

OBȚINEREA DE OXIZI AI FIERULUI CU PROPRIETĂȚI FIZICE AVANSATE

Teză destinată obținerii
titlului științific de doctor
la

Universitatea Politehnica din Timișoara
în domeniul INGINERIA MATERIALELOR

Mat. Mihaela Luminița Kiss

Conducător științific:
Referenți științifici:

Cs. I dr. fiz. Ioan Grozescu
Cs. I dr. ing. Cecilia Savii
Conf. dr. fiz. Aurel Ercuța
Prof. dr. Adrian Neagu

Ziua susținerii tezei: 17 iulie 2015

Seriile Teze de doctorat ale UPT sunt:

- | | |
|---|--|
| 1. Automatică | 10. Știința Calculatoarelor |
| 2. Chimie | 11. Știința și Ingineria Materialelor |
| 3. Energetică | 12. Ingineria sistemelor |
| 4. Ingineria Chimică | 13. Inginerie energetică |
| 5. Inginerie Civilă | 14. Calculatoare și tehnologia informației |
| 6. Inginerie Electrică | 15. Ingineria materialelor |
| 7. Inginerie Electronică și Telecomunicații | 16. Inginerie și Management |
| 8. Inginerie Industrială | 17. Arhitectură |
| 9. Inginerie Mecanică | 18. Inginerie civilă și instalații |

Universitatea Politehnica din Timișoara a inițiat seriile de mai sus în scopul diseminării expertizei, cunoștințelor și rezultatelor cercetărilor întreprinse în cadrul scolii doctorale a universității. Seriile conțin, potrivit H.B.Ex.S Nr. 14 / 14.07.2006, tezele de doctorat susținute în universitate începând cu 1 octombrie 2006.

Copyright © Editura Politehnica – Timișoara, 2015

Această publicație este supusă prevederilor legii dreptului de autor. Multiplicarea acestei publicații, în mod integral sau în parte, traducerea, tipărirea, reutilizarea ilustrațiilor, expunerea, radiodifuzarea, reproducerea pe microfilme sau în orice altă formă este permisă numai cu respectarea prevederilor Legii române a dreptului de autor în vigoare și permisiunea pentru utilizare obținută în scris din partea Universității Politehnica din Timișoara. Toate încălcările acestor drepturi vor fi penalizate potrivit Legii române a drepturilor de autor.

România, 300159 Timișoara, Bd. Republicii 9,
tel. 0256 403823, fax. 0256 403221
e-mail: editura@edipol.upt.ro

Cuvânt înainte

Prezentul studiu și-a propus să aducă o modestă contribuție la dezvoltarea cunoștințelor în domeniu având la bază elementele de noutate pe care le aduce în ceea ce privește obținerea de oxizi de fier cu structură internă mezocristalină.

Măsurătorile Mössbauer au fost efectuate la Universitatea Charles din Praga, Facultatea de Științe, Departamentul de Chimie Anorganică. Măsurătorile TG-DTG-DTA-MS și BET au fost efectuate la Institutul de Chimie din Timișoara al Academiei Romane. O parte din imagistica SEM a fost făcută la Universitatea Politehnica din Timișoara. Imagistica TEM a fost realizată la Institutul de Chimie Macromoleculară "Petru Poni" din Iași. Măsurătorile magnetice au fost efectuate în Laboratorul de Materiale Inteligente al Facultății de Fizică din cadrul Universității de Vest din Timișoara. Măsurătorile FT-IR au fost realizate la Universitatea de Medicină și Farmacie Victor Babeș din Timișoara. Măsurătorile SEM/EDAX, UV-VIS, analiza Lineprofil a spectrelor de difracție și FT-IR au fost realizate în cadrul Institutului de Cercetare Dezvoltare pentru Electrochimie și Materie Condensată. Măsurătorile de imagistică de rezonanță magnetică nucleară au fost efectuate la Centrul de Diagnostic Imagistic și Tratament - Euromedic Arad.

Toate materialele oxidice prezentate în această teză de doctorat au fost sintetizate în laboratoarele INCDEMC sub îndrumarea cs. III fiz. dr. Marius Chiriță și parțial caracterizate în laboratoarele mai sus menționate sub îndrumarea conf. dr.fiz. Aurel Ercuța, cs.I dr. ing. Cecilia Savii, dr. ing. Adina Negrea, dr.ing. Iosif Hulka, dr. ing. Liviu Săcarescu, prof. dr. Zoltan Szabadai, cs.II dr. Marinela Miclău, acs dr. Daniel Ursu, cs. III dr. Alexandra Ioana Bucur, cs.III dr. Paula Sfârloagă, cs.III dr. ing. Radu Bănică, cs.III dr. Ana-Maria Dabici, drd. ing. Cătălin Ianași, cs.III dr. Radu Băieș și drd. ing. Corina Ana Beljung. Tuturor celor enumerați, le adresez alese mulțumiri și întreaga mea considerație.

Mulțumesc pe această cale conducătorului de doctorat cs. I dr. fiz. Ioan Grozescu pentru sprijinul acordat de-a lungul activității doctorale și de asemenea adresez mulțumiri comisiei de îndrumare formată din conf. dr. ing. Petru Negrea, prof. dr. ing. Cornelia Păcurariu și șef lucr. dr. ing. Marcela Stoia. Mulțumiri alese cs. III fiz. dr. Marius Chiriță, pentru materialul documentar pus la dispoziție, pentru ajutorul competent și susținerea constantă pe parcursul elaborării acestui material. De asemenea adresez mulțumiri alese cs. I dr.ing. Cecilia Savii și conf. dr. fiz. Aurel Ercuța pentru suportul științific și pentru îndrumarea atentă pe tot parcursul realizării lucrării cât și pentru calitatea de referenți a tezei de doctorat. De asemenea mulțumesc, prof. dr. Adrian Neagu și prof. dr. ing. Ioan Lazău pentru citirea cu rabdare a manuscrisului și pentru observațiile pe care aceștia le-au făcut.

Aduc mulțumiri familiei mele și tuturor celor care mi-au oferit o susținere morală și profesională.

Timișoara, iulie 2015

Autoarea

Studiile prezentate în acest raport doctoral s-au făcut prin finanțarea parțială din proiectul POSDRU/159/1.5/S/137070 ATTRACTING.

Kiss, Mihaela Luminița

Obținerea de oxizi ai fierului cu proprietăți fizice avansate

Teze de doctorat ale UPT, Seria 15, Nr. 17, Editura Politehnica, 2015, 159 pagini, 61 figuri, 5 tabele.

ISSN: 2285-1720

ISSN-L: 2285-1720

ISBN: 978-606-554-981-4

Cuvinte cheie: Oxizi de fier, micrometric, monocristal, mezocristal, superparamagnetic.

Rezumat,

Cercetările cu caracter bibliografic realizate în cadrul prezentei teze de doctorat sunt structurate și prezentate în primele trei capitole ale tezei, iar cercetările experimentale fac obiectul următoarelor 6 capitole.

Primele trei capitole fac referire la caracteristicile fizice ale oxizilor de fier, etapele de obținere a oxizilor de fier prin tratamentele termice aplicate carbonatului de fier (tranziții de fază în corpul solid) la proprietățile fotoelectrochimice și la proprietățile lor magnetice. Aplicațiile *in vitro*, cum ar fi detectarea, imobilizarea și modificarea compușilor biologici activi, etichetarea celulară și separarea imunomagnetică de celule, precum și aplicații IRM, se găsesc în capitolul 3 pe scurt.

Cercetările experimentale realizate în cadrul tezei sunt prezentate în capitolele 4-9. Astfel, în capitolele 4, 5, 6 sunt detaliate realizările proprii legate de obținerea oxizilor de fier (hematită, magnetită și maghemită cu vacanțe ordonate) cu structură internă mezocristalină, adică cu o arhitectură interioară 3D compusă din nanocristalite cu morfologie poliedrală și dimensiuni cuprinse între 60-80 nm, dispuse ordonat într-un habitus cu morfologie romboedrică și dimensiuni submilimetrice.

În capitolul 7 am prezentat obținerea în premieră a unor ansambluri formate din hematită mezocristalină și nanofolii triunghiulare de argint.

Capitolul 8 prezintă studiile realizate pentru a elucida unele aspecte legate de creșterea pe cale hidrotermală a cristalitelor de Fe_3O_4 micrometrice monocristaline, cu comportament superparamagnetic-SCMSPIO. Particulele de magnetită SCMSPIO obținute au fost testate în premieră ca și agent de contrast IRM, iar rezultatele sunt expuse în capitolul 9.

Rezultatele obținute și prezentate în teza de doctorat pot constitui obiective științifice pentru cercetări viitoare în cadrul unor proiecte de cercetare științifică și dezvoltare tehnologică din cadrul programelor naționale și internaționale.

CUPRINS

Cuvânt înainte	3
Listă de figuri	8
Listă de tabele	11
Listă de notații și abrevieri	12
ACTIVITATEA BIBLIOGRAFICĂ	13
Introducere	13
1.OXIZII FIERULUI	15
1.1 Hematita (α -Fe ₂ O ₃)	15
1.2 Maghemita (γ -Fe ₂ O ₃)	17
1.3 Faza epsilon, (ϵ -Fe ₂ O ₃)	21
1.4 Faza beta (β -Fe ₂ O ₃)	21
1.5 Magnetita, Fe ₃ O ₄ 22	
2.TRANSFORMĂRI DE FAZĂ ÎN CORPUL SOLID	25
2.1 Solidul cristalin	25
2.2 Sinteza mezocristalelor prin reacții topotactice în fază solidă	27
3. OXIZI DE FIER PENTRU APLICAȚII ÎN FOTOELECTROCATALIZĂ ȘI APLICAȚII BIOMEDICALE	30
3.1 Aplicații în fotoelectrocataliză	30
3.1.1 Structuri core-shell, core-shell-shell și structuri nanocompozite	31
3.1.2 Nanofire, nanobare, nanotuburi, fibre tubulare, fulgi de nea, inele	32
3.1.3 Filme semiconductoare nanocristaline	33
3.2 Aplicații în biomedicină	34
3.2.1 Aplicații in vitro	35
3.2.2 Aplicații in vivo	37
3.2.3 Livrare de gene	38
3.2.5 Hipertermia intracelulară în câmp magnetic alternativ de înaltă frecvență	38
3.2.6 Terapia celulară prin migrare celulară monitorizată RMN, terapia multimodală a cancerului	40
3.2.7 Imagistica medicală.	41
3.3 Concluzii	46
ACTIVITATEA EXPERIMENTALĂ	48

4. OBȚINEREA α-Fe₂O₃, MEZOCRISTALINĂ PRIN TRATAMENTUL TERMIC ÎN AER AL FeCO₃ MONOCRISTALIN	51
4.1 Procedeeul de sinteză	53
4.2 Caracterizarea FeCO ₃ obținut prin metoda hidrotermală.....	53
4.3 Caracterizarea α -Fe ₂ O ₃ obținut prin tratamentul termic al FeCO ₃ monocristalin	58
4.4 Propunerea mecanismului de formare a fazei α -Fe ₂ O ₃ mezocristalină.....	68
4.5 Concluzii la capitolul 4.....	71
5.OBȚINEREA DE MEZOCRISTALE DE Fe₃O₄ PRIN TRATAMENTUL TERMIC ÎN Ar AL FeCO₃ MONOCRISTALIN	73
5.2 Caracterizarea fazei Fe ₃ O ₄ obținută prin tratamentul termic al FeCO ₃	76
5.3 Mecanismul de formare a fazei Fe ₃ O ₄ mezocristalină	81
5.4 Concluzii la capitolul 5.....	83
6. OBȚINEREA MEZOCRISTALELOR DE γ-Fe₂O₃ CU VACANȚE ORDONATE, PRIN TRATAMENTUL TERMIC ÎN AER AL MEZOCRISTALELOR DE Fe₃O₄	84
6.1 Procedeeul de sinteză	85
6.2 Caracterizarea fazei γ -Fe ₂ O ₃ obținută prin tratamentul termic în aer al Fe ₃ O ₄	85
6.3 Mecanismului de formare al γ -Fe ₂ O ₃	91
6.4 Concluzii la capitolul 6.....	93
7. DEPURAREA DE NANOFOLII DE ARGINT PE SUPRAFAȚA HEMATITEI MEZOCRISTALINE	94
7.1 Metodologia de sinteză	95
7.2 Caracterizarea nanofoliilor de Ag obținute pe suprafața α -Fe ₂ O ₃	95
7.3 Concluzii la capitolul 7.....	97
8. ELUCIDAREA UNOR ASPECTE LEGATE DE CREȘTEREA PE CALE HIDROTERMALĂ A Fe₃O₄ MICROMETRICĂ, MONOCRISTALINĂ CU COMPORTAMENT SUPERPARAMAGNETIC	98
8.1 Metodologia de sinteză	100
8.2 Caracterizarea FeCO ₃	100
8.3 Caracterizarea amestecului de FeCO ₃ / Fe ₃ O ₄	100
8.4 Caracterizarea monocristalelor de Fe ₃ O ₄	104
8.5 Mecanismul de formare a fazei Fe ₃ O ₄	108
8.6 Concluzii la capitolul 8.....	109
9. TESTAREA CRISTALELOR DE Fe₃O₄ ÎN IMAGISTICA DE REZONANȚĂ MAGNETICĂ (IRM)	110
9.1 Pregătirea fantomurilor.....	112

9.2 Testarea SCMSPIO ca agent de contrast IRM.....	112
9.3 Concluzii la capitolul 9.....	114
10. CONCLUZII GENERALE	116
Bibliografie	120
ANEXA 1 Echipamente	140
ANEXA 2 Publicații privind subiectul tezei	147

Listă de figuri

- Figura 1.1** a) cristal de hematită, b) structura cristalină a hematitei, c) antiferomagnetism
- Figura 1.2** Structura spinelică
- Figura 1.3** a) cristale de maghemită, b) comportament ferimagnetic $T < T_c$, c) paramagnetic $T > T_c$
- Figura 1.4** a) cristal de magnetită, b) structura cristalină, c) comportament ferimagnetic
- Figura 1.5** Tranziția maghetită –hematita via maghemită.
- Figura 3.1** Schema bloc a contribuțiilor originale prezentate în această teză
- Figure 4.1** a) Spectrul XRD al FeCO_3 , b) Spectrul EDX al cristalelor de FeCO_3
- Figura 4.2** Imagini SEM ale cristalelor de FeCO_3
- Figura 4.3** Analiza termogravimetrică și termodiferențială (TG-DTG-DTA-MS) a FeCO_3
- Figura 4.4** Tranziția de faza cristalină a $\text{FeCO}_3 - \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
- Figura 4.5** Spectrele XRD a) și EDAX b) ale hematitei
- Figura 4.6** Spectrul Mössbauer aferent cristalelor de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
- Figura 4.7** Spectrul FT-IR al cristalelor de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
- Figura 4.8** Spectrul de reflectanță a probei de hematită și dependența $(K \cdot M \cdot E)^2 = f(E)$
- Figura 4.9** a) Imagine SEM a particulei monocristaline romboedrale de carbonat de fier; b) particulă de hematită; c) anvelopa particulei de hematită
- Figura 4.10** Imagini SEM (a, b, c): suprastructura straturilor paralele perfect aliniat
- Figura 4.11** Imagini SEM (a, b): suprastructura straturilor paralele perfect aliniat
- Figura 4.12** Imagini SEM a) x20,000; b) x50,000; ale unei suprafețe din planul (ab)
- Figura 4.13** Imagini SEM a unei fracturi de-a lungul axei c a particulei de hematită a) x25,000; b) x50,000 și c) x150,000
- Figura 4.14** Imagini SEM a), b), c) prezentând structura ierarhică constituită din particule nanometrice asamblate sub forma de blocuri dendritice; d) structura internă 3D a particulei de hematită; imagini TEM (e, f) prezentând detalii morfologice ale cristalitelor formate
- Figura 4.15** a), b), c) Imagini SEM ale defectelor din volumul particulei de hematită
- Figura 4.16** Izotermele adsorbție-desorbție a azotului în proba de hematită; Distribuția dimensională a porilor BJH (medalion)
- Figura 4.17** Distribuția porilor (DFT) în proba de hematită mezocristalină

- Figura 4.18** Comparația spectrelor de FeCO_3 și $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
- Figura 4.19** Imagini SEM ale cristalitelor nonsferice (romboedrale)
- Figura 4.20** Imaginile SEM pun în evidență crăpăturile paralele cu marginile cristalului
- Figura 5.1** Tranziția de faza $\text{FeCO}_3 - \text{Fe}_3\text{O}_4$
- Figura 5.2** a) Spectrul XRD al Fe_3O_4 ; b) spectrul EDAX al Fe_3O_4
- Figura 5.3** Spectrul de absorbție IR al Fe_3O_4 (KBr-incorporat)
- Figura 5.4** Imagini SEM ale cristalelor de Fe_3O_4
- Figura 5.5** Imaginile SEM ale cristalelor de Fe_3O_4
- Figura 5.6** Imaginile SEM ale cristalelor de Fe_3O_4 ; detalii din interiorul cristalului spart de Fe_3O_4
- Figura 5.7** Curba de magnetizare și histereza cristalelor de Fe_3O_4
- Figura 5.8** Izotermele adsorbție-desorbție a azotului în proba de magnetită; Distribuția dimensională a porilor BJH (medalion)
- Figura 5.9** Comparația spectrelor de FeCO_3 și Fe_3O_4
- Figura 6.1** a) Spectrul XRD al $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, b) spectrul EDAX al $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
- Figura 6.2** Spectrul de absorbție IR al $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (KBr-incorporat)
- Figura 6.3** a) și b) Imagini SEM ale cristalelor submilimetrice de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
- Figura 6.4** Imagine SEM al unui cristal stratificat de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
- Figura 6.5** a) Imagini SEM al unui cristal spart de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$; b) detalii la $\times 12000$
- Figura 6.6** Imaginile SEM ale cristalelor de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ b, detalii din interiorul cristalului spart de maghemită a), b), c), d)
- Figura 6.7** Curba de magnetizare și histereza cristalelor de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
- Figura 6.8** Izotermele adsorbție-desorbție a azotului în proba de maghemită; Distribuția dimensională a porilor BJH (medalion)
- Figura 6.9** Comparația spectrelor de FeCO_3 și $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
- Figura 7.1** a) Spectrul EDAX al foilor de argint de pe suprafața hematitei; b) suprafața romboedrală a hematitei acoperită cu argint
- Figura 7.2** Detalii de pe suprafața hematitei acoperită cu argint a), b), c) și d) dispunerea foilor de argint pe suprafața mezocristalelor de hematită; e) detalii din d)
- Figura 8.1** Spectrul XRD al amestecului de faze $\text{FeCO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$
- Figura 8.2** a), b) Imagini SEM ale FeCO_3 ; c) Muguri de creștere pe suprafață
- Figura 8.3** Imagini SEM ale cristalitelor de Fe_3O_4 aflate în diferite faze de evoluție pe suprafețele FeCO_3 .
- Figura 8.4** Imagini SEM ale amestecului $\text{FeCO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$
- Figura 8.5** Imagini optice ale amestecului de $\text{FeCO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$
- Figura 8.6** Spectrul FT-IR al $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeCO}_3$
- Figura 8.7** a) Spectrul XRD al magnetitei, b) Spectrul EDAX al magnetitei
- Figura 8.8** Imagini SEM ale cristalitelor de Fe_3O_4 obținute în intervalul 38 h -44 h de autoclavare
- Figura 8.9** Spectrul Mössbauer la temperatura camerei a microcristalelor de Fe_3O_4

Figura 8.10 Spectrul FT-IR al magnetitei

Figura 8.11 Curba de histereză magnetică RT a cristalelor de Fe_3O_4

Figura 9.1 Nuanțe de gri obținute în urma testării grupului de probe GI

Figura 9.2 Imagine IRM a grupului de probe GII

Figura 9.3 Imagini IRM a grupului de probe GIII

Listă de tabele

Tabel 1.1 Proprietățile fizice ale hematitei și maghemitei și principalele lor aplicații

Tabel 4.1 Parametrii și interpretarea spectrului Mössbauer

Tabel 5.1 Identificarea benzilor de absorbție

Tabel 6.1 Identificarea benzilor de absorbție

Tabel 8.1 Interpretarea spectrului Mössbauer al magnetitei

Listă de notații și abrevieri

Hematită (oxid feric)	α-Fe₂O₃
Maghemită (γ-oxid feric)	γ-Fe₂O₃
Beta oxid de fier	β-Fe₂O₃
Epsilon oxid de fier	ϵ-Fe₂O₃
Magnetită (oxid feroferic)	Fe₃O₄
Siderită (carbonat de fier)	FeCO₃
Acid etilendiaminotetracetic	EDTA
Sulfat dublu de fier și amoniu	FAS
Analiza cu raze X prin dispersie după energii	EDAX
Microscopie electronică de baleiaj	SEM
Difracție de raze X	XRD
XRD - Camera de temperaturi înalte	HTK- XRD
Spectrometrie ultraviolet-vizibil	UV-VIS
Infraroșu cu transformată Fourier	FT-IR
Magnetometru cu probă vibrantă	VSM
Oxid feric superparamagnetic	SPIO
Ultrasmall oxid feric superparamagnetic	USPIO
Imagistică de Rezonanță Magnetică	IRM
Oxid feric paramagnetic micrometric	MPIO
Oxid feric superparamagnetic micrometric monocristalin- Crystalline Micrometric Superparamagnetic Iron Oxide)	(Single Oxide)
SCMSPIO	
Termogravimetric	TG
Analiză termogravimetrică MS	TGA/MS
Brunauer–Emmett–Teller	BET
Imunoparticule magnetice	IMNPs

ACTIVITATEA BIBLIOGRAFICĂ

Introducere

Datorită proprietăților magnetice, semiconductoare și fotocatalitice, oxizii fierului constituie subiect de cercetare atât în domeniile stricte ale fizicii și chimiei cât și în cele aflate la confluența acestora cu medicina, biologia, mediul, geochimia, știința solului, geologia, mineralogia [1], [2], [3]. Obiectivul principal al tezei îl constituie obținerea și caracterizarea de oxizi de fier cu proprietăți fizice avansate. Lucrarea a fost organizată în 9 capitole, dintre care primele trei prezintă partea bibliografică a tezei iar celelalte șase prezintă partea experimentală a tezei.

În capitolul 1 sunt prezentate caracteristici fizice ale oxizilor de fier și anume: structura cristalină, proprietățile magnetice, proprietățile semiconductoare.

Capitolul 2 face referire la rutele de obținere ale oxizilor de fier prin tratamentele termice ale carbonatului de fier (tranziții de fază în solid), dar și la tranzițiile de fază cristalină care au loc între formele polimorfe ale oxidului feric odată cu creșterea de temperatură. Aici am abordat problematica tratamentului termic a compușilor solizi pe bază de fier: precursori și mecanism-transformări de fază ale rețelei cristaline. Am definit tipurile de cristalizare (starea monocristalină, policristalină, mezocristalină), am vorbit despre transformările de fază cristalină, am definit reacțiile topotactice, ca fiind singura rută posibilă pentru sinteza unui mezocristal prin tratamentul termic al solidului.

Pentru a fixa în context noțiunile esențiale, în capitolul 3 au fost prezentate proprietăți fizice ale principalilor oxizi ai fierului, insistându-se atât pe proprietățile fotoelectrochimice cât și pe proprietățile lor magnetice. Am prezentat câteva arhitecturi ale oxizilor de fier (miez/înveliș, miez/înveliș/înveliș, structuri nanocompozite, nanofire, nanobare, nanotuburi, fibre tubulare, fulg de nea, inel, filme semiconductoare subțiri nanocristaline).

În ultimul capitol al părții teoretice (capitolul 3) descriem unele dintre cele mai moderne aplicații legate de tratamentul *in vivo* prin livrarea de gene, hipertermia pentru tratamentul cancerului, hipertermia intracelulară în câmp magnetic alternativ de înaltă frecvență, terapia celulară prin migrare celulară monitorizată IRM, terapia multimodală a cancerului. Aplicațiile *in vitro*, cum ar fi detectarea, imobilizarea și modificarea compușilor biologici activi, etichetarea celulară și separarea imunomagnetică de celule sunt prezentate în capitolul 3 pe scurt. În ceea ce privesc investigațiile IRM acordăm atenție specială agenților magnetici de contrast IRM și subliniem faptul ca obținerea de substanțe de contrast care să aibă în componență particule magnetice cu dimensiuni micrometrice și comportament superparamagnetic ar putea fi utilă pentru imagistica tractului digestiv.

Capitolele 4-9 conțin partea experimentală a tezei. În capitolele 4, 5, 6 detaliem realizările proprii legate de obținerea pentru prima oară a oxizilor de fier (hematită, magnetită și maghemită cu vacanțe ordonate) cu structură internă mezocristalină, adică, cu o arhitectură interioară 3D compusă din nanocristalite nonsferice cu dimensiuni de 60-80 nm, dispuse ordonat într-un habitus cu morfologie romboedrică și dimensiuni submilimetrice. Cu toate că aceste particule au dimensiuni submilimetrice, suprafața specifică este neobișnuit de mare și anume $\approx 14,5 \text{ m}^2/\text{g}$ pentru hematită, $\approx 80 \text{ m}^2/\text{g}$ pentru magnetită și $\approx 40 \text{ m}^2/\text{g}$ pentru maghemită. Din ceea ce cunoaștem noi, în literatura de specialitate nu există raportări despre obținerea de particule cu dimensiuni submilimetrice de oxizi de fier care să aibă cristalinitate înaltă și suprafețe specifice mari, suprafețe asociate în mod uzual cu dimensiunile nanometrice ale particulelor.

În capitolul 7 prezentăm în detaliu obținerea pentru prima oară de ansambluri $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{nanofolii de argint}$, prin creșterea prin metoda fotochimică a nanofoliilor triunghiulare de argint direct pe suprafața hematitei mezocristaline.

Capitolul 8 prezintă studiile noastre legate de elucidarea unor aspecte privind creșterea pe cale hidrotermală a cristalitelor micrometrice de Fe_3O_4 monocristaline, cu comportament superparamagnetic-SCMSPIO. Particulele de magnetită SCMSPIO obținute au fost testate pentru prima oară ca agent de contrast IRM iar rezultatele au fost prezentate în capitolul 9.

Rezultatele obținute și prezentate în teza de doctorat se pot constitui ca și obiective științifice pentru cercetări viitoare care vor fi derulate în afara spațiului acestei teze, în cadrul unor proiecte de cercetare științifică și dezvoltare tehnologică ale programelor naționale și internaționale.

1. OXIZII FIERULUI

Formarea de oxizi ai fierului are la bază combinațiile bivalente și trivalente ale fierului cu oxigenul. Oxidul feros (FeO -wüstita), se formează prin acceptarea de către oxigenul electronegativ O^{2-} al unui ion de Fe^{2+} iar oxidul feric- Fe_2O_3 (cu cele patru forme polimorfe, α - Fe_2O_3 (hematita), γ - Fe_2O_3 (maghemita), ε - Fe_2O_3 și β - Fe_2O_3 se formează prin asocierea a 3 atomi de O^{2-} cu doi ioni de Fe^{3+} . Combinația dintre ionii de Fe^{3+} și Fe^{2+} (în raport de 2 la 1) și patru ioni O^{2-} formează magnetita- Fe_3O_4 , [3], [4], [5], [6].

1.1 Hematita (α - Fe_2O_3)

Dintre oxizii fierului, hematita este mineralul cel mai răspândit în natură; de culoare maronie, este obținută prin oxidarea fierului în prezența oxigenului. Sub formă minerală reprezintă principala sursă de obținere a fierului. Structura cristalină a hematitei este asemănătoare cu cea a corindonului (Al_2O_3), adică anionii sunt distribuiți într-o rețea hexagonal compactă, în timp ce cationii ocupă 2/3 din interstițiile octaedrice (figura 1.1 b)) formate, cristalizând astfel în sistemul romboedral [7], [8], [9], [10], [11].

Dintre formele polimorfe ale oxizilor de fier hematita prezintă cea mai mare stabilitate în aer; ea nu trece într-o altă formă polimorfă decât în prezența unui agent reducător [12], [13], [14] [15], [16].

Hematita prezintă antiferomagnetism compensat sub temperatura Morin ($T_M=263\text{K}$) și antiferomagnetism necompensat deasupra acestei temperaturi (figura 1.1 c)) unde magnetizarea de saturație este mică adică în jur de 5 emu/g. Valoarea mică a magnetizării de saturație este o consecință a faptului că între temperatura Morin și temperatura Néel (aproximativ 800 K, la care hematita devine paramagnetică), dipolii magnetici aliniați, perpendiculari pe axele $\langle 111 \rangle$, egali în modul și opuși ca sens, nu se compensează perfect datorită faptului ca jumătate din numărul lor sunt deviați cu un minut de arc.

Sub temperatura Morin are loc o transformare de faza magnetică; prin mecanismul "spin flip" spinii se orientează în lungul axelor trigonale $\langle 111 \rangle$ și devin antiparaleli; materialul devine un antiferomagnet uniaxial. Sub această temperatură hematita prezintă antiferomagnetism compensat, adică magnetizarea de saturație devine nulă. Temperatura Morin este dependentă de cristalinitate, vacanțele ori deviații de la stoichiometrie [17] și este dependentă de dimensiunea particulelor [13], prezența impurităților [18], presiunea aplicată, deviația de la stoichiometrie [17] și de morfologia nanoparticulelor de hematită. Relativ recent s-a studiat dependența curbei de magnetizare pentru hematita cu morfologie elipsoidală, romboedrală și plată.

Temperatura Morin descrește sau chiar dispare la diametre ale particulelor mai mici de 8 nm [19], pentru particule sferice, diametre la care din punct de vedere magnetic nanoparticulele devin superparamagnetice

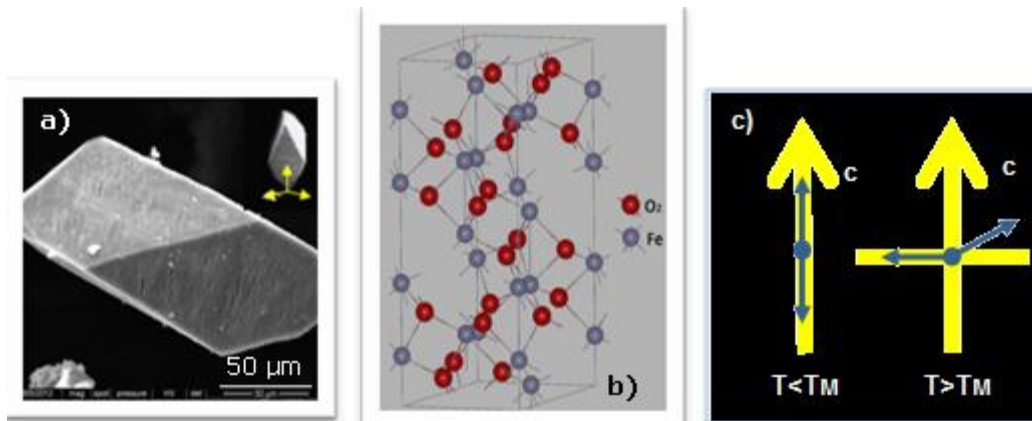


Figura 1.1 a) cristal de hematită, b) structura cristalină a hematitei, c) antiferomagnetism

În altă ordine de idei, în cercetare s-au făcut eforturi semnificative pentru a eficientiza absorbția spectrului vizibil al luminii solare. Obținerea de semiconductori ieftini cu bandă interzisă mică și capacitate mare de absorbție (600 și 295 nm) [20], reprezintă o necesitate. În conformitate cu IUPAC (Uniunea Internațională de Chimie Aplicată și Pură) compendiu de terminologie chimică, fotocataliza este definită ca o reacție catalitică care implică absorbția luminii de către un catalizator sau de către un substrat [21]. În ultimii ani, aplicațiile legate de curățarea mediului de descompunerea apei s-au constituit ca motor principal în sinteza și utilizarea materialelor cu proprietăți fotocatalitice. Un fotocatalizator ideal trebuie să fie chimic stabil, ieftin, să nu prezinte toxicitate și desigur să fie fotosensibil [22]. Un alt criteriu necesar pentru degradarea compușilor organici este ca potențialul redox al cuplului $\text{H}_2\text{O}/\cdot\text{OH}$ ($\text{OH}^- \rightarrow \cdot\text{OH} + e^-$; $E^0 = -2.8\text{V}$) să se suprapună cu banda interzisă a semiconductorului [23]. Mulți semiconductori au energia benzii interzise suficient de mare pentru a cataliza o gamă largă de reacții chimice. În principiu, într-un semiconductor, pentru a putea disloca un electron din banda de valență și pentru a-l putea duce în banda de conducție este necesar ca energia fotonului să fie mai mare decât cea a benzii interzise. Odată ajuns în banda de conducție, electronul poate participa la reacția redox declanșând procesul fotocatalitic. Sarcinile electrice generate în semiconductor pot reacționa cu acceptorii de pe suprafața fotocatalizatorului pe două direcții; pe de o parte electronii reacționează cu oxigenul dizolvat pentru a produce ioni superoxid care la rândul lor pot forma ioni hidroxid (formată dintr-un atom bivalent de oxigen, de care este legat un atom de hidrogen, scrisă de obicei ca $\cdot\text{OH}$), iar pe de altă parte gurile reacționează cu apa ori cu gruparea OH pentru a produce radicali hidroxil ($\cdot\text{HO}$, forma neutră a ionului hidroxid HO^-) care sunt responsabili de degradarea substanțelor organice. Pentru a avea un proces eficient al transferului de sarcină către suprafața fotocatalizatorului, trebuie să avem un număr cât mai mic de recombinații ale perechilor fotoexcitate electron-gol. Eficiența procesului fotocatalitic (φ) poate fi măsurată ca un randament cuantic, care este definită ca număr de evenimente /număr de fotoni absorbiți de sistem sau ca și cantitate de reactant (mol) consumată reactant sau produsă/cantitate de fotoni absorbiți [24]. Pentru un sistem ideal, randamentul este dat de [25]:

$$\varphi \approx \frac{k_{CT}}{k_{CT} + k_R}, \quad (1.1)$$

unde k_{CT} este viteza procesului de transfer de sarcină și k_R este viteza de recombinare electron-gol (fără recombinare randamentul cuantic este 1). Numărul recombinărilor depinde puternic de gradul de puritate și cristalinitate al materialului; defectele pot accentua procesul de recombinare. Radicalii hidroxil sunt produși în urma reacției dintre goluri și apă ori cu ionii hidroxid legați pe suprafață. Radicalul superoxid, O_2^* , este produs prin reacția foto-electronului cu oxigenul molecular dizolvat. Atât H_2O_2 și $H_2O_2^*$ se disociază în ioni hidroxid și radicali hidroxil (ulterior chiar mai ușor, datorită prezenței unui electron suplimentar). Fotocatalizatorii pot fi folosiți în refacerea mediului și fotodegradarea moleculelor organice. Acest tip de decontaminare poate fi mai atractiv decât metodele standard pentru ca semiconductorii sunt destul de ieftini, netoxici, și au o viață lungă.

Hematita se distinge printr-o lărgime de bandă interzisă aproape ideală de 2.2 (eV) și printr-o stabilitate fotochimică excelentă în soluții apoase. Proprietățile fotoelectrochimice ale hematitei au fost intens studiate și folosite în aplicații legate de disocierea apei, efecte fotovoltaiice și efecte fotocatalitice. În electroliza apei cu hematita nedopată de tip n, randamentul a fost de aproximativ 2%. În lucrarea [20] este prezentat un cuplaj eficient între n- $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ și p- $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Literatura de specialitate subliniază faptul că magneziul pare a fi cel mai studiat dopant de tip p pentru hematită. De asemenea Ca și Ti poate fi utilizat pentru obținerea hematitei p-dopate. Literatura din ultima perioadă prezintă încercări de dopare a hematitei cu dopanți noi cum ar fi Cu, Ca, Mg, Ni, Zr, Zn [20].

Faust și colaboratorii au examinat oportunitatea utilizării de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ca fotocatalizator prin studierea cineticii și prin studierea mecanismelor de oxidare fotocatalitică a dioxidului de sulf în suspensii apoase coloidale de nanoparticule de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ în gama de dimensiuni 3-25 (nm) [26]. Rezultatele au arătat că, cristalele mici de hematită prezintă activitate fotocatalitică în oxidarea sulfului S (IV)), în soluții coloidale conținând 1 (mM) S (IV) și 0,1 (mM) ale nano-particulelor de Fe_2O_3 supuse radiației vizibile de 320 nm, în prezența aerului. [27]. Ei au comparat activitățile fotocatalitice ale hematitei în suspensie, cu cele ale ZnO și TiO_2 și au constatat că în timp ce ZnO și TiO_2 s-au dovedit a fi buni catalizatori în procesul de foto-oxidare cu formarea de peroxid de hidrogen și în degradarea moleculelor de hidrocarburi clorurate, activitatea fotocatalitică a Fe_2O_3 a fost neglijabilă. De asemenea Bahnemann [28], a efectuat mai multe teste pentru a compara eficiența mai multor semiconductori ca fotocatalizatori.

1.2 Maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, este un mineral de culoare roșu-brună, cu o structură cristalină cubică sau tetragonală, ferimagnetică și este a doua formă polimorfă a oxidului feric care se găsește în natură ca mineral, sub denumirea de maghemită. Maghemita este o stare metastabilă între magnetită și hematită având în compoziția sa ioni de Fe^{3+} așezați într-o rețea cristalină similară cu a magnetitei (Fe_3O_4) și având compoziția chimică similară cu a hematitei [4]. În timpul tratamentului termic al magnetitei, difuzia a 11% din totalul ionilor de fier crează vacanțe. Diferențele structurale între magnetită și maghemită sunt prezența ionilor de Fe(II), în magnetită și prezența vacanțelor în

maghemită confirmată de măsurătorile de difracție [29]. Haneda și Morrish [30] au constatat că numărul de vacanțe scade cu reducerea dimensiunii particulelor, el devenind 0 la particule cu dimensiuni mai mici de 20nm.

Celula elementară a maghemitei conține 32 ioni O^{2-} , opt ioni Fe^{3+} situați în site-uri tetraedrice (A-uri) și șaisprezece ioni Fe^{3+} situați în locații octaedrice (B-uri) (figura 1.2) [31].

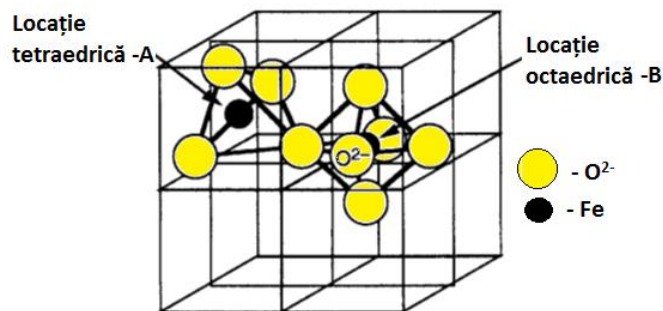


Figura 1.2 Structura spinelică

Maghemita are ionii de O^{2-} distribuiți într-o rețea cubică compactă-determinată pentru prima dată de Hägg în 1935 (cu dimensiunea de $a=8.351 \text{ \AA}$) și cationii distribuiți spinelic [32], adică site-urile tetraedrice A sunt de obicei ocupate de ioni de Fe^{3+} și jumătate (de obicei) din site-urile octaedrice B sunt ocupate tot de ioni de Fe^{3+} , jumătate din ele rămânând libere (vacanțe-□) pentru a compensa creșterea sarcinii pozitive. Datorită prezenței vacanțelor, structura spinelică a maghemitei mai poartă denumirea de *spinel defect*

Stoichiometria poate fi descrisă prin formula $Fe^A(Fe_{5/3}\square_{1/3})^B O_4$ [4], [33], [34], [35]. Maghemita sintetică poate cristaliza și tetragonal având celula elementară cu dimensiunile de $a=8.33 \text{ \AA}$ și $c=25.01 \text{ \AA}$. Datorită structurii spinel cu două subrețele, maghemita este un reprezentant tipic al materialelor feromagnetice cu susceptibilitate ridicată. Temperatura sa Curie (la care materialul își pierde ordonarea ferimagnetică) este dificil de determinat experimental deoarece maghemita se transformă ireversibil în hematită la aproximativ $400^\circ C$, cu pierderea proprietăților magnetice. Cu toate acestea, poate fi stabilizată prin doparea cu alți ioni metalici. De exemplu, ioni de dopare tetravalenti, care stabilizează transformarea ei în hematită la temperaturi ridicate. Punctul Curie pentru maghemita masivă a fost astfel stabilit la aproximativ $1000^\circ C$. La temperaturi sub punctul Curie dipolii magnetici sunt parțial aliniați și organizați în domenii magnetice (figura 1.3 b)). Peste temperatura Curie, agitația termică anulează tendința dipolilor de a rămâne orientați (în absența câmpului magnetic) și materialul devine paramagnetic (figura 1.3 c)).

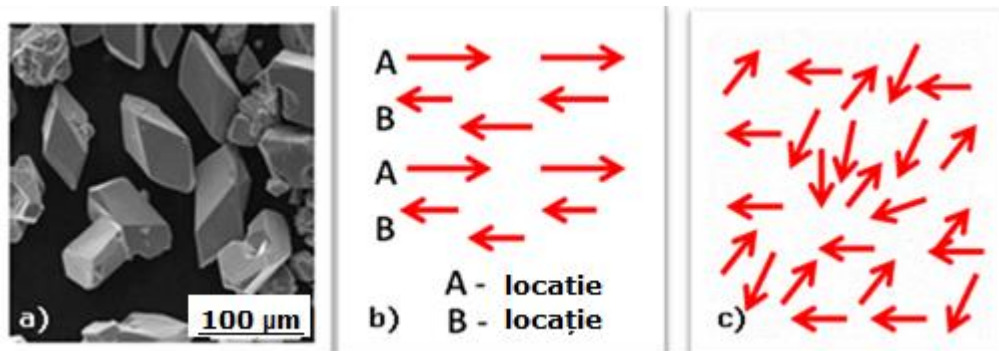


Figura 1.3 a) cristale de maghemită, b) comportament ferimagnetic $T < T_c$, c) paramagnetic $T > T_c$

Deasupra punctului Curie, domeniile magnetice dispar. În conformitate cu Cesar [36], reducerea temperaturii Curie pentru nanoparticule în raport cu masivul este cauzată de degradarea simetriei la suprafața nanoparticulelor și deci instalarea unei dezordini în orientarea dipolilor magnetici. La temperatura camerei, magnetizația specifică pentru $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ este de ~ 80 emu/g, comparativ cu ~ 5 emu/g momentul magnetic foarte mic de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [37]. Particulele ultrafine de maghemită cu dimensiuni mai mici de 15nm prezintă superparamagnetism [38], [39], [40], [41], [42]. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a fost unul dintre primele materiale cercetate în vederea construirii teoriei de relaxare superparamagnetică. Magnetizația de saturație a $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ este cu zece la sută mai mică decât la Fe_3O_4 . Obținerea maghemitei este dificil de realizat deoarece tranziția de la $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ la $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nu este ușor de controlat și faza γ poate trece foarte ușor în α în timpul tratamentelor termice. Temperaturile de tranziție raportate ($T_{\gamma-\alpha}$) variază într-un interval destul de mare ($300\text{-}600^\circ\text{C}$), în unele cazuri chiar mai mari de 650°C . O rută des întâlnită de obținere a maghemitei este tratamentul termic al lepidocrocitelor $\gamma\text{-FeO(OH)}$ [8], [11] cu oxidarea atentă a magnetitei. Au fost făcute tratamente termice de descompunere a Fe^{2+} malat, sau a sărurilor organice care conțin Fe^{2+} [43], tratamentul termic al gheotitei sau ferihidritei în aer la 450°C în prezența unui material organic ca și zaharoza dar și descompunerea termică a FeOOCH_3 la 290°C în vid. Nanoparticule superparamagnetice de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pot fi sintetizate prin tratamentul termic al Fe^{3+} oxalat.

Sinteza nanoparticulelor de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se bazează pe descompunerea termică a complexului fier-carboxilat [44]. Maghemita a fost identificată ca produs principal în cristalizarea Fe_2O_3 [45]. În plus, sunt cunoscute sinteze ca oxidarea lentă a unei soluții ce conține mix de ioni de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ la temperatura camerei și având pH-ul=7 [46], oxidarea Fe^{2+} dintr-o soluție de sare în prezența aerului, urotropină, sodiu iodat sau nitrat de sodiu în prezența aerului, sau în prezența unui agent de complexare, cum ar fi piridina sau tiosulfatul de sodiu, [47] și electroliza Fe^{3+} azotat [48]. La temperaturi mai ridicate $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ este instabilă termic și se transformă în hematită. Temperatura și mecanismul de transformare structurală sunt dependente de condițiile experimentale și în special de mărimea particulelor de maghemită. Pentru cristale mai mari de la $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ temperatura de transformare a fost determinată la aproximativ 400°C [13].

În [49] s-a raportat pentru prima oară obținerea maghemitei cu vacanțe ordonate (sistem tetragonal) de dimensiuni micrometrice cu morfologie romboedrală prin menținerea magnetitei timp de 7 ore la o temperatură de 270°C . În ceea ce

privește proprietățile optoelectrice ale maghemitei, lărgimea benzii interzise este de 2,3 (eV) [50]. Procesul de fotodizolvare al maghemitei constituie o limită importantă pentru utilizarea acestui material în aplicații fotoelectrochimice. Rezistența la mediul acid [29], proprietățile magnetice și mai ales biocompatibilitatea face ca maghemita să fie un produs atractiv în diverse aplicații tehnice și biomedicale cum ar fi: separarea celulelor, livrarea de medicamente în tratamentul cancerului, hipertermia în câmp magnetic, agent de contrast IRM, separarea imunomagnetică IMC, etc.

Tabel 1.1 Proprietățile fizice ale hematitei și maghemitei și principalele lor aplicații

	Hematita	Maghemita
Formula moleculară	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-}(\text{Fe}^{3+})_A\text{O}_2[\text{Fe}^{3+}_{5/3} + \square_{1/3}]_B\text{O}_3^{2-}$ □ = vacanțe
Densitatea	5.26 g/cm ³	4.87 g/cm ³
Sistem cristalografic	Romboedral, hexagonal	Cubic, tetragonal
Tipul structurii	Corindon	Spinel
Grup spațial	R3c (hexagonal)	P ₄ 32(cubic); P ₄ 2 ₁ 2(tetragonal)
Parametrii rețelei (nm)	a=0.5034, c=1.375 (hexagonal) a _{Rh} = 0.5427, α _{Rh} =55.3° (romboedral)	a=83474 (cubic) a=8347, c=2,501(tetragonal)
Comportament magnetic	Antiferomagnetic sub T _M Slab ferromagnetic peste T _M ~1emu/cc la temperatura camerei-	Ferimagnetic ~430 emu/cc la temperatura camerei
Temperatura Curie (maghemita masivă)	960° K	820°-986° K
Temperatura Néel (hematita masivă)	263°K	-
Temperatura Morin (hematita masivă)	200, 230, 285, 340, 560	-
Banda de absorbție		200 – 285 nm
Spectrul de absorbție (eV)	6.2; 5.4; 4.4; 3.6; 2.2	6.2 și 5.4

Domeniul de aplicații	Fotoelectrochimie: -descompunerea apei -conversie de energie -decontaminare	Biomedical: -hipertermie -agent de contrast -transport de medicamente -transport de gene -separare imunomagnetică -detectare, imobilizare și modificarea compușilor activi -terapia cancerului
------------------------------	---	--

1.3 Faza epsilon, (ϵ -Fe₂O₃)

Este o fază de tranziție între hematită și maghemită. Primul rapoart științific despre ϵ -Fe₂O₃ a fost publicat în 1934 [51]. Caracterizarea fazei epsilon a fost făcută și publicată de Tronc în 1998 [52] și de către Klemm și Mader [53]. Până în prezent, modul de a produce ϵ -Fe₂O₃ este γ -Fe₂O₃ → ϵ -Fe₂O₃ → α -Fe₂O₃. Din punct de vedere magnetic, ca și γ -Fe₂O₃, ϵ -Fe₂O₃ este un feromagnet. Transformările termice ale materialelor care conțin fier în atmosfera oxidantă reprezintă un grup larg de reacții heterogene care conduc spre obținerea diferitelor forme polimorfe ale Fe₂O₃ [13]. Una dintre metodele cele mai eficiente de a pune în evidență formele polimorfe ale oxidului de fier printre care și ϵ -Fe₂O₃ este spectroscopia Mössbauer. Prin acest tip de măsurătoare se pot obține următoarele informații: starea de valență, numărul de valența, identificarea pozițiilor neechivalente ale ionilor de fier din structura cristalină, tipul de coordinație al fierului, stoichiometria, substituția cationilor, ordinea magnetică și temperatura de tranziție magnetică [13].

1.4 Faza beta (β -Fe₂O₃)

Faza beta este obținută doar sintetic, nu există mențiuni asupra prezenței acestei faze în natură. Beta oxidul de fier(III), (β -Fe₂O₃) este o formă polimorfă a oxidului de fier cu atomii de oxigen distribuiți cubic și două site-uri neechivalente octaedrice ale ionilor Fe(III) în rețeaua cristalină [54], [13]. Celula elementară cubică are constanta $a=9.404\text{\AA}$ și conține 32 Fe(III), dintre care 24 ioni având simetrie C₂ și 8 poziționați simetric C_{3i} [55], [56]. La temperatura camerei dipolii magnetici ai β -Fe₂O₃ sunt orientați întâmplător, materialul prezentând comportament superparamagnetic, o caracteristică care o diferențiază în special de alfa, gama și epsilon. Temperatura Neel sub care β -Fe₂O₃ are caracteristici antiferomagnetice a fost observată de către diferiți autori în intervalul de 100-119K [56]. Spectrele Mössbauer ale β -Fe₂O₃ sunt formate din două subspectre ale căror intensități relative sunt de 3 la 1, în conformitate cu raportul de Fe(III) în pozițiile octaedrice nonechivalente (24/8) [56], [55], [13].

Există câteva procese fizice și chimice care conduc la formarea de β -Fe₂O₃ dintre care doar două generează apariția de β -Fe₂O₃ în stare pură. Această formă

rară de Fe_2O_3 este identificată în timpul tratamentului termic al Mn de oțel [57], ca produs intermediar în timpul reducerii hematitei cu carbon, [58], printre produsele obținute prin spray piroliză ale unei soluții de FeCl_3 [59] și în timpul descompunerii termice a $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ [60]. În stare pură, fără prezența altor forme structurale, acest polimorf a fost preparat pe diverse substraturi, sub formă de film subțire, la aproximativ 300°C , în atmosferă de O_2 folosind metoda de depunere chimică din fază de vapori (CVD) prin utilizarea precursorului Fe(III) acetilacetonat [61], [62].

A doua metodă de sinteză de $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ în fază unică se bazează pe izolarea sa din amestec în timpul tratamentului termic în aer, indus în solid și în care are loc reacția dintre NaCl și $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ [55], [60]. $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ este termic metastabil, el tranzitează în hematită la temperatura de 500°C [55], [56]. Această instabilitate complică sinteza datorită faptului că hematita este frecvent întâlnită ca și component contaminant.

1.5 Magnetita, Fe_3O_4

Magnetita (figura 1.4 a) este ferimagnetică la temperatura camerei și are o temperatura Curie de 850°K . Particulele de magnetită mai mici de 10 nm prezintă comportament superparamagnetic la temperatura camerei; proprietățile magnetice depind în mare măsură de metoda utilizată în sinteza lor dar și de dimensiunile și de morfologia lor. Morfologia cristalitelor afectează valoarea câmpului coercitiv în ordinea următoare: sfera < cub < octaedru proporțional cu creșterea numărului axelor magnetice pentru această serie de forme. Neagră la culoare, magnetita este singurul oxid al fierului care conține în structura ei atât ioni de Fe^{2+} cât și ioni de Fe^{3+} . Anionii de oxigen se suprapun pe trei straturi ABCABC într-o distribuție cubic compactă (cubic cu fețe centrate - CFC). Între anionii de oxigen există două tipuri de spații numite goluri și care sunt ocupate de cationi de fier (figura 1.4 b)). Golurile înconjurare de câte șase sfere sunt localizate se numesc goluri octaedrice, iar golurile înconjurare de câte patru sfere se numesc goluri tetraedrice. În timp ce golurile tetraedrice sunt ocupate numai cu ioni de Fe^{2+} , golurile octaedrice sunt ocupate atât cu ioni de Fe^{2+} cât și ioni de Fe^{3+} în proporții egale. Datorită aranjamentului antiparalel al dipolilor din locațiile octaedrice față de cei aflați în locațiile tetraedrice, din punct de vedere magnetic ionii de Fe^{2+} rămân necompensați ceea ce conduce la prezența unui antiferomagnetism necompensat (ferimagnetism) (figura 1.4 c)). Altfel spus, sub temperatura Curie dipolii din locațiile A și B sunt antiparaleli și în plus mărimea dipolilor este inegală fiind sursa ferimagnetismului magnetitei. Aranjamentul dipolilor magnetici poate fi descris ca $\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{2+}]\text{O}_4$. Dintre oxizii fierului magnetita este materialul natural cu cele mai bune proprietăți magnetice, având o magnetizare de saturație mai mare de 90 emu/g. Magnetita prezintă remanența până la temperatura Curie unde datorită agitației termice devine paramagnetică (agitația termică învinge tendința dipolilor de a rămâne orientați).

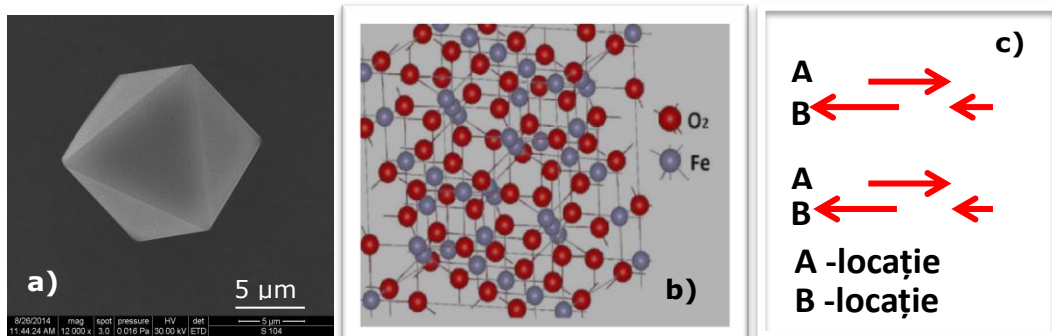


Figura 1.4. a) cristal de magnetită, b) structura cristalină, c) comportament ferimagnetic

Sub influența temperaturii, dacă este supusă tratamentului termic în aer, magnetita se transformă în maghemită iar apoi în hematita conform schemei din figura 1.5. Magnetita este stabilă la tratamentul termic în vid sau în atmosferă inertă.

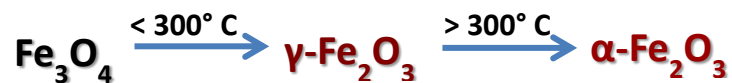


Figura 1.5 Tranziția maghetită →hematită via maghemită

Lărgimea benzii interzise mai mică de 2eV și culoarea neagră îi conferă magnetitei calitatea de a absorbi întreg spectrul vizibil (300nm-750nm). Aceasta ar face-o utilă în aplicații fotocatalitice și fotoelectrice, dar datorită faptului că raza ionică a Fe^{2+} este mai mare decât a Fe^{3+} , magnetita este supusă procesului de fotodizolvare și procesului de dizolvare acidă ceea ce o face greu utilizabilă în astfel de aplicații. Aplicațiile magnetitei sunt preponderent legate de proprietățile magnetice (electrotehnică, electronică aplicată, stocare de informație și în domeniul biomedical).

1.6 SPIO, Oxidul de fier cu comportament superparamagnetic

Structura de bază a particulelor de oxid de fier superparamagnetic (SPIO), constă în existența a două componente: un miez de oxid de fier (în special magnetită și/sau maghemită) cu dimensiuni mai mici de 10-15nm și un înveliș de polimer hidrofilic care îmbunătățește rezistența la oxidare, stabilitatea coloidală, abilitatea de funcționalizare, stabilitatea mecanică, și biocompatibilitatea [63]. Acoperirea cu aur oferă o rezistență sporită la coroziune. Cu toate că pot fi dizolvate în medii puternic acide, acoperirea cu polizaharide cum ar fi dextran, amidon, și chitosan le conferă biocompatibilitate dar și posibilitatea funcționalizării multiple [64, 65, 66]. Acoperirile cu siliciu sunt folosite

pentru a proteja particulele de digestia enzimatică lizozomală și pentru îmbunătățirea proprietăților mecanice dar și pentru stabilizare chimică [67] [68] [69]. O acoperire poroasă poate permite conținutului să fie dizolvat sau oxidat [70] [71]. Există o gamă largă de polimeri care sunt biocompatibili și care pot fi utilizați pentru acoperirea particulelor. Polietilenglicolul (PEG) și polimerii legați covalent pe suprafețe sunt absorbiți pe nanoparticule magnetice și pot prelungi timpul de circulație în sânge [64] [65].

O clasificare foarte bună a SPIO în literatura de specialitate este prezentată de Tsourkas Andrew și colegii în [72]. Dimensiunile SPIO variază foarte mult de la 2-3 nm la zeci de nanometri pentru particule de oxid de fier policristalin acoperite cu polimeri, și chiar la dimensiuni micrometrice pentru substanțe ce pot fi administrate pe cale orală ca substanță de contrast. Diametrele mari (micrometrice) sunt utile în urmărirea și separarea celulară și pot fi folosiți în calitate de agenți de contrast pentru tractul gastro-intestinal. Cu toate acestea, ele au funcționalitate limitată la aplicații de imagistică moleculară datorită accesibilității lor limitate. Într-o clasificare a SPIO în funcție de diametrele lor distingem câteva categorii [73]: oral-SPIO se folosesc dimensiuni între 300 nm și de 3,5 micrometri; standard SPIO (SSPIO) la aproximativ 60-150 nm; ultra mic SPIO (USPIO) aproximativ 10-40 nm [74], și nanocristalite de oxid de fier (MION-subclasă a USPIO) de aproximativ 10-30 nm [75]. Nanoparticule MION sunt numite astfel pentru a sublinia caracterul monocristalin al cristalului de bază, în contrast cu SPIO mai mari decât 50 nm, alcătuite din aglomerări de cristalite superparamagnetice de oxid de fier. Din cauza volumului mare hidrodinamic (la particulele de peste 50nm în diametru), agenții SPIO sunt acumulați eficient în organele sistemului mononuclear fagocitar (SMF): cca. 80-90% din doza injectată în ficat și 5-8% în splină cu înjumătățire plasmatică mai mică de 10 min [76]. Cu ajutorul SPIO se pot diagnostica tumorile maligne și metastazele din ficat și splină. Ele rămân în sânge suficient de mult timp pentru a acționa [77] ca agenți de contrast în IMR și angiografie [78], [79]. Imagistica specifică pe tesuturi are nevoie de substanțe de contrast-pentru a fi acceptate de sistemul imunitar specific țesuturilor. USPIO trebuie să aibă o proprietate suplimentară: suprafața lor să fie acoperită cu liganzi care aderă specific la suprafața epitopii sau receptorii de pe site-urile țintă (direcționare activă). În literatură sunt prezentate doar câteva încercări de conjugare a biomoleculelor acoperite cu dextran prin interacțiuni electrostatice, agenți de chelatizare [80] sau de reducere a bazelor [81], [82]. Neajunsul major al acestor particule este acela că legăturile Van der Waals și legăturile de hidrogen dintre miezurile magnetice și macromoleculele de dextran, de exemplu, [83] [84], sunt prea slabe. Investigațiile legate de obținerea unei noi generații de USPIO, sunt legate de obținerea unui miez de maghemită pe care să fie legat covalent o suprafața de dextran prin utilizarea de agenți de cuplare-silan [76]. Datorită capacității lor de a se adapta, aceste particulele sunt numite VUSPIO (versatil USPIO).

2. TRANSFORMĂRI DE FAZĂ ÎN CORPUL SOLID

2.1 Solidul cristalin

Starea monocristalină este caracterizată prin aceea că se păstrează caracterul repetitiv, periodic al pozițiilor ionilor în rețea în întreg volumul cristalului. Monocristalele sunt medii anizotrope, proprietățile variind neuniform cu direcția (vectorial). Structura anizotropă a rețelei cristaline permite clivajul prin forțe mecanice de-a lungul unor plane paralele ale rețelei cristaline. Aceste suprafețe de clivaj sunt plane și pot fi regulate pe regiuni mari. Suprafețele de clivaj sunt suprafețe de creștere și de multe ori determină morfologia cristalului. Clivajul planelor are loc atunci când coeziunea dintre ele este minimă, fenomen care poate fi datorat lungimii mai mari a legăturilor chimice. De exemplu, cristalele stratificate (grafit, silicați stratificați) au o scindare perfectă paralelă cu planele.

Starea policristalină caracterizată prin aceea că este formată dintr-un număr mare de monocristale de forma, dimensiuni și orientări diferite, dar cu fețe lipite. Aranjarea ordonată și regulată a atomilor se face pe distanțe mici de ordinul sutelor sau miilor de angstromi, aranjarea suferind o oarecare perturbare descrisă de alte caracteristici geometrice. Spre deosebire de monocristal, la suprafața de spartura nanocristalite devin vizibile către marginile acestuia, ceea ce duce la o suprafață rugoasă, în contrast cu planul de clivaj al unui monocristal. Așadar suprafața de clivaj și suprafața de spartură este o modalitate bună de a distinge un monocristal de un policristal.

Starea mezocristalină. Deoarece în teză sunt prezentate rezultate strans legate de structura mezocristalină alocăm aici un spațiu mai larg descrierii acestor tipuri de structuri. Primele raportări despre structura mezocristalină sunt prezentate în [85]. Îmbunătățirea performanțelor instrumentelor de investigare dar și evoluția conceptului de mezocristalinitate, au dus în ultimii ani la apariția unui număr tot mai mare de raportări privind structurile mezocristaline. Din literatură reiese că structura mezocristalină reprezintă o stare intermediară între policristal și monocristal [86]. Altfel spus, mezocristalele sunt definite ca fiind alcătuite din unitați elementare nanocristaline aliniată într-un registru cristalografic comun. Însăși denumirea de mezocristal reprezintă o "abreviere" pentru cristalul structurat mezosopic (o suprastructura de cristalite ordonate cu dimensiuni între 1-1000 nm). Ordonarea perfectă 3D a subunităților cristaline face ca deosebirea între monocristal și mezocristal prin difracție de raze X să fie o misiune dificilă. Cu toate acestea difracția de raze X, stuctura mezocristalină poate fi pusă în evidență datorită lățirii ușoare a maximelor de difracție. Pentru acesta este necesară comparația dintre lățimea maximelor structurii monocristaline și policristaline ale aceluiași material înainte și după tratamentul termic. Lățirea maximelor de difracție poate fi ușor pusă în evidență utilizând programul XFit [87] cu ajutorul căruia putem compara lățimea maximelor de difracție a probei mezocristaline cu lățimea maximelor de difracție a unui monocristal standard de siliciu și/sau a maximelor de difracție ale aceleiași probe colectate înaintea tratamentului termic. Suplimentar, se poate deosebi un mezocristal de un monocristal prin imagistica microscopică (SEM,

TEM), metodă prin care pot fi vizualizate cristalitele de dimensiuni mezoscopice (1-1000nm).

Polimorfismul solidelor cristaline. În cazul transformărilor de faza care au loc în starea solidă, fazele se deosebesc prin tipul diferit de rețea cristalină, deci prin modul de împachetare al atomilor. Proprietățile mecanice ale diferitelor faze polimorfe ale unuia și aceluiași compus nu se deosebesc mult. Alte proprietăți însă, ca de exemplu, proprietățile magnetice, pot să difere considerabil [88], [89]. Transformările polimorfe au loc numai la anumite temperaturi fixe care depind de presiunea exterioară (ca în cazul topirii sau cristalizării). Conform cu [89] există două mecanisme principale ale transformărilor de fază în corpul solid. Dacă temperatura este suficient de înaltă (de exemplu, $\frac{1}{2}$ din temperatura de topire) și atomii sunt mobili, ei au posibilitatea să-și schimbe reciproc locurile cu vecinii și în acest mod să se deplaseze la distanțe care depășesc pe cea interatomică. În acest caz, atomii pot forma rețele noi. Dacă restructurarea rețelei cristaline are loc la temperaturi joase, mobilitatea atomilor fiind redusă, ei nu au posibilitatea de a schimba locurile cu vecinii și ca rezultat al deplasărilor reciproc coordonate la distanțe mici atomii se regăsesc într-un alt tip de rețea *zonală*. Transformările de tipul acesta conduc la formarea de materiale compuse din amestec de faze. În funcție de produsul inițial și produsul final obținut, există o multitudine de parametri fizici care trebuie stabiliți cum ar fi: temperatura la care se face încălzirea, timpul de încălzire la temperatură maximă, rampă de încălzire, puritatea materialului inițial, dimensiunile produsului inițial. De asemenea e important dacă materialul inițial are o structură amorfă, monocristalină, policristalină sau mezocristalină. Până în prezent, dehidratarea termică a FeO(OH) polimorf (goetită, akaganită, lepidocrocită, feroxită, și δ -FeO(OH) sintetic) la hematită, este descrisă cu succes de un grup de reacții al cărui mecanism este cunoscut și se încadrează într-un model fizic general. Ca trăsătură comună a dehidratării tuturor oxihidrozilor este faptul că pierderea de apă conduce inevitabil spre formarea de micro sau mezopori. Unul din avantajele majore ale acestui tip de reacții o constituie faptul că materialul dobândește o suprafață specifică mult mai mare decât cea pe care o avea inițial. Pe măsură ce se mărește temperatura de tratament termic peste limita superioară la care tranziția de fază este încheiată, suprafața specifică scade datorită faptului că unitățile elementare încep să confineze în „blocuri” micșorând astfel contribuția porilor de dimensiuni foarte mici [90]. În timpul dehidroxilării, grupul hidroxil este înlocuit de grupări oxo conducând astfel la mărirea densității produsului final (al hematitei). Cum cationii de fier ocupă numai jumătate din interstițiile octaedrice (absente în structura FeO(OH) dar tipice pentru hematită), este necesar ca în timpul transformării o parte din ionii de fier să se deplaseze pentru a ocupa diferența până la două treimi din locațiile octaedrice.

Transformările de fază ale materialelor ce conțin fier ioni de fier, care au loc în aer sunt procese investigate în cadrul chimiei anorganice, științei materialelor și fizicii. Mulți cercetători au studiat mecanismul și cinetica acestor reacții complexe, care pot fi clasificate în mai multe grupe în funcție de natura inițială a fazei care conține fier [13]. Exemple sunt după cum urmează: descompunerile termice de fier (III), inclusiv compuși FeO(OH), [91], [92], [93], Fe₂(C₂O₄)₃, Fe₂(SO₄) [94], Fe(OH)₃ [60], (NH₄)₂Fe(SO₄)₂, [95], Fe(OH)SO₄, [96], NaFe(SO₄)₂, Na₃Fe(SO₄)₃, [97], FeCl₃, [98], Fe(OH)CO₃, [99], NH₄Fe(C₂O₄)₂ [100]; oxidarea indusă a Fe(II) prin tratamentul termic, din următorii complecși FeCl₂ [101], FeSO₄, [102], FeS, [103], FeC₂O₄, [104], maleatul de fier [43]; oxidarea are loc și în solid NaCl cu Fe₂(SO₄)₃, transformările termice ale complecșilor de fier cum sunt sistemele fier carbonil, complexul fier carboxilat [105], complecșii (NH₄)₃[Fe(C₂O₄)₃] [106], dar și

conversia prin tratament termic al mineralelor care includ goetită [107], akaganeită [108], lepidocrocită [8], siderită [109], pirită [110], pirotită [111], almandine [112], biotită [113], phlogopită, vermiculită [114], illita [115], sau ilmenită [116]. Elementul comun al acestor procese de conversie și/sau oxidare este formarea diferiților oxizii de fier. Probele tratate termic pot conține un amestec din cele patru forme polimorfe ale oxidului fier. Oxizii de fier obținuți pot fi particule cu dimensiuni ultrafine de câțiva nanometri. Cristalizarea acestor particule amorfe, nanostructurate în $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ precum și prin tratamentul termic, aduc modificări materialelor polimorfe mai puțin stabile termic (β , γ , ϵ). Astfel, cantitatea și calitatea produsului în urma calcinării depinde de temperatură, timp, presiune, debitul de gaz, grosimea materialului, dimensiunea particulelor, precum și compoziția chimică și structura materialului original. Identificarea oxidului de fier și a mecanismului de formare al acestuia în timpul tratamentului termic sunt probleme de importanță atât științifică cât și tehnică. Mecanismul formării Fe_2O_3 din precursorul ce conține fier este foarte adesea diferit în unele cazuri [13].

În ceea ce privește relația dintre precursorul care conține fier și structura cristalului de Fe_2O_3 format, nu a fost găsită nicio dependență generală. În unele cazuri, particulele de Fe_2O_3 au tendința de a-și menține structura simetrică și morfologică a compusului inițial care conține fier [4], [60].

2.2 Sinteza mezocristalelor prin reacții topotactice în fază solidă

Termenul de topotaxie provine din greaca „topos”=„loc” și „taxis”=„în mod ordonat”, ceea ce descrie reacțiile dintr-un corp solid care conduc la obținerea unui material în care orientarea celulelor elementare pe o anumită direcție sau pe mai multe direcții se conservă [117].

În monocristale, prin reacție topotactică înțelegem că atunci când densitatea produsului final este mai mare decât a produsului inițial, se formează cristalite care nu fuzionează între ele și care păstrează aceeași orientare. Odată format, mezocristalul poate fi convertit prin reacție topotactică într-un mineral mezocristalin de alt tip (de exemplu conversia magnetită-maghemită). În solide, structurile mezocristaline pot fi generate prin transformări topotactice doar atunci când densitatea probei finale (în urma tratamentului termic) devine mai mare decât a aceleiași probe înainte de tratament termic [118]. Aceste reacții topotactice sunt avantajoase pentru formarea de mezocristale deoarece sunt reacții în urma cărora se păstrează orientarea unor plane și a unor direcții ale cristalului inițial. Datorită creșterii de densitate și datorită faptului că transformarea este topotactică, (cristalul își menține atât dimensiunile cât și morfologia), evident structura finală va fi una poroasă. Concomitent suprafața devine rugoasă și de obicei prezintă crăpături [86]. Cristalitele nanometrice apar datorită faptului că matricea cristalului precursor servește ca suprafață de nucleație heterogenă pentru un număr mare de centre de nucleație care sunt orientate cristalografic în matricea tridimensională a precursorului. Creșterea cristalitelor se produce în urma reacțiilor, prin procese de difuzie la temperaturi ridicate, tipice pentru semiconductori [85]. În timpul procesului de creștere, cristalitele își păstrează orientarea, formându-se mezocristalul. Cristalitele formate sunt bine definite ca mărime iar contactul cu nano cristalitele vecine conduce (sub influența temperaturii) către un proces de autoasamblare în care sunt posibile diverse aranjamente în suprastructuri ierarhice

[85]. Existența unităților elementare de dimensiuni nanometrice dispuse ordonat poate fi pusă în evidență prin ușoara lărgire a maximelor spectrului de difracție XRD [119], [120]. Lărgirea este un efect al prezenței cristalitelor orientate. Caracteristicile unui mezocristal:

(1) densitatea mezocristalului obținut este mai mare decât cea a monocristalului precursor. Acest lucru duce la apariția de pori fini în mezocristal, pori formați între legăturile nanocristalitelor individuale din interiorul mezocristalului. Formarea porilor favorizează reacțiile chimice din interiorul monocristalului precursor;

(2) evoluția în timp a difractogramei precursorului supus tratamentului termic în camera XRD de înaltă temperatură, ne indică o relație de corespondență între spectrul de difracție de la începutul reacției și spectrul de difracție al mezocristalului produs dezvăluind relația de orientare între cele două cristale [85].

(3) viteza mare de nucleație indusă de nucleația heterogenă pe/în matricea monocristalină comparativ cu viteza lentă de creștere duce la formarea de unități nanocristaline în mezocristal. Pe de alta parte, mezocristalele însele pot fi materiale ideale de plecare pentru producerea de monocristale prin transformare topotactică [85].

Din activitatea proprie, dăm mai jos câteva exemple de transformare topotactică care conduc către obținerea de oxizi de fier:

1. Obținerea de mezocristale de hematită din cristale de carbonat de fier prin tratamentul termic în prezența oxigenului,



2. Obținerea de mezocristale de magnetită din cristale de carbonat de fier prin tratamentul termic în vid sau în atmosfera controlată,



3. Obținerea de mezocristale de maghemita din mezocristale de magnetită prin tratamentul termic în aer la temperatura de 270° C.



4. Obținerea de mezocristalite de hematită din mezocristalite de maghemită prin tratamentul termic în aer la temperaturi mai mari de 300° C.



Transformarea unui agregat mezocristalin într-un monocristal poros se face prin fuziunea cristalitelor din mezocristal, aflate deja într-un registru cristalografic comun. De multe ori starea mezocristalină apare în timpul tratamentelor termice ca fază intermediară (pentru o perioadă scurtă de timp) între starea policristalină și starea monocristalină. De aceea aceste stări intermediare sunt greu de surprins și de analizat [85].

Mezocristalele prezintă fracturi pe suprafață și în general cu toate că sunt poroase au proprietăți mecanice neobișnuit de bune prezentând suprafețe plane la spargere, și având proprietăți de ductibilitate și rezistență mecanică mai bune decât ale unui monocristal. Pentru potențiale aplicații, porozitatea mezocristalelor este foarte importantă. Mezocristalele cu pori închiși pot fi folosite în aplicații ce presupun izolare termică și dielectrică, în timp ce mezocristalele cu porii deschiși, cu suprafață specifică de până la 400 m²/g, permit utilizarea lor ca materiale de sorbție sau de livrare a medicamentelor [85].

3. OXIZI DE FIER PENTRU APLICAȚII ÎN FOTOELECTROCATALIZĂ ȘI APLICAȚII BIOMEDICALE

3.1 Aplicații în fotoelectrocataliză

Datorită proprietăților fotoelectrocatalitice ale oxidului de fier cu diferite configurații și morfologii, acesta prezintă interes pentru aplicații fotocatalitice sau pentru confecționarea de dispozitive de conversie fotoelectrică [121]. De aceea ne-am gândit că o prezentare scurtă a conceptelor teoretice (energia Fermi) și o prezentare bibliografică la zi a diferitelor tipuri de structuri (core-shell, core-shell-shell), nanocompozite, dar și a diferitelor tipuri de morfologii (nanofire, nanobare, nanotuburi, fibre tubulare, fulg de nea, inel), filme subțiri toate corelate cu aplicațiile aferente lor, ar fi utilă.

Un concept important în fizica stării solide este nivelul Fermi. Acesta este definit ca fiind nivelul de energie la care probabilitatea de ocupare cu electroni este de 50%. În cazul semiconductorilor intrinseci, numărul purtătorilor de tip n (electroni în banda de conducție) este egal cu numărul purtătorilor de tip p (goluri în banda de valență), nivelul Fermi este situat la jumătatea benzii interzise. Doparea cu electroni schimbă nivelul de distribuție. Pentru un semiconductor extrinsec de tip p (numărul de goluri în banda de valență, generați prin ionizarea termică a acceptorilor, este mult mai mare decât cel al electronilor din banda de conducție) funcția de distribuție pentru electroni are valori apreciabil mai scăzute la marginea benzii de valență. Se poate spune ca, în acest caz, nivelul Fermi este situat în banda interzisă, în vecinătatea marginii benzii de valență.

În cazul semiconductorului extrinsec de tip n (numărul de electroni în banda de conducție, generați prin ionizarea termică a donatorilor, este mult mai mare decât cel al golurilor din banda de valență) funcția de distribuție are valori apreciabile la marginea benzii de conducție. Se poate spune ca, în acest caz, nivelul Fermi este situat în banda interzisă, în vecinătatea marginii benzii de conducție. Asadar, pentru un semiconductor de tip n, nivelul Fermi se află doar sub banda de conducție, în timp ce pentru un semiconductor de tip p se află chiar deasupra benzii de valență. Este important ce se întâmplă la interfața dintre un electrod semiconductor și un electrolit (soluție). Pentru ca acestea să fie în echilibru, potențialul lor electrochimic trebuie să fie identic. Potențialul electrochimic al soluției este determinat de potențialul redox al soluției, în timp ce potențialul semiconductorului este determinat de nivelul Fermi. Dacă potențialul redox al soluției și nivelul Fermi nu se suprapun are loc o deplasare de sarcină între semiconductor și soluție în scopul echilibrării celor două faze. Pentru semiconductorul de tip p, nivelul Fermi este mai jos decât potențialul redox și electronii sunt transferați de la soluție la electrolit până se atinge starea de echilibru.

3.1.1 Structuri core-shell (miez-înveliș), core-shell-shell (miez-înveliș-înveliș) și structuri nanocompozite

Pentru a proteja nanoparticulele de degradarea chimică sau pentru a nu se aglomera, este adesea necesar ca suprafețele acestora să fie acoperite cu un înveliș organic sau anorganic [122]. Acoperirea poate fi, de asemenea, efectuată și în scopul de a adăuga noi funcționalități la miezul magnetic, cum ar fi biocompatibilitatea, proprietăți optice, catalitice sau capacitate adsorbantă. Arhitecturile core-shell, core-shell-shell și nanocompozitele au apărut datorită aplicațiilor lor în fotocataliză. Mecanismul de separare a sarcinii în structurile core-shell implică fotogenerarea de electroni în primul strat și injectarea lor în banda de conducție al celui de al doilea (în miez) în structurile np și invers, în structurile de pn. Prin schimbarea parametrilor, cum ar fi grosimea învelișului sau raza particulei nucleu, se pot îmbunătăți proprietățile fotocatalitice, optice și magnetice ale fotocatalizatorului. Orbitalii d al ionilor de Fe (III) sunt foarte importanți pentru aplicațiile fotocatalizei.

Mobilitatea purtătorilor de sarcină în maghemită și magnetită este destul de mică datorită faptului că banda d este îngustă. Acest lucru a fost explicat de către Wait în [123], care a sugerat că îngustimea benzilor provine din faptul că orbitalii nu se suprapun suficient, prin urmare, electronii sau golurile nu se deplasează la fel de liber (au mobilitate mai mică). În [22] s-a raportat că banda de conducție a hematitei este compusă din orbitalii de Fe (III) liberi, iar marginea benzii de valență este un amestec de orbitalii de Fe^{3d} și de O^{2p} . Absorbția în domeniul optic raportată la 2,2 (eV) este rezultatul tranzițiilor slabe între orbitalii d-d. Banda interzisă, importantă în aplicații fotocatalitice are o valoare de 3 (eV) și implică un schimb puternic între O^{2p} și orbitalii Fe^{3d} [124]. În literatură sunt raportate și valori ale energiei între 3-4.7 (eV) pentru tranzițiile directe din banda de valență ale electronilor O^{2p} în banda de conducție [125]. Una dintre cele mai bune metode pentru îmbunătățirea procesului fotocatalitic este depunerea de SiO_2 pe suprafața microsferelor de hematită. Granulele de SiO_2 au reactivitate scăzută și transmisie optică foarte bună. Numeroase lucrări descriu modificarea nanoparticulelor magnetice cu un polimer organic, [126], [127] [128, 129] sau o coajă de siliciu [130], [131], [132]. Relativ puține lucrări s-au efectuat pe nanoparticulele magnetice acoperite cu dioxid de titan (TiO_2) [22], [133], [134], [135], [136], [137], [138], [139], [140], [141]. Cu toate acestea, ca urmare a cererilor lor pe scară largă, particulele de TiO_2 -sunt în mare parte utilizate ca pigment [142], în fotocataliza [143], sau în conversia energiei solare [144].

Prin urmare, adăugarea unui strat de TiO_2 pe un miez magnetic la scara nanometrică poate conduce la nanoparticule bifuncționale care ar putea fi aplicate, de exemplu, ca fotocatalizator magnetic. Rapoarte cu privire la TiO_2 ce acoperă magnetita (Fe_3O_4), maghemita (Fe_2O_3), sau ferită (MFe_2O_4) - unde M este o bază cation bivalent [132], [136], [139], [137] - descriu particulele destul de mari sau agregate. Când sunt utilizate ca fotocatalizatori magnetici, activitatea acestor materiale este mică. Acest lucru a fost explicat de o interacțiune electronică nefavorabilă dintre stratul TiO_2 și miezul magnetic ceea ce duce la creșterea numărului de recombinării electron-gol [132]. Pentru a evita această problemă, mai mulți autori [133], [132], [136] [141], au sintetizat particule de $Fe_3O_4/SiO_2/TiO_2$ și $BaFe_2O_4/SiO_2/TiO_2$, acoperite cu TiO_2 peste miezul magnetic cu un strat de silice. Este dificil de obținut nanoparticule magnetice foarte mici acoperite cu TiO_2 , datorită faptului că hidroliza și condensarea precursorilor de TiO_2 - de obicei titan tetraalkoxizi $Ti(OR)_4$ - este foarte rapidă și dificil de controlat [145].

O posibilitate constă în prepararea de coloizi core-shell prin hidroliza și condensarea $Ti(OR)_4$ în jurul unor nanoparticule *miez* într-o soluție etanolică, cu o cantitate mică de apă. Unele lucrări au descris prepararea de nanoparticule sferice, monodisperse core-shell SiO_2/TiO_2 în aceste condiții [146], [147]. Un studiu interesant este prezentat în [148], unde autorii s-au axat pe sinteza prin pulverizare pirolitică a $p-Fe_2O_3$. Magneziu a fost cel mai studiat dopant de tip p pentru Fe_2O_3 . De asemenea, au fost folosite pentru studii anterioare dopanți de tip p de calciu și de titan [20]. Alți dopanți prezentați sunt manganul, cuprul, cobaltul, nichelul, staniul, zirconiu și zincul. Articolul [148] prezintă un nou tip de fotocatalizator $TiO_2/SiO_2/-Fe_2O_3$ (TSF), care poate fotodegrada eficient poluanți organici în sistemul de dispersie și poate fi reciclat cu ușurință într-un câmp magnetic. Fotocatalizatorul este alcătuit dintr-un miez de Fe_2O_3 , o membrană de SiO_2 , și o anvelopă de TiO_2 . Un alt studiu este prezentat de Valerie Cabuil și colaboratorii [149] care au pregătit nanoparticule core-shell-shell de $Fe_2O_3/SiO_2/TiO_2$ efectuând succesiv acoperiri pe nanoparticule magnetice cu un strat de SiO_2 și un strat de TiO_2 , folosind metode sol-gel. Grosimea celor două straturi și starea de agregare a particulelor poate fi controlată prin condițiile experimentale utilizate pentru cele două acoperiri.

3.1.2 Nanofire, nanobare, nanotuburi, fibre tubulare, fulgi de nea, inele

Performanțele fotocatalitice și/sau magnetice ale oxidului de fier sunt strict influențate de morfologie, dimensiune și porozitate. Astfel, nanomaterialele de oxid de fier există în forme și dimensiuni variate [121] cum ar fi nanofire (nanowires) [150], nanobare (nanorods) [151], nanotuburi (nanotubes) [152], fibre tubulare (hollow fibers) [153], fulg de nea (snowflake-like) [154], inel (ring-like) [123]. Deoarece s-a dovedit că particulele de hematită poroase au proprietăți foarte bune ca senzori de gaze HCHO, [18] Wu și colaboratorii au sintetizat nanoparticule de hematită cu diferite suprafețe specifice. În ceea ce privește detectarea de CO, Qiang Liu și colaboratorii au demonstrat că acești catalizatori se comportă diferit în funcție de morfologia lor [155]. Fiecare suprafață/interfață acționează ca o barieră de potențial. Ca urmare, putem considera că suprafața/interfața reprezintă peretele unei gropi cuantice, inducând efecte de confinare cuantică și în special, generând noi nivele de energie. Există două aspecte legate de această interpretare: adâncimea și forma gropilor cuantice. Efectul de confinare cuantică al nanobarelor de $\alpha-Fe_2O_3$ a fost studiat de către RIXS (Rezonanța inelastică în împrăștierea de raze X) metodă dată într-o lucrare anterioară [156]. S-a stabilit ca nanocristalele de hematită ($\alpha-Fe_2O_3$) distribuite pe suprafețele microsferelor monodisperse de siliciu prezintă efect fotovoltaic; relația dintre mărimea acestor particule și cantitatea de sarcină fotogenerată a fost studiată de către Cheng și colaboratorii [157]. Nanomaterialele sintetizate pe substraturi cu structura de matrice ordonată uni-dimensională (1D) (inclusiv nanoparticule, nanofire și nanobelts) au suprafețe specifice mari și un raport mare suprafață-volum, ceea ce face ca ansamblul de nanomateriale 1D să fie foarte atractiv pe fotonică și electronică. De exemplu, pentru fotoelectroliza apei au fost fabricate filme subțiri cu nanotuburi aplicate de Ti-Fe-O orientate vertical, și care în comparație cu hematita pură generează fotocurenți de intensități mari [158]. Matrici de nanobare orientate vertical de ZnO, sintetizate prin metoda hidrotermală cu proprietăți excelente de detectare a gazelor ca NH_3 , CO și H_2 [159] pot fi folosite ca senzori de gaz. Nanofire de Co_3O_4 [160], nanobare de SnO_2 [161], nanotuburi de TiO_2 [162], nanofire de CdS [163], nanobare de Cu-ferită [164], etc. Nanoparticule de $\alpha-Fe_2O_3$ aliniat vertical [151], nanofire [150] și nanobelts [165]

au fost sintetizate prin cale simplă chimică apoasă sau prin procesul de reacție gaz-solid. Până în prezent, nanobare de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ au atins potențialul maxim în fotocataliză datorită captării eficiente a luminii în spectrul vizibil, [165], și datorită scurtării drumului pe care trebuie să-l parcurgă golurile până la suprafață/interfață înainte de a se recombina cu electronii din banda de conducție [156]. S-a demonstrat astfel că matricea de nanobare orientate este mai eficientă în conversia foton incident-curent decât filmul subțire bazat pe particule de hematită sferice [160], cu toate că acestea din urmă au fost îmbunătățite prin modificarea suprafeței și doparea lor cu Zn. Matricile de nanobare au un potențial promițător în generarea de H_2 prin foto-oxidarea apei cu radiație solară, care nu a fost încă realizată experimental [156]. În plus, au suprafețe mai mari în comparație cu nanoparticule pure și ar putea produce mai multe site-uri de activitate pentru detectarea gazelor, care a fost demonstrat în detectarea HCHO în mediul ambiant [18]. Astfel de matrice de nanobare $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ au o nanostructură activă cu funcții multiple. Pentru activitatea fotoelectrică a materialului, comportamentul sarcinilor fotogenerate (transferul de electroni fotogenerați la suprafață și interfața materialului) determină direct performanțele sistemului. Prin urmare, pentru aplicații fotoelectrice mai eficiente s-ar putea studia comportamentul de transfer de electroni fotogenerați în matricea de nanobare de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. În [166], autorii explică mecanismele de transfer de sarcină la suprafața matricei de nanobare și la interfața dintre nanoparticule și substrat prin analiza spectrelor fotovoltice. Ei discută, de asemenea, efectul de dimensiune cuantică în matricea de nanobare de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ prin compararea spectrelor SPV (suprafața fotovoltică) în direcții luminoase diferite pe sistem.

3.1.3 Filme semiconductoare nanocristaline

Filmele semiconductoare nanocristaline obținute din suspensii coloidale sunt de mare interes pentru aplicațiile fotoelectrochimice. Electrozii facuți din astfel de filme subțiri sunt numiți "electrozii nanostructurați". În literatura de specialitate s-a raportat că electrozii de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sunt stabili atât din punct de vedere termodinamic cât și pe un domeniu larg al pH-ului. De asemenea rezistă bine la descompunerea fotoanodică. Filmele sunt în general preferate deoarece au rezistivitate electrică mai mică decât a monocristalelor și costuri de fabricație mai mici [20]. Cu toate acestea randamentul conversiei în obținerea fotocurentului este mic [167]. Captarea electronilor de către siturile de fier cu deficit de oxigen, recombinația electronilor și golurilor, mobilitatea redusă a golurilor, sunt responsabile de randamentul scăzut al procesului de obținere al fotocurentului. Mai mult decât atât, în filmele de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /electroliți, mecanismul foto-indus al separării de sarcină și de transport este încă necunoscut, iar subiectul este deschis pentru studii suplimentare. Comparativ cu electrozii semiconductori masiv (bulk), mecanismul de generare al fotocurentului în filmul subțire nanostructurat este destul de diferit. Într-o celulă fotoelectrochimică convențională care folosește materiale monocristaline sau policristaline, separarea de sarcină este facilitată de către stratul de sarcină spațial distribuit la interfața electrod/electrolit [168]. Sub acțiunea fotonilor apar cupluri electron-gol în joncțiune, din care electronii vor fi accelerați spre interior, iar golurile spre suprafață. Compativ, în sistemul nanostructurat, electrolitul poate pătrunde în întregul film poros coloidal. În condiții de iluminare, absorbție a luminii, în orice coloid format din particule individuale se vor genera perechi de electroni-goluri [36]. Dacă cinetica transferului total a electrolitului este mult mai rapidă decât procesul de recombinație, electronii pot crea un gradient în potențialul electrochimic dintre

suprafețele de contact. Recent s-a raportat obținerea unui fotocurent de 2,7 (mA/cm²), la o tensiune de 1,23 (V) față de electrodul standard de hidrogen (ESH) sub iluminare solară pentru filmele poroase sintetizate chimic la presiunea atmosferică prin depunere de vapori (APCVD) [168].

3.2 Aplicații în biomedicină

Fierul este un element chimic important pentru organismele vii, fiind responsabil cu transportul de oxigen la țesuturi. În natură, multe reacții redox sunt dependente de enzime cu conținut de fier prin care transportul de electroni este facilitat de schimbări în starea de oxidare a metalului [38]. Fixarea azotului și fotosinteza sunt exemple de procese în care enzimele care conțin fier joacă un rol vital. Se crede că multe boli neurodegenerative sunt generate de perturbarea homeostaziei fierului în creier. Experimentele recente indică faptul că prezența biomineralelor magnetice nanometrice (în principal magnetită și maghemită) pot fi asociate cu placile senile găsite în țesutul creierului afectate de aceste boli. Înțelegerea rolului pe care fierul îl joacă în bolile neurodegenerative, ar putea ajuta la înțelegerea originii, diagnosticul și tratamentul acestor boli. Un studiu al proprietăților magnetice al girusului temporal al creierului cu boala Alzheimer (Alzheimer's disease -AD) demonstrează că există o corelație între concentrațiile de Fe²⁺ și magnetită-Fe₃O₄ din creier și dimensiunile acestor particule care au diametre mai mici de 20nm. Aceste date furnizează dovezi circumstanțiale în favoarea sintezei biogene și a stocării acestor particule de fier cu diametrul nucleului de 8 nm în feritina proteică. Autorii arată, de asemenea, pentru prima oară, că concentrația totală de magnetită biogenă este în general mai mare în creierul cu AD (în unele cazuri, de 15 de ori mai mare) și că există diferențe în concentrațiile de feritină la subiecții de gen feminin având concentrații semnificativ mai mari decât toate celelalte grupuri cu AD. Aceste rezultate ar putea oferi perspectiva prin care ar fi posibil ca boala AD să fie diagnosticată prin măsurarea concentrației de fier prin diferite metode. De aceea, particulele ce conțin fier, fero sau ferimagnetice pot fi implicate în multe aplicații din biologie și medicină, mai ales pentru proprietățile lor magnetice și a biocompatibilității lor. Un element cheie este dimensiunea particulelor implicate. Particulele foarte mici (sub un micrometru), pot penetra țesutul la nivel celular și subcelular. În acest scop, particule trebuie să fie acoperite cu biopolimeri. La nivel nanometric, miezul magnetic optim al nanoparticulelor funcționalizate este de 20-50% din greutatea totală [38]. De obicei, nanoparticule magnetice folosite în aplicații biomedicale sunt oxizi de fier superparamagnetici (SPIO) cu nuclee de magnetită și/sau maghemită îmbrăcate în polizaharide, polimeri sintetici sau monomeri. Datorită grupului silice Si-OH de pe suprafața, nanoparticule acoperite cu silice au un mare potențial pentru aplicații biomedicale.

Un alt element cheie este paramagnetismul lantanidelor cu electroni neîmperecheați. Lantanidele cu caracteristici magnetice adecvate pentru aplicații biomedicale includ gadoliniu (Gd³⁺), disprosiu (Dy³⁺) alături de mangan (Mn²⁺) și fier (Fe³⁺). Mărimea momentului magnetic al elementului este legată de numărul de electroni neîmperecheați. Gd³⁺ are șapte electroni nepereche și un timp de relaxare lung, prin urmare, un moment magnetic puternic. Această proprietate a Gd³⁺ îl face un excelent agent de contrast paramagnetic. Dy³⁺, Mn²⁺ și Fe³⁺ au cinci electroni neîmperecheați. Hidrogenul, sursa naturală a semnalului MR, are un singur electron liber. Comportamentul superparamagnetic al miezurilor magnetice de dimensiuni

nanometrice (3-10nm) este similar cu cel al substanțelor paramagnetice, care își pierd magnetizarea atunci când câmpul magnetic este îndepărtat. Principalul avantaj al particulelor superparamagnetice este acela că nu rămân agregate după ce câmpul magnetic este îndepărtat.

În continuare, vom trece în revistă câteva dintre cele mai moderne aplicații *in vitro* și *in vivo* ale particulelor superparamagnetice de oxid de fier.

3.2.1 Aplicații *in vitro*

Există mai multe tipuri de nanoparticule magnetice interesante, non-toxice și puțin susceptibile de a-și schimba proprietățile în timpul oxidării: magnetită, particule de oxid de fier (Fe_2O_3) și formele polimorfe ale acestuia ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). În ultimii ani, maghemita și nanoparticule de magnetită prezintă interes în aplicații biomedicale, în marcarea și separarea celulară. Datorită stabilității și biocompatibilității lor, mulți cercetători au atras atenția asupra capacității de utilizare a nanoparticulelor de magnetita și maghemită (MNPs), în diagnosticul și tratamentul unor afecțiuni specifice. Detecția moleculelor specifice, este extrem de importantă în diagnosticul tratamentului și prevenirea bolilor. Nanoparticule conjugate cu biomolecule cum ar fi anticorpi, biotină și enzime, MNPs ar putea oferi un instrument puternic pentru recunoaștere specifică și capacitatea de fixare direct la țesutul vizat. Prin urmare, este foarte important să se cerceteze perspectivele legate de eficiența în conjugare și de stabilitatea anticorpilor conjugați pe suprafața MNPs. În acest scop se pot sintetiza nanoclusteri de particule magnetice miez/inveliș pe care să se atașeze liganzi activi. Acoperirea poate fi efectuată cu înveliș organic, sau cu materiale anorganice, cum ar fi aur, siliciu, sau carbon. Compuși biologici activi imobilizați pe suporturi magnetice pot fi eliminați din sistem, prin utilizarea unui câmp magnetic exterior, sau pot fi direcționați la locul dorit [169], [170]. Această tehnologie poate fi utilizată pentru modificarea anticorpilor. Datorită cercetărilor recente legate de combaterea cancerului, a crescut și interesul pentru etichetarea celulelor vii folosind nanoparticule pentru obținerea așa ziselor "*celule magnetice*". "Celulele magnetice" oferă modalități practice pentru manipularea celulelor non-contact. Etichetarea celulelor cu nanoparticule magnetice se face prin mecanismul de endocitoză non-toxică. Odată pătrunse în celulă, nanoparticulele se acumulează în endozomi (vezicule intracelulare). Anticorpi magnetice-etichetați au fost propuși pentru aplicații clinice ca agent terapeutic pentru inducerea hipertermiei. Eva Syková și colaboratorii [171] au raportat etichetarea eficientă a nanoparticulelor de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ cu celule stem. În acest studiu miezul de oxid de fier a fost preparat prin precipitarea de săruri de fier, în special de FeCl_2 și FeCl_3 , prin creșterea pH-ului cu hidroxid de amoniu, urmată de oxidarea magnetitei cu hipoclorit de sodiu. Un alt exemplu de conjugare [172] este legat de anticorpul cTnI (troponina I) care a fost legată de nanoparticule magnetice obținându-se nanoparticule imunomagnetice (IMNPs). Troponina I considerată ca fiind cel mai bun biomarker de diagnostic al infarctului miocardic este o subunitate a complexului troponinei cardiace, care este ruptă în componentele sale individuale, componente ce sunt eliberate în sânge atunci când se produce infarctul miocardic. Una din componentele ei se leagă specific de nanoparticule iar apoi complexul este separat într-un gradient de câmp magnetic fiind de mare ajutor în diagnosticarea neechivocă a infarctului miocardic. Procesul de separare magnetică a fost investigat și utilizat în multe aplicații biotehnologice: cum sunt purificarea, sortarea de celule și testele de imunitate [173]. Procesele de separare bazate pe nanoparticule magnetice sunt tentante deoarece acestea pot opera cu entități țintă foarte mici. Sortarea celulelor

magnetice a fost făcută prima oară cu ajutorul markerilor fixați pe receptorii celulari de pe suprafața celulei [174]. Metoda permite separarea celulelor țintă direct din sânge, maduva osoasă și alte fluide biologice într-un timp scurt ca urmare a cineticii rapide a procesului. Aceste tehnici se bazează pe contrastul generat de susceptibilitate magnetică dintre mediu (conținut nemagnetic) și separand (magnetic). Aceste procese sunt clar descrise de D. Bahadur Giri și Jyotsnendu [170]. O caracteristică importantă a materialelor superparamagnetice constă în aceea că ele prezintă magnetism numai în prezența unui câmp magnetic (remanență foarte mică la temperatura camerei) și acest lucru le face foarte eficiente în procesul de separare magnetică de celule sau molecule biologice deoarece nu creează aglomerări. Enumerăm aici câteva aplicații: imobilizarea și izolarea proteinei A și a proteinei G, izolarea și separarea de celule procariote și eucariote [175], [176], izolarea anumitor secvențe AND [177], extragerea de celule canceroase din maduva osoasă și separarea celulelor tumorale din sânge prin imobilizare pe particule superparamagnetice de oxid feric învelite în siliciu [178]. Eliminarea celulelor canceroase din măduva osoasă este una dintre cele mai importante aplicații de separare magnetică. Separarea celulelor tumorale din sângele periferic a fost realizată prin imobilizarea anticorpilor pe siliciu acoperite cu oxid de fier superparamagnetic [178]. Utilizarea de nanoparticule magnetice în testele biologice (bio-assay) este puternic corelată cu optimizarea proceselor de recunoaștere moleculară. Lin și colaboratorii au raportat sinteza de nanoparticule de magnetită protejate cu etilen glicol pentru utilizarea lor în spectrometria de masă prin ionizarea prin desorbție laser asistată de o matrice (MALDI – MS) pe bază de imunoteste (metoda este în special folosită pentru a obține ioni ai moleculelor foarte mari, gen proteine, fragmente de ADN sau polizaharide, deoarece în timpul ionizării se folosesc condiții blânde care nu duc la fragmentarea imediată a moleculelor) [179]. În aplicații clinice, nanoparticule de magnetită acoperite cu anticorpi monoclonali au fost folosite pentru a extrage celulele tumorale epiteliale din probele biologice (de exemplu, sânge integral sau măduva osoasă) [180].

Nanoparticule de oxid de fier ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) superparamagnetic acoperite cu polimeri multifuncționali- au fost utilizate la separarea biomagnetică a aminoacidului histidină-de proteinele recombinante [181].

În [182], nanocompozite de magnetită superparamagnetică / dextran / IgG au fost folosite pentru recunoașterea antiimnoglobulinei G (anti – IgG) la șoarece. Astfel, din cele câteva exemple vedem ca particulele magnetice imunomarcate au atras atenția științifică atât din punctul de vedere al cercetării fundamentale cât și al cercetării aplicative. Particulele trebuie să aibă coercivitate mică, magnetizare de saturație mare și remanență mică. Recunoașterea proceselor enumerate mai sus se pot face prin metodele de caracterizare de microscopie de forță atomică (AFM), microscopie de forță magnetică (MFM), spectrometrie de infraroșu FT-IR și spectroscopie fotoelectronică de raze X (XPS).

În [171] este prezentată pas cu pas o metodă de fabricare a unui imunofilm cu nanoparticule magnetice. Marcarea nanoparticulelor de pe film cu imunoglobulina G a condus la posibilitatea utilizării lor pentru recunoașterea antiimnoglobulinei G. Confirmările acestei reușite s-au făcut prin FT-IR și MFM. Detectarea semnalului magnetic prin MFM permite obținerea de informații despre recunoașterea specifică. Rugozitatea, agregarea și absorbția de impurități nu au afectat calitatea semnalului detectat. Comparativ, măsurătorile MFM au fost mult mai precise decât cele AFM.

Nanoparticule magnetice funcționalizate sunt utilizate în mai multe aplicații biomedicale [183], [184], [185], cum ar fi livrarea de medicamente, separarea

celulelor magnetice, imagistica prin rezonanță magnetică (IRM) și agenți de contrast pentru diagnosticare.

3.2.2 Aplicații *in vivo*

În tratamentul unor boli, medicamentele administrate sunt incapabile de a se grupa selectiv spre organul bolnav sau în celulele patologice, medicamentele ajungând în sânge și apoi fiind distribuite în întregul organism. Această problemă poate fi rezolvată prin trimiterea unei cantități de medicament la locul țintă (organ), folosind un vector (material) magnetic pentru distribuția lui. Câmpul magnetic ajută la deplasarea materialului magnetic în țesutul specific. După ce transportul își atinge ținta, câmpul magnetic este îndepărtat și el rămâne imobilizat în zona tumorii [177]. Distribuția medicamentelor în corp cu ajutorul unui câmp magnetic este o abordare inovatoare. Procesul se bazează pe faptul că medicamentul ar putea fi încapsulat într-o micro-sferă magnetică (sau nano-sferă) sau pe suprafața micro/nanosferei. Când suportul magnetic este administrat intravenos, acumularea poate avea loc în zona în care este aplicat câmpul magnetic și de multe ori aglomerarea magnetică crește [177]. Eficiența particulelor magnetice depinde de parametrii fizici și fiziologici, de exemplu, dimensiunea particulelor, caracteristicile de suprafață, intensitatea câmpului magnetic și fluxul de sânge, etc, [186]. Asupra particulelor de moment magnetic \vec{m} acționează forța

$$\vec{F} = (\vec{m} \cdot \vec{\nabla}) \vec{B} \quad (3.1)$$

unde \vec{B} este inducția câmpului magnetic aplicat.

Această forță trebuie să contracareze antrenarea particulelor în fluxul de sânge de circa 0,05 cm/s în capilare, 10 cm/s în artere și 50 cm/s în aortă. Pentru a ajunge la locul țintă particule de oxid de fier necesită densități de flux magnetic de ordinul 0,1 - 1,0 T și producerea de gradienti de câmp în domeniul 8 T/m în arterele femurale și peste 100 T/m pentru arterele carotide [64]. Precizia de orientare a particulelor pe cale magnetică depinde de profunzimea țesutului țintă din corp. Pentru a nu fi recunoscute de sistemul imunitar, particulele sunt protejate la suprafață de un strat de grupări hidrofille. Pentru ca transportul de medicamente să fie realizat, suprafața nanoparticulelor de magnetită poate fi funcționalizată cu proteine și materiale genetice [187], [188], [189]. Tratamentul chimioterapeutic poate fi îmbunătățit în mare măsură prin livrarea asistată magnetic de agenți citotoxici la zona specifică (drug delivery). Acest lucru se face prin controlul în câmp magnetic exterior al nanoparticule magnetice injectate intravenos [173]. Direcționarea nanoparticulelor funcționalizate cu agenți bioactivi a fost folosită pentru tratamentul tumorilor *in vivo*. Potențialul nanoparticulelor magnetice avansate funcționalizate (de exemplu acoperite cu aminodextran) din domeniul medical a fost pus în evidență de către Medarova și colegii săi. Reușita acestor experimente este legată de concentrația de medicament în locul bolnav. Despre eficiența creșterii concentrației medicamentului la locul tumorii s-a discutat în [190], [191]. În cazul tumorilor cerebrale, ineficiența terapeutică a chimioterapiei se datorează barierei hemato encefalice (Blood Brain Barrier-BBB) care are rol de filtru pentru a împiedica pătrunderea în creier a unor substanțe toxice și germeni patogeni, care se pot afla în sânge. Această filtrare selectivă este realizată de piamater. Piamater este o membrană conjunctivă-vascularizată, care aderă intim la formațiunile capilare ale sistemului nervos central (SNC). Structura BBB este reprezentată de existența unor joncțiuni strânse între

celulele endoteliale ale capilarelor. Acestea restricționează difuzia obiectelor microscopice (de exemplu, bacterii), permițând în același timp difuzia unor molecule mici hidrofobe (O_2 , hormoni, CO_2) și a produselor metabolice cum ar fi glucoza folosită de creier pentru activitățile sale. În ceea ce privește livrea de nanoparticule în creier, au fost sintetizate micro-sfere magnetice de aminodextran (MADM), potențialul lor pentru livrarea de medicamente în tumorile creierului fiind în curs de investigare [192]

3.2.3 Livrarea de gene

Particulele magnetice pot fi folosite ca o metoda pentru direcționarea și livrarea acidului nucleic direct la celulă [190] [191]. Unul dintre motivele principale pentru eficacitatea limitată în sistemele de livrare a acidului nucleic este contactul insuficient cu celulele țintă. Acest lucru poate fi depășit prin metode fizice de direcționare. Vectorii de acid nucleic sunt asociați cu particule magnetice și câmpuri magnetice, care sunt apoi utilizate pentru a media contactul rapid al acestor vectori cu celulele țintă. Transportul la țintă se poate face atât prin intermediul agenților virali cât și prin cei non virali.

3.2.4 Hipertermia pentru tratamentul cancerului

Tratamentul termic în organe sau țesuturi, prin creșterea temperaturii de până la $42-46^{\circ}C$ este cunoscut sub numele de hipertermie [193], [194]. În hipertermie, esențial este să se stabilească un sistem de livrare de căldură, astfel încât celulele tumorale să fie încălzite sau scoase din activitate fără ca țesuturile înconjurătoare (normale) să fie afectate. Diferite tehnici de hipertermie depind de metodele utilizate de încălzire, fiecare având anumite limite. Sursele de căldură pot fi microunde, ultrasunetele, și radiofrecvența-RF. Dezavantajul microundelor constă în aceea ca sunt greu de concentrat pe zona limitată a țesutului bolnav. Deși ultrasunetele au mari abilități de penetrare, ele sunt limitate de absorbția puternică de către țesutul osos și de reflecția mare prin cavitățile cu aer (de ex. pulmonar) [181]. Prin radiofrecvență este dificil să se încălzească țintele de suprafață mare la temperatura dorită, datorită căldurii continue. Utilizarea oxizilor de fier ca alternativă viabilă pentru hipertermia tumorilor a fost propusă pentru prima dată de Gilchrist și colaboratorii [195]. Nanoparticule pot fi introduse în organism și apoi direcționate magnetic către tumoră, injectate direct în tumoră sau injectate în țesutul vascular care alimentează tumora. Primele teste clinice umane folosind hipertermia magnetică au fost raportate de către Lübke și colaboratorii [192], [177] care au folosit nanoparticule de oxid de fier cu dimensiunea de 100 nm, de care s-au legat epirubicina pentru tratamentul cancerului. Primele rezultate pozitive pe pacienții cu cancer avansat prin hipertermie cu nanoparticule magnetice s-au raportat în [196]. Terapia a fost bine tolerată de pacienți [63].

3.2.5 Hipertermia intracelulară în câmp magnetic alternativ

Nanoparticulele magnetice în suspensie pot fi folosite ca sursă de căldură pentru hipertermia magnetică. Anticorpi magnetic-etichetați au fost propuși pentru aplicații clinice ca agent terapeutic pentru inducerea hipertermiei. Hipertermia intracelulară este o tehnică prin care sunt injectate fluide care conțin particule magnetice submicronice și mijlocii (de obicei, 1-100 nm), particule care să fie ușor

încorporate în celule. Aceste particule magnetice din țesuturi sunt apoi supuse încălzirii prin aplicarea locală a unui câmp magnetic alternativ. Ca rezultat, întreaga tumora poate fi încălzită uniform. Un avantaj major îl constituie faptul că celulele tumorale absorb oxidul de fier (de nouă ori mai mult decât celulele normale) și că sunt mai sensibile la temperatură mare comparativ cu celulele normale. După cum este descris în [196], tehnica se bazează pe faptul că sub influența unui câmp magnetic alternativ, nanoparticulele magnetice generează căldură prin procesele de relaxare Néel sau Brown [197], [198], [199]. Relaxarea Néel se referă la rotația momentului magnetic în interiorul particulei atunci când particula este supusă unui semnal de radiofrecvență [63].

Timpul de relaxare Néel τ_N este definit prin:

$$\tau_N = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (3.2)$$

unde ΔE este bariera de potențial care trebuie învinsă de vectorul de magnetizare (de obicei produsul dintre anizotropia magnetică a unității de volum $-K$ și volumul magnetic V al particulei: $\Delta E = KV$), și $\tau_0 \sim 10^{-9}$ s.; T - temperatura și k este constanta Boltzmann.

Al doilea mecanism (relaxarea Brown) are loc datorită reorientării întregii particule și apare atunci când particula se mișcă liber în interiorul unui mediu lichid de vâscozitate η . Timpul de relaxare Brown τ_B este:

$$\tau_B = \frac{3\eta V_H}{kT} \quad (3.3)$$

unde V_H este volumul hidrodinamic al particulelor, k este constanta Boltzmann, T este temperatura, iar η este vâscozitatea dinamică a lichidului purtător. Mișcarea particulelor prin fluidul în care acestea sunt suspendate depinde de diametrul hidrodinamic al acestora. Mișcarea depinde și de dimensiunea magnetică (care este mai mică decât dimensiunea fizică), de acoperire, și/sau de interacțiunile între fluid și suprafața nanoparticulelor. În timp ce relaxarea Néel nu trebuie să depindă de proprietățile fluidului purtător, timpul de relaxare Brown este puternic dependent de vâscozitatea fluidului, care poate fi controlată. Cele două procese de relaxare sunt, de asemenea afectate în mod diferit de imobilizarea nanoparticulelor în celule, datorită endocitozei. Multe dintre celulele canceroase pot fi distruse prin menținerea lor timp de câteva minute la o temperatură cuprinsă între 42°C și 46°C, iar pentru a fi eficiente particulele trebuie să aibă o temperatură Curie cuprinsă în intervalul 40°C -50°C sau mai mică de atât [63]. Generarea căldurii în hipertermia intracelulară provine în cea mai mare parte datorită relaxării Néel [200]. Creșterea temperaturii cu câteva grade peste temperatura corpului este suficientă pentru a distruge celulele tumorale [201], [202]. Provocarea constă în livrarea intracelulară selectivă a nanoparticulelor pe celule canceroase *in vivo*- acest lucru ar permite celulelor tumorale să fie ucise fără a afecta celulele normale și țesuturile [203]. Pentru a se încălzi numai țesuturile tumorale fără a le deteriora pe cele sănătoase, se pot utiliza agenți de direcționare, anticorpi monoclonali, cum ar fi anti-HER₂, conjugati pe suprafața nanoparticulelor magnetice [204]. Nanoparticule magnetice expuse la un câmp magnetic alternativ generează într-adevăr căldură prin pierderea de histerezis (în cazul particulelor multidomeniu) sau de disipare a energiei (în cazul

nanoparticulelor superparamagnetice). Acest lucru a fost demonstrat *in vivo* de grupurile [205], [206], [207]. Combinația procedurii de hipertermie cu livrarea locală a chimioterapicelor permite o activitate terapeutică îmbunătățită.

Recent, Claire Wilhelm și Florence Gazeau [197] au descris o metodă simplă și eficientă pentru marcarea nanoparticulelor fabricate din maghemită sau ferită de cobalt și chelat cu ioni de citrat (un derivat al acidului citric), care au fost dispersate în mediu de cultură celulară suplimentat cu citrat de 5 mM, la o concentrație de fier de 5mM. Ele au demonstrat că, prin injectarea particulelor magnetice în celule, se pot deschide oportunități noi pentru manipulări celulare în aplicațiile terapeutice inclusiv hipertermie.

3.2.6 Terapia celulară prin migrare celulară monitorizată RMN, terapia multimodală a cancerului

Utilizarea celulelor ca vehicule de livrare a medicamentelor ar putea fi una dintre metodele cele mai eficiente pentru tratarea bolilor. În interiorul corpului, celulele pot fi urmărite cu ajutorul imaginilor optice sau bioluminiscente, abordând medicina nucleară sau imagistica prin rezonanță (RMN) folosind tehnici magnetice. Una dintre aplicațiile legate de RMN-ul celular este posibilitatea de a dezvolta metode pentru urmărirea traseului celulelor terapeutice în interiorul corpului. În acest scop este nevoie de etichetarea celulelor cu nanoparticule superparamagnetice de oxid de fier (SPION) cu timp mare de relaxare (pentru a îmbunătăți detectarea și urmărirea de celule terapeutice) și monitorizarea migrării lor prin imagistică RMN. Joseph A Frank și colaboratorii [208] au raportat o strategie nouă și foarte interesantă pentru a îmbunătăți proprietățile MR ale celulelor stem marcate. Metoda constă în formarea unui complex între nanoparticule fluorescente monodisperse SPIO încărcate negativ și peptidele încărcate pozitiv. Acest complex a fost construit în două etape: în prima etapă, au fost sintetizate nanoparticule SPIO fluorescente (FLSPIO) (descrierea sintezei în [209]) prin conjugarea de dextran fluorescent iar în a doua etapă s-a sintetizat complexul FLSPIO-protamin sulfat, după care s-a făcut marcarea celulară [209], [210]. Soluțiile complexe ale FLSPION-Pro au fost apoi folosite pentru a eticheta celulelor stem. Complexul FLSPION-protamin poate fi folosit în terapia celulară pentru monitorizarea migrării celulelor stem.

Terapia multimodală a cancerului este un concept nou în nanoterapie. Acest concept implică tehnici complementare care se bazează pe transportul materialelor magnetice, urmată de hipertermie și eliberare de medicamente. Acest lucru are loc dacă nanoparticulele compozite sunt constituite dintr-un miez magnetic (oxid de fier) și învelite într-un polimer care la rândul lui se constituie în *suport* pentru medicamentul chimioterapic. Astfel, prin efect sinergetic, hipertermia și chimioterapia pot aduce rezultate bune în terapia cancerului. În acest scop, Ramanujan R.V. de la Universitatea Tehnologică Nanyang, Singapore și "Singapore General Hospital" au sintetizat nanoparticule magnetice compozite [211]. Au fost sintetizate nanoparticule magnetice de oxid de fier γ -Fe₂O₃ cu dimensiuni medii de 14, 19 și 43 nm, urmată de acoperirea cu polimerul poli-n-isopropilacrilamida. Au fost testate *in vitro* și *in vivo* eliberarea medicamentului doxorubicină. După 101 h la 42°C eliberarea maximă de doxorubicină a fost de 41%. În hipertermia simultană cu eliberarea de medicamente *in vitro*, cantitățile relevante de doxorubicină au atins 14,7% din cantitatea totală, după 47 de minute de hipertermie.

3.2.7 Imagistica medicală.

Agenți de contrast

Aplicațiile legate de diagnosticul *in vivo*, prin IRM au la bază substanțe de contrast care difuzează în corpul uman și care de obicei sunt formate din nanoparticule suspendate într-un fluid pe bază de apă, și care trebuie să fie protejate de interacțiunile magnetice și de cele Van der Waals pentru a nu forma agregate. Agenții de contrast MR reprezintă un grup eterogen de structuri farmacologice și sunt realizate din nanoparticule magnetice. Cea mai utilizată clasificare a lor se bazează pe destinația agentului de contrast în țesuturi: extracelular, intracelular, țesut specific și intravascular [212]. Rolul și funcționarea agenților de contrast IRM au fost descrise de către Bin Na și colaboratorii lui. Aceștia au arătat ca substanțele de contrast T1 sunt de obicei structuri complexe paramagnetice, în timp ce agenții de contrast T2 au la baza în special nanoparticule superparamagnetice de oxid de fier [183]. "Contrast" se referă la diferențele dintre intensitățile semnalelor IRM emise de regiunile adiacente, "țesut și vase", "țesut și oase" sau "țesut și țesut". Principiul de bază al IRM este legat de relaxarea spinilor (atomilor de hidrogen) într-un câmp magnetic. Relaxarea este un parametru comun, considerat important și exploatat în generarea de contrast IRM. Runge explică [184], în mod accesibil ca există doi parametri legați de timpul de relaxare, unici pentru fiecare țesut în parte: T1 și T2. Timpul de relaxare longitudinal sau spin-medi, cunoscut sub numele de T1, se referă la timpul necesar pentru ca dipolii magnetici din țesutul magnetizat să se întoarcă la starea de echilibru în direcție longitudinală cu direcția câmpului magnetic, după ce are loc excitarea cu un puls de radiofrecvență (RF). Excesul de energie care este absorbit de către spini în timpul aplicării pulsului de radiofrecvență este transferat mediului în timpul procesului de relaxare. Al doilea timp de relaxare face referire la timpul de relaxare T2 sau relaxarea spin-spin care reprezintă timpul de revenire al spinilor în plan transversal pe direcția câmpului magnetic. În acest proces de relaxare, excesul de energie depus în țesut de către impulsul de RF este ulterior transferat între spinii magnetici. Acest transfer de energie conduce la pierderea coerenței fazelor spinilor în plan transversal și conduce la defazarea lor.

Criteriile de bază care trebuie să fie îndeplinite în proiectarea unui agent de contrast IRM sunt:

- capacitatea de a modifica parametrii care determină contrastul imaginii la concentrații mici pentru a minimiza doza și toxicitatea potențială;
- să posede unele specificități de țesut *in vivo*, astfel încât acestea să poată fi introduse într-un țesut sau organ într-o concentrație mai mare decât în alte zone ale organismului și să rămână localizat pentru o perioadă rezonabilă de timp, astfel încât imagistica să poată fi efectuată;
- să fie eliminate substanțial din țesutul țintă sau din organe într-un termen rezonabil de timp, de obicei la câteva ore după imagistică, pentru a reduce la minimum efectele potențiale de intoxicație cronică. Agenții de contrast trebuie să fie, de asemenea, eliminați din organism, de obicei, prin căi renale sau hepato-biliare;
- să prezinte toxicitate scăzută și să fie stabili în timp, să fie administrat în doze care să inducă parametrii de relaxare IRM suficienți pentru îmbunătățirea vizibilă a contrastului;
- doza de agent de contrast necesară pentru a îndeplini aceste criterii să fie evaluată prin efectuarea de teste, în funcție de utilizarea prevăzută;

- să aibă un termen de valabilitate potrivit pentru depozitare. Să rămână stabil în vitro pentru o perioadă rezonabilă de timp. Este de dorit un termen de valabilitate de ani, [184].

În raport cu dimensiunea, există trei clase de particulele de oxizi de fier folosite pentru îmbunătățirea contrastului IRM: particulele ultra mici de oxid de fier (USPIO; 20-50 nm), particule mici de oxid de fier (SPIO; de la 60nm la aproximativ 250nm), și microparticule de oxid de fier (MPIO; de la 0,9 microni în sus) [184], [213], [214]. Atunci când dimensiunea particulelor devine mai mică sau egală cu dimensiunea domeniilor magnetice (sub 10-15nm), agitația termică datorată temperaturii învinge tendința dipolilor magnetici de a sta orientați după îndepărtarea câmpului. Când această proprietate marcată de lipsa de magnetizare remanentă după îndepărtarea câmpului magnetic extern, are loc la temperatura camerei, se vorbește despre superparamagnetism. Această proprietate permite particulelor să își mențină stabilitatea coloidală și evită agregarea, ceea ce face posibilă utilizarea lor în aplicații biomedicale. Este bine cunoscut faptul că superparamagnetismul este o proprietate favorabilă particulelor care au dimensiuni mai mici decât a domeniilor magnetice (mai mici de 15nm în cazul magnetitei), dar reducerea dimensiunii particulelor nu este lipsită de unele consecințe, care pot fi ușor clasificate ca dezavantaje în anumite aplicații, în special ca agenți de contrast pentru IRM. Atunci când dimensiunea particulelor scade, raportul de suprafață/volum crește cu efecte de suprafață pronunțate asupra orientării spinilor, care pot avea un impact semnificativ negativ asupra proprietăților magnetice ale materialului.

În ceea ce privește aplicațiile clinice, Mankia și colaboratorii au arătat în [213] că USPIO sunt deja utilizate pe pacienți umani, în special în scopuri oncologice IRM. Nanoparticulele de magnetită sunt candidați puternici cu proprietăți de relaxare T_2/T_2^* , semnificativ mai mari decât cele ale moleculelor paramagnetice utilizate ca agenți de contrast IRM, cum ar fi chelații de Gd^{3+} [173]. Scurtarea timpului de relaxare T_2/T_2^* asociat cu acumularea de nanoparticule de magnetită din țesuturi sau celule pot fi utilizate pentru a crea un contrast negativ pe imaginile RMN cu T_2 ponderat, cu sensibilitate până la intervalul nanomolar. Capacitatea nanoparticulelor de magnetită de a genera contrast MR este influențată de mărimea, structura cristalografică a particulelor și prezența impurităților. S-a constatat că dimensiunea și compoziția nanoparticulelor de magnetită și a nanoparticulelor bazate pe spinelii de Fe au influență în contrastul MR (Jun, și alții, 2005), (Lee, și alții, 2007). Aceste studii au demonstrat că o creștere a dimensiunii nanoparticulelor de la 6 la 12 nm produce o creștere a contrastului MR (Majewski & Thierry, 2007). Această observație este în acord cu concluziile lui Goya și a colaboratorilor lui, care au observat o creștere a magnetizării de saturație a nanoparticulelor de magnetită proporțională cu creșterea dimensiunii lor [215]. Nanoparticulele mai mari de magnetită, datorită magnetizării mai mari determină relaxarea mai rapidă spin-spin a moleculelor de apă, conducând la îmbunătățirea contrastului. Cu toate acestea, nu a fost stabilită dimensiunea optimă pentru cel mai bun contrast MR, fără pierderea proprietăților superparamagnetice ale nanoparticulelor. Nanoparticule acoperite cu dextran au fost utilizate prin administrare intravenoasă subcutanată în vederea vizualizării sistemului limfatic și a nodulilor săi [173]. S-a reușit detecția nodulilor limfatici în metastază la pacienții bolnavi de cancer de prostată [216].

Agenți de contrast bazați pe particule micrometrice

Pentru a crește atât magnetizarea de saturație cât și timpul de relaxare transversal T_2 [214] a particulelor USPIO și SPIO, s-au făcut particule mai mari din aglomerări de particule SPIO individuale [217]. Bean și Livingston au arătat că

particulele cu diametre mai mari decât 15 nm nu sunt superparamagnetice [218]. Pentru a-și pastra totuși comportamentul superparamagnetic Berret colaboratorii [219] au format nanoclustere de maghemită în soluție și au reglat dimensiunea agregatelor în intervalul de 70-150nm folosind câteva zeci/sute de nanoparticule superparamagnetice (cu diametre mai mici de 15 nm) pe agregat. Odată cu creșterea dimensiunii clusterelor magnetice, s-a observat o îmbunătățire a timpului de relaxare transversal. Dezavantajul major al acestor agregate, este acela că magnetizarea de saturație MS (corespunzătoare alinierii complete a tuturor momentelor magnetice dintr-o probă), este mică datorită structurii cristaline dezordonate care crește odată cu reducerea dimensiunii particulelor individuale din agregat [220]. O alternativă care compensează acest neajuns este de a dezvolta particule micrometrice cu miez magnetic monocristalin și comportament superparamagnetic. Bazat pe creșterea rapidă utilizării IRM pentru imagistica moleculară și celulară, în anul 2004 Shapiro și colaboratorii, au arătat că MPIO care au o masă utilă de fier mai mare cu un ordin de mărime decât USPIO, poate produce efecte în câmpul local pe o distanță de aproximativ 50 de ori mai mare decât diametrul fizic al particulei. În experimentele lui, Shapiro a studiat efectele asupra rezoluției IRM utilizând particule cu dimensiuni cuprinse între 0.76 μ m și 1.63 μ m și a arătat că efectele asupra T2* pot fi ușor detectate de la o singură particulă MPIO la o rezoluție de 50-microni [221]. În 2007, grupul de cercetatori condus de Robin Choudhury de la Universitatea din Oxford, Anglia, a dezvoltat o nouă metodă imagistică prin rezonanță magnetică, care ar putea ajuta la diagnosticarea și managementul sclerozei multiple. Tehnica folosește anticorpi etichetați cu microparticule de oxid de fier (MPIO) pentru a detecta expresia VCAM (molecula endoteliului de adeziune celulară vasculară) în vasele de sânge din creierul sobolanilor. Autorii sugerează că acest procedeu ar putea fi adaptat pentru a monitoriza alte molecule endovasculare implicate în diferite patologii și are imensul avantaj că poate detecta inflamația mult timp înainte de apariția sclerozei multiple (SM) [222]. Mai târziu, în 2011 Choudhury și colaboratorii au continuat studiile cu privire la utilizarea MPIO ca agent de contrast în tehnicile de imagistică medicală. Ei au raportat pentru imagistica moleculară prin rezonanță magnetică (MIRM), microparticule de oxid de fier (MPIO) care creează efecte de contrast hipointense puternice în special datorită dimensiunii lor fizice. Au fost subliniate mai multe caracteristici ale MPIO care le fac un agent de contrast promițător: MPIO are un conținut mai ridicat de oxid de fier, evaluat la aproximativ un ordin de mărime mai mare decât cele conținute în particulele ultra mici de oxid de fier (USPIO) utilizate în mod obișnuit pentru contrast IRM, în consecință, conținutul mare de fier are efect asupra T2* și creează efecte puternice de contrast. Datorită mărimii, MPIO sunt mai puțin sensibile decât USPIO la asimilarea nespecifică de către celulele endoteliale astfel încât microparticulele păstrează specificitatea pentru obiective moleculare endovasculare [213]. Cu toate ca MPIO sunt disponibile în comerț, funcționalizate cu o serie de grupari reactive, oferind posibilitatea conjugării covalente a biomoleculilor, Mankia și colaboratorii au arătat că MPIO utilizate în studiile experimentale nu sunt adecvate pentru uz uman. Pentru aplicații în biomedicină, este nevoie de a dezvolta MPIO biodegradabile și corect funcționalizate pe suprafață [213]. În patologia inflamatorie a creierului de șobolan, au fost utilizate ca agent de contrast MPIO de aproximativ 1 μ m ceea ce a permis ca boala să fie detectată în vivo prin IRM-ul creierului la 7 Tesla folosind imagistica T2*. Având în vedere mărimea lor și natura lor incompresibilă, MPIO sunt mai puțin predispuse la absorbția de către celulele endoteliale. Domeniul de aplicare a agenților de contrast IRM bazați pe particule micrometrice magnetice este în expansiune. Multiple aplicații sunt

menționate de către Mankia și colaboratorii. Microparticule mari de oxid de fier (MPIO) au fost utilizate cu rezultate bune pentru IRM în imagistica celulară [223], caracterizarea bolilor inflamatorii vasculare [224], [225], imagistica moleculară a trombozei [226], imagistica moleculară a țesutului ischemic [227]; MPIO pot fi agenți de contrast utili pentru detectarea țintelor moleculare endovasculare prin IRM [228]. Referitor la biocompatibilitatea și toxicitatea MPIO, s-a menționat în [213] că dozele de MPIO utilizate în studiile pe animale nu au provocat infarct de țesut sau tromboză, iar animalele nu au suferit efecte negative pe termen scurt. MPIO sunt eliminate mult mai rapid din circulație decât USPIO de către ficat și splină. În ceea ce privește aplicațiile clinice, [213] arată că MPIO nu sunt încă utilizate pentru uz uman. Pentru a le face aplicabile la om, cercetarile sunt focalizate pe dezvoltarea de sisteme de microparticule biodegradabile corect funcționalizate [213]. Mathieu și colaboratorii au utilizat suspensii de particule magnetice de oxid feric (făcute din aglomerări) cu dimensiuni medii de $10.82 \mu\text{m}$ în apă distilată. Miezul magnetic al particulelor a reprezentat o fracțiune de 90%, ceea ce corespunde unei magnetizări de saturație de $82,8 \text{ emu/g}$, o valoare semnificativă a magnetizării, luând în considerare faptul că pentru magnetita bulk, $M_{\text{sat}} = 92 \text{ emu/g}$. Mathieu și colaboratorii menționează de asemenea că s-au obținut imagini IRM ale vaselor de sânge, folosind particule de milimetru și chiar mai mari [229].

Agenți de contrast aprobați de Administrația pentru Alimente și Medicamente (FDA)

Cei patru agenți de contrast extracelulari aprobați de FDA din SUA pentru administrare intravenoasă sunt gadopentetatul de dimeglumină, gadoteridolul, gadodiamida și gadoversetamida (Kwong Y., 2008). Agenții de contrast extracelulari pe bază de Gd sunt considerați siguri, cu o incidență globală extrem de redusă la reacții adverse. Reducerea toxicității ulterioare a Gd-chelat poate fi evitată prin eliminarea rapidă a chelatului de Gd din corp înainte de decomplexare. În doze mari, mediul de contrast pe bază de Gd poate fi uneori toxic, în special la pacienții cu insuficiență renală [204]. Chelații de Gd precum chelatori liberi au posibilitatea teoretică de toxicitate substanțială eliberând ioni de Gd^{3+} . Ionii liberi de Gd^{3+} au timp de viață biologic de câteva săptămâni. De aceea, chelatorul ideal trebuie să fie extrem de selectiv și strâns legat de ionii Gd^{3+} pentru a evita eliberarea în circulație. Odată eliberați în corp, ionii liberi de Gd^{3+} sunt sechestrați rapid în oase și ficat și pot persista ani de zile sau chiar toată durata de viață a pacientului. Cei mai puternici candidați care ar putea înlocui neajunsurile de mai sus sunt particule de magnetită cu proprietăți de relaxare T_2/T_2^* semnificativ mai mari decât cele ale moleculelor paramagnetice utilizate ca agenți de contrast IRM, cum ar fi chelații de Gd [173]. Scurtarea timpului de relaxare T_2/T_2^* asociat cu acumularea de nanoparticule de magnetită din țesuturi sau celule pot fi utilizate pentru a crea un contrast negativ pe imaginile RMN cu T_2 ponderat, cu sensibilitate până la intervalul nanomolar. Un bun agent de contrast intracelular este manganul (Mn^{2+}), un metal esențial al dietei umane, metal paramagnetic cu cinci electroni neîmperecheați. Forma sa liberă este toxică dacă este administrată intravascular. Pentru a micșora toxicitatea și pentru a crește toleranța, Mn^{2+} trebuie atașat la o moleculă, cum ar fi mangafodipir trisodic (Mn-DPDP) sau introdus în amestec cu ionii de calciu. Relativ la agenții de contrast intravasculari până în prezent Food and Drug Administration (FDA), nu a emis nicio aprobare. Astfel, utilizarea lor în SUA este în curs de investigare [212]. Candidați buni pentru aceste aplicații sunt nanoparticulele superparamagnetice de oxid de fier (SPIO), compuși dintr-un miez insolubil în apă (magnetita sau maghemita) acoperite cu un strat de dextran sau amidon.

Biocompatibilitate, biodisponibilitate, excreție

Toate particulele de oxid de fier se pot distribui intravenos prin injecție în spațiul intravascular. Ele sunt apoi internalizate în ficat, ganglionii limfatici, oase și pot fi degradate de macrofage [73]. Particulele introduse în fluxul sanguin sunt acoperite rapid de componentele din sânge, cum ar fi proteinele plasmatică, printr-un proces numit opsonizare. Opsonizarea anticorpului este procesul prin care un agent patogen este marcat pentru ingestie și pregătit pentru distrugerea prin fagocitoză. Opsonizarea implică legarea unui opsonin, adică a unui anticorp pe un receptor de pe membrana celulelor patogene. Opsonizarea face ca particulele să fie recunoscute de sistemul de apărare al organismului, de către sistemul reticuloendotelial (RES). RES cuprinde un sistem difuz din celulele fagocitare care sunt în principal asociate cu țesutul conjunctiv din ficat, splină și ganglionii limfatici [63]. Macrofagele (Kupffer) din ficat, splină și din circulația sanguină joacă un rol important în eliminarea particulelor identificate prin opsonizare. O parte importantă a nanoparticulelor pot fi eliminate din sistemul de circulație în mai puțin de 15 minute [230], [231], rata de eliminare depinzând de mărimea, suprafața hidrofobă, numărul și natura grupărilor funcționale de pe suprafață. Particulele mai mici scapă de obicei mai ușor din RES. Particulele anionice cu sarcină electrică negativă aderă la membrana celulelor și de obicei intră în procesul de endocitoză. Particulele cationice de magnetită au rată de supraviețuire mult mai mică, dar toxicitatea lor depinde în mare măsură de schimbul de la suprafață [63]. Particulele puternic cationice tind să fie mai toxice. Suprafețele hidrofilice ale dextranului, polietilenei glicol, oxid de polietilenă, poloxameri, polisorbați și polioxamine oferă un "nor" dinamic al lanțurilor hidrofile și neutre la suprafața particulelor care resping proteinele plasmatică pentru a preveni îndepărtarea rapidă a particulelor din circulație. În cele din urmă, oxizii de fier sunt metabolizați în fier elementar și oxigen cu ajutorul enzimelor hidrolitice din organism. Fierul se înmagazinează în corp și corpul compensează prin asimilarea unei cantități mai mici de fier din stomac [63], prin sinteza unei cantități mai mici de feritină.

Mai jos sunt prezentate câteva informații cu privire la utilizarea agenților de contrast în investigațiile IRM ale tractului gastro-intestinal, în special cu privire la cei administrați pe cale orală.

Agenți de contrast pe baza de oxizi de fier destinați imagisticii medicale a tractului gastro-intestinal (abdominal)

Agenții de contrast superparamagnetici gastro-intestinali (GI) care sunt utilizați în IRM pentru a îmbunătăți vizualizarea stomacului, și a tractului intestinal sunt puțini și ineficienți. Materiale adecvate pentru agenții de contrast orali ar trebui să nu prezinte absorbție la nivelul stomacului sau/și a tractului digestiv, ar trebui să fie complet excretate și să nu creeze artefacte. Pe baza analizei anterioare scurtă și critica din literatura de specialitate, care nu are cu siguranța un caracter exhaustiv, subliniind o serie de aspecte de interes legate de agenții de contrast IRM superparamagnetici pot fi rezumate câteva lucruri:

- Substanțe de contrast IRM superparamagnetice clasice, și-au dovedit eficacitatea dar și limitările în domeniu;
- Utilizarea substanțelor coloidale pe baza de oxizi de fier ca agenți de contrast specifici este acum o zonă bine stabilită de dezvoltarea farmaceutică;
- Particulele micrometrice monocristaline cu comportament superparamagnetic propuse de noi ar putea avea o șansă de a rezolva anumite probleme în domeniul de substanțelor de contrast.

3.3 Concluzii

Prezentul capitol conține caracteristici ai celor mai importanți și utilizați oxizi ai fierului, precum și aplicații ale acestora; acesta reprezintă o activitate de documentare pentru partea experimentală a tezei.

Pentru a fixa în context noțiunile esențiale, au fost discutate proprietățile fizice și chimice ale principalilor oxizi ai fierului, insistându-se atât pe proprietățile fotoelectrochimice cât și pe proprietățile lor magnetice; s-a insistat pe superparamagnetism deoarece magnetita sintetizată de noi prezintă un comportament de tip superparamagnetic.

- Am prezentat câteva arhitecturi ale oxizilor de fier (miez/înveliș, miez/înveliș/înveliș, structuri nanocompozite, nanofire, nanobare, nanotuburi, fibre tubulare, fulg de nea, inel, filme semiconductoare subțiri nanocristaline).
- Am prezentat pe scurt rutele de obținere ale oxizilor de fier prin tratamentele termice ale carbonatului de fier (tranziții de fază în solid), dar și tranzițiile de fază cristalină care au loc între formele polimorfe ale oxidului feric odată cu variația de temperatură în structura cristalină a oxizilor de fier.
- Am abordat problematica tratamentului termic al compușilor solizi pe bază de fier: precursori și mecanism-transformări de fază ale rețelei cristaline. Am arătat tipurile de ordonare (starea monocristalină, policristalină, mezocristalină), am prezentat reacțiile topotactice, singura rută posibilă pentru sinteza unui mezocristal prin tratament termic al în fază solidă și conceptul de cristalizare nonclasică.
- Am acordat o atenție deosebită aplicațiilor moderne atât pe domeniul fotoelectrochimic, fotocataliză, descompunerea apei, dar și pe domeniul biomedical relativ la utilizarea maghemitei și a magnetitei în separarea celulară imunomagnetică IMC, detecția imobilizarea și identificarea compușilor biologic activi, agent de hipertermie în hipertermia indusă magnetic pentru tratamentul tumorilor, agent de deplasare dirijată a medicamentelor utilizate în chemoterapia cancerului și nu în ultimul rând am insistat pe posibilitatea utilizării magnetitei și maghemitei de dimensiuni micrometrice și structura monocristalină ca substanță de contrast în imagistica de rezonanță magnetică MRI.
- Am semnalat faptul că există premise pentru utilizarea SCMSPIO ca agent de contrast IRM în principal pe baza rezultatelor obținute de către Hinds și Shapiro.

Hinds și colaboratorii [232] au arătat că există o alternativă la utilizarea particulelor nanometrice și anume particule micrometrice MPIO care pot fi eficient endocitate de diferitele celule și care pot contribui astfel la îmbunătățirea semnalului IRM. Shapiro în [221] a demonstrat pentru prima dată că o singură particulă MPIO poate fi utilizată pentru a marca o singură celulă și apoi a o detecta prin IRM. După cum am prezentat mai sus, în literatura de specialitate au fost menționate particule magnetice cu diametrul de 1 μm ca agenți de contrast IRM, ceea ce sugerează că se pot face investigații în intervalul de dimensiuni submilimetrice. După cum s-a arătat anterior există numeroase aplicații în care particulele micrometrice și-au demonstrat capacitățile lor ca agenți IRM. În ceea ce privește sinteza, în literatură sunt rare cazurile în care s-au obținut particule

micrometrice cu proprietăți superparamagnetice (superpara-magnetismul se manifestă la dimensiuni comparabile cu dimensiunea domeniilor magnetice, adică mai mici de 15 nm). Din aceste motive, obținerea de particule cu dimensiuni relativ mari, (zeci de micrometri), cu proprietăți magnetice convenabile, constituie o prioritate. Dimensiunile micrometrice ale particulelor pot constitui un uriaș avantaj în aplicații biomedicale în care ele sunt mult mai sigure decât nanoparticulele datorită vitezei mici de difuzie în țesut, al reactivității slabe, dar și al interacțiunii reduse cu sistemul imunitar [233]. Pe lângă cele enumerate mai sus, ele ar putea fi folosite cu succes în aplicații cum ar fi: livrarea de medicamente la țesutul tractului digestiv sau substanță de contrast pentru tractul digestiv.

ACTIVITATEA EXPERIMENTALĂ

Obiectivul principal al activității experimentale l-a constituit obținerea de oxizi ai fierului cu proprietăți fizice avansate. În cadrul acestui obiectiv principal ne-am propus îndeplinirea unui număr de șase obiective secundare. Astfel, prezentarea activității de cercetare legată de partea experimentală a tezei de doctorat a fost structurată în șase capitole care conțin rezultatele privind obținerea de hematită mezocristalină (capitol 4), magnetita mezocristalină (capitol 5), maghemita mezocristalină cu vacanțe ordonate (capitol 6), depunerea nanofoilor triunghiulare de argint (capitol 7), elucidarea unor aspecte legate de creșterea pe cale hidrotermală a cristalitelor de Fe_3O_4 micrometrice, monocristaline cu comportament superparamagnetic (capitol 8) și teste IRM (capitol 9). Prezentăm mai jos schema bloc a activității experimentale din cadrul tezei.

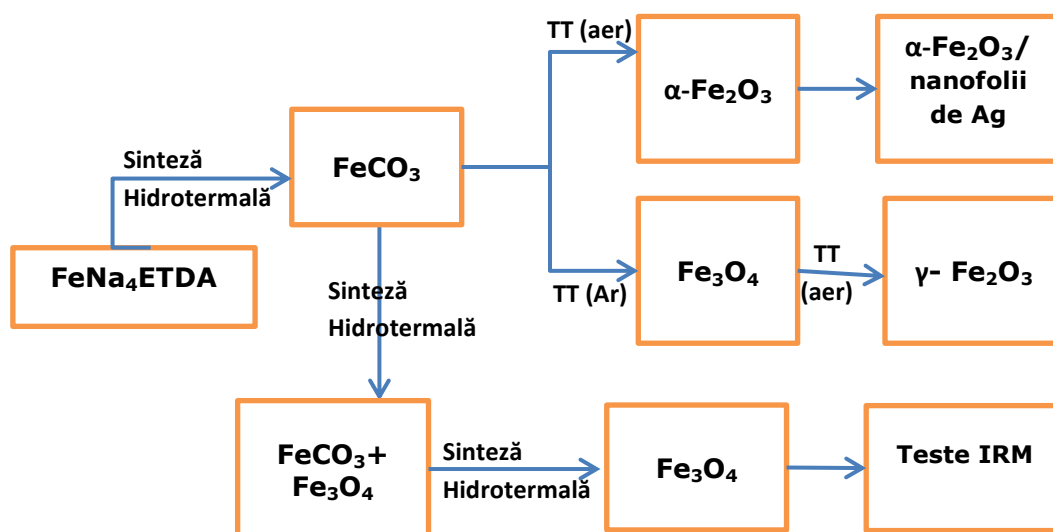


Figura 3.1 Schema bloc a rezultatelor originale prezentate în această teză

În știința nanomaterialelor, metodele de sinteză utilizate au ca scop final obținerea de produse la care unele caracteristici cum ar fi morfologia, dimensiunile, structura (mono, mezo, poli – cristaline), porozitatea să poată fi asociate cu unele proprietăți fizice, cum ar fi cele magnetice, electro-foto catalitice, etc. Asocierea inspirată a acestora este un deziderat în sine, mai ales dacă ținem cont de faptul că

unele domenii din industrie se află într-o căutare permanentă a materialelor cu proprietăți fizice avansate. În aceste condiții, ne-am propus să obținem oxizi de fier care să aibă caracteristici ce s-ar putea încadra în cerințele de mai sus.

În capitolele 4, 5, 6 detaliem realizările proprii legate de obținerea oxizilor de fier (hematită, magnetită și maghemită cu vacanțe ordonate) cu structură internă mezocristalină, adică, cu o arhitectură interioară 3D compusă din nanocristalite nonsferice cu dimensiuni de 60-80 nm, dispuse ordonat într-un habitus cu morfologie romboedrică și dimensiuni submilimetrice. S-au obținut astfel, pentru prima oară, oxizi de fier care au în același timp atât cristalinitate înaltă cât și porozitate mare.

Cu toate că aceste particule au dimensiuni submilimetrice, suprafața specifică este mare și anume $\approx 14,5 \text{ m}^2/\text{g}$ pentru hematită, $\approx 80 \text{ m}^2/\text{g}$ pentru magnetită și $\approx 40 \text{ m}^2/\text{g}$ pentru maghemită. Din ceea ce cunoaștem, în literatura de specialitate nu există rapoartări despre obținerea de particule cu dimensiuni submilimetrice de oxizi de fier care să aibă cristalinitate înaltă și suprafețe specifice mari, suprafețe asociate în mod uzual cu dimensiunile nanometrice ale particulelor.

În capitolul 7 prezentăm în detaliu obținerea în premieră a unor ansabluri formate din hematită mezocristalină și nanofolii triunghilare de argint.

În capitolul 8 am prezentat studiile realizate pentru elucidarea unor aspecte legate de creșterea pe cale hidrotermală a cristalitelor de Fe_3O_4 micrometrice, monocristaline cu comportament superparamagnetic-SCMSPIO. Particulele de magnetită obținute, au fost testate ca agent de contrast IRM, iar rezultatele au fost prezentate în capitolul 9.

Datorită proprietăților fizice (magnetice, semiconductoare, fotocatalitice), oxizii fierului constituie subiect de cercetare în multe domenii multidisciplinare care depășesc cu mult domeniile stricte ale fizicii și chimiei. Aceste domenii sunt medicina, biologia, mediul, geochimia, știința solului, geologia, mineralogia. Calitățile oxizilor de fier sunt reprezentate atât de proprietățile magnetice bune (în special magnetita și maghemita) cât și de biocompatibilitatea lor, ceea ce le face să fie utile într-o serie de aplicații biomedicale. Pe de altă parte calitățile lor semiconductoare și mai ales faptul că lățimea benzii interzise este mică (în jur de 2 eV pentru hematită) le face să absoarbă aproape tot spectrul vizibil și să fie utile în producerea efectului fotovoltaic și în fotocataliză.

Producerea de oxizi ai fierului sub forma de particule cu dimensiuni micrometrice și cu arhitectura mezocristalină ar putea avea avantaje majore în aplicațiile de profil, dat fiind că transferul electronilor în astfel de structuri s-ar putea face mai rapid și mai eficient [2].

Pentru a înțelege mai bine modul în care acești oxizi pot fi obținuți, facem pe scurt câteva precizări legate de transformările topotactice în solid.

În corpul solid, atunci când un material este supus tratamentului termic, dacă celula elementară a produsului final păstrează întreaga orientare (3D) sau o parte din orientarea celulei elementare (2D sau 1D) a produsului inițial, transformarea se numește topotactică [117]. Primele rapoarte referitoare la transformările topotactice în solid pot fi găsite în lucrarea lui Lotgering [117]. Acesta a descris formarea de mezocristale de ferită cu morfologie hexagonală prin transformarea topotactică oxizilor feromagnetici. Transformările topotactice, pe lângă faptul că conservă orientarea celulei elementare, în plus conservă și morfologia cristalelor inițiale [85]. Conceptul de "mezocristal" a fost recent introdus de către Cölfen și Antonietti [85]. Ei descriu mezocristalele ca fiind suprastructuri orientate de nanocristalite nonsferice cu fețe exterioare comune. Materialele mezocristaline sunt considerate ca fiind faze de tranziție între starea monocristalină și policristalină [234], [235].

În cazul transformărilor topotactice în corp solid, structurile mezocristaline (cristalite orientate) iau naștere atunci când densitatea produsului final este mai mare decât a monocristalului inițial. Atunci când este caracterizat prin difracție de raze X, aparent, mezocristalul prezintă maxime de difracție la fel de înguste cu cele ale unui monocristal. Totuși la o analiză atentă se poate observa că maximele de difracție ale mezocristalului au lățimile mai mari decât cele ale monocristalului. Diferența este aproape insesizabilă cu ochiul liber; în cazul materialelor sintetizate de noi acest lucru a putut fi pus în evidență cu programul de prelucrare a spectrelor de difracție XFit. Când transformarea nu este topotactică, cristalitele formate nu sunt orientate (structură policristalină) și în consecință, lărgirea maximelor de difracție a produsului final este mult mai mare decât a maximelor ce aparțin monocristalului precursor [234], [236], [49].

În cazul în care produsul obținut este mai dens decât precursorul, transformarea topotactică în faza solidă poate conduce la apariția unei structuri mezocristaline a solidului [85].

4. OBTINEREA α -Fe₂O₃, MEZOCRISTALINĂ PRIN TRATAMENTUL TERMIC ÎN AER AL FeCO₃ MONOCRISTALIN

Hematita este unul dintre oxizii binari netoxici, care prezintă stabilitate chimică avansată și care datorită nivelului scăzut al benzii interzise (aproximativ 2.2 eV) absoarbe fotoni ce au lungimi de undă aparținând spectrului vizibil al luminii. Aceasta poate fi utilizată într-o varietate de aplicații: senzori de gaz [237], disocierea apei [238], energie solară [239], fotocataliza [240], electrozi pentru baterii Li-ion [241]. De asemenea, atât pentru aplicații foto-elecrochimice cât și în cataliză, sau pentru extragerea metalelor grele din mediu, este necesară utilizarea unor materiale cristaline drept catalizatori sau absorbantți; problema este că acestea au o eficiență limitată datorită suprafeței de contact mică asociată materialelor cristaline. Ținând cont de dificultatea de a obține materiale cu cristalinitate înaltă, cu porozitate semnificativă și suprafețe specifice mari, sintetizarea acestora reprezintă o provocare.

Oferind o suprafață reactivă mare, materialele poroase, în particular α -Fe₂O₃ poros ar fi un bun candidat pentru construcția de senzori de monoxid de carbon [242], [243] sau electrozi pentru baterii Li-ion [5]. Microsenzorii construiți pe bază de cristale poroase submilimetrice de hematită sunt suficient de mari și rezistenți din punct de vedere mecanic pentru a permite atașarea contactelor electrice. În ceea ce privește oxidul de fier cristalin și poros, în literatura de specialitate pot fi găsite câteva referințe. De exemplu, prin încălzirea în aer a carbonatului de fier cu morfologie elipsoidală, Xuan și colaboratorii [244] au obținut particule elipsoidale micrometrice poroase de hematită. Aceste particule cu porii de aproximativ 10 nm, au o lungime de 5 μ m - 6,5 μ m și o lățime de 2,5 μ m - 3,5 μ m și au fost obținute prin încălzire la 500° C timp de 2 ore, cu o viteză de încălzire de 2° C/min în atmosferă de oxigen. În acord cu Xuan și colaboratorii lui, formarea porilor este atribuită descompunerii termice a carbonatului de fier, urmată de eliberarea de CO₂. Principalul neajuns al acestor particule este acela că nu au cristalinitate înaltă.

Hyun și colaboratorii [245] au sintetizat nanobare poroase, monocristaline de hematită prin încălzirea goetitei (α -FeOOH), care la rândul ei a fost obținută prin metoda hidrotermală. Porii au fost generați prin deshidratarea nanobarelor de α -FeOOH.

Evoluția structurală a carbonatului de fier prin decarbonare la temperaturi ridicate a fost investigată de către J. Wang și colaboratorii folosind tehnica de difracție cu raze X in situ pe monocristal [246]. Utilizând tratamentul termic, Wang a observat de-a lungul procesului de descompunere a carbonatului de fier, că la un moment dat coexistă două faze cristaline, magnetita și carbonatul de fier. Prin încălzirea probei la peste 411° C, în spectrul de difracție au început să apară maximele hematitei. La 464° C, maximele carbonatului de fier au disparut complet. Wang a concluzionat că celula

elementară, romboedrică a hematitei a avut aceeași orientare ca cea a carbonatului de fier cu structura romboedrică, adică a identificat paralelismul planelor [001]_{hematită} // [001]_{siderită} și [100]_{hematită} // [100]_{siderită} dovedind că această transformare a fost una topotactică [246]. În [49] este descrisă sinteza cristalelor de magnetită poroasă cu structura mezocristalină și morfologie romboedrală cu dimensiuni de aproximativ 150/50 μm având suprafață specifică de 88,55 m² / g pentru magnetită, și 40,14 m² / g pentru maghemită (suprafață specifică de obicei asociată cu cristale de dimensiuni nanometrice). Aceste cristale au fost obținute prin tratamentul termic în atmosferă de argon al monocristalelor de siderită obținute hidrotermal. Transformarea topotactică și creșterea densității (de la 3,9 g/cm³ pentru siderită la 5,24 g/cm³ pentru magnetită și la 4,9 g/cm³ pentru maghemită) a favorizat apariția unui aranjament ordonat de cristalite cu dimensiuni cuprinse între 64 ± 6 nm și respectiv 84 ± 8 nm.

În raportările din literatura de specialitate, care prezintă obținerea de hematită prin tratamentul termic al carbonatului de fier nu s-au găsit referiri la obținerea de hematită poroasă cu structură mezocristalină [244], [246]. Lucrările referitoare la obținerea hematitei descriu rute de sinteză hidrotermală fără tratament termic ulterior. Rutele de descompunere termică prezentate în literatura de specialitate, utilizate în scopul de a obține hematită, fac referire mai ales la obținerea acesteia din precursori cum sunt sulfații de fier și oxihidroxizii [247].

În acest capitol prezentăm o rută de obținere a hematitei micrometrice, mezocristaline, poroase prin tratamentul termic în aer la 600° C al sideritei micrometrice, monocristaline obținută hidrotermal, cu dimensiuni aproximativ egale cu 150/50 μm. Trebuie menționat că în sinteză nu s-au folosit nici un fel de aditivi sau alte tipuri de substanțe organice. În condițiile date, toate efectele fenomenelor fizico-chimice și termice au fost studiate în interiorul monocristalelor de hematită care au fost sparte prin mojarare ușoară. Mecanismul propus pentru formarea structurii mezocristaline a hematitei s-a bazat în principal pe observațiile făcute în urma studierii cu atenție a rezultatelor SEM, TEM din fragmentele sparte ale cristalelor de hematită. Rezultatele prezentate mai jos au fost publicate de către autor în [248].

Precursori și echipamente

Precursorii, adică sulfatul dublu de fier și amoniu FeNH₄(SO₄)₂ • 12H₂O (FAS), acidul etileno-diamino-tetraacetic (Na₄EDTA) și ureea (NH₂)₂CO, toate de puritate analitică, au fost furnizate de către Fluka (Sigma-Aldrich). Procesul de descompunere termică a probei de siderită în aer a fost studiat cu ajutorul unui spectrometru de masă *Thermo Star Gas Analysis System* cu quadrupol, cuplat la un aparat de analiză termogravimetrică și termodiferențială 851/LF/1100 METTLER TGA / SDTA și QMG 220, GSD 320 T3. Experimentele TG-DTG-DTA-MS au fost realizate la o viteză de încălzire de 2° C / min, până la 700° C, în aer. Proba a fost menținută izotermic la 700° C timp de 1 oră. Examinarea morfologică a cristalelor de FeCO₃ și α -Fe₂O₃ a fost realizată prin microscopie electronică de baleiaj (SEM) folosind dispozitivul Inspect S (FEI Co). Analiza elementală s-a efectuat prin spectroscopie de raze X (EDX). BET-Quantachrome, Nova 1200E a fost utilizat pentru calculul suprafeței și pentru stabilirea porozității. Izoterma adsorbție-desorbție a azotului a fost obținută prin măsurători asupra unei probe de hematită degazată la 250° C timp de 3,5 ore urmată de degazarea la temperatura camerei timp de 24 ore. Analiza structurii a fost realizată la temperatura camerei, cu ajutorul difractometrului cu radiație Cu-K α X'Pert MPD PRO (PANalytical) utilizând

configurația (0.15418 nm, filtru Ni) în θ . Măsurarea spectrului Mössbauer a fost realizată în modul „transmisie” cu ^{57}Co difuzat într-o matrice Rh (rodiiu). Spectrometrul (Wissel) a fost calibrat prin intermediul unui standard de $\alpha\text{-Fe}$. Identificarea spectrelor a fost efectuată cu ajutorul programului Normos. Procesul de transformare al sideritei în hematită până la 600° C a fost monitorizat de către o cameră de înaltă temperatură (HTK 2000 DSM Anton Paar GmbH) atașată la difractometrul. Programul XFit pentru analiza Line-Profil a fost utilizat pentru determinarea mărimii cristalitelor (deconvoluție gaussiană) și a tensiunilor interne (deconvoluție lorentziană). Spectrele FT-IR au fost măsurate în modul „transmisie” utilizând un spectrometru FT-IR VERTEX 70 (Bruker, Germania). Banda interzisă a hematitei, a fost pusă în evidență cu ajutorul unui spectrofotometru Lambda 950 UV-VIS-NIR (Perkin Elmer) dotat cu sferă integratoare de 150 mm.

4.1 Procedeeul de sinteză

Procedeeul de sinteză cuprinde 2 pași:

Pasul 1: sinteza monocristalelor de carbonat de fier,

Pasul 2: tratamentul termic al carbonatului de fier în aer.

Pasul 1: pentru sinteza monocristalelor de carbonat de fier s-a preparat o soluție apoasă conținând $1,05 \times 10^{-1}\text{M}$ $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $1,05 \times 10^{-1}\text{M}$ Na_4EDTA și $9,71 \times 10^{-1}\text{M}$ $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ [248]. Formarea complexului EDTA Fe (III) în conformitate cu [249] a fost confirmată de culoare roșu-închis a soluției rezultate. În final, pH-ul a fost corectat la 6,0 prin adăugarea de picături de HCl 5% în soluție, ceea ce a condus la o schimbare a culorii soluției de la roșu închis la coral. Soluția a fost apoi transferată într-o autoclavă din oțel inoxidabil căptușită cu teflon și încălzită până la 250° C cu o viteză de 1,7° C / min. După 22 h de tratament hidrotermal, autoclava se răcește rapid în jet de apă. PH-ul soluției s-a schimbat de la 6.0 la 9.1, soluția devenind alcalină. După filtrare s-au obținut monocristale de carbonat de fier cu dimensiuni de 150/50 μm , cu morfologie romboedrală. Cristalele obținute s-au spalat cu apă bidistilată și s-au uscat timp de 1 ora la 60° C în aer.

Pasul 2: monocristalele de carbonat de fier au fost tratate termic în aer prin încălzire până la 600° C, cu o viteză de încălzire de 2° C / min. Patru probe P1, P2, P3 și P4 au fost menținute la temperatura maximă la timpi diferiți: P1-timp de o oră, P2-două ore, P3-trei ore, P4-patru ore, urmat de răcirea naturală până la temperatura camerei. În urma caracterizării între cele patru probe nu s-au identificat diferențe esențiale, de aceea prezentăm aici rezultatele obținute pentru proba P2. Pentru a pune în evidență structura internă, cristalele submilimetrice de hematită au fost întâi supuse unei acțiuni mecanice prin mojarare ușoară, iar apoi au fost analizate prin microscopie SEM și TEM.

4.2 Caracterizarea FeCO_3 obținut prin metoda hidrotermală

Identificarea carbonatului de fier sintetizat s-a făcut prin difracție de raze X, iar puritatea materialului a fost pusă în evidență prin analiză EDAX. Cu ajutorul analizei termice diferențiale cuplată cu spectrometrie de masă s-au stabilit cu precizie reacțiile chimice care au însoțit transformarea de fază. Tranziția de fază a carbonatului de fier în hematită a fost pusă în evidență și în camera de înaltă temperatură (HTK), prin măsurători XRD succesive din 50 în 50 de grade Celsius în intervalul 100 °C – 800 °C.

Analiza XRD și EDAX

Analiza XRD ne indică faptul că maximele spectrului de difracție ale carbonatului de fier (Fig. 1.1 a) sunt în acord cu codul de referință 01-083-1764, din baza de date Crystal Structure Database ICSD. Structura cristalină a carbonatului de fier obținut, aparține grupului spațial R3c (167) cu parametrii de rețea de $a = 4.6916\text{\AA}$, $b = 4.6916\text{\AA}$, și $c = 15.3796\text{\AA}$. Spectrul EDAX (Fig. 4.1 b) confirmă puritatea materialului și prezența exclusivă a Fe, O și C.

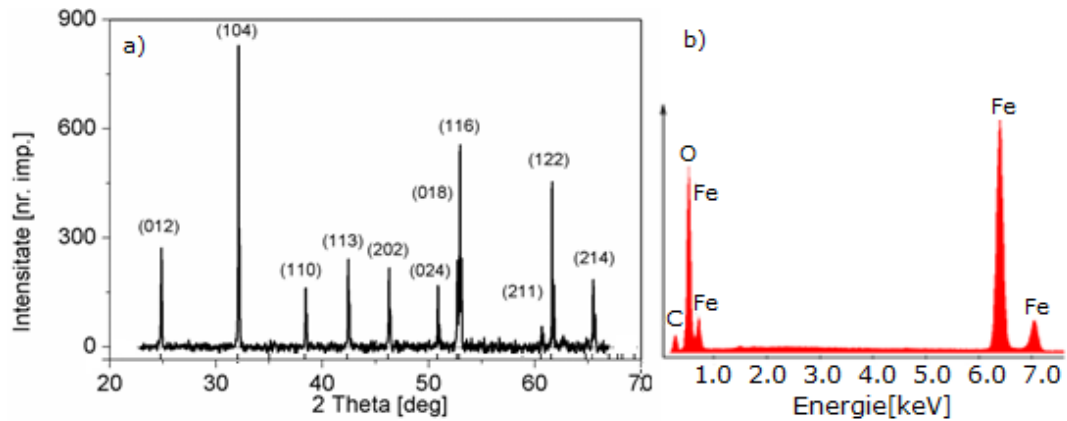


Figure 4.1 a) Spectrul XRD al FeCO₃, b) Spectrul EDX al cristalelor de FeCO₃

Analiza SEM

Imaginile SEM din figura 4.2 prezintă câteva probe de particule poliedrice monocristaline de FeCO₃ rezultate în urma sintezei hidrotermale.

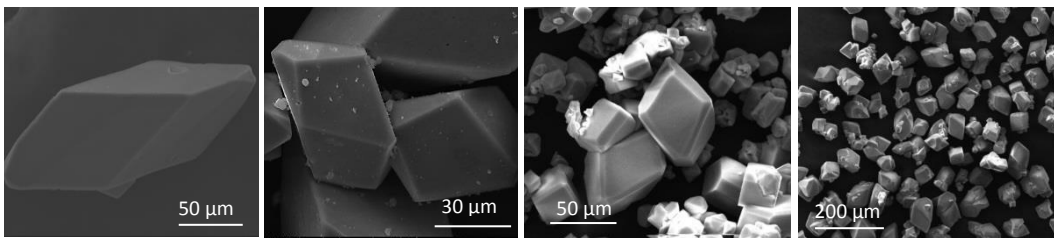


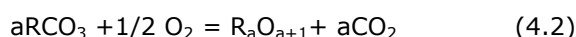
Figura 4.2 Imagini SEM ale cristalelor de FeCO₃

Se observă că morfologia este romboedrală, dimensiunile sunt cuprinse între 50-150 μm , iar suprafețele cristalelor sunt netede.

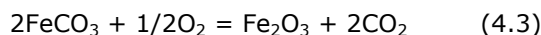
Studiul tranziției de fază FeCO₃/ α -Fe₂O₃ cu ajutorul analizei termice TG, TGA și a spectrometriei de masă MS

Luând în considerare studiile anterioare legate de stabilitatea/instabilitatea carbonatului de fier în condiții atmosferice prin (1)

calculare termodinamică, (2) alterarea carbonatului de fier natural, (3) experimentele de oxidare ale carbonatului de fier la temperatura camerei, French [250] a stabilit că descompunerea carbonatului de fier în condiții atmosferice poate avea loc pe mai multe direcții: (1) hematită + gaz, (2) magnetită + gaz, (3) magnetită + grafit + O₂. Când Chai și Navrotsky [251] au studiat descompunerea carbonatului de fier sintetic, au apreciat că, în general, hematita (α -Fe₂O₃) este principalul produs obținut prin decarbonatare în atmosferă oxidantă (O₂ sau aer), magnetita (Fe₃O₄) într-o atmosferă de CO₂ și în vid, și magnetita și wustita (FeO) într-o atmosferă inertă. Pentru carbonații naturali neferoși, Jamieson și Goldsmith [252] au propus două tipuri de reacții de decarbonatare (4.1) și (4.2), care pot fi adoptate pentru carbonații sintetici, ambele structuri (naturale și sintetice) fiind apreciate ca fiind similare, cu mențiunea că siderita sintetică este mult mai reactivă. În [253] sunt sugerate următoarele reacții chimice generale, corespunzătoare proceselor de termoliză a carbonaților cu și fără participarea oxigenului:



În cazul de față, descompunerea termică are loc în condiții atmosferice, atunci când este de așteptat să se obțină hematita ca produs final; R reprezintă cationi de Fe²⁺ (partea stângă a reacției (4.2)) și cationi de Fe³⁺ (în partea dreaptă a reacției (4.2)), unde a=2. Pentru cazul carbonatului de fier, înlocuind simbolurile R, și, a, reacția (4.2) devine:



Conform ecuațiilor (4.1) și (4.2) remarcăm că, gazul rezultat este CO₂.

Raportările anterioare indică faptul că atunci când temperatura crește și energia sistemului crește iar analiza termică diferențială (DTA) și analiză termogravimetrică (TGA) ne arată că există un prim vârf exotermic în intervalul 400-650° C, atribuit descompunerii carbonatului de fier în FeO, [254], [255], [256], [257], [258], [259], [90], [260], urmată de oxidarea Fe²⁺C și de faza de eliberare gazoasă a CO₂ și eventual a CO.

Carbonatul de fier a fost supus analizei termogravimetrice și termodiferențiale, asistate de sistemul de analiză Thermo Star Gas. S-au folosit 54,3726 mg probă de carbonat de fier, care s-a încălzit până la 700° C, cu o rată de încălzire de 2° C / min. La temperatura de 700° C, proba a fost menținută în condiții izoterme timp de 1 oră. Prin analiza curbei TG (Fig. 4.3) se observă o singură etapă de pierdere de masă (-31.02%) care se produce în intervalul de temperatură 340-485° C, cu vârful la 443,5° C. Datele TG nu indică faptul că proba supusă analizei ar elimina apă.

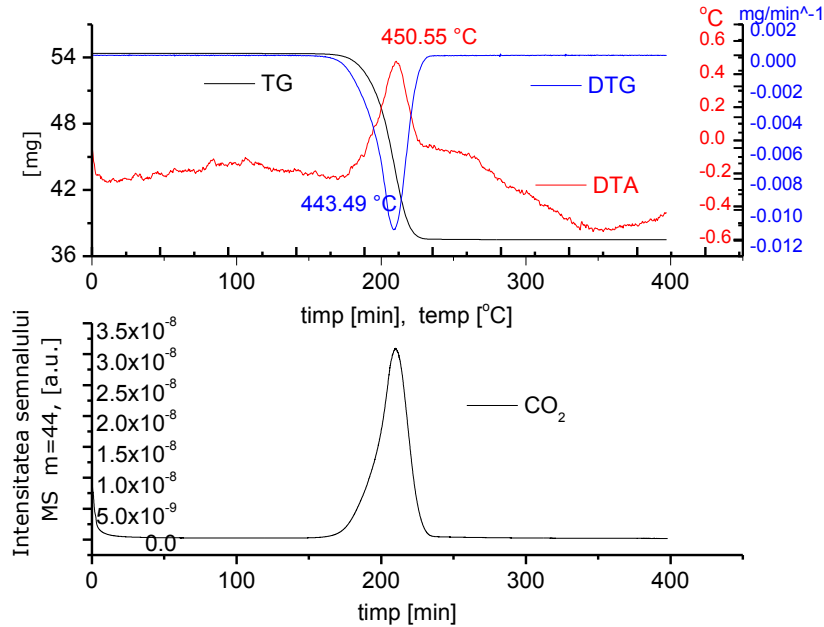


Figura 4.3 Analiza termogravimetrică și termodiferențială (TG-DTG-DTA-MS) a FeCO_3

Produsul final are masa egală cu cantitatea stoichiometrică așteptată de Fe_2O_3 . Prin examinarea curbei TG, se poate observa faptul că pierderea de masă corespunde perfect cantității stoichiometrice de gaze echimoleculare ($\text{CO} + \text{CO}_2$), ceea ce sugerează următoarea reacție de descompunere (4.4).



Pe de altă parte, cu ajutorul spectrometrului de masă cuplat, am demonstrat că CO_2 a fost singurul gaz eliminat (nu s-a observat nici un semn de apă sau CO). De aceea, se poate presupune că, în prezența oxigenului, în timpul etapei de termoliza a carbonatului de fier (proces endotermic) [261] au avut loc simultan două procese chimice oxidative (exotermice):



și



Din analizele anterioare, a rezultat că procesul global de descompunere termică pentru proba de carbonat de fier ar putea fi rezumat prin ecuația propusă anterior (4.3). Efectul gravimetric (pierderea de masă) de descompunere termică a monocristalelor de carbonat de fier a fost dublat de efectul exotermic global, înregistrat pe graficul TDA, cu intensitate maximă centrată la 450.55°C . Acest lucru poate fi explicat prin suprapunerea efectului endotermic de descompunere a carbonatului de fier cu reacțiile de oxidare (4.5 și 4.6) (efecte exotermice), unde

efectul termic al acestora din urmă au fost mai importante. Faptul că maximele TDG și TDA nu coincid ne sugerează suprapunerea unui complex de fenomene fizico-chimice.

Studiul transformării de fază FeCO₃/α-Fe₂O₃ cu ajutorul camerei de înaltă temperatură cuplată la difractometru

Cu scopul de a surprinde intervalul de temperatura în care are loc tranziția de fază cristalină, s-a încălzit o probă de FeCO₃ în camera de înaltă temperatură HTK 2000 DSM atașată la difractometru. Mediul utilizat a fost aerul, iar domeniul de temperatura ales a fost de la 100° C la 800° C, cu o viteză de încălzire de 2° C / min. Deoarece s-a constatat că tranziția de fază a avut loc în intervalul 350° C - 450° C, am prezentat aici doar spectrele colectate la 350° C, 400° C, 450° C. Spectrele XRD care surprind tranziția de fază sunt prezentate în figura 4.4 (menționăm că spectrul carbonatului este la o alta scală).

Din analiza XRD a carbonatului de fier se poate observa că spectrul de difracție rămâne neschimbat până la 350° C; între 350° C și 400° C cele două faze FeCO₃ și α-Fe₂O₃ coexistă. La 400° C faza cristalină a hematitei este dominantă. Maximul de difracție (104) al FeCO₃ este încă prezent la această temperatură. La 450° C maximele fazei FeCO₃ au dispărut complet indicând că tranziția de fază a FeCO₃ la α-Fe₂O₃ este încheiată. În acest interval se pierde transparența cristalelor de FeCO₃, culoarea cristalitelor transformate devenind maro închis, fără ca forma lor inițială și dimensiunea acestora să sufere modificări. Subrt și colaboratorii [247] au raportat că, la nivel microscopic nu au apărut schimbări observabile în forma sau în dimensiunea particulelor de hematită obținute prin tratamentul termic la 600° C a sulfatului de fier.

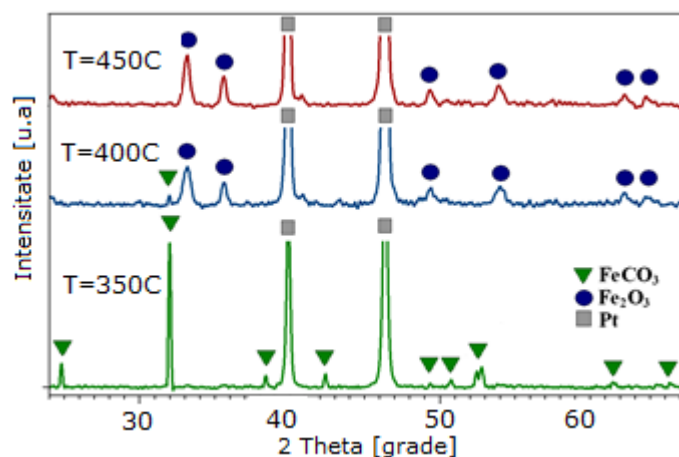


Figura 4.4 Tranziția de faza cristalină a FeCO₃ - α-Fe₂O₃

În cazul nostru, tranziția de fază a fost finalizată la temperatură mai mică, în jur de 450° C, compartiv cu datele din literatura de specialitate care indică o temperatură apropiată de 600° C. Acest lucru este în concordanță cu efectul bine cunoscut de scădere a temperaturii în transformările fizico-chimice induse termic cu

scăderea vitezei de încălzire [90]. Datele din literatură au fost obținute la o viteză de încălzire de 10° C / min, comparativ cu 2° C / min în cazul experimentului nostru.

De asemenea, analiza spectrelor prezentate în figura 1.4 indică faptul că tranziția de fază a FeCO₃ în α -Fe₂O₃ a avut loc direct, într-o singură etapă, fără a trece prin fazele de magnetită și/sau maghemită. Cu toate acestea, ținând cont de dimensiunea particulelor, este posibil ca oxidarea să nu aibă loc simultan în tot cristalul; oxidarea în miezul cristalului se face cu o anumită întârziere, care nu putea exclude prezența pentru o perioadă scurtă a magnetitei/maghemitei ca fază intermediară.

4.3 Caracterizarea α -Fe₂O₃ obținută prin tratamentul termic al FeCO₃ monocristalin

Analiza XRD și EDAX

Proba de hematită supusă analizei XRD a fost obținută din monocristale de carbonat de fier prin termoliză la 600° C în aer, timp de 2 ore.

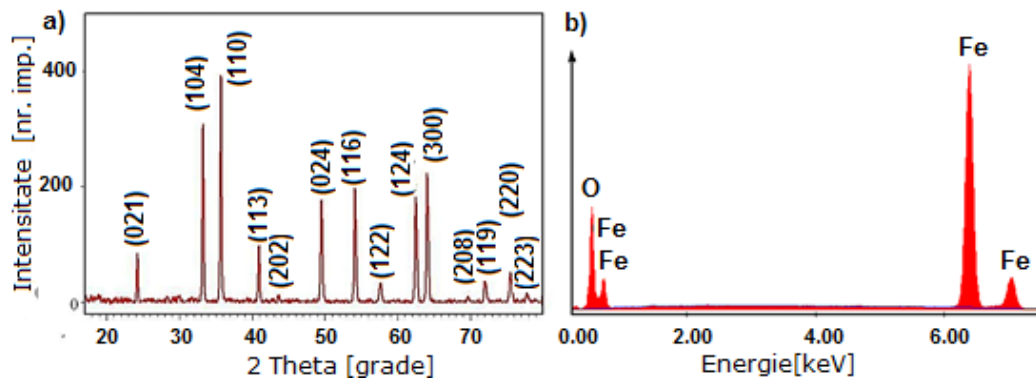


Figura 4.5 a) Spectrele XRD și b) EDAX ale hematitei

Temperaturile înregistrate cu camera de temperatura XRD (figura 4.5 a) confirmă transformarea completă a carbonatului de fier în hematită; maximele de difracție au fost identificate ca fiind identice cu codul de referință ICSD 001-033-0664 și aparțin grupului spațial R3c, numărul 167 cu parametrii de rețea $a = 5,0356 \text{ \AA}$, $b = 5,0356 \text{ \AA}$, $c = 13,7489 \text{ \AA}$. Prezența exclusivă a atomilor de Fe și O este confirmată de analiză EDAX (figura 4.5 b), ceea ce arată că a avut loc descompunerea totală a carbonatului de fier cu eliminarea completă a oxidului de carbon.

Analiza Mössbauer

Valorile parametrilor hiperfini rezultați prin măsurători de spectrometrie Mössbauer indică precis starea de ordonare magnetică și starea de oxidare a fierului adică Fe⁰, Fe²⁺, Fe³⁺. Aria curbelor este proporțională cu cantitatea din fiecare specie de fier. Pentru a determina cu precizie speciile de fier din proba de hematită,

s-au făcut măsurători de spectrometrie Mössbauer. Spectrul (figura 4.6) a fost obținut în modul de transmisie cu ⁵⁷Co difuzat în matrice Rh. Apariția sextetului indică ordonarea magnetică (antiferomagnetică pentru hematită). Spectrometrul a fost calibrat prin intermediul unui standard de α -Fe la 293 K. Identificarea a fost efectuată cu ajutorul programului Normos.

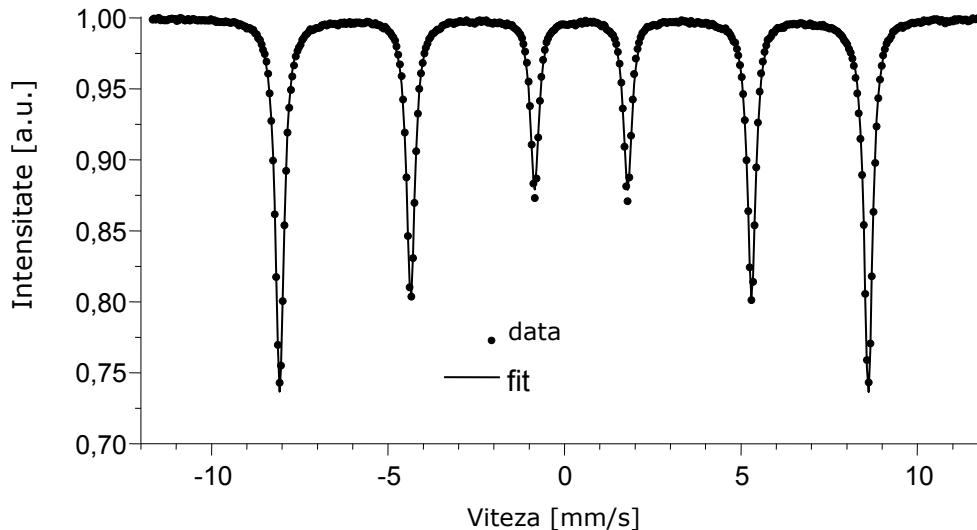


Figura 4.6 Spectrul Mössbauer aferent cristalelor de α -Fe₂O₃

Tabel 4.1 Parametrii și interpretarea spectrului Mössbauer

	Isomer shift δ [mm/s]	Quadrupole splitting ΔEQ [mm/s]	Hyperfine field BHF [T]	Full line width at half height [mm/s]	Interpretation
Spectrum fit	0.37	-0.20	51.8 T	0.29	hematit

Din analiza Mössbauer rezultă că proba este α -Fe₂O₃, în fază unică. În scopul de a obține un spectru de foarte bună calitate (zgomot redus), proba a fost măsurată la timp îndelungat. Acest lucru permite determinarea concentrațiilor foarte mici de fier care ar putea aparține unor faze diferite (mai puțin de 0,5%). În acest eșantion, nu exista altă fază care conține fier metalic, Fe⁰, singura fază identificată este α -Fe₂O₃, respectiv cationul Fe³⁺ a fost pus în evidență în exclusivitate.

Analiza FT-IR

Faza unică a produsului nostru final a fost confirmată și prin analiza FT-IR (figura 4.7).

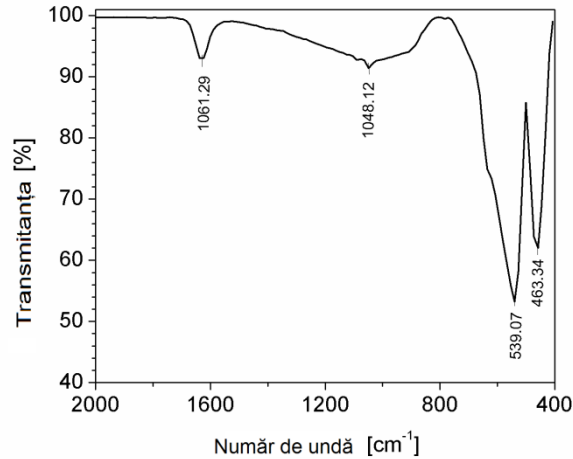


Figura 4.7 Spectrul FT-IR al cristalelor de α -Fe₂O₃

Benzile IR observate la 463 și 539 cm^{-1} sunt caracteristice hematitei și au fost atribuite semnalelor A_{2u}/E_u și E_u , (A_{2u} și E_u reprezintă energiile de vibrație ale momentelor dipolare de-a lungul și respectiv perpendiculare pe axa c). Valorile sunt apropiate de cele indicate în [262], [263], [264], [265] și au fost cauzate de vibrațiile rețelei FeO₆. Conform cu [266], banda de la 1048 cm^{-1} poate fi atribuită grupei sulfat adsorbită pe suprafața particulelor. Banda centrată de la 1631 cm^{-1} aparține grupărilor H-O-H sau/și Fe-O [267], [268]. Spectrul particulelor de hematită depinde în mare măsură de caracteristicile acestora (morfologice și structurale); pozițiile corespunzătoare benzilor 662-526 cm^{-1} și 494 - 437 cm^{-1} , A_{2u}/E_u și E_u au fost ilustrate în spectrele prezentate în referințele [269], [270], [271]. În concordanță cu referința [265], deplasarea specifică a benzii A_{2u}/E_u către 540 cm^{-1} spre domeniul roșu a fost atribuită dilatării legăturilor Fe-O, fără a crește dezordinea corespunzătoare reducerii dimensiunilor particulelor. Odată cu descreșterea razelor particulelor contribuția suprafeței specifice la forma generală a spectrului devine progresiv mai importantă, fapt care poate explica deplasarea batocroma a benzii A_{2u}/E_u . Îngustimea benzilor susține atât puritatea cristalului și lipsa defectelor [272]. Prezența componentei de înaltă frecvență de la 463 cm^{-1} , este în concordanță cu prezența unei structuri bine cristalizate [265].

Analiza UV-VIS, stabilirea lărgimii benzii interzise.

Lărgimea și poziția extremităților benzii interzise joacă un rol important în fotocataliza. În conformitate cu [273], lărgimea benzii interzise a hematitei poate fi calculată din ecuația:

$$(\alpha E)^n = B(E - E_g) \quad (4.1)$$

unde: α - coeficientul de absorbție, E - energia fotonilor incidenti, E_g - energia benzii interzise, n - un număr egal cu 2 sau 0.5, pentru tranziții directe sau respectiv indirecte, B - constantă de material. Pentru $\alpha = 0$, se poate obține valoarea pentru E_g ($\alpha E)^n = f(E)$. Spectrul reflectanței difuze al α -Fe₂O₃ la temperatura camerei este prezentat în figura 4.8.

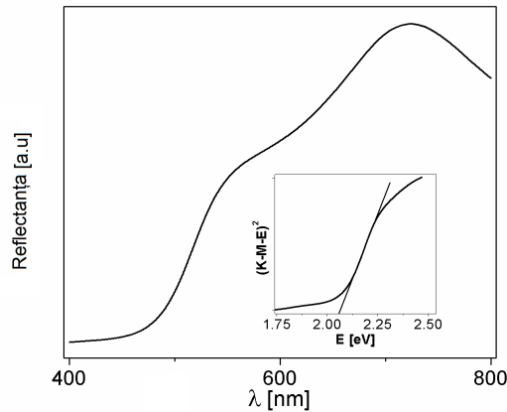


Figura 4.8 Spectrul de reflectanță a probei de hematită și dependența $(KM \cdot E)^2 = f(E)$

Reflectanța a fost convertită în unități de absorbanță Kubelka-Munk (KM) conform:

$$KM = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad (4.2)$$

unde R_∞ reprezintă reflectanța probei. Graficul $(KM \cdot E)^n$ este liniar în intervalul 2.1 la 2.25 eV pentru $n = 2$, indicând o tranziție directă în material [274]. Intersecția cu axa de energie este la $E_g = 2.06$ eV (în cazul în care $KM = 0$).

Analiza SEM

Imaginile SEM prezintă un monocristal de carbonat de fier figura 4.9 a) și un monocristal de hematită figura 4.9 b) rezultat în urma tratamentului termic.

Se observă că suprafața hematitei este rugoasă, sugerând că de fapt aceasta nu este un monocristal în sens clasic (figura 4.9 c)). Exteriorul particulei (anvelopa) prezentată în imaginea SEM din figura 4.9 c) arată că straturile sunt paralele între ele și perpendiculare pe axa c; din loc în loc straturile adiacente paralele prezintă între ele legături. Pe suprafața exterioră a particulelor se pot observa fantele submicrometrice.

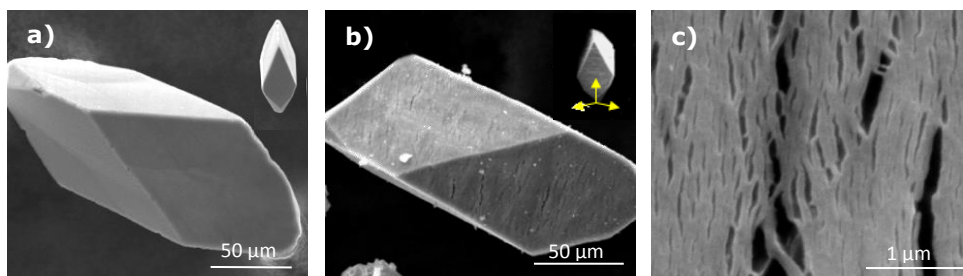


Figura 4.9 a) Imagine SEM a particulei monocristaline romboedrale de carbonat de fier; b) particulă de hematită; c) anvelopa particulei de hematită

În figurile 4.10 b), c) se pot observa în același timp suprafața rugoasă a cristalului și structura internă care este formată prin atașare strat cu strat, respectiv, este clar observată construirea unei structuri 3D prin autoasamblarea ierarhică a unor structuri planare 2D.

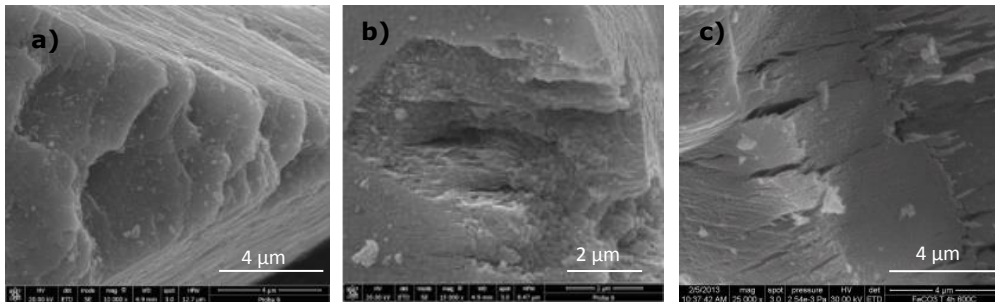


Figura 4.10 Imagini SEM (a, b, c): suprastructura straturilor paralele perfect aliniată

În imaginile SEM din figura 4.11 a) (x15, 000) și 4.11 b) (x50, 000) se observă grosimea straturilor aproximativ constantă, evaluată la ~ 1 micrometru (figura 4.11 a)), straturi separate printr-o fantă de dimensiuni aproximativ zeci-sute de nanometri. În aceeași imagine se poate observa o substructură de straturi, care devin mai evidente în figura 4.11 b), în care pot fi observate particulele-dendritice ca blocuri constructive ale suprastructurii de straturi.

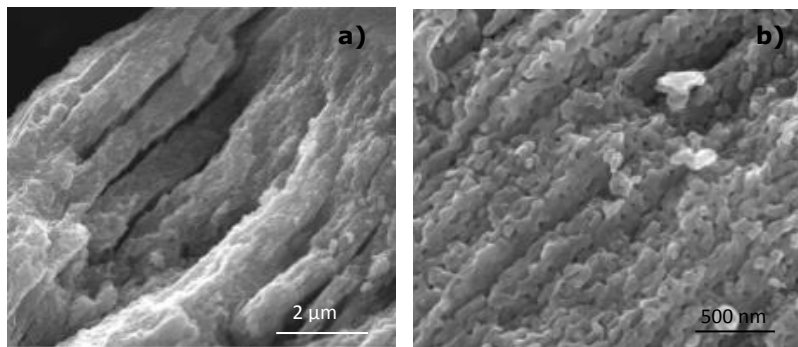


Figura 4.11 ((a), b)): Imagini SEM suprastructura straturilor paralele perfect aliniată

Imaginile SEM prezentate în figurile 4.12 a) și b), la o magnificație de x20000 și x50000 prezintă suprafața unui strat în planul (ab); poros, aparent spongios cu microstructură submicronică și cristalite mici dislocate (figura 4.12 b)).

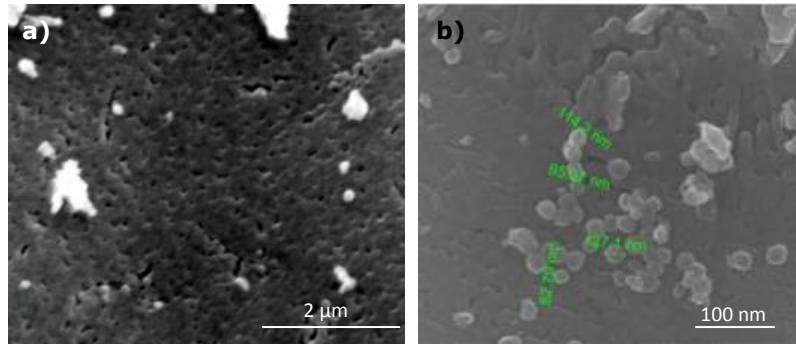


Figura 4.12 a) Imagini SEM x20,000; b) x50,000); ale unei suprafețe din planul (ab)

Imaginile SEM la o magnificație mare dezvăluie alte detalii morfologice. Din analiza imaginilor SEM ale particulei de hematită spartă, se observă ca la magnificații de x25000 și x50000 (figura 4.13) apar detalii ale formelor dendritice orientate liniar, dispuse în blocurile din straturile paralele. În figura 4.13 b) se observă morfologia unei substructuri orientate liniar, compusă din cristalite-dendritice - blocuri. La o magnificație mai mare (x150000) imaginea SEM a suprastructurii analizate figura 4.13 c), prezintă unități cristaline care se auto-asamblează, într-un mod specific, pentru a forma suprastructuri orientate de dimensiuni superioare. Unitățile cristaline asemănătoare cu particulele dendritice au dimensiuni diferite astfel că spre margine devin destul de subțiri.

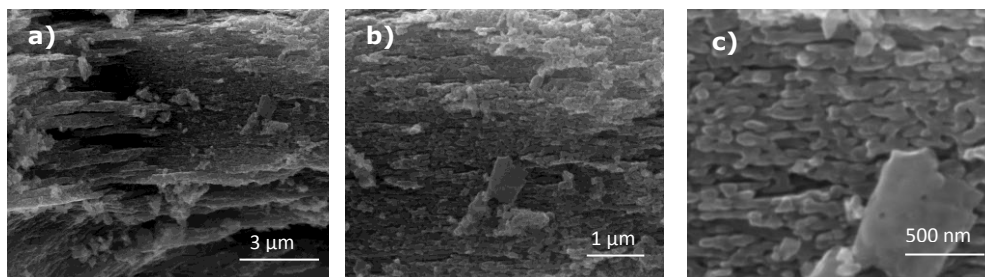


Figura 4.13 a) Imagini SEM a unei fracturi de-a lungul axei c a particulei de hematită x25,000; b) x50,000 și c) x150,000

Se poate observa că o margine de particulă-dendritică este prinsă în deschiderea particulei dendritice adiacente. De fapt deschiderea cristalitelor se pare ca a fost modelată și dimensionată astfel încât terminația unei particule dendritice să se potrivească în cavitatea formată de particulele adiacente, pentru a maximiza suprafața de contact. Ultimul nivel în investigațiile SEM din figura 4.14 a), b), c) prezintă particulele primare de hematită monocristalină de dimensiuni nanometrice ca elemente constitutive, deja sudate, care formează blocurile de celule dendritice dezvoltate ierarhic.

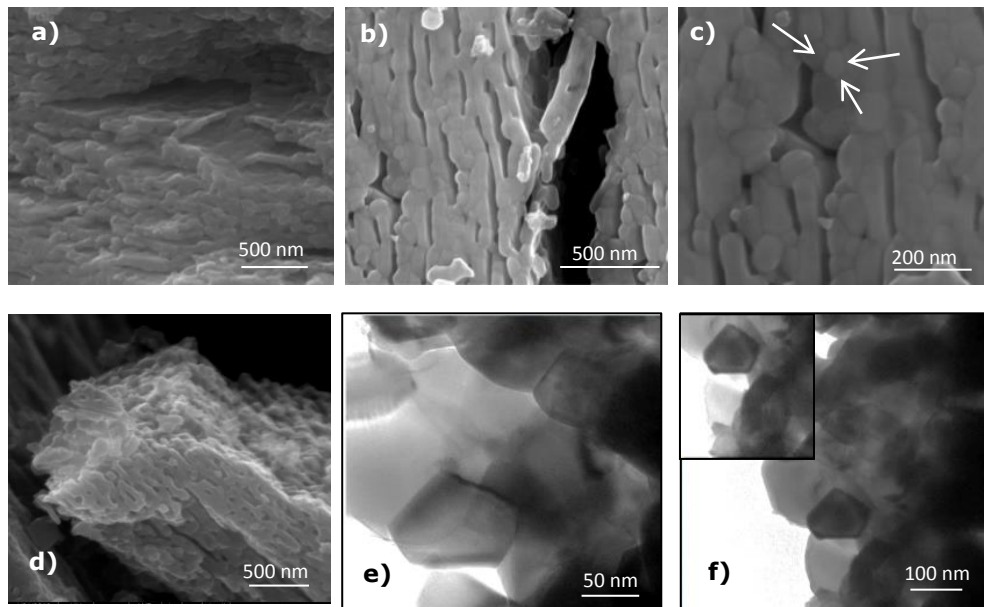


Figura 4.14 a), b), c) Imagini SEM prezentând structura ierarhică constituită din particule nanometrice asamblate sub forma de blocuri dendritice; d) structura internă 3D a particulei de hematită; e), f) imagini TEM prezentând detalii morfologice ale cristalitelor formate

Aceste cristalite, păstrează morfologia romboedrală a particulei micrometrice de hematită din care provin [275], [276]. Analiza TEM pune în evidență detaliile morfologice ale cristalitelor formate. Observațiile TEM (figura 4.14 e), f) arată că subunitățile finale ale acestei arhitecturi sunt poliedrale (nonsferice) cu muchii clar definite și cu dimensiuni în intervalul 80 -120 nm. În ceea ce privește existența porilor, aceștia pot fi observați cu ușurință de-a lungul brațelor dendritice. În figura 4.14 d) putem vedea structura internă 3D a particulei de hematită.

Atunci când am colectat imaginile SEM prezentate anterior, ne-am concentrat atenția asupra texturii și morfologiei observabile pe suprafața particulei (figura 4.9 b), c)) și în interiorul particulei, figura 4.10, figura 4.11) prin spargerea mecanică a particulelor.

În continuare în figura 4.15 a), b), c) prezentăm imagini referitoare la defectele din volumul particulei de hematită, defecte care probabil că s-au format în timpul tratamentului termic. La marginile straturilor perpendiculare pe planul fisurii se observă o creștere neobișnuită în curs de dezvoltare, formațiuni nesferice, cu forma aparent romboedrică (figura 4.15 a), b)).

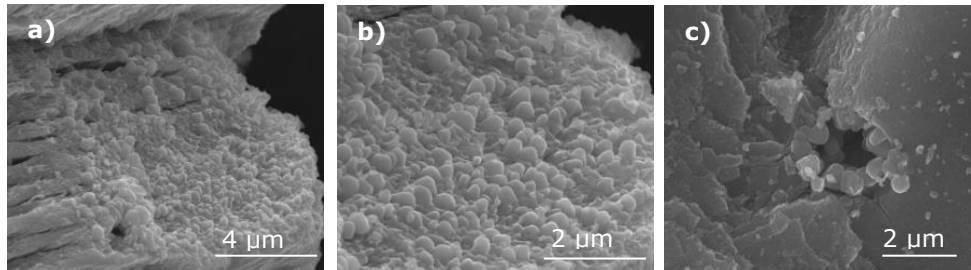


Figura 4.15 a), b), c) Imagini SEM ale defectelor din volumul particulei de hematită

De asemenea, un alt defect observat în interiorul particulei de hematită este formațiunea circulară prezentată în imaginea 4.15 c). Această imagine reprezintă o vedere în plan perpendicular pe planele paralele cu axa c. Pe suprafața continuă a planelor se observă pori mici, fisuri mai mari și un orificiu circular decorat în interior cu particule (până la 1 micrometru), cu morfologie aparent non sferică. Figura 4.15 c) dezvăluie faptul că defectul este cilindric, în plan paralel cu axa c a pseudo-cristalului romboedric, iar întreaga suprafață a cilindrului interior este decorată cu cristalite de dimensiuni neobișnuite, mult mai mari comparativ cu cele din textura materialului. Este posibil ca straturile paralele formate din cristalite de dimensiuni neobișnuite să aibe tendința de a „vindeca” defectele.

Pentru o analiză detaliată a porozității și pentru a stabili totodată valoarea suprafeței specifice al acestui material am supus proba caracterizării BET.

Porozitate

Creșterea densității cristalelor de la 3.9 g/cm³ pentru siderită la 5.3g/cm³ pentru hematită (date extrase din lista parametrilor cristalografici) sugerează apariția porozității. După cum se observă în imaginile SEM prezentate mai sus, după tratamentul termic atât pe suprafața particulelor cât și în interiorul lor se văd pori.

În ipoteza în care dimensiunea particulelor de α -Fe₂O₃ se conservă (datorită transformării topotactice), porozitatea poate fi calculată cu ajutorul formulei:

$$P(\%) = \left(1 - \frac{\rho_A \cdot c \cdot M_C}{K_V \cdot \rho_C \cdot a \cdot M_A} \right) \cdot 100, \quad (4.3)$$

Ținând seama ca reacția este de tipul $aA + bB \rightarrow cC + dD$, unde C este produsul rezultat și D este componenta gazoasă, ρ_A este densitatea materialului A, ρ_C este densitatea materialului C; c este coeficientul stoichiometric al compusului C, a este coeficientul stoichiometric al compului A, M_C este masa molară a compusului C; M_A este masa molară a compusului A, K_V este variația de volum, exprimată ca raportul dintre $V_I/V_F = K_V$, unde V_I și V_F reprezintă volumul inițial și final al cristalului.

În cazul nostru, morfologia și dimensiunile particulelor romboedrice sunt neschimbate, $V_I = V_F$ iar raportul $V_I/V_F = 1$. După înlocuirea datelor, porozitatea teoretică a particulelor de hematită este 48.7%, sugerând că aproape jumătate din faza solidă a carbonatului de fier s-a pierdut iar partea de volum asociată cu această pierdere de material reprezintă pori.

Analiza BET

Cu ajutorul imaginilor SEM prezentate anterior am pus în evidență arhitectura internă a particulelor micrometrice de hematită. S-a observat existența unei suprastructuri ierarhice 3D, construită prin autoasamblarea mai multor elemente (vezi 1.4 *descrierea mecanismului de formare*), nanocristalite primare (\sim zeci de nm), blocuri dendritice mezocristaline (sute de nm) și plane paralele, cu scopul de a umple (reface) volumul de particule al monocristalului de carbonat de fier.

După cum s-a putut vedea, în interiorul volumului de hematită mezocristalină există pori și goluri. Exprimarea cantitativă a acestora s-a făcut prin adsorbție-desorbție de azot la 77K. Pe baza clasificării IUPAC [277] izotermele de adsorbție-desorbție (figura 4.16) corespund tipului-IV cu curba de histereză H3.

Curbele H3 sunt caracteristice adsorbției pe suprafețe plane, cu porii fantă paraleli [278]. Roqueroll și colaboratorii au recomandat ca, în cazul porilor în formă de fantă, dimensiunea lor să fie caracterizată prin utilizarea termenul "lățime" în loc de diametru sau rază. Ei apreciază că aceste curbe de histereză H3 pot fi considerate ca intermediare între două tipuri extreme de histereză H1 și H4. În H1 cele două ramuri ale izotermei (adsorbție-desorbție) sunt aproape verticale și aproape paralele, iar în H4 ele rămân aproape orizontale și paralele pe un domeniu larg de presiune relativă. Bucla H3 nu prezintă nicio limită a adsorbției la presiuni relativ ridicate, și caracterizează particule agregate plate care dau naștere porilor în formă de fantă [277].

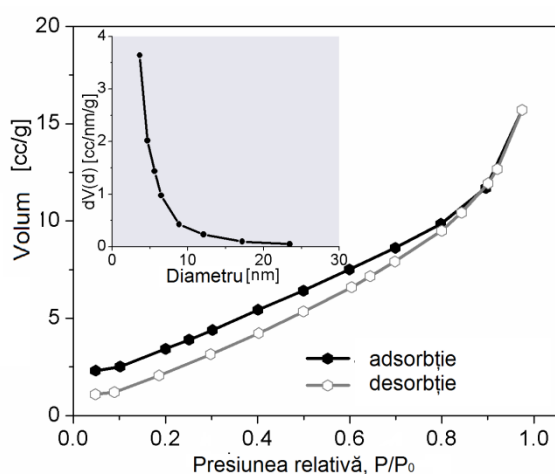


Figura 4.16 Izotermele adsorbție-desorbție a azotului în proba de hematită; Distribuția dimensională a porilor BJH (medalion)

Când Christensen și colaboratorii [279] au studiat morfologia hematitei mezocristaline poroase, au observat un fenomen neobișnuit și anume faptul că la presiune joasă cele două izoterme adsorbție-desorbție N_2 sunt paralele. Fenomenul neobișnuit a fost atribuit faptului că echilibrul nu a fost stabilit în timpul măsurătorilor și rata de desorbție a fost mai mică decât rata de adsorbție în timpul măsurătorilor. Ei au presupus că mecanismele de adsorbție-desorbție pot fi asociate cu efectele generate de porii de tip *fantă* și de condensarea capilară [279].

Panta histerzei H3 este dificil de calculat, în special atunci când aceasta este deschisă, probabil din cauza ireversibilității adsorbției a gazelor, la presiune scăzută p/p_0 . Arnell și McDermont a propus ca histereza la presiuni mici ar trebui să fie atribuită formării de capcane în absorbant, la adsorbție [280]. Este dificil sau imposibil să fie desorbit gazul adsorbit din capcane. Capcanele pot fi clasificate în două grupe, capcane chimice și capcane de difuzie (fizice).

Proba de hematită mezoporoasă are o distribuție dimensională a porilor largă între ~ 2 și ~ 50 nm, centrată pe o dimensiune medie de 3,16 nm (figura 4.17). Izotermele cu histerezis de tip H3 nu prezintă nici o limită de adsorbție la presiune $P/P_0=1$. Acest comportament poate fi cauzat de existența unor agregate de particule asamblate nerigid sau ansambluri de pori prevăzuți cu creștături în formă de fantă și în principiu, nu ar trebui să furnizeze o evaluare fiabilă între distribuția dimensională a porilor sau volumul total al porilor [281] rezultate din cele două ramuri ale izotermei adsorbție și desorbție. Prin utilizarea metodei DFT (teoria densității funcționale), am pus în evidență intervalul mezoporos al porilor de ~ 2 -20 nm, unde au fost observate 4 maxime, corespunzătoare porilor cu lățimea de ~ 3.2 nm, 5.4nm \sim , și ~ 7.1 nm, și ~ 10.7 nm.

Suprafață specifică a hematitei mezoporoase este de 14,5 m² / g, e aproximativ de 2 ori mai mare decât suprafața specifică a hematitei comerciale și anume 6 m² / g [282]. Volumul porilor din hematita mezocristalină s-a dovedit a fi 0,033 cm³ / g.

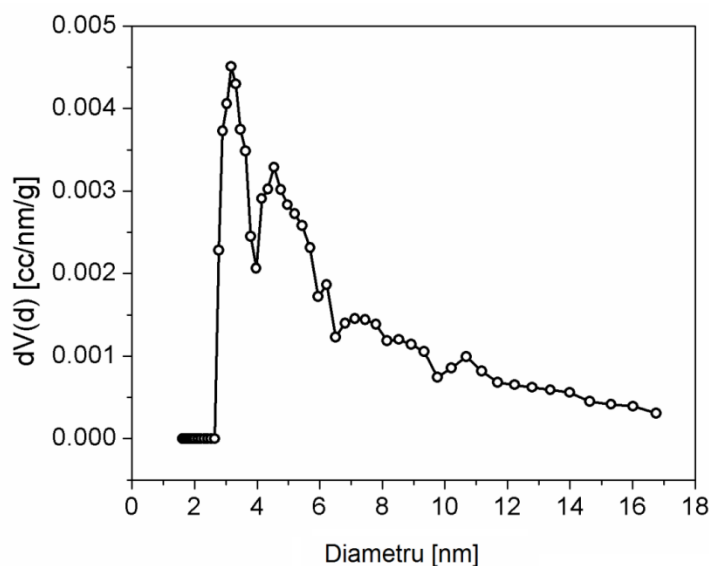


Figura 4.17 Distribuția porilor (DFT) în proba de hematită mezocristalină

Datele morfologice obținute din izotermele de adsorbție-desorbție cu azot sunt în concordanță cu datele raportate (în literatura de specialitate) referitoare la hematita sintetică, mezocristalină și mezoporoasă [283], [282], [284], [285], [286], [287]. Datele morfologice obținute de curba N₂ de adsorbție-desorbție au fost în concordanță cu rezultatele investigațiilor făcute cu ajutorul analizei SEM.

4.4 O ipoteză privind mecanismul de formare a fazei α -Fe₂O₃ mezocristalină

Menționăm că în literatura de specialitate nu există o descriere unitară a mecanismului de trecere de la starea monocristalină la starea mezocristalină. De aceea în ceea ce privește mecanismul de formare al oxidului de fier mezocristalin, propun existența a două etape distincte după cum urmează:

Etapa 1. Aceasta constă în procesul de descompunere termică a monocristalelor micrometrice de carbonat de fier cu formare de nanocristalite de hematită nonsferice orientate 3D, cu diametre situate în jurul valorii de 60 nm, 80 nm. Mezocristalele sunt definite ca fiind cristale constituite din nanocristale aliniate individual. Structurile mezocristaline pot fi dezvoltate sau generate în timpul transformării topotactice atunci când densitatea produsului final este mai mare decât cea a produsului inițial [86]. În conformitate cu Cölfen și Antonietti [86] termenul "topotactic" descrie toate reacțiile din corpul solid, care în urma tratamentului termic conduc la formarea unui material nou care păstrează o orientarea cristalină (3D, 2D sau 1D) a materialului inițial [86], [288]. Ei apreciază că reacțiile topotactice în solid sunt avantajoase în formarea mezocristalului, pentru că orientarea rețelei cristalului inițial se conservă. În cazul topotaxiei în solid, faza inițială dispăre complet, iar faza finală este pură [117]. În plus, în urma transformării topotactice dimensiunile și forma materialului de pornire se păstrează în timpul conversiei. După Cölfen, cristalul inițial servește ca suprafață de nucleație eterogenă pentru a induce nucleația unui număr mare de particule care sunt cristalografic orientate în matricea tridimensională a cristalului inițial. În cazul nostru, în timpul tratamentului termic, odata cu eliberarea CO se instalează un proces de difuzie care generează creșterea nucleelor de hematită. În timpul procesului de creștere apar cristalitele care păstrează orientarea și astfel se formează mezocristalul.

Demonstrarea faptului că transformarea FeCO₃ în α -Fe₂O₃ poate fi calificată ca fiind topotactică, a fost făcută de către Wang [246]. Altfel spus acesta a demonstrat că rearanjamentul intern al atomilor ce aparțin monocristalului inițial (FeCO₃) se face astfel încât acesta să fie corelat cu cel al cristalului inițial. După Wang, din punct de vedere structural [246], celula elementară romboedrică monocristalină a hematitei păstrează orientarea celei elementare a carbonatului feros romboedric, adică, $[001]_{\text{hematită}} // [001]_{\text{siderită}}$, $[100]_{\text{hematită}} // [100]_{\text{siderită}}$. Astfel, relația dintre orientarea cristalografică a carbonatului de fier și hematita poate fi înțeleasă prin suprapunerea structurilor de-a lungul $[001]$. Trăsătura comună a carbonatului de fier și a hematitei este structura compact împachetată a atomilor de oxigen care rămâne aceeași, în timp ce atomii de carbon din carbonatul de fier sunt înlocuiți cu atomii fierului în hematită [246]. În [86], se arată că reacțiile topotactice dintr-un material solid tratat termic, atunci când sunt însoțite de creșterea densității, conduc la obținerea unui material mezocristalin care conține pori; nanocristalitele formate și orientate din mezocristal generează o lărgire a maximelor de difracție în analiza XRD [86], [2]. În cazul nostru, creșterea densității de la 3,9 g/cm³ (FeCO₃) la 5.3 g/cm³ (α -Fe₂O₃) sugerează apariția porozității, fapt demonstrat de către noi în paragraful anterior. De asemenea am demonstrat (figura 4.18) că maximele de difracție ale α -Fe₂O₃ sunt mai lărgite decât ale FeCO₃.

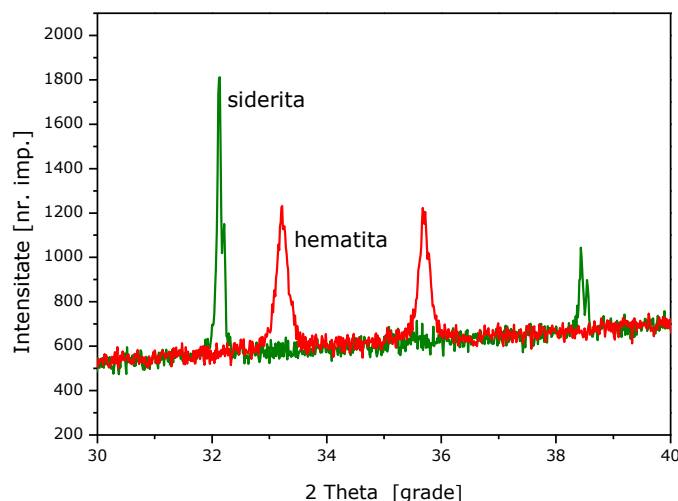


Figura 4.18 Comparația spectrelor de siderită și hematită

Am folosit această observație pentru a calcula dimensiunea medie a cristalitelor, prin compararea spectrelor XRD al celor două materiale (figura 4.18) utilizând analiza Line-profil realizată cu programul XFit [289] folosind parametrii fundamentali și un standard de siliciu. Parametrii instrumentali au fost rafinați, ținând cont de faptul că standardul (siliciu) nu introduce efecte de microstructura. În urma deconvoluției, analiza profilului Lorentzian [290], [291] atată că lățirea se datorează existenței unor cristalite de α -FeCO₃ cu dimensiunea medie de 66 ± 5 nm. Aceasta valoarea calculată teoretic este în acord cu dimensiunile cristalitelor vizibile în figurile 4.11 și 4.14. Dimensiunea medie a cristalitelor a fost calculată folosind același cod pentru toate maximele de difracție. Analiza profilului gaussian ce a rezultat în urma deconvoluției spectrului a fost folosită pentru calculul stresului. Nu au fost observate tensiuni în structura hematitei.

Etapa 2. Această etapă este reprezentată de un proces fizic de modificare (evoluție) a hematitei mezostructurale cristaline, care constă în dezvoltarea formațiunilor dendritice prin autoasamblare a nanocristalitelor și a blocurilor de nanocristalite. Așa cum se deduce din investigațiile MS-TGA și XRD prezentate anterior, se poate spune că descompunerea sideritei timp de 2 h, la temperatura de sinteză de 600° C a fost finalizată, cationii de fier (II) oxidând la fier (III). Investigațiile TEM ale hematitei obținute ne dezvăluie existența unor blocuri formate din nanocristalite de hematită care par a fi autoasamblate ierarhic și care se pot identifica pe baza imaginilor SEM la diferite magnificații. Acest proces este numit cristalizare nonclasică și descrie faptul că nanocristalitele sau grupările din cristal se autoasamblează prin mecanismul de fixare orientată: se apropie unele de altele și se aliniază după fețele lor formând cristale mari [86], [292], [293], [294].

În cazul nostru, în timpul descompunerii carbonatului de fier cu eliminare de CO_x, învelișului monocristalului rămâne aproape intact. În cristal și pe suprafața lui apar fisuri datorită eliminării violente de gaz și a diminuării volumului celulelor elementare. Cu toate acestea, particulele la scară nano grupate în insule, au rămas

aproape compacte, aliniate dar nu lipite, pentru a forma următorul pas ierarhic-structura de blocuri. La primul nivel ierarhic cristalitele de dimensiuni nanometrice au forme și dimensiuni potrivite pentru a se autoasambla prin OA (asamblare orientată) în următorul nivel ierarhic de unități dendritice periodic structurate. Se constată că magnitudinea interacțiunii depinde de poziția relativă/orientarea componentelor de asamblare și este maximă atunci când "se potrivesc", împreună cu forma complementară [295]. La următorul nivel ierarhic cel al asamblării dendritelor, există, de asemenea, dovezi clare că formele lor "se potrivesc". În imaginile SEM (figura 4.19 a), b), c)) se pot observa particule cristaline romboedrice, nonsferice de hematită, de dimensiuni variabile aflate în intervalul 80-120 nm. Datele XRD au arătat o mărime medie a cristalitelor de aproximativ 66 nm. Nanoparticulele monocristaline se apropie una de alta, fiind capabile să formeze grupuri (figura 4.19 c)).

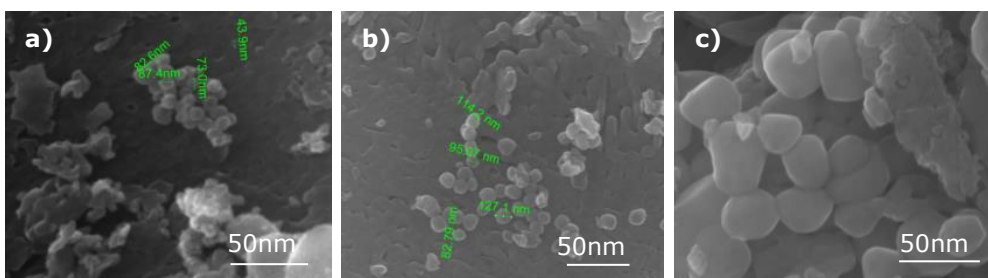


Figura 4.19 Imagini SEM a cristalitelor romboedrale de hematită

Imaginile SEM (figurile 4.13 c) și 4.14 b), c), d)) prezintă modul specific în care particulele monocristaline primare se auto-asamblează în forme dendritice de clustere mezoscopice de blocuri de hematită. Clusterelor obținute prin îmbinare suprafețelor de contact, mai departe la următoarea structură ierarhică observabilă (scala lungime) se autoasamblează orientat pe substraturi cvasi-plane 2D. Structurile arborescente sau mezocristalele dendritice prezintă ramuri prin care componentele cristaline principale pot fi identificate în mod clar, prin dimensiunile și forma lor, (figura 4.13 c), 4.14 b), c), d)). Aceste elemente mezoscale apar prin legarea blocurilor bine definite prin auto-asamblare. În imaginea SEM din figura 4.10 c), 4.11 a), b) se poate observa cvasi-aranjamentul aparent 2D, construit prin stivuirea mai mult sau mai puțin a straturilor plane construite la rândul lor prin stivuirea ramurilor divergente și laterale arborescente de mezoclustere. Imaginea de sus a unui strat 2D este cel mai bine vizibilă în figura 4.11 a) și b). Straturile fine și de asemenea straturile groase sunt legate între ele prin bride cum se poate observa în figura 4.9 c) și figura 4.14 b) la diferite scale de magnificație. Sudarea parțială a blocurilor dendritice ramificate poate fi considerată ca fiind una din cauzele care generează dezvoltarea porozității/golurilor. Privind la suprafață un strat (figura 4.12 a), b)) se poate observa în mod clar porozitatea și aspectul deosebit al suprafeței plane similare cu al unui burete. Ca observație, putem spune că investigația SEM, relevă faptul că autoasamblarea particulelor se face de la suprafață spre centru. Aspectul 3D al structurii mezocristaline este cel mai bine reprezentat în figura 4.14 d).

În figura 4.20 a), b), putem vedea că în particula fragmentată prin acțiune mecanică au apărut fisuri într-o linie dreaptă paralelă cu marginile cristalului; aceasta este o dovada suplimentară a existenței unei structuri interne orientate

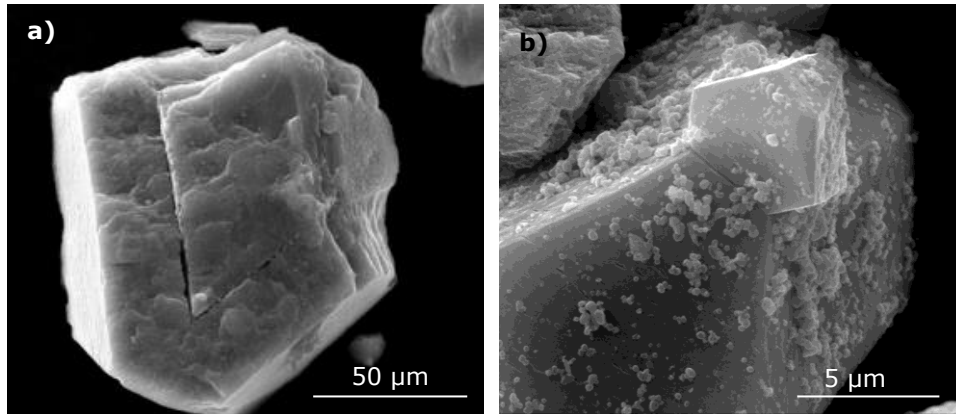


Figura 4.20 Imaginile SEM pun în evidență crăpăturile paralele cu marginile cristalului

Aceasta este o dovadă suplimentară a existenței unei structuri interne orientate.

4.5 Concluzii la capitolul 4

În acest capitol am prezentat o metodă de obținere a mezocristalelor de hematită de dimensiuni submilimetrice, prin tratamentul termic la 600° C al monocristalelor de carbonat de fier. De asemenea, aici am prezentat metoda de obținere și caracterizarea precursorului de carbonat de fier. Am prezentat un studiu al transformării de fază de la carbonat de fier la hematită și am stabilit pentru prima oară că produsul final este hematita mezocristalină. Cristalinitatea înaltă și puritatea produsului final se confirmă prin XRD, Mössbauer, FT-IR și EDX. Din punctul de vedere al aspectului exterior al mezocristalelor obținute se poate spune cu certitudine că transformarea topotactică conservă aspectul romboedric (formă și dimensiune $\sim 150/50\mu\text{m}$) al monocristalului inițial de carbonat de fier. Creșterea dramatică a densității în condiții topotactice, a condus la apariția porozității interne; suprafața specifică fiind calculată prin BET la 14,15 mp / g. Cu ajutorul cuplajului MS /TG, TGA am identificat cu exactitate reacțiile chimice care se produc în timpul tratamentului termic al carbonatului de fier. Transformarea topotactică, creșterea densității, straturile orientate formate din blocuri individuale aliniate, apariția porozității interne, și, de asemenea, lărgirea maximelor de difracție ale produsului confirmă că acesta este un material poros construit din nanocristalite orientate. Programul XFIT indică faptul că nanocristalitele de hematită au o dimensiune medie de cca. 66 nm, apropiate ca dimensiune de cele observate în imaginile SEM. Imaginile TEM în care pot fi văzute cristalite individuale cu morfologie certă poliedrală (muchii și colțuri) ne indică de asemenea că unitățile elementare ce constituie mezocristalul au structură monocristalină. Valoarea mică a lărgimii benzii interzise de 2.06 eV (determinate în paragraful 4.3), este un indicator care sugerează că hematita obținută de către noi, ar putea fi folosită în aplicații fotocatalitice. De asemenea, particulele sunt suficient de mari, pentru a putea permite atașarea de micro contacte electrice ceea ce ar fi util în senzorică.

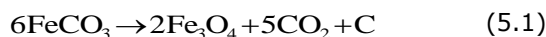
Cristalinitatea înaltă asociată cu porozitatea sunt argumente pentru utilizarea materialului obținut la fabricarea electrozilor pentru baterii. În ceea ce privește mecanismul de formare a structurii mezocristaline din timpul procesului de sinteză, am propus existența a două etape distincte. O primă etapă fizico-chimică constă în descompunerea termică a monocristalelor de carbonat de fier submilimetrice în hematită formată din nanocristalite orientate, non-sferice cu diametre situate în intervalul de 60 nm, 80 nm. Etapa a doua, constă într-un proces fizic de dezvoltare pe trei niveluri prin auto-asamblarea nanocristalitelor în blocuri mezostructurate de hematită. Pe nivelul 1, particulele dendritice monocristaline conduc prin auto-asamblare la formarea unui strat superior ierarhic cu aspect ramificat. Nivelul 2 corespunde organizării acestor structuri în formațiuni 2D (foi, straturi) prin propagarea atașării orientate (OA) la scală mai mare (micrometrică) iar ultimul nivel tridimensional, 3D, este corespunzător pentru organizarea prin autoasamblarea straturilor 2D.

Un aspect specific care trebuie menționat este acela că nu se poate exclude posibilitatea ca o parte din hematita produsă pe cale naturală geologică (prin procesul de termoliză a sideritei), în condiții asemănătoare cu procesul hidrotermal (presiune, temperatură, etc) ar putea avea proprietăți similare (porozitate și mezocristalinitate), descrise de către noi în această teză. Asocierea dintre arhitectura internă a cristalitelor orientate, a porozității mari (14,15 mp / g), și anizotropia proprietăților fizice (cele mecanice, termice, optice, magnetice și electrice) constituie subiecte de studiu pentru investigațiile viitoare.

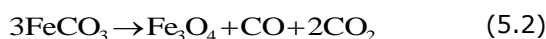
5. OBȚINEREA MEZOCRISTALELOR DE Fe₃O₄ PRIN TRATAMENTUL TERMIC ÎN Ar AL FeCO₃ MONOCRISTALIN

Magnetita și maghemita fac parte din gama materialelor de mare interes, cu utilizare în aplicații biomedicale, electronice și fotoelectrocatalitice [288], [296], [297], [173], [298]. Comparativ cu numărul mare de raportări privind obținerea cristaliților de dimensiuni nanometrice, în literatura de specialitate există puține raportări legate de obținerea de cristalite cu dimensiuni micrometrice și cu morfologie poliedrală. Utilizându-se ca precursori săruri de Fe, în literatură s-au găsit câteva raportări cu privire la obținerea prin metoda hidrotermală, a cristalelor de magnetită cubică de 1 μm [299], tetradecahedronală de 2 μm [300], octaedrică de 2 μm-10 μm [301], [302], [303], octaedrică și cubică 8 μm-10 μm [304] sau octaedrică de 335 μm [305]. Utilizând metoda descompunerii hidrotermale a complexului Fe-EDTA, noi am sintetizat magnetită octaedrică de dimensiuni cuprinse între 35 μm - 45 μm cu comportament superparamagnetic la temperatura camerei [306], [307], [308].

Cu toate că, așa cum am prezentat mai sus, în mod uzual, oxizii de fier se pot obține prin procesul de sinteză hidrotermală, în literatură există raportări care menționează că aceștia pot fi obținuți și prin tratamentul termic al sideritei (FeCO₃). Astfel, o parte din ionii Fe²⁺ ai FeCO₃ oxidează la Fe³⁺ și astfel magnetita se formează prin intermediul uneia dintre cele două reacții:



sau,



în funcție de temperatură (până la 450° C [309], sau la mai puțin de 250° C în [310]). Apariția CO₂ modifică echilibrul reacției și de aceea CO₂ trebuie să fie rapid îndepărtat sau neutralizat. Lauer și colaboratorii [310] au obținut magnetită (slab cristalizată) prin încălzirea în vid a sideritei la temperaturi cuprinse între 275° C și 700° C, în prezența oxidului de calciu (CaO); CO₂ a fost astfel neutralizat prin formarea carbonatului de calciu (CaCO₃), stabil la temperaturi ridicate. Alternativ, Xuan și colaboratorii [244] transformă particule elipsoidale de siderită cu dimensiunile de 5 μm - 6.5 μm x 2,5 μm-3,5 μm în magnetită, prin tratament termic la o temperatură de 500° C și timp de autoclavare de 2 ore.

Pe de alta parte, este cunoscut faptul că magnetita tratată termic în atmosferă de oxigen conduce la obținerea de maghemită conform reacției [288]:



Maghemita este o fază metastabilă a oxidului de fier. Maghemita obținută la o temperatură relativ scăzută, prezintă de obicei cristalinitate slabă și distribuție dezordonată a cationilor de Fe³⁺ și a vacanțelor. De aceea tratamentul termic este oprit la 450° C pentru a preveni formarea fazei stabile α-Fe₂O₃ care succede maghemitei [311].

Există raportări privind obținerea de magnetită și maghemită prin tratamentul termic al sideritei, dar nici una dintre ele nu face referire la apariția porozității în aceste două produse.

Nu există raportări cu privire la obținerea de particule de magnetită și maghemită cu morfologie poliedrală, care să aibă în același timp cristalinitate înaltă dar și porozitate mare. Cu toate că Wang [246] a demonstrat că transformarea sideritei în hematită (via magnetită) este topotactică, el nu a menționat nimic cu privire la porozitatea dezvoltată în oxizii de fier obținuți pe această rută. Cu toate că spoturile de difracție ale produșilor obținuți de Wang au diametre mai mari comparativ cu spoturile de difracție ale precursorului de FeCO₃, în articolul publicat nu există explicație asupra acestui lucru.

În literatura de specialitate sunt absente informațiile care fac referire la obținerea (pe calea transformării topotactice a monocristalelor de siderită), particulelor de magnetită cu morfologie poliedrală, care să aibă în același timp cristalinitate înaltă și porozitate mare în intervalul dimensional micrometric/submilimetric.

În continuare prezentăm transformarea succesivă prin încălzirea în condiții specifice a carbonatului de fier monocristalin obținut de către noi, în magnetită pură. Particulele cu dimensiuni submilimetrice de carbonat de fier monocristaline cu morfologie romboedrală au fost sintetizate de către noi prin descompunerea hidrotermală a complexului Fe (III)-EDTA după o procedură prezentată în [248], [312].

Precursori și echipamente

Precursorii (Sigma-Aldrich) utilizați sunt: sulfatul dublu de fier și amoniu FeNH₄ (SO₄)₂ • 12H₂O (FAS), acidul etileno-diamino-tetraacetic (Na₄EDTA) și ureea (NH₂)₂CO.

Examinarea morfologică a cristalelor de FeCO₃ și Fe₃O₄ a fost realizată prin microscopie electronică de baleiaj (SEM) folosind dispozitivul Inspect S (FEI Co). Analiza elementală s-a efectuat prin spectroscopie de raze X (EDX). BET-Quantachrome, Nova 1200E a fost utilizat pentru calculul suprafeței și pentru stabilirea porozității. Izoterma adsorbție-desorbție a azotului a fost obținută prin măsurători asupra unei probe de magnetită degazată la 250° C timp de 3,5 ore urmată de degazarea la temperatura camerei timp de 24 ore. Analiza structurii a fost realizată la temperatura camerei, cu ajutorul difractometrului cu radiație Cu-Kα X'Pert MPD PRO (PANalytical) utilizând configurația (0.15418 nm, filtru Ni) în θ. Procesul de transformare al carbonatului de fier în magnetită (până la 600° C) a fost monitorizat în vid înaintat (10⁻⁴ mbarr) în camera de înaltă temperatură (HTK 2000 DSM Anton Paar GmbH) atașată la difractometrul. Programul XFit pentru analiza Line-Profil a fost utilizat pentru determinarea mărimii cristalitelor (deconvoluție gaussiană) și a tensiunilor interne (deconvoluție lorentziană). Spectrele FT-IR au fost măsurate în modul „transmisie” utilizând un spectrometru FT-IR VERTEX 70 (Bruker, Germania). Proprietățile magnetice (bucla histeresis, curba normală de magnetizare

și dependența de câmp a susceptibilității magnetice) a celor doi oxizi au fost examinate în câmp magnetic alternativ de frecvență joasă (50Hz), prin intermediul unui histerezisgraf convențional cu inducție [313], calibrat la o referință Ni cu puritate mare (99,98%); semnalele de ieșire (corespunzătoare câmpului dependent de timp și magnetizare) ale dispozitivului au fost înregistrate în format numeric (fișiere ASCII) la un calculator, prin intermediul DT-9816A (Data Translation Inc.) cu placă de achiziție de date (conversie de 16 bit analog-la-digital, intrări paralele).

5.1 Procedeeul de sinteză

Procedeeul de sinteză cuprinde 2 pași:

Pasul 1: sinteza FeCO_3 . Cristalitele de carbonat de fier transparent cu morfologie romboedrală și dimensiuni variind până la 150 μm , s-au obținut din descompunerea hidrotermală a $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ (uree) la o temperatură de 250° C în prezența complexului Fe(III)-EDTA după metoda prezentată în capitolul 4. De asemenea caracterizarea monocristalelor de carbonat de fier a fost prezentată în capitolul 4.

Pasul 2: transformarea FeCO_3 în Fe_3O_4 . O probă de carbonat de fier a fost plasată în interiorul unui tub de cuarț și încălzită la o temperatură de 450° C cu o viteză de încălzire de 5° C / min, în atmosferă de Ar (1 ml / s). După menținerea probei timp de 1 h la această temperatură, aceasta s-a răcit lent (cu 2° C / min) până s-a atins temperatura camerei. Cristalele și-au schimbat culoarea de la transparent la negru, sugerând astfel formarea cristalelor de magnetită, care a fost confirmată prin analiză elementală, identificarea fazei și măsurători magnetice.

Studiul transformării de fază $\text{FeCO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ cu ajutorul camerei de înaltă temperatură cuplată la difractometru

Cu scopul de a surprinde intervalul de temperatura în care are loc tranziția de fază cristalină, s-a încălzit o probă de FeCO_3 în camera de înaltă temperatură HTK 2000 DSM atașată la difractometru. Pe tot parcursul tratamentului termic proba a fost menținută în vid înaintat, iar domeniul de temperatura ales a fost de la 100° C la 800° C; viteza de încălzire a fost de 2° C / min. Spectrele XRD au fost colectate la 350° C, 400° C și 500° C. Spectrele XRD sunt prezentate în figura 5.1.

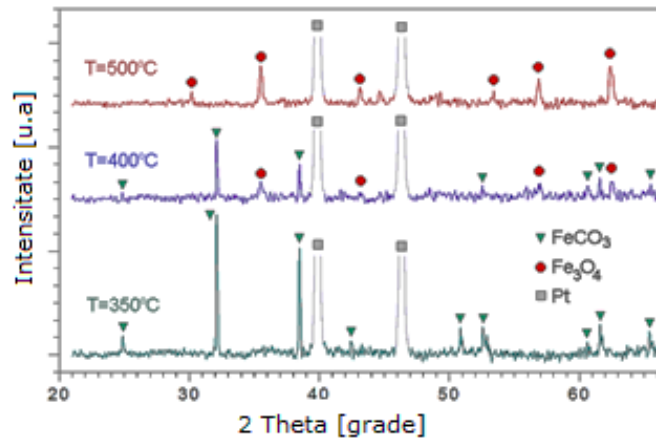


Figura 5.1 Tranziția de fază FeCO₃ → Fe₃O₄

Din analiza XRD a carbonatului de fier se poate observa că spectrul de difracție rămâne neschimbat până la 350° C; între 350° C și 400° C cele două faze FeCO₃ și Fe₃O₄ coexistă. Maximul de difracție (104) al FeCO₃ este încă prezent la 400° C. La 500° C spectrul XRD al fazei FeCO₃ a dispărut complet indicând că tranziția de fază a FeCO₃ la Fe₃O₄ este încheiată. În acest interval se pierde transparența cristalelor de FeCO₃, culoarea cristalitelor transformate devenind neagră, fără ca forma lor inițială și dimensiunea acestora să sufere modificări. Astfel se poate afirma că tranziția de fază a fost finalizată la o temperatură cuprinsă între 400° C și 500° C.

5.2 Caracterizarea fazei Fe₃O₄ obținută prin tratamentul termic al FeCO₃

Analiza XRD și EDAX

În figura 5.2 este prezentat spectrul XRD al cristalitelor obținute în urma tratamentului termic în atmosferă de argon al cristalitelor micrometrice de FeCO₃. Maximele de difracție înregistrate, atestă neechivoc prezența magnetitei cu simetrie cubică care aparține grupului spațial $Fd\bar{3}m$ (227), model (ICSD 01-088-0315, $a = b = c = 8.3750 \text{ \AA}$ - JCPDS Database. Ascuțimea maximelor de difracție indică o cristalinitate înaltă [302]. Spectrul EDAX confirmă puritatea materialului și prezența exclusivă a Fe, O și C.

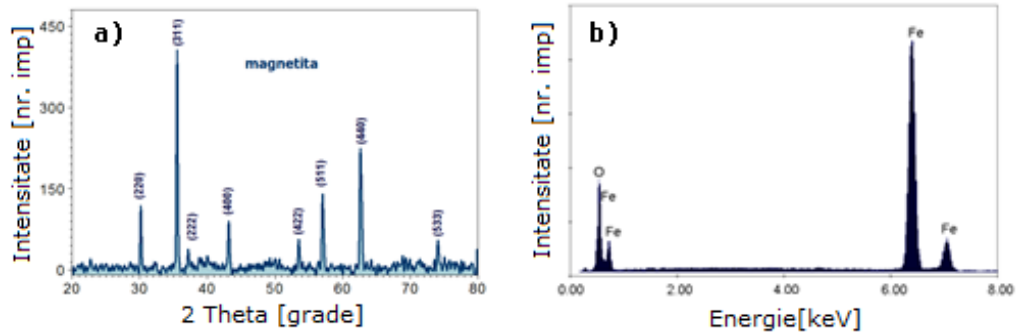


Figura 5.2 a) Spectrul XRD al Fe₃O₄; b) spectrul EDAX al Fe₃O₄

Analiza FT-IR

Faza unică a magnetitei obținute este confirmată de analiză FT-IR; în figura 5.3 este prezentat spectrul de absorbție înregistrat, iar în Tabelul 5.1 este indicată atribuirea benzilor. Regiunea de frecvență joasă (sub 700 cm⁻¹) a spectrului conține benzile de absorbție caracteristice vibrațiilor rețelei de oxid de fier; claritatea acestor benzi indică lipsa defectelor și puritatea cristalului [272].

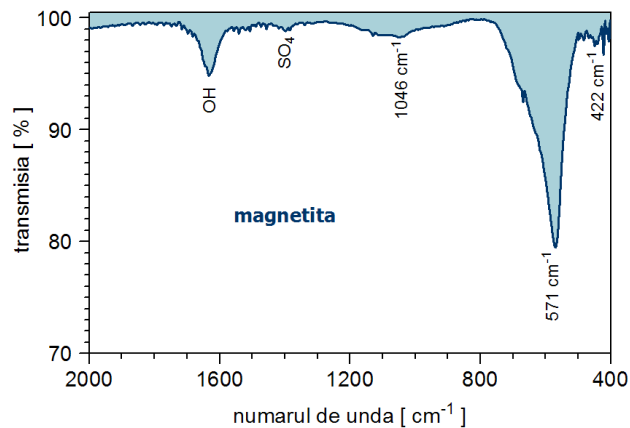


Figura 5.3 Spectrul de absorbție IR al Fe₃O₄ (KBr-incorporat)

Maximul benzii de la 1634 cm⁻¹ este atribuit grupării OH (din apa adsorbită) și / sau Fe-O.

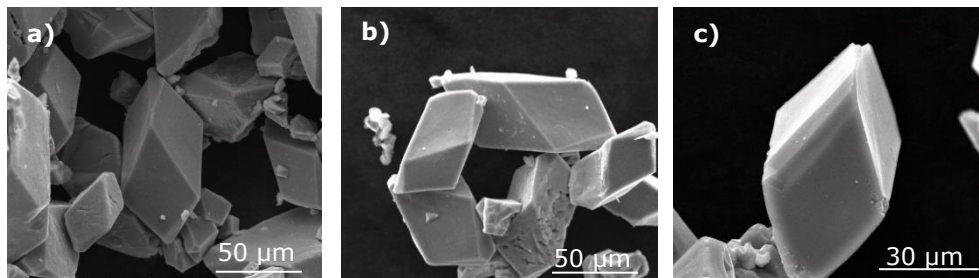
Tabel 5.1 Identificarea benzilor de absorbție

Proba	Maximele benzii [cm ⁻¹]	Atribuirea benzii	Referințe
Fe ₃ O ₄	404,98; 421,37; 440,73; 451,26; 483,08	Fe-O (octaedric)	[272], [314], [315], [316]
	569,86	Fe-O (octaedric și tetraedric)	[267], [317]
	1050,05	Grupul sulfaților	[266]
	1397,17	Adsorbția Fe(III) EDTA (COO ⁻)	[268]
	1634,38	H-O-H și/sau Fe-O	[318], [268]

Au fost detectate urme de Fe rezidual (III) EDTA la 1050 cm⁻¹ în conformitate cu Gotic și Svetozar [266]

Analiza SEM

Așa cum se vede în figura 5.4 a), b) și c) imaginile SEM confirmă faptul că cristalele de Fe₃O₄ prezintă aceeași morfologie romboedrală și aceleași dimensiuni de până la 150 μm ca și ale carbonatului monocristalin precursor.

**Figura 5.4** Imagini SEM ale cristalelor de Fe₃O₄

În condițiile transformării topotactice, creșterea densității de la 3,9 g/cm³ pentru carbonat de fier la 5,24 g/cm³ pentru magnetită, a condus la formarea unei structuri mezocristaline, poroase. În figura 5.5 a), b) în colțul mezocristalului de magnetită se poate observa aranjamentul stratificat de-a lungul axei c. Imaginea suprafeței mezocristalului de magnetită (figura 5.5 c) nu prezintă crăpături ca în cazul hematitei mezocristaline prezentată în capitolul anterior. Totuși prin examinarea atentă a acestei suprafețe poate fi observată prezența porilor. Pentru a pune în evidență structura internă, câteva mezocristale de magnetită au fost sparte prin mojarare.

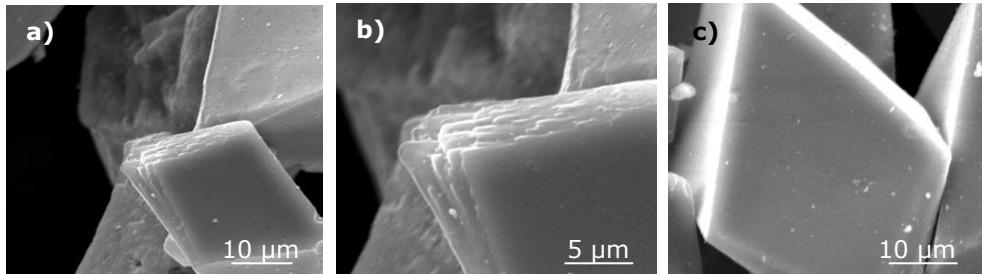


Figura 5.5 Imaginile SEM ale cristalelor de Fe_3O_4

Imaginea SEM a cristalului spart (figura 5.6 a) dezvăluie faptul că în interiorul anvelopei aparent intacte există o structură formată din nanocristalite cu dimensiuni cuprinse între 70 nm - 80 nm dispuse ordonat pe straturi. Două detalii ale aceluiași cristal (figura 5.6 b, c) surprind așezarea ordonată a cristalitelor interioare în planuri. Detalii ale unui astfel de plan la magnificații din ce în ce mai mari pot fi văzute în figura 5.6 d) e) și f).

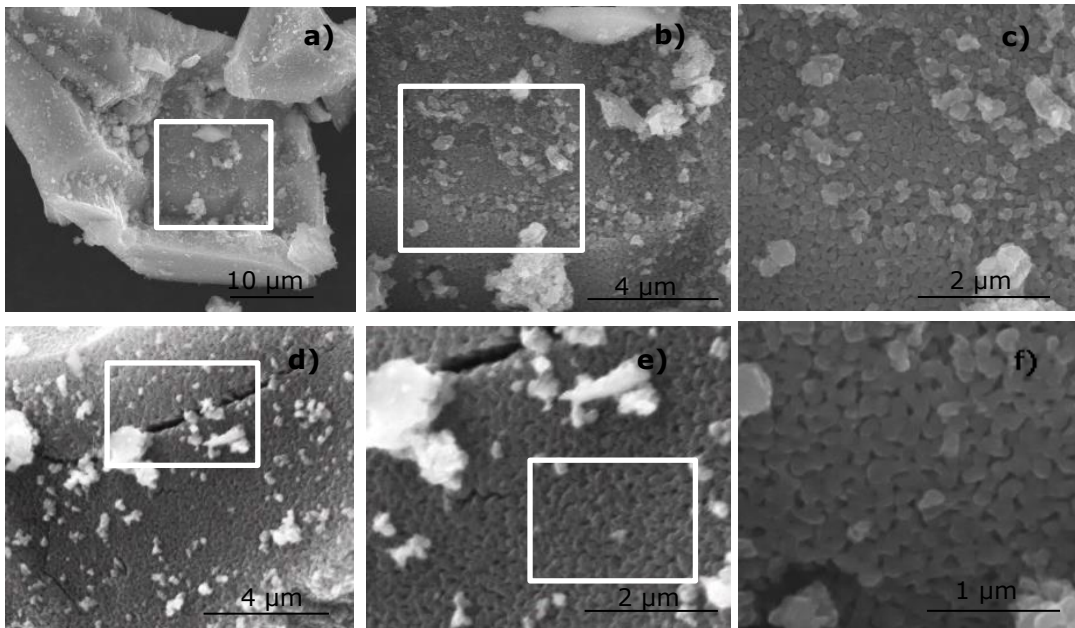


Figura 5.6 Imaginile SEM ale unor fragmente de cristale de Fe_3O_4 ; detalii din interiorul cristalului spart de Fe_3O_4

Proprietăți magnetice

Pentru pulberea de magnetită cristalină s-a investigat comportamentul magnetic la temperatura camerei (figura 5.7). Magnetizarea de saturație este 95,5 emu/g, magnetizarea remanentă este 29,7 emu/g iar câmpul coerciv este 167 Oe.

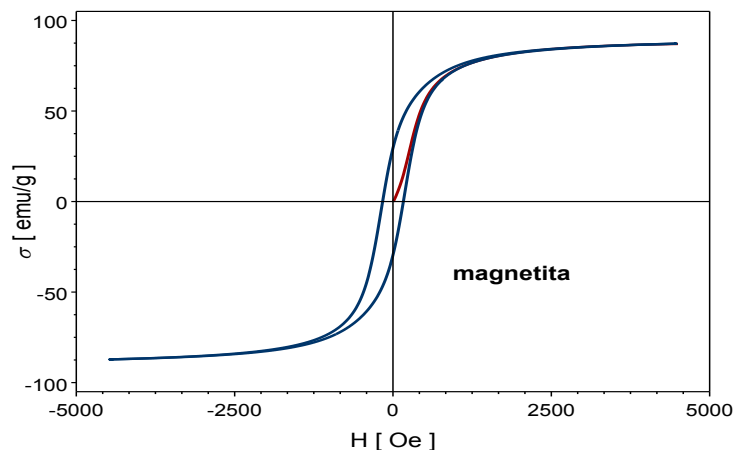


Figura 5.7 Curba normală de magnetizare și ciclul de histereză a cristalelor de Fe_3O_4

Produsul prezintă un comportament ferimagnetic. Magnetizarea de saturație, la valoarea de 95,5 emu / g este un indicativ de înaltă puritate [311].

Analiza BET

Cu ajutorul imaginilor SEM prezentate anterior am pus în evidență arhitectura internă a particulelor micrometrice de magnetită. S-a observat existența unei suprastructuri 3D, formate din nanocristalite primare (\sim zeci de nm) dispuse în plane paralele.

După cum s-a putut vedea, în interiorul volumului de magnetită mezocristalină există pori și goluri. Exprimarea cantitativă a acestora s-a făcut prin adsorbție-desorbție de azot la 77K. Pe baza clasificării IUPAC [277] izotermele de adsorbție-desorbție (figura 2.7) corespund tipului-IV cu curba de histereză H3.

Curbele H3 sunt caracteristice adsorbției pe suprafețe plane, cu porii fantă paraleli [278]. Bucla H3 nu prezintă nicio limită a adsorbției la presiuni relativ ridicate, și caracterizează particule agregate plate care dau naștere porilor în formă de fantă [277]. Când au studiat morfologia hematitei mezocristaline poroase, au observat un fenomen neobișnuit și anume faptul că la presiune joasă ca și în cazul hematitei (capitolul 4), cele două izoterme adsorbție-desorbție N_2 sunt paralele. Christensen și colaboratorii [279] au atribuit acest fenomen neobișnuit faptului că echilibrul nu a fost stabilit în timpul măsurătorilor și rata de desorbție a fost mai mică decât rata de adsorbție în timpul măsurătorilor. Ei au presupus că mecanismele de adsorbție-desorbție pot fi asociate cu efectele generate de porii de tip *fantă* și de condensarea capilară [279].

Panta histerezei H3 este dificil de calculat, în special atunci când aceasta este deschisă, probabil din cauza ireversibilității adsorbției a gazelor, la presiune scăzută p/p_0 . Arnell și McDermond a propus ca histereza la presiuni mici ar trebui să fie

atribuită formării de capcane în adsorbant, la adsorbție [280]. Este dificil sau imposibil să fie desorbit gazul adsorbant din capcane. Capcanele pot fi clasificate în două grupe, capcane chimice și capcane de difuzie (fizice).

Izotermele de tip histerezis H3 nu prezintă nici o limita de adsorbție la presiune mare P/P₀. Acest comportament poate fi cauzat de existența unor agregate de particule nerigide sau ansambluri de pori prevăzuți cu creștături în formă de placă și în principiu, nu ar trebui să furnizeze o evaluare fiabilă între distribuția dimensională a porilor sau volumul total al porilor [281]. Suprafața specifică a magnetitei mezoporoasă este de 88,55 m² / g, neobișnuit de mare pentru particule cu dimensiuni micrometrice. Volumul porilor din magnetita mezocristalină s-a dovedit a fi 0,15 cm³ / g. Dimensiunea medie a porilor la adsorbție este de 3,65 nm în timp ce dimensiune medie a porilor la desorbție este de 3,04 nm.

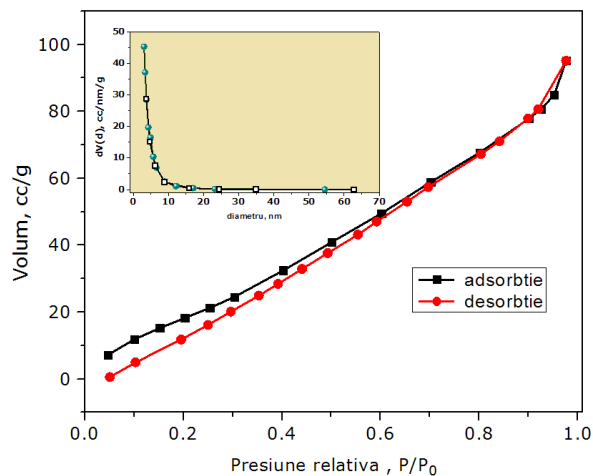
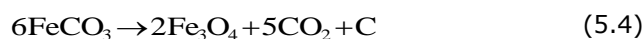


Figura 5.8 Izotermele adsorbție-desorbție a azotului în proba de magnetită; Distribuția dimensională a porilor BJH (medalion)

5.3 Mecanismul de formare a fazei Fe₃O₄ mezocristalină

Menționăm că în literatura de specialitate nu există referințe cu privire la descrierea unui mecanism de trecere de la starea monocristalină la starea mezocristalină. De altfel, în literatură nu există nicio precizare după care carbonatul de fier tratat termic s-ar putea transforma într-o structură poroasă cu cristalinitate înaltă. Prima observație de acest fel a fost făcută de către membrii grupului din care fac parte în lucrarea [49]. În principiu sub acțiunea temperaturii, procesul constă în transformarea monocristalelor micrometrice de carbonat de fier în nanocristalite de magnetită nonsferice orientate 3D, cu diametre situate în jurul valorii de 64 ± 6 nm (calculate cu programul XFit); este de remarcă faptul că acestea din urmă rămân asamblate și "împachetate" într-o "carcasă exterioară" care păstrează morfologia monocristalului de carbonat de fier inițial. Descompunerea termică propriu zisă cu degajarea de CO și de CO₂ are loc după una din reacțiile [83], [84]:



sau



Concomitent cu eliminarea de CO și CO₂ are loc procesul de formare a nanocristalitelor orientate. Cristalul de carbonat de fier servește ca suprafață de nucleație eterogenă pentru inducerea nucleației unui număr mare de particule care sunt cristalografic orientate în matricea tridimensională a cristalului inițial. În cazul nostru, în timpul tratamentului termic, odată cu eliberarea CO₂ se instalează un proces de difuzie care generează creșterea nucleelor de magnetită. În timpul procesului de creștere apar cristalitele care păstrează orientarea și astfel se formează mezocristalul. Demonstrarea faptului că transformarea FeCO₃ în Fe₃O₄ poate fi calificată ca fiind topotactică, a fost făcută de către Wang [246]. Altfel spus acesta a demonstrat că rearanjamentul intern al atomilor ce aparțin monocristalului inițial (FeCO₃) se face astfel încât acesta să fie corelat cu cel al cristalului inițial.

Reluând raționamentul lui Wang, [246], celula elementară cubică a magnetitei păstrează orientarea celulei elementare a carbonatului feros, adică $[111]_{\text{magnetită}} // [001]_{\text{siderită}}$ și $[2-1-1]_{\text{magnetită}} // [120]_{\text{siderită}}$.

În [86], se arată că reacțiile topotactice dintr-un material solid tratat termic, atunci când sunt însoțite de creșterea densității, conduc la obținerea unui material mezocristalin care conține pori; nanocristalitele formate și orientate din mezocristal generează o lărgire a maximelor de difracție în analiza XRD [86], [2]. În cazul nostru, creșterea densității de la 3,9 g/cm³ (FeCO₃) la 5,24 g/cm³ (Fe₃O₄) sugerează apariția porozității, fapt demonstrat de către noi în paragraful anterior. De asemenea am demonstrat (figura 5.9) că maximele de difracție ale Fe₃O₄ sunt mai late decât ale FeCO₃. Am utilizat acest rezultat pentru a calcula dimensiunea medie a cristalitelor, prin compararea spectrelor XRD al celor două materiale (figura 5.9). Analiza Line-profil s-a realizat cu programul XFit [289] iar comparația s-a făcut cu spectrul XRD al unui standard de siliciu monocristalin. Parametrii instrumentali au fost rafinați, ținând cont de faptul că standardul nu introduce efecte de microstructura.

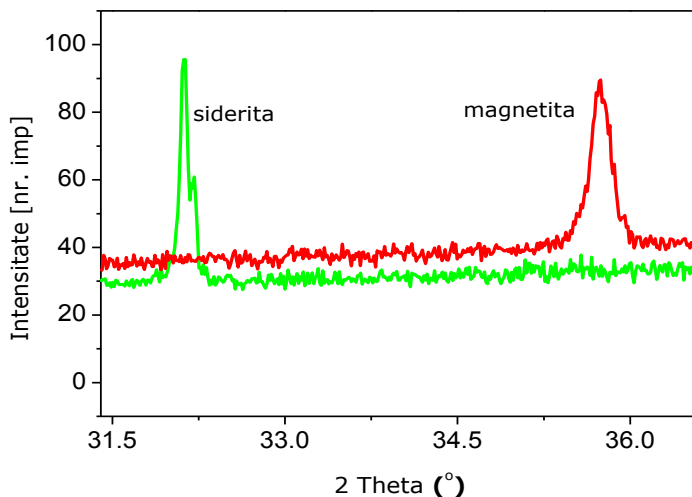


Figura 5.9 Comparația spectrelor de FeCO₃ și Fe₃O₄

În urma deconvoluției, analiza profilului lorenzian [290], [291] arată că lățirea se datorează existenței unor cristalite cu dimensiunea medie de 64 ± 5 nm. Aceasta valoarea calculată teoretic este în acord cu dimensiunile cristalitelor vizibile în figurile 5.4 și 5.5. Dimensiunea medie a cristalitelor a fost calculată folosind același cod pentru toate maximele de difracție.

Analiza profilului gaussian ce a rezultat în urma deconvoluției spectrului a fost folosită pentru calculul stresului. Nu au fost observate tensiuni în structura magnetitei.

5.4 Concluzii la capitolul 5

Pornind de la monocristalele de FeCO_3 cu dimensiuni până la $150 \mu\text{m}$, prin transformare topotactică, s-au obținut structuri poroase de Fe_3O_4 cu cristalinitate înaltă, cu aceleași dimensiuni exterioare și cu aceeași morfologie romboedrală ca ale precursorului. Cu toate că prezintă fațete netede, cristalele au porozitate internă și suprafață specifică foarte mare de $88,55 \text{ m}^2 / \text{g}$. S-a constatat că cristalele de Fe_3O_4 sunt formate dintr-un aranjament ordonat de cristalite nanometrice ceea ce indică faptul că structura internă este mezocristalină. Cristalinitatea înaltă este confirmată de maximele ascuțite ale spectrului XRD. Analiza X-ray Line-Profile Fitting confirmă dimensiunile medii ale cristalitelor de 64 ± 6 nm ceea ce este în concordanță cu observațiile SEM. Banda îngustă a Fe-O de la 570 cm^{-1} din spectrul FT-IR al cristalelor de magnetită indică puritatea ridicată și lipsa defectelor. Oxidul de fier obținut este pur. Analiza spectrului IR permite distingerea clară a fazei pure de magnetită. Cristalitele de oxid de Fe prezintă histereză magnetică, cu magnetizare de saturație de $92,1 \text{ emu} / \text{g}$, apropiată de valoarea maximă raportată în literatura de specialitate. Rezultatele de față au demonstrat posibilitatea obținerii de cristale de magnetită de dimensiuni submilimetrice și morfologie romboedrală cu suprafață specifică mare $88,55 \text{ m}^2 / \text{g}$, de obicei asociată cu cristalitele de dimensiuni nanometrice. Dimensiunile lor mari ($150 \mu\text{m}$) și cristalinitatea înaltă pot face ca aceste cristale să fie utile într-o arie largă de aplicații, în special ca suporturi magnetice. Dimensiunile cristalelor sunt suficient de mari și rezistente la acțiunile mecanice, și permit atașarea unui contact electric, lasând o suprafață suficient de mare pentru suprafața specifică de reactivitate. După cunoștințele noastre, rezultatele obținute sunt unice și sunt prezentate aici în premieră.

6. OBȚINEREA MEZOCRISTALELOR DE γ -Fe₂O₃ CU VACANȚE ORDONATE, PRIN TRATAMENTUL TERMIC ÎN AER AL MEZOCRISTALELOR DE Fe₃O₄

Maghemita face parte din gama materialelor de mare interes, cu utilizare în aplicații biomedicale, electronice și fotoelectrocatalitice [288], [296], [297], [173], [298]. Comparativ cu numărul mare de raportări privind obținerea cristaliților de dimensiuni nanometrice, în literatura de specialitate există puține raportări legate de obținerea de cristalite cu dimensiuni micrometrice și cu morfologie poliedrală.

În literatura de specialitate sunt absente informațiile care fac referire la obținerea (pe calea transformării topotactice a monocristalelor de siderită /magnetită/ maghemită), particulelor de maghemită cu morfologie poliedrală, care să aibă în același timp cristalinitate înaltă și porozitate mare în intervalul dimensional micrometric/ submilimetric.

Precursori și echipamente

Precursorul utilizat a fost magnetita romboedrică de dimensiuni submilimetrice a cărei metodă de obținere a fost descrisă în capitolul 5.

Examinarea morfologică a cristalelor de γ -Fe₂O₃ a fost realizată prin microscopie electronică de baleiaj (SEM) folosind dispozitivul Inspect S (FEI Co). Analiza elementală s-a efectuat prin spectroscopie de raze X (EDX). BET-Quantachrome, Nova 1200E a fost utilizat pentru calculul suprafeței și pentru stabilirea porozității. Izoterma adsorbție-desorbție a azotului a fost obținută prin măsurători asupra unei probe de maghemită degazată la 250° C timp de 3,5 ore urmată de degazarea la temperatura camerei timp de 24 ore. Analiza structurii a fost realizată la temperatura camerei, cu ajutorul difractometrului cu radiație Cu-Ka X'Pert MPD PRO (PANalytical) utilizând configurația (0.15418 nm, filtru Ni) în θ . Programul XFit pentru analiza Line-Profil a fost utilizat pentru determinarea mărimii cristaliților (deconvoluție gaussiană) și a tensiunilor interne (deconvoluție lorenziană). Spectrele FT-IR au fost măsurate în modul „transmisie” utilizând un spectrometru FT-IR VERTEX 70 (Bruker, Germania). Proprietățile magnetice (bucla histerezis, curba normală de magnetizare și dependența de câmp a susceptibilității magnetice) a celor doi oxizi au fost examinate în câmp magnetic alternativ de frecvență joasă (50Hz), prin intermediul unui histerezisgraf convențional cu inducție [313], calibrat la o referință Ni cu puritate mare (99,98%); semnalele de ieșire (corespunzătoare câmpului dependent de timp și magnetizare) ale dispozitivului au fost înregistrate în format numeric (fișiere ASCII) la un calculator, prin intermediul DT-9816A (Data Translation Inc.) cu placă de achiziție de date (conversie de 16 bit analog-la-digital, intrări paralele).

6.1 Procedeu de sinteză

Procedeu de sinteză cuprinde 3 pași:

Pasul 1: sinteza FeCO_3

Cristalitele de carbonat de fier transparent cu morfologie romboedrală și dimensiuni variind până la 150 μm , s-au obținut din descompunerea hidrotermală a $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ (uree) la o temperatură de 250° C în prezența complexului Fe(III)-EDTA. Aceasta sinteză a fost prezentată pe larg în capitolul 4.

Pasul 2: transformarea FeCO_3 în Fe_3O_4 .

O probă de carbonat de fier a fost plasată în interiorul unui tub de cuarț și încălzită la o temperatură de 450° C cu o viteză de încălzire de 5° C / min, în atmosferă de Ar (1 ml / s). După menținerea probei timp de 1 h la această temperatură, aceasta s-a răcit lent (cu 2° C / min) până s-a atins temperatura camerei. Aceasta sinteză a fost prezentată pe larg în capitolul 5.

Pasul 3: transformarea Fe_3O_4 în $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Pentru obținerea de maghemită mezocristalină am tratat termic în aer magnetita obținută și descrisă în capitolul 5. Mai precis, transformarea Fe_3O_4 în $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ s-a făcut prin încălzirea magnetitei timp de 7 ore la 270° C în aer, urmată de răcirea liberă în cuptor. Culoarea cristalelor s-a schimbat de la negru la maro, sugerând astfel formarea maghemitei confirmată prin analiză elementală, identificarea fazei și măsurători magnetice.

6.2 Caracterizarea fazei $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ obținută prin tratamentul termic în aer al Fe_3O_4

Analiza XRD și EDAX

Identificarea maghemitei sintetizate s-a făcut prin difracție de raze X, iar puritatea materialului a fost pusă în evidență prin analiză EDAX. În figura 6.1 este prezentat spectrul XRD al maghemitei obținute. Intensitățile relative ale maximelor de difracție înregistrate aparțin $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ tetragonală (cu vacanțe ordonate), ICSD 00-025-01402 cu parametrii de rețea $a = b = 8.3400 \text{ \AA}$, $c = 25.0200 \text{ \AA}$ – baza de date JCPDS. Claritatea și ascuțimea maximelor de difracție indică o cristalinitate înaltă [302].

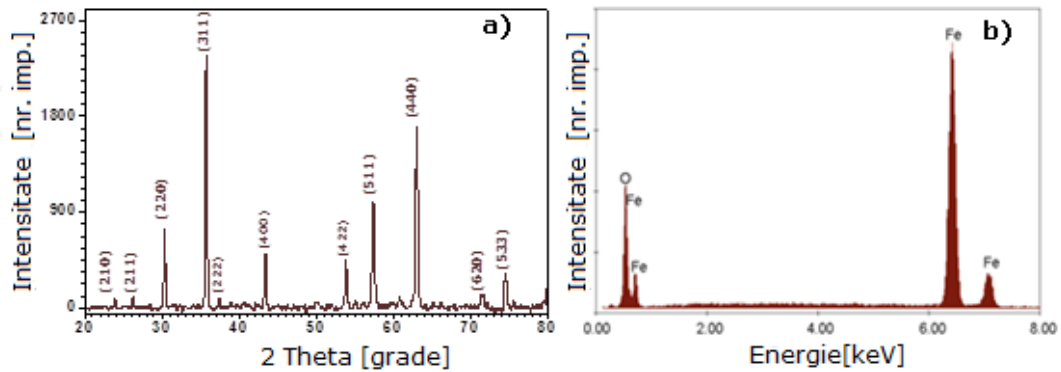


Figure 6.1 a) Spectrul XRD al γ -Fe₂O₃, b) spectrul EDAX al γ -Fe₂O₃

Analiza FT-IR

Faza unică a maghemitei obținută este confirmată de analiză FT-IR; în figura 6.2 este prezentat spectrul de absorbție înregistrat, iar în tabelul 3.1 este reprezentată atribuirea benzilor.

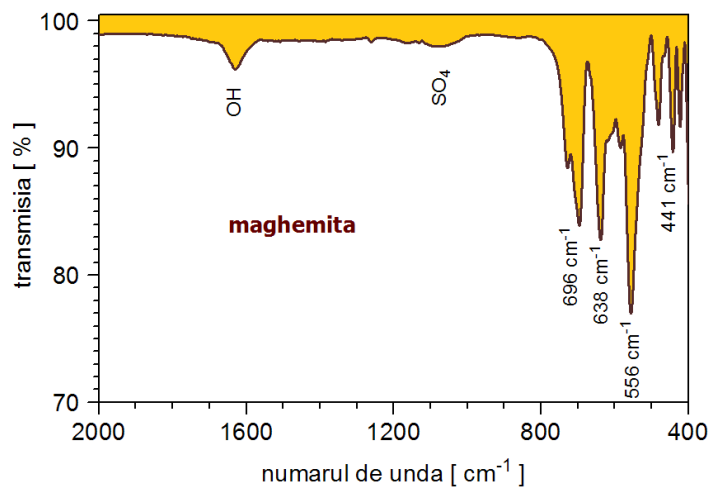


Figura 6.2 Spectrul de absorbție IR al γ -Fe₂O₃ (KBr-încorporat)

Frecvența joasă (sub 700 cm⁻¹) conține benzile de absorbție caracteristice vibrațiilor rețelei de oxid de fier; claritatea acestor benzi indică lipsa defectelor și puritatea cristalului [272]. Mai mult decât atât, apariția în spectrul maghemitei a maximelor la 556 cm⁻¹, 638 cm⁻¹ și 696 cm⁻¹ (interzis pentru structura spinelică) indică o morfologie tetragonală cu vacanțe ordonate [319].

Tabel 6.1 Identificarea benzilor de absorbție

Proba	Maximele benzii [cm ⁻¹]	Identificarea benzilor	Referințe
γ -Fe ₂ O ₃	421,37; 440,65; 479,22	Fe-O (octaedric)	[320], [321], [322]
	558,29; 582,40; 639,29; 697,14; 725,1	Fe-O (octaedric și tetraedric)	[323], [324]
	1080	grup sulfat	[266]
	1631,48	H-O-H și/sau Fe-O	[267], [268]

Maximul benzii de la 1630 cm⁻¹ este atribuit grupării OH (din apa absorbită) și / sau Fe-O. Au fost detectate urme de Fe rezidual (III) EDTA la 1080 cm⁻¹ în conformitate cu Gotic și Svetozar [266].

Analiza SEM

Imaginile SEM din figura 6.3 a) și b) confirmă faptul că aceste cristalele de γ -Fe₂O₃ au morfologie romboedrală identică cu cea a cristalelor de FeCO₃ și Fe₃O₄. Dimensiunile de până la 150 μ m se păstrează. Suprafața netedă a magnetitei precursor se păstrează și la maghemită; nu apar crăpături perpendiculare pe axa c, ca în cazul hematitei. Totuși prin examinarea atentă a acestei suprafețe (figura 6.3 b) poate fi observată prezența porilor.

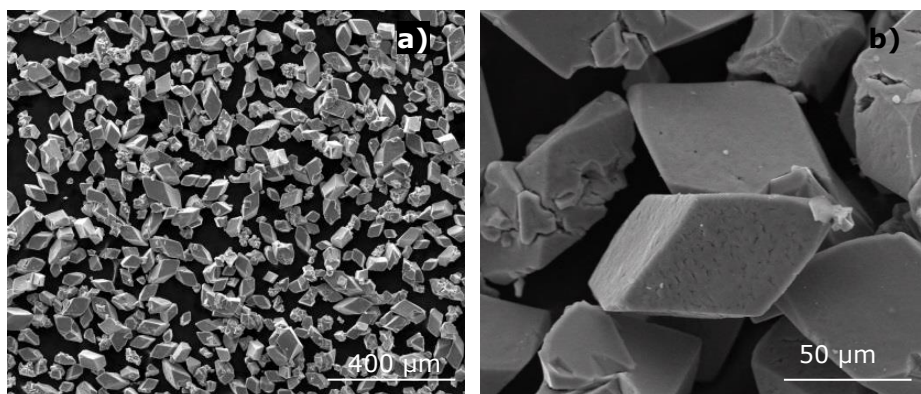


Figura 6.3 a) și b) Imagini SEM ale cristalelor submilimetrice de γ - Fe₂O₃

În figura 6.4, în colțul mezocristalului de magnetită se poate observa că în urma tratamentului termic, produsul obținut este stratificat de-a lungul axei c.

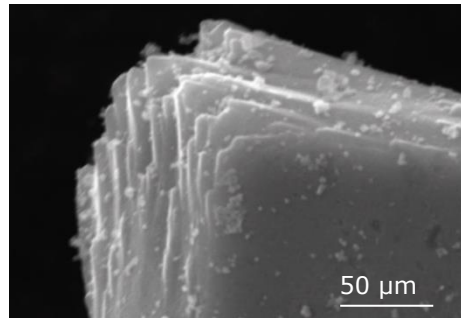


Figura 6.4 Imagine SEM al unui cristal stratificat de γ - Fe₂O₃

Creșterea densității de la 3,9 g/cm³ pentru siderită la 4,9 g/cm³ pentru maghemită, a condus la formarea unei structuri poroase. Pentru a pune în evidență structura internă, câteva mezocristale de maghemită au fost sparte prin mojarare (figura 6.5 a), b)). Aceste imagini dezvăluie atât stratificarea cristalelor de maghemită cât și faptul că straturile sunt alcătuite din cristalite nanometrice.

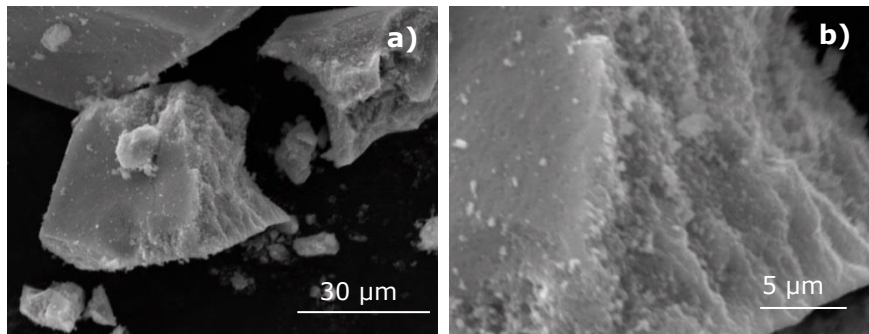


Figura 6.5 a) Imagini SEM al unui cristal spart de γ - Fe₂O₃; b) detalii la x12000

Pentru a pune în evidență aranjamentul cristalitelor nanometrice pe straturi am colectat imagini SEM la magnificații din ce în ce mai mari. Imaginile SEM din interiorul cristalului spart (figura 6.6 a) dezvăluie faptul că în interiorul anvelopei aparent intactă există o structură formată din nanocristalite cu dimensiuni cuprinse între 70 nm - 80 nm dispuse ordonat pe straturi.

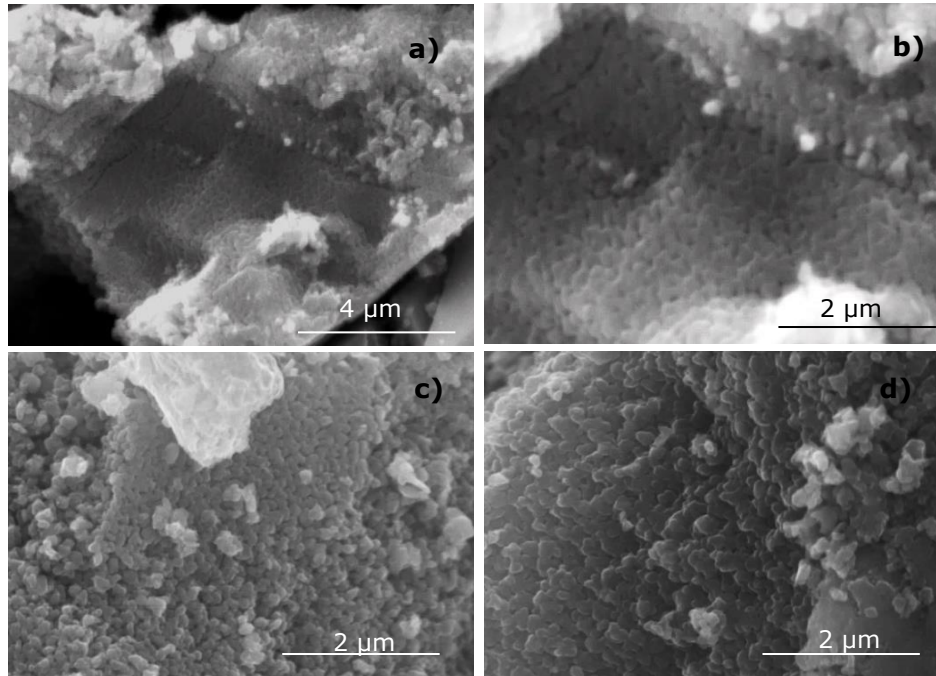


Figura 6.6 Imaginile SEM ale cristalelor de γ - Fe_2O_3 , detalii din interiorul cristalului spart de maghemită a), b), c), d)

Detalii ale aceluiași cristal la magnificații mai mari (figura 6.6 b). Figura 6.6 c) și d) surprinde, de asemenea așezarea ordonată a cristalitelor interioare în plane paralele.

Proprietăți magnetice

Pentru pulberea cristalină de maghemită s-a investigat comportamentul magnetic la temperatura camerei. Magnetizarea de saturație este 87,3 emu/g, magnetizarea remanentă este 29,6 emu/g, iar câmpul coercitiv are valoarea de 131 Oe.

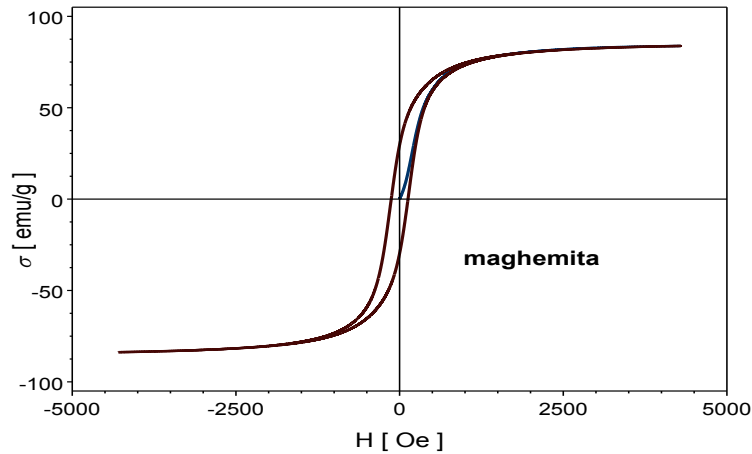


Figura 6.7 Curba de magnetizare și histereza cristalelor de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Produsul prezintă comportament feromagnetic. Magnetizarea de saturare, la valorile de 87,3 emu / g este un indicativ de înaltă puritate [311]. Cum era de așteptat magnetizarea de saturare a maghemitei este mai mică decât cea a magnetitei din care a fost obținută.

Analiza BET

Cu ajutorul metodei BET s-a determinat pentru maghemită o suprafață specifică de $40.14 \text{ m}^2 / \text{g}$ (figura 6.8). Această suprafață specifică este mare ținând cont că dimensiunea cristalelor este în gama submilimetrică. Menționăm că în literatură, suprafețele specifice de ordinul zecilor de metri pătrați/gram sunt asociate doar cu dimensiunile nanometrice ale particulelor. Cu ajutorul imaginilor SEM prezentate anterior am pus în evidență arhitectura internă a particulelor micrometrice de maghemită. S-a observat existența unei suprastructuri 3D, formate din nanocristalite primare (\sim zeci de nm) dispuse în plane paralele. După cum s-a putut vedea, în interiorul volumului de maghemită mezocristalină există pori și goluri. Ca și în cazul hematitei și magnetitei, exprimarea cantitativă a acestora s-a făcut prin adsorbție-desorbție de azot la 77K. Pe baza clasificării IUPAC [277] izotermele de adsorbție-desorbție (figura 6.8) corespund tipului-IV cu curba de histereză H3. Curbele H3 sunt caracteristice adsorbției pe suprafețe plane, cu porii fantă paraleli [278]. Bucla H3 nu prezintă nicio limită a adsorbției la presiuni relativ ridicate, și caracterizează particule agregate plate care dau naștere porilor în formă de fantă [277].

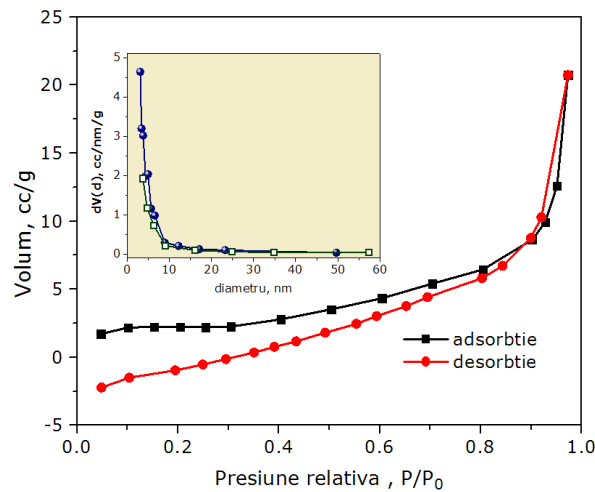


Figura 6.8 Izoterme adsorbție-desorbție a azotului în proba de maghemită; Distribuția dimensională a porilor BJH (medalion)

Ca și în cazul hematitei și al magnetitei, la presiune joasă cele două izoterme adsorbție-desorbție N_2 sunt paralele. După Christensen și colaboratorii [279] acest fenomen neobișnuit este atribuit faptului că echilibrul nu a fost stabilit în timpul măsurătorilor și rata de desorbție a fost mai mică decât rata de adsorbție în timpul măsurătorilor. Ei au presupus că mecanismele de adsorbție-desorbție pot fi asociate cu efectele generate de porii de tip *fantă* și de condensarea capilară [279].

Panta histerezei H3 este dificil de calculat, în special atunci când aceasta este deschisă din cauza ireversibilității adsorbției gazelor, la presiune scăzută p/p_0 . Arnell și McDermont au propus ca histereza la presiuni mici ar trebui să fie atribuită formării de capcane în adsorbant, la adsorbție [280]. Este dificil să fie desorbit gazul adsorbant din capcane.

Suprafața specifică a maghemitei mezoporoasă este de $40.14 \text{ m}^2/\text{g}$, neobișnuit de mare pentru particule cu dimensiuni micrometrice. Volumul porilor din magnetita mezocristalină s-a dovedit a fi $0,04 \text{ cm}^3/\text{g}$. Dimensiunea medie a porilor la adsorbție este de $3,66 \text{ nm}$ în timp ce dimensiunea medie a porilor la desorbție este de $3,39 \text{ nm}$.

6.3 Mecanismul de formare al $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Menționăm că în literatura de specialitate nu există o descriere a unui mecanism de trecere de la carbonatul de fier monocristalin la maghemita mezocristalină poroasă cu cristalinitate înaltă. În corpul solid această tranziție poate avea loc doar prin fază intermediară – magnetita. De aceea ruta de formare cuprinde 3 etape. Deoarece etapele 1 și 2 au fost descrise în amănunt în capitolul 4 (obținerea carbonatului de fier) și 5 (obținerea magnetitei mezocristaline), în continuare detaliem fenomenele fizico-chimice cuprinse în etapa 3.

Etapa 3 este reprezentată de conversia magnetită-maghemită prin tratamentul termic timp de 7 ore, în aer la 270°C

În timp ce transformarea carbonatului de fier în magnetită are loc prin fragmentarea monocristalelor micrometrice (150 μ m) în cristalite de magnetită de dimensiuni nanometrice (84 \pm 8 nm), în cazul transformării magnetitei în maghemită cristalitele nu se mai fragmentează, dimpotrivă ele își măresc ușor dimensiunile de la 64 \pm 6 nm la 84 \pm 8 nm. La traziția magnetită-maghemită în urma transformării topotactice variația densității este neglijabilă, prin urmare nu se formează pori. În consecință cristalitele individuale își păstrează structura internă monocristalină fapt susținut atât de ascuțimea maximelor de difracție (vezi figura 6.1 a)) cât și de spectrul FT-IR (vezi figura 6.2).

Wang a demonstrat că această transformare este topotactică adică a demonstrat că rearanjamentul intern al atomilor ce aparțin cristalului inițial (Fe₃O₄) se face astfel încât acesta să fie corelat cu cel al cristalului final γ -Fe₂O₃.

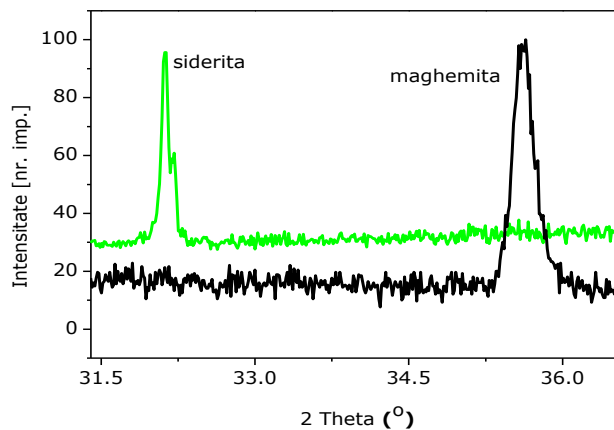


Figura 6.9 Comparația spectrelor de siderită și maghemită

Am demonstrat că maximele de difracție ale γ -Fe₂O₃ sunt ușor lățite comparativ cu maximele sideritei (figura 6.9). Din comparația cu spectrul inițial al carbonatului de fier am calculat dimensiunea medie a cristalitelor, (figura 6.9) utilizând analiza Line-profil realizată cu programul XFit [289]. Parametrii instrumentali au fost rafinați, ținând cont de faptul că standardul (siliciu) nu introduce efecte de microstructură. În urma deconvoluției, analiza profilului lorenzian [290], [291] indică faptul că lățirea se datorează existenței unor cristalite cu dimensiunea medie de 84 \pm 8 nm. Această valoare calculată teoretic este în acord cu dimensiunile cristalitelor vizibile în figura 6.6 Dimensiunea medie a cristalitelor a fost calculată folosind același cod pentru toate maximele de difracție. Analiza profilului gaussian ce a rezultat în urma deconvoluției spectrului a fost folosită pentru calculul stresului. Nu au fost observate tensiuni în structura maghemitei.

6.4 Concluzii la capitolul 6

Pornind de la monocristalele de FeCO_3 cu dimensiuni de $150 \mu\text{m}$ s-au obținut prin tratament termic succesiv mezocristale poroase de Fe_3O_4 și apoi de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, cu cristalinitate înaltă, cu aceeași morfologie romboedrală și aceeași dimensiuni exterioare ca și ale precursorului. Cu toate că fațetele cristalelor sunt netede, porozitatea internă este mare. Suprafața specifică a maghemitei este de $40.14 \text{ m}^2 / \text{g}$, evaluată prin metoda BET. Argumentele teoretice dar și aranjamentul intern al cristalitelor (imagistica SEM) confirmă faptul că structura internă este mezocristalină. Cristalinitatea înaltă pentru cristalele de maghemită este confirmată de maximele ascuțite ale spectrului XRD. Analiza X-ray Line-Profile Fitting confirmă nanostructura cristalitelor și dimensiunile medii de $84 \pm 8 \text{ nm}$ pentru maghemită în concordanță cu observațiile SEM. Banda corespunzătoare Fe-O în spectrul maghemitei este dominată de trei benzi de absorbție de la 556 cm^{-1} , 638 cm^{-1} și 696 cm^{-1} (interzis pentru structura de spinel) atribuit structurii tetragonale cu vacanțe ordonate. Oxidul de fier obținut este pur. Cristalele de oxid de Fe prezintă histereză magnetică, cu magnetizare de saturație de $85,5 \text{ emu} / \text{g}$, aproape de valorile maxime raportate în literatura de specialitate. Rezultatele de față au demonstrat posibilitatea obținerii de cristale de maghemită poroase, de dimensiuni submilimetrice, romboedrice cu suprafață specifică mare ($40,14 \text{ m}^2 / \text{g}$) de obicei asociată cu cristalite de dimensiuni nanometrice. Dimensiunile lor mari ($150 \mu\text{m}$) și cristalinitatea înaltă pot face ca aceste cristale să fie utile într-o arie largă de aplicații, în special ca suporturi magnetice, senzori de gaz și electrozi pentru baterii de Li-ion. Dimensiunile cristalelor sunt suficient de mari și rezistente la acțiunile mecanice, și permit atașarea unui contact electric. După cunoștințele noastre, rezultatele obținute de către noi sunt unice și sunt prezentate aici pentru prima dată.

7. DEPUNEREA DE NANOFOLII DE ARGINT PE SUPRAFAȚA MEZOCRISTALELOR DE HEMATITĂ

Este cunoscut faptul că particulele metalice mici cu dimensiuni de ordinul lungimilor de undă ce aparțin spectrului optic al radiației electromagnetice, intră în rezonanță atunci când interacționează cu aceasta [325]. Acest fenomen joacă un rol cheie în împrăștierea Raman pe suprafață (Surface Enhanced Raman Scattering SERS) [238], [239] prin amplificarea semnalului Raman al moleculelor adsorbite de particulele metalice [241], [240], [86], [2]. În domeniul microscopiei optice, ele pot oferi o sursă de lumină puternică, bine definită și localizată pentru a investiga structuri cu dimensiuni de ordinul fracțiunilor de lungimi de undă [326]. Nanoparticulele metalice produse prin tehnici standard (de exemplu prin evaporare sau coloidal) pot avea o varietate largă de forme și deci o paletă largă de frecvențe cu care acestea să intre în rezonanță [327], [328]. Lungimea de undă la care apare maximum de absorbție în spectrul de rezonanță plasmonică de suprafață (surface plasmonic resonance (SPR)), depinde de dimensiunea, forma și structura particulei metalice.

Absorbția plasmonică a nanofoliilor metalice de argint depuse pe suprafața particulelor de hematită poate conduce la îmbunătățirea proprietăților fotocatalitice a semiconductorului prin transferul localizat al energiei de la particula metalică la particula semiconductoră [329]. Pentru particulele de argint bidimensionale având forma triunghiulară, absorbția plasmonică depinde de orientarea planului particulei în raport cu direcția componentei electrice a unde electromagnetice. Acestea prezintă multiple rezonanțe, poziția maximelor de absorbție depinzând puternic de forma acestor triunghiuri [330]. Pe de altă parte, datorită valorii mici a benzii interzise a hematitei (aproximativ 2.2 eV), aceasta este unul dintre oxizii binari, care absorb aproape tot spectrul vizibil al luminii și de aceea are aplicații multiple legate de procesul fotocatalitic. În general, reacțiile fotocatalitice sunt stimulate în prezența materialelor semiconductoră cu cristalinitate înaltă și cu porozitate mare, în același timp [240]. Mezocristalele produse de noi, a căror prezentare s-a făcut în capitolul anterior, întrunesc această condiție de a avea simultan cristalinitate mare și porozitate mare. Pentru acest motiv am încercat să creștem pe suprafața mezocristalelor de hematită, nanofoii metalice de argint. Creșterea s-a făcut prin metoda fotochimică. Din ceea ce se cunoaște, după consultarea literaturii de specialitate, obținerea de ansambluri de mezocristale/nanofolii nu a fost raportată până în prezent.

Precursori și echipamente

Sulfatul dublu de fier și amoniu $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (FAS), etilenodiaminotetraacetatul de sodiu (Na_4EDTA), ureea $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, polivinilpirolidonă (PVP) și nitratul de argint (AgNO_3), toate de puritate analitică, au fost obținute de Fluka (Sigma-Aldrich). Morfologia particulelor obținute a fost studiată cu ajutorul microscopului electronic Quanta 3D 200i, FEI Co. Analiza elementală s-a efectuat prin spectroscopie de raze X (EDX).

7.1 Metodologia de sinteză

Metodologia de sinteză cuprinde 3 etape:

Etapa 1: sinteza hidrotermală a monocristalelor de FeCO₃

Cristalele de carbonat de fier transparent cu morfologie romboedrală și dimensiuni submilimetrice cuprinse între 100 μ m și 150 μ m, s-au obținut din descompunerea hidrotermală a ureei la o temperatură de 250° C în prezența complexului Fe(III)-EDTA după metoda prezentată în capitolul 4, subcapitolul 4.1. De asemenea caracterizarea XRD, EDAX, FTIR și SEM a monocristalelor de carbonat de fier a fost prezentată în subcapitolul 4.2.

Etapa 2: Obținerea mezocristalelor de α -Fe₂O₃.

Hematita mezocristalină de dimensiuni submilimetrice a fost obținută prin tratamentul termic timp de 2 ore, în aer la 600° C, al monocristalelor romboedrice de FeCO₃. Metoda de obținere și caracterizarea XRD, Mössbauer, EDAX, FTIR SEM și TEM a mezocristalelor de hematită a fost prezentată pe larg în capitolul 4 subcapitolul 4.3.

Etapa 3: Creșterea foliilor de argint pe suprafața hematitei mezocristaline.

Pentru prepararea soluției de electrolit, se dizolvă 100 mg PVP cu gradul de polimerizare 40000 în etilenglicol 99% la rece sub agitare. Se dizolvă 50 mg AgNO₃ în alți 5 ml etilenglicol. După obținerea unor soluții limpezi cele două soluții de PVP și AgNO₃ se amestecă. După aceasta în soluția finală (15 mL) se suspendă prin ultrasonare cateva zeci de miligrame de microcristale de hematită.

Soluția se degazează timp de 20 minute prin barbotare cu azot 4.6 Linde Gaz Romania, după care flaconul se închide etanș. Suspensia se supune iluminării cu lumină vizibilă generată de o lampa cu Xenon. Componenta ultravioletă a radiației emise de sursă se îndepărtează cu ajutorul unui filtru *taie banda* la 400 nm. Pulberea se omogenizează odată la cca 5 minute manual. După aproximativ 30 minute de iluminare, pulberea se separă prin centrifugare și se spală de câteva ori cu etanol, după care se usucă în etuvă la temperatura de 60° C.

Analizele SEM și EDX pun în evidență creșterea foliilor de argint pe fețele cristalelor de hematită.

7.2 Caracterizarea nanofoliilor de Ag obținute pe suprafața α -Fe₂O₃

Spectrul EDAX din figura 7.1 a) indică prezența argintului pe suprafața mezocristalului. Detalii ale imaginilor a), b) și c) din figura 7.2 indică prezența unor folii triunghiulare de argint, crescute de-a lungul fisurilor de pe suprafața cristalelor de hematită mezocristalină. Muchiile cristaline aparute în urma procesului de fisurare ale cristalelor de carbonat din timpul tratamentului termic, prezintă centri de nucleație pentru creșterea nanoparticulelor de argint.

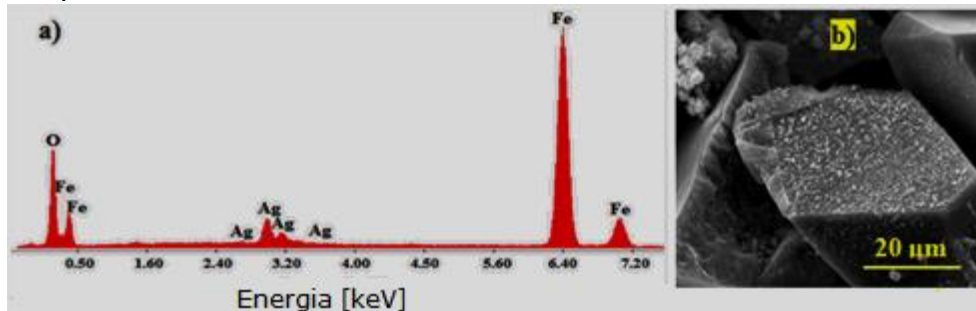


Figura 7.1 a) Spectrul EDAX al foilor de argint de pe suprafața hematitei; b) suprafața romboedrală a hematitei acoperită cu argint

Formațiunile "sferice" care se pot vedea în imaginile a) și b) sunt cristalite cu morfologie poliedrală dislocate din structura hematitei mezocristaline în timpul procesului de agitare

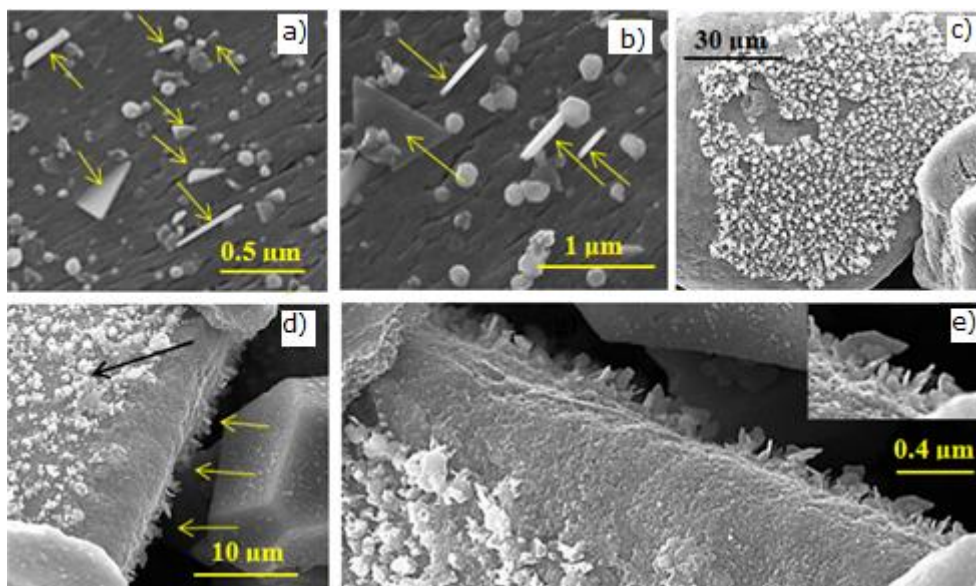
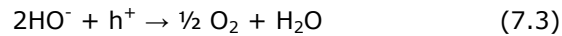
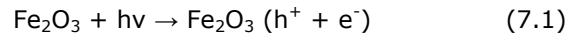


Figura 7.2 Detalii de pe suprafața hematitei acoperită cu argint a), b), c) și d) dispunerea foilor de argint pe suprafața mezocristalelor de hematită; e) detalii din d)

În imaginile din figura 7.2 c) și d) nanofoliile de argint au morfologii diferite de cea triunghiulară, și sunt crescute pe fețele romboedrilor de hematită care nu prezintă crăpături; după cum se observă în figura 7.2 f) și 7.1 g).

Forma cristalelor de argint este dată probabil pe de o parte de fața cristalină a cristalului de hematită expusă luminii și pe de altă parte de iradianța de pe respectivele fețe. Reacțiile care pot avea loc sunt:

Absorbția luminii vizibile de către semiconductor cu formarea unei perechi gol-electron.



7.3 Concluzii la capitolul 7

În acest capitol am prezentat modul în care s-a reușit depunerea în premieră a nanofoliilor metalice de argint pe suprafața unor mezocristale submilimetrice de hematită. Din ceea ce cunoaștem, creșterea unor folii de argint pe suprafața unui mezocristal este prezentată aici pentru prima oară. Mai mult, din ceea ce știm, nanofolii de argint cu formă triunghiulară nu au fost crescute până în prezent prin metoda fotochimică. Datorită valorii mici a benzii interzise hematita absoarbe aproape în tot spectrul vizibil al luminii și de aceea are aplicații multiple legate de procesul fotocatalitic. În general, reacțiile fotocatalitice sunt stimulate în prezența materialelor semiconductoare cu cristalinitate înaltă și cu porozitate mare. Mezocristalele produse de noi, a căror prezentare s-a făcut în capitolul anterior, întrunesc aceasta condiție de a avea simultan cristalinitate mare și porozitate mare.

În concluzie, s-a sintetizat pentru prima oară, un ansamblu mezocristalin nou de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ / nanofolii de argint. Acest ansamblu ar putea fi util la îmbunătățirea reacțiilor fotocatalitice prin absorbție plasmonică. Aceste rezultate au fost prezentate oral și publicate la Conferința BRAMAT 2015 [332]

8. ELUCIDAREA UNOR ASPECTE LEGATE DE CREȘTEREA PE CALE HIDROTERMALĂ A Fe₃O₄ MICROMETRICĂ, MONOCRISTALINĂ CU COMPORTAMENT SUPERPARAMAGNETIC

În domeniul biomedical, este de așteptat ca aplicațiile bazate pe microparticule să fie mai sigure decât cele bazate pe nanoparticule datorită ratei mici de difuzie în țesut dar și din cauza reactivității și interacțiunii mai slabe cu sistemul imunitar. În ultimul timp s-au făcut eforturi mari pentru a sintetiza particule monocristaline cu dimensiuni micrometrice. Toate raportările legate de utilizarea microparticulelor în aplicații biomedicale fac referire la magnetită micrometrică obținută din aglomerări de nanoparticule. Particulele micrometrice formate din aglomerări de nanoparticule prezintă comportament superparamagnetic dar au dezavantajul unei magnetizări de saturație mică datorită efectelor de suprafață aferente dimensiunilor mai mici de 10 nm. La particulele micrometrice cu structură monocristalină efectele de suprafață sunt neglijabile, în consecință magnetizarea de saturație este apropiată de cea a bulk-ului. Din acest motiv, extinderea comportamentului superparamagnetic de la scară nanometrică la scară micrometrică și structură monocristalină este o adevărată provocare. În literatura de specialitate există câteva raportări cu privire la obținerea de particule de magnetită cu dimensiuni micrometrice și structură monocristalină, dar niciuna dintre ele nu face referire la faptul că acestea ar avea comportament superparamagnetic. Cristale de magnetită octaedrică microcristalină cu o distribuție a mărimii între 4 și 10 μm au fost sintetizate de către Liu și colaboratorii [331] prin metoda hidrotermală. Proprietățile magnetice ale cristalelor sintetizate de către Liu și colaboratorii prezintă remanență de 6,6 emu /g. Neajunsul principal al acestora este că ating saturația la o intensitate mare a câmpului de 10 kOe. De asemenea valoarea câmpului coercitiv este respectiv 80 Oe, adică destul de mare. Mai mult decât atât, nu se poate concluziona că particulele sintetizate de Liu și colaboratorii ar fi monodisperse. Chen și colaboratorii [302] au sintetizat microcristale de magnetită octaedrică cu dimensiuni între 2 și 5 μm , cu cristalinitate înaltă și câmp coercitiv mic. Bucla de histereză magnetică indică magnetizarea de saturație $M_s = 102.57$ emu / g, magnetizarea de remanență $M_r = 1.44$ emu / g, și câmpul coercitiv $H_c = 12.55$ Oe, iar raportul $M_r / M_s = 0,014$ emu / este o caracteristică magnetică foarte bună.

Cu toate acestea, domeniul de saturație de 10 kOe este destul de mare, iar faptul că particulele nu sunt monodisperse reprezintă o dificultate pentru a le utiliza în aplicații biomedicale. Jiang și colaboratorii [332] au dezvoltat o metodă hidrotermală de a sintetiza monocristale pseudo octaedrice de magnetită cu dimensiune cuprinsă între 5 și 10 μm . Valoarea câmpului coercitiv măsurată pe aceste cristale este de 30 Oe și prezintă o magnetizare de saturație de 85 emu / g în câmp de saturație de 10 kOe. Autorii nu menționează nimic despre magnetizarea de remanență și nu putem concluziona dacă aceste particule sunt sau nu monodisperse. Deng și colaboratorii [333] au obținut cristale de magnetită cu dimensiuni micrometrice dar principalul dezavantaj este acela că magnetizarea de saturație se realizează la o intensitate mare a câmpului de 9 kOe. Pe baza descompunerii hidrotermale a complexului Fe-EDTA am raportat recent, obținerea de microcristale de magnetită monodispersă cu comportament superparamagnetic

de dimensiuni 40-45 μm , după 40 de ore de autoclavare la 230° C [334], [308], [307], și după 38 de ore la 250° C [306]. De asemenea, s-a dezvoltat o procedură experimentală la 2 ore de autoclavare, la temperatura de 250° C pentru a sintetiza magnetita octaedrică, microcristalină în intervalul 10-15 μm (de-a lungul axei $\langle 001 \rangle$) [312]. În toate aceste cazuri magnetita obținută prezintă un comportament superparamagnetic, la temperatura camerei [335]. Menționăm că o parte din parametrii de sinteză enumerați mai sus au fost preluați din studiile anterioare [248], efectuate în cadrul INCDEMC Timișoara.

Este neobișnuit și de remarcat faptul că în urma măsurătorilor magnetice aferente acestor probe, suprafața histerezei este foarte mică, indicând un comportament superparamagnetic la scară micrometrică. Acest lucru are ca efect evitarea aglomerării cristalitelor atunci când câmpul magnetic este îndepărtat. Acest comportament poate fi asociat cu faptul că nivelul imperfecțiunilor este foarte scăzut, implicând un nivel scăzut de stres ceea ce conduce la descreșterea câmpului coercitiv. Dispersia mare a axelor cristalitelor este în concordanță cu remanența redusă. Noi am presupus că aceste calități sunt legate de procesul de creștere hidrotermală a cristalitelor de magnetită.

Pentru a elucida câteva din problemele legate de creșterea cristalelor, au fost optimizați parametrii de sinteză (timpii de autoclavare) astfel încât să obținem secvențe ale transformării de la fază pură FeCO_3 la faza pură Fe_3O_4 . S-au făcut determinări XRD, EDAX, FT-IR pentru fazele intermediare. Cu ajutorul microscopului optic și al microscopului electronic am identificat amestecul de faze $\text{FeCO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$. Aceste determinări ne sugerează faptul că monocristalele de magnetită cresc pe suprafața monocristalului de carbonat de fier prin epitaxie. S-a constatat că după 38 de ore de autoclavare substratul de carbonat de fier dispare complet iar produsul final este magnetită în fază unică. Pentru a analiza puritatea mixturii de $\text{FeCO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ s-au făcut și măsurători FTIR. De asemenea pentru a demonstra că magnetita este pură s-au executat și pentru aceasta măsurători FTIR și Mössbauer. Menționăm că rezultatele obținute și prezentate aici au fost trimise și acceptate la publicare la conferința de fizică TIM 14 [338].

Precursori și echipamente

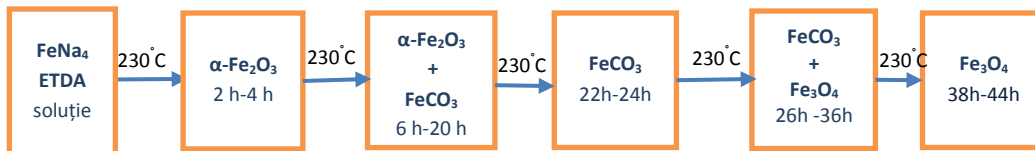
Precursorii, adică sulfatul dublu de fier și amoniu $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (FAS), acidul etileno-diamino-tetraacetic (Na_4EDTA) și ureea $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, toate de puritate analitică, au fost furnizate de către Fluka (Sigma-Aldrich). Examinarea morfologică a produșilor de sinteză a fost realizată prin microscopie electronică de baleiaj (SEM) folosind dispozitivul Inspect S (FEI Co) și microscopie optică folosind dispozitivul Olympus BX40 Research Microscope. Analiza elementală s-a efectuat prin spectroscopie de raze X (EDX). Analiza structurii a fost realizată la temperatura camerei, cu ajutorul difractometrului cu radiație Cu-Ka X'Pert MPD PRO (PANalytical) utilizând configurația (0.15418 nm, filtru Ni) în θ . Măsurarea spectrului Mössbauer a fost realizată în modul „transmisie” cu ^{57}Co difuzat într-o matrice Rh (rodium). Spectrometrul (Wissel) a fost calibrat prin intermediul unui standard de $\alpha\text{-Fe}$. Identificarea spectrelor a fost efectuată cu ajutorul programului Normos. Spectrele FT-IR au fost măsurate în modul transmisie utilizând un spectrometru FT-IR VERTEX 70 (Bruker, Germania). Măsurătorile magnetice au fost examinate în câmp magnetic alternativ de frecvență joasă (50Hz), prin intermediul unui histerezisgraf convențional cu inducție [313], calibrat la o referință Ni cu puritate mare (99,98%);.

8.1 Metodologia de sinteză

În vederea realizării experimentelor hidrotermale au fost utilizate patru autoclave din oțel inoxidabil căptușite cu teflon, fiecare având un volum util de câte 60 ml, proiectate și construite să reziste la presiuni mai mari de 150 atm.

S-au pregătit soluții apoase compuse din 1.05x10⁻¹M FAS, 1.05x10⁻¹M Na₄EDTA și 9.71 10⁻¹ M uree. Pentru a suprinde etapele intermediare ale transformării de la faza monocristalină FeCO₃ la faza monocristalină Fe₃O₄ s-au efectuat 16 serii de sinteze hidrotermale (a câte patru autoclave) la timpuri de autoclavare diferiți, cuprinși între 2 ore și 44 de ore. Toate sintezele hidrotermale s-au făcut la temperatura de 230° C.

După răcire, particulele au fost colectate prin filtrare. Particulele au fost spălate cu apă bidistilată și uscate la 60° C în aer. Conform schemei de mai jos, plecând de la complexul FeNa₄EDTA, în funcție de timpii de autoclavare s-au obținut trei faze disticte α-Fe₂O₃, FeCO₃, Fe₃O₄ dar și amestecul de faze α-Fe₂O₃+FeCO₃ și FeCO₃+Fe₃O₄.



Pentru a studia modul în care se formează magnetita în procesul de creștere hidrotermală, am caracterizat în amănunt produșii de sinteză rezultați în intervalul 22 ore - 44 ore, respectiv am caracterizat faza unică FeCO₃, amestecul de faze FeCO₃+Fe₃O₄, precum și faza unică Fe₃O₄.

8.2 Caracterizarea FeCO₃

Caracterizarea FeCO₃ s-a făcut în amănunt în capitolul 4, paragraful 4.2.

Pe scurt, analiza XRD ne indică faptul că maximele spectrului de difracție ale carbonatului de fier sunt în acord cu codul de referință 01-083-1764 din baza de date „Crystal Structure Database” ICSD. Structura cristalină a carbonatului de fier obținut, aparține grupului spațial R3c numărul 167 cu parametrii de rețea a = 4.6916Å, b = 4.6916Å, și c = 15.3796Å. Spectrul EDAX confirmă puritatea materialului și prezența exclusivă a Fe, O și C. Pentru particulele de FeCO₃, imagistica SEM indică o morfologie romboedrală cu dimensiuni cuprinse între 80-150 μm și cu suprafețe netede. Analiza EDAX și FTIR confirmă puritatea înaltă a cristalitelor de FeCO₃.

8.3 Caracterizarea amestecului de FeCO₃ / Fe₃O₄

Analiza XRD

Figura 8.1 reprezintă imaginile SEM ale amestecului de FeCO₃/Fe₃O₄ obținut hidrotermal la temperatura de 230 °C într-un interval de timp cuprins între 26 h și 36h.

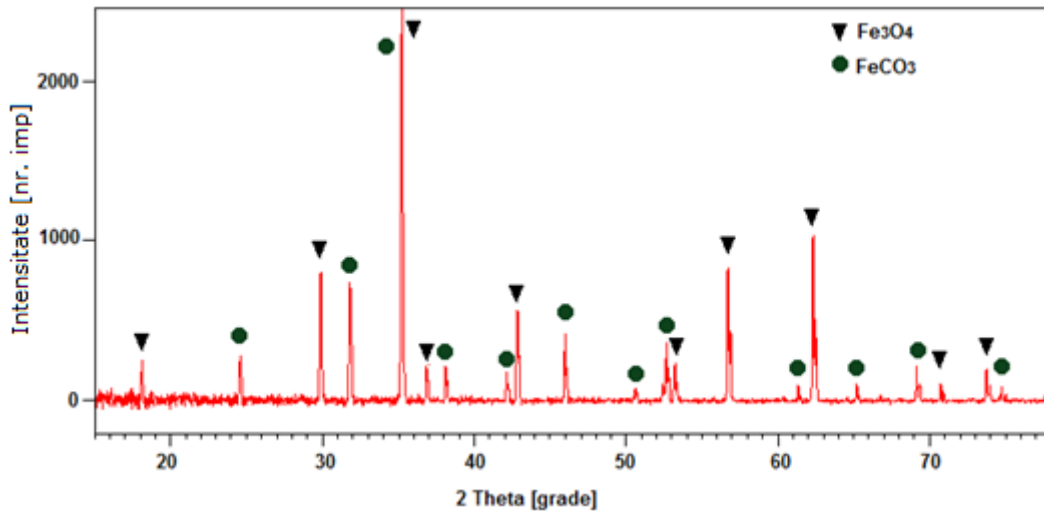


Figura 8.1 Spectrul XRD al amestecului de faze $\text{FeCO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$

Imagistică

Imaginile SEM din figura 8.2 a), b) reprezintă cristalitele de carbonat de fier cu morfologie romboedrală și suprafețe plan paralele două câte două. Acestea au fost extrase din autoclavă după 26 h. După cum se poate vedea în figura 8.2 c), în pulberea extrasă au putut fi identificate cristalite de carbonat de fier pe suprafața cărora încep să se formeze muguri de creștere ai magnetitei.

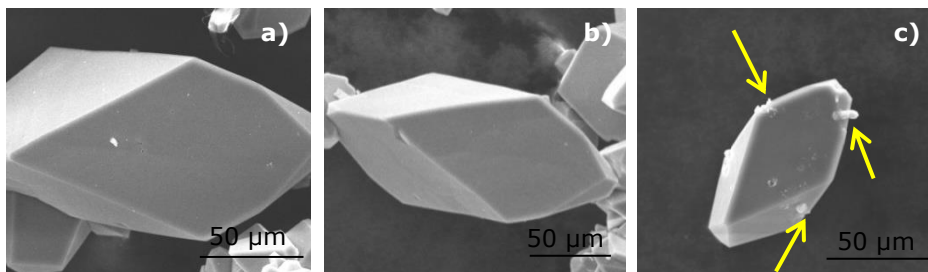


Figura 8.2 a), b) Imagini SEM ale FeCO_3 ; c) Muguri de creștere pe suprafață

Între cele 3 săgeți din figura 8.3 a) se observă o formațiune cu suprafață triunghiulară care reprezintă una din fețele octaedrului de magnetită aflată la începutul procesului de creștere. Tot în aceeași imagine am marcat cu săgeată un cristalit aflat într-o fază de creștere mai avansată. Același lucru poate fi vizualizat în imaginea din figura 8.3 b) unde sunt surprinse și marcate prin săgeți faze intermediare ale creșterii cristalitelor de magnetită.

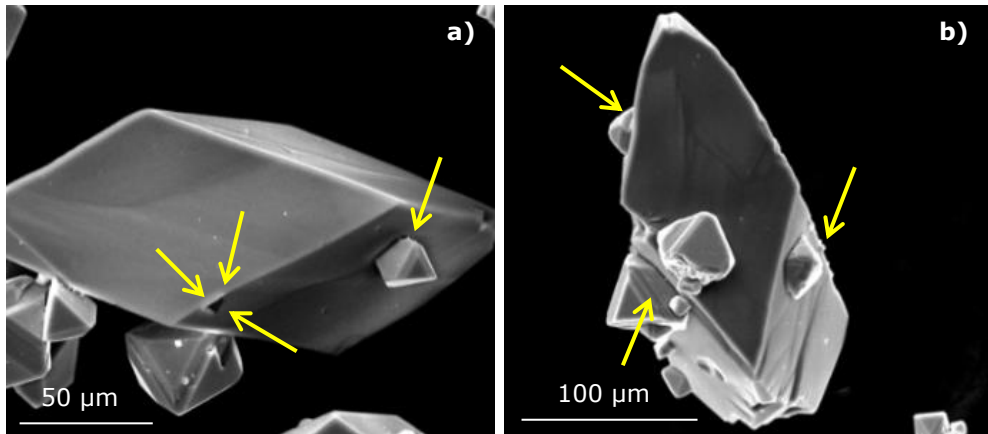


Figura 8.3 Imagini SEM ale cristalelor de Fe₃O₄ aflate în diferite faze de evoluție pe suprafețele FeCO₃.

Figura 8.4 a), b), c) reprezintă amestecul de FeCO₃ și Fe₃O₄ obținut la timpii de autoclavare cuprinși între 28 h și 36 h. Imaginile indică neechivoc faptul că octaedrii de Fe₃O₄ cresc epitaxial pe cristalele de FeCO₃ și că în finalul procesului de creștere octaedrii de magnetită se desprind de pe suprafața cristalului de carbonat de fier după cum se poate vedea în imaginile d) și e) unde sunt marcate prin săgeți locurile de desprindere. Imaginea din figura 8.4 f) reprezintă un grup de cristalite de magnetită crescute pe un substrat de carbonat de fier.

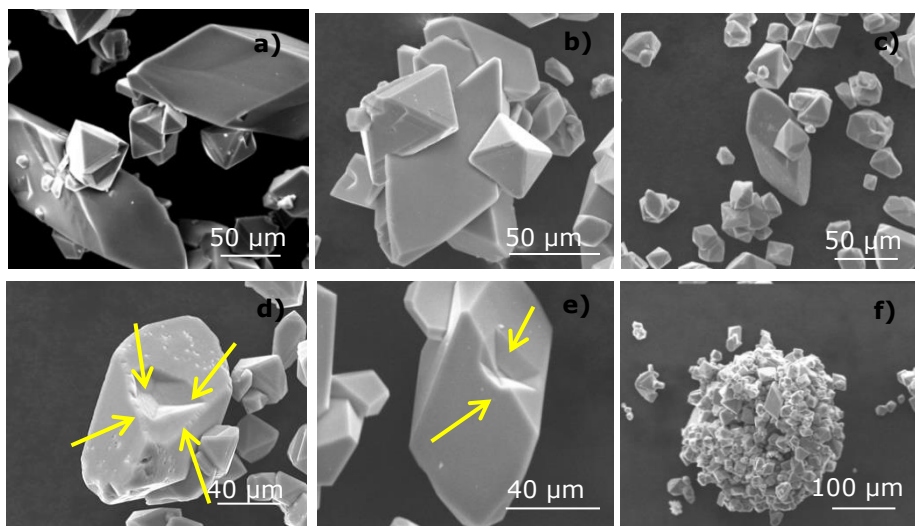


Figura 8.4 Imagini SEM ale amestecului FeCO₃/Fe₃O₄

Bazându-ne pe faptul că există o diferență certă de culoare între cristalitele de FeCO_3 și de Fe_3O_4 , ne-am gândit că o investigație cu ajutorul microscopului optic ar pune în evidență suprafețele de contact dintre cele două faze cristaline.

Imaginile obținute la microscopul optic pun în evidență transparența cristalelor de FeCO_3 și culoarea neagră a cristalelor de Fe_3O_4 . În toate aceste imagini pot fi observați octaedrii de Fe_3O_4 crescuți epitaxial din cristalitele de FeCO_3 .

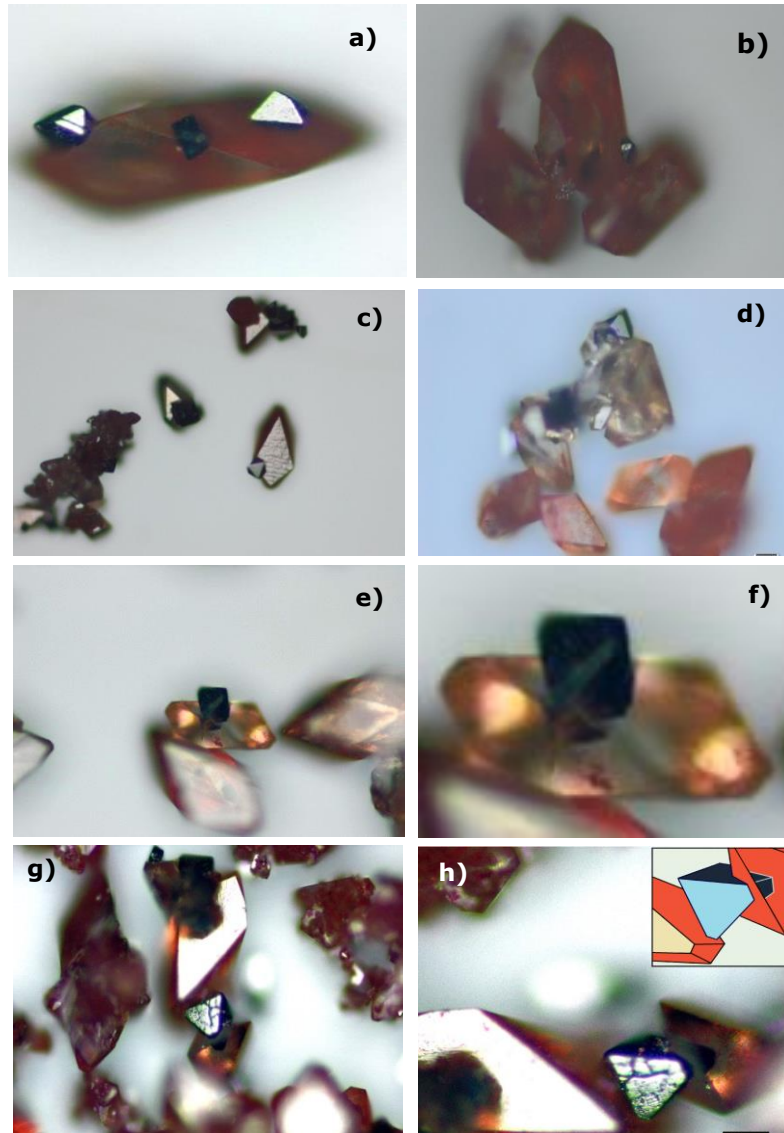


Figura 8.5 Imagini optice ale amestecului de FeCO_3 / Fe_3O_4
Medalionul din h) este o schiță explicativă

Poziția "imersată" a unui cristalit de Fe₃O₄ într-un cristalit de FeCO₃ este surprinsă în imaginea din figura 8.5 e). Un detaliu al figurii 8.5. e) este prezentat în figura 8.5 f) unde se poate observa neechivoc faptul că particula de magnetită este "imersată" în cristalitul de carbonat de fier. Același lucru se poate spune și despre imaginile g) și h) unde h) reprezintă un detaliu al imaginii g). În medalionul imaginii h) am pus în evidență detaliul printr-o schiță. Mixtura FeCO₃/Fe₃O₄ obținută în intervalul 26 h - 36 h a fost caracterizată cu ajutorul spectrometrului cu transformată Fourier FTIR (Fig. 8.6). Frecvența joasă (mai mică de 700 cm⁻¹) din spectrul de absorbție conține benzi de vibrație caracteristice (întinderea caracteristică pozițiilor octaedrale și tetraedrale) ale rețelei de oxid de fier; claritatea acestor benzi indică lipsa defectelor și puritatea cristalului. Maximele de la 413 cm⁻¹, 428 cm⁻¹ sunt atribuite grupului Fe-O (octaedral).

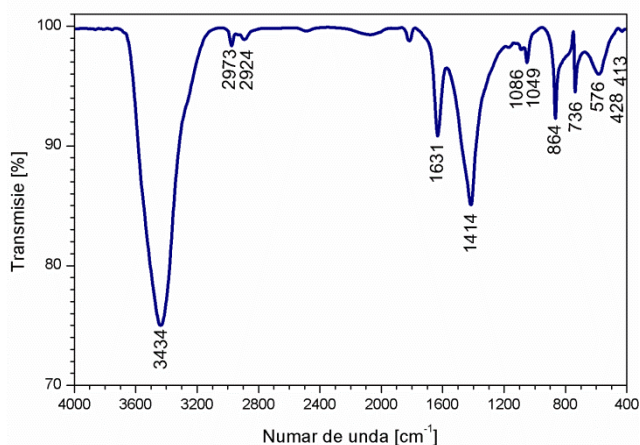


Figura 8.6 Spectrul FT-IR al Fe₃O₄/FeCO₃

Spectrul FTIR al cristalelor analizate prezintă maximele caracteristice magnetitei în jurul valorii de 576 cm⁻¹, atribuite grupului Fe-O (octaedral și tetraedral) [313], [11]. De asemenea și valoarea de la 736 cm⁻¹ poate fi atribuită legăturii Fe-O (octaedral și tetraedral). Valoarea benziiilor de la 864 cm⁻¹ și 1414 cm⁻¹ sunt atribuite grupului CO₃ [266]. Banda largă între 3100–3630 cm⁻¹ centrată la 3434 cm⁻¹ poate fi atribuită vibrațiilor legăturii O–H [336], [337] sau moleculelor de apă absorbită [338]. Maximele identificate în jurul valorilor 2924 cm⁻¹ și 2973 cm⁻¹ pot fi atribuite vibrațiilor simetrice ale legăturii C–H [339]. Urme de Fe(III)EDTA au fost identificate în 1049 cm⁻¹ și 1086 cm⁻¹. Maximele de la 1631 cm⁻¹ indică prezența legăturii Fe–O (1624 cm⁻¹) [340], sau semnal dat de gruparea carboxil din EDTA pe suprafață [341].

8.4 Caracterizarea monocristalelor de Fe₃O₄

Analiza XRD și EDAX

Spectrul de difracție al magnetitei a fost identificat utilizând baza de date ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*), codul de referință 01-079-0419.

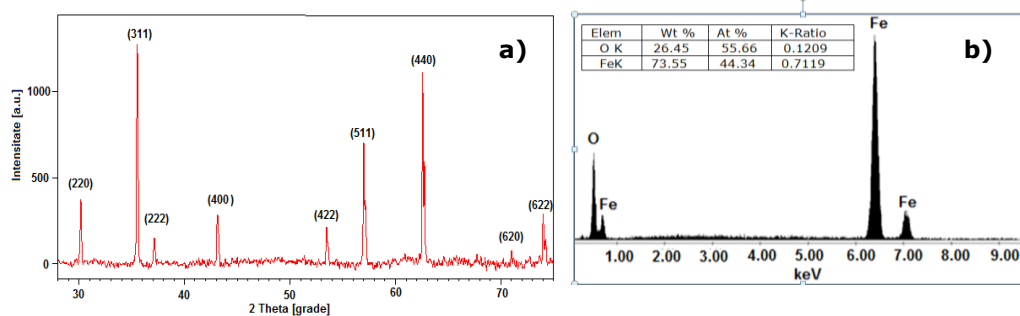


Figura 8.7 a) Spectrul XRD al magnetitei, b) Spectrul EDAX al magnetitei

Cu ajutorul analizei EDAX (figura 8.7) se identifică elementele chimice. Puritatea ridicată a magnetitei este confirmată de prezența exclusivă a fierului și a oxigenului și de lipsa urmelor de Na, S, C și N. După cum se observă în tabelul figurii 8.7, procentajele ionilor de fier și de oxigen sunt aproape perfecte, respectând stoichiometria magnetitei.

Analiza SEM

În imaginile SEM din figura 8.8 se observă morfologia cristalelor de magnetită, o combinație octaedrală și dodecaedrală cu fațete de 10-45 μm (în lungul axei <001>).

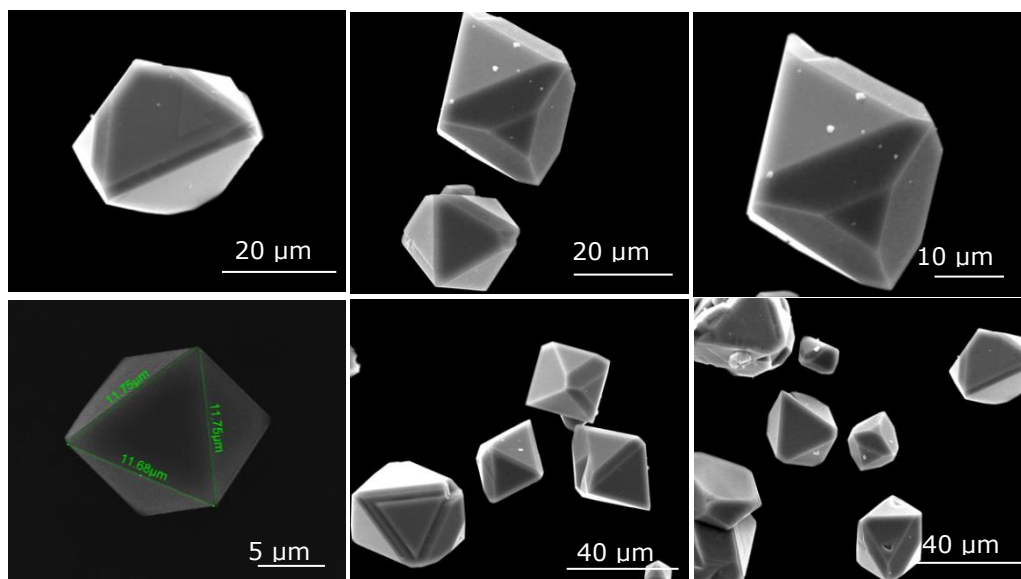


Figura 8.8 Imagini SEM ale cristalitelor de Fe₃O₄ obținute în intervalul 38 h - 44 h de autoclavare

Analiza Mössbauer

Valorile parametrilor hiperfini rezultați prin măsurători de spectrometrie Mössbauer indică precis starea de ordonare magnetică și starea de oxidare a fierului adică Fe²⁺, Fe³⁺. Aria curbelor este proporțională cu cantitatea din fiecare specie de fier. Pentru a determina cu precizie speciile de fier din proba de magnetită, s-au făcut măsurători de spectrometrie Mössbauer. Spectrul (figura 8.9) a fost obținut în modul de transmisie cu ⁵⁷Co difuzat în matrice Rh. Apariția sextetului indică ordonarea magnetică (ferimagnetică pentru magnetită). Spectrometrul a fost calibrat prin intermediul unui standard de α-Fe la 293 K. Identificarea a fost efectuată cu ajutorul programului Normos.

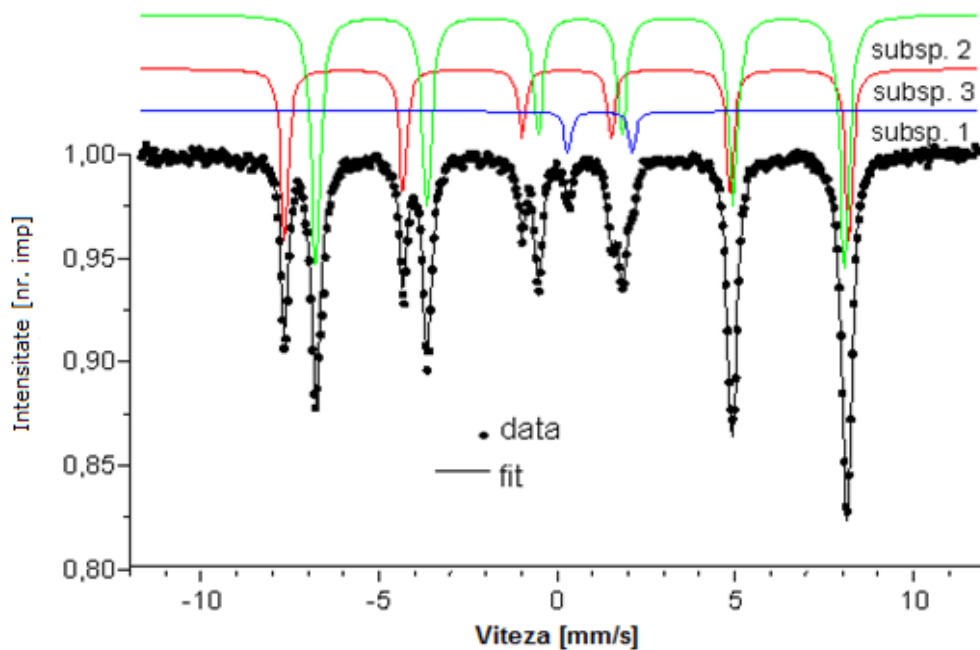


Figura 8.9 Spectrul Mössbauer la temperatura camerei a microcristalelor de Fe₃O₄

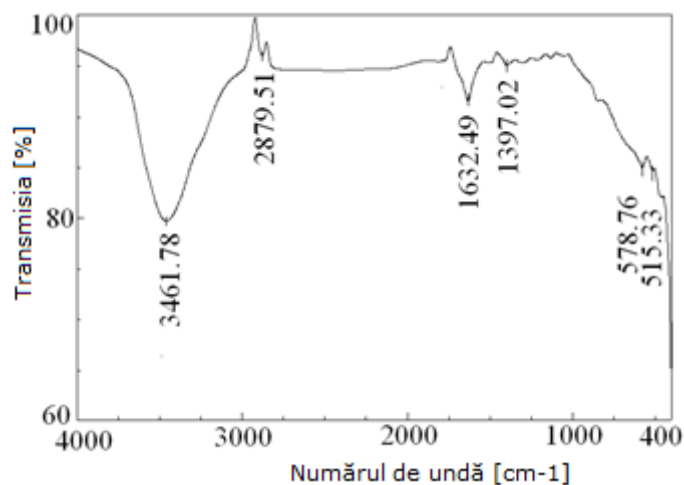
Din analiza Mössbauer rezultă că proba este Fe₃O₄, în fază unică. În scopul de a obține un spectru de foarte bună calitate (zgomot redus), proba a fost măsurată la timp îndelungat. Acest lucru permite determinarea concentrațiilor foarte mici de fier care ar putea aparține unor faze diferite (mai puțin de 0,5%). În acest eșantion, nu există altă fază care conține fier metalic, Fe⁰, singura fază identificată este Fe₃O₄, respectiv cationii Fe³⁺ și Fe²⁺ au fost puși în evidență în exclusivitate.

Tabel 8.1 Interpretarea spectrului Mössbauer al magnetitei

	Isomer shift δ [mm/s]	Quadrupole splitting ΔEQ [mm/s]	Hyperfine field B_{Hf} [T]	Full line width at half height [mm/s]	Relative area (%)	Interpretation
Subsp.	0.28	0.01	49.3	0.24	33	Fe ³⁺ în pozițiile tetraedrale ale Fe ₃ O ₄
Subsp.	0.66	0.00	46.2	0.31	64	Fe ²⁺ și Fe ³⁺ în pozițiile octaedrale și tetraedrale ale Fe ₃ O ₄
Subsp.	1.23	1.80	N/A	0.21	3	Fe ²⁺ aparținând unui compus paramagnetic (FeCO ₃)

Analiza FT-IR

Cu ajutorul spectrometrului de infraroșu cu transformată Fourier (FT-IR), JASCO 4200 a fost înregistrat spectrul probei de magnetită între 4000 și 400 cm⁻¹.

**Figura 8.10** Spectrul FT-IR al magnetitei

Spectrul FT-IR al particulelor (figura 8.10) prezintă maxime caracteristice ale magnetitei substoichiometrice la aproximativ 578 cm⁻¹ [11], [266]. Vârful observat la spectru FT-IR la 515 cm⁻¹ sunt caracteristice magnetitei [342]. Banda largă de la 3100 la 3630 cm⁻¹ centrată la 3461 cm⁻¹ poate fi atribuită vibrațiilor O-H [338], [343] sau moleculelelor de apă absorbite [339], [340]. Semnalul slab situat la cca 2879 cm⁻¹ poate fi atribuit vibrațiilor simetrice C-H [341]. Vârful de la 1632 cm⁻¹ fie indică existența legăturii Fe-O (1624 cm⁻¹) [344], fie indică un semnal dat

de gruparea carboxil EDTA în conformitate cu [345]. Nowak și colegii menționează în [346] că maximul IR de la 1397 cm⁻¹ și 1405 cm⁻¹ ar putea fi generat de gruparea (COO⁻) liber.

Proprietăți magnetice

Pentru a testa proprietățile magnetice ale particulelor obținute s-a folosit un histerezisgraf AC [347]. Magnetizarea de saturație reprezentată în figura 8.11 poate fi estimată la aproximativ 98,9 emu/g. Valorile mici pentru câmpul coercitiv ($H_c = 0,0158$ kOe) și pentru remanența magnetică 2,5 emu/g indică un comportament superparamagnetic, ceea ce este destul de neobișnuit pentru particulele magnetice din gama de dimensiuni micrometrice.

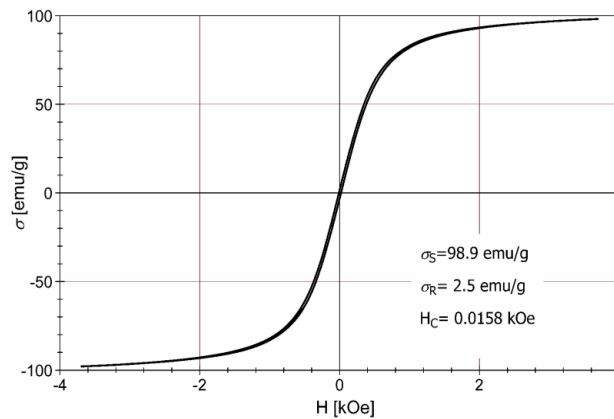


Figura 8.11 Curba de magnetizare a cristalelor de Fe₃O₄

8.5 Mecanismul de formare a fazei Fe₃O₄

Prin epitaxie se înțelege procesul de creștere a unui strat monocristalin pe un suport orientat. Semnificația cuvântului, provine din limba greacă: *epi*=pe și *taxis*=aranjare. Procesul constă în transportul atomilor dintr-o fază: solidă, lichidă sau gazoasă la suprafața unui suport monocristalin pe care să continue creșterea cristalină a substratului. Aceasta tehnică folosește un substrat pe care se formează centrul de nucleație și pe care crește un nou strat (pe monocristalul de bază), prin aport de atomi din exterior. Straturile epitaxiale pot fi de același fel, în cazul homoepitaxiei, când materialele sunt identice sau diferite în cazul heteroepitaxiei când materialele sunt diferite. În acest ultim caz, creșterea nu va fi posibilă decât dacă există compatibilitate între rețelele cristaline ale celor două materiale (aceeași geometrie a rețelei cristaline și diferențe mai mici de 1-2 % între distanțele dintre atomi) [348]. Pe baza mecanismelor fizice ale creșterii epitaxiale se pot analiza posibilitățile de fixare în rețeaua cristalină a atomilor singulari care ajung la suprafața substratului. Pentru ca atomii să se poată deplasa la nivelul suprafeței cristalului este necesară găsirea unei poziții în care acesta să se poată fixa [348]. Relativ la poziția de fixare, în cazul nostru, după cum se poate observa din imaginile figurilor 8.2-8.5, majoritatea cristalitelor de magnetită cresc pe muchiile cristalitelor de carbonat de fier sau în proximitatea lor.

Relativ la compatibilitatea între rețelele cristaline ale celor două materiale facem observația că J.Wang și colaboratorii [246] au demonstrat că celula elementară cubică a magnetitei păstrează orientarea celulei elementare a carbonatului feros, adică $[111]_{\text{magnetită}} // [001]_{\text{siderită}}$ și $[2-1-1]_{\text{magnetită}} // [120]_{\text{siderită}}$. J.Wang și colaboratorii au concluzionat acest lucru după ce au studiat evoluția structurală a carbonatului de fier prin decarbonatare la temperaturi ridicate (prin tratament termic), folosind tehnica de difracție cu raze X *in situ* pe monocristal [246]. Ei au demonstrat astfel că transformarea FeCO_3 în Fe_3O_4 poate fi calificată ca fiind topotactică. Altfel spus aceștia au demonstrat că rearanjamentul intern al atomilor ce aparțin monocristalului inițial (FeCO_3) se face astfel încât acesta să fie corelat cu cel al cristalului inițial.

Rezultatele lui J. Wang care au fost obținute în urma tratamentului termic al carbonatului de fier pot fi utilizate de către noi pentru a explica modul în care au crescut particulele de magnetită din particule de carbonat de fier pe cale hidrotermală. Mai precis relația de compatibilitate între cele două rețele trebuie să se păstreze în mod obligatoriu și anume: $[111]_{\text{magnetită}} // [001]_{\text{siderită}}$ și $[211]_{\text{magnetită}} // [120]_{\text{siderită}}$.

Astfel sunt create condițiile pentru formarea centrilor de nucleație pe suprafața carbonatului de fier. Dat fiind faptul că imaginile au surprins fazele de evoluție ale magnetitei de la apariția formațiunilor triunghiulare de dimensiuni nanometrice la formațiunile octaedrice finale de dimensiunea zecilor de micrometri ne indică neechivoc faptul că acestea cresc prin epitaxie pe suprafața cristalitelor de carbonat de fier.

8.6 Concluzii la capitolul 8

În acest capitol am arătat că în timpul procesului hidrotermal cristalitele de Fe_3O_4 cresc prin epitaxie din cristalele de FeCO_3 obținut prin descompunerea complexului Fe(III)-EDTA în prezența ureei pornind de la Na_4EDTA ca precursor principal. Octaedrii de magnetită obținuți, cu dimensiuni în jurul valorilor de 10-45 μm au comportament superparamagnetic. Amestecul de monocristale de carbonat de fier cu dimensiuni de 150 μm și magnetită monocristalină cu dimensiuni de 10-45 μm a fost obținut prin metoda hidrotermală, în intervalul de timp 26 h și 36 h la temperatură de 230°C. Faza unică a magnetitei a fost obținută prin metoda hidrotermală în intervalul 38 h și 44 h de autoclavare, la temperatura 230°C. După cum se observă din imaginile SEM (figurile 8.3, 8.4) și din imaginile optice (figura 8.5), magnetita crește epitaxial din substratul de carbonat de fier. În timpul procesului hidrotermal, cristalele de magnetită cresc în timp ce carbonatul de fier dispare complet după 36 h de autoclavare la 230°C. Purițea magnetitei este dovedită de măsurătorile Mössbauer. Prin urmare, nivelul scăzut de imperfecțiuni al magnetitei este o consecință a procesului hidrotermal de obținere. Aceasta crește epitaxial din monocristalele de carbonat de fier pur.

Ținând cont de dimensiunile celulelor (10 μm -100 μm), alegerea particulelor cu dimensiuni de 10 μm -50 μm pot fi potrivite pentru aplicații medicale cum ar fi hipertermia intacelulară, livrarea de medicamente, imagistica de rezonanță magnetică (IRM), terapia multimodală a cancerului, separarea imunomagnetică, imobilizarea și modificarea biologică a compușilor activi, separarea magnetică a celulelor, etc.

9. TESTAREA CRISTALELOR DE Fe_3O_4 ÎN IMAGISTICA DE REZONANȚĂ MAGNETICĂ (IRM)

Despre agenții de contrast și despre condițiile generale ale utilizării lor am vorbit pe larg în introducerea teoretică pe care am făcut-o în subcapitolul 3.2.7, Imagistica medicală, Agenți de contrast.

Reamintim pe scurt ca cea mai utilizată clasificare a lor se bazează pe destinația agentului de contrast în țesuturi: extracelular, intracelular, țesut specific și intravascular [212]. Principiul de bază al IRM este legat de relaxarea spinilor (atomilor de hidrogen) într-un câmp magnetic. "Contrast" se referă la diferențele dintre intensitățile semnalelor IRM emise de regiunile adiacente, "țesut și vase", "țesut și oase" sau "țesut și țesut". S-a constatat că dimensiunea și compoziția nanoparticulelor de magnetită și a nanoparticulelor bazate pe spinelii de Fe au influență în contrastul MR [349]. Există studii [173] care au demonstrat că o creștere a dimensiunii nanoparticulelor de la 6 la 12 nm produce o creștere a contrastului MR. Această observație este în acord cu concluziile lui Goya și a colaboratorilor lui, care au observat o creștere a magnetizării de saturație a nanoparticulelor de magnetită proporțională cu creșterea dimensiunii lor [215, 173]. Nanoparticulele mai mari de magnetită, datorită magnetizării mai mari determină relaxarea mai rapidă spin-spin a moleculelor de apă, conducând la îmbunătățirea contrastului. Cu toate acestea, nu a fost stabilită dimensiunea optimă pentru cel mai bun contrast MR fără pierderea proprietăților superparamagnetice ale nanoparticulelor.

Pe lângă condiția de biocompatibilitate, o condiție esențială impusă comportării particulelor este aceea de a evita aglomerările iar pentru aceasta particulele trebuie să aibă comportament superparamagnetic. Una dintre condițiile impuse de comportamentul superparamagnetic este aceea că valoarea magnetizării remanente să fie foarte mică sau chiar nulă. În raport cu dimensiunea particulelor, există trei clase de oxizi de fier folosiți pentru îmbunătățirea contrastului IRM: particulele ultra mici de oxid de fier (USPIO; 20-50nm), particule mici de oxid de fier (SPIO; de la 60nm la aproximativ 250 nm), și microparticule de oxid de fier (MPIO; de la 0,9 microni în sus) [184], [213], [214]. Atunci când dimensiunea particulelor devine mai mică sau egală cu dimensiunea domeniilor magnetice (sub 10-15 nm), agitația termică datorată temperaturii învinge tendința dipolilor magnetici de a sta orientați după îndepărtarea câmpului magnetic. Când această proprietate marcată de lipsa de magnetizare remanentă după îndepărtarea câmpului magnetic extern, are loc la temperatura camerei, se vorbește despre superparamagnetism. Această proprietate permite particulelor să își mențină stabilitatea coloidală ceea ce face posibilă utilizarea lor în aplicații biomedicale.

Reducerea dimensiunii particulelor sub 15 nm nu este lipsită de unele consecințe, care pot fi ușor clasificate ca dezavantaje în anumite aplicații, în special ca agenți de contrast pentru IRM. Atunci când dimensiunea particulelor scade,

raportul de suprafață/volum crește cu efecte de suprafață pronunțate asupra orientării spinilor, care pot avea un impact semnificativ negativ asupra proprietăților magnetice ale materialului. Cu toate că multe studii au demonstrat că nanoparticulele superparamagnetice ultra mici de tip (USPIO) de oxid de fier cresc intensitatea semnalului IRM [350], [351], [352], [353], [354] și îmbunătățesc semnalul de monitorizare al migrației celulare [77], [355], [234], există studii care subliniază faptul că pentru a marca o singură celulă și pentru a obține un răspuns RMN bun sunt necesare mai multe milioane de nanoparticule USPIO [235] ceea ce reprezintă o dificultate. O alternativă la aceasta este dată de Hinds și colaboratorii [236] care au arătat că particulele de oxid de fier (micrometrice MPIO) pot fi utilizate în același scop; astfel de particule pot fi eficient endocitate de diferite celule. Saphiro și colaboratorii [235] au demonstrat pentru prima dată că o singură particulă MPIO formată din aglomerări de nanoparticule poate fi utilizată pentru marcarea celulară și apoi detectată prin RMN. În afară de mărime, capacitatea nanoparticulelor de magnetită de a genera contrast MR este influențată de structura cristalografică a particulelor și prezența impurităților. De aceea o soluție mai bună pentru această problemă ar putea fi utilizarea de particule cu dimensiuni micrometrice și structură monocristalină. Pentru astfel de particule, efectele de suprafață ar fi mult diminuate, aproape neglijabile, iar magnetizarea de saturație ar putea fi apropiată de cea a *bulk*-ului. Singura problemă care trebuie rezolvată în acest caz o reprezintă "aducerea" comportamentului superparamagnetic la dimensiuni micrometrice. Noi am sintetizat [334], [307], [308]) prin metoda hidrotermală a complexului $\text{Fe}^{3+}\text{Na}_4\text{EDTA}$, magnetită cu dimensiuni medii în intervalul 1 μm -10 μm cu comportament superparamagnetic la temperatura camerei. În acest capitol am investigat posibilitatea de a folosi particulele de magnetită cu comportament superparamagnetic obținute de către noi, ca agent de contrast în imagistica de rezonanță magnetică (IRM).

Pe baza rezultatelor noastre originale, ne-am propus să testăm acest produs ca agent de contrast T_2 pentru RMN. Testele au fost efectuate la Centrul de Diagnostic Imagistic și Tratament - Euromedic Arad. Rezultatele au fost prezentate și publicate la conferința [309], [359].

Aparatura IRM

Imaginile au fost obținute cu ajutorul unui aparat RMN cu un dispozitiv model SIGNA MR / I 1.5 T EXCITE HD, seria nr. E4417, fabricat de General Electric Company. Toate fantomurile au fost analizate după ce au fost plasate în antena de cap.

Obținerea particulelor

În concordanță cu cele prezentate în capitolul 8. Am dezvoltat o metodă de sintetiză hidrotermală de magnetită octaedrică cu dimensiuni de 10 μm (de-a lungul axei $\langle 001 \rangle$) prin descompunerea complexului Fe (III)EDTA în prezența ureei. Magnetizarea de saturație a probei a fost estimată la 93 emu / g (3,8 la kOe), iar valorile scăzute care exprimă coercivitatea ($H_c = 26$ Oe) și remanența magnetică (2.5 emu / g) sugerează un comportament superparamagnetic.

9.1 Pregătirea fantomurilor

Fantomurile s-au preparat prin amestecarea microparticulelor cu gel de ecograf. Am ales gelul de ecograf deoarece asigură o vâscozitate suficientă pentru a menține particulele în suspensie. Amestecul a fost introdus în tuburi Eppendorf de 1,5 ml.

Deoarece nu s-au făcut experimente IRM cu astfel de particule, nu am avut un punct de referință în ceea ce privește alegerea concentrației (în g/ml) pentru obținerea unui semnal RMN bun. Prin urmare, am decis să facem trei grupe de probe GI, GII și GIII, ale căror măsurători le prezentăm mai jos.

9.2 Testarea SCMSPIO ca agent de contrast IRM

Seria de măsurători aferente grupului de probe GI

Deoarece în literatură nu există niciun reper, pentru a ne fixa un punct de plecare în stabilirea concentrației am ales să facem o comparație cu o proba martor de gadolinium nediluat și cu o probă martor de gel de ecograf. Pentru aceasta am pregătit pentru prima serie de măsurători aferente grupului G1 câte un tub Eppendorf cu gel și câte un tub Eppendorf cu gadolinium nediluat aferente fiecărei dintre cele 3 probe ce au avut concentrații alese la întâmplare. Separat am pregătit un vas rotund de plastic (inert magnetic) cu diametrul de 10 cm pe care l-am umplut cu apă. Apa este necesară pentru a crea un mediu care să asigure fenomenul de relaxare a spinilor (atomilor de hidrogen) în câmp magnetic. Cele 3 serii a câte 3 tuburi au fost introduse pe rând în apă și supuse semnalului de radio frecvență. Dat fiind faptul că probele noastre sunt mici (tuburile Eppendorf) comparativ cu dimensiunile bobinei principale care captează semnalul RMN, am folosit cea mai mică antenă pe care aparatul a avut-o în dotare și anume antena care este folosită în imagistica creierului uman. Recipientul cu probe a fost plasat în centrul antenei astfel încât să fie asigurată o recepție uniformă a intensității semnalului.

Obiectivul principal pentru cele 3 măsurători aferente grupului de probe GI, a fost să identificăm o valoare a concentrației pentru care proba supusă testării emite un semnal RMN care să genereze o imagine (un contrast) apropiat de cel generat de proba de gadolinium nediluat.

În imaginea din figura 9.1 sunt prezentate cele 3 imagini aparținând grupei GI. Rezultatele sunt prezentate în figura 9.1 a), b), c). Imaginile din figura 9.1 a) și 9.1 b) prezintă artefacte datorate răspunsului magnetic de intensitate mare. Imaginea cu cel mai bun contrast este cea din figura 9.1 c), în care concentrația de microparticule a fost $15 \cdot 10^{-4}$ g Fe_3O_4 g/ml. La o examinare atentă a imaginii c), în tubul din mijloc se pot observa bulele de aer din gel, ceea ce înseamnă că există posibilitatea concretă de creare a unui mediu adecvat și cu o concentrație bine definită astfel că particulele SCMSPIO să poată genera un răspuns magnetic potrivit. Pentru comparație, fiecare imagine prezintă un tub Eppendorf care conține gel pur (stânga) și un tub Eppendorf cu agent de contrast gadolinium (dreapta).

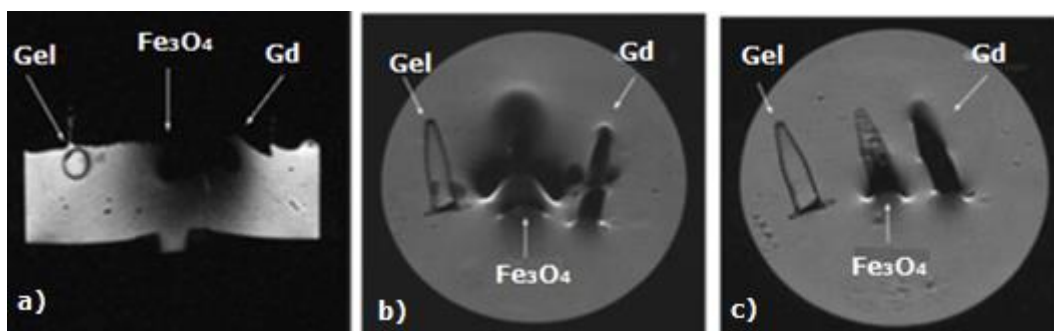


Figura 9.1 Nuanțe de gri obținute în urma testării grupului de probe GI

Seria de măsurători aferente grupului de probe GII

Am ales concentrația $15 \cdot 10^{-4}$ g Fe_3O_4 g/ml ca punct de pornire pentru elaborarea seriei G II de 10 fantomuri care au concentrații diferite, mai mari și mai mici în jurul valorii de pornire, și anume:

P1: $8 \cdot 10^{-4}$ Fe_3O_4 g/ml	P4: $15 \cdot 10^{-4}$ Fe_3O_4 g/ml	P7: $30 \cdot 10^{-4}$ Fe_3O_4 g/ml
P2: $11 \cdot 10^{-4}$ Fe_3O_4 g/ml	P5: $18 \cdot 10^{-4}$ Fe_3O_4 g/ml	P8: $36 \cdot 10^{-4}$ Fe_3O_4 g/ml
P3: $14 \cdot 10^{-4}$ Fe_3O_4 g/ml	P6: $24 \cdot 10^{-4}$ Fe_3O_4 g/ml	P9: $40 \cdot 10^{-4}$ Fe_3O_4 g/ml

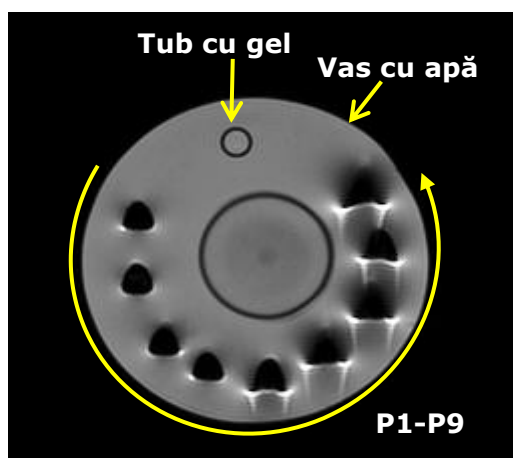


Figura 9.2 Imagine IRM a grupului de probe GII

În figura 9.2, în sensul sagetii, pot fi vizualizate imaginile IRM a celor 9 probe P1-P9 care au concentrații de la $8 \cdot 10^{-4}$ Fe_3O_4 g/ml până la $40 \cdot 10^{-4}$ Fe_3O_4 g/ml.

După cum se poate vedea probele P5-P9 introduc distorsiuni, din ce în ce mai mari spre P9, adică spre concentrații mai mari. Imaginile cele mai bune din această serie sunt ale probelor P1-P4 care par a fi identice. Deoarece suntem în căutarea unor nuanțe de gri este evident faptul că este nevoie de probe care să aibă concentrații mai mici decât P1, adică $8 \cdot 10^{-4}$ Fe_3O_4 g/ml. De aceea am procedat în

continuare la efectuarea unei alte serii de măsurători de teste pe grupul de probe GIII, probe ce conțin concentrații mai mici de magnetită pe unitatea de volum.

Seria de măsurători aferente grupului de probe GIII

Urmatoarele probe au fost preparate prin diluții succesive plecând de la $4 \cdot 10^{-4}$ g Fe_3O_4 g/ml. Pentru a elimina efectul erorilor care ar fi putut apărea la nivelul unor concentrații atât de mici am pregătit câte 5 probe pentru fiecare dintre cele 5 concentrații. În figura 9.3 sunt prezentate în sensul săgeții imaginile IRM ale probelor P10-P16 care au concentrații cuprinse între $4 \cdot 10^{-4}$ g Fe_3O_4 g/ml și $0,25 \cdot 10^{-4}$ g Fe_3O_4 g/ml.

P10: $4 \cdot 10^{-4}$ g Fe_3O_4 g/ml,	P14: $1 \cdot 10^{-4}$ g Fe_3O_4 g/ml
P11: $2 \cdot 10^{-4}$ g Fe_3O_4 g/ml	P15: $0,5 \cdot 10^{-4}$ g Fe_3O_4 g/ml
P12: $2 \cdot 10^{-4}$ g Fe_3O_4 g/ml	P16: $0,25 \cdot 10^{-4}$ g Fe_3O_4 g/ml
P13: $1 \cdot 10^{-4}$ g Fe_3O_4 g/ml	

Scopul principal al seriei de experimente GIII a fost acela de a obține imagini cu nuanțe de gri. O examinare atentă a figurii 9.3, indică faptul că toate concentrațiile P10-P16 pot fi adecvate pentru un răspuns imagistic care să ne dea nuanțe de gri.

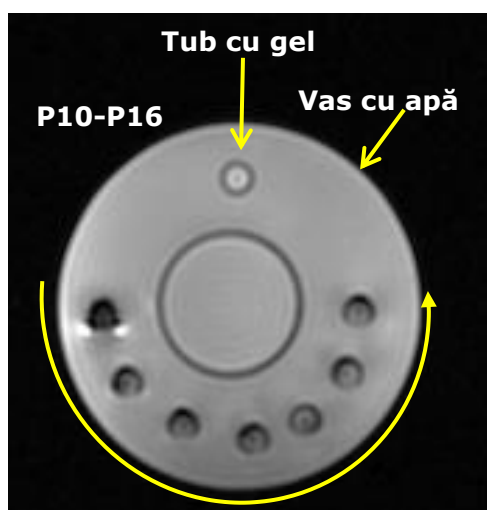


Figura 9.3 Imagini IRM a grupului de probe GIII

9.3 Concluzii la capitolul 9

Metoda de obținere a SCMSPIO se bazează pe descompunerea hidrotermală a complexului Fe(III)-EDTA în prezența ureii având ca precursori principali sulfatul dublu de fier și amoniu.

Particulele de magnetită monocristalină cu dimensiuni micrometrice de 10 μm și comportament superparamagnetic a căror obținere și caracterizare a fost prezentată de către noi în capitolul 8, au fost aici testate ca agent de contrast în experimente de imagistică RMN. Scopul testării a fost acela de a demonstra faptul că SCMPPIO ar putea fi folosite în imagistica de rezonanță magnetică. Faptul că s-au obținut nuanțe de gri la concentrații extrem de mici este în concordanță cu obiectivul nostru pentru această etapă de experimente. Rezultatele indică faptul că alegerea concentrației adecvate (g/ml) poate crea un contrast bun în aplicații legate de imagistica RMN. Ținând cont de dimensiunile celulelor (10 μm -100 μm), aceste particule ar putea fi utile și pentru alte aplicații medicale, cum ar fi hipertermia intracelulară, livrarea controlată de medicamente, imagistica celulară prin rezonanță magnetică (IRM), monitorizarea migrării celulelor în terapia celulară, terapia cancerului multimodal, separarea imunomagnetică de celule, detectarea, imobilizarea și modificarea de compuși biologic activi, etichetarea celulară, separarea magnetică a celulelor, substanțe de contrast pentru rezonanță magnetică, livrarea de gene, terapia multi-modală a cancerului. De asemenea considerăm că prin aceste studii s-au creat premisele utilizării SCMPPIO ca substanță de contrast în imagistica tractului digestiv. Acesta din urmă este obiectivul principal al cercetărilor pe care le vom derula în afara spațiului acestei teze.

10. CONCLUZII GENERALE

În această teză am prezentat rezultatele științifice legate de obținerea și testarea oxizilor de fier cu proprietăți fizice avansate, după cum urmează:

1. S-au obținut pentru prima oară mezocristale de hematită de dimensiuni submilimetrice, prin tratamentul termic la 600° C al monocristalelor de carbonat de fier. În capitolul 4 am prezentat metoda de obținere și caracterizarea precursorului de carbonat de fier. Am studiat tranziția de fază de la carbonat de fier la hematită și am stabilit pentru prima oară că produsul final este hematita cu structura internă mezocristalină. Pentru a caracteriza puritatea și cristalinitatea produsului final, am efectuat măsurători de XRD, Mössbauer, FT-IR și EDX.

Din punctul de vedere al aspectului exterior al mezocristalelor obținute se poate spune cu certitudine că transformarea topotactică conservă aspectul romboedric (formă și dimensiune ~ 150/50μm) al monocristalului inițial de carbonat de fier. Creșterea dramatică a densității în condiții topotactice, a condus la apariția porozității interne; suprafața specifică fiind calculată prin BET la 14,15 mp / g. Cu ajutorul cuplajului MS /TG, TGA am identificat cu exactitate reacțiile chimice care se produc în timpul tratamentului termic al carbonatului de fier. Transformarea topotactică, creșterea densității, straturile orientate formate din blocuri individuale aliniate, apariția porozității interne, și, de asemenea, lărgirea maximelor de difracție ale produsului confirmă că acesta este un material poros construit din nanocristalite orientate. Programul XFIT indică faptul că nanocristalitele de hematită au o dimensiune medie de cca. 66 nm, apropiate ca dimensiune de cele observate în imaginile SEM. Imaginile TEM în care pot fi văzute cristalite individuale cu morfologie certă poliedrală (muchii și colțuri) ne indică de asemenea că unitățile elementare ce constituie mezocristalul au structură monocristalină. Valoarea mică a lărgimii benzii interzise de 2.06 eV (determinate în paragraful 4.3), sugerează că hematita obținută ar putea fi folosită în aplicații fotocatalitice. Particulele obținute sunt suficient de mari, pentru a putea permite atașarea de micro contacte electrice ceea ce ar fi util în senzorică. Cristalinitatea înaltă asociată cu porozitatea sunt argumente pentru utilizarea materialului obținut la fabricarea electrozilor pentru baterii. Am stabilit ca mecanismul de formare a structurii mezocristaline din timpul procesului de sinteză cuprinde două etape distincte. O primă etapă fizico-chimică constă în descompunerea termică a monocristalelor de carbonat de fier submilimetrice în hematită formată din nanocristalite orientate, non-sferice cu diametre situate în intervalul de 60 nm, 80 nm. Etapa a doua, constă într-un proces fizic de dezvoltare pe trei niveluri prin auto-asamblarea nanocristalitelor în blocuri mezostructurate de hematită. Pe nivelul 1, particulele dendritice monocristaline conduc prin auto-asamblare la formarea unui strat superior ierarhic cu aspect ramificat. Nivelul

corespunde organizării acestor structuri în formațiuni 2D (foi, straturi) prin propagarea atașării orientate (OA) la scală mai mare (micrometrică) iar ultimul nivel 3D, este corespunzător pentru organizarea prin autoasamblarea straturilor 2D. Nu se poate exclude posibilitatea ca o parte din hematita produsă pe cale naturală geologică (prin procesul de termoliză a sideritei), în condiții asemănătoare cu procesul hidrotermal (presiune, temperatură, etc) ar putea avea proprietăți similare (porozitate și mezocristalinitate), descrise în această teză. Asocierea dintre arhitectura internă a cristalitelor orientate, a porozității mari (14,15 mp / g), și anizotropia proprietăților fizice (mecanice, termice, optice, magnetice și electrice) constituie subiect de studiu pentru investigațiile viitoare.

2. Pornind de la monocristalele de FeCO_3 cu dimensiuni până la 150 μm , prin tratament termic în argon, s-au obținut pentru prima oară structuri poroase de magnetită cu cristalinitate înaltă, cu aceleași dimensiuni exterioare și cu aceeași morfologie romboedrală ca ale precursorului. Cu toate că prezintă fațete netede, cristalele au porozitate internă și suprafață specifică foarte mare de 88,55 m^2 / g . S-a constatat că aceste cristale de Fe_3O_4 sunt formate dintr-un aranjament ordonat de cristalite nanometrice ceea ce indică faptul că structura internă este mezocristalină. Cristalinitatea înaltă este confirmată de maximele ascuțite ale spectrului XRD. Analiza X-ray Line-Profile Fitting confirmă dimensiunile medii ale cristalitelor de 64 ± 6 nm ceea ce este în concordanță cu observațiile SEM. Banda îngustă a Fe-O de la 570 cm^{-1} din spectrul FT-IR al cristalelor de magnetită indică puritatea ridicată și lipsa defectelor. Oxidul de fier obținut este pur. Analiza spectrului IR permite distingerea clară a fazei pure de magnetită. Cristalitele de oxid de Fe prezintă histereză magnetică, cu magnetizare de saturație de 92,1 emu / g, apropiată de valoarea maximă raportată în literatura de specialitate. Rezultatele de față au demonstrat posibilitatea obținerii de cristale de magnetită de dimensiuni submilimetrice și morfologie romboedrală cu suprafață specifică mare 88,55 m^2 / g , de obicei asociată cu cristalitele de dimensiuni nanometrice. Dimensiunile lor mari (150 μm) și cristalinitatea înaltă pot face ca aceste cristale să fie utile într-o arie largă de aplicații, în special ca suporturi magnetice. Dimensiunile cristalelor sunt suficient de mari și rezistente la acțiunile mecanice, și permit atașarea unui contact electric.

3. Prin tratamentul termic al mezocristalelor poroase de Fe_3O_4 s-a obținut pentru prima oară mezocristale de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ tetragonală cu vacanțe ordonate, cu cristalinitate înaltă, cu aceeași morfologie romboedrală și aceleași dimensiuni exterioare ca și ale precursorului. Cu toate ca fațetele cristalelor de maghemită sunt netede, porozitatea internă este mare; suprafața specifică este 40.14 m^2 / g , evaluată prin metoda BET. Argumentele teoretice dar și aranjamentul intern al cristalitelor (imagistica SEM) ne indică faptul că structura internă este mezocristalină. Cristalinitatea înaltă este confirmată de maximele ascuțite ale spectrului XRD. Analiza X-ray Line-Profile Fitting confirmă nanostructura cristalitelor și dimensiunile medii de 84 ± 8 nm pentru maghemită în concordanță cu observațiile SEM. Banda corespunzătoare Fe-O în spectrul maghemitei este dominată de trei benzi de absorbție de la 556 cm^{-1} , 638 cm^{-1} și 696 cm^{-1} (interzis pentru structura de spinel) atribuit structurii tetragonale cu vacanțe ordonate. Oxidul de fier obținut este pur. Cristalele de oxid de Fe prezintă histereză magnetică, cu magnetizare de saturație de 85,5 emu / g, aproape de valorile maxime raportate în

4. literatura de specialitate. Rezultatele de față au demonstrat posibilitatea obținerii de cristale de maghemită poroasă, de dimensiuni submilimetrice, romboedrice cu suprafață specifică mare ($40,14 \text{ m}^2 / \text{g}$) de obicei asociată cu cristalite de dimensiuni nanometrice. Dimensiunile lor mari ($150 \text{ }\mu\text{m}$) și cristalinitatea înaltă pot face ca aceste cristale să fie utile într-o arie largă de aplicații, în special ca suporturi magnetice, senzori de gaz și electrozi pentru baterii de Li-ion. Dimensiunile cristalelor sunt suficient de mari și rezistente la acțiunile mecanice, și permit atașarea unui contact electric. După cunoștințele noastre, rezultatele obținute de către noi sunt unice și sunt prezentate aici pentru prima dată.

5. S-a reușit depunerea nanofoliilor metalice de argint pe suprafața mezocristalelor submilimetrice de hematită. Din ceea ce cunoaștem, creșterea unor folii de argint pe suprafața unui mezocristal este prezentată aici pentru prima oară. Mai mult, nanofolii de argint cu formă triunghiulară nu au fost crescute până în prezent prin metoda fotochimică.

S-a sintetizat pentru prima oară, un ansamblu mezocristalin de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /nanofolii de argint. Această structură ar putea fi utilă la îmbunătățirea reacțiilor fotocatalitice prin absorbție plasmonică.

6. Am arătat pentru prima oară că în timpul procesului hidrotermal cristalitele de Fe_3O_4 cresc prin epitaxie din cristalele de FeCO_3 obținute prin descompunerea complexului Fe(III)-EDTA în prezența ureei pornind de la Na_4EDTA ca precursor principal. Octaedrii de magnetită obținuți, cu dimensiuni în jurul valorilor de $10\text{-}45 \text{ }\mu\text{m}$ au comportament superparamagnetic. Amestecul de monocristale de carbonat de fier cu dimensiuni de $150 \text{ }\mu\text{m}$ și magnetită monocristalină cu dimensiuni de $10\text{-}45 \text{ }\mu\text{m}$ a fost obținut prin metoda hidrotermală, în intervalul de timp 26 h și 36 h de autoclavare, la temperatura de 230°C . Faza unică a magnetitei a fost obținută prin metoda hidrotermală în intervalul 38 h și 44 h de autoclavare, la temperatura 230°C , magnetita crescând epitaxial din substratul de carbonat de fier. În timpul procesului hidrotermal, cristalele de magnetită cresc în timp ce carbonatul de fier dispare complet după 36 h de autoclavare la 230°C . Puritatea magnetitei este dovedită de măsurătorile Mössbauer. Prin urmare, nivelul scăzut de imperfecțiuni al magnetitei este o consecință a procesului hidrotermal de obținere. Ținând cont de dimensiunile celulelor ($10 \text{ }\mu\text{m}$ - $100 \text{ }\mu\text{m}$), alegerea particulelor cu dimensiuni de $10 \text{ }\mu\text{m}$ - $50 \text{ }\mu\text{m}$ pot fi potrivite pentru aplicații medicale cum ar fi hipertermia, livrarea de medicamente, imagistica de rezonanță magnetică (IRM), terapia multimodală a cancerului, separarea imunomagnetică, imobilizarea și modificarea biologică a compușilor activi, separarea magnetică a celulelor, etc.

7. Particulele de magnetită monocristalină cu dimensiuni micrometrice de $10 \text{ }\mu\text{m}$ și comportament superparamagnetic a căror obținere și caracterizare a fost prezentată de către noi în capitolul 8, au fost testate pentru prima oară în experimente de imagistică RMN, ca substanță activă pentru agenți de contrast. Scopul testării a fost acela de a demonstra faptul că SCMPIO (oxid feric superparamagnetic micrometric monocristalin) ar putea fi folosite în imagistica de rezonanță magnetică. Faptul că s-au obținut nuanțe de gri la concentrații extrem de mici este în concordanță cu obiectivul nostru entru această etapă de experimente. Rezultatele indică faptul că alegerea concentrației adecvate poate crea un contrast bun în aplicații legate de imagistica RMN. Optimismul nostru legat de utilizarea

8. SCMPPIO ca agent de contrast IRM se bazează în principal pe rezultatele anterioare de Hinds și Shapiro. Hinds și colaboratorii [232] au arătat că poate fi folosit ca o alternativă la particulele nanometrice, particule micrometrice MPIO care pot fi eficient endocitate de diferitele celule și care pot contribui astfel la îmbunătățirea semnalului IRM. Shapiro în [221] a demonstrat pentru prima dată că o singură particulă MPIO poate fi utilizată pentru a marca o singură celulă și apoi a o detecta prin IRM. După cum am prezentat mai sus, în literatura de specialitate au fost menționate particule magnetice cu diametre de un milimetru (obținute din aglomerări de nanoparticule) ca agenți de contrast IRM, ceea ce înseamnă că nu există limite pentru investigare în intervalul de dimensiuni micrometrice. În ceea ce privește sinteza, în literatură sunt extrem de rare cazurile în care s-au obținut particule micrometrice cu proprietăți superparamagnetice (superparamagnetismul se manifestă la dimensiuni comparabile cu dimensiunea domeniilor magnetice, adică mai mici de 15 nm) și toate acestea au fost obținute din aglomerări de nanoparticule. Din aceste motive, obținerea de particule cu dimensiuni mari, micrometrice și structură monocristalină, cu proprietăți magnetice bune, constituie o prioritate. Structura monocristalină și dimensiunile micrometrice ale particulelor pot constitui un uriaș avantaj în aplicații biomedicale în care ele sunt mai puțin nocive decât nanoparticulele datorită vitezei mici de difuzie în țesut, al reactivității slabe, dar și al interacțiunii reduse cu sistemul imunitar [233]. Pe lângă cele enumerate mai sus, ele ar putea fi folosite cu succes în aplicații legate de livrarea de medicamente la țesutul tractului digestiv sau substanță de contrast pentru tractul digestiv.

De asemenea consider că prin aceste studii s-au creat premisele utilizării SCMPPIO ca substanță de contrast în imagistica tractului digestiv. Acesta din urmă este obiectivul principal al cercetărilor pe care le vom derula pe viitor.

BIBLIOGRAFIE

- [1] C. Wilhelm, J. Fortin și F. Gazeau, „Tumour cell toxicity of intracellular hyperthermia mediated by magnetic nanoparticles,” *J.Nanosci.Nanotechnol.*, vol. 7, nr. 8, pp. 2933-7, 2007.
- [2] L. Zhou și P. O'Brien, „Mesocrystals: A New Clas of Solid Materials,” *Small*, vol. 4, nr. 10, pp. 1566-1574, 2008.
- [3] M. Chirita și I. Grozescu, „Iron Oxide Nanoparticles And Their Photoelectrochemical And Medical Applications A Short Overview,” *Analele Universitatii de Vest din Timisoara, Vol. LII, Seria Fizica*, 2008.
- [4] R. M. Cornel și U. Schwertmann, *The Iron Oxides. Structure, Properties, Reactions and Uses*, VCH:Weinheim, 1996.
- [5] P. Krishna și D. Pandey, *Close-Packed Structures*, Cardiff.: Printed in Wales by University College, 2001.
- [6] A. Y. I. Al-Baitai, *Computational Studies of the Interaction of Pollutants with Iron Oxide Surfaces*, London: University College London, 2011.
- [7] Kittel, 1972.
- [8] J. M. Criado, G. S. Chopra și C. Real, *Chem. Mater.*, 11, 1128., 1999.
- [9] D. Shriver, P. Atkins și C. Langford, *Quimica Inorganica*, Reverte (May 1998), 1998.
- [10] P. Krishna și D. Pandey, *Close-Packed Structures*, International Union of Crystallography by University College Cardiff Press Cardiff, Wales, 2001.
- [11] U. Schwermann și R. Cornell, *Iron Oxides in the laboratory; Preparation and Characterization*, Wiley-VCH, 2000.
- [12] R. L. Blake, R. Hessevick, T. Zoltai și L. Finger, „Refinement of the hematite structure,” *Am. Min.* 51, pp. 123-129, 1966.
- [13] M. M. D. P. Radek Zboril, „Iron(III) Oxides from Thermal Processes - Synthesis, Structural and Magnetic Properties, Mossbauer Spectroscopy Characterization, and Applications,” *Chem. Mater.* , pp. 969-982, 2002.
- [14] B. W. L. Bragg W. H., „X rays and crystal structure,” 3rd ed. *G Bell and Sons, London*, p. 228, 1918.
- [15] L. Pauling și S. B. Hendricks, „The crystal structure of hematite and corundum,” *J. Am. Chem. Soc.* 47, pp. 781-790, 1925.
- [16] Y. Sata și S. Akimoto, „Hydrostatic compression of four corundum type compounds: alfa-Al₂O₃, V₂O₃, Cr₂O₃; and alfa-Fe₂O₃,” *J. Appl. physics* 50, pp. 5285-5291, 1979.
- [17] M.-Z. Dang, D. Rancourt, J. E. Dutrizac, G. Lamarche și R. Provencher, „Interplay of surface conditions, particle size, stoichiometry, cell parameters, and magnetism in synthetic hematite like materials,” *Hyperfine Interactions* 117, pp. 271-319, 1998.
- [18] C. Wu, P. Yin, X. Zhu, C. Yang și Y. Xie, *J. Phys. Chem. B* 11, p. 17806, 2006.

- [19] N. Amin și S. Arajs, „Morin temperature of annealed submicronic alfa Fe₂O₃ particles,” *Phys.Rev. B35*, pp. 4810-4811, 1987.
- [20] C. S. E. R. v. d. K. Yongqi Liang, „Photoelectrochemical Characterization of Sprayed Fe₂O₃ Thin Films: Influence of Si Doping and SnO₂ Interfacial Layer,” *International Journal of Photoenergy Volume 2008*, p. 7, 2008.
- [21] J.W.Verhoven, „Glossary of terms used in photochemistry,” *Pure & Appl. Chem. Vol 68, No.12.* pp. 2223-2286, Printed in Great Britain, Amsterdam , 1996 IUPAC.
- [22] R. A. G. L. a. S. M. D. Beydoun, „ Role of nanoparticles in photocatalysis,” *Journal of Nanoparticle Research.* © 2000 Kluwer Academic Publishers, p. 439-458, 1999.
- [23] S. M. W. C. & D. B. M.R. Hoffmann, „Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis,” *Chemical Reviews 95*, pp. 69-96, 1995.
- [24] J. Verhoeven, „Gossary of Terms Used in Photochemistry,” *Pure and Applied Chemzstry, 68*, p. 2223, 1996.
- [25] A. Linsebigler, G. Lu și J. Yates Jr., „Photocatalysis on TiO₂ Surfaces§ Principles, Mechanism and Selected Results,” *Chemical Reviews 95*, p. 735, 1995.
- [26] B. Faust, M. Hoffmann și D. Bahnemann, „Photocatalytic oxidation of sulfur dioxide in aqueous suspension of α -Fe₂O₃,” *The Journal of Phzsical Chemistrz 93*, pp. 6371-6381, 1989.
- [27] C. Kormann, D. Bahnemann și ,. M. Hoffmann, „Environmental photochemistry: Is iron oxide (hematite) an active photocatalyst? A comparative study: α -Fe₂O₃, ZnO, TiO₂,” *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistrz 48*, pp. 161-169, 1989.
- [28] D. Bahnemann, „Ultrasmlal metal oxide particles: Preparation, photophysical characterisation, and photocatalytic properties,” *Israel Journal of Chemistry*, vol. 33, p. 115-136, 1993.
- [29] P. Sidhu, R. Gilkes, R. Cornell, A. Posner și J. Quirk, *Clays and Clay Minerals 29*, pp. 269-276, 1981.
- [30] K. Haneda și A. Morrish, „Vacancy ordering in γ -Fe₂O₃ small particles,” *Solid State Communications*, p. 779-782, 1977.
- [31] J. Restrepo, Y. Labaye și J. Greneche, „Surface anisotropy in maghemite nanoparticle,” *PHYSICA B-CONDENSED MATTER Volume: 384*, pp. 221-223, 2006.
- [32] W. Syvinski și G. McCarthy, North Dakota State University, Fargo, ND, ICDD Grant-in-Aid,, 1990.
- [33] S. Mitra, „Applied Mo⁵⁷ ssbauer Spectroscopy,” *Physics and Chemistry of the Earth; Pergamon: Oxford, Vol. 18*, pp. 67-72, 313-343, 1992.
- [34] L. H. Bowen, E. de Grave și R. E. Vandenberghe, „Mo⁵⁷ ssbauer Effect Studies of Magnetic Soils and Sediments,” în *In Mo⁵⁷ ssbauer Spectroscopy Applied to Magnetism and Materials Science*, New York, Eds. Plenum Press, 1993, pp. 132-141.
- [35] R. E. Vandenberghe, E. de Grave, C. Landuydt și L. Bowen, *Hyperfine Interact. 53*, p. 175, 1990.
- [36] I. Cesar, A. Kay, J. A. Gonzalez M. și M. Gratzel, „Translucent thin film Fe₂O₃

- photoanodes for efficient water splitting by sunlight: nanostructure-directing effect of Sidoping," *Journal of the American Society*, vol.128, pp. 4582-4583, 2006.
- [37] R. Zysler, M. Vasquez Mansilla și D. Floriani, *Eur.Phys. J. B* 41,, pp. 171-175, 2004.
- [38] Y. Qiang, *Journal of nanoparticle Research*, pp. 489-496, 2006.
- [39] C. Pascal, J. L. Pascal, F. Favier, M. Elidrissi Moubtassim și C. Payen, „Electrochemical Synthesis for the Control of γ -Fe₂O₃ Nanoparticle Size. Morphology, Microstructure, and Magnetic Behavior," *C. Chem. Mater.*, vol. 11, p. 141, 1999.
- [40] G. Ennas , . A. Musinu, G. Piccaluga, D. Zedda, D. Gatteschi, C. Sangregorio, J. Stanger, G. Concas și G. Spano, „Characterization of iron oxide nanoparticles in an Fe₂O₃-SiO₂ composite prepared by a sol-gel method," *Chem.Mater*, 10, pp. 495-502, 1998.
- [41] S. Mørup, F. Bodker, . P. V. Hendriksen și S. Linderoth, *Phys.Rev. B* , 52, 287., 1995.
- [42] E. Tronc, J. P. Jolivet și J. Livage, *Hyperfine Interact.* 54,, 1990.
- [43] A. Nikumbh, . A. A. Lutkar și . M. M. Phadke, „Studies on the formation of - Fe₂O₃ by thermal decomposition of ferrous malate dihydrate," *Thermochim. Acta*, 219, 269, Vol. %1 din %2269-282, p. 219, 1993.
- [44] R. B. Lanjewar și A. N. Garg, *Indian J. Chem. A*, vol. 350, p. 30, 1991.
- [45] P. Ayyub, M. Multani, M. Barma, V. Palkar și R. Vijazaragha-van, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 21, 2229., 1988.
- [46] R. M. Taylor și U. Schwertmann, *Clay Miner.*, 10, 289., 1974.
- [47] R. Robl, *Angew. Chem.*, 70, 367, 1958.
- [48] P. T. Davey și T. R. Scott , *Nature* 182, 1363, 1957.
- [49] A. Ercuta și M. Chirita, „Highly crystalline porous magnetite and vacancy-ordered maghemite microcrystals of rhombohedral habit," *Journal of Crystal Growth*, p. 182-186, 2013.
- [50] X. Qian și &. colab., *Journal of Nanoparticle Research* 2,, pp. 191-198, 2000.
- [51] H. Forestier și G. Guillot-Guilbin, Ferromagnetic variety of Fe₂O₃, Paris: Compt.Rend. Acad. Sci. 1997:720, 1934.
- [52] E. Tronc, C. Chaneac și J. Jolivet, *J. Solid State Chem.* 139, p. 93, 1998.
- [53] K. Kelm și W. Mader, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 631, 2383, 2005.
- [54] S. B. K. Mohammed M. Rahman, „Iron Oxide Nanoparticles," *Nanomaterials*, 2011.
- [55] Y. Ikeda, M. Takano și Y. Bando, *Bull.Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.* , 64, 249., 1986.
- [56] D. Wiarda și G. Weyer, *Int. J. Mod. Phys. B* , 7, 353., 1993.
- [57] T. Nakamori și A. Shibuya.Jpn. Kokai Tokkyo Koho Brevet 3 pp, 1990.
- [58] N. van Hien, V. A. Kolchanov, D. I. Ryzhonkov și S. I. Filipov, *Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved., Chern. Met.*, 14,5., 1971.
- [59] T. Gonzales-Carreno, M. P. Morales și C. J. Serna, *J. Mater. Sci.Lett.*, 13, 381., 1994.

- [60] R. Zboril, M. Mashlan, D. Krausova și P. Pikal, *Hyperfine Interact.*, 497, pp. 121-122, 1999.
- [61] T. Muruyama și T. J. Kanagawa, *Electrochem. Soc.*, 143, 1675, 1996.
- [62] E. R. Bauminger, L. Ben-Dor, I. Felner, E. Fischbein, I. Nowik și S. Ofer, *Physica B*, 86-88, 910., 1977.
- [63] D. Sellmyer și R. Skomski, *Advanced Magnetic Nanostructures* (Selmyer, Skomski 2006), Springer, 2006.
- [64] C. Alexiou, W. Arnold, P. Huh, R. J. Klein, H. Renz, F. Parak, C. Bergemann și A. Lubbe, *J. Magn. Magn. Mater.* 225, 187, 2001.
- [65] C. Griittner, S. Rudershausen și J. Teller, *J. Magn. Magn. Mater.* 225,, 2001.
- [66] C. Griittner, J. Teller, W. Schutt și F. Westphal, „Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carriers,” *Eds U. Hafeli et al. Plenum Press, New York*, p. 53, 1997.
- [67] G. A. van Ewijk, G. J. Vroege și A. P. Philipse, *J. Magn. Magn. Mater.* 201, 31, 1999.
- [68] C. Griittner și J. Teller, *J. Magn. Magn. Mater.* 194, 8, 1999.
- [69] J. Connolly, T. G. S. Pierre și M. Rutnakornpituk, *Eur. Cells. Mater.* 3, 2002.
- [70] S. Mornet, F. Grasset, J. Portier și E. Duguet, *Eur. Cells. Mater.* 3, 110 , 2002.
- [71] H. H. Boennemann, W. J. Brijoux, R. Brinkmann, N. Matoussevitch și N. Waldoefner, *Abs. Pap. Am. Chem. Soc.* 226, U349, 2003.
- [72] T. L. Daniel, K. C. Antony, J. Czupyna și A. Tsourkan, *Annals of Biomedical Engineering*, Vol. 34, No. 1, January, p. 23-38, 2006.
- [73] Y. Wang, S. Hussain și G. Krestin, „Superparamagnetic iron oxide contrast agent: physiochemical characteristics and applications in MR imaging.,” *Eur Radiol.*, pp. 2319-2331, 2001.
- [74] R. Weissleder, G. Elizondo, J. Wittenberg, C. A. Rabito, H. H. Bengel și L. Josephson, *Radiology* 175, p. 489-493, 1990.
- [75] R. Edelman, „R. Radiology 232,” p. 653-668, 2004.
- [76] S. Mornet, J. Portier și E. Duguet, „A method for synthesis and functionalization of ultrasml superparamagnetic covalent carriers based on maghemite and dextran,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 293, p. 127-134, 2005.
- [77] J. Bulte, R. Brooks și B. Moskowitz, „Relaxometry and magnetometry of the MR contrast agent MION-46L.,” *Magn. Reson. Med.* 42, vol. 42, nr. 2, pp. 379-84, 1999.
- [78] Y. Anzai, M. Prince, T. Chenevert și e. al, *J. Magn. Reson. Imaging* 7, p. 209, 1997.
- [79] R. Weissleder, J. Heutot, B. Schaffer și e. al., *Radiology* 191, p. 225, 1994.
- [80] R. Weissleder, A. Lee, A. Fischman și e. al., *Radiology* 181, p. 245, 1991.
- [81] L. Remsen, C. McCormick, S. Roman-Goldstein și e. al., *Am. J. Neuroradiol.* 17, p. 411, 1996.
- [82] M. Kresse, S. Wagner, D. Pfefferer și e. al., *Magn. Reson. Med.* 40, p. 236, . Kresse, S. Wagner, D. Pfefferer, et al., *Magn. Reson. Med.* 40 (1998) 236..
- [83] C. Jung și P. Jacobs, „Physical and chemical properties of superparamagnetic

- iron oxide MR contrast agents: Ferumoxides, ferumoxtran, ferumoxsil," *Magn. Reson. Imaging.*, vol. 13, p. 675, 1995.
- [84] E. Groman și ,. L. Josephson, *US Patent 5,248,492*, 1993.
- [85] H. Colfen și M. Antonietti, *Mesocrystals and nonclassical crystalization*, West Sussex, England: John Wiley & Sons, Ltd., 2008.
- [87] R. Song și H. Colfen, „Mesocrystals-Ordered Nanoparticle Superstructures,” *Advanced Materials* 22, 12, pp. 1301-1330, 2010.
- [88] V. Suciuc și M. Suciuc, *Studiul materialelor*, Bucuresti: Fair Parteners, 2008.
- [89] E. Pasinkovschi, „Fizica metalelor,” *Fizica Și Tehnologiile Moderne*, 2004.
- [90] R. Zboril, M. Mashlan și D. Petridis, „Iron(III) Oxides from Thermal Processes Synthesis, Structural and Magnetic Properties, Mossbauer Spectroscopy Characterization, and Applications,” *Chem. Mater.*, pp. 969-982, 2002.
- [91] I. Dezsi, L. Keszthelyi, D. Kulgawczuk, B. Molnar și N. A. Eissa, *Phzs.Status Solid*, 22, 617, 1967.
- [92] T. Ishikawa, W. Sakata și K. Kandori, *Colloid Surf. A* , 136, 183, 1998.
- [93] L. Diamandascu, D. Milhaila-Tarabasanu și S. Calogero, *S. Mater. Chem. Phys.*, 48, 170, 1997.
- [94] A. K. Galwey și M. A. Mohamed, *Thermochim. Acta*, 213, 279, 1993.
- [95] I. Heilmann, J. M. Knudsen, N. Olsen, ,. B. Buras și J. Staun Olsen, *Solid State Commun.*, 15, 1481, 1974.
- [96] S. Music, A. Vertes, G. W. Simmons, I. Czako-Nagy și H. Leidheiser, *Radiochem. Radioanal. Lett.*, 49, 315, 1981.
- [97] R. Zboril, M. Mashlan și D. Krausova, „The Mechanism of \hat{a} -Fe Formation by Solid-State Reaction between NaCl and Fe In Mossbauer Spectroscopy in Materials Science,” Dordrecht,, Eds. Kluwer Academic Publishers, 1999, pp. 49-56.
- [98] S. B. Kanungo și S. K. Mishra, *J. Therm. Anal.*, 48, 385, 1997.
- [99] L. Markov, V. Blaskov și D. Klissurski, *J. Mater. Sci.*, 25, 1990.
- [100] G. A. M. Hussein, H. M. Ismail și K. M. E. Attyia, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 31, 157, 1995.
- [101] A. Vertes și B. Zsoldos, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* 65, 1970.
- [102] R. Zboril, M. Maslan, D. Krausova și F. Grambal, *Czech. J. Phys.*, 47, 565., 1997.
- [103] P. G. Coombs și Z. A. Munir, *Metall. Trans. B-Process Metall.*, 20, 661., 1989.
- [104] Y. Kong, D. Xue și F. Li, *Phys. Status Solidi A* , 154, 553, 1996.
- [105] N. Uekawa și K. Kaneko, *J. Mater. Res.*, 14, 2002, 1999.
- [106] M. Ezahri, G. Coffy și B. F. Mentzen, „Powder X-ray data for the ammonium trioxalatoaluminate (III) and its hydrates: $(\text{NH}_4\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $x=0,2,3$,” *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, vol. 32, nr. 237, pp. 195-197, 1995.
- [107] M. Pelino, L. Toro și M. Petroni, *J. Mater. Sci.*, 24, 409., 1989.
- [108] R. M. Cornell și R. Givanoli, *Clay. Clay Miner.*, 39, 144., 1991.
- [109] S. B. Jagtap, A. R. Pande și A. N. Gokarn, *Int. J. Miner. Process.*, 36, 113, 1992.

- [110] Y. Hong și B. Fegley, Jr. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, 101, 1870, 1997.
- [111] J. G. Dunn și L. C. Mackey, „The measurement of ignition temperatures and extents of reaction on iron and iron-nickel sulfides,” *J. Therm. Anal.*, vol. 37, nr. 7, pp. 2143-2164, 1991.
- [112] M. Maslan, Z. Sýndelar, P. Martinec, M. Chmielova și A. L. Kholmetskii, *Czech. J. Phys.*, vol. 571, p. 47, 1997.
- [113] C. S. Hoog și R. E. Meads, *Mineral. Magn.*, 40, 89, 1975.
- [114] R. P. Tripathi, U. Chendra, R. Chandra și S. Lokanathan, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 40, 1293, 1978.
- [115] U. Wagner, W. Knorr, A. Forster, E. Murad, R. Salazar și F. E. Wagner, *Hyperfine Interact.*, 41, 855., 1988.
- [116] M. Manrique, T. Figueira și P. R. Taylor, *Astrophys. Space Sci.*, 256, 499, 1997.
- [117] F. K. Lotgering, „Topotactical reactions with ferrimagnetic oxides having hexagonal crystal structures,” *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 9, pp. 113-123, 1959.
- [118] F. K. Lotgering, „F. K. Lotgering,” *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 9, 113, 1959.
- [119] J. D. Bernal, D. R. Dasgupta și A. L. Mackay, *Nature*, 180, 645., 1957.
- [120] J. D. Bernal, D. R. Dasgupta și A. L. Mackay, *Clay Minerals Bull.* 4, 15, 1959.
- [121] P. Linlin, X. Tengfeng, F. Zhiyong, Z. Qidong, W. Dejun și Z. Dan, „Surface photovoltage characterization of an oriented α -Fe₂O₃ nanorod array,” *Chemical Physics Letters* 459, p. 159–163, 2008.
- [122] A.-H. Lu, E. Slabas și F. Schuth, „The F Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application,” *Angew Chem Int Ed* 46, p. 1222–1244, 2007.
- [123] T. Waite, M. Hochella și A. F. White, *Reviews in Mineralogy Mineralogical Society of America*, vol 23, Washington DC, pp. 559-603, 1990.
- [124] Z. Zhang, C. Boxall și G. Kelsall, *Colloids and Surfaces A*, 73,, pp. 145-163, 1993.
- [125] N. Cherepy, J. Liston, H. Deng și J. Zhang, *The Journal of Physical Chemistry: B*, 102, pp. 770-776, 1998.
- [126] C. Vestal și Z. Zhang, „Atom transfer radical polymerization synthesis and magnetic characterization of MnFe₂O₄/polystyrene core/shell nanoparticles,” *J Am Chem Soc* 124, p. 14312–14313, 2002.
- [127] E. Marutini E, S. Yamamoto, T. Ninjbadgar și Y. F. Tsuji, „Surface-initiated atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate on magnetite nanoparticles,” *Polymer (Guildf)* 45, p. 2231–2335, 2004.
- [128] S. Wan, Z. Zheng, Y. Liu, Y. H.S. și K. Liu, „Fe₃O₄ nanoparticles coated with homopolymers of glycerol mono(meth) acrylate and their block copolymers,” *J Mater Chem.* 15, p. 3424–3430, 2005.
- [129] A. Philipse și M. Van Bruggen, „Magnetic silica dispersions—preparation and stability of surface-modified silica particles with a magnetic core,” *Pathmamanoharan C, Langmuir* 10, p. 92–99, 1994.
- [130] P. Tartaj și C. Serna, „Synthesis of monodisperse superparamagnetic Fe/silica nanospherical composites,” *J Am Chem Soc* 125., p. 15754–15755, 2003.

- [131] D. Yi, S. Selvan, S. Lee și G. Papaefthymiou, „Silica-coated nanocomposites of magnetic nanoparticles and quantum dots,” *J Am Chem Soc* 127, p. 4990–4991, 2005.
- [132] D. Beydoun, R. Amal, G. Low și S. Mc Evoy, „Novel photocatalyst: titania-coated magnetite. Activity and photodissolution,” *J Phys Chem B* 104, p. 4387–4396, 2000.
- [133] D. Beydoun, R. Amal, G. Low și S. Mac Evoy, „Occurrence and prevention of photodissolution at the phase junction of magnetite and titanium dioxide,” *J Mol Catal A*, vol. 180, p. 193–200, 2002.
- [134] S. Watson, D. Beydoun și R. Amal, „Synthesis of a novel magnetic photocatalyst by direct deposition of nanosized TiO₂ crystals onto a magnetic core,” *J Photochem Photobiol A*, vol. 148, p. 303–313, 2002.
- [135] D. Shchukin, A. Kulak și D. Sviridov, „Magnetic photocatalysts of the core-shell type,” *Photochem Photobiol Sci* 1, p. 742–744, 2002.
- [136] S. Lee, J. Drwiega, C. Wu, D. Mazyck și W. Sigmund, „Anatase TiO₂ nanoparticle coating on barium ferrite using titanium bis-ammonium lactate dihydroxide and its use as a magnetic photocatalyst,” *Chem Mater*, 16, p. 1160–1164, 2004.
- [137] W. Fu, H. Yang, M. Li, N. Yang și G. Zou, „Anatase TiO₂ nanolayer coating on cobalt ferrite nanoparticles for magnetic photocatalyst,” *Mater Lett* 59, p. 3530–3534, 2005.
- [138] S. Lee, J. Drwiega, D. Mazyck, C. Wu și W. Sigmund, „Synthesis and characterization of hard magnetic composite photocatalyst-Barium ferrite/silica/titania,” *Mater Chem Phys* 96, p. 483–488, 2006.
- [139] H. Xiao, X. Liu și S. Fu, „Synthesis, magnetic and microwave adsorbing properties of core-shell structured MnFe₂O₄/TiO₂ nanocomposites,” *Compos Sci Technol* 66, p. 2003–2008, 2006.
- [140] Y. Li, J. Wu, D. Qi, X. Xu, C. Deng, P. Yang și e. al, „Novel approach for the synthesis of Fe₃O₄@TiO₂ core-shell microspheres and their application to the highly specific capture of phosphopeptides for MALDI-TOF MS analysis,” *Chem Commun (Camb)*, pp. 564–566, 2008.
- [141] S. Xu, W. Shangguan, J. Yuan, M. Chen, J. Shi și Z. Jiang, „Synthesis and performance of novel magnetically separable nanospheres of titanium dioxide photocatalyst with egg-like structure,” *Nanotechnology* 19, p. 095606, 2008.
- [142] T. Brock, M. Groteklaes și P. Mischke, „Titanium dioxide pigments,” *Eur Coat J*, p. 92–94, 2002.
- [143] M. Hoffmann, S. Martin, W. Choi și D. Bahnemann, „Environmental applications of semiconductor photocatalysis,” *Chem Rev* 95, p. 69–96, 1995.
- [144] S. Mori și S. Yanagida, „TiO₂-based dye-sensitized solar cell,” *Nanostructured materials for solar energy conversion*, Elsevier, Amsterdam, 2006.
- [145] E. Scolan și C. Sanchez, „Synthesis and characterization of surface-protected nanocrystalline titania particles,” *Chem Mater* 10, p. 3217–3223, 1998.
- [146] A. Hanprasopwattana, S. Srinivasan, A. Sault și A. Daty, „Titania coatings on monodisperse silica spheres (characterization using 2-propanol dehydration and TEM),” *Langmuir* 12, p. 3173–3179, 1996.
- [147] X. Guo și P. Dong, „Multistep coating of thick titania layers on monodisperse

- silica nanospheres," *Langmuir* 15, p. 5535–5540, 1999.
- [148] C. Feng și Z. Jincui, „Preparation and photocatalytic properties of a novel kind of loaded photocatalyst of TiO₂/SiO₂/- Fe₂O₃,” *Catalysis Letters* 58, p. 245–247, 1999.
- [149] S. Abramson, L. Srithammavanh, J.-M. Siaugue, O. Horner, X. Xu și V. Cabuil, „Nanometric core-shell-shell -Fe₂O₃/SiO₂/TiO₂ particles,” *Journal of Nanoparticle Research*, Vol.11 No. 2, pp. 459-466, 2009.
- [150] Y. Fu, R. Wang, J. Xu, J. Chen, Y. Yan, A. Narlikar și H. Zhang, „Synthesis of large arrays of aligned α -Fe₂O₃ nanowires,” *Chem. Phys. Lett.* 379, p. 373, 2003.
- [151] N. Beermann, L. Vayssieres, S. Lindquist și A. Hagfeldt, „Photoelectrochemical Studies of Oriented Nanorod Thin Films of Hematite,” *J. Electrochem. Soc.* 147,, p. 2456, 2000.
- [152] L. Liu, H.-Z. Kou, W. Mo, H. Liu și Y. Wang, „Surfactant-Assisted Synthesis of α -Fe₂O₃ Nanotubes and Nanorods with Shape-Dependent Magnetic Properties,” *J. Phys. Chem. B* 110 (31), p. 15218–15223, 2006.
- [153] S. Zhan, D. Chen, X. Jiao și S. Liu, „Facile fabrication of long α -Fe₂O₃ , α -Fe and γ -Fe₂O₃ hollow fibers using sol-gel combined co-electrospinning technology,” *J. Colloid Interface Sci.*, 308, p. 265–270, 2007.
- [154] C. Jia, Y. Cheng, F. Bao, D. Chen, Wang și Y. , „pH value-dependant growth of α -Fe₂O₃ hierarchical nanostructures,” *Journal of Crystal Growth*, 294, p. 353–357, 2006.
- [155] Q. Liu, Z. Cui, Z. Ma, S.-W. Bian și W. Song, *Nanotechnology* 18, p. 385605, 2007.
- [156] L. Vayssieres, C. Sathe, S. Butorin și D. Shuh, *Adv. Mater.* 17, p. 2320, 2005.
- [157] K. Cheng, Y. He, Y. Miao și e. al, „K. Cheng, YP He, YM Miao et al. *J. Phys. Chem. B.*, 110 (2006), p. 7259,” *J. Phys. Chem. B* 110, p. 7259, 2006.
- [158] G. Mor, H. Prakasam, O. Varghese și K. Shankar, *Nano Lett.* 7, p. 2356, 2007.
- [159] J. Wang, X. Sun, Y. Yang, H. Huang și Y. Lee, *Nanotechnology* 17, p. 4995, 2006.
- [160] Y. Li, B. Tan și Y. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* 128, p. 14258, 2006.
- [161] L. Vayssieres și M. Graetzel, *Angew. Chem. Int. Ed.* 43, p. 3666, 2004.
- [162] M. Paulose și e. al., *J. Phys. Chem. B* 110, p. 16179, 2006.
- [163] D. Routkevitch, T. Bigioni, M. Moskovits și J. Xu, , *J. Phys. Chem.* 100, p. 14037, 1996.
- [164] Z. Huang, Y. Zhu, S. Wang și G. Yin, *Cryst. Growth Design* 6, p. 1931, 2006.
- [165] X. Wen, S. Wang, Y. Ding, Z. Wang și S. Yang, *J. Phys. Chem. B* 109, p. 215, 2005.
- [166] V. Satsangi, S. Kumari, A. Singh, R. Shrivastav și S. Dass, *Int. J. Hydrogen Energ.* 33, p. 312, 2008.
- [167] C. Sanchez, K. D. Sieber și G. A. Somorjai, „The photoelectrochemistry of niobium doped α - Fe₂O₃,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 252, no. 2, p. 269–290, 1988.
- [168] A. Kay, I. Cesar și M. Gratzel, „New benchmark for water photooxidation by nanostructured α - Fe₂O₃ films,” *Journal of Yongqi Liang et al. the American*

- Chemical Society*, vol. 128, no. 49, p. 15714–15721, 2006.
- [169] K. Andrew , A. M. Johnson, L. A. Deobald, R. L. Crawford, A. J. Paszczynski și M. Zawadzka, *J Nanopart Res*, p. 1009–1025, 2008.
- [170] D. Bahadur și G. Jyotsnendu , *Sāadhanā Vol. 28,,* p. 639–656, 2003.
- [171] D. Horák, M. Babič, P. Jendelová, V. Herynek, M. Trchová, K. Likavčanová, M. Kapcalová, M. Hájek și E. Sykova, „Effect of different magnetic nanoparticle coatings on the efficiency of stem cell labeling,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials 321*, p. 1539–1547 , 2009.
- [172] S. Zhang, Z. Bian, C. Gu, Y. Zhang, S. He, . N. Gu și J. Zhang, „Preparation of anti-human cardiac troponin I immunomagnetic nanoparticles and biological activity assays,” *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, p. 143–148, 2007.
- [173] P. Majewski și B. Thierry, „Functionalized Magnetite Nanoparticles-Synthesis, Properties, and Bio-Applications,” *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, pp. 203 - 215, 2007.
- [174] P. L. Kronick, G. L. Campbell și K. Joseph, *Science 200*, 1978.
- [175] O. Olsvik, T. Popovic și E. Skjerve, „Magnetic separation techniques in diagnostic microbiology,” *Clin. Microbiol.*, vol. 7, nr. 1, p. 43–54, 1994.
- [176] I. Safarik, M. Safarikova și S. J. Forsythe, „The application of magnetic separations in applied microbiology,” *J. Appl. Bacteriol.*, vol. 78, nr. 6, p. 575–585, 1995.
- [177] A. Lübbe , . C. Bergemann, J. Brock și D. McClure, *J.Magn.Magn. Mater.*, p. 149–155, 1999.
- [178] M. V. Kutushov , A. A. Kuznetsov , V. I. Filippov și O. A. Kuznetsov, în *Scientific and clinical applications of magnetic carriers*, NewYork, London: Plenum, 1997, p. 391.
- [179] P. C. Lin, P. H. Chou, S. H. Chen, H. K. Liao, K. Wang, Y. J. Chen și C. C. Lin, „Ethylene glycol-protected magnetic nanoparticles for a multiplexed immunoassay in human plasma,” *Small 2*, 2006.
- [180] E. Kielhorn, K. Schofield și D. L. Rimm, „Use of magnetic enrichment for detection of carcinoma cells in fluid specimens,” *Cancer 94*, 2002.
- [181] M. Lévy, C. Wilhelm, J.-M. Siaugue, O. Horner, J.-C. Bacri și . F. Gazeau, *J. Phys.:Condens. Matter 20*, 2008.
- [182] X. Hong, . Y. Liu , J. Li , W. Guo și Y. Bai , *Journal of Magnetism and Magnetic Materials 321*, p. 2607–2611, 2009.
- [183] B. Hyon, C. In și T. Hyeon, „Inorganic Nanoparticles for MRI Contrast Agents,” *Adv. Mater*, p. 2133–2148, 2009.
- [184] V. Runge , „Contrast Media in : Findings advise against lower MRI contrast doses.,” *Diagnostic Imaging* , p. 23–24, 1998.
- [185] D. Predoi, E. Andronescu, M. Radu, M. Munteanu și A. Dinischiotu, „Synthesis And Characterization Of Bio-Compatible Maghemite Nanoparticles,” *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, pp. 779-786, 2010.
- [186] J. Fricker , *Drug Discovery*, p. 387–389, 2001.
- [187] T. Neuberger, B. Schopf , H. Hofmann, M. Hofmann și B. Rechenberg , „Superparamagnetic nanoparticles for biomedical applications: Possibilities and limitations of a new drug delivery system,” *J. Magnetism Magnetic Mater.*, 2005.

- [188] A. Gupta și . M. Gupta, „Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications,” *Biomaterials* 26, p. 3995–4021, 2005.
- [189] X. Wang , R. Zhang, C. Wu, Y. Dai, . M. Song, S. Gutmann, . F. Gao, . G. Lv, J. Li, X. Li, Z. Guan, . D. Fu și B. Chen , „The application of Fe(3)O(4) nanoparticles in cancer research: A new strategy to inhibit drug resistance,” *J. Biomed. Mater. Res. A*, 2007.
- [190] J. M. Gallo, P. K. Gupta, C. Hung și D. Perrier, „Evaluation of drug delivery following the administration of magnetic albumin microspheres containing adriamycin to the rat.,” *J. Pharm. Sci.*, p. 190–194, 1989.
- [191] S. K. Pulfer și J. M. Gallo, Scientific and clinical applications of magnetic carriers, New York: Plenum press, 1997.
- [192] A. S. Lübbe, C. Alexiou și C. Bergemann, „Clinical Applications of Magnetic Drug Targeting,” *J. Surg. Res.*, pp. 200-206, 2001.
- [193] K. Overgaard și J. Overgaard, „Investigations on the possibility of a thermic tumour therapy. I. Short-wave treatment of a transplanted isologous mouse mammary carcinoma,” *Eur J Cancer*, p. 65–78, 1972.
- [194] J. Overgaard, *Cancer* 39, p. 2637–2645, 1977.
- [195] R. K. Gilchrist, R. Medal, W. D. Shorey, R. C. Hanselman, J. C. Parrott și C. B. Taylor, „Selective inductive heating of lymph nodes,” *Ann. Surg.*, p. 596–606, 1957.
- [196] A. Jordan, *Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carriers*, 2004.
- [197] C. Wilhelm și F. Gazeau, „Magnetic nanoparticles: Internal probes and heaters within living cells,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 321, p. 671–674, 2009.
- [198] A. Jordan, P. Wust, H. Fahling, W. John, A. Hinz și R. Felix, *Int. J. Hyperthermia* 9 , 1993.
- [199] R. Rosensweig, *J. Magn. Magn. Mater.*, 2002.
- [200] J. Fortin, F. Gazeau și C. Wilhelm, *Eur. Biophys. J.* 37, 2008.
- [201] J. Wilhelm, F. Fortin și J. Gazeau, „Tumour cell toxicity of intracellular hyperthermia mediated by magnetic nanoparticles,” *J Nanosci Nanotechnol*, pp. 2933-7., 2007.
- [202] A. Jordan, R. Scholz, P. Wust, H. Schirra, T. Schieste și H. Schmidt, *J. Magn. Magn. Mater.*, 1999.
- [203] A. S. Lubbe, C. Bergemann, H. Riess, , F. Schriever, P. Reichardt, K. Possinger, M. Matthias, B. Dorken , F. Herrmann, R. Gurtler, P. Hohenberger, N. Haas, R. Sohr, B. Sander, A. J. Lemke, D. Ohlendorf și W. Huhnt, *Cancer Res.*, 1996.
- [204] H. Thompsen , . T. Almen și S. Morcos, „Contrast Media Safety Committee of the European Society of urogenital radiology E. Gadolinium.,” *Eur Radiol.*, pp. 2600-2605, 2002.
- [205] F. Sonvico, S. Mornet, S. Vasseur, C. Dubernet, D. Jaillard, J. Degrouard, J. Hoebeke, E. Duguet, P. Colombo și P. Couvreur, „Folate-conjugated iron oxide nanoparticles for solid tumor targeting as potential specific magnetic hyperthermia mediators: Synthesis, physicochemical characterization, and in vitro experiments.,” *Bioconjug. Chem.*, 2005.

- [206] A. Ito, Y. Kuga, H. Honda, H. Kikkawa, A. Horiuchi, Y. Watanabe și T. Kobay, „Magnetite nanoparticle-loaded Anti-Her2 immunoliposomes for combination of antibody therapy with hyperthermia.,” *Cancer Lett.*, 212, 2004.
- [207] R. Ivkov, S. J. Denardo, W. Daum, A. R. Foreman, R. C. Goldstein, V. S. Nemkov, G. L. V. S. Nemkov și G. Dernardo, „Application of high amplitude alternating magnetic fields for heat induction of nanoparticles localized in cancer,” *Clin. Cancer Res.* 11, 2006.
- [208] J. Lee, M. A. Smith, W. Liu, E. MGold, B. Lewis, H. Song și A. Frank, „Enhanced stem cell tracking via electrostatically assembled fluorescent SPION-peptide complexes,” *Nanotechnology* 20, 2009.
- [209] A. S. Arbab, G. T. Yocum, H. Kalish, E. K. Jordan, S. A. Anderson, A. Y. Khakoo, E. Read și J. Frank, *Blood* 104, pp. 1217-, 2004.
- [210] J. H. Lee, B. Schneider, E. K. Jordan, W. Liu și J. A. Frank, *Adv. Mater.* 20, p. 2512-16, 2008.
- [211] S. Purushotham, P. E. J. Chang, H. Rumpel, I. H. C. Kee, R. T. H. Ng, P. K. H. Cho, C. K. Tan și R. Ramanujan, „Thermoresponsive core-shell magnetic nanoparticles for combined modalities of cancer therapy,” *Nanotechnology* 20, 2009.
- [212] S. Kwong, R. Lim, R. LeBard, R. Skurray și N. Firth, „Analysis of the pSK1 replicon, a prototype from the staphylococcal multiresistance plasmid family,” *Microbiology*, vol. 154, nr. 10, pp. 3084-3094, 2008.
- [213] K. S. Mankia, M. A. McAteer și R. P. Choudhury, „Microparticle-Based Molecular MRI of Atherosclerosis, Thrombosis, and Tissue Ischemia,” *Curr Cardiovasc Imaging Rep.*, p. 17-23, 2011.
- [214] M. Carroll, R. Woodward și M. J. House, „Experimental validation of proton transverse relaxivity models for superparamagnetic nanoparticle MRI contrast agents,” *Nanotechnology*, 21, 2010.
- [215] G. F. Goya, T. S. Berquo, F. C. Fonseca și M. P. Morales, „Static and dynamic magnetic properties of spherical magnetite nanoparticles,” *J. Appl. Phys.* 94, 2003.
- [216] M. G. Harisinghani, J. Barentsz, P. F. Hahn, S. Deserno, W. M. Deserno, S. Tabatabaei, C. Van De Kaa, J. De La Rosette și R. Weissleder, „C. H. Van De Kaa, J. De La Rosette, and R. Weissleder, Noninvasive detection of clinically occult lymph-node metastases in prostate cancer,” *J. Med.* 348, 2003.
- [217] X. Xuan și C. Zhang, „Controllable Assembly of Hydrophobic Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticle withm PEG-PLA Copolymer and Its Effect on MR Transverse Relaxation Rate,” *Journal of Nanomaterials*, 2011.
- [218] C. Bean și J. Livingston, „Superparamagnetism,” *Journal of Applied Physics*, 30, pp. S120-S129, 1959.
- [219] J. Berret, N. Schonbeck și F. Gazeau, „Controlled clustering of superparamagnetic nanoparticles using block copolymers: design of new contrast agents for magnetic resonance imaging,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 128, p. 1755-1761, 2006.
- [220] S. Conroy, S. Jerry și M. Lee, „Magnetic nanoparticles in MR imaging and drug delivery,” *Advanced Drug Delivery Reviews*, p. 1252-1265, 2008.
- [221] E. Shapiro, S. Stanko, K. Sharer, M. Jonathan, C. Dunbar și A. Koretsky, „MRI detection of single particles for cellular imaging,” *PNAS*, p. 10901-10906, 2004.

- [222] M. McAteer, N. Sibson, C. von zur Mühlen, J. Schneider, A. Lowe, N. Warrick, K. Channon, D. Anthony și R. Choudhury, „In vivo magnetic resonance imaging of acute brain inflammation using microparticles of iron oxide,” *Nat Med.*, p. 1253–125, 2007.
- [223] Y. Wu, Q. Ye și L. Foley, „In situ labelling of immune cells with iron oxide particles: an approach to detect organ rejection by cellular MRI,” *Proc Natl Acad Sci USA*, pp. 1852-1857, 2006.
- [224] Q. Ye, Y. Wu și L. e. a. Foley, „Longitudinal tracking of recipient macrophages in a rat chronic cardiac allograft rejection model with non-invasive magnetic resonance imaging using micrometer-sized paramagnetic iron oxide particles,” *Circulation*, p. 118:14, 2008.
- [225] M. McAteer, J. Schneider și Z. e. a. Ali, „Magnetic resonance imaging of endothelial adhesion molecules in mouse atherosclerosis using dual-targeted microparticles of iron oxide,” *Atheroscler Thromb Vasc Biol*, pp. 77-83, 2008.
- [226] C. von zur Mühlen, K. Peter și Z. e. a. Ali, „Visualisation of activated platelets by targeted magnetic resonance imaging utilizing conformation-specific antibodies against glycoprotein IIb/IIIa,” *J Vasc Res*, pp. 6-14, 2009.
- [227] A. Akhtar, J. Schneider și S. Chapman, „In vivo quantification of VCAM-1 expression in renal ischaemia reperfusion injury using non-invasive magnetic resonance molecular imaging,” *Published on-line. PLoS ONE 5(9): 12800*, 2010.
- [228] M. A. McAteer, C. von Zur Mühlen, D. C. Anthony, N. R. Sibson și P. Robin, „Choudhury Magnetic Resonance Imaging of Brain Inflammation Using Microparticles of Iron Oxide Methods in Molecular Biology,” pp. 103-115, 2011.
- [229] M. Jean-Baptiste și M. Sylvain, „Magnetic Steering of Iron Oxide microparticles Using Propulsion Gradient Coils in MRI,” New York City, USA, 2006.
- [230] R. H. Müller, M. Lück, S. Harnisch și K. Thode, „Intravenously Injected Particles; Surface Properties and Interaction with Blood Proteins - the Key Determining the Organ Distribution,” în *Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carriers*, Berlin, (Schütt, W., Teller, J., Häfeli, U., Zborowski, M., eds.), 1997, pp. 135-148.
- [231] J. Kreuter, „Nanoparticles,” în *Colloidal Drug Delivery Systems.*, New York, M. Dekker, 1994, pp. 219-342.
- [232] K. Hinds, J. Hill, E. Shapiro, M. Laukkanen, A. Silva, C. Combs, T. Varney, R. Balaban, A. Koretsky și C. Dunbar, „Highly efficient endosomal labeling of progenitor and stem cells with large magnetic particles allows magnetic resonance imaging of single cells,” *Blood 102*, vol. 102, nr. 3, p. 867–872, 2003.
- [233] É. L. Silva, J. F. Carvalho, T. Pontes, E. E. Oliveira, B. L. Francelino, A. Medeiros, E. Egito, J. Araujo și A. Carriço, „Development of a magnetic system for the treatment of Helicobacter pylori infections,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, p. 1566–1570, 2009.
- [234] M. Hoehn, E. Kustermann, J. Blunk, D. Wiedermann, T. Trapp, S. Wecker, S. Focking, H. Arnold, J. Hescheler, B. K. Fleischmann, W. Schwandt și C. Buhrle, „Monitoring of implanted stem cell migration in vivo: a highly resolved in vivo magnetic resonance imaging investigation of experimental stroke in rat,”

- Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, vol. 99, pp. 16267-1672, 2002.
- [235] E. Shapiro, S. Stanko, K. Sharer, M. Jonathan, C. Dunbar și A. Koretsky, „MRI detection of single particles for cellular imaging,” *PNAS*, vol. 101, nr. 30, p. 10901–10906, 2004.
- [236] K. Hinds, J. Hill, E. Shapiro, M. Laukkanen, A. Silva, C. Combs, T. Varney, R. Balaban, A. Koretsky și C. Dunbar, „Highly efficient endosomal labeling of progenitor and stem cells with large magnetic particles allows magnetic resonance imaging of single cells,” *Blood*, vol. 102, p. 867–872, 2003.
- [237] G. Eranna, B. C. Joshi, D. P. Runthala și R. P. Gupta, „Oxide Materials for Development of Integrated Gas Sensors—A Comprehensive Review,” *Crit Rev Solid State*, Vol. %1 din %23-4, pp. 111-188, 2004.
- [238] K. Sivula, F. Le Formal și M. Grätzel, „Solar Water Splitting: Progress Using Hematite (α -Fe₂O₃) Photoelectrodes,” *Chem Sus Che*, vol. 4, pp. 432-449, 2011.
- [239] S. Boumaza, A. Boudjemaa, S. Omeiria, R. Bouaraba, A. Bougueliac și M. Traric, „Physical and photoelectrochemical characterizations of hematite α -Fe₂O₃: Application to photocatalytic oxygen evolution,” *Solar Energy.*, vol. 84, nr. 4, pp. 715-721, 2010.
- [240] X. L. Fang, C. Chen, M. S. Jin, Q. Kuang, Z. X. Xie, S. Y. Xie, R. B. Huang și L. Zheng, „Single-crystal-like hematite colloidal nanocrystal clusters: synthesis and applications in gas sensors, photocatalysis and water treatment,” *J. Mater. Chem.*, vol. 19, pp. 6154-6160, 2009.
- [241] E. Uchakera și G. Caoa, „Mesocrystals as electrode materials for lithium-ion batteries,” *Nano Today*, vol. 385, p. 26, 2014.
- [242] C. Cantalini, M. Faccio, G. Ferri și M. Pelino, „The influence of water vapour on carbon monoxide sensitivity of α -Fe₂O₃ microporous ceramic sensors,” *Sensor Actuat B-Chem*, vol. 19, nr. 1-3, pp. 437-442, 1994.
- [243] J. Zhang, X. Liu, L. Wang, T. Yang, T. X. Guo, S. Wu, S. Wang și S. Zhang, „Au-Functionalized Hematite Hybrid Nanospindles: General Synthesis, Gas Sensing and Catalytic Properties,” *J. Phys. Chem. C.*, vol. 115, nr. 13, p. 5352–5357, 2011.
- [244] S. Xuan, M. Chen, L. Hao, W. Jiang, X. Gong, Y. Hu și Z. Chen, „Preparation and characterization of microsized FeCO₃, Fe₃O₄ and Fe₂O₃ with ellipsoidal morphology,” *J Magn Magn Mater*, vol. 320, pp. 164-170, 2008.
- [245] G. C. Hyun, J. K. Soo, J. L. Kyu, H. J. Myung și S. K. Young, „Single-Crystalline Porous Hematite Nanorods: Photocatalytic and Magnetic Properties,” *J. Phys. Chem. C.*, vol. 115, nr. 39, p. 19129–19135, 2011.
- [246] J. Wang, T. Sakakura, N. Ishizawa și H. Eba, „Structural evolution of FeCO₃ through decarbonation at elevated temperatures,” în *J. Symposium 1: Advanced Structural Analysis and Characterization of Ceramics Materials IOP Publishing IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 2011.
- [247] J. Subrt, F. Hanousek, V. Zapletal și H. Stepankova, „Behaviour of α -Fe₂O₃ (hematite), Prepared by Oxidation Precipitation of Ferrous Sulphate, on Heating,” *J Mater Sci.*, vol. 17, pp. 215-219, 1982.
- [248] M. L. Kiss, M. Chirita, R. Banica, A. Ieta, C. Savii și I. Grozescu, „Transition from Single Crystalline FeCO₃ to Layered and Ordered Nanostructured α -Fe₂O₃,” *Materials Letters*, vol. 158, pp. 214-217, 2015.

- [249] M. Chirita și A. Ieta, „FeCO₃ Microparticle Synthesis by Fe-EDTA Hydrothermal Decomposition,” *Crystal Growth and Design*, vol. 12, pp. 883-886, 2012.
- [250] N. M. Diatlova, B. I. Bikhman, L. B. Belskaya, M. Z. Gurevich și S. A. Tevlin, *Teploenergetika*, pp. 13-56, 1966.
- [251] B. M. French, Stability relations of siderite (FeCO₃), determined in controlled-f atmospheres, Maryland: Goddard Space Flight Center - Planetology Branch-Greenbelt, 1970.
- [252] L. Chai și A. Navrotsky, „Enthalpy of formation of siderite and its application in phase equilibrium calculation,” *Am. Mineral.*, vol. 79, pp. 921-929, 1994.
- [253] J. C. Jamieson și J. R. Goldsmith, „Some reactions produced in carbonates by grinding,” *Am. Mineral.*, vol. 45, pp. 818-842, 1960.
- [254] Y. Pan, R. Zhu, Q. Liu și B. Guo, „Magnetic susceptibility variation and AMS exchange related to thermal treatment of siderite,” *Chinese Science Bulletin*, vol. 44, nr. 12, pp. 1135-1139, 1999.
- [255] F. L. Cuthbert și R. A. Rowland, „Differential thermal analysis of some carbonate minerals,” *Am. Mineral.*, vol. 32, pp. 111-116, 1947.
- [256] P. F. Kerr și J. L. Kulp, „Differential thermal analysis of siderite,” *Am. Mineral.*, vol. 32, pp. 678-680, 1947.
- [257] A. J. Frederickson, „Differential thermal curve of siderite,” *Am. Mineral.*, vol. 33, pp. 372-374, 1948.
- [258] R. A. Rowland și E. C. Jonas, „Variations in Differential thermal analysis curves of siderite,” *Am. Mineral.*, vol. 34, pp. 550-558, 1949.
- [259] C. W. Beck, „Diferential thermal analysis curves of carbonate minerals,” *Am. Mineral.*, vol. 35, pp. 24-27, 1950.
- [260] J. L. Kulp, H. W. Feely și L. E. Tryon, „Lamont natural radiocarbon measurements,” *Science*, vol. 1144, pp. 256-568, 1951.
- [261] H. E. Kissinger, „Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis,” *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, vol. 27, pp. 217-221, 1044-677X, 1956.
- [262] M. S. Bell, I. C. Lin și D. S. McKay, „Analysis Of Siderite Thermal Decomposition By Differential Scanning Calorimetry,” [http://www.lpi.usra.edu/meetings/ impact2000/pdf/ 3117.pdf](http://www.lpi.usra.edu/meetings/impact2000/pdf/3117.pdf).
- [263] X. Wang, L. S. Gao și H. G. Zheng, H.G., „Fabrication and electrochemical properties of α -Fe₂O₃ nanoparticles,” *J. Cryst. Growth.*, pp. 269-489, 2004.
- [264] Z. Jiajia, C. Yuezhou și Y. A. Qing, „A simple complex-copolymer route to the fabrication of single crystalline α -Fe₂O₃ nanoplatelets in high yield,” *Mater Lett.*, vol. 63, pp. 2075-2077, 2009.
- [265] R. K. Vempati, R. H. Loeppert și H. Sittertz-Bhatkar, „Infrared vibrations of hematite formed from aqueous- and dry-thermal incubation of Si-containing ferrihydrite,” *Clay. Clay. Miner.*, vol. 38, pp. 294-298, 1990.
- [266] I. V. Chernyshova, J. F. Hochella și A. Madden, „Size-dependent structural transformations of hematite nanoparticles. 1. Phase transition,” *Phys. Chem.*, vol. 9, pp. 1736-1750, 2007.
- [267] M. Gotic și S. Music, „Mossbauer, FT-IR and FE SEM investigation of iron oxides precipitated from FeSO₄ solutions,” *J. Mol Struct.*, pp. 34-836, 445-453, 2007.

- [268] W. Lu, W., Y. Shen, A. Xie și W. J. Zhang, „Preparation and protein immobilization of magnetic dialdehyde starch nanoparticles,” *J Magn Magn Mater*, vol. 322, pp. 1828-1833, 2010.
- [269] M. Hair, „Hydroxyl Groups in Silica Surface,” *J Non-Cryst Solids*, vol. 19, pp. 299-309, 1975.
- [270] C. J. Serna și J. E. Iglesias, „Nature of protohaematite and hydrohaematite,” *J. Mater. Sci.*, p. 901, 1986.
- [271] C. J. Serna, M. Ocana și J. E. Iglesias, „Optical properties of α -Fe₂O₃ microcrystals in the infrared,” *J Phys C Solid State.*, vol. 473, p. 20, 1987.
- [272] Y. Wang, A. Muramatsu și T. Sugimoto, „FTIR analysis of well-defined α -Fe₂O₃ particles,” *Colloid Surface A.*, vol. 134, pp. 281-297, 1998.
- [273] S. Nasrazadani și A. Raman, „The application of infrared spectroscopy to the study of rust systems—II. Study of cation deficiency in magnetite (Fe₃O₄) produced during its transformation to maghemite (γ -Fe₂O₃) and hematite (α -Fe₂O₃),” *Corros Sci.*, vol. 34, pp. 1355-1365, 1993.
- [274] S. Zeng, K. Tang și T. Li, „Controlled synthesis of α -Fe₂O₃ nanorods and its size-dependent optical absorption, electrochemical, and magnetic properties,” *J Colloid Interf Sci.*, vol. 312, pp. 513-521, 2007.
- [275] J. D. Desai, H. M. Pathan, S. K. Min și K. D. Jung, „Preparation and characterization of iron oxide thin films by spray pyrolysis using methanolic and ethanolic solutions,” *Appl Surf Sci.*, vol. 252, p. 2251-2258, 2006.
- [276] S. Disch, E. Wetterskog și R. P. Hermann, „German Salazar-Alvarez, Peter Busch, Thomas Bruckel, Lennart Bergstrom, Saeed Kamali; Shape Induced Symmetry in Self-Assembled Mesocrystals of Iron Oxide Nanocubes,” *Nano Lett.*, vol. 11, p. 1651-1656, 2011.
- [277] P. F. Damasceno, M. Engel și C. Sharon, „Glotzer Predictive Self-Assembly of Polyhedra into Complex Structures,” *Science*, vol. 337, pp. 453-457, 2012.
- [278] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. R. Moscou, A. Pierotti, J. Rouquerol și T. Siemieniowska, „Reporting Physisorption Data For Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity,” *Pure & Appl. Chem.*, vol. 57, nr. 4, pp. 603-619, 1985.
- [279] L. Xu, C. Lu, Z. Zhang, X. Yang și W. Hou, „Various self-assembled three-dimensional hierarchical architectures of La₂(MoO₄)₃: controlled synthesis, growth mechanisms, luminescence properties and adsorption activities,” *Nanoscale*, vol. 2, pp. 995-1005, 2010.
- [280] E. J. Christensen, B. J. Haines, S. J. Keihm, C. S. Morris, R. A. Norman, G. H. Purcell, B. G. Williams, B. D. Wilson, G. H. Born, M. E. Parke, S. K. Gill, C. K. Shum, B. D. Tapley, R. Kolenkiewicz și R. S. Nerem, „Calibration of TOPEX/POSEIDON at Platform Harvest,” *Journal of Geophysical Research*, vol. 99, 1994.
- [281] J. C. Arnell și H. L. Mcdermott, în *Proceedings of the Second International Congress on Surface, Activity, Butterworths*, London, 1957.
- [282] M. Thommes, „Physical Adsorption Characterization of Nanoporous Materials,” *Chem- Ing-Tech*, vol. 82, nr. 7, 2010.
- [283] H. D. Ruan și R. J. Gilkes, „Micropore formation in heated synthetic allophanes from a ferrous system,” *Clay. Miner.*, vol. 31, pp. 75-79, 1996.

- [284] A. Bashir, L. Kwati, I. Md. Shariful, K. Junichi, M. Manickavachagam, O. Takahiro și K. Yasushige, „Green synthesis of mesoporous hematite (α -Fe₂O₃) nanoparticles and their photocatalytic activity,” *Adv. Powder Technol.*, vol. 24, pp. 160-167, 2013.
- [285] J. F. Delon, O. Lietard, J. M. Cases și J. Yvon, „Determination of porosity of platy materials using slit-shaped and bevelled pores,” *Clay Miner.*, vol. 21, pp. 361-375, 1986.
- [286] S. W. Cao și Y. J. Zhu, „Monodisperse α -Fe₂O₃ Mesoporous Microspheres: One-Step NaCl-Assisted Microwave-Solvothermal Preparation, Size Control and Photocatalytic Property,” *Nanoscale Res Lett.*, vol. 6, nr. 1, 2011.
- [287] E. Rune, K. Kenneth, D. Knudsen și A. M. Molenbroeck, „Microstructural changes in porous hematite nanoparticles upon calcination,” *J. Appl. Cryst.*, vol. 44, pp. 495-502, 2011.
- [288] B. Sun, J. Horvat, H. S. Kim, W. S. Kim, J. Ahn și G. Wang, „Synthesis of Mesoporous α -Fe₂O₃ Nanostructures for Highly Sensitive Gas Sensors and High Capacity Anode Materials in Lithium Ion Batteries,” *J. Phys. Chem. C.*, vol. 114, p. 18753-18761, 2010.
- [289] R. M. Cornel și U. Schwertmann, *The Iron Oxides. Structure, Properties, Reactions and Uses*, Weinheim ISBN: 3-527-30274-3: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, KgaA, Winheim, 2003.
- [290] R. W. Cheary și A. A. Coelho, „Programs XFIT and FOURYA, deposited in CCP14 Powder Diffraction Library. Daresbury Laboratory, Warrington, England,” *Engineering and Physical Sciences Research Council*, 1996.
- [291] H. P. Klug și L. E. Alexander, *X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials*, New York: J. Wiley, 1974.
- [292] D. Louër și J. I. Langford, „Peak shape and resolution in conventional diffractometry with monochromatic X-rays,” *J Appl Crystallogr.*, vol. 21, pp. 430-437, 1988.
- [293] A. P. Collier, C. J. D. Hetherington și M. J. Hounslow, „Alignment mechanisms between particles in crystalline aggregates,” *J. Cryst. Growth*, vol. 208, nr. 7, pp. 513-519, 2000.
- [294] C. Pacholski, A. Kornowski și H. Weller, „Selbstorganisation von ZnO: von Nanopartikeln zu Nanostäbchen,” *Angew. Chem. Int.*, vol. 41, pp. 1188-1191, 2002.
- [295] M. Niederberger și H. Cölfen, „Oriented attachment and mesocrystals: Non-classical crystallization mechanisms based on nanoparticle assembly,” *Phys. Chem.*, vol. 8, pp. 3271-3287, 2006.
- [296] L. Cademartiri, K. J. M. Bishop și P. W. Snyder, „Using shape for self-assembly,” *Phil. Trans. R. Soc. A.*, vol. 370, pp. 2824-2847, 2012.
- [297] J. M. D. Coey, *Magnetism and Magnetic Materials*, New York: Cambridge Univ. Press., 2009, pp. 13-15.
- [298] E. du Tremolet de Lacheisserie, D. Gignoux și M. Schlenker, *Magnetism Materials & Applications*, Boston: Springer Science + Business Media Inc., 2005.
- [299] N. Bao și A. Gupta, „Self-assembly of superparamagnetic nanoparticles,” *J. Mater. Res.*, vol. 26, nr. 2, pp. 111-121, 2011.

- [300] X. Yu și K. Chen, „A facile surfactant-free fabrication of single-crystalline truncated Fe₃O₄ cubes,” *Mater. Sci. Eng. B.*, vol. 176, pp. 750-755, 2011.
- [301] C. Guo, Y. Hu, H. QIAN, J. NING și S. XU, „Magnetite (Fe₃O₄) tetrakaidecahedral microcrystals: Synthesis, characterization, and micro-Raman study,” *Mater. Charact.*, vol. 62, pp. 148-151, 2011.
- [302] J. Liang, L. Li, M. Luo și Y. Wang, *Cryst. Res. and Technol.*, vol. 46, nr. 1, pp. 95-98, 2011.
- [303] H. Qi, J. Ye, N. Tao, M. Wen și Q. Chen, „Synthesis of octahedral magnetite microcrystals with high crystallinity and low coercive field,” *J. Cryst. Growth.*, vol. 311, pp. 394-398, 2009.
- [304] X. M. Liu, S. Y. Fu și H. M. Xiao, „Fabrication of octahedral magnetite microcrystals,” *Mater. Lett.*, vol. 60, pp. 2979-2983, 2006.
- [305] R. Chen, J. Cheng și Y. Wei, *J. Alloy Compd.*, vol. 520, pp. 266-271, 2012.
- [306] F. Heider, A. Zitzelsberger și K. Fabian, „Magnetic susceptibility and remanent coercive force in grown magnetite crystals,” *Phys. Earth Planet. In.*, vol. 93, pp. 239-256, 1996.
- [307] M. Chirita, R. Banica, A. Ieta și I. Grozescu, „Superparamagnetic Unusual Behavior of Micrometric Magnetite Monodisperse Monocrystals Synthesized by Fe-EDTA Thermal Decomposition,” *Particulate Science and Technologies*, vol. 30, nr. 4, pp. 354-363, 2012.
- [308] M. L. Kiss, A. Ercuta, M. Chirita, C. Savii și A. Ieta, „Highly Ordered Nanostructured Magnetite and Maghemite of Micrometric Sized and Rhombohedral Habit,” *Nanotech 2014*, vol. 1, nr. 6, pp. 474-477, 2014.
- [309] M. Kiss, M. Chirita și I. Grozescu, „Obtaining of magnetite particles with micrometric dimensions and single crystalline structure with superparamagnetic behavior at room temperature,” în *The 20th Int. Symp. on Analytical and Environmental Problems*, ISBN 978-963-12-1161-0. Szeged, 22 September 2014, Szeged, 2014.
- [310] M. A. van Zuilen, A. Lepland și G. Arrhenius, „Reassessing the evidence for the earliest traces of life,” *Nature*, vol. 418, pp. 627-630, 2002.
- [311] H. V. Lauer Jr. , D. W. Ming și D. C. Golden, „Thermal characterization of Fe₃O₄ nanoparticles formed from poorly crystalline siderite,” *Lunar Planet. Sci.*, p. XXXVI, 2005.
- [312] V. A. Brabers, „In Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials; Kronmuller H., Parkin S.,” NewYork, John Wiley& Sons Ltd, 2007, pp. 2015-2033.
- [313] M. Chirita, R. Banica, A. Ieta, A. Bucur, P. Sfirloaga, D. H. Ursu și I. Grozescu, „A short route of micrometric magnetite synthesis via Fe-EDTA thermal decomposition,” în *IEEE Conf. Proc.*, Sinaia, 2010.
- [314] I. Mihalca și A. Ercuta, „Structural relaxation in Fe₇₀Cr_{10.5}P_{11.5}Mn_{1.5}C_{6.5} amorphous alloy,” *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, vol. 5, pp. 245-250, 2003.
- [315] M. S. Ellid, Y. S. Murayed, M. S. Zoto, S. Music și S. Popovic, „Chemical reduction of hematite with starch,” *J. Radioanal. Nuc. Chem.*, vol. 258, pp. 299-305, 2003.
- [316] W. Jiang, Y. Wu, B. He, X. Zeng, K. Lai și Z. Gu, *J. Colloid Interf. Sci.*, vol. 347, pp. 1-7, 2010.

- [317] C. C. Wagner și J. E. Baran, „Vibrational spectra of two Fe(III)/EDTA complexes useful for iron supplementation,” *Spectrochim. Acta A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 75, pp. 807-810, 2010.
- [318] W. B. White și B. A. Deangelis, B.A., „Interpretation of the vibrational spectra of spinels,” *Spectrochim. Acta A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 23, nr. 4, pp. 985-995, 1967.
- [319] W. Lu, Y. Shen, A. Xie și W. Zhang, „Green synthesis and characterization of superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticles,” *J. Magn. Mag. Mat.*, vol. 322, pp. 1828-1833, 2010.
- [320] M. Boudeulle, H. Batis-Landoulsi și C. H. Leclercq, „Structure of gamma-Fe₂O₃ microcrystals: Vacancy distribution and superstructure,” *J. Solid State Chem.*, vol. 48, pp. 21-32, 1983.
- [321] T. Belin, N. Guigue-Millot, T. Caillot, D. Aymes și J. C. Niepce, „Influence of Grain Size, Oxygen Stoichiometry, and Synthesis Conditions on the γ -Fe₂O₃ Vacancies Ordering and Lattice Parameters,” *J. Solid State Chem.*, vol. 163, pp. 459-465, 2002.
- [322] S. Rana, A. Gallo, R. S. Srivastava și R. D. K. Misra, „On the suitability of nanocrystalline ferrites as a magnetic carrier for drug delivery: Functionalization, conjugation and drug release kinetics,” *Acta Biomater.*, vol. 3, pp. 233-242, 2007.
- [323] S. Okamoto, „Structure of δ -FeOOH,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 51, pp. 594-598, 1968.
- [324] M. Klotz, A. Ayril, C. Guizard, C. Menager și V. Cabuil, „Silica Coating on Colloidal Maghemite Particles,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 220, pp. 357-361, 1999.
- [325] M. Jarlbring, L. Gunneriusson, B. Hussmann și W. Forsling, „Mesocrystals-Ordered Nanoparticle Superstructures,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 285, pp. 212-217., 2005.
- [326] P. Jorg, O. F. Kottmann și F. Martin, „Spectral response of plasmon resonant nanoparticles with a non-regular shape,” *Optics Express*, vol. 213, nr. 6, 2000.
- [327] H. Colfen și M. Antonietti, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44, 5576, 2005.
- [328] T. Wang, H. Cölfen și M. Antonietti, „Nonclassical Crystallization: Mesocrystals and Morphology Change of CaCO₃ Crystals in the Presence of a Polyelectrolyte Additive,” *J Am Chem Soc.*, vol. 127, pp. 3246-3247, 2005.
- [329] T. Wang, M. Antonietti și H. Cölfen, „Calcite mesocrystals: "Morphing" crystals by a polyelectrolyte.,” *Chem-Eur J.*, vol. 12, pp. 5722-5730, 2006.
- [330] S. K. Cushing, J. Li, F. Meng, T. R. Senty, S. Suri, M. Zhi, M. Li, A. D. Bristow și W. Nianqiang, „Photocatalytic Activity Enhanced by Plasmonic Resonant Energy Transfer from Metal to Semiconductor,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, nr. 36, p. 15033-15041, 2012.
- [331] J. P. Kottmann și O. J. Martin, „Spectral response of plasmon resonant nanoparticles with a non-regular shape,” *Optic Expres 213*, vol. 6, nr. 11, 2000.
- [332] M. L. Kiss, M. Chirita, R. Banica, A. I. Bucur, A. Ieta și C. Savii, „Obtaining of Nanostructured α -Fe₂O₃ Submillimeter Rhombohedrons With High Crystallinity And High Specific Surface Area,” în *9th International Conference*

- On Materials Science & Engineering, 5 – 7 March 2015, ROMANIA, Brasov, 2015.*
- [333] X. M. Liu, S. Y. FU și H. M. XIAO, *Mater. Lett*, vol. 60, pp. 2979-2983, 2006.
- [334] M. Hu, R. P. Ji și J. S. Jiang, *Materials Research Bulletin*, vol. 45, p. 1811-1815, 2010.
- [335] H. Deng, H., X. Li, Q. Peng, X. Wang, J. Chen și Y. Li, „Monodisperse Magnetic Single - Crystal Ferrite Microspheres,” *Angew. Chem.*, vol. 117, nr. 18, p. 2842-2845, 2005.
- [336] M. Chirita, M. L. Kiss, A. Ieta, A. Ercuta și I. Grozescu, „Synthesis of Micrometric Single Crystalline Magnetite with Superparamagnetic Properties for Biomedical Applications,” în *Nano Science and Technology Institute-Nanotech 2013, www.nsti.org, ISBN 978-1-4822-0581-7 Vol 1,*, Washington DC, U.S.A., 2013.
- [337] M. Chirita, R. Banica, P. Sfarloaga, A. Ieta și I. Grozescu, „A Short Route of Micrometric Magnetite Synthesis via Fe-EDTA Thermal Decomposition,” în *International Semiconductor Conference IEEE Conf Proc Sinaia, Sinaia, 2010.*
- [338] M. L. Kiss, M. Chirita, C. A. Beljung, D. Niznasky și C. Savii, „Elucidating Some Issues Regarding the Synthesis of Superparamagnetic-like Single Crystalline Micrometric Fe₃O₄ during the Hydrothermal Process,” în *American Institute of Physics Proceedings series, dedicated to the TIM 14 Physics Conference, Timișoara, 2014.*
- [339] K. Zhao și H. Guo, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 21, p. 1944-1953, 2014.
- [340] S. Savoye, L. Legrand, G. Sagon, S. Lecomte, A. Chausse, R. Messina și P. Toulhoat, *Corros. Sci.*, vol. 43, pp. 2049-2064, 2001.
- [341] C. C. Wagner și J. E. Baran, „Spectrochimica Acta Part A,” vol. 75, pp. 807-810, 2010.
- [342] A. B. Diaz, N. D. S. Mohallem, R. D. Sinisterra și J. Braz, *Chem. Soc.*, vol. 14, p. 936-941, 2003.
- [343] Z. L. Liu, X. Wang, K. L. Yao, G. H. Du, Q. H. Lu, Z. H. Ding, J. Tao, Q. Ning, X. P. Luo, D. Y. Tian și D. Xi, *J. Mater. Sci.*, vol. 39, p. 2633-2636, 2004.
- [344] C. Y. Wang, J. M. Hong, G. Chen, Y. Zhang și N. Gu, *Chinese Chemical Letters*, vol. 21, p. 179-182, 2010.
- [345] D. Zhao, X. Wu și H. G. E. Han, *J. Supercrit. Fluids*, vol. 42, p. 226-233, 2007.
- [346] M. T. Liang, S. H. Wang, Y. L. Chang, H. I. Hsiang, H. J. Huang, M. H. Tsai, W. C. Juan și S. F. Lu, *Ceramics International*, vol. 36, p. 1131-1135, 2010.
- [347] W. Lu, Y. Shen, A. Xie și W. Zhang, *J. Magn. Mag. Mat.*, vol. 322, pp. 1828-1833, 2010.
- [348] Z. Li, H. Chen și M. Gao, *Chem. Mater.*, vol. 16, p. 1391-1393, 2004.
- [349] B. Nowack, J. Lutzenkirchen, P. Behra și L. Sigg, *Environ. Sci. Technol.*, vol. 30, p. 2397-2405, 1996.
- [350] I. Mihalca și A. Ercuta, „J. Optoelectron,” *Adv. M.*, vol. 5, pp. 245-250, 2003.
- [351] I. D. Oltean, „Tehnici de depuneri de straturi,” în *Tehnologie electronica. Tehnologia dispozitivelor semiconductoare si a circuitelor integrate*, Bucuresti, Matrixrom, 2005, pp. 52-53.

-
- [352] Y. W. Jun, Y. M. Huh, J. S. Choi, J. H. Lee, H. T. Song, K. Kim, S. Yoon și et.al., „J. Am. Chem. Soc.,” *Nanoscale size effect of magnetic nanocrystals and their utilization for cancer diagnosis via MRI*, vol. 127, nr. 16, pp. 5732-5733, 2005.
- [353] G. M. Lanza, D. R. Abendschein, X. Yu, P. M. Winter, K. K. Karukstis, M. J. Scott, R. W. Fuhrhop, D. E. Scherrer și S. A. Wickline, *Academic Radiology*, vol. 9, nr. 2, p. S330-S331, 2002.
- [354] P. F. Renshaw, C. S. Owen, A. E. Evans și J. S. Leigh Jr., *Magnetic Resonance Imaging*, vol. 4, nr. 4, p. 351-357, 1986.
- [355] S. A. Anderson, R. K. Rader, W. F. Westlin, C. Null, D. Jackson, G. M. Lanza, S. A. Wickline și J. J. Kotyk, *Magnetic Resonance in Medicine*, vol. 44, nr. 3, p. 433-439, 2000.
- [356] H. Gupta și R. Weissleder, „Targeted contrast agents in MR imaging,” *Magn Reson Imaging*, vol. 4, nr. 1, pp. 171-184, 1996.
- [357] C. P. King, M. D. Li și M. D. Bednarski, *Journal of Magnetic Resonance Imaging*, vol. 16, nr. 4, p. 388-393, 2002.
- [358] M. Modo, D. Cash, K. Mellodew, S. C. R. Williams, S. E. Fraser, T. J. Meade, J. Price și H. Hodgesn, *NeuroImage*, vol. 17, nr. 2, p. 803-811, 2002.
- [359] M. Chiriță, M. L. Kiss, A. Ieța și I. Grozescu, „Synthesis of Micrometric Single Crystalline Magnetite with Superparamagnetic Properties for Biomedical Applications,” în *Nano Science and Technology Institute-Nanotech 2013*, Washington DC.

ANEXA 1 ECHIPAMENTE

Autoclavele utilizate au fost proiectate și construite în Institutul Național de Cercetare și Dezvoltare pentru Electrochimie și Materie Condensată. La proiectarea lor s-a ținut seama de faptul că acestea trebuie să reziste la o presiune de 200 de atm. Imaginile autoclavelor utilizate în sintezele hidrotermale sunt prezentate mai jos.



Figura 10.1 Autoclave de volum mic 100 ml

Autoclavele au fost încălzite în etuva marca SNOL 69/300, UE a cărei imagine este prezentată în figura 10.2 a).

Tratamentele termice în aer au fost efectuate în cuptorul marca SNOL, 8.2/1100, UE, a cărei imagine este prezentată în figura 10.2 b).



Figura 10.2 a) Etuvă destinată sintezei hidrotermale, b) cuptor destinat tratamentelor termice în aer

Caracterizarea structurală

Pentru caracterizarea nano/microcristalelor s-a utilizat următoarele echipamente:

Difractometru cu raze X X'Pert PRO MPD (PANalytical, Olanda) (Fig.3.1) de mare rezoluție cu anod de Cu, asistat de programul X'Pert Data Collector cu programul de interpretare a datelor X'pert HighScore Plus pentru identificarea parametrilor rețelei cristaline; baza de date utilizată este PDF 4+ Database, JCPDS.



Laboratorul difracție RX s-a înființat în anul 2008 în cadrul Departamentului de Materie Condensată a INCEMC, departament a cărui activitate principală este sinteza de materiale avansate cristaline. Venind în întâmpinarea necesităților impuse de determinarea compoziției, gradului de cristalinitate și a structurii cristaline a materialelor obținute, laboratorul dispune de un echipament performant de ultimă generație, *X'Pert PRO MPD*. Asistat de o serie de componente optice și suporturi pentru diverse tipuri de probe, *X'Pert PRO MPD* se poate configura pentru obținerea metodei de difracție necesare în funcție de materialul studiat.

Figura 10.3 Difractometru de raze X

Caracteristici tehnice ale difractometrului:

- sursa de raze x: tub de raze x special cu izolație ceramică, focalizare fină în linie și anod de Cu;
- goniometru: vertical theta-theta;
- mod de lucru: reflexie și transmisie cu rotire a probei.

Accesorii: monocromator hibrid cu dublă reflexie pentru eliminarea radiației $Cu K \alpha 2$, monocromator fascicul difractat pentru detector PIXcel pentru eliminarea radiației $K \beta$ și reducerea efectului de fluorescență a probelor, modul pentru măsurători în transmisie pentru probe în capilar, camera de temperatură înaltă HTK 2000 (până la 2000 °C), module pentru măsurători de textură și stress rezidual, pentru măsurători de reflectivitate și filme subțiri, pentru măsurători în transmisie, pentru difracție de retroîmprăștiere la unghiuri mici (SAXS), camera de temperatură joasă TTK 450 (-193 °C până la 450 °C), camera de reacție XRK 900 (20 °C până la 900 °C în vid, mediu inert și oxidant)

Caracterizarea morfologică

1. Microscop electronic de baleiaj *Inspect S*, (Fig.3.2) produs de FEI Company, Olanda pentru analiza calitativă (imagistică) și cantitativă (EDAX-spectrometru cu dispersie după energie) a materialelor.

Laboratorul de Microscopie electronică și optică s-a înființat în anul 2007 în cadrul Departamentului de Materie Condensată a INCEMC, departament a cărui activitate principală este sinteza de materiale avansate cristaline.



Caracteristici tehnice:

Sursa: filament de W montat în ansamblul tun electronic de tip tetroda, *tensiune*: 200 V la 30 KV, *curent fascicul* > 2μA

Rezoluție: 3,0 nm pe specimenul standard 10 nm la 3 kV în modul high-vacuum <12 nm la 3 kV în modul low-vacuum.

Domeniu focalizare 3-99 mm

Mărire: 6x > 1,000,000x

Câmp de vizualizare: identic în high și low-vacuum (18 mm la cea mai mare distanță de lucru).

Figura 10.4 Microscop electronic de baleiaj

2. Microscop optic Olympus BX51, (GX OPTICAL, USA), fig.3.

a fost utilizat pentru examinarea modului de orientare a microcristalelor în câmp magnetic.



Caracteristici tehnice: lămpi vapori de Hg 100 W (U-LH100HG și U-LH100HGAP0) oculare: 10X, 20X, obiective: 10X-50X, camera video analogică.

Figura 10.5 Microscop optic

Caracterizarea opto-electronică

Spectrometrul UV-VIS-NIR, produs de PerkinElmer (Fig.4) pentru ridicarea spectrului de absorbție și determinarea benzii interzise a hematitei. Laboratorul s-a înființat în anul 2009 în cadrul Departamentului de Materie Condensată a INCEMC, departament a cărui activitate principală este sinteza de



La interacțiunea radiației electro-magnetice din domeniul UV-VIS-NIR cu o probă, sunt posibile patru tipuri de interacțiuni: radiația este absorbită, transmisă, reflectată sau împrăștiată. În configurația de bază, spectrofotometrele UV-VIS-NIR sunt construite pentru a măsura transmitanța sau absorbția unui solid transparent sau a unei soluții omogene în funcție de lungimea de undă a radiației.

Figura 10.6 Spectrometrul UV-VIS-NIR

Cu ajutorul unor accesorii speciale, aceste aparate pot fi utilizate și pentru măsurarea energiei reflectate și a celei împrăștiate de la o probă.

Spectrofotometrul UV-VIS-NIR Lambda 950 aflat în dotarea laboratorului este prevăzut cu accesoriile necesare pentru efectuarea întregii game de măsurători de mai sus și anume:

- modulul URA (Universal Reflectance Accessory) care permite măsurători de reflectanță speculară absolută și relativă absolută la diverse unghiuri ale radiației incidente,
- modulul sferei integratoare cu un diametru de 150mm, căptușit pe interior cu Spectralon.

Modulul lucrează în domeniul de lungimi de undă 250 – 2500 nm permițând atât măsurători de reflexie difuză cât și măsurători de transmisie difuză pe o gamă largă de materiale.

Caracteristici tehnice: aparat dublu fascicol, dublu monocromator interfațat la calculator, domeniu de măsură: 175nm - 3300 nm, posibilitate de purjare cu azot pentru lucrul la lungimi de undă sub 185 nm, atât în camera optică cât și în cea a probei, rezoluția maximă : 0,05 nm (UV-Vis) ; 0,20 nm (NIR), acuratețea lungimii de undă: $\pm 0,08$ nm (UV-Vis) ; $\pm 0,3$ nm (NIR), stabilitatea fotometrică $< 0,0002$ A/h, parametri funcționali controlați prin intermediul aplicației software "UV-WinLab"

Caracterizarea magnetică

În funcție de proprietățile magnetice ale probelor, a fost utilizată următoarea aparatură:

Magnetometrul de tip fluxmetru integrator

Proprietățile magnetice au fost examinate cu ajutorul unui magnetometru (Mihalca și Ercuta 2003) aflat în dotarea Laboratorului de Magnetism al Facultății de Fizică, Universitatea de Vest din Timișoara. Schema bloc este prezentată în figura 6.

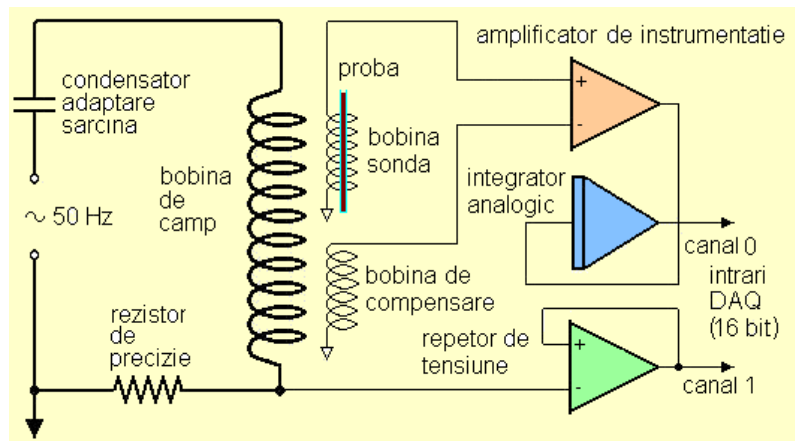


Figura 10. 7. Magnetometrul de tip fluxmetru integrator - schema electrică

iar funcționarea este rezumată mai jos:

- căderea de tensiune

$$u_H(t) = \frac{R_H}{k_H} H(t)$$

de pe rezistorul de precizie R_H din circuitul bobinei de câmp (cu constanta de câmp)

$$k_H = 845 \text{ Oe/A}$$

reprezintă evoluția în timp a câmpului aplicat $H(t)$; acest semnal este aplicat pe canalul de intrare 0 al unei plăci de achiziție a datelor (DT 9816A-DATA TRANSLATION) cu precizia de 16 biți a conversiei analog/numerice, conectată la un PC.

- tensiunea electromotoare indusă în bobina sondă de variația fluxului magnetic din probă este transformată (prin amplificare și integrare analogică) într-un semnal:

$$u_M(t) = \alpha_M \sigma(t),$$

care reproduce legea de evoluție în timp a magnetizării specifice $\sigma(t)$. Constanta de etalonare:

$$\alpha_M = \mu_0 \frac{g}{\tau_i \rho} n_b s_p (1 - N_D)$$

depinde de factorul de amplificare g (în curent continuu) al lanțului amplificator+integrator analogic, de constanta de timp τ_i a integratorului, de numărul n_b al spirelor bobinei sondă, precum și de caracteristicile probei (aria a secțiunii transversale s_p densitatea ρ , factorul de demagnetizare

$$N_D) \cdot \mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ H/m}$$

este permeabilitatea magnetică a vidului. Acest semnal este aplicat pe intrarea 1 a aceleiași plăci

Sistem de analiza termică METTLER, fabricat 2005, format din:

1. Celula de analiza termogravimetrica TGA/SDTA 851/LF/1100

Caracteristici:

- Domeniul de temperatura: Ambiental.....1100 °C;
- Acuratețea reglării temperaturii: $\pm 0,25^\circ\text{C}$;
- Reproducibilitatea temperaturii: $\pm 0,15^\circ\text{C}$;
- Calibrarea tau lag care permite obținerea de rezultate identice indiferent de viteza de încălzire;
- Viteza de încălzire: 0-200 °C, increment minim 0.01 °C (de la amb.la 1100 °C);
- Viteza de răcire: Max.45 min (de la 1100 °C la ambiental);
- Microbalanța încorporată cu rezoluție de 1 μg , capacitate 5 g;
- Volum maxim proba 900 μl ;
- Măsurarea simultană a semnalului TG și DTA;
- Posibilitatea de calibrare a semnalului DTA pentru calibrarea fluxului de caldură;
- Cuptor cu construcție orizontală cu posibilitatea ulterioară de cuplarea cu spectrometru de masa și/sau spectrometru în infraroșu cu transformata Fourier;
- Sistem de comutare între două gaze de reacție cu controlul lor automat din soft fără întreruperea analizei la schimbarea gazului.

2. Celula de analiză termică DSC 823°

Caracteristici:

- Domeniu de temperatură: Ambiental 700 °C;
- Acuratețea temperaturii: + 0,2 °C;
- Reproducibilitatea temperaturii: + 0,1 °C;
- Rata de încălzire: 0-100 °C, increment minim 0.01 °C;
- Rata de răcire: Max. 25 °C (cu intracooler);
- Domeniu de măsură: + 200 mW;
- Rezoluție digitală: 16 milioane de puncte;
- Rezoluție: 0,04 μW .



Figura 10.8 Celula de analiză termică

Celula de analiză termogravimetrică TGA/SDTA 851/LF/1100 cu anexe: rotametrul pentru gaz de protecție (azot), dispozitiv pentru introducerea gazelor de reacție, butelii de azot și aer, monitorul calculator și balanța pentru cântărire preliminară a probei este prezentată în Figura 1.

3. Aparat pentru Imagistică de Rezonanță Magnetică-IRM model SIGNA MR / I 1.5 T EXCITE HD, seria nr. E4417, fabricat de General Electric Company. Toate fantomurile au fost analizate după ce au fost plasate în antena de cap.



Figura 10.9 Aparat IRM

ANEXA 2 PUBLICAȚII PRIVIND SUBIECTUL TEZEI PUBLICATE SUB AFILIERE UPT

Mat. Mihaela Luminita KISS doctorand

1. Lucrări științifice publicate în reviste indexate ISI

2. **M. L. Kiss**, M. Chirița, R. Banică, A. Ieța, C. Savii, I. Grozescu, "Transition from Single Crystalline FeCO₃ to Layered and Ordered Nanostructured α -Fe₂O₃" Materials Letters, vol. 158, (2015), pp. 214-217

2. Lucrări științifice publicate în volumele unor manifestări științifice (Proceedings) indexate ISI Proceedings

1. **M. L. Kiss**, M. Chirița, C. A. Beljung, D. Niznansky, C. Savii. "Elucidating Some Issues Regarding the Synthesis of Superparamagnetic-like Single Crystalline Micrometric Fe₃O₄ during the Hydrothermal Process" **a fost acceptata** la publicare în American Institute of Physics Proceedings series, dedicated to the TIM14 Physics Conference.

3. Lucrări științifice publicate în volumele unor manifestări științifice (Proceedings) indexate BDI

1. **M. L. Kiss**, A. Ercuța, M. Chirița, C. Savii, A. Ieța, "Highly Ordered Nanostructured Magnetite and Maghemite of Micrometric Sized and Rhombohedral Habit", Technical Proceedings of the 2014 NSTI, Nanotechnology Conference and Expo, NSTI-Nanotech 2014, Washington DC, U.S.A, ISBN 978-1-4822-5826-4, Vol. 1, Chapter 6: Nanoscale Materials Characterisation, pp. 474-477. (*SCOPUS*).

2. **M. L. Kiss**, M. Chirița, C. Beljung, C. Savii, A. Ieța, "Single Crystalline Micrometric Iron Oxide Particles with superparamagnetic Behaviour for MRI Applications", Technical Proceedings of the 2014 NSTI, Nanotechnology Conference and Expo, NSTI-Nanotech 2014, Washington DC, U.S.A, ISBN 978-1-4822-5826-4, Vol. 1, Chapter 6: Nanoscale Materials Characterisation, pp: 448-451. (*SCOPUS*).

3. M. Chiriță, **M. L. Kiss**, A. Ieța, I. Grozescu, "Synthesis of Micrometric Single Crystalline Magnetite with Superparamagnetic Properties for Biomedical Applications," Technical Proceedings of the 2013 NSTI, Nanotechnology Conference and Expo, NSTI-Nanotech, 2013, Washington DC, U.S.A., www.nsti.org, ISBN 978-1-4822-0581-7, Vol 1, Chapter 4, pp. 378-381. (*SCOPUS*).

4. A. Ieța, J. Patus, J. Apenowic, M. Chiriță, **M. L. Kiss**, J. D'Angelo, "Synthesis of Magnetically Sensitive Nanomaterials with Tunable Properties", Technical Proceedings of the 2014 NSTI, Nanotechnology Conference and Expo, NSTI-Nanotech, 2013, Washington DC, U.S.A., www.nsti.org, ISBN 978-1-4822-0581-7, Vol 1, pp. 388-391. (*SCOPUS*).

4. Lucrări științifice publicate în volumele unor manifestări științifice internaționale (Proceedings) din străinătate

1. **M. L. Kiss**, M. Chiriță, A. I. Chiriță Mihailă, I. Grozescu, "Obtaining of Magnetite Particles with Micrometric Dimensions and Single Crystalline Structure with Superparamagnetic Behavior at Room Temperature", 20th International Symposium on Analytical and Environmental Problems, Szeged, Ungaria 2014, ISBN 978-963-12-1161-0.

3. A. Ieța, M. Chiriță, Justin D'Antonio, **M. L. Kiss**, "Magnetic Materials by Concurrent Electrospinning and Electrospinning", Proceeding ESA Annual Meeting on Electrostatics, June 11-13, 2013, Florida.

5. Capitol de carte publicat 2014

1. Marius Chiriță, **Mihaela Luminița Kiss**, Cecilia Savii, "Magnetite, Properties and Modern Biomedical Applications", Editura Nova Science Publishers, ISBN: 978-1-63321-602-0.

6. Prezentări poster la conferințe internaționale cu volume de rezumate publicate

1. **M. L. Kiss**, M. Chiriță, C. Beljung, Al. I. Chiriță Mihailă, The 20 TIM14 Physics Conference – Physics without frontiers 20th – 22nd of November, Timisoara, Romania, "Synthesis of micrometric single crystalline soft magnetic magnetite particles"

2. **M. L. Kiss**, M. Chirita, I. Grozescu, A. I. Chirita Mihaila "Nanostructured Highly Crystalline, Porous Rhombohedral Iron Oxides of Submillimeter Size" 6th International Conference on Nanomaterials - Research & Application, Brno, Czech Republic, EU , November 5th - 7th 2014.

3.

4. **M. L. Kiss**, M. Chiriță, I. Grozescu, 20th International Symposium on Analytical and Environmental Problems, Szeged, Ungaria 2014, ISBN 978-963-12-1161-0, "Obtaining of Magnetite Particles with Micrometric Dimensions and Single Crystalline Structure with Superparamagnetic Behavior at Room Temperature".

5. **M. L. Kiss**, A. Ercuța, M. Chiriță, C. Savii, A. Ieța, Nano Science and Technology Institute, Nanotech 2014, Advanced Materials and Applications, Nanomaterials for Catalysis, "Highly Ordered Nanostructured Magnetite and Maghemite of Micrometric Sized and Rhombohedral Habit".

6. M. Chiriță, **M. Kiss**, A. Ieța, Nano Science and Technology Institute-Nanotech 2013, Washington DC, U.S.A, "Hydrothermal Synthesis of Micrometric Rhombohedral Single Crystalline FeCO₃".

7. M. Chiriță, **M. L. Kiss**, A. Ieța, I. Grozescu, Nano Science and Technology Institute-Nanotech 2013, Washington DC, U.S.A., "Synthesis of Micrometric Single Crystalline Magnetite with Superparamagnetic Properties for Biomedical Applications"

8. A. Ieța, J. Patus, J. Apenowic, M. Chiriță, **M.L. Kiss**, J. D'Angelo Nano Science and Technology Institute-Nanotech 2013, Washington DC, U.S.A, "Synthesis of Magnetically Sensitive Nanomaterials with Tunable Properties".

9. **M. L. Kiss**, M. Chiriță, R. Baniță, I. Grozescu, Conferința Internațională de Fizică TIM-11, Timisoara, "From Fe-EDTA Hydrothermal Decomposition to Porous Rhombohedral Fe₂O₃ Microcrystals by Topotactic Transformation of FeCO₃".

10 **M. L. Kiss**, M. Chirița, R. Baniță, A. Ieța, I.Grozescu, Conferința Internațională de Fizică TIM-11, Timisoara, "Superparamagnetic unusual behavior of micrometric magnetite monodisperse monocrystals synthesized by Fe-EDTA thermal decomposition".

7. Prezentări orale la conferințe internaționale cu volume de rezumate publicate

1. **M. L. Kiss**, M. Chirita, R. Baniță, A. I. Bucur, A. Ieta, C. Savii, Bramat 2015, Transilvania, University Of Brașov, 9th International Conference On Materials Science & Engineering, 5 - 7 March 2015, BRAȘOV, ROMANIA, "Obtaining of Nanostructured α -Fe₂O₃ Submillimeter Rhombohedrons With High Crystallinity And High Specific Surface Area".

2. A. Ieța, M. Chirița, J.D'Antonio, **M. L. Kiss**, Proc. ESA Annual Meeting on Electrostatics 2013, U.S.A., Florida, "Magnetic Materials by Concurrent Electrospaying and Electrospinning".