska koncentracija dostopnih OH skupin. Silani tvorijo s površinskimi OH skupinami močne kovalentne siloksanske vezi (Si-O-M, M-kovinski ion) kar zagotavlja prisotnost funkcionalnih skupin, ne glede na spremembo v njihovi okolici. Pri nanodelcih prevlečenih s siliko izkoriščamo za vezavo silanov visoko površinsko koncentracijo silanolnih OH skupin na njeni površini.

Poleg kemijskih lastnosti dispergiranih nanodelcev, so za uporabo magnetnih tekočin pomembne tudi njene reološke lastnosti in stabilnost v magnetnem polju. Reologija magnetnih tekočin je bila v literaturi že teoretično podrobno opisana. Magnetne tekočine se izven oz. pri nizki vrednostih magnetnega polja obnašajo kot suspenzije nemagnetnih delcev, saj med superparamagnetnimi nanodelci ni magnetnega privlaka in nanodelci so naključno dispergirani. Ko magnetne tekočine izpostavimo zmerni jakosti magnetnega polja, se med superparamagnetnimi nanodelci pojavi magnetni privlak. Ta povzroči urejanje nanodelcev v verigam podobne aglomerate, ki preprečujejo tok nosilne tekočine. Pri tem je opaziti magnetoviskozni pojav, ki se odraža kot povišanje viskoznosti in kot sprememba v reološkem obnašanju magnetne tekočine. Pri visokih jakostih magnetnega polja se verigam podobni

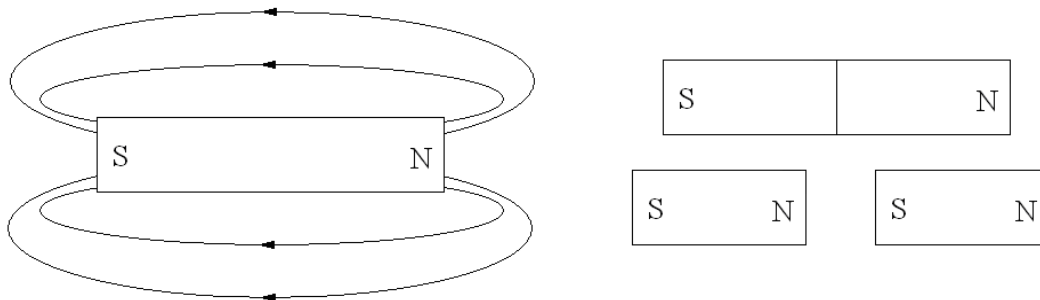
aglomerati preuredijo v globularne aglomerate. Globularni aglomerati ovirajo tok nosilne tekočine v manjši meri kot verigam podobni aglomerati (zmanjšanje viskoznosti, sprememba v reološkem obnašanju) in poleg tega povzročijo posedanje superparamagnetnih nanodelcev. Do sedaj še ni uveljavljene metode s katero bi določili jakost magnetnega polja pri katerem pride do sprememb v urejenosti nanodelcev in stabilnosti magnetne tekočine v prisotnosti magnetnega polja.

1.1 Magnetizem

Magnetizem je naravni pojav, ki je posledica gibanja električnega naboja [1, 2]. Magnetno polje se ustvari zaradi električnega toka ali zaradi orbitalnega gibanja in spina elektronov v permanentnih magnetih. Pri permanentnih magnetih se ustvarita dva pola. Faraday si je predstavljal magnetne silnice, ki izvirajo iz severnega pola in poniknejo na južnem polu magneta. V magnetnih telesih se oba pola vedno pojavljata v parih in ju ni mogoče ločiti. V kolikor bi magnet prepolovili, bi se na prelomu ustvarila dva nova pola, kot je prikazano na sliki 1. Če bi s procesom delitve nadaljevali, bi na koncu dobili zelo kratek magnet imenovan magnetni dipol. Tako lahko rečemo, da je vsak magnet sestavljen iz končnega števila magnetnih dipolov in njegova jakost je vsota prispevkov posameznih magnetnih dipolov. Običajno je magnetizacija izražena kot magnetni moment na prostornino snovi.

$$M = \frac{m}{V} \quad (1)$$

m magnetni moment
 V volumen vzorca



Slika 1: Prikaz magnetnih silnic.

Snovi se v magnetnem polju ne odzivajo enako. Magnetizacija se z magnetnim poljem ne spreminja enako za vse snovi. Razmerje med magnetizacijo in magnetnim poljem imenujemo magnetna susceptibilnost. Vsako snov lahko glede na spreminjanje susceptibilnosti uvrstimo med diamagnetne, paramagnetne, feromagnetne, antiferomagnetne ali ferimagnetne snovi [1, 2].

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (2)$$

H jakost magnetnega polja

1.1.1 Diamagnetne snovi

V skupino diamagnetnih snovi spadajo elementi, ki imajo zapolnjene elektronske orbitale in nimajo prostih elektronov. V tej skupini najdemo žlahtne pline, ionske spojine (NaCl), večino poliatomarnih plinov (H_2 , N_2 , ...), večino organskih spojin ter nekatere kovine (Cu, Au, Ag, Ti). Kot prikazuje slika 2, izražajo diamagnetne snovi negativno magnetizacijo. Njihova

magnetna susceptibilnost je majhna in negativna ($\chi \sim -10^{-5}$), ter je neodvisna od temperature [1, 2].

$$\chi = -\frac{\mu_0 Z e^2 n \langle r^2 \rangle}{6 m_e} \quad (3)$$

μ_0	permeabilnost vakuumu
Z	število elektronov na atom
e	električni naboj
r	premer orbitale
m_e	masa elektrona

1.1.2 Paramagnetne snovi

Paramagnetne snovi so sestavljene iz gradnikov, ki imajo vsi enak magnetni moment. V odsotnosti magnetnega polja so njihovi magnetni momenti urejeni naključno in se med seboj izničijo. V prisotnosti zunanjšega magnetnega polja se vsi magnetni momenti uredijo v smeri polja. Zaradi termične vzburjanja se ob ponovni odsotnosti polja momenti uredijo naključno. Paramagnetne snovi imajo nizko pozitivno magnetizacijo, slika 2 (b) [1, 2].

V to skupino spadajo platina, aluminij, mangan, kisik ter različne soli kovin prehoda, pri čemer je pomembno oksidativno število kationov (Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+}). Vrednosti magnetne susceptibilnosti se gibajo v območju med $\chi = 10^{-5} - 10^{-3}$ in je odvisna od temperature, ter se spreminja s Curie-Weiss-ovim zakonom [1, 2].

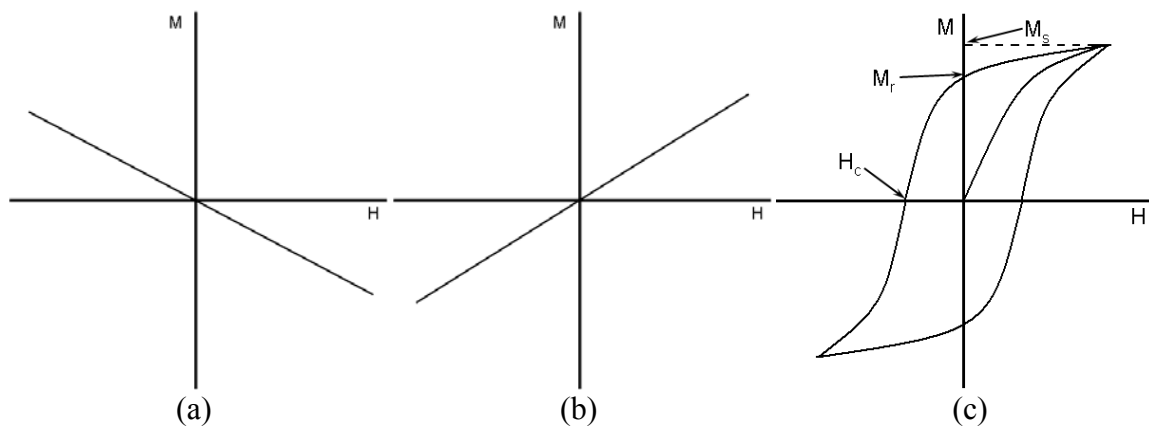
$$\chi = \frac{C}{T - T_C} \quad (4)$$

C	Curie-jeva konstanta
T	absolutna temperatura
T_C	Curie-jeva temperatura

Pri čemer je Curie-jeva konstanta izražena kot

$$C = \frac{\mu_0 n m^2}{3 k_B} \quad (5)$$

n	število magnetnih momentov na enoto volumna
k_B	Boltzmann-ova konstanta



Slika 2: Obnašanje diamagnetnih (a), paramagnetnih (b) in feromagnetnih (c) snovi v odvisnosti od magnetnega polja.

1.1.3 Feromagnetne snovi

Za razlago odziva feromagnetnih snovi v magnetnem polju je Weiss naredil dve ključni predpostavki; spontano magnetizacijo in obstoj domen [1, 2].

O spontani magnetizaciji govorimo takrat, ko se vsi magnetni momenti uredijo brez vpliva zunanjega magnetnega polja. Področja kristala znotraj katerega imajo vsi magnetni momenti enako orientacijo imenujemo domene. Med seboj so ločene z domenskimi stenami, kjer pride do zamenjave smeri orientacije magnetnih momentov. Ker imajo posamezne domene različno orientacijo magnetnih momentov, je skupna magnetizacija celotnega materiala nič.

Z zunanjim magnetnim poljem lahko uredimo magnetne momente znotraj domenske stene in s tem domenske stene premaknemo. Z večanjem zunanjega magnetnega polja se magnetni momenti znotraj vseh domenskih sten uredijo in usmerijo vzporedno z zunanjim magnetnim poljem. Pri tem dobimo eno domeno v kateri so vsi magnetni momenti urejeni vzporedno z zunanjim magnetnim poljem. V tem stanju določimo nasičeno magnetizacijo materiala, M_s . Proces premikanja domenskih sten in urejanja v smeri zunanjega magnetnega polja ni v celoti reverzibilen, kar je razvidno iz magnetnih meritev, slika 2 (c). Z zmanjševanjem magnetnega polja se del magnetnih momentov ponovno relaksira, kar povzroči, da je remanentna magnetizacija, M_r , manjša od nasičene magnetizacije. Remanentno magnetizacijo je mogoče izničiti z nasprotno orientiranim magnetnim poljem. Jakost polja pri katerem magnetizacija snovi pade na nično vrednost imenujemo koercitivnost (H_c).

Obstoj večjega števila domen znotraj delca je mogoč le v primeru v kolikor je delec večji od debeline domenske stene. V grobem je debelina domenske stene ocenjena na 1000 atomov. Povedano drugače, v delcih s premerom manjšim od 1000 atomov je verjetnost obstoja dveh domen majhna in zato se delce obravnava kot enodomenske [1, 2].

Vrednosti magnetne susceptibilnosti feromagnetnih snovi se gibljejo v območju $\chi = 10^2 - 10^5$ in se spreminja v skladu s Curie-Weiss-ovim zakonom, enačba 4. Feromagnetne snovi se nad kritično temperaturo začnejo obnašati kot paramagnetne snovi. Temperatura prehoda iz feromagnetnega obnašanja v paramagnetno obnašanje je znana kot Curie-jeva temperatura (T_C). Nad to temperaturo je termična energija dovolj visoka, da pride do relaksacije magnetnih momentov in orientacija magnetnih momentov postane naključna. Feromagnetne snovi nad Curie-jevo temperaturo ne izkazujejo remanentne magnetizacije in koercitivnosti. Primeri feromagnetnih snovi so kovine železo, nikelj, kobalt, ter njihove zlitine (FeNi, CoNi) [1, 2].

1.1.4 Antiferomagnetne snovi

V primeru antiferomagnetnih snovi so magnetni momenti urejeni v dveh nasprotujočih si podmrežah in se med seboj izničijo. Magnetna susceptibilnost se spreminja s temperaturo. Podobno kot feromagnetne snovi, imajo tudi antiferomagnetne snovi temperaturo nad katero se obnašajo kot paramagnetne snovi in pri kateri pride do naključne urejenosti magnetnih momentov. Temperaturo prehoda iz urejenega v neurejeno stanje imenujemo Néel-ova temperatura (T_N). Pod Néel-ovo temperaturo magnetna susceptibilnost s temperaturo narašča, nad njo pa pada. Nad Néel-ovo temperaturo velja Curie-Weiss-ov zakon [1, 2].

$$\chi = \frac{C}{T + \theta} \quad (6)$$

θ Curie-Weiss-ova konstanta

V skupino antiferomagnetnih snovi spadajo oksidi (ZnFe_2O_4 , MnO_2 , FeO , CoO , NiO , ...), sulfidi (FeS , MnS , ...), kloridi (FeCl_2 , CoCl_2 , NiCl_2 , ...) [1, 2].

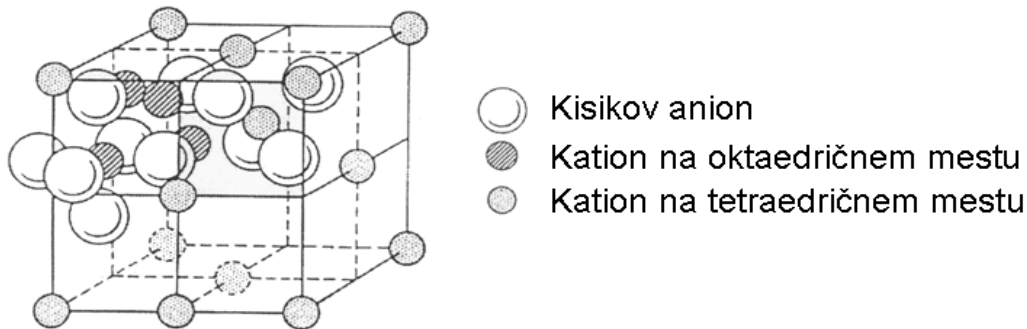
1.1.5 Ferimagnetne snovi

Pri ferimagnetnih snoveh najdemo podobnosti tako s feromagnetnimi kot tudi z antiferomagnetnimi snovmi. Tako kot v primeru feromagnetnih snovi, tudi pri ferimagnetnih snoveh obstajajo domene z znatno spontano magnetizacijo. Spontana magnetizacija je posledica neenakosti magnetnih momentov v nasprotno usmerjenih podmrežah. Za razliko od antiferomagnetnih snovi, pri ferimagnetnih snoveh magnetni momenti ene podmreže prevladajo nad magnetnimi momenti druge podmreže [1, 2].

Tipičen primer ferimagnetnih snovi so feriti s spinelno strukturo. Feriti so zmes dvovalentnega kovinskega oksida (MO) in železovega (III) oksida (Fe_2O_3). Spineli imajo splošno formulo AB_2O_4 , kjer A označuje dvovalentni kation in B trivalentni kation. Razlog za nasprotno orientirani podmreži je v spinelni kristalni strukturi feritov. Tipična velikost osnovne celice se giblje med 0,8 nm do 0,9 nm. Struktura spinela je predstavljena na sliki 5. Osnovna celica spinela je sestavljena iz osmih enot AB_2O_4 . Kisikovi atomi tvorijo kubičen gosti sklad. Med kisikovi ioni je 32 oktaedričnih in 64 tetraedričnih intersticijskih mest. Kationi zasedejo le 16 oktaedričnih in 8 tetraedričnih intersticijskih mest. Glede na porazdelitev kationov poznamo dve skrajni strukturi. Pri normalnih spinelih se trivalentni kationi vgradijo na oktaedrična mesta, na tetraedrična mesta pa dvovalentni kationi. Pri inverznih spinelih so tetraedrična mesta zasedena z trivalentnimi kationi, oktaedrična mesta pa so zasedena z dvovalentnimi in ostalimi trivalentnimi kationi [3].

Primer normalnih spinelov je ZnFe_2O_4 , inverznih spinelov pa magnetit Fe_3O_4 , NiFe_2O_4 , CoFe_2O_4 . Večina spinelov ima mešano ureditev.

Med ferimagnete spada tudi maghemit, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Za razliko od običajnih spinelov, ki so zmes dvo- in trivalentnih kationov, vsebuje maghemit samo trivalentne katione. Razlika v nabojih se kompenzira s prazninami. Velikost osnovne celice maghemita je $a = 0,834$ nm in vsebuje 21,333 železovih (III) kationov in 2.667 praznin. Vse praznine se v kristalni strukturi maghemita nahajajo na oktaedričnih mestih. Tako da lahko zapišemo za maghemit sledečo formulo $(\text{Fe})_8[\text{Fe}_{13,33}\square_{2,67}]\text{O}_{32}$, pri čemer označujejo okrogli oklepaji tetraedrična mesta, oglati oklepaji oktaedrična mesta in \square praznine.



Slika 3: Spinelna struktura.

Magnetna susceptibilnost ferimagnetnih snovi je manjša kot pri feromagnetnih snovi in se giblje v območju $\chi = 100 - 400$. Susceptibilnost ferimagnetnih snovi se spreminja s temperaturo v skladu z modificiranim Curie-Weiss-ovim zakonom [1, 2]

$$\chi = \frac{(C_A + C_B)T - 2\alpha C_A C_B}{T^2 - \alpha C_A C_B} \quad (7)$$

α medmrežni sklopitveni koeficient
 C_A, C_B Curie-jevi konstanti posameznim podmrež

1.1.6 Superparamagnetni nanodelci

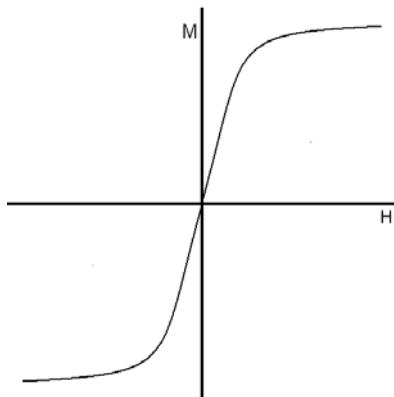
Superparamagnetizem je pojav, ko se feromagnetne oz. ferimagnetne snovi obnašajo kot paramagnetne snovi pod Curie-jevo temperaturo. To je mogoče, ko so delci dovolj majhni, da termična energija prevlada nad dipolnimi magnetnimi interakcijami. Magnetno obnašanje superparamagnetnih delcev je kombinacija odziva paramagnetnih in feromagnetnih oz. ferimagnetnih snovi na magnetno polje, slika 6. Tako kot feromagnetnim oz. ferimagnetnim snovem, se tudi superparamagnetnim delcem magnetizacij sunkovito poveča že pri majhnih vrednostih magnetnega polja. Za razliko od ferimagnetnih oz. feromagnetnih snovi, se superparamagnetnim delcem podobno kot paramagnetnim snovem magnetizacija ob zmanjševanju magnetnega polja povrne na nično vrednost. Superparamagnetni delci ne izkazujejo remanentne magnetizacije in koercitivnosti. Krivuljo magnetizacije superparamagnetnih delcev najbolje opiše z Langevin-ovo funkcijo [2].

$$M = M_s L(x)$$

$$L(x) = \coth(x) - \frac{1}{x}$$

$$x = \frac{M_s V H \mu_0}{k_B T} \quad (8)$$

M_s izmerjena nasičena magnetizacija delcev
 μ_0 permeabilnost vakuumu

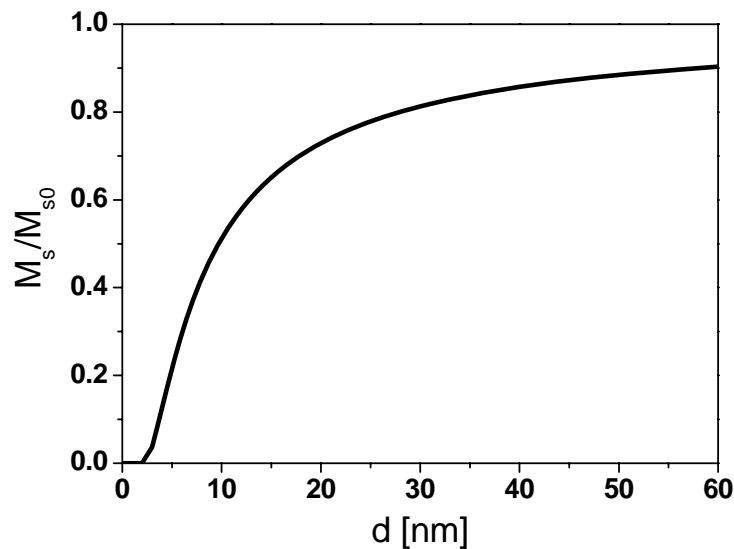


Slika 4: Odziv superparamagnetnih delcev na magnetno polje.

Nasičena magnetizacija nanodelcev je manjša od nasičene volumnske magnetizacije. Razlog je v sloju neurejenih atomov blizu površine delcev, t.i. magnetno mrtve sloj. Debelina magnetno mrtvega sloja se z velikostjo delcev ne spreminja, spreminja pa se relativni delež neurejenih atomov. Magnetizacija nanodelcev z manjšanjem velikosti delcev pada in jo je mogoče izračunati po enačbi 9 [4]. Pri velikosti delcev, ki ustreza dvojni debelini magnetno mrtvega sloja, je magnetizacija delcev enak nič, slika 7. Ocenjena debelina magnetno mrtvega sloja se giblje okoli 1 nm.

$$M_s = M_{s0} \left(\frac{d - 2t}{d} \right)^3 \quad (9)$$

M_{s0} volumnska magnetizacija materiala
 d velikost delcev
 t debelina magnetno mrtvega sloja



Slika 5: Relativna sprememba M_s pri debelini magnetno mrtvega sloja $t = 1\text{nm}$

Poleg spremembe v magnetizaciji delcev, je pri nanodelcih opaziti tudi spremembe v koercitivnosti. Z manjšanjem velikosti delcev se koercitivnost delcev najprej povečuje, doseže maksimum in nato pade na nično vrednost, slika 6. Z zmanjševanjem velikosti delcev je tvorba domenskih sten energetsko neugodna in število domen se zmanjša. Pri kritični velikosti, d_s , postanejo delci enodomenski. Ocenjena velikost enodomenskih maghemitnih delcev je 166 nm [5]. Spremembe v orientaciji magnetnih momentov ne morejo potekati preko premikanja domenskih sten, pač pa z povezano rotacijo magnetnih momentov. Eksperimentalno je bila določena zveza, ki poveže velikost večdomenskih delcev in koercitivnost. Enačba velja do velikosti delcev $d = d_s$ in nima teoretske osnove [2].

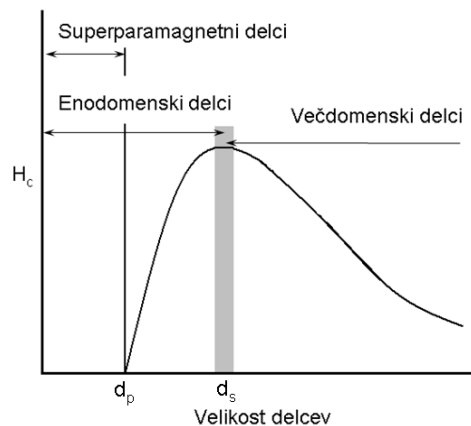
$$H_c = a + \frac{b}{d} \quad (10)$$

a, b konstanti materiala

Pri nadaljnjem manjšanju, $d < d_s$, se enodomenskim delcem koercitivnost zaradi termičnih efektov zmanjšuje. Magnetna anizotropna energija delcev se z zmanjšanjem njihove velikosti manjša, tako da je potrebna manjša jakost magnetnega polja za dosego nične magnetizacije. Koercitivnost postane nična, ko velikost delcev pade pod kritično velikost, d_p . Vrednost koercitivnosti v območju velikosti delcev $d_p < d < d_s$ je mogoče določiti iz sledeče enačbe [2].

$$H_c = g - \frac{h}{d^{2/3}} \quad (11)$$

g, h konstanti materiala



Slika 6: Spreminjanje koercitivnosti z velikostjo delcev

Pod d_p delci ne izkazujejo koercitivnosti. Termična energija je dovolj velika, da prevlada nad energijo magnetne anizotropije in spontano relaksira magnetne momente. Take delce imenujemo superparamagnetni. Magnetni moment ni nepremičen, temveč se njegova orientacija spreminja glede na mirujoč delec. Ta način relaksacije magnetnih momentov imenujemo Néel-ov mehanizem relaksacije [2, 5]. Karakteristični čas Néel-ove relaksacije je odvisen od velikosti delcev in raste eksponentno z volumnom delcev. Magnetne snovi z višjo konstanto magnetne anizotropije postanejo superparamagnetne pri manjših velikostih [2, 5, 6].

$$\tau_N = f_0^{-1} \exp \frac{KV}{k_B T} \quad (12)$$

f_0 Larmour-jeva frekvenca ($\sim 10^9$ s)
 K magnetna anizotropijska konstanta delcev
 V volumen delcev

V literaturi je kot čas za izračun kritične velikosti delcev pri kateri pride do prehoda iz feromagnetnega obnašanja v superparamagnetno obnašanje 100 sekund [2, 5]. Ob preureditvi zgornje enačbe in upoštevanju omenjenega časa dobimo enačbo s katero izračunamo kritično velikost delcev [2, 5].

$$V = \frac{25k_B T}{K} \quad (13)$$

Iz zgornje enačbe vidimo da delci postanejo superparamagnetni, ko velja enakost $KV = 25k_B T$. Običajna velikost pod katero se delci izkazujejo superparamagnetno obnašanje je ~ 15 nm. Termična energija s temperaturo pada. Pri neki dovolj nizki temperaturi energija magnetne anizotropije prevlada nad termično energijo in delci ne izkazujejo superparamagnetnega obnašanja. Temperaturo prehoda imenujemo temperatura blokiranja (T_B) in jo dobimo s preureditvijo zgornje enačbe.

$$T_B = \frac{KV}{25k_B} \quad (14)$$

Poleg Néel-ovega mehanizma relaksacije obstaja v suspenzijah še en način relaksacije magnetnih momentov. Pri Brown-ovi relaksaciji je magnetni moment v delcih nepremičen [6]. Do relaksacije dipolnih momentov pride zaradi Brown-ovega gibanja delcev. Termična energija je dovolj velika, da prevlada nad dipolnimi momenti med delci. Pri tem je pomemben hidrodinamski radij oz. hidrodinamska velikost delcev. Pri hidrodinamskem radiju je potrebno upoštevati tudi debelino sloja molekul adsorbiranih na površino delcev. Karakteristični čas Brown-ove relaksacije raste linearno s hidrodinamskim volumnom delcev in narašča veliko počasneje kot karakteristični čas Néel-ove relaksacije.

$$\tau_B = \frac{3V_h \eta}{k_B T} \quad (15)$$

V_h hidrodinamski volumen delcev
 η viskoznost nosilne tekočine

Pri oceni časa relaksacije magnetnih momentov v suspenziji je potrebno upoštevati oba relaksacijska mehanizma. Mehanizem s krajšim karakterističnim časom relaksacije prevlada. Kateri mehanizem bo prevladal je odvisen od magnetnih lastnosti materiala (konstanta

magnetne anizotropije) in viskoznosti nosilne tekočine, tabela 1 [6].

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_N} + \frac{1}{\tau_B} \quad (16)$$

Tabela 1: Velikost delcev pri kateri pride do spremembe v relaksacijskem mehanizmu

Material = 100 mPas)	K [kJ/m ³]	d(η = 10 mPas)	d(η
Fe ₃ O ₄	14	18	19
Fe ₃ O ₄ (upoštevana anizotropija)	28	14	15
Co	485	5	6
Fe	50	12	13
CoFe ₂ O ₄	200	7	8
Ba-heksaferit	70	10	11

1.2 Sinteza nanodelcev

Obstaja več načinov sinteze magnetnih nanodelcev. Magnetne nanodelce je mogoče sintetizirati s termičnim razpadom organskih železovih spojin (Fe-triacetil acetat [7, 8], Fe-pentakarbonil [9]), s hidrotermalno sintezo [10, 11], s soobarjanjem v mikroemulzijah [12], s soobarjanjem v vodnih raztopinah [13 – 17] in z drugimi metodami. S termičnim razpadom železovih organskih spojin je mogoče dobiti monodisperzne nanodelce velikosti od $d = 4 - 16$ nm [9], vendar metoda zahteva uporabo organskih topil in visoke temperature (do 265°C [8]). S hidrotermalno sintezo je mogoče sintetizirati delce velikosti od 10 nm [11] do nekaj deset nm [10], z dokaj ozko porazdelitvijo velikosti. Hidrotermalna sinteza poteka v vodnih raztopinah pri temperaturah nad vreliščem vode (do 250°C [10]) in pri povišanem tlaku, običajno ravnotežnem tlaku vodne pare. Slednje zahteva posebno opremo, ki lahko zdrži visoke temperature in visok tlak. Poleg tega je prva stopnja hidrotermalne sinteze priprava prekursorja, ki se ga običajno pripravi z obarjanjem [10, 11]. Z obarjanjem v mikroemulzijah [12] lahko kontroliramo velikost delcev z ozko porazdelitvijo velikosti delcev. Vendar smo pri tem omejeni s koncentracijo reaktantov, ki ima velik vpliv na stabilnost mikroemulzije. Poleg tega, je površina delcev sintetiziranih v mikroemulziji prekrita z uporabljenim surfaktantom. Količine delcev pridobljenih s sintezo v mikroemulziji so glede na volumen reakcijske zmesi zelo majhne.

Čeprav je kontrola velikosti in porazdelitev velikosti nanodelcev težka, je soobarjanje zaradi svoje enostavnosti pogosto izbrana sintezna metoda. Pri tej sintezni metodi ni potrebna posebna oprema saj sinteza poteka pri blagih pogojih (sobna temperatura, atmosferski tlak). V primerjavi s soobarjanjem v mikroemulzijah, pri soobarjanju v raztopinah nismo omejeni s koncentracijami. Površina delcev ni onesnažena s surfaktanti. Tipična velikost delcev maghemita sintetiziranega s soobarjanjem v raztopinah je 12 nm [15]. S soobarjanje v prisotnosti polimerov ali drugih molekul je mogoče kontrolirati rast delcev. Molekule se vežejo na površino delcev in s tem preprečijo njihovo rast [16, 17]. Vendar se v tem primeru, podobno kot pri sintezi v mikroemulzijah, površina nanodelcev onesnaži s polimerom oz. molekulami, ki preprečujejo rast delcev. Običajno se velikost nanodelcev spreminja s časom staranja suspenzije. Vendar ima v primeru maghemita, zaradi izjemno majhne topnosti maghemita, čas staranja suspenzije relativno majhen vpliv na njihovo velikost. Potreben čas staranja suspenzije maghemitnih nanodelcev za povečanje velikosti delcev iz $d = 7,7$ nm na $d = 10,2$ nm je 48 ur [18].

Pri soobarjanju maghemitnih nanodelcev iz raztopin sta pomembna pH vrednost obarjanja in razmerje med Fe (II) in Fe (III) ioni. Če je pH vrednost soobarjanja prenizka, dobimo namesto maghemita goetit (α -FeOOH). Poleg tega, mora biti razmerje Fe (II)/ Fe(III) vsaj 0,2. V kolikor je to razmerje manjše, nastane namesto maghemita goetit [13, 14].

1.2.1 Soobarjane

Obarjanje je sintezna metoda pri kateri je gonilna sila procesa prenasíčenje prekursorja. Za razliko od kristalizacije, kjer je razlog za prenasíčenje fizikalne narave, je prenasíčenje v primeru obarjanja posledica kemijske reakcije. Razlika med obarjanjem in soobarjanjem je v število oborjenih kationov. O soobarjanju govorimo takrat, ko se istočasno oborita vsaj dva iona različnih elementov (Fe, Co, Zn, Mn, ...) oz. vsaj dva iona istega elementa z različnima nabojeja (Fe^{2+} , Fe^{3+}). Ključni pogoj za uspešno soobarjanje je najti ustrezno pH vrednost, pri kateri se ioni soobarjajo. Proces obarjanja je razdeljen na več posameznih stopenj, pri čemer ima časovni potek velik vpliv na končni produkt [18, 19].

1.2.1.1 Nukleacija

Prva stopnja procesa obarjanja je nukleacija, pri čemer v raztopini nastajajo nukleusi oz. jedra. Najpogosteje se iz vodnih raztopin soobarjajo hidroksidi. Pri obarjanju hidroksidov se jedra tvorijo s kondenzacijo nevtralnega prekursorja, $[\text{M}(\text{OH})_z(\text{OH}_2)_{N-z}]^0$ [18]. Hitrost nastajanja prekursorja je močno odvisna od reakcijskih pogojev. Pri pH vrednostih manjših od $\text{pH} = 1$ je nastanek prekursorja malo verjeten, saj prevladujejo stabilni monomeri heksa-akva ionov. Za nastanek prekursorja so potrebni hidroksilni ioni [18]. Dovolj veliko koncentracijo hidroksilnih ionov v raztopini je mogoče dobiti z dodatkom baze ali s termično hidrolizo nestabilnih molekul, npr. sečnine. Reakcija kondenzacije prekursorja in s tem nastajanje jeder je odvisna od koncentracije prekursorja in je pri nizkih koncentracijah izjemno nizka.

Gonilna sila obarjanja je prenasíčenje [18, 19]. Stopnja prenasíčenja, S , je razmerje med koncentracijo prekursorja, c_L , in topnostjo trdne snovi v mediju, c_S . Velikost jeder je odvisno od stopnje prenasíčenja. Prva jedra nastanejo, ko koncentracija prekursorja preseže topnost, področje II na sliki 9 [18]. Vendar so nastala jedra majhna ter nestabilna in obstaja velika verjetnost njihove ponovne raztopitve. Ta jedra imenujemo tudi embrii.

Obstaja kritična velikost jeder, ki zagotavljajo obstanek jeder in nastanek trdne faze. Kritična velikost jedra se določi pri največji vrednosti entalpije nukleacije in se s prenasíčenjem manjša ter raste s površinsko napetostjo [18].

$$\Delta G = -nk_B T \ln S + n^{2/3} (36\pi v^2)^{1/3} \gamma \quad (17)$$

S	stopnja prenasíčenja
γ	površinska napetost
v	molekularni volumen prekursorja
n	število molekul prekursorja

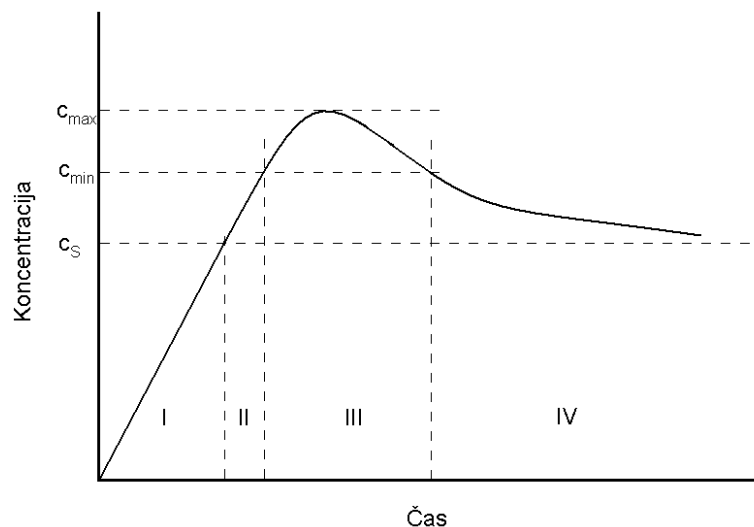
Odvod zgornje enačbe po n in $\partial(\Delta G)/\partial n = 0$ nam da število molekul prekursorja, ki so potrebna za doseg kritične velikosti jedra in s tem njegovo velikost. Jedra, ki presežejo kritično velikost, imenujemo nukleusi. Velikost nukleusa s stopnjo prenasíčenja pada in raste z površinsko napetostjo [18].

$$r^* = \frac{2\gamma v}{k_B T \ln S} \quad (18)$$

Ko koncentracija prekursorja preseže kritično koncentracijo, c_{\min} , je velikost jeder dovolj velika, da zagotavlja njihovo obstojnost in s tem nastajanje trdne faze, področje III na sliki 9.

V tem področju se hitrost nastajanja jeder sunkovito poveča in jedra se tvorijo dokler je koncentracija prekursorja višja od kritične koncentracije.

Kadar so med nukleacijo prisotni delci trdne faze govorimo o heterogeni nukleaciji [18]. Prisotnost trdne faze znatno pospeši nukleacijo. Razlog je v zmanjšanju površinske napetost. Površinska napetost trdno – trdno je manjša od površinske napetosti trdno – tekoče. Iz enačbe 18 je razvidno, da se velikost kritičnega jedra ob isti stopnji prenasičenja zmanjša.



Slika 7: Koncentracija topnega prekursorja v odvisnosti od časa [18].

1.2.1.2 Rast delcev

Ko koncentracija prekursorja pade pod kritično koncentracijo, se preneha faza tvorjenja jeder, področje IV na sliki 9. Koncentracija prekursorja je še vedno višja od ravnotežne koncentracije, vendar premajhna za nastanek novih jeder. Molekule prekursorja se tako vežejo na nastala jedra in jim s tem povečujejo njihovo velikost. Velikost končnih delcev je odvisna od števila nastalih jeder in količine snovi, ki je na voljo [18].

Če vsa jedra nastanejo sočasno, dobimo produkt z zelo ozko porazdelitvijo velikosti, t.i. monodisperzna porazdelitev velikosti. V nasprotnem primeru, ko se faza nukleacije in rasti delcev prekrivata, dobimo produkt s široko porazdelitvijo velikosti delcev, polidisperzna porazdelitev.

1.2.1.3 Staranje

Ko koncentracija prekursorja pade na ravnotežno vrednost, se proces ustvarjanja trdne faze konča. S tem pa delci še niso dobili končne velikosti, kristalne strukture in morfologije. V ravnotežju z raztopino so samo delci z radijem r^* . S stališča delcev z radijem manjšim od r^* raztopina ni nasičena in delci se zato raztapljajo. Na drugi strani je za delce z radijem večjim od r^* raztopina prenasičena in zato delci rastejo na račun manjših delcev. Sekundarno rast delcev imenujemo tudi Ostwald-ova pogrobitvev [18, 19].

Poleg vpliva na velikost delcev vpliva staranje suspenzije tudi na kristalno strukturo. Topnost je obratno sorazmerna s površinsko napetostjo, zato se najprej obori najbolj topna faza. Ker je oborjena faza dobro topna se s časom raztopi, obari pa se bolj stabilna faza. Primer rekristalizacije opazimo pri različnih oksidih in hidroksidih (Al_2O_3 , TiO_2 , $\alpha-FeOOH$ – $\alpha-Fe_2O_3$) [18].

Običajno so oborjeni delci bolj ali manj okrogli. Vendar pa je možna tudi anizotropna morfologija delcev. Razlog je v kristalni strukturi materiala pri čemer je ena od kristalnih ravnin energijsko bolj/manj ugodna za rast kristalov. Poleg kristalne strukture vpliva na

morfologijo tudi aglomeracija primarnih delcev.

1.3 Koloidi

Preučevanje koloidnih sistemov sega v sredino devetnajstega stoletja, ko je Selmi leta 1845 pripravil disperzijo srebrovega klorida. Sistem je uvrščal v isto skupino kot škrob in albumin. Za razliko od pravih raztopin, so se ob dodatku soli začeli posedati delci. Do podobnih ugotovitev je leta 1857 prišel tudi Faraday, ko je pripravil disperzijo zlatih delcev. Pri tem je opazil rdeče sipanje svetlobe ter posedanje zlatih delcev ob dodatku soli. Leta 1861 je Graham prvi uporabil termin koloid in z njim opisal želatinaste materiale. Graham je opazil, da koloidni sistemi ne kristalizirajo in da je njihova difuzivnost manjša od difuzivnosti molekul. Slednje nakazuje, da je velikost dispergirane faze večja od molekul [20].

Novodobna definicija opisuje koloid kot sistem, ki vključuje dispergirano fazo ter dispergirni medij, pri čemer je vsaj ena dimenzija dispergirane faze manjša od 1 μ m. Primeri koloidnih sistemom so podani v tabeli 1 [20].

Tabela 2: Razvrstitev koloidnih sistemov [20]

Koloidni Sistem	Dispergirana faza	Dispergirni medij
Suspenzija (sol)	Trdno	Tekoče
Emulzija	Tekoče	Tekoče
Trdna emulzija	Tekoče	Trdno
Pena	Plin	Tekoče
Megla oz. aerosol (kapljice tekočine)	Tekoče	Plin
Dim oz. aerosol (trdi delci)	Trdno	Plin
Trdne raztopine, zlitine	Trdno	Trdno

1.3.1 Sile med delci v suspenziji

Na dispergirane delce vplivajo različne sile. Poleg sil gravitacijskega polja in vzgona, vplivajo na delce tudi privlačne in odbojne sile [6]. Delci ostanejo dispergirani le v primeru, ko je vzgon večji od sil gravitacijskega polja. Vzgon je posledica gibanja delcev, ki je posledica termične energije. Termična energija ima dovolj velik vpliv samo na dovolj majhne delce. Zaradi privlačnih sil se delci aglomerirajo. S tem se povečuje njihova velikost in posledično tudi njihova interakcija z gravitacijskim poljem, kar privede do posedanja delcev. Da preprečimo aglomeracijo delcev, je potrebno premagati privlačne sile.

1.3.1.1 Energija gravitacijskega polja

Energija delcev v gravitacijskem polju je odvisna od velikosti delcev ter razlike gostote med delci in medijem. Manjši kot so delci in manjša kot je razlika gostot, manjša je energija gravitacijskega polja. Zatorej se manjši delci lažje dispergirajo od velikih delcev. Energija delcev v gravitacijskem polju je [6]:

$$E_g = \frac{\Delta\rho gh \pi d^3}{6} \quad (19)$$

$\Delta\rho$ razlika gostot delcev in medija
 g gravitacijski pospešek
 h višina vzorca

1.3.1.2 Termična energija

Delci ostanejo dispergirani, v kolikor je njihova termična energija dovolj velika, da zagotovi zadovoljivo mešanje suspenzije. Zatorej mora biti termična energija večja od energije gravitacijskega polja. Velikost delcev pri kateri je termična energija še dovolj velika, da premaga energijo gravitacijskega polja je odvisna od razlike gostot delcev in nosilne tekočine. Velikost maghemitnih delcev dispergiranih v vodi se giblje okoli 10 nm. Termična energija delcev je odvisna od temperature [6]:

$$E_T = k_B T \quad (20)$$

1.3.1.3 Energija van der Waals-ovih sil

Delci se v suspenziji aglomerirajo, kar poveča njihovo velikost. Slednje poveča njihovo energijo v gravitacijskem polju, kar povzroči posedanje delcev. Aglomeracija je posledica delovanja van der Waals-ovih sil. Energija van der Waals-ovih sil se večja z zmanjševanjem razdalje med delci in jo je mogoče izračunati po sledeči enačbi [6]:

$$|E_{v.d.W.}| = \frac{A}{6} \left[\frac{2}{l^2 + 4l} + \frac{2}{(l+2)^2} + \ln \left(\frac{l^2 + 4l}{(l+2)^2} \right) \right] \quad (21)$$

A Hamaker-jeva konstanta
 l normalizirana razdalja

Normalizirana razdalja je razmerje med razdaljo med delci ter njihovo velikostjo:

$$l = \frac{2h}{d} \quad (22)$$

h razdalja med delci

1.3.1.4 Energija odbojnih sil

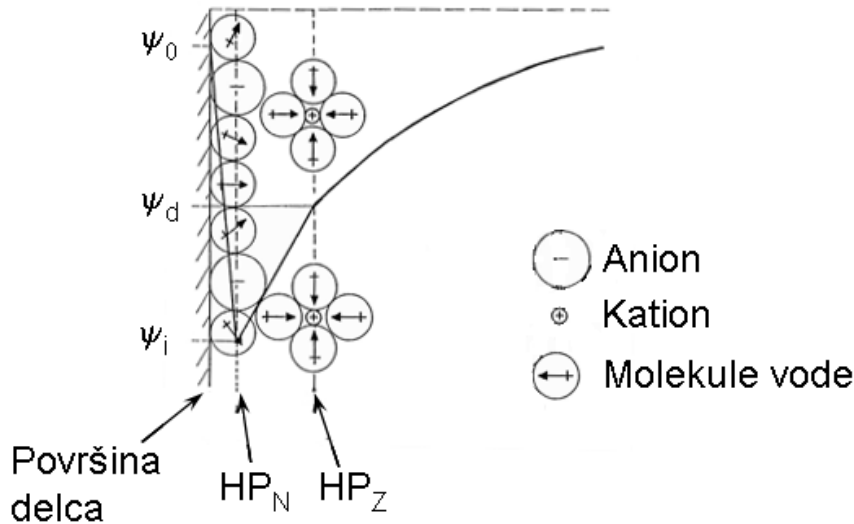
Za pripravo stabilnih suspenzij je potrebno suspenzijo delcev stabilizirati, oz. preprečiti njihovo aglomeracijo in posedanje. Termična energija običajno ni dovolj velika, da bi premagala van der Waals-ove privlačne sile. Stabilnost suspenzije je mogoče zagotoviti na tri načine, z elektrostatično stabilizacijo, sterično stabilizacijo in elektro-sterično stabilizacijo.

1.3.1.4.1 Elektrostatična stabilizacija

Pri elektrostatični stabilizaciji izkoristimo elektrostatični naboj, ki se ustvari med medijem in stacionarno plastjo medija na površini dispergiranih delcev. Elektrostatični naboj se na površini pojavi zaradi ionizacije oz. disociacije površinskih skupin ali zaradi adsorpcije ionov na površino. Ne glede na izvor površinskega naboja, se v mediju ustvari ravnotežni sloj nasprotno nabitih ionov imenovan tudi dvojni difuzijski sloj [21–23]. Sestava dvojnega difuzijskega sloja ni v celoti poznana. Običajno si ga predstavljamo razdeljenega na dva dela, notranjega urejenega in zunanega difuznega.

V notranjem sloju, ki se nahaja blizu površine, je porazdelitev naboja pogojena z geometrijsko velikostjo ionov in molekul ter z interakcijami med ioni, površino in sosednjimi dipoli. Notranji sloj je nadaljnje razdeljen na dve področji, notranjo in zunanjo Helmholtz-ovo ravnino, slika 10. V notranji Helmholtz-ovi ravnini se nahajajo ioni, ki so adsorbirani na

površino. Debelina notranje Helmholtz-ove ravnine, HP_N je določena z ravnino, ki gre skozi središča adsorbiranih ionov. V tem področju ni naboja. Sledi ji področje zasedeno z nasprotnimi ioni, ki so obdani z dipoli topila. Središča nasprotnih ionov definirajo položaj zunanje Helmholtz-ove ravnine, HP_Z . Potencial med zunanjo Helmholtz-ovo ravnino in topilom imenujemo ζ -potencial [22].



Slika 8: Shematski prikaz dvojnega difuznega sloja [22].

Energija elektrostatičnih interakcij je [22, 23]

$$E_{es} = \frac{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 R^2 \psi_d^2}{2R + h} \exp(-\kappa h)$$

ϵ_r dielektrična konstanta
 ϵ_0 permitivnost vakuumu
 ψ_d naboj zunanje Helmholtz-ove ravnine

(23)

Difuzni sloj se začne pri zunanji Helmholtz-ovi ravnini in se širi v medij. Debelina difuznega sloja imenovana tudi Debye-eva dolžina je odvisna od dielektrične konstante medija in ionske jakosti. Debelina difuzijskega sloja se z ionsko jakostjo tanjša [23].

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T}{2N_A e_0^2 I}}$$
(24)

Pri čemer je ionska jakost vsota produktov koncentracij posameznih ionov in kvadrata njihovega naboja:

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_i z_i^2$$
(25)

1.3.1.4.2 Sterična stabilizacija

Drugi način, ki nam omogoča stabilizacijo delcev, je sterična stabilizacija. Pri tem načinu stabilizacije je potrebno na površino delcev vezati molekule z dolgo alkilno verigo. Običajno imajo molekule polarno glavo, s katero se vežejo na površino delca, in nepolaren rep. Pri tem načinu stabilizacije je pomembna pravilna kombinacija molekul in topila. Molekule, ki so vezane na površino delca, se morajo v zadostno veliki količini raztapljati v topilu. Približevanje delcev povzroči prepletanje molekul vezanih na površino delcev in s tem

iztiskanje topila. Pri tem se ustvari osmotski tlak med topilom in praznimi prostori [6, 21]. Sterična stabilizacija se v večini primerov uporablja, kadar želimo stabilizirati suspenzijo delcev v nepolarnem mediju.

Energijo privlačnih sil je mogoče premagati s steričnimi odbojnimi silami. Sterične odbojne sile so posledica omejenega gibanja molekul surfaktanta adsorbiranega na površini delcev, ko je razdalja med delci manjša od dveh dolžin verige surfaktanta. Za sferične delce je energija steričnih odbojnih sil enaka [6]:

$$E_s = \frac{k_B T d^2 \sigma}{2} \left[2 - \frac{l+2}{t} \ln \left(\frac{1+t}{1+\frac{l}{2}} \right) - \frac{l}{t} \right] \quad (26)$$

σ površinska gostota molekul surfaktanta
 t normalizirana debelina sloja surfaktanta

1.3.1.4.3 Elektrosterična stabilizacija

Tretji način stabilizacije delcev je kombinacija prejšnjih dveh, elektro-sterična stabilizacija. Pri tem načinu se na površino delcev veže molekula, ki ima na koncu verige funkcionalno skupino, ki poveča elektrostatski naboj. Poleg naboja, ki ga zagotovi končna skupina, preprečuje aglomeracijo tudi sloj vezanih molekul na površini delcev. Tako stabilizirani delci ostanejo ločeni tudi v primeru velike ionske jakosti in pri pH vrednosti izoelektrične točke.

1.4 Magnetne tekočine

Superparamagnetni nanodelci so zanimivi za razna področja uporabe zaradi magnetnih lastnosti, ki nam omogočajo spremljanje nanodelcev ali njihovo upravljanje na daljavo. Običajno se superparamagnetne delce uporablja v stabilnih koloidnih suspenzijah oz. magnetnih tekočinah. Magnetne tekočine so koloidne suspenzije superparamagnetnih nanodelcev v nosilni tekočini [24, 25]. Magnetne tekočine imajo širok spekter uporabe. Uporabljajo se tako v tehnične [26 – 29] kot tudi medicinske namene [30 – 48].

Superparamagnetni nanodelci oz. magnetne tekočine so še posebej zanimivi za uporabo v medicinske namene. V medicini se magnetne tekočine uporabljajo za *in vitro* (bioseparacija [31, 32, 38, 39, 42, 44, 46, 47]) kot tudi *in vivo* aplikacije (hipertermija [31 – 34, 37, 38, 41, 45], kot kontrastno sredstvo pri NMR [31 – 35, 38, 41, 48], za ciljan vnos zdravil [31 – 36, 38, 40] in številne druge medicinske uporabe). Za uporabo v medicinske namene morajo nanodelci zadostiti sledečim pogojem: ne smejo izkazovati toksičnih lastnosti, morajo ostati dispergirani v fiziološki tekočini, posedovati morajo aktivna mesta, na katere se lahko kovalentno vežejo organske molekule, ter izkazovati dobre magnetne lastnosti. Nabor magnetnih materialov, ki se lahko uporablja v medicinske namene je zelo omejen. Splošno sprejet material je železov oksid [31, 35, 43, 47], kot nosilno tekočino pa se lahko uporablja le voda. Za razliko od uporabe magnetnih tekočin v medicinske namene, je potrebno pri uporabi magnetnih tekočin v tehnične namene zagotoviti samo stabilnost magnetnih tekočin. Za tehnične namene se v večini uporabljajo magnetne tekočine osnovane na nepolarnih medijih. Ker so zahteve pri uporabi v tehnične namene manj rigorozne, je nabor magnetnih materialov in nosilnih tekočin večji. Nosilna tekočina je lahko polaren ali nepolaren medij, dispergirani delci pa različni magnetni materiali od nanodelcev kovin do nanodelcev kovinskih oksidov [26 – 28].

Za pripravo magnetnih tekočin v nepolarnih medijih je primerna sterična stabilizacija suspenzije nanodelcev. Pri tem se uporabljajo različne maščobne kisline [49 – 52], derivati fosforne kisline [51, 53], alkan sulfonske kisline [53], oktadeciltrikloro silane [54]. Kot

nosilna tekočina se uporabljajo različni ogljikovi vodiki (kerozin, dekalin, dekan). V tipičnem postopku priprave se suspenzijo superparamagnetnih nanodelcev segreje in doda oleinska kislina. Po adsorpciji oleinske kisline se delci intenzivno sperejo, da se odstrani nevezana oleinska kislina. Nato se spranim delcem doda nosilna tekočina. Vsebnost dispergiranih superparamagnetnih nanodelcev se giblje okoli 25 ut.% [49].

Obstaja več načinov priprave vodnih magnetnih tekočin. Med seboj se razlikujejo po mehanizmu stabilizacije, ki je lahko elektrostatski ali elektrosteričen. Pri elektrostatični stabilizaciji suspenzij je pomemben površinski naboj nanodelcev in ioni v difuznem sloju [15, 36, 55 – 57]. Massart [15] je prvi uspešno naredil stabilno magnetno tekočino tako v kislem kot tudi alkalnem pH območju. Za doseg stabilne suspenzije v alkalnem pH področju je uporabil tetrametilamonijev hidroksid (TMAH). Za razliko od amonijevega iona, ki je močno polarizabilen in vzpodbudi flokulacijo, je TMAH ion slabo polarizabilen in stabilizira suspenzijo nanodelcev [15, 57]. V kislem pH območju je za stabilizacijo suspenzije uporabil klorovo (VII) kislino, HClO_4 . Za razliko od drugih ionov, npr. SO_4^{2-} , je ClO_4^- slab flokulant, in ga je potrebno dodati v velikem prebitku da vzpodbudi flokulacijo [15]. V kislem področju se lahko za stabilizacijo suspenzije uporabi tudi nitratni ion (NO_3^-) [15, 56].

Pri pripravi stabilnih vodnih suspenzij se običajno izkorišča elektrostatski potencial na delcih. Sami delci običajno nimajo dovolj velikega površinskega naboja, zato je potrebno uporabiti različne površinsko aktivne molekule, ki povečajo elektrostatski naboj (citronska kislina oz. natrijev citrat [45, 58 – 60], akrilna kislina [61], tartrična kislina [62, 63], dimerkapto sukcijska kislina [62], glukonska kislina [62], arginin hidrosomat [62]). Pri izbiri surfaktantov je pomembno, da so hidrofilni in da imajo po vezavi na površino delcev vsaj eno nevezano skupino. Nevezana skupina se ob primerni izbiри pogojev (pH vrednost) protonira oz. deprotonira in s tem ustvari dovolj velik površinski naboj, ki prepreči aglomeracijo delcev.

Ena od spojin, ki ustreza omenjenim pogojem, je citronska kislina oz. natrijev citrat. Citronska kislina ima tri karboksilne in eno hidroksilno skupino, kar nam ob primernih pogojih zagotavlja velik elektrostatični naboj. Iz FTIR spektra je razvidno, da se adsorbira na površino oksida preko karboksilne skupine. Veže se lahko preko dveh ali treh karboksilnih skupin, odvisno od pH vrednosti pri kateri se adsorbira. Pri tem citratni ion tvori kompleks s površinskimi železovimi ioni [58]. Citronska kislina se lahko adsorbira na površino delcev, v kolikor ima vsaj eno disociirano karboksilno skupino. Za samo stabilizacijo delcev z elektrostatskimi silami, pa mora imeti vsaj eno prosto, neadsorbirano karboksilno skupino.

1.4.1 Sile v magnetnih tekočinah

Poleg sil, ki so prisotne v ostalih koloidnih disperzijah, se pri magnetnih tekočinah pojavijo še sile povezane z magnetizmom. Preprečitev aglomeracije in posedanja delcev je še dodatno oteženo, saj so delci med uporabo izpostavljeni tudi zunanemu magnetnemu polju. Na delce vpliva zunanje magnetno polje ter dipolni privlak med delci. Sile, ki se ustvarijo v magnetnem polju in med delci pripomorejo k aglomeraciji in zato je priprava stabilnih magnetnih suspenzij še dodatno otežena. Zaradi magnetnega polja se med superparamagnetnimi delci pojavi magnetni dipolni moment, ki deluje v prid aglomeracije.

1.4.1.1 Energija dipola v magnetnem polju

Energija delcev v homogenem magnetnem polju je odvisna od magnetnih lastnosti delcev in se veča z jakostjo magnetnega polja. Posedanju superparamagnetnih delcev se lahko izognemo, dokler je termična energija večja od energije dipola v magnetnem polju [6].

$$|E_H| = \mu_0 mH \quad (27)$$

Magnetni moment delcev je mogoče izračunati v kolikor poznamo vrednost magnetizacije delcev pri izbrani jakosti magnetnega polja:

$$m = \frac{\pi}{6} M d^3 \quad (28)$$

1.4.1.2 Interakcijska energija med dvema dipoloma

V primeru magnetnih delcev deluje v prid aglomeracije, poleg van der Waalsovih privlačnih sil, tudi magnetni dipolni privlak med delci. Vendar je zaradi relaksacije magnetnih momentov, Néel-ova oz. Brown-ova relaksacija, izven magnetnega polja energija magnetnega dipolnega privlaka manjša od termične energije in nima vpliva na aglomeracijo superparamagnetnih delcev oz. je aglomeracija zelo omejena.

Dipolni magnetni privlak pride do izraza, ko se energija dipola v magnetnem polju izenači s termično energijo, $|E_H| = k_B T$. Pri tem se vsi magnetni momenti uredijo vzporedno z zunanjim magnetnim poljem in se ne relaksirajo. Pojavi se magnetni dipolni moment in delci se začnejo aglomerirati. Interakcijska energija dipolnega magnetnega privlaka med dvema delcema enakih dimenzij je [6]:

$$E_m = \frac{\mu_0 \pi M^2}{9} \frac{d^3}{(l+2)^3} \quad (29)$$

1.5 Funkcionalizacija delcev

Kontrolirano prilagajanje površinskih lastnosti nanodelcev ali funkcionalizacija nanodelcev je zelo pomembno za različne uporabe od elektronike do medicine. Običajno se površinske lastnosti nanodelcev spreminjajo z vezavo funkcionalizacijskih molekul na površino materiala. Funkcionalizacijske molekule vezane na površino nanodelcev morajo imeti specifične funkcionalne skupine, ki omogočijo nadaljnjo specifično vezavo različnih molekul na površino nanodelcev. Pri tem je zaželena čim tanjša plast funkcionalizacijskih molekul, da preprečimo poslabšanje ostalih lastnosti nanodelcev. Prav tako je pomembna obstojnost funkcionalizacijskega sloja med uporabo. V kolikor pride do desorpcije funkcionalizacijskega sloja, nanodelci izgubijo ustrezne površinske lastnosti in s tem postanejo neuporabni oz. v primeru uporabe v medicini celo škodljivi.

Nanodelce se v medicini lahko uporablja v *in vitro* kot tudi *in vivo* namene. Pri *in vivo* aplikacijah je potrebno zagotoviti dovolj dolg zadrževani čas v krvnem obtoku in ustrezno hidrodinamsko velikost delcev, da delci dosežejo želeno mesto [35].

Neprimerno funkcionaliziranim delcem telesni imunski sistem in okolje, v katerem se delci nahajajo, močno znižujejo zadrževalni čas in učinkovitost. Delci se nahajajo v krvi, ki je mešanica krvnih celic in krvnega seruma (beljakovine, lipidi, sladkorji, vitamini,...) z visoko ionsko jakostjo. Visoka ionska jakost zmanjša debelino difuzijskega sloja, kar lahko privede do aglomeracije delcev. Poleg tega se lahko na površino delcev zaradi elektrostaskega naboja neselektivno vežejo proteini in s tem zmanjšajo njihovo učinkovitost. Dodaten problem predstavlja imunski sistem, ki lahko nanodelce prepozna kot tujke. V tem primeru telesni imunski sistem izloči nanodelce iz obtoka, še preden lahko le ti dosežejo želeno mesto [35].

Notranji sloj žilnih celic določa hidrodinamsko velikost nanodelcev, ki lahko preidejo iz krvi v tkivo. Običajno lahko preko žilne stene prehajajo nanodelci manjši od 150 nm. Hidrodinamska velikost tudi določa način izločanja nanodelcev iz obtoka. Nanodelci manjši od 20 nm se izločijo skozi ledvica, srednje veliki nanodelci velikosti od 30 do 150 nm se nalagajo v kostnem mozgu, srcu, ledvicah in želodcu, medtem ko se veliki nanodelci med 150

in 300 nm nalagajo v jetrih ali vranici [35].

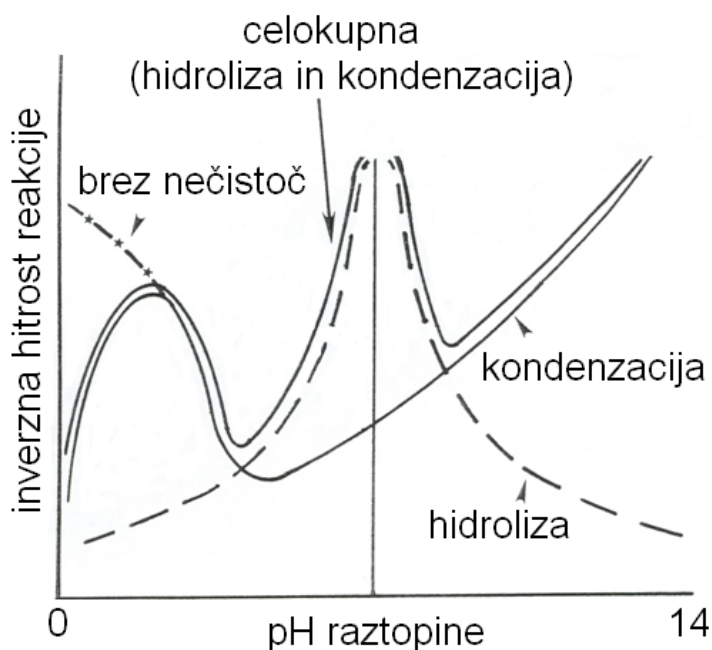
1.5.1 Funkcionalizacija z anorganskimi prevlekami

Magnetne nanodelce je mogoče funkcionalizirati s tanko plastjo anorganskega materiala. Pogosto uporabljen anorganski material za funkcionalizacijo delcev je amorfen silicijev dioksid, imenovan tudi silika [31 – 33, 40, 44, 46, 48, 59, 63 – 77]. Za razliko od železovega oksida, ima silika na površini vedno aktivne OH skupine, ki omogočajo nadaljnjo vezavo molekul na površino. Poleg tega, s prevlečenjem s siliko zaščitimo nanodelce pred zunanjimi vplivi, ki bi lahko povzročili njihovo propadanje. Prevlečenje delcev s siliko lahko poteka v eni ali dveh stopnjah. V eni stopnji poteka prevlečenje delcev s hidrolizo estrov silicijeve kisline [44, 59, 67 – 73] ali z Na-silikatom [48, 64 – 66]. Dvostopenjsko prevlečenje delcev združuje obe omenjeni metodi. V prvi stopnji se prevleče delce s Na-silikatom, nato pa se v drugi stopnji s hidrolizo silicijeve kisline debelina prevleke poljubno debeli [74 – 77].

Pri prevlečenju magnetih delcev s hidrolizo estrov silicijeve kisline se uporablja t.i. Stöberjev postopek. Postopek hidrolize estrov silicijeve kisline je razvil Stöber [78]. Kot prekursor je Stöber izbral tetraetil ortosilikat (TEOS). Hidroliza TEOS-a je potekala v različnih alkoholih z amoniakom kot katalizatorjem hidrolize. Hitrost hidrolize in kondenzacije prekursorja je močno odvisno od uporabljenega alkohola, vsebnosti vode in pH vrednosti. Ugotovil je, da hitrost reakcije v alkoholih s homološko vrsto pada. Pri uporabi višjih alkoholov je porazdelitev velikosti delcev silike večja kot pri nižjih alkoholih. Na obliko in velikost delcev vpliva tudi koncentracija amoniaka. V odsotnosti amoniaka se silika obori v nepravilnih oblikah. Že majhna prisotnost amoniaka povzroči, da se silika obarja v obliki kroglic. Z višanjem koncentracije amoniaka se večja tudi velikost delcev in doseže največjo velikost pri nasičeni amoniakalni raztopini.

Pri prevlečenju delcev s siliko je zelo pomembno kontrolirati hitrost hidrolize TEOS-a in kondenzacije silicijeve kisline. Na hitrost reakcij vpliva izbira alkohola, razmerje alkohol-voda in dodatek katalizatorja oz. pH vrednost [79 – 81].

Pope *et al* [79] je preučeval hitrost hidrolize TEOS-a in kondenzacije silicijeve kisline v odvisnosti od pH vrednosti, slika 11. TEOS hidrolizira tako v kislem kot tudi v bazičnem pH območju, v štirih zaporednih stopnjah, pri čemer se v vsaki stopnji hidrolizira ena etoksi skupina. V kislem pH območju je hitrost hidrolize TEOS-a odvisna od koncentracije oksonijevega iona (H_3O^+), v bazičnem pH področju pa od koncentracije hidroksilnega iona (OH^-). Ugotovil je, da je reakcija hidrolize najpočasnejša pri nevtralnem pH vrednosti raztopine. Pri $pH = 7$ je koncentracija ionov, ki določa hitrost reakcije, najmanjša in posledično je hitrost reakcije najpočasnejša. Hitrost hidrolize TEOS-a se z odmikom od nevtralne vrednosti povečuje enako hitro ne glede na pH območje. Reakcija kondenzacije silicijeve kisline je najhitrejša pri $pH \sim 5$. Hitrost kondenzacije z višanjem oz. nižanjem pH vrednosti pada in postane počasnejša od hidrolize TEOS-a. Hitrost celokupne reakcije določa najpočasnejša reakcija. Pri pH vrednostih okoli nevtralne točke je hitrost reakcije pogojena s hitrostjo hidrolize TEOS-a. Bolj kot se oddaljimo od nevtralne točke postaja reakcija hidrolize TEOS-a vse hitrejša, hitrost kondenzacije silicijeve kisline pa počasnejša in celokupna hitrost reakcije postane odvisna od hitrosti kondenzacije silicijeve kisline.



Slika 9: Inverzna hitrost reakcije hidrolize TEOS-a in kondenzacije silicijeve kisline v odvisnosti od pH vrednosti [79].

Deng *et al.* [67] in Maurice *et al.* [59] sta naredila intenzivno študijo o vplivu posameznih parametrov na morfologijo končnega produkta. Oba sta prišla do zaključka, da je prevlačenje s siliko bolj učinkovito, v kolikor je suspenzija delcev stabilizirana s citratnimi ioni. Prav tako sta ugotovila, da je prevleka silike na delcih najbolj enotna pri uporabi etanola. Višji alkoholi (n-propanol, izo propanol) so manj polarni kot etanol, zato so delci bolj podvrženi aglomeraciji. Ko je bil uporabljen bolj polaren alkohol (metanol) se je silika nukleirala tudi homogeno.

Razmerje etanol-voda pomembno vpliva na hitrost hidrolize in kondenzacije TEOS-a. Pri nizkem razmerju etanol-voda $E/V = 1$ reakcija poteče prehitro. Pri tem se silika nukleira heterogeno na površini delcev in homogeno v reakcijski raztopini. Pri visokih razmerjih $E/V = 5$ so se prevlečeni delci aglomerirali zaradi premajhne dielektrične konstante medija [59, 67].

Podoben učinek na morfologijo produkta kot ga ima razmerje etanol-voda ima tudi koncentracija amoniaka. Koncentracija amoniaka pri kateri pride do heterogene nukleacije silike na površini se giblje med 0,1-0,5 mol/L. Pri višjih koncentracijah amoniaka poteka hidroliza TEOS-a prehitro in silika se nukleira tudi homogeno. Pri nižjih koncentracijah amoniaka pa je prevleka silike nehomogena [59, 67]. Njune ugotovitve so v skladu z hitrostmi reakcij, ki jih je v svojem delu določil Pope [79].

1.5.2 Funkcionalizacija s polimeri

Ena od možnosti funkcionalizacije nanodelcev za biološke aplikacije je s polimeri [31, 35]. Polimeri so organske molekule sestavljene iz poljubnega števila ponavljajočih se strukturnih enot (monomerov), ki so med seboj povezane s kovalentno vezjo. Veliko polimerov se že desetletja uporablja kot pomožne snovi v zdravilih in so odobreni za uporabo v medicini s strani FDA (Food and Drug Administration) [35].

Obstaja več polimerov s katerimi je mogoče funkcionalizirati delce. Kateri polimer izberemo za funkcionalizacijo, je odvisno od končne uporabe. Za povečanje zadrževalnega časa v krvi in stabilizacijo delcev sta primerna polietilen glikol (PEG) [31, 35, 43, 82, 83] in dekstran [42, 84 – 88]; za povečanje biokompatibilnosti polilaktid (PLA) [89]; za temperaturno občutljivo sproščanje zdravil in ločevanje celic poli(*N*-isopropilakrilamid) [90];

za preprečevanje koagulacije delcev polivinil alkohol (PVA) [17]. Poleg tega so možne tudi različne kombinacije polimerov, s čimer združimo lastnosti posameznih polimerov, npr. PLA-PEG [91].

Med površino delcev in polimernimi molekulami ne nastane kovalentna vez. Polimeri so adsorbirani na površino delcev preko van der Waals-ovih sil in elektrostatskih interakcij, kar pa ne zagotavlja obstojnosti funkcionalizacijskega sloja.

1.5.3 Funkcionalizacija s silanskimi molekulami

Alkilsilani so derivati molekule silana, SiH_4 , ki imajo namesto vodikov eno alkilno verigo in tri alkoksilne verige oz. halogenidne ione, $\text{R}_n\text{SiX}_{4-n}$ [81]. Za funkcionalizacijo delcev so zanimivi, ker združujejo lastnosti tako anorganskih kot tudi polimernih prevlek. Prednost silanov pred polimeri je v kovalentni vezi, ki se ustvari med kisikom ter površinskimi kationi na eni in silicijem na drugi strani, M-O-Si. Vez med silicijem in kisikom se cepi samo v prisotnosti fluoro vodikove kisline ali pa pri visokih pH vrednostih, $\text{pH} > 11$ [80]. Kovalentna vez zagotavlja prisotnost funkcionalne skupine ne glede na pogoje v katerih se delci nahajajo. Poleg tega, za razliko od anorganskih prevlek, omogočajo silani širok spekter funkcionalnih skupin na površini delcev.

Eden od pogosto uporabljenih silanov je (3-aminopropil) trietoksi silan (APS) [46 – 48, 59, 65 – 67, 92 – 97]. APS ima na koncu alkilne verige aminske skupine, ki je primerna za nadaljnjo vezavo organskih molekul. Na aminske skupine je mogoče vezati proteine [47, 66], DNK [46] in različne polimere (karboksilne kisline [94], PEG[95 – 97]).

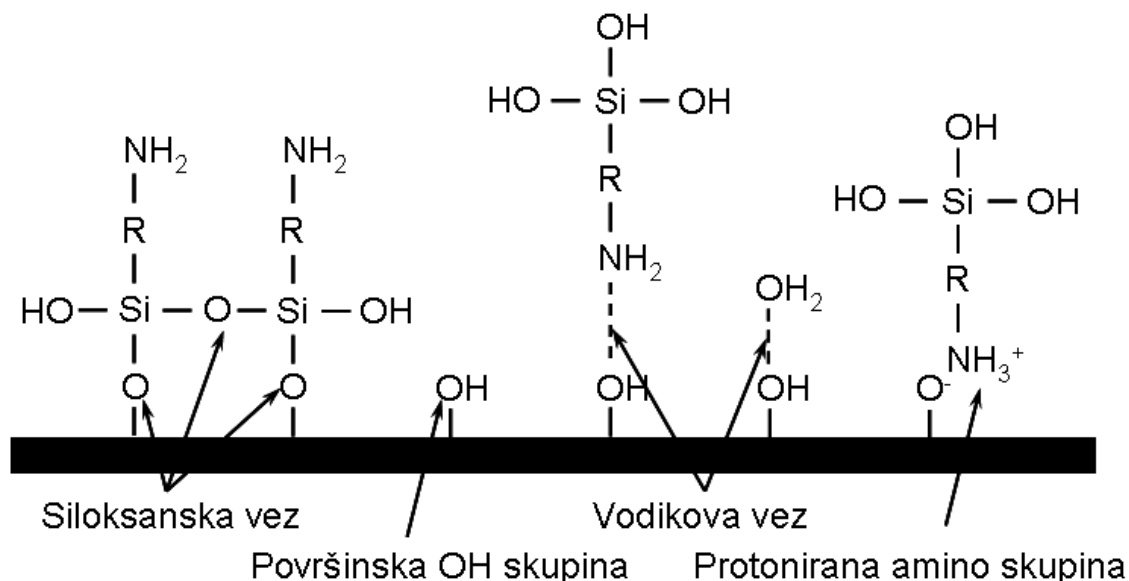
Z APS lahko funkcionaliziramo tako neprevlečene maghemitne delce [16, 47, 92 – 95] kot tudi maghemitne delce predhodno prevlečene s tanko plastjo silike [46, 48, 59, 65, 66]. Pri tem je opaziti očitno razliko v zasedenosti površine s aminskimi skupinami. V primeru neprevlečenih delcev je na površini od $0,15 \text{ NH}_2/\text{nm}^2$ [16] do $2 \text{ NH}_2/\text{nm}^2$ [94], v primeru delcev prevlečenih s siliko pa $1,3 \text{ NH}_2/\text{nm}^2$ [46] do $4,1 \text{ NH}_2/\text{nm}^2$ [92].

Funkcionalizacija s silani lahko poteka v organskih topilih z dodatkom vode, ki sproži reakcijo hidrolize [46 – 48, 92, 94] ali v mešanici alkohol-voda [16, 46, 59, 65, 92, 93, 95]. Za medicinske namene je bolj primerno, če se funkcionalizacija delcev s silani izvede v vodnem mediju. Poleg tega, je vezava silanov bolj uspešna, v kolikor reakcija poteka v vodnem mediju [46, 92].

Pomembno vlogo pri funkcionalizaciji s silani ima topilo. Xu *et al.* [92] in Bruce *et al.* [46] sta preučevala vpliv različnih topil na zasedenost površine. Zasedenost površine je bila večja v primeru, ko je funkcionalizacija potekala v vodi ($4,1 \text{ NH}_2/\text{nm}^2$) kot v toluenu ($3,5 \text{ NH}_2/\text{nm}^2$) [92]. Prav tako je bila zasedenost površine delcev večja v primeru protičnega polarnega topila (mešanico etanol-voda) in kot v primeru aprotičnega polarnega topila (tetrahidrofur, THF) [46]. V primeru mešanice etanol-voda je bila dosežena koncentracija NH_2 skupina na površini delcev $1,3 \text{ NH}_2/\text{nm}^2$, v primeru THF pa $0,9 \text{ NH}_2/\text{nm}^2$ [46]. V obeh raziskavah je bil sloj APS bolj stabilen, ko je bila funkcionalizacija narejena v vodi oz. mešanici etanol-voda. Xu *et al.* [92] razlaga večjo koncentracijo aminskih skupin na površini delcev, v primeru ko je vezava APS potekala v mešanici etanol-voda, kot posledico vodikovih vezi, ki nastanejo med površinskimi OH skupinami in aminskimi skupinami, ter kislinsko-bazno reakcijo med protoniranimi aminskimi skupinami in deprotoniranimi OH skupinami, slika 12. V polarnih medijih je možen nastanek vodikove vezi med površinskimi OH skupinami in aminske skupine. Protična topila tvorijo močnejše vodikove vezi s površinskimi OH skupinami kot amini. Slednje prepreči, da bi se APS na površino vezal preko vodikove vezi. Ker THF ne tvori vodikove vezi s površinskimi OH, se del APS veže na površino z vodikovimi vezmi in ne preko močne M-O-Si. V protičnih topilih obstaja tudi možnost vezave APS preko pozitivno nabite protonirane aminske skupine. Vendar je to mogoče le v primeru kadar imata površina delcev in aminska skupina nasproten naboj. Aminska skupina ima pozitiven naboj

kadar je protonirana [92]. Pri katerih vrednostih bodo aminske skupine protonirane je odvisno od pK_a vrednosti. Vrednost pK_a aaminskih skupin je okoli $pK_a \sim 9$, kar pomeni, da je večina aaminskih skupin protonirani pri pH vrednostih nižjih od $pH = 9$.

V vodi so na površini oksidnih delcev prisotne OH skupine, ki določajo naboj na površini oksidnih delcev. Njihov naboj je odvisen od pH vrednosti. Izoelektrična točka se nahaja pri pH vrednosti, kjer je površinski naboj enak nič, saj sta deleža protoniranih in deprotoniranih OH skupin enaka. Pri pH vrednostih nižjih od pH vrednosti izoelektrične točke so površinske OH skupine protonirane (MOH_2^+) in površina ima pozitiven naboj. Nasprotno so OH skupine pri pH vrednostih višjih od pH vrednosti izoelektrične točke deprotonirane (MO^-) in površina oksidnih delcev ima negativen naboj [22]. Zato je vezava APS na površino oksidnih delcev najuspešnejša pri visokih pH vrednostih, kjer imata APS in površina negativen naboj.



Slika 10: Vezava APS na površino.

1.6 Reologija magnetnih tekočin

Obnašanje magnetnih tekočin v homogenem magnetnem polju je kompleksen pojav, saj se zaradi urejanja dispergiranih delcev v prisotnosti magnetnega polja, poleg viskoznega odziva pojavi tudi elastičen odziv. Tekočine se v prisotnosti magnetnega polja obnašajo kot viskoelastične tekočine. Kadar prevladujejo elastične deformacije ima tekočina karakter gela, kadar pa prevladujejo viskozne deformacije ima magnetna tekočina tekočinski karakter, sol. Razmerje med elastičnimi in viskoznimi odzivi določa karakter tekočine in se meri z modulom shranjene, G' , in izgubljene energije, G'' .

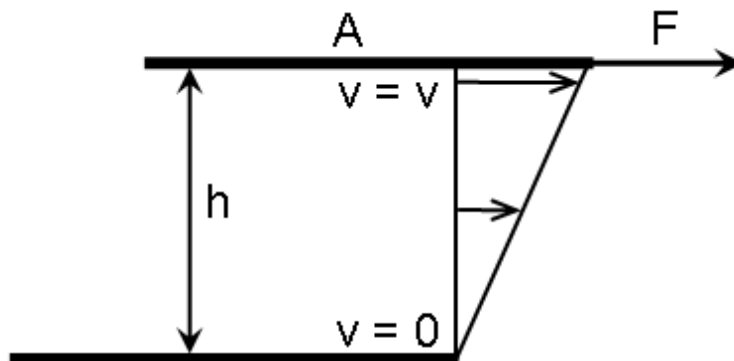
1.6.1 Reološka delitev snovi

Reologija je veja znanosti, ki se ukvarja s tokom tekočin in deformacijo trdnih snovi. Pri tem se zasleduje deformacija snovi v odvisnosti od obremenitve. S stališča reologije obstajata dve skrajni po obnašanju različni snovi, idealna viskozna tekočina in idealna elastična trdna snov [98].

1.6.1.1 Idealno viskozne tekočine

Za definiranje osnovnih pojmov se uporablja model dveh vzporednih plošč, kot je prikazan na sliki 11. Zgornjo ploščo znane površine, A , vlečemo s strižno silo, F , in merimo hitrost premikanja plošče, v . Spodnja plošča ostane pri miru in oddaljenost med ploščama, h , ostane

pri tem nespremenljiva. Za natančno merjenje viskoznosti moramo zadostiti dvema pogojema. Prvi pogoj je oprijem merjene tekočine z zgornjo in spodnjo ploščo, ne sme priti do zdrsa. Drugi pogoj pa je laminaren tok tekočine med ploščama [98].



Slika 11: Model vzporednih plošč.

Strižna napetost, τ , je definirana kot sila s katero vlečemo zgornjo ploščo normalizirana na površino zgornje plošče [98].

$$\tau = \frac{F}{A} \quad (30)$$

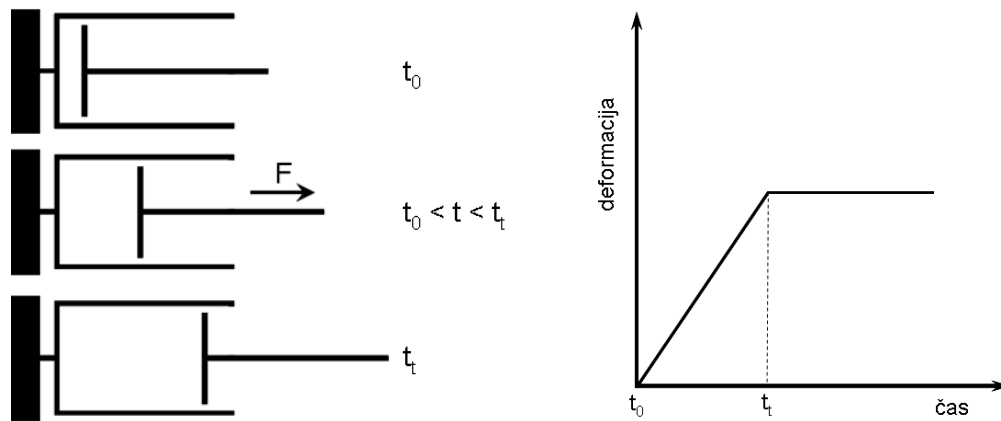
Ker se hitrost med ploščama spreminja je potrebno uvesti strižno hitrost, ki je definirana kot hitrost tekočine in oddaljenosti od spodnje plošče, pri kateri je bila hitrost zmerjena. Strižna hitrost je konstantna po celi razdalji [98].

$$\dot{\gamma} = \frac{v}{h} \quad (31)$$

Viskoznost je posledica trenja med molekulami tekočine. Zato tekočina izkazuje določen upor strujanju, ki se ga izmeri kot razmerje med strižno napetostjo in strižno hitrostjo. Razmerje med strižno napetostjo in strižno hitrostjo imenujemo viskoznost. V primeru idealno viskoznih tekočin je pri konstantni temperaturi viskoznost konstantna [98].

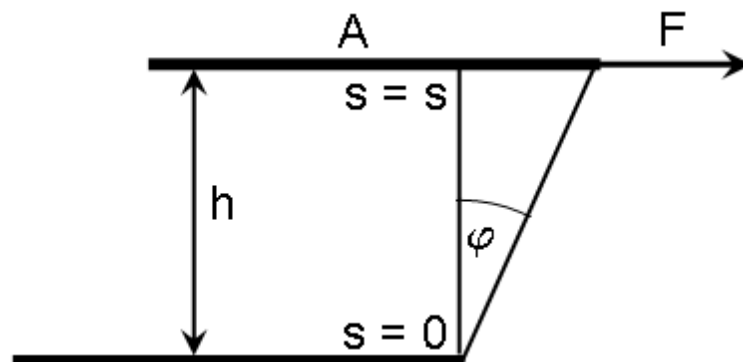
$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (32)$$

Idealno viskozne tekočine opiše Newton-ov zakon, ki predvideva da je viskoznost neodvisna od obremenitve in trajanja obremenitve. Po končani obremenitvi ostane se tekočina ne povrne v začetno stanje. Njihovo obnašanje najboljše ponazorimo z obnašanjem bata v valju. Ko bat obremenimo, $t_0 < t$, se začne premikati s konstantno hitrostjo. Bat se premika dokler je obremenjen, $t_0 < t < t_t$. Po končani obremenitvi, $t_t \leq t$, se ustavi in ostane na mestu, se ne povrne v začetno stanje. Med idealno viskozne tekočine uvrščamo vodo, mineralna olja, krvna plazma in pri dovolj visoki temperaturi bitumen [98].

Slika 12: *Newton-nov model.*

1.6.1.2 Idealno elastične trdne snovi

Prav tako kot v primeru tekočin, je tudi v primeru trdnih snovi definirati osnovne pojme, s katerimi opisujemo dogajanje v snovi, kadar je izpostavljena obremenitvam. Tudi v tem primeru uporabimo model dveh vzporednih plošč. Zgornjo ploščo z znano površino, A , s strižno silo, F , premaknemo za zamik, s . Spodnja plošča se pri tem ne premakne, $s = 0$, in razdalja med ploščama, h , se ne spremeni. Meritev je pravilno izvedena, če ne pride do zdrsa med zgornjo ploščo in trdne snovjo in če se trdna snov deformira enakomerno po celi dolžini [98].

Slika 13: *Model dveh vzporednih plošč.*

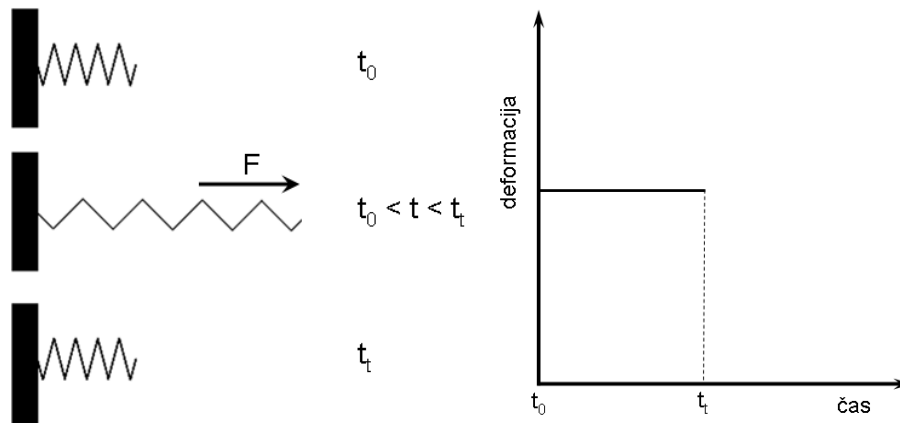
Strižna deformacija je definirana kot zamik normaliziran na razdaljo med ploščama [98].

$$\gamma = \frac{s}{h} \quad (33)$$

Elastične snovi se deformirajo skladno s Hook-ovim zakonom, ki pravi da je deformacija sorazmerna z napetostjo. Parameter, ki nam pove kakšno je razmerje med strižno silo in deformacijo snovi, je strižni modul imenovan tudi trdnostni modul, G [98].

$$G = \frac{\tau}{\gamma} \quad (34)$$

Za razliko od idealno viskoznih tekočin, se po razbremenitvi idealno elastične trdne snovi povrnejo v prvotno obliko. Obnašanje elastičnih snovi se najbolje ponazori z vzmetjo. Ko vzmet obremenimo s konstantno silo, $t_0 < t < t_t$, se vzmet v trenutku deformira. Deformacija vzmeti je odvisna od konstante vzmeti in je proporcionalna glede na obremenitev. Po končani obremenitvi se vzmet takoj in v celoti povrne v začetno stanje [98].

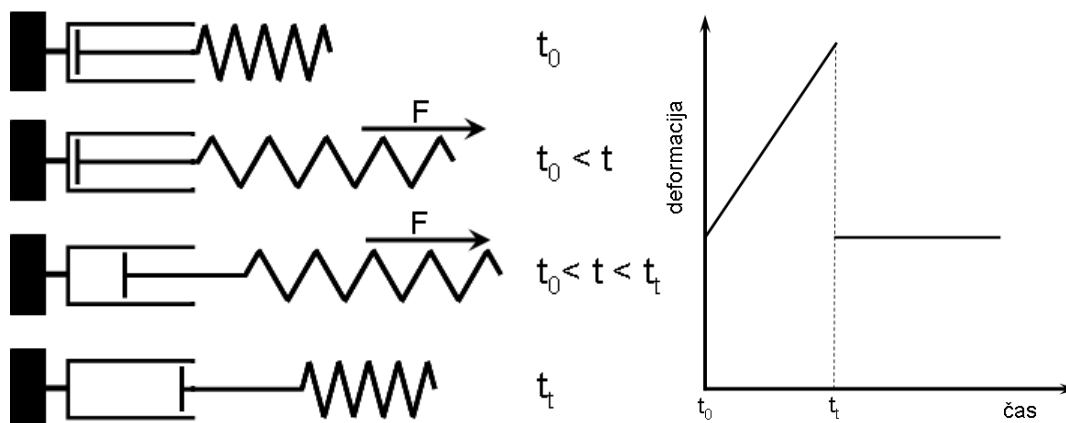
Slika 14: *Hook-ov model.*

1.6.1.3 Viskoelastične snovi

Snovi, pri katerih se pojavi tako viskozen kot tudi elastičen odziv, imenujemo viskoelastične snovi. V to kategorijo snovi spada večina tekočin in trdnih snovi, ki se delijo na visko elastične tekočine in viskoelastične trdne snovi. Lastnost viskoelastičnih snovi je zapoznel odziv na obremenitev in delna reformacija po prenehanju obremenitve. Merilo elastičnega dela je modul shranjene energije, viskoznega dela pa modul izgubljene energije [98].

1.6.1.3.1 Viskoelastične tekočine

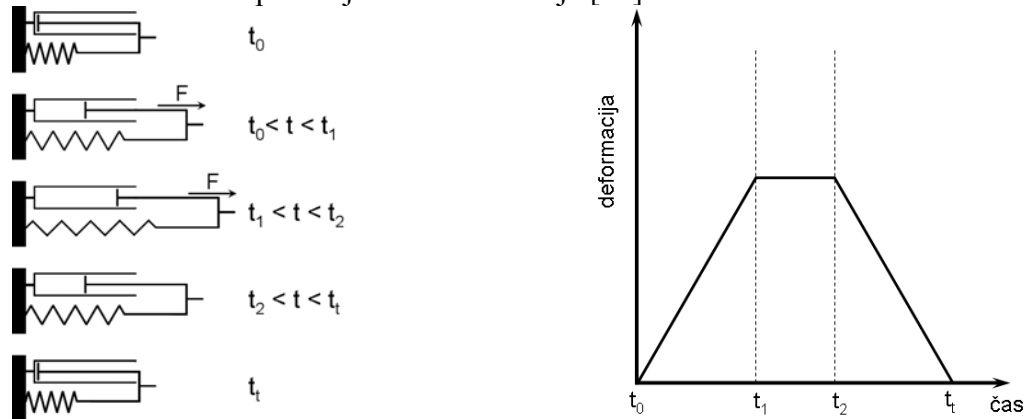
Obnašanje visko elastičnih snovi lahko ponazorimo z zaporedno vezanima vzmetjo in batom, Maxwell-ov model. Ko model obremenimo s konstantno silo, se najprej odzove vzmet, ki se deformira proporcionalno glede na obremenitev, $t_0 < t$. Deformacija vzmeti se ne spreminja v kolikor se obremenitev ne spremeni. Nato se začne premikati bat, $t_0 < t < t_f$. Bat se premika dokler traja obremenitev in se giblje s konstantno hitrostjo. Ko prenehamo z obremenitvijo ostane bat na končnem metu, vzmet pa se povrne v začetno stanje, $t = t_f$. Viskoelastične tekočine se po obremenitvi ne povrnejo v celoti v začetno stanje [98].

Slika 15: *Maxwell-ov model.*

1.6.1.3.2 Viskoelastične trdne snovi

S Kelvin/Voigt-ovim modelom ponazorimo obnašanje visko elastičnih trdnih snovi. Vzmet in bat sta vezana vzporedno z rigidnim ogrodjem, zato se deformirata sočasno. Ko model obremenimo, $t_0 < t < t_1$, se vzmet, zaradi rigidne povezave z batom, ne more deformirati v trenutku. Prav tako se bat zaradi rigidne povezave ne premika ves čas obremenitve, ampak se ustavi, ko se vzmet deformira proporcionalno z obremenitvijo. Dokler je model pod obremenitvijo, $t_1 < t < t_2$, se deformacija ne spreminja. Ko prenehamo z obremenitvijo, $t_2 < t <$

t_t , se model povrne v začetno stanje. Viskoelastične trdne snovi kažejo zapoznel odziv na obremenitev in se v celoti povrnejo v začetno stanje [98].



Slika 16: Kelvin/Voigt-ov model.

1.6.2 Reologija magnetnih tekočin izven magnetnega polja

Izven magnetnega polja so magnetne interakcije med dispergiranimi delci prešibke, da bi vplivale na delce. Zato se magnetne tekočine obnašajo kot disperzije nemagnetnih delcev. Za nizke deleže dispergirane trdne faze velja Einsteinova enačba, ki povezuje viskoznost disperzije z deležem dispergirane faze in viskoznostjo čistega medija Odenbach *et al.* [6]:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + \frac{5}{2} \phi \quad (35)$$

ϕ volumnski delež dispergiranih delcev
 η_0 viskoznost nosilne tekočine

Za višje vsebnosti dispergirane faze je Rosenswieg razvili sledečo enačbo [6].

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \left(1 - \frac{5}{2} \phi + \left(\frac{5}{2} \phi_m - 1 \right) \left(\frac{\phi}{\phi_m} \right)^2 \right)^{-1} \quad (36)$$

Pri čemer je $\phi_m = 0,74$, kar ustreza maksimalnemu pakiranju krogel.

1.6.3 Reologija magnetnih tekočin v magnetnem polju

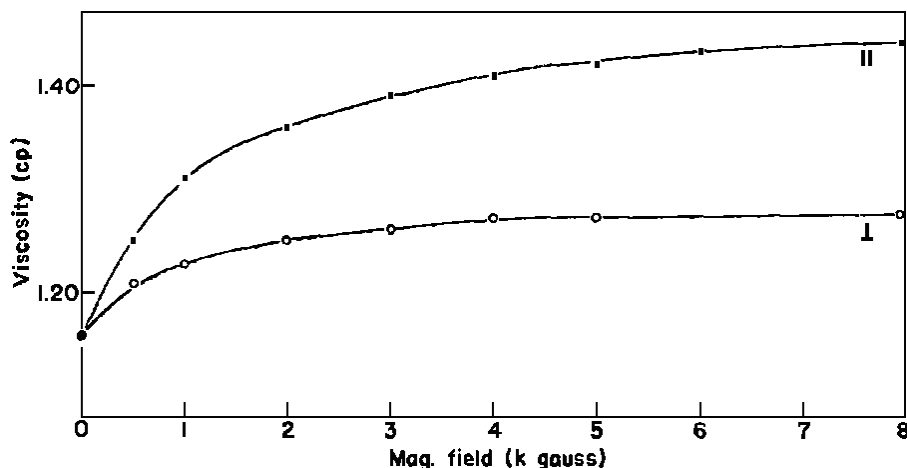
Številni avtorji so preučevali vpliv magnetnega polja na viskoznosti magnetne tekočine [25, 99 – 112]. Pri tem so opazili, da se z večanjem polja viskoznost magnetnih tekočin povečuje. Nasprotno, pa se s strižno hitrostjo viskoznost zmanjšuje. Povečanje viskoznosti magnetne tekočine pripisujejo nastanku verigam podobnih aglomeratov. Pop *et al.* je opazovala nastanek notranjo ureditev magnetnih tekočin v prisotnosti magnetnega polja z metodo SANS (small angle neutron scattering) [99]. Ugotovila je, da se pri tem tvorijo verigam podobni aglomerati, ki so orientirani vzporedno z magnetnim poljem. Dolžina verig se je z višanjem jakosti magnetnega polja povečevala. Nasprotno se je z višanjem strižna hitrosti dolžina verigam podobnih aglomeratov manjšala. Prav tako se je orientacija verigam podobnih aglomeratov z višanjem jakosti magnetnega polj višala in nižala z višanjem strižna hitrosti.

Odenbach *et al.* [25] je v svojem delu preučeval vpliv porazdelitve velikosti delcev na magnetno reološki učinek. Pri tem je preučeval obnašanje magnetnih tekočin, ki so imele enak

delež dispergiranih delcev, spreminjal pa je porazdelitev velikosti delcev. Ugotovil je, da obstaja kritična velikost delcev, pri kateri so magnetne interakcije med delci dovolj velike, da vplivajo na nastanek verigam podobnih aglomeratov.

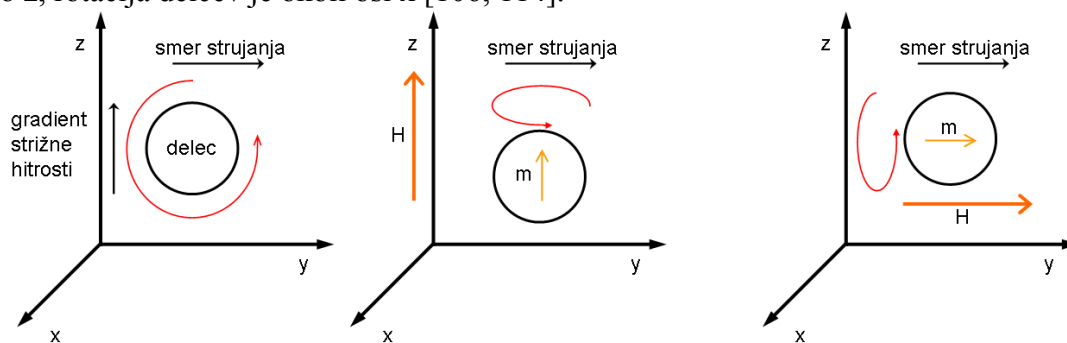
1.6.3.1 Gibljivost delcev

McTague je preučeval vpliv orientacije magnetnega polja na viskoznost magnetne tekočine. Opazil je, da se viskoznost magnetne tekočine pri enaki jakosti magnetnega polja poveča, kadar je orientacija magnetnega polja vzporedna z smerjo strujanja [106].



Slika 17: Vpliv orientacije polja na viskoznost magnetne tekočine [106].

V laminarnem toku se začnejo delci zaradi gradienta strižne hitrosti rotirati. Energetsko najbolj ugodna os rotacije je tista, ki je pravokotna tako na smer strujanja, kot tudi na gradient strižne hitrosti. Strujanje tekočine je vzporedno z osjo y , gradient strižne hitrosti je vzporeden z osjo z , rotacija delcev je okoli osi x [106, 114].



Slika 18: Vpliv orientacije magnetnega polja na gibljivost delcev.

Ko magnetne delce izpostavimo zunanemu magnetnemu polju, se ustvari magnetni navor, ki ovira gibanje delcev. Pomembno je tudi kako je magnetno polje usmerjeno glede na strujanje tekočine. Magnetno polje je lahko usmerjeno pravokotno oz. vzporedno s smerjo strujanja. V primeru, ko je magnetno polje usmerjeno pravokotno, os z , na smer strujanja, os y , je rotacija delcev možna samo okoli osi z . Ker je rotacija delcev omejena se poveča trenje in s tem posledično tudi viskoznost tekočine. Učinek polja na rotacijo delcev je še bolj viden, ko je orientacija magnetnega polja vzporedna s smerjo strujanja, vzporedno z osjo y . V tem primeru je rotacija delcev možna samo okoli y osi in ne pripomore k lažjemu gibanju delcev v tej smeri. Vsi delci morajo premagati sile trenja. Posledično je viskoznost pri vzporedni orientaciji magnetnega polja večja kot pri pravokotni orientaciji [106, 113].

1.6.3.2 Aglomeracija delcev in fazna separacija

Zunanje magnetno polje ne vpliva na viskoznost magnetne tekočine samo zaradi zmanjšanja gibljivosti delcev, temveč tudi zaradi nastajanja aglomeratov [6, 25, 114 – 118]. Dipolni magnetni privlak med delci povzroči aglomeriranje. Sprva se delci urejajo v verigam podobne aglomerate. Pri tem pride do fazne separacije na »plinasto« in »tekočo« fazo. V »plinasti« oz. redkejši fazi je koncentracija delcev manjša kot v »tekoči« oz. gostejši fazi. Pri višjih jakostih magnetnega polja pa pri to preureditve verigam podobnih aglomeratov v globularne aglomerate. Spremembe v urejenosti nanodelcev in fazna separacija vplivata na reološko obnašanje magnetne tekočine. Pri teoretičnih izračunih se upoštevajo samo interakcije med »veliki« delci. Kot je v svojih meritvah pokazal Odenbach [25], imajo na magnetoviskozni vpliv »veliki« delci veliko večji vpliv kot »majhni« delci. Meja med »velikimi« in »majhnimi« delci je odvisna od magnetnih lastnosti. V primeru magnetita je meja med »velikimi« in »majhnimi« delci 13 nm [25]. Zubarev *et al.* je v svojem modelu, ki ga bom predstavil v nadaljevanju, upošteval samo interakcije med »velikimi« delci. Predpostavim se tudi monodisperznost nanodelcev, čeprav imajo nanodelci v realnih magnetih tekočinah polidisperzno porazdelitev velikosti [115-117].

1.6.3.2.1 Verigam podobni aglomerati

Ko je interakcija delcev z magnetnim poljem večja od $k_B T$, so magnetni momenti v delcih poravnani z magnetnim poljem in rotacijsko Brown-ovo gibanje izgine. Ker ni več relaksacije magnetnih momentov, se med delci, ki so orientirani v isto smer in postavljeni drug za drugim, pojavi dipolni magnetni privlak. Delci se začnejo združevati v verigam podobne aglomerate, kot je prikazano na sliki 19. Daljše kot so verigam podobni aglomerati večji vpliv imajo na viskoznost. Dolžina verigam podobnih aglomeratov je odvisna od jakosti magnetnega polja in magnetnih lastnosti delcev. V modelu, ki ga je predpostavil Zubarev *et al.*, je povprečno število delcev v verigam podobnih aglomeratih enako [115]

$$\langle n \rangle = \frac{\phi}{V_H \sum_n g_n} \quad (37)$$

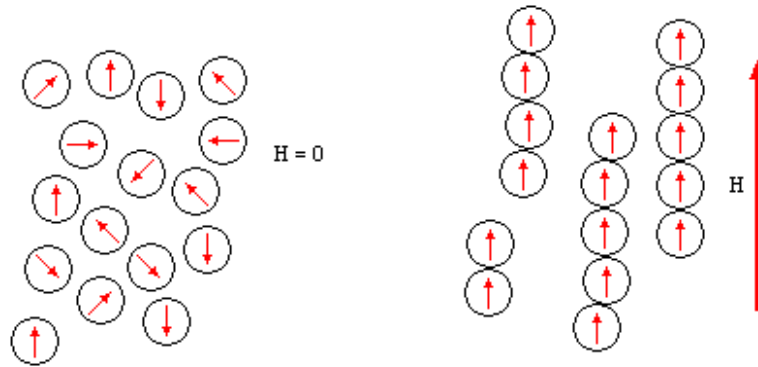
Pri čemer je V_H hidrodinamski volumen delcev, ϕ hidrodinamska koncentracija »velikih« delcev in g_n je koncentracija verig, ki so sestavljene iz n delcev. Koncentracija verig sestavljena iz n števila delcev se izračuna iz sledeče zveze [115].

$$g_n = \frac{x_0^n}{v} \frac{\sinh \kappa n}{\kappa n} \exp(-\varepsilon) \quad (38)$$

$$x_0 = \frac{2y \cosh \kappa - \sinh \kappa - \sqrt{(2y \cosh \kappa - \sinh \kappa)^2 - 4y^2}}{2y}; \quad y = \kappa \phi \exp(\varepsilon)$$

Pri čemer sta κ brezdimenzijsko magnetno polje in ε brezdimenzijski dipolni privlak [115].

$$\kappa = \mu_0 \frac{mH}{k_B T}; \quad \varepsilon = \frac{\mu_0 m^2}{16\pi k_B T a^3}$$



Slika 19: Shematični prikaz nastajanja verigam podobnih aglomeratov pod vplivom magnetnega polja.

V odsotnosti oz. pri zelo majhnih hidrodinamskih silah bi verige delcev rasle v neskončnost. Hidrodinamske sile so odvisne od strižne hitrosti. V kolikor velja sledeča neenakost so hidrodinamske sile zanemarljive [115].

$$\dot{\gamma} \ll \frac{k_B T \varepsilon}{\eta_0 (2a)^3 \langle n \rangle} \quad (39)$$

Hidrodinamske sile deformirajo verigam podobne aglomerate in preprečijo njihovo rast. Med magnetnimi in hidrodinamskimi silami se ustvari ravnotežje. Vzpostavljeno ravnotežje določa največje možno število delcev v verigam podobnih aglomeratih in je odvisno od magnetnega dipolnega momenta, hidrodinamske velikosti delcev, strižne hitrosti in viskoznosti medija. Da bi ocenili velikost verigam podobnih aglomeratov v odvisnosti od hidrodinamskih sil, sta Odenbach in Störk [101] predpostavila toge in ravne aglomerate, ter da so vsi magnetni momenti orientirani vzporedno z magnetnim poljem. Poleg tega sta predpostavila, da je strujanje pravokotno na aglomerate in prelom aglomerata na dva po številu delcev enaka dela, slika 20.

Magnetna sila med dvema delcema v sredini aglomerata drži aglomerat skupaj. Slednja je odvisna od magnetnih lastnosti delcev, njihove velikosti in razdalje med njihovimi središči. Večji kot so delci in manjša kot je razdalja med njimi, večja je magnetna sila, ki jih drži skupaj [6, 101].

$$F_m = \frac{\pi \mu_0 M_0^2 d^6}{24(d + 2s)^4} \quad (40)$$

s debelina sloja površinskih molekul

Hidrodinamske sile, ki delujejo na verigam podobne aglomerate, se zaradi gradienta strujanja po dolžini aglomeratov razlikujejo. Pri tem pride do napetosti med deli aglomerata. Ko je napetost med deli aglomerata večja od magnetne sile, se aglomerat prelomi na dva dela, slika 20. Daljši kot je aglomerat, večja je razlika v hidrodinamski sili. Ob upoštevanju Stokesovega zakona, lahko izračunamo razliko hidrodinamske sile, ki deluje na dva dela aglomerata [6, 101].

$$\Delta F_{hidr} = 6\pi\eta_0 \frac{n(d + 2s)}{2} (v_1 - v_2) \quad (41)$$

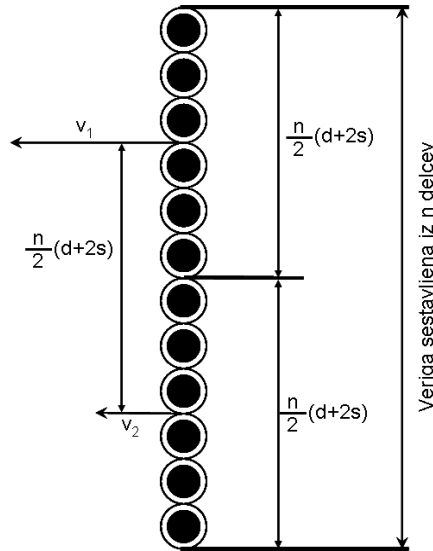
v_1, v_2 hitrost tekočine

Razliko v hitrosti med dvema deloma aglomerata lahko izrazimo z strižno hitrostjo in razdaljo med središči obeh delov aglomerata [6].

$$(v_1 - v_2) = \frac{\dot{\gamma}n(d+2s)}{2} \quad (42)$$

Zgornjo enakost vstavimo v enačbo 41 in dobimo enačbo, ki poveže strižno hitrost z razliko v hidrodinamski sili. Z večanjem strižne hitrosti, se razlika v hidrodinamski sili večja in največja dolžina obstojnega aglomerata se manjša [6].

$$n_{\max} = M_0 \frac{d^3}{(d+2s)^3} \sqrt{\frac{\mu_0}{18\eta_0\dot{\gamma}}} \quad (43)$$



Slika 20: Shema preloma verigi podobnega aglomerata.

1.6.3.2 Globularni aglomerati

Globularni aglomerati se pojavijo, ko število delcev v verigah preseže kritično število. Kritično število delcev pri katerem pride do preureditve aglomeratov iz verigam podobnih aglomeratov v globularne aglomerate se določi iz prostih energij. Prosta energija verig v zmernih jakostih magnetnega polja je vsota proste energije verigam podobnih aglomeratov in celokupne magnetne energije verigam podobnih aglomeratov. Z večanjem jakosti magnetnega polja se povečuje tudi prosta energija verig [116].

$$F_v = -k_B T \left[(n-1)\varepsilon_{ef} + \frac{n}{n_1} \ln \frac{\sinh \kappa_0 n_1}{\kappa_0 n_1} \right] \quad (42)$$

Za $\varepsilon > 1$ je ocenjeno efektivni brezdimenzijski dipolni moment enak [116]:

$$\varepsilon_{ef} = \varepsilon - \ln \frac{3\varepsilon^3}{8} \quad (43)$$

Prosta celokupna energija globul je vsota prispevkov proste energije globul v odsotnosti magnetnega polja ($F_{g,0}$), energije magnetnih interakcij znotraj globul ($F_{m,g}$) in energije osmotskega tlaka med »tekočo« in »plinasto« fazo (F_s) [116].

$$F_g = F_0 + F_m + F_s$$

$$F_{g,0} = n \left(\frac{A}{\varphi_m} \ln \left(\frac{\varphi}{\varphi_m - \varphi} \right) + C - \frac{1}{3} \varepsilon^2 \varphi \right) k_B T$$

$$F_{m.g.} = - \frac{1}{48} \frac{n \kappa_0^2}{\varphi \varepsilon} \frac{\chi_i^0}{1 + \frac{\chi_i^0}{3}} k_B T$$

$$F_s = \frac{4\pi}{6} \left(\frac{3}{4\pi} \frac{n}{\varphi} \right)^{\frac{2}{3}} \varepsilon^2 \varphi^2 k_B T$$

$$\chi_i^0 = 8\varphi \varepsilon \left(1 + \frac{4}{3} \varphi \varepsilon \right)$$

$$A = 2,2; \quad C = 1,255; \quad \varphi_m = 0,74 \quad (44)$$

Pri dovolj majhnem n je razlika $F_v - F_g$ negativna. V tem primeru so linearni verigam podobni aglomerati stabilnejši od globularnih aglomeratov. Ko n preseže kritično šrevilo, postane razlika energij pozitivna in verigam podobni aglomerati se pretvorijo v globularne aglomerate. Globularni aglomerati služijo kot jedra za nastajajočo »tekočo« fazo. Z večanjem magnetnega polja se povečuje koncentracija delcev v »tekoči« fazi [116].

$$\varphi = \frac{\varphi_m + \sqrt{\varphi_m^2 - \frac{4A}{G}}}{2} \quad (45)$$

Iz zgornje enačbe je lahko določimo minimalno koncentracijo delcev v in minimalno velikost delcev potrebne za doseg stabilne »tekoče« faze. Minimalna pogoja se določita, ko je izraz pod korenem enak nič. Razvidno je, da mora koncentracija delcev v »tekoči« fazi doseči vsaj polovico maksimalne koncentracije. Minimalno velikost delcev potrebnih za tvorbo »tekoče« faze se določi iz brezdimenzijskega dipolnega momenta, ko velja $G=4A/\varphi_m^2$.

$$G = 2\varepsilon L(\kappa_i)^2 + \frac{1}{3} \varepsilon^2 \quad (46)$$

2 Namen dela

Raziskave na področju funkcionalizacije magnetnih nanodelcev so zelo pomembne za njihovo uporabo v medicinske namene. Za medicinske namene je zelo pomembno, da delci ostanejo dispergirani in omogočajo vezavo organskih molekul. V literaturi so že opisane procedure za funkcionalizacijo nanodelcev s silani, vendar pa mehanizmi še niso v celoti razjasnjeni.

Namen mojega dela je bil razviti znanje za kontrolirano spreminjenje površinskih lastnosti magnetnih nanodelcev. Površinske lastnosti magnetnih nanodelcev sem spreminjal na tri različne načine, z adsorpcijo organskih molekul (citronska kislina), s prevlačenjem magnetnih nanodelcev z anorganskim materialom (amorfen silicijev dioksid) in s kovalentno vezavo silanov na površino nanodelcev ((3-aminopropil) trietoksi silan, APS).

Delo vsebuje metodo, s katero je mogoče kontrolirati velikost maghemitnih nanodelcev in s tem vplivati na njihove magnetne lastnosti. Magnetne nanodelce se v medicini uporablja v obliki stabilnih vodnih suspenzij. Za zagotovitev stabilne suspenzije je potrebno spremeniti površinske lastnosti magnetnih nanodelcev. Pri tem sem sistematično ovrednotil vpliv posameznih parametrov med adsorpcijo citronske kisline na stabilnost suspenzije. Poleg stabilnosti suspenzije magnetnih nanodelcev je za medicinske namene potrebno zagotoviti tudi vezalna mesta, na katere je možno vezati različne biološke molekule. Ena od zaželenih skupin, na katero je mogoče vezati širok spekter različnih bioloških molekul, je aminska skupina. Poseben poudarek je namenjen razliki med vezavo APS na nanodelce prevlečene s siliko in na neprevlečene nanodelce. Aminsko skupino na površini maghemitnih nanodelcev je mogoče zagotoviti z vezavo APS. Pri tem je pomemben parameter število OH skupin, preko katerih lahko APS tvori siloksansko vez. Na površini maghemitnih nanodelcev je relativno malo OH skupin, zato se na površino veže malo APS. Dovzetnost površine magnetnih delcev za vezavo silanov je mogoče povečati s predhodnim prevlačenjem magnetnih nanodelcev s tanko plastjo amorfnega silicijevega dioksida (siliko). Pri tem je bil moj namen določiti pogoje, pri katerih dosežemo tanko neprekinjeno plast silike na maghemitnih nanodelce.

Poleg funkcionalizacije magnetnih nanodelcev, je potrebno poznati tudi reološko obnašanje magnetnih tekočin in njihovo stabilnost v magnetnem polju. Do sedaj še ne obstaja metoda, s katero bi lahko preko reoloških meritev določili mejo stabilnosti magnetnih tekočin v magnetnem polju. Namen dela je bil tudi z reološkimi meritvami določiti spremembe v notranji urejenosti nanodelcev in jakost polja, pri kateri pride do ireverzibilne aglomeracije in posedanja delcev. Pri tem sem kot modelno magnetno tekočino uporabljal suspenzijo, ki je vsebovala 1,8 ut.% maghemitnih nanodelcev z adsorbirano citrsko kislino. Spremembe v reoloških lastnostih magnetne tekočine sem zasledoval s rotacijskimi in oscilacijskimi testi.

3 Materiali in metode

3.1 Materiali

Pri svojem doktorskem delu sem uporabljal sledeče kemikalije:

- Železov (II) sulfat heptahidrat, ACS, 99+%, Alfa Aesar
- Železov (III) sulfat hidrat, reagent grade, Alfa Aesar,
- Citronska kislina, 99+%, Alfa Aesar,
- Amonijak, 25%, Carlo Erba,
- Tetraetil orto silikat, 99%, Alfa Aesar,
- Natrijev hidroksid, 98%, Alfa Aesar,
- Klorovodikova kislina, 37%, Carlo Erba,
- Natrijev klorid, ACS, 99,0%, Alfa Aesar,
- Etanol, 99,5%, Carlo Erba,
- (3-aminopropil)trietoksi silan, 98%, Alfa Aesar

3.2 Sintezne metode

3.2.1 Sinteza magnetnih nanodelcev

Magnetne nanodelce (MD) sem pripravil s soobarjanjem iz vodne raztopine FeSO_4 (0,027 mol/L) in $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (0,0115 mol/L). Kot obarjalni reagent sem uporabil vodno raztopino amoniaka. Soobarjanje sem opravil v dveh stopnjah. V prvi stopnji sem raztopini železovih ionov (500 mL) dvignil pH vrednost na $\text{pH} = 3$ z razredčeno amoniakalno raztopino (0,27 mol/L). pri tem sem spreminjal čas staranja suspenzije $\alpha\text{-FeOOH}$ delcev pri $\text{pH} = 3$. V drugi stopnji sem po preteku časa staranja z naglim dodatkom koncentrirane raztopine amoniaka (13,4 mol/L) dvignil pH vrednost suspenzije. Pri tem so se oborili magnetni nanodelci. Po dodatku amoniaka sem suspenzijo oborjenih delcev staral nadaljnjih 30 minut za popolno oksidacijo železovih (II) ionov. Po preteku 30 minut sem delce MD ločil z magnetom in jih spral z amoniakalno raztopino ($\text{pH} > 10,5$), da sem odstranil sulfatne ione.

S spreminjanjem časa staranja pri $\text{pH} = 3$ sem zasledoval njegov vpliv na velikost delcev. Časi staranja pri $\text{pH} = 3$ so bili od $t = 0 - 300$ minut.

3.2.2 Adsorpcija citronske kisline na magnetne nanodelce

Spranim nanodelcem MD (~2g) sem dodal 60 mL destilirane vode. Nato sem suspenziji nanodelcev MD dodal raztopino citronske kisline z masno koncentracijo $\gamma = 0,5$ g/mL in uravnal pH vrednost na želeno vrednost s koncentrirano vodno raztopino amoniaka. Mešanico magnetnih nanodelcev in citronske kisline sem nato intenzivno mešal 90 minut

pri konstantni temperaturi. Po 90 minutah sem suspenzijo magnetnih nanodelcev ohladil in s koncentrirano vodno raztopino amoniaka uravnal pH vrednost suspenzije.

S spreminjanjem pogojev adsorpcije citronske kisline in dispergiranja nanodelcev sem spremljal vpliv pogojev na vsebnost nanodelcev v njihova stabilni vodni suspenziji, t.i. magnetni tekočini. Pri tem sem spreminjal pH adsorpcije med $\text{pH}_{\text{ads}} = 2 - 11$, temperaturo med adsorpcijo med $T = 20 - 75^\circ\text{C}$, razmerje citronska kislina – nanodelci MD med $\text{CA/MD} = 0,15 - 1,13$ g/g in pH dispergiranja med $\text{pH}_{\text{susp}} = 7 - 11$.

3.2.3 Prevlečenje magnetnih nanodelcev z amorfnim silicijevim dioksidom

Sintetizirane maghemitne nanodelce z adsorbirano citronsko kislino (MD-CA) sem prevlekel s siliko s hidrolizo tetraetil ortosilikata (TEOS). Prevlečenje delcev MD-CA je potekalo v mešanici etanol-voda (masno razmerje 1:4). Stabilni suspenziji delcev MD-CA (~2 ut.%) sem uravnal pH vrednost na izbrano pH vrednost. Po uravnanju pH vrednosti suspenzije sem suspenziji MD-CA (~60 mL) med intenzivnim mešanjem dodal etanol (~20 mL), v katerem sem predhodno raztopil TEOS. Nato sem suspenzijo intenzivno mešal 3 ure pri sobni temperaturi.

V primeru 10 nm debele plasti se preučeval vpliv pH vrednosti na prekrivanje delcev s siliko. Primerjal sem uspešnost prevlečenja delcev s siliko pri $\text{pH} = 7$ in $\text{pH} = 11$.

Pri $\text{pH} = 11$ sem proučeval vpliv koncentracije TEOS-a na prekrivanje delcev s siliko. Količina raztopljenega TEOS-a v etanolu je bila odvisna od debeline prevleke, s katero sem želel prevleči delce MD-CA. Pri izračunu dodatka TEOS-a sem predpostavil, da so vsi delci okrogli in enake velikosti. Dodana količina TEOS-a za 1 nm debel sloj silike je bila $V = 0,5$ mL, za 10 nm debel sloja silike pa $V = 16$ mL.

3.2.4 Funkcionalizacija (3-aminopropil) trietoksi silanom

Z (3-aminopropil) trietoksi silanom (APS) sem funkcionaliziral neprevlečene maghemitne delce (MD) in maghemitne delce prevlečene s tanko plastjo silike (MD-Si). V obeh primerih je funkcionalizacija potekala pri konstantni temperaturi v mešanici etanol-voda (masno razmerje 1:1) pri konstantni pH vrednosti. Suspenzijo sem intenzivno mešal 5 ur pri konstantni temperaturi.

Pri tem sem spremljal vpliv pH vrednosti in količine dodanega APS na koncentracijo vezanega APS. Vpliv pH vrednosti sem preučeval med $\text{pH} = 3 - 11$. Količino dodanega APS se računal kot teoretično površinsko koncentracijo vezanega APS na površino ob predpostavki, da se ves dodani APS veže na delce. Količina dodanega APS je bila med $c_s = 1 - 50$ $\mu\text{mol APS/m}^2$ delcev.

3.3 Karakterizacijske metode

3.3.1 Rentgenska praškovna difrakcija

Pri svojem doktorskem delu sem rentgensko praškovno difrakcijo uporabljal za karakterizacijo vzorcev pripravljenih s soobarjanjem. Glede na pozicijo uklonov tipičnih za maghemit sem določil območje snemanja rentgenskih difrakcij $2\theta = 20 - 70^\circ$. Velikost delcev sem določil na podlagi Scherrer-jeve formule s programom Diffra^{plus}TopasTM.

$$d_x = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (47)$$

d_x	velikost kristalita
K	oblikovni faktor
λ	valovna dolžina rentgenskega žarka
β	širina uklona na polovični višini
θ	Bragg-ov kot

3.3.2 Presevna elektronska mikroskopija

S preseveno elektronsko mikroskopijo sem določeval velikost sintetiziranih delcev ter njihovo obliko. Pri tem sem uporabljal preseveni elektronski mikroskop JEOL 2100. Vzorce za TEM sem pripravil s sušenjem suspenzije nanodelcev na bakreni mrežici, ki podpira tanko nosilno plast iz amorfne ogljika. Velikost delcev sem določil z uporabo računalniškega programa Gatan DigitalMicrograph. Ker vsi delci niso okrogli, sem velikost delcev določil iz ekvivalentnih premerov. Ekvivalentni premer je premer kroga z enako površino, kot je površina delca določena na podlagi posnetkov.

3.3.3 Merjenje magnetnih lastnosti

Magnetizacije nanodelcev in nanodelcev prevlečenih s siliko v odvisnosti od magnetnega polja so bile izmerjene z magnetometrom z vibrirajočim vzorcem Lake Shore 7307 VSM. Jakost magnetnega polja je bila od 1 T do -1 T.

Meritve magnetizacij v odvisnosti od temperature v magnetnem polju (FC) jakosti 10 mT in brez magnetnega polja (ZFC) so bile izmerjene na magnetometru s SQUID detektorjem Quantum Design MPMS.

3.3.4 Elektrokinetične meritve

Z elektrokinetičnimi meritvami sem določeval ζ -potencial delcev. Pri tem sem uporabljal ζ -meter ZetaPALS Brookhaven Instruments Corporation. Z elektrokinetičnih meritvami ζ -potenciala sem zasledoval spremembe na površini nanodelcev.

3.3.5 Konduktometrična titracija

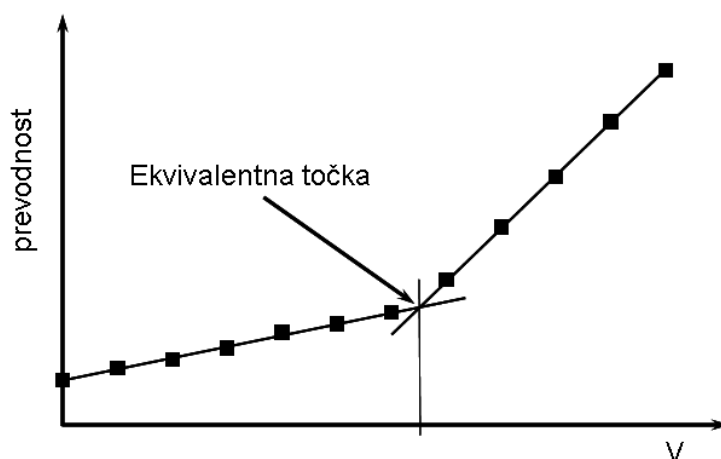
S konduktometrično titracijo sem določeval površinsko koncentracijo aaminskih skupin na delcih. Pri tem sem uporabljal konduktometer Knick Portamess[®] 913 X Cond opremljen s celico za merjenje prevodnosti.

Konduktometrična titracija temelji na spremembi prevodnosti raztopin. V raztopinah so ioni prenašalci električnega naboja. Prevodnost raztopine se spremeni, če pride do zamenjave ionov ali do spremembe v njihovih koncentracijah. Vsak ion ima specifično molsko prevodnost. Vrednosti specifičnih molskih prevodnosti nekaterih ionov so podane v tabeli 3. Če se pri reakciji koncentracija iona z večjo ionsko prevodnostjo zmanjšuje, se zmanjšuje tudi prevodnost raztopine. V ekvivalentni točki začne prevodnost raztopine ponovno naraščati zaradi povečanja koncentracije ionov. V primeru, ko se med reakcijo koncentracija bolj prevodnega iona povečuje, se prevodnost raztopine počasi zvišuje. V ekvivalentni točki prevodnost raztopine sunkovito naraste. Konduktometrična titracija se lahko uporablja samo v primeru, ko je produkt reakcije oborina, plin ali slabo disociirana snov (voda). V tipičnem eksperimentu sem najprej izmeril začetno prevodnost suspenzije. Nato sem suspenziji dodajal znano količino (0,5 mL) HCl z znano koncentracijo (0,98

mmol/L) in po vsakem dodatku kisline izmeril prevodnost. Nato sem izmerjen prevodnosti nanese na graf, ki prikazuje spremembo prevodnosti od dodatka kisline. Ekvivalentna točka se določi iz presečišča premic kot je prikazano na sliki slika 21.

Tabela 3: Ionske prevodnosti.

Kation	Ionska prevodnost λ (mS m ² mol ⁻¹)	Anion	Ionska prevodnost λ (mS m ² mol ⁻¹)
H ⁺	34,96	OH ⁻	19,91
Na ⁺	5,01	Cl ⁻	7,63
K ⁺	7,35	SO ₄ ²⁻	16,00



Slika 21: Določitev ekvivalentne točke s konduktometrično titracijo.

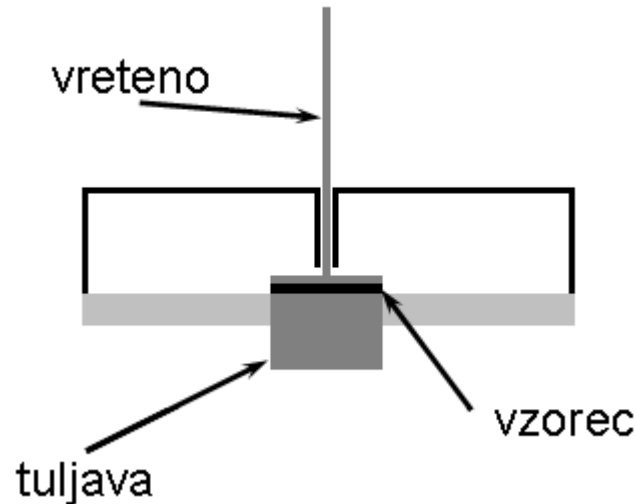
3.3.6 Termogravimetrične metode

S termogravimetričnimi meritvami sem določal sestavo magnetne tekočine. V čist stehtan korundni lonček sem dal 1 mL vzorca magnetne tekočine in stehtal lonček in vzorec. Nato sem v sušilniku vzorec sušil do suhega in ponovno stehtal. Suh vzorec sem dal v peč. Peč se segrel na $T = 1000^{\circ}\text{C}$ in pustil pri tej temperaturi 1 uro. Nato sem lonček z vzorcem ohladil in ponovno stehtal. Iz razlik mas pred in po žganjem na 1000°C sem določil vsebnost citronske kisline, maso delcev pa iz razlik mas praznega lončka in mas lončka in vzorca po žganju.

Za določevanje OH skupin in APS na površini delcev MD in delcev MD-Si so bile narejene termogravimetrične analize z aparaturo Netzsch 449C Jupiter. Termični razpad je potekal v zračni atmosferi v temperaturnem območju med $T = 20 - 700^{\circ}\text{C}$. Hitrost segrevanja je bila 5K/min.

3.3.7 Reološke meritve

Reološke meritve sem opravljal z Anton Paar Physica 301 reometrom opremljenim z magneto reološko celico MRD 180/1T. Za merilni sistem sem uporabljal vreteno narejeno iz diamagnetnega materiala titana. Razdalja med ploščo in vretenom je bila pri vseh meritvah 0,1 mm. Vodna magnetna tekočina je vsebovala 1,8 ut.% delcev MD-CA. Na sliki 22 je shematsko prikazan merilni sistem za merjenje magnetoviskoznega učinka.



Slika 22: Shematski prikaz sistema za merjenje magnetoviskoznega učinka.

3.3.7.1 Rotacijski test

Z rotacijskim testom sem zasledoval magnetoviskozni učinek, ki se kaže kot sprememba viskoznosti magnetne tekočine v odvisnosti od magnetnega polja. Pri rotacijskem testu lahko spreminjamo hitrost vrtenja vretena (strižna hitrost). Strižna hitrost vretena sem spreminjal med $\dot{\gamma} = 0,1 - 100 \text{ s}^{-1}$. S strižno hitrostjo se spreminja tudi čas meritve. Čas meritve se je spreminjal od $t = 20 \text{ s}$ pri $\dot{\gamma} = 0,1 \text{ s}^{-1}$ do $t = 1 \text{ s}$ pri $\dot{\gamma} = 100 \text{ s}^{-1}$. Strižna hitrost in čas sta se spreminjala logaritmsko.

3.3.7.2 Oscilacijski test

Z oscilacijskim testom sem spremljal spremembe v značaju magnetne tekočine. Spremembe v reološkem značaju magnetnih tekočin v odvisnosti od jakosti magnetnega polja sem zasledoval s amplitudnim pregledom (amplitude sweep). Za razliko od rotacijskega test, pri katerem se vreteno vrti, pri oscilacijskem testu vreteno oscilira. Spreminjamo lahko hitrost oscilacije (frekvenca) in odmik vretena (amplituda). Pri amplitudnem pregledu je frekvenca vzbujanja konstantna (ω), spreminja pa se amplituda vzbujanja oz. deformacija (γ). Frekvenca vzbujanja je bila $\omega = 100 \text{ s}^{-1}$, amplituda vzbujanja $\gamma = 0,1 - 10\%$ in čas posamezne meritve $t = 20 - 0,2 \text{ s}$. Deformacija in čas sta se spreminjala logaritmsko. Pri tem sem meril modul shranjene energije (G') in modul izgubljene energije (G''). Na podlagi izmerjenih modulov sem izračunal kompleksno viskoznost (η^*).

$$|\eta^*| = \frac{|G^*|}{\omega} \quad (48)$$

$|G^*|$ kompleksni strižni modul

Pri čemer je kompleksni strižni modul enak korenu vsote kvadratov G' in G'' .

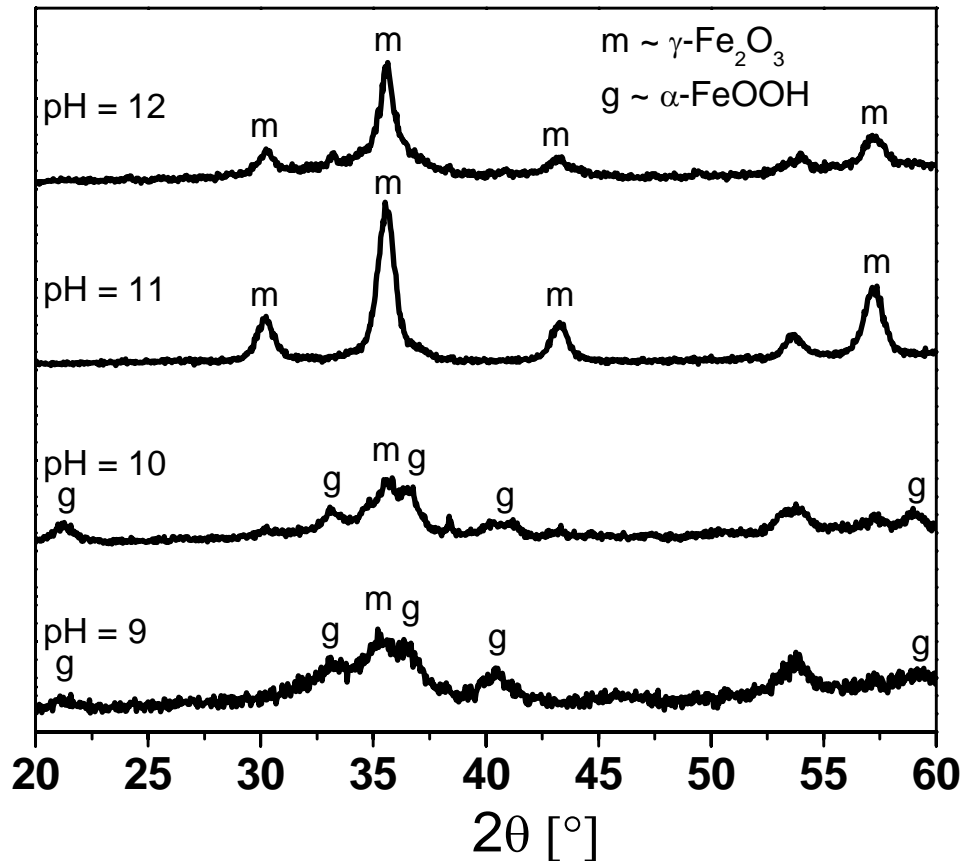
$$|G^*| = \sqrt{G'^2 + G''^2} \quad (49)$$

4 Rezultati in razprava

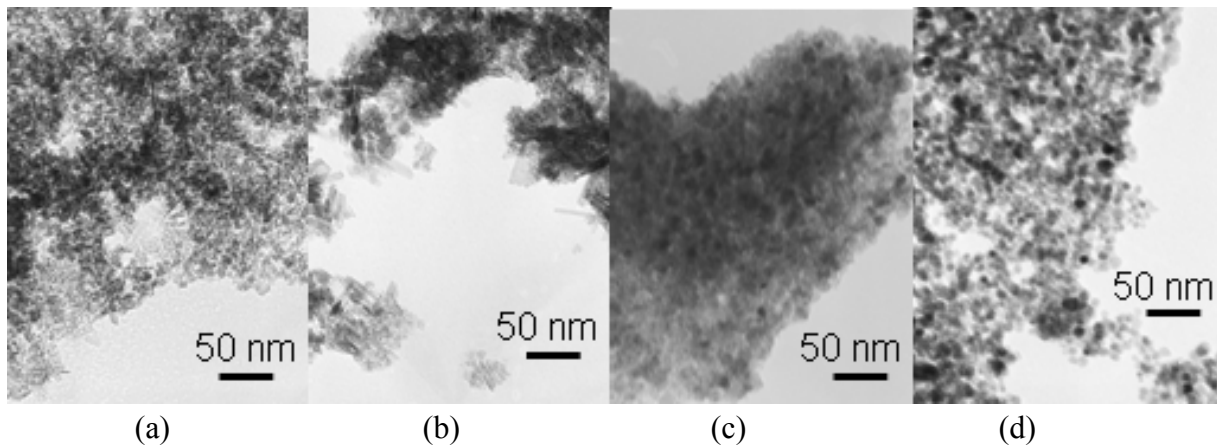
4.1 Sinteza maghemitnih superparamagnetnih nanodelcev

Magnetni nanodelci železovega oksida so bili pripravljani s soobarjanjem železovih (II) in železovih (III) ionov v dveh stopnjah iz vodnih raztopin s koncentrirano vodno raztopino amoniaka. Velik vpliv na sestavo produkta ima pH vrednost obarjanja. Odvisno od pH vrednosti se železovi ioni oborijo kot oksidi ali oksi hidroksidi. Zato sem najprej določil pH vrednost pri kateri se železovi ioni oborijo kot magnetni železov oksid. Pri prenizki pH vrednosti obarjanja dobimo namesto spinelnega železovega oksida železov oksi hidroksid (goetit, α -FeOOH) [13].

Slika 25 prikazuje XRD delcev sooborjeni pri različnih končnih vrednostih pH od pH = 9 do pH = 12. Pri XRD vzorcev oborjenih pri pH = 9 in pH = 10 vidimo poleg uklonov spinelne faze tudi uklone goetita. Prisotnost goetita je razvidna tudi iz TEM posnetkov, slika 26. Goetit se od maghemita loči po obliki delcev. Delci železovega oksida so okrogli, medtem ko imajo delci goetita anizotropno, večinoma igličasto obliko. Pri XRD vzorcev oborjenih pri pH = 11 in pH = 12 pa vidimo samo uklone spinelne faze. Obstajata dva železova oksida s spinelno strukturo, to sta magnetit (Fe_3O_4) in maghemit (γ - Fe_2O_3). Ker imata zelo podobno kristalno strukturo, je na podlagi rentgenske praškovne difrakcij (XRD) težko določiti katera oblika železovega oksida je prisotna v vzorcu. Vsebnosti železovih (II) ionov nam pove ali so delci magnetnega železovega oksida magnetit ali maghemit. V magnetitu je 1/3 železovih ionov dvovalentnih ostali pa so trivalentni, medtem ko so v maghemitu vsi železovi ioni trivalentni. Kemijska analiza je pokazala, da je v vzorcu od celokupnega železa v dvovalentnem stanju manj kot 3% železovih ionov, kar pomeni, da je produkt soobarjanja maghemit in ne magnetit.



Slika 23: XRD delcev pri različnem pH obarjanja.

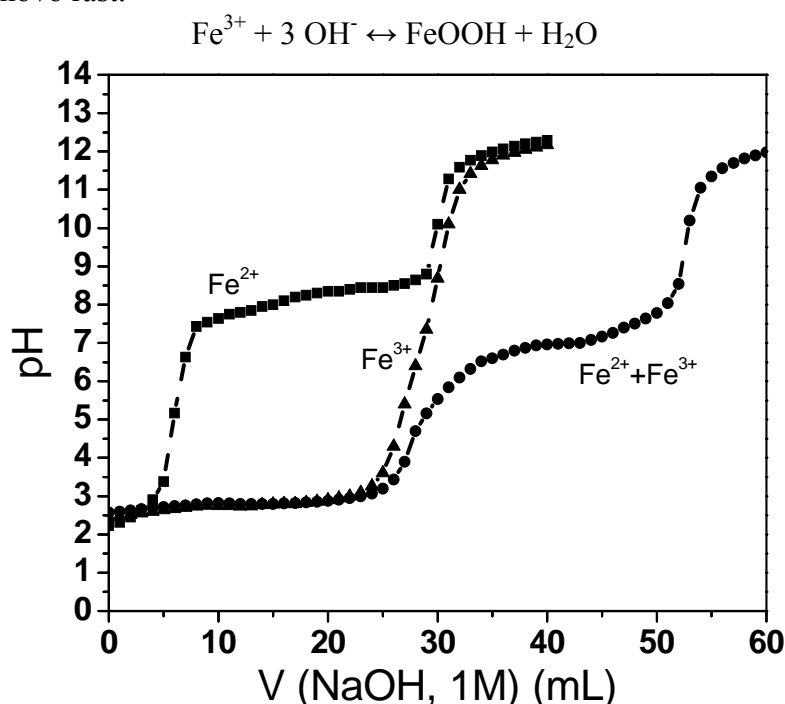


Slika 24: TEM posnetek delcev oborjenih pri različnih pH vrednostih pH = 9, pH = 10, pH = 11 in pH = 12.

Velikost nanodelcev maghemita je pomembna za pripravo stabilnih magnetnih tekočin in njihovo uporabo. Maghemitni delci morajo biti čim večji, da ohranijo visoko magnetizacijo, in hkrati ostati superparamagnetni. Z manjšanjem velikosti se magnetnim delcem magnetizacija zmanjšuje, kar zmanjšuje njihovo uporabnost. Kritična velikost pod katero so maghemitni nanodelci superparamagnetni je okoli 15 nm. Poleg velikosti delcev je pomembna tudi porazdelitev velikosti. Porazdelitev velikosti delcev ima, kot bom razložil v poglavju o reologiji magnetnih tekočin, ključno vlogo na magnetoviskozni pojav magnetnih tekočin. Običajno je velikost nanodelcev mogoče spreminjati s časom staranja suspenzije. Vendar ima v primeru maghemita, čas staranja suspenzije maghemitnih nanodelcev relativno majhen vpliv na njihovo velikost. Jolivet v svoji knjigi

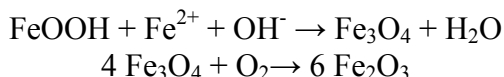
o sintezi delcev navaja 48 ur kot čas staranja potreben za povečanje velikosti delcev iz $d = 7,7$ nm na $d = 10,2$ nm [18].

Velikost delcev maghemita je mogoče kontrolirati v fazi obarjanja Fe (III) ionov. Slika 25 prikazuje spremembo pH vrednosti raztopin železovega (II) sulfata, železovega (III) sulfata in mešanice železovega (II) in (III) sulfata v odvisnosti od dodane količine hidroksida. Iz obarjalnih krivulj je razvidno pri kateri pH vrednosti se posamezni ioni obarjajo. Divalentni železovi ioni se začnejo obarjati pri $\text{pH} = 7$, medtem ko se trivalentni železovi ioni začnejo obarjati že okoli $\text{pH} = 3$, slika 25. Za razliko od ostalih trivalentnih kationov, ki se obarjajo kot hidroksidi ($\text{M}(\text{OH})_3$), se železov (III) ion obori kot oksi hidroksid [18]. Pri $\text{pH} = 3$ so tako Fe (III) ioni v ravnatežju z $\alpha\text{-FeOOH}$. S povečevanjem zadrževalnega časa pri $\text{pH} = 3$ koncentracija Fe (III) ionov pade pod vrednost potrebno za tvorbo novih jeder, vendar je še vedno višja od ravnatežne koncentracije. V tej fazi se Fe (III) ioni začnejo obarjati na obstoječih delcih $\alpha\text{-FeOOH}$, kar povzroči njihovo rast.



Slika 25: Sprememba pH vrednosti raztopin železovega (II) sulfata, železovega (III) sulfata in mešanice sulfatov.

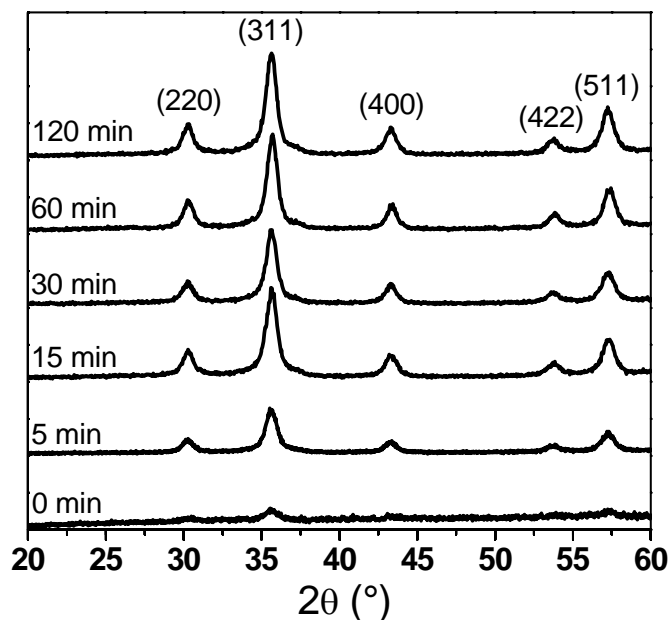
V drugi stopnji sinteze maghemitnih nanodelcev se ob naglem povišanju pH vrednosti oborijo tudi Fe(II) ioni, ki skupaj z $\alpha\text{-FeOOH}$ delci tvorijo železov oksid. V kolikor ne bi bilo prisotnih Fe (II) ionov, bi se $\alpha\text{-FeOOH}$ pretvoril v hematit [14]. Najprej se obori magnetit, ki se ob oksidaciji Fe(II) ionov pretvori v maghemit [14].



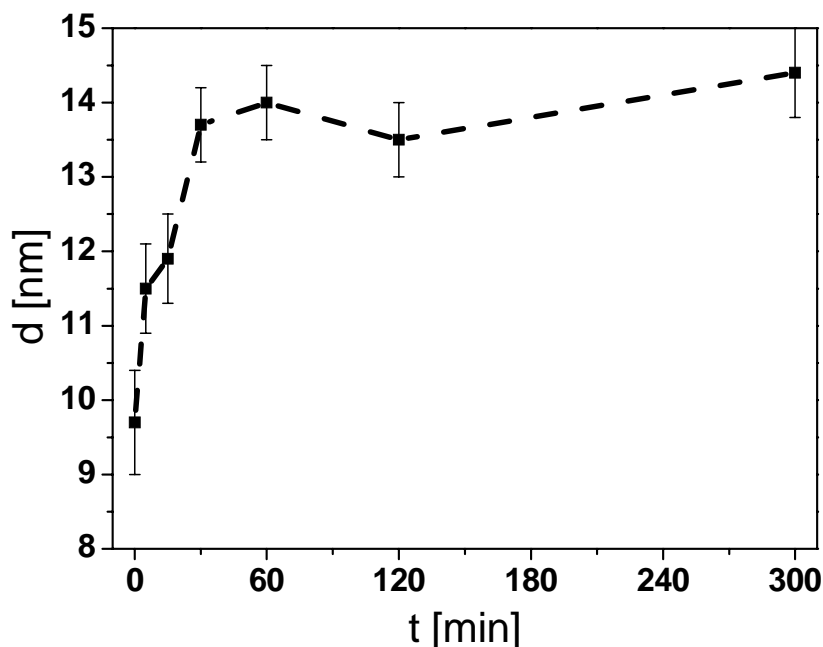
Slika 26 prikazuje rentgenske praškovne difraktograme delcev sintetiziranih pri $\text{pH} = 11,6$, katerim sem spreminjal zadrževalni čas pri $\text{pH} = 3$. Ukloni so široki, kar je posledica majhnosti kristalitov, in jih lahko pripišemo maghemitu. Iz uklonov rentgenskih praškovnih difraktogramov je mogoče z uporabo Sheerer-jeve formule izračunati velikost delcev. Slika 27 prikazuje spreminjanje velikosti delcev maghemita, ki so bile izračunane iz uklonov rentgenskih praškovnih difraktogramov z uporabo programa

Diffra^{plus}TopasTM s časom staranja suspenzije pri pH = 3. Velikost delcev se je povečala od $d = 9,7$ nm pri zadrževalnem času 0 minut, do $d = 14,5$ nm pri zadrževalnih časih 300 minut. Velikost delcev α -FeOOH, ki so se oborili pri pH = 3, pomembno vpliva na končno velikost maghemitnih nanodelcev.

S staranjem suspenzije pri pH = 3 sem lahko ob krajšem času staranja v večji meri kontroliral velikost delcev maghemita, kot pri pH vrednostih, kjer so maghemitni delci že oborjeni [18].



Slika 26: XRD nanodelcev staranih pri različno dolgih zadrževalnih časih pri pH = 3.

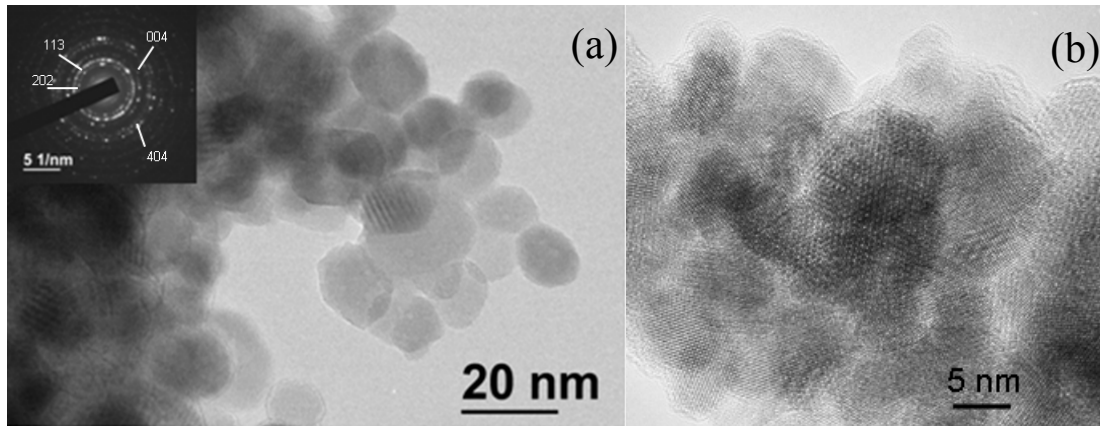


Slika 27: Izračunana velikost nanodelcev.

Ker se velikost delcem s časom staranja pri pH = 3 daljšim od 30 minut bistveno več ne spreminja, sem v nadaljevanju uporabljal delce starane 30 minut pri pH = 3 in oborjene pri pH = 11,6. Delce sem označil s kratico MD.

Slika 28 (a) prikazuje posnetek delcev MD s presevnim elektronskim mikroskopom (TEM) in elektronsko difrakcijo. Velikost delcev izmerjena iz TEM posnetkov je $13,7 \pm$

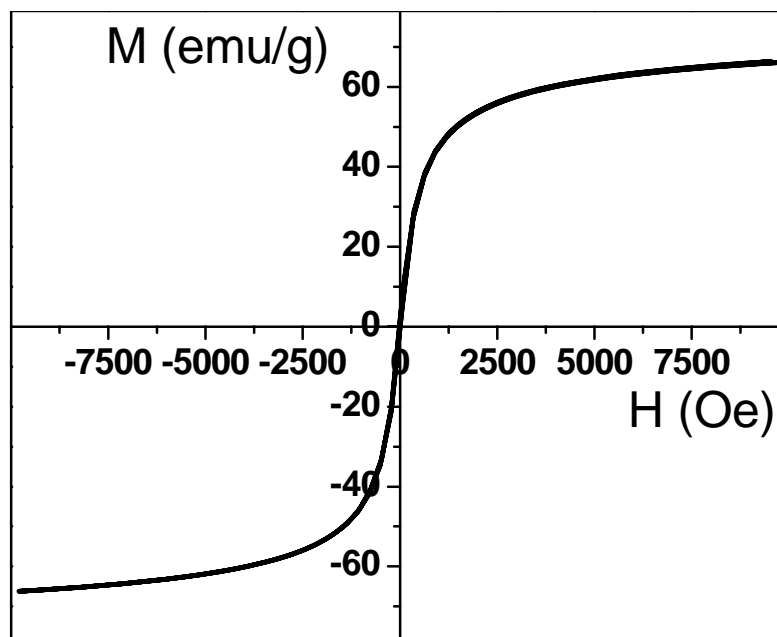
2,9 nm. Slednja je v dobrem ujemanju z velikostjo delcev določene z XRD. Slika 28 (b) prikazuje posnetek delcev MD s TEM pri pogojih visoke ločljivosti (HREM). Na sliki vidimo periodične proge, ki tvorijo mrežne slike posameznih nanodelcev. Periodične proge se končajo na sami površini delcev MD. Odsotnost amorfne plasti na površini delcev MD nakazuje na dobro kristaliničnost delcev.



Slika 28: TEM(a) in HREM(b) posnetek sintetiziranih delcev.

Slika 29 prikazuje krivuljo magnetizacije delcev MD. Delci MD ne izkazujejo niti remanentne magnetizacije niti koercitivnosti, kar nakazuje na superparamagnetnost. Nasičena magnetizacija delcev MD je relativno zelo visoka 68 emu/g. Ob upoštevanju volumske nasičene magnetizacija maghemita (74 emu/g), je ocenjena debelina magnetno mrtvega sloja $t = 0,2$ nm izračunana po enačbi 9. Debelina magnetno mrtvega sloja spinelov se običajno giblje okoli $t = 0,5$ nm. Tanka plast magnetno mrtvega sloja potrjuje dobro kristaliničnost delcev MD, ki se je nakazovala že iz HREM.

Dobra kontrola velikosti delcev MD s kratkimi časi staranja potrebnih za povečanje velikosti, dobra kristaliničnost delcev in enostavnost metode govorijo v prid opisani sintezni metodi.



Slika 29: Magnetizacija sintetiziranih delcev.

4.2 Priprava stabilne vodne suspenzije s citronsko kislino

Aglomerirani nanodelci izgubijo lastnosti, ki so povezane z njihovo velikostjo. Kadar govorimo o stabilnih suspenzijah magnetnih nanodelcev, govorimo o superparamagnetizmu. Superparamagnetizem se pojavi samo pri dovolj majhnih magnetnih delcih, ko termična energija prevlada nad energijo magnetne anizotropije [2]. Poleg tega je njihova uporaba pogojena z njihovo velikostjo oz. z veliko specifično površino. To še posebej velja za uporabo nanodelcev v medicinske *in vivo* namene, pri katerih se nanodelci prenesejo na želeno mesta po krvnem sistemu. Velika specifična površina nanodelcev ($\sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$) omogoča vezavo velike količine aktivnih spojin. Slednje je še posebej pomembno, kadar želimo nanodelce uporabiti za ciljnani vnos zdravilne učinkovine (targeted drug delivery).

Teoretično je velikost nanodelcev MD manjša od kritične velikosti pod katero imajo delci superparamagnetne lastnosti, vendar zaradi aglomeracije teh lastnosti ne moremo izkoriščati. Aglomeracijo povzročijo van der Waals-ove privlačne sile. Da bi preprečili aglomeracijo nanodelcev MD in s tem ohranili njihove superparamagnetne lastnosti, moramo med njimi ustvariti dovolj velike odbojne sile. Vpliv aglomeracije na magnetne lastnosti nanodelcev bom podrobneje razložil v poglavju o reologiji magnetnih tekočin. Poleg ohranitve superparamagnetnih lastnosti, nam preprečitev aglomeracije in dispergiranje nanodelcev MD omogoča kontrolirano izvajanje kemijskih reakcij na njihovih površinah, na primer prevlečenje posameznih delcev s siliko.

Preprečitev aglomeracije nanodelcev MD in njihovo dispergiranje sem dosegel z adsorbiranjem citronske kisline na njihovo površino. Citronska kislina adsorbirana na površino nanodelcev MD poveča površinski naboj, ki ustvari odbojne sile večje od van der Waals-ovih privlačnih sil.

Adsorpcija citronske kisline na nanodelce MD je potekala v vodi. Nanodelce MD sem predhodno trikrat spral z amoniakalno raztopino s $\text{pH} > 10$, da sem odstranil sulfatne ione. Sprane nanodelce MD sem dispergiral v vodi in jim dodal raztopino citronske kisline. Nato sem uravnaval pH vrednost in jih intenzivno mešal pri konstantni temperaturi 90 minut. Po pretečenem času sem mešanico ohladil in uravnaval pH vrednost. Suspenzijo sem centrifugiral, da sem odstranil aglomerate in s tem dobil stabilno suspenzijo. Iz deleža dispergiranih nanodelcev, ki sem ga določil z gravimetrično analizo, sem določeval vpliv posameznih parametrov na pripravo stabilne suspenzije nanodelcev.

S spiranjem delcev z amoniakalno raztopino, ki je imela $\text{pH} > 10$, sem preprečil ireverzibilno aglomeracijo nanodelcev. Kot je razvidno iz slike 30 je ζ -potencial nanodelcev MD pri pH vrednostih višjih od $\text{pH} = 10$ relativno visok. Visok ζ -potencial preprečuje močno ireverzibilno aglomeracijo delcev. Vendar slednji ni dovolj visok, da bi prevladal nad van der Waals-ovimi silami, zato se delci MD aglomerirajo in posedajo.

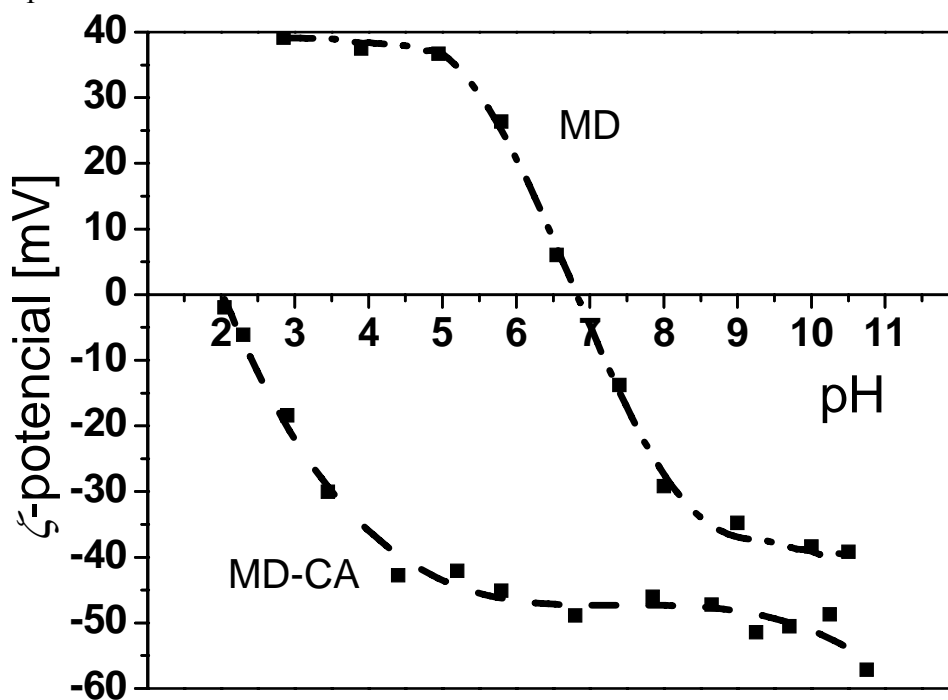
Slika 30 prikazuje krivulji ζ -potenciala sintetiziranih nanodelcev (MD) in nanodelcev z adsorbirano citronsko kislino (MD-CA). Pri pH vrednostih nižjih od $\text{pH} = 5$ imajo nanodelci MD konstanten pozitiven ζ -potencial $\sim 40 \text{ mV}$. Nato začne ζ -potencial naglo padati in pri $\text{pH} = 7$ pade na nično vrednost. Pri $\text{pH} = 7$ imajo nanodelci MD izoelektrično točko. Pri pH vrednostih nad $\text{pH} = 7$ imajo nanodelci MD negativen ζ -potencial. Nad pH vrednostjo $\text{pH} = 9$ imajo nanodelci konstanten negativni ζ -potencial $\sim -35 \text{ mV}$.

Nanodelci MD z adsorbirano citronsko kislino (MD-CA) imajo izoelektrično točko pri $\text{pH} = 2$. Nad $\text{pH} = 2$ je ζ -potencial negativen. Med pH vrednostjo $\text{pH} = 6 - 9$ imajo nanodelci MD-CA konstanten ζ -potencial $\sim -45 \text{ mV}$, ki se nad $\text{pH} = 9$ zviša in pri $\text{pH} = 11$ doseže $\sim -55 \text{ mV}$.

Izoelektrična točka nanodelcev MD je pri $\text{pH} = 7$, nanodelcev MD-CA pa pri $\text{pH} = 2$. Do premika izoelektrične točke je prišlo zaradi spremembe na površini nanodelcev. Glede

pa pH vrednost se OH skupine na površini delcev MD protonirajo oz. deprotonirajo, kar spreminja površinski naboj. V kislem pH območju so površinske OH skupine protonirane (MOH_2^+) in površina ima pozitiven naboj. Nasprotno so OH skupine v bazičnem pH območju deprotonirane (MO^-) in površina delcev ima negativen naboj. Pri nevtralni pH vrednosti sta deleža protoniranih in deprotoniranih OH skupin enaka in površina nanodelcev MD ne izkazuje elektrostatičnega naboja [22].

Vezava citronske kisline na površino nanodelcev MD povzroči premik izoelektrične točke zaradi disociacije karboksilnih skupin. Citronska kislina ima poleg treh karboksilnih skupin tudi eno OH skupino, vendar je njena pK_a vrednost v primerjavi s pK_a vrednostmi karboksilnih skupin previsoka, da bi vplivala na površinski naboj. Karboksilne skupine v vodi spontano disociirajo. Pri tem nastanejo negativno nabite COO^- skupine. Površina nanodelcev ima zato po adsorpciji citronske kisline negativen naboj nad pH vrednostjo okoli 2. Pri kateri pH vrednosti pride do disociacije karboksilnih skupin je odvisna od njihove pK_a vrednosti. Vpliv pH na disociacijo karboksilnih skupin citronske kisline in njihov vpliv na stabilnost suspenzije bom razložil v naslednjih poglavjih. Glede na vrednosti ζ -potenciala, je pričakovati, da bo suspenzija delcev MD-CA stabilna že pri nevtralni pH vrednosti.



Slika 30: Krivulji ζ -potencialov delcev MD in delcev MD-CA.

Za uspešno pripravo stabilne suspenzije superparamagnetnih nanodelcev maghemita je potrebno na njihovo površino vezati dovolj veliko količino citronske kisline. Pri tem ni dovolj samo vezava citronske kisline na površino nanodelcev, temveč tudi disociiranost kisline. Ker je kvantitativna analiza vezane citronske kisline težka, sem kot kriterij uspešnosti postopka priprave stabilne suspenzije uporabil delež dispergiranih nanodelcev v stabilni suspenziji po centrifugiranju, ki sem ga določil z gravimetrično analizo.

Postopek priprave stabilne suspenzije se sestoji iz dveh delov. V prvem delu se na površino nanodelcev MD adsorbira citronska kislina, v drugem delu pa se nanodelce MD s adsorbirano citrsko kislino dispergira v vodi.

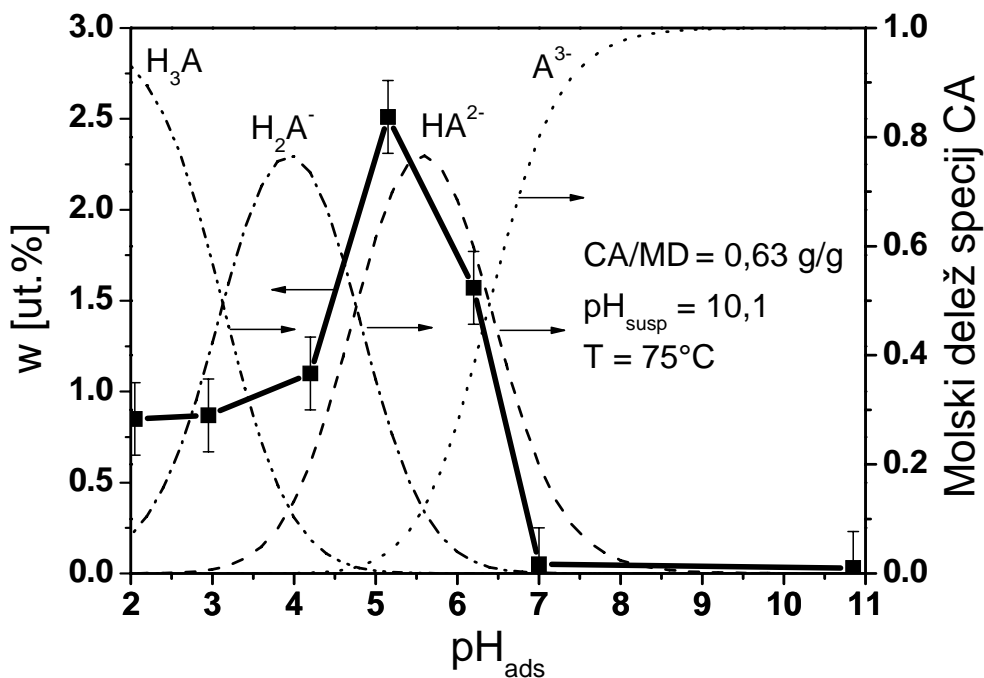
4.2.1 Adsorpcija citronske kisline

Količina dispergirane faze je odvisna od količine primerno vezane citronske kisline na površini nanodelcev. Uspešnost vezave citronske kisline na nanodelce je odvisna od pogojev (pH vrednost med adsorpcijo, temperatura, količine citronske kisline) pri katerih se citronska kislina veže na površino nanodelcev. Pri raziskavi sem spreminjal enega od parametrov, ostale pa sem držal pri njihovih optimalnih vrednostih. Iz predhodnih poizkusov sem ugotovil, da je delež dispergiranih nanodelcev v stabilni suspenziji najvišji, ko je adsorpcija narejena pri pH vrednosti adsorpcije $pH_{ads} = 5,2$, temperaturi $T = 75^{\circ}C$ in razmerju citronska kislina : nanodelci MD izraženem kot masa citronske kisline na maso nanodelcev $CA/MD = 0,63$ g/g. Kot bom pojasnil v nadaljevanju je pomembna tudi pH vrednost suspenzije pri kateri nanodelce MD-CA dispergiramo. Izkazalo se je, da je optimalna pH vrednost stabilne suspenzije nanodelcev MD-CA v vodi $pH_{susp} = 10,1$.

4.2.1.1 Vpliv pH vrednosti na adsorpcijo

Najpomembnejši parameter, ki vpliva na ustrezno vezavo citronske kisline in s tem na stabilnost suspenzije, je pH vrednost, pri kateri poteče adsorpcija citronske kisline na površino nanodelcev. Površinski naboj nanodelcev MD je močno odvisen od pH vrednosti, slika 30. Pozitiven površinski naboj nanodelcev MD pospešuje vezavo karboksilnih skupin, ki imajo v disociirani obliki negativen naboj. Zato je pričakovati, da bo adsorpcija citronske kisline na površino nanodelcev MD bolj uspešna v kislem območju pH vrednosti, kjer imajo nanodelci MD pozitiven naboj. Poleg adsorpcije citronske kisline, je za uspešno pripravo stabilne suspenzije pomembno, da ima citronska kislina po adsorpciji na nanodelce vsaj eno prosto karboksilno skupino. Prosta karboksilna skupina zagotavlja visok površinski naboj. Da bi določil vpliv pH vrednosti na adsorpcijo citronske kisline na površino nanodelcev, sem spreminjal pH vrednost med adsorpcijo citronske kisline med $pH_{ads} = 2 - 11$. ter spremljal kako vpliva sprememba pH vrednosti med adsorpcijo na delež dispergiranih nanodelcev.

Slika 31 prikazuje utežni delež dispergiranih nanodelcev v odvisnosti od pH vrednosti med adsorpcijo citronske kisline na površino delcev, nanesen na porazdelitveni graf disociacije citronske kisline. Utežni delež dispergiranih nanodelcev s pH vrednostjo adsorpcije narašča in doseže najvišjo vrednost pri $pH = 5,2$. Nato se utežni delež dispergiranih delcev zmanjšuje in pri pH vrednostih višjih od $pH = 7$ pade na nič.



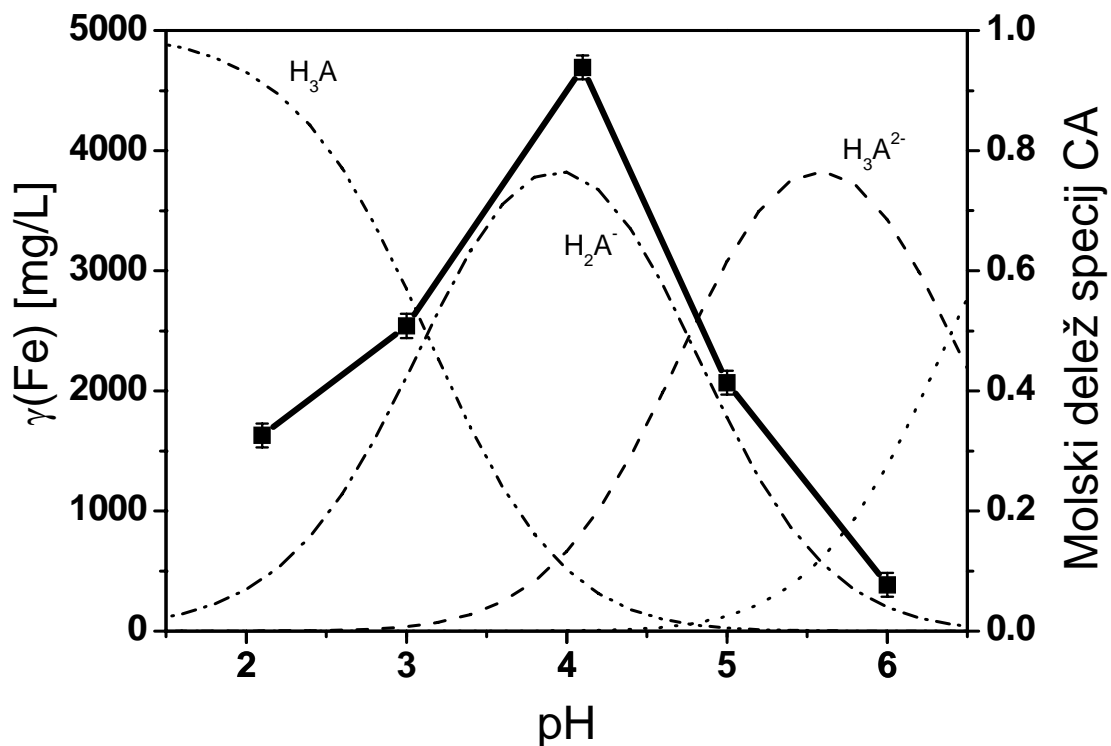
Slika 31: Utežni delež dispergiranih delcev v odvisnosti od pH med adsorpcijo citronske kisline.

Glede na pH raztopine se citronska kislina nahaja v različnih disociacijskih oblikah, ki so povezane s pK_a vrednostmi karboksilnih skupin. Kot je razvidno iz slike 31 je pri pH vrednostih nižjih od $pH = 1$ citronska kislina v nedisociirani obliki, pri pH vrednostih med $pH = 3 - 5$ ima večina citronske kisline disociirano eno karboksilno skupino, pri pH vrednostih med $pH = 5 - 6,5$ ima citronska kislina v večini dve disociirani karboksilni skupini in pri pH vrednostih višjih od $pH = 9$ je citronska kislina v popolnoma disociirani obliki.

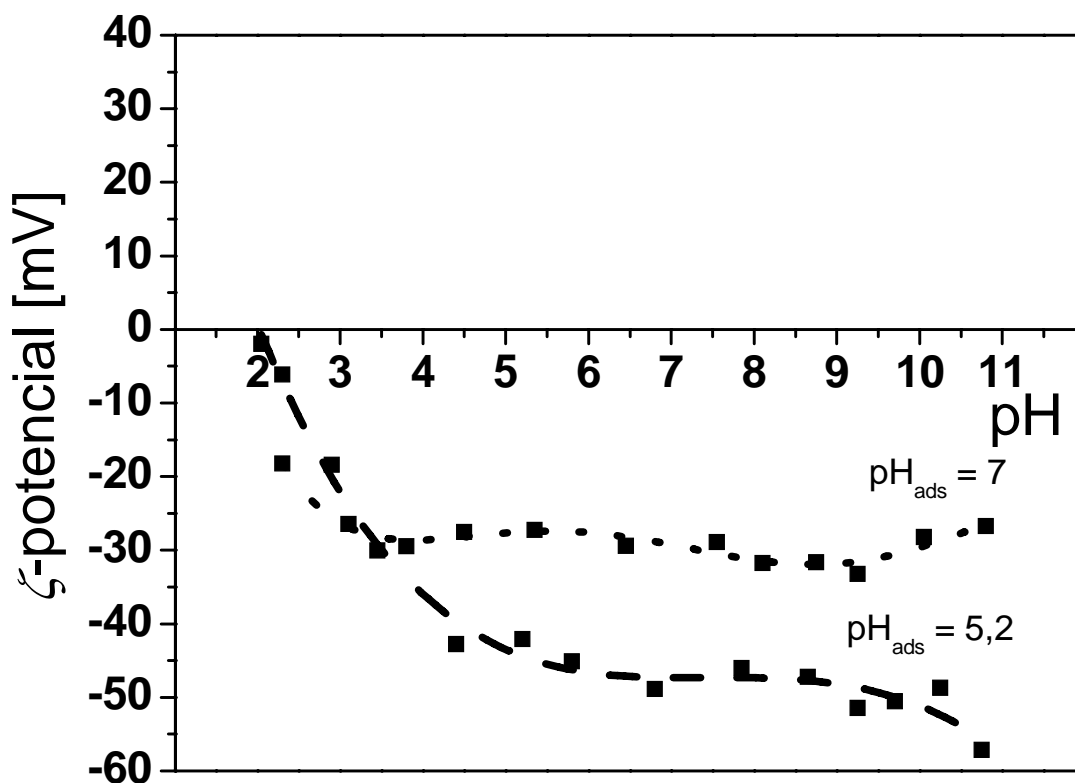
V kolikor želimo imeti vsaj eno prosto karboksilno skupino, mora adsorpcija citronske kisline potekati v kislem pH območju. Citronska kislina ima v kislem pH območju vsaj eno nedisociirano karboksilno kislino. Poleg tega ima površina nanodelcev MD v kislem pH območju pozitiven naboj, slika 30, kar pospešuje vezavo negativno nabitih disociiranih karboksilnih skupin. Težava je v raztapljanju nanodelcev MD v kislem pH območju, zato se delež dispergiranih delcev pri pH vrednostih adsorpcije nižjih od $pH = 5,2$ zmanjša. Raztapljanje delcev MD je nezaželen pojav, saj se s tem zmanjša število maghemitnih delcev in poveča ionska jakost. Povečanje ionske jakosti zmanjša elektrostatske interakcije in disperzija delcev postane manj stabilna. Da bi ocenil stopnjo raztapljanja nanodelcev MD v raztopini citronske kisline, sem napravil vzporeden test. Pri tem sem v pet čaš zatehtal enako količino maghemitnih delcev, jim dodal enako količino citronske kisline in s koncentrirano vodno raztopino amoniaka uravnal pH vrednost med $pH = 2 - 6$. Slika 32 prikazuje koncentracijo raztopljenega železa v odvisnosti od pH vrednosti. Kot je razvidno iz slike 32 se pri pH vrednostih nižjih od $pH = 6$ koncentracija železa v raztopini citronske kisline poveča in doseže največjo koncentracijo pri $pH = 4$. Pri nižjih pH vrednostih koncentracija železa ponovno pade. Koncentracija železa v raztopini se spreminja z deležem citronske kisline, ki ima eno disociirano karboksilno skupino. Pri $pH = 4$ je delež citronske kisline z eno disociirano karboksilno skupino najvišji in pri tej pH vrednosti je tudi delež raztopljenega železa največja. Iz tega sklepam, da je citronska kislina z eno disociirano karboksilno kislino dovolj kislina, da raztaplja maghemitne delce. Pri $pH = 5,2$ je delež citronske kisline z eno disociirano karboksilno skupino nižji, zato je koncentracija raztopljenega železa nižja. Pri pH vrednostih nad $pH = 6$ je delež citronske kisline z eno disociirano karboksilno skupino

zanemarljiv in koncentracija železa v raztopini je zanemarljiva. Vendar se pri pH vrednostih nad $\text{pH} = 6$ poveča delež popolnoma disociirane citronske kisline. Pri $\text{pH}_{\text{ads}} = 7$ je gravimetrična analiza pokazala, da je razmerje med maso vezane citronske kisline in nanodelci $\text{CA}_{\text{vez}}/\text{MD} \sim 0,18 \text{ g/g}$ enako kot pri $\text{pH}_{\text{ads}} = 5,2$. Večina citronske kisline je pri $\text{pH} = 7$ v popolnoma disociirani obliki. Citronska kislina se pri teh pogojih z vsemi tremi karboksilnimi skupinami adsorbira na površino nanodelcev. Ker se citronska kislina na površino nanodelcev MD veže z vsemi tremi karboksilnimi skupinami, je površinski naboj premajhen, da bi preprečil aglomeracijo nanodelcev in s tem omogočil pripravo stabilne suspenzije, slika 33.

Adsorpcija citronske kisline na površino delcev pri $\text{pH} = 5,2$ predstavlja kompromisno rešitev. Pri tej pH vrednosti sta deleža citronske kisline z eno in tremi disociiranimi karboksilnimi skupinami dovolj majhna, da v najmanjši meri vplivata na stabilnost suspenzije.



Slika 32: Topnost maghemita v odvisnosti od pH vrednosti raztopine citronske kisline.

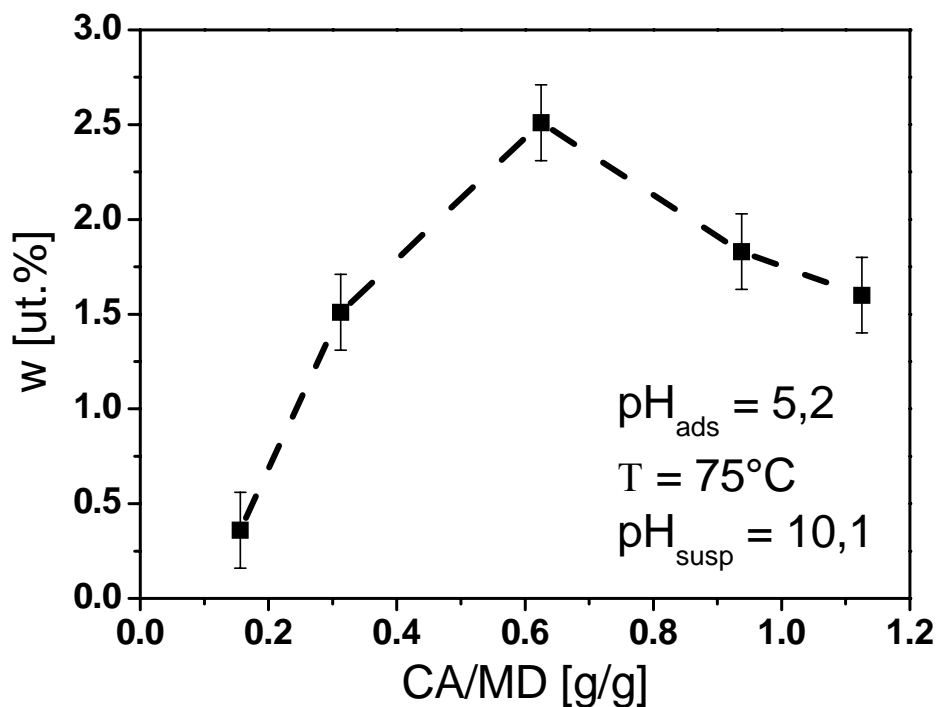


Slika 33: Krivulji ζ -potencialov delcev MD-CA

4.2.1.2 Vpliv dodatka citronske kisline

Poleg ustrezne disociirane oblike citronske kisline adsorbirane na površino nanodelcev MD, je za uspešno pripravo stabilne suspenzije nanodelcev pomembna tudi količina vezane citronske kisline. Citronska kislina se mora vezati na površino delcev v dovolj veliki površinski koncentraciji, da zagotovi dovolj velik površinski naboj. Da bi ugotovil vpliv količine dodane citronske kisline na stabilnost suspenzije, sem spreminjal razmerje med dodano citrsko kislino (CA) in nanodelci MD med $CA/MD = 0,15 - 1,12$ g/g, medtem ko so ostali parametri ostali nespremenjeni.

Slika 34 prikazuje utežni delež dispergiranih delcev v odvisnosti od razmerja CA/MD. Vsebnost nanodelcev v disperziji s koncentracijo citronske kisline raste. Pri razmerju $CA/MD = 0,63$ g/g doseže najvišjo vrednost, nato pa začne vsebnost nanodelcev upadati. Na začetku ni dovolj citronske kisline, da bi v zadostni meri prekrila površino nanodelcev. Nanodelci, ki nimajo dovolj adsorbirane citronske kisline imajo premajhen površinski naboj in se zato ne morejo dispergirati. Pri višjih razmerjih CA/MD koncentracija proste citronske kisline naraste in s tem tudi ionska jakost, kar zmanjša debelino difuznega sloja in s tem energijo elektrostatskih interakcij.

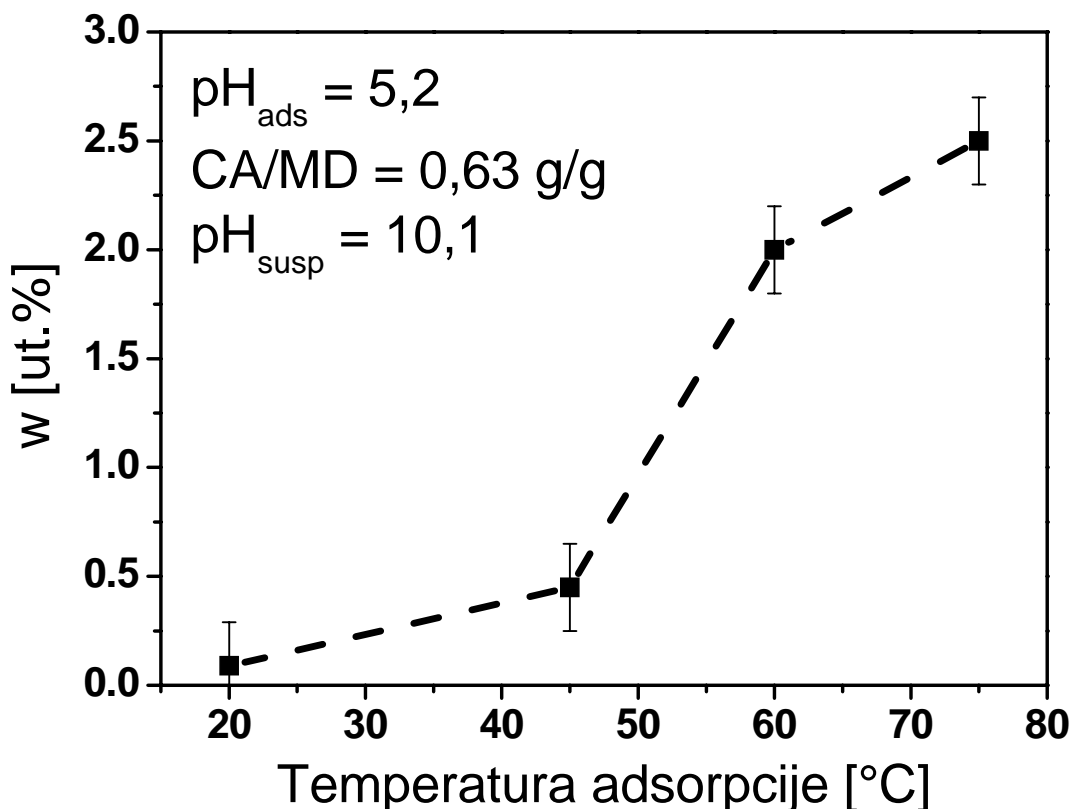


Slika 34: Utežni delež dispergiranih delcev v odvisnosti od masne koncentracije citronske kisline.

4.2.1.3 Vpliv temperature

Disociacija karboksilnih skupin je ključnega pomena za adsorpcijo citronske kisline na površino nanodelcev. Poleg pH vrednosti, ki določa disociacijo karboksilnih skupin, ima na disociacijo karboksilnih skupin velik vpliv tudi temperatura. Vpliv temperature na adsorpcijo citronske kisline na površino nanodelcev in s tem na stabilnost suspenzije sem preučeval v temperaturnem območju med $T = 20 - 75^{\circ}\text{C}$.

Slika 35 prikazuje utežni delež dispergiranih nanodelcev v odvisnosti od temperature adsorpcije citronske kisline na površino delcev. Delež dispergiranih nanodelcev s temperaturo monotono narašča. Temperatura premakne ravnotežje med nedisociiranimi in disociiranimi karboksilnimi skupinami na stran disociiranih karboksilnih skupin, in delež disociiranih karboksilnih skupin naraste. S tem ko imamo prisoten večji delež disociiranih karboksilnih skupin se učinkovitost vezave citronske kisline poveča.



Slika 35: Utežni delež dispergiranih delcev v odvisnosti od temperature med adsorpcijo citronske kisline na delce.

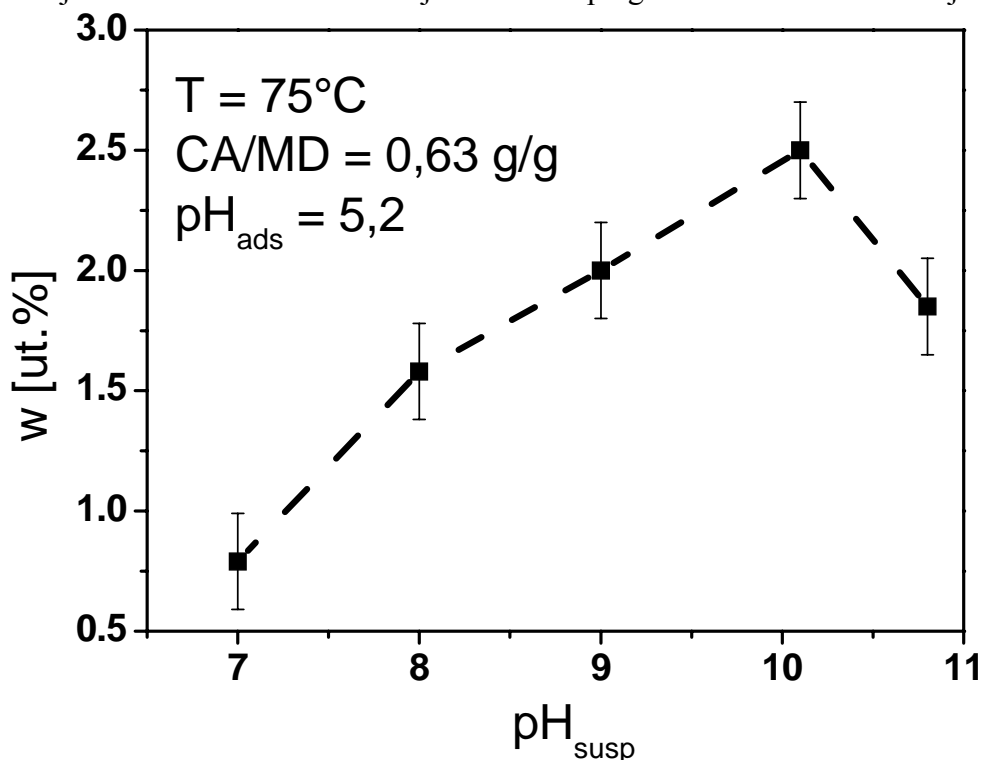
4.2.2 Dispergiranje delcev z adsorbirano citrnsko kislino

Citrnska kislina vezana na površino nanodelcev prepreči aglomeriranje delcev in zagotovi stabilnost suspenzije samo v kolikor so proste karboksilne skupine disociirane. V tem primeru zagotavlja nevezana karboksilna skupina elektrostatični naboj, ki prepreči aglomeracijo delcev. Disociacija prostih karboksilnih skupin je povezana z njihovo pK_a vrednostjo. Pri $\text{pH}_{\text{ads}} = 5,2$ ima ~60 mol% citronske kisline dve disociirani karboksilni skupini, ~35 mol% ima disociirano eno karboksilno skupino in ~5 mol% citronske kisline je v popolnoma disociirani obliki. Iz zgornjega sklepam, da se je večina citronske kisline adsorbirala na površino nanodelcev MD z dvema karboksilnima skupinama. Kot je razvidno iz slike 33, je tretja karboksilna skupina disociirana nad $\text{pH} = 7$. Vpliv končne pH vrednosti na stabilnost suspenzije sem preučeval v pH območju od $\text{pH} = 7$ do $\text{pH} = 11$, pri čemer je bila citrnska kislina adsorbirana na površino nanodelcev pri optimalnih pogojih ($\text{pH}_{\text{ads}} = 5,2$; $T = 75 \text{ °C}$; $\text{CA/MD} = 0,63 \text{ g/g}$)

Slika 36 prikazuje utežni delež dispergiranih nanodelcev v odvisnosti od končne pH vrednosti disperzije. Delež dispergiranih nanodelcev s pH vrednostjo narašča in doseže najvišjo vrednost pri $\text{pH} = 10,1$. Pri višjih pH vrednostih se delež dispergirane faze ponovno zmanjša.

Na osnovi rezultatov sklepam, da se citrnska kislina na površino nanodelcev veže z dvema karboksilnima skupinama. Med adsorpcijo citronske kisline pri $\text{pH} = 5,2$ je tretja karboksilna skupina večinoma nedisociirana. Z višanjem pH vrednosti se povečuje delež disociiranih nevezanih karboksilnih skupin. Tretja karboksilna skupina citronske kisline je popolnoma disociirana pri $\text{pH} > 9$. Nad to pH vrednostjo doseže površinski naboj najvišjo vrednost, elektrostatske interakcije so največje in suspenzija ima najvišji delež

dispergiranih nanodelcev. Ob nadaljnjem višanju pH vrednosti, se povečuje tudi ionska jakost kar zmanjšuje stabilnost suspenzije. Povišana vrednost ionske jakosti zmanjša debelino difuznega sloja in s tem tudi elektrostatske interakcije med nabitimi nanodelci. Zaradi manjših elektrostatskih interakcij se delež dispergiranih nanodelcev zmanjša.



Slika 36: Utežni delež dispergiranih delcev v odvisnosti od končne pH vrednosti suspenzije.

4.3 Prevlačenje s siliko

Površina delcev MD je relativno inertna in običajno ne omogoča vezave molekul s kovalentno vezjo. Zato sem delce prevlekel s tanko homogeno plastjo amorfnega silicijevega dioksida (silike), ki ima na površini veliko število silanolnih OH skupin. Večje število silanolnih OH skupin pomeni večje število vezalnih mest na katere je mogoče vezati silane. Poleg tega je amorfen silicijev oksid (silika) splošno sprejet kot biokompatibilen material. Poleg tega neprekinjena plast silike ščiti magnetne delce v agresivnem okolju. Ker je silika nemagneten material, mora biti plast čim tanjša. Tanjša kot je plast silike, manjši je njen vpliv na magnetne lastnosti. Zato sem delce želel prevleči s čim tanjšo neprekinjeno plastjo silike.

Vendar je prevlečenje posameznih delcev MD s siliko zaradi aglomeriranja delcev oteženo. Zato sem pred prevlečenjem s siliko pripravil stabilno suspenzijo magnetnih delcev s citrsko kislino. Delce dispergirane v vodi s citrsko kislino je mogoče ob pravilni izbiri pogojev individualno prevleči s tanko homogeno plastjo silike. Prevlačenje delcev MD-CA s siliko je potekalo v mešanici etanol-voda. S hidrolizo TEOS-a dobimo silicijevo kislino $\text{Si}(\text{OH})_4$, ki polikondenzira in tvori se silika.

Metodo prevlačenja delcev, z adsorbirano citrsko kislino, s siliko s hidrolizo TEOS-a je opisal v svojem delu že Deng *et al.* [67]. Vendar iz njegovega dela ni razviden mehanizem nastajanja prevleke silike. Prevleka silike lahko nastane na dva načina. V prvem primeru se plast silike tvori s heterogeno nukleacijo silike na površini nanodelcev. V drugem primeru silika nukleira homogeno v raztopini in nato zaradi elektrostatskih interakcij prekrije delce. Kateri od dveh mehanizmov bo prevladoval, je odvisno od

površinskega naboja delcev, hitrosti hidrolize TEOS-a in hitrosti kondenzacije silicijeve kisline. Pri tem je pomembno, da koncentracija silicijeve kisline ne preseže kritične vrednosti pri kateri se začne homogena nukleacija silike. Koncentracija silicijeve kisline pri kateri se silika nukleira homogeno je 200 – 300 ppm.[80].

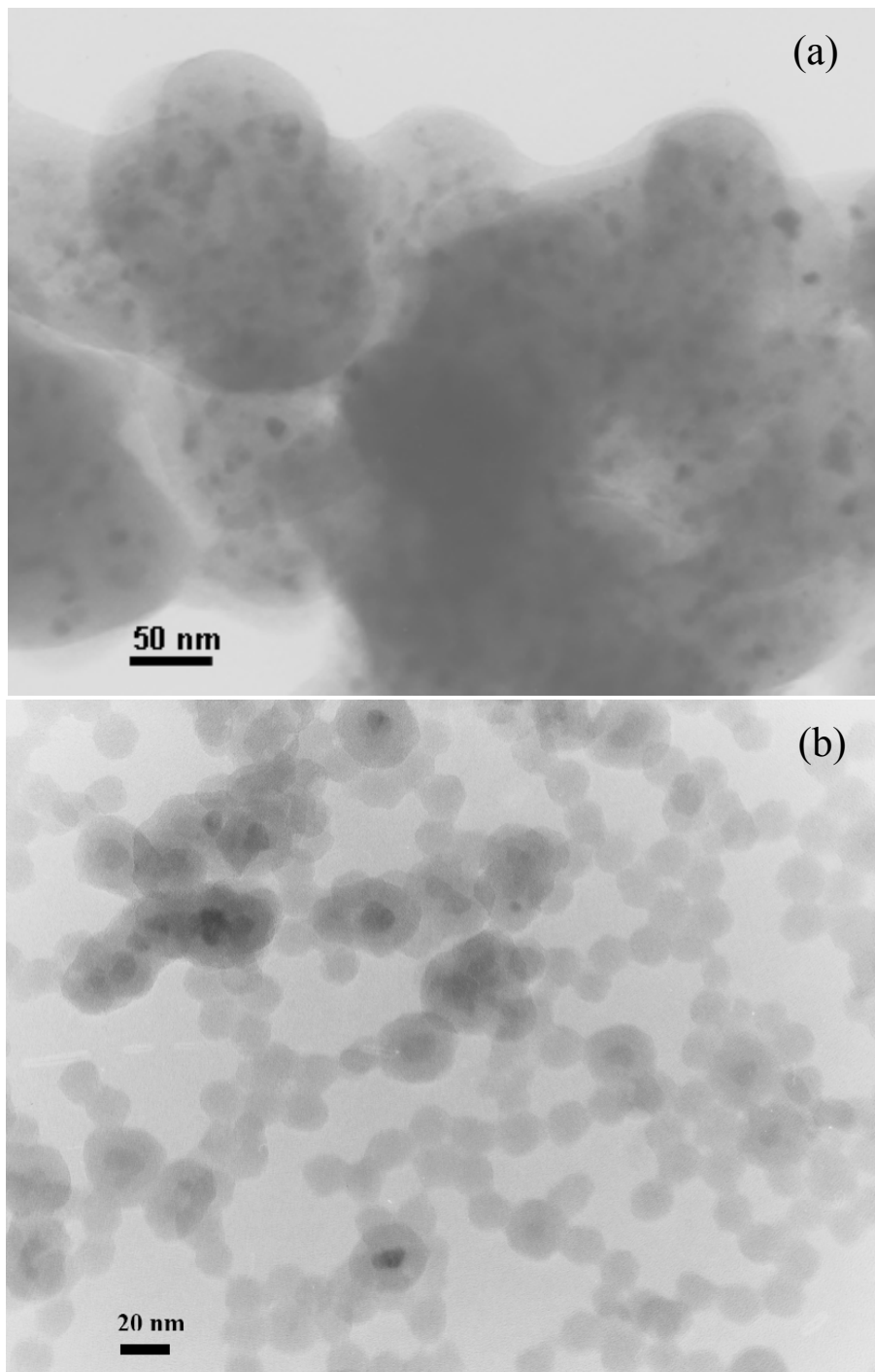
4.3.1 Vpliv pH vrednosti na prevlečenje

Kot je že pokazal Pope [79], ima pH vrednost velik vpliv na hitrost hidrolize TEOS-a in kondenzacije silicijeve kisline. Hitrost hidrolize TEOS-a in kondenzacije silicijeve kisline določata ali se bo silika nukleirala homogeno v suspenziji ali heterogeno na površini delcev, kot sta pokazala v svojih študijah Deng [67] in Maurice [59]. Pri visokih koncentracijah amoniaka, se silika nukleira tako heterogeno na površini delcev kot tudi homogeno v raztopini.

Slika 37 prikazuje TEM posnetek delcev MD-CA prevlečene z nominalno 10 nm debelo plastjo silike pri pH = 7 (a) in pH = 11 (b). Pri vzorcu pripravljenem pri pH = 7 vidimo velike skupke silike, znotraj katerih so razporejeni magnetni delci (na TEM sliki temnejši), ki so med seboj ločeni. Za razliko od vzorca pripravljenega pri pH = 7, so v vzorcu pripravljenem pri pH = 11 vidni posamezni delci z 10 nm debelo plastjo silike. Poleg prevlečenih delcev maghemita je v vzorcu opaziti tudi veliko 10 nm velikih delcev silike.

Pri pH = 7 je hidroliza TEOS-a veliko počasnejša od kondenzacije nastale silicijeve kisline [79]. Koncentracija silicijeve kisline zaradi počasnosti hidrolize TEOS-a ne preseže kritične koncentracije za homogeno nukleacijo silike, zato silika v začetni fazi nukleira heterogeno na površini delcev MD-CA. Pomakanje proste silicijeve kisline povzroči, da pride do povezovanja silanolnih OH skupine na površini delcev. Slednje povzroči aglomeriranje prevlečenih delcev, ki nato tvorijo velike skupke silike, znotraj katerih so razporejeni med seboj ločeni magnetni delci.

Pri pH = 11 je hidroliza TEOS-a hitrejša od kondenzacije silicijeve kisline [79]. Silicijeva kislina nastaja hitreje kot pa se porablja za nukleacijo silike. S tem se povečuje koncentracija silicijeve kisline in ko le-ta preseže kritično koncentracijo se silika nukleira homogeno. Ker je prisotno dovolj proste silicijeve kisline, se nukleirana silika med seboj povezuje v veliko manjši meri.



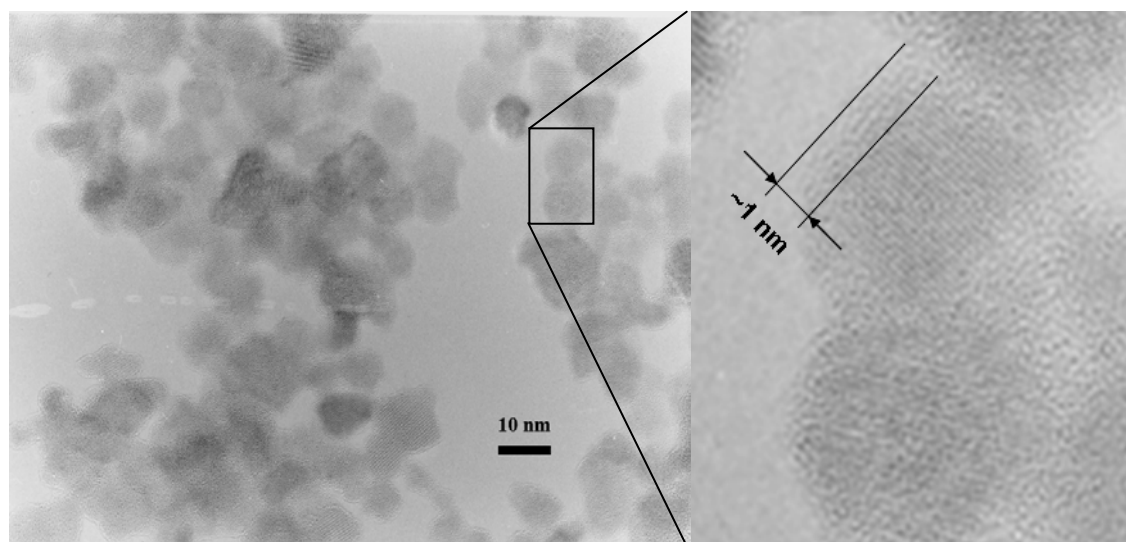
Slika 37: TEM posnetek delcev MD-CA z 10 nm debelo plastjo silike pri $pH = 7$ (a) in $pH = 11$ (b).

4.3.2 Vpliv koncentracije

Koncentracijo silicijeve kisline je mogoče nadzorovati s hidrolizo TEOS-a (pH vrednostjo) ali pa s koncentracijo TEOS-a. Manjša koncentracija TEOS-a pomeni manjšo koncentracijo nastale silicijeve kisline. Silicijeva kisline ne preseže kritične koncentracije potrebne za homogeno nukleacijo silike in zato se silika nukleira le heterogeno na delcih.

Slika 38 prikazuje TEM posnetek delcev MD-CA prekritih z nominalno 1 nm debelo plastjo silike pri $pH = 11$. V izseku slike vidimo na delcih tanko homogeno amorfno plast debeline ~ 1 nm, česar v primeru delcev MD ni bilo opaziti. EDS analiza je pokazala

prisotnost silicija. Iz rezultatov EDS analize sklepam, da je amorfna plast na površini delcev silika. Za 1 nm debelo plast silike je potrebno manj TEOS-a kot za 10 nm debelo plast. Z zmanjšanjem količine TEOS-a se koncentracija silicijeve kisline ne povzpne nad kritično vrednost in silika nukleira heterogeno na površini delcev MD-CA. Odsotnost delcev silike potrjuje izključno heterogeno nukleacijo silike na površini delcev. V kolikor bi silika najprej nukleirala homogeno v raztopini in nato zaradi elektrostatskih interakcij prekrila površino delcev, bi bila plast silike nehomogena. Vidna bi bila področja z debelo plastjo silike in področja, kjer bi bila zelo tanka plast silike oz. silike ne bi bilo.



Slika 38: TEM posnetek delcev prevelčenih z 1 nm debelo plastjo silike.

4.3.3 Lastnosti prevlečenih delcev

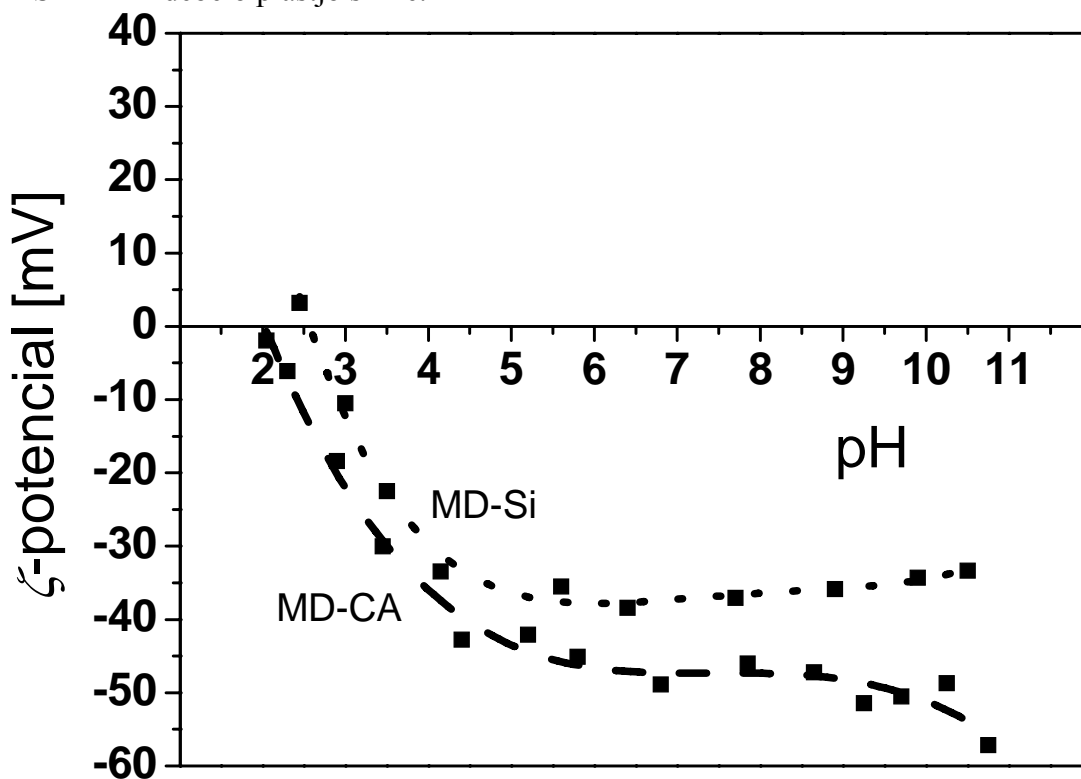
Slika 41 prikazuje krivulji ζ -potencialov delcev z adsorbirano citronsko kislino (MD-CA) in delcev prevlečenih s siliko (MD-Si). Opazen je manjši premik izoelektrične točke iz pH = 2 na pH = 2,5 in nižje vrednosti zeta potenciala pri višjih pH vrednostih v primeru delcev prevlečenih s siliko. V primeru delcev prevlečenih s citronsko kislino se vrednost zeta potenciala giblje okoli -45 mV, v primeru delcev prevlečenih s siliko pa med -30 in -35 mV. Na površini delcev MD-Si so OH skupine, ki imajo nižji naboj kot prosta karboksilna skupina na površini delcev MD-CA, kar posledično zmanjša vrednosti ζ -potenciala. Zaradi nižjega ζ -potenciala je vodna suspenzija dispergiranih delcev MD-Si v primerjavi s suspenzijo delcev MD-CA manj stabilna. Gravimetrična analiza pokaže, da delež dispergiranih delcev MD-Si v vodni suspenziji ne preseže 1%. Poleg tega se je izkazalo, da se večina delcev MD-Si po daljšem časovnem obdobju posede.

Glede na ζ -potencial in enakomerno plast silike, v primeru 1 nm debele plasti silike, sklepam, da silika prevleče delce izključno s heterogeno nukleacijo na njihovi površini. Tako delci MD-CA kot tudi delci MD-Si imajo pri pogojih, kjer je potekalo prevlačenje delcev s siliko, negativen naboj. Med delci z enakim nabojem se ustvarijo odbojne elektrostaske sile, ki preprečujejo aglomeracijo. Zato delci silike, ki se nukleirajo homogeno, ne morejo prekriti delcev MD-CA in s tem tvoriti prevleke.

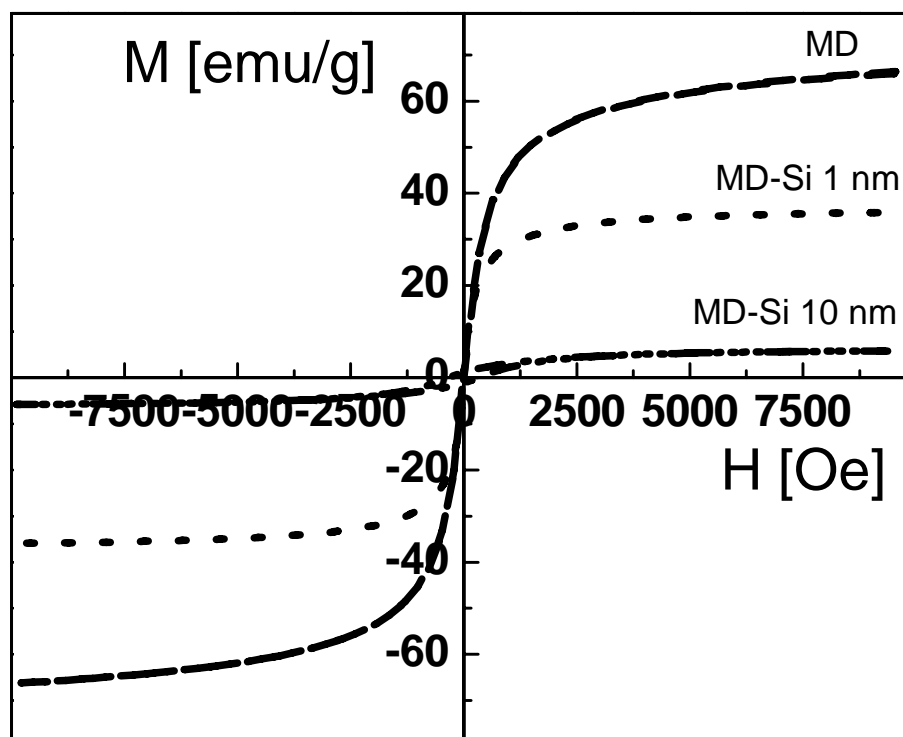
Slika 40 prikazuje krivulje magnetizacije delcev MD, delcev prevlečenih z 1 nm debelo plastjo silike in delcev prevlečenih z 10 nm debelo plastjo silike. Delci tudi po prevlečenju s siliko ne izkazujejo remanetne magnetizacije in koercitivnosti. Delcem z 1 nm debelo plastjo silike je magnetizacija padla na 40 emu/g, delcem z 10 nm debelo

plastjo silike pa na 7 emu/g. Delci MD-Si z 10 nm debelo plastjo silike imajo veliko slabše magnetne lastnosti kot delci z 1 nm debelo plastjo silike. Silika je nemagnetni material in poslabša magnetne lastnosti delcev MD-Si, kar zmanjša njihovo uporabnost.

Zaradi boljših magnetnih lastnosti sem v nadaljevanju svojega dela uporabljal delce MD-Si z 1 nm debelo plastjo silike.



Slika 39: Krivulje ζ -potencialov delcev MD-CA in delcev MD-Si



Slika 40: Krivulje magnetizacij delcev MD in delcev MD-Si z 1 nm in 10 nm debelo plastjo silike

4.4 Funkcionalizacija delcev z (3-aminopropil) trietoksi silanom

Prevlačenje delcev s siliko ni dovolj za njihovo uporabo v medicini. Za uporabo v medicinske namene želimo na magnetne nanodelce vezati različne organske molekule (zdravilno učinkovino, segmente DNK, proteine, monoklonska protitelesa, itd.) [46, 47, 66, 94 – 97]. Čeprav so na površini silike prisotne OH skupine, le-te ne omogočajo kovalentno vezavo širokega spektra organskih molekul. Zato je potrebno na površini delcev zagotoviti skupine na katere je možno kovalentno vezati organske molekule. Z drugimi besedami, delce je potrebno funkcionalizirati. Delce MD-Si je najlažje funkcionalizirati s silanskimi molekulami. Reakcije hidrolize silanov in nastanek Si-O-Si je zelo podoben kot v primeru TEOS-a. Kot modelni silan sem izbral (3-aminopropil) trietoksi silan (APS).

Funkcionalizacija delcev z APS je potekala v mešanici etanol-voda. Podobno kot v primeru hidrolize TEOS-a, tudi v primeru APS najprej poteče hidroliza etilnih skupin, ki nato kondenzirajo in pri tem tvorijo siloksanško vez. Tudi v tem primeru pH vrednost določa hitrost reakcije hidrolize in kondenzacije. Od hitrosti reakcij je odvisno ali se bo hidroliziran APS vezal na površino delcev kot monomer ali pa bo tvoril oligomere.

Primerjal sem vezavo APS na neprevlečene delce (MD) in delce prevlečene s siliko (MD-Si). Površina delcev MD in MD-Si se med seboj razlikujeta. Razlika je v prisotnosti OH skupin, ki tvorijo siloksanško vez z hidroliziranim APS. Delci MD imajo na površini prisotne OH skupine samo pri pH vrednostih nad $\text{pH} = 7$, medtem ko so na površini delcev MD-Si OH skupine prisotne praktično v celem pH območju. Uspešnost vezave APS na površino delcev sem zasledoval z merjenjem zeta potenciala. Glede na to, da ima APS na koncu alkilne verige bazično amsinsko skupino, sem predvideval, da se bo izoelektrična točka premaknila v bazično območje. Količino vezanega APS sem določil s konduktometrično titracijo amsinskih skupin s klorovodikovo kislino.

4.4.1 Vpliv pH vrednosti

Na uspešnost funkcionalizacije delcev z APS-a ima, podobno kot pri prevlačenju delcev s siliko, zelo velik vpliv pH vrednost. Hidroliza etoksi skupin in kondenzacija silanolnih OH skupin APS poteka podobno kot pri hidrolizi TEOS-a. Zato je pričakovati, da bo funkcionalizacija MD-Si delcev najuspešnejša v bazičnem pH območju.

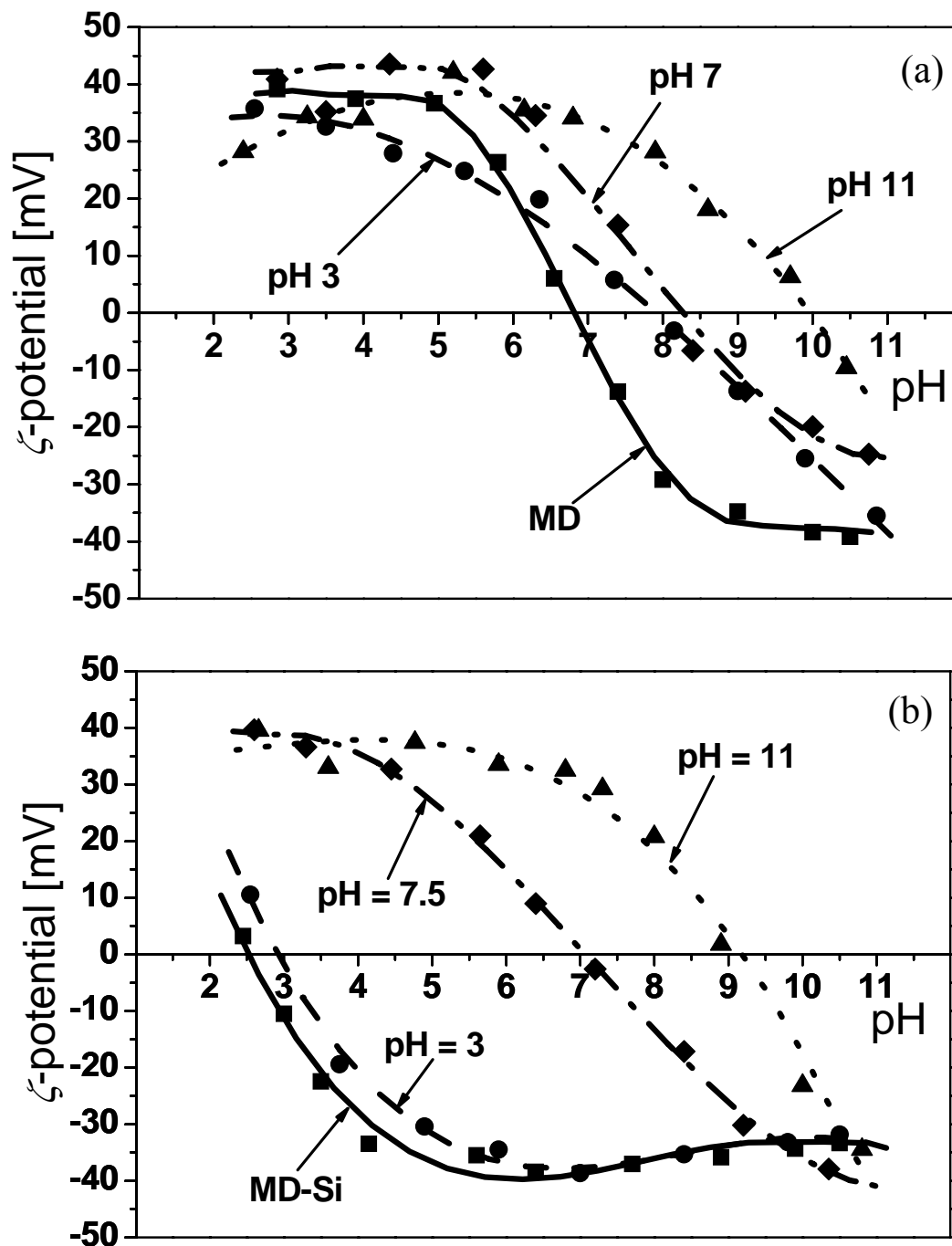
Slika 41 prikazuje krivulje ζ -potenciala delcev MD (a) in delcev MD-Si (b) funkcionaliziranih z APS pri različnih pH vrednostih. Dodatek APS je bil $20 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ za oba vzorca. V obeh primerih je do največje spremembe v premiku izoelektrične točke prišlo, ko je bila funkcionalizacija opravljena pri $\text{pH} = 11$.

MD-Si delci imajo pri $\text{pH} = 3$ nizek negativen površinski naboj. Glede na bazičnost amsinske skupine, predvidevam, da je amsinska skupina pri tej pH vrednosti protonirana in ima pozitiven naboj. Zaradi privlačni elektrostatskih sil med negativnim površinskim nabojem MD-Si delcev in pozitivnim nabojem protonirane amsinske skupine se APS na površino delcev MD-Si verjetno elektrostatsko veže preko protonirane amsinske skupine. Za razliko od delcev MD-Si, imajo delci MD pri $\text{pH} = 3$ pozitiven površinski naboj, kar nakazuje na prisotnost protoniranih OH skupin (OH_2^+), ki preprečijo vezavo APS preko protonirane amsinske skupine.

Pri $\text{pH} = 7,5$ je protoniran samo del amsinskih skupin, ostale pa so v neprotonirani obliki. zato predvidevam, da je delež molekul APS vezanih na površino MD-Si delcev preko elektrostatskih interakcij nižji kot pri $\text{pH} = 3$. Tako je na voljo več prostih OH skupin na katera se lahko molekule APS vežejo preko kovalentnih siloksanških vezi.

Pri $\text{pH} = 11$ je amsinska skupina izključno v neprotonirani obliki in izkazuje tako kot

tudi površina delcev, MD in MD-Si, negativen naboj. Vse površinske OH skupine so proste in hidroliziran APS ima več prostih površinskih OH skupina na katera se lahko veže. Zato je v obeh primerih vezava APS na površino delcev najuspešnejša v bazičnem pH področju.

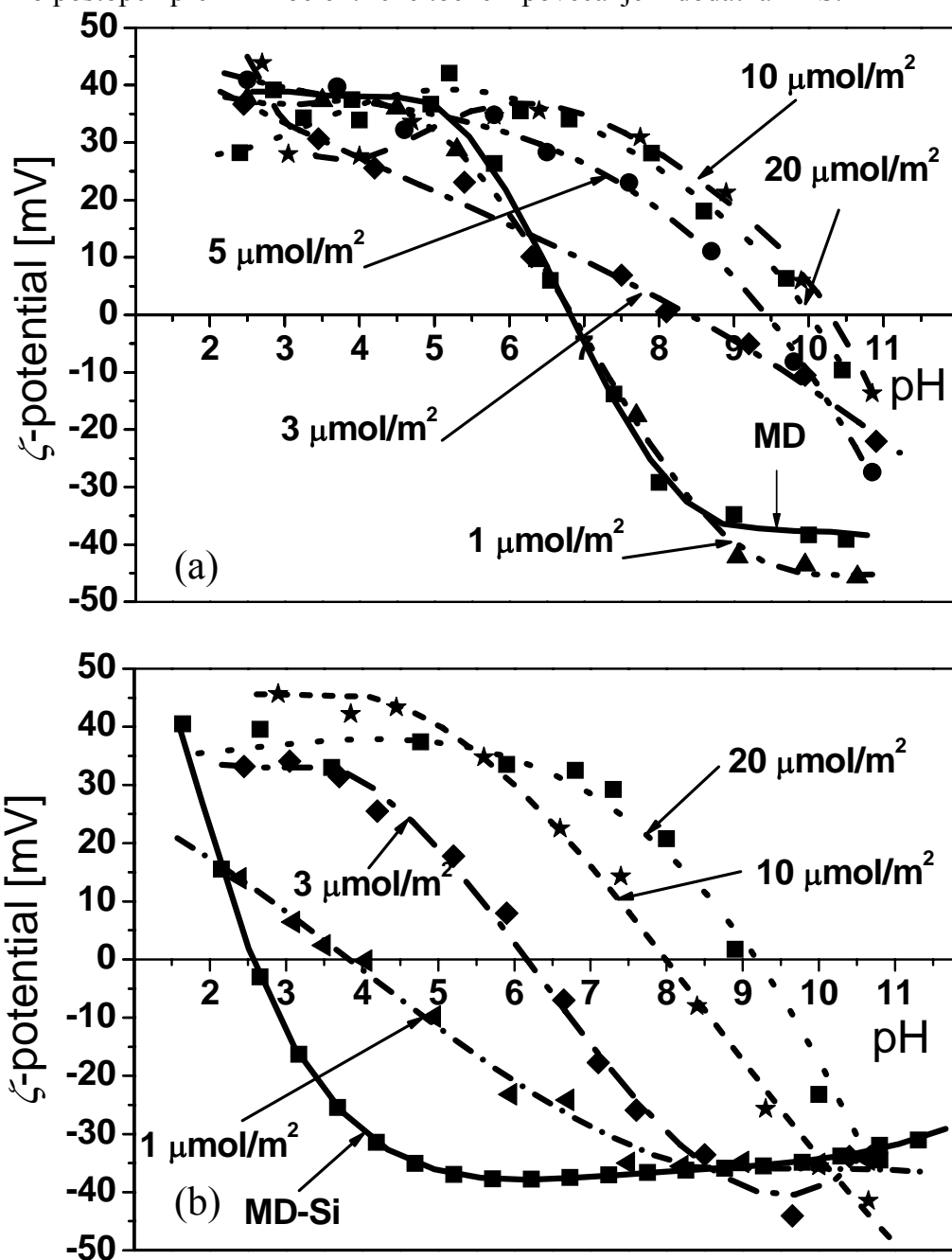


Slika 41: Krivulje ζ -potencialov delcev MD (a) in delcev MD-Si (b) funkcionaliziranih z APS pri različnih pH vrednostih.

4.4.2 Vpliv dodatka (3-aminopropil) trietoksi silana

Koncentracija APS na površini delcev je odvisna tudi od dodanega APS. Slika 42 prikazuje krivulje ζ -potencialov za delce MD (a) in delce MD-Si (b) funkcionaliziranih z različnimi dodatki APS. Dodatki APS so podani kot teoretična površinska koncentracija

APS na površino delcev, če bi se ves APS vezal na njihovo površino. V obeh primerih opazimo postopen premik izoelektrične točke z povečanjem dodatka APS.



Slika 42: Krivulje ζ -potencialov za delce MD (a) in delce MD-Si (b) funkcionaliziranih z različnimi dodatki APS.

V primeru delcev MD ni opaziti premika pri najmanjšem dodatku APS, kar nakazuje, da se APS ni uspešno vezal na površino delcev MD. Pri višjih dodatkih APS se izoelektrična točka postopoma premika proti višjih pH vrednostim in pri dodatku 10 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ doseže najvišjo vrednost pH ~ 10 . Pri višjih dodatkih APS se izoelektrična točka na premika več, kar nakazuje na popolno zasedenost površine delcev MD z APS.

Podobno obnašanje opazimo tudi v primeru delcev MD-Si. V tem primeru opazimo premik izoelektrične točke že pri najmanjšem dodatku APS (1 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$). Z večanjem dodanega APS se izoelektrična točka premika proti višjim pH vrednostim in doseže najvišjo vrednost pri pH $\sim 9,2$ pri dodatku APS 20 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$. Pri višjih dodatkih APS se

izoelektrična točka ne premika več. Nekoliko nižjo pH vrednost izoelektrične točke zasičene površine delcev v primeru delcev MD-Si je mogoče razložiti z nižjo izoelektrično točko neprevlečenih delcev MD-Si. Količina dodatka potrebna za popolno zasedenost površine delcev z APS nakazuje, da je površinska koncentracija APS na površini MD-Si večja kot v primeru MD.

4.4.3 Termogravimetrična analiza

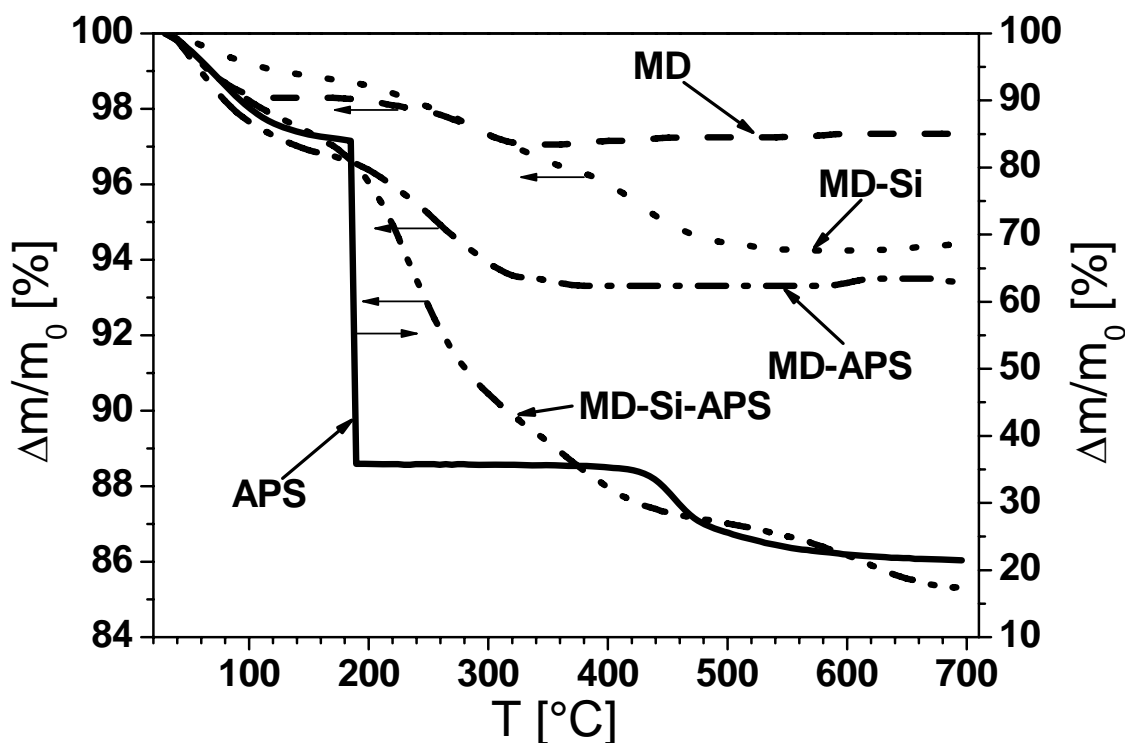
Slika 43 prikazuje krivulje relativne izgube mas hidroliziranega čistega APS, delcev MD, delcev MD-Si in delcev prevlečenih z APS (MD-APS, MD-Si-APS). Pri vseh vzorcih opazimo izgubo mase v temperaturnem območju do 120°C. To izgubo mase lahko pripišemo desorpciji vode. Čisti hidroliziran APS kaže dve izgubi mas; prva pri $T \sim 190^\circ\text{C}$ in druga v temperaturnem intervalu med 400°C in 460°C. Prva izguba mase je ostra in jo pripišemo razpadu organskega dela APS (3-aminopropilna veriga). Druga izguba mase je posledica dokončne oksidacije hidroliziranega silana v silicijev dioksid.

V primeru delcev MD opazimo samo eno izgubo mase v temperaturnem intervalu med 200°C in 340°C, ki znaša okoli ~1%. Izgubo mase lahko pripišemo desorpciji kemijsko vezane vode. Na površini nanodelcev se nahajajo OH skupine, ki se pri višjih temperaturah desorbirajo.

Podobno kot pri delcih MD, je tudi v primeru MD-Si opaziti samo eno izgubo mase v temperaturnem območju med 200°C in 500°C. Izguba mase je okoli ~3,4%, kar je skoraj trikrat več kot v primeru delcev MD. Ker so delci MD-Si prevlečeni s tanko plastjo silike, je na površini delcev prisotnih več OH skupin in zato je izguba mase večja kot v primeru MD.

TGA krivulja delcev prevlečenih z APS (MD-APS) kaže nad 120°C samo eno ~4% izgubo mase v temperaturnem intervalu med 190°C in 350°C. Če primerjamo TGA krivuljo delcev MD-APS s TGA krivuljo čistega hidroliziranega APS, lahko izgubo mase pripišemo razpadu organske verige. Pričakovali bi dva temperaturna intervala, v katerih bi prišlo do izgube mas. V prvem intervalu bi bila izguba mase zaradi razpada organske verige, v drugem pa zaradi dokončne oksidacije hidroliziranega silana v silicijev dioksid. Razlog za enostopenjsko izgubo mase je v majhni količini prisotnega silana in prekrivanju obeh dogodkov. Kot je razvidno iz TGA krivulje delcev MD-Si, se desorpcija OH skupin začne že pri 200°C in se deloma prekriva z razpadom organske verige APS.

TGA krivulja delcev prevlečenih s siliko in funkcionaliziranih z APS (MD-Si-APS) ima nad 120°C dve izgubi mase. Prva 10% izguba mase je v temperaturnem območju med 190°C in 500°C, druga 2% izguba mase pa je v temperaturnem intervalu med 520°C in 680°C. Prva izguba mase je zaradi razpada organskega dela APS in delne oksidacije silana v silicijev dioksid, druga izguba mase pa je dokončna oksidacija hidroliziranega silana v silicijev dioksid. Primerjava relativnih izgub mas med delci MD-APS in delci MD-Si-APS nakazuje, da je količina vezanega APS v primeru delcev MD-Si-APS okoli trikrat večja kot v primeru delcev MD-APS.



Slika 43: TGA krivulje delcev MD, delcev MD-Si, delcev MD-APS, delcev MD-Si-APS ter APS.

4.4.4 Določitevaminskih skupin

Natančno določitev vezanega APS na površino delcev sem opravil s konduktometrično titracijo aaminskih skupin z klorovodikovo kislino. Vsaka molekula APS ima samo eno aaminsko skupino na koncu alkilne verige. Število aaminskih skupin prisotnih na spranih delcih, kateri so bili prevlečeni z APS, je enako številu vezanih molekul APS.

Med titriranjem sem meril spreminjanje prevodnosti suspenzije od količine dodanega NaOH. V ekvivalentni točki se prevodnost suspenzije sunkovito poveča. Ob poznavanju količine delcev v suspenziji sem iz njihove velikosti izračunal teoretično površino. Iz dobljenih podatkov sem izračunal površinsko koncentracijo aaminskih skupin na delcih, kar ustreza površinski koncentraciji molekul APS.

V tabeli 4 so podane koncentracije APS na površini delcev MD in delcev MD-Si določene s konduktometrično titracijo podane v μmol in številu molekul na površino delcev. Koncentracija APS na delcih MD-Si je štirikrat višja kot na MD delcih.

Razlog za višjo koncentracijo APS na MD-Si delcih je v številu vezalnih mest. Iz TGA krivulj sem izračunal, da so na površini delcev MD $\sim 4,3 \text{ OH/nm}^2$, na površini delcev MD-Si pa $\sim 13 \text{ OH/nm}^2$. Določeno število OH skupin na površini delcev MD-Si je v skladu z podatki, ki sem jih zasledil v literaturi. Iler navaja število OH skupin na površini silike od 4 do 12 OH/nm^2 [80]. Glede na to, da je določena koncentracija APS na površini delcev v obeh primerih približno trikrat manjša od površinskih OH skupin, določenih iz TGA, predstavljam, da se APS na površino veže preko treh siloksanskih vezi. Ob predpostavki, da se APS veže na površino delcev kot monomer in pri tem tvori s površinskimi OH skupinami tri M–O–Si vezi [66], je najvišja možna koncentracija APS na površini delcev MD $\sim 1,4$ molekule APS/ nm^2 , na površini delcev MD-Si pa $\sim 4,3$ molekule APS/ nm^2 .

Tabela 4: Površinske koncentracije APS določene s konduktometrično titracijo.

Dodatek APS na MD-Si	Površinska koncentracija APS na MD		Površinska koncentracija APS na MD-Si	
	[$\mu\text{mol}/\text{m}^2$]	[molekule/ nm^2]	[$\mu\text{mol}/\text{m}^2$]	[molekule/ nm^2]
50	/	/	7,1 \pm 0,7	4,3 \pm 0,4
20	1,8 \pm 0,2	1,1 \pm 0,1	3,8 \pm 0,4	2,3 \pm 0,2
10	1,8 \pm 0,2	1,1 \pm 0,1	2,9 \pm 0,3	1,7 \pm 0,2
5	1,8 \pm 0,2	1,1 \pm 0,1	2,4 \pm 0,2	1,4 \pm 0,1
3	1,7 \pm 0,2	1,0 \pm 0,1	1,9 \pm 0,2	1,1 \pm 0,1
1	0	0	0,6 \pm 0,2	0,4 \pm 0,1
20, pH = 3	1,6 \pm 0,2	1,0 \pm 0,1	0	0
20, pH = 7,5	1,7 \pm 0,2	1,0 \pm 0,1	2,1 \pm 0,2	1,3 \pm 0,1

Količine vezanega APS na delce MD in delce MD-Si so v skladu z rezultati, ki sem jih zasledil v literaturi. Količina vezanega APS na neprevlečenih delcih je med 0,15 NH_2/nm^2 [16] do 2 NH_2/nm^2 [94], v primeru delcev prevlečenih s siliko pa 1,3 NH_2/nm^2 [46] do 4,1 NH_2/nm^2 [92]. Dobljeni rezultati nakazujejo, da se je APS na površino vezal preko treh siloksanskih vezi, kar je v skladu s tem, kar je v svojem delu predvidel Liu [66].

Višja koncentracija molekul APS na površini delcev MD-Si je posledica večjega števila površinskih OH skupin. Višja koncentracija molekul APS pomeni večje število aaminskih skupin. Slednje nam omogoča, da na delce vežemo večjo količino biološko aktivnih snovi, kar povečuje učinkovitost terapevtskih tehnik, ki uporabljajo magnetne delce.

4.5 Reološke meritve

Funkcionalizirane superparamagnetne nanodelce se običajno uporablja v obliki stabilnih suspenzij imenovanih tudi magnetne tekočine. Obnašanje magnetnih tekočin v prisotnosti zunanega homogenega magnetnega polja je zelo pomembno za njihovo uporabo. Znotraj magnetne tekočine se dispergirani magnetni delci pod vplivom zunanega magnetnega polja urejajo v aglomerate. Urejanje magnetnih delcev v aglomerate povzroči povečanje viskoznosti magnetne tekočine. Aglomeriranje delcev povečuje vpliv gravitacijskega polja, ki pri dovolj velikih aglomeratih povzroči posedanje delcev. Povečanje viskoznosti magnetne tekočine in pa predvsem posedanje delcev lahko ovirata pretok krvi skozi žile, kar ima lahko resne posledice za zdravje pacientov. Zato je zelo pomembno poznavanje sprememb v urejenosti dispergiranih magnetnih delcev v zunanjem magnetnem polju in vpliv zunanega magnetnega polja na stabilnost magnetnih tekočin. Predvidevam, da je na podlagi reoloških meritev mogoče sklepati o notranji urejenosti magnetnih tekočin in posedanju aglomeriranih delcev.

Do sedaj v literaturi še nisem zasledil metode, ki bi na podlagi reoloških meritev ovrednotila stabilnost magnetnih tekočin v odvisnosti od magnetnega polja. Reološke meritve, ki se jih zasledil v literaturi, opisujejo spremembo viskoznosti magnetnih tekočin pri nizkih poljih (< 300 mT) [103], kjer ni opaziti posedanja magnetnih delcev. Spodaj opisani postopki so poizkus ovrednotenja stabilnosti magnetnih tekočin z rotacijskim in oscilacijskim testom. Kot modelni sistem sem izbral stabilno vodno suspenzijo z 1,8 ut.% dispergiranih delcev MD-CA.

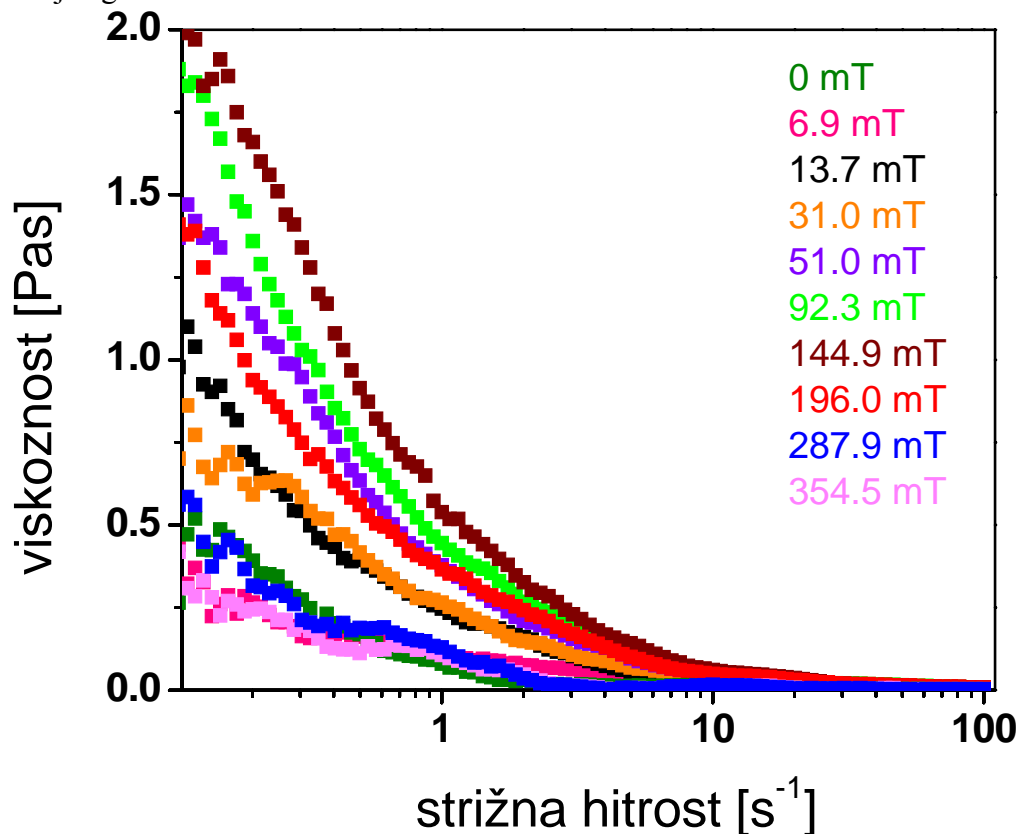
4.5.1 Rotacijski test

Magnetnim tekočinam se pod vplivom zunanjega magnetnega polja spreminja viskoznost. Ta pojav imenujemo tudi magnetoviskozni pojav. Razlog za spremembo viskoznosti je v nastajanju aglomeratov dispergiranih superparamagnetnih delcev pod vplivom zunanjega magnetnega polja. Aglomeriranje delcev se lahko pojavi samo v magnetnih tekočinah z dovolj velikim deležem dispergiranih delcev. V zelo razredčenih tekočinah med delci ni magnetnih interakcij, ki bi vodile v nastanek aglomeratov [25]. Z rotacijskim testom sem zasledoval spremembe viskoznosti magnetne tekočine, ki je vsebovala 1,8 ut.% delcev MD-CA, s strižno hitrostjo pri konstantni jakosti magnetnega polja. Vsebnost delcev v tekočini je dovolj visoka, da lahko pričakujemo interakcije med delci in njihovo aglomeracijo pod vplivom zunanjega magnetnega pola. Strižno hitrost in čas meritve pri posamezni strižni hitrosti sem spreminjal logaritemsko od $\gamma = 0,1 - 100 \text{ s}^{-1}$ in $t = 20 - 1 \text{ s}$. Priporočen minimalen čas meritve je $t = \gamma^{-1}$ [98]. Za verodostojne rezultate je potrebno pri reoloških meritvah magnetnih tekočin v magnetnem polju doseči tudi stacionarno stanje, v katerem se nastali aglomerati več ne spreminjajo. Težava pri merjenju magnetnih tekočin je gradient magnetnega polja, ki se ustvari med notranjim in zunanjim delom merilnega področja. Gradient magnetnega polja vpliva na porazdelitev magnetnih delcev. Izbrani časi meritev predstavljajo kompromisno rešitev. Časi so dovolj dolgi, da se približamo stacionarnemu stanju, ne da bi pri tem prišlo do prevelike spremembe v porazdelitvi delcev v magnetni tekočini zaradi gradienta magnetnega polja, ki se mu zaradi zahtev meritve ne moremo povsem izogniti.

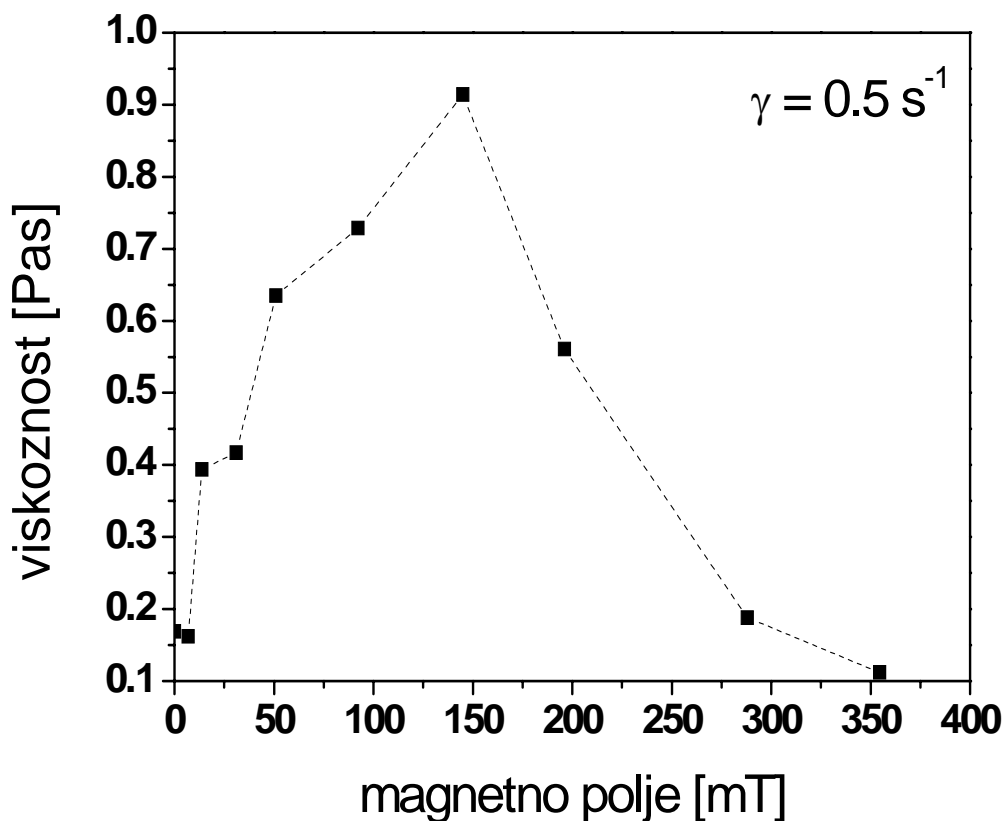
Slika 44 prikazuje spremembo viskoznosti s strižno hitrostjo magnetne tekočine pri različnih jakostih magnetnega polja. Pri vseh jakostih magnetnega polja magnetna tekočina izkazuje »shear-thinning« obnašanje oz. psevdoplastično obnašanje, kar pomeni, da viskoznost tekočine z naraščajočo strižno hitrostjo pada [98]. Vpliv zunanjega magnetnega polja na viskoznost magnetne tekočine s strižno hitrostjo pada. Razlika v viskoznostih magnetne tekočine pri različnih magnetnih poljih se s strižno hitrostjo manjša in pri strižnih hitrostih nad višjih od 10 s^{-1} postane zanemarljiva. Razlogi za znižanje viskoznosti z naraščajočo strižno hitrostjo so orientacija aglomeratov v smeri hitrosti in gradienta hitrosti [99] in razpad aglomeratov [99, 101]. V mirujočem stanju dispergirani delci pod vplivom zunanjega magnetnega polja tvorijo verigam podobne aglomerate, ki so orientirani v smeri magnetnega polja, to je v mojem primeru pravokotno na smer strujanje tekočine. Nastali aglomerati ovirajo strujanje tekočine. Aglomerati se z večanjem jakosti magnetnega polja večajo. Večji kot so aglomerati, bolj ovirajo strujanje tekočine, kar se kaže v višji viskoznosti magnetne tekočine. Z večanjem strižne hitrosti se nastali aglomerati začnejo urejati v smeri strujanja. S tem zmanjšajo upor tekočine in posledično se zniža viskoznost magnetne tekočine. Poleg tega se z višanjem strižne hitrosti večajo tudi hidrodinamske sile. Hidrodinamske sile preprečujejo rast aglomeratov. Večje kot so hidrodinamske sile manjši so aglomerati. Pri določeni strižni hitrosti hidrodinamske sile prevladajo nad silami dipolnega privlaka in delci se ne združujejo v aglomerate. Slednje je v skladu z opazovanji Pop *et al.*, opravljenimi z metodo SANS [99]. Pri tem so opazovali nastanek verigam podobnih aglomeratov v treh različnih magnetnih tekočinah. V vseh primerih so bili verigam podobni aglomerati najdaljši pri visoki jakosti magnetnega polja in nizki strižni hitrosti. Ne glede na jakost magnetnega polja, so se verigam podobni aglomerati s strižno hitrostjo manjšali. Podobno odvisnost viskoznosti od jakosti magnetnega polja in strižne hitrosti sta opazila tudi Kroell *et al.* [102] in Odenbach [6]. Opazila sta, da z višanjem jakosti magnetnega polja viskoznost magnetne tekočine narašča. Vendar se razlika v viskoznostih z višanjem strižne hitrosti zmanjšuje. Strižna hitrost, pri kateri ni več zaznati bistvenih sprememb v viskoznosti magnetne tekočine v odvisnosti od jakosti magnetnega polja je okoli 10 s^{-1} . Opazovanja v

spremembah viskoznosti magnetne tekočine z jakostjo magnetnega polja so bila narejena v dokaj nizkih poljih ($B < 60$ mT), kjer ni pričakovati posedanja delcev.

Sprememba viskoznosti magnetne tekočine s spremembo jakosti zunanega magnetnega polja je lepo vidna, ko primerjamo vrednosti viskoznosti magnetne tekočine pri konstantni, nizki strižni hitrosti. Slika 45 prikazuje vrednosti viskoznosti za različne jakosti magnetnega polja pri strižni hitrosti $0,5$ s⁻¹. Na začetku viskoznost z jakostjo magnetnega polja narašča in doseže najvišjo vrednost pri jakosti magnetnega polja $B = 145$ mT. Nato začne viskoznost padati in pri jakosti magnetnega polja $B = 290$ mT pade na začetno vrednost. Viskoznost magnetne tekočine pri jakosti magnetnega polja $B = 355$ mT pade pod začetno vrednost. Viskoznost magnetnim tekočinam v visokih poljih verjetno pada zaradi preureditev iz verigam podobnih v globularne aglomerate [116] in posedanje aglomeratov.



Slika 44: Sprememba viskoznosti magnetne tekočine v odvisnosti od strižne hitrosti pri različnih magnetnih poljih.



Slika 45: Sprememba viskoznosti magnetne tekočine v odvisnosti od magnetnega polja pri konstantni strižni hitrosti.

Oblika in velikost aglomeratov imata velik vpliv na oviranje toka tekočine. Asimetrični podolgovati aglomerati v večji meri ovirajo strujanje tekočine kot simetrični sferični aglomerati. Delci se lahko uredijo v verigam podobne aglomerate ali v globularne aglomerate. Pri nizkih jakostih magnetnega polja so verigam podobni aglomerati energetsko bolj stabilni kot globularni aglomerati [116]. Z višanjem jakosti magnetnega polja verigam podobni aglomerati rastejo in s tem vse bolj ovirajo strujanje tekočine. Pri določenem številu delcev v aglomeratih postanejo globularni aglomerati energetsko bolj ugodni in verigam podobni aglomerati se preuredijo v globularne aglomerate [116]. Zaradi boljše hidrodinamske oblike globularni aglomerati v manjši meri ovirajo strujanje tekočine, kar posledično zmanjša viskoznost [116]. Poleg tega, rast aglomeratov poveča energijo gravitacijskega polja. Zaradi povečanja energije gravitacijskega polja se delci posedejo na dno in ne ovirajo strujanja tekočine. Zato viskoznost magnetne tekočine pade pod začetno vrednost in se približuje vrednosti viskoznosti nosilne tekočine.

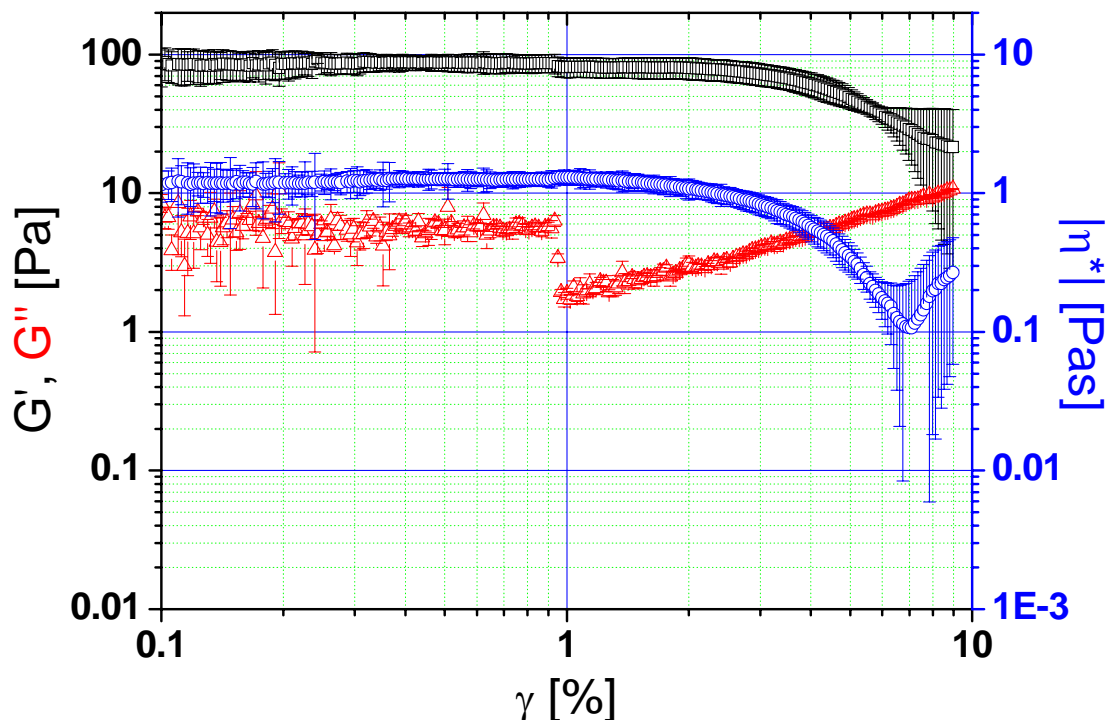
4.5.2 Oscilacijski test

Urejanje dispergiranih delcev v aglomerate ne vpliva samo na spremembo viskoznosti, temveč tudi na reološki značaj tekočine. Reološki značaj tekočine se določa glede na vrednosti modula shranjene energije (G') in vrednosti modula izgubljene energije (G''). Kadar je $G' > G''$ elastično obnašanje prevladuje nad viskozno obnašanjem in vzorec ima značaj gela. V nasprotnem primeru, ko je $G' < G''$, viskozno obnašanje prevladuje nad elastičnim obnašanjem in vzorec ima značaj tekočine oz. sola [98]. Predvidevam, da ima oblika aglomeratov velik vpliv predvsem na G' .

Spremembe v reološkem značaju magnetnih tekočin v odvisnosti od jakosti magnetnega polja sem zasledoval s amplitudnim pregledom (amplitude sweep).

Amplitudni pregled je oscilacijski test pri katerem je frekvenca vzbujanja konstantna (ω), spreminja pa se amplituda vzbujanja (γ). Frekvenca vzbujanja je bila $\omega = 100 \text{ s}^{-1}$, amplituda vzbujanja $\gamma = 0,1 - 10\%$ in čas posamezne meritve $t = 20 - 0,2 \text{ s}$. Amplituda in čas sta se spreminjala logaritemsko.

Slika 46 prikazuje povprečne vrednosti G' in G'' ter izračunane vrednosti kompleksne viskoznosti ($|\eta^*|$), ter njihovo spreminjanje v odvisnosti od deformacije pri jakosti magnetnega polja $B = 90 \text{ mT}$. G' ima pri vseh deformacijah višjo vrednost od G'' . Pri majhnih deformacijah imata tako G' kot tudi G'' konstantni vrednosti. Pri deformaciji $\gamma \sim 1\%$ opazimo padec vrednosti G' in G'' . Z naraščanjem deformacije G' pada, G'' pa narašča.



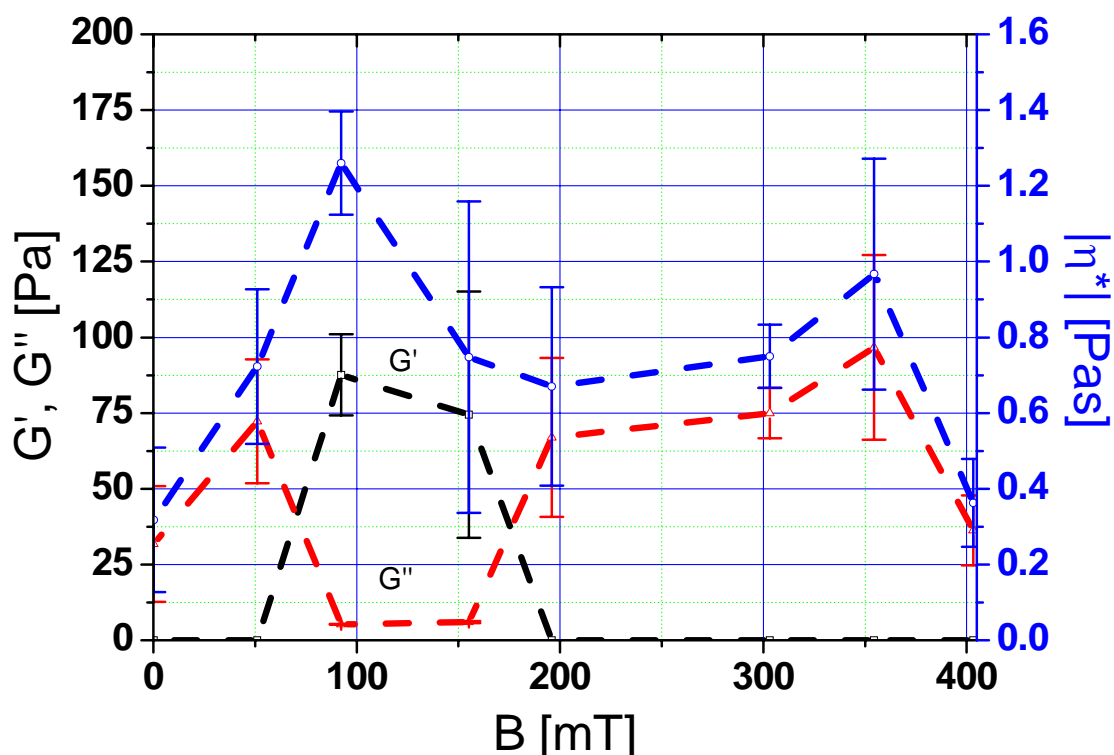
Slika 46: Povprečne vrednosti G' , G'' in kompleksne viskoznosti magnetne tekočine pri $B = 90 \text{ mT}$ in $\omega = 100 \text{ s}^{-1}$.

Magnetna tekočina ima pri jakosti magnetnega polja $B = 90 \text{ mT}$ in amplitudi nižji od $\gamma \sim 1\%$ linearno viskoelastično območje (LVE). Slednje pomeni, da sta vrednosti obeh modulov konstantni. Notranja struktura suspenzije v LVE področju ostane nespremenjena. Običajno je meja LVE področja suspenzij, katerih dispergirani delci tvorijo urejeno strukturo, pri deformaciji $\gamma \leq 1\%$ [98]. Togost verigam podobnih aglomeratov [6] je verjetno vzrok za elastično obnašanje magnetne tekočine. Zaradi navora, ki se ustvari med magnetnimi momenti in zunanjim magnetnim poljem, se magnetni momenti znotraj delcev orientirajo vzporedno z zunanjim magnetnim poljem. Tako so vsi magnetni momenti delcev, ki tvorijo verigam podobne aglomerate, usmerjeni v isto smer. Zaradi močnih magnetnih interakcij med posameznimi delci, so delci med seboj povezani in se obnašajo kot en podolgovat delec. Zaradi gradienta strujanja se aglomerati usmerijo v zmanjšanje hidrodinamskih sil, to je v smeri gradienta strujanja. Ker na aglomerate deluje tudi zunanje magnetno polje, ki je pravokotno usmerjeno na gradient strujanja, se aglomerati v celoti ne usmerijo v smeri gradienta strujanja. Če odstranimo strujanje, se aglomerati ponovno orientirajo vzporedno z zunanjim magnetnim poljem. Tako nastali aglomerati delujejo kot vzmeti.

Dokler so v magnetni tekočini prisotni verigam podobni aglomerati, ima magnetna

tekočina značaj gela. Pri višjih deformacijah začnejo verigam podobni aglomerati zaradi prevelikih obremenitev razpadati. Ker ni več prisotnih verigam podobnih aglomeratov, začne G' padati in G'' naraščati. Magnetna tekočina ni več v LVE področju. S povečevanjem deformacije G'' preseže G' , kar spremeni reološki značaj tekočine. Pri dovolj velikih deformacijah imajo vse viskoelastične tekočine tekočinski značaj [98], vendar so bile v primeru meritve na sliki 46 največje dosežene deformacije prenizke za ta prehod. Zato je analiza reološkega značaja smiselna samo pri deformacijah kjer obstaja LVE področje. Amplitudni pregled sem naredil pri različnih jakostih magnetnega polja $B = 0; 50; 90; 155; 195; 305; 355; 405$ mT in primerjal vrednosti G' in G'' pri deformaciji $\gamma = 0,7\%$.

Slika 47 prikazuje spremembo povprečnih vrednosti G' , G'' in η^* v odvisnosti od jakosti zunanega magnetnega polja pri $\gamma = 0,7\%$. Opazimo dva prehoda v reološkem značaju magnetne tekočine. Do jakosti magnetnega polja $B = 50$ mT ima magnetna tekočina značaj tekočine. V tem področju je $G'' > G'$. V področju jakosti magnetnega polja med $B = 50$ mT in $B = 90$ mT pride do spremembe v reološkem značaju magnetne tekočine. Vrednost G' postane višja od G'' in magnetna tekočina ima značaj gela. V območju jakosti magnetnega polja med $B = 90$ mT in $B = 155$ mT magnetna tekočina ohrani značaj gela. Druga sprememba v reološkem značaju magnetne tekočine se zgodi v območju jakosti magnetnega polja med $B = 155$ mT in $B = 195$ mT. Pri vrednostih jakosti magnetnega polja višjih od $B = 195$ mT je G'' ponovno višji od G' in magnetna tekočina ima ponovno tekočinski značaj. Pri jakosti magnetnega polja $B = 355$ mT doseže G'' najvišjo vrednost, čemur sledi padec na začetno vrednost pri jakosti magnetnega polja $B = 405$ mT.



Slika 47: Povprečne vrednosti G' , G'' in $|\eta^*|$ magnetne tekočine v odvisnosti od magnetnega polja pri $\gamma = 0,7\%$ in $\omega = 100$ s⁻¹.

Povprečna izračunana vrednost $|\eta^*|$ na začetku z jakostjo magnetnega polja raste in doseže najvišjo vrednost pri jakosti magnetnega polja $B = 50$ mT. Pri nadaljnjem višanju

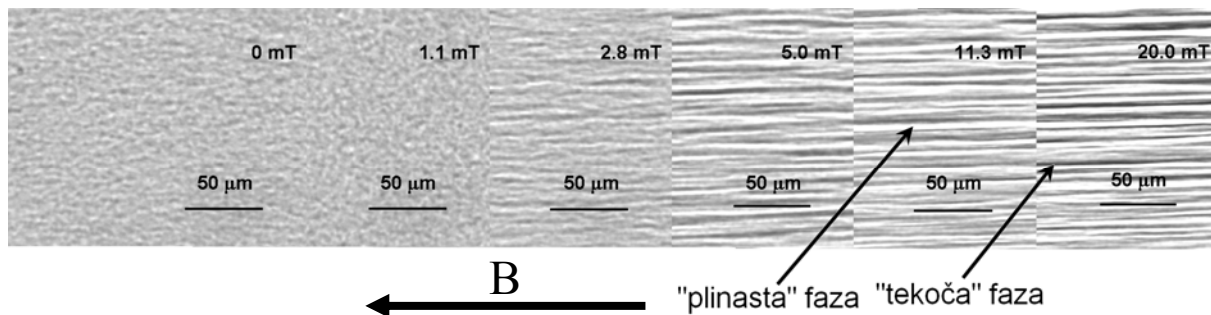
jakosti magnetnega polja viskoznost pade in pri jakosti magnetnega polja $B = 195$ mT doseže lokalni minimum. Nato kompleksna viskoznost ponovno naraste in pri jakosti magnetnega polja $B = 355$ mT doseže lokalni maksimum in nato pri jakosti magnetnega polja $B = 405$ mT pade na začetno vrednost.

Kot sem že omenil, je reološki značaj magnetne tekočine pogojen z urejenostjo dispergiranih delcev. Bolj kot so dispergirani delci urejeni, bolj izrazit je gel značaj magnetne tekočine. Pri začetnih jakostih magnetnega polja je dolžina verigam podobnih aglomeratov premajhna, da bi v zadostni meri vplivala na reološki značaj magnetne tekočine, vendar dovolj velika, da poveča viskoznost magnetne tekočine. Pri jakosti magnetnega polja $B = 90$ mT so verigam podobni aglomerati dovolj dolgi, da spremenijo reološki značaj magnetne tekočine v gel. Pri višjih jakostih magnetnega polja se začnejo verigam podobni aglomerati postopoma preurejati v globularne aglomerate. Vendar je velikost in število verigam podobnih aglomeratov dovolj velika, da se reološki značaj ne spremeni. Pri jakosti magnetnega polja $B \sim 200$ mT viskozni značaj magnetne tekočine zopet prevlada. Skleпам, da so pri tem polju globularni aglomerati energetsko bolj stabilni od verigam podobnih aglomeratov in slednji se v celoti preuredijo v globularne aglomerate. Poleg tega preurejanje verigam podobnih aglomeratov v globularne aglomerate zmanjša upor aglomeratov, strujanje tekočine je manj ovirano in viskoznost magnetne tekočine se zmanjša. Pri nadaljnjem poviševanju jakosti magnetnega polja se globularni aglomerati večajo. S tem vse bolj ovirajo strujanje tekočine in viskoznost magnetne tekočine se povečuje. Z večanjem globularnih aglomeratov se povečuje tudi energija gravitacijskega polja. Pri neki kritični velikosti energija gravitacijskega polja prevlada in aglomerati delcev se posedejo. S tem, ko se koncentracija aglomeriranih nanodelcev v tekočini bistveno zmanjša, je strujanje tekočine neovirano in viskoznost magnetne tekočine začne padati.

Področje stabilnosti verigam podobnih aglomeratov je odvisno od proste energije [116]. Obliko aglomeratov določa celokupna prosta energija aglomeratov in jo je možno izračunati, kot je opisano v poglavju 1.6.3.2. Kadar je celokupna prosta energija aglomeratov negativna so energetsko bolj stabilni verigam podobni aglomerati, pri pozitivni celokupni prosti energiji pa globularni aglomerati. Iz enačb 42 in 44 [116] v poglavju 1.6.3.2 je razvidno, da se globularni aglomerati tvorijo le, v kolikor so prisotni delci večji od 15 nm in pri minimalnem volumskem deležu delcev v »tekoči« fazi $\phi = 0,37$.

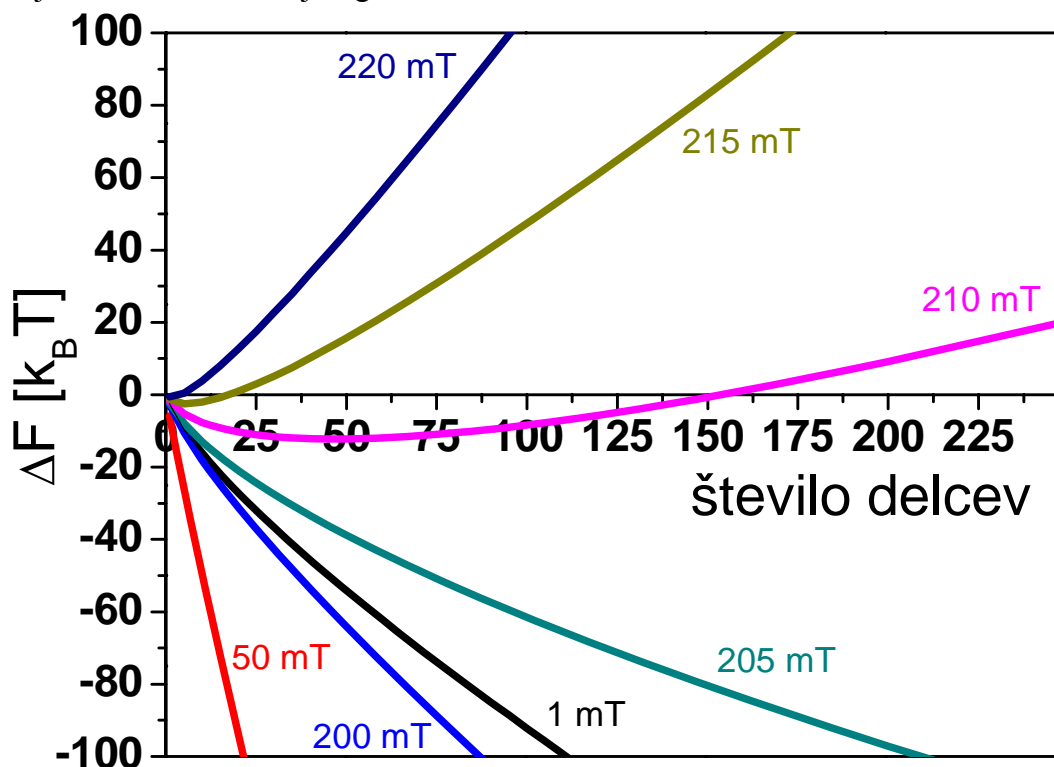
Aglomeracija magnetnih nanodelcev pod vplivom homogenega zunanega magnetnega polja privede do fazne separacije. Nastanek »tekoče« faze lahko opazujemo v odsotnosti hidrodinamskih sil pod optičnim mikroskopom. Zaradi odsotnosti hidrodinamskih sil, ki med meritvijo viskoznosti omejujejo rast aglomeratov, le-ti rastejo v »neskončnost«. Pri tem se tvorita dve fazi z različno vsebnostjo delcev. Fazo z večjo vsebnostjo delcev imenujemo »tekoča« faza, fazo z manjšo vsebnostjo pa »plinasta« faza. Ločevanje faz lahko opazujemo pod optičnim mikroskopom, kot je prikazano na sliki 48. Na zaporedju slik posnetih pri različnih jakostih magnetnega polja vidimo svetlejša in temnejša področja. Vsebnost delcev v »plinasti« fazi je manjše kot v »tekoči« fazi, zato so področja s »plinasto« fazo na slikah videti svetlejša. Orientacija »tekoče« faze je vzporedna z zunanjim magnetnim poljem.

Pri jakosti magnetnega polja $B = 0$ mT in $B = 1,1$ mT ni opaziti ločevanja faz. Pri jakosti magnetnega polja $B = 2,8$ mT se pojavijo področja »tekoče« faze. Z višanjem jakosti magnetnega polja se področja »tekoče« faze širijo in postajajo večja. Pri tem prihaja do združevanja posameznih področij. Zaradi odsotnosti strujanja ni hidrodinamskih sil, ki bi preprečila združevanje posameznih področij »tekoče« faze. Področja tekoče faze zato rastejo, dokler se ne vzpostavi ravnotežje med »tekočo« in »plinasto« fazo.



Slika 48: Nastanek »tekoče« in »plinaste« faze pod vplivom zunanega magnetnega polja.

Slika 49 prikazuje celokupno prosto energijo aglomeratov izraženo v večkratnikih termične energije ($k_B T$), računano po enačbah 42 in 44 [116] za delce velikosti $d = 15$ nm in volumski delež $\varphi = 0,37$. Velikost delcev določena iz TEM posnetkov je $d = 13,7 \pm 2,9$ nm, kar pomeni, da so v magnetni tekočini prisotni tudi delci večji od 15 nm. Razvidno je, da je celokupna prosta energija aglomeratov pri jakostih magnetnega polja nižjih od $B = 210$ mT negativna, pri višjih jakostih pa pozitivna. To pomeni da so pri jakostih nižjih od $B = 210$ mT iz energetskega stališča bolj stabilni verigam podobni aglomerati kot pa globularni aglomerati. Teoretični izračun jakosti magnetnega polja, pri kateri pride do prehoda iz verigam podobnih aglomeratov v globularne aglomerate, je v dobrem ujemanju z rezultati oscilacijskega testa.



Slika 49: Celokupna energija aglomeratov.

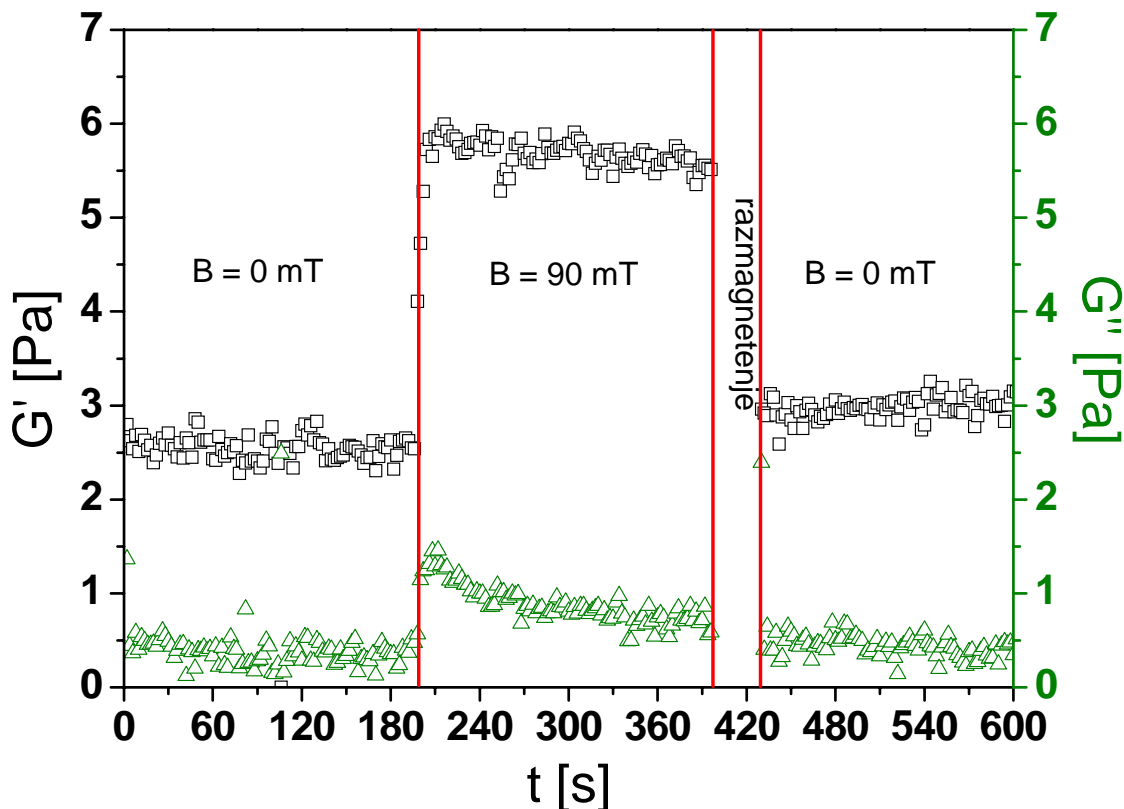
4.5.3 Test ponovljivosti

Stabilni magnetni tekočini se parametri pred in po izpostavitvi zunanjemu magnetnemu polju ne bi smeli spremeniti. Ker se delci ne posejajo, magnetna tekočina ohrani sestavo. V kolikor pride do posedanja delcev, se vsebnost dispergiranih delcev zmanjša in

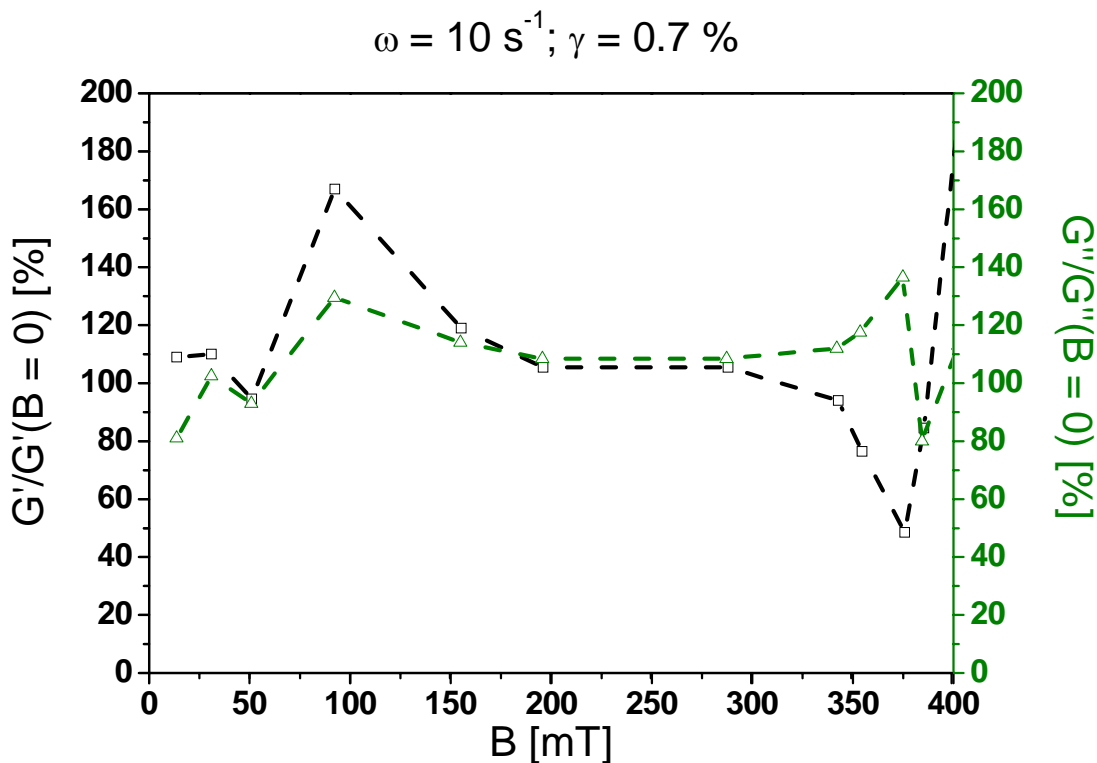
parametri se spremenijo.

Test ponovljivosti sem opravljal z oscilacijsko meritvijo pri konstantni frekvenci $\omega = 10 \text{ s}^{-1}$ in konstantni deformaciji $\gamma = 0,7\%$ v več zaporednih stopnjah. V prvi stopnji sem določil povprečne vrednosti $G'(B = 0)$ in $G''(B = 0)$ brez delovanja magnetnega polja. Nato sem v naslednji stopnji povečal jakost magnetnega polja na izbrano vrednost. S postopnim spreminjanjem jakosti in orientacije magnetnega polja sem razmagnetil merilni sistem in vzorec. S tem sem izničil remanentno magnetno polje, ki bi lahko vplivalo na meritev. V zadnji stopnji sem ponovno izmeril vrednosti G' in G'' . Iz povprečnih vrednosti G' in G'' pred in po izpostavitvi magnetne tekočine zunanjemu magnetnemu polju, sem izračunal relativno spremembo G' in G'' . Vsaka od posameznih stopenj preizkusa je trajala 200 sekund. Razmagnetenje je potekalo po programu, ki ga je pripravil proizvajalec reometra, in je trajal 30 sekund. Vzorec sem izpostavil jakosti magnetnega polja med $B = 15 - 405 \text{ mT}$.

Slika 50 prikazuje test ponovljivosti pri jakosti magnetnega polja $B = 90 \text{ mT}$. V prvi stopnji pri jakosti magnetnega polja $B = 0 \text{ mT}$ se vrednosti G' in G'' s časom ne spreminjata. Po preteku 200 sekund sem vklopil magnetno polje za jakostjo $B = 90 \text{ mT}$. Zaradi tvorjenja verigam podobnih aglomeratov se vrednost G' sunkovito poveča in po ~ 10 sekundah doseže končno vrednost. Tudi vrednost G'' se poveča, vendar v manjši meri kot G' . Vrednost G'' po ~ 10 sekundah doseže najvišjo vrednost. Nato začne vrednost G'' padati in po pretečenih ~ 60 sekundah doseže konstantno vrednost. Po pretečenih 200 sekundah pri jakosti magnetnega polja $B = 90 \text{ mT}$ sem zunanje magnetno polje izklopil ter razmagnetil merilni sistem in vzorec. Po razmagnetitvi imata oba modula konstantni vrednosti.



Slika 50: Potek meritve G' in G'' pri testu ponovljivosti.



Slika 51: Relativna sprememba G' in G'' po izpostavitvi magnetnemu polju.

Slika 51 prikazuje relativno spremembo vrednosti G' in G'' po izpostavitvi magnetne tekočine zunanjemu magnetnemu polju za različne jakosti magnetnega polja. Do jakosti magnetnega polja $B = 50 \text{ mT}$ ni bistvene relativne spremembe vrednosti G' in G'' . Pri jakosti magnetnega polja $B = 90 \text{ mT}$ je povprečna sprememba vrednosti G' po izpostavitvi zunanjemu magnetnemu polju $\sim 70\%$ višja kot pred izpostavitvijo. Prav tako je opazna $\sim 30\%$ zvišanje vrednosti G'' . Razlog za višje vrednosti modulov je v nepopolnem razpadu verigam podobnih aglomeratov, ki so nastali med izpostavitvijo magnetne tekočine zunanjemu magnetnemu polju. Verigam podobni aglomerati so, glede na enačbe iz poglavja 1.6.3.2., energetsko najstabilnejši in s tem največji pri jakostih magnetnega polja $B \sim 80 \text{ mT}$. Hidrodinamske sile so premajhne, da bi v celoti razbile nastale verigam podobne aglomerate zato se del energije shrani, kar se vidi kot višji G' . Podobno obnašanje je opazil v svojem delu tudi Ghasemi *et al.* [105], ki je z rotacijskim testom meril spremembo viskoznosti pred in po izpostavitvi magnetne tekočine magnetnemu polju. Pri svojih raziskavah je opazoval spremembe v magnetni tekočini, v kateri je dispergirano nanodelce magnetita z adsorbirano oleinsko kislino v kerozinu. Opazil je, da je po izpostavitvi magnetne tekočine magnetnemu polju viskoznost približno dvakrat višja kot pred izpostavitvijo magnetnemu polju. Za razliko od mojega dela, je Ghasemi [105] primerjal viskoznosti samo pri eni sorazmerno nizki jakosti magnetnega polja ($B = 55 \text{ mT}$). Pri tej jakosti magnetnega polja ni pričakovati posedanja delcev.

V območju jakosti magnetnega polja med $B = 155 - 290 \text{ mT}$ se vrednosti obeh modulov niso bistveno spremenile. Pri teh jakostih magnetnega polja pride do prehoda verigam podobnih aglomeratov v globularne aglomerate. Verigam podobnih aglomeratov, zaradi katerih se magnetna tekočina elastične deformira, je po izpostavitvi magnetnemu polju v magnetni tekočini manj in zato je delež shranjene energije približno enak kot pred izpostavitvijo magnetne tekočine zunanjemu magnetnemu polju.

Nad jakostjo magnetnega polja $B = 355 \text{ mT}$ začne relativna vrednost G' padati, G'' pa naraščati. Pri jakosti magnetnega polja dosega vrednost G' samo še 50% začetne

vrednosti, medtem ko se vrednost G'' poveča na 140% začetne vrednosti. Zaradi posedanja aglomeratov pod vplivom zunanega polja, je v magnetni tekočini manj dispergirane faze. Tako je izguba energije večja, zato G'' narašča, G' pa pada. Ko pride do posedanja aglomeratov, le-ti vplivajo na meritev in obnašanje magnetne tekočine postane nepredvidljivo. Predvidevam, da pri tem pride do aglomeracije primarnih aglomeratov, ki tvorijo sekundarne aglomerate. Sekundarni aglomerati so po velikosti primerljivi z razdaljo med vretenom in spodnjo ploščo, zato se izmeri pri višjih jakostih magnetnega polja nenavadno visoko povečanje vrednosti G' .

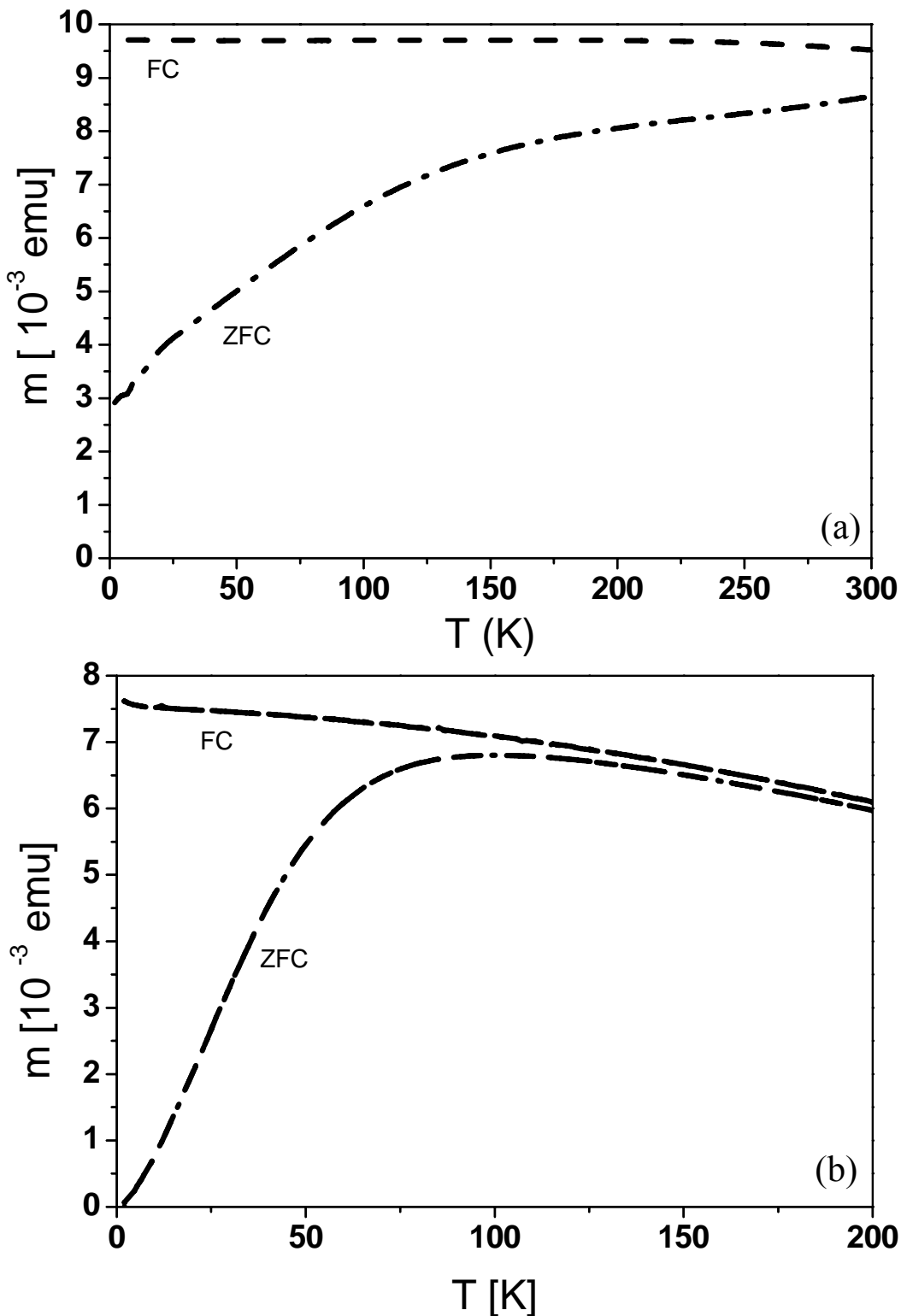
Ob upoštevanju rezultatov pridobljenih z rotacijskim testom in amplitudnim pregledom lahko sklepam, da magnetna tekočina z 1,8 ut.% deležem delcev MD-CA dispergiranih v vodi pri jakostih homogenega zunanega magnetnega polja višjih od $B = 300$ mT postane nestabilna, dispergirani delci se začnejo posedati. Pri rotacijskem testu je viskoznost pri omenjenem magnetnem polju imela enako vrednost kot na začetku, pri višjih poljih pa celo nižjo. Posedeni delci nimajo več vpliva na viskoznost tekočine, zato viskoznost magnetne tekočine pade na vrednost nosilne tekočine.

4.5.3.1 Aglomeriranje delcev

Izpostavitve magnetne tekočine zunanjemu magnetnemu polju povzroči aglomeriranje nanodelcev, kar posledično privede do posedanja aglomeratov. Pri tem se zastavlja vprašanje, kako aglomeriranje vpliva na njihove magnetne lastnosti in ali se delci aglomerirajo reverzibilno ali ireverzibilno. V prvem primeru delci niso v neposrednem stiku, kar pomeni, da jih je ob izničenju zunanega magnetnega polja, možno ponovno dispergirati. V drugem primeru, kjer so delci v neposrednem stiku, je ponovno dispergiranje delcev zaradi van der Waals-ovih sil nemogoče in magnetna tekočina je dokončno uničena. V ta namen je bila narejena serija meritev magnetnega momenta v odvisnosti od temperature brez (ZFC) in v prisotnosti (FC) magnetnega polja.

Če so nanodelci aglomerirani, ima na njihove izmerjene lastnosti velik vpliv tudi sklopitev magnetnih momentov med nanodelci. Slika 52 (a) prikazuje ZFC in FC krivulji magnetnega momenta delcev MD. Ker površina nanodelcev MD ni bila posebej obdelana in med njimi ni odbojnih sil, se med sušenjem močno aglomerirajo. ZFC krivulja narašča monotono s temperaturo, medtem ko se FC krivulja s temperaturo praktično ne spreminja. Povsem drugačno obliko krivulj opazimo v primeru stabilne suspenzije delcev MD-CA, slika 52 (b). V tem primeru FC krivulja s temperaturo monotono pada. ZFC krivulja s temperaturo narašča in pri temperaturi 100 K doseže najvišjo vrednost. Pri višjih temperaturah se ZFC krivulja približa FC krivulji in se pri $T = 150$ K z njo praktično združi.

Dispergirani delci MD-CA izkazujejo tipično obnašanje superparamagnetnih delcev, pri katerem pride do razcepitve ZFC in FC krivulje. Razcepitev ZFC in FC krivulj se zgodi pri višji temperaturi kot je maksimum ZFC krivulje. V idealnem primeru monodisperznih delcev se ZFC in FC krivulji razcepita pri temperaturi maksimuma ZFC krivulje [119]. Širina maksimuma ZFC krivulje je odvisna od porazdelitve velikosti nanodelcev in se z večanjem porazdelitve širi. Temperatura maksimuma ZFC krivulje je ob predpostavki monodisperznih delcev enaka temperaturi blokiranja (T_B). FC krivulja je predvidoma zmerjena pri ravnotežni magnetizaciji v celotnem temperaturnem področju, medtem ko je ZFC krivulja pod temperaturo razcepitve krivulj izmerjena v neravnotežnih pogojih. Pod temperaturo razcepitve so magnetni momenti nanodelcev s časom relaksacije večjim od časa meritve orientirani v naključnih smereh [119].



Slika 52: ZFC/FC krivulje delcev MD (a) in dispergiranih delcev MD-CA (b).

Posušeni MD delci so aglomerirani in zato med njimi pride do magnetnih interakcij. Zaradi magnetnih interakcij med posameznimi nanodelci v aglomeratu, se ti magnetno obnašajo kot večji delec, ki ga magnetno ovrednotimo kot superspin [120]. Med magnetnimi momenti aglomeriranih nanodelcev pride do sklopitve, kar vpliva na relaksacijo njihovih magnetnih momentov in delci izgubijo superparamagnetne lastnosti, ki bi jih glede na njihovo velikost pričakovali.

Vpliv magnetnega polja na aglomeracijo dispergiranih delcev MD-CA smo zasledovali

s serijo ZFC/FC meritev. Vzorec magnetne tekočine z dispergiranimi delci MD-CA je bil zamrznjen v prisotnosti homogenega zunanega magnetnega polja. S tem se je ohranila vzpostavljena notranja strukturiranost nanodelcev v magnetni tekočini. Pred meritvijo ZFC/FC je bil vzorec razmagneten. Vrednosti magnetnega polja, pri katerih je bil vzorec zamrznjen, so se gibale med $B = 0 - 5$ T.

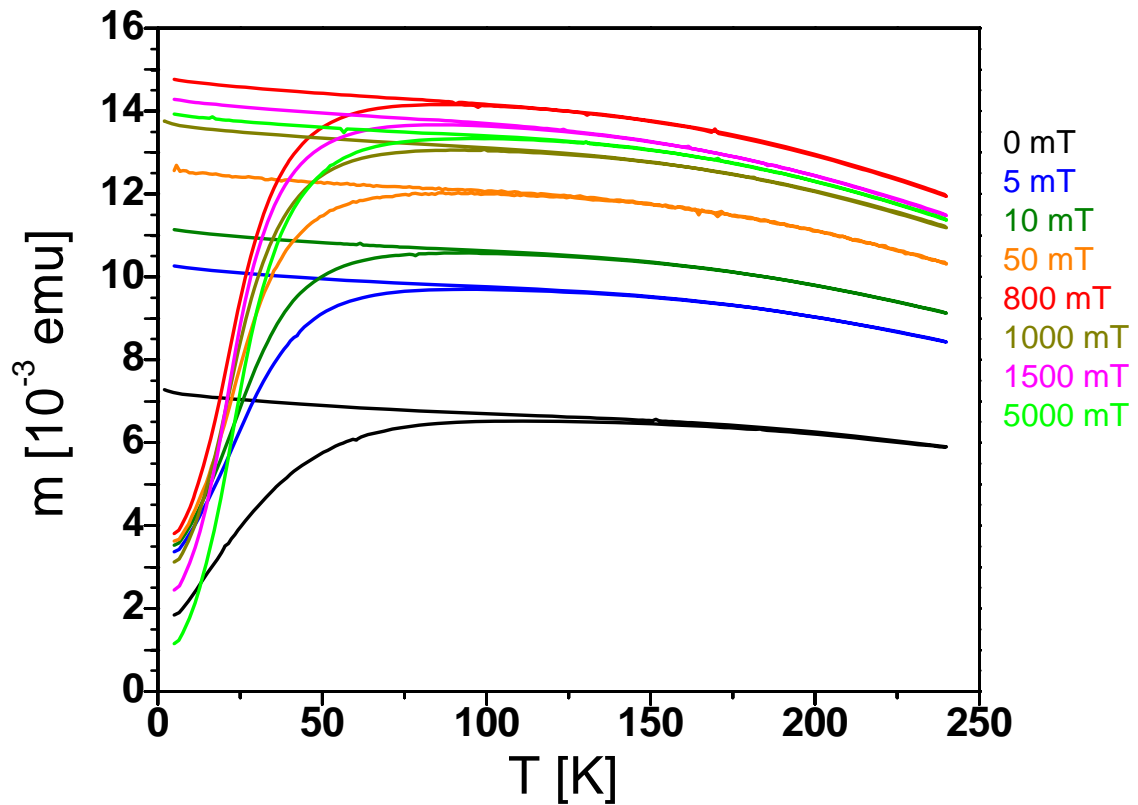
Slika 53 prikazuje ZFC in FC krivulje magnetne tekočine zamrznjene pri različnih magnetnih poljih. Z zvišanjem magnetnega polja, pri katerem je bila magnetna tekočina zamrznjena, se vrednosti magnetnega momenta pri maksimumu ZFC krivulje povišujejo. Delci so zaradi magnetnih interakcij vse bližje skupaj, zaradi česar pride do sklopitve večjega števila magnetnih momentov, kar poveča magnetizacijo delcev. Iz maksimuma ZFC krivulj je mogoče izračunati navidezno velikost delcev, prikazano na sliki 54. V izseku slike 54 je prikazana navidezna velikost delcev pri nizkih poljih.

Navidezna velikost delcev se je povečala iz $D = 14,4$ nm na $D = 15,7$ nm pri $B = 5$ T, kar pomeni 30% navidezno volumsko povečanje delcev. Navidezno povečanje delcev pomeni, da so delci v aglomeratih dovolj blizu skupaj, da pride do delne sklopitve njihovih magnetnih momentov.

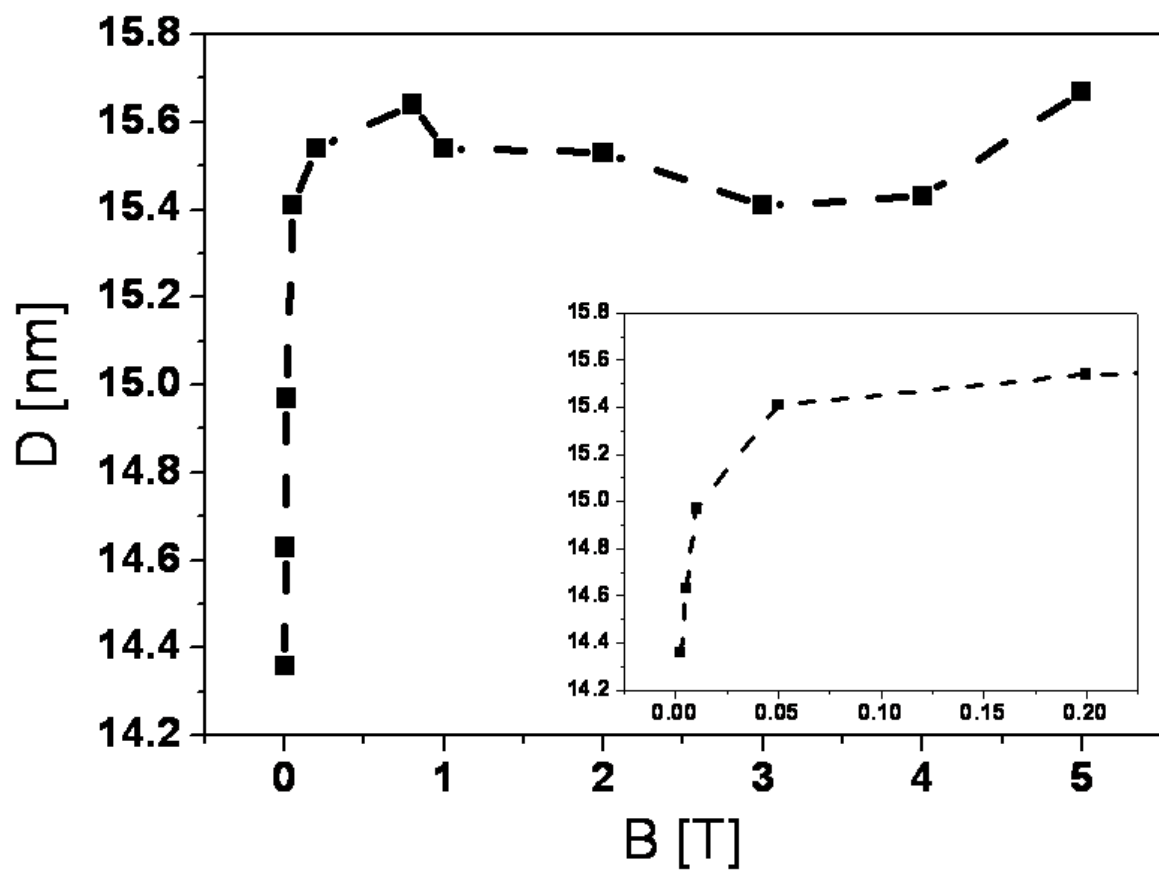
Da bi ugotovili, ali je aglomeracija delcev reverzibilna ali ireverzibilna, je bila narejena serija meritev ZFC/FC. Vzorec magnetne tekočine je bil zamrznjen v prisotnosti magnetnega polja z jakostjo $B = 5$ T, čemur je sledila hkratna odtalitev in razmagnetenje vzorca. Nato je bil vzorec zamrznjen brez prisotnosti polja in opravljena je bila ZFC/FC meritev. Opisani postopek je bil z istim vzorcem večkrat ponovljen.

Kot prikazuje slika 55 se je po razmagnetenju vrednost magnetizacije in temperature maksimuma ZFC krivulje spremenila nazaj na vrednosti, ki jih je kazala magnetna tekočina pred izpostavitvijo magnetnem polju. ZFC/FC krivulje se med posameznimi ponovitvami bistveno ne razlikujejo.

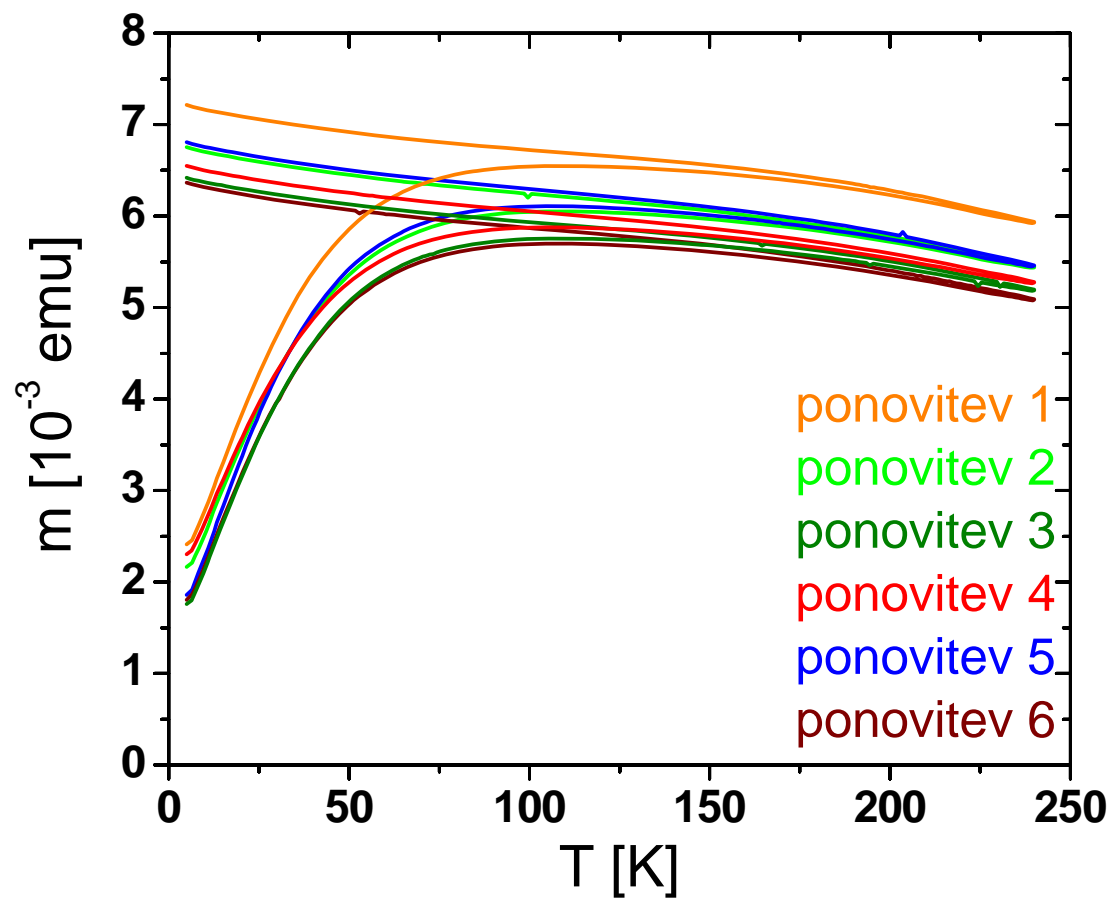
Iz povrnitev vrednosti magnetnih lastnosti po razmagnetenju na izhodno stanje pred izpostavitvijo magnetnemu polju sklepam, da je proces aglomeracije delcev MD-CA popolnoma reverzibilen. Slednje pomeni, da delci niso prišli v neposreden stik. V tekočini naboj disociiranih karboksilnih skupin preprečuje neposreden stik med delci. Ko vzorec zamrznemo, karboksilne kisline niso več disociirane in posledično med delci ni elektrostatskih interakcij, ki bi preprečile aglomeracijo. Zato sklepam, da plast adsorbirane citronske kisline zagotavlja poleg elektrostatičnih odbojnih sil tudi sterične odbojne sile.



Slika 53: ZFC/FC krivulje magnetne tekočine zamrznjene pri različnih magnetnih poljih.



Slika 54: Navidezna velikost magnetnih delcev izračunana iz maksimuma ZFC/ZF krivulj.



Slika 55: ZFC/FC krivulje magnetne tekočine po večkratni izpostavitvi magnetnemu polju $B = 5T$.

5 Zaključki

V svojem doktorskem delu sem se posvetil predvsem spreminjanju površinskih lastnosti magnetnih nanodelcev. Površinske lastnosti maghemitnih nanodelcev sem spreminjal z adsorpcijo citronske kisline, s prevlačenjem nanodelcev z amorfnim silicijevim dioksidom ter z vezavo (3-aminopropil) trietoksi silanom. Poleg spreminjanja površinskih lastnosti, sem raziskoval tudi vpliv sinteznih pogojev na sestavo in velikost nanodelcev, ter posedanje dispergiranih magnetnih nanodelcev dispergiranih v magnetni tekočini v prisotnosti magnetnega polja. Magnetna tekočina je vsebovala maghemitne nanodelce z adsorbirano citronsko kislino.

V prvem delu doktorata sem se posvetil sintezi maghemitnih nanodelcev s soobarjanjem iz vodnih raztopin železovih (II) in (III) ionov. Ugotovil sem, da ima pH vrednost obarjanja velik vpliv na fazno sestavo oborjenih delcev. Maghemit se tvori le, v kolikor je pH vrednost obarjanja višja od $\text{pH} = 10$. V kolikor je pH vrednost obarjanja prenizka, je v vzorcu prisoten tudi nezaželen $\alpha\text{-FeOOH}$, ki se tvori že pri $\text{pH} = 3$. Ugotovil sem, da lahko na končno velikost delcev maghemita vplivamo s staranjem suspenzije $\alpha\text{-FeOOH}$ pri $\text{pH} = 3$. Tako sem lahko z različnimi časi staranja suspenzije $\alpha\text{-FeOOH}$ pri $\text{pH} = 3$ kontroliral velikost delcev maghemita. Velikost nanodelcev maghemita se je povečala od $d = 9,5$ nm pri času staranja $t = 0$ min do $13,7$ nm pri času staranja $t = 30$ min. Pri daljših časih staranja se velikost nanodelcem maghemita bistveno več ne spreminja in po $t = 300$ min doseže velikost $14,5$ nm. Nanodelci, ki so bili starani 30 min pri $\text{pH} = 3$, so imeli izmerjeno magnetizacijo 68 emu/g.

V drugem delu doktorata sem se posvetil spreminjanju površinskih lastnosti sintetiziranih maghemitnih delcev in pripravi magnetnih tekočin. Površinske lastnosti maghemitnih nanodelcev sem spreminjal z adsorpcijo citronske kisline ter s prevlečenjem delcev z amorfnim silicijevim dioksidom in z (3-aminopropil) trietoksi silanom (APS).

Pri adsorpciji citronske kisline na površino delcev sem preučeval vpliv pogojev med adsorpcijo citronske kisline in pogojev dispergiranja na površinske lastnosti in s tem na vsebnost dispergiranih nanodelcev v magnetni tekočini. Najvišji delež nanodelcev v magnetni tekočini ($2,5$ ut.%) sem dosegel pri pH vrednosti adsorpcije $\text{pH}_{\text{ads}} = 5,2$, temperaturi adsorpcije $T = 75^\circ\text{C}$, masnem razmerju citronska kislina-nanodelci $\text{CA/MD} = 0,63$ g/g in pH vrednosti dispergiranja $\text{pH}_{\text{dis}} = 10,1$. Ugotovil sem, da je za uspešno adsorpcijo ključnega pomena disociacija karboksilnih skupin. Disociacija karboksilnih skupin je pogojena z pH vrednostjo. Pri $\text{pH} = 5,2$ ima citronska kislina dve karboksilni skupini disociirani, tretja karboksilna skupina pa je nedisociirana. Iz rezultatov sklepam, da se citronska kislina na površino delcev veže preko dveh disociiranih karboksilnih skupin. Iz elektrokinetičnih meritev je razvidno, da tretja karboksilna skupina poveča površinski naboj nanodelcev. S tem citronska kislina vezana na površino nanodelcev poveča elektrostatske odbojne sile, kar nam omogoča pripravo stabilne suspenzije.

S prevlečenjem delcev z amorfnim silicijevim dioksidom (siliko) sem na površini

delcev zagotovil prisotnost OH skupin v širokem pH območju. Površinske OH skupine so ključnega pomena pri nadaljnji funkcionalizaciji nanodelcev, saj omogočajo kovalentno vezavo molekul na površino delcev.

Pri tem sem ugotovil, da se plast silike tvori le z heterogeno nukleacijo na površini delcev. Pri tem koncentracija silicijeve kisline ne sme preseči kritične koncentracije potrebne za homogeno nukleacijo. V kolikor koncentracija silicijeve kisline preseže kritično koncentracijo, začne silika nukleirati homogeno.

Pri vezavi APS na površino delcev sem primerjal vezavo APS na neprevlečene delce (MD) in delce prevlečene s siliko (MD-Si). Ugotovil, da se na delce MD veže $\sim 1,1$ molekul APS na nm^2 , na delce MD-Si pa $\sim 4,3$ molekul APS/ nm^2 . Na delce MD-Si se tako veže skoraj štirikrat več APS kot na delce MD. Razlog za višjo koncentracijo APS na površini delcev MD-Si je v večjem številu površinskih OH skupin. Iz TGA krivulj sem določil, da je na površini delcev MD ~ 4 OH/ nm^2 delcev MD, medtem ko je na površini delcev MD-Si 13 OH/ nm^2 . Iz dobljenih rezultatov sklepam tudi, da se APS veže na površino delce kot monomer in pri tem tvori tri siloksanske vezi.

Poleg tega sem iz primerjave uspešnosti vezave APS pri različnih pH vrednostih ugotovil, da je vezava APS najučinkovitejša pri pH = 11, tako v primeru delcev MD kot tudi delcev MD-Si. Pri tej pH vrednosti imata aminska skupina in površina delcev negativen naboj. Negativni naboj prepreči elektrostatsko vezavo terminalnih aaminskih skupin na površino delcev. S tem je na voljo večje število površinskih OH skupin, ki skupaj s OH skupinami hidroliziranega APS tvorijo siloksanske vezi.

V tretjem delu doktorata sem preučeval reološko obnašanje tekočin v prisotnosti magnetnega polja. Pri tem sem opravil različne testa, z namenom, določiti jakost magnetnega polja, pri kateri se delci posedejo. Poleg tega sem z reološkimi meritvami zasledoval spremembe v notranji ureditvi dispergiranih nanodelcev.

Na podlagi reoloških meritev sem določil jakost zunanega magnetnega polja pri kateri se dispergirani magnetni nanodelci posedejo. Magnetna tekočina, v kateri je dispergiranih 1,8 ut. % delcev z adsorbirano citronsko kislino, postane nestabilna pri jakostih magnetnega polja višjih od 300 mT. Pri tej jakosti magnetnega polja viskoznost magnetne tekočine pade pod začetno vrednost. Prav tako začne vrednost modula shranjene energije po izpostavitvi v primerjavi z vrednostjo pred izpostavitvijo magnetne tekočine zunanjemu magnetnemu polju padati.

Pri jakosti magnetnega polja ~ 200 mT pride do preureditve verigam podobnih aglomeratov v globularne aglomerate. Slednje se odraža v zmanjšanju viskoznosti in spremembi reološkega značaja magnetne tekočine. Pri tej vrednosti se reološki značaj magnetne tekočine spremeni iz gela v sol.

Aglomerirani nanodelci ne pridejo v neposredni stik, tudi kadar so izpostavljeni magnetnemu polju z jakostjo 5 T. Po izpostavitvi magnetnemu polju nanodelci z adsorbirano citronsko kislino ostanejo superparamagnetni. Delci brez adsorbirane citronske kisline pridejo v neposreden stik in izgubijo superparamagnetne lastnosti.

6 Zahvale

V prvi vrsti bi se rad zahvalil mentorju prof. dr. Darku Makovcu za strokovno usmerjanje in potrpežljivost v teku mojega podiplomskega študija.

Zahvalil bi se tudi dr. Marku Jagodiču iz Instituta za matematiko, fiziko in mehaniko za opravljene ZFC/FC meritve in dr. Alenki Mertelj iz Odseka za kompleksne snovi za slike iz optičnega mikroskopa in razprave o reologiji magnetnih tekočin.

Prav tako bi se rad zahvalil sodelavcem iz Odseka za sintezo materialov in vsem ostalim kolegom iz Instituta Jožef Stefan, ki so mi kakorkoli pomagali pri mojem podiplomskem študiju.

Na koncu bi se rad zahvalil tudi moji družini, sodelavcem in ostalim prijateljem, še posebej kolegom iz ŠD Brezovica in prijateljem iz Naklega, za prijetne, čeprav včasih utrujajoče, trenutke izven delavnega časa.

Zahvalil bi se tudi Ministrstvu za visoko šolstvo, znanost in tehnologijo Republike Slovenije za financiranje.

7 Literatura in viri

- [1] Jiles, D. *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials* (Chapman & Hall, London, 1998)
- [2] Cullity, B. D.; Graham, C. D. *Introduction to Magnetic Materials* (John Wiley & Sons, New Jersey, 2009)
- [3] Sicaful, K. E.; Wills, J. M.; Grimes, N. W. Structure of Spinel. *Journal of American Ceramic Society*, **82** 3279 (1999)
- [4] Li, H.; Wu, H.; Xiao, G. Effects of synthetic conditions on the particle size and magnetic properties of NiFe₂O₄ *Powder Technology* **198**, 157 (2010)
- [5] Leslie-Pelecky, D. L.; Rieke, R. D. Magnetic properties of nanostructured materials. *Chemistry of materials* **8**, 1770 (1996).
- [6] Odenbach, S. *Magnetoviscous effects in ferrofluids* (Springer, Berlin, 2002).
- [7] Li, Z.; Chen, H.; Bao, H.; Gao, M. One-pot reaction to synthesize water-soluble magnetite nanocrystals. *Chemistry of Materials* **16**, 1391 (2004)
- [8] Sun, S.; Zeng, H. Size-controlled synthesis of magnetite nanoparticles. *Journal of American Chemical Society* **124**, 8204 (2002).
- [9] Hyeon, T.; Lee, S. S.; Park, J.; Chung, Y.; Na, H. B. Synthesis of highly crystalline and monodispersed maghemite nanocrystallites without a size selection process. *Journal of American Chemical Society* **124**, 12798 (2001).
- [10] Daou, T. J.; Pourroy, G.; Bégin-Colin, S.; Greneche, J. M.; Ulhaq-Bouillet, C.; Legaré, P.; Bernhardt, P.; Leuvrey, C.; Rogez, G Hydrothermal synthesis of monodispersed magnetite nanoparticles. *Chemistry of materials* **18**, 4399 (2006).
- [11] Yan, J.; Mo, S.; Nie, J.; Chen, W.; Shen, X.; Hu, J.; Hao, G.; Tong, H. Hydrothermal synthesis of monodisperse Fe₃O₄ nanoparticles based on modulation of tartaric acid. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **340**, 109 (2009)
- [12] Košak, A. *Disertacija: Sinteza in karakterizacija feritnih nanodelcev in priprava magnetnih tekočin* (Univerza v Mariboru, Maribor, 2006)

- [13] Tronc, E.; Bellaville, P.; Jolivet, J.-P.; Livage, J. Transformation of ferric hydroxide into spinel by Fe^{II} adsorption. *Lungmuir* **8**, 813 (1992).
- [14] Bellaville, P.; Jolivet, J.-P.; Tronc, E.; Livage, J. Crystalization of ferric hydroxide into spinel by adsorption on colloidal magnetite. *Journal of Colloid and Interface Science* **150**, 453 (1992).
- [15] Massart, R. Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media. *IEEE Transactions on Magnetism* **17**, 1247 (1981)
- [16] Mohapatra, S.; Pramanik, N.; Mukherjee, S.; Ghosh, S. K.; Pramanik, P. A simple synthesis of amine-derived superparamagnetic iron oxide nanoparticles for bioapplications. *Journal of Materials Science* **42**, 7566 (2007).
- [17] Lee, J.; Isobe, T.; Senna, M. Preparation of ultrafine Fe₃O₄ particles by precipitation in the presence of PVA at high pH. *Journal of Colloid and Interface Science* **177**, 490 (1996).
- [18] Jolivet, J.-P. *Metal Oxide Chemistry and Synthesis: From Solution to Solid State* (John Wiley & Sons, Chichester, 1994).
- [19] Söhnel, O.; Garside, J. *Precipitation: Basic Principles and Industrial Applications* (Butterworth-Heinemann Ltd, Oxford, 1992)
- [20] Segal, D. *Chemical synthesis of advanced ceramic materials* (Cambridge University Press, Cambridge, 1989)
- [21] Israelachvili, J. N. *Intermolecular and surface forces* (Academic Press, London, 1985).
- [22] Hunter, R. J. *Zeta potential in colloid science; Principles and Applications* (Academic Press, London, 1981).
- [23] Tadros, Th. F. Correlation of viscoelastic properties of stable and flocculated suspensions with their interparticle interactions. *Advances in Colloid and Interface Science* **68**, 97 (1996).
- [24] Rosensweig, R. E. *Ferrohydrodynamics* (Dover Publications, Mineola, 1985).
- [25] Odenbach, S. (ur.) *Ferrofluids: Magnetically controllable fluids and their applications* (Springer, Berlin, 2002).
- [26] Kim, Y. S.; Nakatsuka, K.; Fujita, T.; Atarashi, T. Application of hydrophilic magnetic fluid to oil seal. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **201**, 361 (1999).

- [27] Tangthieng, C.; Finlayson, B. A.; Maulbetsch, J.; Cader, T. Heat transfer enhancement in ferrofluids subjected to steady magnetic fields. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **201**, 252 (1999).
- [28] Sankaranarayanan, V. K.; Prakash, O.; Pant, R. P.; Islam, M. Lithium ferrite nanoparticles for ferrofluid applications. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **252**, 7 (2002).
- [29] Calarasu, D.; Cotaș, C.; Olaru, R. Magnetic fluid brake. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **201**, 401 (1999).
- [30] Baraton, M.-I. (ur.) *Synthesis, Functionalization and Surface Treatment of Nanoparticles* (American Scientific Publishers, Stevenson Ranch, 2003).
- [31] Gupta, A. K.; Gupta, M. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. *Biomaterials* **26**, 3995 (2005).
- [32] Pankhuhrst, Q. A.; Connolly, J.; Jones, S. K.; Dobson, J. Application of magnetic nanoparticles in biomedicine. *Journal of Physics D: Applied Physics* **36**, R167 (2003).
- [33] Tartaj, P.; del Puerto Morales, M.; Veintemillas-Verdaguer, S.; González-Carreño, T.; Serna, C. J. The preparation of magnetic nanoparticles in biomedicine. *Journal of Physics D: Applied Physics* **36**, R182 (2003).
- [34] Berry, C. C.; Curtis, A. S. G. functionalization of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine. *Journal of Physics D: Applied Physics* **36**, R198 (2003).
- [35] Veish, O.; Gunn, J. W.; Zhang, M; Design and fabrication of magnetic nanoparticles for targeted drug delivery and imaging. *Advanced Drug Delivery reviews* **62**, 284 (2010).
- [36] Halbreich, A.; Roger, J.; Pons, J. N.; Geldwerth, D.; Da Silva, M. F.; Roudier, M.; Bacri, J. C. Biomedical applications of maghemite ferrofluid. *Biochimie* **80**, 379 (1998).
- [37] Hiergeist, R.; Andra, W.; Buske, N.; Hergt, R.; Hilger, I.; Richter, U.; Kaiser, W. Application of magnetite ferrofluids for hyperthermia. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **201**, 420 (1999).
- [38] Šafarik, I.; Šafarikova, M. Magnetic nanoparticles and biosciences. *Monatshefte für Chemie* **133**, 737 (2002).
- [39] Grüttner, C.; Rudershausen, S.; Teller, J. Improved properties of magnetic particles

- by combination of different polymer materials as particle matrix. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **225**, 1 (2001).
- [40] Caruso, F. Nanoengineering of particles surfaces. *Advanced Materials* **13**, 11 (2001).
- [41] Ito, A.; Shinaki, M.; Honda, H.; Kobayashi, T. Medical application of functionalized magnetic nanoparticles. *Journal of Bioscience and Bioengineering* **100**, 1 (2005).
- [42] Fuentes, M.; Mateo, C.; Guisán, J. M.; Fernández-Lafuente, R. Preparation of inert nano-particles for the direct immobilization of antibodies. *Biosensors and Bioelectronics* **20**, 1380 (2005).
- [43] Xie, J.; Xu, C.; Kohler, N.; Hou, Y.; Sun, S. Controlled PEGylation of monodispersed Fe₃O₄ nanoparticles for reduced non-specific uptake by macrophage cells. *Advanced Materials* **19**, 3163 (2007).
- [44] Ma, Z.; Guan, Y.; Liu, H. Superparamagnetic silica nanoparticles with immobilized metal affinity ligands for protein adsorption. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **301**, 469 (2006).
- [45] Fortin, J.-P.; Wilhelm, C.; Servais, J.; Ménager, C.; Bacri, J.-C.; Gazeau, F. Size-sorted anionic iron oxide nanomagnets as colloidal mediators for magnetic hyperthermia. *Journal of American Chemical Society* **129**, 2628 (2007).
- [46] Bruce, I. J.; Sen, T. Surface modification of magnetic nanoparticles with alkoxysilanes and their application in magnetic bioseparation. *Langmuir* **21**, 1029 (2005).
- [47] Mikhaylova, M.; Kim, D. K.; Berry, C. C.; Zagorodni, A.; Toprak, M.; Curtis, A. S. G.; Muhammed M. BSA immobilization on amine-functionalized superparamagnetic iron oxide nanoparticles. *Chemistry of materials* **16**, 2334 (2004).
- [48] Zhang, C.; Wängler, B.; Morgenstern, B.; Zentgraf, H.; Eisenhut, M.; Untenecker, H.; Krüger, R.; Huss, R.; Seliger, C.; Semmler, W.; Kiessling, F. Silica- and alkoxysilane-coated ultrasmall superparamagnetic iron oxide particles: a promising tool to label cells for magnetic resonance imaging. *Langmuir* **23**, 1427 (2007).
- [49] Gyergyek, S.; Huskić, M.; Makovec, D.; Drogenik, M. Superparamagnetic nanocomposites of iron oxide in a polyethyl methacrylate matrix synthesized by in situ polymerization. *Colloids and Surfaces* **317**, 49 (2008).
- [50] Kim, D. K.; Zhang, Y.; Voit, W.; Rao, K. V.; Muhammed, M. Synthesis and characterization of surfactant-coated superparamagnetic monodispersed iron oxide nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **225**, 30 (2006).

- [51] Sahoo, Y.; Pizem, H.; Fried, T.; Golodnitsky, D.; Burstein, L.; Sukenik, C. N.; Markovich, G. Alkyl phosphonate/phosphonate coating on magnetite nanoparticles: A comparison with fatty acids. *Langmuir* **17**, 7907 (2001).
- [52] van Ewijk, G. A.; Vroege, G. J.; Philipase, A. P. Convenient preparation methods for magnetic colloids. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **201**, 31 (1999).
- [53] Yee, C.; Kataby, G.; Ulman, A.; Prozorov, T.; White, H.; King, A.; Rafailovich, M.; Sokolov, J.; Gedanken, A. Self-assembled monolayers of alkanesulfonic and – phosphonic acid on amorphous iron oxide nanoparticles. *Langmuir* **15**, 7111 (1999).
- [54] Rozenfeld, O.; Kolytyn, Y.; Bamnolker, H.; Margel, S.; Gedanken, A. Self-assembled monolayer coatings on amorphous iron. *Langmuir* **10**, 3919 (1994).
- [55] Alboronz, C.; Jacobo, S. E. Preparation of a biocompatible magnetic film from an aqueous ferrofluid. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **305**, 12 (2006).
- [56] Zins, D.; Cabuil, V.; Massart, R. New aqueous magnetic fluid. *Journal of Molecular Liquids* **83**, 217 (1999).
- [57] Martinez, L.; Cecelja, F.; Rakowskli, R. A novel magneto-optic ferrofluid material for sensor applications. *Sensors and Actuators* **123 – 124**, 438 (2005).
- [58] Sahoo, Y.; Goodarzi, A.; Swihart, M. T.; Ohulchanskyy, T. Y.; Kaur, N.; Furlani, E. P.; Prasad, P. N. Aqueous ferrofluid of magnetite nanoparticles: Florescence labelling and magnetophoretic control. *Journal of Physical Chemistry B* **109**, 3879 (2005).
- [59] Maurice, V.; Georgelin, T.; Siague, J.-M.; Cabuil, V. Synthesis and characterization of functionalized core-shell $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **321**, 1408 (2009).
- [60] Massart, R.; Dubois, E.; Cabuil, V.; Hasmonay, E. Preparation and properties of manodispersed magnetic fluids. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **149**, 1 (1995).
- [61] Zhai, Y.; Liu, F.; Zhang, Q.; Gao, G. Synthesis of magnetite nanoparticle aqueous dispersions in an ionic liquid containing acrylic acid anion. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **332**, 98 (2009).
- [62] Fauconnier, N.; Bée, A.; Roger, J.; Pons, J. N. Synthesis of aqueous magnetic liquids by surface complexation of maghemite nanoparticles. *Journal of Molecular Liquids* **83**, 233 (1999).

- [63] Tsai, Y.-L.; Chun, C.-H.; Ou, J.-L.; Huang, C.-K.; Chen, C.-C. Magnetic Fe₃O₄ nanoparticles synthesized for preparations of silica-coated composites. *Desalination* **200**, 97 (2006).
- [64] Lu, X.; Liang, G.; Sun, Z.; Zhang, W. Ferromagnetic Co/SiO₂ core/shell structured nanoparticles prepared by a novel aqueous solution method. *Materials Science and Engineering B* **117**, 147 (2005).
- [65] Ichiyanagi, Y.; Moritake, S.; Taira, S.; Setou, M. Functional magnetic nanoparticles for medical applications. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **310**, 2877 (2007).
- [66] Liu, X.; Xing, J.; Guan, Y.; Shan, G.; Liu, H. Synthesis of amino-silane modified superparamagnetic silica supports and their use for protein immobilization. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **238**, 127 (2004).
- [67] Deng, Y.-H.; Wang, C.-C.; Hu, J.-H.; Yang, W.-L.; Fu, S.-K. Investigation of formation of silica-coated magnetite nanoparticles via sol-gel approach. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **262**, 87 (2005).
- [68] Souza, D. M.; Andrade, A. L.; Fabris, J. D.; Valério, P.; Góes, A. M.; Leite, M. F.; Domingues, R. Z. Synthesis and in vitro evaluation of toxicity of silica-coated magnetite nanoparticles. *Journal of Non-Crystalline Solids* **354**, 4894 (2008).
- [69] Lei, Z.; Pang, X.; Li, N.; Lin, L.; Li, Y. A novel two-step modifying process for preparation of chitosan-coated Fe₃O₄/SiO₂ microspheres. *Journal of Materials Processing Technology* **209**, 3218 (2009).
- [70] Wang, S.; Cao, H.; Gu, F.; Li, C.; Huang, G. Synthesis and magnetic properties of iron/silica core/shell nanostructures. *Journal of Alloys and Compounds* **457**, 560 (2008).
- [71] Bonnini, M.; Wiedemann, A.; Baglioni, P. Synthesis and characterization of magnetic nanoparticles coated with a uniform silica shell. *Materials Science and Engineering C* **26**, 745 (2006).
- [72] Lu, Y.; Yin, Y.; Mayers, B. T.; Xia, Y. Modifying the surface properties of superparamagnetic iron oxide nanoparticles through a sol-gel approach. *Nano Letters* **2**, 183 (2002).
- [73] Liu, Q.; Xu, Z.; Finch, J. A.; Egerton, R.; A novel two-step silica-coating process for engineering magnetic nanocomposites. *Chemistry of Materials* **10**, 3936 (1998).
- [74] Philippe, A. P.; van Bruggen, M. P. B.; Pathmamanoharan, C. Magnetic silica dispersions: Preparation of surface-modified silica particles with a magnetic core.

Langmuir **10**, 92 (1994).

[75] Bruce, I. J.; Taylor, J.; Todd, M.; Davies, M. J.; Borioni, E.; Sangregorio, C.; Sem, T. Synthesis, characterisation and application of silica-magnetite nanocomposites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **284**, 145 (2004).

[76] Lu, Z.; Wang, G.; Zhuang, J.; Yang, W. Effects of the concentration of tetraethylammonium hydroxide peptizer on the synthesis of Fe₃O₄/SiO₂ core/shell nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **278**, 140 (2006).

[77] Sun, Y.; Duan, L.; Guo, Z.; Duanmu, Y.; Ma, M.; Xu, L.; Zhang, Y.; Gu, N. An improved way to prepare superparamagnetic magnetite-silica core-shell nanoparticles for possible biological application. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **285**, 65 (2005).

[78] Stöber, W.; Fink, A.; Bohn, E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *Journal of Colloid and Interface Science* **26**, 62 (1968).

[79] Pope, E. J. A.; Mackenzie, J. D. Sol-gel processing of silica. *Journal of Non-Crystalline Solids* **87**, 185 (1986).

[80] Iler, R. K. *The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry* (John Wiley & Sons, New York, 1979).

[81] Brook, M. A. *Silicon in Organic, Organometallic, and Polymer Chemistry* (John Wiley & Sons, New York, 2000).

[82] Chen, Z.; Gao, L. Synthesis and magnetic properties of CoFe₂O₄ nanoparticles by using PEG as surfactant. *Materials Science and Engineering B* **141**, 82 (2007).

[83] Garcia-Fuentes, M.; Prego, C.; Torres, D.; Alonso, M. J. A comparative study of the potential of solid triglyceride nanostructures coated with chitosan or poly(ethylene glycol) as carriers for oral calcitonin delivery. *European Journal of Pharmaceutical Sciences* **25**, 133 (2005).

[84] Goetze, T.; Gansau, C.; Buske, N.; Roeder, M.; Görnert, P.; Bahr, M. Biocompatible magnetic core/shell nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **252**, 399 (2002).

[85] Lacava, L. M.; Garcia, V. A. P.; Kückelhaus, S.; Azevedo, R. B.; Sadeghiani, N.; Buske, N.; Morais, P. C.; Lacava, Z. G. M. Long-term retention of dextran-coated magnetite nanoparticles in the liver and spleen. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **272 – 276**, 2434 (2004).

- [86] Xu, X. Q.; Shen, H.; Xu, J. R.; Xu, J.; Li, X. J.; Xiong X. M. Core-shell structure of magnetite magnetic fluids stabilized with dextran. *Applied Surface Science* **252**, 494 (2005).
- [87] Fuentes M.; Mateo, C.; Guisán, J. M.; Fernández-Lafuente, R. preparatuon of inert magnetic nano-particles for the direted immobilization of antibodies. *Biosensors and Bioelectronics* **20**, 1380 (2005).
- [88] Bocanegra-Diaz, A.; Mohallem, N. D. S.; Novak, M. A.; Sinisterra, R. D. Preparation of ferrofluid from cyclodextrin and magnetite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **272 – 276**, 2395 (2004).
- [89] Lee, S.-J.; Jeong, J.-R.; Shin, S.-C.; Kim, J.-C.; Chang, Y.-H.; Lee, K.-H.; Kim, J.-D. Magnetic enhancement of iron oxide nanoparticles encapsulated with poly(D,L-latide-co-glycolide). *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **255**, 19 (2005).
- [90] Chen, G.; Hoffman, A. S. Preparation and properties of thermoreversible, phase-separating enzyme-oligo (*N*-isopropylacrylamide) conjugates. *Bioconjugate Chemistry* **4**, 509 (1993).
- [91] Ren, J.; Hong, H.-Y.; Ren, T.-B.; Teng, X.-R. Preparation and characterization of magnetic PLA-PEG composite particles. *Materials Letters* **59**, 2655 (2005).
- [92] Xu, Z.; Liu, Q.; Finch, J. A. Silanation and stability of 3-aminopropyl triethoxy silane on nanosized superparamagnetic particles: I. Direct silanation. *Applied Surface Science* **120**, 269 (1997).
- [93] Yamaura, M.; Camilo, R. L.; Sampaio, L. C.; Macedo, M.A.; Nakamura, M.; Toma, H. E. Preparation and characterization of (3-aminopropyl) trimethoxysilane-coated magnetite nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **279**, 210 (2004).
- [94] Iida, H.; Nakanishi, T.; Osaka, T. Surface modification of γ -Fe₂O₃ nanoparticles with aminopropylsilyl groups and interparticle linkage with α,ω -dicarboxylic acids. *Electrochimica Acta* **51**, 855 (2005).
- [95] Feng, B.; Hong, R. Y.; Wang, L. S.; Guo, L.; Li, H. Z.; Ding, J.; Zheng, Y.; Wei, D. G. Synthesis of Fe₃O₄/APTES/PEG diacid functionalized magnetic nanoparticles for MR imaging. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **328**, 52 (2008).
- [96] Barrera, C.; Herrera, A. P.; Rinaldi, C. Colloidal dispersions of monodispersed magnetite nanoparticles modified with poly(ethylene glycol). *Journal of Colloid and Interface Science* **329**, 107 (2009).

- [97] Kohler, N.; Fryxell, G. E.; Zhang, M. A bifunctional poly(ethylene glycol) silane immobilized on metallic oxide-based nanoparticles for conjugation with cell targeting agents. *Journal of America Chemical Society* **126**, 7206 (2004).
- [98] Mezger, T. G. *The Rheology-Handbook* (Vincentz Veriag, Hannover, 2002).
- [99] Pop, L. M.; Odenbach, S.; Wiedenmann, A.; Matoussevitch, N.; Bönnemann, H. Microstructure and rheology of ferrofluids. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **289**, 303 (2005).
- [100] Choi, H. J.; Kim, C. A.; Kwon, T. M.; Jhon, M. S. Viscosity of magnetic particles suspensions. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **209**, 228 (2000).
- [101] Odenbach, S.; Störk, H. Shear dependence of field-induced contributions to the viscosity of magnetic fluids at low shear rates. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **183**, 188 (1998).
- [102] Kroell, M.; Pridoehl, M.; Zimmermann, G.; Pop, L.; Odenbach, S. Magnetic and rheological characterization of novel ferrofluids. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **289**, 21 (2005).
- [103] Chaudhuri, A.; Wereley, N. M.; Kotha, S.; Radhakrishnan, R.; Sudashan, T. S. Viscometric characterization of cobalt nanoparticles-based magnetorheological fluids using genetic algorithms. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **293**, 206 (2005).
- [104] Gu, R.; Gong, X.; Jiang, W.; Hao, L.; Xuan, S.; Zhang, Z. Synthesis and rheological investigation of a magnetic fluid using olivary silica-coated iron particles as a precursor. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **320**, 2788 (2008).
- [105] Ghasemi, E.; Mirhabibi, A.; Edrissi, M. Synthesis and rheological properties of iron oxide ferrofluid. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **320**, 2635 (2008).
- [106] McTague, J. P. Magnetoviscosity of magnetic colloids. *The Journal of Chemical Physics* **51**, 133 (1969).
- [107] Hong, R. Y.; Ren, Z. Q.; Han, Y. P.; Li, H. Z.; Zheng, Y.; Ding, J. Rheological properties of water-based Fe₃O₄ ferrofluids. *Chemical Engineering Science* **62**, 5912 (2007).
- [108] Rinaldi, C.; Chaves, A.; Elborai, S.; He, X.; Zhan, M. Magnetic fluid and flows. *Current Opinion in Colloid and Interface Science* **10**, 141 (2005).
- [109] Pshenicnikov, A. F. Equilibrium magnetization of concentrated ferrocolloids. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **145**, 319 (1995).

- [110] Inoue, H.; Katsumoto, M. Rheological study of magnetic particles dispersion. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **125**, 377 (1993).
- [111] Vékas, L.; Rasa, M.; Bica, D. Physical properties of magnetic fluids and nanoparticles from magnetic and magneto-rheological measurements. *Journal of Colloid and Interface Science* **231**, 247 (2000).
- [112] Balan, C.; Broboana, D.; Gheorghiu, E.; Vékas, L. Rheological characterization of complex fluids in electro-magnetic fields. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* **154**, 22 (2008).
- [113] Hall, W. F.; Busenberg, S. N. Viscosity of magnetic suspension. *The Journal of Chemical Physics* **51**, 137 (1969).
- [114] Mendeleev, V.; Ivanov, A. Magnetic properties of ferrofluids: An influence of chain agglomerates. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **289**, 211 (2005).
- [115] Zubarev, A. Yu.; Fleischer, J.; Odenbach, S. Towards a theory of dynamical properties of polydispersed magnetic fluid: Effect of chain-like agglomerates. *Physica A* **358**, 475 (2005).
- [116] Zubarev, A. Yu.; Iskakova, L, Yu. Condensation phase transition in ferrofluids. *Physica A* **335**, 325 (2004).
- [117] Zubarev, A. Yu.; Iskakova, L, Yu. To the theory of rheological properties of ferrofluids: Influence of drop-like agglomerates. *Physica A* **343**, 65 (2004).
- [118] Ivanov, A. O.; Zubarev, A. Yu. Non-linear evolution of system of elongated droplike aggregates in a metastable magnetic fluid. *Physica A* **251**, 348 (1998).
- [119] Vaishnava P. P.; Senaratne, U.; Buc, E. C.; Naik, R.; Naik, V. M.; Tsoi, G. M.; Wenger, L. E. Magnetic properties of γ -Fe₂O₃ nanoparticles incorporated in a polystyrene resin matrix. *Physical Review B* **76**, 024413 (2007).
- [120] Jagodič, M.; Gyergyek, S.; Jagličić, Z.; Makovec, D.; Trontelj, Z. Detection of magnetic nanoparticles fusion by magnetic measurements. *Journal of Applied Physics* **104**, 074319 (2008).

Kazalo slik

Slika 1: Prikaz magnetnih silnic.	2
Slika 2: Obnašanje diamagnetnih (a), paramagnetnih (b) in feromagnetnih (c) snovi v odvisnosti od magnetnega polja.	3
Slika 3: Spinelna struktura.	5
Slika 4: Odziv superparamagnetnih delcev na magnetno polje.	6
Slika 5: Relativna sprememba M_s pri debelini magnetno mrtvega sloja $t = 1\text{nm}$	7
Slika 6: Spreminjanje koercitivnosti z velikostjo delcev.	8
Slika 7: Koncentracija topnega prekursorja v odvisnosti od časa [18].	11
Slika 8: Shematski prikaz dvojnega difuznega sloja [22].	14
Slika 9: Inverzna hitrost reakcije hidrolize TEOS-a in kondenzacije silicijeve kisline v odvisnosti od pH vrednosti [79].	19
Slika 10: Vezava APS na površino.	21
Slika 11: Model vzporednih plošč.	22
Slika 12: Newton-nov model.	23
Slika 13: Model dveh vzporednih plošč.	23
Slika 14: Hook-ov model.	24
Slika 15: Maxwell-ov model.	24
Slika 16: Kelvin/Voigt-ov model.	25
Slika 17: Vpliv orientacije polja na viskoznost magnetne tekočine [106].	26
Slika 18: Vpliv orientacije magnetnega polja na gibljivost delcev.	26
Slika 19: Shematični prikaz nastajanja verigam podobnih aglomeratov pod vplivom magnetnega polja.	28
Slika 20: Shema preloma verigi podobnega aglomerata.	29
Slika 21: Določitev ekvivalentne točke s konduktometrično titracijo.	36
Slika 22: Shematski prikaz sistema za merjenje magnetoviskoznega učinka.	37
Slika 23: XRD delcev pri različnem pH obarjanja.	40
Slika 24: TEM posnetek delcev oborjenih pri različnih pH vrednostih $\text{pH} = 9$, $\text{pH} = 10$, $\text{pH} = 11$ in $\text{pH} = 12$	40
Slika 25: Sprememba pH vrednosti raztopin železovega (II) sulfata, železovega (II) sulfata in mešanice sulfatov.	41
Slika 26: XRD nanodelcev staranih pri različno dolgih zadrževalnih časih pri $\text{pH} = 3$	42
Slika 27: Izračunana velikost nanodelcev.	42
Slika 28: TEM(a) in HREM(b) posnetek sintetiziranih delcev.	43
Slika 29: Magnetizacija sintetiziranih delcev.	43
Slika 30: Krivulji ζ -potencialov delcev MD in delcev MD-CA.	45

Slika 31: Utežni delež dispergiranih delcev v odvisnosti od pH med adsorpcijo citronske kisline.	47
Slika 32: Topnost maghemita v odvisnosti od pH vrednosti raztopine citronske kisline.	48
Slika 33: Krivulji ζ -potencialov delcev MD-CA	49
Slika 34: Utežni delež dispergiranih delcev v odvisnosti od masne koncentracije citronske kisline.	50
Slika 35: Utežni delež dispergiranih delcev v odvisnosti od temperature med adsorpcijo citronske kisline na delce.	51
Slika 36: Utežni delež dispergiranih delcev v odvisnosti od končne pH vrednosti suspenzije.	52
Slika 37: TEM posnetek delcev MD-CA z 10 nm debelo plastjo silike pri pH = 7 (a) in pH = 11 (b).	54
Slika 38: TEM posnetek delcev prevelčenih z 1 nm debelo plastjo silike.	55
Slika 39: Krivulji ζ -potencialov delcev MD-CA in delcev MD-Si	56
Slika 40: Krivulje magnetizacij delcev MD in delcev MD-Si z 1nm in 10 nm debelo plastjo silike	56
Slika 41: Krivulje ζ -potencialov delcev MD (a) in delcev MD-Si (b) funkcionaliziranih z APS pri različnih pH vrednostih.	58
Slika 42: Krivulje ζ -potencialov za delce MD (a) in delce MD-Si (b) funkcionaliziranih z različnimi dodatki APS.	59
Slika 43: TGA krivulje delcev MD, delcev MD-Si, delcev MD-APS, delcev MD-Si-APS ter APS.	61
Slika 44: Sprememba viskoznosti magnetne tekočine v odvisnosti od strižne hitrosti pri različnih magnetnih poljih.	64
Slika 45: Sprememba viskoznosti magnetne tekočine v odvisnosti od magnetnega polja pri konstantni strižni hitrosti.	65
Slika 46: Povprečne vrednosti G' , G'' in kompleksne viskoznosti magnetne tekočine pri $B = 90 \text{ mT}$ in $\omega = 100 \text{ s}^{-1}$	66
Slika 47: Povprečne vrednosti G' , G'' in $ \eta^* $ magnetne tekočine v odvisnosti od magnetnega polja pri $\gamma = 0,7 \%$ in $\omega = 100 \text{ s}^{-1}$	67
Slika 48: Nastanek »tekoče« in »plinaste« faze pod vplivom zunanega magnetnega polja.	69
Slika 49: Celokupna energija aglomeratov.	69
Slika 50: Potek meritve G' in G'' pri testu ponovljivosti.	70
Slika 51: Relativna sprememba G' in G'' po izpostavitvi magnetnemu polju.	71
Slika 52: ZFC/FC krivulje delcev MD (a) in dispergiranih delcev MD-CA (b).	73
Slika 53: ZFC/FC krivulje magnetne tekočine zamrznjene pri različnih magnetnih poljih.	75
Slika 54: Navidezna velikost magnetnih delcev izračunana iz maksimuma ZFC/ZF krivulj.	75
Slika 55: ZFC/FC krivulje magnetne tekočine po večkratni izpostavitvi magnetnemu polju $B = 5T$	76

Kazalo tabel

Tabela 1: <i>Velikost delcev pri kateri pride do spremembe v relaksacijskem mehanizmu</i>	9
Tabela 2: <i>Razvrstitev koloidnih sistemov [20]</i>	12
Tabela 3: <i>Ionske prevodnosti</i>	36
Tabela 4: <i>Površinske koncentracije APS določene s konduktometrično titracijo</i>	62

Priloge

Osebna bibliografija za obdobje 2006-2010

ČLANKI IN DRUGI SESTAVNI DELI

Izvirni znanstveni članek

1. ČAMPELJ, Stanislav, MAKOVEC, Darko, BELE, Marjan, DROFENIK, Mihael, JAMNIK, Janko. Sinteza magnetnih nanodelcev, funkcionaliziranih s tanko plastjo silike = Synthesis of magnetic nanoparticles functionalized with thin layer of silica. *Mater. tehnol.*, mar./apr. 2007, letn. 41, št. 2, str. 103-107. [COBISS.SI-ID [604586](#)]
2. BELE, Marjan, HRIBAR, Gorazd, ČAMPELJ, Stanislav, MAKOVEC, Darko, GABERC-POREKAR, Vladka, ZORKO, Milena, GABERŠČEK, Miran, JAMNIK, Janko, VENTURINI, Peter. Zinc-decorated silica-coated magnetic nanoparticles for protein binding and controlled release. *Journal of chromatography. B, Analytical technologies in the biomedical and life sciences*, 2008, vol. 867, no. 1, str. 160-164, doi: [10.1016/j.jchromb.2008.03.019](#). [COBISS.SI-ID [3899162](#)]
3. ČAMPELJ, Stanislav, MAKOVEC, Darko, DROFENIK, Mihael. Preparation and properties of water-based magnetic fluids. *J. phys., Condens. matter*, 2008, vol. 20, no. 20, str. 204101-1-204101-5. [COBISS.SI-ID [21689127](#)]
tipologija 1.08 -> 1.01
4. ČAMPELJ, Stanislav, MAKOVEC, Darko, ŠKRLEP, Luka, DROFENIK, Mihael. Priprava nanokompozita za biomedicinske aplikacije = Preparation of nano-composites for biomedical applications. *Mater. tehnol.*, 2008, vol. 42, no. 4, str. 179-182. [COBISS.SI-ID [21988391](#)]
5. MAKOVEC, Darko, ČAMPELJ, Stanislav, BELE, Marjan, MAVER, Uroš, ZORKO, Milena, DROFENIK, Mihael, JAMNIK, Janko, GABERŠČEK, Miran. Nanocomposites containing embedded superparamagnetic iron oxide nanoparticles and rhodamine 6G. *Colloids surf., A Physicochem. eng. asp.* [Print ed.], 2009, vol. 334, no. 1/3, str. 74-79. [COBISS.SI-ID [4062490](#)]
6. ČAMPELJ, Stanislav, MAKOVEC, Darko, DROFENIK, Mihael. Functionalization of magnetic nanoparticles with 3-aminopropyl silane. *J. magn. magn. mater.* [Print ed.], 2009, vol. 321, no. 10, str. 1346-1350. [COBISS.SI-ID [22581799](#)]
tipologija 1.08 -> 1.01
7. MAVER, Uroš, BELE, Marjan, MAKOVEC, Darko, ČAMPELJ, Stanislav, JAMNIK, Janko, GABERŠČEK, Miran. Incorporation and release of drug into/from

superparamagnetic iron oxide nanoparticles. *J. magn. magn. mater.*. [Print ed.], 2009, vol. 321, no. 19, str. 3187-3192. [COBISS.SI-ID [4191258](#)]

8. KRALJ, Slavko, MAKOVEC, Darko, ČAMPELJ, Stanislav, DROFENIK, Mihael. Producing ultra-thin silica coatings on iron-oxide nanoparticles to improve their surface reactivity. *J. magn. magn. mater.*. [Print ed.], 2010, vol. 322, no. 13, str. 1847-1853. [COBISS.SI-ID [23527463](#)]

Objavljeni znanstveni prispevek na konferenci (vabljeni predavanja)

9. HRIBAR, Gorazd, ŽNIDARŠIČ, Andrej, BELE, Marjan, ČAMPELJ, Stanislav, MAKOVEC, Darko, GABERŠČEK, Miran, GABERC-POREKAR, Vladka, VENTURINI, Peter. Coordinative binding on different types of nanoparticles. V: RATHORE, T. S. (ur.). *Proceedings of the International Conference on Nanotechnology & Health Care Applications : NateHCA-07*. Mumbai: IETE Mumbai Centre, 2007, str. C 30-35. [COBISS.SI-ID [3836954](#)]

Objavljeni znanstveni prispevek na konferenci

10. KRALJ, Slavko, ČAMPELJ, Stanislav, MAKOVEC, Darko, DROFENIK, Mihael. Priprava superparamagnetnih nanodelcev $[\gamma\text{-Fe}(\text{spodaj})_2\text{O}(\text{spodaj})_3$ prevlečenih s tanko plastjo amorfnega silicijevega oksida = Preparation of superparamagnetic nanoparticles $[\gamma\text{-Fe}(\text{sub})_2\text{O}(\text{sub})_3$ coated with thin later of amorphous silica. V: GLAVIČ, Peter (ur.), BRODNJAK-VONČINA, Darinka (ur.). *Slovenski kemijski dnevi 2008, Maribor, 25. in 26. september 2008 : [zbornik referatov]*. Maribor: Univerza v Mariboru, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, 2008, 7 str. [COBISS.SI-ID [22216999](#)]

Objavljeni povzetek znanstvenega prispevka na konferenci

11. ČAMPELJ, Stanislav, MAKOVEC, Darko, BELE, Marjan, DROFENIK, Mihael, JAMNIK, Jana. Sinteza magnetnih nanodelcev, funkcionaliziranih s tanko plastjo silike = Synthesis of magnetic nanoparticles coated with a thin layer of silica : [predavanje = lecture]. V: JENKO, Monika (ur.). 14. konferenca o materialih in tehnologijah = 14th Conference on Materials and Technology, 16-18 October, 2006, Portorož, Slovenia. *Program in knjiga povzetkov*. Ljubljana: Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, 2006, str. 60. [COBISS.SI-ID [3605530](#)]

12. MAKOVEC, Darko, BELE, Marjan, ČAMPELJ, Stanislav, DROFENIK, Mihael. Synthesis of maghemite nanoparticles coated with a thin layer of silica. V: 6th International Conference. *Scientific and clinical applications of magnetic carriers*. [S. l.: s. n.], 2006, str. 1. [COBISS.SI-ID [20383527](#)]

13. ČAMPELJ, Stanislav, MAKOVEC, Darko, DROFENIK, Mihael. Preparation and properties of water-based ferrofluids with citric acid as a surfactant. V: 11th International Conference on Magnetic Fluids, July 23-27, 2007, Košice, Slovakia. *Book of abstracts*. [S.l.: s.n., 2007]. [COBISS.SI-ID [21305895](#)]

- 14.** MAKOVEC, Darko, ČAMPELJ, Stanislav, GYERGYEK, Sašo, BELE, Marjan, DROFENIK, Mihael. Stability of water-based magnetic fluids. V: 11th International Conference on Magnetic Fluids, July 23-27, 2007, Košice, Slovakia. *Book of abstracts*. [S.l.: s.n., 2007]. [COBISS.SI-ID [21291303](#)]
- 15.** ČAMPELJ, Stanislav, MAKOVEC, Darko, BELE, Marjan, DROFENIK, Mihael, JAMNIK, Janko. Synthesis of magnetic nanoparticles functionalized with a thin layer of silica. V: ICMF2007, 18th International Conference on Electromagnetic Fields and Materials, 17-18 May, 2007, Budapest, Hungary. *Proceedings*. [S. l.: s. n.], 2007, str. 117. [COBISS.SI-ID [21290279](#)]
- 16.** ČAMPELJ, Stanislav, MAKOVEC, Darko, ŠKRLEP, Luka, DROFENIK, Mihael. Priprava nanokompozita za biomedicinske aplikacije = Preparation of nano-composites for biomedical applications. V: JENKO, Monika (ur.). 15. konferenca o materialih in tehnologijah = 15th Conference on Materials and Technology, 8-10 October, 2007 Portorož, Slovenia. *Program in knjiga povzetkov*. Ljubljana: Inštitut za kovinske materiale in tehnologije], 2007, str. 52. [COBISS.SI-ID [21290535](#)]
- 17.** BELE, Marjan, HRIBAR, Gorazd, ŽNIDARŠIČ, Andrej, GABERC-POREKAR, Vladka, ZORKO, Milena, GABERŠČEK, Miran, ČAMPELJ, Stanislav, MAKOVEC, Darko, VENTURINI, Peter, JAMNIK, Janko. Different types of zinc-decorated nanoparticles for protein binding and controlled release. V: ADAMCZYK, Zbigniew (ur.). 22nd Conference of the European Colloid and Interface Science Society, August 31 - September 5, Cracow, Poland; COST D43 Workshop: Colloid and Surface Science for Nanotechnology, September 2-4, 2008 Cracow, Poland. *Book of abstracts*. Cracow: Institute for catalysis and surface chemistry PAS, 2008, str. 156. [COBISS.SI-ID [4044058](#)]
- 18.** ČAMPELJ, Stanislav, MAKOVEC, Darko, DROFENIK, Mihael. Rheological measurements of aqueous ferrofluid. V: ERMR08, 11th International Conference on Electrorheological Fluids and Magnetorheological Suspensions, Dresden, August 25th - 29th 2008. *Book of abstracts*. Dresden: Technische Universität, Faculty of Mechanical Engineering, 2008, str. 127. [COBISS.SI-ID [22009639](#)]
- 19.** BELE, Marjan, HRIBAR, Gorazd, ŽNIDARŠIČ, Andrej, GABERC-POREKAR, Vladka, ZORKO, Milena, GABERŠČEK, Miran, ČAMPELJ, Stanislav, MAKOVEC, Darko, VENTURINI, Peter, JAMNIK, Janko. Different types of zinc-decorated nanoparticles for protein binding and controlled release. V: MIHAILOVIĆ, Dragan (ur.), KOBE, Spomenka (ur.), REMŠKAR, Maja (ur.), JAMNIK, Janko (ur.), ČOPIČ, Martin (ur.), DROBNE, Damjana (ur.). *Hot nano topics 2008 : incorporating SLONANO 2008, 3 overlapping workshops on current hot subjects in nanoscience, 23-30 May, Portorož, Slovenia : abstract book*. Ljubljana: [s. n.], 2008, str. 177. [COBISS.SI-ID [3969818](#)]
- 20.** ČAMPELJ, Stanislav, MAKOVEC, Darko, DROFENIK, Mihael. Rheological properties of ferrofluids = Reološke lastnosti magnetnih tekočin. V: JENKO, Monika (ur.). 1. mednarodna konferenca o materialih in tehnologijah pod pokroviteljstvom FEMS in IUVESTA, 13.-15. oktober 2008, Portorož = 1st International Conference on Materials and Technology sponsored by FEMS and IUVESTA, 13-15 October 2008, Portorož, Slovenia. *Program in knjiga povzetkov*. Ljubljana: Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, 2008, str. 28. [COBISS.SI-ID [22394151](#)]
- 21.** BELE, Marjan, HRIBAR, Gorazd, ŽNIDARŠIČ, Andrej, GABERC-POREKAR, Vladka, ZORKO, Milena, GABERŠČEK, Miran, ČAMPELJ, Stanislav, MAKOVEC, Darko, JAMNIK, Jana, VENTURINI, Peter. Different types of zinc-containing

- nanoparticles for protein binding and controlled release : [invited lecture]. V: KOBE, Spomenka (ur.), ŽUŽEK ROŽMAN, Kristina (ur.), NOVAK, Saša (ur.), FIDLER, Sanja (ur.). *WomenInNano winter school : 7-9 February 2008, Kranjska Gora, Slovenia : abstract book*. [S.l.: s.n.], 2008, str. 34. [COBISS.SI-ID [3859482](#)]
- 22.** KRALJ, Slavko, ČAMPELJ, Stanislav, OBERMAJER, Nataša, ROJNIK, Matija, KOS, Janko, MAKOVEC, Darko. Silica-coated fluorescent magnetic nanoparticles market with monoclonal antibodies for breast-cancer targeting. V: MIHAILOVIĆ, Dragan (ur.), DOMINKO, Robert (ur.), VILFAN, Mojca (ur.). *Book of abstracts : SLONANO 2009, 19-21 October 2009, Ljubljana*. Ljubljana: National Institute of Chemistry, 2009, str. 92. [COBISS.SI-ID [23028775](#)]
- 23.** ČAMPELJ, Stanislav, MAKOVEC, Darko, DROFENIK, Mihael. Funkcionalizacija magnetnih nanodelcev organo-silani. V: ISKRA, Jernej (ur.), MILOŠEV, Ingrid (ur.). *Dan mladih raziskovalcev 2009*. Ljubljana: Institut "Jožef Stefan", 2009, 1 str. [COBISS.SI-ID [22465575](#)]
- 24.** KRALJ, Slavko, ČAMPELJ, Stanislav, MAKOVEC, Darko, DROFENIK, Mihael. Priprava superparamagnetnih nanodelcev $[\gamma\text{-Fe}(\text{spodaj})_2\text{O}(\text{spodaj})_3$ prevlečenih s tanko plastjo amorfnega silicijevega oksida. V: ISKRA, Jernej (ur.), MILOŠEV, Ingrid (ur.). *Dan mladih raziskovalcev 2009*. Ljubljana: Institut "Jožef Stefan", 2009, 1 str. [COBISS.SI-ID [22466087](#)]
- 25.** MAKOVEC, Darko, SAJKO, Marjan, VERHOVŠEK, Dejan, ČAMPELJ, Stanislav, DROFENIK, Mihael. Superparamagnetni fotokatalitski nanokompozitni delci za razgradnjo onesnažil v vodi. V: VALANT, Matjaž (ur.), PIRNAT, Urša (ur.). Slovenska konferenca o materialih in tehnologijah za trajnostni razvoj, Ajdovščina, 11.-12. maj 2009. *Knjiga povzetkov. Zbornik*. V Novi Gorici: Založba Univerze, 2009. [COBISS.SI-ID [23225639](#)]
- 26.** KRALJ, Slavko, ČAMPELJ, Stanislav, OBERMAJER, Nataša, ROJNIK, Matija, KOS, Janko, MAKOVEC, Darko. Preparation of fluorescent, functionalized, silica-coated magnetic nanoparticles marked with monoclonal antibodies. V: *NANOSPAIN 2009 : Zaragoza, (Spain), March 9-12, 2009*. [S. l.: s. n.], 2009, str. 133. [COBISS.SI-ID [22497831](#)]
- 27.** KRALJ, Slavko, ČAMPELJ, Stanislav, ROJNIK, Matija, OBERMAJER, Nataša, KOS, Janko, MAKOVEC, Darko. Priprava $[\gamma\text{-Fe}(\text{spodaj})_2\text{O}(\text{spodaj})_3$ nanodelcev s kovalentno vezanimi monoklonskimi protitelesi ter prikaz ciljanega vstopa nanodelcev v tumorske celice raka dojke = Preparation of $[\gamma\text{-Fe}(\text{spodaj})_2\text{O}(\text{spodaj})_3$ nanoparticles with covalently attached monoclonal antibodies and their targeted internationalization into breast tumour cells. V: GLAVIČ, Peter (ur.), BRODNJAK-VONČINA, Darinka (ur.). *Zbornik povzetkov referatov s posvetovanja*. Maribor: FKKT, 2009, str. 39. [COBISS.SI-ID [22997799](#)]
- 28.** ČAMPELJ, Stanislav, JAGODIC, Marko, MERTELJ, Alenka, JAGLIČIĆ, Zvonko, MAKOVEC, Darko. Agregacija superparamagnetnih nanodelcev in fazna separacija v magnetnih tekočinah. V: GLAVIČ, Peter (ur.), BRODNJAK-VONČINA, Darinka (ur.). *Zbornik povzetkov referatov s posvetovanja*. Maribor: FKKT, 2009, str. 45. [COBISS.SI-ID [23207719](#)]
- 29.** KRALJ, Slavko, ČAMPELJ, Stanislav, OBERMAJER, Nataša, ROJNIK, Matija, KOS, Janko, MAKOVEC, Darko. Binding of monoclonal antibodies onto silica-coated

fluorescent magnetic nanoparticles. V: SERŠA, Gregor (ur.), KOS, Janko (ur.), LAH TURNŠEK, Tamara (ur.), KRANJC, Simona (ur.). 6th Conference on Experimental and Translational Oncology, Kranjska gora, Slovenia, March, 24-28, 2010. *Book of abstracts*. Ljubljana: Association of Radiology and Oncology, 2010, str. 110-111. [COBISS.SI-ID [23507751](#)]

30. KRALJ, Slavko, ČAMPELJ, Stanislav, OBERMAJER, Nataša, ROJNIK, Matija, KOS, Janko, MAKOVEC, Darko. Raziskave različnih tipov vezav monoklonskih protiteles na fluorescentne s SiO[spodaj](2) prevlečene maghemitne nanodelce. V: KUŠČER, Danjela (ur.), PERC, Branka (ur.). 4. Dan Mladih Raziskovalcev KMBO, Ljubljana, Slovenija, 11.2.2010. [Program in povzetki]. Ljubljana: Institut "Jožef Stefan", 2010, str. 50. [COBISS.SI-ID [23415847](#)]

MONOGRAFIJE IN DRUGA ZAKLJUČENA DELA

Elaborat, predštudija, študija

32. MAKOVEC, Darko, SUVOROV, Danilo, ČAMPELJ, Stanislav, KOENIG, Jakob. *Razvoj steklene frite za tesnenje grelcev*, (IJS delovno poročilo, 9252, zaupno). 2005; [S. l.: s. n.]. [COBISS.SI-ID [19496487](#)]

33. MAKOVEC, Darko, PRIMC, Darinka, ČAMPELJ, Stanislav, VERHOVŠEK, Dejan. *Analiza nanodelcev TiO₂ tujih proizvajalcev : 2. fazno poročilo*, (IJS delovno poročilo, 10033). 2008. [COBISS.SI-ID [22086951](#)]

34. MAKOVEC, Darko, PRIMC, Darinka, ČAMPELJ, Stanislav, VERHOVŠEK, Dejan, SAJKO, Marjan. *Hidrotermalna sinteza fotokatalitskih nanodelcev : 2. fazno poročilo*, (IJS delovno poročilo, 10034). 2008. [COBISS.SI-ID [22086695](#)]

35. MAKOVEC, Darko, KRALJ, Slavko, GYERGYEK, Sašo, ČAMPELJ, Stanislav. *Vezava učinkovine celekoksib na površino magnetnih nanodelcev*, (IJS delovno poročilo, 10300, zaupno). 2009. [COBISS.SI-ID [23013671](#)]

IZVEDENA DELA (DOGODKI)

Predavanje na tuji univerzi

36. ČAMPELJ, Stanislav. *Preparation and functionalization of silica iron oxide nanoparticles : invited talk*. Torino: Istituto Nazionale di Ricerca Metrologica, 26 Sept. 2007. [COBISS.SI-ID [21290791](#)]

Prispevek na konferenci brez natisa

37. ČAMPELJ, Stanislav. *The aggregation of superparamagnetic particles in a ferrofluid : presented at NANOSPAIN 2009, Zaragoza, (Spain), March 9-12, 2009*. 2009. [COBISS.SI-ID [23207975](#)]

Vir bibliografskih zapisov: Vzajemna baza podatkov COBISS.SI/COBIB.SI, 22. 5. 2010

