

# Utjecaj polimera na radiolitičku sintezu magnetskih nanočestica željezovih oksida

---

Marić, Ivan

Doctoral thesis / Disertacija

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:512027>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-21**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Ivan Marić

# **UTJECAJ POLIMERA NA RADIOLITIČKU SINTEZU MAGNETSKIH NANOČESTICA ŽELJEZOVIH OKSIDA**

DOKTORSKI RAD

Mentor: dr. sc. Tanja Jurkin

Zagreb, 2022.





University of Zagreb  
FACULTY OF SCIENCE

Ivan Marić

**THE EFFECT OF POLYMERS ON THE RADIOLYTIC  
SYNTHESIS OF MAGNETIC IRON OXIDE  
NANOPARTICLES**

DOCTORAL DISSERTATION

Supervisor: Dr. Tanja Jurkin

Zagreb, 2022.



*Veliko hvala mentorici dr. sc. Tanji Jurkin na predloženoj temi i pomoći u izradi disertacije, eksperimentalnom radu i brojnim pruženim prilikama za učenje i usavršavanje, kao i na prenesenom znanju i vodstvu te korisnim diskusijama i savjetima bez kojih izrada ove disertacije ne bi bila moguća.*

*Hvala dr. sc. Anđeli Pustak na pomoći u snimanju i analizi rezultata DSC-a. Hvala dr. sc. Marijanu Gotiću i dr. sc. Goranu Štefaniću na pomoći oko analize Mössbauerovih spektara i XRD difraktograma. Također, hvala i dr. sc. Nataši Šijaković-Vujičić na pomoći oko reoloških mjerenja.*

*Hvala svim članovima Laboratorija za radijacijsku kemiju i dozimetriju na pomoći u eksperimentalnom radu i stvaranju ugodne i prijateljske radne atmosfere.*

*Hvala mojim prijateljima ruđerovcima, Matei, Ini i Ediju te cijeloj ekipi iz Slavonije na svim zajedničkim trenucima. Također, posebno hvala Josipu i Ani na kasnim večerama.*

*Naposljetku, neizmjereno hvala mojim roditeljima Ivanu i Vesni, te bratu Tomislavu i sestri Dubravki.*



## Sadržaj

<b>SAŽETAK.....</b>	<b>X</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>XII</b>
<b>§ 1. UVOD.....</b>	<b>1</b>
<b>§ 2. LITERATURNI PREGLED .....</b>	<b>4</b>
<b>2.1. Željezovi oksidi.....</b>	<b>4</b>
2.1.1. <i>Kristalne strukture važnijih željezovih oksida.....</i>	<i>5</i>
2.1.2. <i>Magnetska svojstva .....</i>	<i>9</i>
2.1.3. <i>Primjena željezovih oksida.....</i>	<i>12</i>
2.1.4. <i>Sinteza željezovih oksida.....</i>	<i>14</i>
2.1.5. <i>Utjecaj udjela Fe<sup>2+</sup> na sintezu željezovih oksida.....</i>	<i>17</i>
<b>2.2. Uloga polimera u sintezi nanočestica.....</b>	<b>19</b>
2.2.1. <i>Svojstva i primjena odabranih polimera.....</i>	<i>22</i>
<b>2.3. Osnove radijacijske kemije s primjenom na radiolitičku sintezu nanočestica .....</b>	<b>28</b>
2.3.1. <i>Osnovni pojmovi radijacijske kemije .....</i>	<i>28</i>
2.3.2. <i>Radioliza vode.....</i>	<i>31</i>
2.3.3. <i>Radiolitička sinteza nanočestica .....</i>	<i>34</i>
2.3.4. <i>Dosadašnja istraživanja radiolitičke sinteze željezovih oksida .....</i>	<i>37</i>
2.3.5. <i>Kvantitativno određivanje željeza .....</i>	<i>40</i>
2.3.6. <i>Polimeri u radiolitičkoj sintezi nanočestica.....</i>	<i>42</i>
<b>§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO .....</b>	<b>48</b>
<b>3.1. Priprava prekursorskih suspenzija i radiolitička sinteza.....</b>	<b>48</b>
3.1.1. <i>Popis korištenih kemikalija za sintezu uzoraka.....</i>	<i>48</i>
3.1.2. <i>Priprema prekursorskih suspenzija.....</i>	<i>49</i>
3.1.3. <i>Ozračivanje prekursorskih suspenzija <math>\gamma</math>-zračenjem.....</i>	<i>49</i>
<b>3.2. Metode karakterizacije uzoraka.....</b>	<b>51</b>
3.2.1. <i>Rendgenska difrakcija na polikristalu .....</i>	<i>51</i>
3.2.2. <i>Mössbauerova spektroskopija.....</i>	<i>51</i>
3.2.3. <i>Magnetometrija.....</i>	<i>53</i>
3.2.4. <i>Elektronska mikroskopija.....</i>	<i>54</i>
3.2.5. <i>Diferencijalna pretražna kalorimetrija.....</i>	<i>54</i>
3.2.6. <i>Reološka mjerenja.....</i>	<i>54</i>
3.2.7. <i>Dinamičko raspršenje svjetlosti .....</i>	<i>55</i>



3.2.8. UV-Vis spektrofotometrija .....	56
<b>3.3. Spektrofotometrijsko određivanje <math>Fe^{2+}</math> .....</b>	<b>57</b>
3.3.1. Popis korištenih kemikalija za spektrofotometrijsko određivanje $Fe^{2+}$ .....	57
3.3.2. Priprema standardnih otopina za izradu kalibracijskih krivulja.....	57
3.3.3. Izrada kalibracijske krivulje za određivanje koncentracije $Fe^{2+}$ iona.....	57
3.3.4. Izrada kalibracijske krivulje za određivanje omjera $[Fe^{2+}]/([Fe^{2+}] + [Fe^{3+}])$ .....	58
3.3.5. Određivanje udjela $Fe^{2+}$ u ozračenim uzorcima .....	59
<b>§ 4. REZULTATI I RASPRAVA .....</b>	<b>61</b>
<b>4.1. Utjecaj DEAE-dekstrana, dekstran sulfata i dekstrana na radiolitičku sintezu magnetskih nanočestica željezovih oksida .....</b>	<b>61</b>
4.1.1. Utjecaj vrste polimera na bazi dekstrana pri odabranim dozama.....	61
4.1.2. Detaljniji utjecaj apsorbirane doze zračenja kod sinteze u prisustvu DEAE-dekstrana.....	82
4.1.3. Utjecaj početne koncentracije $Fe^{3+}$ i koncentracije dekstrana i DEAE-dekstrana, odnosno njihovog omjera .....	99
4.1.4. Sinteza stabilnih ferofluida variranjem početne koncentracije $Fe^{3+}$ .....	110
4.1.5. Utjecaj pH i molekulske mase dekstrana .....	113
4.1.6. Istraživanje mogućnosti redukcije $Fe^{3+}$ samim polimerima na bazi dekstrana i prisutnim alkoholom.....	117
<b>4.2. Utjecaj poli(etilen-oksida) na radiolitičku sintezu magnetskih nanočestica željezovih oksida .....</b>	<b>121</b>
4.2.1. Utjecaj doze, koncentracije $Fe^{3+}$ i pH u sintezi s PEO velike molekulske mase (400 000) .....	121
4.2.2. Utjecaj koncentracije 2-propanola u sintezi s PEO velike molekulske mase (400 000).....	138
4.2.3. Utjecaj pH, koncentracije $Fe^{3+}$ i koncentracije polimera u sintezi s PEO manje molekulske mase (35 000).....	142
4.2.4. Ka potencijalnoj primjeni sintetiziranih kompozitnih PEO/Fe-oksid gelova – magnetska, termička i reološka svojstva .....	157
<b>4.3. Utjecaj poli(vinil-pirolidona) na radiolitičku sintezu magnetskih nanočestica željezovih oksida .....</b>	<b>179</b>
4.3.1. Utjecaj koncentracije 2-propanola u sintezi s PVP velike molekulske mase (360 000) .....	180
4.3.2. Utjecaj pH, koncentracije $Fe^{3+}$ i koncentracije 2-propanola u sintezi s PVP manje molekulske mase (40 000).....	184
<b>§ 5. ZAKLJUČAK .....</b>	<b>196</b>
<b>§ 6. POPIS KRATICA.....</b>	<b>201</b>
<b>§ 7. LITERATURNI IZVORI.....</b>	<b>203</b>
<b>§ 8. DODATAK.....</b>	<b>XIV</b>
<b>§ 9. ŽIVOTOPIS .....</b>	<b>XXVII</b>





Sveučilište u Zagrebu  
Prirodoslovno-matematički fakultet  
**Kemijski odsjek**

Doktorska disertacija

## SAŽETAK

### UTJECAJ POLIMERA NA RADIOLITIČKU SINTEZU MAGNETSKIH NANOČESTICA ŽELJEZOVIH OKSIDA

Ivan Marić

Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, Zagreb, Hrvatska

U ovom doktorskom radu istražen je utjecaj različitih polimera i drugih eksperimentalnih čimbenika na  $\gamma$ -radiolitičku sintezu magnetskih nanočestica željezovih oksida. Redukcija  $\text{Fe}^{3+}$  do koje dolazi  $\gamma$ -ozračivanjem prekursorske suspenzije praćena je spektrofotometrijski metodom s 1,10-fenantrolinom. Uz dekstran, dietilaminoetil-dekstran i dekstran sulfat moguće je postići 100 %-tnu redukciju te nastaju stabilne suspenzije magnetskih nanočestica. Uz dietilaminoetil-dekstran pri dozama 10 – 36 kGy nastaju superparamagnetske nanočestice magnetita, dok pri dozama 50 – 130 kGy nastaju magnetski nanodiskovi feroksihita. Uz dekstran sulfat nastaju getit i željezov(III) sulfat hidroksid. Uz poli(etilen-oksud) (PEO) i poli(vinil-pirolidon) nastaju magnetski polimerni gelovi ili magnetske suspenzije, a znatno slabija redukcija (~55 %) rezultira nastankom magnetita i getita, čak i pri visokim dozama (300 kGy). Stupanj umreženja i čvrstoća PEO gela rastu s dozom i koncentracijom prekursora, a do umrežavanja dolazi i preko nanočestica. Osim polimera i doze zračenja, važan utjecaj na stupanj redukcije i fazni sastav produkta imaju i koncentracija 2-propanola i  $\text{Fe}^{3+}$  prekursora, pH te koncentracija i molekulska masa polimera.

(214 + XV stranica, 89 + XVII slika, 22 + I tablica, 230 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

Rad je pohranjen u Središnjoj kemijskoj knjižnici, Horvatovac 102a, Zagreb i Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici, Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb.

Ključne riječi: 1,10-fenantrolin / feroksihit / gama-zračenje / magnetit / magnetske nanočestice / Mössbauerova spektroskopija / polimeri

Mentor: dr. sc. Tanja Jurkin, viša zn. sur.

Rad prihvaćen: 6. travnja 2022.

Ocjenitelji:

1. prof. dr. sc. Sanda Rončević
2. prof. dr. sc. Dubravka Matković-Čalogović
3. dr. sc. Željka Petrović, viša zn. sur.





University of Zagreb  
Faculty of Science  
**Department of Chemistry**

Doctoral Thesis

## ABSTRACT

### THE EFFECT OF POLYMERS ON THE RADIOLYTIC SYNTHESIS OF MAGNETIC IRON OXIDE NANOPARTICLES

Ivan Marić

Ruđer Bošković Institute, Bijenička cesta 54, Zagreb, Croatia

In this thesis, the effect of different polymers and other experimental factors on the  $\gamma$ -radiolytic synthesis of magnetic iron oxides nanoparticles (NPs) was investigated.  $\gamma$ -irradiation-induced  $\text{Fe}^{3+}$  reduction was monitored spectrophotometrically with the 1,10-phenanthroline method. With dextran, diethylaminoethyl-dextran, and dextran sulfate colloids, it is possible to achieve a 100 % reduction and formation of stable suspensions of magnetic NPs. With DEAE-dextran, superparamagnetic magnetite NPs form in the dose range of 10 – 36 kGy, while magnetic ferroxhyte nanodiscs form in the 50 – 130 kGy dose range. With dextran sulfate, goethite and iron(III) sulfate hydroxide form. Synthesis with poly(ethylene oxide) (PEO) and poly(vinylpyrrolidone) resulted in the formation of magnetic polymer hydrogels or magnetic suspensions. Significantly lower reduction (~55 %) results in the formation of magnetite and goethite, even at high doses (300 kGy). Degree of crosslinking and strength of PEO gels improve with dose and precursor concentration, while NPs act as additional crosslinkers. Besides the polymer and dose absorbed, 2-propanol and precursor concentrations, pH, polymer concentration and molar mass also affect the reduction and phase composition of the products.

(214 + XV pages, 89 + XVII figures, 22 + I tables, 230 references, original in Croatian)

Thesis deposited in Central Chemical Library, Horvatovac 102A, Zagreb, Croatia and National and University Library, Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb, Croatia.

Keywords: 1,10-phenanthroline / ferroxhyte / gamma-irradiation / magnetic nanoparticles / magnetite / Mössbauer spectroscopy / polymers

Supervisor: Dr. Tanja Jurkin, Senior Research Associate

Thesis accepted: April 6th, 2022

Reviewers:

Dr. Sanda Rončević, Full Professor  
Dr. Dubravka Matković-Čalogović, Full Professor  
Dr. Željka Petrović, Senior Research Associate



## § 1. UVOD

Magnetske nanočestice željezovih oksida (MNČ) u posljednjih nekoliko desetljeća intenzivno se istražuju zbog primjene za magnetsku pohranu podataka, kao katalizatori, biosenzori, nositelji lijekova, kontrastno sredstvo u magnetskoj rezonanciji, terapijsko sredstvo za hipertermijski tretman tumorskih stanica i dr. Magnetske nanočestice određenih dimenzija pokazuju fenomen superparamagnetske (SP) relaksacije, tj. njihova magnetizacija je nula u odsustvu vanjskog magnetskog polja. Magnetske/superparamagnetske NČ ferimagnetskih željezovih oksida (magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), maghemit ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) i  $\delta\text{-FeOOH}$ ) pokazuju dobra svojstva za biomedicinsku primjenu. Međutim, njihova primjena zahtijeva optimizaciju veličine i morfologije MNČ, budući da magnetska svojstva materijala ovise ponajviše o ta dva parametra, i modifikaciju površine, radi poboljšanja hidrofилности i biokompatibilnosti. Stoga se općenito tijekom sinteze u otopinu dodaju polimeri koji služe kao stabilizatori, ograničavajući rast i agregaciju nanočestica bilo steričkim bilo elektrostatskim odbijanjem.

U zadnjih nekoliko desetljeća razvijene su brojne kemijske metode za sintezu MNČ željezovih oksida. Neke od tih metoda su: sol-gel sinteze, mikroemulzijske metode, sonokemijske reakcije, hidrotermalne i mikrovalne sinteze. Klasična metoda sinteze magnetita je koprecipitacija iz  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$  soli u točno definiranim omjerima pri  $\text{pH} = 9 - 12$ , dok se maghemit može dobiti oksidacijom magnetita. Feroksihit ( $\delta\text{-FeOOH}$ ) se dobiva precipitacijom  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , koji se tada brzo oksidira dodatkom  $\text{H}_2\text{O}_2$  u  $\delta\text{-FeOOH}$ .

S druge strane, radiolitička sinteza nanočestica željezovih oksida  $\gamma$ -zračenjem je jako rijetko istraživana, iako je ista metoda već uvriježena u sintezi nanočestica plemenitih metala, poput zlata, srebra i platine. Razlog tome je relativno kompleksna kemija željeza, tj. njegovih  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$  iona u otopini i činjenica da različita oksidacijska stanja, njihovi relativni omjeri i svojstva u vodenom mediju značajno utječu na ishod i produkte sinteze. Radiolitička metoda je relativno nova i efikasna metoda sinteze kojom se mogu sintetizirati nanočestice dobro definiranog faznog sastava, dimenzija i oblika u otopini, kao i u medijima poput hidrogelova. Sinteza se provodi pri sobnoj temperaturi i atmosferskom tlaku, a fizikalna i kemijska svojstva čestica mogu se kontrolirati dozom, brzinom doze i atmosferom. Glavna prednost metode je što prilikom interakcije  $\gamma$ -zraka velike energije (1,25 MeV za izvor  $^{60}\text{Co}$ ) i vodenog medija homogeno nastaju razne vrste poput slobodnih radikala i molekularnih produkata, među kojima

su hidratizirani elektron ( $e^-_{aq}$ ) i  $H^\cdot$  jaki reducenci, sposobni reducirati katione metala poput  $Fe^{3+}$ , dok je  $\cdot OH$  jak oksidans. Dodatkom alkohola, poput 2-propanola, koji djeluje kao hvatač (engl. *scavenger*) oksidansa radikala  $\cdot OH$  i kontrolom inertne atmosfere mogu se podesiti uvjeti sinteze tako da se favorizira redukcija. Budući da se u ovoj metodi ne koriste vanjski reducenci, koji su često toksični, metoda ima potencijal i kao ekološki prihvatljiv sintetski put. Ako su u sintezi prisutni i polimeri, oni također mogu reagirati s određenim produktima radiolize vode, a pokazano je i da određeni polimeri mogu djelovati kao dodatna redukcijska sredstva. Nekolicina dosadašnjih istraživanja radiolitičke sinteze MNČ uglavnom je bila orijentirana na dobivanje nanočestica magnetita i maghemita i bez sustavnijeg istraživanja, a posebice rijetkih polimorfa poput  $\delta$ -FeOOH. Također, niti u jednom istraživanju nije bilo kvantitativnog praćenja redukcije  $Fe^{3+}$  u  $Fe^{2+}$ , a samim time, nije bilo moguće ni zaključivati o mehanizmu transformacija, niti je bilo moguće optimizirati uvjete za dobivanje određenih faza željezovih oksida.

Produkt sinteze željezovih oksida uvelike ovisi o omjeru  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ , međutim ponekad se iz krajnjeg produkta ne može zaključiti o redukcijskim uvjetima postignutim tijekom sinteze  $\gamma$ -zračenjem zbog lake oksidacije čestica. Prema tome, kvantitativno mjerenje koncentracije  $Fe^{2+}$  neposredno nakon ozračivanja izrazito je značajno za bolje razumijevanje odnosa između  $Fe^{2+}$  generiranog  $\gamma$ -ozračivanjem i faznog sastava produkta, kao i za bolje razumijevanje utjecaja polimera na radiolitički prinos  $Fe^{2+}$ . Međutim, radiolitička sinteza NČ iz  $Fe^{2+}$  prekursora nije toliko atraktivna kao sinteza iz  $Fe^{3+}$  prekursora. Velika prednost sinteze iz  $Fe^{3+}$  prekursora je izbjegavanje lako oksidirajućih  $Fe^{2+}$  soli za sintezu. Nadalje, polazeći iz  $Fe^{2+}$  prekursora radiolitička sinteza oksidativnim putem ograničena je na magnetit ili maghemit, što su i inače najčešće radiolitički sintetizirane MNČ. Naprotiv, radiolitička sinteza reduktivnim putem iz  $Fe^{3+}$  prekursora pored magnetita i maghemita nudi mogućnost nastajanja  $\delta$ -FeOOH i nanočestica elementarnog željeza.

Stoga je cilj ove doktorske disertacije sustavno istražiti utjecaj polimera na gama-radiolitičku sintezu magnetskih nanočestica željezovih oksida. Jedna od osnovnih pretpostavki istraživanja je to da izbor polimera, tj. njegova fizikalno-kemijska svojstva polimera utječu na radiolitičku redukciju  $Fe^{3+}$  i fazni sastav MNČ ako se ostali uvjeti sinteze ne mijenjaju. Osim toga, pretpostavka je da će na redukcijske uvjete i time nastale produkte stvorene  $\gamma$ -ozračivanjem utjecati i prethodna stabilizacija Fe(III) prekursora polimerom u neozračenju suspenziji. Također će se ispitati i utjecaj doze zračenja i drugih čimbenika poput pH i omjera



---

polimer/ $\text{Fe}^{3+}$  na fazni sastav, oblik i veličinu dobivenih nanočestica. Ovi rezultati dat će novi uvid u radiolitičku sintezu nanočestica željezovih oksida te će pomoći u optimizaciji uvjeta za dobivanje magnetskih NČ magnetita/maghemita i feroksihita.

## § 2. LITERATURNI PREGLED

### 2.1. Željezovi oksidi

Željezovi oksidi su učestali spojevi koji su široko rasprostranjeni u prirodi i lako se sintetiziraju u laboratoriju. Kada se govori o željezovim oksidima, najčešće se kolektivno misli na šesnaest različitih oksida, hidroksida i oksihidroksida (tablica 1).

Tablica 1. Najčešći željezovi oksidi

(OKSI)HIDROKSIDI		OKSIDI	
formula	mineral	formula	mineral
$\alpha$ -FeOOH	getit	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	hematit
$\gamma$ -FeOOH	lepidokrokit	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (Fe <sup>II</sup> Fe <sub>2</sub> <sup>III</sup> O <sub>4</sub> )	magnetit
$\beta$ -FeOOH	akaganeit	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	maghemit
Fe <sub>16</sub> O <sub>16</sub> (OH) <sub>y</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>z</sub> ·n H <sub>2</sub> O	švertmanit	$\beta$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
$\delta$ -FeOOH*	feroksihit	$\epsilon$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
$\delta'$ -FeOOH	feroksihit	FeO	vustit
visokotlačni $\delta$ -FeOOH			
Fe <sub>5</sub> HO <sub>8</sub> ·4 H <sub>2</sub> O	ferihidrit		
Fe(OH) <sub>3</sub>	bernalit		
Fe(OH) <sub>2</sub>			
Fe <sub>x</sub> <sup>III</sup> Fe <sub>y</sub> <sup>II</sup> (OH) <sub>3x+2y-z</sub> (A <sup>-</sup> ) <sub>z</sub> ;A <sup>-</sup> = Cl <sup>-</sup> , 1/2 SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	zelene hrđe		

\* $\delta$ -FeOOH je sintetski analog  $\delta'$ -FeOOH, prirodnog feroksihita. Iako se ime feroksihit najčešće veže uz prirodni mineral, u ovoj disertaciji, naziv feroksihit je pridodan i sintetskom  $\delta$ -FeOOH.

Željezovi oksidi su spojevi željezovih kationa s kisikovim i/ili hidroksidnim anionima. U većini spojeva željezo je u trovalentnom stanju; zelene hrđe, FeO, Fe(OH)<sub>2</sub>, i magnetit (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) sadrže Fe<sup>II</sup>. Željezovi oksidi se sastoje od gustih slagalina aniona (heksagonska ili kubična gusta slagalina) u kojima su intersticijska mjesta djelomično popunjena dvovalentnim ili trovalentnim željezom.<sup>1</sup> Ovo željezo je najčešće u oktaedarskoj Fe(O, OH)<sub>6</sub>, a u ponekim slučajevima u tetraedarskoj Fe(O)<sub>4</sub> koordinaciji. Razni željezovi oksidi se razlikuju po tome na

koji način su osnovne strukturne jedinice složene u prostoru. U nekim slučajevima, mala količina aniona ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ) može sudjelovati u strukturi. Postoji pet polimorfa  $\text{FeOOH}$  i četiri polimorfa  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

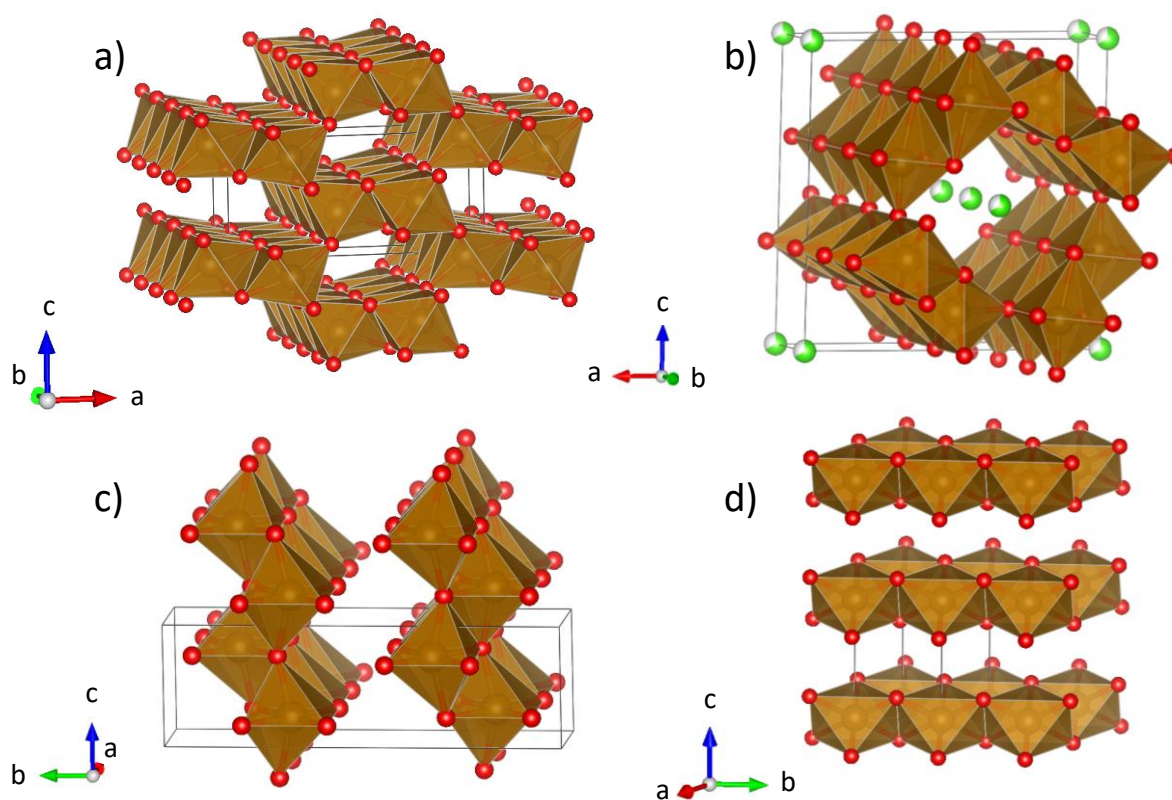
### 2.1.1. Kristalne strukture važnijih željezovih oksida

Getit ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) se najčešće nalazi u stijenama i različitim dijelovima globalnog ekosustava. Veći kristali getita su tamno-smeđi ili crni, dok je prah žute boje te je odgovoran za boju mnogih stijena, tla, i naslaga okera. Getit je jedan od termodinamički najstabilnijih željezovih oksida na sobnoj temperaturi, te je upravo zbog toga često prvi oksid koji nastaje kemijskim reakcijama ili krajnji oksid u brojnim faznim transformacijama. Struktura getita se sastoji od dvostrukih lanaca  $\text{FeO}_3(\text{OH})_3$  oktaedara povezanih bridovima. Ovi dvostruki lanci oktaedara su međusobno povezani vrhovima pri čemu nastaju  $2 \times 1$  oktaedarski “tuneli” (slika 1a). Getit kristalizira u rompskom kristalnom sustavu.<sup>2</sup>

Akaganeit ( $\beta\text{-FeOOH}$ ) se rijetko javlja u prirodi. Pretežno se pojavljuje u područjima bogatim  $\text{Cl}^-$  anionima. Za razliku od ostalih  $\text{FeOOH}$  polimorfa, struktura akaganeita se temelji na prostorno centriranom kubičnom slaganju aniona. Upravo to je uzrok manje gustoće akaganeita u usporedbi s getitom ili lepidokrokitem. U ranim difrakcijskim istraživanjima, Bernal i sur.<sup>3</sup> su zaključili kako je jedinična rešetka tetragonska, međutim, novijom XRD analizom su Post i Buchwald<sup>4</sup> 1991. godine ustanovili da je rešetka monoklinska. Struktura se sastoji od dvostrukih lanaca oktaedara povezanih bridovima, slično kao i kod getita, te se također vežu vrhovima s drugim dvostrukim lancima oktaedara (slika 1b). Za razliku od getita, tuneli nastaju oko četiri lanca oktaedara, koji su dovoljno veliki da se u njih mogu smjestiti anioni. U akaganeitu, ovi tuneli su ispunjeni ili kloridnim ili fluoridnim anionima koji ih stabiliziraju.

Lepidokrokit ( $\gamma\text{-FeOOH}$ ) je mineral narančaste boje i nalazi se u stijenama, tlima i hrđi. Često je produkt oksidacije  $\text{Fe(II)}$ . Struktura lepidokrokita se temelji na kubičnoj gustoći slagalini aniona. Za razliku od getita i akaganeita koji sadrže strukturne tunele, lepidokrokit je slojeviti spoj. Lepidokrokit kristalizira u rompskom kristalnom sustavu.<sup>2</sup> Dvostruki lanci oktaedara su međusobno povezani sa susjednim lancima preko bridova što dovodi do stvaranja cik-cak slojeva oktaedara (slika 1c). Ovi slojevi su međusobno povezani isključivo vodikovim vezama.

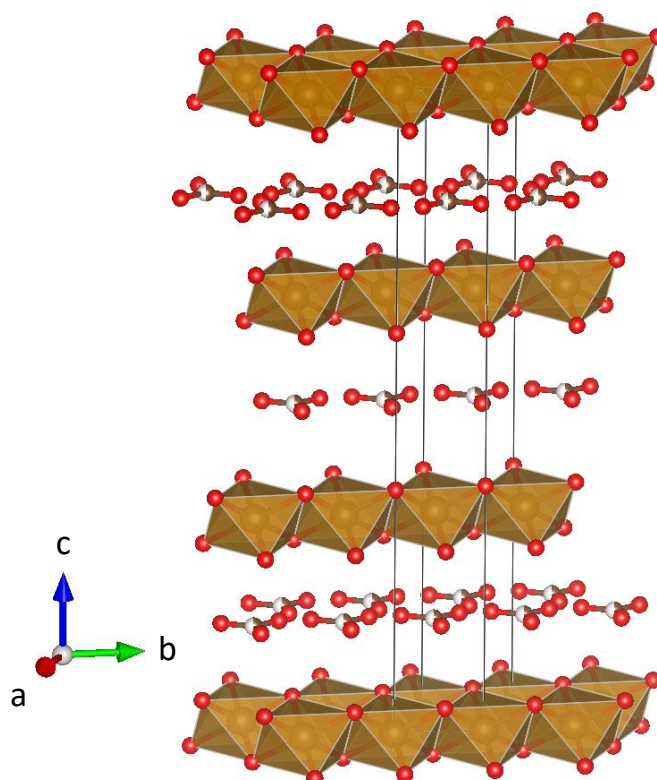
Spoj  $\delta$ -FeOOH je sintetski analog prirodnog minerala feroksihita ( $\delta'$ -FeOOH). Oba spoja imaju heksagonsku jediničnu rešetku, međutim, sintetski polimorf ima jednu, dok prirodni polimorf dvije formulske jedinice po jediničnoj rešetki.<sup>2</sup> Struktura  $\delta$ -FeOOH se temelji na neuređenoj heksagonskoj gustom slagalini aniona s Fe(III) ionima koji su distribuirani u polovici oktaedarskih mjesta.<sup>5</sup> Struktura se također može interpretirati i kao niz slojeva oktaedara povezanih preko bridova (slika 1d). Prirodni i sintetski spojevi se razlikuju u rasporedu kationa; kod prirodnog feroksihita kationi su distribuirani gotovo u potpunosti nasumično u intersticijskim mjestima. Važno je i napomenuti da je  $\delta$ -FeOOH izostrukturan s Fe(OH)<sub>2</sub>, čija je oksidacija najčešća metoda dobivanja  $\delta$ -FeOOH.



Slika 1. Kristalne strukture četiri polimorfa FeOOH: a) getit, b) akaganeit, c) lepidokrokit, d)  $\delta$ -FeOOH (vodikovi atomi su izostavljeni zbog jasnoće)

Zelene hrđe su zeleno-plavi Fe(II)-Fe(III) hidroksi spojevi koji najčešće nastaju u anoksičnim uvjetima tijekom korozije čelika. Strukturno, zelene hrđe se sastoje od slojeva koje sadrže i Fe(II) i Fe(III) katione čiji slojevi su međusobno razdvojeni interkaliranim anionima i strukturnom vodom (slika 2). Postoji mnoštvo aniona<sup>6</sup> koji se mogu ugraditi u strukturu, uključujući jednostavne monovalentne anione (Br<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>), divalentne oksoanione (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> i

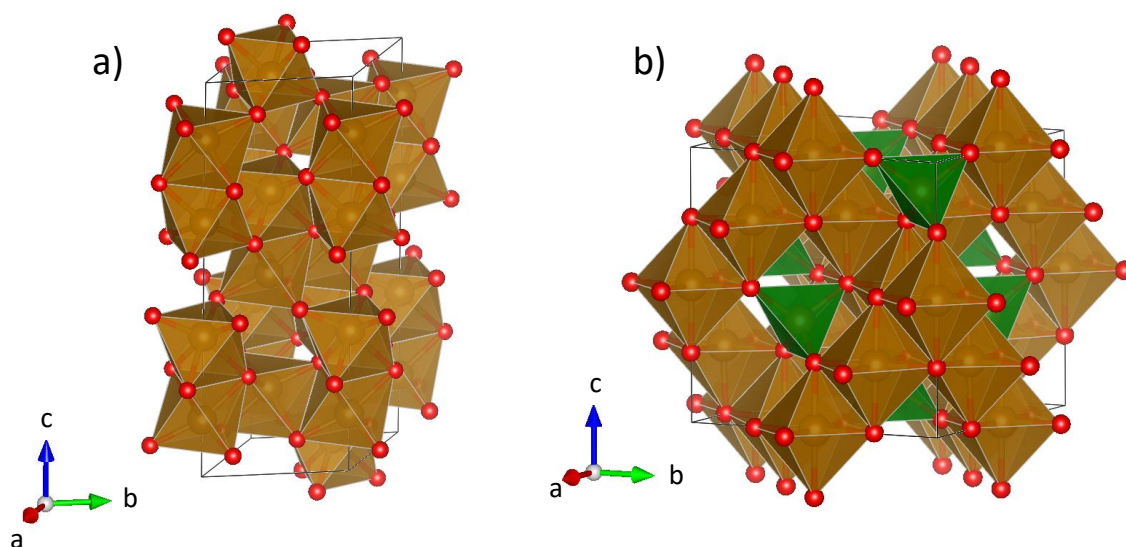
$\text{SO}_4^{2-}$ ), te organske anione ( $\text{HCOO}^-$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ). Općenita strukturna formula zelenih hrđa se može napisati kao  $[\text{Fe(II)}_{1-x} \text{Fe(III)}_x(\text{OH})_2]^{x+} \cdot [(x/n)\text{A}^{n-}, m\text{H}_2\text{O}]^x$ , gdje  $\text{A}^{n-}$  predstavlja interkalirane anione, a  $x$  označava molarni udio trovalentnog željeza koje je uglavnom u rasponu od 0,25 do 0,33. Struktura i kompozicija zelenih hrđa ovisi o ugrađenom anionu. Bernal i sur.<sup>3</sup> su podijelili zelene hrđe (GR) na GR-I (planarni anioni  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ) s romboedarskom jediničnom ćelijom i GR-II (trodimenzionalni anion  $\text{SO}_4^{2-}$ ) s heksagonskom jediničnom ćelijom.



Slika 2. Kristalna struktura zelene hrđe GR-I s interkaliranim anionima  $\text{CO}_3^{2-}$  (vodikovi atomi su izostavljeni zbog jasnoće)

Hematit je crvenkaste boje, prvi je otkriveni mineral željezovih oksida i široko je rasprostranjen u kamenju i tlu. Hematit kristalizira u trigonskom kristalnom sustavu, prostornoj grupi R-3c i može se opisati heksagonskom jediničnom ćelijom i romboedarskom rešetkom. Raspored kationa daje parove  $\text{Fe}(\text{O})_6$  oktaedara koji dijele bridove s tri susjedna oktaedra u istoj ravnini i jednu plohu s oktaedrom u susjednoj ravnini<sup>1</sup> (slika 3a). Dijeljenje plohe između oktaedara je odgovorno za distorziju kationske podrešetke. Udaljenosti O-O veza uzduž podijeljenih ploha oktaedara su kraće (0,2669 nm) nego udaljenosti kod oktaedara povezanih

bridovima (0,3035 nm), te je zbog tog oktaedar trigonski distortiran. Raspodjela kisika i željeza oko podijeljene plohe značajno utječe i na magnetska svojstva hematita.



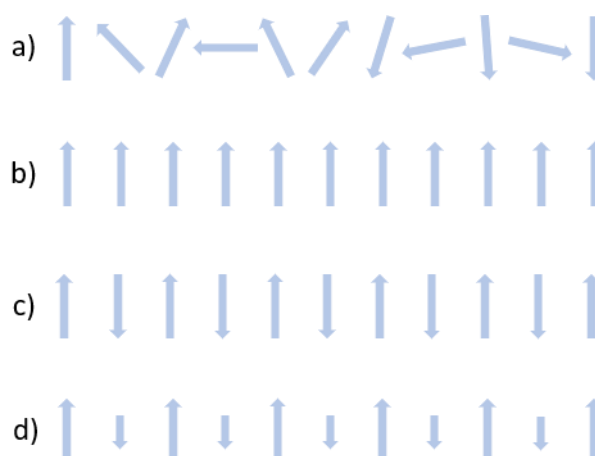
Slika 3. Kristalne strukture hematita (a) i magnetita (b)

Magnetit je miješani Fe(II)-Fe(III) oksid koji pripada skupini inverznih spinelnih minerala. Općenita kemijska formula spinela je  $AB_2O_4$  gdje su A i B dvovalentni, tj. trovalentni metalni kationi. Magnetit kristalizira u kubičnom sustavu, prostornoj grupi  $Fd\bar{3}m$  s duljinom stranice  $a = 0,839$  nm. Svi dvovalentni kationi u spinelnoj strukturi su u tetraedarskim (T) položajima, a trovalentni kationi su u oktaedarskim (O) položajima. Međutim, u tzv. inverznim spinelima, dvovalentni i trovalentni kationi dijele oktaedarska mjesta. Strukturna formula magnetita se može napisati kao  ${}^TFe(III)^O[Fe(II) Fe(III)]O_4$ . Strukturno, magnetit sadržava dvije željezove podrešetke (slika 3b). Magnetit pokazuje najveću električnu provodnost (1 do  $10 \Omega^{-1} m^{-1}$ ) od svih željezovih oksida<sup>6</sup>, zbog brze migracije mobilnog naboja “skakanjem” elektrona s jednog Fe(II) na drugo Fe(III) mjesto.

Maghemit ima vrlo sličnu strukturu magnetitu. Razlikuju se u tome što su svi željezovi ioni u trovalentnom stanju, a kationske vakancije kompenziraju naboj zbog oksidacije Fe(II). Maghemit također ima kubičnu strukturu, s parametrom jedinične ćelije  $a = 0,834$  nm. Osam kationa zauzima tetraedarske položaje, dok su ostali kationi nasumično raspoređeni po oktaedarskim mjestima.<sup>2</sup> Kationske vakancije se nalaze isključivo u oktaedarskim mjestima. Strukturna formula maghemita je  ${}^TFe_8^O[Fe_{13,3}\square_{2,7}]O_{32}$  ( $\square$  predstavlja vakancije), te kristalizira u prostornoj grupi  $Fd\bar{3}m$ .

## 2.1.2. Magnetska svojstva

Općenito, svi spojevi koji pokazuju magnetske efekte, osim dijamagnetizma koje je svojstvo svih tvari, imaju nesparene elektrone u valentnim orbitalama. Spinsko i orbitalno gibanje nesparenih elektrona stvaraju magnetski moment.<sup>7</sup> Postoji nekoliko osnovnih magnetskih fenomena, kao što se može vidjeti na slici 4. Nespareni elektroni mogu biti orijentirani nasumično na različitim atomima te je u ovom slučaju materijal paramagnetičan (slika 4a). Nespareni elektroni mogu i interagirati međusobno što vodi do kooperativnih magnetskih fenomena. Spinovi mogu biti orijentirani paralelno, u kojem slučaju materijal posjeduje ukupni magnetski moment, što dovodi do pojave feromagnetizma (slika 4b), ili antiparalelno, gdje je ukupni magnetski moment jednak nuli, što uzrokuje antiferomagnetizam (slika 4c). U slučaju ferimagnetizma (slika 4d), orijentacija spinova je antiparalelna, ali spinovi u jednoj orijentaciji imaju manji magnetski moment.



Slika 4. Shematski prikaz magnetskih fenomena u 1D materijalu: a) paramagnetizam, b) feromagnetizam, c) antiferomagnetizam, d) ferimagnetizam

Za kvantitativnu karakterizaciju magnetskih svojstava materijala potrebno je definirati osnovne pojmove u magnetizmu. Kada se tvar stavi u magnetsko polje  $H$  [ $A\ m^{-1}$ ], gustoća linija sile u uzorku, poznata kao magnetska indukcija ili gustoća magnetskog toka  $B$  [T], je povezana s  $H$  preko permeabilnosti  $\mu$ :

$$B = \mu H \quad (1)$$

$$B = \mu_0 H + \mu_0 M \quad (2)$$

gdje je  $\mu_0$  permeabilnost vakuuma ( $4\pi \cdot 10^{-7}$  H m<sup>-1</sup>), a  $M$  magnetizacija ili magnetski moment tvari. Magnetska susceptibilnost  $\chi$ , je definirana kao omjer magnetizacije i polja:

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (3)$$

iz čega proizlazi da je:

$$\mu = \mu_0(1 + \chi) \quad (4)$$

Omjer  $\mu/\mu_0$ , koji je jednak  $1+\chi$ , poznat je kao relativna permeabilnost,  $\mu_r$ , te je bezdimenzionalan. Susceptibilnost je također bezdimenzionalna veličina i osnovni je parametar koji se razmatra u karakterizaciji magnetskih svojstava te u osnovi označava odgovor tvari na primijenjeno magnetsko polje.<sup>7</sup> Stoga se različito magnetsko ponašanje tvari može razlikovati vrijednostima  $\chi$  i  $\mu_r$ . Dijamagnetske tvari su karakterizirane vrlo malom, ali negativnom susceptibilnosti, dok su kod paramagnetskih tvari  $\chi$  vrijednosti male i pozitivne. Za feromagnetske tvari, susceptibilnost je vrlo visoka ( $5 \cdot 10^3$  za željezo).<sup>7</sup> Fero-, antifero- i ferimagnetske tvari imaju domensku strukturu. Spinovi u domenama su orijentirani ili paralelno ili antiparalelno, ali različite domene imaju različitu orijentaciju spinova. Odziv fero- ili ferimagnetskog materijala na primijenjeno polje rezultira pojavom histereze, što je jedna od važnijih posljedica domenske strukture. Kako se u početku jakost polja povećava, tako i magnetizacija materijala vrlo brzo raste. Pri dovoljno jakom polju, sve domene orijentirane su u smjeru polja, te magnetizacija postiže vrijednost zasićenja. Kada se polje makne, u materijalu zaostaje određena remanentna magnetizacija ( $M_r$ ). Primjenom polja u suprotnom smjeru dolazi do obrtanja smjera magnetskih domena, te pri polju  $H_c$  (koercitivno polje) magnetizacija materijala postaje jednaka nuli te daljnjim povećanjem jakosti polja materijal postiže zasićenje u suprotnom smjeru.<sup>8</sup>

Kada su čestice prosječnih veličina od 25 do 80 nm, one imaju stabilnu jednodomensku strukturu, homogeno su magnetizirane i termički blokirane.<sup>9</sup> Jednodomenske čestice mogu pokazivati fenomen superparamagnetizma kada postanu dovoljno male. Superparamagnetizam je pojava u kojoj dolazi do termičkih fluktuacija magnetskog momenta iz jednog stanja u drugo; rezultat je magnetske anizotropije, što znači da postoje preferirani smjerovi u kojima se materijal može lako magnetizirati. Svojstvo superparamagnetika je to da je magnetizacija



materijala karakteristično visoka za fero- ili ferimagnetik, ali je nula u odsustvu vanjskog polja, tj. izostaje histeretsko ponašanje, a vrijednost koercitivnog polja jednaka je nuli. Upravo zbog ovoga, superparamagnetične nanočestice su pronašle primjenu u hipertermiji, formulacijama za ciljanu dopremu lijekova, tehnologiji, i u drugim poljima.<sup>10</sup>

Za većinu materijala, postoje dva smjera u kojima se materijal može najlakše magnetizirati (ovi smjerovi su rotirani za 180 °). Linija paralelna ovim smjerovima se naziva os lake magnetizacije (engl. *easy axis*). Ako je u sustavu prisutna dovoljna količina energije, magnetizam se može reorijentirati uzduž ove osi. Vrijeme potrebno za promjenu spina, tzv. relaksacijsko vrijeme  $\tau$  ovisi o visini energijske barijere između dva spinska stanja i temperaturi:<sup>11</sup>

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{KV}{k_B T}} \quad (5)$$

gdje je  $\tau$  prosječno vrijeme potrebno da se smjer magnetizacije nasumično promijeni kao rezultat termalnih fluktuacija,  $\tau_0$  je konstanta karakteristična za pojedini materijal,  $K$  je konstanta magnetske anizotropije,  $V$  je volumen čestice, a  $k_B$  je Boltzmannova konstanta. U eksperimentalnim istraživanjima magnetskih nanočestica vremenska skala instrumentnih metoda je važan parametar. Ako je relaksacija brza u usporedbi s vremenskom skalom eksperimentalne metode, mjerenje će pokazati prosječnu vrijednost magnetizacije (u slučaju superparamagnetskih čestica, pokazat će se izostanak magnetizacije ili izrazito smanjena vrijednost). S druge strane, ako je relaksacijsko vrijeme dugo u usporedbi s vremenom mjerenja eksperimentalne metode, mjerit će se trenutna vrijednost magnetizacije. Budući da relaksacijsko vrijeme ovisi o temperaturi, može se definirati i temperatura superparamagnetskog blokiranja  $T_b$ . Definira se kao temperatura na kojoj su vremenske skale relaksacije i eksperimentalne metode jednake. U Mössbauerovoj spektroskopiji vremenska skala je u nanosekundama, dok je na primjer u magnetizacijskim mjerenjima istosmjernom strujom vremenska skala u rasponu od 1 do 100 sekundi. Dakle, temperatura blokiranja nije jedinstveno definirana, već ovisi o korištenoj eksperimentalnoj metodi.<sup>12</sup>

Željezovi oksidi zbog svoje bogate strukturne raznolikosti pokazuju gotovo sve vrste magnetskih fenomena. U tablici 2 prikazane su osnovne informacije o vrsti magnetizma kod različitih željezovih oksida pri sobnoj temperaturi. Najvažniji oksidi su magnetit, maghemit i  $\delta$ -FeOOH zbog svoje ferimagnetične prirode, te hematit, koji ovisno o temperaturi može biti

feromagnetik ili antiferomagnetik. Fenomen superaparamagnetizma pokazuju svi željezovi oksidi, međutim, prosječna veličina čestica ispod kojih će neka faza pokazivati superparamagnetizam ovisi o samoj fazi oksida te o načinu sinteze i površinskim modifikacijama<sup>13,14</sup>. Iako postoje brojni čimbenici koji utječu na magnetska svojstva željezovih oksida, može se reći da će gotovo svi biti superparamagnetični ako su čestice manje od 10 nm.<sup>7</sup>

Tablica 2. Magnetska svojstva željezovih oksida

Oksid	Magnetska struktura
Getit	Antiferomagnetičan
Lepidokrokit	Antiferomagnetičan
Akaganeit	Antiferomagnetičan
$\delta$ -FeOOH	Ferimagnetičan
Ferihidrit	Speromagnetičan
Hematit	Feromagnetičan
Magnetit	Ferimagnetičan
Maghemit	Ferimagnetičan

### 2.1.3. Primjena željezovih oksida

Željezovi oksidi se koriste kao pigmenti već tisućama godina. Njihova intenzivna boja, veliki raspon boja, te dobro svojstvo bojanja su samo neki od poželjnih svojstava kod pigmenta. Stabilni su, ne blijede, te su visoko otporni na kisele i bazične uvjete, što ih čini upotrebljivim u različitim vremenskim uvjetima. Najčešće upotrijebljivani željezovi oksidi kao pigmenti, kakvi su nađeni u špiljama u Lascauxu u Francuskoj te u Altamiri u Španjolskoj su hematit (crvena boja) i getit (žuta boja). S razvojem nanotehnologije i potrebe za novim materijalima, željezovi oksidi, a posebno magnetski polimorfi, su se počeli istraživati za razne primjene; kao katalizatori, za magnetsku pohranu podataka te u biomedicini.<sup>15</sup>

Željezovi oksidi (poglavito hematit i magnetit) najznačajniju ulogu kao katalizatori imaju u industrijskim procesima, u Haberovom procesu za proizvodnju amonijaka<sup>16</sup> i u Fischer-Tropsch sintezi ugljikovodika.<sup>17</sup> Osim industrijskih sinteza, željezovi oksidi su primijenjeni i kao katalizatori u kvazi-Fentonovim reakcijama, koje se temelje na reakciji  $H_2O_2$  i željezovih oksida u proizvodnji jakog oksidansa  $OH^\cdot$  radikala. Ove reakcije su posebno od interesa zbog dobre efikasnosti u oksidaciji organskih zagađivala u otpadnim vodama i tlu.<sup>18-20</sup> Pereira i

suradnici<sup>21</sup> su po prvi put upotrijebili nanostrukturirani  $\delta$ -FeOOH za reakciju nastajanja  $H_2$  iz vode fotokatalitičkim putem. Autori su zaključili kako je  $\delta$ -FeOOH pogodan za fotokatalizu zbog relativno niske vrijednosti energijskog procjepa ( $E_g = 2,2$  eV), visoke specifične površine, dobre disperzije u vodi te zbog jednostavnog i jeftinog sintetskog postupka. Nekoliko godina kasnije, Liu i sur.<sup>22</sup> su razvili ultra-tanke nanoslojeve  $\delta$ -FeOOH s željezovim vakancijama koji su se pokazali kao izrazito efikasni, bifunkcionalni elektrokatalizatori za reakciju razdvajanja vode. Do njihovog inovativnog rada, elektrokatalizatori su bili ograničeni na monofunkcionalne spojeve temeljene na plemenitim metalima; Pt za reakciju nastajanja  $H_2$ , a  $IrO_2$  ili  $RuO_2$  oksidi za reakcije nastajanja kisika.

Magnetski spojevi se koriste u uređajima za pohranu podataka od sredine 20. stoljeća. Relativno jeftina proizvodnja i kemijska stabilnost čine maghemit glavnim spojem za ovu primjenu. Iako magnetit pokazuje veću magnetizaciju i koercitivno polje, podložan je oksidaciji, a samim time je i magnetski nestabilan. Jedan od najvećih izazova u istraživanju nanometarskih magnetskih čestica za pohranu podataka je kako poboljšati magnetsku anizotropiju, tj. kako postići što višu temperaturu superparamagnetskog blokiranja, a da čestice budu što manje, kako bi se poboljšala moguća gustoća pohrane podataka<sup>23</sup>. Trenutno se istražuju brojne mogućnosti poput dopiranja ili nastajanja slitina<sup>24</sup>, koordinacija molekula otapala na površinu nanočestica<sup>25</sup> i umetanje nanočestica u antiferomagnetične matrice.<sup>26,27</sup> Neke od ovih strategija su se pokazale iznimno uspješnima. Primjerice, Prado i sur.<sup>23</sup> su koordinacijom magnetskog molekularnog kompleksa  $[Co(TPMA)Cl_2]$  na nanočestice maghemita povećali vrijednost koercitivnog polja sa 62 Oe na 839 Oe (povećanje od trinaest puta) i konstantu anizotropije sa 26 na 65  $\text{kJ m}^{-3}$ , što je povećanje od tri puta. Autori su pretpostavili kako bi se ovim načinom mogle dobiti čestice željenih temperatura superparamagnetskog blokiranja i koercitivnog polja.

Superparamagnetske nanočestice (SPNČ) željezovih oksida se istražuju i za primjenu u biosenzorici, kao nosači lijekova, kontrastna sredstva u magnetskoj rezonanciji, za hipertermijski tretman tumorskih stanica i dr. Za biomedicinske svrhe najčešće se istražuju magnetit ili maghemit, te u manjoj mjeri hematit, zbog njihovog ferimagnetskog karaktera, visoke saturacijske magnetizacije i niske citotoksičnosti. Sve potencijalne formulacije SPNČ željezovih oksida za biomedicinske primjene moraju imati i prikladnu prevlaku<sup>28</sup>, koja je često polimerna, o kojima će se raspravljati u poglavlju 2.2. Ispitivanja SPNČ željezovih oksida su napravljena za različite vrste tumora i tkiva. Postoje brojni primjeri u kojima su SPNČ

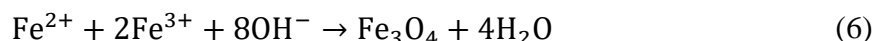
željezovih oksida pokazale obećavajuće rezultate, za hipertermijski tretman tumora jetre<sup>29</sup>, gušterače<sup>30</sup>, te glioma mozga.<sup>31,32</sup>

#### 2.1.4. Sinteza željezovih oksida

Iako su poznate brojne metode za sintezu svih željezovih oksida, mehanizmi nastajanja nisu u potpunosti razjašnjeni. U suštini, nastanak željezovih oksida se može odvijati na dva osnovna procesa (osnovne sintetske metode i transformacije mogu se vidjeti na slici 5):

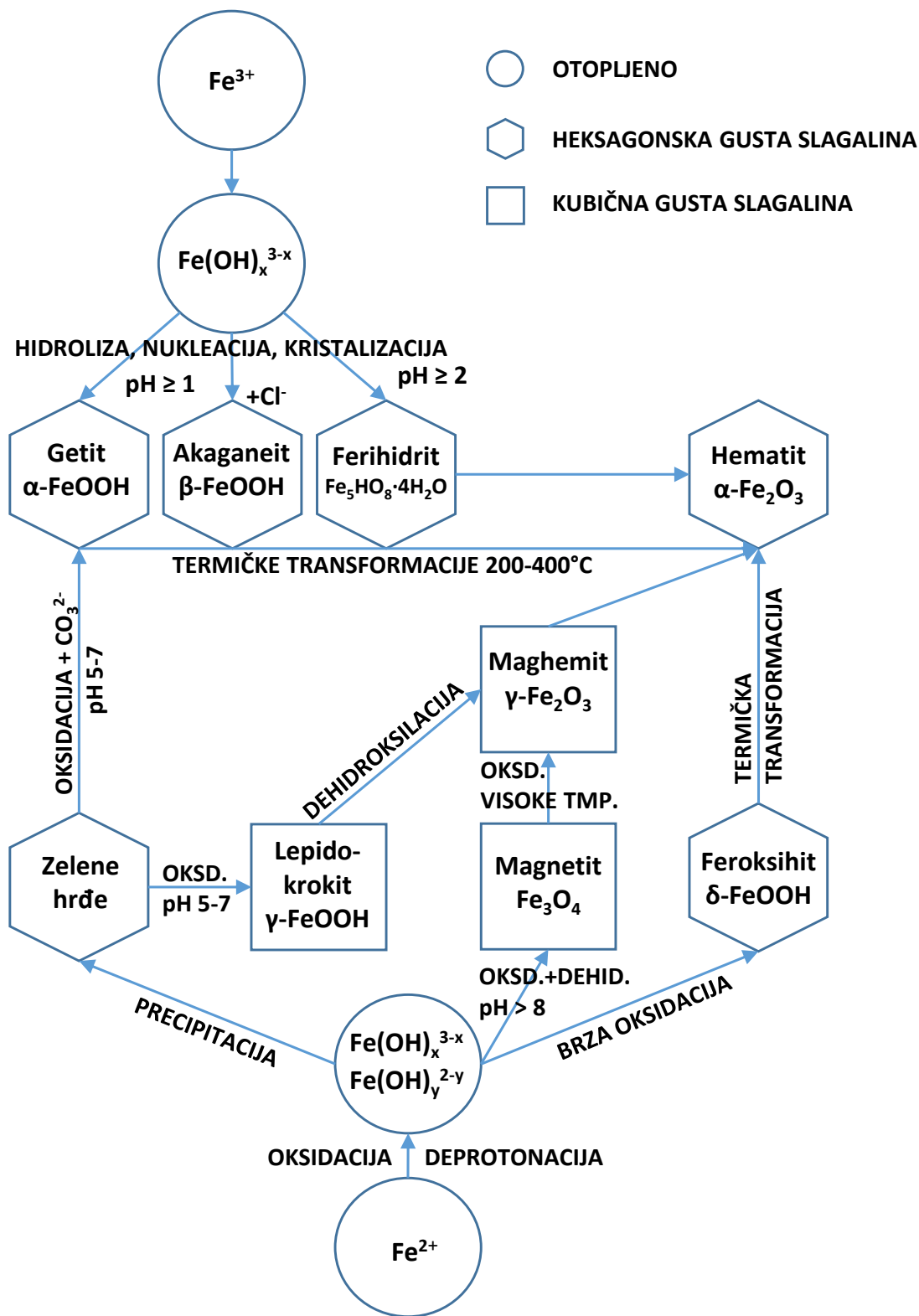
- a) Izravna precipitacija iz Fe(II)-Fe(III) otopina,
- b) Transformacija prekursora željezovog oksida, ili mehanizmom otapanja te ponovne precipitacije ili transformacijama u čvrstom stanju koje uključuju unutarnje preslagivanje u strukturi čvrstog prekursora.

Najjednostavnija i najefikasnija metoda za sintezu magnetita ili maghemita je klasična koprecipitacijska sinteza stehiometrijske smjese Fe<sup>2+</sup> i Fe<sup>3+</sup> soli u vodenom mediju. Kemijska reakcija nastanka magnetita se može napisati kao:



Potpuna precipitacija magnetita se očekuje pri pH između 8 i 14, sa stehiometrijskim omjerom 2:1 (Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>) u neoksidirajućem okruženju. Međutim, magnetit u nanometarskom rasponu veličina, zbog velike površine čestica, često nije stabilan i osjetljiv je na oksidaciju te vrlo lako transformira u maghemit u prisustvu kisika.

Glavna prednost koprecipitacijske metode sinteze je velika količina nanočestica koja se može sintetizirati, međutim ograničena je zbog nekontroliranog rasta i distribucije čestica. U uvjetima dobre kontrole ionske jakosti i pH mogu se dobiti čestice od oko 8 nm.<sup>33</sup> Zbog nedostataka koprecipitacijske metode, razvijene su nove sinteze poput mikroemulzijske<sup>34-36</sup>, hidrotermalne<sup>37-39</sup> i sol-gel metode.<sup>40-42</sup> Krajem 20. stoljeća su razvijene i metode sinteze ionizirajućim zračenjem, koje su korištene u ovoj disertaciji i detaljno su opisane u poglavlju 2.3.



Slika 5. Glavni putevi nastanka i transformacija željezovih oksida (prilagođeno prema referenci 2)

Mikroemulzijska metoda se temelji na nastanku stabilnih disperzija dvije nemješive tekućine, u kojoj jedna od tekućina formira nanokapljice stabilizirane slojem molekula surfaktanta. U sintezi metalnih oksida, vodene otopine metalnih iona tvore nanokapljice koje su odvojene od organskog otapala. Sukladno tome, sustav nameće kinetička i termodinamička ograničenja na nastanak čestica, što je analogno kemijskom reaktoru na nano skali. Na ovaj način se ograničava nukleacija i rast čestica (koji je ograničen i samom veličinom kapljice). Singh i sur. su ovom sintezom dobili nanočestice magnetita veličina manjih od 10 nm koristeći cetil-trimetil-amonijev bromid (CTAB) i Triton X-100 kao surfaktante.<sup>43</sup> Autori su pokazali kako se veličina čestica može kontrolirati temperaturom i koncentracijom surfaktanta čime se mogu dobiti čestice u rasponu veličina 3 do 12 nm, a također se za istu svrhu mogu optimizirati koncentracije lužine i željezovih soli.<sup>44-46</sup> Iako mikroemulzijska metoda pruža dobru kontrolu nad rastom i distribucijom čestica, najveći problem metode je nemogućnost sinteze velike količine materijala i teško uklanjanje surfaktanata.

Hidrotermalne metode se provode u vodenim medijima u autoklavima gdje tlakovi mogu postići vrijednosti više od 100 bara, a temperature mogu biti iznad 200 °C. Glavni putevi kojima se mogu dobiti magnetit ili maghemit su ili hidroliza i oksidacija ili neutralizacija, tj. koprecipitacija miješanih metalnih hidroksida. U ovom procesu, najvažniji parametri su vrijeme reakcije i temperatura. Pokazano je da povećanjem vremena sinteze dolazi do precipitacije većih i bolje kristalnih čestica magnetita.<sup>47</sup> Zheng i sur.<sup>48</sup> su hidrotermalnom sintezom pri temperaturi od 160 °C u trajanju od 10 sati, uz korištenje natrijevog bis(2-etilheksil) sulfosukcinata kao surfaktanta sintetizirali nanočestice magnetita prosječnog promjera od 27 nm.

Sol-gel metoda se temelji na hidroksilaciji i kondenzaciji molekularnog prekursora u otopini, pri čemu nastaje sol nanometarskih čestica. Daljnja kondenzacija i polimerizacija vodi do trodimenzionalne mreže oksida zvane gel. Budući da se ove reakcije provode na sobnoj temperaturi, potrebno je naknadno termički obraditi uzorak kako bi se dobio krajnji kristalni produkt. Xu i sur.<sup>49</sup> su variranjem temperature od 200 °C do 400 °C dobili magnetit različitih prosječnih veličina o kojima je ovisila i magnetizacija zasićenja. Autori su pokazali da magnetizacija zasićenja i koercitivno polje rastu što je prosječna veličina čestica veća. Ostali eksperimentalni čimbenici u sol-gel metodi koji kontroliraju kinetiku rasta, kristalizaciju, kondenzaciju te strukturu i svojstva gela<sup>50</sup> su vrsta otapala, pH, priroda i koncentracija soli prekursora. Na primjer, Del Monte i sur.<sup>51</sup> su dobili različite produkte kada su koristili različite

solu prekursora; polazeći od  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  soli autori su sol-gel metodom dobili nanočestice maghemita, a korištenjem soli  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  sintetizirali su nanočestice hematita. Velika prednost sol-gel metode je što se mogu sintetizirati čestice s odabranim oblikom i prosječnim veličinama, ali je nedostatak taj što produkt uglavnom sadrži komponente sol-gel matrice na površini.

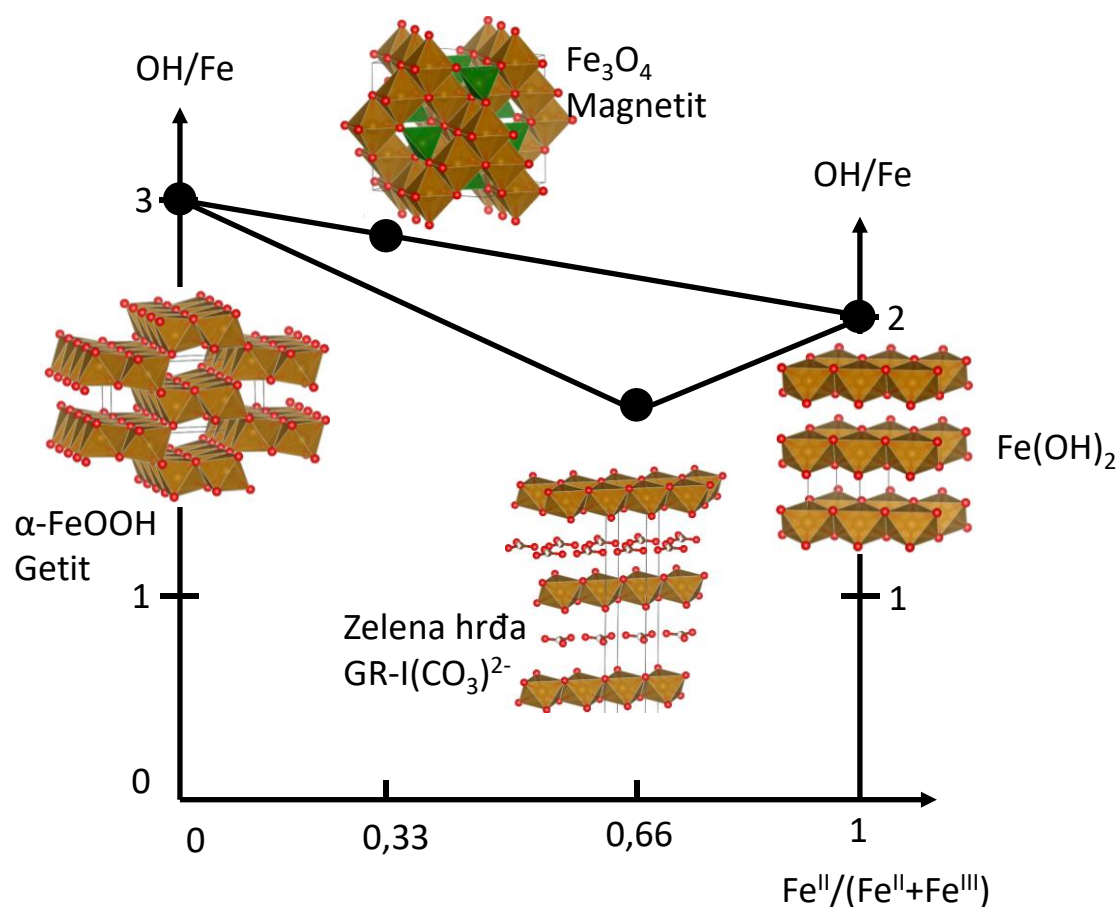
Klasična sinteza  $\delta\text{-FeOOH}$  se provodi brzom oksidacijom  $\text{Fe}^{2+}$  soli, najčešće  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Kao oksidans koristi se  $\text{H}_2\text{O}_2$  te se sinteza odvija pri vrijednostima pH od 8 do 14. Spoj  $\delta\text{-FeOOH}$  najčešće kristalizira u obliku nepravilnih pločastih kristala. Polyakov i sur.<sup>52</sup> su na navedeni način, uz prisustvo huminskih tvari, sintetizirali nanoploče  $\delta\text{-FeOOH}$  promjera 20 nm i debljine oko 2 nm. Pokazano je kako vrijednost pH ima značajan utjecaj na kristalnost nastalog  $\delta\text{-FeOOH}$ . Povećanjem vrijednosti pH do 14 mogu se dobiti dobro kristalni materijali, dok se smanjenjem vrijednosti pH ispod 8 dobiva slabo kristalni  $\delta\text{-FeOOH}$ . Vrlo važan čimbenik je i brzina oksidacije. Za dobivanje isključivo  $\delta\text{-FeOOH}$ , potrebno je brzo oksidirati prekursorsku suspenziju. Smanjenjem brzine oksidacije nastaju nepoželjni produkti kao što su lepidokrokite i/ili magnetit.<sup>1,53,54</sup>

#### 2.1.5. Utjecaj udjela $\text{Fe}^{2+}$ na sintezu željezovih oksida

Kemija  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$  iona je izrazito različita. Hidroksilacija  $\text{Fe}^{2+}$  iona se događa pri pH vrijednostima iznad 6-7 i pri anaerobnim uvjetima vodi do precipitacije  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . S druge strane, hidroksilacija  $\text{Fe}^{3+}$  iona se događa pri pH vrijednostima iznad 3, što rezultira precipitacijom visoko hidratizirane faze. Ova faza poznata je kao dvolinijski ferihidrit zato što daje samo dva široka maksimuma u difraktogramu praha. Dvolinijski ferihidrit je termodinamički nestabilan te u ovisnosti o pH može transformirati u hematit ( $5 \leq \text{pH} \leq 8$ ) ili getit ( $\text{pH} < 4$  ili  $\text{pH} > 8$ ).<sup>55</sup> Prisustvo oba kationa u reakcijskoj smjesi usmjerava kondenzacijski proces prema nastanku specifičnih faza, poput zelenih hrđa, magnetita i maghemita. Na slici 6 mogu se vidjeti općeniti uvjeti pri kojima nastaju ove vrste. Iako nastajanje pojedinih faza ovisi o brojnim faktorima kao što su pH, koncentracija željeza i ionska jakost, najvažniji čimbenik je udio Fe(II).

Jolivet i sur.<sup>56</sup> su ispitivali utjecaj omjera  $x = \text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}$  od 0,10 do 0,50 na svojstva nastalih željezovih oksida koprecipitacijskom metodom u kojoj su koristili kloridne soli željezovih iona, te  $\text{NH}_3$  kao lužinu. Pri niskim vrijednostima  $x \leq 0,15$ , dominantna je oksihidroksidna faza iznimno malih veličina, oko 4 nm. Kako se  $x$  povećavao, tako se

povećavao i udio magnetitne faze unutar oksihidroksidne. Magnetitna faza se također sastojala od znatno većih čestica varijabilnih veličina. U slučaju kada  $x$  dosegne vrijednost 0,35, magnetitna faza postaje jedina u sustavu, te daljnjim povećanjem ove vrijednosti do 0,5 čestice magnetita poprimaju uniformniji sastav i veličinu. U sintezi nanočestica željezovih oksida za primjenu kao kontrastna sredstva u magnetskoj rezonanciji, Babes i sur. su zaključili kako je omjer  $x = \text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}$  najvažniji za dobivanje upotrebljivih formulacija nanomaterijala.<sup>57</sup> Vrijednosti  $x$  oko 0,5 su bile idealne za dobivanje optimalnih magnetskih nanočestica magnetita. Korištenjem manjih omjera autori su dobivali isključivo paramagnetične faze, dok povećanje ovog omjera iznad 0,6 je rezultiralo rastom čestica magnetita.



Slika 6. Faze željezovih oksida nastale u otopini kao funkcija udjela Fe(II) iona te omjera hidroksilacije, tj. vrijednosti pH (prilagođeno prema referenci 55)



## 2.2. Uloga polimera u sintezi nanočestica

Stabilizacija magnetskih nanočestica željezovih oksida u suspenziji je iznimno važna. Stabilnost magnetskih koloidnih suspenzija ovisi o ravnoteži privlačnih i odbojnih sila. Van der Waalsove sile uzrokuju jaku atrakciju kratkog dometa, dok elektrostatske repulzivne sile uzrokuju odbijanje čestica, a steričke repulzivne sile imaju veliku ulogu kada su čestice presvučene.<sup>58</sup> U slučaju magnetskih čestica, potrebno je razmatrati i magnetske dipolne sile između čestica. Kada dvije veće nakupine čestica dođu u međusobnu blizinu, svaka od čestica dođe u magnetsko polje susjedne čestice. Posljedica ovoga je uzajamna magnetizacija te daljnja agregacija u veće nakupine. Iz ovih razloga, površinska modifikacija čestica je neizostavan korak u sintezi stabilnih magnetskih nanočestica. Stabilizacija magnetskih nanočestica se može postići na dva načina, manipulacijom elektrostatskih ili steričkih repulzivnih sila. Dobra kontrola ova dva parametra je ključna za dobivanje čestica s dobrom stabilnošću. Elektrostatske interakcije u velikoj mjeri ovise o pH i ionskoj jakosti otopine. Primjerice, željezovi oksidi, ovisno o fazi, imaju izoelektričnu točku na pH od 6,8 do 9.<sup>59</sup> S druge strane, steričke sile je teže predvidjeti i kvantificirati njihov utjecaj na stabilnost čestica.

Stabilizatori nanočestica mogu biti monomerne molekule poput karboksilata i fosfata, anorganskih materijala poput silike ili zlata te polimera<sup>28</sup>, koji su ujedno i najkorišteniji. Funkcionalne skupine na polimerima poput  $-NH_2$ ,  $-COOH$  i  $OH$  imaju visoki afinitet prema metalima i njihovim ionima te se vrlo lako vežu na metalne centre čestica kovalentnim vezama, dok polimerni lanci ograničavaju agregaciju čestica steričkim ili elektrostatskim interakcijama.<sup>60</sup> Polimeri se mogu klasificirati kao sintetski i prirodni. Tipični primjeri sintetskih polimera korištenih za stabilizaciju su poli(etilen-oksidi) (PEO)<sup>61</sup>, poli(vinil-pirolidon) (PVP)<sup>62</sup> i poli(vinil-alkohol) (PVA),<sup>63</sup> a najčešći prirodni polimeri su želatin,<sup>64</sup> dekstran,<sup>65</sup> kitozan,<sup>66</sup> karboksimetil celuloza<sup>67</sup> i dr.

Stabilizacija ili prevlačenje polimerom se može raditi *in situ* ili post-sintetskim modifikacijama. Shaterabadi i sur.<sup>68</sup> su *in situ* modifikacijom dekstranom u koprecipitacijskoj sintezi dobili superparamagnetične nanočestice magnetita, koje su bile stabilne u suspenziji i nekoliko mjeseci nakon sinteze, dok su se nepresvučene čestice destabilizirale već jedan sat nakon sinteze. Sinteza je napravljena jednostavnim koprecipitacijskim postupkom s različitim omjerima dekstrana i magnetita. Usporedbom čestica sintetiziranih sa i bez dekstrana, pokazano je da je magnetizacija zasićenja značajno snižena kod modificiranih nanočestica ( $M_s \sim 12 \text{ emu g}^{-1}$  za modificirane NČ,  $M_s \sim 60 \text{ emu g}^{-1}$  za nemođificirane NČ), što je i očekivano zbog

nemagnetičnog sloja dekstrana i površinske neuređenosti spinova. Post-sintetskom modifikacijom nanočestica magnetita sintetiziranih koprecipitacijskom metodom s različitim polielektrolitima, Tombàcz i sur.<sup>69</sup> su dobili stabilne čestice magnetita u rasponu pH od 4 do 10 i koncentracijama soli većima od 0,01 mol dm<sup>-3</sup>, dok su im nemodificirane nanočestice bile stabilne u uskom rasponu pH od 4 do ~6,5 te iznad pH = 9. Ovakve čestice imaju potencijalno značajnu primjenu u biomedicini, jer NČ moraju biti stabilne pri uvjetima fiziološkog pH (~7,4) i koncentracijama soli od 0,15 mol dm<sup>-3</sup>.

Simulacije molekularnom dinamikom su pokazale kako i duljina lanca polimera može imati značajnu ulogu u stabilizaciji nanočestica. Pokazalo se kako oligomeri PVP-a s duljim lancima poboljšavaju stabilizaciju Ag nanočestica<sup>70</sup>. Song i sur.<sup>71</sup> su proučavali utjecaj molekulske mase PVP na sintezu Ag nanočestica te su pokazali kako mogu dobiti različite morfologije čestica (nanoštapići, nanosfere, nanožice) samo variranjem tog jednog čimbenika.

Osim poboljšane stabilizacije, povećanje duljine lanca također može utjecati i na samu veličinu nanočestica. Sanchez i sur.<sup>72</sup> su istraživali utjecaj molekulske mase poli(akrilne kiseline) (PAA) na veličinu nanočestica magnetita ili maghemita. Korištenjem PAA manje molekulske mase (1800 Da) autori su dobili manje čestice magnetita/maghemita u usporedbi sa sintezom u prisustvu polimera molekulske mase 5000 Da. Procijenjena veličina čestica iz magnetizacijskih mjerenja je 6,2 nm za PAA<sub>1800</sub> te 11,9 nm za PAA<sub>5000</sub>. Strbak i sur.<sup>73</sup> su istraživali utjecaj molekulske mase dekstrana na fizikalna svojstva nanočestica magnetita za primjenu u hipertermiji i magnetskoj rezonanciji. Ispitivanjem tri različite molekulske mase (40 000, 70 000, 150 000) s više neovisnih metoda (SEM, TEM, DLS, magnetometrija) zaključili su kako se veličina čestica povećava s povećanjem molekulske mase. Metodom SEM utvrđeno je da je veličina čestica rasla s 35,8 nm ( $M = 40\ 000$ ) na 41,5 nm ( $M = 150\ 000$ ), dok je sami promjer magnetske jezgre narastao s 4,7 nm na 5,7 nm. Nadalje, polimeri mogu kontrolirati i morfologiju čestica, a samim time i njihova svojstva. Haesuwannakij i sur.<sup>74</sup> su pokazali da se katalitička svojstva Au nanočestica mogu modificirati i polimernim stabilizatorom. Pokazali su da veće čestice Au (7 nm) stabilizirane s polimerom veće molekulske mase (360 kDa) imaju i do pet puta veću katalitičku aktivnost od manjih čestica (1,3 nm) stabiliziranih polimerom manje molekulske mase (40 kDa) u oksidaciji 1-indanola. Autori su zaključili kako je morfologija površine čestica Au znatno drukčija kod uzoraka s većom molekulskom masom polimera te da je puno negativnije nabijena zbog veće pokrivenosti površine.

Izbor polimera ima utjecaja na morfologiju i raspored čestica u prostoru. Pardoe i sur.<sup>75</sup> su usporedili utjecaj dekstrana i poli(vinil-alkohola) na sintezu nanočestica magnetita. Mikrografije TEM su pokazale kako čestice sintetizirane s dekstranom imaju veću tendenciju stvaranja klastera na način da svaka čestica ima što više najbližih susjeda, dok čestice sintetizirane s PVA teže stvaranju lanaca nanočestica tako da svaka čestica ima minimalno najbližih susjeda (u prosjeku jedan do dva). Autori su ovakvu lančastu konfiguraciju čestica objasnili na način da željezovi oksidi precipitiraju uzduž nesmotanih polimernih lanaca, jer se duljina čestice (od 100-200 nm) dobro podudara s dužinom polimernog lanca (100-300 nm).

Polimeri mogu i sami reducirati metalne katione. Morrow i sur.<sup>76</sup> su uspješno sintetizirali nanočestica zlata iz  $\text{HAuCl}_4$  korištenjem DEAE-dekstrana kao stabilizatora i reducensa. Pokazali su kako se povećanjem pH reakcija značajno ubrzava. Brzu redukciju pripisuju bočnim lancima DEAE-dekstrana, jer se oni sastoje tek od nekoliko molekula glukoze sa izloženim funkcionalnim skupinama koje imaju slična redukcijska svojstva kao i monomeri šećera. Reakcija je vrlo brza dok bočni lanci u potpunosti ne izreagiraju, a daljnji tijek redukcije ovisi o cijepanju C1-C6 veza u glavnom lancu polimera pri visokom pH, čijim pucanjem nastaju jaki reducensi. Uz nanočestice zlata, pokazano je i kako se nanočestice srebra mogu sintetizirati na sličan način. Nikolić i sur.<sup>77</sup> su sintetizirali nanočestice srebra iz vodenih otopina  $\text{AgNO}_3$  i polimera dekstran sulfata i karboksimetil dekstrana koji su također imali dvostruku funkciju stabilizatora i reducensa. Dobru stabilizaciju i redukciju autori su pripisali stvaranju kompleksa sulfatnih i karboksilnih skupina polimera s metalnim centrima.

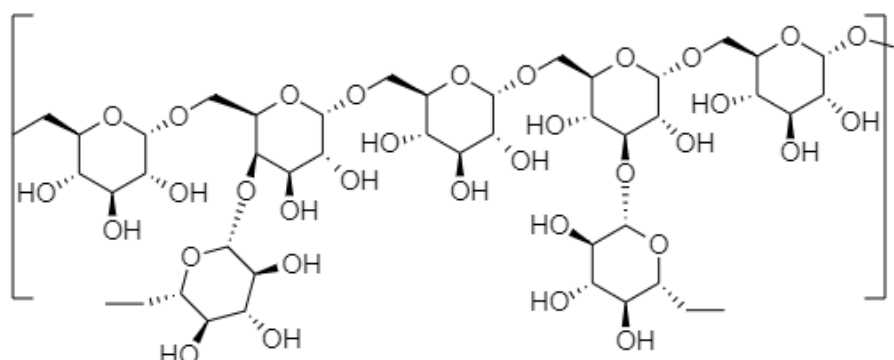
Polimerne prevlake imaju funkciju i za kontrolu rasta čestica, sprječavanje oksidacije i korozije magnetske jezgre, sprječavanje nespecifičnog vezanja proteina u biološkim medijima, za pružanje reaktivnih grupa na koje se mogu vezati određeni lijekovi te za kontrolu interakcija na sučelju čestica i medija (biokompatibilnost, vrijeme cirkulacije u krvi, itd.).<sup>78</sup> Primjerice, vezanje biomolekula na površinu željezovih oksida može povećati brzinu otapanja čestica tako što dolazi do ekstrakcije metalnih atoma s površine zbog adsorpcije biomolekula. Osim toga, fagociti vrlo učinkovito eliminiraju nanočestice iz krvi ako se na njih vežu proteini i dođe do nastanka proteinske korone oko nanočestica.<sup>79</sup> Safi i sur.<sup>80</sup> su istražili utjecaj anionskih prevlaka za čestice maghemita i njihovu interakciju sa stanicama sisavaca. Koristili su citratnu kiselinu kao malu molekulu i poli(akrilnu kiselinu) velike molekulske mase. Pokazano je kako se čestice maghemita (8,3 nm) s citratnom prevlakom vrlo brzo destabiliziraju u interakciji sa stanicama limfoblastoida, dok iste čestice s PAA prevlakom pokazuju puno slabiju interakciju

sa stanicama, tj. bolju stabilnost. Polimerna prevlaka je također u potpunosti spriječila nastanak proteinske korone oko nanočestica maghemita.

### 2.2.1. Svojstva i primjena odabranih polimera

U ovom poglavlju kratko će biti opisana fizikalno-kemijska svojstva i primjena polimera relevantnih za ovo doktorsko istraživanje. Ovi polimeri su odabrani ne samo zbog toga što izvrsno stabiliziraju nanočestice u suspenziji i što se konvencionalno koriste u sintezi nanočestica, već i kako bi se mogle ispitati različite karakteristike polimera i/ili polielektrolita. DEAE-dekstran, dekstran sulfat i dekstran su odabrani kako bi se ispitaio utjecaj naboja polimera, prisutnih iona i funkcionalnih skupina u polimeru. Uz spomenute polisaharide, ispitani su i jednostavniji, sintetski polimeri poli(etilen-oksid) i poli(vinil-pirolidon) koji imaju linearne glavne lance, s različitim funkcionalnim skupinama. Korištenjem ovih polimera može se usporediti i utjecaj vrste kisikovih funkcionalnih skupina (alkoholna, eterska i karbonilna) na stabilizaciju suspenzija i izolirani produkt, odnosno na cjelokupni sintetski proces. Navedeni polimeri su istovremeno i hidrofilni i biokompatibilni dajući dodatnu prednost u primjeni njima obloženih nanočestica.

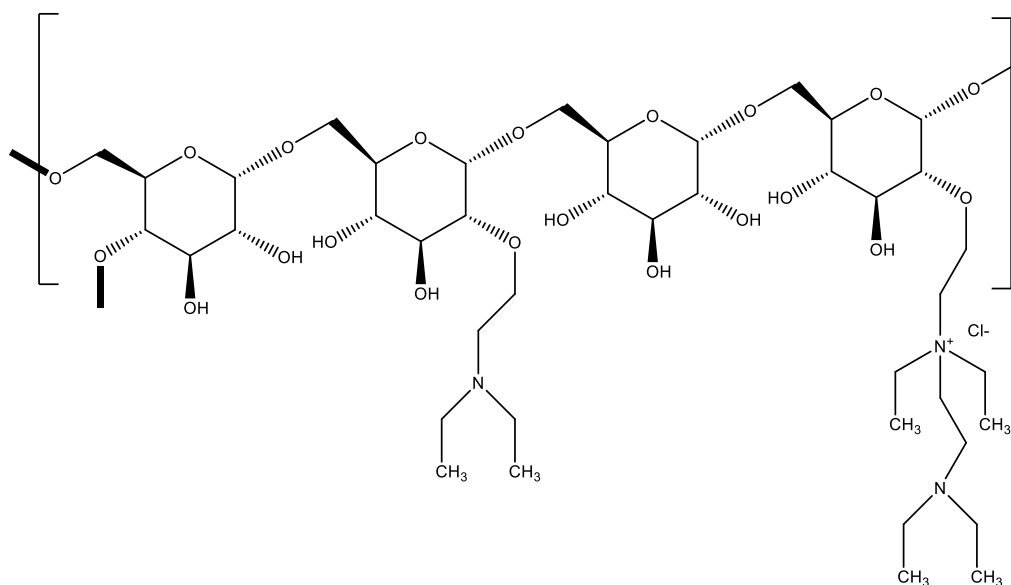
Dekstran je kompleksni polisaharid sastavljen od glavnog lanca D-glukoze povezanih  $\alpha$ -1,6 vezama s mogućim granjanjem s  $\alpha$ -1,2,  $\alpha$ -1,3 ili  $\alpha$ -1,4 vezama. Dobiva se iz određenih bakterija koje proizvode mliječnu kiselinu (npr. *Lactobacillus* ili *Leuconostoc*) kada su izložene mediju sa saharozom kao izvorom ugljika.<sup>81</sup> Često se upotrebljava kao polimerna prevlaka zbog svoje biokompatibilnosti.<sup>28</sup> Za stabilizaciju nanočestica magnetita, prvi put je upotrijebljen 1982. u radu autora Molday i Mackenzie.<sup>82</sup> Otada se vrlo često koristi u istraživanju upravo dekstran/magnetit kompozitnih materijala koji se istražuju za razne primjene; kao kontrastna sredstva u magnetskoj rezonanciji,<sup>83</sup> kao biomimetski katalizatori za razgradnju biofilmova,<sup>84</sup> i dr.



Slika 7. Kemijska struktura molekule dekstrana s grananjem na  $\alpha$ -1,4 i  $\alpha$ -1,3 vezama



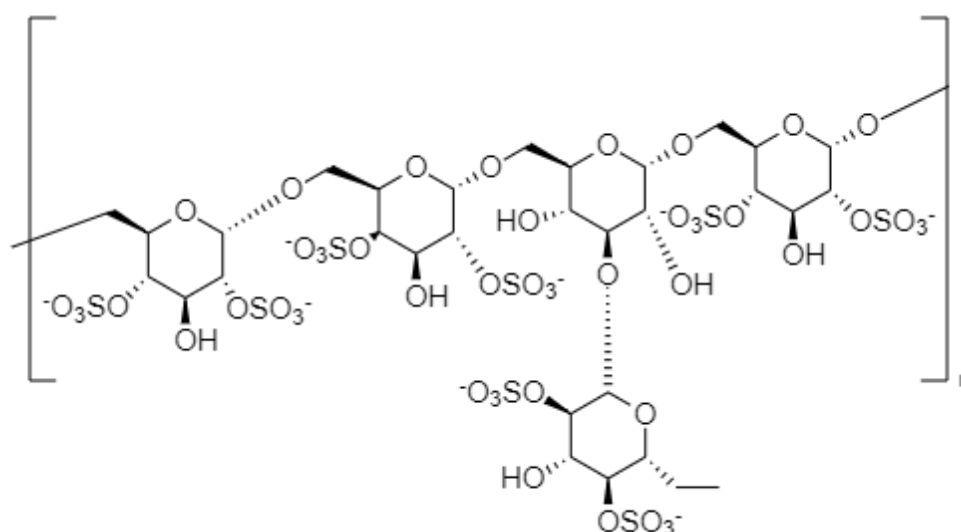
Dietilaminoetil-dekstran hidroklorid (DEAE-dekstran) je polikationski derivat ugljikohidrata dekstrana. Dobiva se iz dekstrana reakcijom s 2-kloroetil-dietilamonijevim kloridom u lužnatom. Prvotno je sintetiziran kako bi se koristio za transfekciju DNA. Vaheri i Pagano su još 1965. godine pokazali kako DEAE-dekstran tri do četiri puta poboljšava nastajanje plaka poliovirusa na testnim stanicama.<sup>87</sup> Spoj DEAE-dekstran formira komplekse s DNA elektrostatskim interakcijama. U novije vrijeme često se koristi za stabilizaciju nanočestica te se pokazalo kako je vrlo efikasan i u otopinama visoke ionske jakosti.<sup>76</sup> Pogodan je za rad u vodenim otopinama jer je hidrofilan. Strukturno, DEAE-dekstran se sastoji od glavnog lanca  $\alpha$ -1,6 glikozidnih veza između monomera glukoze, sa sporadičnim grananjem na  $\alpha$ -1,4 vezama (ovisno o tipu grananja na molekuli dekstrana iz koje je sintetiziran DEAE-dekstran). U polimeru su prisutne tri amino skupine (slika 9) s različitim pKa vrijednostima<sup>76</sup> (5,7, 9,2 i 14), od kojih je jedna uvijek pozitivno nabijena u cijelom području pH (pKa ~14). Zbog visoke biokompatibilnosti ima primjenu i u biomedicini. Koristi se kao komponenta u cjepivima, u transfekciji nukleinskih kiselina i genskoj terapiji, modulaciji kolesterola, za ciljanu isporuku lijekova, kao stabilizator proteina, flokulant, za imobilizaciju stanica u biosenzorima. Zbog pozitivnog naboja *in vivo* interagira s različitim anionskim biološkim strukturama poput nukleinskih kiselina.



Slika 9. Kemijska struktura dietilaminoetil (DEAE)-dekstrana hidroklorida

Dekstran sulfat je sintetski, polianionski derivat dekstrana, slično kao i DEAE-dekstran. Sintetizira se esterifikacijom sa sumpornom kiselinom i sadrži prosječno 2,3 sulfatne grupe po

glukozičnoj jedinici (slika 10). Biokompatibilan je, često se koristi kao antikoagulans, za širenje volumena plazme i za fibrinolizu.<sup>88</sup> Najčešće se proizvodi u obliku natrijeve soli zbog čega je i dobro topljiv u vodi. Dekstran sulfat ima primjenu i u sintezi nanočestica. U mikrovalnoj sintezi čestica hematita pokazano je da prisustvo dekstran sulfata značajno smanjuje kristalnost hematita te da utječe na morfologiju čestica.<sup>89</sup> Osim toga, pokazano je i da dekstran sulfat može prolongirati cirkulaciju superparamagnetskih nanočestica željezovih oksida *in vivo*, te da pojačava signal SPNČ u krvi i do 15 puta.<sup>90</sup>

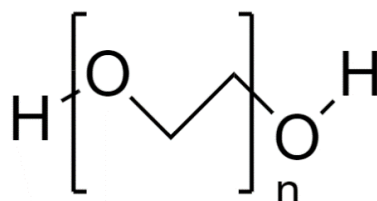


Slika 10. Kemijska struktura dekstran sulfata

Poli(etilen-oksidi) (PEO) je polieterski spoj s primjenama u industriji i medicini te je najzastupljeniji polieterski polimer. Dostupan je u širokom rasponu molekulskih masa. Također je poznat i kao poli(etilen-glikol) (PEG) ako se radi o polimeru niske molekulske mase. Spoj PEO se sastoji od ponavljajućih jedinica etilen-oksida (slika 11). Komercijalno se sintetizira katalitičkom polimerizacijom etilen oksida u prisustvu metalnih katalizatora.<sup>91</sup> Spoj PEO može kristalizirati s vrlo visokim stupnjem kristalizacije, čak i do 70-80 %. Jedna od najvećih prednosti PEO polimera je jedinstvena stabilnost prema oksidaciji i redukciji, otpornost prema kiselinama, lužinama i visokim temperaturama. Također je visoko hidrofilan i dobro topljiv u vodi. Često se koristi u medicini, kemijskoj industriji i kozmetici zbog svojih svojstava.

Također je i često korišten polimer za kontrolu rasta i stabilizaciju nanočestica tijekom njihove sinteze.<sup>92,93</sup> Postupkom koji se naziva PEG-ilacija nanočestica poboljšava se njihova biokompatibilnost, topljivost u vodi, te otpornost prema enzimatskoj degradaciji. Također,

preko PEG/PEO lanaca omogućena je funkcionalizacija čestica tako što se terminalna OH skupina lanaca može selektivno oksidirati čime se mogu vezati i veliki ligandi poput biomolekula.<sup>94</sup> Spoj PEO može utjecati na morfologiju čestica. Iako je uobičajena morfologija čestica magnetita sferična, Harraz i sur.<sup>95</sup> su hidrotermalnom sintezom magnetita u prisustvu 4 kDa PEG polimera, sintetizirali nanožice magnetita promjera 20 do 35 nm i duljine oko 1  $\mu$ m. Općenito, PEO se adsorbira na površine metalnih oksida interakcijom eterskog kisika polimera, koji je Lewisova baza, sa hidroksilnom skupinom na površini čestice, koja djeluje kao Lewisova kiselina. Sukladno tome, adsorpcija PEO je osjetljiva na prirodu hidroksilnih skupina i samu kiselost metalnih oksida.<sup>96</sup> Osim toga, kada su u otopini prisutni metalni ioni, moguće je da se PEO može koordinativno vezati kisikom na metalni ion. Radhakrishnan i sur.<sup>97</sup> su utjecaj PEO na nastanak i rast kristalne faze maghemita objasnili stvaranjem kompleksa PEO s otopljenim Fe<sup>3+</sup> ionima u otopini, zbog kojeg su atomi Fe fiksirani pri određenim udaljenostima, što pak diktira daljnji rast oksida nakon precipitacije oksida dodatkom lužine.



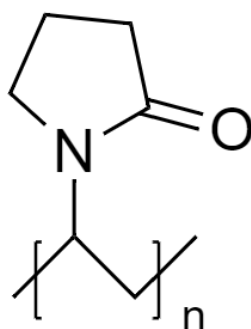
Slika 11. Kemijska struktura poli(etilen-oksida)

Poli(vinil-pirolidon) (PVP) je netoksičan, neionski polimer s C=O, C-N i CH<sub>2</sub> funkcionalnim skupinama (slika 12). Budući da je hidrofilan i biokompatibilan ima veliku primjenu u raznim područjima, a posebno u sintezi nanočestica, gdje se najčešće koristi kao stabilizator.<sup>70</sup> Mehanizam stabilizacije se temelji na sprječavanju agregacije čestica odbojnim silama hidrofobnog lanca (steričko odbijanje). U nekim slučajevima, udaljenosti između čestica su tolike da se PVP može smatrati i disperzantom. Uz navedeno, PVP se koristi i kao sredstvo za kontrolu oblika (morfologije) nanočestica. Preferiranom adsorpcijom na pojedine kristalne plohe, PVP promovira rast određenih ploha, a otežava rast drugih, te dolazi do preferiranog rasta duž pojedinih ploha/smjerova. U slučaju Ag jako se veže na {100} plohe, dolazi do preferiranog rasta u <111> smjeru, i nastaju Ag nanožice, dok se u slučaju Au jako veže na {111} plohe. Osim toga, moguće je dobiti Ag nanokocke, oktaedre i kuboktaedre.<sup>98</sup> Uočeno je i da je PVP slabi reducens, što se pripisuje hidroksilnim skupinama na kraju PVP



molekula/lanca. Barbosa i sur. su sintetizirali Au zvijezde veličina 45-100 nm korištenjem PVP polimera kao stabilizatora i reducensa.<sup>99</sup>

Spoj PVP najčešće interagira s metalnim nanočesticama preko karbonilnog kisika i atoma dušika PVP prstena.<sup>70</sup> Fizička adsorpcija nije nužno jedini način vezanja metalnih atoma i PVP molekula; između  $\text{Ag}^+$  kationa i PVP dolazi do koordinacijskog vezanja preko  $\text{C}=\text{O}$ .<sup>100</sup> Priroda PVP-NČ površinskih interakcija ovisi o metalu, ali i o otapalu. Osim NČ plemenitih metala, sintetizirane su različite i veoma male nanočestice magnetita i hematita uz PVP kao stabilizator. Zhang i sur. su istraživali koprecipitacijsku sintezu  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sa i bez korištenja PVP-a. Pokazali su kako uz PVP nastaju lančaste superstrukture koje nalikuju na ogrlice, dok su bez PVP-a nastajale nasumično distribuirane tetragonske i heksagonske nanočestice.<sup>101</sup> U prisustvu PVP moguće je sintetizirati i kvazikubične nanočestice hematita.<sup>102</sup> Autori rada su pokazali kako PVP služi istovremeno za stabilizaciju nanočestica i kontrolu rasta kvazikubične geometrije. Mikrografije TEM uzoraka sintetiziranih bez PVP-a su pokazale kako u ovom slučaju nastaju nedovršene i okrnjene kvazikocke.



Slika 12. Kemijska struktura poli(vinil-pirolidona)

## 2.3. Osnove radijacijske kemije s primjenom na radiolitičku sintezu nanočestica

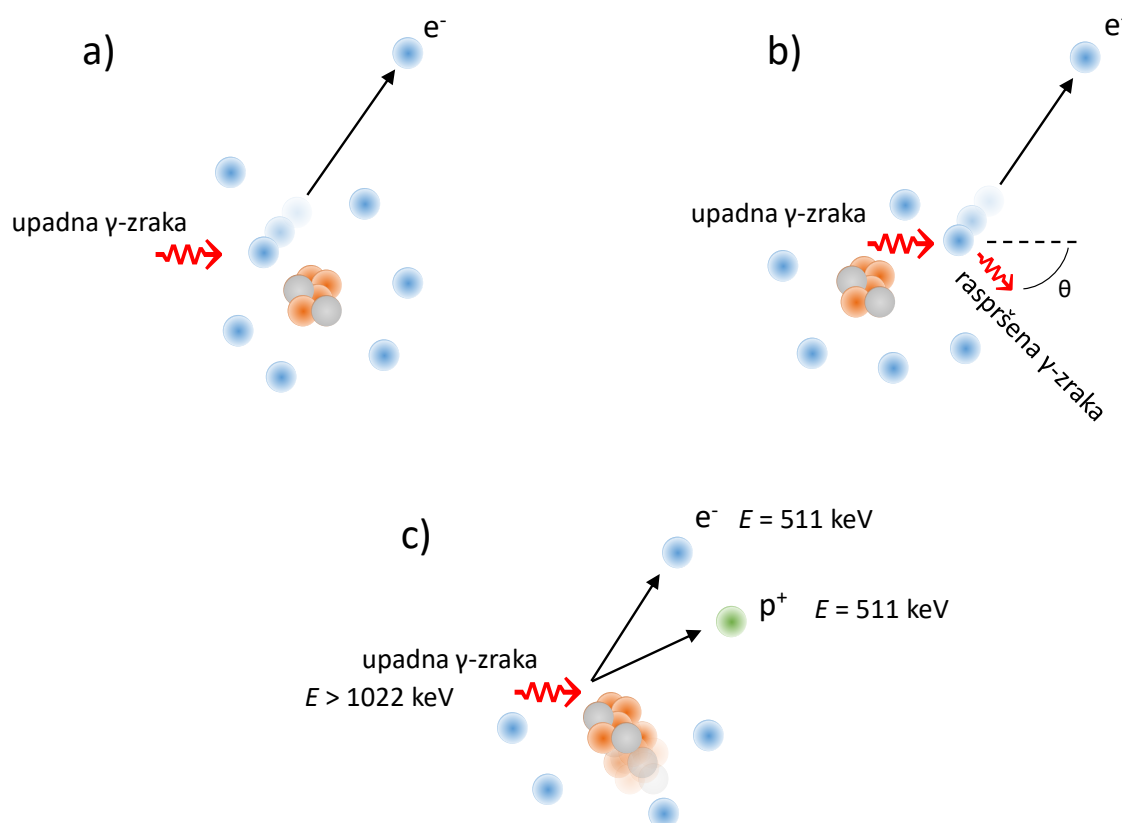
### 2.3.1. Osnovni pojmovi radijacijske kemije

Radijacijska kemija se bavi fizičko-kemijskim efektima nastalim kad se tvar izloži visokoenergetskom, ionizirajućem zračenju. Značajnije vrste ionizirajućeg zračenja koje se koriste u radijacijskoj kemiji su  $\alpha$ ,  $\beta$  i  $\gamma$ -zračenje, koje nastaje raspadom radioaktivnih nuklida, i nabijene čestice poput elektrona i protona. Visokoenergetski fotoni proizvode sekundarne elektrone u interakciji s tvarima te zbog toga elektronske zrake i  $\gamma$ -zračenje uzrokuju slične kemijske promjene u apsorbirajućem materijalu. Jedan od važnijih faktora po kojima se vrste zračenja razlikuju je gradijent gubitka energije (engl. *linear energy transfer*, LET), koji se definira kao brzina gubitka energije zračenja s prijeđenim putem u apsorbirajućem materijalu:

$$L = \frac{dE}{dx} \quad (7)$$

gdje je  $dE$  prosječni gubitak energije čestice tijekom sudara na putu  $dx$ . Gradijent gubitka energije se najčešće izražava u  $\text{MeV cm}^{-1}$ .

Fotoni elektromagnetskog zračenja gube veći dio svoje energije u interakciji s tvari, za razliku od nabijenih čestica koje energiju gube kontinuirano kroz veliki broj prijenosa energije kako putuju kroz materijal.<sup>103</sup> Neće svi fotoni interagirati s nekim materijalom konačne debljine, već će neki od njih proći kroz materijal bez promjene u energiji ili smjeru. Ovo prigušenje zrake fotona ovisi o nekoliko različitih procesa prigušenja. Oni su fotoelektrični efekt, Comptonov efekt, tvorba para, koherentno raspršenje i fotonuklearne reakcije. Prva tri procesa su najvažnija (slika 13), međutim, njihova vjerojatnost ovisi primarno o energiji fotona i atomskom broju materijala kroz kojeg zraka prolazi. U svakom od navedenih procesa dolazi do ionizacije tvari, tj. nastanka elektrona. Comptonov efekt je najvjerojatniji kod tvari s malim atomskim brojem (voda) i u rasponu energija od 30 keV do 20 MeV, te je time najvažniji proces u radijacijskoj kemiji. Najvažniji procesi u interakciji elektrona s tvari su emisija elektromagnetskog zračenja i elastični i neelastični sudari čija relativna važnost također ovisi o atomskom broju materijala i energiji elektrona.



Slika 13. Tri najvažnija procesa interakcije fotona s tvari: a) fotoelektrični efekt, b) Comptonov efekt, c) tvorba para elektron-pozitron

Apsorpcijom energije u materijalu dolazi do ionizacije molekula i/ili nastajanja pobuđenih stanja koje se mogu kolektivno opisati jednadžbama (8) i (9):



Elektroni nastali ionizacijom (jednadžba (8)) mogu uzrokovati daljnju ionizaciju i ekscitaciju, dok se nastalo pobuđeno stanje (jednadžba (9)) može relaksirati na način da nastanu kationi, elektroni ili može doći do pucanja kemijskih veza nastankom radikala. Dakle, osnovni efekt bilo kakve vrste ionizirajućeg zračenja na tvar je nastajanje radikalnih iona, iona, pobuđenih stanja i elektrona.<sup>104</sup> Vrlo je važno naglasiti da su produkti radiolize općenito uglavnom isti za sve vrste zračenja. Depozicija energije zračenja je prostorno nehomogena, tj. stvaraju se mjesta velike gustoće ionizacije. Ovo rezultira visokom lokalnom koncentracijom reaktivnih vrsta (ionskih parova) što pogoduje njihovoj rekombinaciji. Sudbina ionskih parova

uvelike ovisi o svojstvima otapala. U nepolarnim otapalima, većina elektrona se rekombinira s radikalnim kationom, zbog niske električne permitivnosti medija. S druge strane, polarna otapala poput vode imaju visoku električnu permitivnost.<sup>104</sup> Većina izbačenih elektrona u ovom slučaju ima dovoljnu energiju da se odvoji od pozitivnih radikalnih kationa te da se termalizira, pri čemu nastaju solvatizirani elektroni ( $e^-_{\text{solv}}$ ). Još jedna bitna značajka zračenja visoke energije je neselektivna apsorpcija u tvari na koju djeluje zračenje. Posljedica neselektivne apsorpcije je da će se molekule u mediju ionizirati ovisno o njihovom relativnom udjelu u mediju. Primarno će se ionizirati molekule otapala, dok će produkti ionizacije molekule otapala reagirati s otopljenom tvari. Ovakav indirektan utjecaj zračenja na molekule otopljene tvari je puno značajniji od direktnog zbog toga što se uglavnom istražuju razrijeđene otopine.

Radijacijsko-kemijske reakcije se kvantificiraju radijacijsko-kemijskim prinosom,  $G(X)$ , koji se definira kao omjer nastalih ili degradiranih molekula X uslijed apsorpcije energije u mediju,  $E$ :

$$G(X) = \frac{n(X)}{E} \quad (10)$$

SI jedinica za prinos  $G$  je  $\text{mol J}^{-1}$ , međutim, zbog praktičnih razloga najčešće se koristi  $\mu\text{mol J}^{-1}$ . U radijacijskoj kemiji definira se i apsorbirana doza  $D$ , kao srednja količina apsorbirane energije,  $dE$ , deponirana u materijal mase  $dm$ :

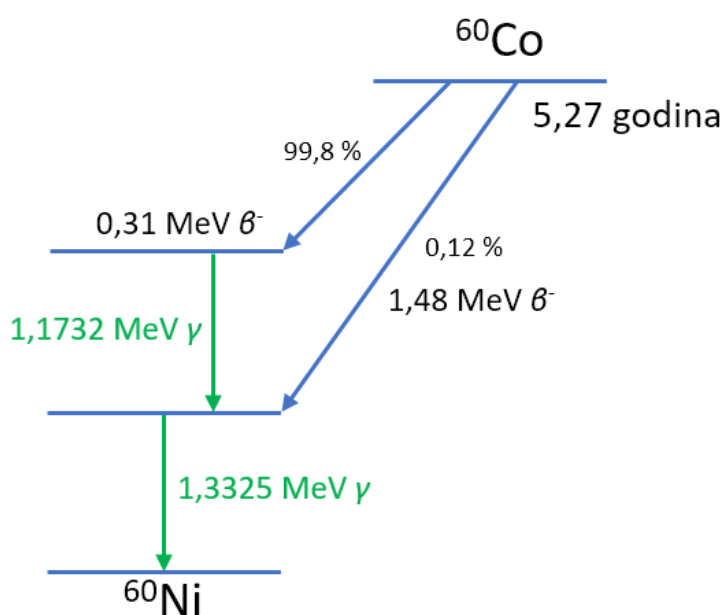
$$D = \frac{dE}{dm} \quad (11)$$

Jedinica za apsorbiranu dozu je grej ( $1 \text{ Gy} = 1 \text{ J kg}^{-1}$ ). Apsorbirana doza je direktna mjera za energiju koja može proizvesti nekakvu kemijsku ili fizikalnu promjenu u materijalu. Brzina apsorbirane doze,  $\dot{D}$ , je definirana kao promjena doze u jedinici vremena:

$$\dot{D} = \frac{dD}{dt} \quad (12)$$

a jedinica za brzinu doze je  $\text{Gy s}^{-1}$ .

Najčešći izvori zračenja u radijacijsko-kemijskim istraživanjima su  $^{60}\text{Co}$  i nešto manje  $^{137}\text{Cs}$  kao izvori  $\gamma$ -zračenja te akceleratori elektrona za elektronsko zračenje. Radionuklid  $^{60}\text{Co}$  ima vrijeme poluraspada oko 5,27 godina te daje fotone prosječne energije 1,25 MeV. Izotop  $^{60}\text{Co}$  se raspada  $\beta$  raspadom do stabilnog izotopa  $^{60}\text{Ni}$  (slika 14). Radionuklidi zrače u svim smjerovima zbog čega su radionuklidni izvori zračenja uglavnom panoramski, tj. radionuklid je smješten u sredini komore za ozračivanje. Kada se ne provodi zračenje, izvor se može spustiti do sigurnog položaja, koji je često duboki bazen s vodom koji se nalazi ispod komore za ozračivanje, ali može biti i suhi spremnik. S druge strane, elektronsko zračenje je usmjereno, ima manju prodornost od  $\gamma$ -zračenja, pa je ograničeno na materijale manje debljine ili gustoće.



Slika 14. Shema  $\beta$ - raspada izotopa  $^{60}\text{Co}$

### 2.3.2. Radioliza vode

Voda je najvažniji medij u radijacijskoj kemiji. Postoji nekoliko razloga za to. Većina reakcija je proučavana u vodenim otopinama zato što je voda vrlo lako dostupna i jednostavno je s njom raditi. Također, suspenzije nanočestica su od interesa uglavnom kada su suspendirane u vodi, dok se ozračivanjem polimera u vodenim otopinama mogu sintetizirati hidrogelovi. Nadalje, radiolizom vode se vrlo lako može dobiti velika količina visoko reaktivnih radikalnih vrsta u usporedbi s termičkim ili fotokemijskim metodama. Istraživanje ovih reakcija je dovelo do općenitih spoznaja o redoks i polimerizacijskim procesima, o utjecaju ionizirajućeg zračenja na biološke molekule i organizme, te informacija o utjecaju radiolize vode na nuklearne reaktore

u kojima se koristi vodeno hlađenje (kako bi se spriječili neželjeni utjecaji korozije i pucanja uzrokovanih zračenjem).<sup>104</sup>

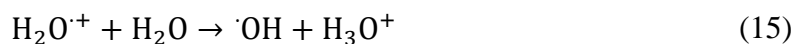
Ionizacijom molekula vode nastaju radikalni kation  $\text{H}_2\text{O}^{\cdot+}$  i pred-hidratizirani elektron  $e^-$ . Ovo je osnovni proces u radiolizi vode<sup>104,105</sup> i može se napisati kao:



Elektronska ekscitacija molekula vode (jednadžba (14)) je još jedan proces koji se može dogoditi apsorpcijom zračenja:



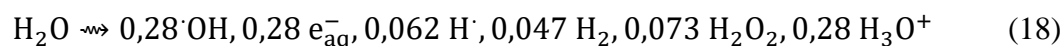
Obje reakcije se događaju na vremenskoj skali elektronskih prijelaza ( $10^{-16}$  s). Radikalni kation vode  $\text{H}_2\text{O}^{\cdot+}$  je vrlo jaka kiselina koja u reakciji s molekulom vode gubi proton ( $10^{-15}$ - $10^{-12}$  s) pri čemu nastaju hidroksilni radikali ( $\cdot\text{OH}$ ):



Elektronski pobuđena molekula vode može homolitičkom disocijacijom u vremenskoj skali oko  $10^{-13}$  s dati radikale  $\cdot\text{OH}$  i  $\cdot\text{H}$  (jednadžba (16)), a u istom vremenskom periodu elektroni izbačeni u ionizacijskom procesu (jednadžba (13)) se hidratiziraju pri čemu nastaje hidratizirani elektron:

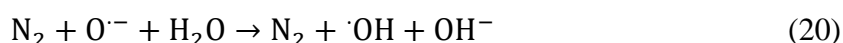


Svi produkti reakcija opisanih jednadžbama (15)-(17) su distribuirani nehomogeno u izdancima<sup>104</sup>. Nasumičnom difuzijom i međusobnom interakcijom unutar izdanaka nastaju razni molekularni produkti i sekundarni radikali. Kada produkti difundiraju, oni postanu homogeno distribuirani po cijelom volumenu te mogu reagirati s otopljenim tvarima. U idućoj fazi dolazi do homogenizacije i reakcije u izdancima. Ove reakcije su završene unutar  $10^{-6}$  s<sup>105</sup>. Radioliza vode se može sumirati jednadžbom (18):

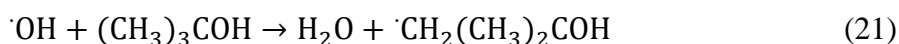


gdje su brojevi ispred produkata radijacijsko-kemijski prinosi ( $G$ -vrijednosti) u jedinicama  $\mu\text{mol J}^{-1}$ . Radikali  $\cdot\text{H}$  i hidratizirani elektroni su u kiselo-baznoj ravnoteži s  $\text{pK}_a = 9,1$ <sup>104</sup>. Pri  $\text{pH} < 4$ , hidratizirani elektroni reagiraju s  $\text{H}_3\text{O}^+$  kationima pri čemu nastaju radikali  $\cdot\text{H}$ . S druge strane, pri vrlo visokom  $\text{pH}$ , radikali  $\cdot\text{H}$  se u reakciji s  $\text{OH}^-$  ionima transformiraju u hidratizirane elektrone. Radikali  $\cdot\text{OH}$  su u kiselo-baznoj ravnoteži s radikalima  $\text{O}^{\cdot-}$  s  $\text{pK}_a = 11,8$ <sup>104</sup>. Međutim, radikali  $\text{O}^{\cdot-}$  se vrlo brzo protoniraju u vodi, zbog čega su njihove reakcije značajne tek pri  $\text{pH} > 12$ . Hidratizirani elektroni  $e_{\text{aq}}^-$  i radikali  $\cdot\text{H}$  su jaki reducenci;  $E^0 (\text{H}_2\text{O}/e_{\text{aq}}^-) = -2,9 \text{ V}$  za hidratizirane elektrone,  $E^0 (\text{H}^+/\cdot\text{H}) = -2,3 \text{ V}$  za radikale  $\cdot\text{H}$ . Hidratizirani elektroni  $e_{\text{aq}}^-$  su značajni reducenci u lužnatim i neutralnim otopinama, a u kiselim otopinama glavnu ulogu kao reducenci imaju radikali  $\cdot\text{H}$ . Radikali  $\cdot\text{OH}$  su snažni oksidansi čiji potencijal ovisi o vrijednosti  $\text{pH}$ <sup>105</sup> ( $E^0 = +2,7 \text{ V}$  za redoks par  $\cdot\text{OH}, \text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$ , tj.  $E^0 = +1,9 \text{ V}$  za redoks par  $\cdot\text{OH}/\text{OH}$ ).

Budući da nastale vrste radiolizom vode imaju oksidacijska i redukcijska svojstva, često je potrebno ili poželjno izučavati reakcije kada je prisutna samo jedna vrsta radikala, odnosno, kad se želi isključivo oksidirati ili reducirati tvar od interesa. Zasićenjem otopine prije zračenja s dušikovim(I) oksidom,  $\text{N}_2\text{O}$ , može se ukloniti doprinos  $e_{\text{aq}}^-$  u reakcijskom sustavu. Hidratizirani elektroni brzo reagiraju s  $\text{N}_2\text{O}$  pri čemu nastaju radikali  $\cdot\text{OH}$ :



Radikali  $\cdot\text{H}$  puno sporije reagiraju s  $\text{N}_2\text{O}$  te se njihovo prisustvo ne može eliminirati u potpunosti ovim načinom. Kako bi se uklonili radikali  $\cdot\text{OH}$ , sustav se propuhuje s argonom ili dušikom čime se može ukloniti otopljeni kisik te se dodaje visoka koncentracija ( $> 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) *tert*-butanola, 2-propanola ili drugih alkohola koji se nazivaju „hvatačima“ radikala<sup>104</sup> (engl. *scavengers*). Reakcijom radikala  $\cdot\text{OH}$  i *tert*-butanola nastaje 2-hidroksi-2,2-dimetil radikal (jednadžba (21)), a reakcijom s 2-propanolom nastaje izopropilni radikal (jednadžba (22)):



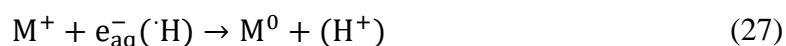
Nastali 2-hidroksi-2,2-dimetil radikal je pretežito nereaktivan te neće sudjelovati u redoks reakcijama unutar sustava, dok je izopropilni radikal jaki reducens ( $E^0 = -1,8$  V za redoks par  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}/(\text{CH}_3)_2\text{C}\cdot\text{OH}$ )<sup>104</sup>. Radijacijsko-kemijski prinos radikala  $\cdot\text{H}$  nije značajno promijenjen, jer je reakcija radikala  $\cdot\text{H}$  s *tert*-butanolom puno sporija. Na ovaj način mogu se izučavati reakcije isključivo s  $e_{\text{aq}}^-$  i  $\cdot\text{H}$ , tj. reakcije u kojima su poželjni samo redukcijski procesi. Ako se iz uzorka ne ukloni otopljeni kisik, i radikali  $\cdot\text{H}$  i  $e_{\text{aq}}^-$  će reagirati s molekularnim kisikom:



Nastali perhidroksilni ( $\text{HO}_2\cdot$ ) i superoksidni ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ ) radikali su blagi oksidansi čiji potencijal ovisi o pH te oni mogu uzrokovati neželjene redoks reakcije u sustavu.

### 2.3.3. Radiolitička sinteza nanočestica

Sinteza metalnih nanočestica se najčešće provodi kemijskom redukcijom metalnih soli u otopini, čime se može postići dobra ravnoteža između nukleacije i rasta čestica kontrolom eksperimentalnih čimbenika.<sup>60</sup> Radiolitička sinteza u vodenim otopinama ima brojne prednosti u usporedbi s klasičnim kemijskim metodama. Zbog visoke energije i prodornosti zračenja trenutno se stvaraju homogeno distribuirane redukcijske vrste, što omogućava sintezu nanočestica bez dodatka kemijskih reducensa, koji su često toksični i ekološki neprihvatljivi. Nadalje, sinteza se može raditi pri sobnoj temperaturi i atmosferskom tlaku. Kontrolom čimbenika poput brzine doze, ukupne apsorbirane doze, pH, stabilizatora, početne koncentracije metalnih soli, itd. može se kontrolirati veličina čestica, morfologija i njihov fazni sastav. Kao što je već spomenuto, radiolizom vode nastaju reducensi ( $e_{\text{aq}}^-$ ,  $\cdot\text{H}$ ) koji mogu reducirati metalne ione do nižeg oksidacijskog stanja, a naposljetku i do metalnih atoma:

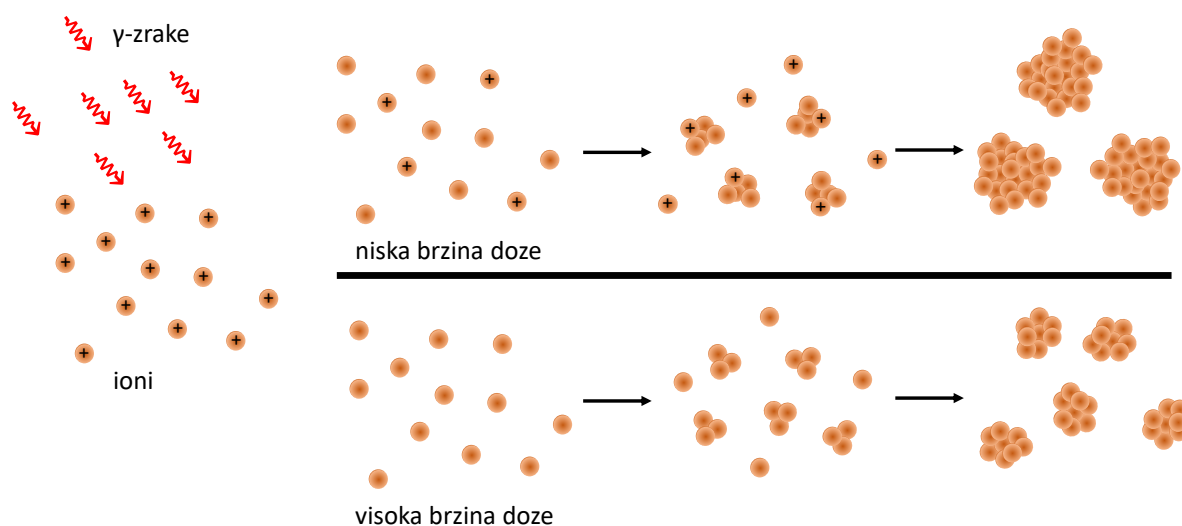




Radikali  $\cdot\text{OH}$  se efikasno uklanjaju iz sustava dodatkom hvatača radikala. Na ovaj način metalni atomi nastaju homogeno u cijeloj ozračenoj otopini. Nakon što se formiraju, metalni atomi interagiraju jedni s drugima i s preostalim metalnim kationima jer je energija vezanja između dva atoma jača u usporedbi s energijama vezanja atoma i liganda ili atoma i otapala. Ovim mehanizmom dolazi do koalescencije i stvaranja čestica.<sup>60</sup>

Variranjem doze zračenja moguće je kontrolirati veličinu čestica. Naghavi i sur.<sup>106</sup> su sintetizirali nanočestice srebra ozračivanjem otopine  $\text{Ag}(\text{NO}_3)$  uz dodatak 2-propanola i PVP kao stabilizator čestica dozama od 10 do 70 kGy. Uočili su plavi pomak plazmonske vrpce s 410 na 403 nm, tj. smanjenje prosječne veličine čestica s 38 nm na 15 nm povećanjem doze sa 10 na 70 kGy. Sličan efekt su uočili u Gharibshahi i sur.<sup>107</sup> u sintezi nanočestica platine u prisustvu PVP-a. Prosječna veličina čestica se smanjila sa 4,4 nm na 2,8 nm povećanjem doze s 80 kGy na 120 kGy. Međutim, ovakav utjecaj doze na veličinu čestica nije dosljedan i kod drugih autora. Long i sur.<sup>108</sup> su radiolitički sintetizirali nanočestice srebra stabilizirane kitozanom. Uočili su da je nanočestice Ag moguće dobiti korištenjem doza od 5 do 20 kGy, a da povećanjem doze iznad 20 kGy, pri konstantnom omjeru polimera i  $\text{Ag}^+$  iona, dolazi do stvaranja velikih, crnih agregata.

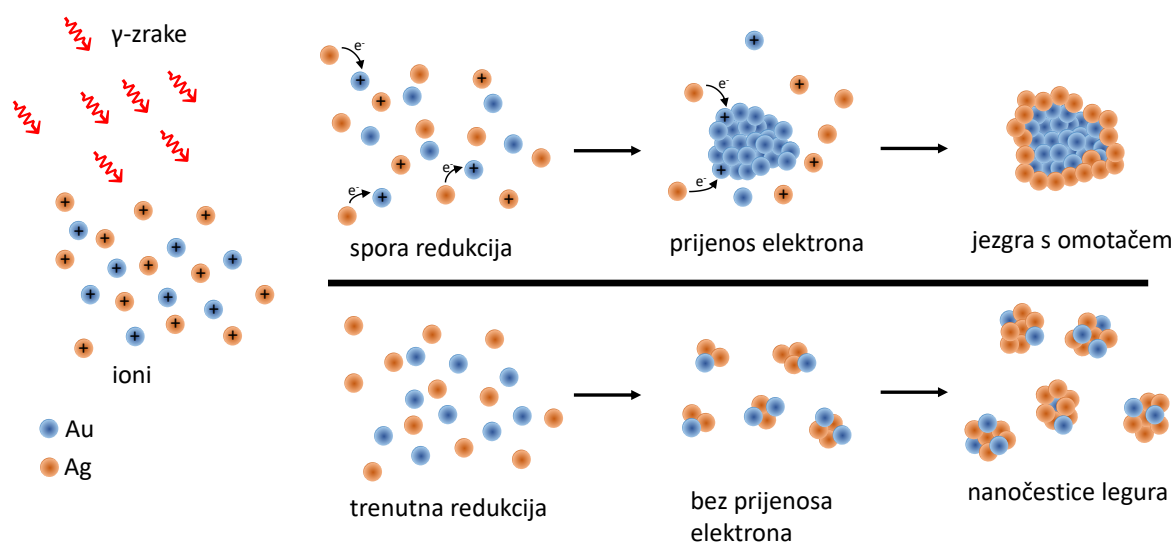
Značajan utjecaj na ishod radiolitičke sinteze ima i brzina doze. Variranjem brzine doze također je moguće kontrolirati prosječnu veličinu čestica. Pri visokim brzinama dolazi do nastanka velikog broja reducensa, što uzrokuje vrlo brzu redukciju otopljenih tvari, tj. stvaranje velikog broja nukleacijskih centara. Nasuprot tome, pri niskim brzinama doze, manji je i broj nastalih nukleacijskih centara. Sukladno tome, asocijacija  $\text{M}^+$  iona s atomima, i cjelokupni koalescencijski procesi su puno brži od nastajanja reducensa. Redukcija kationa adsorbiranog na česticu je puno brža od redukcije slobodnog iona u otopini zbog čega se i redukcija  $\text{M}^+$  iona pretežno događa na već formiranim klasterima.<sup>109</sup> Kao posljedica toga, novoformirani atomi doprinose rastu nukleacijskih centara, tj. čestica (slika 15).



Slika 15. Utjecaj brzine doze na konačnu veličinu čestica sintetiziranih radiolitičkom metodom (prilagođeno prema referenci 60)

Brzina doze može utjecati i na vrstu produkta u radiolitičkoj sintezi. Bimetalne i multimetalne nanočestice mogu rezultirati nanočesticama legura ili česticama tipa jezgra@ljuska. Kationi dva različita metala imaju jednaku vjerojatnost za reakciju redukcije radiolitičkim radikalima. Međutim, zbog različitih redukcijskih potencijala, dolaziti će do prijenosa elektrona između dva metala; ovaj proces se uvijek događa s manje plemenitog ( $M'$ ) na plemenitiji metal ( $M''$ ). Na ovaj način prvo će nastati čestice metala  $M''$ , dok će se metal  $M'$  reducirati na površini nastale čestice. Krajnji produkt je čestica tipa jezgra@ljuska<sup>60</sup>. Radiolitička sinteza ovakvih nanočestica se mora provoditi pri niskim brzinama doze kako bi došlo do ravnoteže nastajanja jezgre i ljuske. Nastajanje nanočestica legura zahtijeva veliku brzinu doze i dovoljnu apsorbiranu dozu kako bi došlo do potpune redukcije metalnih kationa (slika 16). Koalescencija i radiolitička redukcija moraju biti izvan ravnoteže prijenosa elektrona između dva metala, tj. redukcija metalnih kationa mora biti brža od reakcije prijenosa elektrona. Treguer i sur.<sup>110</sup> su istraživali utjecaj brzine doze na ekvimolarne otopine  $Ag_2SO_4$  i  $KAuCl_4$ . Primijenili su tri različite brzine doza: nisku brzinu doze ( $^{137}Cs$  izvor,  $3,8 \text{ kGy h}^{-1}$ ), srednju brzinu doze ( $^{60}Co$  izvor,  $35 \text{ kGy h}^{-1}$ ) i veliku brzinu doze (akcelerator elektrona,  $7,9 \text{ MGy h}^{-1}$ ) te su dobivene suspenzije analizirali UV-Vis spektroskopijom. Autori su pokazali kako pri niskim brzinama doza nastaju čestice tipa jezgra@ljuska, sa zlatom kao jezgrom i srebrom kao ljuskom jer UV-Vis spektri nisu pokazivali maksimume kakvi se očekuju za pojedinačne nanočestice srebra i zlata ( $Ag \sim 400 \text{ nm}$ ,  $Au \sim 520 \text{ nm}$ ). Pri srednjim i velikim brzinama doza

uočeni su maksimumi na 480 nm, za sve korištene doze. Maksimumi monometalnih klastera nisu bili prisutni u ovim uzorcima zbog čega su autori zaključili kako su nastale legure srebra i zlata. Ista grupa autora<sup>111</sup> je korištenjem većih brzina doza sintetizirala Au@Pt nanočestice  $\gamma$ -ozračivanjem ekvimolarne otopine HAuCl<sub>4</sub> i K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>.



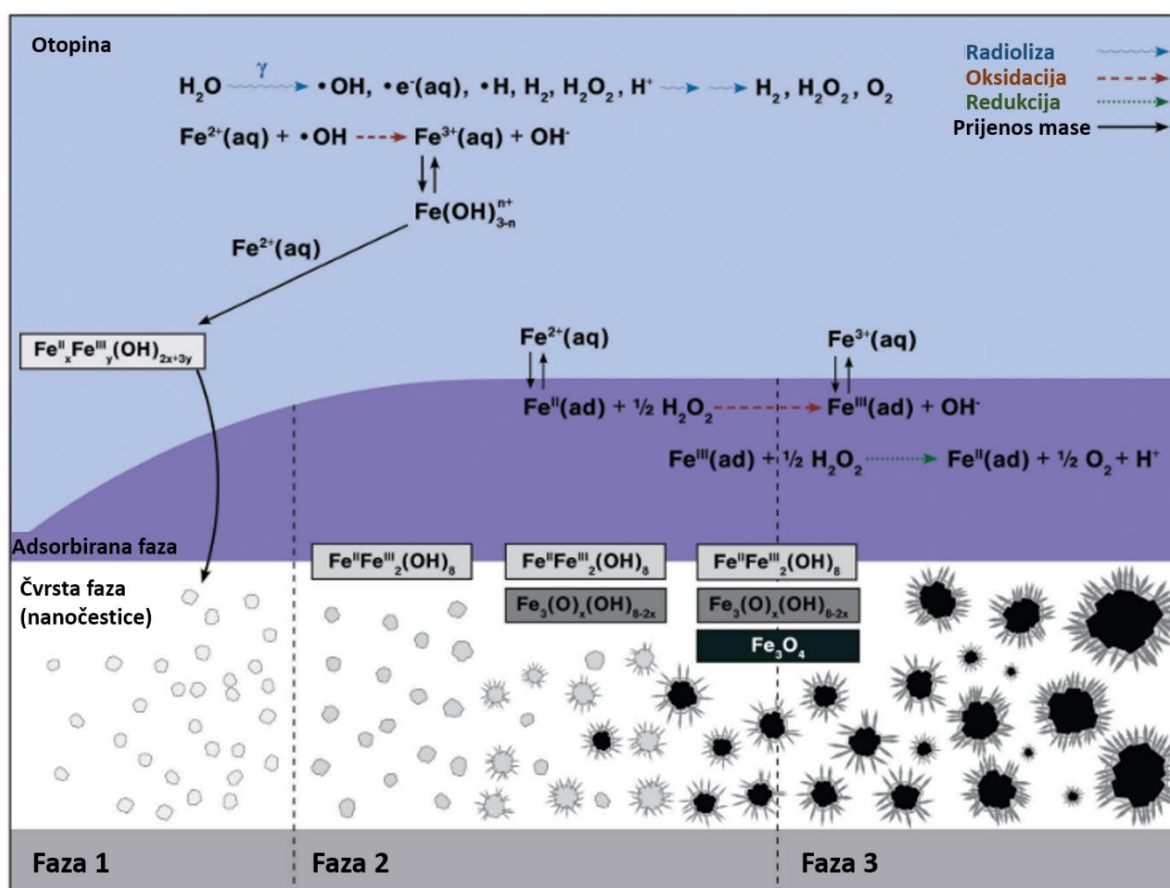
Slika 16. Utjecaj brzine doze na radiolitičku sintezu bimetalnih nanočestica (prilagođeno prema referenci 60)

#### 2.3.4. Dosadašnja istraživanja radiolitičke sinteze željezovih oksida

Općenito, radiolitička sinteza nanočestica metala je dobro istražena. Postoje brojni primjeri u literaturi o sintezi nanočestica zlata, srebra, platine, njihovih bimetalnih spojeva i drugih<sup>112–114</sup>. S druge strane, radiolitička sinteza nanočestica željezovih oksida je puno manje istraživana, iako  $e^-_{aq}$  i radikali  $\cdot H$  prema standardnim redukcijskim potencijalima vrlo lako mogu reducirati  $Fe^{3+}$  ( $E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77$  V) i  $Fe^{2+}$  ( $E^0(Fe^{2+}/Fe^0) = -0,41$  V) ione<sup>115</sup>, a također i razne željezove okside<sup>116</sup> ( $E^0(\alpha-Fe_2O_3/Fe^{2+}) \sim 0,85$  V). Razlog tome je kompleksna kemija željeza i njegovih iona iz kojih može nastati mnoštvo faza. Ovo područje radijacijske kemije čini tek nekolicina znanstvenih radova od kojih je prvo istraživanje autora Wang i sur.<sup>117</sup> krajem 20. stoljeća. Autori su pripremili solove željezovog hidroksida dokapavanjem vodene otopine NH<sub>3</sub> u otopinu Fe<sup>3+</sup> soli. Ozračivanjem  $\gamma$ -zračenjem ovih suspenzija, uz dodatak 2-propanola kao hvatača radikala, nastale su čestice magnetita u rasponu veličina od 8 do 41 nm. Prosječna veličina čestica i prinos su ovisili o dozi, množini dodanog NH<sub>3</sub> i početnoj koncentraciji Fe<sup>3+</sup> soli. U njihovom idućem radu, Wang i sur.<sup>118</sup> su radiolitičkim putem sintetizirali magnetit transformacijom iz  $\beta$ -FeOOH. Prvotno su sintetizirali  $\beta$ -FeOOH iz sola Fe(III) hidroksida  $\gamma$ -

ozračivanjem dozom od 30 kGy bez dodatka 2-propanola. Nakon tog su sintetizirani  $\beta$ -FeOOH ozračili u prisustvu 2-propanola pri čemu je došlo do postepene transformacije preko  $\alpha$ -FeOOH (doza 4,2 kGy) i smjese  $\beta$ -FeOOH,  $\alpha$ -FeOOH i magnetita do monofaznog magnetita na dozi od 64,3 kGy. Transformacija  $\beta$ -FeOOH u  $\alpha$ -FeOOH je topološke prirode koja se događa zbog velike energije  $\gamma$ -zračenja. Naknadna transformacija u magnetit je posljedica stvaranja velike količine  $e^-_{aq}$  i radikala  $\cdot H$  koji reduciraju Fe(III) u Fe(II). Pokazalo se kako  $\gamma$ -ozračivanje ima veliki potencijal u sintezi magnetita iz  $\beta$ -FeOOH u usporedbi s analognom transformacijom klasičnim putem. Ova metoda se sastoji od grijanja  $\beta$ -FeOOH na 200 °C pri čemu dolazi do dekompozicije u maghemit, koji se tada mora reducirati u struji  $H_2$  na 450 °C kako bi se dobio magnetit. Nekoliko godina kasnije, Lee i sur.<sup>119</sup> su ozračivali  $\alpha$ -FeOOH čestice štapičaste morfologije u vodenim suspenzijama propuhanima dušikom uz dodatak 2-propanola. Ozračivanjem dozom od 40 kGy došlo je do transformacije štapičastih čestica u sferične čestice maghemita prosječnih veličina oko 30 nm. Ovo je u suprotnosti s prethodnim istraživanjima jer konačni produkt nije sadržavao magnetit, tj. nije došlo do redukcije Fe(III) u Fe(II). Jedno od objašnjenja je da je došlo do oksidacije magnetita prilikom izolacije uzorka i kontakta sa zrakom nakon ozračivanja. Gracien i sur.<sup>120</sup> su istraživali utjecaj pH na morfologiju čestica željezovih oksida dobivenih  $\gamma$ -ozračivanjem. Ozračivanjem dozom od 30 kGy sola željezovog hidroksida pri pH = 5 nastale su eliptične čestice hematita, dok su ozračivanjem istom dozom pri pH = 12 nastale sferične čestice magnetita. U njihovom naknadnom radu, isti autori su razvili metodu za sintezu nanoštapića maghemita.<sup>121</sup> Koristili su poli(vinil-alkohol) kao stabilizator čestica, 2-propanol kao hvatač oksidansa, pri pH = 13,2. Korištene doze od 30 i 43 kGy nisu imale značajniju ulogu u karakteristikama nastalih produkata. Drukčiju strategiju sinteze pločastih čestica maghemita primijenili su Ni i sur.<sup>122</sup> Prekursor u njihovoj sintezi je bila sulfatna sol  $Fe^{2+}$ , za razliku od prethodnih radova u kojima su korištene  $Fe^{3+}$  soli. U vodenu otopinu  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  dodan je 2-propanol te je otopina propuhivana dušikom. Ozračivanjem dozom od 60 kGy nastale su pločaste čestice maghemita. Autori su pretpostavili da u sintezi dolazi do redukcije  $Fe^{2+}$  do  $Fe^0$ , koji kada se izolira u zraku, brzo reagira s kisikom i oksidira. Međutim, Ni i sur. nisu eksperimentalno potvrdili postojanje faza željezovih oksida u nižem oksidacijskom stanju ili prisustvo elementarnog željeza, niti su kvantitativno pokazali da dolazi do redukcije  $Fe^{3+}$  tijekom ozračivanja, što je osnovni nedostatak dosadašnjih istraživanja na ovom području.

Tek su Yakabuskie i sur.<sup>123</sup> detaljno istražili oksidativno nastajanje  $\gamma$ -FeOOH  $\gamma$ -ozračivanjem vodenih otopina FeSO<sub>4</sub> pri pH = 5,5, koje su prethodno temeljito deoksigenirane propuhivanjem argonom. Autori su analizirali količinu Fe<sup>2+</sup> i Fe<sup>3+</sup>, te molekularnih produkata radiolize (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> i O<sub>2</sub>) u ovisnosti o vremenu zračenja, tj. apsorbiranoj dozi. Pokazali su kako se prvotno brzo Fe<sup>2+</sup> oksidira u Fe<sup>3+</sup> već nakon 20 minuta ozračivanja, a da nakon toga oksidacija usporava te se postiže ravnoteža nakon 2 sata zračenja (~14 kGy). Autori su na osnovu dobivenih rezultata zaključili kako se oksidativna radiolitička sinteza događa u 3 faze. Prva faza uključuje brzu oksidaciju Fe<sup>2+</sup> te hidrolizu nastalog Fe<sup>3+</sup>, druga faza je primarno okarakterizirana adsorpcijom Fe<sup>2+</sup> na nastalim česticama u prvoj fazi te površinskom oksidacijom adsorbiranog Fe<sup>2+</sup>, a treća faza uključuje ravnotežne reakcije u prisustvu visoke doze, što rezultira rastom i agregacijom čestica. Mehanizam nastajanja su dodatno istražili i potvrdili u kasnijem istraživanju (slika 17).<sup>124</sup>



Slika 17. Glavni procesi koji se događaju u različitim kinetičkim fazama tijekom nastajanja nanočestica željezovih oksida oksidativnim putem u radiolitičkoj sintezi (preuzeto i prilagođeno prema referenci 124)

Iako su u pojedinim radovima autori koristili i vrlo visoke doze zračenja<sup>125</sup>, čak i do 200 kGy, krajnji produkt u radiolitičkoj sintezi polazeći od  $\text{Fe}^{3+}$  soli se uglavnom sastojao od magnetita ili maghemita i još neke oksihidroksidne faze. S druge strane, sinteza  $\delta\text{-FeOOH}$  (feroksihita)  $\gamma$ -zračenjem nije nikada ostvarena do rada Jurkin i sur.<sup>126</sup> U njihovom istraživanju došlo je do neočekivanog nastanka nanodiskova  $\delta\text{-FeOOH}$  ozračivanjem vodene suspenzije prekursora Fe oksihidroksida pri  $\text{pH} = 9$  i u prisustvu 2-propanola. Iako  $\delta\text{-FeOOH}$  isključivo sadrži Fe(III) ione, za njegovu sintezu potrebno je brzo oksidirati  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . Autori su pretpostavili da je došlo do potpune redukcije Fe(III) u Fe(II), tj. da tijekom radiolize nastaje  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  zbog karakteristične bijele boje suspenzije nakon zračenja te da nakon kontakta sa zrakom  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  brzo oksidira pri čemu nastaje  $\delta\text{-FeOOH}$ . Autori su zaključili kako je potpunu redukciju omogućio korišteni polimerni stabilizator, DEAE-dekstran, koji je vrlo dobro stabilizirao prekursorske čestice te im omogućio dobar kontakt sa hidratiziranim elektronima i radikalima  $\cdot\text{H}$ . U njihovom idućem radu, Jurkin i sur.<sup>127</sup> su ispitivali utjecaj PEO, PVP i CTAB na radiolitičku sintezu željezovih oksida. I rezultati ovog istraživanja su ukazivali na to da polimer ima značajnu ulogu u ovakvoj sintezi, međutim, sinteza nije rađena u identičnim uvjetima te se nisu sustavno ispitali i svi ostali čimbenici relevantni za mokru kemiju. Stoga su ovi preliminarni rezultati temelj ovog doktorskog rada.

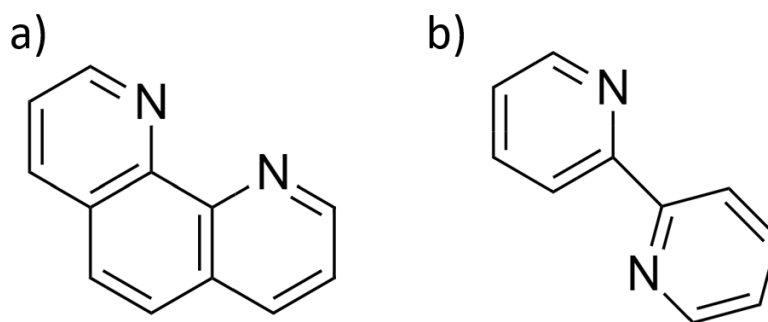
### 2.3.5. Kvantitativno određivanje željeza

Već je spomenuto da produkt sinteze željezovih oksida uvelike ovisi o omjeru  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ , međutim ponekad se iz krajnjeg produkta ne može zaključiti o redukcijskim uvjetima postignutim tijekom sinteze  $\gamma$ -zračenjem zbog lake oksidacije čestica. Prema tome, kvantitativno mjerenje koncentracije  $\text{Fe}^{2+}$  neposredno nakon ozračivanja izrazito je značajno za bolje razumijevanje odnosa između  $\text{Fe}^{2+}$  generiranog  $\gamma$ -ozračivanjem i faznog sastava produkta, kao i za bolje razumijevanje utjecaja polimera na radiolitički prinos  $\text{Fe}^{2+}$ . Općenito,  $\text{Fe}^{2+}$  se može kvantitativno odrediti permanganatnom titracijom i spektrofotometrijskim metodama i vrlo je dobro opisano u literaturi.<sup>128</sup> Permanganatna titracija se temelji na redoks reakciji s otopinom kalijevog permanganata. Ovaj postupak je prikladan za vrlo kisele otopine, zbog čega se dodaje sumporna kiselina, jer je pri nižim pH vrijednostima permanganat jaki oksidans. Osim toga, u redoks reakciji s permanganatom sudjeluju i  $\text{H}_3\text{O}^+$  ioni. Fosforna kiselina se koristi za kompleksiranje željeza(III), otopina postaje bezbojna i ne ometa uočavanje završne točke titracije, a dodatkom manganovog(II) sulfata snižava se redoks potencijal permanganata i

spriječava posredna reakcija oksidacije klorida u klor. Otopina fosforne kiseline, sumporne kiseline i manganovog(II) sulfata se najčešće naziva Zimmerman-Reinhardtov reagens.

Za spektrofotometrijsko određivanje željeza, uglavnom se koriste kompleksirajući agensi za stvaranje obojanog kompleksa između liganda i  $\text{Fe}^{2+}$ . Velika prednost spektrofotometrijskog određivanja je što se vrlo jednostavno mogu razlikovati  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$ , za razliku od metoda atomske apsorpcijske spektroskopije (AAS) ili optičke emisijske spektroskopije s induktivno spregnutom plazmom (ICP-OES). Nadalje, AAS i ICP-OES zahtijevaju skuplju opremu i kvalificirane operatere, dok su UV-Vis spektrofotometri puno jeftiniji i jednostavniji za upotrebu. Također, spektrofotometrijske metode ne ovise o subjektivnoj, vizualnoj procjeni završne točke titracije, kao što je to slučaj u permanganatnoj metodi.

Postoji mnoštvo kompleksirajućih agensa, kao što su 2,2-bipiridin<sup>129</sup>, ferozin<sup>130</sup> i 1,10-fenantrolin.<sup>128</sup> Većina kompleksirajućih agensa je kemijski slična (slika 18); oni su bidentatni ligandi s dušikovim atomima koji preferencijalno kompleksiraju  $\text{Fe}^{2+}$  i gotovo ne reagiraju s  $\text{Fe}^{3+}$  ionima. Osim raznolikosti u kompleksirajućim agensima, u literaturi su opisani i razni reducenski poput sumporovog dioksida<sup>131</sup>, hidrokinona<sup>132</sup>, askorbinske kiseline<sup>133</sup> i dr. koji se koriste kako bi se odredila koncentracija ukupnog željeza u sustavu.



Slika 18. Strukture kompleksirajućih agensa za određivanje  $\text{Fe}^{2+}$ : a) 2,2-bipiridin, b) 1,10-fenantrolin

Velika raznolikost reagensa za spektrofotometrijsko određivanje Fe je ujedno i jedna od najvećih prednosti spektrofotometrijskih metoda jer se vrlo jednostavno mogu prilagoditi potrebama korisnika. Hartmann i Asch<sup>129</sup> su razvili metodu za brzo određivanje koncentracije Fe u uzorcima riže koristeći 2,2-bipiridin kao kompleksirajući agens i natrijev ditionit za redukciju  $\text{Fe}^{3+}$ . Detekcijska granica ove metode je 0,02 mg Fe po gramu uzorka. U usporedbi sa standardnim metodama poput AAS, detekcijska granica je viša (0,007 mg po gramu uzorka

za AAS), međutim, metoda je puno brža. Metoda određivanja ferozinom ima prednost u tome što može kompleksirati željezo iz koloidnih čestica željezovih oksida, međutim, često može doći do nepotpunog kompleksiranja. Primjerice, tek 90 % prvotno dodanog željeza se detektiralo u otopini za određivanje u radu Yakabuskie i suradnika.<sup>123</sup> Metoda s 1,10-fenantrolinom ima dobru preciznost; Jiang i sur.<sup>133</sup> su pokazali kako je preciznost unutar 2 % čak i za mjerenja u razmaku od nekoliko dana u njihovom određivanju željeza u superparamagnetičnim nanočesticama željezovih oksida. Prednost metode je i gotovo neznatna interferencija  $\text{Fe}^{3+}$  iona te to što koristi relativno jeftine i netoksične kemikalije.

### 2.3.6. Polimeri u radiolitičkoj sintezi nanočestica

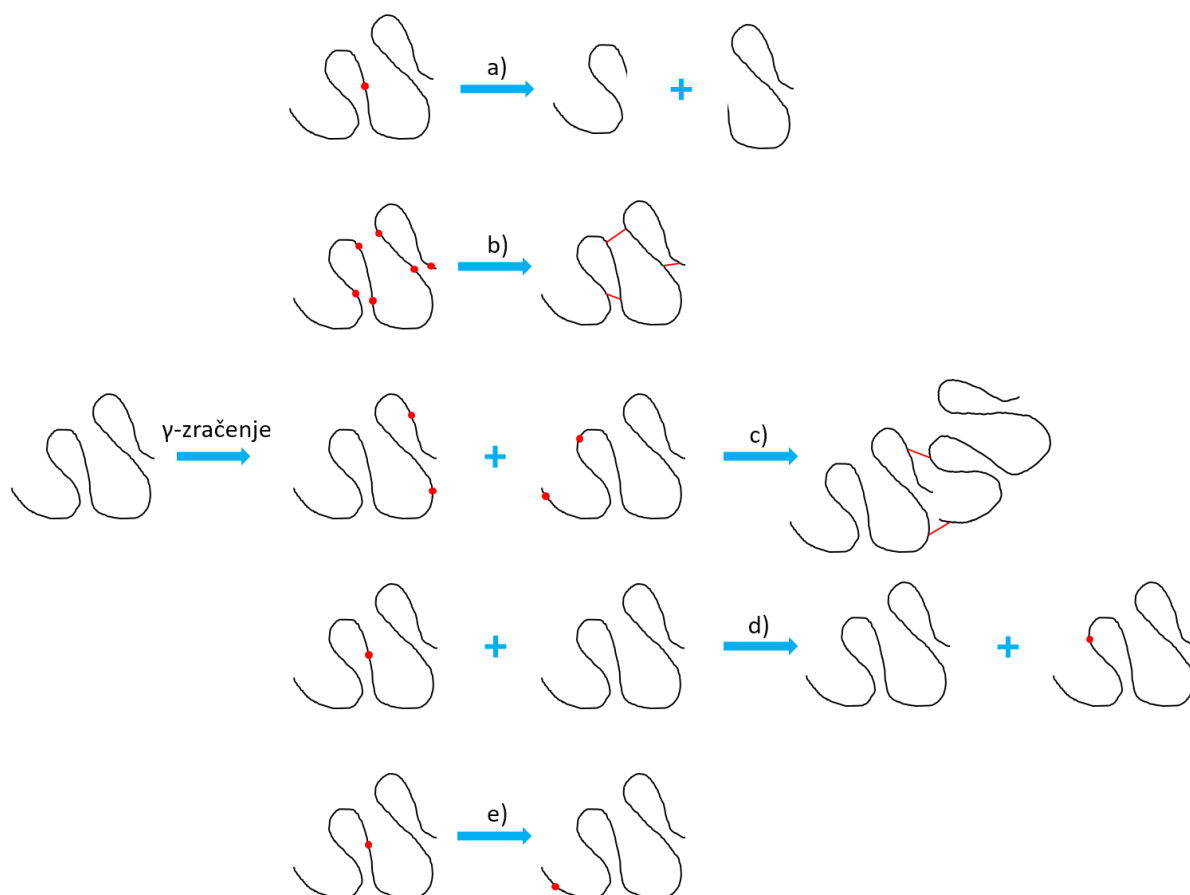
Polimeri i ostale makromolekule su vrlo osjetljive na ionizirajuće zračenje. Ozračivanje polimera uzrokuje grananje molekulskih lanaca, umrežavanje i degradaciju, tj. pucanje glavnog lanca, oksidaciju i druge procese. Njihova relativna važnost ovisi o više faktora, kao što je sustav u kojem se ozračuje (u vakuumu ili zraku, u čvrstom stanju ili u otopini), kemijska struktura polimera, stupnju kristalnosti ako se ozračivanje vrši u čvrstom stanju, dozi, brzini doze i o prisutnim aditivima. Posljedica umrežavanja lanaca je povećanje molekulske mase polimera, dok degradacija ili pucanje lanca induciraju smanjenje molekulske mase polimera. Tijekom zračenja, ovi procesi se događaju istovremeno. U većini slučajeva, umrežavanje polimera dominira u vakuumu, dok je pucanje lanca osnovni proces u prisustvu kisika.

Polimeri se najčešće ozračuju ili u čvrstom stanju ili u vodenim otopinama. Kada se polimeri ozračuju u čvrstom stanju, dolazi do direktnog utjecaja zračenja na polimer te nastaju pobuđene molekule i polimerni ioni, tj. makroradikali. Kada se ozračivanje provodi u vodenim otopinama, voda apsorbira većinu ionizirajućeg zračenja (poglavlje 2.3.2), dok se apsorpcija zračenja samim polimerom može zanemariti. U ovom slučaju također dolazi do nastanka pobuđenih molekula i iona, ali indirektnim putem. Kako je drugi slučaj relevantniji za ovu disertaciju, u daljnjem tekstu naglasak će biti stavljen upravo na reakcije u vodenim otopinama.

Hidroksilni radikali ( $\cdot\text{OH}$ ) su najvažniji produkti radiolize vode za stvaranje makroradikala polimera putem abstrakcije H atoma s polimernih lanaca ili adicije radikala  $\cdot\text{OH}$  na nezasićene veze. Tako nastali polimerni makroradikali u vodenim otopinama mogu reagirati na brojne načine, neki od kojih su međumolekularno umrežavanje, unutarmolekularno umrežavanje, među- i unutarmolekularno disproporcioniranje, pucanje lanaca, i dr.<sup>60</sup> Ove reakcije prikazane su na slici 19. Ako je u sustavu prisutan kisik, polimerni makroradikali će

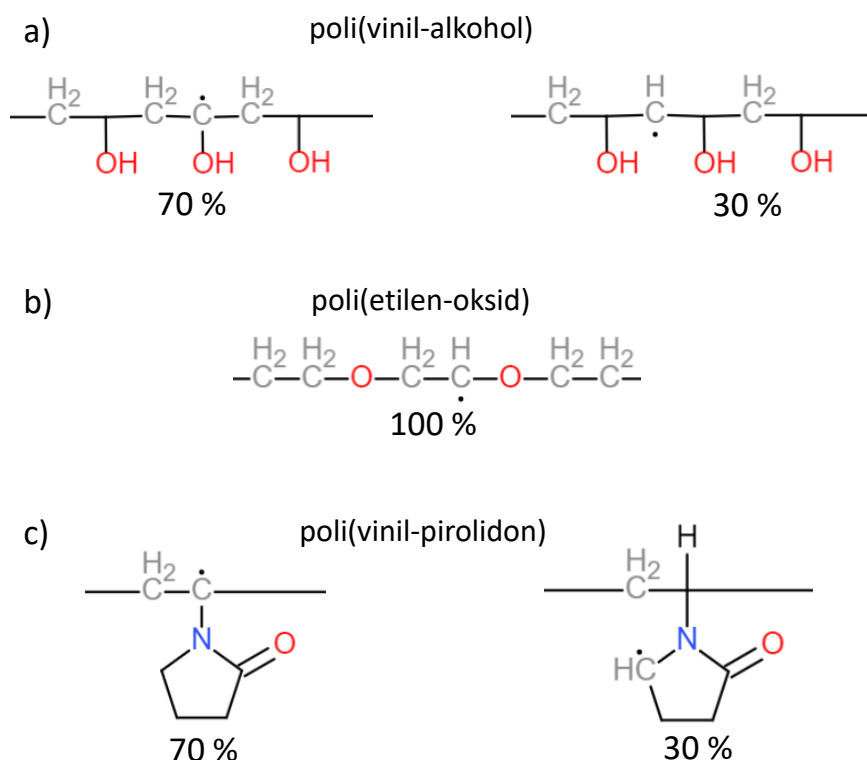


vrlo lako reagirati s kisikom pri čemu nastaju peroksilni radikali. Ova reakcija je iznimno brza<sup>134</sup>, čija je konstanta brzine reda veličine  $10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Peroksilni radikali uglavnom ne mogu tvoriti stabilne veze uslijed rekombinacije dva radikala, tj. ne može dolaziti do umrežavanja polimera. Osnovna reakcija peroksilnih radikala alifatskih polimera je rekombinacija pri čemu nastaje nestabilni tetraoksid te raspad na oksilne radikale. Daljnje transformacije uključuju stvaranje terminalnih alkilnih radikala, njihovu reakciju s kisikom te ponovnu abstrakciju H atoma, što uzrokuje propagaciju kinetičkog lanca, tj. daljnju oksidaciju i cijepanje lanca polimera. Ovakav mehanizam degradacije su predložili Vijayalakshmi i sur.<sup>135</sup> na temelju njihovog proučavanja kinetike degradacije pulsnom laserskom radiolizom vodenih otopina poli(etilen-oksida) i poliakrilamida u prisustvu kisika.



Slika 19. Reakcije makroradikala: a) degradacija ili cijepanje lanaca, b) unutarmolekulska umrežavanje, c) međumolekulska umrežavanje, d) međumolekulska disproporcioniranje, e) unutarmolekulska disproporcioniranje; crvene točke predstavljaju makroradikale, a crvene linije novoformirane veze (prilagođeno prema referenci 60)

Pulsnom radiolizom pokazano je kako su konstante reakcije uglavnom za red veličine veće za reakciju s radikalima  $\cdot\text{OH}$  u usporedbi s  $e_{\text{aq}}^-$ <sup>136</sup>. Primjerice, za poli(etilen-oksidi) ( $M = 91\,000$ ), konstanta reakcije s  $\cdot\text{OH}$  iznosi  $k_{\text{OH}} = 1,1 \cdot 10^8 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , a za reakciju s  $e_{\text{aq}}^-$  iznosi  $k_e = 4,5 \cdot 10^6 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Važno je napomenuti da je realna vrijednost konstante  $k_e$  čak i manja, jer  $e_{\text{aq}}^-$  može vrlo lako reagirati i s nečistoćama prisutnim u malim koncentracijama<sup>137</sup>. Makroradikali PEO polimera, u uvjetima dovoljno visoke koncentracije i molekulske mase polimera, se vrlo lako međumolekulski rekombiniraju, zbog čega dolazi do umrežavanja te nastanka hidrogela<sup>138</sup>, dok u uvjetima niske koncentracije polimera raste vjerojatnost za unutarmolekulsku rekombinaciju, što rezultira nastankom mikro- ili nanogelova. Ovakve trodimenzionalne mreže mogu biti vrlo korisne za sintezu i ograničavanje rasta nanočestica unutar šupljina u polimernoj mreži. Primjerice, ozračivanjem vodene otopine poli(etilen-oksida) i  $\text{HAuCl}_4$  bez dodavanja hvatača radikala (poput 2-propanola) mogu se dobiti stabilne suspenzije nanočestica zlata ili kompozitni PEO/Au hidrogelovi. Krajnji produkt je pretežito ovisio o pH početne otopine prije ozračivanja, ali i o početnoj koncentraciji  $\text{Au}^{3+}$  soli.<sup>139</sup> Postoji i nekoliko radova o korištenju poli(vinil-alkohola) (PVA) kao stabilizatora nanočestica u radiolitičkoj sintezi.<sup>140,141</sup> U odsustvu hvatača radikala, PVA se umrežava stvaranjem makroradikala reakcijom s radikalima  $\cdot\text{OH}$ , pod uvjetom da su ključni čimbenici poput koncentracije polimera, molekulske mase i primijenjene doze optimizirani za nastanak makroskopskog gela. Interakcijom radikala  $\cdot\text{OH}$  s PVA molekulama dolazi do abstrakcije H atoma s polimernog lanca, pri čemu nastaju dvije vrste radikala s različitom vjerojatnošću nastajanja (slika 20a), za razliku od PEO polimera, gdje su svi vodikovi atomi ekvivalentni i gdje nastaje samo jedna vrsta radikala (slika 20b). Budući da energija i struktura veza između rekombinirajućih radikala ovisi o samoj strukturi radikala, tako se može pretpostaviti da će i sama svojstva hidrogela ovisiti o vrsti nastalih radikala. Osim umrežavanja, pokazano je kako PVA radikali, uz hidratizirane elektrone, lako mogu reducirati i  $\text{Ag}^+$  ione u radiolitičkoj sintezi<sup>142</sup>. Sličan efekt je vidljiv i kod često korištenog PVP polimera, kod kojeg također nastaju dvije vrste radikala u reakciji s radikalima  $\cdot\text{OH}$  (slika 20c), a isto kao i PVA, ovisno o uvjetima, može se umrežavati<sup>143</sup> te njegovi makroradikali mogu reducirati metalne katione. U literaturi postoje brojni primjeri sinteze kompozitnih hidrogelova PVP s Ag nanočesticama<sup>144</sup> i Au nanočesticama<sup>145</sup>, a također i njihovih dobrih antimikrobnih svojstava.<sup>146</sup>



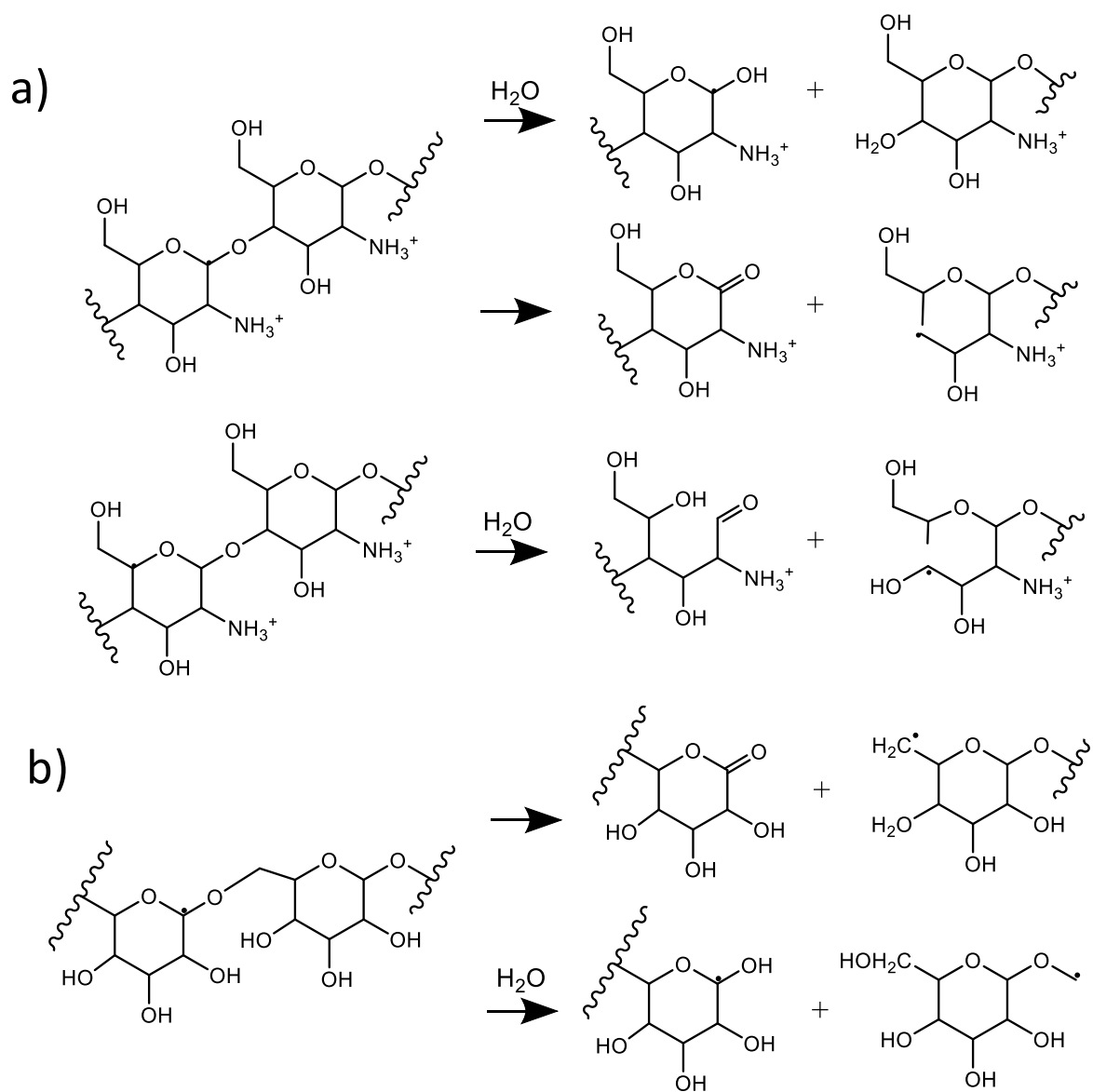
Slika 20. Struktura polimernih radikala nastalih ozračivanjem njihovih vodenih otopina: a) PVA radikali, b) PEO radikal, c) PVP radikali

Djelovanje produkata radiolize vode na prirodne polimere poput polisaharida je gotovo identično onome kao i na već spomenute sintetske polimere. Konstanta reakcije radikala  $\cdot\text{OH}$  s niskomolekularnim ugljikohidratima je veća od  $1 \cdot 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , dok je konstanta reakcije s radikalima  $\cdot\text{H}$  za red veličine manja, a s hidratiziranim elektronima i za tri reda veličine manja ( $k < 5 \cdot 10^6 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ).<sup>134</sup> S druge strane, konstanta reakcije polisaharida s radikalima  $\cdot\text{OH}$  ovisi o molekularnoj masi i konformaciji polimera, te u manju ruku, o koncentraciji polimera. Primjerice, konstante reakcije su puno niže za visokomolekularne polimere nego za niskomolekularne analoge.<sup>134</sup> Konformacija je posebno važna ako se istražuje reakcija  $\cdot\text{OH}$  radikala s polielektrolitima. Pri  $\text{pH} = 3,1$ , poli(metakrilna kiselina) je protonirana, a  $k_{\text{OH}}$  iznosi  $3,1 \cdot 10^7 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , dok je pri  $\text{pH} = 8,4$  PMAA praktički potpuno deprotonirana, a vrijednost je gotovo za red veličine veća ( $k_{\text{OH}}$  je  $3,1 \cdot 10^7 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ). Ovaj efekt je pripisan promjeni konformacije PMAA iz klupka u izduženi lanac uslijed deprotonacije. Otvorenija konformacija izduženog lanca olakšava pristup radikala  $\cdot\text{OH}$  vodikovim atomima.<sup>147</sup>

Radikali  $\cdot\text{OH}$  u reakciji s polisaharidima nisu selektivni; abstrakcija vodikovih atoma se događa sa svih položaja s gotovo identičnom vjerojatnosti. Moguće strukture nastalih

radikala prilikom napada  $\cdot\text{OH}$  i razne reakcije koje se događaju tijekom ozračivanja vodenih otopina polisaharida prikazane su na primjeru kitozana i dekstrana na slici 20.<sup>134</sup> Neovisno o njihovoj strukturi i konformaciji, polisaharidi se najčešće u razrijeđenim vodenim otopinama degradiraju i ozračivanjem u zraku i u inertnoj atmosferi, a za razliku od većine drugih polimera čak znatan broj autora uočava i značajniju degradaciju u inertnoj atmosferi.<sup>134</sup> Za određene polisaharide, poput karboksimetilnih derivata hitina, kitozana i celuloze, pokazano je da se mogu umrežavati ozračivanjem njihovih vodenih otopina, ali tek u visoko koncentriranim „pastama“ (20 % - 30 %-tne otopine).<sup>148</sup>

Efekt degradacije je potvrđen za brojne polimere, poput kitina, kitozana, škroba, dekstrana, alginata i dr. Komar i sur.<sup>149</sup> su proučavali radiolitičku degradaciju dekstrana ( $M = 70,000$ ) u vodenoj otopini infracrvenom spektroskopijom. IR spektri frakcija manjih molekulskih masa su pokazivali nove vrpce, kao što je to vrpca na  $1720\text{ cm}^{-1}$  koja je karakteristična za karbonilnu skupinu, te koja izostaje iz spektra neozračenog dekstrana. Osim ove vrpce, došlo je do pojave i novih vrpca na  $870$ ,  $820$  i  $780\text{ cm}^{-1}$  koje upućuju na dodatne strukturne promjene u odnosu na neozračeni dekstran. Kitozan, također na sličan način reagira s radikalima  $\cdot\text{OH}$ . Ulanski i sur.<sup>150</sup> su pokazali kako je selektivnost radikala  $\cdot\text{OH}$  prema vodikovim atomima polimera vrlo niska. Također, zaključili su kako oko 40 % svih inicijalno nastalih radikala dovodi do pucanja glikozidne veze.



Slika 20. Razne reakcije hidrolize i fragmentacije tijekom ozračivanja kitozana (a) i dekstrana (b) u deoksigeniranim vodenim otopinama (prilagođeno prema referenci 134)

## § 3. EKSPERIMENTALNI DIO

### 3.1. Priprava prekursorskih suspenzija i radiolitička sinteza

#### 3.1.1. Popis korištenih kemikalija za sintezu uzoraka

Kemikalije korištene za sintezu prekursorskih suspenzija dane su u tablici 3 i sve korištene kemikalije su analitičke čistoće.

Tablica 3. Kemikalije za sintezu uzoraka

Kemikalija	Proizvođač	Čistoća
FeCl <sub>3</sub> ·6 H <sub>2</sub> O	<i>Sigma-Aldrich</i>	puriss. p.a., Reag. Ph. Eur., ≥ 99 %
2-propanol	<i>Honeywell</i>	CROMASOLV, za HPLC, ≥ 99,9 %
<i>tert</i> -butanol	<i>Honeywell</i>	CROMASOLV, za HPLC, ≥ 99,5 %
etanol	<i>Gram-Mol</i>	p. a., apsolutni
NaOH	<i>Honeywell</i>	bezvodni, ACS reagens, ≥ 97 %
glicerol	<i>LachNer</i>	p. a., bezvodni
natrijeva sol dekstran sulfata, <i>M. W.</i> = 500 000	<i>Sigma-Aldrich</i>	sintetiziran iz dekstrana ( <i>Leuconostoc mes.</i> ), <i>M</i> = 500 000
dietilaminoetil-dekstran hidroklorid (DEAE), <i>M. W.</i> = 500 000	<i>Sigma-Aldrich</i>	sintetiziran iz dekstrana ( <i>Leuconostoc mes.</i> ), <i>M</i> = 500 000
dekstran, <i>M. W.</i> = 6000, 40 000 i 500 000	<i>Alfa-Aesar</i>	p. a., izoliran iz <i>Leuconostoc mes.</i>
poli(etilen-oksidi) (PEO), <i>M<sub>v</sub></i> = 400 000	<i>Sigma-Aldrich</i>	p. a.
poli(etilen-glikol) (PEG), <i>M<sub>r</sub></i> = 35 000	<i>Sigma-Aldrich</i>	BioUltra
poli(vinil-pirolidon) (PVP), <i>M.</i> <i>W.</i> = 40 000 i 360 000	<i>Sigma-Aldrich</i>	p. a.

### 3.1.2. Priprema prekursorskih suspenzija

Spoj  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  je korišten u obliku vodene otopine koncentracije  $2 \text{ mol dm}^{-3}$ . Za potrebe svih eksperimenata korištena je Milli-Q voda električne otpornosti  $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ . Prekursorske suspenzije su pripravljene na sljedeći način. Prvo se pripremila otopina odabranog polimera (dekstran, DEAE-dekstran, dekstran sulfat, PEO, PVP) u vodi kako bi se dobile željene postotne otopine od 0,0185 %, 0,0925 %, 0,185 %, 0,35 %, 1,85 % i 10 %. Istraživanja s dekstranom, poli(etilen-oksikom) i poli(vinil-pirolidonom) su rađena s rasponom molekulskih masa (tablica 3). Nakon toga, dodavala se otopina  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  kako bi se dobili maseni udjeli  $\text{Fe}^{3+}$  od 0,2 %, 1 %, 5 %, 20 %, 30 % i 40 % u odnosu na ukupnu masu polimera i dodanog željeza. Ovi maseni udjeli su izračunati za koncentraciju polimera od 1,85 % i oni odgovaraju konačnim molnim koncentracijama  $\text{Fe}^{3+}$  iona, odnosno željeza, od  $7 \cdot 10^{-4}$ ,  $3,5 \cdot 10^{-3}$ ,  $1,75 \cdot 10^{-2}$ ,  $7 \cdot 10^{-2}$ ,  $1,05 \cdot 10^{-1}$  i  $1,4 \cdot 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ . Važno je napomenuti da kada su ispitivane koncentracije polimera različite od 1,85 %, gore navedene ispitivane koncentracije željeza posljedično ne odgovaraju gore navedenim masenim udjelima. Stoga, radi lakše usporedbe i kako bi se lakše mogle pratiti promjene u koncentracijama polimera i željeza, odnosno omjera polimera i željeza, u tekstu disertacije navedeni maseni udjeli uvijek odgovaraju gore navedenim koncentracijama.

Za pripremu suspenzije s udjelom  $\text{Fe}^{3+}$  od 5 % na 100 mL 1,85 %-tne otopine polimera, dodavano  $880 \mu\text{L}$   $2 \text{ mol dm}^{-3}$  otopine  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . U otopine je također dodavan 2-propanol kako bi se osigurali bolji redukcijski uvjeti (jednadžba 22), u konačnoj koncentraciji od 0,2 ili  $0,8 \text{ mol dm}^{-3}$ , dok je za potrebe pojedinih eksperimenata umjesto 2-propanola dodavan *tert*-butanol (jednadžba 21) u istim konačnim koncentracijama. U određenim slučajevima 2-propanol nije dodavan. Vrijednost pH u otopinama je ugođena na 9 ili 12 dodavanjem vodene otopine NaOH molne koncentracije  $2 \text{ mol dm}^{-3}$ . Dobivene suspenzije su propuhivane dušikom čistoće 99,999 % oko 30 minuta u staklenim bočicama zatvorenim gumenim septama kako bi se uklonio otopljeni kisik prije  $\gamma$ -zračenja i postigla inertna atmosfera (također za ostvarivanje boljih redukcijskih uvjeta, jednadžbe 23 i 24). Određeni eksperimenti su provedeni i propuhivanjem s  $\text{N}_2\text{O}$  (jednadžbe 19 i 20) kako bi se uklonio  $e^-_{\text{aq}}$ .

### 3.1.3. Ozračivanje prekursorskih suspenzija $\gamma$ -zračenjem

Uzorci su zračeni pri sobnoj temperaturi u panoramskom izvoru  $^{60}\text{Co}$  (slika 21) na Institutu Ruđer Bošković u Laboratoriju za radijacijsku kemiju i dozimetriju. Izvor je građen od 24 šipke unutar kojih se nalaze kapsule radioaktivnog izotopa  $^{60}\text{Co}$ . Šipke su složene u

cilindar vanjskog promjera 30 cm. Izvor je smješten u komori za ozračivanje, dimenzija 4,9 · 3,9 · 3,5 m. Kada se vrši ozračivanje, izvor se diže iz „sigurnog“ položaja (unutar suhog spremnika u podu komore) u „radni“ položaj. Zračenje je provedeno u centru izvora, odnosno unutar cilindra. U centru izvora brzina doze je najveća, a polje zračenja je homogeno. Brzina doze u centru izvora tijekom izrade disertacije iznosila je od 31 do 20 kGy h<sup>-1</sup>, budući da se aktivnost izvora smanjuje s vremenom zbog radioaktivnog raspada izotopa <sup>60</sup>Co. Uzorci su ozračivani do doza 5 – 300 kGy, ovisno o polimeru. Ozračivanjem su dobivene suspenzije, a u određenim slučajevima i hidrogelovi, ovisno o korištenom polimeru, njegovoj koncentraciji i koncentraciji 2-propanola. Detaljniji opis dobivenih produkata dan je u rezultatima. Dobiveni uzorci su se koristili ili za spektrofotometrijsko određivanje udjela Fe<sup>2+</sup> (poglavlje 3.3) ili za izolaciju produkta te njegovu karakterizaciju. Za karakterizaciju uzoraka, prvo su se uzorci izolirali centrifugom te su sušeni pri sobnoj temperaturi u vakuum sušioniku 1-3 dana. Uzorci su analizirani kao praškasti materijali ili kao osušeni gelovi, osim za reološka mjerenja, gdje su ispitana mehanička svojstva hidrogelova onakvih kako su sintetizirani (u slučaju dobivanja hidrogela). Tijekom izolacije uzorci su se nekoliko puta ispirali s etanolom ili vodom, ili se nisu ispirali.



Slika 21. Panoramski izvor <sup>60</sup>Co na Institutu Ruđer Bošković



## 3.2. Metode karakterizacije uzoraka

### 3.2.1. Rendgenska difrakcija na polikristalu

Difraktogrami uzoraka prikupljeni su na dva različita instrumenta: *ItalStructures* APD2000 i *Siemens* D5000. Instrumenti su opremljeni Cu anodom ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ). Difraktogrami su prikupljeni u kutnom području  $2\theta$  od  $5^\circ$  do  $80^\circ$ , s korakom  $\leq 0,05^\circ$ . Vrijeme po koraku je iznosilo od 20 do 107 s. Uzorci su stavljani na Si *zero-background* nosač u obliku tankog sloja. U slučaju osušenih gelova, često nije bilo moguće napraviti idealni tanki sloj; stoga su se sitno narezani komadići gelova slagali na nosač kako bi se dobio što ravniji sloj uzorka. Za faznu analizu, korišteni su računalni programi CMPR<sup>151</sup> i Match! 3, a za prilagodbu difraktograma računalni programi GSAS<sup>152</sup> i MAUD.<sup>153</sup> Za prilagodbu difraktograma i dobivanje mikrostrukturnih informacija korištene su Le Bailova<sup>154</sup> i Rietveldova<sup>155</sup> metoda. Korištena funkcija za modeliranje profila linije je Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt funkcija. Kako bi se precizno odredili parametri jedinične rešetke, korišten je Si kao unutarnji standard. Iz parametra jedinične ćelije dobivene su informacije o stehiometriji magnetita.<sup>156</sup> Za izračun veličine kristalita, korištena je jednostavna metoda koja se temelji na Scherrerovoj jednadžbi:<sup>157</sup>

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta} \quad (28)$$

gdje je  $D_{hkl}$  prosječna veličina kristalita (kristalne domene) u smjeru okomitom na skup ravnina ( $hkl$ ),  $\lambda$  je valna duljina rendgenskog zračenja,  $K$  je Scherrerov faktor oblika, bezdimenzijska je veličina te često poprima vrijednost oko 0,9 za sferične čestice,  $\beta_{hkl}$  je širina linije na polovici visine maksimuma, a  $\theta$  je Braggov kut na kojem se javlja difrakcijski maksimum.

### 3.2.2. Mössbauerova spektroskopija

Mössbauerovi spektri  $^{57}\text{Fe}$  pri  $20^\circ\text{C}$  prikupljeni su spektrometrom u transmisijskom načinu rada koristeći standardnu instrumentnu konfiguraciju proizvođača *Wissel GmbH* na Institutu Ruđer Bošković koji koristi sinusoidalnu akceleraciju izvora i na transmisijskom spektrometru na Institut des Molécules et Matériaux (IMMM) u Republici Francuskoj sa triangularnom akceleracijom izvora (slika 22). Nuklid  $^{57}\text{Co}$  u rodijevoj matrici je korišten kao izvor  $\gamma$ -zračenja. Spektrometar je kalibriran spektrom tanke folije sačinjene od  $\alpha$ -Fe i hiperfina parametri dani su relativno prema spektru  $\alpha$ -Fe pri  $20^\circ\text{C}$ . Spektri pri  $77\text{ K}$  su prikupljeni na Institut des Molécules et Matériaux, s istom geometrijskom konfiguracijom s kupeljnim kriostatom. Mössbauerovi

spektri u vanjskom magnetskom polju, također dobiveni na Institut des Molécules et Matériaux, prikupljeni su pri temperaturi od 12 – 13 K koristeći kriomagnetski uređaj (slika 23) koji generira vanjsko magnetsko polje od 8 T paralelno na  $\gamma$ -zraku. Uzorci su stavljani u plastične nosače u što tanjem sloju. Spektri su prikupljeni u trajanju od jedan sat do jedan tjedan ovisno o količini i prirodi uzorka. Spektri dobiveni na Institutu Ruđer Bošković su prilagođeni MossWinn programom, a spektri dobiveni na Institut des Molécules et Matériaux su prilagođeni neobjavljenim Mosfit programom autora J. Teillet i F. Varret sa Sveučilišta u Le Mansu. U slučaju prilagodbe spektara distribucijom magnetskog polja ili kvadrupolnog razdvajanja koristi se diskretna distribucija, a sami parametri poput  $\Delta$  (kvadrupolno razdvajanje) ili  $B_{hf}$  (magnetsko polje) daju se kao prosječne (težinske) vrijednosti distribucija.



Slika 22. Mössbauerov spektrometar za analizu uzoraka pri sobnoj temperaturi i temperaturi od 77 K na Institut des Molécules et Matériaux (IMMM) u Republici Francuskoj



Slika 23. Mössbauerov spektrometar za analizu uzoraka u vanjskom magnetskom polju (*in-field*) na Institut des Molécules et Matériaux (IMMM) u Republici Francuskoj

### 3.2.3. Magnetometrija

Magnetska svojstva uzoraka ispitana su supravodljivim kvantnim interferentnim uređajem (engl. *superconducting quantum interference device*, SQUID) *Quantum Design* MPMS-5 opremljenim supravodljivim magnetom koji može proizvoditi magnetska polja do 5,5 T. Uređaj se nalazi na Fizičkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu. Uzorci su vagani, stavljeni u male, plastične kapsule te začepljeni silikonskom pastom. Magnetska mjerenja su prvo rađena tako da je uzorak ohlađen do 2 K ili 20 K u odsustvu vanjskog magnetskog polja ( $H = 0$  Oe). Kada se uzorak stabilizirao, primijenjeno je magnetsko polje (100 ili 1000 Oe) te je mjerena varijacija magnetskog momenta u ovisnosti o temperaturi do 300 K, što se naziva krivuljom ZFC (engl. *zero-field cooled*). Nakon toga, uzorak je ohlađen do 2 K ili 20 K u istom polju (100 ili 1000 Oe) te se ponovno mjeri magnetski moment kao funkcija temperature, što daje krivulju FC (engl. *field-cooled*). Magnetsko ponašanje uzoraka u ovisnosti o magnetskom polju (krivulje  $M-H$ ) su dobivene koristeći maksimalna polja do 5 T pri temperaturama od 2 ili 20 K i 300 K.

#### 3.2.4. Elektronska mikroskopija

Morfologija uzoraka ispitana je pretražnom (engl. *scanning electron microscopy*, SEM) i transmisijskom (engl. *transmission electron microscopy*, TEM) elektronskom mikroskopijom. Pretražna mikroskopija je provedena na *Jeol JSM-7000F* pretražnom elektronskom mikroskopu s emisijom elektrona poljem (engl. *field emission scanning electron microscopy*, FE-SEM) kao izvorom elektrona spojenim s EDS/INCA 350 sustavom za energijski razlučujuću rendgensku spektrometriju (engl. *energy-dispersive X-ray spectrometry*, EDS). Transmisijska mikroskopija je provedena na *Jeol ARM* (engl. *atomic resolution microscope*) 200 CF mikroskopu sa Cs-korekcijom, s hladnom emisijom poljem kao izvorom elektrona. Uređaj se nalazi na Kemijskom Institutu u Ljubljani. Uzorci su nanešeni na vodljivu grafitnu traku za potrebe SEM analize, dok su za TEM analizu uzorci nanošeni na bakrene mrežice. Veličina čestica analizirana je pomoću računalnog programa ImageJ.<sup>158</sup>

#### 3.2.5. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Termička analiza dobivenih kompozitnih gelova provedena je na *PerkinElmer* Diamond DSC diferencijalnom pretražnom kalorimetru opremljenim s Intracooler uređajem za hlađenje, koji je kalibriran s In i Zn standardima, u dinamičkom načinu rada. Uzorci osušenog gela (5 – 10 mg) su stavljeni u aluminijske posudice volumena 50  $\mu\text{L}$  i zatvoreni pomoću preše. Za svaki uzorak napravljena su dva ciklusa grijanja i hlađenja na temperaturama od  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  do  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  u struji dušika. Prvi ciklus grijanja je napravljen u rasponu temperatura od  $22\text{ }^{\circ}\text{C}$  do  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Brzina promjene temperature grijanja i hlađenja je iznosila  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ . Za prikupljanje i analizu termograma korišten je računalni program *PerkinElmer* Pyris v13. Temperature i entalpije taljenja i kristalizacije su određene iz prvog i drugog ciklusa grijanja, odnosno prvog ciklusa hlađenja. Za svaki gel su snimljena tri uzorka gela te su prikazane vrijednosti temperatura i entalpija srednje vrijednosti triju mjerenja.

#### 3.2.6. Reološka mjerenja

Reološka svojstva hidrogelova su određena oscilacijskom reologijom na reometru *Anton Paar* MCR 302. Sva mjerenja su provedena korištenjem mjernog tijela PP25 ploha-ploha geometrije s konstantnom temperaturom kontroliranom Peltier sustavom. Uzorci gela debljine 1 mm su stavljeni na donju plohu reometra, a komora s uzorkom je također kontrolirana Peltier sustavom. Podaci su prikupljeni i obrađeni RheoCompass programom. Provedena su različita

mjerenja viskoelastičnih parametara u ovisnosti o promjeni amplitude ili frekvencije pri 25 °C. Provedbom testa promjene amplitude smičnom deformacijom od 0,01 do 200 % i uz održavanje konstantne kutne frekvencije od 5 rad s<sup>-1</sup> utvrđena je ovisnost modula pohrane (elastičnosti) ( $G'$ ) i modula gubitka (viskoznosti) ( $G''$ ) nanokompozitnih hidrogelova o primijenjenom smičnom naprezanju. Utvrđeno je linearno područje viskoelastičnih parametara (LVE područje) za svaki uzorak pri čemu je određeno smično naprezanje koje će se koristiti kao konstantna vrijednost u sljedećim testovima. Viskoelastična svojstva uzoraka su neovisna o primijenjenoj deformaciji ( $\gamma$ ), odnosno naprezanju ( $\tau$ ), sve do točke mekšanja, nakon koje  $G'$  i  $G''$  više ne pokazuju konstantne vrijednosti, odnosno promjene uzorka su nakon točke mekšanja nelinearne. Za sve vrijednosti naprezanja prije točke mekšanja uzorak se vraća u prvotno stanje prilikom uklanjanja deformacije. Primjenom sve većeg smičnog naprezanja dolazi do izjednačavanja vrijednosti  $G'$  i  $G''$  ( $G' = G''$ ) što se naziva točkom tečenja. U točki tečenja primijenjena deformacija, odnosno naprezanje, uzrokuje da gelovi više ne posjeduju održanu strukturu te nisu u čvrstom stanju, odnosno uzorak se ponaša kao tekućina. Mjerenja reoloških parametara provedena promjenom frekvencije od 0,01 do 100 rad s<sup>-1</sup> uz konstantnu deformaciju od 0,1% (unutar LVE raspona) utvrđuju stabilnost uzoraka u dužem vremenskom intervalu. Test provjere samoobnovljivosti uzoraka (engl. *three interval thixotropy test*, 3ITT) primjenjuje se radi utvrđivanja postotka oporavka strukture nakon što je na uzorak primijenjena znatno veća deformacija od vrijednosti deformacije primijenjene unutar linearnog viskoelastičnog područja. Test tiksotropije je proveden pri temperaturi od 25 °C i početnim uvjetima u kojima se gelovi nalaze unutar linearnog viskoelastičnog područja (pri smičnoj deformaciji od 0,1 % i kutnoj frekvenciji od 5 rad s<sup>-1</sup>) u trajanju 680 s kako bi se odredile konstantne vrijednosti  $G'$  i  $G''$ . Nakon toga se primijenio ciklus deformacije uzorka (smična deformacija 300 % i kutna frekvencija 5 rad s<sup>-1</sup>) pri čemu dolazi do narušavanja strukture uzorka, a potom se ponovno omogućilo promatranje uzorka pri parametrima primijenjenim u prvom ciklusu 3ITT testa (LVE područje).

### 3.2.7. Dinamičko raspršenje svjetlosti

Mjerenja dinamičkog raspršenja svjetlosti rađena su na *Malvern Panalytical Zetasizer Ultra* instrumentu opremljenim sa 632,8 nm He-Ne laserom. Ova mjerenja su rađena kako bi se dobile informacije o veličini čestica i koloidnoj stabilnosti odabranih uzoraka. Veličina čestica odnosi se na hidrodinamički promjer izračunat prema Stokes-Einsteinovoj jednažbi. Mjerenja su

prikupljana pri tri kuta ( $173^\circ$ ,  $90^\circ$  i  $13^\circ$ ) te su prikazana kao jedno integrirano mjerenje tehnologijom MADLS (engl. *multiple angle dynamic light scattering*), i to najčešće kao volumne distribucije veličina čestica. Za svako mjerenje rađeno je 3 – 5 ponavljanja, od kojih se svako sastoji od minimalno 30 podmjerenja. Mjerenja su rađena na nativnim suspenzijama ili s višestrukim razrijeđenjima. Elektroforetska mobilnost mjerena je elektroforetskim raspršenjem svjetlosti. Zeta potencijali su izračunati iz elektroforetske mobilnosti Henryjevom jednadžbom uz Smoluchowskijevu aproksimaciju Henryjeve funkcije, tj.  $F(\kappa a) = 1,5$ .

### 3.2.8. UV-Vis spektrofotometrija

Spektrofotometrija u UV-Vis području korištena je za određivanje stupnja redukcije, tj. udjela  $\text{Fe}^{2+}$  u radiolitički ozračenim suspenzijama. Procedura je detaljnije opisana u poglavlju 3.3. Spektri u UV-Vis području prikupljeni su *Shimadzu* UV/VIS/NIR UV-3600 spektrometrom u rasponu valnih duljina od 800 nm do 300 nm. Korištene su plastične kivete s duljinom puta od 1 cm.

### 3.3. Spektrofotometrijsko određivanje $Fe^{2+}$

#### 3.3.1. Popis korištenih kemikalija za spektrofotometrijsko određivanje $Fe^{2+}$

Korištene kemikalije dane su u tablici 4 i sve korištene kemikalije su analitičke čistoće.

Tablica 4. Kemikalije za spektrofotometrijsko određivanje  $Fe^{2+}$ .

Kemikalija	Proizvođač	Čistoća
$FeCl_2 \cdot 4 H_2O$	Merck	EMSURE, p. a.
natrijev acetat, $NaCH_3COO$	Merck	EMSURE, ACS, Reag. Ph. Eur.
octena kiselina, $CH_3COOH$	Honeywell	puriss. p.a., Reag. Ph. Eur., $\geq 99\%$
L-askorbinska kiselina	Sigma-Aldrich	BioXtra, $\geq 99\%$
1,10-fenantrolin monohidrat	Sigma-Aldrich	za spektrofotometrijsko odr., $\geq 99\%$
sumporna kiselina, $H_2SO_4$	Honeywell	ACS, Reag. Ph. Eur., $96\%$
klorovodična kiselina, $HCl$	Fluka	za analizu u tragovima, $\geq 37\%$

#### 3.3.2. Priprema standardnih otopina za izradu kalibracijskih krivulja

Sve otopine pripremljene su prema modificiranoj metodi Jiang i suradnika<sup>133</sup>. Pripremljen je acetatni pufer vrijednosti  $pH \sim 4,2$ ,  $10\%$ -tna (m/V%) otopina askorbinske kiseline i  $0,1\%$ -tna (m/V%) otopina 1,10-fenantrolina. Pripremljena je standardna otopina  $Fe^{2+}$  masene koncentracije  $20 \mu g mL^{-1}$  uz dodatak 1:1 (označava omjer volumena  $H_2SO_4$  i  $H_2O$ ) sumporne kiseline. Pripremljene su standardne otopine  $Fe^{2+}$  i  $Fe^{3+}$  za određivanje  $[Fe^{2+}] / ([Fe^{2+}] + [Fe^{3+}])$  uz dodatak koncentrirane klorovodične kiseline. Konačne koncentracije  $Fe^{2+}$  i  $Fe^{3+}$  u ovim otopinama su bile  $1 mg mL^{-1}$ . Sve otopine su pripremljene s deoksigeniranom vodom Milli-Q.

#### 3.3.3. Izrada kalibracijske krivulje za određivanje koncentracije $Fe^{2+}$ iona

Za izradu kalibracijske krivulje pripremljene su otopine masenih koncentracija 0, 1, 2, 3, 4, 5,  $6 \mu g mL^{-1}$ . Otpipetirana je potrebni volumen standardne otopine  $Fe^{2+}$  u odmjerne tikvice od 100 mL te je u svaku dodano 2 mL otopine askorbinske kiseline, 20 mL acetatnog pufera i 10 mL otopine 1,10-fenantrolina. Apsorbancija je mjerena minimalno 10 minuta nakon pripreve otopina kako bi se  $Fe^{3+}$  mogao u potpunosti reducirati u  $Fe^{2+}$  (ako je prisutan) te kako bi  $Fe^{2+}$  u potpunosti mogao reagirati sa 1,10-fenantrolinom.  $pH$  vrijednosti priređenih otopina su mjerene pomoću  $pH$ -metra, te su iznosile od 3,9 – 4,2. Održavanje stabilnog  $pH$  u ovom rasponu je potrebno kako bi  $Fe^{2+}$  tvorio stabilan kompleks sa 1,10-fenantrolinom, ali i iz razloga što je

poznato da je kod te pH vrijednosti velika točnost određivanja.  $\text{Fe}^{2+}$  radi crveno-narančasti kompleks s 1,10-fenantrolinom. Apsorbancija je očitavana na 510 nm, gdje se nalazi maksimum apsorbancije nastalog kompleksa. Svaka pripremljena otopina je snimana tri puta u raznim vremenskim periodima kako bi se provjerila stabilnost apsorbancije, a samim time i nastalog kompleksa. Rezultati mjerenja su prikazani na slici D1 u Dodatku.

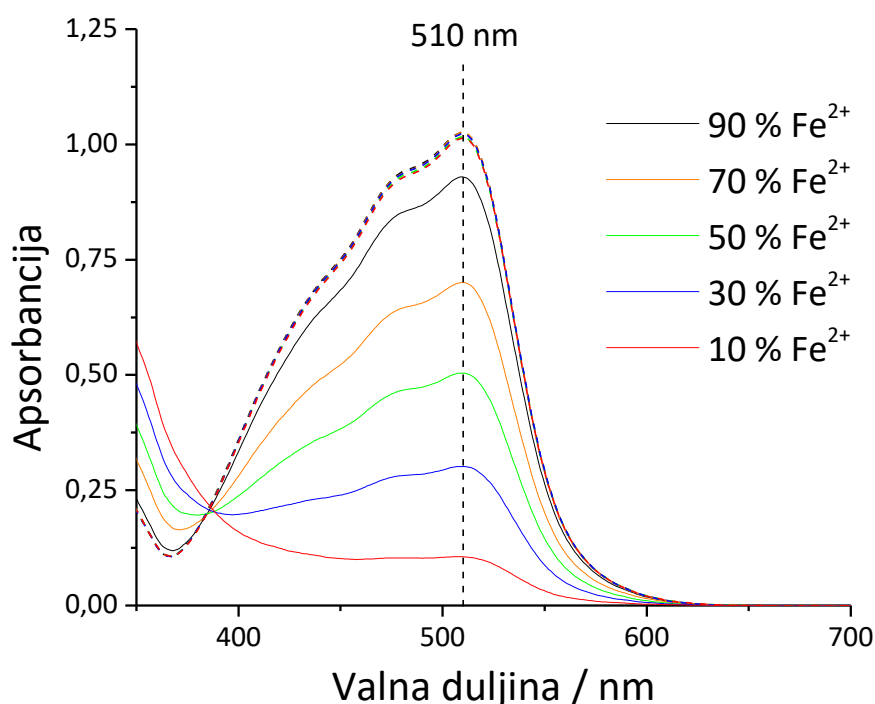
Linearna funkcija je prilagođena dobivenim podacima te je izračunata krivulja pravca prema Beer-Lambertovom zakonu ( $A = ab\gamma$ ). Jednadžba pravca je  $y = 0,2062x$  gdje  $y$  predstavlja apsorbanciju, nagib pravca (0,2062) predstavlja umnožak duljine puta zrake ( $b$ ) i koeficijenta apsorpcije ( $\alpha$ ), a  $\gamma$  predstavlja masenu koncentraciju.  $R^2$  vrijednost od 0,9998 označava da korišteni linearni model dobro odgovara dobivenim rezultatima. Budući da je ovisnost apsorbancije linearna u pripremljenom rasponu koncentracija  $\text{Fe}^{2+}$  iona, za buduće eksperimente su prilagođene vrijednosti tako da se koncentracije nalaze u tom rasponu.

#### 3.3.4. Izrada kalibracijske krivulje za određivanje omjera $[\text{Fe}^{2+}]/([\text{Fe}^{2+}] + [\text{Fe}^{3+}])$

Poznato je da  $\text{Fe}^{3+}$  ioni mogu interferirati u spektrofotometrijskom određivanju  $\text{Fe}^{2+}$ . Iz tog razloga pripravljene su otopine poznatih omjera  $[\text{Fe}^{2+}]/([\text{Fe}^{2+}] + [\text{Fe}^{3+}])$  u rasponu od 10 % do 90 % te je za svaki omjer određeno  $\text{Fe}^{2+}$  i ukupno željezo (vrijednost koncentracije ukupnog željeza odgovara vrijednosti  $([\text{Fe}^{2+}] + [\text{Fe}^{3+}])$ ). Budući da su koncentracije ovako pripremljenih otopina značajno više od raspona u kojem su rađena spektrofotometrijska mjerenja, otopine su morale biti razrijeđene (~200 puta). Otopine za određivanje  $\text{Fe}^{2+}$  su pripravljene pipetiranjem 0,25 mL otopine određenih udjela  $\text{Fe}^{2+}$  u odmjernu tikvicu od 50 mL. U tikvice je dodano prvotno mala količina vode (5 – 10 mL), 10 mL acetatnog pufera, 5 mL 1,10-fenantrolina te su otopine nadopunjene do oznake deoksigeniranom vodom. Za određivanje ukupnog željeza, otopine su pripravljene na isti način, osim što bi se prije dodatka acetatnog pufera dodao 1 mL otopine askorbinske kiseline, te bi se otopina ostavila 10 minuta da askorbinska kiselina u potpunosti reducira prisutne  $\text{Fe}^{3+}$  ione. Vrijednost pH ovako pripremljenih otopina je iznosio od 4,1 – 4,2. Apsorbancija se mjerila minimalno 10 minuta nakon dodatka 1,10-fenantrolina. Eksperimentalni udio  $\text{Fe}^{2+}$ , tj. omjer  $([\text{Fe}^{2+}]/([\text{Fe}^{2+}] + [\text{Fe}^{3+}]))$  je izračunat očitavanjem apsorbancije na 510 nm za  $\text{Fe}^{2+}$  i ukupno željezo, te dijeljenjem te dvije vrijednosti ( $A_{510}(\text{Fe}^{2+})/A_{510}(\text{ukupno Fe})$ ). Sve očitane apsorbancije su bile u linearnom rasponu kalibracijske krivulje za određivanje  $\text{Fe}^{2+}$ . UV-Vis spektri ovih otopina prikazani su na slici 24, a kalibracijska krivulja omjera  $([\text{Fe}^{2+}]/([\text{Fe}^{2+}] + [\text{Fe}^{3+}]))$  na slici D2 u Dodatku. Iz dobivenih



rezultata može se zaključiti kako su odstupanja gotovo zanemariva, te da nema značajne interferencije  $\text{Fe}^{3+}$  u određivanju  $\text{Fe}^{2+}$ .



Slika 24. Spektri u UV-Vis području uzoraka pripremljenih s različitim udjelima  $\text{Fe}^{2+}$  za izradu kalibracijske krivulje ovisnosti eksperimentalnog udjela o teorijskom udjelu  $\text{Fe}^{2+}$  (pune linije prikazuju spektre određivanja  $\text{Fe}^{2+}$ , dok iscrtane linije prikazuju spektre određivanja ukupnog željeza)

### 3.3.5. Određivanje udjela $\text{Fe}^{2+}$ u ozračenim uzorcima

Za ozračene uzorke koji su korišteni za spektrofotometrijsko određivanje udjela  $\text{Fe}^{2+}$ , tj. stupnja redukcije postignutog pri određenoj dozi, korištena je ista procedura sinteze kao u poglavlju 3.1.2., ali je odmah nakon  $\gamma$ -ozračivanja u bočicu s uzorkom dodana mala količina koncentrirane  $\text{HCl}$  ( $\geq 2,5$  vol%) špricom kroz gumenu septu na bočici kako bi se snizio pH ispod 1. Na ovaj način spriječena je oksidacija  $\text{Fe}^{2+}$  prilikom otvaranja bočice i ulaska kisika u sustav. Osim toga, sniženje pH je potrebno i za otapanje nastalih čvrstih produkata željezovih oksida. Budući da je koncentracija željeza u ozračenim uzorcima puno veća nego što je to linearni raspon ispitanih koncentracija korištenih za izradu kalibracijske krivulje, uzimani su alikvoti od 0,031 mL, 0,042 mL, 0,0625 mL, 0,25 mL, 1,25 mL i 6,25 mL za masene udjele Fe od 40 %, 30 %, 20 %, 5 %, 1 % i 0,2 %, odnosno početne koncentracije  $\text{Fe}^{3+}$  od  $1,4 \cdot 10^{-1}$ ,  $1,05 \cdot 10^{-1}$ ,  $7 \cdot 10^{-2}$ ,  $1,75 \cdot 10^{-2}$ ,  $3,5 \cdot 10^{-3}$  i  $7 \cdot 10^{-4}$  mol  $\text{dm}^{-3}$ . Alikvoti su dodavani u odmjerne tikvice

od 50 mL te je u svaku dodano 1 mL otopine askorbinske kiseline, 10 mL acetatnog pufera i 5 mL otopine 1,10-fenantrolina. Nakon toga su tikvice nadopunjene deoksigeniranom vodom do oznake. Za svaki uzorak pripremljeno je 6 spektrofotometrijskih otopina: 3 otopine za određivanje  $\text{Fe}^{2+}$  i 3 otopine za određivanje ukupnog željeza. Rezultati su dani kao prosječna vrijednost 3 mjerenja. Standardna devijacija za sva mjerenja nije prelazila 0,01, te je relativna standardna devijacija bila niža od 1 % za gotovo sva mjerenja.

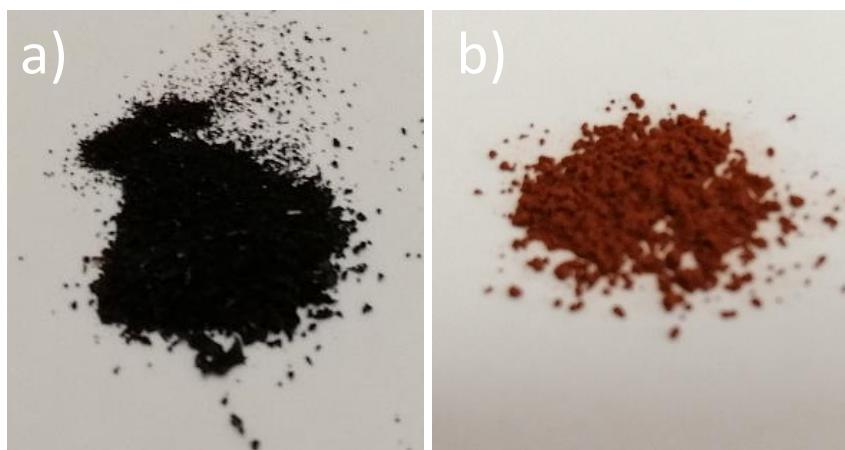
## § 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Utjecaj DEAE-dekstrana, dekstran sulfata i dekstrana na radiolitičku sintezu magnetskih nanočestica željezovih oksida

#### 4.1.1. Utjecaj vrste polimera na bazi dekstrana pri odabranim dozama

U ovom dijelu doktorata prikazani su rezultati mikrostrukturne i morfološke karakterizacije uzoraka sintetiziranih u prisustvu tri različita polimera: DEAE-dekstran, dekstran sulfat i dekstran. Prosječna molekulska masa sva tri polimera je 500 000 amu. Uzorci su rađeni pri istim uvjetima i čimbenicima. Deoksigenirane vodene otopine polimera (1,85 %) i Fe(III) klorida ( $1,75 \cdot 10^{-2}$  mol dm<sup>-3</sup>) pri pH  $\cong$  9,1 s 2-propanolom kao “hvatačem” radikala (0,2 mol dm<sup>-3</sup>) su  $\gamma$ -ozračene dozama od 36 i 130 kGy. Brzina doze u trenutku sinteze iznosila je oko 31 kGy h<sup>-1</sup>. Radi usporedbe, sintetiziran je i uzorak pri dozi od 130 kGy bez dodavanja polimera. Doza od 130 kGy je odabrana na temelju prethodnog istraživanja na kojoj je po prvi put pokazano da radiolitičkim putem iz Fe<sup>3+</sup> soli može nastati ferimagnetski polimorf željezovih oksida  $\delta$ -FeOOH<sup>126</sup>. Međutim, autori rada su samo pretpostavili mehanizam sinteze, bez konkretnih poveznica o transformacijama koje se događaju tijekom procesa  $\gamma$ -ozračivanja. Stoga je doza od 36 kGy odabrana kako bi se dobio uvid u sintezu i na nižim dozama, tj. u ranijem dijelu nastajanja oksida i na temelju tada neobjavljenih rezultata. Uzorci sintetizirani s DEAE-dekstranom su imenovani kao DD1-doza, uzorci sintetizirani s dekstran sulfatom kao DS1-doza, a uzorci sintetizirani s dekstranom kao D1-doza. Na primjer, uzorak sintetiziran u prisustvu DEAE-dekstrana ozračen dozom od 36 kGy imenovan je kao DD1-36. Rezultati ovog istraživanja djelomično su objavljeni.<sup>159–161</sup>

Prekursorske suspenzije, tj. suspenzije prije zračenja su kod sva tri odabrana polimera bile bistre, izrazito stabilne, narančaste boje. Ozračivanjem suspenzija dozom od 36 kGy nastaju bistre, stabilne, crne suspenzije, dok ozračivanjem dozom od 130 kGy nastaju bistre, stabilne suspenzije bijele boje. Prilikom otvaranja uzorka i kontakta sa zrakom, dolazi do vrlo brze promjene boje iz bijele u zelenkastoplavu. Centrifugiranjem i ispiranjem suspenzija dolazi do ponovne promjene boje, od zelenkastoplave suspenzije najčešće su dobiveni prahovi od žuto-smeđe do narančaste boje. Crne suspenzije nisu značajnije mijenjale boju tijekom procesa izolacije i sušenja. Reprezentativne fotografije prahova dane su na slici 25.



Slika 25. Fotografije prahova uzoraka sintetiziranih uz DEAE-dekstran; uzorak DD1-36 (a), uzorak DD1-130 (b)

Neozračene suspenzije Fe(III) prekursora (uz DEAE-dekstran) imale su vrijednost zeta potencijala +18,4 mV, što ukazuje na relativno stabilne suspenzije i pozitivno nabijenu površinu čestica. Površina je pozitivna zbog kationskog polimera DEAE-dekstrana koji je pozitivnog naboja u cijelom pH području. Generalno, zeta potencijal veći od +20 mV ili manji -20 mV upućuje na stabilne suspenzije koje ne talože. Rezultat zeta potencijala se donekle podudara s opaženim za neozračeni uzorak, budući da su neozračene suspenzije prekursora uz DEAE dekstran prije zračenja izuzetno stabilne i transparentne. DEAE-dekstran je izuzetno dobro dispergirao nanočestice prekursora „Fe(OH)<sub>3</sub>“ te je nastala koloidna otopina. Ozračivanjem dolazi do blagog smanjenja zeta potencijala suspenzije. Porastom doze zeta potencijal se smanjuje (sa 18,4 mV na 13,1 mV za uzorak zračen na 130 kGy), što ukazuje na to da se stabilnost suspenzije smanjila. Promjena odgovara opaženim kod suspenzije ozračene dozom 130 kGy. Suspenzija nije u potpunosti stabilna, već vremenom polako taloži. Za razliku od toga za suspenziju ozračenu s 36 kGy vrijednost zeta potencijala +15,7 mV upućuje na smanjenu stabilnost, dok je suspenzija i dalje izuzetno stabilna. Na dobru disperziju i izuzetnu stabilnost neozračene suspenzije, kao i one ozračene s 36 kGy, upućuje i teška izolacija nanočestica, suspenzije je moguće odcentrifugirati tek primjenom vrlo visoke relativne centrifugalne sile > 48 000, i tada samo djelomično. Kod DEAE-dekstrana očito uz elektrostatsku, ulogu igra i sterička stabilizacija. Suspenzija s dekstran sulfatom prije zračenja ima vrlo nisku vrijednost zeta potencijala (-79,8 mV), što je pokazatelj da je otopina izrazito stabilna. Čestice su negativno nabijene. Nakon zračenja na 36 i 130 kGy, zeta potencijal se smanjuje (-41,9 mV za 36 kGy i -45,9 mV za 130 kGy), međutim takva vrijednost zeta potencijala je i dalje vrlo

negativna. Dok se za suspenziju ozračenu s 36 kGy te vrijednosti podudaraju s uočenim (suspenzija je i dalje vrlo stabilna, iako manje od one ozračene s 36 kGy u prisustvu DEAE-dekstrana), dobivene vrijednosti zeta potencijala suspenzije ozračene s 130 kGy upućuju na stabilnu suspenziju, dok ona vidljivo taloži. Neozračene suspenzije sintetizirane s dekstranom imaju vrijednost zeta potencijala samo -6,73 mV što bi ukazivalo na to da suspenzija nije koloidno stabilna, iako je ona vizualno izrazito stabilna. Nakon ozračivanja dozom od 130 kGy, dolazi do daljnjeg smanjenja zeta potencijala na -3,39 mV, što je i očekivano s obzirom da se i ove suspenzije ponašaju isto kao i one sintetizirane s DEAE-dekstranom i dekstran sulfatom. Naposljetku, pripremljena je i suspenzija Fe(III) prekursora pri istim uvjetima, ali bez dodatka polimera, kako bi se mogla napraviti usporedba stabilnosti, međutim, suspenzija se pokazala vrlo nestabilnom. Prilikom ugađanja vrijednosti pH, ona trenutno i u potpunosti taloži već pri vrijednosti pH ~ 4-5.

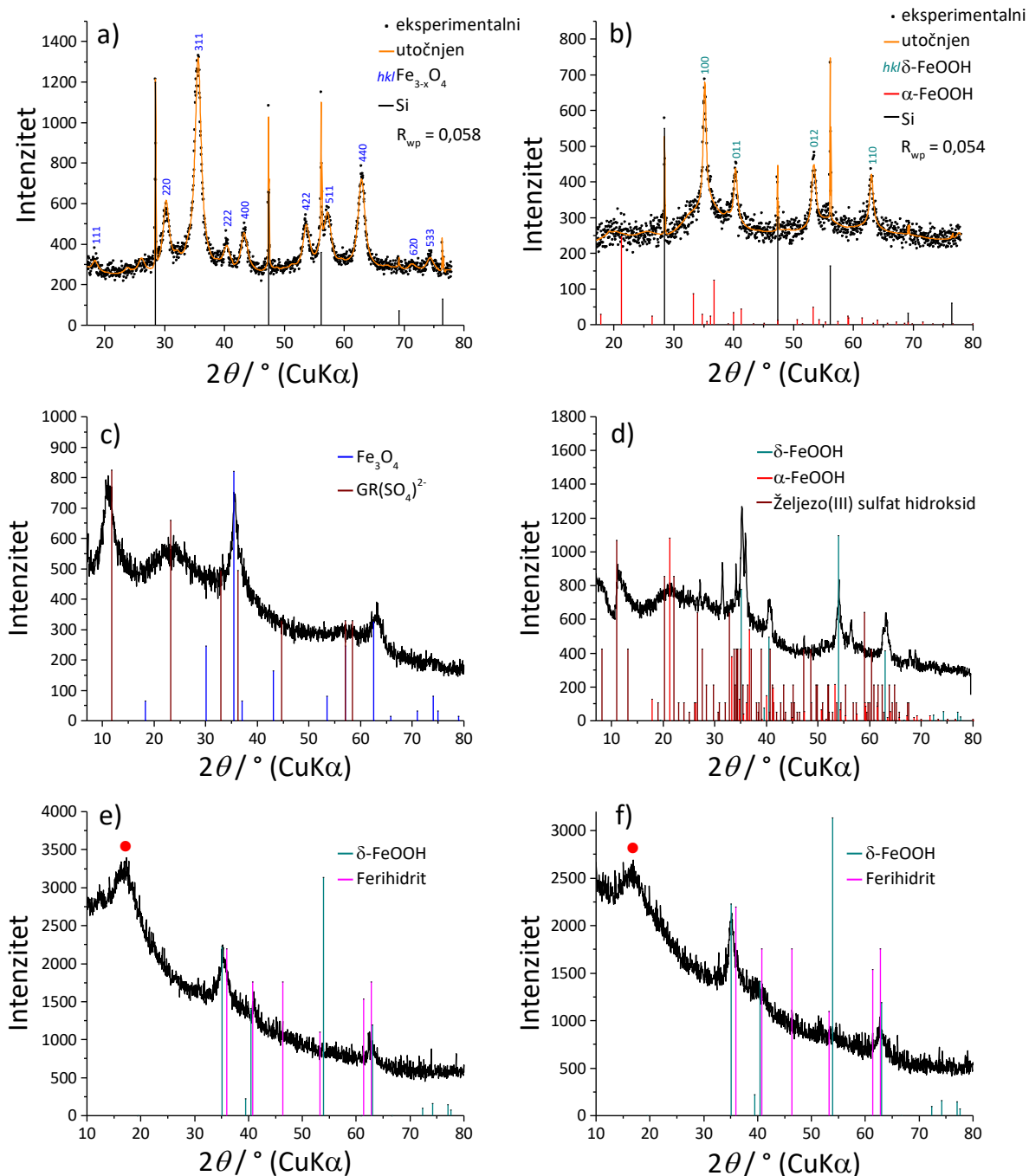
Odudaranja opažene stabilnosti suspenzija (i uz DEAE-dekstran i dekstran sulfat) od stabilnosti suspenzija na koju upućuju dobivene vrijednosti zeta potencijala, mogu se objasniti dodatnim interakcijama i kod DEAE-dekstrana dodatnom utjecaju steričke, a ne samo elektrostatske stabilizacije. Poznato je da dekstran stabilizira željezove okside stvaranjem velikog broja vodikovih veza s površinom čestice.<sup>65</sup> Iako su vodikove veze dekstrana relativno slabe, veliki broj hidroksilnih skupina preko cijele dužine molekule dekstrana znatno doprinosi ukupnoj veznoj energiji vodikovih veza. Moguće je da dodatne funkcionalne skupine (amino i sulfatne) DEAE-dekstrana i dekstran sulfata dodatno doprinose vodikovim vezama te na taj način poboljšavaju stabilizaciju nanočestica željezovih oksida. Također, sam zeta potencijal polielektrolita koji sadrži jednu ili više funkcionalnih skupina s kiselinsko-baznom ravnotežom, poput DEAE-dekstrana koji ima tri takve skupine (poglavlje 2.2.1.), će uvelike ovisiti o pH. Primjerice, Ghosh i sur.<sup>162</sup> su pretpostavili da je razlog zbog kojeg dolazi do smanjenja zeta potencijala kod nanočestica maghemita presvučenih poli(akrilnom kiselinom) povećanjem pH upravo u stupnju ionizacije polielektrolita.

Slika 26 prikazuje rezultate XRD analize praškastih uzoraka sintetiziranih u prisustvu polimera pri 36 i 130 kGy. Rietveldovo utočnjavanje napravljeno je samo za uzorke DD1-36 (slika 26a) i DD1-130 (slika 26b) zbog bolje kvalitete difrakcijskih slika. Kao unutarnji standard korišten je silicij koji je dodan u uzorke radi preciznog određivanja parametara jedinične ćelije. Uzorak DD1-36 se sastoji od substehiometrijskog magnetita  $\text{Fe}_{2,75}\text{O}_4$  što je određeno na osnovi parametra jedinične ćelije magnetita<sup>156</sup> ( $a = 8,354 \text{ \AA}$ ). Uzorak DD1-130 se sastoji od  $\delta\text{-FeOOH}$

(feroksihit) i veoma male količine  $\alpha$ -FeOOH (getit). Pojava  $\alpha$ -FeOOH ili neke druge faze željezovih oksida je ustvari i očekivana, jer je poznato kako se  $\delta$ -FeOOH nikad ne pojavljuje kao jedina faza.<sup>163</sup> Prosječna veličina domena ( $D_v$ ) dominirajuće kristalne faze kod uzoraka DD1-36 i DD1-130 određena je iz rezultata Le Bail analize u programu GSAS (tablica 5).  $D_v$  vrijednost za uzorak DD1-36 iznosi 7,5 nm, a za uzorak DD1-130 11,8 nm. U slučaju  $\delta$ -FeOOH uzorka DD1-130 difrakcijske linije ukazuju na prisutnost anizotropije, odnosno prosječna veličina kristalita je manja u smjeru  $c$ -osi (5,6 nm). Ovo je u skladu s anizotropnom morfologijom ove faze, što će biti pokazano i na mikrografijama elektronske mikroskopije. Difraktogrami uzoraka DS1-36 i DS1-130 sintetiziranih s dekstran sulfatom dani su na slikama 26c i 26d. Uzorak DS1-36 se sastoji od magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) i zelene hrđe tipa II, tj. GR( $\text{SO}_4^{2-}$ ) (engl. *green rust*, GR), idealne kemijske formule  $\text{Fe(II)}_4\text{Fe(III)}_2(\text{OH})_{12}\text{SO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Uzorak DS1-130 se sastoji od željezovog(III) sulfat hidroksida (idealna kemijska formula  $(\text{Fe}_4(\text{OH})_{10}\text{SO}_4)$ ),  $\delta$ -FeOOH i  $\alpha$ -FeOOH. Prosječna veličina kristalita izračunata iz linije 100  $\delta$ -FeOOH faze u uzorku DS1-130 ( $D_{100}$ ) je procijenjena na ~26,1 nm Scherrerovom jednadžbom, što je više od dvostruke vrijednosti od ekvivalentnog uzorka DD1-130 sintetiziranog u prisustvu DEAE-dekstrana. Naravno, važno je napomenuti da su i metode izračuna drukčije što može biti razlog ovakve razlike. Difraktogrami uzoraka sintetiziranih s dekstranom su gotovo identični (slika 26e i 26f), te su njihovi maksimumi pripisani ferihidritu i  $\delta$ -FeOOH. Međutim, vrlo je teško sa sigurnošću potvrditi ove dvije faze, posebno zbog preklapanja linija. Magnetit je također moguća faza koja nastaje u ovom uzorku, čija ICDD kartica odgovara linijama difraktograma, a i zato što najizraženija linija kartice  $\delta$ -FeOOH nije prisutna ni u jednom difraktogramu. Rendgenska difrakcija je napravljena i na čistim, neozračenim polimerima (slike D3a i D3b u Dodatku). U difraktogramima uzoraka sintetiziranih u prisustvu DEAE-dekstrana i dekstran sulfata nisu uočene linije koje bi mogle odgovarati linijama polimera. S druge strane, kod uzoraka s dekstranom prisutan je jedan široki maksimum (označen crvenom točkom) koji ne odgovara nijednoj fazi željezovih oksida te se može pripisati dekstranu<sup>164</sup> (slika D3c u Dodatku). Difraktogram uzorka sintetiziranog bez polimera pri 130 kGy u istim uvjetima dan je u Dodatku (slika D4a). Uzorak se sastoji od getita kao dominantne faze i magnetita. Ovakav fazni sastav je u velikom odstupanju od uzoraka sintetiziranih s polimerima. Jedan od glavnih razloga tome je i stupanj redukcije  $\text{Fe}^{3+}$  što će biti pokazano kasnije u disertaciji (kvantitativno određivanje  $\text{Fe}^{2+}$ , slika 32).

Tablica 5. Prosječna veličina kristalita (ili točnije rečeno domena) ( $D_v$ ) dominantne kristalne faze kod uzoraka DD1-36, DD1-130 i DS1-130 određena iz rezultata Le Bail analize (oznaka LB) ili Scherrerovom jednadžbom (oznaka S)

Uzorak	Faza	Prosječna veličina kristalita ( $D_v$ ) dominantne kristalne faze	
		$D_v / \text{nm}$	$D_v \parallel c\text{-os} / \text{nm}$
DD1-36	Magnetit	7,5 (LB)	-
DD1-130	$\delta\text{-FeOOH}$	11,8 (LB)	5,6 (LB)
DS1-130	$\delta\text{-FeOOH}$	26,1 (S)	



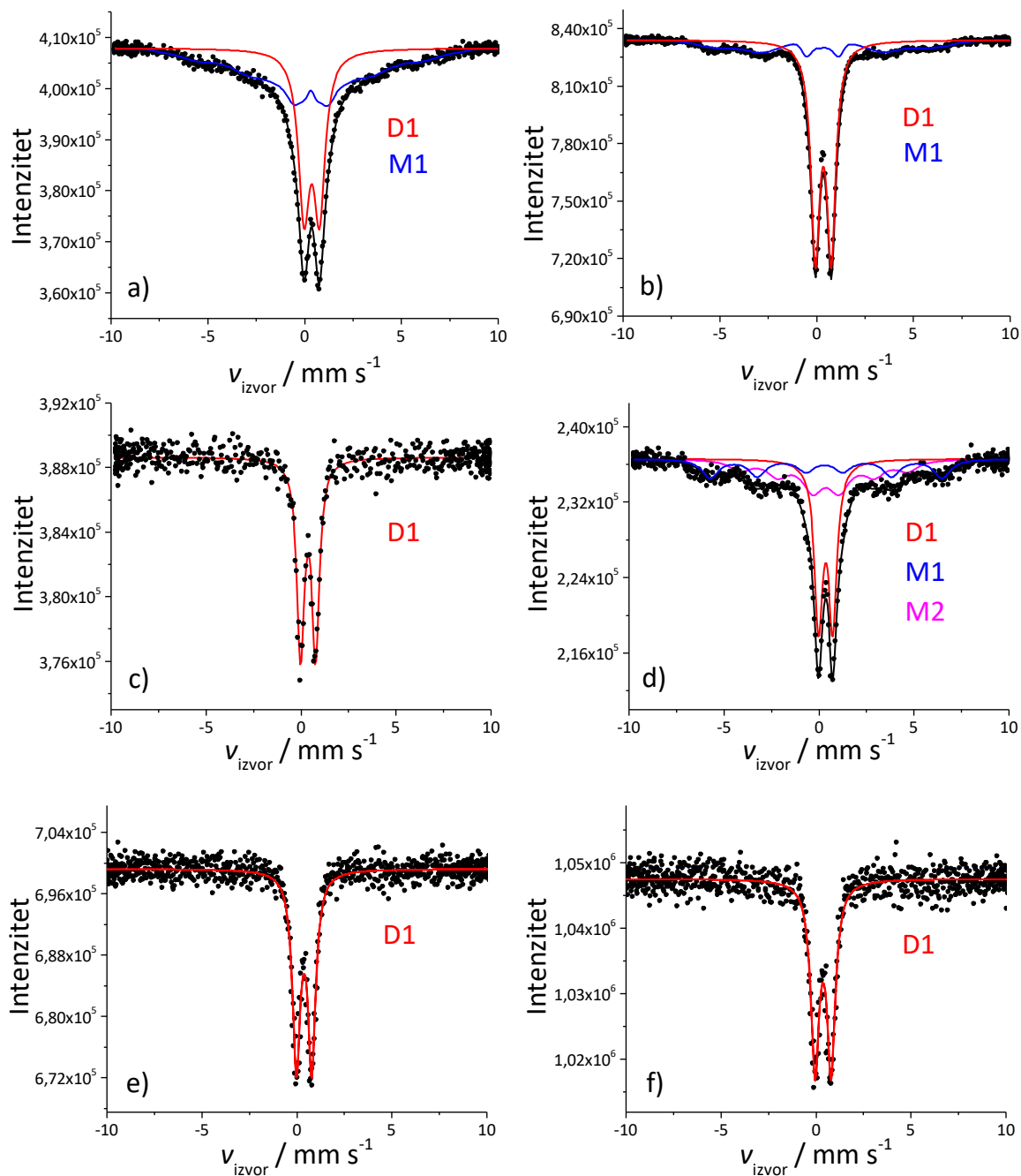
Slika 26. XRD analiza uzoraka DD1-36 (a), DD1-130 (b), DS1-36 (c), DD1-130 (d), D1-36 (e) te D1-130 (f); silicij je korišten kao unutarnji standard za Rietveldovu analizu uzoraka DD1-36 i DD1-130; crvena točka označava liniju dekstrana (ICDD kartice korištene za kvalitativnu analizu:  $Fe_3O_4$  19-0629,  $\alpha$ -FeOOH 29-0713,  $\delta$ -FeOOH 77-0247,  $GR(SO_4)^{2-}$  13-0090, željezo(III) sulfat hidroksid 21-0429, ferihidrit 29-0712)



Kako bi se dobio dodatni uvid u fazni sastav, ispitale hiperfine interakcije i magnetsko ponašanje uzoraka na lokalnoj razini, uzorci su analizirani Mössbauerovom spektroskopijom (slika 27). Mössbauerovi parametri dani su u tablici 6. Mössbauerovi spektri uzoraka DD1-36 (slika 27a) i DD1-130 (slika 27b) su karakterizirani superpozicijom dubletne i sekstetne komponente. Dubletna komponenta D1 je posljedica prisustva visokospinskog Fe(III) u superparamagnetskom stanju. Veličina čestica ima značajan utjecaj na oblik spektra i njegovih komponenti zato što magnetski nanomaterijali pokazuju superparamagnetsko ponašanje pri sobnoj temperaturi.<sup>165-167</sup> Ovo se na Mössbauerovom spektru očituje u nestanku seksteta i pojavi dubleta. Vrijednosti izomernog pomaka  $\delta$  su za oba uzoraka u rasponu od 0,30 do 0,38 mm s<sup>-1</sup> što odgovara isključivo Fe(III) ionima. Dakle, može se zaključiti kako je Fe(II) prisutno u substehiometrijskom magnetitu oksidiralo do Fe(III), zbog iznimno male veličine nanočestica i vremenske razlike od sinteze do analize Mössbauerovom spektroskopijom (oko jedan mjesec). Uzorak DD1-36 se sastoji od sferičnih nanočestica magnetita i nanoštapića maghemita (elektronska mikroskopija, slike 29 i 30) te zbog toga pokazuje dvije komponente. S druge strane, uzorak DD1-130 se sastoji od manjih nanočestica getita, tj.  $\alpha$ -FeOOH i većih nanodiskova feroksihita, tj.  $\delta$ -FeOOH (elektronska mikroskopija, slike 29 i 31). Dakle, može se pretpostaviti da je dublet posljedica superparamagnetskih nanočestica feroksihita i getita, a kolapsirajući sekstet većim nanočesticama feroksihita, koje imaju široku distribuciju veličina.

Spektri uzoraka sintetiziranih s dekstran sulfatom dani su na slikama 27c (DS1-36) i 27d (DS1-130). Spektar uzorka DS1-36 se sastoji od samo jednog paramagnetskog i/ili superparamagnetskog dubleta D1 koji pripada paramagnetskom Fe(III) i/ili malim, nestehiometrijskim superparamagnetskim nanočesticama magnetita. Važno je napomenuti da je i kod ovog uzorka došlo do vrlo brze oksidacije Fe(II) iona u fazi sulfatne zelene hrđe jer nije prisutan dublet koji bi svojim hiperfinim parametrima odgovarao Fe(II) ionima ( $\delta \sim 1,25$  mm s<sup>-1</sup>,  $A \sim 2,60 - 2,90$  mm s<sup>-1</sup>). Spektar uzorka DS1-130 je karakteriziran superpozicijom dva seksteta M1 i M2 i dubleta D1. Sekstet M1 s većim hiperfinim magnetskim poljem ( $B_{hf} = 37,84$  T) odgovara literaturnim vrijednostima za  $\delta$ -FeOOH, a sekstet M2 sa  $B_{hf} = 27,29$  T odgovara  $\alpha$ -FeOOH. Ove asignacije su u skladu sa rezultatima rendgenske difrakcije koji pokazuju znatno šire XRD linije getita u usporedbi sa XRD linijama feroksihita. Hiperfina parametri dubletne komponente ukazuju na to da su u sustavu prisutni visokospinski Fe(III) ioni, što i odgovara ovim fazama. Nadalje, prisustvo ovakvih kolapsirajućih seksteta jednoznačno pokazuje da se radi o superparamagnetskim fazama, koje nisu magnetski blokirane pri sobnoj temperaturi. Ni

ovaj spektar ne ukazuje na mogućnost postojanja Fe(II) iona, što je i potvrda rezultata rendgenske difrakcije.



Slika 27. Mössbauerovi spektri uzoraka DD1-36 (a), DD1-130 (b), DS1-36 (c), DD1-130 (d), D1-36 (e) i D1-130 (f) pri sobnoj temperaturi

Spektri uzoraka D1-36 (slika 27e) i D1-130 (slika 27f) se sastoje od samo jednog paramagnetskog i/ili superparamagnetskog dubleta D1. Također zbog malog udjela potencijalne faze  $\delta$ -FeOOH u uzorku, nema prisustva magnetskog sekteta ili kolapsirajućeg sekteta koji su karakteristični za ovu fazu. Iako ovi spektri odgovaraju rezultatima rendgenske difrakcije, ne može se definitivno potvrditi točnost fazne analize. Mössbauerova spektroskopija pri sobnoj temperaturi pokazala je kako su kod svih uzoraka prisutni samo paramagnetski/superparamagnetski dubleti i/ili kolapsirajući sekteti. Ovakva kompozicija Mössbauerovih spektara magnetskih uzoraka govori da su uzorci superparamagnetski, tj. da su u potpunosti magnetski deblokirani. Usporedbe radi, Mössbauerov spektar pri sobnoj temperaturi uzorka dobivenog ozračivanjem suspenzije Fe(III) prekursora u identičnim uvjetima (5 % Fe<sup>3+</sup>, 1,75 · 10<sup>-2</sup> mol dm<sup>-3</sup> Fe<sup>3+</sup>, pH = 9, uz 0,2 mol dm<sup>-3</sup> 2-propanol) do 130 kGy bez polimera dan je u Dodatku (slika D4b). Spektar je višekomponentni, te se sastoji od dva kolapsirajuća sekteta (dvije distribucije magnetskog polja) i jednog dubleta. Najizraženija komponenta (M1) s parametrima prosječne vrijednosti magnetskog polja (31,14 T) i kvadrupolnog pomaka (-0,25 mm s<sup>-1</sup>) odgovara getitu umjerene kristalnosti. Dublet (D1) se uobičajeno pojavljuje na spektrima pri sobnoj temperaturi ovakvog getita. Međutim, kvadrupolno razdvajanje od 0,72 mm s<sup>-1</sup> je nešto veće od uobičajene vrijednosti za dublete superparamagnetskog getita. Spektar također sadrži i kolapsirajući sektet M2 koji po parametrima najbolje odgovara srednje kristalnom maghemitu. Simetričnost spektra te izomerni pomaci sve tri komponente upućuju isključivo na prisutnost Fe(III). Getit je dominantna faza u uzorku (>70 %), a maghemit minorna faza. Maghemit je vjerojatno nastao oksidacijom nanočestica magnetita koje je detektirala XRD analiza, budući da su Mössbauerovi spektri snimani s određenim vremenskim odmakom. Iz ovih razlika, očigledno je da u sintezi bez polimera ne mogu nastati faze ispod kritičnih veličina čestica koje su nužne da bi faza bila superparamagnetska.

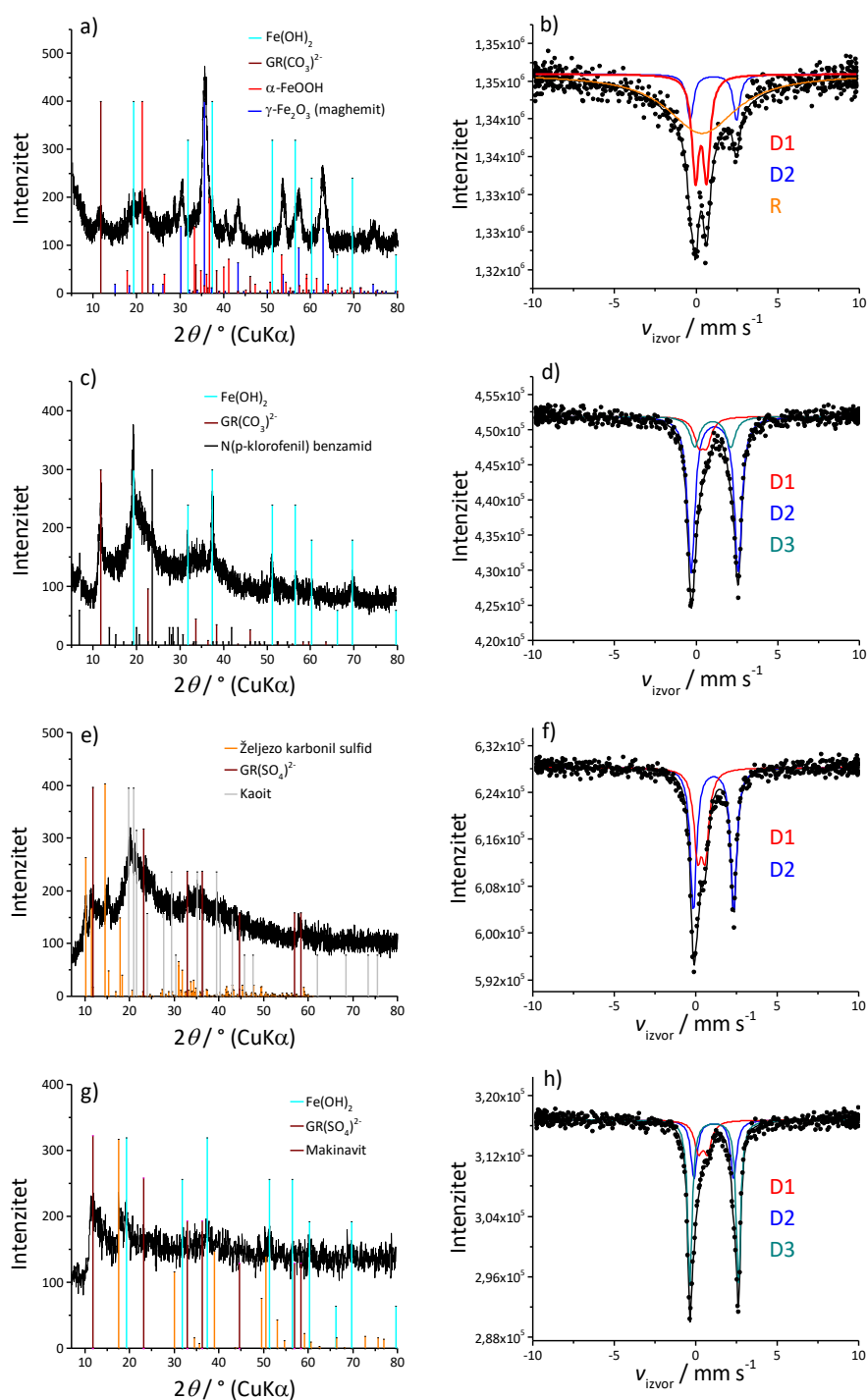
Iako su dodatkom 2-propanola u suspenzije i njihovim ozračivanjem u inertoj atmosferi osigurani uvjeti za redukciju, izolirani praškasti uzorci sadrže manju količinu Fe(II) ili ga uopće ne sadrže kao što je slučaj pri višoj dozi. Tako izolirani praškasti uzorak ozračen dozom od 36 kGy (DD1-36) sadrži 10 % Fe(II) (određeno iz stehiometrije magnetita), dok uzorak ozračen dozom od 130 kGy (DD1-130) uopće ne sadrži Fe(II). Poznato je da se  $\alpha$ -FeOOH i  $\gamma$ -FeOOH mogu sintetizirati polazeći od Fe(III) prekursora, međutim, sinteza  $\delta$ -FeOOH uvijek kreće od Fe(II) prekursora.<sup>53,54,168</sup> Ovo ukazuje na to da su ozračivanjem morale

nastati reducirane Fe(II) faze. Osim toga, primijetili smo da se kod postupka izolacije radiolitički sintetizirani uzorci oksidiraju kad dođu u kontakt sa zrakom. Kako bi se „uhvatili“ i izolirali Fe(II) nestabilni međuprodukti (izrazito podložni oksidaciji) koji nastaju  $\gamma$ -ozračivanjem prije dolaska u kontakt sa zrakom, uzorci su izolirani dodatkom glicerola. Glicerol koji sadrži hidroksilne skupine usporava oksidaciju Fe(II) spojeva, koji su inače vrlo osjetljivi na oksidaciju. Glicerol služi i kao fizička barijera za prodor kisika zbog velike viskoznosti do Fe(II) strukturnih položaja, te zbog visokog afiniteta hidroksilnih skupina glicerola na hidroksi/karboksi skupine zelenih hrđa, on se lako kemisorbira na površinu čestice. Glicerolne hidroksilne skupine se mogu i lako oksidirati do aldehida ili karboksilnih skupina čime se nadalje smanjuje vjerojatnost kontakta kisika i Fe(II).<sup>169</sup>

Odmah nakon ozračivanja injekcijskom iglom kroz gumenu septu je dodan glicerol u suspenziju. Na ovaj način omogućeno je dobro očuvanje oksidacijskog stanja formiranih nanočestica. Slika 28 prikazuje XRD difraktograme i Mössbauerove spektre tako izoliranih uzoraka DD1-36<sub>gli</sub> (slike 28a i 28b), DD1-130<sub>gli</sub> (slike 28c i 28d), DS1-36<sub>gli</sub> (slike 28e i 28f) i DS1-130<sub>gli</sub> (slike 28g i 28h). XRD difraktogram uzorka DD1-36<sub>gli</sub> (slika 28a) se najbolje podudara s linijama željezovog(II) hidroksida (Fe(OH)<sub>2</sub>), zelene hrđe I (GR(CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), idealne kemijske formule Fe<sup>II</sup><sub>4</sub>Fe<sup>III</sup><sub>2</sub>(OH)<sub>12</sub>CO<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O, spinelne faze M ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ili stehiometrijski magnetit) i getita ( $\alpha$ -FeOOH). Mössbauerov spektar na sobnoj temperaturi uzorka DD1-36<sub>gli</sub> (slika 28b) se sastoji od unutarnjeg dubleta D1 koji se može pripisati visokospinskom Fe(III) i/ili superparamagnetskim česticama i vanjskog dubleta D3 koji se može pripisati Fe(II) prisutnom u Fe(OH)<sub>2</sub> i GR(CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>). Relaksacijska komponenta R je uvedena radi poboljšanja prilagodbe, no ovakva komponenta se često pojavljuje kod spektara superparamagnetskih čestica. Količina Fe(II) u uzorku DD1-36<sub>gli</sub> je procijenjena na 9,9 % na osnovi relativne površine vanjskog dubleta D3 (tablica 6).

Difraktogram uzorka DD1-130<sub>gli</sub> najbolje odgovara difrakcijskim linijama Fe(OH)<sub>2</sub>, GR(CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) i C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>CINO (tablica 6 i slika 28c). Organska faza N-(p-klorofenil) benzamid (C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>CINO) je najvjerojatnije nastala djelomičnom radiolitičkom degradacijom DEAE-dekstrana, jer je poznato da se polisaharidi vrlo lako degradiraju ozračivanjem.<sup>134</sup> Na ovo upućuje i povećanje provodnosti čistih otopina polimera DEAE-dekstrana i dekstran sulfata ozračivanjem dozom od 36 kGy (s 2,35 mS cm<sup>-1</sup> na 3,35 mS cm<sup>-1</sup>). Mössbauerov spektar pri sobnoj temperaturi uzorka DD1-130<sub>gli</sub> (slika 28d) se sastoji od tri dubleta: D1 koji odgovara visokospinskim Fe(III) i/ili superparamagnetskim česticama, D2 uslijed Fe(II) prisutnog u

GR(CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) i D3 koji odgovara Fe(II) u Fe(OH)<sub>2</sub>. Na osnovi relativnih površina dubleta D2 i D3 je utvrđeno da uzorak DD1-130<sub>gli</sub> sadrži 86,0% Fe(II) (tablica 6). Na osnovu ovih rezultata, može se nedvosmisleno zaključiti kako  $\gamma$ -ozračivanjem dolazi do redukcije Fe(III) u Fe(II), te da je ovisno o primijenjenoj dozi moguće dobiti različite okside i oksihidrokside željeza. Stupanj oksidacije do kojeg dolazi tijekom postupka izolacije je proporcionalan relativnoj količini ozračivanjem nastalog Fe(II), iz čega slijedi da postoji optimalna koncentracija Fe(II) za dobivanje nanočestica magnetita. S druge strane, pri dozi od 130 kGy, kada nastaje gotovo 100 % Fe(II) (u obliku Fe(OH)<sub>2</sub>), u kontaktu sa zrakom dolazi do brze topotaktičke oksidacije Fe(OH)<sub>2</sub> u karbonantu zelenu hrđu, GR(CO<sub>3</sub>)<sup>2-</sup> te naknadno u  $\delta$ -FeOOH.



Slika 28. XRD analiza i Mössbauerovi spektri pri sobnoj temperaturi uzoraka DD1-36<sub>gli</sub> (a, b), DD1-130<sub>gli</sub> (c, d), DS1-36<sub>gli</sub> (e, f) i DS1-130<sub>gli</sub> (g, h) izoliranih dodatkom glicerola (ICDD kartice korištene za kvalitativnu analizu: Fe(OH)<sub>2</sub> 13-0089, karbonatna zelena hrđa (GR(CO<sub>3</sub>)<sup>2-</sup>) 46-0098, getit 29-0713, maghemit 39-1346, N-(p-klorofenil) benzamid 22-1618, željezo karbonil sulfid 80-2195, sulfatna zelena hrđa (GR(SO<sub>4</sub>)<sup>2-</sup>) 13-0090, kaoit 22-1069, makinavit 86-0389)

Tablica 6.  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauerovi parametri na sobnoj temperaturi za uzorke DD1-36, DD1-130, DS1-36, DS1-130, D1-36, D1-130 i njihove ekvivalente izolirane s glicerolom

Uzorak	Krivu -lja	$\delta /$ $\text{mm s}^{-1}$	$\Delta$ ili $2\varepsilon /$ $\text{mm s}^{-1}$	$B_{\text{hf}} /$ T	$\Gamma /$ $\text{mm s}^{-1}$	Rel. površina / %	Fe(II) / %	$\chi^2$
DD1-36	D1	0,37	0,79	-	0,69	45,5	-	1,10
	M1	0,30	-0,05	21,83	0,40	54,5		
DD1-130	D1	0,35	0,82		0,54	73,5	-	2,84
	M1	0,35	0,09	28,83	0,18	26,5		
DD1-36 <sub>gli</sub>	R	0,36	-	-	5,10	67,3	9,9	1,00
	D1	0,30	0,68	-	0,52	22,8		
	D3	1,06	2,84	-	0,49	9,9		
DD1-130 <sub>gli</sub>	D1	0,41	0,49	-	0,70	14,0	86,0	1,10
	D2	1,02	2,20	-	0,70	17,2		
	D3	1,14	2,87	-	0,54	68,8		
DS1-36	D1	0,37	0,80	-	0,46	100,0	-	0,96
DS1-130	D1	0,35	0,75	-	0,51	40,9	-	1,33
	M1	0,33	0,09	37,84	1,05*	24,7		
	M2	0,31	-0,11	27,29	1,30*	34,4		
DS1-36 <sub>gli</sub>	D1	0,35	0,47	-	0,55*	39,5	60,5	1,17
	D2	1,10	2,47	-	0,46	60,5		
DS1-130 <sub>gli</sub>	D1	0,45	0,46	-	0,59*	17,3	82,6	1,10
	D2	1,12	2,43	-	0,45*	26,6		
	D3	1,14	2,98	-	0,33	56,0		
D1-36	D1	0,38	0,81	-	0,49	100,0	-	2,09
D1-130	D1	0,37	0,85	-	0,53	100,0	-	1,71

Legenda:  $\delta$  = izomerni pomak dan relativno prema  $\alpha$ -Fe na sobnoj temperaturi;  $\Delta$  = kvadrupolno razdvajanje;  $2\varepsilon$  = kvadrupolni pomak;  $B_{\text{hf}}$  = hiperfino magnetsko polje;  $\Gamma$  = širina linije. Pogreška:  $\delta = \pm 0,01 \text{ mm s}^{-1}$ ;  $\Delta = \pm 0,01 \text{ mm s}^{-1}$ ;  $B_{\text{hf}} = \pm 0,2 \text{ T}$ ;  $\chi^2$  = kakvoća prilagodbe. \*vrijednost je fiksirana tijekom prilagodbe spektra

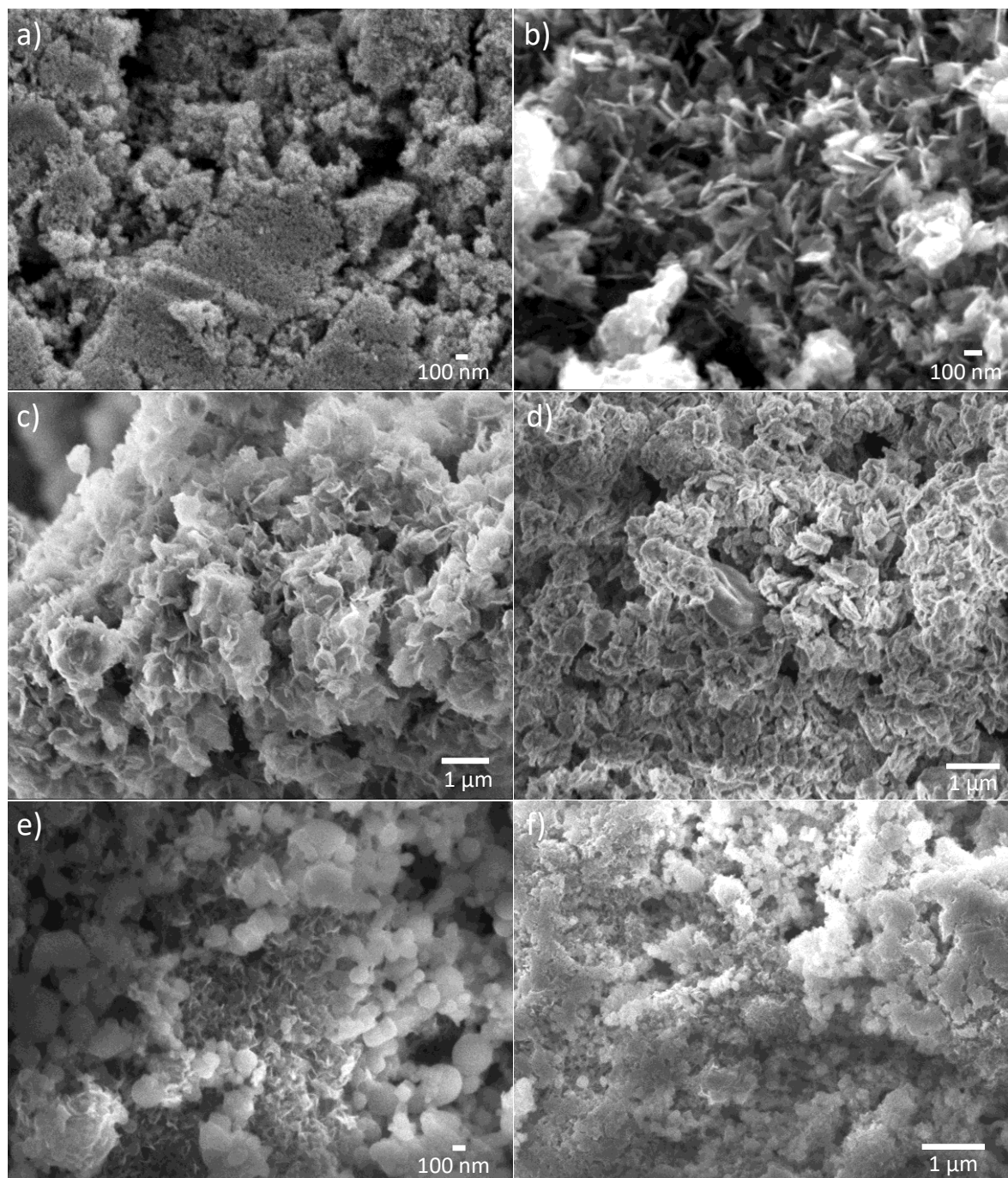
Difraktogram uzorka DS1-36<sub>gli</sub> (slika 28e) najbolje odgovara GR(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), željezovom karbonil sulfidu i kaoitu, dok difraktogram uzorka DS1-130<sub>gli</sub> (slika 28g) najbolje odgovara makinavitu (FeS<sub>1-x</sub>), GR(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) i Fe(OH)<sub>2</sub>, međutim, vrlo je teško sa sigurnošću potvrditi ove faze, zbog loše kvalitete difrakcijske slike. Mössbauerov spektar pri sobnoj temperaturi uzorka DS1-36<sub>gli</sub> (slika 28f) se sastoji od dva dubleta D1 i D2. Vanjski dublet D2 hiperfinim parametrima (tablica 6) odgovara visokospinskim Fe(II) ionima prisutnima u sulfatnoj zelenoj hrđi, dok dublet D1 odgovara Fe(III) ionima. Relativni udio Fe(II) prema Mössbauerovoj spektroskopiji je 60,5 %, na osnovi površine dubleta D2.

Mössbauerov spektar uzorka S1-130<sub>gli</sub> (slika 28h) je prilagođen s tri dubleta D1, D2 i D3. Dublet D3 s izomernim pomakom od 1,14 mm s<sup>-1</sup> i kvadrupolnim razdvajanjem od 2,98 mm s<sup>-1</sup> je pripisan Fe(II) u Fe(OH)<sub>2</sub>, dok je dublet D2 ( $\delta = 1,12$  mm s<sup>-1</sup> i  $\Delta = 2,43$  mm s<sup>-1</sup>) posljedica visokospinskih Fe(II) iona u oktaedarskim mjestima GR(SO<sub>4</sub>)<sup>2-</sup>. U skladu s rezultatima XRD analize, dublet D1 s malim kvadrupolnim razdvajanjem se može pripisati visokospinskim Fe(III) ionima u GR(SO<sub>4</sub>)<sup>2-</sup> i/ili niskospinskom Fe(II) u makinavitu (FeS<sub>1-x</sub>). Relativni udio Fe(II) je određen na osnovi dubleta D2 i D3 (82,6 %). Prisustvo ugljikovih i sulfidnih faza kao što su željezov karbonil sulfid, kaoit (bijeli ugljik) i FeS<sub>1-x</sub> (makinavit) sugeriraju važnu ulogu dekstran sulfata u radiolitičkoj sintezi magnetskih nanočestica željezovih oksida. Kao i Fe(III) prekursor, i dekstran sulfat je očito uključen u složene oksidacijsko-redukcijske reakcije.

Slika 29 prikazuje mikrografije SEM sintetiziranih uzoraka. Uzorak DD1-36 (slika 29a) je vrlo homogen u morfologiji čestica; sastoji se isključivo od vrlo malih, sferičnih nanočestica, oko 6 nm prosječne veličine. S druge strane, uzorak DD1-130 (slika 29b) se sastoji od čestica koje nalikuju na diskove (100-150 nm), te od naizgled štapića koji mogu biti diskovi orijentirani s bočne strane. Uzorak DS1-36 (slika 29c) se sastoji od agregata s nepravilnim pločastim česticama. Uzorak DS1-130 (slika 29d) se sastoji od vrlo velikih agregata sa slabo uočljivim diskretnim, pločastim nanočesticama. Agregati čestica mogu biti posljedica velike aglomeracije manjih nanočestica tijekom izolacije praškastih uzoraka iz ozračenih suspenzija. Kako bi se zaista potvrdilo postojanje neuobičajenih željezovih faza sa sumporom (primjerice, željezo(III) sulfat hidroksid), napravljena je i EDS (engl. *energy-dispersive X-ray spectrometry*) analiza uzorka DS1-130 (slika D5 u Dodatku). EDS analiza je pokazala da čestice sadrže sumpor (S), što je u skladu s kvalitativnom analizom rendgenske difrakcije, ali prisutni sumpor može biti i posljedica vezanog polimera na površinu čestica. Uzorak D1-36 (slika 29e) se sastoji od



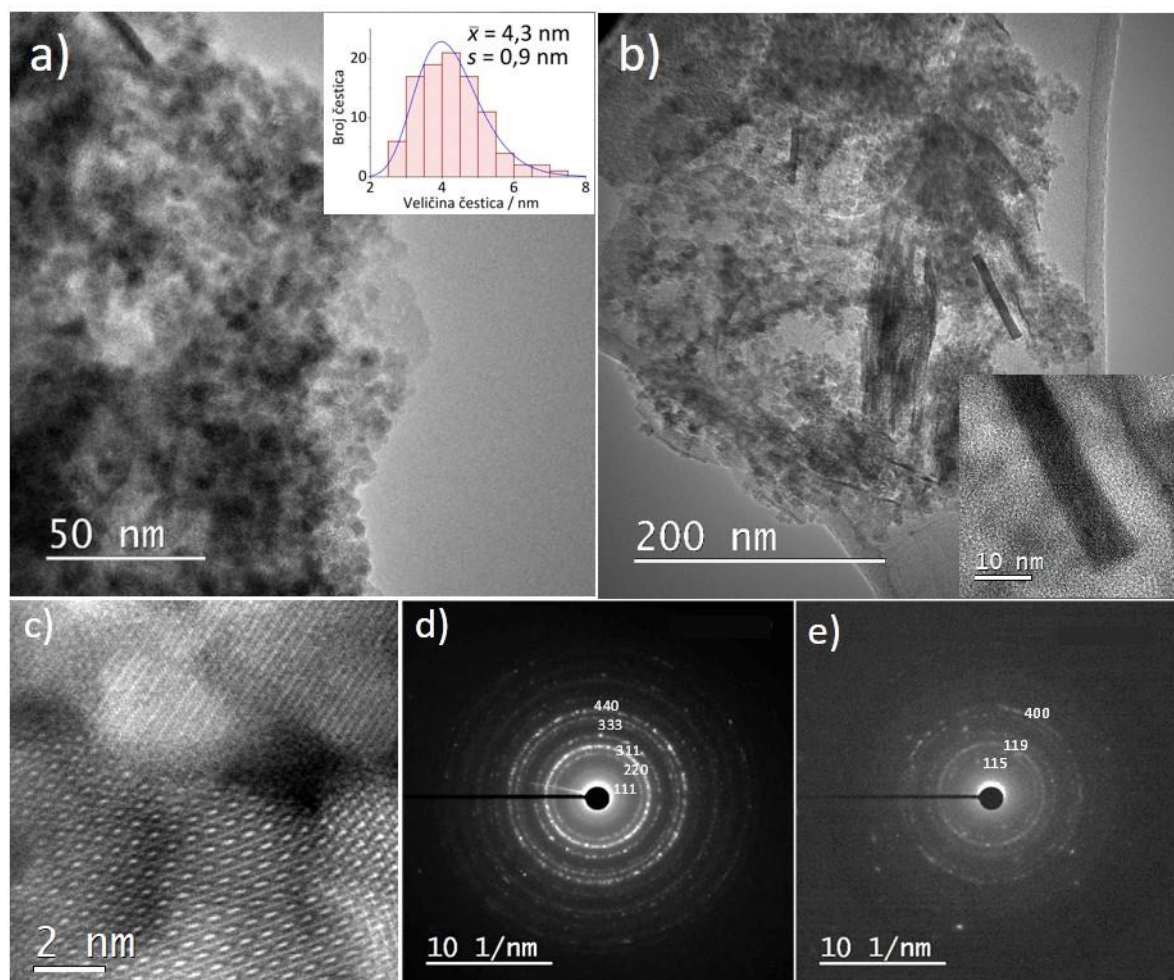
sferičnih čestica široke distribucije veličina, većih agregata i u manjoj mjeri nanočestica koje nalikuju na diskove, koji mogu biti  $\delta$ -FeOOH. Gotovo identičan morfološki sastav imaju i čestice uzorka D1-130 (slika 29f). Slična morfologija na 36 i 130 kGy kod dekstrana u skladu je i sa gotovo identičnim faznim sastavom. Usporedbom mikrografija SEM svih uzoraka, jasno se može zaključiti kako uzorci sintetizirani u prisustvu DEAE-dekstrana imaju najbolje definiranu morfologiju, s vrlo homogenim sastavom i jasno vidljivim česticama. Iz ovog razloga, napravljena je i transmisijska elektronska mikroskopija na uzorcima DD1-36 i DD1-130.



Slika 29. Mikrografije SEM uzoraka DD1-36 (a), DD1-130 (b), DS1-36 (c), DS1-130 (d), D1-36 (e) i D1-130 (f)

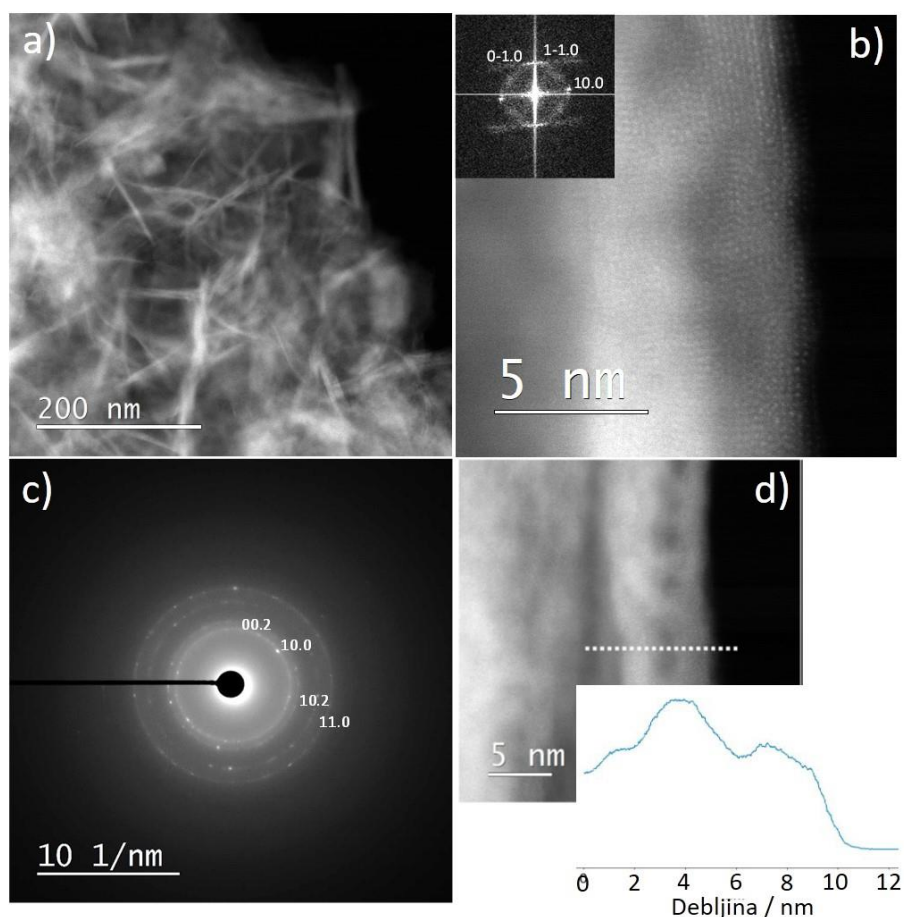
Transmisijska elektronska mikroskopija uzorka DD1-36 dana je na slici 30. Slika 30a prikazuje mikrografiju uzorka pri visokom povećanju. U umetku prikazana je distribucija veličina čestica. Može se vidjeti kako su sferične čestice uzorka iznimno male, prosječno 4,3 nm veličine. Mikrografija TEM također pokazuje i kako uzorak DD1-36 nije u potpunosti

homogen te da uz većinski sferične nanočestice sadrži i štapičaste nanočestice. Štapičaste, izdužene nanočestice se mogu vidjeti na umetku slike 30b. Slika dobivena pomoću elektrona raspršenih pod velikim kutom bez primjene elektrona u prolaznome snopu, tj. primjenom širokokutnog prstenastog tamnog polja (engl. *high-angle annular dark field*, HAADF) prikazana je na slici 30c. Na slici se može vidjeti kristalna rešetka jedne nanočestice magnetita. Elektronskom difrakcijom na odabranom području (engl. *selected area electron diffraction*, SAED) potvrđeno je da su sferične nanočestice  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (slika 30d), a da difraktogram nanoštapića dobro odgovara  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , tj. maghemitu (slika 30e).



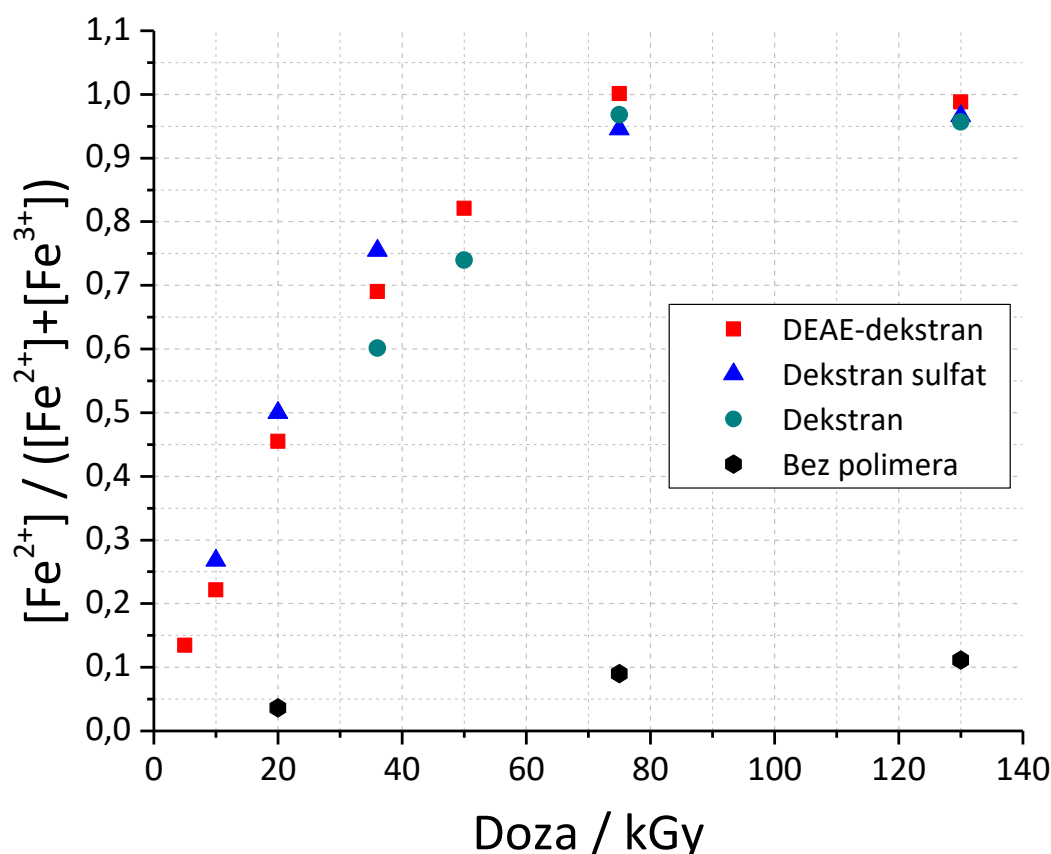
Slika 30. Mikrografija TEM uzorka DD1-36 s distribucijom veličina čestica u umetku (a); mikrografija TEM istog uzorka na drugom mjestu gdje se mogu vidjeti sferične i štapičaste nanočestice (b); mikrografija HAADF nanočestica magnetita (c); difraktogrami SAED sferičnih čestica (d) i jednog štapića (e)

Analiza TEM uzorka DD1-130 je prikazana na slici 31a. Na ovoj slici se mogu vidjeti primarno štapičaste čestice koje su bile vidljive i na mikrografiji SEM. Duljina ovih štapića znatno varira, od 100 do 200 nm. Mikrografija HAADF s brzim Fourierovim transformatom (engl. *fast Fourier transform*, FFT) u umetku (slika 31b) pokazuje jednu štapičastu nanočesticu, čija je difrakcijska slika karakteristična za tubularne nanostrukture, slično kao i kod višestjenčanih ugljikovih nanocjevčica.<sup>170</sup> Analize TEM i FFT su pokazale kako su čestice orijentirane u [0001] smjeru. Difrakcijska slika SAED (slika 31c) dobro odgovara polimorfu  $\delta$ -FeOOH (feroksihit). Karakterističan profil intenziteta je prikazan na slici 31d. Deblji dijelovi imaju veći intenzitet od tanjih dijelova, što uz prethodne rezultate, potvrđuje da se radi o tubularnoj, šupljaj morfologiji  $\delta$ -FeOOH nanočestica. Ovakva morfologija  $\delta$ -FeOOH nanočestica se može objasniti uvijanjem nanodiskova zbog velike površinske napetosti.



Slika 31. Mikrografija TEM svijetlog polja uzorka DD1-130 gdje se vide štapičaste nanočestice (a); Mikrografija HAADF s FFT (u umetku) štapičaste nanočestice  $\delta$ -FeOOH - difrakcijska slika s „linijama“ karakterističnim za tubularne morfologije (b); elektronska difrakcijska slika odgovara feroksihitu,  $\delta$ -FeOOH (c); karakterističan profil intenziteta (d)

Kao što je već spomenuto, stupanj redukcije, odnosno udio  $\text{Fe}^{2+}$  (definiran kao  $[\text{Fe}^{2+}]/([\text{Fe}^{2+}] + [\text{Fe}^{3+}])$ , tj. kao omjer apsorbancija,  $x(\text{Fe}^{2+}) = A_{510}(\text{Fe}^{2+})/A_{510}(\text{ukupno Fe})$ ) jedan je od najvažnijih čimbenika u sintezi željezovih oksida.<sup>55</sup> Iz tog razloga, spektrofotometrijskom metodom kompleksiranja  $\text{Fe}^{2+}$  iona s 1,10-fenantrolinom određen je udio  $\text{Fe}^{2+}$  za radiolitički sintetizirane uzorke u prisustvu dekstrana, DEAE-dekstrana i dekstran sulfata. Na slici 32 dani su rezultati spektrofotometrijskog određivanja  $\text{Fe}^{2+}$  u suspenzijama ozračenim serijom doza u području od 5 do 130 kGy. Iz rezultata je vidljivo da se redukcija odvija vrlo brzo u početnom stadiju ozračivanja. Pri dozi 20 kGy skoro 50 %  $\text{Fe}^{3+}$  je reduciralo do  $\text{Fe}^{2+}$ . Nakon početne brze konverzije, redukcija se usporava te doseže oko 100 % pri dozi 75 kGy. Pažljivom usporedbom tijekom redukcije može se uočiti da su vrijednosti udjela  $\text{Fe}^{2+}$  nešto više kod dekstran sulfata (plavi trokuti) pri nižim dozama, nego kod DEAE-dekstrana (crveni kvadrati). Stupanj redukcije je u prosjeku nešto niži kod dekstrana (tamnozeleni krugovi). U usporedbi s dobrom postignutom redukcijom kada su uzorci ozračeni u prisustvu polimera, redukcija je bila puno sporija kada su uzorci ozračeni bez polimera, tj. stabilizatora nanočestica (crni šesterokuti). Redukcija bez polimera pri dozi od 130 kGy je 11,2 %, a pri vrlo visokoj dozi od 300 kGy iznosi tek 24,0 %, u usporedbi sa ~100 %-tnom redukcijom koja se događa u prisustvu polimera. Pri dozama od 50 i 75 kGy redukcija kod uzoraka sintetiziranih s dekstranom je bila niža za ~10 do 15 % u usporedbi s DEAE-dekstranom i dekstran sulfatom. To na neki način može imati veze s različitom kinetikom i produktima djelomične radijacijske degradacije ovih polimera. Kako bi se ispitala moguća interferencija ozračenih polimera i njihovih degradacijskih produkata na spektrofotometrijsko određivanje, pripremljene su i ozračene otopine čistih DEAE-dekstran i dekstran sulfat polimera dozom od 36 kGy. Istom metodologijom napravljene su otopine za kvantitativno određivanje željeza. Dobiveni spektri u UV-Vis području (slika D6 u Dodatku) su pokazali kako je otopinama apsorbancija na 510 nm zanemariva, iz čega se može zaključiti kako polimeri i njihovi degradacijski produkti nemaju utjecaj na točnost određivanja željeza kompleksiranjem s 1,10-fenantrolinom. Ovo je po prvi put da su kvantitativno određeni  $\text{Fe}^{2+}$  ioni nastali radiolitičkom redukcijom  $\text{Fe}^{3+}$  iona spektrofotometrijskom metodom, te da je razvijena i modificirana<sup>133</sup> pouzdana metoda za brzu i točnu kvantifikaciju. Sutherland i sur.<sup>124</sup> su koristili sličnu spektrofotometrijsku metodu, ali s primjenom ferozina kao kompleksirajućeg reagensa, u obrnutom procesu oksidacije  $\text{Fe}^{2+}$  radiolitičkom oksidacijom.



Slika 32. Ovisnost stupnja redukcije  $\text{Fe}^{3+}$  određen kompleksiranjem  $\text{Fe}^{2+}$  s 1,10-fenantrolinom u  $\gamma$ -ozračenim suspenzijama kao funkcija apsorbirane doze kod uzoraka ozračenih bez polimera i u prisustvu dekstrana, DEAE-dekstrana i dekstran sulfata koncentracija 1,85 % pri  $\text{pH} = 9$ ;  $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$  2-propanola i 5 %  $\text{Fe}^{3+}$  ( $1,75 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ )

Prema ovim rezultatima, i samoj stabilnosti suspenzija prije ozračivanja, može se zaključiti kako svi polimeri podjednako dobro stabiliziraju prekursorske nanočestice, neovisno o njihovom zeta potencijalu prije i nakon zračenja. Upravo zbog ovako dobre stabilizacije i disperzije nanočestica, kontakt između redukcijskih vrsta nastalih radiolizom vode i  $\text{Fe(III)}$  prekursora je olakšan, čime se postiže vrlo brza redukcija u  $\text{Fe}^{2+}$ . Postignut stupanj redukcije bez polimera potvrđuje ovu pretpostavku, budući da su u ovom slučaju prekursorske nanočestice nestabilne u suspenziji i trenutno agregiraju.

Iako je tijekom redukcije bio sličan kod sva tri polimera, krajnji produkti su se uvelike razlikovali po faznom sastavu i morfologiji ovisno o korištenom polimeru. Ovo je još jedna potvrda hipoteze da na konačni fazni sastav radiolitički sintetiziranih magnetskih NČ-a utječe izbor polimera. Ovo ne uključuje samo kemijsku prirodu odabranog polimera, već i njegove

degradacijske produkte koji nastaju tijekom  $\gamma$ -ozračivanja, protuione prisutne u polielektrolitima i aditive u originalnim kemikalijama (kao što je fosfatni pufer prisutan kod dekstran sulfata). Nadalje, prilikom ozračivanja dolazi do promjene pH, koja također ovisi o prisutnom polimeru. Primjerice, u prisustvu DEAE-dekstrana, pH vrijednost ostaje manje-više oko 9 pri dozi od 130 kGy, dok kod dekstran sulfata dolazi do značajnog pada pH vrijednosti na ~6. Ovakva značajna promjena pH uvelike utječe na nastanak pojedinih faza, posebice  $\text{Fe}^{2+}$  faza, koje zahtijevaju visoki pH, budući da su  $\text{Fe}^{2+}$  puno topljiviji u usporedbi s  $\text{Fe}^{3+}$  ionima pri nižim pH vrijednostima (kao što je to slučaj u sintezi s dekstran sulfatom).

Usporedbom faznog sastava kod sva tri polimera mogu se uočiti velike razlike. DEAE-dekstran pospješuje nastajanje jednofaznih produkata, nestehiometrijskog magnetita kod niže doze (36 kGy) i  $\delta$ -FeOOH kod više doze (130 kGy). Nastale  $\delta$ -FeOOH čestice su u formi diskova/pločica promjera od 100-200 nm, dok su čestice magnetita nastale pri dozi 36 kGy sferične i vrlo male (~4 nm). Uzorci sintetizirani s dekstran sulfatom su uglavnom bili višefazni: sastoje se od  $\alpha$ -FeOOH (getita),  $\delta$ -FeOOH i željezovog(III) hidroksi sulfata ( $\text{Fe}_4(\text{OH})_{10}\text{SO}_4$ ) pri dozi od 130 kGy, a na nižim dozama (36 kGy) nastaje magnetit i  $\text{GR}(\text{SO}_4)^{2-}$ . Morfološki, uzorci dobiveni uz dekstran sulfat uglavnom su građeni od agregata s nepravilnim pločastim česticama. Naposljetku, kod sinteze uzoraka u prisustvu dekstrana, neovisno o dozi, nastali su ferihidrit i  $\delta$ -FeOOH, ili magnetit, ovisno o interpretaciji difraktograma. Ovi uzorci su se uglavnom sastojali od sferičnih čestica, nepravilnih agregata, i u manjoj mjeri nanočestica u obliku diskova.

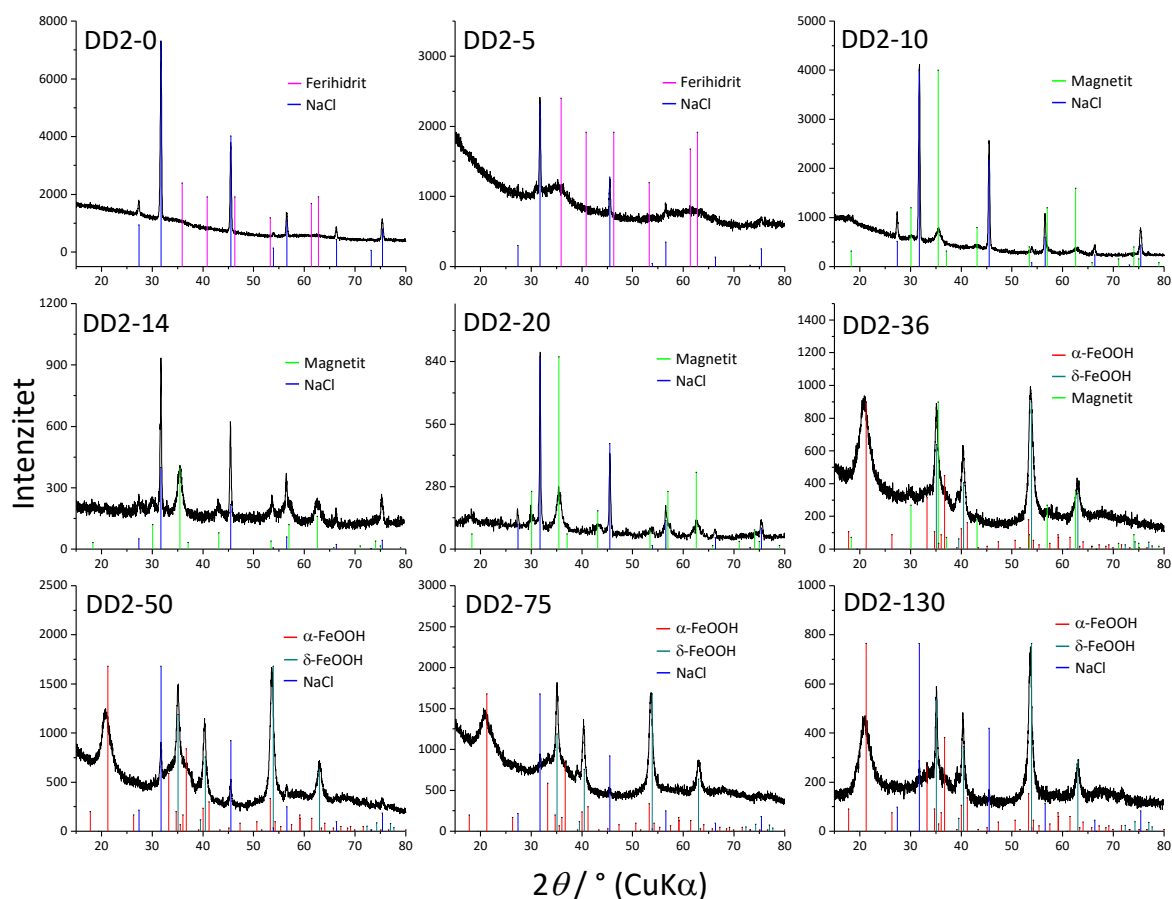
Dodatkom glicerola uspjelo se izolirati Fe(II) međuprodukte izrazito podložne oksidaciji te potvrditi mehanizam transformacija jednog polimorfa u drugi. Dodatak glicerola pokazao se kao najbolji način izolacije za očuvanje redukcijskih uvjeta stvorenih  $\gamma$ -ozračivanjem i može se smatrati kao općenito dobar način izolacije međuprodukata kod uzoraka koji su podložni oksidaciji. Budući da se  $\delta$ -FeOOH može sintetizirati isključivo brzom oksidacijom Fe(II) soli<sup>22,52,53,168,171</sup>, može se zaključiti kako  $\delta$ -FeOOH nastaje oksidacijom bijele stabilne suspenzije  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . Ovo je i glavni razlog zašto kod uzorka sintetiziranog bez polimera nije mogao nastati  $\delta$ -FeOOH: nije postignuta dovoljno visoka redukcija za nastanak  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ .

4.1.2. *Detaljniji utjecaj apsorbirane doze zračenja kod sinteze u prisustvu DEAE-dekstrana*  
DEAE-dekstran se pokazao optimalnim polimerom za sintezu uzoraka bolje fazne čistoće, iznimno malih nanočestica magnetita i vrlo dobro definiranih nanodiskova  $\delta$ -FeOOH. Iz tog razloga upravo je taj polimer korišten za detaljnije ispitivanje utjecaja doze i drugih eksperimentalnih čimbenika, te za optimizaciju doze za dobivanje stehiometrijskog magnetita. Utjecaj doze na fazni sastav je istražen u rasponu doza od 5 do 130 kGy. Brzina doze u trenutku sinteza iznosila je oko  $26 \text{ kGy h}^{-1}$ . Sinteza je rađena u istim uvjetima kao i u prethodnom poglavlju; koncentracija DEAE-dekstrana je iznosila 1,85 %, Fe(III) klorida  $1,75 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ , 2-propanola  $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$  pri  $\text{pH} \cong 9,1$ . Također, uzorci su izolirani centrifugiranjem bez ispiranja kako bi se temeljito ispitala poveznica između koncentracije (stupnja redukcije), radiolitički nastalog  $\text{Fe}^{2+}$  i faznog sastava krajnjih produkata. Uzorci su imenovani kao DD2-doza. Rezultati ovog istraživanja djelomično su objavljeni.<sup>159</sup>

Za sintezu stehiometrijskog magnetita potrebno je u reakciji imati udio  $\text{Fe}^{2+}$  od 33,3 %, budući da je u strukturi magnetita omjer Fe(III):Fe(II) točno 2:1. Pokazano je kako manji omjeri od ovoga često dovode do nastanka i nepoželjnih oksihidroksidnih faza.<sup>56,172–174</sup> Iz ovog razloga podaci o određivanju udjela  $\text{Fe}^{2+}$  u  $\gamma$ -ozračenim suspenzijama sintetiziranim u prisustvu DEAE dekstrana (slika 32, plavi trokuti) su prilagođeni jednostavnom asimptotskom funkcijom (slika D7 u Dodatku). Iz jednadžbe je izračunato da će ozračivanjem dozom od  $\sim 14 \text{ kGy}$  nastati 33,3 %  $\text{Fe}^{2+}$ . Nakon ozračivanja prekursorske suspenzije dozom od  $14 \text{ kGy}$  te spektrofotometrijskim određivanjem  $\text{Fe}^{2+}$  pokazano je kako je udio  $\text{Fe}^{2+}$  oko 34,8 %, što se vrlo dobro slaže s korištenim modelom. XRD difraktogrami uzoraka DD2-0 do DD2-130 su prikazani na slici 33, a rezultati Rietveldovog utočnjavanja dani su u Dodatku (slika D8). Difraktogrami neozračenog uzorka DD2-0 te uzorka DD2-5 (ozračenog s  $5 \text{ kGy}$ ) se sastoje od 2 linije koje odgovaraju izrazito slabo kristalnom ferihidritu i linija koje odgovaraju NaCl prisutnom kao nečistoća. Uzorci ozračeni dozama od 10 do 20 kGy (uzorci DD2-10, DD2-14 i DD2-20), koji su nakon izolacije bili crno-tamno smeđi i jako magnetični prahovi, se sastoje isključivo od magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Natrijev klorid je prisutan kao nečistoća budući da su uzorci izolirani bez ispiranja. Uzorak DD2-36 se sastoji od magnetita, getita ( $\alpha$ -FeOOH) i feroksihita ( $\delta$ -FeOOH). Uzorci ozračeni visokim dozama zračenja od 50 do 130 kGy, koji su nakon izolacije bili smeđi-svjetlosmeđi i jako magnetični, se sastoje od getita ( $\alpha$ -FeOOH), feroksihita ( $\delta$ -FeOOH) i NaCl kao nečistoće. Rezultati analize proširenja difrakcijskih linija su dani u tablicama 7 i 8. Za izračun veličine domena, tj. kristalita uprosječenih po volumenu ( $D_v$ ) dominantne kristalne faze



u sintetiziranim uzorcima korištena je Scherrerova jednadžba. Vrijednosti  $D_v$  magnetita su oko 8 nm (uzorci DD2-10, DD2-14, DD2-20). Vrijednosti  $D_v$  getita su ispod 5 nm, dok su vrijednosti  $D_v$  izračunate iz difrakcijske linije 100 za  $\delta$ -FeOOH nešto veće, od 16 do 25 nm za uzorke DD2-36 do DD2-130. Relativno veliki volumni udio getita (~0,60) u usporedbi s feroksihitom se može objasniti malim kristalitima getita te izolacijskim postupkom koji uključuje samo jedno centrifugiranje bez ispiranja.



Slika 33. XRD analiza uzoraka DD2-0 do DD2-130 (ICDD kartice korištene za kvalitativnu analizu: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 19-0629,  $\alpha$ -FeOOH 29-0713,  $\delta$ -FeOOH 77-0247, ferihidrit 29-0712, NaCl 5-0628)

Tablica 7. Rezultati XRD analize. Fazni sastav uzoraka DD2-0 do DD2-130, parametri jedinične ćelije magnetita za uzorke DD2-10 do DD2-20 i volumni udio faza za uzorke DD2-36 do D2-130; natrijev klorid (NaCl) je prisutan u svim uzorcima kao nečistoća, osim kod uzorka DD2-36

Uzorak	Fazni sastav	Parametar jedinične ćelije $a^*$ / nm	Volumni udio faze	Udio $\text{Fe}^{2+}$ §
DD2-0	<i>dvolinijski ferihidrit</i>			-
DD2-5	<i>dvolinijski ferihidrit</i>			0,134
DD2-10	$\text{Fe}_{2,96}\text{O}_4^{\text{II}}$ (magnetit)	0,8389(1)		0,222
DD2-14	$\text{Fe}_{2,97}\text{O}_4^{\text{II}}$ (magnetit)	0,8391(1)		0,348
DD2-20	$\text{Fe}_{2,98}\text{O}_4^{\text{II}}$ (magnetit)	0,8392(1)		0,455
DD2-36	getit		0,61	0,691
	$\delta$ -FeOOH		0,38	
	magnetit		0,01	
DD2-50	getit		0,58	0,821
	$\delta$ -FeOOH		0,39	
	NaCl		0,03	
DD2-75	getit		0,57	1,001
	$\delta$ -FeOOH		0,42	
DD2-130	getit		0,62	0,988
	$\delta$ -FeOOH		0,37	

\*Parametar jedinične ćelije  $a$  odnosi se na magnetit. Parametar jedinične ćelije je izračunat samo za uzorke koji sadrže visoki udio faze magnetita

§Množinski udjeli  $\text{Fe}^{2+}$  su izraženi kao  $[\text{Fe}^{2+}]/([\text{Fe}^{2+}] + [\text{Fe}^{3+}])$ , točnije izračunati iz omjera absorbancija,  $x(\text{Fe}^{2+}) = A_{510}(\text{Fe}^{2+})/A_{510}(\text{ukupno Fe})$

<sup>II</sup>Stehiometrija magnetita je izračunata koristeći parametar jedinične ćelije  $a$  prema radu Gorski i Scherer, *Am. Mineral.* 95 (2010) 1017–1026

Općenito, oksidacija Fe(II) u Fe(III) u magnetitu je popraćena linearnim smanjenjem parametra jedinične ćelije stehiometrijskog magnetita od  $a = 8,396 \text{ \AA}$  do  $a = 8,349 \text{ \AA}$  u maghemitu ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). Izračunati parametar jedinične ćelije uzoraka DD2-10 i DD2-20 su  $a = 8,389 \text{ \AA}$  i  $a = 8,392 \text{ \AA}$  (tablica 7), što odgovara stehiometrijama  $\text{Fe}_{2,96}\text{O}_4$  (30,1 %  $\text{Fe}^{\text{II}}$ ) i  $\text{Fe}_{2,98}\text{O}_4$  (31,0 %  $\text{Fe}^{\text{II}}$ ). Za ova dva uzorka količine  $\text{Fe}^{2+}$  u zakiseljenim otopinama (određene spektrofotometrijski: 22,2 %, odnosno 45,5 %) i količine Fe(II) u izoliranim uzorcima praha se relativno dobro slažu (tablica 7). Vrijednosti spektrofotometrijski određenog  $\text{Fe}^{2+}$  u ozračenim suspenzijama i vrijednosti Fe(II) u izoliranom čvrstom produktu donekle se podudaraju do doze 20 kGy, odnosno do 45 % nastalog  $\text{Fe}^{2+}$ , budući da struktura inverznog spinela stehiometrijskog magnetita može zadržati 33 %  $\text{Fe}^{2+}$ . Stehiometrija nanočestica magnetita nastalih pri dozama

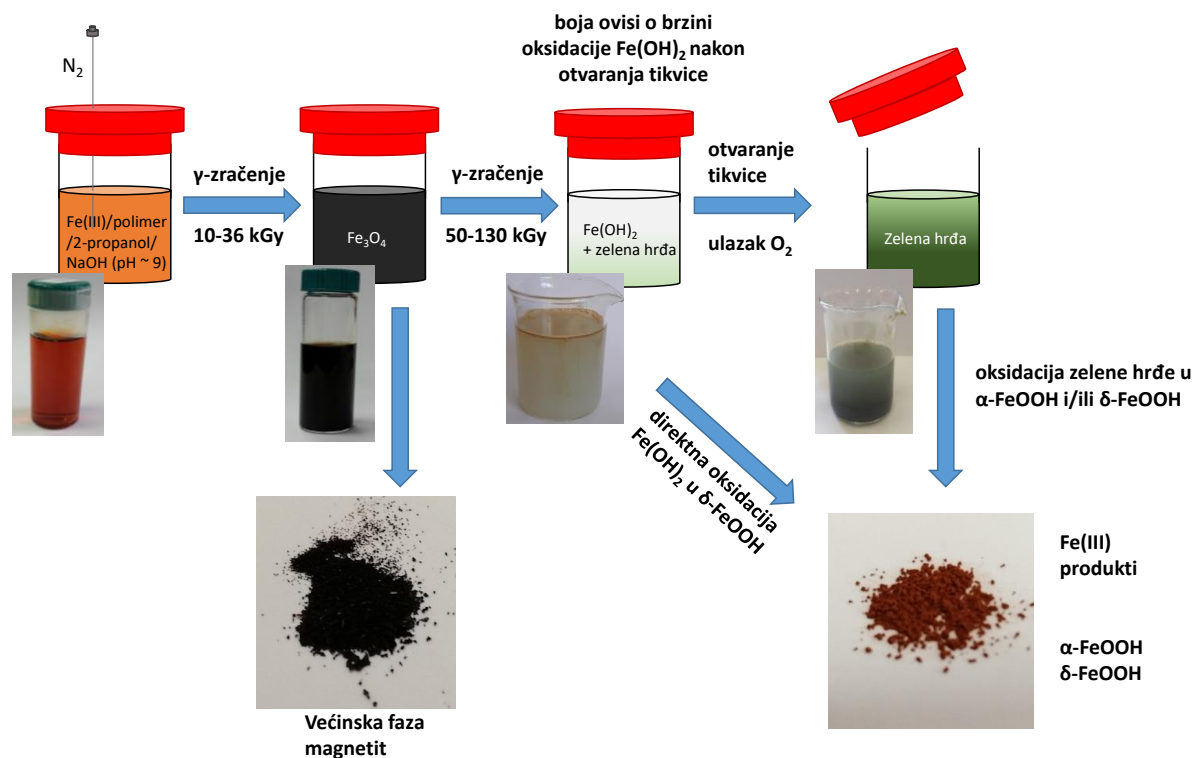
10 do 20 kGy nije se značajno razlikovala, iako je došlo do porasta udjela  $\text{Fe}^{2+}$  od 22 do 45 %. Uzorak DD2-10 ima 30,1 %  $\text{Fe(II)}$  (određeno iz stehiometrije magnetita), dok je spektrofotometrijski određeno da  $\gamma$ -ozračivanjem dozom 10 kGy nastaje samo 22 %  $\text{Fe}^{2+}$ . To je zato što se 30,1 %  $\text{Fe}^{2+}$  odnosi samo na postotak u magnetitu, dok uzorak DD2-10 uz magnetit može sadržavati i nešto amorfnu  $\text{Fe(III)}$  fazu. Povećana pozadina na difraktogramu uzorka DD2-10 (slika 33) potvrđuje ovu pretpostavku. Djelomično razilaženje vrijednosti  $\text{Fe}^{2+}$  određenog spektrofotometrijski u suspenziji ozračenoj s 20 kGy (45,5 %) i u izoliranom uzorku DD2-20 (31 % određeno iz stehiometrije magnetita) je rezultat oksidacije preostalog  $\text{Fe}^{2+}$  nastalog u suspenziji u neku dodatnu  $\text{Fe(III)}$  amorfnu fazu prisutnu u maloj količini. Najbolje podudaranje vrijednosti  $\text{Fe}^{2+}$  određenog spektrofotometrijski u suspenziji (34,8 %) i u izoliranom uzorku (30,5 % određeno iz stehiometrije magnetita) je za uzorak DD2-14, zato što je upravo 14 kGy najbolja doza za dobivanje monofaznog uzorka gotovo potpuno stehiometrijskog magnetita. Kada je  $\gamma$ -ozračivanjem u sustavu nastalo više od 69 %  $\text{Fe}^{2+}$ , praškasti uzorci su se sastojali isključivo od  $\text{Fe(III)}$  vrsta: nanodiskova  $\delta\text{-FeOOH}$  i nanočestica  $\alpha\text{-FeOOH}$ . Također, kristalna anizotropija (izračunata kao omjer veličina kristalnih domena difrakcijskih linija 100 i 110) faze  $\delta\text{-FeOOH}$  je rasla s 1,6 za uzorak DD2-36 na 2,1 za uzorak DD2-130.

Tablica 8. Scherrerova analiza veličine kristalnih domena izračunatih za getit, magnetit i  $\delta\text{-FeOOH}$

uzorak →			DD2-10	DD2-14	DD2-20	DD2-36	DD2-50	DD2-75	DD2-130
Faza	<i>hkl</i>	$2\theta / ^\circ$	<i>D<sub>hkl</sub></i> / nm						
magnetit	311	35,5	7,7	8,1	8,0				
getit	110	21,2				3,8	4,5	3,4	3,3
$\delta\text{-FeOOH}$	100	35,1				16	17	20	25
$\delta\text{-FeOOH}$	011	40,4				14	14	16	16
$\delta\text{-FeOOH}$	012	53,8				10	13	16	13
$\delta\text{-FeOOH}$	110	63,0				10	10	13	12

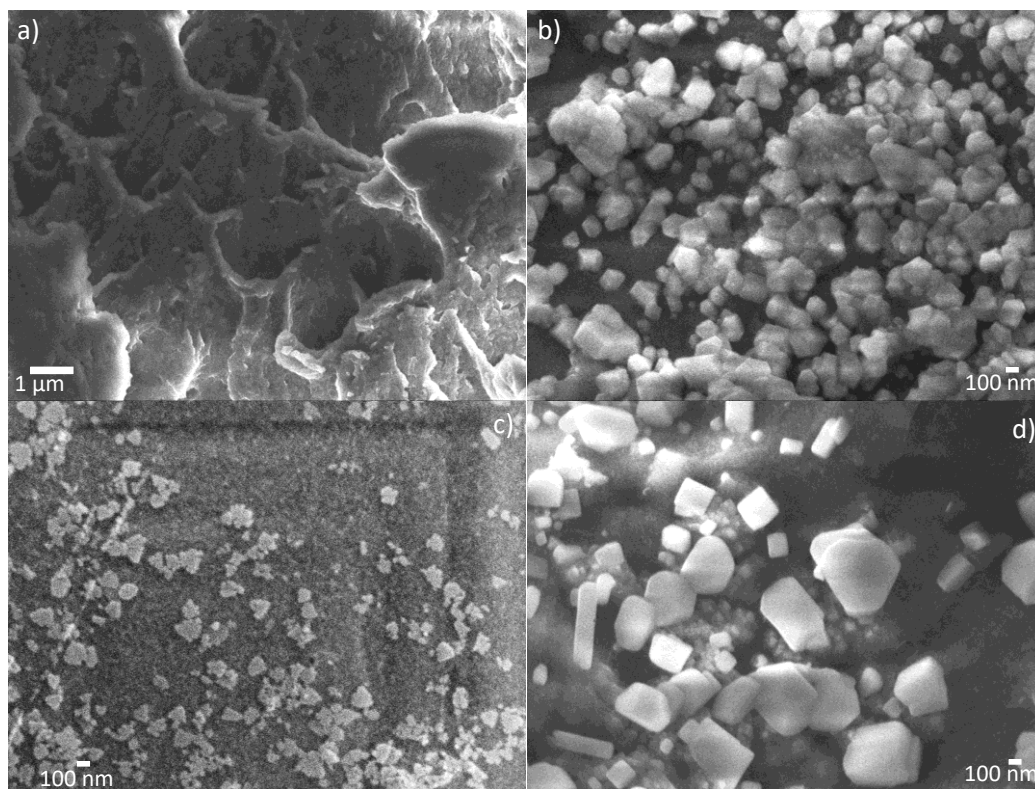
Iz ovih rezultata i rezultata prethodnog poglavlja (poglavljje 4.1.1), može se uspostaviti općeniti mehanizam transformacija (slika 34). U nizu reakcija, ozračivanjem dolazi do

reduktivnog otapanja nanočestica prekursora ferihidrita, koji ponovno kristalizira kao magnetit, koji daljnjim povećanjem doze transformira u  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . U kontaktu sa zrakom  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  također i djelomično oksidira te prelazi u zelenu hrđu tipa I ili II; ona pak tijekom izolacije dodatno oksidira te iz nje mogu nastati  $\delta\text{-FeOOH}$  i drugi oksihidroksidi i oksidi, uključujući i magnetit.<sup>6,175</sup> Ovi međuprodukti su potvrđeni strukturnom analizom uzoraka izoliranih s glicerolom, a spektrofotometrijski određen udio  $\text{Fe}^{2+}$  odgovara literaturnim vrijednostima koje su potrebne za nastanak intermedijarnih faza. Kako bi se sintetizirao magnetit  $\gamma$ -zračenjem treba nastati 22 - 45 %  $\text{Fe}^{2+}$  pri pH  $\sim 9$ . S druge strane za sintezu  $\delta\text{-FeOOH}$   $\gamma$ -zračenje mora stvoriti više od 69 %  $\text{Fe}^{2+}$  (iz eksperimentalnih rezultata) pri pH  $\sim 9$ , uz dodatan uvjet da stvoreni  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  topotaktički (bez promjene strukture) izravno oksidira u  $\delta\text{-FeOOH}$ , ili prvo u karbonatnu zelenu hrđu ( $\text{GR}(\text{CO}_3)^{2-}$ ), koja zatim oksidira u  $\delta\text{-FeOOH}$ . Udio  $\text{Fe}^{2+}$  potreban za nastanak zelene hrđe je  $\geq 67\%$ .<sup>6</sup> Ovaj uvjet je zadovoljen pri dozi od 36 kGy, gdje je udio  $\text{Fe}^{2+}$  bio  $\sim 75\%$  za dekstran sulfat, te  $\sim 69\%$  za DEAE-dekstran. Upravo iz ovog razloga, pri dozama od 36 kGy u izoliranim uzorcima s glicerolom dominantnije su zelene hrđe od  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . Kada je redukcija praktički potpuna ( $\sim 100\%$   $\text{Fe}^{2+}$ ) kao što je to na dozi iznad 75 kGy,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  postaje jedina intermedijarna faza, što se vidi ne samo iz rendgenske difrakcije, već i iz hiperfinskih parametara komponenti iz Mössbauerovih spektara. Stoga je odabir pravog polimera, kao što je DEAE-dekstran, presudan za sintezu  $\delta\text{-FeOOH}$  nanodiskova  $\gamma$ -ozračivanjem. Upravo to je razlog što se do sada, u literaturi,  $\gamma$ -zračenjem uglavnom dobivao magnetit.<sup>60,118,120,121,125,127,176-178</sup> Korištenjem DEAE-dekstrana za disperziju i stabilizaciju prekursorskih čestica omogućena je dovoljno visoka redukcija za dobivanje nanodiskova feroksihita ( $\delta\text{-FeOOH}$ ) pri višim dozama zračenja. Međutim, veličina i anizotropija nanodiskova  $\delta\text{-FeOOH}$ , kao i količina getita nastalog kao nečistoća, ovisi o dozi, čistoći kemikalija, načinu izolacije i drugim eksperimentalnim čimbenicima.

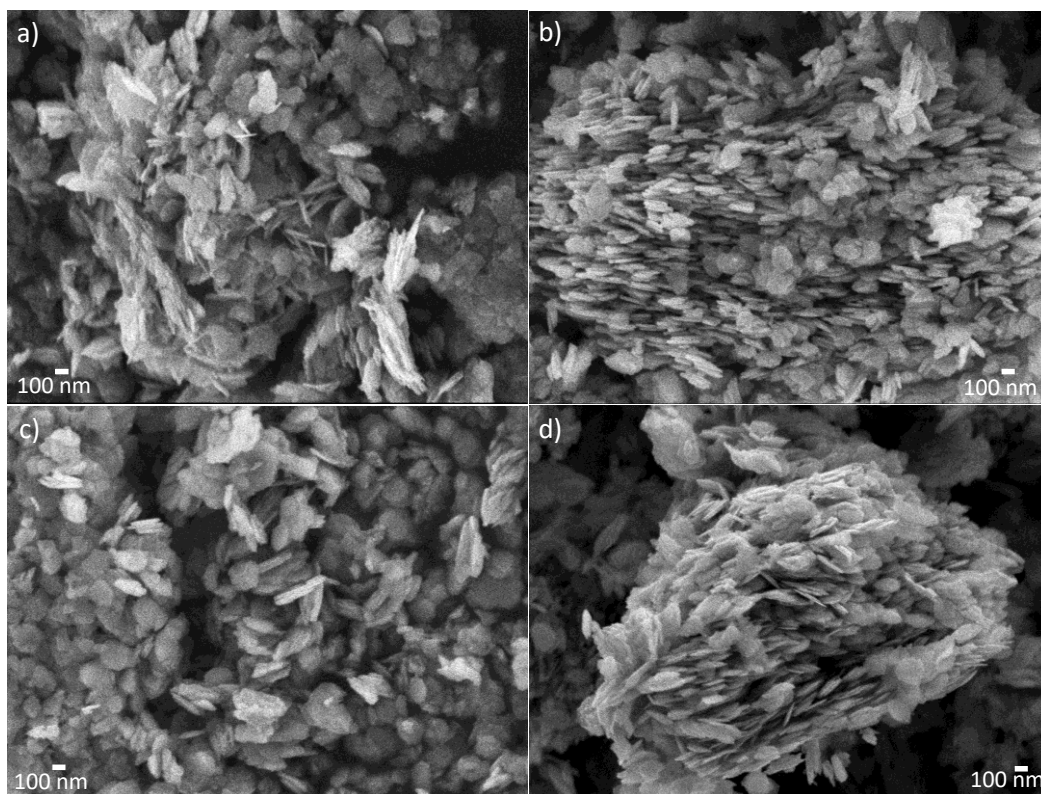


Slika 34. Pojednostavljeni mehanizam reakcije sinteze, odnosno transformacija do kojih dolazi  $\gamma$ -ozračivanjem koloidne otopine Fe(III) prekursora u prisustvu DEAE-dekstrana

Slika 35 prikazuje mikrografije SEM uzoraka ozračenih nižim dozama (DD2-5, DD2-10, DD2-14 i DD2-20). Uzorci DD2-5 i DD2-10 se sastoje od amorfne mase u kojoj se ne opažaju pojedinačne čestice. Uzorci DD2-14 i DD2-20 sastoje se uglavnom od vrlo malih čestica. Veće čestice kubičnog oblika prisutne na površini uzorka su nečistoće NaCl, budući da uzorci nisu isprani. Slika 36 prikazuje mikrografije uzoraka ozračenih višim dozama (DD2-36, DD2-50, DD2-75 i DD2-130). Uzorci se sastoje od izraženih, jasno vidljivih nanočestica  $\delta\text{-FeOOH}$  u morfologiji pravilnih nanodiskova. Najuniformniji i prosječno najmanji nanodiskovi su kod uzorka DD2-50 (~166 nm). Uzorak DD2-75 sadrži prosječno najveće nanodiskove (~198 nm). Uzorak DD2-36 i DD2-130 imaju sličan prosjek veličina nanodiskova (~180 – 185 nm). Debljine diskova za uzorke DD2-36, DD2-50 i DD2-75 variraju od 15 do 30 nm, dok su za uzorak DD2-130 puno manje, od 10 do 20 nm. Ove procjene debljine i promjera diskova se dobro slažu i s određenim kristalnim domenama Scherrerovom jednadžbom te potvrđuju najveću kristalnu anizotropiju kod uzorka DD2-130.

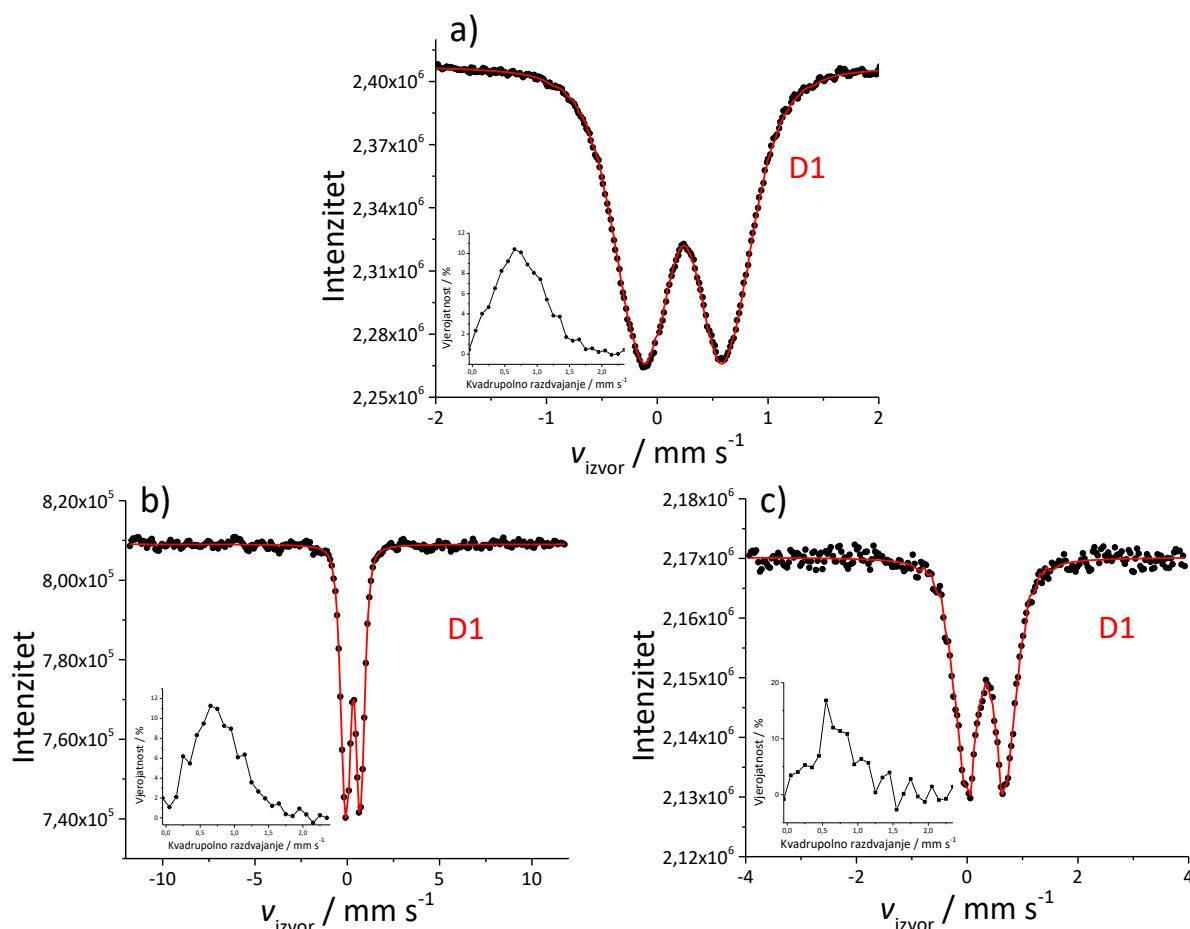


Slika 35. Mikrografije SEM uzoraka DD2-5 (a), DD2-10 (b), DD2-14 (c) i DD2-20 (d)



Slika 36. Mikrografije SEM uzoraka DD2-36 (a), DD2-50 (b), DD2-75 (c) i DD2-130 (d)

Budući da su sintetizirani uzorci u većini slučajeva superparamagnetski materijali, uz analizu Mössbauerovom spektroskopijom pri sobnoj temperaturi napravljena je i analiza Mössbauerovom spektroskopijom pri temperaturi tekućeg dušika. Iz serije uzoraka za analizu su odabrana četiri uzorka: DD2-0, DD2-14, DD2-50 i DD2-75. Ovi uzorci su odabrani jer dobro opisuju sve faze koje nastaju prilikom  $\gamma$ -ozračivanja, te opisuju cijeli raspon radiolitički nastalog  $\text{Fe}^{2+}$  (0 %, 34,8 %, 82,1 % i 100,0 %). Neozračeni uzorak Fe(III) prekursora DD2-0 karakteriziran je dubletnim spektrom pri sobnoj temperaturi (slika 37a). Široka distribucija kvadrupolnog razdvajanja (umetak u slici) i vrijednost  $\langle \Delta^2 \rangle / \langle \Delta \rangle^2 = 1,25$  označavaju da je sintetizirani uzorak gotovo u potpunosti amorfan s malim veličinama kristalita.<sup>179</sup> Vrijednosti hiperfinskih parametara pokazuju da u sustavu nema  $\text{Fe}^{2+}$ , što je i očekivano za ovaj uzorak. Ovo je u skladu s rendgenskom difrakcijom kojom je identificiran ferihidrit. Na uzorku je napravljena Mössbauerova spektroskopija pri 77 K, i na izoliranom prahu (slika 37b) i u obliku zaleđene suspenzije (slika 37c). Na spektrima su vidljivi samo dubleti. Ni pri temperaturi od 77 K nije vidljivo magnetsko uređenje. Hiperfinski parametri i vrijednosti  $\langle \Delta^2 \rangle / \langle \Delta \rangle^2$  su slični za oba spektra, što govori kako je nastali ferihidrit gotovo identičan prije i nakon izolacije. To je još jedna potvrda da se radi o vrlo malim prekursorskim nanočesticama ferihidrita prije zračenja te da ozračivanjem dolazi do transformacije prekursora u čvrstom stanju.

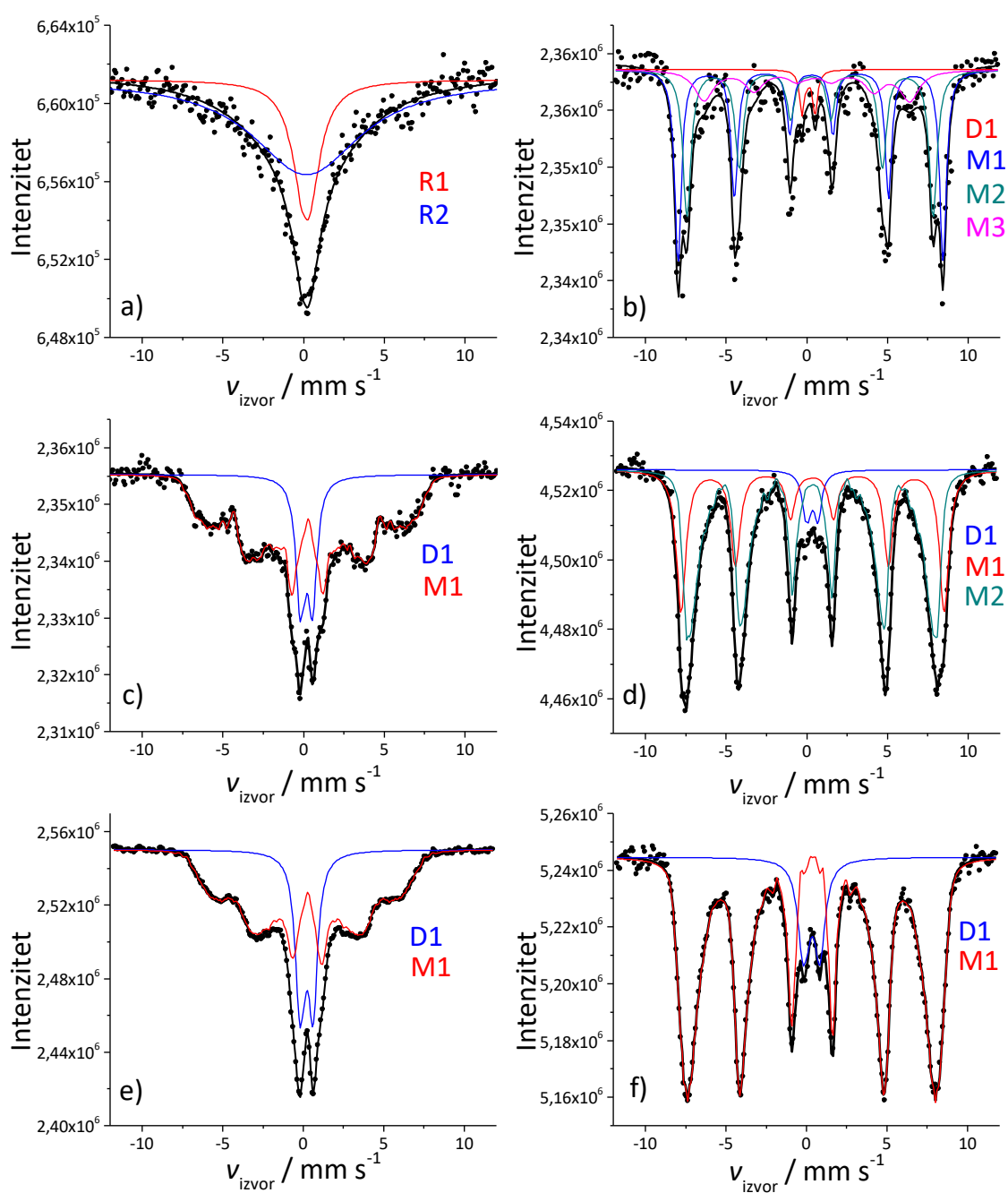


Slika 37. Mössbauerovi spektri nezračenog uzorka DD2-0, odnosno Fe(III) prekursora, pri sobnoj temperaturi (a) i pri 77 K u formi izoliranog praha (b) i suspenzije (c) (u umetcima su prikazane distribucije kvadrupolnog razdvajanja)

Mössbauerov spektar pri sobnoj temperaturi uzorka DD2-14 je prikazan na slici 38a, a Mössbauerovi parametri dani u tablici 9. Spektar je karakteriziran s dvije singletne linije (dobro kristalni magnetit se sastoji od dva razlučena seksteta) koje su posljedica fenomena superparamagnetske relaksacije čestica, tj. vrijeme relaksacije (odnosno vrijeme reorijentacije magnetskih spinova) je kraće od vremena mjerenja Mössbauerove spektroskopije<sup>166</sup> ( $5 \cdot 10^{-8}$  s). Na spektru uzorka DD2-14 snimljenom pri 77 K (slika 38b) je vidljivo nekoliko komponenti (seksteti i dublet) koje su posljedica usporavanja vremena magnetske relaksacije i magnetskog uređenja u sintetiziranom uzorku. Temperatura od 77 K je značajno ispod temperature Verweyevog prijelaza ( $\sim 120$  K) pri kojoj se događa fazni prijelaz u magnetitnoj fazi. U ovom slučaju, magnetit se najčešće sastoji od 4 do 5 sekstetnih komponenti<sup>13</sup>, međutim, zbog loše statistike spektar nije bilo moguće prilagoditi na taj način. Iz spektra pri 77 K može se zaključiti



kako je riječ o značajno oksidiranom magnetitu, budući da izostaju komponente koje bi mogle opisivati  $\text{Fe}^{2+}$  ione. Oksidacija nanočestica magnetita nije iznenađujuća jer su sintetizirane izuzetno male nanočestice magnetita, koje su zbog svoje velike površine jako podložne oksidaciji u nanočestice maghemita. Mössbauerov spektar pri sobnoj temperaturi uzorka DD2-50 (slika 38c) karakteriziran je superparamagnetskim dubletom D1 i kolapsirajućim sekstetom M1 koji je posljedica široke distribucije veličina nanočestica. Superparamagnetski dublet je asigniran izrazito malim česticama getita, a kolapsirajući sekstet nanodiskovima  $\delta\text{-FeOOH}$  faze (u skladu sa XRD analizom). Spektar ovog uzorka dobiven pri 77 K (slika 38d) sadrži dublet, kojem se smanjila površina, što upućuje da je dio čestica getita magnetski blokiran pri ovoj temperaturi, a dio čestica i pri temperaturi od 77 K pokazuje fenomen superparamagnetske relaksacije. Sekstet M1 odgovara parametrima fazi  $\delta\text{-FeOOH}$ , međutim, zbog sličnosti parametara seksteta getita i  $\delta\text{-FeOOH}$  distribuciju nije moguće pripisati jednoj ili drugoj fazi. Mössbauerovi spektri uzorka DD2-75 pri sobnoj temperaturi (slika 38e) i pri 77 K (slika 38f) su vrlo slični uzorku DD2-50. Spektri se sastoje od dubleta D1 i kolapsirajućeg seksteta M1 pri sobnoj temperaturi, te dubleta i bolje definiranog seksteta pri 77 K. Fazni sastav je identičan uzorku DD2-50; uzorak se sastoji od getita i  $\delta\text{-FeOOH}$ . Razlika je u spektrima pri 77 K, kod kojih je za prilagodbu sekstetnog dijela spektra, korištena distribucija magnetskog polja, te nije prilagođen niti jedan diskretni sekstet kod uzorka ozračenog dozom od 75 kGy (DD2-75).



Slika 38. Mössbauerovi spektri pri sobnoj temperaturi (a, c, e) i pri 77 K (b, d, f) uzoraka DD2-14 (a, b), DD2-50 (c, d) i DD2-75 (e, f)

Tablica 9.  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauerovi parametri pri sobnoj temperaturi i 77 K za uzorke DD2-0, DD2-14, DD2-50 i D2-75

Uzorak	Kriv- ulja	$\delta /$ $\text{mm s}^{-1}$	$\Delta$ ili $2\varepsilon /$ $\text{mm s}^{-1}$	$B_{\text{hf}} /$ T	$\Gamma /$ $\text{mm s}^{-1}$	Relativna površina / %	$\chi^2$
DD2-0 300 K	D1	0,36	0,78	-	0,21*	100	1,10
DD2-0 77 K	D1	0,45	0,77	-	0,21*	100	2,84
DD2-0 77 K zaleđena suspencija	D1	0,45	0,72	-	0,21*	100	1,00
DD2-14 300 K	R1	0,35	0,00*	-	0,90	25,0	1,10
	R2	0,35	0,00*	-	4,00*	75,0	
DD2-14 77 K	D1	0,27	0,72	-	0,36*	3,3	0,71
	M1	0,42	-0,06	50,78	0,50	40,8	
	M2	0,39	-0,04	47,14	0,61	37,9	
	M3	0,39	-0,45	39,37	1,40	18,0	
DD2-50 300 K	D1	0,34	0,68	-	0,65	20,0	0,48
	R	0,38	-0,06	21,96	0,36*	80,0	
DD2-50 77 K	D1	0,48	0,64	-	0,57	4,5	0,84
	M1	0,50	0,04	50,41	0,71	34,4	
	M2	0,48	-0,02	25,71	0,36*	61,1	
DD2-75 300 K	D1	0,34	0,64	-	0,54	14,9	0,41
	M1	0,37	-0,09	20,22	0,36*	85,1	
DD2-75 77 K	D1	0,48	0,94	-	0,80	11,9	1,12
	M1	0,49	-0,03	40,00	0,36*	88,1	

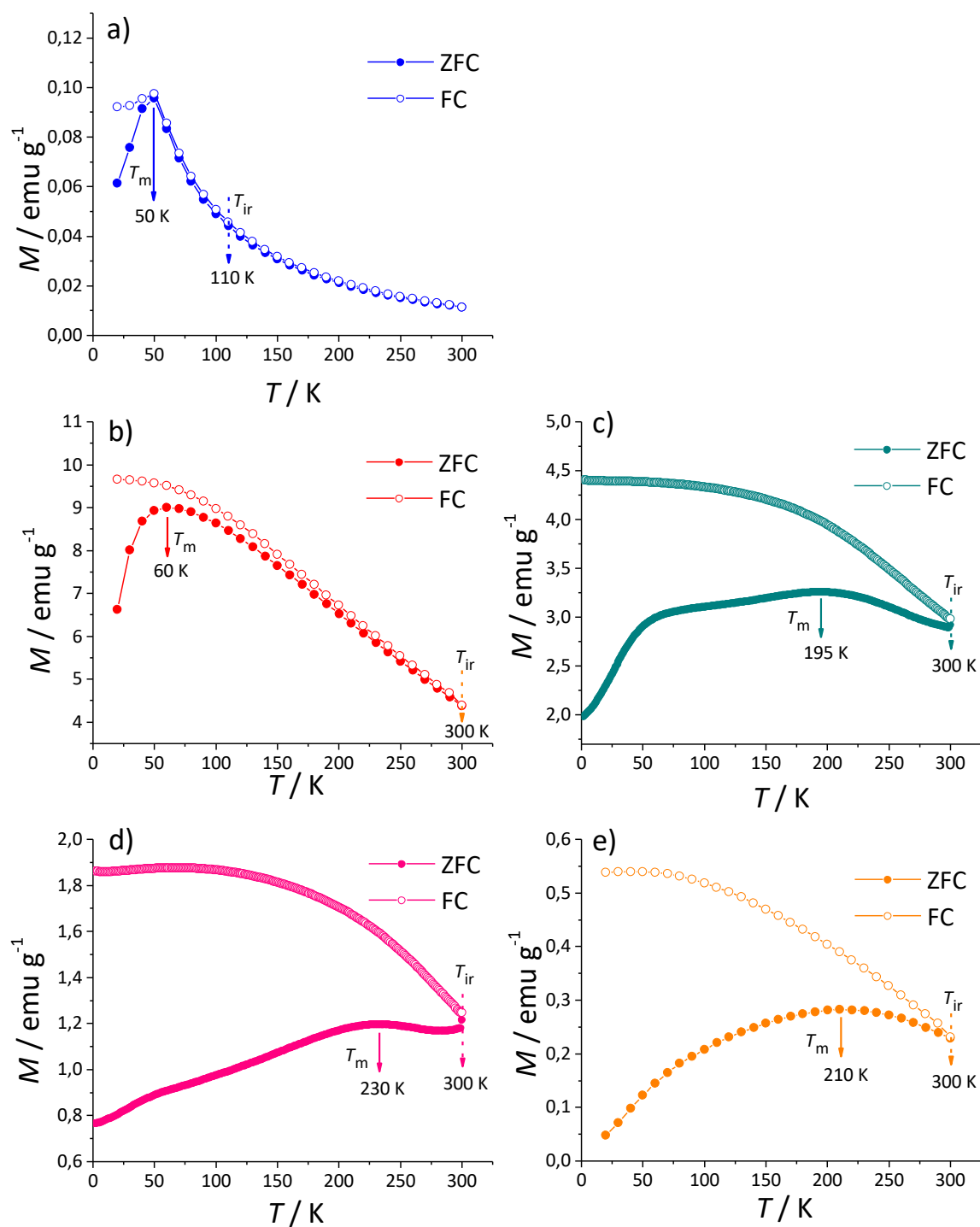
Legenda:  $\delta$  = izomerni pomak dan relativno prema  $\alpha\text{-Fe}$  pri sobnoj temperaturi;  $\Delta$  = kvadrupolno razdvajanje;  $2\varepsilon$  = kvadrupolni pomak;  $B_{\text{hf}}$  = hiperfino magnetsko polje;  $\Gamma$  = širina linije. Pogreška:  $\delta = \pm 0,01 \text{ mm s}^{-1}$ ;  $\Delta = \pm 0,01 \text{ mm s}^{-1}$ ;  $B_{\text{hf}} = \pm 0,2 \text{ T}$ ;  $\chi^2$  = kakvoća prilagodbe. \*vrijednost je fiksirana tijekom prilagodbe spektra

Kako bi se bolje pojasnila magnetska svojstva uzoraka napravljena su magnetska mjerenja supravodljivim kvantnim interferentnim uređajem (SQUID). Mjerenja su rađena na uzorcima DD2-0, DD1-36, DD2-50, DD2-75 i DD1-130. Ovi uzorci su odabrani kao najreprezentativniji u smislu fazne čistoće, morfologije i dostupnosti potrebnih količina uzoraka za provođenje analize. Slika 39 prikazuje ZFC (engl. *zero-field-cooled*) i FC (engl. *field-cooled*) magnetizaciju uzoraka kao funkciju temperature pri jakosti magnetskog polja ( $H$ ) 100 Oe. Maksimalna temperatura na krivulji ZFC ( $T_{\text{maks}}$ ) je povezana s temperaturom blokiranja magnetskih svojstava ( $T_B$ , engl. *blocking temperature*). Iznad  $T_B$ , magnetski momenti mijenjaju orijentaciju brže od vremena mjerenja odabrane metode, zbog čega je prosječna vrijednost magnetizacije nula, što je karakteristika superparamagnetskih čestica. Kako svaka čestica određenog volumena ima odgovarajuću vrijednost  $T_B$ , tako uska ili široka distribucija veličina (volumena) čestica daje distribuciju  $T_B$  i rezultira širokim ili uskim maksimumom na krivulji ZFC. Nadalje, temperatura pri kojoj se krivulje ZFC i FC spajaju (preklapaju),  $T_{\text{ir}}$ , odgovara deblokiranju magnetskih svojstava za najveće čestice prisutne u uzorku. Pri temperaturi višoj od  $T_{\text{ir}}$  sve čestice pokazuju superparamagnetsko ponašanje. Blizina  $T_{\text{maks}}$  i  $T_{\text{ir}}$  upućuje na usku distribuciju temperatura blokiranja, a samim time i na usku distribuciju magnetskih čestica po veličini<sup>180</sup>.

Krivulja ZFC neozračenog uzorka Fe(III) prekursora DD2-0 (slika 39a) karakterizirana je niskom magnetizacijom i oštrim maksimumom pri  $T_{\text{maks}} = 50$  K. Pri temperaturama iznad  $T_{\text{maks}}$ , ZFC i FC krivulje se gotovo u potpunosti preklapaju, međutim pažljivijim promatranjem vidljivo je da se te dvije krivulje spajaju pri  $T_{\text{ir}} = 110$  K. Oštar ZFC maksimum i blizina  $T_{\text{maks}}$  i  $T_{\text{ir}}$  upućuju na usku distribuciju veličine čestica. Uzorak DD1-36 (slika 39b) karakteriziran je s umjereno širokim ZFC maksimumom pri  $T_{\text{maks}} = 60$  K i  $T_{\text{ir}}$  pri 300 K. Velika udaljenost  $T_{\text{ir}}$  i  $T_{\text{maks}}$  upućuje na široku distribuciju veličine nanočestica, što je u skladu s rezultatima TEM analize (slika 30) na kojoj su vidljive dvije vrste morfologije čestica u uzorku DD1-36: dugački štapići i male sferične nanočestice. Osim toga, vrijednost  $T_{\text{maks}}$  dobro odgovara literaturnoj vrijednosti za magnetitne nanočestice sličnih dimenzija modificiranih prirodnim dekstranom.<sup>181</sup> Dvije različite morfologije rezultiraju širokom distribucijom veličine čestica. Uzorak DD2-50 (slika 39c) karakteriziran je širokim ZFC maksimumom pri  $T_{\text{maks}} = 195$  K i  $T_{\text{ir}}$  iznad 300 K. Slične karakteristike kao i uzorak DD2-50 pokazivao je i uzorak DD2-75 (slika 39d). ZFC maksimum je pri  $T_{\text{maks}} = 230$  K, a  $T_{\text{ir}}$  je također iznad 300 K. Maksimum na ZFC krivulji kod uzorka DD2-75 je također izrazito širok, s visokom temperaturom blokiranja. Krivulje ZFC i FC

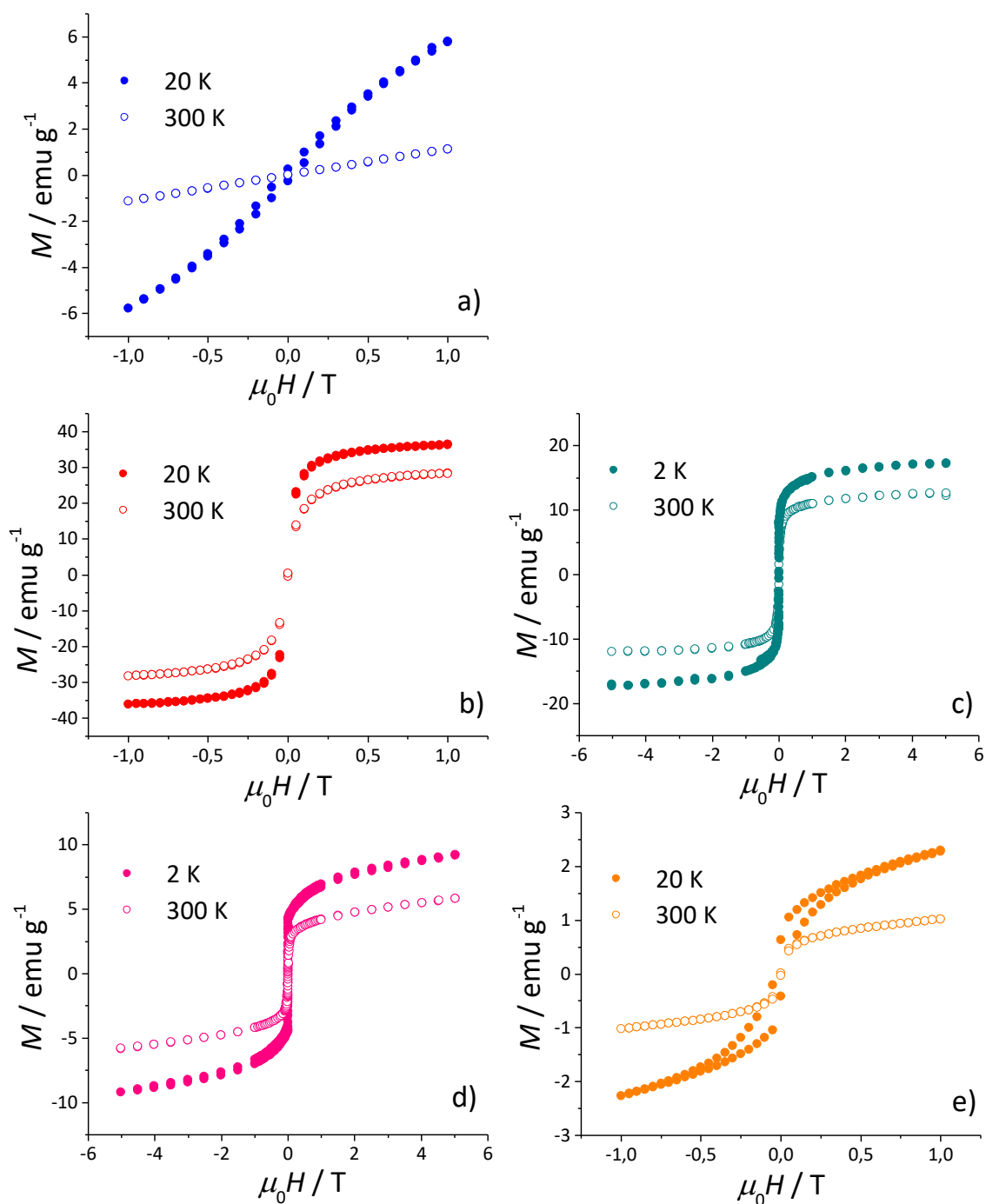
uzorka DD1-130 (slika 39e) pokazuju ireverzibilno ponašanje i jaku divergenciju sve do 300 K bez obzira na morfologiju čestica, što potvrđuje intrinzička magnetska svojstva  $\delta$ -FeOOH nanočestica pri sobnoj temperaturi s Curievom temperaturom iznad 300 K. Zbog vrlo malih količina uzoraka, termomagnetske krivulje su rađene samo do 300 K, kako ne bi došlo do uništavanja uzorka. Inače, Curieva temperatura relativno dobro kristalnog  $\delta$ -FeOOH je oko 455 K, gdje dolazi do ireverzibilne transformacije i dehidroksilacije  $\delta$ -FeOOH što rezultira i ireverzibilnim termomagnetskim krivuljama.<sup>182</sup> Kao i kod uzorka DD1-130, koji ima praktički identičan fazni sastav kao i uzorci DD2-50 i DD2-75, ovako velika razlika između  $T_{\text{maks}}$  i  $T_{\text{ir}}$  upućuje na široku distribuciju veličina čestica. Temperatura  $T_{\text{maks}}$  kod uzorka DD2-50 je nešto manja u odnosu na uzorak DD1-130, iz čega se može zaključiti kako je i prosječna veličina čestica manja. Krivulje ZFC i FC uzoraka DD2-50 i DD2-75, u odnosu na uzorak DD1-130, posjeduju i drugi maksimum na krivulji ZFC (~60 K), što je posebno vidljivo kod uzorka DD2-50. Moguće je da su ovi maksimumi posljedica temperature blokiranja nanočestica  $\alpha$ -FeOOH, budući da ovi uzorci sadrže puno veću količinu  $\alpha$ -FeOOH faze.

Široki ZFC maksimum može se objasniti takozvanom magnetskom frustracijom koja je posljedica složenih međučestičnih magnetskih interakcija i nesavršenom površinom čestica koja se razlikuje od unutarnjeg dijela (jezgre) čestice. Površina malih nanočestica karakterizirana je nesavršenim uređenjem unutar kristalne rešetke, površina nanočestica sadrži više šupljina, prekinutih kovalentnih veza. Uređenost atoma na površini je znatno slabija u odnosu na unutrašnjost nanočestice, a spinovi na površini nisu potpuno paralelni već su zakrenuti jedan prema drugom što također utječe na magnetska svojstva.<sup>183-185</sup>



Slika 39. Krivulje ZFC (puni simboli) i FC (prazni simboli) magnetizacije uzoraka DD2-0 (a), DD1-36 (b), DD2-50 (c), DD2-75 (d) i DD1-130 (e) kao funkcija temperature pri jakosti polja od 100 Oe (10 mT)

Slika 40 prikazuje magnetsko ponašanje (magnetizaciju) uzoraka pri 300 K (prazni simboli) i pri 2 K ili 20 K (puni simboli) kao funkciju primjenjenog magnetskog polja jakosti do 1 T ili 5 T. Pri 300 K uzorak prekursora DD2-0 (slika 40a) pokazuje linearnu ovisnost magnetizacije o primijenjenom magnetskom polju, što je u skladu s paramagnetskim ponašanjem. S druge strane, magnetska histereza pri 20 K je ireverzibilna (otvorena), najvjerojatnije zbog nekompenziranih spinova unutar malih kristalnih domena na površini nanočestica (tj. zbog nekompenziranih površinskih spinova na granicama kristalnih domena). Svi ozračeni uzorci pokazuju superparamagnetsko ponašanje s reverzibilnom magnetizacijom u obliku slova S pri 300 K (slika 40). U superparamagnetskim česticama svi magnetski momenti fluktuiraju s vremenom relaksacije kraćem od vremena mjerenja, i zato je koercitivnost jednaka nuli. Pri 20 K, uzorak DD1-36 (slika 40b) zadržava superparamagnetsko ponašanje što znači da čak ni na ovako niskoj temperaturi čestice nisu magnetski blokirane. Uzorak je gotovo u potpunosti magnetski saturiran primjenom relativno malog polja od 1 T. Uzorak DD2-50 (slika 40c) pokazuje reverzibilnu magnetizaciju čak i pri 2 K. Primjenom polja do 5 T uzorak je magnetski saturiran s relativno visokom saturacijskom magnetizacijom,  $M_s = 12,4 \text{ emu g}^{-1}$  pri 300 K, odnosno  $17,2 \text{ emu g}^{-1}$  pri 2 K. Važno je napomenuti da su ovo iznimno visoke vrijednosti. Chen i sur.<sup>53</sup> su sintetizirali 2D nanoplohe  $\delta\text{-FeOOH}$  kojima je saturacijska magnetizacija iznosila  $7,5 \text{ emu g}^{-1}$ . Autori su usporedili ovu vrijednost sa sličnim 2D materijalima, poput grafena i njegovih analoga, te su zaključili kako njihove  $\delta\text{-FeOOH}$  nanoplohe posjeduju najveću magnetizaciju zasićenja u tom nizu. Uzorak DD2-75 (slika 40d) također pokazuje reverzibilnu magnetizaciju i pri 300 K i pri 2 K, međutim, ovaj uzorak nije magnetski saturiran primjenom polja do 5 T, što može biti posljedica magnetskih frustracija momenata na površini čestice zbog njihove morfologije i veličine. Uzorci DD2-50 i DD2-75 su vrlo slični, a uzorak DD1-130 (slika 40e) pokazuje blago otvorenu histerezu pri 20 K što upućuje na magnetski blokirane čestice s vrijednošću koercitivnosti od  $H_c = 308 \text{ Oe}$  i remanentnom magnetizacijom od  $M_R = 0,64 \text{ emu g}^{-1}$ .



Slika 40. Krivulje magnetizacije pri sobnoj temperaturi (300 K, prazni simboli) i pri niskoj temperaturi (20 K ili 2 K, puni simboli) uzoraka DD2-0 (a), DD1-36 (b), DD2-50 (c), DD2-75 (d) i DD1-130 (e) u ovisnosti o primijenjenom magnetskom polju do 5 T



Mössbauerova spektroskopija pri temperaturi tekućeg dušika i SQUID magnetometrija dale su uvid u kompleksno magnetsko ponašanje sintetiziranih uzoraka, te su pokazala kako čestice nastale ozračivanjem zaista pokazuju fenomen superparamagnetske relaksacije. Pokazano je kako u sintetiziranim uzorcima, kada je u sustavu prisutna spinelna struktura (magnetit), dolazi do gotovo potpune oksidacije Fe(II) u Fe(III) te da je dominantna faza maghemit. Razlog tome je vrlo mala veličina sintetiziranih nanočestica magnetita, odnosno njihova velika površina, zbog čega lako oksidiraju u nanočestice maghemita. Mössbauerova spektroskopija pri 77 K također je potvrdila prisutnost izuzetno malih prekursorskih nanočestica i u izoliranom prekursorskom uzorku i u prekursorskoj suspenziji, što je dodatna potvrda izuzetno dobre disperzije i stabilizacije prekursorskih nanočestica polimerom DEAE-dekstranom. Magnetska svojstva uzoraka sintetiziranih pri višim dozama (>50 kGy), gdje nastaju primarno nanodiskovi  $\delta$ -FeOOH, su vrlo slična. Dakle, kad se postigne potpuna redukcija Fe(III) u Fe(II), daljne ozračivanje nema više značajnu ulogu, iako bi se moglo očekivati i suprotno, budući da je i XRD analiza pokazala određenu razliku u kristalnoj anizotropiji nanodiskova  $\delta$ -FeOOH u ovisnosti o dozi. Osim toga, povećanjem apsorbirane doze nastaje i više degradacijskih produkata polimera, koji mogu favorizirati kristalizaciju određenih faza željezovih oksida jer je poznato da je kemija željeza i njegovih oksida vrlo osjetljiva na prisutne aditive (poput aniona) u sintezi.<sup>28,55,124</sup>

#### *4.1.3. Utjecaj početne koncentracije $Fe^{3+}$ i koncentracije dekstrana i DEAE-dekstrana, odnosno njihovog omjera*

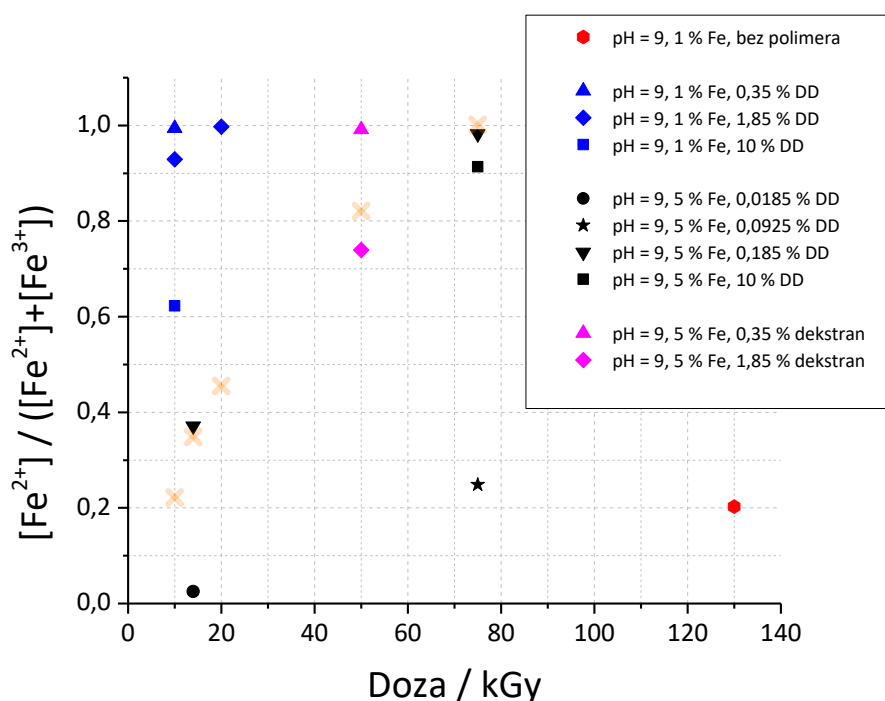
Za očekivati je da disperzija i stabilizacija čestice prekursora i konačni redukcijski uvjeti ne ovise samo o vrsti polimera i apsorbiranoj dozi, već da određeni učinak mogu imati i prosječna molekulska masa polimera, koncentracija polimera i početna koncentracija  $Fe^{3+}$ , čime se mijenja i omjer polimer/ $Fe^{3+}$ , te pH vrijednost prekursorske suspenzije. Stoga je istražen utjecaj ovih eksperimentalnih čimbenika na redukcijske uvjete stvorene  $\gamma$ -ozračivanjem, stabilnost suspenzije te fazni sastav i morfološke karakteristike sintetiziranih uzoraka. Prvenstveno je rađeno spektrofotometrijsko određivanje  $Fe^{2+}$  kako bi se dobio uvid u stupanj redukcije, a kod odabranih uzoraka napravljena je strukturna i morfološka analiza. Budući da je varirano više eksperimentalnih čimbenika, uzorci su imenovani kao DD3-doza/pH/poč. konc.  $Fe^{3+}$ /konc. polimera.

Rezultati spektrofotometrijskog određivanja  $Fe^{2+}$  dani su na slici 41. Smanjenjem početne koncentracije  $Fe^{3+}$  soli s 5 % ( $1,75 \cdot 10^{-2}$  mol  $dm^{-3}$ ) na 1 % ( $3,5 \cdot 10^{-3}$  mol  $dm^{-3}$ ), uz istu

koncentraciju DEAE-dekstrana (1,85 %), došlo je do ogromnog porasta stupnja redukcije. Smanjenjem koncentracije  $\text{Fe}^{3+}$  na 1 % (1,85 % DEAE-dekstran) postignuta je skoro 100 %-tna redukcija  $\text{Fe}^{3+}$  već pri vrlo niskim dozama od 10 kGy i 20 kGy (plavi zakrenuti kvadrati), dok je za 100 %-tnu redukciju kod uzorka s 5 %  $\text{Fe}^{3+}$  (1,85 % DEAE-dekstran) bila potrebna doza od oko 75 kGy (narančasti križići). Kod uzorka s 5 %  $\text{Fe}^{3+}$  pri dozi 10 kGy reducirano je samo 22,2 %  $\text{Fe}^{3+}$ , što je četiri do pet puta manja redukcija. Suspenzije ozračene na 10 i 20 kGy s 1 %  $\text{Fe}^{3+}$  bile su bijele boje i potpuno stabilne. Bolja redukcija kod manje koncentracije  $\text{Fe}^{3+}$  je najvećim djelom posljedica dovoljne količine nastalih hidratiziranih elektrona da reduciraju gotovo svo  $\text{Fe}^{3+}$  koje je prisutno u manjoj koncentraciji. Nadalje, napravljena je analiza i na uzorku s 1 %  $\text{Fe}^{3+}$  bez polimera pri 130 kGy. I u ovom slučaju je došlo do znatnog porasta redukcije, s 11,2 % za uzorak s 5 %  $\text{Fe}^{3+}$  (slika 32, crni šesterokuti) na 20,3 % za uzorak s 1 %  $\text{Fe}^{3+}$  (slika 41, crveni šesterokut), što je gotovo dvostruko povećanje redukcije. S druge strane, u prisustvu DEAE-dekstrana dolazi do četverostrukog povećanja redukcije. Ovo upućuje na to da veća redukcija može biti posljedica još bolje stabilizacije nanočestica prekursora DEAE-dekstranom, odnosno nastanka manjih čestica prekursora i time boljeg kontakta s hidratiziranim elektronima, budući da smanjenjem koncentracije  $\text{Fe}^{3+}$  raste i omjer polimer/ $\text{Fe}^{3+}$ .

Peterostrukim povećanjem koncentracije DEAE-dekstrana s 0,35 % na 1,85 % te na 10 % rezultiralo je smanjenjem stupnja redukcije s 99,4 % na 93,9 % te na 62,3 %. Sve tri suspenzije su bile izrazito stabilne i transparentne. Također, s 0,35 %-tnom i 1,85 %-tnom konc. polimera, ozračivanjem nastaju bjelkaste stabilne suspenzije, s 10 % polimera crno-zelenkaste stabilne suspenzije, što je i u skladu s određenim udjelima  $\text{Fe}^{2+}$ . Ovi uzorci su analizirani i dinamičkim raspršenjem svjetlosti (DLS) prije  $\gamma$ -ozračivanja. Porastom koncentracije DEAE-dekstrana s 0,35 % na 10 % prosječan hidrodinamički promjer iz distribucije po volumenu čestica prekursora smanjuje se sa ~16 nm na ~4 nm (slika D9 u Dodatku). Efekt utjecaja koncentracije polimera je istražen i na uzorcima s 5 %  $\text{Fe}^{3+}$  s tri dodatne, različite koncentracije DEAE-dekstrana (0,0925 %, 0,185 % i 10 %) na dozi od 75 kGy (crni simboli). Povećanje koncentracije polimera s 0,185 % i 1,85 %, kod kojih je redukcija bila praktički 100 %-tna (nešto viša za 1,85 %), na 10 % uzrokovalo je smanjenje redukcije na 91,3 %. To je isti trend smanjenja redukcije uočen i kod uzoraka s 1 %  $\text{Fe}^{3+}$  ( $3,5 \cdot 10^{-3}$  mol  $\text{dm}^{-3}$ ) pri dozi od 10 kGy. Međutim, smanjenjem koncentracije polimera na 0,0925 % došlo je do velikog pada stupnja redukcije na 24,8 %. Razlog tome je što je koncentracija polimera od 0,0925 % nedovoljna da bi u potpunosti stabilizirala prekursorske čestice željezovih oksida. Prilikom povećavanja pH

do ~9, dolazi do trenutnog taloženja velikih agregata prekursora, što nepovoljno djeluje na mogućnost hidratiziranih elektrona da dođu u kontakt s  $\text{Fe}^{3+}$  u česticama prekursora. Isti efekt stabilizacije uočen je i kod uzoraka s 5 %  $\text{Fe}^{3+}$  s dvije različite koncentracije (0,0185 % i 0,185 %) na dozi od 14 kGy (crni simboli). Stupanj redukcije za uzorak DD3-14/9/5/0,185 iznosi 37,1 %, dok je za uzorak s deseterostruko manjom koncentracijom polimera 2,5 %. Usporedbom uzorka s 0,185 % polimera i uzorka s 1,85 % polimera (narančasti križići) može se vidjeti da je došlo do blagog povećanja stupnja redukcije deseterostrukim smanjenjem koncentracije polimera, jer je za uzorak s 1,85 % polimera iznosio 34,8 %. Za potvrdu efekta utjecaja koncentracije napravljeno je spektrofotometrijsko određivanje  $\text{Fe}^{2+}$  u uzorcima sintetiziranim s prirodnim dekstranom (ljubičasti simboli), kako bi se otklonila mogućnost utjecaja amino skupina DEAE-dekstrana. Analiza je pokazala da je kod uzorka s 0,35 %-tnom konc. dekstrana postignuta praktički 100 %-tna redukcija pri dozi od 50 kGy, za razliku od uzorka s većom koncentracijom od 1,85 % gdje je postignuto tek 74,0 % redukcije. Ovaj rezultat odgovara rezultatima ispitivanja u sintezi s DEAE-dekstranom.

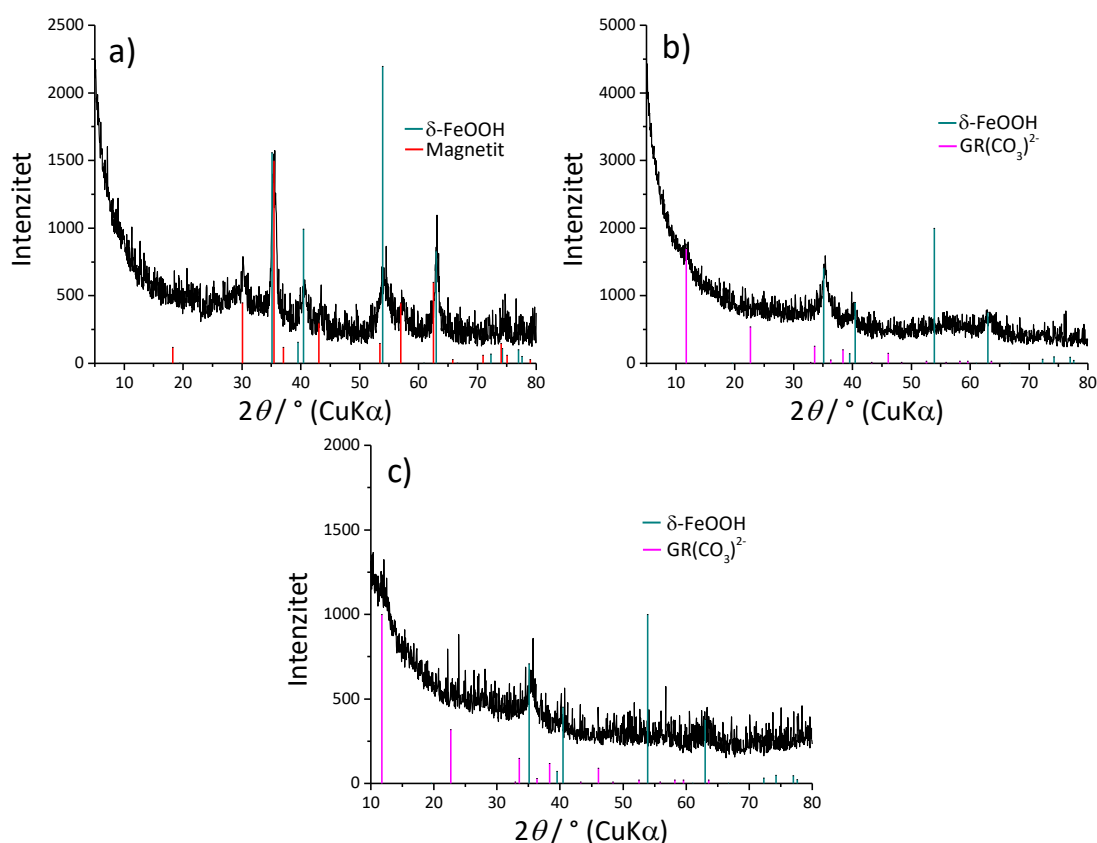


Slika 41. Ovisnost stupnja redukcije  $\text{Fe}^{3+}$  određen kompleksiranjem s 1,10-fenantrolinom u  $\gamma$ -ozračenim suspenzijama s različitim početnim koncentracijama  $\text{Fe}^{3+}$  i DEAE-dekstrana kao funkcija apsorbirane doze; narančastim, transparentnim križićima označeni su rezultati određivanja željeza prethodno dani na slici 32 (5 %  $\text{Fe}^{3+}$ , 1,85 % DEAE-dekstran,  $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$  2-propanol, pH = 9) radi lakše usporedbe

Dobiveni rezultati navode na zaključak da, iako polimer DEAE-dekstran izuzetno dobro stabilizira nanočestice prekursora što omogućuje bolji kontakt čestica s hidratiziranim elektronima i bolju redukciju (što je evidentno zbog stvaranja izuzetno stabilnih suspenzija prekursora i produkta), očigledno postoji i negativni utjecaj prevelike koncentracije DEAE-dekstrana na redukciju. Moguće je da prisutne amino ili hidroksilne funkcionalne skupine DEAE-dekstrana ili radiolitičkih produkata DEAE-dekstrana mogu reagirati s hidratiziranim elektronom i/ili vodikovim atomom i tako smanjiti količinu redukcijskih vrsta za reakciju s Fe(III) ionima. U slučaju kad je amino skupina protonirana, dolazi do abstrakcije vodika s nabijene amino skupine; u suprotnom, dolazi do deaminacije u reakciji s hidratiziranim elektronom. Radikali  $\cdot\text{H}$  i  $\cdot\text{OH}$  sudjeluju u abstrakciji vodika, ali i u ovim reakcijama mjesto napada radikala  $\cdot\text{H}$  i  $\cdot\text{OH}$  ovisi o protoniranosti amino skupine. Važno je napomenuti, da je reakcija elektrona s alifatskim aminima nekoliko redova veličina sporija od reakcije radikala  $\cdot\text{H}$  i  $\cdot\text{OH}$ .<sup>103</sup> Smanjenje redukcije povećanjem koncentracije polimera je moguće i zbog potencijalnog kompleksiranja amino skupina DEAE-dekstrana i  $\text{Fe}^{3+}$  iona što može utjecati na smanjenje redukcije. Iako u literaturi ne postoji istraživanje o DEAE-dekstranu i njegovom kompleksiranju željezovih iona, ona su napravljena za slične polimere.<sup>103</sup> Primjerice, Bhatia i Ravi su pokazali kako kitozan, polisaharid s amino skupinama, kompleksira  $\text{Fe}^{3+}$  ione ne samo preko kisikovih atoma, već i preko dušikovih.<sup>186</sup> Autori su pretpostavili da je Fe-kitozan kompleks minimalno tetrakoordiniran, a da može sadržavati i do šest liganada. Postoji mogućnosti i da velikim povećanjem koncentracije DEAE-dekstrana dolazi do potpune prekrivenosti površine čestica polimerom, zbog čega je hidratiziranim elektronima otežan pristup Fe(III) ionima na površini čestice. Osim toga, ovaj polimer je u obliku hidrokloridne soli. Zbog toga, povećanjem koncentracije polimera raste i ionska jakost otopine. Poznato je kako polielektroliti (kao što je DEAE-dekstran) povećanjem ionske jakosti otopine poprimaju sklupčanu konformaciju.<sup>187</sup> Ako je polimer sklupčan na čestici, on može dodatno otežavati kontakt redukcijskih vrsta i čestice. Stupanj redukcije očito je rezultat ravnoteže ovih suprotnih efekata kod DEAE-dekstran polimera.

Utjecaj početne koncentracije  $\text{Fe}^{3+}$  i utjecaj koncentracije polimera DEAE-dekstrana, time i utjecaj omjera polimera i početne koncentracije  $\text{Fe}^{3+}$  iona, na fazni sastav nastalih nanočestica željezovih oksida dan je na slici 42. Odabrani su uzorci s tri različite konc. DEAE-dekstrana: 0,35 % (DD3-10/9/1/0,35), 1,85 % (DD3-10/9/1/1,85) i 10 % (DD3-10/9/1/10). Vidljiv je veliki utjecaj početne koncentracije  $\text{Fe}^{3+}$  na fazni sastav; što je u skladu s uočenim

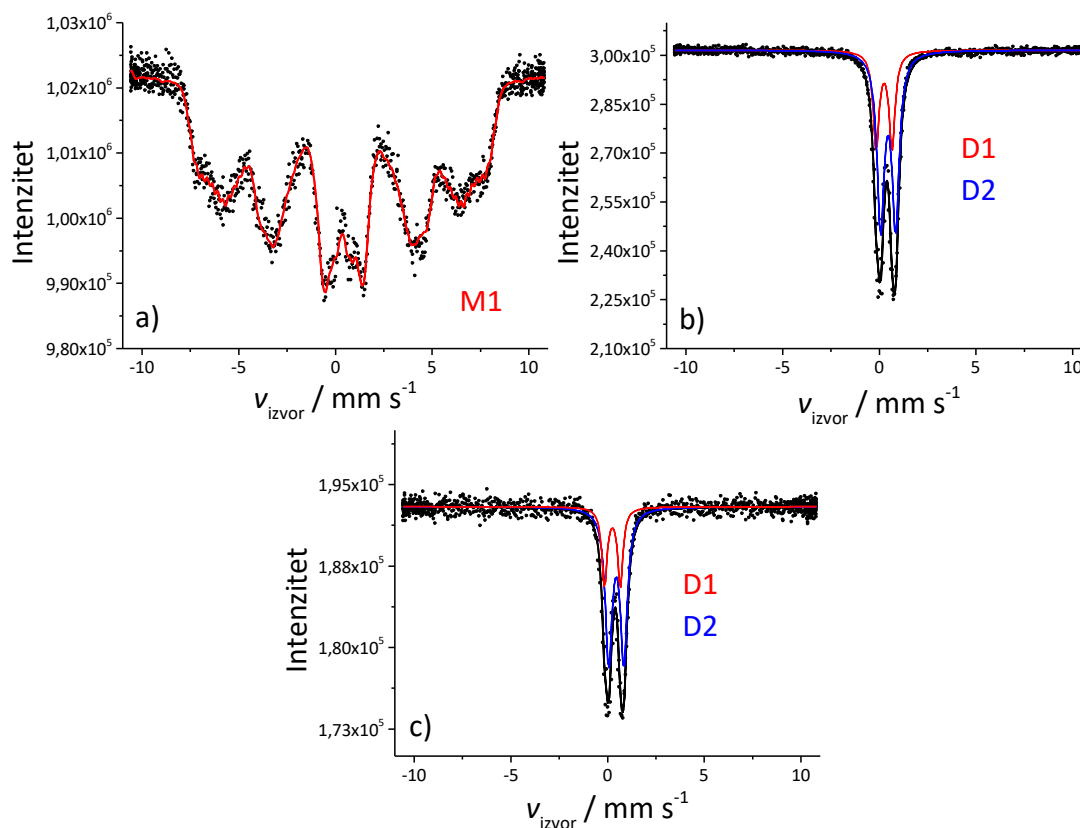
ogromnim utjecajem na stupanj redukcije. Ozračivanjem suspenzija s pet puta manjom koncentracijom  $\text{Fe}^{3+}$  soli nanočestice feroksihita dobivaju se već pri vrlo niskoj dozi od 10 kGy. Difraktogram uzorka DD3-10/9/1/0,35 (slika 42a) dobro odgovara fazama feroksihita i magnetita, a uzorci DD3-10/9/1/1,85 (slika 42b) i DD3-10/9/1/10 (slika 42c) dobro odgovaraju feroksihitu i karbonatnoj zelenoj hrđi,  $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$ . Što je manja koncentracija polimera, maksimumi su puno izraženiji i užih linija, što je posljedica bolje kristalnosti feroksihitne faze. Nadalje, manjinska faza kod uzorka DD3-10/9/1/0,35 je magnetit, a kod uzoraka DD3-10/9/1/1,85 i DD3-10/9/1/10 je zelena hrđa. Spektrofotometrijskim određivanjem  $\text{Fe}^{2+}$  pokazano je da je redukcija veća što je manja koncentracija polimera (99,4 % za 0,35 % u usporedbi sa 62,3 % za 10 % DEAE-dekstran) (slika 42) što je glavni i/ili jedan od razloga za drukčiji fazni sastav izoliranih uzoraka. Uzorak DD3-10/9/1/10 je zanimljiv jer su usprkos relativno niskoj redukciji (62,3 %) nastali feroksihit i zelena hrđa kao jedine faze. U prethodnoj seriji uzoraka DD2 (s pet puta većom početnom koncentracijom  $\text{Fe}^{3+}$  i pet puta manjom koncentracijom polimera, tj. serija uzoraka 9/5/1,85) pri dozi 10 kGy zbog znatno manje redukcije (22,2 %) sintetizirane su čestice substehiometrijskog magnetita, dok je najniža doza za nastanak feroksihita bila 36 kGy, gdje je nastalo 69,0 %  $\text{Fe}^{2+}$ , te se uzorak sastojao od feroksihita, getita i magnetita.



Slika 42. XRD analiza uzoraka s različitom koncentracijom polimera: a) DD3-10/9/1/0,35 (0,35 % DEAE-dekstran), b) DD3-10/9/1/1,85 (1,85 % DEAE-dekstran), c) DD3-10/9/1/10 (10 % DEAE-dekstran) (ICDD kartice korištene za kvalitativnu analizu: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 19-0629, δ-FeOOH 77-0247, karbonatna zelena hrđa (GR(CO<sub>3</sub>)<sup>2-</sup>))

Mössbauerovi spektri pri sobnoj temperaturi uzoraka se mogu vidjeti na slici 43, a hiperfina parametri dani su u tablici 10. Hiperfina struktura uzoraka se znatno razlikuje. Uzorak DD3-10/9/1/0,35 je prilagođen kolapsirajućim sekstetom (slika 43a), a uzorci DD3-10/9/1/1,85 (slika 43b) i DD3-10/9/1/10 (slika 43c) prilagođeni su s dva SP/PM dubleta. Kolapsirajući sekstet kod uzorka s manjom koncentracijom DD3-10/9/1/0,35 posljedica je superparamagnetskih čestica širokog raspona veličina. Ovakav kolapsirajući sekstet može proizlaziti od čestica δ-FeOOH. Osim toga, spektar je simetričan, što isključuje prisustvo Fe<sup>2+</sup> iona. S druge strane, spektri uzoraka DD3-10/9/1/1,85 i DD3-10/9/1/10 pokazuju isključivo dvije dubletne komponente. Dubleti oba uzorka imaju gotovo identične hiperfina parametre. Budući da su oba uzorka privučena stalnim magnetom, može se zaključiti da su ovi dubleti posljedica superparamagnetskog karaktera čestica te da su čestice puno manje nego kod uzorka

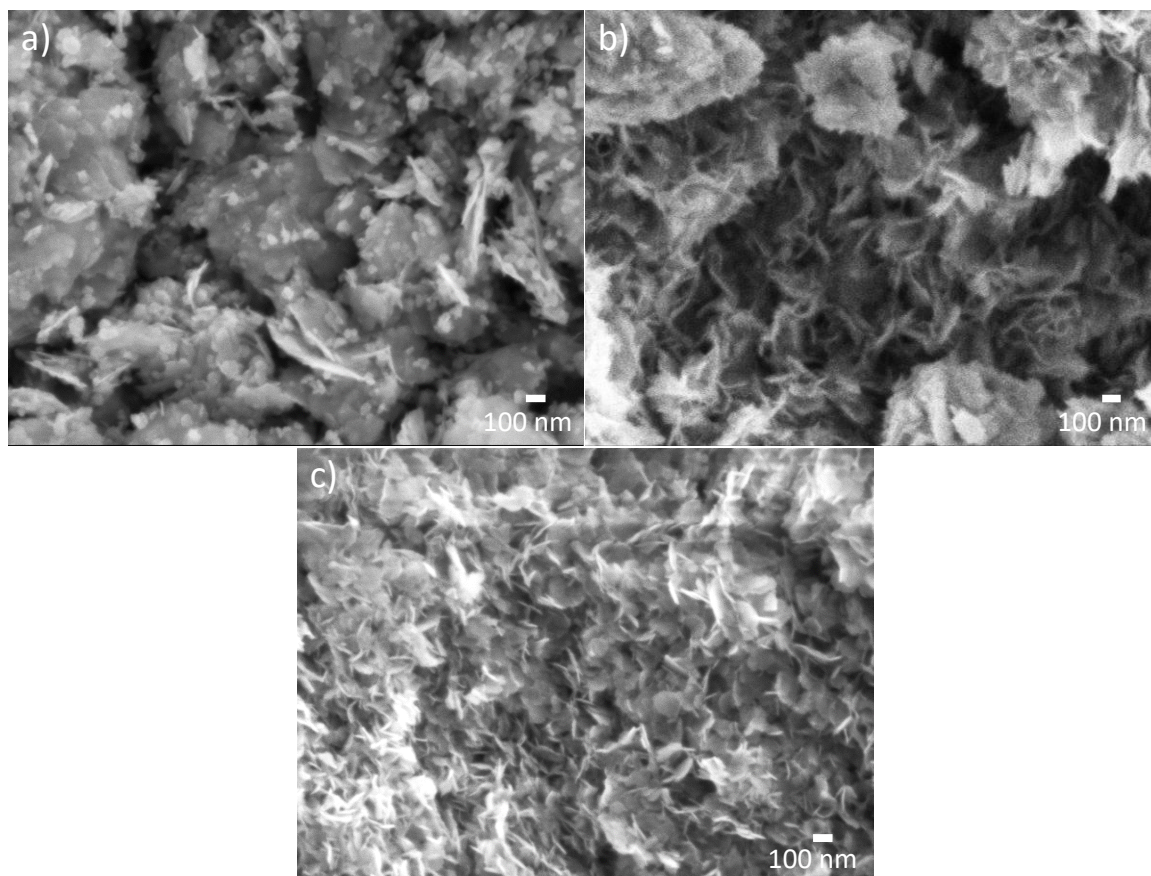
s manjom koncentracijom DEAE-dekstrana, što potvrđuje prethodne rezultate XRD analize. Ni u ovom uzorku nisu prisutni  $\text{Fe}^{2+}$  ioni (prosječna vrijednost  $\delta = 0,36 \text{ mm s}^{-1}$ ). Izostanak komponenti koje opisuju  $\text{Fe}^{2+}$  se može objasniti vremenskim razmakom između rendgenske analize, koja je pokazala da su u uzorcima prisutne faze koje sadrže  $\text{Fe(II)}$  ione, i Mössbauerove spektroskopije tijekom kojeg je došlo do oksidacije  $\text{Fe}^{2+}$  atmosferskim kisikom.



Slika 43. Mössbauerovi spektri pri sobnoj temperaturi uzoraka s različitim koncentracijom polimera: a) DD3-10/9/1/0,35 (0,35 % DEAE-dekstran), b) DD3-10/9/1/1,85 (1,85 % DEAE-dekstran) i c) DD3-10/9/1/10 (10 % DEAE-dekstran)

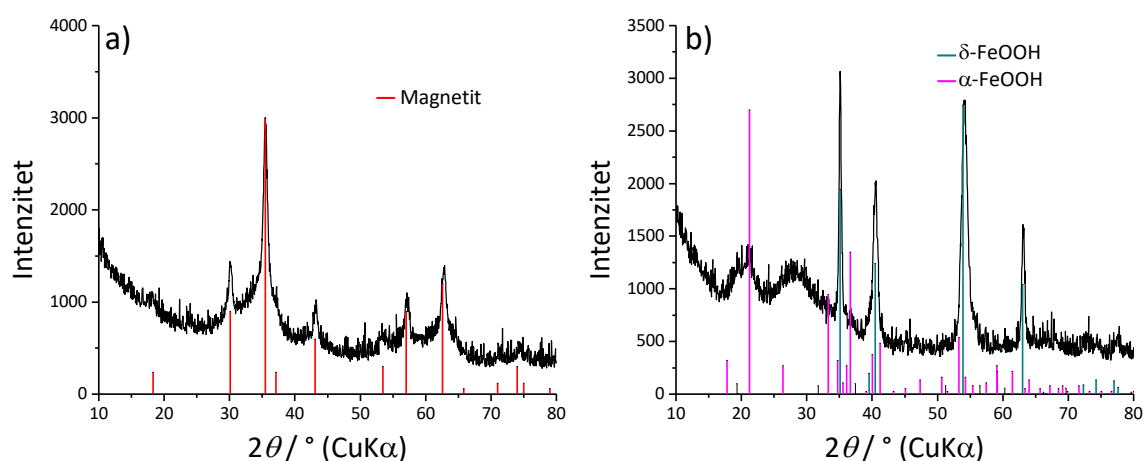
Na slici 44 prikazane su mikrografije SEM uzoraka DD3-10/9/1/0,35 (slika 44a), DD3-10/9/1/1,85 (slika 44b) i DD3-10/9/1/10 (slika 44c). Uzorak DD3-10/9/1/0,35 se sastoji od nepravilnih pločastih struktura i malih sferičnih čestica, što odgovara i XRD analizi koja je potvrdila nastanak  $\delta$ -FeOOH (pločaste čestice) i magnetita (sferične čestice). Iako je redukcija kod ovog uzorka bila gotovo 100 % te je teoretski idealna za nastanak dobro definiranih nanodiskova feroksihita, kao što je to bio slučaj s uzorcima iz serije DD2 (5 %  $\text{Fe}^{3+}$ ) koji su ozračeni većom dozom od 36 kGy, očekivani pravilni nanodiskovi nisu nastali. Omjer polimer/ $\text{Fe}^{3+}$  je isti u oba slučaja, ali zbog drukčije početne koncentracije  $\text{Fe}^{3+}$ , te promijenjene kinetike oksidacije, nastale su sferične nanočestice magnetita, umjesto getita. Uzorak DD3-10/9/1/1,85 se sastoji od sličnih, pločastih struktura koje su očekivane za feroksihit i zelenu hrđu. S druge strane, kod uzorka s 10 % polimera (DD3-10/9/1/10), nastali su najbolje definirani nanodiskovi feroksihita/zelene hrđe. Uzorak DD3-10/9/1/0,35 se sastoji od prosječno najvećih čestica; promjeri ploča su u prosjeku oko 280-380 nm, a debljine oko 20 do 30 nm, dok je prosječna veličina sferičnih čestica 31 nm. Uzorak DD3-10/9/1/1,85 sadrži puno manje diskove. Njihov prosječni promjer iznosi oko 170 nm, dok je debljina diskova također oko 20 – 30 nm. Nanodiskovi uzorka DD3-10/9/1/10 su u prosjeku najmanjih dimenzija, promjera oko 100 nm te debljine u prosjeku ispod 20 nm. Ovo je vrlo vjerojatno posljedica puno većeg omjera polimer/ $\text{Fe}^{3+}$  i u skladu je s brojnim literaturnim izvorima gdje je povećanjem koncentracije polimera, tj. stabilizatora došlo do smanjenja prosječne veličine čestica.<sup>188–190</sup>



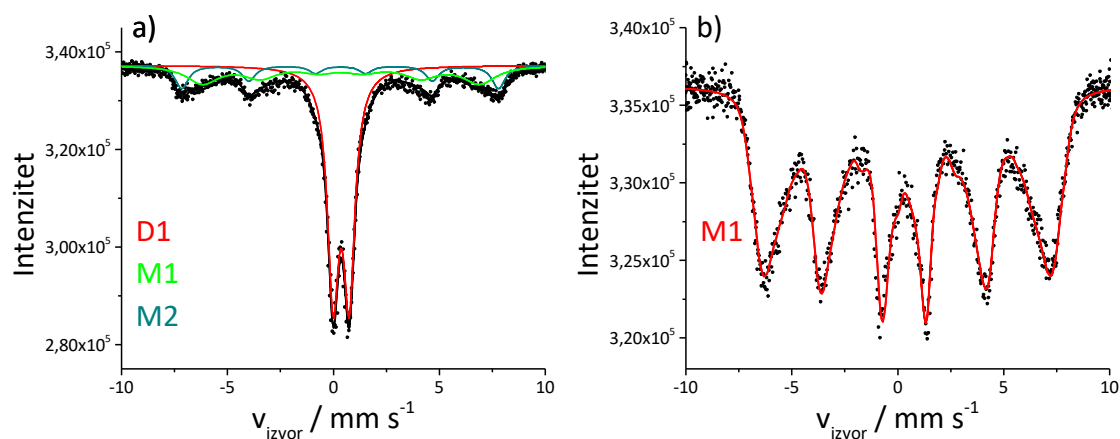


Slika 44. Mikrografije SEM uzoraka: DD3-10/9/1/0,35 (a), DD3-10/9/1/1,85 (b) i DD3-10/9/1/10 (c)

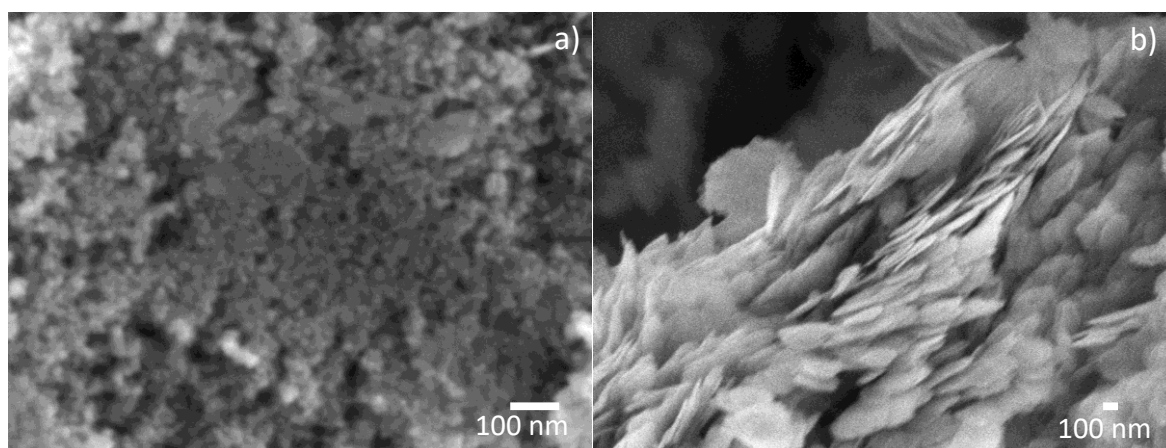
Utjecaj koncentracije polimera DEAE-dekstrana na fazni sastav dobivenih nanočestica ispitan je i pri 75 kGy, uz početnu koncentraciju  $\text{Fe}^{3+}$  od 5 %. Rendgenska difrakcija uzoraka dana je na slici 45, a Mössbauerovi spektri na slici 46. Difraktogram uzorka DD3-75/9/5/0,0925 (slika 45a) dobro odgovara magnetitu, a uzorak DD3-75/9/5/0,185 (slika 45b) dobro odgovara feroksihitu i getitu. Ova fazna analiza dobro se slaže i s rezultatima spektrofotometrijskog određivanja  $\text{Fe}^{2+}$ , kao i s rezultatima SEM mikroskopije (slika 47). Smanjenjem koncentracije polimera na 0,0925 % postignuta je znatno niža redukcija (oko 25 %), što rezultira nastankom sferičnih nanočestica magnetita, nego kod uzorka s koncentracijom DEAE-dekstrana od 0,185 % gdje se postiže skoro 100 % redukcija što rezultira nastankom nanodiskova feroksihita kao dominantne faze. Kod niže koncentracije polimera nije moglo doći do nastanka feroksihita koji zahtijeva puno veću redukciju. Iz ovih rezultata može se pretpostaviti kako je omjer polimer/ $\text{Fe}^{3+}$ , tj. konc. polimera i početna koncentracija  $\text{Fe}^{3+}$ , osim stupnja redukcije, vrlo važan za krajnji fazni sastav i morfologiju produkta.



Slika 45. XRD analiza uzoraka s različitim koncentracijom polimera: a) DD3-75/9/5/0,0925 i (b) DD3-75/9/5/0,185 (ICDD kartice korištene za kvalitativnu analizu:  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  19-0629,  $\delta$ -FeOOH 77-0247,  $\alpha$ -FeOOH 29-0713)



Slika 46. Mössbauerovi spektri pri sobnoj temperaturi uzoraka s različitim koncentracijom polimera: a) DD3-75/9/5/0,0925 i (b) DD3-75/9/5/0,185



Slika 47. Mikrografije SEM uzoraka: a) DD3-75/9/5/0,0925 i (b) DD3-75/9/5/0,185

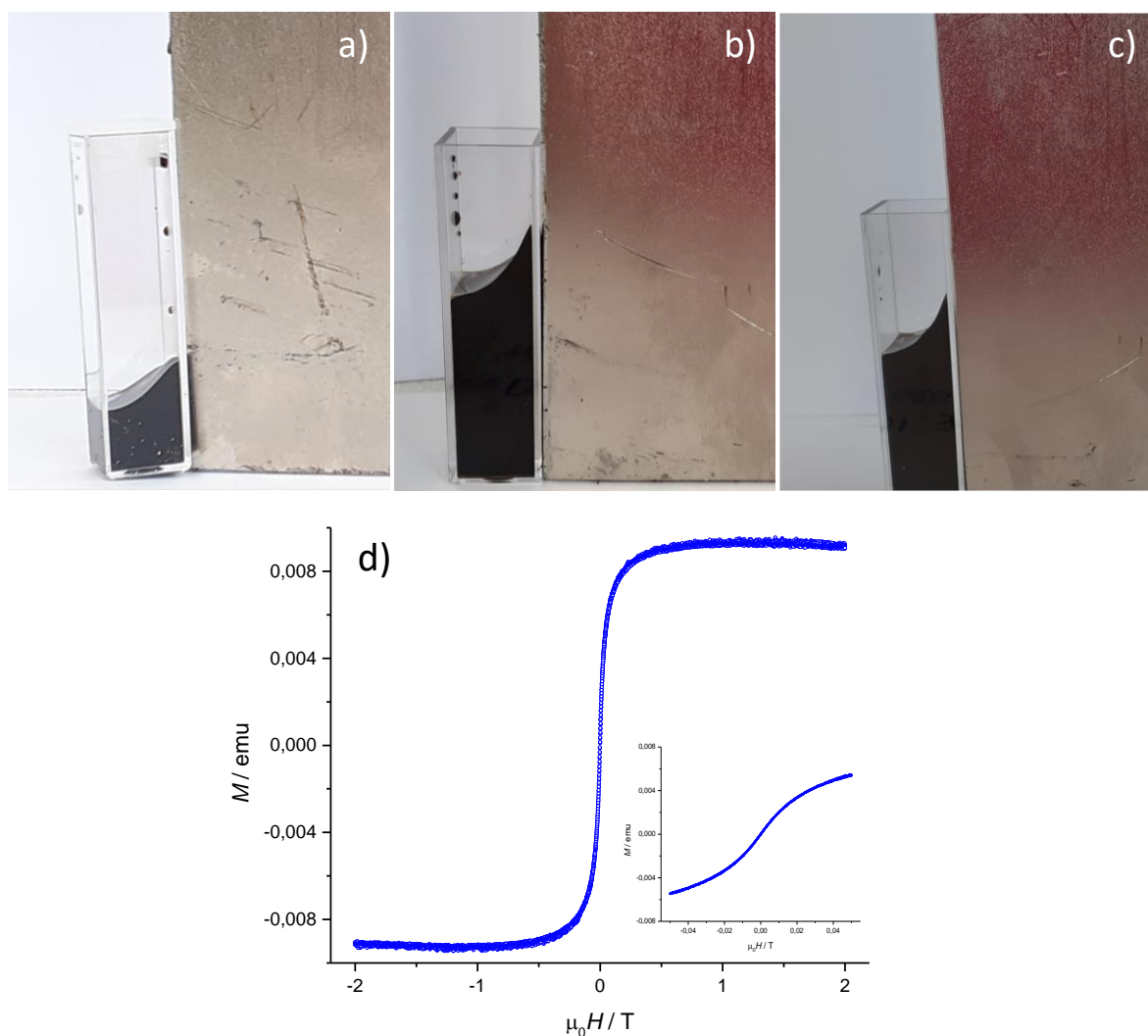
Tablica 10.  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauerovi parametri pri sobnoj temperaturi za uzorke DD3-10/9/1/0,35, DD3-10/9/1/1,85, DD3-10/9/1/10, DD3-75/9/5/0,0925 i DD3-75/9/5/0,185

Uzorak	Kriv- ulja	$\delta /$ $\text{mm s}^{-1}$	$\Delta$ ili $2\varepsilon /$ $\text{mm s}^{-1}$	$B_{\text{hf}} /$ T	$\Gamma /$ $\text{mm s}^{-1}$	Relativna površina / %	$\chi^2$
DD3- 10/9/1/0,35	M1	0,38	-0,07	33,75	0,38	100	2,57
DD3- 10/9/1/1,85	D1	0,24	0,82	-	0,38	32,0	8,93
	D2	0,46	0,78	-	0,44	68,0	
DD3- 10/9/1/10	D1	0,25	0,82	-	0,33	28,2	2,15
	D2	0,45	0,78	-	0,43	71,8	
DD3- 75/9/5/0,0925	D1	0,37	0,76	-	0,64	58,7	3,35
	M1	0,35	0,02	40,65	1,83	27,0	
	M2	0,33	-0,02	46,46	0,75	14,4	
DD3- 75/9/5/0,185	M1	0,38	0,16	33,59	0,45	100,0	1,64

Legenda:  $\delta$  = izomerni pomak dan relativno prema  $\alpha\text{-Fe}$  pri sobnoj temperaturi;  $\Delta$  = kvadrupolno razdvajanje;  $2\varepsilon$  = kvadrupolni pomak;  $B_{\text{hf}}$  = hiperfino magnetsko polje;  $\Gamma$  = širina linije. Pogreška:  $\delta = \pm 0,01 \text{ mm s}^{-1}$ ;  $\Delta = \pm 0,01 \text{ mm s}^{-1}$ ;  $B_{\text{hf}} = \pm 0,2 \text{ T}$ ;  $\chi^2$  = kakvoća prilagodbe.

#### 4.1.4. Sinteza stabilnih ferofluida variranjem početne koncentracije $Fe^{3+}$

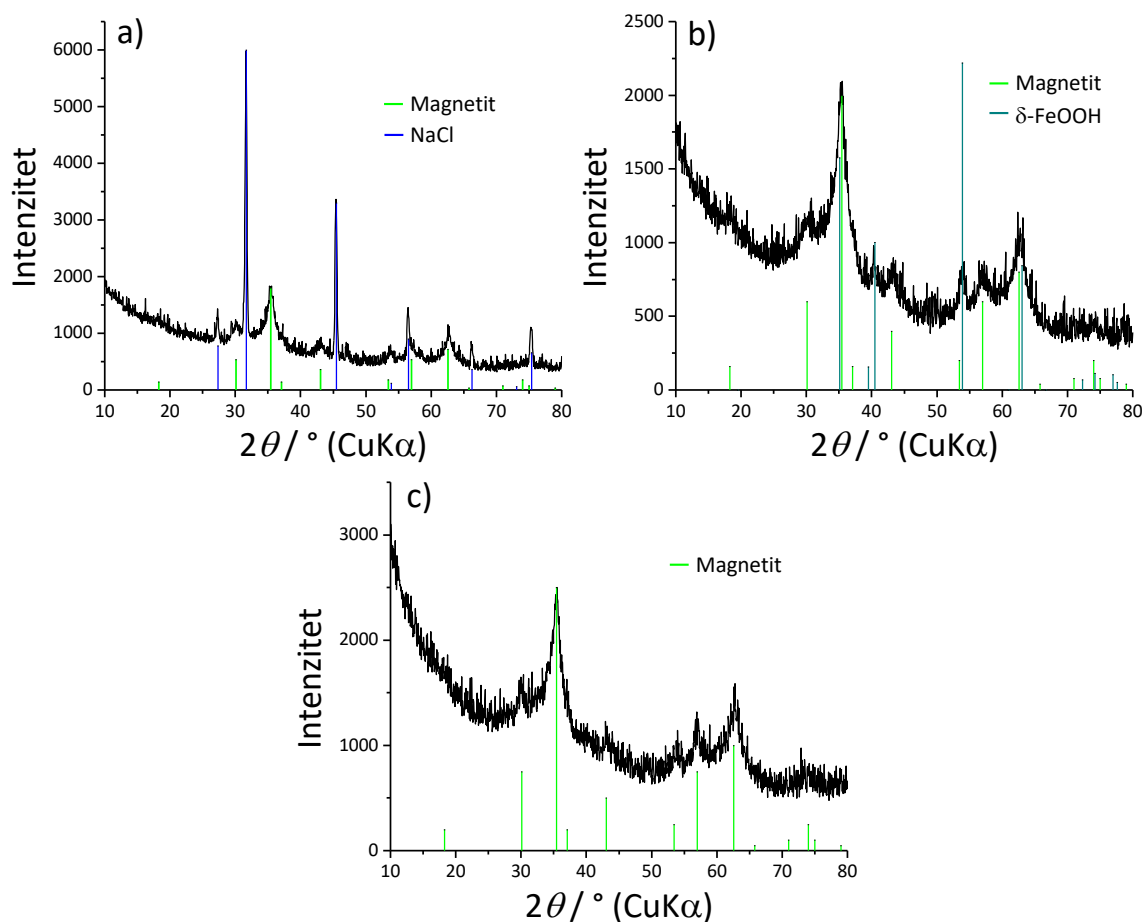
DEAE-dekstran se pokazao izuzetno dobrim stabilizatorom nanočestica prije i nakon zračenja. Budući da je dovoljan relativno nizak omjer polimer/Fe za potpunu stabilizaciju čestica, napravljena su tri eksperimenta u kojima su početne koncentracije  $Fe^{3+}$  povećane četiri do šest puta, na 20 % ( $7 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ ), 30 % ( $1,05 \cdot 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ ) i 40 % ( $1,4 \cdot 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ ), dok je koncentracija DEAE-dekstrana ostala ista (1,85 %). Suspenzija s 20 %  $Fe^{3+}$  ozračena je dozom od 50 kGy (DD4-50/9/20/1,85), dok su suspenzije s 30 % (DD4-100/9/30/1,85) i 40 % (DD4-100/9/40/1,85) ozračene dozom od 100 kGy. Ove doze su odabrane na temelju određivanja redukcije  $Fe^{3+}$  pri ovim uvjetima (slika D10 u Dodatku) kako bi se postigao stupanj redukcije potreban za nastanak magnetita. Suspenzija DD4-50/9/20/1,85 je tijekom podešavanja pH bila u potpunosti stabilna, za razliku od suspenzija s većim koncentracijama  $Fe^{3+}$ , gdje je ipak dolazilo do određene precipitacije taloga. Nakon ozračivanja, sve tri suspenzije bile su crne boje; uzorak DD4-50/9/20/1,85 je bio u potpunosti stabilan, dok je kod uzoraka DD4-100/9/30/1,85 i DD4-100/9/40/1,85 manji dio čestica precipitiran. Sve tri suspenzije su se ponašale kao ferofluidi<sup>191,192</sup> u prisustvu stalnog magneta (slika 48). Osim toga, čak i u prisustvu jakog, magnetskog polja (0,49 T) čestice su ostale dispergirane u suspenziji. Krivulja magnetizacije pri 300 K uzorka DD4-50/9/20/1,85 (slika 48d) pokazuje da je uzorak u potpunosti superparamagnetičan pri ovoj temperaturi, što se vrlo dobro vidi i iz umetka. Osim toga, uzorak vrlo brzo postiže magnetizaciju zasićenja, već na 0,5 T.



Slika 48. Testovi koloidne stabilnosti i ferrofluidnog ponašanja u prisustvu 0,49 T neodimijskog magneta uzoraka DD4-50/9/20/1,85 (a), DD4-100/9/30/1,85 (b) te DD4-100/9/40/1,85 (c) te krivulja magnetizacije uzorka DD4-50/9/20/1,85 pri sobnoj temperaturi (300 K) u ovisnosti o primijenjenom magnetskom polju do 2 T

Slika 49 prikazuje rezultate XRD analize izoliranih praškastih uzoraka ferrofluida. Uzorci DD4-50/9/20/1,85 i DD4-100/9/40/1,85 sastoje se isključivo od magnetita (s malim primjesama NaCl kao nečistoće), dok se uzorak DD4-100/9/30/1,85 sastoji od magnetita, s malim udjelom  $\delta$ -FeOOH. Nastanak  $\delta$ -FeOOH je posljedica nešto veće redukcije pri uvjetima korištenim za sintezu uzorka DD4-100/9/30/1,85 u odnosu na uzorak DD4-100/9/40/1,85 zbog manje početne koncentracije  $\text{Fe}^{3+}$ . Svi uzorci su imali sličnu veličinu kristalita (Scherrerova jednadžba) oko 8 nm, iako je teško sa sigurnošću reći za uzorak DD4-100/9/30/1,85 (slika 49b)

jer kod ovog uzorka moguće je da je došlo do malog proširenja linija i zbog prisustva  $\delta$ -FeOOH budući da se linije magnetita i  $\delta$ -FeOOH preklapaju na oko  $35^\circ$ . Ovim eksperimentima pokazano je da se optimizacijom eksperimentalnih čimbenika poput ugađanja omjera polimer/Fe mogu dobiti izrazito stabilne formulacije ferrofluida koje imaju široku potencijalnu primjenu.



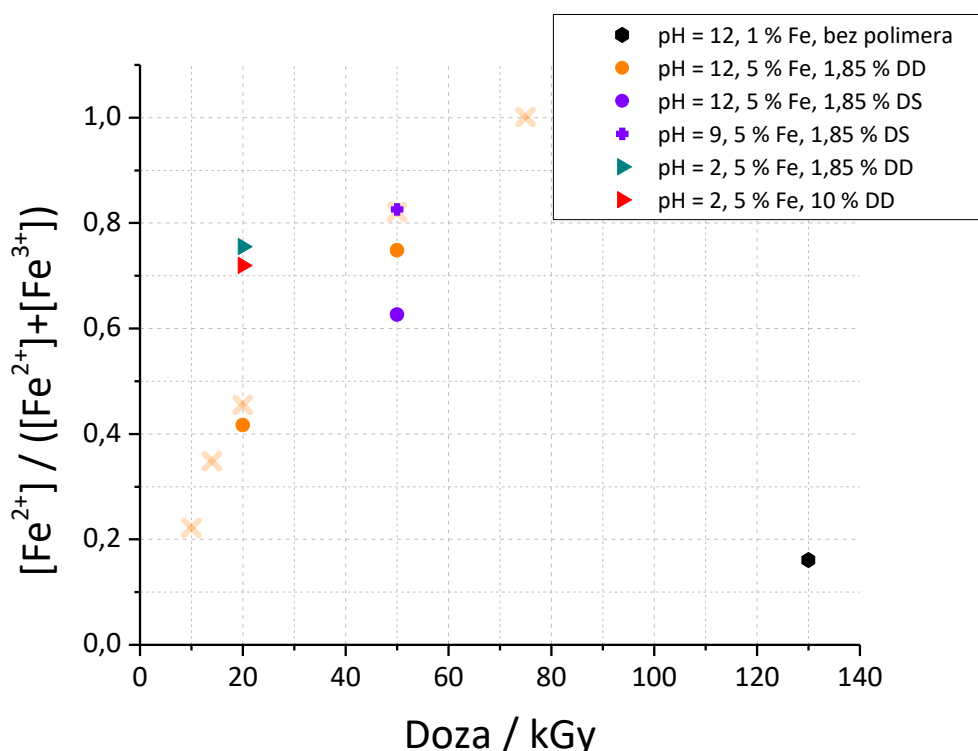
Slika 49. XRD analiza uzoraka DD4-50/9/20/1,85 (a), DD4-100/9/30/1,85 (b) i DD4-100/9/40/1,85 (c). ICDD kartice korištene za kvalitativnu analizu:  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  19-0629,  $\delta$ -FeOOH 77-0247, NaCl 5-0628

#### 4.1.5. Utjecaj pH i molekulske mase dekstrana

Utjecaj pH proučavan je na dvije doze (slika 50): 20 i 50 kGy kod uzoraka s 5 %  $\text{Fe}^{3+}$  ( $1,75 \cdot 10^{-2}$  mol  $\text{dm}^{-3}$ ) sintetiziranih s 1,85 %-tnom otopinom DEAE-dekstrana (narančasti križići) i dekstran sulfata (ljubičasti križići) pri pH 9 i 12 (svjetlo-zeleni simboli), a dan je i rezultat za uzorak sintetiziran bez polimera s 1 %  $\text{Fe}^{3+}$  pri 130 kGy (crni šesterokut). Ustanovljeno je da se pri pH = 12 postiže nešto niža redukcija, nego pri pH = 9. U slučaju DEAE-dekstrana, redukcija pri 20 kGy je iznosila 45,5 % za pH = 9, odnosno 41,7 % za pH = 12, dok je na 50 kGy bila 82,1 % za pH = 9, tj. 74,8 % za pH = 12. U slučaju dekstran sulfata, pri dozi od 50 kGy redukcija je iznosila 82,7 % za pH = 9, odnosno 49,9 % za pH = 12, što upućuje na to da je pH vrijednost važniji čimbenik u sintezi s dekstran sulfatom nego s DEAE-dekstranom. Čak i slučaju bez polimera dolazi do smanjenja redukcije sa 20,3 % za pH = 9 (crveni šesterokut, slika 41) na 16,1 % za pH = 12. Povećanje pH utječe na mnoge čimbenike u sustavu, poput stupnja ionizacije polimera, konformacije polimera i produkte radiolize, čija se relativna koncentracija mijenja pri visokom pH. Vrijednost pH može utjecati i na doseg razgradnje polimera tijekom ozračivanja. Osim toga, vrsta Fe prekursora također uvelike ovisi o vrijednosti pH. Ekoko i sur. su pokazali kako je pri pH = 5 prekursor  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , a pri pH = 12  $\text{FeOOH}$  polimorfi.<sup>120</sup> Samim time i reduksijski potencijali prekursora će biti drukčiji. Fischer je u ispitivanju stabilnosti potencimetrijskim određivanjem odabranih željezovih minerala u tlu, ustanovio da je ferihidrit najreducibilniji mineral, te da ga u nizu slijede lepidokrokit, hematit i getit.<sup>116</sup> Stoga su napravljene i fazne analize prekursora koje su pokazale da je u svim slučajevima ferihidrit prekursor, neovisno o korištenom polimeru, a također i u sintezi bez polimera. U slučaju PEO polimera (poglavlje 4.2.), prekursor je ferihidrit čak i pri pH = 12, što jasno upućuje na to da pH u ovom rasponu vrijednosti nije odgovoran za razliku u redukciju, barem u kontekstu utjecaja reduksijskog potencijala prekursora.

Nadalje, ispitan je i stupanj redukcije koji se postiže ozračivanjem pri pH = 2. Ozračivanjem uzorka s 5 %  $\text{Fe}^{3+}$  i 1,85 % DEAE-dekstran dozom 20 kGy pri pH = 2 postiže se značajno veća redukcija (75,5 %) u odnosu na uzorak istog sastava (5 %  $\text{Fe}^{3+}$ , 1,85 % DEAE-dekstran) ozračen pri pH = 9 (45,5 %). Veća redukcija rezultat je činjenice da se pri pH = 2 ozračuje vodena otopina  $\text{Fe}^{3+}$  (bistra žuta otopina), a ne vodena suspenzija  $\text{Fe}(\text{III})$  prekursora (narančasto-smeđe-crvenkasta bistra suspenzija), odnosno pri pH = 2  $\text{Fe}^{3+}$  ioni su otopljeni, stoga je redukcija puno viša, ali istovremeno pri tako niskom pH ne može doći do hidrolize  $\text{Fe}^{3+}$  i  $\text{Fe}^{2+}$  iona, pa tako niti nastanka čestica produkta. Ozračivanjem s nižom koncentracijom

polimera je rezultiralo nešto boljom redukcijom (75,5 % u odnosu na 72,0 %), što se može objasniti time da zbog veće koncentracije polimera radikali  $\cdot\text{H}$  u većoj mjeri reagiraju s polimerom, a ne s  $\text{Fe}^{3+}$  ionima, što dovodi do nešto manje konačne redukcije. Smanjenje redukcije pri  $\text{pH} = 2$  je u skladu i s prethodnim spoznajama gdje je otkriven sličan utjecaj koncentracije polimera pri  $\text{pH} = 9$ , iako je pri ovom  $\text{pH}$  razlika bila nešto veća. Ovaj rezultat potvrđuje da i prekrivenost površine čestice polimerom u slučaju ozračivanja pri  $\text{pH} = 9$  u visokim koncentracijama polimera ima negativan utjecaj na stupanj redukcije.

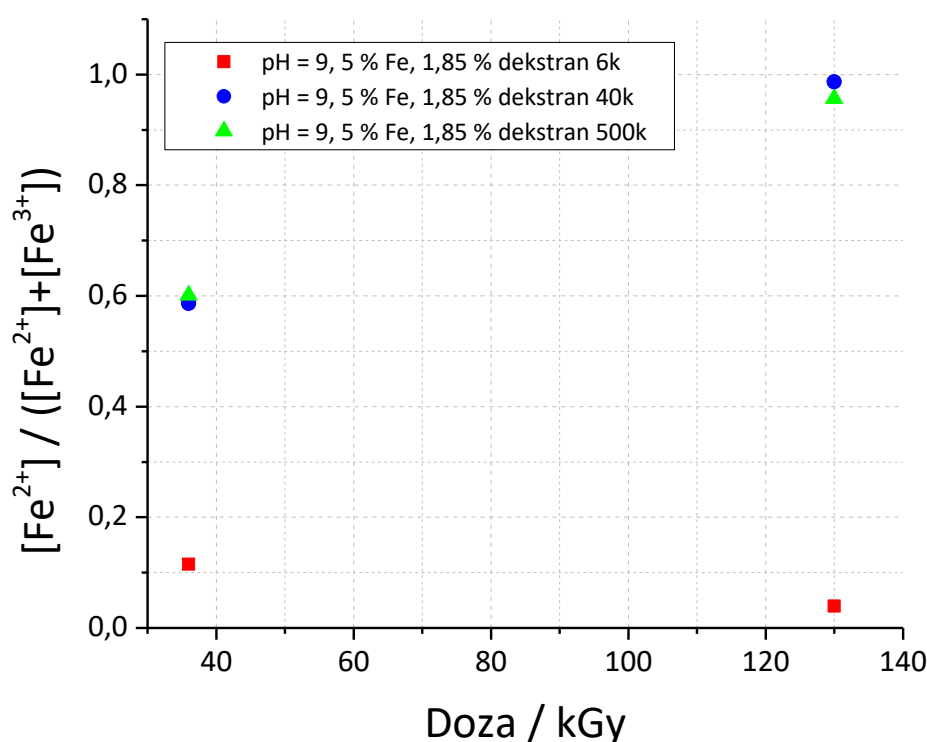


Slika 50. Ovisnost stupnja redukcije  $\text{Fe}^{3+}$  određen kompleksiranjem s 1,10-fenantrolinom u  $\gamma$ -ozračenim suspenzijama različitih  $\text{pH}$  uz DEAE-dekstran i dekstran sulfat kao funkcija apsorbirane doze; narančastim, transparentnim križićima označeni su rezultati određivanja željeza prethodno dani na slici 32 (5 %  $\text{Fe}^{3+}$ , 1,85 % DEAE-dekstran,  $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$  2-propanol,  $\text{pH} = 9$ ) radi lakše usporedbe

Uvid u utjecaj prosječne molekulske mase različitih polimera dekstrana na redukcijske uvjete stvorene  $\gamma$ -ozračivanjem je ispitan korištenjem dekstrana prosječnih molekulskih masa 6000, 40 000 te 500 000 (slika 51). Prirodni dekstran je korišten u ovu svrhu zbog toga što su na tržištu slabo dostupni DEAE-dekstrani manjih molekulskih masa, te su im cijene izrazito visoke. Prosječna molekulska masa se pokazala vrlo značajnim čimbenikom. Pri 36 kGy



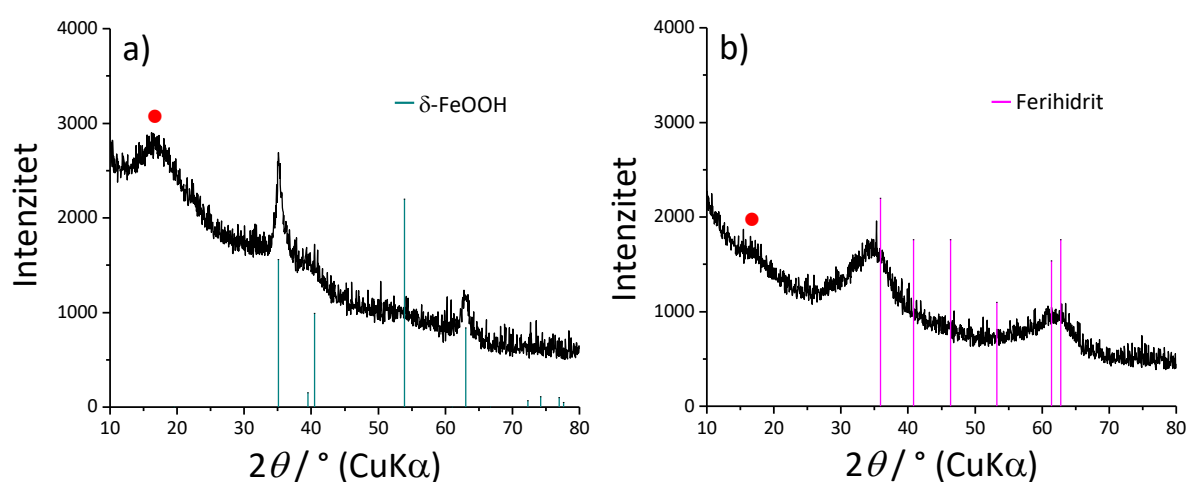
postignuta redukcija je za 2 % (58,6 %, odnosno 60,1 %) manja uz dekstran molekulske mase 40 000 (plavi krugovi) u odnosu na dekstran molekulske mase 500 000 (zeleni trokuti), dok je kod 130 kGy redukcija za 3 % viša uz dekstran manje molekulske mase, međutim razlike u vrijednostima nisu značajne (98,7 %, odnosno 95,6 %). S druge strane, korištenjem polimera molekulske mase 6000 (crveni kvadrati), redukcija je izrazito niska (11,5 % pri 36 kGy, 3,9 % pri 130 kGy). Razlog tome je što dekstran ovako male molekulske mase, u ovoj koncentraciji, ne može stabilizirati prekursorske nanočestice, što se vidi tijekom promjene pH; dolazi do vrlo brzog taloženja čestica. Ovo je još jedna potvrda pretpostavke da su sterički efekti osnovni način stabilizacije i disperzije prekursorskih nanočestica.<sup>193</sup>



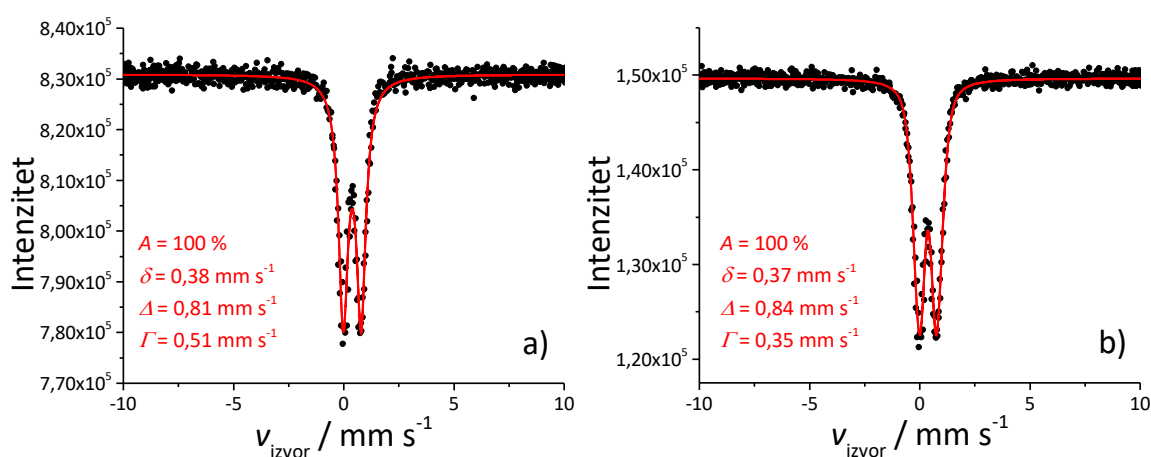
Slika 51. Ovisnost stupnja redukcije Fe<sup>3+</sup> određen kompleksiranjem s 1,10-fenantrolinom u  $\gamma$ -ozračenim suspenzijama uz dekstrane različitih molekulkih masa s 5 % Fe<sup>3+</sup>, pri pH = 9 i uz 0,2 mol dm<sup>-3</sup> 2-propanola kao funkcija apsorbirane doze

Prosječna molekulska masa dekstrana se pokazala vrlo značajnim čimbenikom u faznom sastavu sintetiziranih uzoraka. Uzorak sintetiziran s dekstranom 500 000 (slika 26f) i s dekstranom 40 000 pri 130 kGy (slika 52a) sastojao se od  $\delta$ -FeOOH (ili potencijalno magnetita). Jedina identificirana faza kod uzorka s dekstranom 6000 je ferihidrit (slika 52b). Mössbauerovi spektri uzoraka sintetiziranih s dekstranom 40 000 i 6000 prikazani su na slici slika 53a i b. Oba

spektra sastoje se samo od dubletnih komponenti, međutim 500 000 (slika 27fb) i 40 000 (slika 53a) prilagođeni diskretnim dubletom, dok je uzorak s dekstranom 6000 prilagođen kvadrupolnom distribucijom (55b). Sukladno XRD analizi, diskretni dubleti kod uzoraka sinteriziranih s dekstranima 500 000 i 40 000 se mogu pripisati superparamagnetskom  $\text{Fe}^{3+}$  faze feroksihita, dok se kvadrupolna distribucija kod dekstrana 6000 može pripisati  $\text{Fe}^{3+}$  ionima ferihidrita. Ovakva značajna razlika u faznom sastavu se može objasniti stabilnošću suspenzija i postignutom stupnju redukcije, budući da  $\delta\text{-FeOOH}$  može nastati samo u uvjetima visoke redukcije i u izrazito stabilnim suspenzijama, što je i slučaj kod dekstrana 40 000.



Slika 52. XRD analiza uzoraka sintetiziranih s dekstranom različitih molekulskih masa: a) 40 000 i b) 6000; uzorci su sintetizirani pri 130 kGy, s 5 %  $\text{Fe}^{3+}$  i uz  $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$  2-propanola; crvena točka označava liniju dekstrana (ICDD kartice korištene za kvalitativnu analizu:  $\delta\text{-FeOOH}$  77-0247, ferihidrit 29-0712)

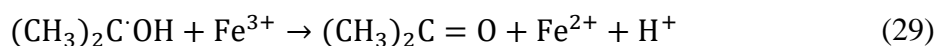


Slika 53. Mössbauerovi spektri pri sobnoj temperaturi uzoraka sintetiziranih s dekstranom različitih molekulskih masa: a) 40 000 i b) 6000; uzorci su sintetizirani pri 130 kGy, s 5 %  $\text{Fe}^{3+}$  i uz  $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$  2-propanola

#### 4.1.6. Istraživanje mogućnosti redukcije $\text{Fe}^{3+}$ samim polimerima na bazi dekstrana i prisutnim alkoholom

Kako bi se utvrdilo je li tako visoki stupanj redukcije postignut uz DEAE-dekstran i dekstran sulfat rezultat i djelomične redukcije  $\text{Fe}^{3+}$  samim polimerom, odnosno mogu li radiolitički produkti DEAE-dekstrana, dekstran sulfata i dekstrana reducirati  $\text{Fe(III)}$  prekursor provedeno je ozračivanje u atmosferi  $\text{N}_2\text{O}$ . U atmosferi  $\text{N}_2\text{O}$  hidratizirani elektroni prevode se u dodatne hidroksilne radikale (jednadžbe 19 i 20) te sva redukcija ide preko polimera i/ili prisutnog alkohola.<sup>104</sup> Na taj način ozračivanjem u atmosferi  $\text{N}_2\text{O}$  u potpunosti se eliminira redukcija s  $e^-_{\text{aq}}$ , nastaju dodatni radikali  $\cdot\text{OH}$  koji mogu reagirati s polimerom čime nastaju polimerni radikali koji su reducenski. Dang Nguyen Vô i sur.<sup>194</sup> su proučavali sintezu nanočestica Au radiolitičkim putem u prisustvu kitozana. Autori su pokazali kako redukcija Au(III) iona u Au nanočestice nije ograničena na primarni mehanizam redukcije (s  $e^-_{\text{aq}}$  i  $(\text{CH}_3)_2\text{C}\cdot\text{OH}$ ) kojim se najčešće objašnjavaju sinteze metalnih nanočestica iz metalnih soli. Njihovo istraživanje je pokazalo da je najvažniji proces u ovoj sintezi nastanak slobodnih radikala apstrakcijom H atoma s lanaca kitozana. Ovo rezultira cijepanjem lanca čime nastaju kratkoživući radikali i dugoživuće vrste (cikličke i linearne specije s karbonilnim grupama) koje efektivno reduciraju Au(III) do elementarnog Au. Iz tog razloga provedeno je nekoliko eksperimenata (tablica 11). U prvom eksperimentu, ozračivanjem u atmosferi  $\text{N}_2\text{O}$  i uz dodatak  $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$  *tert*-butanola umjesto 2-propanola, dozom od 130 kGy postignuta je redukcija od 17,0 % za DEAE-dekstran, 29,5 % za dekstran sulfat i 49,2 % za dekstran (u odnosu na ~100 %-tnu redukciju što se postiže

ozračivanjem suspenzije istog sastava ali s 2-propanolom i u N<sub>2</sub>). U ovim uvjetima N<sub>2</sub>O i *tert*-butanola postiže se potpuno uklanjanje e<sup>-</sup><sub>aq</sub> reakcijom s N<sub>2</sub>O, dok *tert*-butanol hvata radikale <sup>•</sup>OH (jednadžba 22), iako je konstanta reakcije s *tert*-butanolom nešto manja nego s 2-propanolom ( $k = 6 \cdot 10^8 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , odnosno  $k = 1,9 \cdot 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ).<sup>195</sup> Tako nastali radikal *tert*-butanola dalje ne može reducirati Fe<sup>3+</sup>; za razliku od radikala 2-propanola (jednadžba 21) koji može doprinijeti ukupnoj redukciji:



Na taj način, hvatajući radikale <sup>•</sup>OH, *tert*-butanol uklanja u potpunosti ili djelomično glavnu speciju za reakciju s polimerima iz sustava i smanjuje stvaranje DEAE-dekstran, dekstran sulfat i dekstran radikala i drugih produkata eventualne degradacije polimera koji mogu potencijalno reducirati Fe<sup>3+</sup>. Uz prirodni dekstran postignuta redukcija je znatno viša nego uz modificirane DEAE-dekstran i dekstran sulfat, što trenutno nije razjašnjeno, ali upućuje na to da funkcionalne skupine DEAE-dekstrana i dekstran sulfata imaju negativan utjecaj na interakciju polimera i produkata radiolize, tj. da nastaje manje polimernih radikala i njegovih degradacijskih produkata.

U drugom eksperimentu, ozračivanje do doze 130 kGy je provedeno u atmosferi N<sub>2</sub>O, ali bez ikakvog alkohola, odnosno hvatača hidroksilnih radikala. Postignuta je nešto viša redukcija od 21,7 % (eksperiment proveden samo za DEAE-dekstran). U uvjetima N<sub>2</sub>O i bez alkohola, radikala <sup>•</sup>OH je znatno više nego u slučaju s N<sub>2</sub>O i *tert*-butanolom. Ovi radikali reagiraju s DEAE-dekstranom stvarajući mnogo veću količinu radikala DEAE-dekstrana i/ili drugih (degradacijskih) produkata. Iz ovog razloga redukcija je nešto veća u ovom slučaju od one postignute u N<sub>2</sub>O uz *tert*-butanol te je jednoznačno pokazano da i u određenoj mjeri polimer, tj. njegovi radiolitički produkti imaju ulogu u redukciji Fe<sup>3+</sup>.

Napravljen je i eksperiment za provjeru mogućnosti redukcije Fe<sup>3+</sup> naknadnim dodatkom Fe<sup>3+</sup> soli u ozračenu otopinu DEAE-dekstrana i 2-propanola propuhanu s N<sub>2</sub> dozom od 130 kGy. Nakon dodatka Fe<sup>3+</sup> soli, suspenziji je također dodan i NaOH kako bi vrijednost pH odgovarala ekvivalentnom uzorku u istovremenom načinu ozračivanja. Pripremljena suspenzija se miješala 4 – 5 sati, te je nakon toga provedena spektrofotometrijska analiza. Rezultati su pokazali kako u ovom slučaju uopće ne dolazi do redukcije. Iz ovog rezultata je očigledno da u standardnim uvjetima ozračivanja mogućnost DEAE-dekstrana ili njegovih

dugoživućih produkata radiolitičke degradacije da reduciraju  $\text{Fe}^{3+}$  neznatna, već su za to potrebni isključivo kratkoživući makroradikali. Provjerena je i mogućnost redukcije  $\text{Fe}^{3+}$  DEAE-dekstranom, dekstran sulfatom i dekstranom bez ozračivanja. Pripremljena je ista prekursorska suspenzija koja se miješala 7 – 8 sati, te je nakon toga provedena spektrofotometrijska analiza. Rezultati su pokazali kako sam neozračen polimer, njegove hidroksilne skupine, ne mogu reducirati  $\text{Fe}^{3+}$  ione. Nije došlo do redukcije ni tijekom 24 sata.

Naposlijetku, proveden je eksperiment ozračivanja dozom od 130 kGy u atmosferi  $\text{N}_2$  uz dodatak *tert*-butanola gdje je postignuta redukcija 72,1 %. U usporedbi s eksperimentom uz dodatak 2-propanola (~100 %-tna redukcija), ovdje je postignuta nešto niža redukcija. U ovim uvjetima, glavni reducens je  $e^-_{\text{aq}}$ , dok radikal *tert*-butanola ne može sudjelovati u redukciji zbog steričkih smetnji, za razliku od radikala 2-propanola koji je očigledno važan<sup>196</sup> jer reducira oko četvrtine ukupnog  $\text{Fe}^{3+}$ , ali sporedan reducens kada se ozračivanje vrši u standardnim uvjetima ( $\text{N}_2$ , 2-propanol). Iz svih ovih rezultata, može se donijeti nekoliko zaključaka:

*i)* primarni način redukcije s  $e^-_{\text{aq}}$  najvažniji, dok je doprinos radikala 2-propanola značajan, ali manje važan. U ispitanim uvjetima, redukcija  $\text{Fe}^{3+}$  u najvećoj mjeri ovisi samo o redukcijskim potencijalima primarne specije radiolize ( $e^-_{\text{aq}}$ ) i sekundarnog produkta ( $(\text{CH}_3)_2\text{C}\cdot\text{OH}$  radikal).

*ii)* polimeri, tj. produkti radiolitičke degradacije polimera imaju tek manju ulogu u procesu radiolitičke redukcije  $\text{Fe}^{3+}$  iona. Pokazano je da kratkoživuće vrste (makroradikali) jedine mogu reducirati  $\text{Fe}^{3+}$ , dok dugoživuću produkti radiolitičke degradacije polimera ne mogu reducirati  $\text{Fe}^{3+}$ .

*iii)* u uvjetima ozračivanja pogodnim za visoki stupanj degradacije polimera ( $\text{N}_2\text{O}$ ), reduktivna moć samog polimera pada u nizu dekstran > dekstran sulfat > DEAE-dekstran. To je možda stoga što se djelomičnom supstitucijom OH skupina dekstrana s amino skupinama kod DEAE-dekstrana i sulfatnim skupinama kod dekstran sulfata smanjuje mogućnost redukcije radikalima nastalim uz OH skupine čime hidroksilne skupine prelaze u keto. Moguće je da se supstitucijom OH skupina dekstrana sa drugim skupinama onemogućuje redukcija makroradikalima nastalim uz OH skupine čime hidroksilne skupine prelaze u keto skupine. Međutim, važna činjenica je da u standardnim uvjetima sinteze ( $\text{N}_2$ , 2-propanol) razlike u redukciji između polimera nisu značajne, iako su u ovim uvjetima ( $\text{N}_2\text{O}$ ) uočene razlike ovisno o korištenom polimeru.

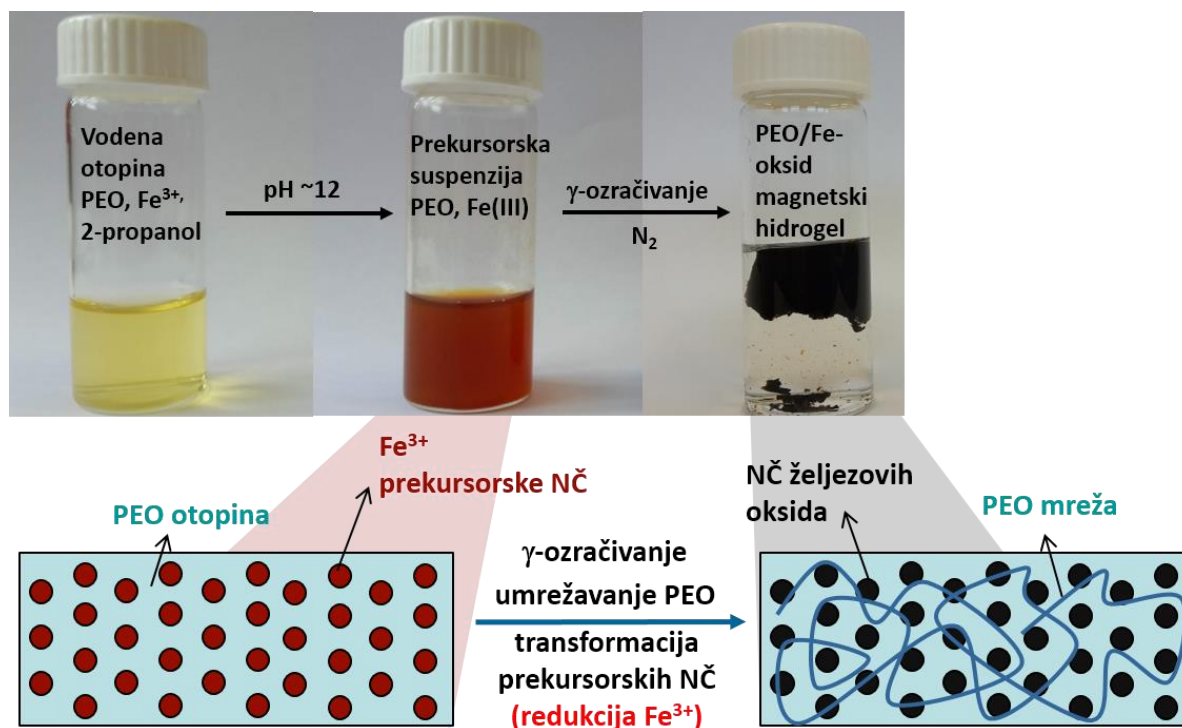
Tablica 11. Stupanj redukcije  $\text{Fe}^{3+}$  određen kompleksiranjem s 1,10-fenantrolinom u  $\gamma$ -ozračenim suspenzijama dozom od 130 kGy uz DEAE-dekstran, dekstran sulfat i dekstran pri različitim uvjetima atmosfere i dodanog alkohola ( $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$ ) s 5 %  $\text{Fe}^{3+}$ , pri pH = 9

Uvjeti ozračivanja			[Fe <sup>2+</sup> ] / ([Fe <sup>2+</sup> + Fe <sup>3+</sup> ]), tj. stupanj redukcije / %
polimer	alkohol	atmosfera	
DEAE-dekstran	<i>tert</i> -butanol	N <sub>2</sub> O	17,0
dekstran sulfat	<i>tert</i> -butanol	N <sub>2</sub> O	29,5
dekstran	<i>tert</i> -butanol	N <sub>2</sub> O	49,2
DEAE-dekstran	-	N <sub>2</sub> O	21,7
DEAE-dekstran	<i>tert</i> -butanol	N <sub>2</sub>	72,1

## 4.2. Utjecaj poli(etilen-oksida) na radiolitičku sintezu magnetskih nanočestica željezovih oksida

### 4.2.1. Utjecaj doze, koncentracije $Fe^{3+}$ i pH u sintezi s PEO velike molekulske mase (400 000)

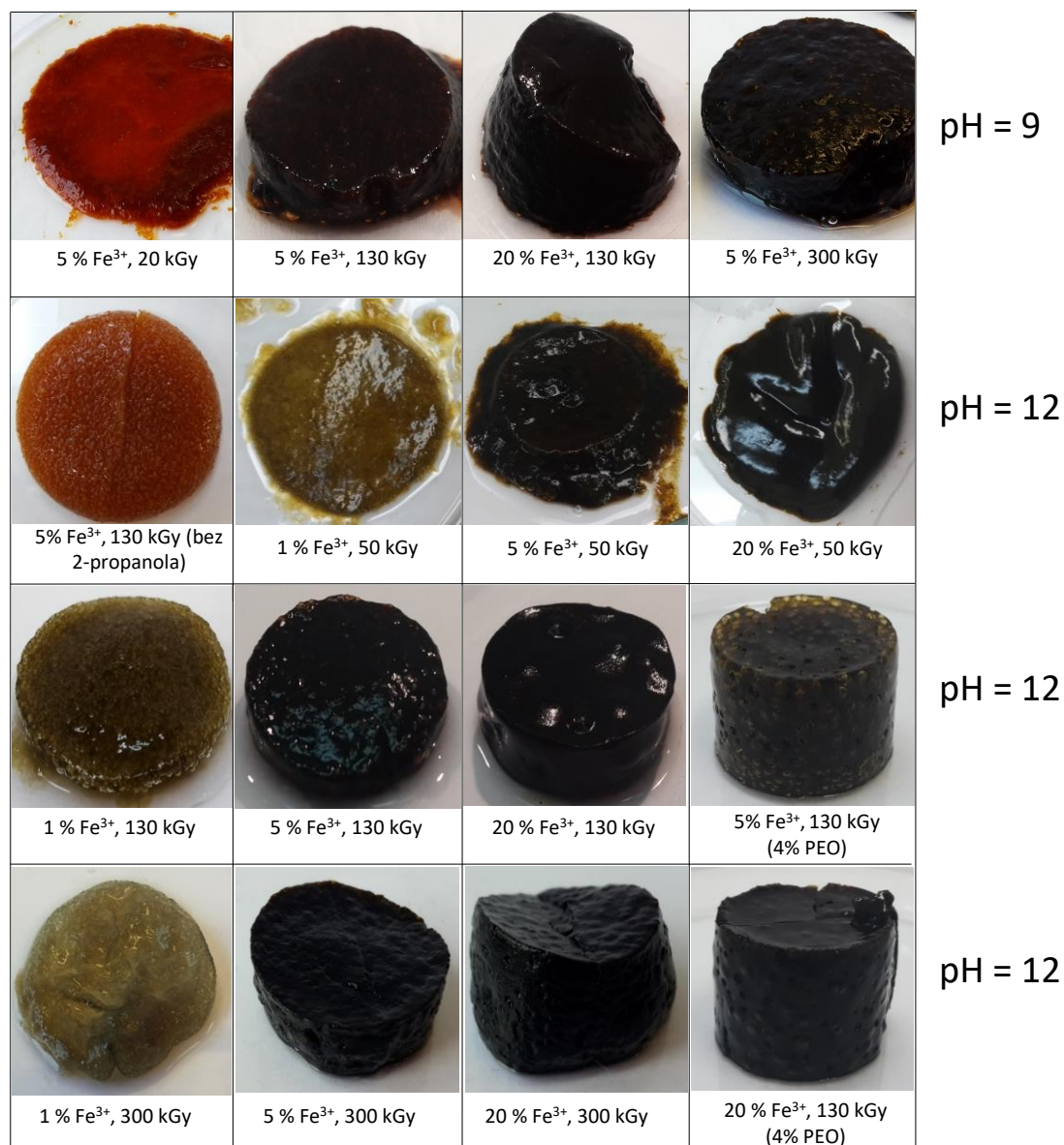
U ovom poglavlju doktorske disertacije dani su rezultati istraživanja sinteze uzorka s poli(etilen-oksidom) (PEO). Rezultati ovog istraživanja djelomično su objavljeni.<sup>197</sup> Za razliku od ozračivanja Fe(III) prekursorskih suspenzija u prisustvu dekstrana, DEAE-dekstrana i dekstran sulfata (500 000 amu; 1,85 % otopina) koje je rezultiralo nastankom magnetskih suspenzija (i izoliranih magnetskih prahova), ozračivanjem pri istim uvjetima koncentracije  $Fe^{3+}$  soli ( $1,75 \cdot 10^{-2}$  mol  $dm^{-3}$ ), 2-propanola (0,2 mol  $dm^{-3}$ ) i pH ~ 9 u suspenziji, ali u prisustvu polimera poli(etilen-oksida) (PEO), viskoznog prosjeka molekulske mase  $M_v = 400\ 000$  amu (najsličnija dostupna molekulska masa onoj DEAE-dekstrana) nastaje nanokompozitni gel (slike 54 i 55). To je stoga što je ozračivanjem istovremeno došlo do redukcije nanočestica Fe(III) prekursora u magnetske nanočestice i umrežavanja lanaca PEO u trodimenzionalnu mrežu. Iako je poznato da PEO koji ozračivanjem u vodenim otopinama naginje umrežavanju, značajnije umrežavanje nije bilo očekivano u prisustvu 2-propanola, budući da preliminarni eksperimenti ozračivanja čiste PEO otopine jednake molekulske mase i koncentracije uz jednaku količinu 2-propanola nisu rezultirali stvaranjem PEO gelova. Ovako dobiveni magnetski gelovi izuzetno su zanimljiv material i imaju značajnu potencijalnu primjenu. Sistematično je ispitan utjecaj doze, pH (~9 i ~12) i početne koncentracije  $Fe^{3+}$  iona od  $0,35 \cdot 10^{-2}$ ,  $1,75 \cdot 10^{-2}$  i  $7 \cdot 10^{-2}$  mol  $dm^{-3}$ , koje odgovaraju masenim udjelima  $Fe^{3+}$  iona u iznosu od 1, 5 i 20 % (izraženi u odnosu na ukupnu početnu masu PEO i  $Fe^{3+}$ , kod 1,85 % otopine PEO. Brzina doze u trenutku sinteza iznosila je oko 27 kGy  $h^{-1}$ . Radi detaljnijeg istraživanja, kao i razjašnjavanja rezultata (utjecaj  $Fe^{3+}$  soli, tj. nanočestica) reoloških i DSC mjerenja, sintetizirani su i uzorci bez 2-propanola, iz 4 %-tne PEO otopine, kao i čisti PEO gelovi. Uzorci su imenovani kao PEO400-doza/pH/poč. konc.  $Fe^{3+}$ /konc. polimera/konc. 2-propanol. Shematski prikaz sinteze i reakcijskog mehanizma dan je na slici 54. Fotografije nekih od sintetiziranih gelova pri pH ~ 9 i ~ 12 dane su na slici 55.



Slika 54. Grafički prikaz sinteze magnetskih poli(etilen-oksid)/Fe-oksidi nanokompozitnih hidrogelova

Boja, magnetska svojstva, ali i količina nastalog makroskopskog nanokompozitnog hidrogela (dobivenog ozračivanjem 1,85 % PEO otopine uz  $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$  2-propanola) ovisila je o dozi, početnoj koncentraciji  $\text{Fe}^{3+}$ , ali i o pH (slika 55). Vrijednost pH je imala utjecaj i na kakvoću gela. Veća količina gela i magnetičniji gelovi na višim dozama dobiveni su pri višoj početnoj koncentraciji  $\text{Fe}^{3+}$  zbog veće količine magnetskih nanočestica unutar gela. Pri višem pH gelovi su bili kompaktniji i nešto tamnije boje, za razliku od onih dobivenih pri istoj dozi pri nižem pH koji su bili nešto raspadnutiji. Mala količina bijelo-zelenkastog gela dobivena je iz 1 %  $\text{Fe}^{3+}$  suspenzije koji otvaranjem bočice i dolaskom u kontakt sa zrakom transformira u potpuno zeleni gel. Ozračivanjem suspenzije s 5 i 20 %  $\text{Fe}^{3+}$  dozama 130 i 300 kGy dobiveni su tamno smeđi i crni, više ili manje magnetični gelovi.

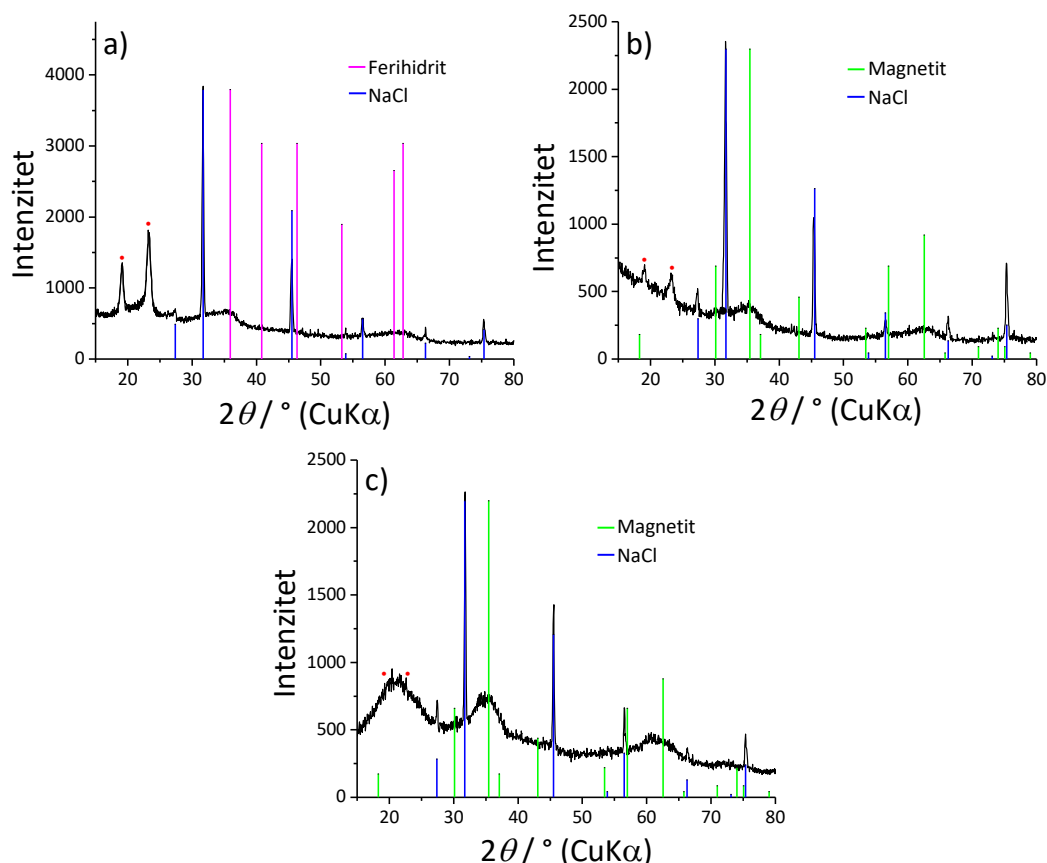




Slika 55. Fotografije odabranih kompozitnih PEO/Fe-oksid hidrogelova dobivenih iz suspenzija s različitim početnim koncentracijama Fe<sup>3+</sup> pri različitim dozama; sve prekursorske suspenzije su pripravljene iz 1,85 %-tnih PEO (400 000) otopina i uz dodatak 0,2 mol dm<sup>-3</sup> 2-propanola (osim ako nije drugačije naznačeno) pri pH = 9 ili 12

Na slici 56 prikazani su XRD difraktogrami PEO/Fe-oksidnih gelova sintetiziranih pri pH = 9 pri različitim dozama i s različitom koncentracijom Fe<sup>3+</sup>: PEO400-130/9/5/1,85/0,2 (slika 56a), PEO400-130/9/20/1,85/0,2 (slika 56b) i PEO400-300/9/5/1,85/0,2 (slika 56c). Svi uzorci sadrže NaCl koji kristalizira prilikom sušenja uzoraka. Na difraktogramu uzorka PEO400-130/9/5/1,85/0,2 vidljive su samo dvije linije koje su pripisane dvolinijskom ferihidritu jer uzorak nije magnetičan, iako bi ove linije potencijalno mogle biti linije magnetita, a također je uzorak crne boje koja je karakteristična za magnetit. Usporedbom ovog uzorka s analognim uzorcima sintetiziranim u prisustvu dekstrana, dekstran sulfata i DEAE-dekstrana može se vidjeti izrazita razlika u faznom sastavu. U uzorcima sintetiziranim s dekstranima nedvosmisleno su potvrđene reducirane faze poput magnetita i zelenih hrđa, i oksihidroksidnih faza  $\delta$ -FeOOH i  $\alpha$ -FeOOH koje su rezultat dobre stabilizacije i redukcije prekursorskih nanočestica tijekom ozračivanja. U slučaju PEO, koji već vizualno pri ovim uvjetima ne stabilizira čestice željezovih oksida tako efikasno i kod kojeg dolazi do stvaranja većih agregata čestica prije ozračivanja, ne dolazi do dobre redukcije te transformacije u druge faze. Osim toga, difraktogram uzorka PEO400-130/9/5/1,85/0,2 se znatno razlikuje i od ekvivalentnog uzorka sintetiziranog bez polimera (slika D4a u Dodatku), gdje su nedvosmisleno potvrđeni dobro kristalni magnetit i getit.

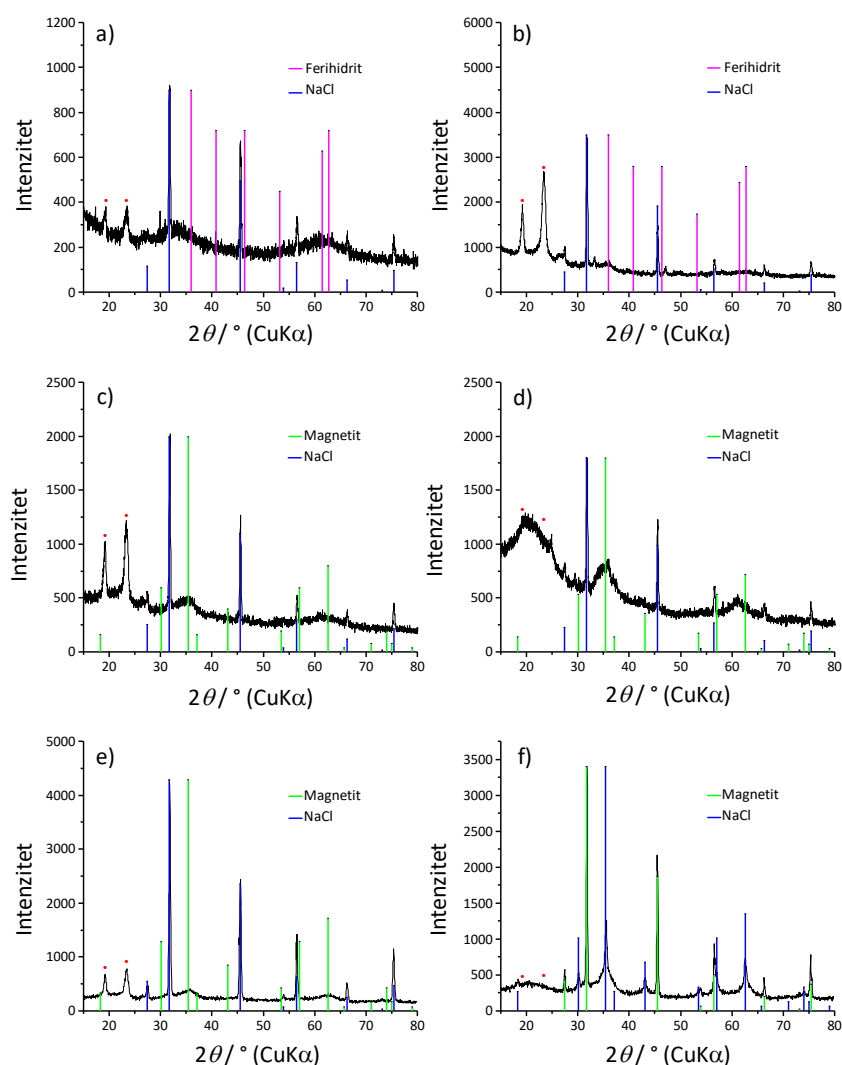
Difraktogrami gelova PEO400-130/9/20/1,85/0,2 dobivenog pri 130 kGy i PEO400-300/9/5/1,85/0,2 dobivenog pri 300 kGy izgledaju vrlo slično difraktogramu uzorka PEO400-130/9/5/1,85/0,2, međutim, kako su ovi uzorci magnetični, linije su pripisane magnetitu, iako se ne može isključiti i prisustvo veće količine ferihidrita. Maksimumi na  $\sim 19^\circ$  i  $\sim 23^\circ$  na difraktogramima kompozitnih gelova dobivenih dozom 130 kGy rezultat su djelomične kristalizacije PEO gela prilikom sušenja, kao što je vidljivo na temelju difraktograma čistog PEO praha (slika D3d u Dodatku). Ovi maksimumi potpuno nestaju na difraktogramu nanokompozitnog gela dobivenog dozom od 300 kGy, u kojem je zbog velike gustoće umreženja postignutog pri 300 kGy onemogućena kristalizacija PEO te je vidljiv samo široki maksimum amorfne faze.



Slika 56. XRD analiza gelova PEO/Fe-oksidi s različitim početnom koncentracijom  $\text{Fe}^{3+}$  ozračenih različitim dozama pri  $\text{pH} = 9$ : a) PEO400-130/9/5/1,85/0,2, b) PEO400-130/9/20/1,85/0,2, c) PEO400-300/9/5/1,85/0,2; crvenim točkama označene su linije čistog praha PEO (ICDD kartice korištene za kvalitativnu analizu:  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  19-0629, ferihidrit 29-0712, NaCl 5-0628)

Na slici 57 prikazani su XRD difraktogrami neozračenog prekursora PEO400-0/12/5/1,85/0,2 (a) i PEO/Fe-oksidi gelova dobivenih ozračivanjem suspenzija s  $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$  2-propanola pri  $\text{pH} \sim 12$ , s početnih 5 %  $\text{Fe}^{3+}$  (b, c, d), i 20 %  $\text{Fe}^{3+}$  (e, f). Difraktogrami su analizirani istim načinom kao i prethodni (slika 56). Prekursor (slika 57a) i gel dobiven pri 50 kGy (slika 57b) sadržavaju samo nanočestice ferihidrita. Isti prekursor je dobiven i kod neozračenog uzorka pri  $\text{pH} = 9$  (rezultat nije prikazan). Gelovima dobivenim pri 130 i 300 kGy linije željezovih oksida pripisane su magnetitu, bez obzira na početni udio  $\text{Fe}^{3+}$  (slike 57c do 57f), iako se ne može isključiti ni prisustvo ferihidrita. Radi usporedbe, napravljena je rendgenska analiza uzorka ozračenog pri 130 kGy bez polimera pri  $\text{pH} = 12$  (5 %  $\text{Fe}^{3+}$ ) gdje su kao i kod istog uzorka pri  $\text{pH} = 9$ , potvrđeni magnetit i getit (slika D4b u Dodatku). Maksimumi

PEO su označeni crvenim točkama na difraktogramima. Postupno smanjenje kristalnosti, tj. umreženosti lanaca PEO porastom doze zračenja se može uočiti i kod ovih uzoraka. Difraktogram uzorka PEO400-300/12/20/0,2 (slika 57f) je znatno drukčiji od ostalih. Vidljive su bolje izražene linije, što se može tumačiti i kao rezultat bolje kristalnosti nastalih nanočestica magnetita, što je u skladu s rezultatima Mössbauerove spektroskopije (prikazano kasnije, slika 58). Na slici 57f može se jasno vidjeti i povišena pozadina na oko  $35^\circ$  i  $62^\circ$ , što ide u prilog pretpostavci da kod svih uzoraka nije došlo do potpune transformacije ferihidrita u magnetit.



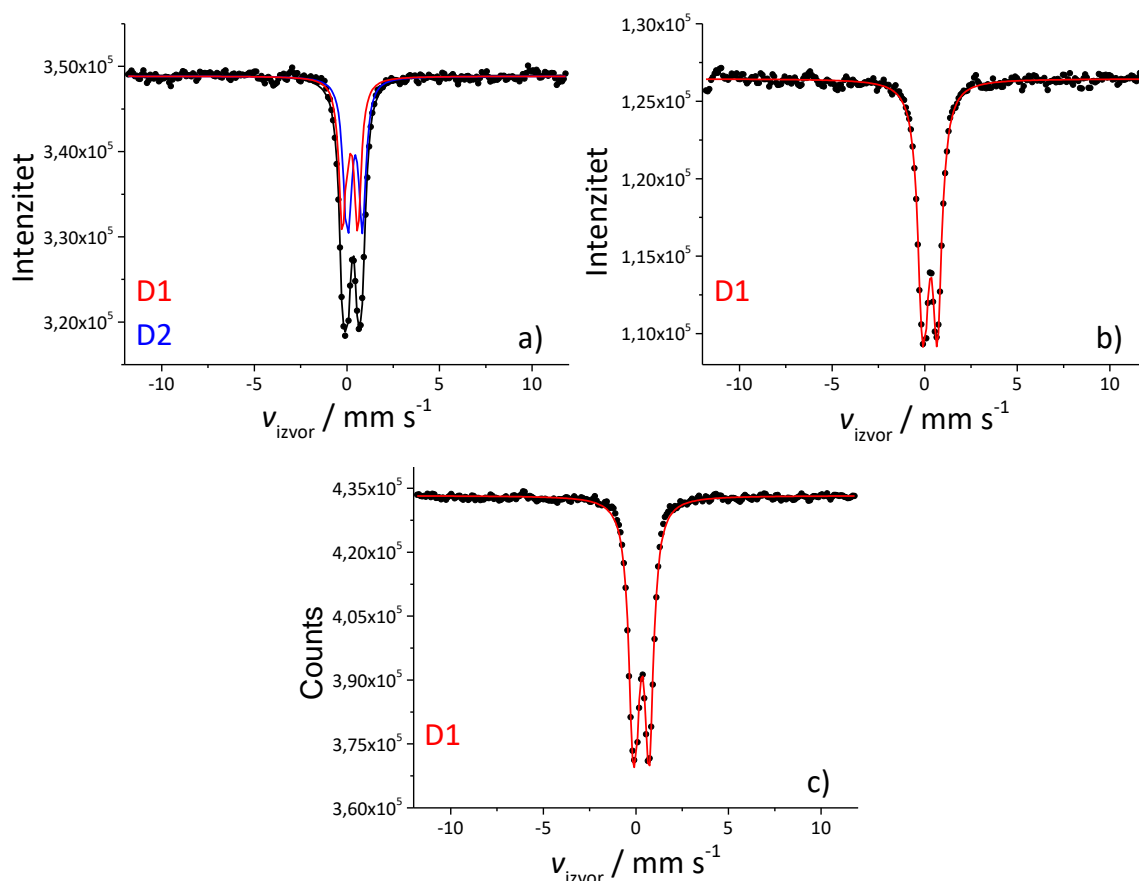
Slika 57. XRD analiza neozračenog prekursora PEO400-0/12/5/1,85/0,2 (a) i PEO/Fe-oksid gelova pri pH ~12: b) PEO400-50/12/5/1,85/0,2, c) PEO400-130/12/5/1,85/0,2, d) PEO400-300/12/5/1,85/0,2, e) PEO400-130/12/20/1,85/0,2, f) PEO400-300/12/20/1,85/0,2; crvenim točkama označene su linije čistog praha PEO (ICDD kartice korištene za kvalitativnu analizu:  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  19-0629, ferihidrit 29-0712, NaCl 5-0628)

Rezultati analize širenja linija dani su u tablici 12. Veličina domene uprosječna po volumenu ( $D_v$ ) linije 110 ( $D_{110}$ ) ferihidrita kod neozračenog prekursora PEO400-0/12/5/1,85/0,2 procijenjena je na 1,7 nm, dok  $\gamma$ -ozračivanjem dozom 50 kGy prosječna veličina domene naraste do 4,5 nm. Pri dozama od 130 kGy i 300 kGy (5 %  $\text{Fe}^{3+}$ ) ferihidrit transformira u magnetit veličine oko 2,3 nm ( $D_{311} \cong 2,3$  nm). Uzorak PEO400-130/12/20/1,85/0,2 se sastoji od nešto većih kristalita ( $D_{311} \cong 3,3$  nm) od uzorka s manjom poč. koncentracijom  $\text{Fe}^{3+}$  (PEO400-130/12/5/1,85/0,2), što je i očekivano. Međutim, veličina kristalita uzorka PEO400-300/12/20/1,85/0,2 ozračenog pri 300 kGy je značajno veća u usporedbi s PEO400-130/12/20/1,85/0,2 ozračenim pri 130 kGy. Ovako poboljšanje kristalnosti nanočestica nije uočeno za gelove pripremljene iz suspenzija s manjom početnom koncentracijom  $\text{Fe}^{3+}$  gdje se veličina kristalita magnetita nije značajno mijenjala porastom doze.

Slika 58 prikazuje Mössbauerove spektre pri 77 K gelova dobivenih pri pH = 9, a u tablici 13 dani su hiperfinski parametri spektralnih komponenti. Čak i pri temperaturi od 77 K uzorak nije magnetski uređen, što je posljedica iznimno malih čestica ugrađenih u PEO gel. Spektri sva tri uzorka se sastoje od superparamagnetskih ili paramagnetskih dubleta. Hiperfinski parametri ukazuju na prisustvo isključivo  $\text{Fe}^{3+}$ . Važno je napomenuti da je dodatni dublet D2 u slučaju uzorka PEO400-130/9/5/1,85/0,2 uveden zbog poboljšanja kvalitete prilagodbe spektra. Temeljem XRD analize (slika 57) za pretpostaviti je da se dubleti na spektru uzorka PEO400-130/9/5/1,85/0,2 (a) mogu pripisati paramagnetskim česticama ferihidrita, dok se dublet na spektrima uzorka PEO400-130/9/20/1,85/0,2 (b) i PEO400-300/9/5/1,85/0,2 (c) može pripisati vrlo malim superparamagnetičnim nanočesticama magnetita nastalim unutar PEO gela, magnetita oksidiranog u maghemit. Rezultati su i u skladu s vrijednostima spektrofotometrijskog određivanja  $\text{Fe}^{2+}$  kojim je utvrđeno ~15 %  $\text{Fe}^{2+}$  pri dozi 130 kGy i 5 %  $\text{Fe}^{3+}$  (većinska faza ferihidrit), dok je porastom doze do 300 kGy utvrđeno oko 36 % redukcije (spektrofotometrijsko određivanje, slika 63), što je u skladu s nastankom nanočestica magnetita prema XRD i Mössbauerovoj analizi.

Tablica 12. Scherrerova analiza veličine kristalnih domena ( $D_v$ ) dominantnih kristalnih faza u odabranim uzorcima sintetiziranim ozračivanjem u prisustvu PEO (400 000) pri pH = 9 i 12 i 0,2 mol dm<sup>-3</sup> 2-propanol

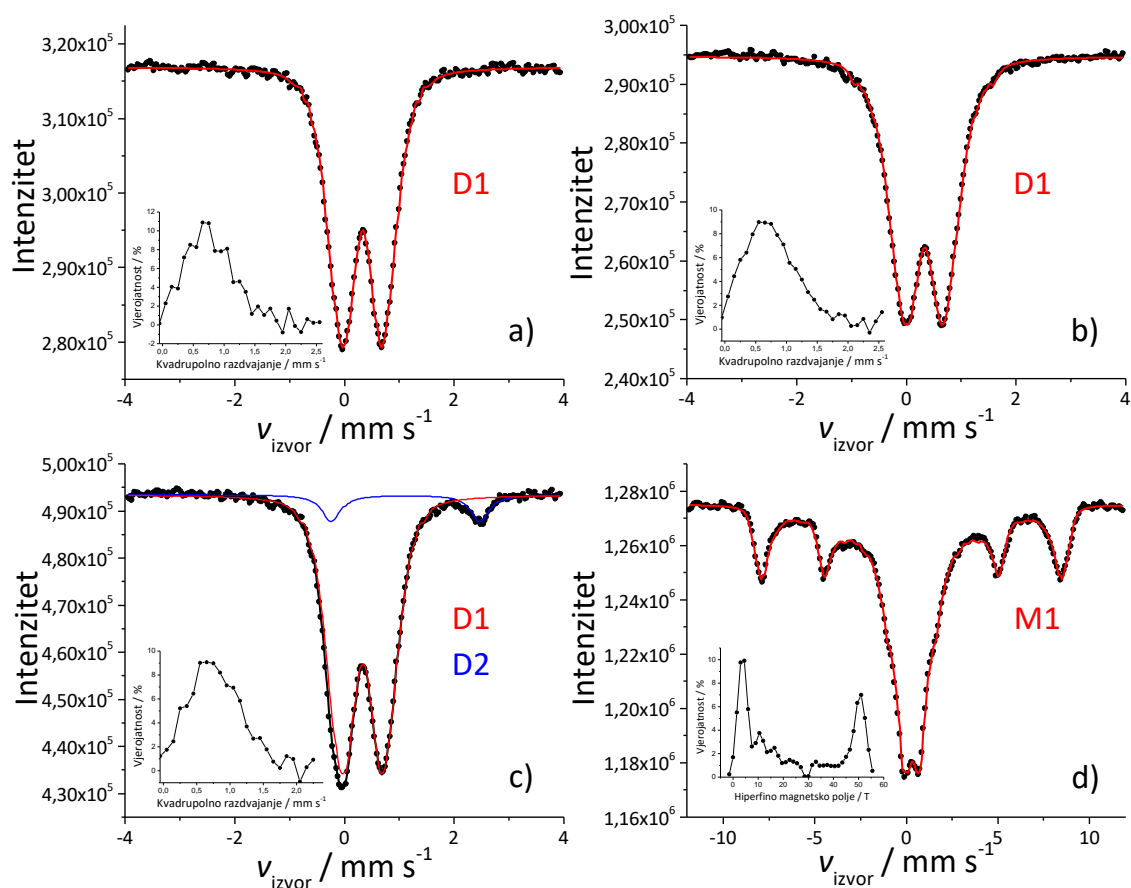
Uzorak	Faza	<i>hkl</i>	$2\theta/^\circ$	FWHM/ °	$D_{hkl}/\text{nm}$
PEO400-130/9/5/1,85/0,2	ferihidrit PEO + NaCl (nečistoća)	110	~35	5,3	1,6
PEO400-130/9/20/1,85/0,2	magnetit PEO + NaCl (nečistoća)	311	35,5	3,2	2,6
PEO400-300/9/5/1,85/0,2	magnetit PEO + NaCl (nečistoća)	311	35,5	3,6	2,3
PEO400-0/12/5/1,85/0,2	ferihidrit PEO + NaCl (nečistoća)	110	~35	5,1	1,7
PEO400-50/12/5/1,85/0,2	ferihidrit PEO + NaCl (nečistoća)	110	35,8	1,9	4,5
PEO400-130/12/5/1,85/0,2	magnetit PEO + NaCl (nečistoća)	311	35,5	3,6	2,3
PEO400-300/12/5/1,85/0,2	magnetit halit + neidentificirana nečistoća	311	35,3	3,5	2,4
PEO400-130/12/20/1,85/0,2	magnetit PEO + NaCl (nečistoća)	311	35,4	2,6	3,3
PEO400-300/12/20/1,85/0,2	magnetit PEO + NaCl (nečistoća)	311	35,4	0,6	13,9



Slika 58. Mössbauerovi spektri pri 77 K nanokompozitnih PEO/Fe-oksida gelova sintetiziranih pri pH = 9: a) PEO400-130/9/5/1,85/0,2, b) PEO400-130/9/20/1,85/0,2 i c) PEO400-300/9/5/1,85/0,2

Slika 59 prikazuje Mössbauerove spektre gelova pri 77 K pri pH ~12, a u tablici 13 dani su hiperfinski parametri spektralnih komponenti. Slično kao i kod uzoraka pri pH ~ 9 uzorci nisu magnetski uređeni ni pri 77 K. Uzorak PEO400-130/12/5/1,85/0,2 (slika 5a) sastoji se od simetričnog dubleta D1 koji je prilagođen distribucijom kvadrupolnog razdvajanja. Ova distribucija kvadrupolnog razdvajanja može se pripisati slabo kristalnoj, neuređenoj strukturi; prosječno kvadrupolno razdvajanje  $\Delta$  ovog uzorka je  $0,79 \text{ mm s}^{-1}$  (umetak slike 59a), a za uzorak PEO400-130/12/20/1,85/0,2 iznosi  $0,82 \text{ mm s}^{-1}$  (slika 59b, umetak). Vrijednosti izomernog pomaka  $\delta = 0,45 \text{ mm s}^{-1}$  za oba su uzorka u skladu s onima za  $\text{Fe}^{3+}$ . Iz vrijednosti  $\langle \Delta^2 \rangle / \langle \Delta \rangle^2$  može se zaključiti da su ti uzorci doista slabo kristalni. Spektar gela PEO400-300/12/5/1,85/0,2 (slika 59c) sastoji se od distribucije kvadrupolnog razdvajanja i dubleta D1 čiji parametri odgovaraju  $\text{Fe}^{2+}$ . Od napravljenih analiza, samo je ovaj uzorak pokazao 8 %  $\text{Fe}^{2+}$  (dublet D2), što može biti posljedica poboljšane redukcije  $\text{Fe}^{3+}$  u ovim uvjetima sinteze (doista

spektrofotometrijski je pri ovim uvjetima i određen najveći postotak  $\text{Fe}^{2+}$  u suspenziji u iznosu od 55 %). Spektar gela PEO400-300/12/20/1,85/0,2 (slika 59d) može se opisati kolapsirajućim sekstetom M1, kakav se najčešće javlja kod uzoraka koji pokazuju fenomen superparamagnetske relaksacije. Ovaj spektar je najbolje prilagođen distribucijom hiperfinog magnetskog polja (prosječna  $B_{\text{hf}}$  je 23,6 T). Prilagodba je rezultirala bimodalnom distribucijom magnetskog polja, što ukazuje na to da se uzorak sastoji od dvije distribucije veličina čestica. Simetrična priroda spektra sugerira da u uzorku nema  $\text{Fe}^{2+}$ . Osim toga, činjenica da je vrijednost izomernog pomaka  $0,45 \text{ mm s}^{-1}$ , a kvadrupolnog razdvajanja  $0,00 \text{ mm s}^{-1}$ , što su uobičajene vrijednosti za slabo kristalni maghemit pri 77 K, odgovara nanočesticama maghemita ugrađenih u gel.



Slika 59. Mössbauerovi spektri pri 77 K nanokompozitnih PEO/Fe-oksida sintetiziranih pri  $\text{pH} = 12$ : a) PEO400-130/12/5/1,85/0,2, b) PEO400-130/12/20/1,85/0,2, c) PEO400-300/12/5/1,85/0,2, d) PEO400-300/12/20/1,85/0,2

Na temelju fazne analize dobivene rendgenskom difrakcijom, koja je kod svih uzoraka ozračenih pri  $\text{pH} \sim 12$  detektirala kao jedinu (ili dominantnu) fazu magnetit (osim za gel



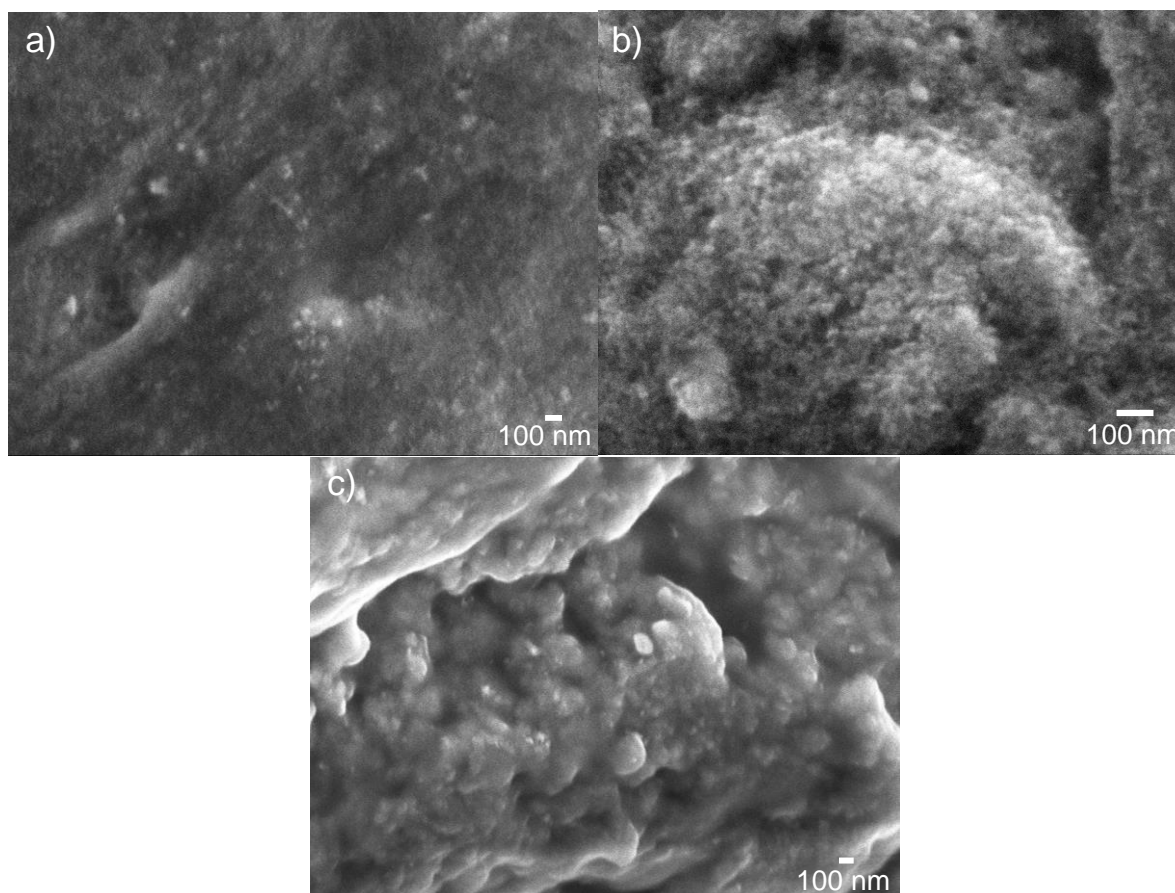
dobiven pri 50 kGy), kao i na temelju vrijednosti stupnja redukcije određenih spektrofotometrijski koje se za navedene uzorke kreću u rasponu 21 – 55 % (slika 63), može se zaključiti da je dublet prisutan na svim Mössbauerovim spektrima ovih uzoraka uglavnom od superparamagnetskih nanočestica maghemita koje su nastale lakom oksidacijom sintetiziranih veoma malih superparamagnetskih nanočestica magnetita.

Tablica 13.  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauerovi parametri pri 77 K za odabrane gelove sintetizirane u prisustvu PEO (400 000) pri pH = 9 i 12 uz 0,2 mol dm<sup>-3</sup> 2-propanol

Uzorak	Kriv -ulja	$\delta /$ mm s <sup>-1</sup>	$\Delta$ ili $2\varepsilon /$ mm s <sup>-1</sup>	$B_{\text{hf}} /$ T	$\Gamma /$ mm s <sup>-1</sup>	Rel. površina / %	Fe(II) / %	$\chi^2$
PEO400- 130/9/5/ 1,85/0,2	D1	0,33	0,74	-	0,45	49,0	-	0,58
	D2	0,57	0,76	-	0,47	51,0	-	
PEO400- 130/9/20/ 1,85/0,2	D1	0,44	0,70	-	0,60	100,0	-	0,63
PEO400- 300/9/5/ 1,85/0,2	D1	0,45	0,76	-	0,58	100,0	-	1,69
PEO400- 130/12/5/ 1,85/0,2	D1	0,45	0,79	-	0,21*	100,0	-	0,44
PEO400- 130/12/20/ 1,85/0,2	D1	0,45	0,82	-	0,21*	100,0	-	0,77
PEO400- 300/12/5/ 1,85/0,2	D1	0,45	0,74	-	0,21*	92,0	8,0	0,68
	D2	1,24	2,68	-	0,39	8,0		
PEO400- 300/12/20/ 1,85/0,2	M1	0,45	0,00*	23,6	0,36*	100,0	-	1,33

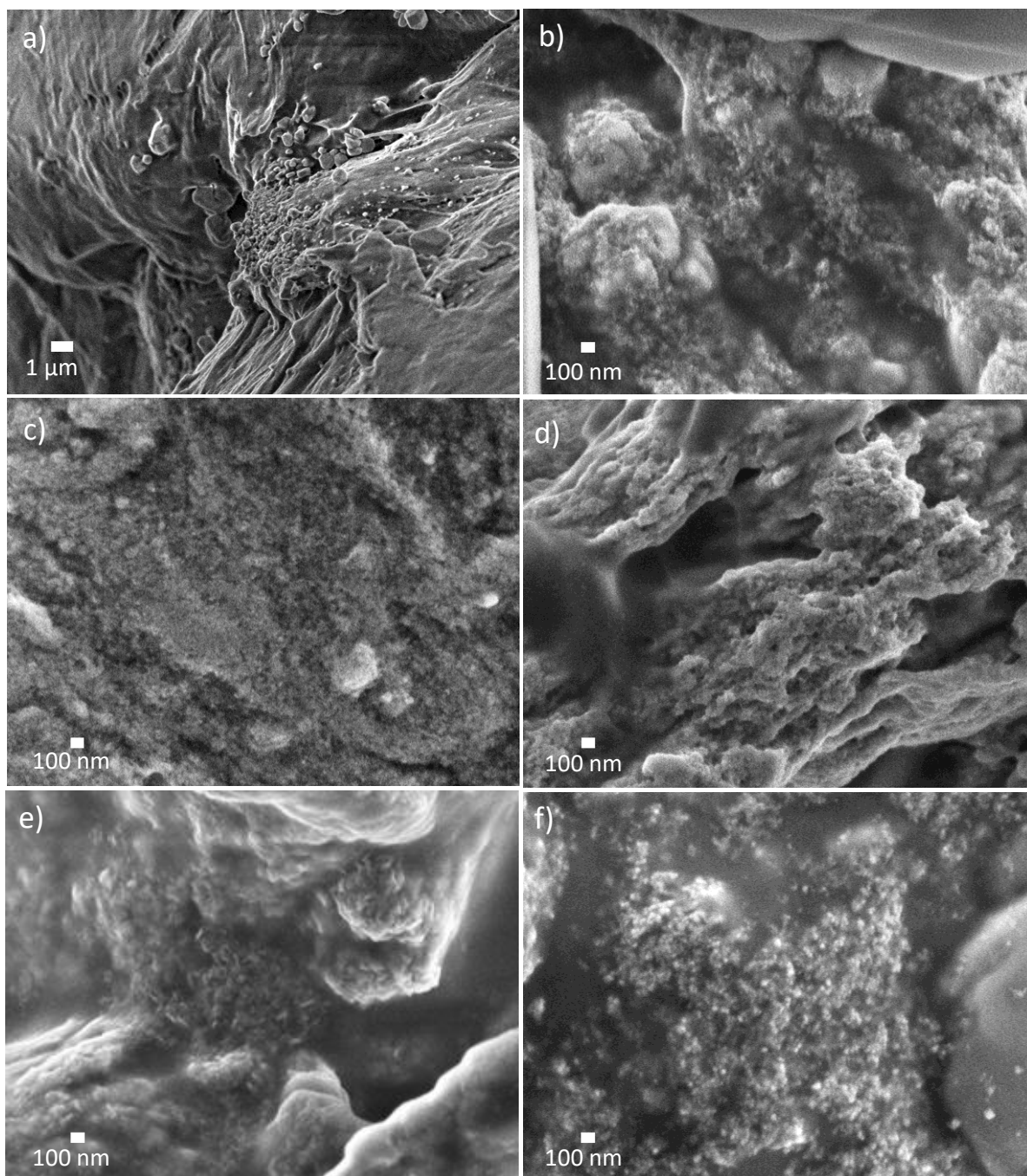
Legenda:  $\delta$  = izomerni pomak dan relativno prema  $\alpha$ -Fe na sobnoj temperaturi;  $\Delta$  = kvadrupolno razdvajanje;  $2\varepsilon$  = kvadrupolni pomak;  $B_{\text{hf}}$  = hiperfino magnetsko polje;  $\Gamma$  = širina linije. Pogreška:  $\delta = \pm 0,01$  mm s<sup>-1</sup>;  $\Delta = \pm 0,01$  mm s<sup>-1</sup>;  $B_{\text{hf}} = \pm 0,2$  T;  $\chi^2$  = kakvoća prilagodbe. \*vrijednost je fiksirana tijekom prilagodbe spektra.

Na slici 60 dane su mikrografije SEM nanokompozitnih gelova dobivenih ozračivanjem suspenzije uz  $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$  2-propanola pri pH ~ 9. Na mikrografiji kompozitnog gela PEO400-130/9/5/1,85/0,2 (slika 60a) se jako slabo uočavaju pojedine čestice u polimernom gelu, na pojedinim dijelovima gela vidljive su čestice promjera oko 30 nm, dok je u gelu PEO400-130/9/20/1,85/0,2 (slika 60b) jasno vidljiv velik broj jako sitnih nanočestica (veliĉine ~16 nm) homogeno distribuiranih kroz cijelu matricu gela. Na mikrografijama gela PEO400-300/9/5/1,85/0,2 vidljive su male sferiĉne čestice (~25 nm) homogeno distribuirane kroz cijelu masu gela, a uoĉava se i manji broj veĉih čestica u morfologiji diskova (ili veĉih sfera) promjera 70 – 130 nm (slika 60c). Više ili manje pravilne veĉe kvadratiĉne čestice na površini gelova prisutne kod sva tri uzorka odgovaraju kristalima NaCl, budući da gelovi nisu ispirani. Morfološki, postoji velika razlika izmeĉu uzorka PEO400-130/9/5/1,85/0,2 (slika 60a) i ekvivalentnih uzoraka sintetiziranih u prisustvu dekstrana, dekstran sulfata i DEAE-dekstrana (slika 29). Uzorak s DEAE-dekstranom se sastojao veĉinom od pravilnih nanodiskova, dok su uzorci s dekstranom i dekstran sulfatom sadržavali i veĉe aglomerirane čestice.



Slika 60. Mikrografije SEM gelova PEO/Fe-oksida dobivenih ozračivanjem PEO/Fe<sup>3+</sup> prekursorske suspenzije s različitim početnim udjelima Fe<sup>3+</sup> pri pH = 9: a) PEO400-130/9/5/1,85/0,2, b) PEO400-130/9/20/1,85/0,2 i c) PEO400-300/9/5/1,85/0,2

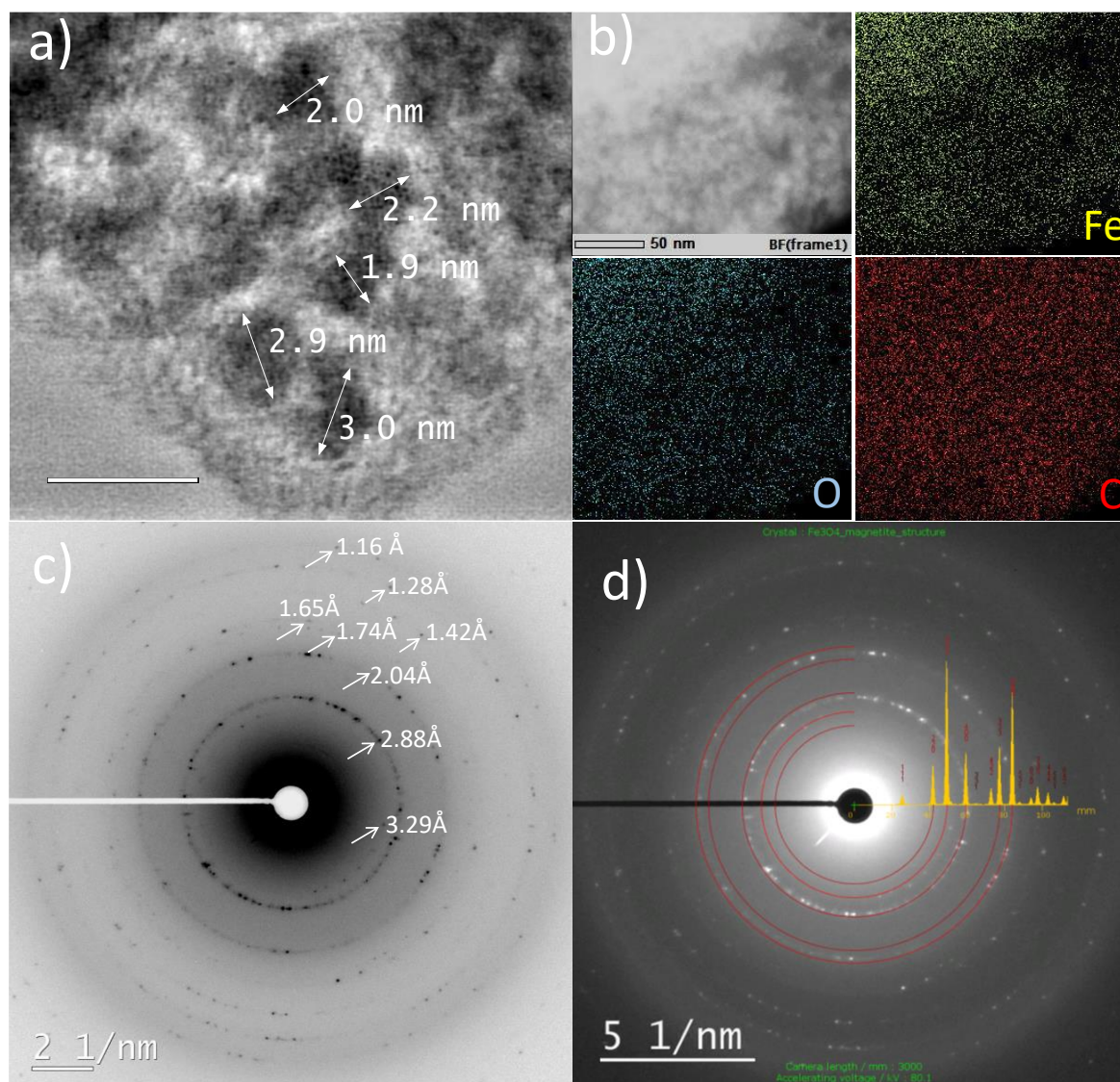
Na slici 61 dane su mikrografije SEM nanokompozitnih gelova dobivenih ozračivanjem suspenzije uz 0,2 mol dm<sup>-3</sup> 2-propanola pri pH ~ 12. Vidljive su nanočestice željezovih oksida ugrađene u polimernu matricu (slike 61a do 61f). Čestice su sferične i veoma male; njihova morfologija se ne razlikuje znatno od ekvivalentnih uzoraka sintetiziranih pri pH ~ 9. Najizraženije čestice vidljive su kod gela PEO400-300/12/20/1,85/0,2 (slika 61f) koji se sastoji od mnoštva homogeno distribuiranih, sferičnih nanočestica promjera oko 40 nm. Na mikrografiji gela PEO400-300/12/5/0,2 (slika 61e) uz male sferične NPs vidljive su i veće pločaste čestice odnosno čestice u formi nanodiskova, iako rendgenska difrakcija nije potvrdila nastanak feroksihita u ovim uvjetima (oko 55 % redukcija). Najmanje čestice je sadržavao uzorak PEO400-130/12/5/1,85/0,2 (slika 61c) čiji je prosjek veličina oko 18 nm.



Slika 61. Mikrografije SEM gelova PEO/Fe-oksida dobivenih ozračivanjem PEO/Fe<sup>3+</sup> prekursorske suspenzije s različitim početnim udjelima Fe<sup>3+</sup> pri pH = 12: a) PEO400-50/12/5/1,85/0,2, b) PEO400-50/12/20/1,85/0,2, c) PEO400-130/12/5/1,85/0,2, d) PEO400-130/12/20/1,85/0,2, e) PEO400-300/12/5/1,85/0,2, f) PEO400-300/12/20/1,85/0,2

Analiza TEM odabranog gela PEO400-130/12/20/1,85/0,2 je prikazana na slici 62. Slika 62a prikazuje STEM mikrografiju svijetlog polja filtriranu s FFT visoke frekvencije vrlo

malog područja gela. Vrlo male čestice (do 3 nm) potvrđuju rezultate XRD analize, tj. dobro se slažu sa izračunatim vrijednostima veličine kristalita iz proširenja linija. Puno veće čestice uočene SEM-om u odnosu na TEM su posljedica toga što SEM nema toliko dobru razlučivost te zbog većeg utjecaja polimerne matrice kod ove metode.



Slika 62. Analiza TEM uzorka PEO400-130/12/20/1,85/0,2. STEM svijetlog polja uzorka (a), EDS elementno mapiranje gdje žuta boja odgovara željezu (Fe), plava kisiku (O) i crvena ugljiku (C) (b), difraktogram SAED sferičnih nanočestica s označenim međumrežnim udaljenostima (c), difraktogram SAED sferične NČ indeksirane kao magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) (d)

Analiza EDS (slika 62b) pokazala je da su tri glavna elementa u uzorcima željezo, kisik i ugljik te da su gotovo u potpunosti homogeno distribuirani kroz cijeli uzorak što govori da su nanočestice dobro dispergirane kroz polimernu matricu. Difrakcijske slike SAED (slike 62c i

62d) potvrđuju rezultate XRD analize. Uočeno je prisustvo samo magnetita i NaCl-a. Određeno neslaganje između Mössbauerove spektroskopije, koja pokazuje isključivo prisustvo maghemita nastalog brzom oksidacijom magnetita i SAED je u tome što se SAED izvodi u visokom vakuumu pod snopom elektronske zrake koja može reducirati maghemit u magnetit.

Rezultati spektrofotometrijskog određivanja udjela  $\text{Fe}^{2+}$  u ovisnosti o različitim eksperimentalnim čimbenicima (doza, pH, konc.  $\text{Fe}^{3+}$ ) prikazani su na slici 63. Udio  $\text{Fe}^{2+}$  raste s porastom doze, veći je pri višim pH vrijednostima i pri nižim početnim koncentracijama  $\text{Fe}^{3+}$ . Značajno bolja redukcija postignuta je pri pH ~12, nego pri pH ~9. Tako pri 130 kGy (5 %  $\text{Fe}^{3+}$ ) udio  $\text{Fe}^{2+}$  iznosi 16 % pri pH~9 (plavi krugovi), a 34 % pri pH~12 (crveni krugovi), što je rezultiralo nastankom magnetičnog gela. Pri dozi od 300 kGy pri pH ~9 nastaje maksimalno 36 %  $\text{Fe}^{2+}$  (plavi krug), dok je pri pH ~12 moguće postići 65 %-tnu redukciju već pri 130 kGy (crveni kvadrat), što je i najviša postignuta redukcija kod ispitanih uzoraka sintetiziranih u prisustvu PEO, u ispitanim uvjetima.

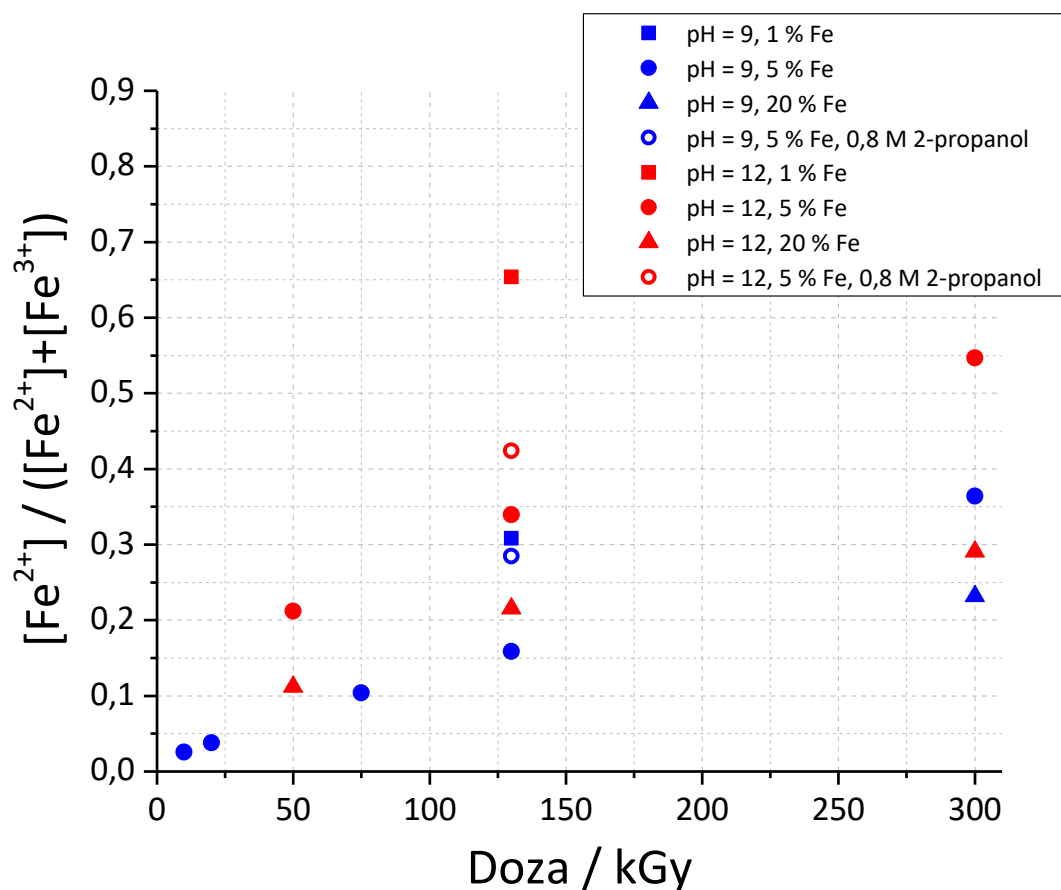
U istim eksperimentalnim uvjetima (5 % Fe, pH = 9, 0,2 mol dm<sup>-3</sup> 2-propanol, 130 kGy), postignuta redukcija s dekstranima i njegovim derivatima je bila praktički 100 %-tna, za razliku od tek ~16 % s PEO. Ovo se može pripisati boljoj stabilizaciji prekursorskih nanočestica dekstranima, što je i vidljivo iz samih suspenzija prilikom povećavanja pH. Ustanovljena ovisnost stupnja redukcije o pH kod PEO suprotna je u odnosu na onu uočenu kod DEAE-dekstrana; porastom pH vrijednosti redukcija je bila nešto niža u sintezi s DEAE-dekstranom. Kako je PEO nenabijeni polimer, puno jednostavnije kemijske strukture od DEAE-dekstrana, bolja redukcija pri višim vrijednostima pH se može objasniti u kontekstu radiolitičkih prinosa i kiselo-baznih ravnoteža. Radiolitički prinos reducensa  $e_{\text{aq}}^-$  i  $\cdot\text{H}$  je nešto veći pri pH vrijednostima iznad 12.<sup>198</sup> Osim toga, u uvjetima visokog pH,  $\cdot\text{H}$  radikali prelaze u  $e_{\text{aq}}^-$  jer su ove dvije vrste u kiselo-baznoj ravnoteži<sup>104</sup> s  $\text{pK}_a = 9,1$ :



Budući da je  $e_{\text{aq}}^-$  efikasniji reducens od  $\cdot\text{H}$  radikala, upravo će zbog povećane koncentracije  $e_{\text{aq}}^-$  i redukcija biti veća.

Značajan utjecaj na postotak redukcije imala je i početna koncentracija  $\text{Fe}^{3+}$  soli. Na primjer, pri 300 kGy i pH~12 povećanjem koncentracije tj. udjela  $\text{Fe}^{3+}$  s  $1,75 \cdot 10^{-2}$  mol dm<sup>-3</sup> na  $7 \cdot 10^{-2}$  mol dm<sup>-3</sup>, odnosno s 5 % (crveni krugovi) na 20 %  $\text{Fe}^{3+}$  (crveni trokuti), stupanj redukcije

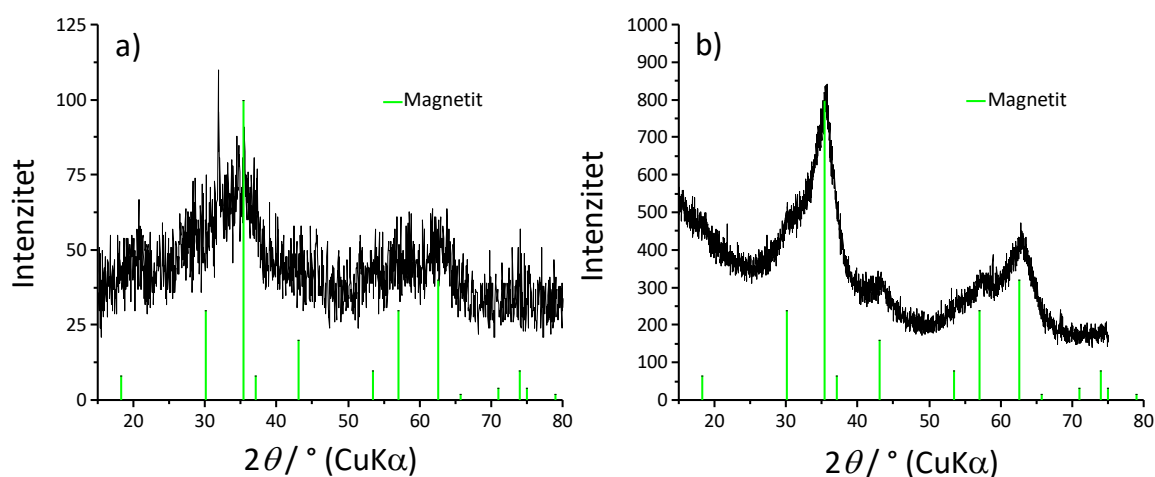
se smanjio s 55 % na 29 %. S druge strane, s 1 %  $\text{Fe}^{3+}$  pri 130 kGy i  $\text{pH} = 12$  (crveni kvadrat) redukcija je oko 65 %, kojoj odgovara i bijela, svjetlo-zelenkasta boja gela. Ovo je u skladu s očekivanim vrijednostima, a također se dobro slaže i s vrijednostima dobivenim za DEAE-dekstran. Slično objašnjenje kao i kod DEAE-dekstrana se može ponuditi i u slučaju PEO: manji postotak redukcije može upućivati i na nedovoljnu redukciju hidratiziranim elektronima, ali može biti i posljedica lošije stabilizacije nanočestica prekursora. Smanjenje hidrodinamičkog radijusa prekursorskih čestica smanjenjem početne koncentracije  $\text{Fe}^{3+}$  uočeno je DLS analizom (Dodatak, slika D11). Ovo smanjenje veličine čestica prekursora smanjenjem koncentracije  $\text{Fe}^{3+}$ , odnosno porastom omjera polimer/Fe može objasniti veći porast stupnja redukcije sa smanjenjem koncentracije  $\text{Fe}^{3+}$  iona.



Slika 63. Ovisnost stupnja redukcije  $\text{Fe}^{3+}$  određen kompleksiranjem s 1,10-fenantrolinom u  $\gamma$ -ozračenim suspenzijama u prisustvu PEO (400 000, 1,85 %-tna otopina) kao funkcija apsorbirane doze; suspenzije su rađene pri  $\text{pH} = 9$  (plavi simboli) ili  $\text{pH} = 12$  (crveni simboli) uz  $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$  2-propanol (osim ako nije drugačije naznačeno) s različitim početnim koncentracijama  $\text{Fe}^{3+}$  od 1 % ( $3,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ , kvadrati), 5 % ( $1,75 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ , krugovi) i 20 % Fe ( $7 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ , trokuti)

#### 4.2.2. Utjecaj koncentracije 2-propanola u sintezi s PEO velike molekulske mase (400 000)

Kako bi se pokušali poboljšati redukcijski uvjeti u prekursorskoj suspenziji, i kako bi se pokušao spriječiti nastanak polimernog gela, prekursorske suspenzije identičnog sastava ozračene su uz dodatak četiri puta veće koncentracije 2-propanola. U slučaju ozračivanja prekursorskih suspenzija s  $0,8 \text{ mol dm}^{-3}$  2-propanola pri  $\text{pH} \sim 12$ , nisu nastajali gelovi, već isključivo crne magnetične suspenzije. Izrazito magnetičan pokazao se uzorak PEO400-130/12/20/1,85/0,8, ozračen pri 130 kGy s 20 %  $\text{Fe}^{3+}$ . Na slici 64 prikazani su XRD difraktogrami magnetičnih prahova dobivenih ozračivanjem suspenzije s 20 %  $\text{Fe}^{3+}$  i s  $0,8 \text{ mol dm}^{-3}$  2-propanola do 50 kGy (a) i 130 kGy (b). Iznimno široki difrakcijski maksimumi su ili uslijed slabe kristalnosti uzorka ili uslijed izuzetno malih nanočestica. XRD analiza je pokazala da se oba uzorka sastoje od čestica magnetita veličine domene od  $\sim 3 \text{ nm}$  ( $D_{311} = 3,2 \text{ nm}$ , tablica 14).



Slika 64. XRD analiza magnetičnih prahova PEO400-50/12/20/1,85/0,8 (a) i PEO400-130/12/20/1,85/0,8 (b) (ICDD kartice korištene za kvalitativnu analizu:  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  19-0629)

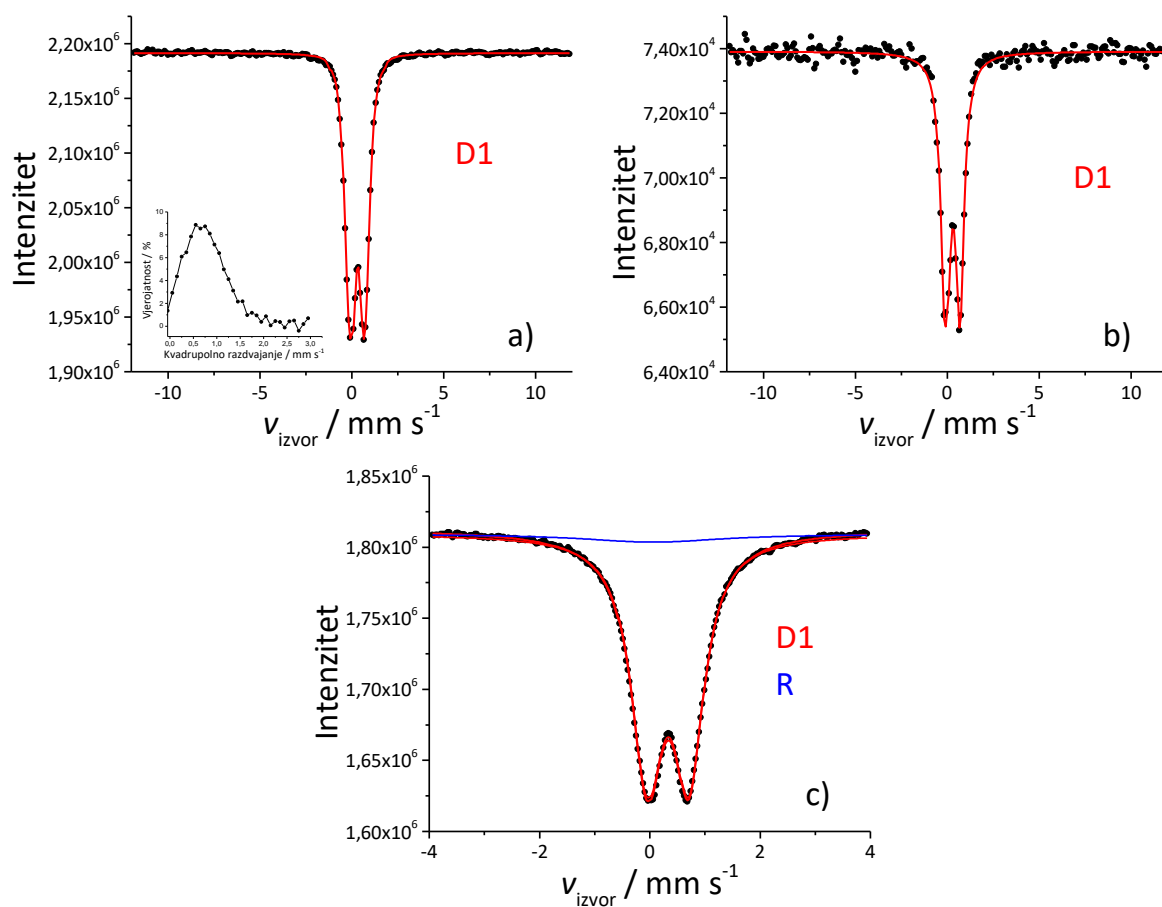


Tablica 14. Scherrerova analiza veličine kristalnih domena ( $D_v$ ) magnetita u odabranim prahovima sintetiziranim ozračivanjem u prisustvu 1,85% PEO (400 000, 1,85 %-tna otopina) uz  $0,8 \text{ mol dm}^{-3}$  2-propanol

Uzorak	Faza	<i>hkl</i>	$2\theta / ^\circ$	$\text{FWHM} / ^\circ$	$D_{hkl} / \text{nm}$
PEO400-50/12/20/1,85/0,8	magnetit	311	35,5	3,7	2,3
PEO400-130/12/20/1,85/0,8	magnetit	311	35,5	2,6	3,3

Spektri prahova prikazani su na slici 65, a hiperfini parametri dani su u tablici 15. Spektar praha PEO400-50/12/20/1,85/0,8 prilagođen je distribucijom kvadrupolnog razdvajanja D1 (slika 65a), spektar praha PEO400-130/12/5/1,85/0,8 je prilagođen diskretnim dubletom (slika 65b), dok je spektar praha PEO400-130/12/20/1,85/0,8 prilagođen diskretnim dubletom D1 i relaksacijskom komponentom R (slika 65c). Fundamentalno, nema razlike između spektra ova tri uzorka, već je razlika u metodi prilagodbe isključivo zbog postizanja bolje kakvoće prilagodbe. Hiperfini parametri odgovaraju parametrima očekivanim za visokospinske  $\text{Fe}^{3+}$  ione. Kao i kod uzoraka gelova, fazna analiza je detektirala kao jedinu fazu magnetit kod uzoraka prahova, što potvrđuje i njihova boja i magnetičnost. Također, sličan zaključak se može donijeti na temelju Mössbauerove spektroskopije kao i kod uzoraka gelova; prilikom ozračivanja došlo je do nastanka magnetita, koji zbog svoje male veličine čestica vrlo lako oksidira u maghemit.

Koncentracija 2-propanola je imala i vrlo važnu ulogu u stupnju redukcije, što je u skladu i s prethodnim rezultatima gdje je pokazano da je radikal 2-propanola važan reducens u ovim sintezama (poglavlje 4.1.6.). Četverostrukim povećanjem koncentracije 2-propanola očekivano je došlo do poboljšanja redukcije i pri  $\text{pH} = 9$  i pri  $\text{pH} = 12$ . Tako je došlo do povećanja redukcije s 15,8 % (plavi krug, slika 63) na 28,7 % (prazni, plavi krug, slika 63) pri  $\text{pH} = 9$ , te s 34,0 % (crveni krug, slika 63) na 42,5 % (prazni, crveni krug, slika 58) pri  $\text{pH} = 12$  pri početnom udjelu  $\text{Fe}^{3+}$  od 5 %. Napravljena je usporedba stupnja redukcije uz četverostruko povećanje 2-propanola i pri početnih 20 %  $\text{Fe}^{3+}$  pri  $\text{pH} = 12$ , gdje je potvrđen isti efekt. Došlo je do povećanja stupnja redukcije s 21,5 % (crveni trokut, slika 63) na 26,4 %.



Slika 65. Mössbauerovi spektri pri 77 K prahova sintetiziranih pri pH = 12 uz 1,85 % PEO (400 000) i 0,8 mol  $\text{dm}^{-3}$  2-propanol: a) PEO400-50/12/20/1,85/0,8, b) PEO400-130/12/5/1,85/0,8 i c) PEO400-130/12/20/1,85/0,8

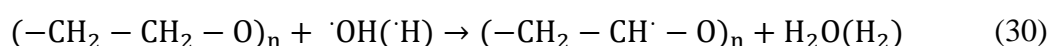
Tablica 15.  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauerovi parametri pri 77 K za odabrane prahove sintetizirane u prisustvu 1,85 % PEO (400 000) pri pH = 12 uz 0,8 mol dm<sup>-3</sup> 2-propanol

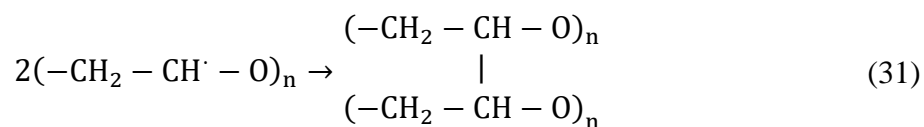
Uzorak	Kriv -ulja	$\delta$ / mm s <sup>-1</sup>	$\Delta$ ili $2\varepsilon$ / mm s <sup>-1</sup>	$B_{\text{hf}}$ / T	$\Gamma$ / mm s <sup>-1</sup>	Rel. površina / %	Fe(II) / %	$\chi^2$
PEO400- 50/12/20/1,85 /0,8	D1	0,45	0,81	-	0,21*	100,0	-	0,74
PEO400- 130/12/5/1,85 /0,8	D1	0,44	0,73	-	0,54	100,0	-	0,49
PEO400- 130/12/20/1,8 5/0,8	D1	0,45	0,74	-	0,67	92,6	-	1,69
	R	0,19	0,00*	-	1,50*	7,4		

Legenda:  $\delta$  = izomerni pomak dan relativno prema  $\alpha$ -Fe na sobnoj temperaturi;  $\Delta$  = kvadrupolno razdvajanje;  $2\varepsilon$  = kvadrupolni pomak;  $B_{\text{hf}}$  = hiperfino magnetsko polje;  $\Gamma$  = širina linije. Pogreška:  $\delta = \pm 0,01$  mm s<sup>-1</sup>;  $\Delta = \pm 0,01$  mm s<sup>-1</sup>;  $B_{\text{hf}} = \pm 0,2$  T;  $\chi^2$  = kakvoća prilagodbe. \*vrijednost je fiksirana tijekom prilagodbe spektra

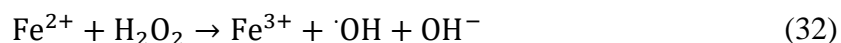
Kao što se može vidjeti iz prikazanih rezultata, koncentracija 2-propanola imala je veliki utjecaj na nastanak vrste produkta (magnetski gelovi ili magnetske suspenzije). Osnovni korak u sintezi magnetskih nanokompozitnih PEO/Fe-oksida gelova u jednom koraku je pronalazak ravnoteže između reducirajućih uvjeta potrebnih za nastanak magnetskih čestica i uvjeta prikladnih za nastanak polimerne mreže. U sustavu PEO velike molekulske mase (400 000) kada je konačna koncentracija 2-propanola 0,2 mol dm<sup>-3</sup> došlo je do nastanka kompozitnih, magnetskih gelova, dok povećanjem koncentracije 2-propanola na 0,8 mol dm<sup>-3</sup> dolazi do nastanka magnetskih suspenzija. U njihovom prethodnom radu, Jurkin i sur. su također sintetizirali magnetske gelove, ali bez dodatka 2-propanola, što je i očekivano za ovaj polimer.<sup>127</sup> Autori su također kao prekursorsku sol koristili Fe(III) acetat, gdje acetat također uslijed djelovanja gama zračenja može reducirati Fe<sup>3+</sup> ione.

Poznato je da je prilikom ozračivanja razrijeđenih vodenih otopina PEO, glavni mehanizam za umrežavanje PEO lanaca reakcija s radikalima  $\cdot\text{OH}$  koji nastaju radiolizom vode.<sup>138</sup>





Međutim, reakcijom 2-propanola s radikalima  $\cdot\text{OH}$  (jednadžba 22), koji su inicijatori umrežavanja PEO, 2-propanol na taj način smanjuje prinos makroradikala PEO, a time i stupanj umrežavanja. S druge strane, ozračivanjem PEO/Fe(III) prekursorskih suspenzija s manjom koncentracijom 2-propanola nastali su magnetski gelovi gdje je količina nastalog gela ovisila o dozi i početnoj koncentraciji  $\text{Fe}^{3+}$  (slika 55). Ovo upućuje na to da su lanci PEO dodatno umreženi preko nastalih nanočestica željezovih oksida. Dodatni razlog može biti i u mogućem doprinosu nanočestica željezovih oksida većem prinosu radikala  $\cdot\text{OH}$ , kao što su to uočili Le Caër i suradnici za nanosilikate.<sup>199</sup> Autori su pokazali da ozračivanjem sustava silikat/voda, nastaje eksciton koji reakcijom s vodom daje dodatne radikale  $\cdot\text{OH}$ , protone i vodik. Nadalje, dodatni radikali  $\cdot\text{OH}$  mogu nastati Fentonovom reakcijom jer se  $\text{Fe}^{3+}$  reduciran u  $\text{Fe}^{2+}$  hidratiziranim elektronima može ponovno oksidirati radiolitički nastalim  $\text{H}_2\text{O}_2$  čime nastaju radikali  $\cdot\text{OH}$ .<sup>200</sup>



Pri većim koncentracijama 2-propanola ( $0,8 \text{ mol dm}^{-3}$ ) više nije bilo dovoljno radikala  $\cdot\text{OH}$  za umrežavanje polimera, što je rezultiralo nastankom jako magnetskih suspenzija. Iako je četverostrukim povećanjem koncentracije 2-propanola postignuta veća redukcija, maksimalno postignuta redukcija od 42,5 % u ispitivanim uvjetima rezultirala je isto samo sferičnim nanočesticama magnetita, kao i u slučaju manje koncentracije 2-propanola i nanokompozitnih gelova.

#### 4.2.3. Utjecaj pH, koncentracije $\text{Fe}^{3+}$ i koncentracije polimera u sintezi s PEO manje molekulske mase (35 000)

Pokazalo se kako je molekulska masa očigledno iznimno važan faktor u stabilizaciji prekursorskih nanočestica i nanočestica produkta na primjeru dekstrana, a samim time i u redukciji prekursorskih nanočestica. Kako je PEO vrlo dostupan i u manjim molekulskim masama, i na ovom polimeru je ispitan utjecaj molekulske mase. Također, budući da stupanj

umreženja i brzina reakcije radikala  $\cdot\text{OH}$  s lancima PEO ovise o koncentraciji vodene otopine PEO i molekulskoj masi PEO<sup>137</sup> te da je veći stupanj umreženja uočen u otopinama većih koncentracija i većih molekulskih masa PEO<sup>138,201,202</sup>, očekivan je određen utjecaj na vrstu produkta. Uzorci su imenovani kao PEO35-doza/pH/konc. Fe/konc. polimer/konc. 2-propanol. Svi uzorci su rađeni pri dozi od 130 kGy. Brzina doze u trenutku sinteze iznosila je oko 23 kGy h<sup>-1</sup>. Za razliku od ozračivanja u prisustvu PEO velike molekulske mase, ozračivanjem u prisustvu PEO (35 000 amu) i uz manju koncentraciju 2-propanola (0,2 mol dm<sup>-3</sup>) dobivene su magnetske crne ili tamnosmeđe, nešto nestabilnije suspenzije. Prvenstveno je istražen utjecaj na stupanj redukcije koji se postiže ozračivanjem, a za odabrane uzorke napravljena je i mikrostrukturna analiza.

Rezultati spektrofotometrijskog određivanja željeza dani su na slici 66. Utjecaj molekulske mase na redukcijske uvjete u ozračenim suspenzijama ispitan je pri pH = 9 i 12, s različitim početnim koncentracijama Fe<sup>3+</sup> od 1 % i 5 % pri dozi od 130 kGy. Postignuti stupanj redukcije nije pokazivao isti trend u ovisnosti o molekulskoj masi PEO pri različitom pH. Pri pH = 9, nešto veći stupanj redukcije postignut je uz PEO manje molekulske mase: vrijednosti s 1 % Fe<sup>3+</sup> (34,5 %, plavi, prazni kvadrat) i s 5 % Fe<sup>3+</sup> (20,4 %, plavi, prazni krug) su za oko 5 % više od ekvivalentnih uzoraka s PEO veće molekulske mase (transparentni, plavi, puni kvadrat i krug). S druge strane, pri pH = 12 redukcija Fe<sup>3+</sup> je manja uz polimer manje molekulske mase. Redukcija s 1 % Fe<sup>3+</sup> iznosi 52,6 % (crveni, prazni kvadrat), dok je redukcija uz PEO (400 000) u istim uvjetima 65,4 % (transparentni, crveni, puni kvadrat). Slično ponašanje uočeno je i kada se u sustav doda četiri puta veća koncentracija 2-propanola (0,8 mol dm<sup>-3</sup>). Primjerice, s 5 % Fe<sup>3+</sup> uz PEO (35 000) pri pH = 12 stupanj redukcije iznosi 26,6 % (crveni, prazni krug s križićem), dok uz PEO (400 000) on iznosi 42,4 %. Očigledno je da je stupanj redukcije posljedica i ravnoteža nekih od mogućih utjecaja molekulske mase polimera. Neki od njih su efikasnost stabilizacije prekursorskih nanočestica, prekrivenost površine čestice polimerom, količina krajnjih OH skupina na polimernom lancu, viskoznost otopine, konformacija polimera ovisno o pH, i drugi.

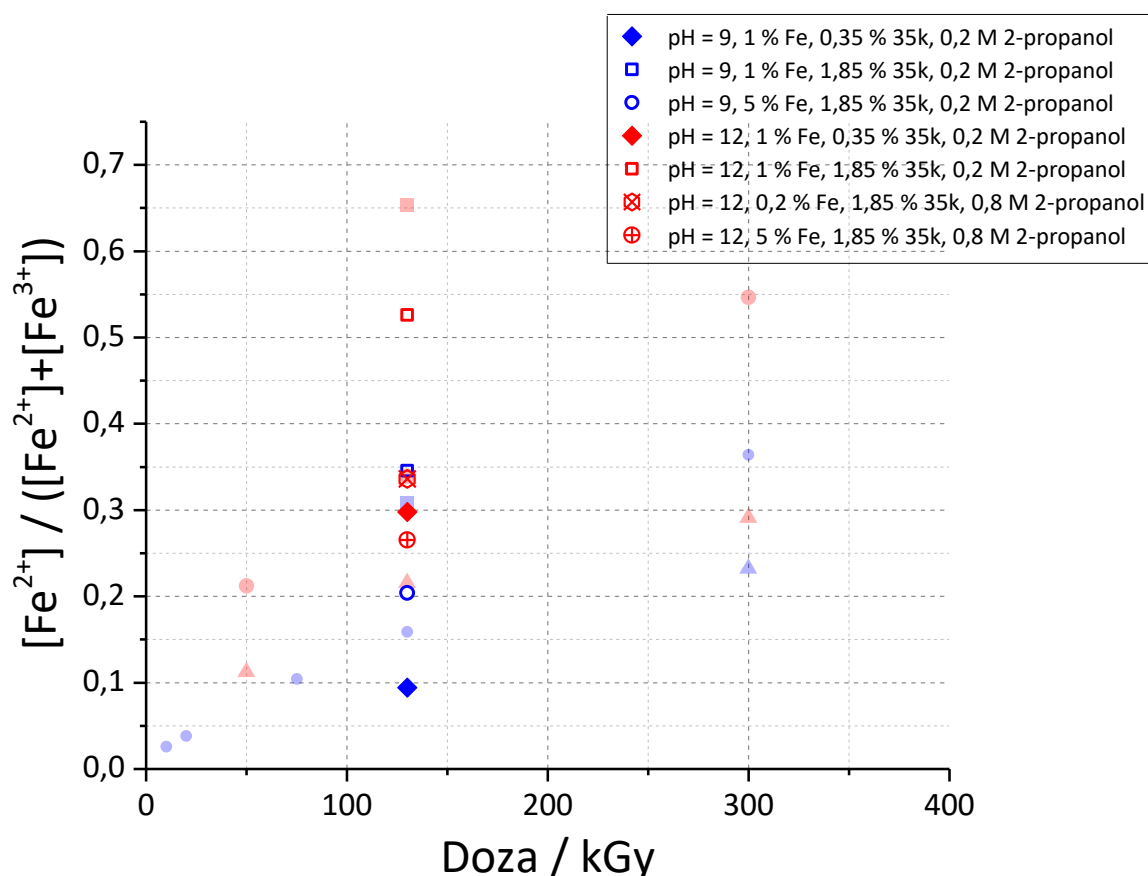
Kada se gleda izolirani utjecaj pH, stupanj redukcije raste povećanjem vrijednosti pH, neovisno o molekulskoj masi polimera i početnoj koncentraciji Fe<sup>3+</sup>. Ovo može biti i posljedica promjene vrijednosti redukcijskih potencijala ovisno o pH. Najveći porast pri pH 12 uočen je za uzorke s najmanje prisutnog polimera (0,35 %), što vjerojatno upućuje na određene reakcije PEO lanca s produktima radiolize vode. Odnosno, na reakcije vodikovih radikala s PEO lancem

čime se smanjuje reakcija vodikovih radikala s hidroksidnim ionima u jako lužnatom, što bi rezultiralo stvaranjem dodatnih elektrona i boljom redukcijom.

Ispitan je i utjecaj početne koncentracije  $\text{Fe}^{3+}$ , pri stalnoj koncentraciji PEO. Dolazi do porasta stupnja redukcije kada se smanji početna koncentracija  $\text{Fe}^{3+}$ , ako su svi ostali parametri isti (slika 66). Primjerice, ako se usporede uzorci sintetizirani pri  $\text{pH} = 9$ , s 1,85 % PEO polimera (35 000) i  $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$  2-propanola, dolazi do porasta stupnja redukcije sa 20,4 % (plavi, prazni krug) na 34,6 % (plavi, prazni kvadrat) kada se koncentracija  $\text{Fe}^{3+}$  smanji peterostruko (s 5 % na 1 %). Isti efekt je uočen i kod uzoraka pri  $\text{pH} = 12$ , s 1,85 % PEO polimera (35 000) i  $0,8 \text{ mol dm}^{-3}$  2-propanola (prazni crveni simboli s križićem). Ovo je u skladu s ponašanjem uočenim kod DEAE-dekstrana, a također potvrđuje ponašanje uočeno kod PEO gelova sintetiziranih u prisutnosti PEO velike molekulske mase uz 1, 5 i 20 %  $\text{Fe}^{3+}$ .

Utjecaj koncentracije PEO polimera, time i omjera  $\text{PEO}/\text{Fe}^{3+}$ , pri konstantnoj početnoj koncentraciji  $\text{Fe}^{3+}$  na ozračivanjem stvorene redukcijske uvjete proučavan je kod uzoraka sintetiziranih s 1 %  $\text{Fe}^{3+}$  s PEO (35 000) kod dva seta uzoraka (0,35 %, odnosno 1,85 % konc. polimera) pri  $\text{pH} 9$  i  $12$ . Također je sintetiziran i uzorak s 10 % PEO, ali je u ovom slučaju nastao *wall-to-wall* gel, bez tekućine, kojemu nije bilo moguće odrediti stupanj redukcije.

Povećanje koncentracije PEO kod 1 %  $\text{Fe}^{3+}$  na 130 kGy očitovale se u značajnom porastu redukcije: s 9,4 % (plavi, zakrenuti kvadrat) na 34,6 % (plavi, prazni kvadrat) pri  $\text{pH} = 9$ , te s 29,8 % (crveni, zakrenuti kvadrat) na 52,6 (crveni, prazni kvadrat). Ovaj porast je uslijed bolje stabilizacije i manjih nanočestica prekursora, zbog većeg omjera polimer/ $\text{Fe}^{3+}$ . Porast se možda djelomično može pripisati i većem broju krajnjih OH skupina na krajevima PEO lanca koje u manjoj mjeri mogu reducirati  $\text{Fe(III)}$ . Ovo je potvrdila i DLS analiza gdje se vidio trend smanjenja prekursorskih nanočestica povećanjem omjera polimer/ $\text{Fe}^{3+}$  (tablica D10 u Dodatku).



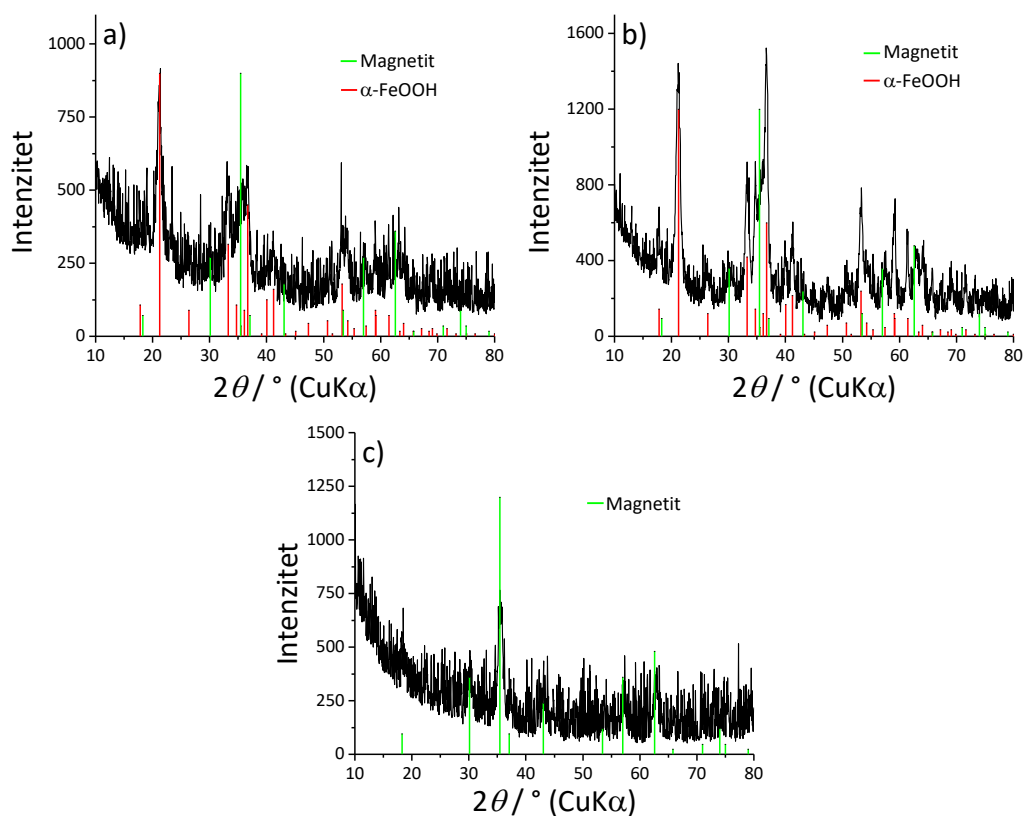
Slika 66. Ovisnost stupnja redukcije  $\text{Fe}^{3+}$  određen kompleksiranjem s 1,10-fenantrolinom u  $\gamma$ -ozračenim suspenzijama u prisustvu PEO ( $M = 35\ 000$ ) kao funkcija apsorbirane doze. Rezultati su dani za različite početne koncentracije, odnosno udjele  $\text{Fe}^{3+}$ , koncentracije polimera, pH vrijednosti i koncentracije 2-propanola (transparentnim simbolima dani su rezultati prethodnog određivanja  $\text{Fe}^{2+}$  sa slike 63 radi lakše usporedbe s rezultatima dobivenim uz prisustvu PEO velike molekulske mase)

U osnovnim uvjetima sinteze, pri 130 kGy, 5 % Fe, 1,85 % konc. PEO i 0,2 mol  $\text{dm}^{-3}$  2-propanola, za razliku od PEO visoke molekulske mase (400 000), u sintezi s PEO manje molekulske mase (35 000) nije nastajao gel, već nestabilna, magnetska suspenzija tamne boje. Usporedbe radi, prekursori sintetizirani u prisustvu PEO velike molekulske mase su bili manje - više stabilni, a kada je sinteza rađena u istim uvjetima s dekstranom slične molekulske mase (40 000), uzorci su bili u potpunosti stabilni. Očekivano je da se povećanjem molekulske mase poboljšava i stabilizacija nanočestica, međutim, kod PEO može biti i važan način stabilizacije, budući da je kod PEO manjih molekulskih masa dominantna elektrostatska stabilizacija, dok je kod PEO većih molekulskih masa dominantna sterička stabilizacija.<sup>203</sup>

Difraktogram uzorka PEO35-130/9/5/1,85/0,2 dan je na slici 67a. Linije difraktograma se dobro slažu s ICDD karticama magnetita i getita. Fazni sastav se drastično razlikuje od ekvivalentnog uzorka sintetiziranog s PEO veće molekulske mase (slika 56a) gdje su maksimumi asignirani ferihidritu. Razlika je značajna i u obliku linija, jer njihova širina nije toliko velika, što upućuje i na to da su faze bolje kristalne. S obzirom na tek ~ 5 % razlike u stupnju redukcije, ovakva izražena razlika u faznom sastavu nije očekivana. Mogući razlog zbog kojeg dolazi do ovakve razlike može biti i u vrsti nastalog produkta: kod PEO35 ne nastaju gelovi, dok kod PEO400 u ovim uvjetima nastaje gel. Osim toga, uzorak PEO35-130/9/5/1,85/0,2 je ispran etanolom nakon sinteze, dok uzorak PEO400-130/9/5/1,85/0,2 nije ispiran budući da je nastao hidrogel. Fazni sastav uzorka PEO35-130/9/5/1,85/0,2 sličan je faznom sastavu ozračene suspenzije bez polimera (slika D4 u Dodatku) iz čega bi se mogao izvući zaključak da PEO male molekulske mase nema značajan utjecaj na fazni sastav, iako je stupanj redukcije za oko 10 % viši u odnosu na uzorak sintetiziran bez polimera. Razlika u stupnju redukcije se vrlo vjerojatno očituje samo na stehiometriji magnetita. Nadalje, fazni sastav se uvelike razlikuje i od uzoraka sintetiziranih s dekstranima, što je i očekivano s obzirom na lošiju stabilizaciju i puno niži stupanj redukcije s PEO manje molekulske mase.

Utjecaj početne koncentracije  $\text{Fe}^{3+}$  soli na faznu strukturu može se usporediti kod uzoraka PEO35-130/12/5/1,85/0,8 (slika 67b) i PEO35-130/12/0,2/1,85/0,8 (slika 67c). Uzorak s 5 % Fe se sastojao od magnetita i getita, dok je kod uzorka s 0,2 % početnog Fe pronađen isključivo magnetit, iz čega se može zaključiti i da smanjenje početne koncentracije  $\text{Fe}^{3+}$ , tj. povećanje stupnja redukcije povoljno utječe na nastajanje magnetita. Međutim, difraktogram je i nešto lošije kvalitete pa se ne može sa sigurnošću isključiti prisustvo drugih faza koje bi opovrgnule ovakav zaključak.



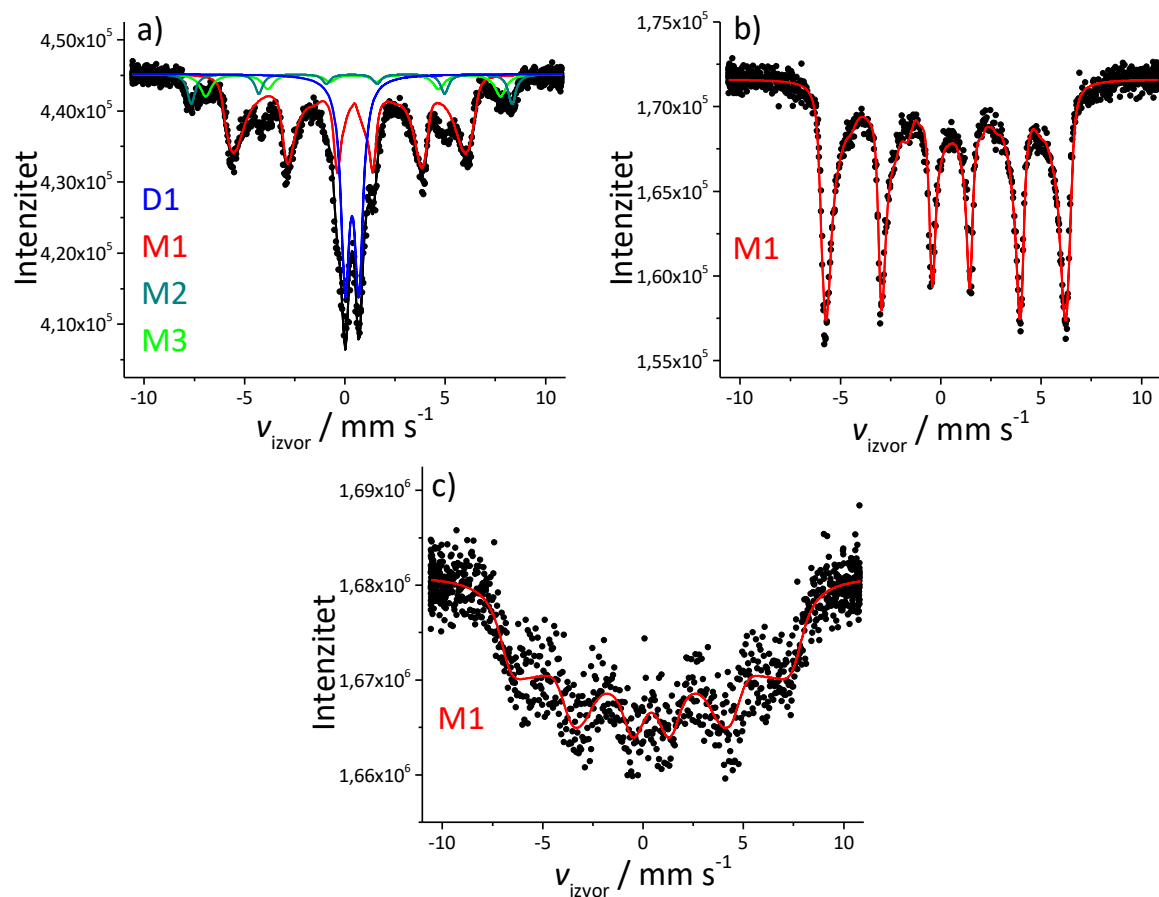


Slika 67. XRD analiza uzoraka PEO35-130/9/5/1,85/0,2 (a), PEO35-130/12/5/1,85/0,8 (b) i PEO35-130/12/0,2/1,85/0,8 (c) (ICDD kartice korištene za kvalitativnu analizu: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 19-0629,  $\alpha$ -FeOOH 29-0713)

Mössbauerovi spektri pri sobnoj temperaturi uzoraka PEO35-130/9/5/1,85/0,2, PEO35-130/12/5/1,85/0,8 i PEO35-130/12/0,2/1,85/0,8 dani su na slici 68, a hiperfinski parametri u tablici 16. Spektar uzorka PEO35-130/9/5/1,85/0,2 (slika 68a) se sastoji od dvije sekstetne komponente, jednog kolapsirajućeg seksteta i dubleta. Seksteti M2 i M3 odgovaraju sekstetima magnetita (za tetraedarsko Fe<sup>3+</sup> i oktaedarsko Fe<sup>2,5+</sup>) (15,8 %). Ovi seksteti su dobro razlučeni, a samim time i stehiometrija magnetita je bolja (Fe<sub>2,98</sub>O<sub>4</sub>). Kolapsirajući sekstet (M1) parametrima dobro odgovara srednje kristalnom getitu (56,9 %), a SP/PM dublet D1 (27,3 %) parametrima odgovara Fe<sup>3+</sup> ionima. Relativni omjer dubleta i kolapsirajućeg seksteta je posljedica modela prilagodbe; obje komponente mogu biti od getita. Ovakva hiperfina struktura proizlazi iz široke distribucije nanočestica getita u uzorku. S druge strane, spektar uzorka koji je sintetiziran pri istim uvjetima, samo s PEO polimerom velike molekulske mase ( $M_v = 400\ 000$ ), gdje je ozračivanje rezultiralo nastankom nanokompozitnog gela, je potpuno drukčiji od prethodnog spektra (slika 58a). Analiza uzorka PEO400-130/9/5/1,85/0,2 je napravljena pri

temperaturi tekućeg dušika, međutim, čak ni na ovoj temperaturi spektar nema sekstetnu komponentu, što znači da uzorak nije magnetski blokiran. Ovakva velika razlika proizlazi prvotno iz razlike u veličini čestica; očigledno je da su čestice u prosjeku puno manje kod uzorka sintetiziranog s polimerom velike molekulske mase. Također, spektar ne sadržava komponentu koja bi odgovarala  $\text{Fe}^{2+}$  ionima, što isključuje prisustvo magnetita. Vrlo je vjerojatno da je zbog male veličine čestica došlo do brze oksidacije čestica magnetita u maghemit nakon što su došle u kontakt sa zrakom. Stoga, dok je ozračivanje uzorka pripremljenog iz 1,85 %-tne suspenzije PEO manje molekulske mase rezultiralo 20,4 %-tnom redukcijom i nastankom magnetične suspenzije koja se sastoji od dominantne getitne faze i gotovo potpuno stehiometrijskih nanočestica magnetita ( $\text{Fe}_{2,98}\text{O}_4$ ) (15,8 %), ozračivanje u istim uvjetima u prisustvu PEO velike molekulske mase rezultiralo je 16,0 %-tnom redukcijom i nastankom nanokompozitnog gela sa superparamagnetskim česticama.

Mössbauerovi spektri uzoraka s početnom koncentracijom  $\text{Fe}^{3+}$  od 5 % i 0,2 % prikazani su na slici 68b (PEO35-130/12/5/1,85/0,8), odnosno 68c (PEO35-130/12/0,2/1,85/0,8). Spektri uzoraka su prilagođeni s jednom distribucijom hiperfinog magnetskog polja, tj. s kolapsirajućim sekstetom. Iako je spektar uzorka PEO35-130/12/0,2/1,85/0,8 prilagođen, zbog loše statistike hiperfini parametri nisu pouzdani. Međutim, kada se vizualno usporede spektri, odmah je vidljivo da je kod uzorka s 0,2 %  $\text{Fe}^{3+}$  riječ o puno manje kristalnim nanočesticama nego kod uzorka s 5 %  $\text{Fe}^{3+}$ . Kvadrupolni pomak ( $2\varepsilon = -0,28 \text{ mm s}^{-1}$ ) i prosječna vrijednost magnetskog polja (28,60 T) odgovaraju srednje kristalnom getitu. U spektrima nije bilo moguće uočiti komponente koje bi odgovarale magnetitu/maghemitu, iako je po XRD analizi jedna od ove dvije faze prisutna u oba uzorka. Mogući razlog zašto magnetit/maghemit nije uočen u Mössbauerovom spektru je vrlo vjerojatno zbog toga što su čestice superparamagnetske pa je njihov potencijalni dublet i/ili kolapsirajući sekstet „skriven“ zbog dominantne spektralne komponente getita i zbog male količine magnetita/maghemita u sustavu. Zaključak koji se može izvući usporedbom ova dva spektra je da smanjenjem početne koncentracije  $\text{Fe}^{3+}$  dolazi do smanjenja kristalnosti i prosječne veličine čestica.



Slika 68. Mössbauerovi spektri pri 300 K uzoraka: PEO35-130/9/5/1,85/0,2 (a), PEO35-130/12/5/1,85/0,8 (b) i PEO35-130/12/0,2/1,85/0,8 (c)

Tablica 16.  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauerovi parametri pri 300 K za odabrane uzorke sintetizirane u prisustvu PEO (35 000) konc. 1,85 % pri pH = 9, uz 0,2 i 0,8 mol dm<sup>-3</sup> 2-propanola i 5 % Fe<sup>3+</sup>

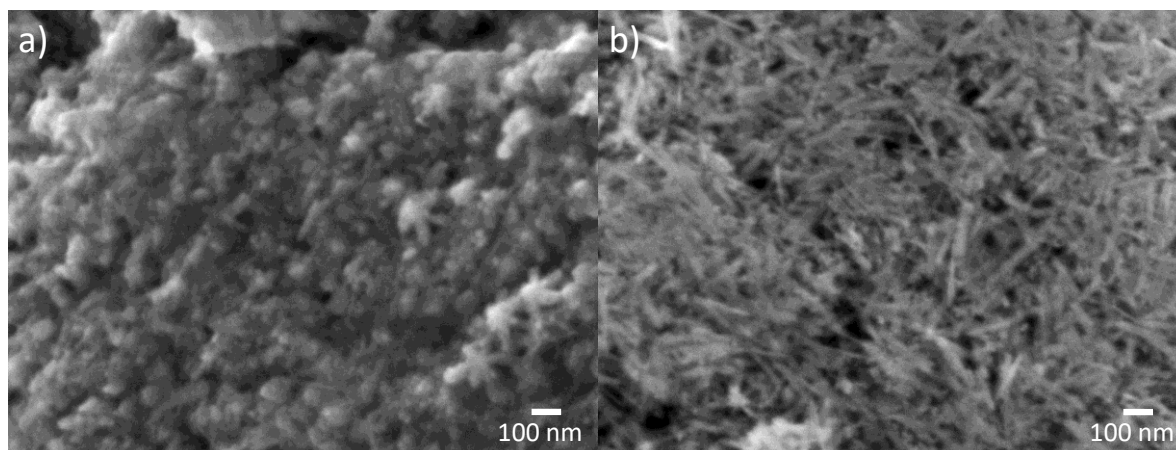
Uzorak	Kriv- ulja	$\delta$ / mm s <sup>-1</sup>	$\Delta$ ili $2\varepsilon$ / mm s <sup>-1</sup>	$B_{\text{hf}}$ / T	$\Gamma$ / mm s <sup>-1</sup>	Rel. površina / %	Asignacija	$\chi^2$
PEO35- 130/9/5/ 1,85/0,2	D1	0,36	0,68	-	0,50	27,3	SP/PM dublet	1,74
	M1	0,37	-0,28	28,60	0,29	56,9	$\alpha$ -FeOOH	
	M2	0,34	0,00*	49,69	0,46	7,6	TETFe <sup>3+</sup>	
	M3	0,41	0,00*	45,66	0,67	8,2	OKTFe <sup>3+</sup>	
PEO35- 130/12/5/ 1,85/0,8	M1	0,38	-0,26	30,60	0,27	100,0	$\alpha$ -FeOOH	2,36

Legenda:  $\delta$  = izomerni pomak dan relativno prema  $\alpha$ -Fe na sobnoj temperaturi;  $\Delta$  = kvadrupolno razdvajanje;  $2\varepsilon$  = kvadrupolni pomak;  $B_{\text{hf}}$  = hiperfino magnetsko polje;  $\Gamma$  = širina linije. Pogreška:  $\delta = \pm 0,01$  mm s<sup>-1</sup>;  $\Delta = \pm 0,01$  mm s<sup>-1</sup>;  $B_{\text{hf}} = \pm 0,2$  T;  $\chi^2$  = kakvoća prilagodbe. SP/PM = superparamagnetski/paramagnetski.

\*vrijednost je fiksirana tijekom prilagodbe spektra.

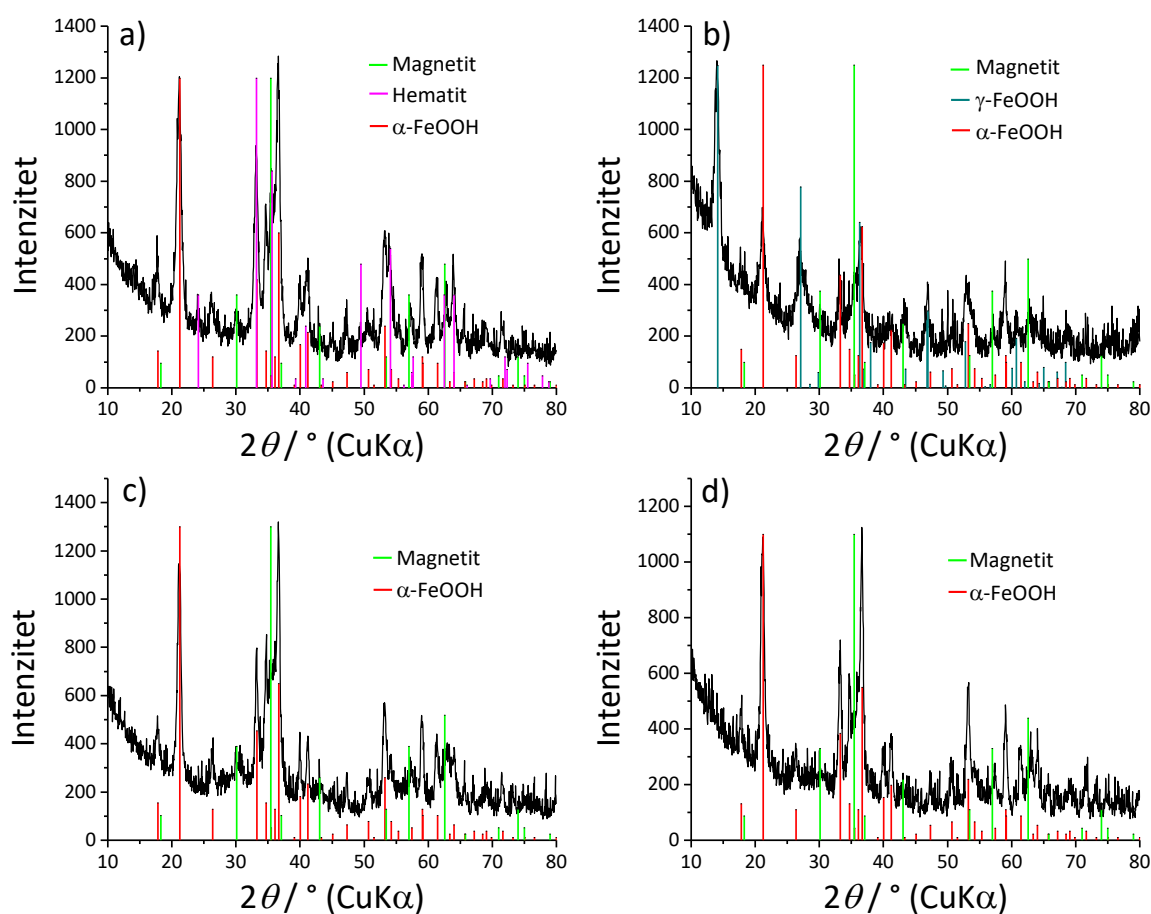
#Vrijednost relativnog udjela zbog nepotpune prilagodbe spektra.

Mikrografije SEM uzorka sintetiziranog s 5 % Fe<sup>3+</sup> pri 130 kGy uz koncentraciju PEO od 1,85 % (i 0,2 M 2-propanola) dana je na slici 69a (PEO35-130/9/5/1,85/0,2). Morfologija uzorka nije uniformna i u principu ne može se nedvosmisleno zaključiti o tome kakve morfologije poprimaju čestice. Očito je i da ima nepravilnih većih i manjih sferičnih čestica, izduženih čestica koje se formiraju u „zvjezdaste“ strukture, štapićastih/igličastih čestica i/ili bočno orijentiranih nepravilnih pločica, što je znatno drukčije od uniformnije morfologije uočene kod ekvivalentnog uzorka sintetiziranog s PEO velike molekulske mase (slika 60a). Sinteza u istim uvjetima, ali pri pH 12 (i 0,8 mol dm<sup>-3</sup> 2-propanol) rezultirala je nastankom pravilnih prilično uniformnih igličastih čestica, karakterističnih za getit (PEO35-130/12/5/1,85/0,8, slika 69b), što je u skladu s mikrostrukturnom analizom za ovaj uzorak.



Slika 69. Mikrografije SEM uzoraka sintetiziranih s PEO (35 000) ozračivanjem  $\text{PEO}/\text{Fe}^{3+}$  prekursorske suspenzije s različitim koncentracijama 2-propanola i pH vrijednosti: PEO35-130/9/5/1,85/0,2 (a), PEO35-130/12/5/1,85/0,8 (b)

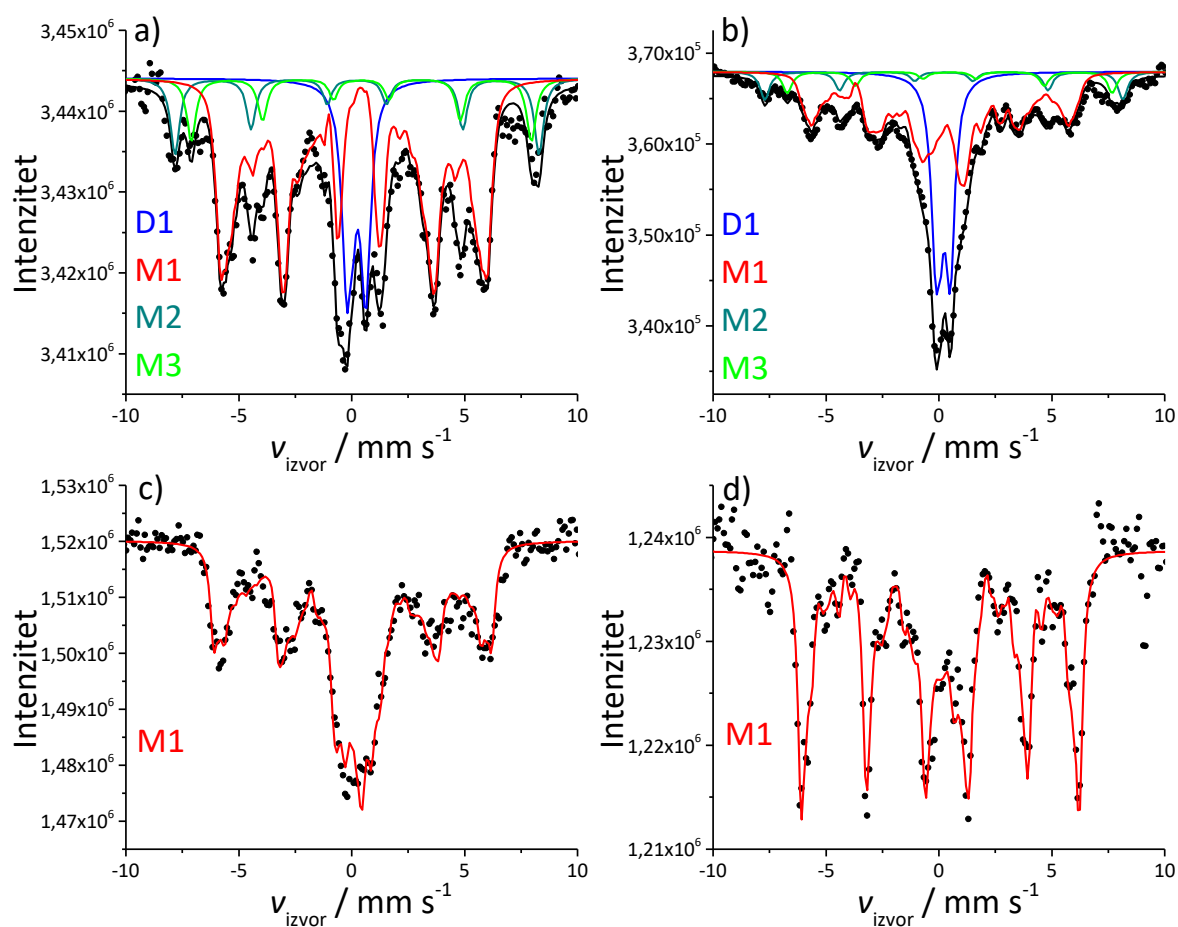
Na slici 70 dani su difraktogrami četiri uzorka sintetizirana s 1 %  $\text{Fe}^{3+}$  ( $0,35 \cdot 10^{-3}$  mol  $\text{dm}^{-3}$ ) pri 130 kGy s različitom koncentracijom PEO (0,35 % i 1,85 %), pri pH 9 i 12. Difraktogram uzorka PEO35-130/9/1/0,35/0,2 (slika 70a) se dobro slaže s karticama hematita, magnetita i getita, a onaj uzorka PEO35-130/9/1/1,85/0,2 (slika 70b), koji se razlikuje samo po većoj konc. polimera (1,85 %), se dobro slaže s ICDD karticama lepidokrokita, magnetita i getita. Kod uzorka s više polimera očekivao bi se i veći udio magnetita, budući da je s više polimera i stupanj redukcije značajno veći (20,4 % u usporedbi s 34,6), ali to nije slučaj. Iako je hematit tek minorna faza u uzorku PEO35-130/9/1/0,35/0,2, lepidokrokit je najznačajnija faza kod uzorka PEO35-130/9/1/1,85/0,2 (oko 70 %). Širine linije getita (110) su vrlo slične; prosječna veličina kristalita  $D_{110}$  je 10,6 nm za uzorak PEO35-130/9/1/0,35/0,2, a 8,4 nm za uzorak PEO2-130/9/1/1,85/0,2, odnosno veća količina polimera rezultira getitom manje veličine kristalita. S druge strane, difraktogrami uzorka PEO35-130/12/1/0,35/0,2 (slika 70c) i PEO35-130/12/1/1,85/0,2 (slika 70d) su po faznom sastavu identični, oba difraktograma se dobro slažu s ICDD karticama magnetita i getita. Getit je dominantna faza u oba uzorka (> 85 %). Veličina kristalita  $D_{110}$  je 13,5 nm za uzorak PEO35-130/12/1/0,35/0,2 te 13,4 nm za uzorak PEO35-130/9/1/1,85/0,2.



Slika 70. XRD analiza uzoraka PEO35-130/9/1/0,35/0,2 (a), PEO35-130/9/1/1,85/0,2 (b), PEO35-130/12/1/0,35/0,2 (c) i PEO35-130/12/1/1,85/0,2 (d) (ICDD kartice korištene za kvalitativnu analizu:  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  19-0629,  $\alpha$ -FeOOH 29-0713,  $\gamma$ -FeOOH 70-0714, hematit 33-0664)

Mössbauerovi spektri pri 300 K sva četiri uzorka prikazani su na slici 71, a hiperfinski parametri dani su u tablici 17. Općenito, svi spektri su kompleksni, sastoje se uglavnom od više komponenti: dobro definiranih šesteta, kolapsirajućih šesteta i dubleta. Svi uzorci sadrže značajne udjele superparamagnetskih faza, koje odgovaraju getitu, zbog vrijednosti kvadrupolnog pomaka (tablica 17). Spektar uzorka PEO35-130/9/1/0,35/0,2 (slika 71a) se sastoji od dva razlučena šesteta, koji odgovaraju magnetitu. Iz relativnih omjera šesteta M2 i M3 može se zaključiti da se radi o substehiometrijskom magnetitu, formule  $\text{Fe}_{2,90}\text{O}_4$  (u udjelu oko 20 %). Distribucija magnetskog polja i dubletna komponenta odgovaraju getitu. Prisustvo kolapsirajućeg šesteta i dubleta ukazuju na to da se radi o slabo kristalnom getitu. Uzorak PEO35-130/9/1/1,85/0,2 (peterostruko veća koncentracija PEO) pokazuje sličan spektar (slika

71b), međutim, udio magnetita je značajno manji nego kod prethodnog uzorka (14,3 % u usporedbi s 19,7 %), udio getitnog kolapsirajućeg seksteta manji (58,7 % u odnosu na 63,8 %) i SP/PM dubleta puno veći (27,0 % u odnosu na 16,5 %). Međutim, kod uzorka PEO35-130/9/1/1,85/0,2 širina linija dva seksteta magnetita M2 i M3 je puno veća, što se može objasniti superparamagnetizmom nanočestica magnetita, na što upućuje i povećanje udjela dubleta u spektru. Ovaj zaključak bi bio i u skladu s rezultatima određivanja stupnja redukcije, gdje je s većom koncentracijom polimera postignuta i ~ 4 puta veća redukcija (~ 9 % za uzorak PEO35-130/9/1/0,35/0,2 i ~ 35 % za uzorak PEO35-130/9/1/1,85/0,2). Magnetit je gotovo iste stehiometrije, formule  $\text{Fe}_{2,89}\text{O}_4$ . Vrijednost kvadrupolnog razdvajanja dubleta D1 je nešto manja od uobičajenih, iako odgovara standardnim visokospinskim  $\text{Fe}^{3+}$  vrijednostima ( $\Delta = 0,52 \text{ mm s}^{-1}$ ). Ova vrijednost se dobro slaže s vrijednostima kvadrupolnog razdvajanja koje se očekuju za lepidokrokit, koji je potvrđen i rendgenskom analizom. Prosječna vrijednost  $B_{\text{hf}}$  seksteta M1 je 13,31 T i puno je manja od uzorka PEO35-130/9/1/0,35/0,2 gdje je ta vrijednost 20,23 T. Smanjenje vrijednosti polja upućuje na smanjenje prosječne veličine čestica, tj. smanjenje kristalnosti kod uzorka s peterostruko većom koncentracijom polimera. Spektri uzoraka sintetiziranih pri pH = 12 (slika 71c i 71d) izgledaju vrlo slično kao i onih sintetiziranih pri pH = 9, osim što nisu prisutna dva seksteta magnetita. Spektar uzorka PEO35-130/12/1/0,35/0,2 (slika 71c) prilagođen je samo s distribucijom magnetskog polja čiji parametri odgovaraju slabo kristalnom getitu. Prema rendgenskoj analizi i kod ovog uzorka prisutan je magnetit ili maghemit, koji bi mogao biti superparamagnetičan, čime bi se objasnilo postojanje dubleta u ovom spektru. Spektar uzorka PEO35-130/12/1/1,85/0,2 (slika 71d), koji je pripremljen s peterostruko više polimera u odnosu na PEO35-130/12/1/0,35/0,2, je također prilagođen samo s distribucijom magnetskog polja zbog loše statistike. U usporedbi s uzorkom PEO35-130/12/1/0,35/0,2, prosječna vrijednost magnetskog polja je nešto veća (27,94 T u odnosu na 22,20 T) što govori da je nastao bolje kristalizirani getit. Neprilagođeni, vanjski dio spektra sadrži linije koje upućuju na prisustvo magnetita (koji je potvrđen rendgenskom analizom), međutim, nije bilo moguće prilagoditi pojedinačne sekstete zbog loše statistike. Može se zaključiti kako pri pH = 9 nastaje magnetit s većim kristalima, dok povećanjem pH vrijednosti na 12 nastaje getit s nešto većim kristalitima (po prosječnoj vrijednosti distribucije magnetskog polja).



Slika 71. Mössbauerovi spektri pri 300 K uzoraka: PEO35-130/9/1/0,35/0,2 (a), PEO35-130/9/1/1,85/0,2 (b), PEO35-130/12/1/0,35/0,2 (c) i PEO35-130/12/1/1,85/0,2 (d)



Tablica 17.  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauerovi parametri pri 300 K za odabrane uzorke sintetizirane u prisustvu PEO (35 000) konc. od 0,35 % i 1,85 %, pri pH = 9 i 12, uz 0,2 mol dm<sup>-3</sup> 2-propanola i 1 % Fe<sup>3+</sup>

Uzorak	Kriv-ulja	$\delta / \text{mm s}^{-1}$	$\Delta$ ili $2\varepsilon / \text{mm s}^{-1}$	$B_{\text{hf}} / \text{T}$	$\Gamma / \text{mm s}^{-1}$	Rel. površina / %	Asignacija	$\chi^2$
PEO35-130/9/1/0,35/0,2	D1	0,36	0,72	-	0,54	16,5	SP/PM dublet	1,04
	M1	0,35	-0,20	20,23	0,36*	63,8	$\alpha\text{-FeOOH}$	
	M2	0,38	0,00*	49,80*	0,49*	10,8	TETFe <sup>3+</sup>	
	M3	0,58	0,00*	46,50*	0,49*	8,9	OKTFe <sup>3+</sup>	
PEO35-130/9/1/1,85/0,2	D1	0,34	0,52	-	0,50*	27,0	$\gamma\text{-FeOOH}$	1,82
	M1	0,33	-0,27	13,31	0,36*	58,7	$\alpha\text{-FeOOH}$	
	M2	0,37	0,00*	48,98	0,50	8,1	TETFe <sup>3+</sup>	
	M3	0,64	0,00*	44,40	0,50*	6,2	OKTFe <sup>3+</sup>	
PEO35-130/12/1/0,35/0,2	M1	0,34	-0,27	22,20	0,36*	100,0 <sup>#</sup>	$\alpha\text{-FeOOH}$	4,96
PEO35-130/12/1/1,85/0,2	M1	0,37	-0,30	27,94	0,36*	100,0 <sup>#</sup>	$\alpha\text{-FeOOH}$	5,25

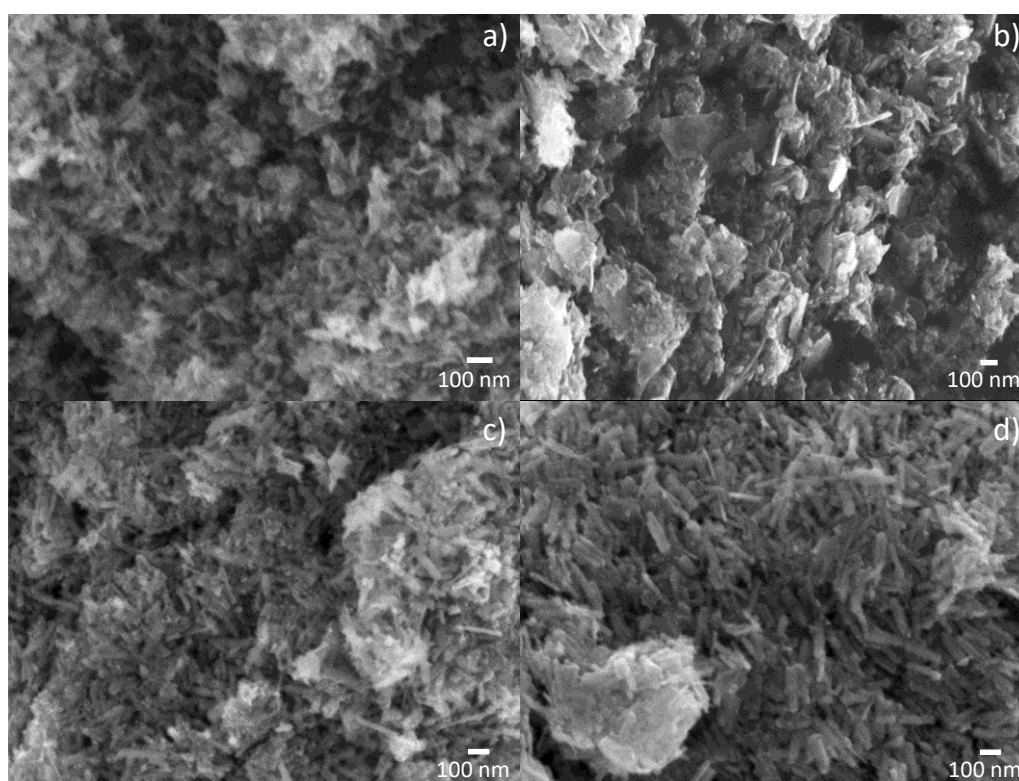
Legenda:  $\delta$  = izomerni pomak dan relativno prema  $\alpha\text{-Fe}$  na sobnoj temperaturi;  $\Delta$  = kvadrupolno razdvajanje;  $2\varepsilon$  = kvadrupolni pomak;  $B_{\text{hf}}$  = hiperfino magnetsko polje;  $\Gamma$  = širina linije. Pogreška:  $\delta = \pm 0,01 \text{ mm s}^{-1}$ ;  $\Delta = \pm 0,01 \text{ mm s}^{-1}$ ;  $B_{\text{hf}} = \pm 0,2 \text{ T}$ ;  $\chi^2$  = kakvoća prilagodbe. SP/PM = superparamagnetski/paramagnetski.

\*vrijednost je fiksirana tijekom prilagodbe spektra.

<sup>#</sup>Vrijednost relativnog udjela zbog nepotpune prilagodbe spektra.

Mikrografije SEM uzoraka sintetiziranih s 1 % Fe<sup>3+</sup> na 130 kGy uz različitu koncentraciju PEO (35 000) (0,35 % i 1,85%) i pri različitim pH dani su na slici 72. Kod uzorka PEO35-130/9/1/0,35/0,2 (slika 72a) morfologija nije uniformna; prisutne su i nepravilne, izdužene štapičaste/igličaste čestice, ali na nekoliko mjesta mogu se uočiti poprilično pravilni diskovi (~100 nm). Pri pH ~ 9 uz veću količinu polimera (1,85 %) (PEO35-130/9/1/1,85/0,2) nastaju veće nepravilne i neuniformne pločice (160 – 270 nm) koje kao da su „sljepljene“, što je možda i posljedica veće koncentracije polimera (slika 72b). Ne može se tvrditi da neke od

manjih čestica nisu nepravilne sferične čestice. Vrijednost pH je značajno utjecala na morfologiju čestica. Sinteza pri 0,35 % koncentracije polimera, ali pri pH 12 (PEO35-130/12/1/0,35/0,2, slika 72c) rezultirala je nastankom pravilnih, uniformnih štapićastih/iglićastih čestica (dužine oko 140 nm i debljine 20 – 35 nm), dok je porast koncentracije polimera pri pH ~ 12 rezultirao dužim i debljim štapićima (PEO35-130/12/1/1,85/0,2, slika 72d). Štapićasta morfologija karakteristična je za getitnu fazu, koju je potvrdila i fazna analiza. Povećanjem koncentracije  $\text{Fe}^{3+}$  uz istu koncentraciju polimera (PEO35-130/9/1/1,85/0,2, odnosno PEO35-130/9/5/1,85/0,2) nastaje sve više nepravilnih pločica (1 %  $\text{Fe}^{3+}$ ) nauštrb nepravilnih, sferičnih čestica (5 %  $\text{Fe}^{3+}$ ), što je posljedica smanjenja stupnja redukcije (34,6 % u odnosu na 24,0 %) i time uočene promjene u faznom sastavu. Nepravilne pločice su vrlo vjerojatno posljedica prisustva lepidokrokita u sustavu.



Slika 72. Mikrografije SEM uzoraka sintetiziranih s PEO (35 000) ozračivanjem  $\text{PEO}/\text{Fe}^{3+}$  prekursorske suspenzije s različitim koncentracijama PEO pri pH = 9 i 12: PEO35-130/9/1/0,35/0,2 (a), PEO35-130/9/1/1,85/0,2 (b), PEO35-130/12/1/0,35/0,2 (c) i PEO35-130/12/1/1,85/0,2 (d)

Prema ovim rezultatima može se zaključiti kako u sintezi s PEO (35 000) više pH vrijednosti pogoduju nastanku većeg udjela getita bolje kristalnosti. Nadalje, pri višim pH (~

12) vrijednostima, redukcija je bila veća, kao i kod PEO (400 000). Iako kod PEO (400 000) pH vrijednost nije imala značajnu ulogu u morfologiji i faznom sastavu, kod PEO (35 000) više vrijednosti pH pogoduju nastanku štapićastih čestica getita. Smanjenjem početne koncentracije  $\text{Fe}^{3+}$  dolazi do smanjenja kristalnosti i prosječne veličine čestica, a moguće je i da pogodno utječe na kristalizaciju magnetita i nastanak uniformnijeg faznog sustava. Koncentracija polimera može imati značajnu ulogu u faznom sastavu i mikrostrukturnim svojstvima uzoraka sintetiziranih pri pH ~ 9, budući da je došlo do promjene faznog sastava te do smanjenja prosječne veličine kristalita getita s većom koncentracijom polimera. S druge strane, koncentracija polimera nije imala značajnu ulogu u sintezi uzoraka pri pH ~ 12.

#### *4.2.4. Ka potencijalnoj primjeni sintetiziranih kompozitnih PEO/Fe-oksida gelova – magnetska, termička i reološka svojstva*

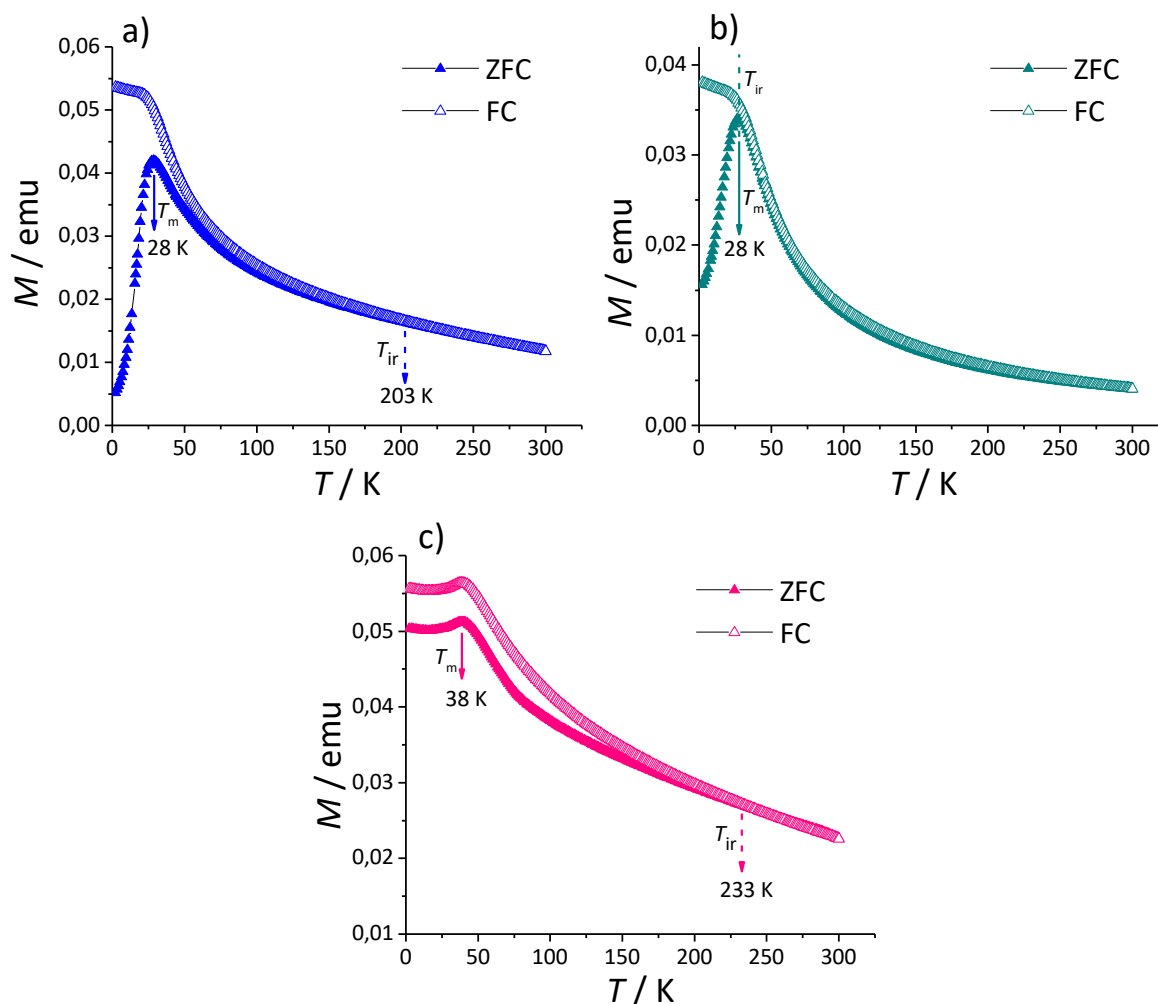
Kao što je već rečeno, ovakvi magnetski kompozitni gelovi su materijali s velikom potencijalnom primjenom. Magnetski fero gelovi su nova i obećavajuća kategorija nanokompozitnih hidrogelova koji imaju potencijalnu primjenu kao efikasni absorbenti toksičnih iona u vodi, imobilizaciji proteina, separaciji, u mekim aktuatorima poput umjetnih mišića, inženjeringu tkiva, transportu lijekova i hipertermiji.<sup>204-207</sup> Svojstva fero gelova poprimaju najbolje karakteristike polimernih hidrogelova poput elastičnih svojstava i definirane strukture mreže te magnetskih nanočestica kao što je brz odziv prema vanjskom magnetskom polju. Pored toga, nanokompozitni gelovi s nanočesticama magnetita ili maghemita imaju superiorna mehanička, reološka i električna svojstva u usporedbi s čistim polimernim hidrogelovima, a pokazalo se da mogu imati i bolju biokompatibilnost, smanjenu citotoksičnost i dobra antibakterijska svojstva.<sup>204,205</sup> Iz ovih razloga, detaljno su ispitana termička, reološka i magnetska svojstva odabranih gelova sintetiziranih pri pH 12. Ovi gelovi su odabrani zbog postizanja boljeg stupnja redukcije, a i zbog nastajanja kvalitetnijih, postojanijih gelova. Također, kao što je i prethodno napomenuto, radi pravilne usporedbe i razjašnjenja rezultata sintetizirani su i čisti PEO gelovi, kompozitni gelovi bez dodatka 2-propanola i kompozitni gelovi krenuvši iz 4 %-tne PEO otopine. Magnetska svojstva i DSC analiza napravljene su na osušenim gelovima, dok su reološka mjerenja napravljena na izvornim neosušenim gelovima. Rezultati ovih istraživanja djelomično su objavljeni.<sup>197</sup>

*Magnetska svojstva*

Rezultati magnetizacijskih krivulja ZFC i FC za uzorke PEO400-130/9/20/1,85/0,2, PEO400-130/12/20/1,85/0,2 i PEO400-130/12/20/1,85/0,8 dani su na slici 73. Ovi uzorci su odabrani kako bi se istražila potencijalna ovisnost magnetskih svojstava o pH i o vrsti materijala koji nastaje (gel ili prah). Krivulja ZFC uzorka gela PEO400-130/9/20/1,85/0,2 (slika 73a) karakterizirana je oštrim maksimumom pri  $T_{\text{maks}} = 28$  K. ZFC i FC krivulje se spajaju pri temperaturi  $T_{\text{ir}} = 203$  K. Ovakva razdioba ZFC i FC krivulja upućuju na široku distribuciju veličina čestica. Uzorak gela PEO400-130/12/20/1,85/0,2 (slika 73b) karakteriziran je s gotovo identičnim ZFC maksimumom pri  $T_{\text{maks}} = 28$  K. Na ovoj temperaturi ujedno dolazi i do potpunog preklapanja krivulja ZFC i FC što govori kako su čestice uniformnije distribucije veličina nego kod uzorka PEO400-130/9/20/1,85/0,2. Krivulje ZFC i FC uzorka praha PEO400-130/12/20/1,85/0,8 (slika 73c) su potpuno različite od prethodna dva uzorka. Maksimum ZFC krivulje ovog uzorka je za  $\sim 10$  K viši ( $T_{\text{maks}} = 38$  K) i nešto širi, a krivulje se tek spajaju pri  $T_{\text{ir}} = 233$  K. Također, ispod  $T_{\text{maks}}$  ne dolazi do naglog pada magnetizacije kao kod prethodnih uzoraka. Kako se  $T_{\text{maks}}$  i  $T_{\text{ir}}$  povezuju s veličinom i distribucijom čestica, može se zaključiti kako su čestice uzorka gelova podjednakih prosječnih veličina, iako uzorak PEO400-130/12/20/1,85/0,2 ima užu distribuciju veličine čestica zbog boljeg preklapanja krivulja ZFC i FC. Nešto veće čestice su prisutne kod uzorka praha PEO400-130/12/20/1,85/0,8, s vrlo širokom distribucijom veličine čestica.

Naravno, povećanje  $T_{\text{maks}}$  kod uzorka PEO400-130/12/20/1,85/0,8 ne mora nužno biti samo zbog većih čestica, već može biti i zbog povećanja magnetskih dipolnih interakcija. Blagi porast magnetizacije kod krivulje ZFC ide u prilog postojanju pojačanih dipolnih interakcija kod uzorka PEO400-130/12/20/1,85/0,8. Ovu pretpostavku potvrđuju i rezultati mjerenja *ac* susceptibilnosti (slike D16, D17 i D18 u Dodatku). Još jedna vrlo bitna karakteristika svih uzoraka je i izgled FC krivulje ispod  $T_{\text{maks}}$ . Sasaki i sur.<sup>208</sup> su razvili model za jednostavno raspoznavanje superparamagneta i superspinskih stakala. Superspinska stakla su magnetski sustavi u kojima dolazi do frustracije uzrokovane jakim dipolnim interakcijama između čestica i nasumičnosti u položaju čestica i orijentaciji osi anizotropije. Vrlo brzo poravnanje FC krivulje odmah ispod  $T_{\text{maks}}$  i mogući blagi pad magnetizacije ispod  $T_{\text{maks}}$  je karakteristično kod superspinskih stakala i povećanih dipolnih interakcija, što je i slučaj kod uzorka praha PEO400-130/12/20/1,85/0,8, za usporedbu s uzorcima gelova PEO400-130/9/20/1,85/0,2 i PEO400-130/12/20/1,85/0,2 kod kojih, iako je uočeno poravnanje krivulje, nije uočen takav pad

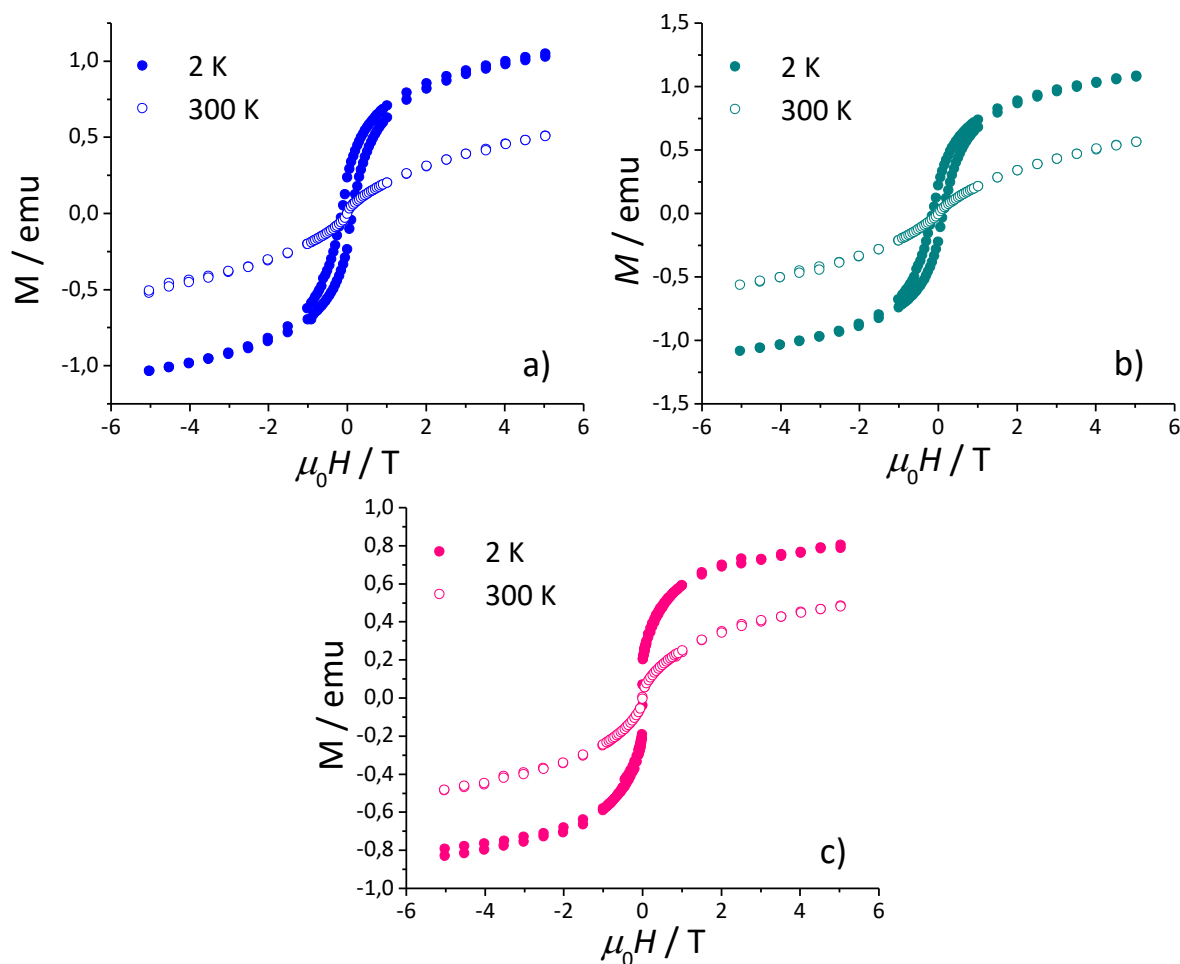
magnetizacije. Ako se pretpostavi da je uzorak PEO400-130/12/20/1,85/0,8 superspinski staklo, tada vrijednost  $T_{maks}$  ne odgovara temperaturi blokiranja, već temperaturi smrzavanja,  $T_f$ , ispod koje dolazi do stvaranja nasumičnog, ali kooperativnog smrzavanja spinova, tj. nastanka metastabilne faze kod koje nema dalekometnog magnetskog uređenja.<sup>209</sup>



Slika 73. Krivulje ZFC (puni simboli) i FC (prazni simboli) magnetizacije uzoraka PEO400-130/9/20/1,85/0,2 (a), PEO400-130/12/20/1,85/0,2 (b) i PEO400-130/12/20/1,85/0,8 (c) kao funkcija temperature pri jakosti polja od 100 Oe (10 mT)

Slika 74 prikazuje magnetsko ponašanje (magnetizaciju) uzoraka pri 300 K (prazni simboli) i pri 2 K ili 20 K (puni simboli) kao funkciju primjenjenog magnetskog polja jakosti do 5 T. Svi uzorci pokazuju reverzibilnu magnetizacijsku krivulju pri 300 K, tj. čestice su u potpunosti magnetski deblokirane (superparamagnetske). Pri temperaturi od 2 K, uzorci PEO400-130/9/20/1,85/0,2 (slika 74a) i PEO400-130/12/20/1,85/0,2 (slika 74b) pokazuju ireverzibilnu histerezu, dok uzorak PEO400-130/12/20/1,85/0,8 čak i pri ovoj temperaturi

pokazuje isto ponašanje kao i pri 300 K (slika 74c). Ovo je iznenađujuće, jer bi se prema ZFC-FC mjerenjima očekivao suprotan efekt. Kako smo pretpostavili da su dipolne interakcije jače kod uzorka praha, nego kod uzoraka gelova, očekivalo bi se i da se ireverzibilna histereza pojavi kod uzorka praha PEO400-130/12/20/1,85/0,8.



Slika 74. Krivulje magnetizacije pri sobnoj temperaturi (300 K, prazni simboli) i pri 2 K (puni simboli) uzoraka PEO400-130/9/20/1,85/0,2 (a), PEO400-130/12/20/1,85/0,2 (b) i PEO400-130/12/20/1,85/0,8 (c) u ovisnosti o primijenjenom magnetskom polju do 5 T

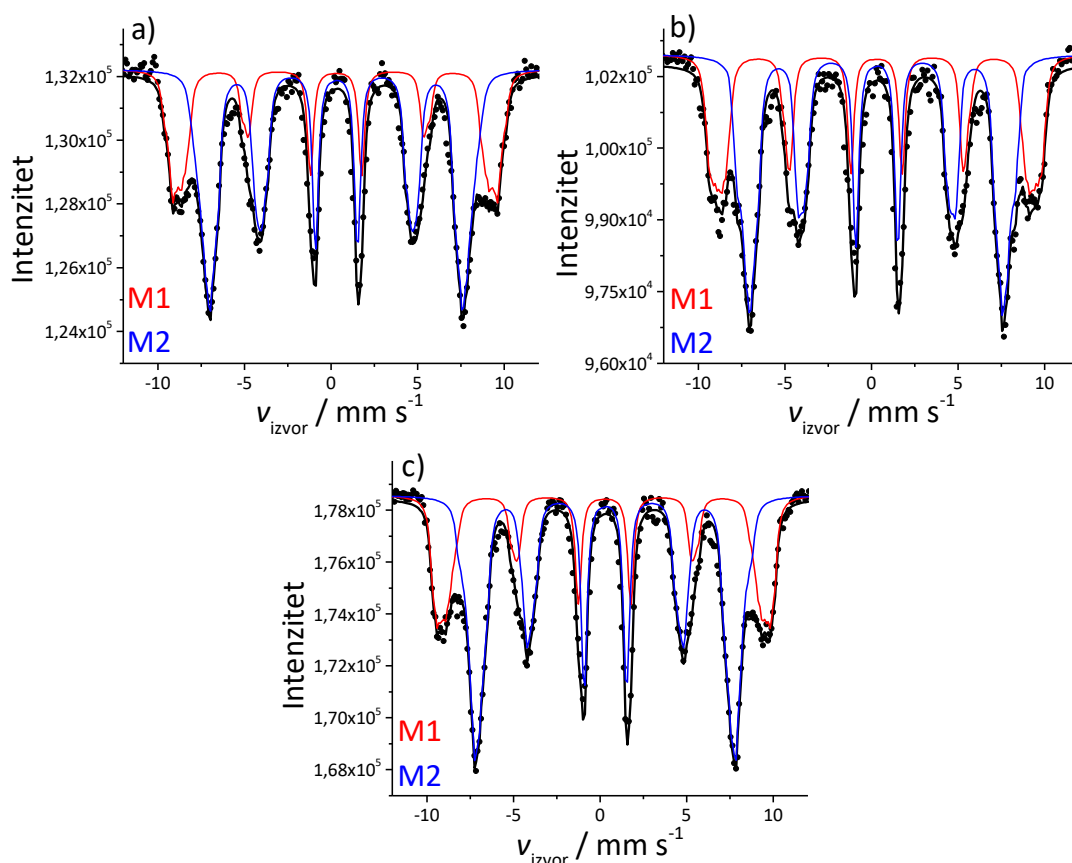
Kako bi se napravila dublja analiza magnetskih svojstava ovih uzoraka i pojasnili rezultati SQUID magnetometrije, napravljena je Mössbauerova spektroskopija u prisustvu vanjskog magnetskog polja (IFMS). Općenito, kod IFMS uobičajeno je raditi mjerenja u transmisijskoj geometriji, i to tako da magnetsko polje bude paralelno  $\gamma$ -zraci. Kod idealnih ferimagnetskih materijala, kakvi su masivni uzorci magnetita ili maghemita, očekivan omjer intenziteta linija šesteta je 3:0:1:1:0:3 budući da vrijedi jednadžba (33):

$$p = \frac{4 \sin^2 \theta}{2 - \sin^2 \theta} \quad (33)$$

gdje je  $p$  intenzitet intermedijarnih linija (2 i 5), a  $\theta$  kut između polja i gama zrake, jer su i zbog prisustva jakog polja magnetski momenti uzorka orijentirani paralelno propagaciji  $\gamma$ -zrake. Međutim, kod spektara nanočestica ferimagnetskih materijala često su vidljive intermedijarne linije koje se najčešće interpretiraju kao posljedica magnetske strukture jezgra-ljuska, gdje je magnetizacija jezgre orijentirana paralelno vanjskom polju, dok se nasumična distribucija momenata događa u vanjskoj ljusci (što je i razlog pojave linija 2 i 5). Iz relativne površine intermedijarnih linija može se izračunati prosječni kut spinskog otklona, procijeniti debljina nemagnetske/neuređene ljuske, i dr.<sup>210</sup>

Rezultati Mössbauerove spektroskopije u vanjskom magnetskom polju prikazani su na slici 75. Spektri sva tri uzorka prilagođeni su s dvije distribucije hiperfinih magnetskih polja, jedna za tetraedarski položaj (sektet M1), a druga za oktaedarski položaj (sektet M2) željeza u strukturi maghemita. Iz spektara se može vidjeti kako su intermedijarne linije 2 i 5 vrlo izražene, što upućuje na to da je veliki udio čestice ustvari nekolinearnog magnetskog karaktera. Kako vrijednost hiperfinog magnetskog polja ovisi o kutu otklona  $\theta$ , može se zaključiti kao su u sustavima prisutne distribucije spinskog otklona. Ovakve distribucije polja često odgovaraju širokim distribucijama veličina čestica. Nadalje, spektari su vrlo simetrični te ne postoje dijelovi spektra koji bi upućivali na prisustvo  $\text{Fe}^{2+}$  iona. U dobro definiranim, velikim česticama maghemita, komponente bi trebale biti dobro razlučene primjenom vanjskog magnetskog polja, budući da su magnetski momenti tetraedarskog  $\text{Fe}^{3+}$  orijentirani antiparalelno vanjskom polju, a momenti oktaedarskog  $\text{Fe}^{3+}$  paralelno.<sup>210</sup> Međutim, u slučaju sintetiziranih uzoraka, riječ o česticama veličina oko ~2,4 nm (rezultati TEM-a, uzorak PEO400-130/12/20/1,85/0,2) ili ~3,3 nm iz rezultata XRD analize, a primjenom visokog magnetskog polja (8 T) nije se moglo u potpunosti saturirati uzorak, tj. razdvojiti komponente. Ovakav fenomen se može pripisati postojanju jezgra-ljuska magnetske strukture.<sup>211</sup> Jezgra je sačinjena od gotovo idealnog ferimagnetskog maghemita, dok je magnetska struktura na površini nekolinearna zbog nasumičnog otklona površinskih spinova. U tablici 18 dani su rezultati prilagodbe s izračunatim vrijednostima  $B_{\text{hf}}$  i prosječnim vrijednostima  $\theta$ . Prema parametrima kuta, može se vidjeti da je spinski otklon značajan i u tetraedarskim i oktaedarskim mjestima kod sva tri uzorka; za tetraedarske položaje,  $\theta$  je u rasponu 32 do 36°, dok je za oktaedarske položaje u rasponu od 45

do  $50^\circ$ . Proporcije tetraedarskog i oktaedarskog željeza se ne razlikuju previše od idealnog 33 % tetraedarskog i 67 % oktaedarskog željeza. U literaturi se često mogu pronaći primjeri gdje omjer  $\text{Fe}^{\text{T}}:\text{Fe}^{\text{O}}$  često varira od 20:80 pa i do 50:50. Precjenjivanje tetraedarskog željeza može biti posljedica postojanja antiparalelnih momenata u oktaedarskim položajima.<sup>210</sup>



Slika 75. Mössbauerova spektroskopija u vanjskom magnetskom polju jakosti 8 T pri 12 K uzoraka PEO400-130/9/20/1,85/0,2 (a), PEO400-130/12/20/1,85/0,2 (b) i PEO400-130/12/20/1,85/0,8 (c)

Iz kuta između efektivnog polja i gama-zrake moguće je procijeniti debljinu površinskog sloja:

$$e = \frac{1}{2} r \sin^2 \theta \quad (34)$$

gdje je  $e$  debljina sloja,  $r$  je radijus nanočestice, a  $\theta$  kut spinskog odklona.

Debljina sloja  $e$  izračunata je za uzorak PEO400-130/12/20/1,85/0,2 budući da je za ovaj uzorak napravljena TEM analiza ( $\sim 2,4$  nm). Procijenjena vrijednost debljine ljuske je 0,29



nm. Ova debljina otprilike odgovara perturbaciji preko dva do tri sloja željeza.<sup>212</sup> Slične vrijednosti debljine ljuske dobili su Tronc i sur.<sup>213</sup> u svom istraživanju nanočestica maghemita prosječnih veličina oko 2,8 nm. Kako su čestice iznimno male u ovim uzorcima, ovako velike vrijednosti debljine ljuske ukazuju na to da je veliki dio čestice neuređen. Primjerice, ako se uzme da je debljina ljuske 0,29 nm, a radijus cijele čestice 1,2 nm (za uzorak PEO400-130/12/20/1,85/0,2), može se izračunati prema volumenu vanjske i unutarnje sfere da je samo 45 % čestice s kolinearnom magnetskom strukturom, dok je ostalih 55 % neuređeno. Ovi podaci impliciraju da bi umrežavanje polimera tijekom zračenja i umrežavanje polimernih lanaca preko čestica (čestice kao točke umreženja), a također i općenito adsorpcija polimera mogla značajno utjecati na magnetsku strukturu čestice. Ovaj efekt potvrdili su i Prado i sur.<sup>23</sup> koji su vezanjem molekuskog kompleksa  $\{\text{Co}^{\text{II}}(\text{TPMA})\}^{2+}$  na površinu nanočestica maghemita poboljšali magnetsku anizotropiju te uspješno usporili magnetsku relaksaciju.

Tablica 18. Izračunati parametri  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauerove spektroskopije pri 13 K u vanjskom magnetskom polju jakosti 8 T za odabrane uzorke ozračene u prisustvu PEO (400 000)

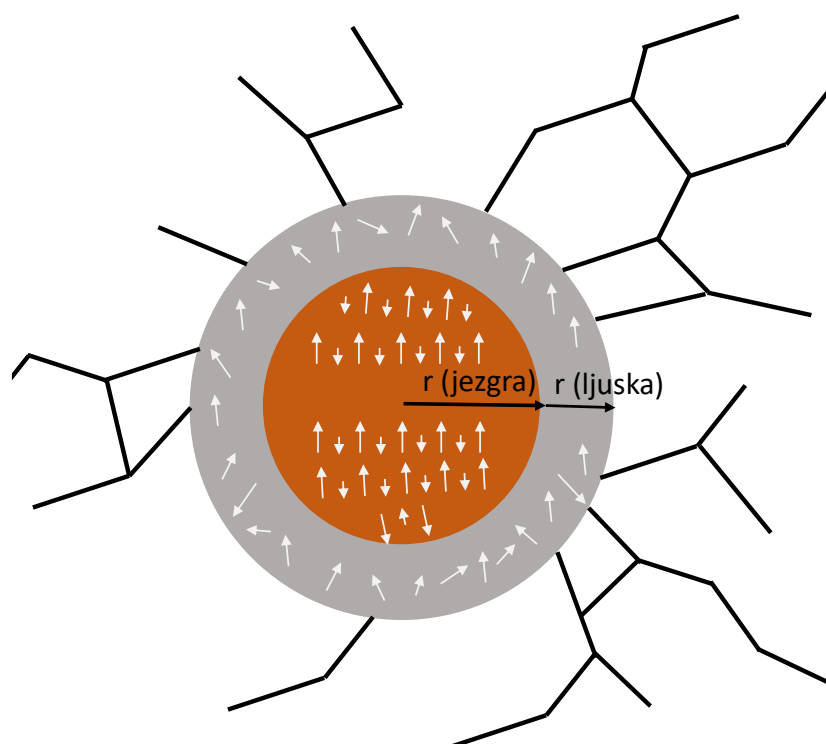
Uzorak	Krivu -lja	$\delta / \text{mm s}^{-1}$	$2\varepsilon / \text{mm s}^{-1}$	$B_{\text{ef}} / \text{T}$	$B_{\text{hf}} / \text{T}$	$\Gamma / \text{mm s}^{-1}$	Rel. površina / %	$\theta / ^\circ$	$\chi^2$
PEO400-130/9/20/1,85/0,2	M1 (Tet)	0,44	-0,05	56,02	49,70	0,36*	34,0	35,2	1,15
	M2 (Okt)	0,48	-0,02	46,02	51,45	0,36	66,0	50,8	
PEO400-130/12/20/1,85/0,2	M1 (Tet)	0,44	-0,05	55,70	49,49	0,36*	37,6	36,5	0,96
	M2 (Okt)	0,47	-0,03	45,77	51,48	0,36*	62,4	47,9	
PEO400-130/12/20/1,85/0,8	M1 (Tet)	0,41	-0,05	56,91	50,35	0,36*	34,2	32,5	0,98
	M2 (Okt)	0,47	-0,01	46,38	52,28	0,36*	65,8	45,6	

Legenda:  $\delta$  = izomerni pomak dan relativno prema  $\alpha\text{-Fe}$  pri sobnoj temperaturi;  $\Delta$  ili  $2\varepsilon$  = kvadrupolno razdvajanje (dubleti) ili kvadrupolni pomak (seksketi);  $B_{\text{hf}}$  = hiperfino magnetsko polje;  $B_{\text{ef}}$  = efektivno magnetsko polje;  $\Gamma$  = širina linije;  $\theta$  = kut spinskog otklona. Greška:  $\delta = \pm 0,01 \text{ mm s}^{-1}$ ;  $\Delta$  ili  $2\varepsilon = \pm 0,01 \text{ mm s}^{-1}$ ;  $B_{\text{hf}} = \pm 0,2 \text{ T}$ .

\*Fiksirana vrijednost tijekom prilagodbe spektra.

Važno je napomenuti da iako postoje neke razlike između parametara sva tri spektra, one nisu dovoljne izražene kako bi se dao definitivni zaključak o interakciji između čestica Fe-oksida i polimera, ili o mogućem utjecaju formacije polimerne mreže na magnetska svojstva. Također, kako bi se mogao dati definitivni odgovor o kojem se nanomagnetskom fenomenu radi (superspinsko staklo, superparamagnetizam, spinski otklon) potrebno je provesti dodatne eksperimente. Ipak, prema svim ovim rezultatima, može se pretpostaviti model magnetske strukture nanočestica maghemita dobivenih radiolitičkom metodom u prisustvu PEO polimera (slika 76). Magnetsko uređenje u jezgri čestice je gotovo u potpunosti idealno ferimagnetsko, međutim, približavanjem površini dolazi do nasumičnog otklona spinova, kako zbog površinskih efekata, pucanja simetrije i veza na površini, tako i zbog vezanja polimera na površinu čestice.

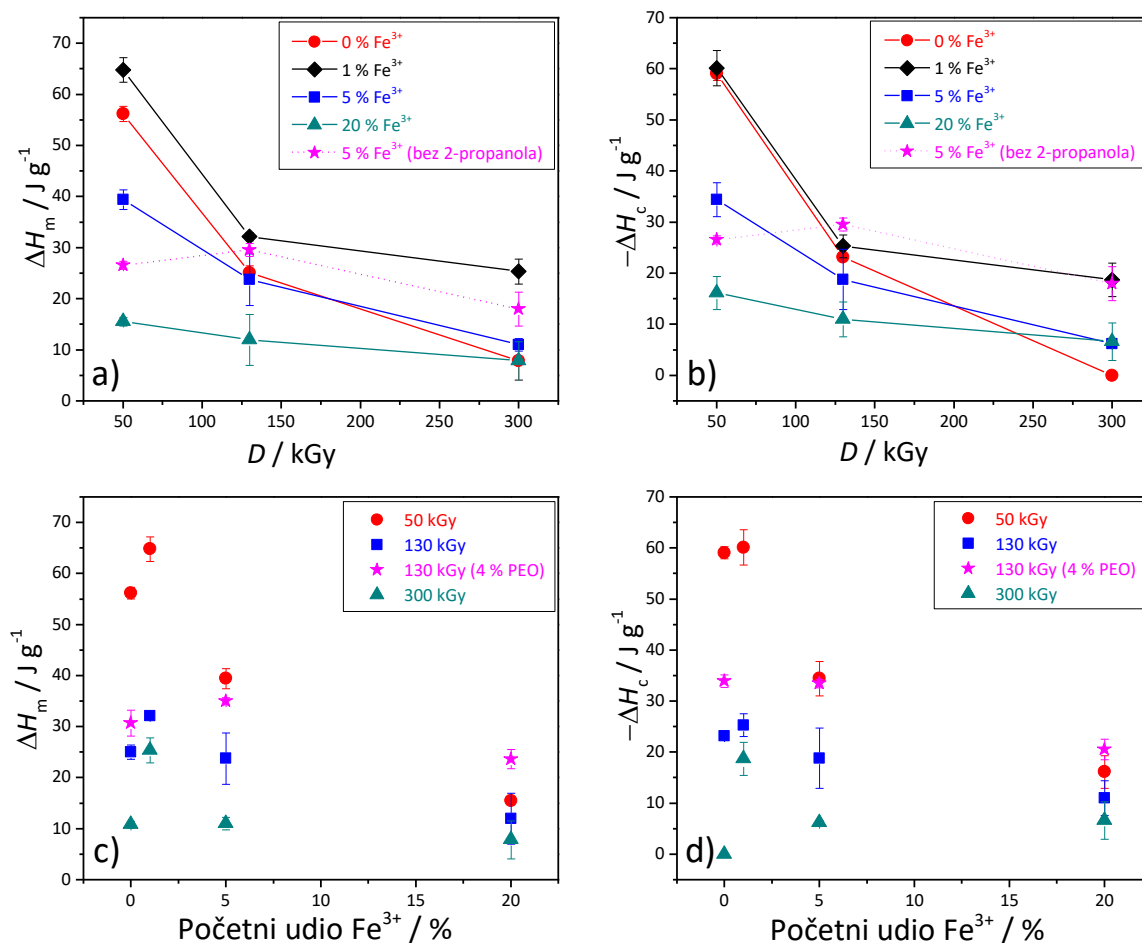
Ovako izražen spinski otklon i nekolinearna magnetska struktura djeluju nepovoljno na magnetska svojstva, ali i otvaraju mogućnost novih istraživanja. Napravljene analize su važan korak u optimizaciji čimbenika ove nove metode sinteze magnetskih gelova kojom bi se mogli otkloniti nedostaci ovih uzoraka i sintetizirati vrlo korisni magnetski hidrogelovi s poželjnim karakteristikama.



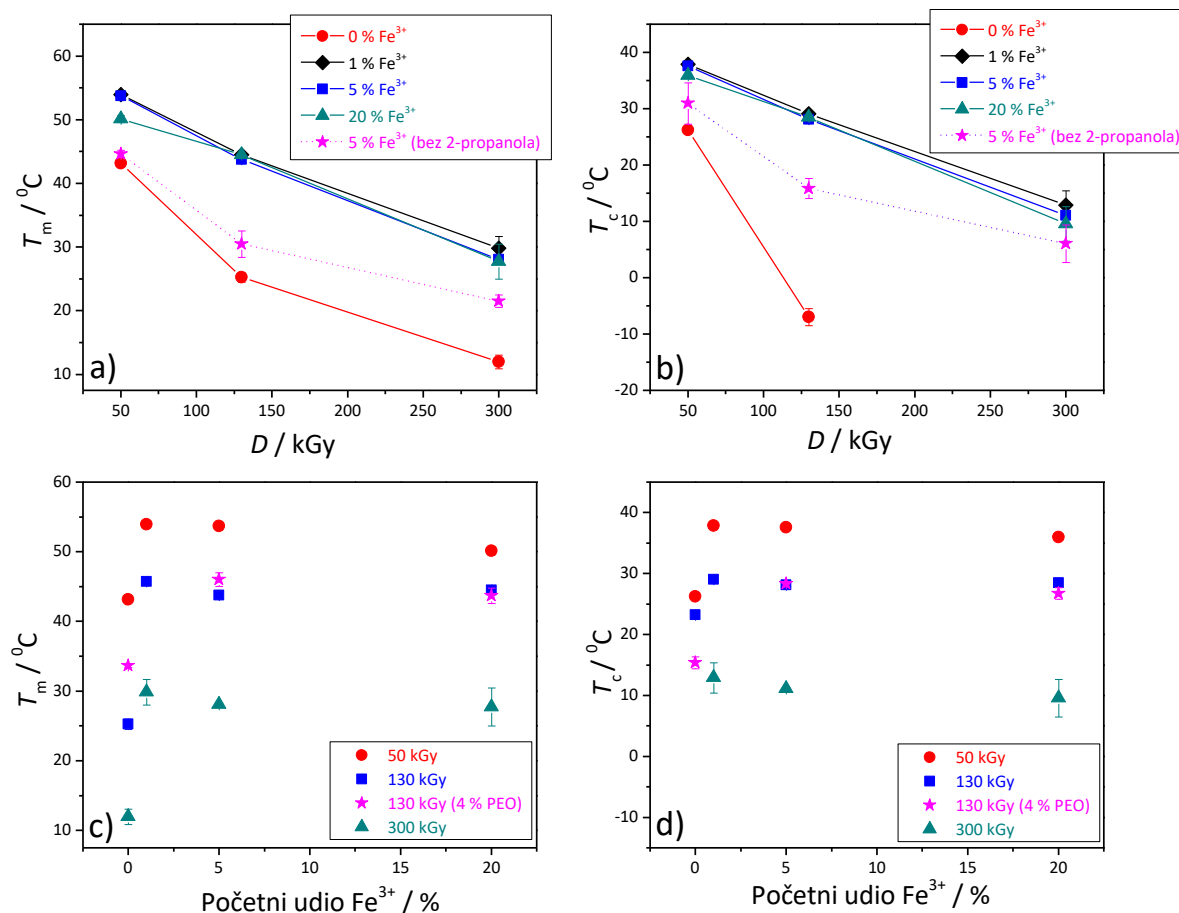
Slika 76. Pretpostavljeni model magnetske strukture radiolitički sintetiziranih nanočestica maghemita u prisustvu PEO (crne linije predstavljaju polimerne lance, a bijele strelice magnetske momente)

*Termička svojstva*

Termička svojstva dobivenih nanokompozitnih gelova u ovisnosti o apsorbiranoj dozi  $\gamma$ -zračenja i početnoj koncentraciji  $\text{Fe}^{3+}$  (odnosno početnom masenom udjelu  $\text{Fe}^{3+}$  u odnosu na ukupnu masu PEO i  $\text{Fe}^{3+}$ ) su ispitana diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom. Entalpije i temperature faznih transformacija drugog ciklusa grijanja i prvog ciklusa hlađenja osušenih gelova prikazane su na slikama 77 i 78, dok su entalpije i temperature prvog ciklusa grijanja dane na slici D13 u Dodatku. Rezultati su dani u ovisnosti o dozi zračenja kao i o početnom udjelu  $\text{Fe}^{3+}$  kako bi se lakše opazili određeni efekti, odnosno ovisnosti. Radi detaljnog ispitivanja i razjašnjenja termičkih i reoloških svojstava kompozitnih gelova naknadno su sintetizirani dodatni gelovi: ozračivanjem čiste PEO otopine (bez 2-propanola), PEO/Fe(III) otopine bez 2-propanola, i 4 % PEO/Fe(III) otopine. Potrebno je naglasiti da kada se uspoređuju rezultati za nanokompozite s onim za čiste PEO gelove treba imati na umu da su čisti PEO gelovi sintetizirani bez prisustva 2-propanola budući da uz prisustvo 2-propanola ne dolazi do nastanka čistih PEO gelova. Zbog toga razlika između čistih PEO gelova i nanokompozitnih gelova nije samo zbog prisustva nanočestica u sistemu već i zbog utjecaja 2-propanola na stvaranje mreže.



Slika 77. Entalpije taljenja ( $\Delta H_m$ ) drugog ciklusa grijanja (a i c) i kristalizacije ( $\Delta H_c$ ) prvog ciklusa hlađenja (b i d) gelova PEO/Fe-oksidi u ovisnosti o dozi  $\gamma$ -zračenja (a i b) i početnom masenom udjelu  $\text{Fe}^{3+}$  (c i d); ukoliko nije drugačije naznačeno suspenzije prekursora su pripravljene iz 1,85 %-tne PEO otopine i uz dodatak  $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$  2-propanola, osim kod čistog PEO gela, gdje 2-propanol nije dodavan (udjeli  $\text{Fe}^{3+}$  od 1, 5 i 20 % odgovaraju koncentraciji  $\text{Fe}^{3+}$  iona od  $3,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $1,75 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$  i  $7 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ )



Slika 78. Temperature taljenja ( $T_m$ ) drugog ciklusa grijanja (a i c) i kristalizacije ( $T_c$ ) prvog ciklusa hlađenja (b i d) gelova PEO/ $Fe$ -oksid u ovisnosti o dozi  $\gamma$ -zračenja (a i b) i početnom masenom udjelu  $Fe^{3+}$  (c i d); ukoliko nije drugačije naznačeno suspenzije prekursora su pripravljene iz 1,85 %-tne PEO otopine i uz dodatak  $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$  2-propanola, osim kod čistog PEO gela, gdje 2-propanol nije dodavan (udjeli  $Fe^{3+}$  od 1, 5 i 20 % odgovaraju koncentraciji  $Fe^{3+}$  iona od  $3,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $1,75 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$  i  $7 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ )

Vrijednosti entalpija i temperatura taljenja i kristalizacije opadaju s dozom u cijelom području doza u slučaju čistog PEO gela kao i nanokompozitnih gelova s određenom količinom sintetiziranih nanočestica (slike 77 i 78). Pri dozi od 300 kGy dobiveni su potpuno amorfni PEO i nanokompozitni gelovi s visokom gustoćom umreženja, osobito u slučaju čistog PEO gela i gela s početnih 20 %  $Fe^{3+}$  (PEO400-300/12/20/1,85/0,2). Prvi ciklusi grijanja (slika D13 u Dodatku) pokazuju da su svi osušeni gelovi dobiveni pri 300 kGy amorfni pri sobnoj temperaturi, kao i čisti PEO gelovi pri 130 kGy, ali hlađenjem do  $-40 \text{ °C}$  dolazi do dodatne kristalizacije što rezultira malim entalpijama taljenja tijekom drugog ciklusa grijanja (slika 77).

Pri višim dozama veći je prinos međumolekulskog umrežavanja lanaca PEO; gustoća umreženja je dovoljno velika da značajno ograničava mobilnost i ometa kristalizaciju PEO lanaca tijekom sušenja što rezultira amorfnijim gelovima. Najmanje promjene u entalpijama u ovisnosti o dozi su uočene kod gelova sintetiziranih iz suspenzija s najvećom početnom koncentracijom  $\text{Fe}^{3+}$  (slika 77). Sniženje temperatura taljenja ( $T_m$ ) i temperature kristalizacije ( $T_c$ ) s porastom doze bilo je najdrastičnije za čiste PEO gelove (slika 78a i 78b). Čisti gel dobiven na 300 kGy je amorfan pri sobnoj temperaturi, a kristaliti mu se tale pri 14 °C. Velika gustoća umreženja je glavni razlog za tako niske  $T_m$  i  $T_c$ . Umreženja povećavaju broj defekata u kristalnoj fazi što rezultira nesavršenim kristalitim PEO i posljedično sniženjem temperature taljenja. Umreženja otežavaju molekulska gibanja lanaca PEO te pri visokim dozama zračenja velika gustoća umreženja i mali segmenti lanaca PEO između dva mjesta umreženja ozbiljno narušavaju sposobnost kristalizacije lanaca te rezultiraju sniženjem  $T_c$ . Ovakvo smanjenje  $T_m$  i entalpije taljenja s dozom za gelove PEO uočili su i drugi autori.<sup>214–216</sup>

Povećanje početne koncentracije  $\text{Fe}^{3+}$  pri istoj dozi zračenja dovelo je do stvaranja veće količine gela s nižim entalpijama, što ukazuje da do nastanka gela dolazi i umrežavanjem lanaca PEO preko stvorenih magnetskih nanočestica željezovih oksida. Općenito, svi nanokompozitni gelovi pri određenoj dozi imaju više temperature taljenja i kristalizacije od čistih PEO gelova. Dok se čisti PEO gelovi dobiveni na 300 i 130 kGy tale pri temperaturi nižoj od sobne temperature i kristaliziraju ispod 0 °C, nanokompozitni gelovi dobiveni pri 300 kGy se tale oko sobne temperature (za drugi ciklus) i kristaliziraju pri temperaturi nižoj od sobne. Kod određene doze, količina nanočestica unutar gela ima značajan učinak na opadanje vrijednosti entalpija, ali mali utjecaj na temperaturu. Iako je uočen skok od oko 20 °C u vrijednosti  $T_m$  i  $T_c$  za gel dobiven iz 1 %  $\text{Fe}^{3+}$  suspenzije u usporedbi s čistim PEO gelovima pri istim dozama, daljnje povećanje početne koncentracije  $\text{Fe}^{3+}$  na 20 % rezultiralo je nastankom veće količine gela s nižim entalpijama, ali samo s neznatno sniženim vrijednostima  $T_m$  i  $T_c$ . Jurkin i Pucić<sup>214</sup> su opazili sličan trend promjena temperatura povećanjem sadržaja nanočestica  $\text{SiO}_2$ .

Opažene promjene u entalpijama taljenja, kao i temperaturama, s porastom početne koncentracije  $\text{Fe}^{3+}$  mogu se objasniti utjecajem nanočestica koje se ponašaju kao nukleacijske jezgre. Na ovaj način, one induciraju stvaranje heterogenih centara kristalizacije te tako potiču kristalizaciju neumreženih PEO segmenata i povisuju  $T_c$ .<sup>217</sup> S druge strane, pri visokim koncentracijama nanočestica, zbog lošije disperzije i djelomične aglomeracije nanočestice mogu ometati pokretljivost djelomično umreženih PEO lanaca i njihovu mogućnost

kristalizacije. Istovremeno, aglomerati mogu predstavljati prepreku za umrežavanje lanaca PEO. Budući da je više gela nastalo povećanjem početne koncentracije  $\text{Fe}^{3+}$ , osnovni razlog za smanjenje entalpija je očigledno dodatno umrežavanje lanaca PEO preko nanočestica. Čisti PEO gelovi nastaju međumolekulskim umrežavanjem lanaca PEO, dok kod nanokompozitnih gelova svi rezultati upućuju da veliki dio gela i daljnja amorfizacija nastaju zbog određenih vrsta interakcija između željezovih oksida i lanaca PEO poput vodikovih veza ili koordinacijskih veza.<sup>96,218,219</sup> Navedeni zaključak potvrđuju i najveće promjene entalpija i temperatura u ovisnosti o dozi zračenja čistih PEO gelova, kao i najmanje promjene entalpije u ovisnosti o dozi zračenja gelova s najvećim udjelom nastalih nanočestica (odnosno s najvećom početnom koncentracijom  $\text{Fe}^{3+}$ ). Popescu i sur. su potvrdili interakcije metalnih oksida  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i  $\text{TiO}_2$  nanočestica s polietilenom niske gustoće i uočili ulogu nanočestica kao dodatnog umrežavala<sup>220</sup>, dok su Criado-Gonzalez i sur.<sup>221</sup> i Peng i sur.<sup>222</sup> uočili stvaranje slabe mreže zbog umrežavanja kroz koordinaciju  $\text{Fe(III)}$  kationa s lancima alginata i poli(akrilne kiseline).

Iz ponašanja gelova dobivenih bez 2-propanola mogu se također izvesti zaključci o ulozi nanočestica kao nukleacijskih jezgri. Za nanokompozitne gelove pripravljene bez 2-propanola može se pratiti jedinstveni efekt koncentracije  $\text{FeCl}_3$ , odnosno nanočestica na svojstva gela u usporedbi s čistim gelovima, bez utjecaja 2-propanola koji ima veliki utjecaj na nastanak gela. Čisti PEO gelovi i nanokompozitni gelovi pripremljeni iz 4 %-tne otopine PEO su imale više entalpije i temperature taljenja i kristalizacije od onih dobivenih iz 1,85 %-tnih PEO otopina na istim dozama. Za čiste PEO gelove očekivalo bi se suprotno; da ozračivanje koncentriranije otopine polimera rezultira većom gustoćom umrežavanja i manje kristalnim gelom. Temperature faznih transformacija nanokompozitnih gelova s jednakom početnom koncentracijom  $\text{Fe}^{3+}$ , bile su praktički identične za gelove dobivene iz 4 %-tne i 1,85 %-tne suspenzije.

#### *Reološka svojstva*

Reološka svojstva gelova su istraživana pri različitim uvjetima unutar LVE područja (područja linearne viskoelastičnosti). Ovisnosti modula pohrane  $G'$  i gubitka  $G''$  o smičnom naprezanju  $\tau$  nanokompozitnih gelova sintetiziranih iz 1,85 %-tnih PEO prekursorskih suspenzija pri pH 12 različitim dozama prikazani su na slikama 79 a,b,c i u tablici 19. Svi ispitivani gelovi se ponašaju kao viskoelastične krutine s vrijednostima modula pohrane ( $G'$ ) višim nego modula gubitka ( $G''$ ), potvrđujući time nastanak dobro uređene mreže gela.<sup>223</sup>

Vrijednosti modula pohrane, kao i točke mekšanja i točke tečenja rastu s porastom doze zračenja za sve gelove što je posljedica veće gustoće umreženja. Ovaj efekt porasta  $G'$  s dozom uočen je za različite gelove dobivene umrežavanjem putem ozračivanja.<sup>224,225</sup> Nešto krući i čvršći gelovi su dobiveni pri višoj dozi. Svi nanokompozitni gelovi imaju više vrijednosti modula pohrane, točke mekšanja i točke tečenja u usporedbi s čistim PEO gelovima.

Općenito, pri određenoj dozi, vrijednosti modula pohrane, točke mekšanja i točke tečenja su rasle s povećanjem početne koncentracije  $Fe^{3+}$ . Pri dozi od 50 kGy, modul pohrane raste značajnije tek za uzorak s 20 %  $Fe^{3+}$  (PEO400-50/12/20/1,85/0,2). Pri 130 kGy vrijednost modula pohrane raste s porastom početnog udjela  $Fe^{3+}$ : 20 % > 5 % > 0 %, dok je pri dozi od 300 kGy uočena velika razlika između gela dobivenog s 5 %  $Fe^{3+}$  (PEO400-300/12/5/1,85/0,2) u usporedbi s čistim PEO gelom, međutim, nije uočeno daljnje povećanje za gel pripremljen s 20 %  $Fe^{3+}$  (PEO400-300/12/20/1,85/0,2). Vrijednost faktora gubitka,  $\tan(\delta) = G''/G'$ , određuje relativnu elastičnost viskoelastičnih materijala. Gelovi sa vrijednostima  $\tan(\delta)$  od 0,1 ili niže pripadaju krutim gelovima i karakteristični su za dobro uređene sustave. Pri 50 kGy vrijednost faktora gubitka za čisti PEO gel je niska (0,01) u odnosu na gel s 5 % (0,11) i 20 % početnog  $Fe^{3+}$  (0,08) što znači da je čisti PEO na mikrorazini bolje strukturiran nego nanokompozitni gelovi. Pri 130 kGy najčvršći i najkrući gel je onaj s 20 % (PEO400-130/12/20/1,85/0,2), vrijednosti modula pohrane i točaka mekšanja su puno više nego za gel s 5 % (PEO400-300/12/5/1,85/0,2) i čisti PEO gel, ali su faktori gubitka slični. Gel dobiven s najvećim početnim udjelom  $Fe^{3+}$  pri 300 kGy (PEO400-300/12/20/1,85/0,2) pokazuje najdužu zonu mekšanja (razlika između točke mekšanja i točke tečenja) kroz područje od 700 Pa indicirajući vrlo krutu mikrostrukturu dok je kod gelova s 0 % i 5 % razlika između točke mekšanja i tečenja manja, oko 400 Pa. Pri 300 kGy najčvršći i najkrući gel je onaj s 5 %, ali istovremeno najlošije podnosi deformaciju dok se ne raspadne.

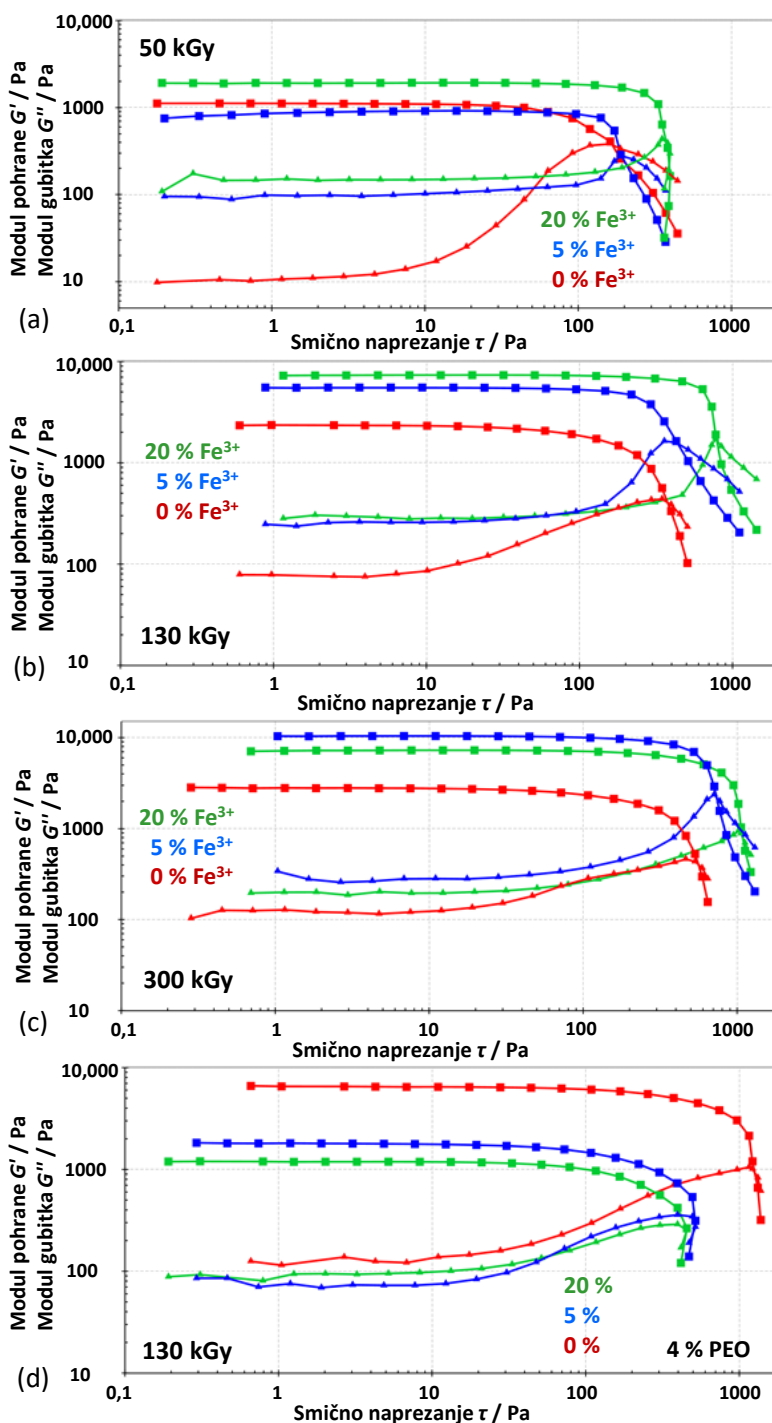
Rezultati pokazuju da porastom doze, zbog sve veće gustoće međumolekulskog umrežavanja, rastu moduli pohrane i gel postaje čvršći. Međutim, dokazano je i da su čisti PEO gelovi mekši od nanokompozitnih gelova. Porast vrijednosti modula pohrane, točke mekšanja i tečenja nanokompozitnih gelova i nastanak čvršćih gelova nije samo zbog efekta ojačanja sintetiziranim nanočesticama, već i sintetizirane magnetske čestice poboljšavaju stvaranje gela na način da se ponašaju kao dodatne točke umrežavanja. Agrawal i sur.<sup>226</sup> su uočili izuzetno povećanje vrijednosti modula pohrane PLA-PEO-PLA gela kada se povećala koncentracija nanočestica laponita, što su autori objasnili pojavom novih čvorišta umrežavanja. Blyakhman



je ponudio slično objašnjenje za povećanje Youngovog modula PAAm gela nakon dodatka niske koncentracije magnetskih nanočestica.<sup>205</sup> Sve ovo je konzistentno sa DSC analizama, gdje je opažen pad vrijednosti entalpija i temperatura svih gelova porastom doze zračenja, kao i smanjenje vrijednosti entalpija s porastom sadržaja sintetiziranih čestica u gelovima pri određenoj dozi. Nadalje, slične vrijednosti  $G'$  gela pri 300 kGy s 5 % (PEO400-300/12/5/1,85/0,2) i 20 %  $Fe^{3+}$  (PEO400-300/12/20/1,85/0,2) su vrlo vjerojatno posljedica rasta i aglomeracije nanočestica zbog njihove velike količine, što je pak u skladu s rezultatima Scherrerove analize (tablica 12). Aglomeracija onemogućuje dobro umrežavanje PEO lanaca preko nanočestica. Aglomeracijom je smanjen broj točaka umreženja, a aglomerati/agregati mogu predstavljati i steričku prepreku da se PEO lanci umreže.

Ovisnosti modula pohrane  $G'$  i gubitka  $G''$  o smičnoj deformaciji  $\gamma$  nanokompozitnih gelova sintetiziranih iz 1,85 %-tnih i 4 %-tnih PEO prekursorskih suspenzija pri pH 12 različitim dozama prikazani su na slici D14 u Dodatku. Također, krivulje ovisnosti smičnog naprežanja  $\tau$  o smičnoj deformaciji  $\gamma$  tih gelova su dane na slici D15 u Dodatku. Ponašanje gelova u ovisnosti o smičnoj deformaciji u potpunosti je u skladu s rezultatima dobivenim iz ovisnosti o smičnom naprežanju. Svi čisti PEO gelovi dobiveni iz 1,85 %-tnih suspenzija generalno pokazuju veću duktilnost i elastičnost u odnosu na nanokompozitne gelove što je rezultat manje gustoće umreženja. Suprotno ponašanje uočeno je kod 4 %-tnih PEO gelova, gdje su kompozitni gelovi pokazali veću duktilnost u odnosu na umreženije čiste PEO gelove, što je u skladu s ponašanjem tih gelova promatranih u ovisnosti o smičnom naprežanju.

Analizirani su i gelovi sintetizirani polazeći iz 4 %-tne otopine PEO pri 130 kGy (slika 79d). Ovi gelovi pokazuju obrnuto ponašanje u usporedbi s prethodnim gelovima dobivenih iz 1,85 %-tne otopine PEO, iako su imali istu početnu koncentraciju  $Fe^{3+}$  soli. Čisti PEO gel dobiven iz 4 %-tne otopine je daleko najčvršći i najkrući gel po svim parametrima, dok je gel s najviše nanočestica bio najmekši.  $G'$  vrijednosti, točke mekšanja i točke tečenja su se smanjivale s povećanjem sadržaja nanočestica, tj. koncentracije  $Fe^{3+}$ , dok se  $\tan(\delta)$  povećavao. Kao što je i očekivano, čvršći gelovi se mogu dobiti povećanjem koncentracije polimera u prekursorskoj suspenziji, jer se time povećava gustoća umrežavanja. Utjecaj nanočestica na čvrstoću gela se pokazao kontraproduktivnim jer je očigledno utjecaj koncentracije polimera na međumolekulske umrežavanje PEO lanaca dominantan u odnosu na umrežavanje preko nanočestica Fe oksida, i prisutne čestice samo narušavaju strukturu gela.

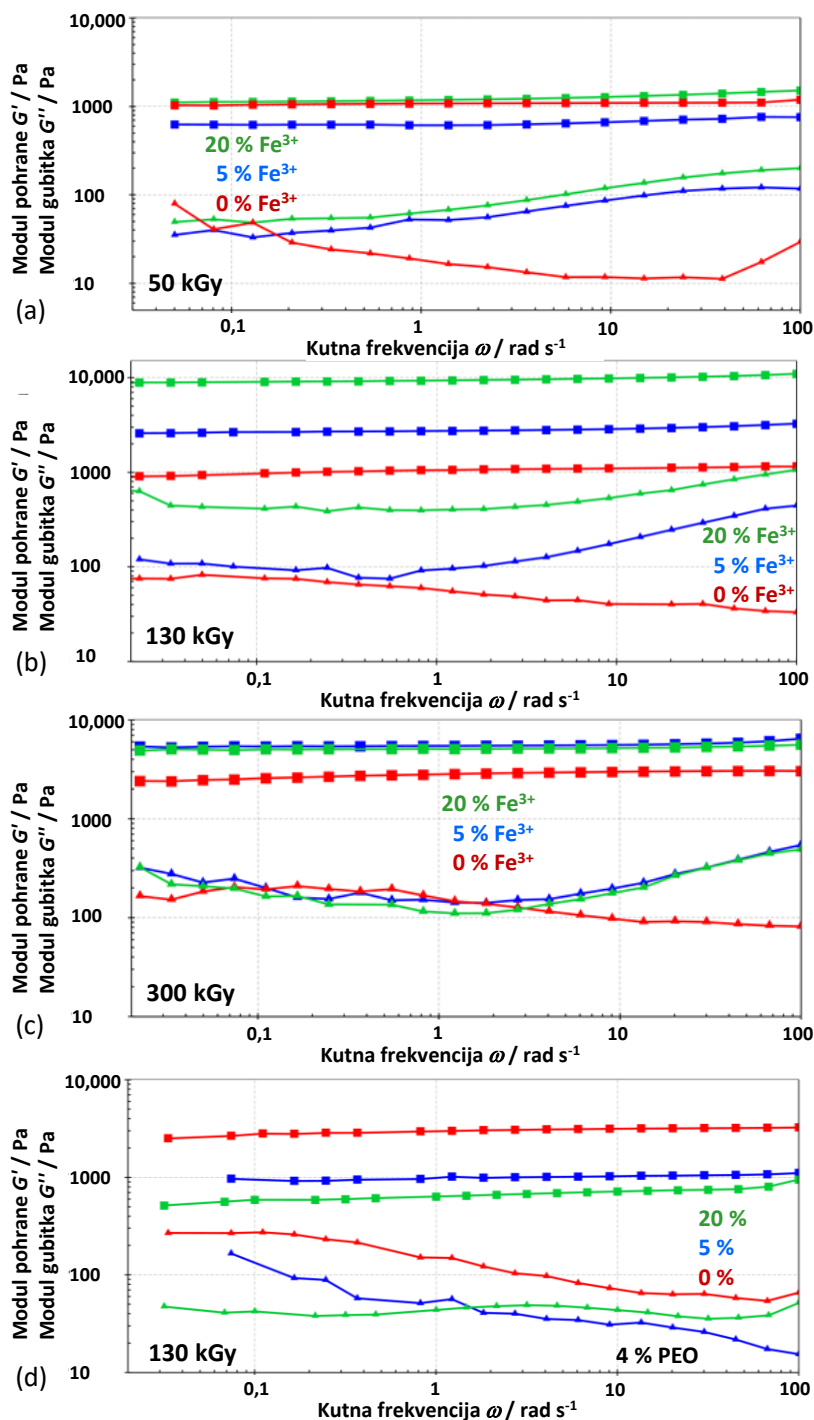


Slika 79. Ovisnost modula pohrane ( $G'$ ) (■) i modula gubitka ( $G''$ ) (▲) u ovisnosti o primijenjenom smičnom naprezanju  $\tau$  pri konstantnoj kutnoj frekvenciji od  $5 \text{ rad s}^{-1}$  za gelove PEO/Fe-oksidi dobivene pri (a) 50 kGy, (b) 130 kGy (c) 300 kGy iz 1,85 %-tne otopine (osim ako nije drugačije naznačeno) PEO (400 000) pri pH = 12 i  $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$  2-propanola; pri temperaturi od  $25^\circ\text{C}$  (udjeli  $\text{Fe}^{3+}$  od 1, 5 i 20 % odgovaraju koncentraciji  $\text{Fe}^{3+}$  iona od  $3,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $1,75 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$  i  $7 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ )

Tablica 19. Reološki parametri za gelove PEO/Fe-oksida dobiveni mjerenjem viskoelastičnih parametara uz povećanje smičnog napreznja uz konstantnu frekvenciju od 5 rad s<sup>-1</sup> pri 25 °C

Uzorak	$G'$ (maks) / Pa	Točka mekšanja / Pa	Točka tečenja / Pa	Faktor gubitka ( $\tan \delta = G''/ G'$ )
PEO400-50/12/0/1,85/0	816	56,0	166,3	0,01
PEO400-50/12/5/1,85/0,2	1115	117,4	192	0,11
PEO400-50/12/20/1,85/0,2	1907	192,8	375	0,08
PEO400-130/12/0/1,85/0	2336	98,5	377,3	0,04
PEO400-130/12/5/1,85/0,2	5519	201,9	439,2	0,05
PEO400-130/12/20/1,85/0,2	7330	455,3	788,3	0,04
PEO400-300/12/0/1,85/0	2784	124,2	559,7	0,04
PEO400-300/12/5/1,85/0,2	10325	386,3	736,3	0,03
PEO400-300/12/20/1,85/0,2	7220	355,0	1086	0,03
PEO400-130/12/0/4/0	6507	298,6	1261	0,03
PEO400-130/12/5/4/0,2*	1800	82,4	517,4	0,05
PEO400-130/12/20/4/0,2*	1200	72,8	450,2	0,09

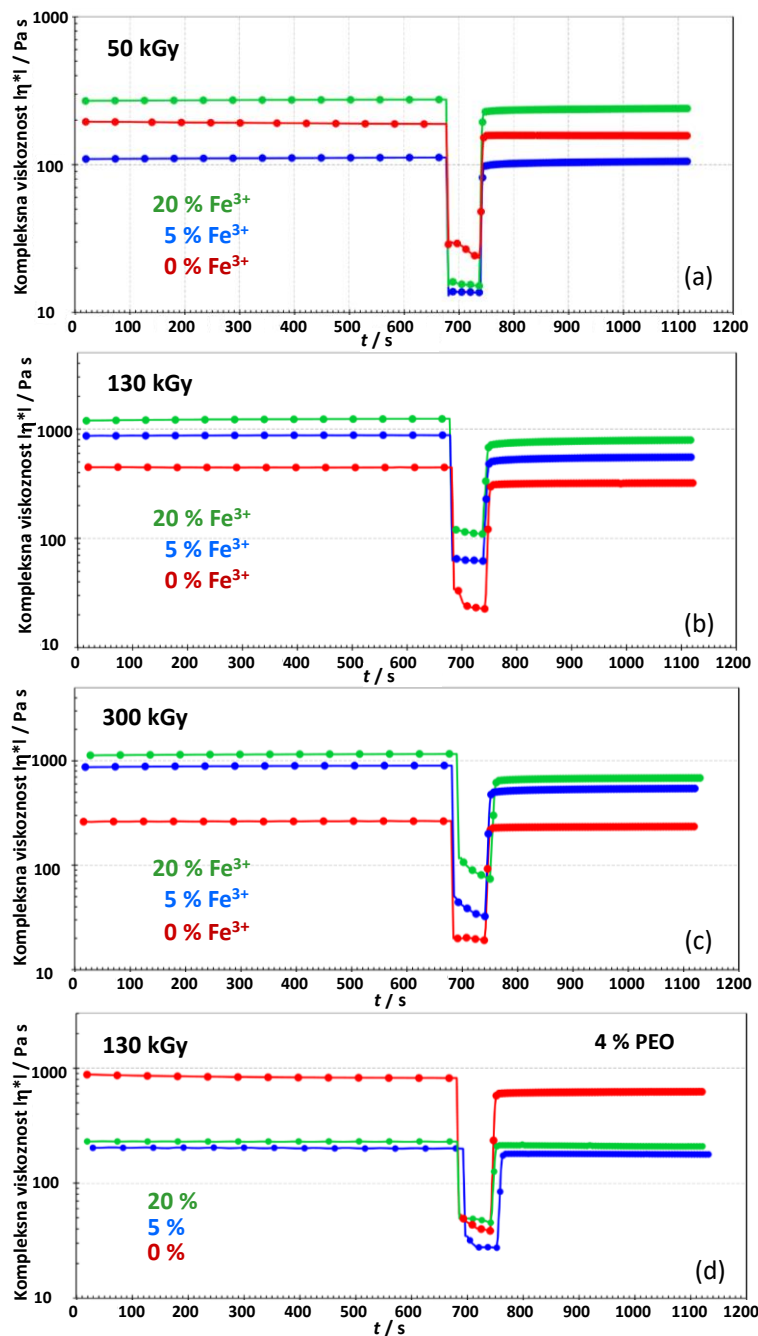
Čisti gelovi su pripremljeni ozračivanjem bez dodatka 2-propanola. \*Uzorci imaju istu početnu koncentraciju Fe<sup>3+</sup> kao i kod 1,85 %-tnih gelova, ali drukčiji relativni maseni udio.



Slika 80. Vrijednosti  $G'$  (■) i  $G''$  (▲) prikazane u ovisnosti o o promjeni kutne frekvencije  $\omega$  određene pri konstantnoj vrijednosti smične deformacije od 0,1 % za gelove PEO/Fe-oksidi dobivene pri (a) 50 kGy, (b) 130 kGy (c) 300 kGy iz 1,85 %-tne otopine (osim ako nije drugačije naznačeno) PEO (400 000) pri pH = 12, i 0,2 mol dm<sup>-3</sup> 2-propanola; pri temperaturi od 25° (udjeli Fe<sup>3+</sup> od 1, 5 i 20 % odgovaraju koncentraciji Fe<sup>3+</sup> iona od 3,5·10<sup>-3</sup> mol dm<sup>-3</sup>, 1,75·10<sup>-2</sup> mol dm<sup>-3</sup> i 7·10<sup>-2</sup> mol dm<sup>-3</sup>)

Slika 80 prikazuje mjerenja viskoelastičnih parametara  $G'$  i  $G''$  u ovisnosti o promjeni kutne frekvencije pri konstantnoj vrijednosti smične deformacije unutar linearnog viskoelastičnog područja. Ova mjerenja opisuju vremenski ovisno ponašanje gelova provedeno u području naprezanja bez posljedičnog utjecaja na strukturu uzoraka (LVE područje). Za sve ispitane uzorke u cijelom frekvencijskom području uočene su veće vrijednosti  $G' > G''$  što ukazuje na postojanje permanentnih gelova. Svi gelovi pokazuju konstantnu vrijednost modula pohrane ( $G'$ ) u cijelom području ispitivanja frekvencije ( $100 \text{ rad s}^{-1} - 0,05 \text{ rad s}^{-1}$ ). Čisti PEO i nanokompozitni gelovi pokazuju slično ponašanje pri nižim frekvencijama dok pri višim frekvencijama čisti PEO gel pokazuje uređeniju strukturu (niži faktor gubitka) u usporedbi s nanokompozitnim gelovima (više vrijednosti faktora gubitka). Ista opažanja za unutarnju mikrostrukturu su uočena za čiste PEO i nanokompozitne gelove pri različitim dozama osim za gelove sintetizirane iz 4 %-tnih PEO otopina.

Rezultati ispitivanja mogućnosti obnavljanja strukture gelova (tikotropije) gelova su prikazani na slici 81. Test ispitivanja tikotropije se definira kao sposobnost oporavka strukture nakon primjene destruktivne deformacije (smično naprezanje odnosno deformacija izvan LVE vrijednosti), te posljedični oporavak viskoelastičnih svojstava uklanjanjem deformacije, odnosno praćenjem oporavka strukture unutar LVE područja. Postotci oporavka gelova unutar 60 sekundi su prikazani u tablici 20. Početni udio  $\text{Fe}^{3+}$ , odnosno količina nastalih nanočestica, i gustoća PEO mreže koja se stvara pri određenoj dozi zračenja utječu na svojstva samoobnavljanja (regeneracije) ovih nanokompozitnih materijala. Najizraženiji oporavak viskoelastičnih svojstava je uočen kod gelova sintetiziranih iz 1,85 %-tnih PEO otopina pri 50 kGy i iz 4%-tnih otopina (tablica 20). Oporavak čistih PEO gelova pri određenoj dozi je uvijek bolji u usporedbi s nanokompozitnim gelovima, osim u slučaju gelova dobivenih iz 4 %-tnih otopina. Najslabiji postotak oporavka je opažen za gel PEO400-300/12/20/1,85/0,2 dobiven s 20 %  $\text{Fe}^{3+}$  pri 300 kGy (57,1 % oporavka u 60 sekundi). Općenito, bolji oporavak je opažen za sve gelove s nižim  $G'$  vrijednostima u odnosu na kruće gelove (više  $G'$  vrijednosti).



Slika 81. 3-intervalni tiksotropni test (3ITT) gelova PEO/Fe-oksidi dobivenih pri (a) 50 kGy, (b) 130 kGy (c) 300 kGy iz 1,85 %-tne otopine (osim ako nije drugačije naznačeno) PEO (400 000) pri  $\text{pH} = 12$ ,  $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$  2-propanola; 3ITT prikazuje kompleksnu viskoznost  $\eta^*$  kao funkciju vremena i primjene različitih deformacija (LVE područje-destruktivno područje-LVE područje) pri  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ; područje linearne viskoelastičnosti: deformacija = 0,1 %, frekvencija =  $5 \text{ rad s}^{-1}$ ; destruktivno područje: deformacija = 300 %, frekvencija =  $5 \text{ rad s}^{-1}$  (udjeli  $\text{Fe}^{3+}$  od 1, 5 i 20 % odgovaraju koncentraciji  $\text{Fe}^{3+}$  iona od  $3,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $1,75 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$  i  $7 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ )

Tablica 20. Vrijednosti oporavka (%) strukture gelova PEO/Fe-oksida određene u 3-intervalnom tiksotropnom testu pri konstantnoj frekvenciji od  $5 \text{ rad s}^{-1}$  (3ITT test; LVE područje-destruktivni ciklus-LVE područje)

Uzorak	Oporavak / % $t = 60 \text{ s}$
PEO400-50/12/0/1,85/0	96,1
PEO400-50/12/5/1,85/0,2	90,7
PEO400-50/12/20/1,85/0,2	84,7
PEO400-130/12/0/1,85/0	70,8
PEO400-130/12/5/1,85/0,2	59,7
PEO400-130/12/20/1,85/0,2	60,5
PEO400-300/12/0/1,85/0	87,0
PEO400-300/12/5/1,85/0,2	57,6
PEO400-300/12/20/1,85/0,2	57,1
PEO400-130/12/0/4/0	74,6
PEO400-130/12/5/4/0,2*	90,4
PEO400-130/12/20/4/0,2*	92,6

Čisti gelovi su pripremljeni ozračivanjem bez dodatka 2-propanola. \*Uzorci imaju istu početnu koncentraciju  $\text{Fe}^{3+}$  kao i kod 1,85 %-tnih gelova, ali drukčiji relativni maseni udio.

DSC analiza i reološka mjerenja su pokazala nastanak dobro strukturirane mreže gela. Termička i viskoelastična svojstva gelova ovise o apsorbiranoj dozi  $\gamma$ -zračenja i početnoj koncentraciji  $\text{Fe}^{3+}$  soli, odnosno o količini nastalih nanočestica željezovih oksida. Vrijednosti entalpije i temperatura taljenja i kristalizacije opadaju s dozom zračenja i količinom magnetskih nanočestica sintetiziranih unutar gela (početnom koncentracijom  $\text{Fe}^{3+}$  soli). Magnetski nanokompozitni gelovi velike su amorfности i poboljšane čvrstoće u odnosu na čiste PEO gelove. Čvršći gelovi su dobiveni pri višim dozama i višim koncentracijama  $\text{Fe}^{3+}$ , odnosno višim udjelima magnetskih nanočestica (magnetita).

I rezultati ispitivanja reoloških svojstava i rezultati analize toplinskih svojstava DSC-om ukazuju na činjenicu da je izraziti porast u čvrstoći i krutosti nanokompozitnih gelova rezultat

ne samo efekta ojačanja zbog prisustva sintetiziranih čestica željezovih oksida, već i da se nastale čestice ponašaju kako dodatna „umrežavala“ (točke umreženja) za lance PEO čime doprinose stvaranju čvršćih gelova, veće gustoće umreženja. Ovaj zaključak je i u skladu s magnetskim mjerenjima napravljenima na ovim uzorcima.



### 4.3. Utjecaj poli(vinil-pirolidona) na radiolitičku sintezu magnetskih nanočestica željezovih oksida

U ovom poglavlju dani su rezultati istraživanja sinteze uzorka s poli(vinil-pirolidonom) (PVP).  $\gamma$ -ozračivanjem nestabilne crvenkasto-narančasto-smeđe Fe(III) prekursorske suspenzije ( $1,75 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} \text{ Fe}^{3+}$ , što je ekvivalentno udjelu  $\text{Fe}^{3+}$  od 5 %) u prisustvu PVP molekulske mase 360 000 amu (1,85 %) i uz  $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$  2-propanola pri  $\text{pH} = 9$  nastali su tamno-smeđi nanokompozitni gelovi pri dozi 130 kGy. Za razliku od gelova dobivenih u istim uvjetima uz PEO, nanokompozitni gelovi nisu bili homogeni, odnosno došlo je do razdvajanja faza čistog PVP gela i gela s nanočesticama Fe-oksida te do umrežavanja cijele količine polimera (gel u cijelom volume bočice) (slika 82, lijevo). Također, za razliku od PEO kompozitnih gelova, PVP gelovi su bili elastičniji. Kako bi se spriječio nastanak gela u prekursorsku suspenziju je dodana četverostruka količina 2-propanola ( $0,8 \text{ mol dm}^{-3}$ ), međutim, čak i pri ovako visokoj koncentraciji 2-propanola nastajala je mala količina tamnosmeđe-crnog raspadnutog magnetskog gela koji pliva na površini crne suspenzije. Ovakvo ponašanje nije uočeno kod PEO, gdje uz četverostruku količinu 2-propanola nije uopće nastajala gelna faza. Ovaj efekt može biti i posljedica veće konstante reakcije  $\cdot\text{OH}$  radikala s lancima PVP ( $k = 2,5 \cdot 10^{-8} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) u odnosu na PEO ( $k = 2 \cdot 10^{-8} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) podjednakih molekulskih masa.<sup>227</sup> Stoga su ozračene i suspenzije u prisustvu PVP-a manje molekulske mase ( $M = 40\,000 \text{ amu}$ , 1,85 %) čime su nastajale više ili manje nestabilne tamnosmeđe magnetske suspenzije (izolirani prah iz suspenzije, slika 82, desno), ovisno o početnoj koncentraciji  $\text{Fe}^{3+}$ . Uzorci su imenovani kao PVPM-doza/pH/poč. konc.  $\text{Fe}^{3+}$ /konc. 2-propanol, gdje je  $M$  molekulska masa. Važno je napomenuti da je većina uvjeta u ovim eksperimentima ispitivana pri dozi od 130 kGy, budući da ispod te doze redukcija nije značajna, dok se eksperimenti nisu mogli provoditi pri višim dozama zbog smanjenja brzine doze vremenom i prestanka mogućnosti ozračivanja preko noći. Brzina doze u trenutku sinteze iznosila je oko  $21 \text{ kGy h}^{-1}$ .

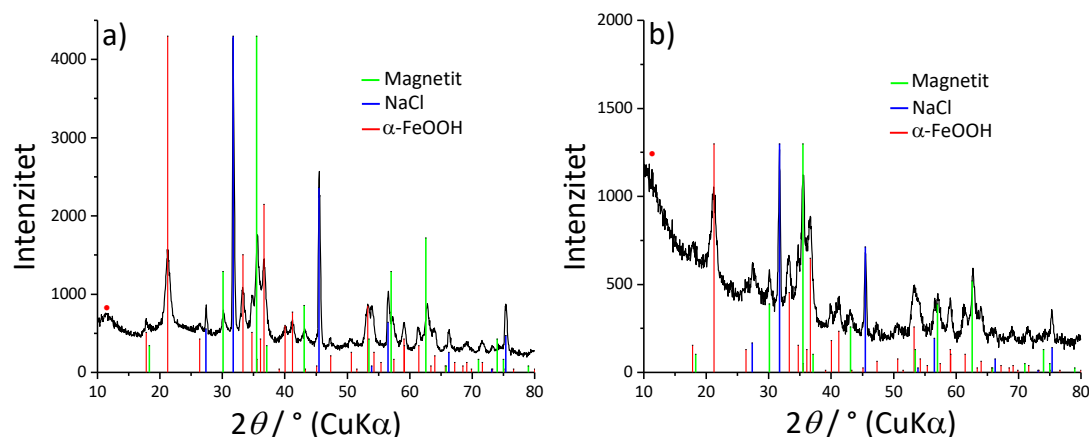


Slika 82. Fotografije magnetičnog nanokompozitnog gela (razdvojene faze) uzorka PVP360-130/9/5/1,85/0,2 (lijevo) i magnetičnog praha PVP40-130/9/5/1,85/0,8 (desno)

#### 4.3.1. Utjecaj koncentracije 2-propanola u sintezi s PVP velike molekulske mase (360 000)

Slika 83 prikazuje difraktogramе osušenog nanokompozitnog gela PVP360-130/9/5/1,85/0,2 (slika 83a) i ekvivalentnog uzorka s četverostrukom količinom 2-propanola (slika 83b). Difraktogram uzorka PVP360-130/9/5/1,85/0,2 najbolje se slaže s linijama magnetita i getita. Procijenjeni omjer ove dvije faze je 40:60. Radi usporedbe, pri ovim uvjetima kod dekstrana i njegovih derivata nastajao je  $\delta$ -FeOOH polimorf kao većinska faza i  $\alpha$ -FeOOH kao manjinska faza, dok je u sintezi s PEO polimerom difraktogram pripisan ferihidritu i/ili magnetitu. Također, kod uzorka PEO400-130/9/5/1,85/0,2 linije koje pripadaju ferihidritu/magnetitu su vrlo široke (slika 56a), dok su kod difraktograma uzorka PVP360-130/9/5/1,85/0,2 one puno uže, te je očigledno da su i pojedine faze puno bolje kristalnosti, s većim česticama. Ovaj uzorak je najbliži ekvivalentnom uzorku sintetiziranom bez polimera (slika D4 u Dodatku), koji se također sastojao od magnetita i getita, ali je s PVP magnetit bolje kristalan i nastaje u većem udjelu.

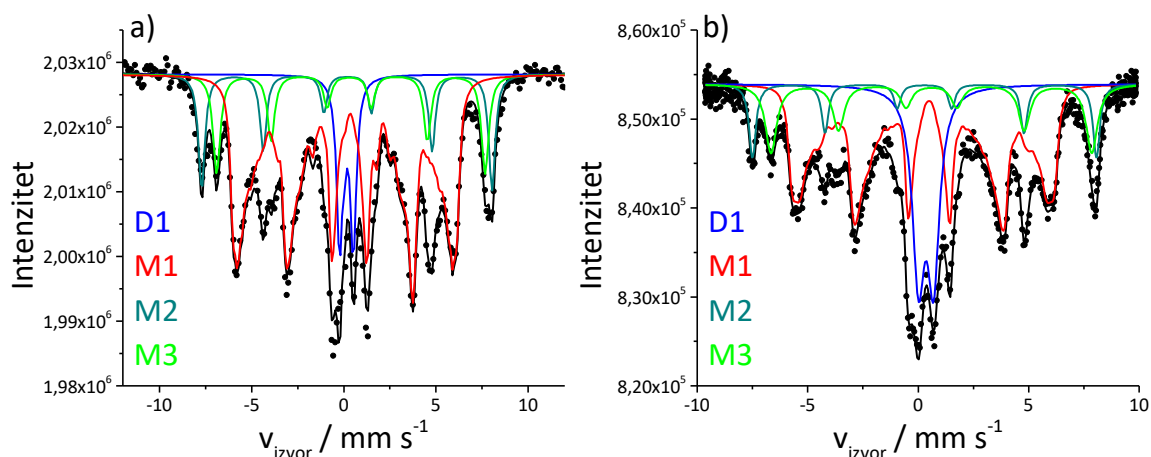
Difraktogram crnog i magnetičnog uzorka dobivenog s četiri puta većom koncentracijom 2-propanola PVP360-130/9/5/1,85/0,8 otkriva da i povećanjem koncentracije 2-propanola nastaju isključivo magnetit i getit, ali magnetit u nešto većem udjelu, 60:40, što se može objasniti malo boljom redukcijom povećanjem koncentracije 2-propanola, što odgovara i rezultatima dobivenim u sintezi s PEO. Crvenom točkom označena je linija koja ne pripada nijednoj željezo-oksidi fazi, ali se dobro slaže s linijom neozračenog PVP polimera (slika D3e u Dodatku).



Slika 83. XRD analiza uzoraka PVP360-130/9/5/1,85/0,2 (a) i PVP360-130/9/5/1,85/0,8 (b); crvenom točkom označena je linija neozračenog PVP polimera (ICDD kartice korištene za kvalitativnu analizu:  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  19-0629,  $\alpha\text{-FeOOH}$  29-0713, NaCl 5-0628)

Mössbauerovi spektri pri sobnoj temperaturi uzoraka PVP360-130/9/5/1,85/0,2 i PVP360-130/9/5/1,85/0,8 prikazani su na slikama 84a i 84b. Spektar pri sobnoj temperaturi uzorka PVP360-130/9/5/1,85/0,2 se sastoji od dvije sekstetne komponente, jedne magnetske distribucije (kolapsirajućeg seksteta) i dubleta. Parametri pojedinih komponenti su prikazani u tablici 21. Seksteti M2 i M3 najbolje odgovaraju magnetitu. Iz relativnih udjela dva magnetitna seksteta može se vidjeti da se radi o substehiometrijskom magnetitu, formule  $\text{Fe}_{2,92}\text{O}_4$ . Udio magnetita u uzorku određen iz relativne površine seksteta na Mössbauerovom spektru je 26,5 %. Distribucija magnetskog polja M1 i dubletna komponenta D1 odgovaraju getitu (ukupno 73,5 %). Prisustvo kolapsirajućeg seksteta i dubleta ukazuju na to da se radi o slabo kristalnom getitu. Rezultati su u suglasnosti s rendgenskom analizom, koja je također pokazala prisustvo getita, kao dominantne faze, i magnetita, samo u malo drugačijim udjelima. Hiperfina struktura uzorka PVP360-130/9/5/1,85/0,8 (slika 84b) je vrlo slična uzorku s 0,2 mol  $\text{dm}^{-3}$  2-propanola. Spektar se također sastoji od dvije sekstetne komponente, jednog kolapsirajućeg seksteta i dubleta. Seksteti M2 i M3 odgovaraju sekstetima magnetita (za tetraedarsko  $\text{Fe}^{3+}$  i oktaedarsko  $\text{Fe}^{2,5+}$ ). Ovi seksteti su nešto bolje razlučeni od seksteta u uzorku s manjom koncentracijom 2-propanola, a samim time i stehiometrija magnetita je bolja, ( $\text{Fe}_{2,98}\text{O}_4$ ). Dubletne komponente su također vrlo slične po hiperfinim parametrima, međutim, relativna površina je značajno veća (21,4% u usporedbi s 9,3% za uzorak s manjom koncentracijom 2-propanola) (tablica 21). Nasuprot tome, udio kolapsirajućeg seksteta je manji za uzorak s više 2-propanola, a vrijednost  $B_{\text{hf}}$  je veća za oko 10 T. Ove razlike su posljedica načina prilagodbe spektara, gdje su uzimane

različite granične vrijednosti magnetskog polja tijekom prilagodbe i obje komponente su vrlo vjerojatno posljedica iste faze (getit), sa širokom distribucijom veličina čestica. Mössbauerovi spektri ukazuju na to da iako četverostrukim povećanjem koncentracije 2-propanola nastaje veći udio magnetita, i dalje nastaje uzorak u kojem je getit većinska faza (75,3 %), a magnetit faza manjeg udjela. Ovaj rezultat se donekle razlikuje od rezultata XRD analize kojom je magnetit detektiran u nešto većem udjelu (oko 60 %) u odnosu na getit kod uzorka s većom koncentracijom 2-propanola. Odudaranje može biti i rezultat načina prilagodbe ovako kompleksnih Mössbauerovih spektara. Budući da je dublet dosta izražen u spektru ovog uzorka moguće je da je dio dubleta i od superparamagnetičnih NČ maghemita, te bi uz drugačiji način prilagodbe ovog kompleksnog spektra vjerojatno bili dobiveni i nešto drugačiji omjeri faza.



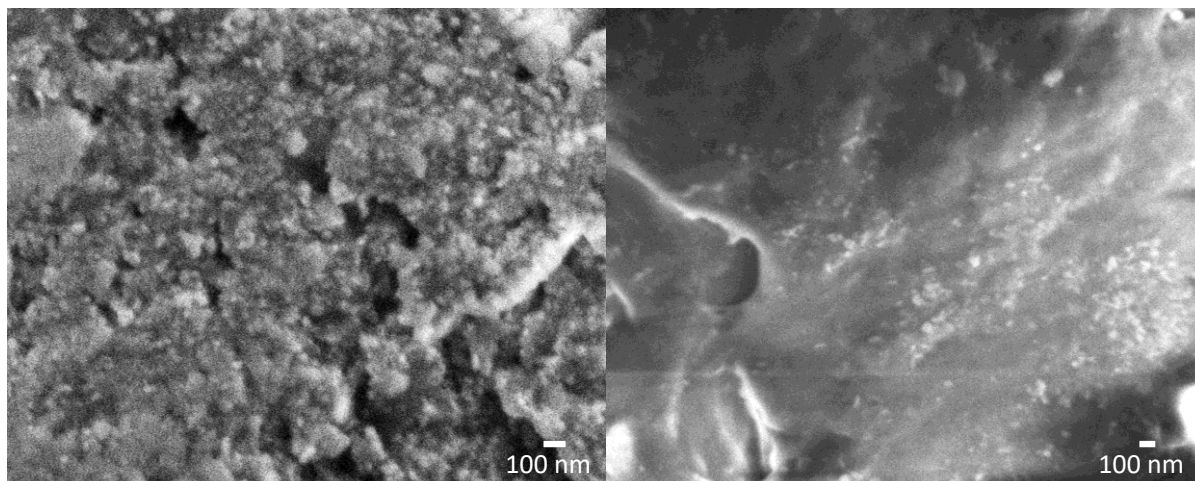
Slika 84. Mössbauerovi spektri pri 300 K uzorka PVP360-130/9/5/1,85/0,2 (a) i PVP360-130/9/5/1,85/0,8 (b)

Tablica 21.  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauerovi parametri pri 300 K za odabrane uzorke sintetizirane u prisustvu PVP (360 000) pri pH = 9 uz 0,2 i 0,8 mol dm<sup>-3</sup> 2-propanol

Uzorak	Kriv- ulja	$\delta$ / mm s <sup>-1</sup>	$\Delta$ ili $2\varepsilon$ / mm s <sup>-1</sup>	$B_{\text{hf}}$ / T	$\Gamma$ / mm s <sup>-1</sup>	Rel. površina / %	Asignacija	$\chi^2$
PVP360 - 130/9/5/ 1,85/0,2	D1	0,31	0,65	-	0,40*	9,3	SP/PM dublet	1,61
	M1	0,35	-0,24	19,44	0,36*	64,2	$\alpha$ -FeOOH	
	M2	0,35	-0,05	48,71	0,42*	13,4	TETFe <sup>3+</sup>	
	M3	0,51	0,09	45,02	0,48*	13,1	OKTFe <sup>2,5+</sup>	
PVP360 - 130/9/5/ 1,85/0,8	D1	0,35	0,68	-	0,66	21,4	SP/PM dublet	1,82
	M1	0,36	-0,27	29,49	0,26	53,9	$\alpha$ -FeOOH	
	M2	0,29	0,00	48,38	0,37	9,7	TETFe <sup>3+</sup>	
	M3	0,60	0,00	45,12	0,61	15,0	OKTFe <sup>2,5+</sup>	

Legenda:  $\delta$  = izomerni pomak dan relativno prema  $\alpha$ -Fe na sobnoj temperaturi;  $\Delta$  = kvadrupolno razdvajanje;  $2\varepsilon$  = kvadrupolni pomak;  $B_{\text{hf}}$  = hiperfino magnetsko polje;  $\Gamma$  = širina linije. Pogreška:  $\delta = \pm 0,01$  mm s<sup>-1</sup>;  $\Delta = \pm 0,01$  mm s<sup>-1</sup>;  $B_{\text{hf}} = \pm 0,2$  T;  $\chi^2$  = kakvoća prilagodbe. \*vrijednost je fiksirana tijekom prilagodbe spektra. SP/PM = superparamagnetski/paramagnetski. #Vrijednost relativnog udjela zbog nepotpune prilagodbe spektra.

Mikrografije SEM uzorka PVP360-130/9/5/1,85/0,2 otkriva veoma sitne sferične čestice homogeno distribuirane unutar PVP gela (slika 85). Sferične čestice su veličine oko 30 nm. Ekvivalentan uzorak s PEO, gel PEO400-130/9/5/1,85/0,2 (slika 60a) bio je vrlo slične morfologije, s prosječnom veličinom sferičnih čestica oko 30 nm, iako se fazni sastav ova dva uzorka uvelike razlikuje. Naravno, važno je napomenuti da je samo na temelju ovih SEM mikrografija teško sa sigurnošću utvrditi veličinu čestica.



Slika 85. Mikrografije SEM uzorka gela PVP360-130/9/5/1,85/0,2

#### 4.3.2. Utjecaj pH, koncentracije $Fe^{3+}$ i koncentracije 2-propanola u sintezi s PVP manje molekulske mase (40 000)

Rezultati spektrofotometrijskog određivanja  $Fe^{2+}$  prikazani su na slici 86. Stupanj redukcije određen je uglavnom kod uzoraka sintetiziranih s PVP-om manje molekulske mase, budući da uz PVP (1,85 %) velike molekulske mase ( $M = 360\ 000$  amu) uz  $0,2\ mol\ dm^{-3}$  2-propanola nastaje „wall-to-wall“ makroskopski gel kojem nije moguće odrediti udio  $Fe^{2+}$ . Kada se usporede rezultati određivanja u istim uvjetima ( $5\ %\ Fe^{3+}$ ,  $pH = 9$ ,  $130\ kGy$ ,  $0,8\ mol\ dm^{-3}$  2-propanol) s različitom molekulskom masom može se vidjeti da kod  $5\ %\ Fe^{3+}$  skoro i nema utjecaj na stupanj redukcije. Nezamjetno niža redukcija postignuta je u slučaju PVP manje molekulske mase ( $27,5\ %$ , plavi, prazni krug s križićem), no što je to uz PVP360 ( $29,1\ %$ , plavi, puni krug). Ovakvo ponašanje u ovisnosti o molekulskoj masi rezultat je nešto slabije steričke stabilizacije uz PVP manje molekulske mase. Efekt molekulske mase u ovim uvjetima nije se pokazao pretjerano značajan budući da uz  $5\ %\ Fe^{3+}$  omjer polimera i  $Fe^{3+}$  iona ne rezultira dovoljno dobrom stabilizacijom bez obzira na molekulsku masu PVP. Kod PEO pri  $pH = 9$ , lošija redukcija bila je uz PEO veće molekulske mase. Ovi rezultati se ne mogu direktno uspoređivati, jer su uzorci s PEO rađeni s  $0,2\ mol\ dm^{-3}$  2-propanola i u slučaju PEO velike molekulske mase došlo je do značajnog umrežavanja i nastanka gela.

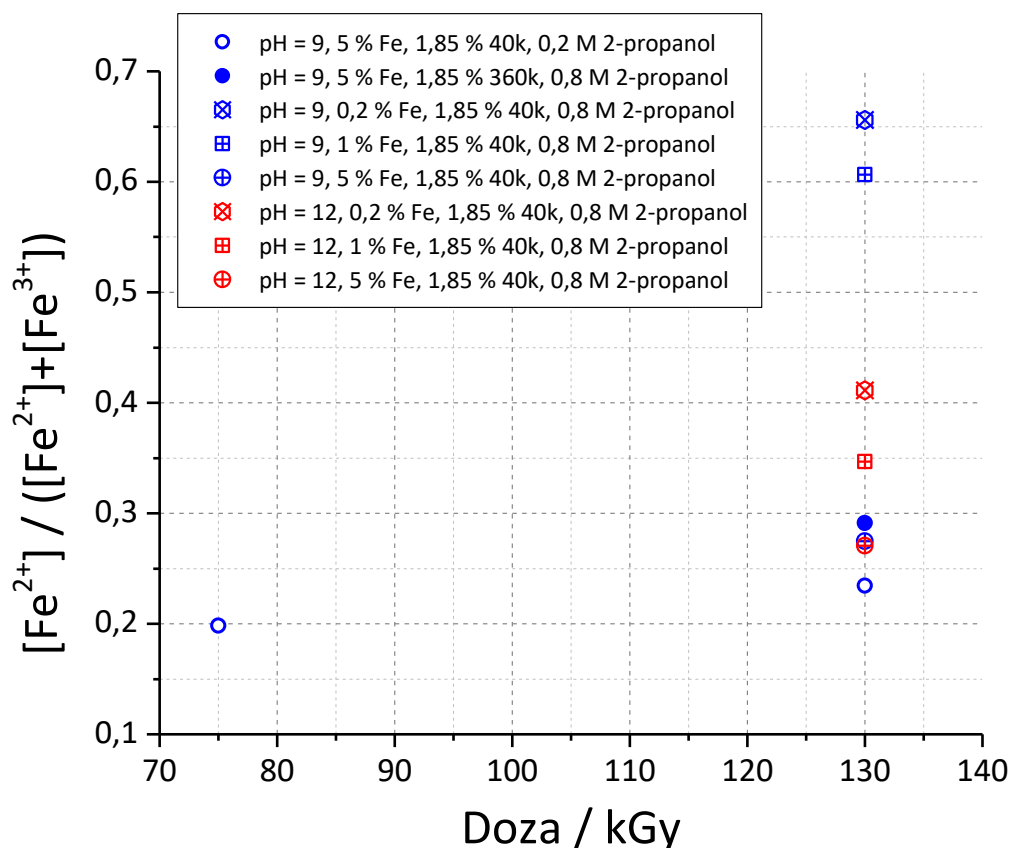
Što se tiče utjecaja pH, kod suspenzija s  $5\ %\ Fe^{3+}$  pH nije imao značajniji utjecaj na stupanj redukcije; stupanj redukcije je  $27,5\ %$  pri  $pH = 9$  (crveni, prazni krug s križićem) i  $27,1\ %$  pri  $pH = 12$  (plavi, prazni krug s križićem). S druge strane, kod suspenzija s  $0,2\ %$  (prazni šesterokuti) i  $1\ %$  (prazni kvadrati)  $Fe^{3+}$  porastom pH došlo je do velikog i iznenađujućeg

smanjenja redukcije na pH = 12. Utjecaj pH je imao sličan efekt i kod sinteze bez polimera: stupanj redukcije se smanjio s 20,3 % na 16,1 % povećanjem pH s 9 na 12 za uzorke s početnom koncentracijom Fe<sup>3+</sup> od 1 % ozračene dozom od 130 kGy. Slično ponašanje uočeno je kod DEAE-dekstrana, dok je u potpunoj suprotnosti s ponašanjem uočenim kod PEO, gdje je povećanjem pH, neovisno o početnoj koncentraciji Fe<sup>3+</sup>, molekulskoj masi PEO i koncentraciji 2-propanola, došlo do povećanja stupnja redukcije. Razlog uočenog smanjenja stupnja redukcije povišenjem pH na 12 za sada nije razjašnjen, iako je uz 0,2 % Fe<sup>3+</sup> pri pH = 12 prekursorska suspenzija bila u potpunosti stabilna kroz nekoliko tjedana i gotovo potpuno bistra. Nezamjetan utjecaj pH kod veće koncentracije Fe<sup>3+</sup> (5 %) vjerojatno je, kao i kod efekta molekulske mase, posljedica nedovoljne stabilizacije prekursorskih čestica.

Utjecaj početne koncentracije Fe<sup>3+</sup> iona, na stupanj redukcije ispitan je na suspenzijama PVP (40 kDa, 1,85 %) kod tri različite koncentracije Fe<sup>3+</sup> (5 %, 1 % i 0,2 %) pri pH = 9 i 12, uz 0,8 mol dm<sup>-3</sup> 2-propanola pri 130 kGy. Smanjenjem koncentracije Fe<sup>3+</sup> rezultiralo je značajnim povećanjem stupnja redukcije, kao što je uočeno i u slučaju DEAE-dekstrana i PEO. Povećanje je bilo izraženije pri pH = 9, s 27,5 % na 65,6 % (plavi, prazni simboli s križićima) u odnosu na uzorke pri pH = 12, s 27,1 % na 41,1 % (crveni, prazni simboli s križićima). Kao što je i prethodno komentirano bolja redukcija u najvećoj mjeri je rezultat boljeg omjera hidratiziranih elektrona i Fe<sup>3+</sup> što favorizira bolju redukciju.

Ako se uspoređi stupanj redukcije u istim uvjetima za PVP i PEO polimer podjednake manje molekulske mase, nešto veći stupanj redukcije postiže se uz PVP u odnosu na PEO i kod suspenzija s 0,2 % Fe<sup>3+</sup> (41,1 % u usporedbi s 33,6 %) i onih s 5 % Fe<sup>3+</sup> (27,1 % u usporedbi s 26,6 %). Razlog može ležati ili u nešto boljoj stabilizaciji s PVP ili u djelomičnoj redukciji samim PVP polimerom. Redukcija ozračivanjem uz PEO i PVP je nešto viša nego ozračivanjem bez prisustva polimera, i ta razlika raste s porastom doze. S druge strane, postignuti stupanj redukcije je i dalje puno manji u odnosu na dekstran, DEAE-dekstran i dekstran sulfat.

Naposljetku, četverostruko povećanje koncentracije 2-propanola očekivano je rezultiralo poboljšanjem redukcije s 23,5 % (plavi, prazni krug) na 27,5 % (plavi, prazni krug s križićem), iako je porast bio manji od onog uočenog kod PEO polimera.



Slika 86. Ovisnost stupnja redukcije  $Fe^{3+}$  određen kompleksiranjem s 1,10-fenantrolinom u  $\gamma$ -ozračenim suspenzijama u prisustvu PVP ( $M = 40\ 000$  i  $360\ 000$ ) kao funkcija apsorbirane doze; rezultati su dani za različite početne udjele  $Fe^{3+}$  i pH vrijednosti

Difraktogrami uzoraka sintetiziranih u prisustvu PVP manje molekulske mase dani su na slici 87. Difraktogram uzorka PVP40-130/9/5/1,85/0,2 dan je na slici 87a. Smeđi, magnetični prah uzorka PVP40-130/9/5/1,85/0,2 se sastoji od magnetita, hematita i getita kao dominantne faze (70-80 %). Usporedbom s difraktogramom gela PVP360-130/9/5/1,85/0,2 (slika 83a), može se vidjeti da su difraktogrami vrlo slični; razlikuju se u udjelu pojedinih faza i u prisustvu hematita kod uzorka s manjom molekulskom masom. Kod uzorka PVP360-130/9/5/1,85/0,2 nešto je veći udio magnetita. Kada se uzorak PVP40-130/9/5/1,85/0,2 usporedi s ekvivalentnim uzorkom s PEO manje molekulske mase PEO35-130/9/5/1,85/0,2 (slika 67a), ne može se govoriti o nekoj značajnijoj razlici, što je i očekivano, s obzirom da je stupanj redukcije tek nešto viši kod uzorka s PVP-om.

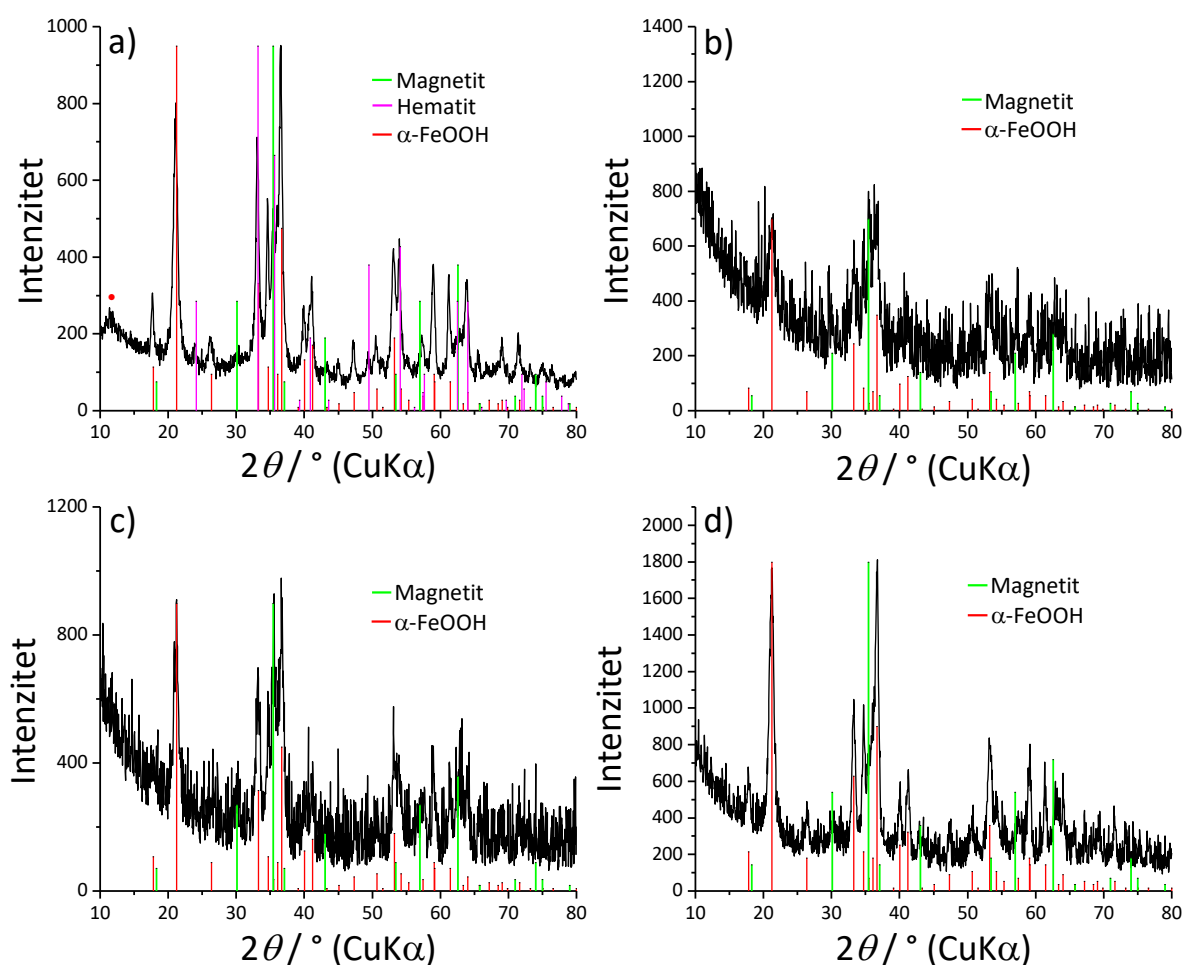
Utjecaj koncentracije 2-propanola može se vidjeti usporedbom uzoraka PVP40-130/9/5/1,85/0,2 (slika 87a) i PVP40-130/9/5/1,85/0,8 (slika 87c). Najveća razlika je u faznom



sastavu. Uzorak s četverostrukom koncentracijom 2-propanola ne sadržava hematit. Ovo odgovara i za oko 5 % većem stupnju redukcije kod uzorka PVP40-130/9/5/1,85/0,8. Međutim, zbog loše kvalitete difraktograma uzorka PVP40-130/9/5/1,85/0,8 (slika 87c) ne može se govoriti o udjelu pojedinih faza i njihovoj kristalnosti.

Rendgenska analiza uzoraka s 1 %  $\text{Fe}^{3+}$  ( $3,5 \cdot 10^{-3}$  mol  $\text{dm}^{-3}$ ) i 5 %  $\text{Fe}^{3+}$  ( $1,75 \cdot 10^{-2}$  mol  $\text{dm}^{-3}$ ) s četiri puta većom koncentracijom 2-propanola prikazana je na slikama 87b i 87c. Faznom analizom pokazano je kako nastaju isključivo getit i magnetit u oba uzorka, iako je uz 1 %  $\text{Fe}^{3+}$  postignuta dvostruko veća redukcija (60,6 % u odnosu na 27,5 %), međutim, teško je odrediti udio pojedinih faza. Osim toga, može se vidjeti i da su linije značajno proširene, te da su širine linija veće kod uzorka PVP40-130/9/1/1,85/0,8 (slika 87b), nego kod PVP40-130/9/5/1,85/0,8 (slika 87c) što znači da su i veličine kristalita manjih prosječnih veličina. Scherrerovom jednadžbom izračunata srednja veličina kristalita getita za uzorak PVP40-130/9/1/1,85/0,8 je 6,9 nm, a za uzorak PVP40-130/9/5/1,85/0,8 10,8 nm.

Na slici 87d prikazan je difraktogram uzorka PVP40-130/12/5/1,85/0,8 sintetiziran ozračivanjem dozom od 130 kGy s početnom koncentracijom  $\text{Fe}^{3+}$  od 5 % pri pH = 12. Uzorak se također sastoji od getita, čija veličina kristalita izračunata Scherrerovom jednadžbom iznosi 10,9 nm, i magnetita, kao i analogan uzorak sintetiziran pri pH = 9 (slika 87c). Međutim, značajno je manje magnetita nastalo kod uzorka sintetiziranog pri pH = 12, iako je postignut podjednak stupanj redukcije (27,1 % pri pH = 12, 27,5 % pri pH = 9). Očito je da stupanj redukcije nije jedini faktor koji utječe na konačni fazni sastav produkta već veliku ulogu ima i pH. Očigledno je da visoki pH preferira nastanak getita, jer je isti zaključak donesen i prema rezultatima s PEO. Ovo su potvrdili i Schwertmann i sur.<sup>228</sup> koji su proučavali transformacije ferihidrita starenjem u otopinama širokog raspona pH. Zaključili su kako getit preferencijalno nastaje iz otopljenih  $\text{Fe}^{3+}$  vrsta ( $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$  i  $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ ) koje su najzastupljenije pri pH = 4 i 12.



Slika 87. XRD analiza uzoraka PVP40-130/9/5/1,85/0,2 (a), PVP40-130/9/1/1,85/0,8 (b), PVP40-130/9/5/1,85/0,8 (c) i PVP40-130/12/5/1,85/0,8 (d); crvenom točkom označena je linija neozračenog PVP (ICDD kartice korištene za kvalitativnu analizu: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 19-0629,  $\alpha$ -FeOOH 29-0713, hematit 33-0664)

Mössbauerov spektar pri 300 K uzorka dobivenog pri 130 kGy u prisustvu PVP manje molekulske mase (PVP40-130/9/5/1,85/0,2) je prikazan na slici 88a, a izračunati parametri dani su u tablici 22. Spektar je vrlo sličan spektrima uzoraka s PVP-om veće molekulske mase, sastoji se od dva magnetska šesteta (M2 i M3) koja pripadaju magnetitu, magnetske distribucije (M1) i dubleta (D1) koji odgovaraju getitu. Stehiometrija magnetita u slučaju ovog uzorka je Fe<sub>2,88</sub>O<sub>4</sub>, prema relativnim omjerima šesteta M2 i M3. Iako je rendgenska analiza potvrdila i prisustvo hematita, on nije opažen Mössbauerovom spektroskopijom, vrlo vjerojatno zbog njegovog malog udjela i zato što je “skriven” ispod ostalih komponenti spektra.

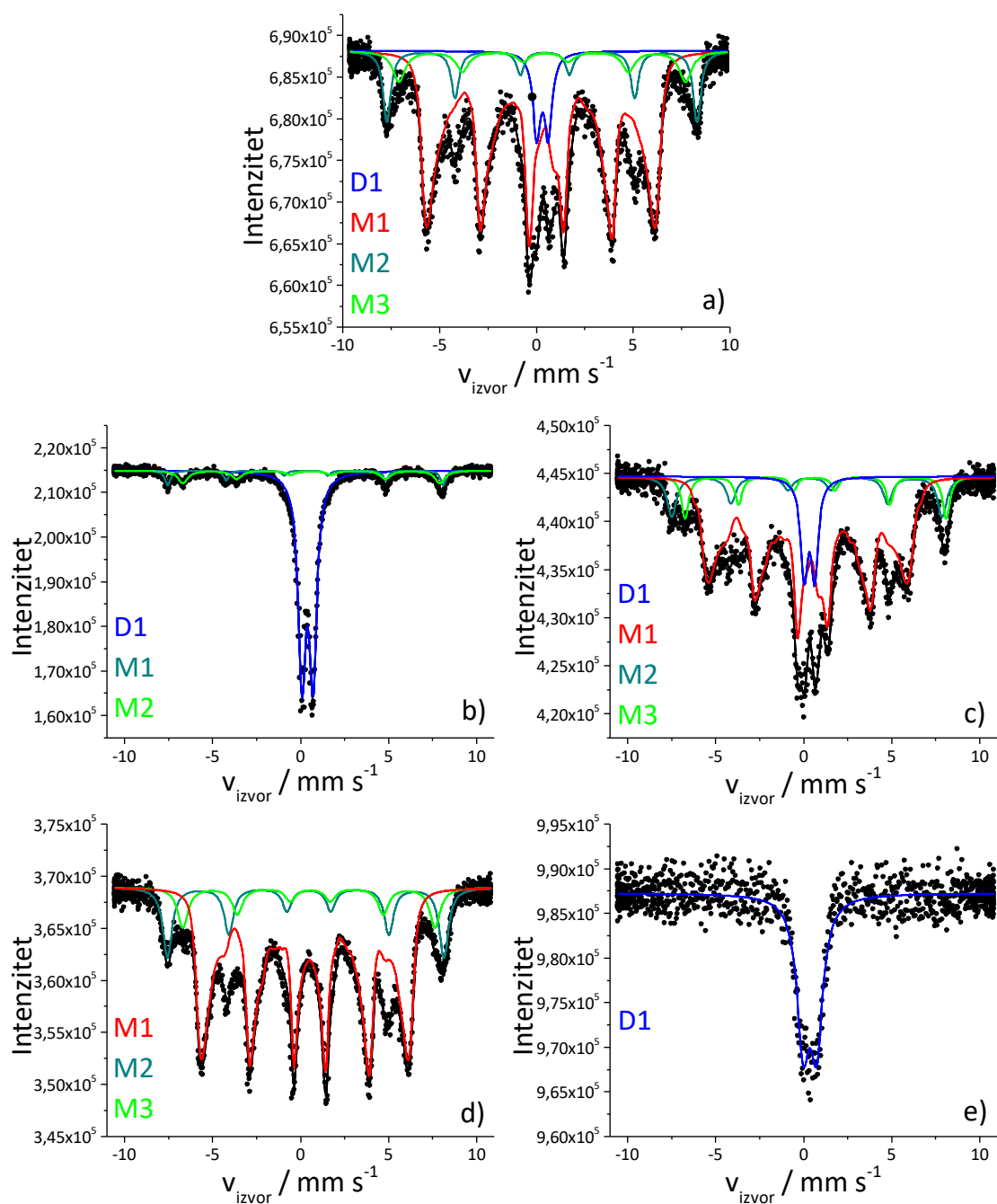
Utjecaj molekulske mase može se usporediti i na spektrima uzoraka sintetiziranih s četverostrukom koncentracijom 2-propanola (PVP360-130/9/5/1,85/0,8, slika 81b i PVP40-130/9/5/1,85/0,8, slika 88d). Spektri uzoraka su vrlo slični, sastoje se od 2 seksteta koja odgovaraju željezu u strukturi magnetita, jedne distribucije magnetskog polja i dubleta. Udio magnetita u oba uzorka je oko 25 %, a dominantna faza je getit. Stehiometrija magnetita je nešto bolja kod uzorka s većom molekulskom masom, što bi moglo biti zbog boljeg sprječavanja kontakta nanočestica magnetita s kisikom iz zraka kad se koristi polimer veće molekulske mase, ali i nešto većeg stupnja redukcije (29,1 % kod 360 000, tj. 27,5 % kod 40 000 polimera). Prosječne vrijednosti polja su vrlo slične (29,02 T za uzorak s malom molekulskom masom, 29,49 T za uzorak s velikom molekulskom masom). Kako je redukcija vrlo slična, a oba uzorka su nestabilna i talože, nije bio ni očekivan značajan utjecaj molekulske mase na kristalnost pojedinih faza u sustavu (što se može vidjeti iz vrijednosti polja).

Utjecaj početne koncentracije  $\text{Fe}^{3+}$  ispitan je u prisustvu PVP manje molekulske mase s 0,8 mol  $\text{dm}^{-3}$  2-propanola i pri pH = 9 ozračivanjem dozom od 130 kGy. Mössbauerovi spektri uzoraka s početnom koncentracijom 0,2 % (slika 88b), 1 % (slika 88c) i 5 % (slika 88d) pri pH = 9 i uzorka sintetiziranog pri pH = 12 (slika 88e) s početnom koncentracijom od 5 %  $\text{Fe}^{3+}$ . Kod sva tri uzorka sintetizirana pri pH = 9 jasno se vide dva seksteta koja parametrima odgovaraju tetraedarskom i oktaedarskom željezu u strukturi magnetita. Prema površinama seksteta, magnetit s najboljom stehiometrijom je dobiven u uzorku PVP40-130/9/0,2/1,85/0,8 (slika 88b) s najmanjom početnom koncentracijom  $\text{Fe}^{3+}$  ( $\text{Fe}_{2,99}\text{O}_4$ ), dok je kod uzoraka s većim početnim koncentracijama stehiometrija nešto lošija, tj. magnetit je oksidiraniiji ( $\text{Fe}_{2,89}\text{O}_4$  za uzorak PVP40-130/9/1/1,85/0,8, a  $\text{Fe}_{2,87}\text{O}_4$  za uzorak PVP40-130/9/5/1,85/0,8). Također, nije uočena velika razlika između udjela magnetita između uzoraka u ovisnosti o početnoj koncentraciji željeza. Primjerice kod uzorka s 0,2 %  $\text{Fe}^{3+}$  ( $7 \cdot 10^{-4}$  mol  $\text{dm}^{-3}$ ) udio magnetita je oko 22 %, kod 1 %  $\text{Fe}^{3+}$  ( $3,5 \cdot 10^{-3}$  mol  $\text{dm}^{-3}$ ) udio je oko 28 %, a kod 5 %  $\text{Fe}^{3+}$  ( $1,75 \cdot 10^{-2}$  mol  $\text{dm}^{-3}$ ) iznosi oko 26 %. S druge strane, udio  $\text{Fe}^{2+}$  određen spektrofotometrijski značajno se razlikovao: 65,6 % (kod 0,2 %  $\text{Fe}^{3+}$ ), 60,6 % (kod 1 %  $\text{Fe}^{3+}$ ) i 27,5 % (kod 5 %  $\text{Fe}^{3+}$ ). Osim seksteta magnetita, kod uzorka PVP40-130/9/0,2/1,85/0,8 prisutan je (super)paramagnetski dublet, dok su kod uzoraka PVP40-130/9/1/1,85/0,8 i PVP40-130/9/5/1,85/0,8 vidljivi kolapsirajući seksteti koji parametrima dobro odgovaraju slabo kristalnom getitu kao dominantnoj fazi. Moguće je da je dublet kod uzorka PVP40-130/9/0,2/1,85/0,8 posljedica u potpunosti magnetski deblokiranih čestica getita ili magnetita/maghemita zbog vrlo male veličine čestica. Usporedbom prosječne

vrijednosti magnetskog polja za uzorke PVP40-130/9/1/1,85/0,8 (26,02 T) i PVP40-130/9/5/1,85/0,8 (29,02 T) (tablica 22) može se vidjeti da kod uzorka s većom početnom koncentracijom  $\text{Fe}^{3+}$  nastaje bolje kristalni getit.

Što se tiče utjecaja pH na hiperfinu strukturu izoliranih nanočestica produkta, spektar uzorka PVP40-130/12/5/1,85/0,8 koji je sintetiziran pri  $\text{pH} = 12$  (slika 88e) je znatno drukčiji od uzorka PVP40-130/9/5/1,85/0,8 (slika 88d) koji je sintetiziran pri  $\text{pH} = 9$ . Spektar uzorka PVP40-130/12/5/1,85/0,8 je prilagođen s jednim (super)paramagnetskim dubletom. Zbog loše statistike spektra teško je reći ima li u uzorku i sekstetnih komponenti. Hiperfini parametri dubleta ukazuju na to da su u uzorcima prisutni samo  $\text{Fe}^{3+}$  ioni.

Usporedbom spektara uzorka PVP40-130/9/5/1,85/0,2 (slika 88a) i PVP40-130/9/5/1,85/0,8 (slika 88d) može se vidjeti da je nešto veći stupanj redukcije uzorka s četverostrukom koncentracijom 2-propanola (27,5 % u odnosu na 23,5 %) rezultirao većim udjelom magnetitne faze (oko 25 %) u odnosu na oko 20 % magnetita, uz dominantnu getitnu fazu kod oba uzorka.



Slika 88. Mössbauerovi spektri pri 300 K uzoraka PVP40-130/9/5/1,85/0,2 (a), PVP40-130/9/0,2/1,85/0,8 (b), PVP40-130/9/1/1,85/0,8 (c), PVP40-130/9/5/1,85/0,8 (d) i PVP40-130/12/5/1,85/0,8 (e)

Tablica 22.  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauerovi parametri pri 300 K za odabrane uzorke sintetizirane u prisustvu PVP (40 000) koncentracije 1,85 % pri 130 kGy

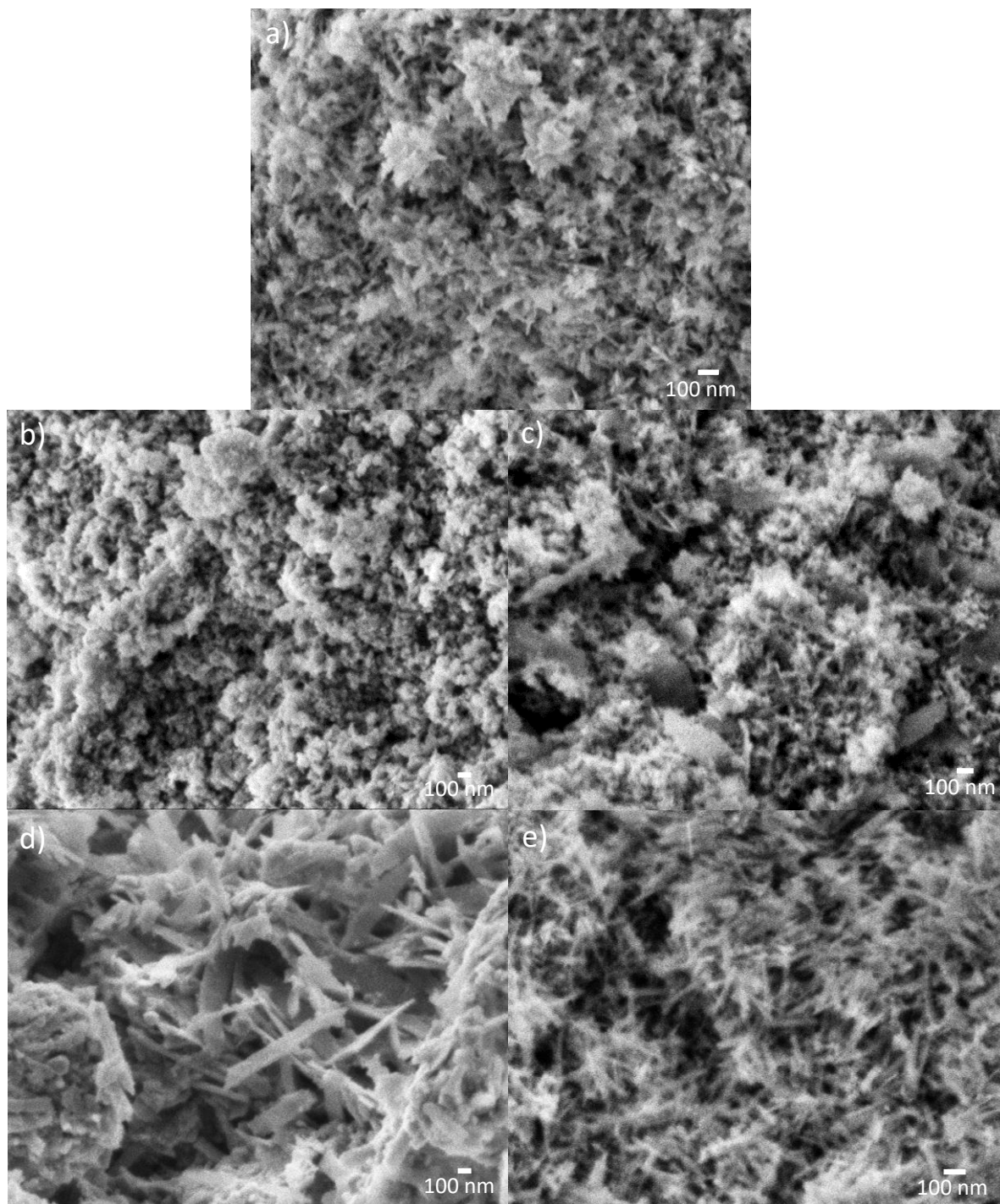
Uzorak	Kriv -ulja	$\delta /$ $\text{mm s}^{-1}$	$\Delta$ ili $2\varepsilon /$ $\text{mm s}^{-1}$	$B_{\text{hf}} /$ T	$\Gamma /$ $\text{mm s}^{-1}$	Rel. površina / %	Asignacija	$\chi^2$
PVP40- 130/9/5/ 1,85/0,2	D1	0,32	0,59	-	0,46	6,6	SP/PM dublet	2,09
	M1	0,37	-0,28	28,79	0,33	73,0	$\alpha$ -FeOOH	
	M2	0,37	-0,15	49,77	0,48	11,9	$\text{TETFe}^{3+}$	
	M3	0,39	-0,17	45,99	0,78	8,4	$\text{OKTFe}^{2,5+}$	
PVP40- 130/9/0,2/ 1,85/0,8	D1	0,39	0,63	-	0,50	78,3	SP/PM dublet	6,64
	M1	0,29	-0,0	48,64	0,36	8,3	$\text{TETFe}^{3+}$	
	M2	0,60	0,02	45,38	0,69	13,4	$\text{OKTFe}^{2,5+}$	
PVP40- 130/9/1/ 1,85/0,8	D1	0,32	0,60	-	0,48	9,4	SP/PM dublet	1,74
	M1	0,36	-0,27	26,02	0,37	72,0	$\alpha$ -FeOOH	
	M2	0,25	-0,14	47,75	0,62	10,3	$\text{TETFe}^{3+}$	
	M3	0,64	0,09	46,11	0,48	8,3	$\text{OKTFe}^{2,5+}$	
PVP40- 130/9/5/ 1,85/0,8	M1	0,38	-0,28	29,02	0,34	74,2	$\alpha$ -FeOOH	4,96
	M2	0,38	-0,18	44,50	0,62	15,6	$\text{TETFe}^{3+}$	
	M3	0,51	-0,08	44,50	0,71	10,2	$\text{OKTFe}^{2,5+}$	
PVP40- 130/12/5/ 1,85/0,8	D1	0,35	0,77	-	0,86	100	SP/PM dublet	2,79

Legenda:  $\delta$  = izomerni pomak dan relativno prema  $\alpha$ -Fe pri sobnoj temperaturi;  $\Delta$  = kvadrupolno razdvajanje;  $2\varepsilon$  = kvadrupolni pomak;  $B_{\text{hf}}$  = hiperfino magnetsko polje;  $\Gamma$  = širina linije. Pogreška:  $\delta = \pm 0,01 \text{ mm s}^{-1}$ ;  $\Delta = \pm 0,01 \text{ mm s}^{-1}$ ;  $B_{\text{hf}} = \pm 0,2 \text{ T}$ ;  $\chi^2$  = kakvoća prilagodbe. SP/PM = superparamagnetski/paramagnetski. #Vrijednost relativnog udjela zbog nepotpune prilagodbe spektra.

Mikrografija SEM praškastog uzorka PVP40-130/9/5/1,85/0,2 dobivenog ozračivanjem uz PVP manje molekulske mase i pri istim uvjetima kao ekvivalentni uzorak s velikom molekulkom masom PVP360-130/9/5/1,85/0,2 prikazana je na slici 89a. Mikrografija otkriva

nastanak uglavnom štapičastih nanočestica (dužine oko 87 nm, širine 12 – 26 nm), međutim, u uzorku su prisutne i nepravilnije sferične nanočestice. Štapičasta morfologija nije bila vidljiva u mikrografiji uzorka sintetiziranog s većom molekulskom masom PVP360-130/9/5/1,85/0,2. Razlog tome može biti i u nastanku makroskopskog gela kod uzorka s većom molekulskom masom, budući da prilikom umrežavanja polimera dolazi do stvaranja pora, koje onemogućavaju rast nanočestica u jednom smjeru, tj. štapića. Ovakva morfologija čestica može se pripisati nastalim nanočesticama getita koji često nastaju u štapičastoj morfologiji.<sup>229,230</sup>

Utjecaj koncentracije  $\text{Fe}^{3+}$  soli (5 %, 1 %, 0,2 %  $\text{Fe}^{3+}$ ) na morfologiju izoliranih čestica vidljiv je na mikrografijama SEM na slikama 89b, c i d. Iako se fazni sastav čestica razlikovao samo u manjoj mjeri, na mikrografijama SEM se vidi velika razlika u morfologiji čestica. Kod uzorka s 5 %  $\text{Fe}^{3+}$  (PVP40-130/9/5/1,85/0,8, slika 89b) vidljive su isključivo nepravilne, sferične čestice. Smanjenjem koncentracije na 1 % (PVP40-130/9/5/1,85/0,8, slika 89c) čestice postaju više nalik štapićima, ali se također ne može isključiti niti određeni udio sferičnih čestica, a vidljiv je i manji broj pojedinačnih izduženih pločastih struktura. Daljnjim smanjenjem koncentracije na 0,2 %  $\text{Fe}^{3+}$  (PVP40-130/9/0,2/1,85/0,8 slika 89d) vidljive su velike izdužene pločaste strukture, s duljinama i do oko 850 nm, a širinama i do 150 nm, ali prisutne su i sferične čestice širokog raspona veličina (20 do 110 nm). Povišenjem vrijednosti pH sferična morfologija uzorka (PVP40-130/9/5/1,85/0,8, slika 89b) prešla je u uniformnu igličastu morfologiju (PVP40-130/12/5/1,85/0,8, slika 89e). Prosječna duljina iglica je oko 160 nm (debljina 14 – 27 nm).



Slika 89. Mikrografije SEM uzoraka PVP40-130/9/5/1,85/0,2 (a), PVP40-130/9/5/1,85/0,8 (b), PVP40-130/9/1/1,85/0,8 (c), PVP40-130/9/0,2/1,85/0,8 (d) i PVP40-130/12/5/1,85/0,8 (e)



Iz svih ovih rezultata može se zaključiti kako molekulska masa PVP, koja je imala ključan utjecaj na vrstu nastalog produkta – gel ili suspenzije – nije imala značajnu ulogu na stupanj redukcije kod ispitanih uzoraka s 5 %  $\text{Fe}^{3+}$ , i samo manji utjecaj na udio nastalih faza, gdje je kod veće molekulske mase udio magnetita bio veći za oko 5 %, što je potvrdila i Mössbauerova spektroskopija. Iako se podešavanjem svih proučavanih faktora kod PVP može značajno utjecati na poboljšanje stabilizacije prekursorskih i ozračenih suspenzija magnetskih nanočestica i bolje redukcijske uvjete, ozračivanjem do 130 kGy postiže se redukcija od maksimalno 66 % što u većini slučajeva i dalje rezultira uglavnom nanočesticama magnetita i getita. Omjer faza magnetit/getit, stehiometrija magnetita i kristalnosti (veličina kristalita) magnetita i getita ovisni o uvjetima u suspenziji i time postignutom stupnju redukcije. Nadalje, kada se usporede postignute redukcije  $\text{Fe}^{3+}$ , može se vidjeti da je redukcija nešto bolja uz PVP u odnosu na PEO, dok je stupanj redukcije uz dekstran i derivate znatno bolji. Također, jasno je i da početna koncentracija  $\text{Fe}^{3+}$  iona ima bitnu ulogu u stupnju redukcije, veličini i kristalnosti čestica getita, te na morfologiju čestica, gdje se smanjenjem početne koncentracije  $\text{Fe}^{3+}$  može uočiti pojava izduženih, nepravilnih pločastih čestica. Efekt koncentracije  $\text{Fe}^{3+}$  na stupanj redukcije je bio izraženiji pri  $\text{pH} = 9$ , nego pri  $\text{pH} = 12$ , a osim toga, početna koncentracija  $\text{Fe}^{3+}$  ima i potencijalnu ulogu u stehiometriji nastalog magnetita (bolja stehiometrija uz manju konc.  $\text{Fe}^{3+}$ ). Vrijednost  $\text{pH}$  je veoma važan čimbenik u sintezi uzoraka s PVP polimerom, jer povećanjem  $\text{pH}$  dolazi do nastanka čestica koje više nisu magnetski blokirane, već su superparamagnetske, što je vidljivo iz pojave dubleta i nestanka seksteta u Mössbauerovim spektrima. Porast koncentracije 2-propanola rezultirala je porastom stupnja redukcije i porastom omjera nastalog magnetita u odnosu na getit. Nastaju skoro potpuno stehiometrijske nanočestice magnetita, ali i dalje uz znatan udio getitne faze.

## § 5. ZAKLJUČAK

U ovom doktorskom radu sustavno je istražen utjecaj polimera i drugih čimbenika prekursorske suspenzije Fe(III) oksida i uvjeta ozračivanja na  $\gamma$ -radiolitičku sintezu nanočestica željezovih oksida, odnosno na reduksijske uvjete stvorene ozračivanjem te na mikrostrukturna, morfološka i magnetska svojstva sintetiziranih nanočestica. Ispitan je utjecaj polimera: dekstrana, dietilaminoetil-dekstran hidroklorida, dekstran sulfata u obliku natrijeve soli, poli(etilen-oksida) i poli(vinil-pirolidona). Najvažnije spoznaje proizašle iz ovog istraživanja su sljedeće:

- Prisutan polimer, ovisno o uvjetima, utječe na vrstu nastalog produkta. Radiolitička sinteza u prisustvu visokomolekulskih formi dekstrana i njegovih derivata rezultira nastankom koloidnih otopina ili stabilnih suspenzija magnetskih nanočestica, dok se sintezom u prisustvu PEO i PVP, polimera koji naginju umrežavanju ozračivanjem njihove vodene otopine, kontrolom uvjeta može kontrolirati nastanak magnetskih suspenzija ili gelova. Ključnu ulogu u toj kontroli imaju molekulska masa i koncentracija polimera te koncentracije 2-propanola. Uz PEO i PVP u istim uvjetima velike molekulske mase i koncentracije 2-propanola dobivaju se magnetski nanokompozitni hidrogelovi, kao rezultat istovremene redukcije nanočestica Fe(III) prekursora u magnetske nanočestice i umrežavanja polimernih lanaca u trodimenzionalnu mrežu, usprkos tome što je sinteza vršena u prisustvu 2-propanola. U slučaju PEO gelovi su homogeni, dok kod PVP-a dolazi do razdvajanja gel faze čistog polimera i kompozitnog gela. Povećanjem koncentracije 2-propanola i/ili smanjenjem molekulske mase dobivaju se magnetske suspenzije PEO i PVP, čija stabilnost ovisi o faktorima poput početne koncentracije Fe<sup>3+</sup> iona i polimera. Ovakva kontrola omogućila je sintezu magnetskih nanokompozitnih polimernih gelova ionizirajućim zračenjem u jednom koraku. Ovaj princip se može primijeniti i na sintezu u jednom koraku kompozitnih gelova drugih nanočestica i polimera koji ozračivanjem vodene otopine naginju umrežavanju.
- Po prvi put kvantitativno je praćen stupanj redukcije Fe<sup>3+</sup> u Fe<sup>2+</sup> tijekom radiolitičke sinteze željezovih oksida. Koncentracija Fe<sup>2+</sup> u ozračenim suspenzijama određivana je UV-Vis spektrofotometrijskom metodom kompleksiranja s 1,10-fenantrolinom, što je dalo dokaz da ozračivanje stvara reduksijske uvjete i da je redukcija poboljšana sintezom u prisutnosti polimera u odnosu na sintezu bez prisustva polimera. Kvantitativno određivanje bilo je veoma

važno za razumijevanje mehanizma redukcije, budući da se o stupnju redukcije nije moglo zaključivati iz oksidacijskog stanja produkta budući da lako oksidira u kontaktu sa zrakom.

- Polimer je uz dozu  $\gamma$ -zračenja najznačajniji faktor koji utječe na radiolitičku redukciju  $\text{Fe}^{3+}$ . Izborom polimera poput različitih dekstrana, koji izuzetno dobro stabiliziraju prekursorske suspenzije, moguće je postići 100 %-tnu redukciju. Kod dekstrana i njegovih derivata dolazi do vrlo brze redukcije (~100 %-tna redukcija već pri 75 kGy) u usporedbi s onom u prisustvu PEO i PVP (~55 % pri 300 kGy), dok je bez prisustva polimera redukcija spora i nepotpuna (~11 %-tna redukcija pri 130 kGy). Polimeri poput dekstrana koji sadrže OH funkcionalne skupine vrlo dobro interagiraju s površinama željezovih oksida te tvore veliki broj vodikovih veza zbog kojih mogu izvrsno stabilizirati nanočestice željezovih oksida. Stabilizacijom prekursorskih nanočestica, odnosno ograničavanjem njihovog rasta i agregacije, olakšan je kontakt s reduktivnim vrstama.

- Na efekt stabilizacije, i time na postignutu redukciju, utjecaj ima i molekulska masa polimera. Trenutna agregacija čestica smanjenjem molekulske mase i vrlo nizak stupanj redukcije uzrokuju i veliku promjenu u faznom sastavu; uz dekstran male molekulske mase (6000) nastaje ferihidrit, dok s dekstranima većih molekulskih masa (40 000 i 500 000) nastaje  $\delta$ -FeOOH/magnetit. Ovi rezultati su dokaz da dekstrani primarno stabiliziraju nanočestice steričkim odbijanjem.

- Sami polimeri dekstran, DEAE-dekstran i dekstran sulfat, ne mogu reducirati  $\text{Fe}^{3+}$ , dok njihovi radikali, odnosno kratkoživući degradacijski produkti mogu u manjoj mjeri reducirati  $\text{Fe}^{3+}$ . S druge strane, pokazano je da njihovi dugoživući degradacijski produkti ne sudjeluju u redukciji  $\text{Fe}^{3+}$ . Potvrđeno je i da radikali 2-propanola reduciraju  $\text{Fe}^{3+}$  tijekom ozračivanja.

- Uz polimer i dozu, najznačajniji faktor koji utječe na stupanj redukcije je početna koncentracija  $\text{Fe}^{3+}$  soli. Na redukciju utječu i pH, koncentracija 2-propanola, te koncentracija i već spomenuta molekulska masa polimera.

- Udio  $\text{Fe}^{2+}$  raste s porastom doze (veća količina radiolitički nastalih reducirajućih vrsta) i koncentracije 2-propanola (efikasnije uklanjanje radiolitički nastalih oksidansa,  $\cdot\text{OH}$  radikala). Snižanjem koncentracije prekursora kod DEAE-dekstrana 100 %-tna redukcija se može postići već pri veoma niskim dozama od 10 kGy. Utjecaj početne koncentracije  $\text{Fe}^{3+}$  i polimera, tj. njihovog omjera je iznimno važan. Smanjenje koncentracije  $\text{Fe}^{3+}$  i povećanje koncentracije polimera rezultira povećanjem stupnja redukcije, do nekih graničnih uvjeta (previše polimera onemogućava dobar kontakt  $\text{Fe}^{3+}$  s  $\text{H}\cdot$  i  $\text{e}^-_{\text{aq}}$ , ili premalo polimera za

stabilizaciju prekursorske nanočestice, čime one rastu/agregiraju što smanjuje efikasnost redukcije). Nekonzistentan utjecaj pH na redukciju za sada nije razjašnjen. Kod DEAE-dekstrana, dekstran sulfata i PVP stupanj redukcije je niži pri višim pH vrijednostima, dok je kod PEO i velike i male molekulske mase redukcija bolja pri višim pH vrijednostima.

- Fazni sastav izoliranih uzoraka ovisi ponajviše o izboru polimera i postignutom stupnju redukcije, koji pak ovisi o svim gore navedenim čimbenicima. Čak i manje razlike u kemijskoj strukturi u osnovi sličnih polimera (različiti dekstrani) mogu rezultirati nanočesticama različitog faznog sastava. DEAE-dekstran se pokazao optimalnim jer pospješuje nastajanje jednofaznih produkata, te je kod njega moguće optimizirati uvjete za kontrolirani nastanak stabilnih suspenzija: vrlo malih (4,5 nm) čestica skoro potpuno stehiometrijskog magnetita pri dozama 10 – 20 kGy (22 do 45 %  $\text{Fe}^{2+}$ ) i pravilnih diskova  $\delta\text{-FeOOH}$  pri dozama 50 – 130 kGy (više od 82 %  $\text{Fe}^{2+}$ ), dok između 20 i 50 kGy nastaje produkt koji sadrži i magnetit i  $\delta\text{-FeOOH}$ . Uzorci izolirani iz suspenzija s dekstranom sastoje se od ferihidrita i  $\delta\text{-FeOOH}$ , a s dekstran sulfatom od  $\alpha\text{-FeOOH}$  (getita),  $\delta\text{-FeOOH}$  (feroksihita) i željezovog(III) hidroksi sulfata ( $\text{Fe}_4(\text{OH})_{10}\text{SO}_4$ ). Pri nižim dozama nastaje magnetit. S druge strane, pri sličnim sintetskim uvjetima, zbog znatno slabije redukcije kod PEO (400 000) nastaje prvenstveno magnetit pri višim dozama (čak i do 300 kGy). Uz PVP, neovisno o molekulskoj masi, uglavnom magnetit i  $\alpha\text{-FeOOH}$ , omjera, stehiometrije magnetita i kristalnosti ovisno o uvjetima i stupnju redukcije.

Neovisno o većoj ili manjoj razlici u postignutom stupnju redukcije, značajnu ulogu na konačan produkt ima i pH. Kod PVP, PEO male molekulske mase, pri  $\text{pH} = 9$  preferiran je nastanak sferičnih nanočestica magnetita, a pri  $\text{pH} = 12$  štapićastih nanočestica getita. Smanjenje početne koncentracije  $\text{Fe}^{3+}$  pogodno utječe na kristalizaciju magnetita, njegovu stehiometriju i nastanak uniformnijeg faznog sustava te na smanjenje prosječne veličine čestica. Efekt koncentracije polimera kod PEO male molekulske mase ima ulogu u faznom sastavu i mikrostrukturnim svojstvima uzoraka sintetiziranih pri  $\text{pH} \sim 9$ , budući da dolazi do promjene faznog sastava i smanjenja prosječne veličine kristalita getita s većom koncentracijom polimera, dok taj efekt nije uočen pri  $\text{pH} = 12$ . I uz DEAE-dekstran uočeno je da povećanjem koncentracije dolazi do smanjenja stupnja redukcije te promjene faznog sastava izoliranog produkta.

- Početna koncentracija prekursora, povećanjem stupnja redukcije, utječe i na fazni sastav produkta, ali i na morfologiju i udjele pojedinih faza. Smanjenjem početne koncentracije  $\text{Fe}^{3+}$  uz DEAE-dekstran moguće je sintetizirati  $\delta\text{-FeOOH}$  i pri vrlo niskim dozama od 10 kGy. S

druge strane, smanjenjem koncentracije polimera, tj. omjera polimer/ $\text{Fe}^{3+}$  dolazi do destabilizacije prekursorske suspenzije i nastanka isključivo magnetita pri relativno visokoj dozi od 75 kGy, gdje je inače nastajao  $\delta\text{-FeOOH}$ . U prisustvu PEO manja koncentracija prekursora očitovala se u pojavi nove faze lepidokrokita.

- Optimizacijom omjera pogodnog polimera i prekursora, kao u slučaju  $\text{Fe}^{3+}$ /DEAE-dekstran, moguće je sintetizirati stabilne, visokokoncentrirane suspenzije magnetita/maghemita, odnosno ferrofluide.
- Dodatak glicerola omogućuje izolaciju Fe(II) međuprodukta što je u kombinaciji sa spektrofotometrijskim određivanjem  $\text{Fe}^{2+}$  u ozračenim suspenzijama rasvijetlilo mehanizam transformacija željezovih oksida kod DEAE-dekstrana i dekstran sulfata. Ozračivanjem dolazi do redukativnog otapanja prekursorskih nanočestica ferihidrita te ponovne kristalizacije otopljenih željezovih iona u magnetit, koji daljnjim ozračivanjem u uvjetima 100 %-tne redukcije transformira postepeno u zelenu hrđu te naposljetku u  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . Ove Fe(II) međufaze izrazito su podložne oksidaciji. Tijekom izolacije  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  ponovno transformira u željezo-oxid faze višeg oksidacijskog stupnja. Kod DEAE-dekstrana identificirane su Fe(II) međufaze:  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,  $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$  (karbonatna zelena hrđa) i  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{ClNO}$ , za razliku od dekstran sulfata gdje su izolirani  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,  $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$  (sulfatna zelena hrđa) i nestehiometrijski  $\text{FeS}_{1-x}$  (makinavit). Iz tog razloga uz dekstran sulfat nastaje mnogo sulfatnih produkata i više faza željezovih oksida, dok uz DEAE-dekstran topotaktičkom oksidacijom  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  i/ili  $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$  nastaje  $\delta\text{-FeOOH}$ . Time je potvrđeno i da kemijski različiti polimeri, i u slučaju kada se postižu gotovo identični redukcijski uvjeti, utječu na tijek radiolitičke sinteze magnetskih nanočestica, a time i na fazni sastav konačnog produkta, te da sam stupanj redukcije nije jedini čimbenik o kojem ovisi nastanak pojedinih polimorfa, poput  $\delta\text{-FeOOH}$ .
- Ispitivanja magnetskih svojstava uzoraka Mössbauerovom spektroskopijom i SQUID mjerenjima pokazala su kako su nanočestice magnetita uglavnom superparamagnetske, posebno u sintezi s dekstranima i PEO (400 000), dok kod uzoraka sintetiziranih s PEO (35 000) i PVP, magnetit je magnetski blokiran. Feroksihit je u većini slučajeva pokazivao superparamagnetsko stanje, a getit, ovisno o morfologiji i veličini čestica, je bio magnetski blokiran ili superparamagnetičan. Mössbauerova spektroskopija u vanjskom magnetskom polju pokazala je da su iznimno male nanočestice oksidiranog magnetita/maghemita (manje od 3 nm) u magnetskim PEO gelovima izrazito magnetski neuređene, tj. da se sastoje od jezgre s kolinearnom magnetskom strukturom i ljuske sa značajnim nasumičnim spinskim odklonom

magnetskih momenata. Ova površinska neuređenost može se pripisati interakcijama s polimerom na površini čestica.

- Reološka i termička svojstva magnetskih PEO nanokompozitnih gelova ovise o dozi zračenja, pH i početnoj koncentraciji  $\text{Fe}^{3+}$  soli, odnosno o količini nastalih superparamagnetičnih nanočestica magnetita koje su homogeno raspoređene u polimernom matriksu. Jače magnetični, čvršći i amorfiji gelovi, većeg stupnja umreženja dobivaju se pri višim dozama i većim početnim koncentracijama  $\text{Fe}^{3+}$ . Izrazit porast u čvrstoći u odnosu na čiste PEO gelove nije samo efekt ojačanja zbog prisustva sintetiziranih nanočestica, već se one ponašaju i kao dodatne točke za umrežavanje lanaca PEO čime doprinose stvaranju čvršćih gelova veće gustoće umreženja. Magnetski gelovi pokazuju donekle dobru mogućnost samoobnavljanja, iako nešto lošiju od čistih PEO gelova. Suprotno ponašanje uočeno je kod gelova dobivenih iz koncentriranih, 4 %-tnih PEO otopina. Daljnom optimizacijom početnog sustava i uvjeta ozračivanja mogu se sintetizirati magnetski gelovi s dizajniranim svojstvima za određenu primjenu (inženjerstvo tkiva, oblozi za rane, itd.).

Provedena sustavna istraživanja potvrdila su da je radiolitička sinteza pogodna tehnika za kontroliranu sintezu različitih magnetskih nanočestica željezovih oksida krenuvši od Fe(III) prekursora, te da se na ovaj način mogu sintetizirati većina polimorfa željezovih oksida i oksihidroksida koji su relevantni u raznim primjenama, kao i kompozitne gelove u jednom koraku. Rasvjetljavanje utjecaja polimera i važnosti drugih čimbenika u radiolitičkoj sintezi omogućeno je boljim razumijevanjem odnosa između  $\text{Fe}^{2+}$  nastalog  $\gamma$ -ozračivanjem i faznog sastava sintetiziranih nanočestica, što ne bi bilo moguće bez primijenjenog kombiniranog pristupa detaljne mikrostrukturne karakterizacije sintetiziranih uzoraka i kvantitativnog određivanja koncentracije  $\text{Fe}^{2+}$  u ozračenim suspenzijama.

## § 6. POPIS KRATICA

AAS – atomska apsorpcijska spektroskopija (engl. *atomic absorption spectroscopy*)

DEAE – dietilaminoetil

D – dekstran

DD – DEAE-dekstran

DLS – dinamičko raspršenje svjetlosti (engl. *dynamic light scattering*)

DS – dekstran sulfat

DSC – diferencijalna razlikovna kalorimetrija (engl. *differential scanning calorimetry*)

EDS – energijski razlučujuća rendgenska spektrometrija (engl. *energy-dispersive X-ray spectrometry*)

FC - termomagnetska krivulja uzorka hlađenog u polju (engl. *field cooled*)

FFT – brza Fourierova transformacija (engl. *Fast Fourier Transform*)

HAADF – širokokutno prstenasto tamno polje (engl. *high-angle annular dark field*)

ICP-OES – optička emisijska spektroskopija s induktivno spregnutom plazmom (engl. *inductively-coupled plasma optical emission spectroscopy*)

IFMS – Mössbauerova spektroskopija u magnetskom polju (engl. *in-field Mössbauer spectroscopy*)

IR – infracrveno

LVR – područje linearne viskoelastičnosti (engl. *linear viscoelastic region*)

MNČ – magnetske nanočestice

PEG – poli(etilen-glikol)

PEO – poli(etilen-oksidi)

PLA – poli(laktatna kiselina)

PM – paramagnetski

PVA – poli(vinil-alkohol)

PVP – poli(vinil-pirolidon)

SAED – elektronska difrakcija na odabranom području (engl. *selected area electron diffraction*)

SEM – pretražna elektronska mikroskopija (engl. *scanning electron microscopy*)

SPNČ – superparamagnetske nanočestice

STEM – pretražna transmisijaska elektronska mikroskopija (engl. *scanning transmission electron microscopy*)

SQUID – supravodljivi kvantni uređaj (engl. *superconducting quantum interference device*)

TEM – transmisijaska elektronska mikroskopija (engl. *transmission electron microscopy*)

UV-Vis – ultraljubičasto-vidljiva (engl. *ultraviolet-visible*)

ZFC – termomagnetska krivulja uzorka hlađenog u odsustvu polja (engl. *zero-field cooled*)

XRD – rendgenska difrakcija (engl. *X-ray diffraction*)



## § 7. LITERATURNI IZVORI

1. U. Schwertmann, R. M. Cornell, *Iron Oxides in the Laboratory*, 2. izdanje, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2000.
2. R. M. Cornell, U. Schwertmann, *The Iron Oxides*, 2. izdanje. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2003.
3. J. D. Bernal, *Clay Miner.* **4** (1959) 15–30.
4. J. E. Post, V. E. Buchwald, *Am. Mineral.* **76** (1991) 272–277.
5. V. A. Drits, B. A. Sakharov, A. Manceau, *Clay Miner.* **28** (1993) 209–222.
6. M. Usman, J. M. Byrne, A. Chaudhary, S. Orsetti, K. Hanna, C. Ruby, A. Kappler, S. B. Haderlein, *Chem. Rev.* **118** (2018) 3251–3304.
7. A. R. West, *Solid state chemistry and its applications*, 2. izdanje, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, 2014.
8. D. Jiles, *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials*, 3. izdanje, CRC Press, London, 2015.
9. V. Reichel, A. Kovács, M. Kumari, É. Bereczk-Tompa, E. Schneck, P. Diehle, M. Pósfai, A. M. Hirt, M. Duchamp, R. E. Dunin-Borkowski, D. Faivre, *Sci. Rep.* **7** (2017) 1–8.
10. S. Laurent, S. Dutz, U. O. Häfeli, M. Mahmoudi, *Adv. Colloid Interface Sci.* **166** (2011) 8–23.
11. L. Néel, *Ann. Geophys.* **228** (1949) 1210–1212.
12. S. Mørup, C. Frandsen, M. F. Hansen, *Beilstein J. Nanotechnol.* **1** (2010) 48–54.
13. T. J. Daou, S. Begin-Colin, J. M. Grenèche, F. Thomas, A. Derory, P. Bernhardt, P. Legaré, G. Pourroy, *Chem. Mater.* **19** (2007) 4494–4505.
14. T. J. Daou, J. M. Grenèche, G. Pourroy, S. Buathong, A. Derory, C. Ulhaq-Bouillet, B. Donnio, D. Guillon, S. Begin-Colin, *Chem. Mater.* **20** (2008) 5869–5875.
15. S. Laurent, D. Forge, M. Port, A. Roch, C. Robic, L. Vander Elst, R. N. Muller, *Chem. Rev.* **108** (2008) 2064–2110.
16. S. S. Bogdanov, B. D. Aleksić, I. G. Mitov, D. G. Klisurski, N. A. Petranović, *Thermochim. Acta* **173** (1990) 71–79.
17. R. A. Dictor, A. T. Bell, *J. Catal.* **97** (1986) 121–136.

18. K. V. Plakas, A. Mantza, S. D. Sklari, V. T. Zaspalis, A. J. Karabelas, *Chem. Eng. J.* **373** (2019) 700–708.
19. M. C. Pereira, L. C. A. Oliveira, E. Murad, *Clay Miner.* **47** (2012) 285–302.
20. Z. Yang, J. Qian, A. Yu, B. Pan, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **116** (2019) 6659–6664.
21. M. C. Pereira, E. M. Garcia, A. Cândido Da Silva, E. Lorenon, J. D. Ardisson, E. Murad, J. D. Fabris, T. Matencio, T. De Castro Ramalho, M. V. J. Rocha, *J. Mater. Chem.* **21** (2011) 10280–10282.
22. B. Liu, Y. Wang, H. Peng, R. Yang, Z. Jiang, X. Zhou, C.-S. Lee, H. Zhao, W. Zhang, *Adv. Mater.* **30** (2018) 1803144.
23. Y. Prado, N. Daffé, A. Michel, T. Georgelin, N. Yaacoub, J.-M. Grenèche, F. Choueikani, E. Otero, P. Ohresser, M.-A. Arrio, C. Cartier-dit-Moulin, P. Sainctavit, B. Fleury, V. Dupuis, L. Lisnard, J. Fresnais, *Nat. Commun.* **6** (2015) 10139.
24. G. Salazar-Alvarez, J. Sort, A. Uheida, M. Muhammed, S. Suriñach, M. D. Baró, J. Nogués, *J. Mater. Chem.* **17** (2007) 322–328.
25. J. Salafranca, J. Gazquez, N. Pérez, A. Labarta, S. T. Pantelides, S. J. Pennycook, X. Batlle, M. Varela, *Nano Lett.* **12** (2012) 2499–2503.
26. V. Skumryev, S. Stoyanov, Y. Zhang, G. Hadjipanayis, D. Givord, J. Nogués, *Nature* **423** (2003) 850–853.
27. J. A. R. Guivar, M. A. Morales, F. J. Litterst, *J. Magn. Magn. Mater.* **420** (2016) 324–335.
28. S. Laurent, D. Forge, M. Port, A. Roch, C. Robic, L. Vander Elst, R. N. Muller, *Chem. Rev.* **108** (2008) 2064–2110.
29. G. Kandasamy, A. Sudame, T. Luthra, K. Saini, D. Maity, *ACS Omega* **3** (2018) 3991–4005.
30. F. Liu, W. Le, T. Mei, T. Wang, L. Chen, Y. Lei, S. Cui, B. Chen, Z. Cui, C. Shao, *Int. J. Nanomedicine* **11** (2016) 2195–2207.
31. M. A. Shevtsov, B. P. Nikolaev, V. A. Ryzhov, L. Y. Yakovleva, Y. Y. Marchenko, M. A. Parr, V. I. Rolich, A. L. Mikhrina, A. V. Dobrodumov, E. Pitkin, G. Multhoff, *Nanoscale* **7** (2015) 20652–20664.
32. J. Dulińska-Litewka, A. Łazarczyk, P. Hałubiec, O. Szafranski, K. Karnas, A. Karewicz, *Materials (Basel)*. **12** (2019) 617.
33. R. Massart, *IEEE Trans. Magn.* **17** (1981) 1247–1248.

34. J. Vidal-Vidal, J. Rivas, M. A. López-Quintela, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **288** (2006) 44–51.
35. J. Zhi, Y. Wang, Y. Lu, J. Ma, G. Luo, *React. Funct. Polym.* **66** (2006) 1552–1558.
36. J. A. López Pérez, M. A. López Quintela, J. Mira, J. Rivas, S. W. Charles, *J. Phys. Chem. B* **101** (1997) 8045–8047.
37. E. Jomma, S.-N. Ding, *Sensors* **16** (2016) 243.
38. P. Senthilkumar, L. Surendran, B. Sudhagar, D. S. Ranjith Santhosh Kumar, G. Bupesh, *Mater. Res. Express* **6** (2019) 095405.
39. L. M. Cursaru, R. M. Piticescu, D. V. Dragut, R. Morel, C. Thébault, M. Carrière, H. Joisten, B. Dieny, *Nanomaterials* **10** (2020) 1–15.
40. Z. Dai, F. Meiser, H. Möhwald, *J. Colloid Interface Sci.* **288** (2005) 298–300.
41. L. Durães, B. F. O. Costa, J. Vasques, J. Campos, A. Portugal, *Mater. Lett.* **59** (2005) 859–863.
42. O. M. Lemine, K. Omri, B. Zhang, L. El Mir, M. Sajieddine, A. Alyamani, M. Bououdina, *Superlattices Microstruct.* **52** (2012) 793–799.
43. P. Singh, C. Upadhyay, *AIP Conf. Proc.* **1953** (2018) 1–6.
44. C. T. Seip, E. E. Carpenter, C. J. O'Connor, V. T. John, Sichu Li, *IEEE Trans. Magn.* **34** (1998) 1111–1113.
45. M. P. Pileni, *Nat. Mater.* **2** (2003) 145–150.
46. Y. Deng, L. Wang, W. Yang, S. Fu, A. Elaïssari, *J. Magn. Magn. Mater.* **257** (2003) 69–78.
47. A. Fadli, A. Amri, E. O. Sari, S. Sukoco, D. Saprudin, *J. Appl. Mater. Technol.* **1** (2019) 15–19.
48. Y. H. Zheng, Y. Cheng, F. Bao, Y. S. Wang, *Mater. Res. Bull.* **41** (2006) 525–529.
49. J. Xu, H. Yang, W. Fu, K. Du, Y. Sui, J. Chen, Y. Zeng, M. Li, G. Zou, *J. Magn. Magn. Mater.* **309** (2007) 307–311.
50. L. L. Hench, J. K. West, *Chem. Rev.* **90** (1990) 33–72.
51. F. Del Monte, M. P. Morales, D. Levy, A. Fernandez, M. Ocaña, A. Roig, E. Molins, K. O'Grady, C. J. Serna, *Langmuir* **13** (1997) 3627–3634.
52. A. Y. Polyakov, A. E. Goldt, T. A. Sorkina, I. V. Perminova, D. A. Pankratov, E. A. Goodilin, Y. D. Tretyakov, *CrystEngComm* **14** (2012) 8097–8102.
53. P. Chen, K. Xu, X. Li, Y. Guo, D. Zhou, J. Zhao, X. Wu, C. Wu, Y. Xie, *Chem. Sci.* **5**

- (2014) 2251–2255.
54. N. Nishida, S. Amagasa, Y. Kobayashi, Y. Yamada, *Appl. Surf. Sci.* **387** (2016) 996–1001.
55. J. P. Jolivet, C. Chanéac, E. Tronc, *Chem. Commun.* **4** (2004) 477–483.
56. J. P. Jolivet, P. Belleville, E. Tronc, J. Livage, *Clays Clay Miner.* **40** (1992) 531–539.
57. L. Babes, B. Denizot, G. Tanguy, J. J. Le Jeune, P. Jallet, *J. Colloid Interface Sci.* **212** (1999) 474–482.
58. M. Mahmoudi, S. Sant, B. Wang, S. Laurent, T. Sen, *Adv. Drug Deliv. Rev.* **63** (2011) 24–46.
59. M. Kosmulski, *Adv. Colloid Interface Sci.* **238** (2016) 1–61.
60. G. G. Flores-Rojas, F. López-Saucedo, E. Bucio, *Radiat. Phys. Chem.* **169** (2020) 107962.
61. P. Li, J. Huang, *J. Appl. Polym. Sci.* **109** (2008) 501–507.
62. M. F. Silva, L. A. S. De Oliveira, M. A. Ciciliati, M. K. Lima, F. F. Ivashita, D. M. Fernandes De Oliveira, A. A. W. Hechenleitner, E. A. G. Pineda, *J. Nanomater.* **2017** (2017) 17–22.
63. M. Mahmoudi, A. Simchi, M. Imani, A. S. Milani, P. Stroeve, *J. Phys. Chem. B* **112** (2008) 14470–14481.
64. B. Gaihre, M. S. Khil, D. R. Lee, H. Y. Kim, *Int. J. Pharm.* **365** (2009) 180–189.
65. S. L. Easo, P. V. Mohanan, *Carbohydr. Polym.* **92** (2013) 726–732.
66. I. Khmara, O. Strbak, V. Zavisova, M. Koneracka, M. Kubovcikova, I. Antal, V. Kavecansky, D. Lucanska, D. Dobrota, P. Kopcansky, *J. Magn. Magn. Mater.* **474** (2019) 319–325.
67. C. Chang, L. Zhang, *Carbohydr. Polym.* **84** (2011) 40–53.
68. Z. Shaterabadi, G. Nabiyouni, M. Soleymani, *Mater. Sci. Eng. C* **75** (2017) 947–956.
69. E. Tombácz, K. Farkas, I. Földesi, M. Szekeres, E. Illés, I. Y. Tóth, D. Nesztor, T. Szabó, *Interface Focus* **6** (2016).
70. K. M. Koczur, S. Mourdikoudis, L. Polavarapu, S. E. Skrabalak, *Dalt. Trans.* **44** (2015) 17883–17905.
71. Y. J. Song, M. Wang, X. Y. Zhang, J. Y. Wu, T. Zhang, *Nanoscale Res. Lett.* **9** (2014) 1–8.
72. L. M. Sanchez, D. A. Martin, V. A. Alvarez, J. S. Gonzalez, *Colloids Surfaces A*

- Physicochem. Eng. Asp.* **543** (2018) 28–37.
73. O. Strbak, I. Antal, I. Khmara, M. Koneracka, M. Kubovcikova, V. Zavisova, M. Molcan, A. Jurikova, P. Hnilicova, J. Gombos, N. Kadasova, D. Dobrota, *Nanomaterials* **10** (2020) 1–18.
74. S. Haesuwannakij, T. Kimura, Y. Furutani, K. Okumura, K. Kokubo, T. Sakata, H. Yasuda, Y. Yakiyama, H. Sakurai, *Sci. Rep.* **7** (2017) 1–8.
75. H. Pardoe, W. Chua-anusorn, T. G. St. Pierre, J. Dobson, *J. Magn. Magn. Mater.* **225** (2001) 41–46.
76. B. J. Morrow, E. Matijević, D. V. Goia, *J. Colloid Interface Sci.* **335** (2009) 62–69.
77. G. S. Nikolić, M. D. Cakić, S. Glišić, D. J. Cvetković, Ž. J. Mitić, D. Z. Marković, u G. Nikolić (ur.), Study of Green Nanoparticles and Biocomplexes Based on Exopolysaccharide by Modern Fourier Transform Spectroscopy, *Fourier Transform. - High-Tech Appl. Curr. Trends*, InTech, London, 2017.
78. A. E. Nel, L. Mädler, D. Velegol, T. Xia, E. M. V. Hoek, P. Somasundaran, F. Klaessig, V. Castranova, M. Thompson, *Nat. Mater.* **8** (2009) 543–557.
79. P. Majewski, B. Thierry, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **32** (2007) 203–215.
80. M. Safi, J. Courtois, M. Seigneuret, H. Conjeaud, J. F. Berret, *Biomaterials* **32** (2011) 9353–9363.
81. E. Díaz-Montes, *Polysaccharides* **2** (2021) 554–565.
82. R. S. Molday, D. Mackenzie, *J. Immunol. Methods* **52** (1982) 353–367.
83. H. Unterweger, C. Janko, M. Schwarz, L. Dézsi, R. Urbanics, J. Matuszak, E. Örfi, T. Fülöp, T. Bäuerle, J. Szebeni, C. Journé, A. R. Boccaccini, C. Alexiou, S. Lyer, I. Cicha, *Int. J. Nanomedicine* **12** (2017) 5223–5238.
84. P. C. Naha, Y. Liu, G. Hwang, Y. Huang, S. Gubara, V. Jonnakuti, A. Simon-Soro, D. Kim, L. Gao, H. Koo, D. P. Cormode, *ACS Nano* **13** (2019) 4960–4971.
85. C. W. Jung, *Magn. Reson. Imaging* **13** (1995) 675–691.
86. H. L. Frisch, R. Simha, F. R. Eirich, *J. Chem. Phys.* **21** (1953) 365–366.
87. A. Vaheri, J. S. Pagano, *Virology* **27** (1965) 434–436.
88. I. Dmour, M. O. Taha, u A. M. Grumezescu (ur.), *Organic Materials as Smart Nanocarriers for Drug Delivery*, Elsevier, Amsterdam, 2018.
89. M. Ristić, I. Mitar, S. Musić, *Colloid Polym. Sci.* **297** (2019) 177–182.
90. M. R. A. Abdollah, T. Kalber, B. Tolner, P. Southern, J. C. Bear, M. Robson, R. B.

- Pedley, I. P. Parkin, Q. A. Pankhurst, P. Mulholland, K. Chester, *Faraday Discuss.* **175** (2014) 41–58.
91. L. Ma, L. Deng, J. Chen, *Drug Dev. Ind. Pharm.* **40** (2014) 845–851.
92. S. Wan, J. Huang, H. Yan, K. Liu, *J. Mater. Chem.* **16** (2006) 298–303.
93. A. Aqil, S. Vasseur, E. Duguet, C. Passirani, J. P. Benoît, A. Roch, R. Müller, R. Jérôme, C. Jérôme, *Eur. Polym. J.* **44** (2008) 3191–3199.
94. A. S. Karakoti, S. Das, S. Thevuthasan, S. Seal, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **50** (2011) 1980–1994.
95. F. A. Harraz, *Phys. E Low-Dimens Syst. Nanostruct.* **40** (2008) 3131–3136.
96. S. Mathur, B. M. Moudgil, *J. Colloid Interface Sci.* **196** (1997) 92–98.
97. S. Radhakrishnan, C. Saujanya, P. Sonar, I. K. Gopalkrishnan, J. V. Yakhmi, *Polyhedron* **20** (2001) 1489–1494.
98. Y. Sun, Y. Xia, *Science.* **298** (2002) 2176–2179.
99. S. Barbosa, A. Agrawal, L. Rodríguez-Lorenzo, I. Pastoriza-Santos, R. A. Alvarez-Puebla, A. Kornowski, H. Weller, L. M. Liz-Marzán, *Langmuir* **26** (2010) 14943–14950.
100. H. Liu, B. Zhang, H. Shi, Y. Tang, K. Jiao, X. Fu, *J. Mater. Chem.* **18** (2008) 2573–2580.
101. Z. J. Zhang, X. Y. Chen, B. N. Wang, C. W. Shi, *J. Cryst. Growth* **310** (2008) 5453–5457.
102. Y. Zheng, Y. Cheng, Y. Wang, F. Bao, L. Zhou, X. Wei, Y. Zhang, Q. Zheng, *J. Phys. Chem. B* **110** (2006) 3093–3097.
103. J. W. T. Spinks, R. J. Woods, *An Introduction to Radiation Chemistry*, 3. izdanje, John Wiley & Sons, Ltd, New York, 1991.
104. Y. Sun, A. G. Chmielewski (ur.), *Applications of ionizing radiation in materials processing. Vol. 1*, Institute of Nuclear Chemistry and Technology, Warsaw, 2017.
105. S. Le Caër, *Water (Switzerland)* **3** (2011) 235–253.
106. K. Naghavi, E. Saion, K. Rezaee, W. M. M. Yunus, *Radiat. Phys. Chem.* **79** (2010) 1203–1208.
107. E. Gharibshahi, E. Saion, A. Ashraf, L. Gharibshahi, *Appl. Radiat. Isot.* **130** (2017) 211–217.
108. D. Long, G. Wu, S. Chen, *Radiat. Phys. Chem.* **76** (2007) 1126–1131.

109. J. Belloni, *Catal. Today* **113** (2006) 141–156.
110. M. Treguer, C. De Cointet, H. Remita, J. Khatouri, M. Mostafavi, J. Amblard, J. Belloni, R. De Keyzer, *J. Phys. Chem. B* **102** (1998) 4310–4321.
111. J. Belloni, M. Mostafavi, H. Remita, J. L. Marignier, M. O. Delcourt, *New J. Chem.* **22** (1998) 1239–1255.
112. F. Cataldo, O. Ursini, G. Angelini, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **307** (2016) 447–455.
113. T. Cele, M. Maaza, A. Gibaud, *MRS Adv.* **3** (2018) 2537–2557.
114. L. F. d. Freitas, C. P. C. da Cruz, A. K. Cavalcante, J. G. dos Santos Batista, G. H. C. Varca, M. B. Mathor, A. B. Lugão, *Radiat. Phys. Chem.* **174** (2020) 108959.
115. <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/Tables/electpot.html> (preuzeto 7. siječnja 2022. god.)
116. W. R. Fischer, *Zeitschrift Für Pflanzenernährung Und Bodenkd.* **150** (1987) 286–289.
117. S. Wang, H. Xin, Y. Qian, *Mater. Lett.* **33** (1997) 113–116.
118. S. Wang, H. Xin, *Radiat. Phys. Chem.* **56** (1999) 567–572.
119. D. K. Lee, Y. S. Kang, *Mater. Sci. Eng. C* **24** (2004) 107–111.
120. E. B. Gracien, Z. Ruimin, X. LiHui, L. K. Kanza, I. Lopaka, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **270** (2006) 473–478.
121. G. B. Ekoko, J. K.-K. Lobo, O. M. Mvele, J. L. Muswema, J.-F. S. Yamambe, P. K. Mangwala, *Int. J. Mater. Sci. Appl.* **3** (2014) 339.
122. Y. Ni, X. Ge, Z. Zhang, Q. Ye, *Chem. Mater.* **14** (2002) 1048–1052.
123. P. A. Yakabuskie, J. M. Joseph, P. Keech, G. A. Botton, D. Guzonas, J. C. Wren, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** (2011) 7198.
124. T. I. Sutherland, C. J. Sparks, J. M. Joseph, Z. Wang, G. Whitaker, T. K. Sham, J. C. Wren, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19** (2017) 695–708.
125. A. Abedini, A. R. Daud, M. A. Abdul Hamid, N. Kamil Othman, *PLoS One* **9** (2014) e90055.
126. T. Jurkin, G. Štefanić, G. Dražić, *Mater. Lett.* **173** (2016) 55–59.
127. T. Jurkin, M. Gotić, G. Štefanić, I. Pucić, *Radiat. Phys. Chem.* **124** (2016) 75–83.
128. H. Tamura, K. Goto, T. Yotsuyanagi, M. Nagayama, *Talanta* **21** (1974) 314–318.
129. J. Hartmann, F. Asch, *J. Plant Nutr. Soil Sci.* **181** (2018) 357–363.
130. E. Viollier, P. W. Inglett, K. Hunter, A. N. Roychoudhury, P. Van Cappellen, *Appl. Geochem.* **15** (2000) 785–790.

131. R. A. Koenig, C. R. Johnson, *J. Biol. Chem.* **143** (1942) 159–163.
132. N. Demirhan, F. Tuncel Elmali, *Turkish J. Chem.* **27** (2003) 315–321.
133. C. Jiang, S. Yang, N. Gan, H. Pan, H. Liu, *J. Magn. Magn. Mater.* **439** (2017) 126–134.
134. S. Al-Assaf, X. Coqueret, K. Z. H. M. Dahlan, M. Sen, P. Ulanski (ur.), *The radiation chemistry of polysaccharides*, International Atomic Energy Agency, Beč, 2016.
135. S. P. Vijayalakshmi, D. Senapati, G. Madras, *Polym. Degrad. Stab.* **87** (2005) 521–526.
136. J. M. Rosiak, F. Yoshii, *Nucl. Instrum. Meth. B* **151** (1999) 56–64.
137. P. Ulański, Zainuddin, J. M. Rosiak, *Radiat. Phys. Chem.* **46** (1995) 913–916.
138. H. Savaş, O. Güven, *Radiat. Phys. Chem.* **64** (2002) 35–40.
139. I. Marić, N. Š. Vujičić, A. Pustak, M. Gotić, T. Jurkin, *Radiat. Phys. Chem.* **170** (2020) 108657.
140. A. Krklješ, J. M. Nedeljković, Z. M. Kacarevic-Popovic, *Polym. Bull.* **58** (2007) 271–279.
141. A. N. Krklješ, M. T. Marinović-Cincović, Z. M. Kačarević-Popović, J. M. Nedeljković, *Eur. Polym. J.* **43** (2007) 2171–2176.
142. A. Abedini, A. R. Daud, M. A. Abdul Hamid, N. Kamil Othman, E. Saion, *Nanoscale Res. Lett.* **8** (2013) 474.
143. J. Rosiak, J. Olejniczak, W. Pękala, *Appl. Radiat. Isot.* **36** (1990) 747–755.
144. Ž. Jovanović, A. Krklješ, J. Stojkowska, S. Tomić, B. Obradović, V. Mišković-Stanković, Z. Kacarevic-Popovic, *Radiat. Phys. Chem.* **80** (2011) 1208–1215.
145. S. Tsukuda, K. Okamoto, H. Yamamoto, T. Kozawa, T. Omata, *Jpn. J. Appl. Phys.* **56** (2017).
146. M. T. S. Alcântara, N. Lincopan, P. M. Santos, P. A. Ramirez, A. J. C. Brant, H. G. Riella, A. B. Lugão, *Radiat. Phys. Chem.* **169** (2020) 108777.
147. P. Ulanski, E. Bothe, C. Von Sonntag, *Radiat. Phys. Chem.* **56** (1999) 467–474.
148. F. Yoshii, L. Zhao, R. A. Wach, N. Nagasawa, H. Mitomo, T. Kume, *Nucl. Instrum. Meth. B* **208** (2003) 320–324.
149. V. P. Komar, N. T. Bondarenko, R. G. Zhbankov, S. V. Markevich, *J. Appl. Spectrosc.* **27** (1977) 1014–1016.
150. P. Ulanski, C. Von Sonntag, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **2** (2000) 2022–2028.



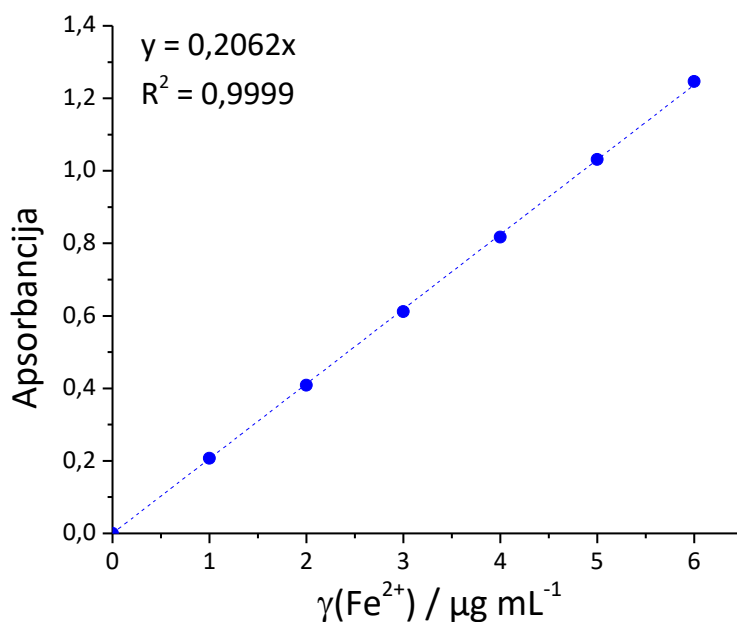
151. B. H. Toby, *J. Appl. Crystallogr.* **38** (2005) 1040–1041.
152. B. H. Toby, R. B. Von Dreele, *J. Appl. Crystallogr.* **46** (2013) 544–549.
153. L. Lutterotti, *Acta Crystallogr. A* **56** (2000) s54–s54.
154. A. Le Bail, *Powder Diffr.* **20** (2005) 316–326.
155. H. M. Rietveld, *Phys. Scr.* **89** (2014) 098002.
156. C. A. Gorski, M. M. Scherer, *Am. Mineral.* **95** (2010) 1017–1026.
157. A. L. Patterson, *Phys. Rev.* **56** (1939) 978–982.
158. C. A. Schneider, W. S. Rasband, K. W. Eliceiri, *Nat. Methods* **9** (2012) 671–675.
159. I. Marić, M. Gotić, G. Štefanić, A. Pustak, T. Jurkin, *Radiat. Phys. Chem.* **170** (2020) 108648.
160. I. Marić, G. Dražić, G. Štefanić, K. Zadro, M. Gotić, T. Jurkin, *Mater. Charact.* **159** (2020) 110038.
161. I. Marić, G. Štefanić, M. Gotić, T. Jurkin, *J. Mol. Struct.* **1183** (2019) 126–136.
162. S. Ghosh, W. Jiang, J. D. McClements, B. Xing, *Langmuir* **27** (2011) 8036–8043.
163. M. Sestu, D. Carta, M. F. Casula, A. Corrias, G. Navarra, *J. Solid State Chem.* **225** (2015) 256–260.
164. A. Newman, D. Engers, S. Bates, I. Ivanisevic, R. C. Kelly, G. Zografi, *J. Pharm. Sci.* **97** (2008) 4840–4856.
165. S. Mørup, *Hyperfine Interact.* **60** (1990) 959–973.
166. M. Mikhaylova, D. K. Kim, N. Bobrysheva, M. Osmolowsky, V. Semenov, T. Tsakalakos, M. Muhammed, *Langmuir* **20** (2004) 2472–2477.
167. S. Kamali-M., T. Ericsson, R. Wäppling, *Thin Solid Films* **515** (2006) 721–723.
168. M. C. Ortega-Liebana, J. L. Hueso, A. Larrea, V. Sebastian, J. Santamaria, *Chem. Commun.* **51** (2015) 16625–16628.
169. H. C. B. Hansen, *Clay Miner.* **24** (1989) 663–669.
170. A. A. Lucas, P. Lambin, *Reports Prog. Phys.* **68** (2005) 1181–1249.
171. B. Liu, Y. Wang, H. Peng, R. Yang, Z. Jiang, X. Zhou, C. Lee, H. Zhao, W. Zhang, *Adv. Mater.* **30** (2018) 1803144.
172. R. Valenzuela, M. C. Fuentes, C. Parra, J. Baeza, N. Duran, S. K. Sharma, M. Knobel, J. Freer, *J. Alloy Compd.* **488** (2009) 227–231.
173. W. M. Daoush, *J. Nanomedicine Res.* **5** (2017) 00118.
174. I. Nkurikiyimfura, Y. Wang, B. Safari, E. Nshingabigwi, *J. Alloy Compd.* **846** (2020)

- 156344.
175. A. Sumoondur, S. Shaw, I. Ahmed, L. G. Benning, *Mineral. Mag.* **72** (2008) 201–204.
176. T. Jurkin, K. Zadro, M. Gotić, S. Musić, *Radiat. Phys. Chem.* **80** (2011) 792–798.
177. S. Seino, T. Kinoshita, Y. Otome, T. Maki, T. Nakagawa, K. Okitsu, Y. Mizukoshi, T. Nakayama, T. Sekino, K. Niihara, T. A. Yamamoto, *Scr. Mater.* **51** (2004) 467–472.
178. M. Gotić, T. Jurkin, S. Musić, *Colloid Polym. Sci.* **285** (2007) 793–800.
179. J. M. Greneche, F. Varret, M. Leblanc, G. Ferey, *Solid State Commun.* **63** (1987) 435–438.
180. M. F. Hansen, S. Mørup, *J. Magn. Magn. Mater.* **203** (1999) 214–216.
181. E. Lima, A. L. Brandl, A. D. Arelaro, G. F. Goya, *J. Appl. Phys.* **99** (2006) 083908.
182. C. B. Koch, C. A. Oxborrow, S. Mørup, M. B. Madsen, A. J. Quinn, J. M. D. Coey, *Phys. Chem. Miner.* **22** (1995) 333–341.
183. G. Muscas, G. Concas, S. Laureti, A. M. Testa, R. Mathieu, J. A. De Toro, C. Cannas, A. Musinu, M. A. Novak, C. Sangregorio, S. S. Lee, D. Peddis, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20** (2018) 28634–28643.
184. E. Brok, C. Frandsen, D. E. Madsen, H. Jacobsen, J. O. Birk, K. Lefmann, J. Bendix, K. S. Pedersen, C. B. Boothroyd, A. A. Berhe, G. G. Simeoni, S. Mørup, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **47** (2014).
185. T. J. Daou, G. Pourroy, J. M. Greneche, A. Bertin, D. Felder-Flesch, S. Begin-Colin, *Dalton Trans.* (2009) 4442–4449.
186. S. C. Bhatia, N. Ravi, *Biomacromolecules* **4** (2003) 723–727.
187. M. Kalina, A. Kargerová, M. Pekař, *Carbohydr. Polym.* **220** (2019) 163–169.
188. R. G. Shimmin, A. B. Schoch, P. V. Braun, *Langmuir* **20** (2004) 5613–5620.
189. X. Wang, L. Zhou, Y. Ma, X. Li, H. Gu, *Nano Res.* **2** (2009) 365–372.
190. K. Mylkie, P. Nowak, P. Rybczynski, M. Ziegler-Borowska, *Materials (Basel)*. **14** (2021) 1–40.
191. Y. Sahoo, A. Goodarzi, M. T. Swihart, T. Y. Ohulchansky, N. Kaur, E. P. Furlani, P. N. Prasad, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 3879–3885.
192. L. Mestrom, J. J. M. Lenders, R. de Groot, T. Hooghoudt, N. A. J. M. Sommerdijk, M. V. Artigas, *Nanotechnology* **26** (2015) 285602.
193. A. Ditsch, P. E. Laibinis, D. I. C. Wang, T. A. Hatton, *Langmuir* **21** (2005) 6006–6018.
194. K. Dang Nguyen Vô, C. Kowandy, L. Dupont, X. Coqueret, *Chem. Commun.* **51**

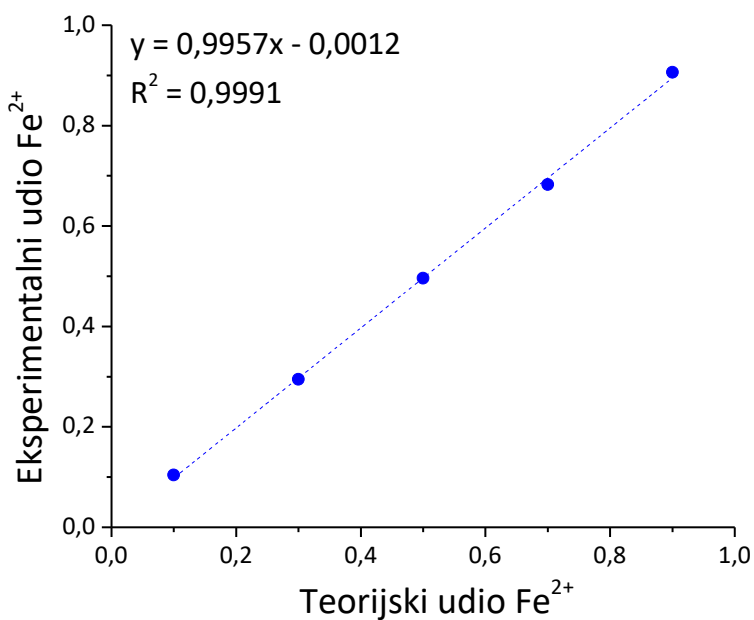
- (2015) 4017–4020.
195. G. V. Buxton, C. L. Greenstock, W. P. Helman, A. B. Ross, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **17** (1988) 513–886.
196. G. R. Dey, H. Remita, M. Mostafavi, *Chem. Phys. Lett.* **431** (2006) 83–87.
197. I. Marić, N. Šijaković Vujičić, A. Pustak, M. Gotić, G. Štefanić, J. M. Grenèche, G. Dražić, T. Jurkin, *Nanomaterials* **10** (2020) 1–25.
198. D. Swiatla-Wojcik, *Nukleonika* **53** (2008) S31–S37.
199. S. Le Caër, P. Rotureau, F. Brunet, T. Charpentier, G. Blain, J. P. Renault, J. C. Mialocq, *ChemPhysChem* **6** (2005) 2585–2596.
200. M. C. Pereira, L. C. A. Oliveira, E. Murad, *Clay Miner.* **47** (2012) 285–302.
201. P. Ulański Zainuddin, J. M. Rosiak, *Radiat. Phys. Chem.* **46** (1995) 917–920.
202. R. A. Van Brederode, F. Rodriguez, *J. Appl. Polym. Sci.* **14** (1970) 979–987.
203. H. Liu, H. Xiao, *Mater. Lett.* **62** (2008) 870–873.
204. M. Cvek, A. Zahoranova, M. Mrlik, P. Sramkova, A. Minarik, M. Sedlacik, *Colloid Surface B* **190** (2020) 110912.
205. F. A. Blyakhman, E. B. Makarova, F. A. Fadeyev, D. V. Lugovets, A. P. Safronov, P. A. Shabadrov, T. F. Shklyar, G. Y. Melnikov, I. Orue, G. V. Kurlyandskaya, *Nanomaterials* **9** (2019) 5–7.
206. P. Thoniyot, M. J. Tan, A. A. Karim, D. J. Young, X. J. Loh, *Adv. Sci.* **2** (2015) 1400010.
207. R. V. Ramanujan, L. L. Lao, *Smart Mater. Struct.* **15** (2006) 952–956.
208. M. Sasaki, P. E. Jönsson, H. Takayama, H. Mamiya, *Phys. Rev. B* **71** (2005) 1–9.
209. S. Bedanta, W. Kleemann, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **42** (2009).
210. T. J. Daou, J.-M. Grenèche, S.-J. Lee, S. Lee, C. Lefevre, S. Bégin-Colin, G. Pourroy, *J. Phys. Chem. C* **114** (2010) 8794–8799.
211. J. M. D. Coey, *Phys. Rev. Lett.* **27** (1971) 1140–1142.
212. J. Tuček, R. Zboril, D. Petridis, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **6** (2006) 926–947.
213. E. Tronc, P. Prené, J. P. Jolivet, J. L. Dormann, J. M. Grenèche, *Hyperfine Interact.* **112** (1998) 97–100.
214. T. Jurkin, I. Pucić, *Polym. Eng. Sci.* **53** (2013) 2318–2327.
215. T. Jurkin, I. Pucić, *Radiat. Phys. Chem.* **81** (2012) 1303–1308.
216. L. Minkova, R. Stamenova, C. Tsvetanov, E. Nedkov, *J. Polym. Sci. Part B Polym.*

- Phys.* **27** (1989) 621–642.
217. G. Wypych, *Handbook of fillers*, 2. izdanje, ChemTec Publishing, Toronto, 2000.
218. E. Karaoğlu, H. Kavas, A. Baykal, M. S. Toprak, H. Sözeri, *Nano-Micro Lett.* **3** (2011) 79–85.
219. R. Weeber, S. Kantorovich, C. Holm, *J. Chem. Phys.* **143** (2015) 1–11.
220. E. D. Popescu, T. Zaharescu, G. Gavrilă, *Optoelectron. Adv. Mater. Rapid Commun.* **13** (2011) 1056–1061.
221. M. Criado-Gonzalez, L. Corbella, B. Senger, F. Boulmedais, R. Hernández, *Langmuir* **35** (2019) 11397–11405.
222. F. Peng, G. Li, X. Liu, S. Wu, Z. Tong, *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 16166–16167.
223. Z. Yang, H. Peng, W. Wang, T. Liu, *J. Appl. Polym. Sci.* **116** (2010) 2658–2667.
224. R. A. Van Brederode, F. Rodriguez, G. G. Cocks, *J. Appl. Polym. Sci.* **12** (1968) 2097–2104.
225. G. J. M. Fechine, J. A. G. Barros, M. R. Alcântara, L. H. Catalani, *Polymer* **47** (2006) 2629–2633.
226. S. K. Agrawal, N. Sanabria-DeLong, G. N. Tew, S. R. Bhatia, *Langmuir* **24** (2008) 13148–13154.
227. J. M. Rosiak, P. Ulański, L. A. Pajewski, F. Yoshii, K. Makuuchi, *Radiat. Phys. Chem.* **46** (1995) 161–168.
228. U. Schwertmann, E. Murad, *Clays Clay Miner.* **31** (1983) 277–284.
229. J. Ma, Y. Jing, L. Gao, J. Chen, Z. Wang, L. Weng, H. Li, Y. Chen, Y. Li, *Sci. Total Environ.* **748** (2020) 141536.
230. H. Guo, A. S. Barnard, *J. Mater. Chem. A* **1** (2013) 27–42.

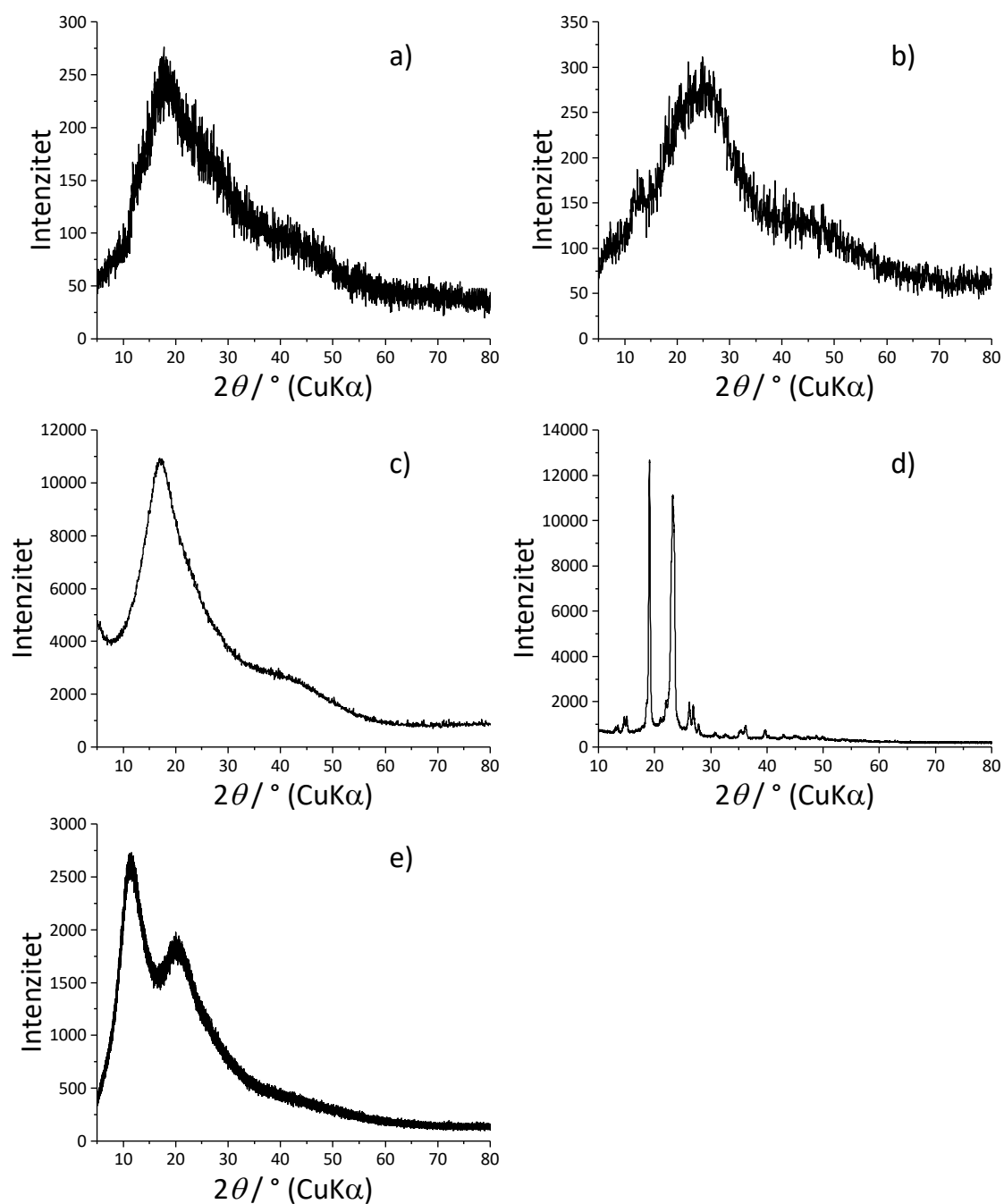
## § 8. DODATAK



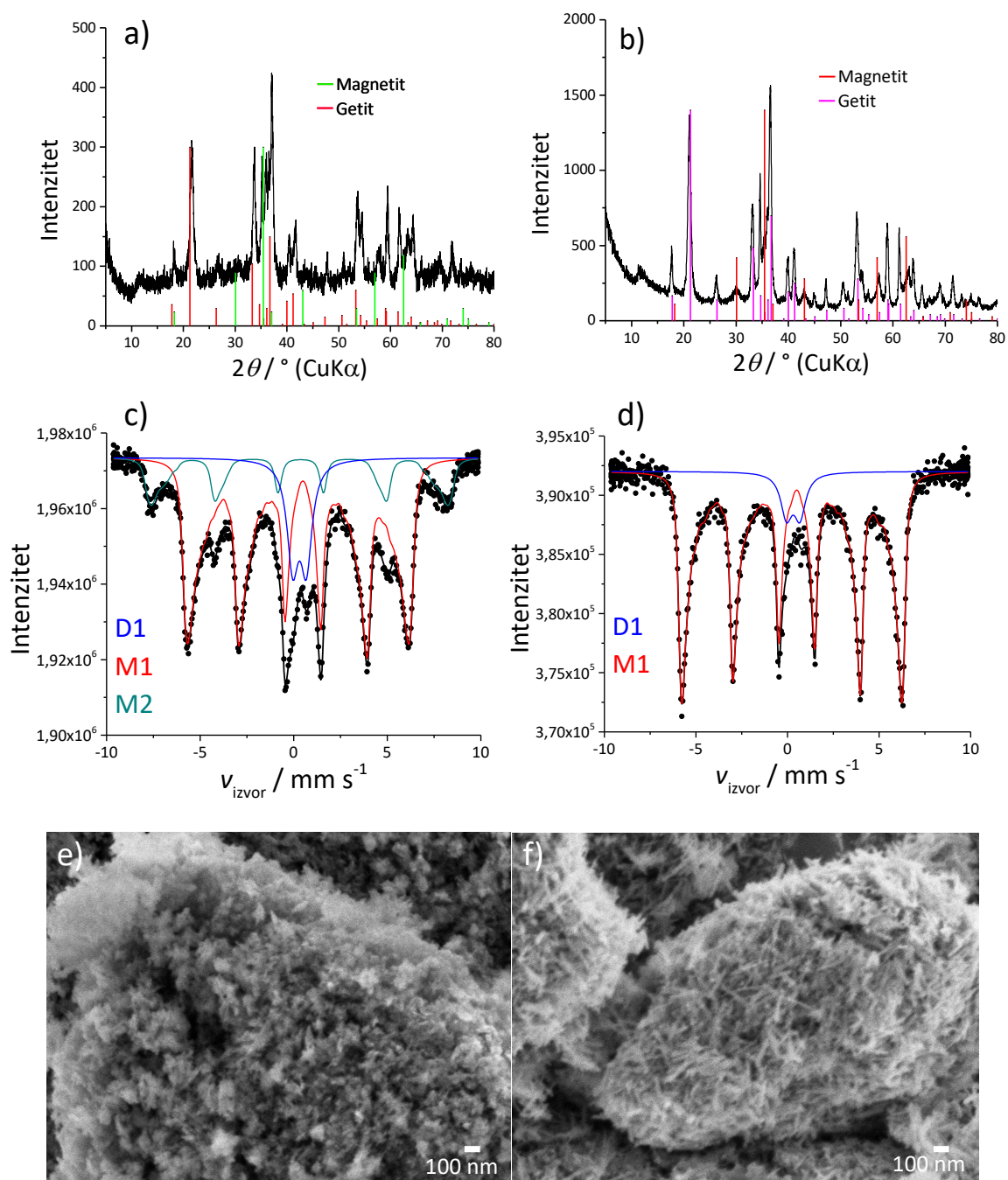
Slika D1. Ovisnost apsorbancije o koncentraciji  $\text{Fe}^{2+}$  iona u otopini (vrijednosti apsorbancije su uzete kao srednje vrijednosti triju mjerenja u različitim vremenima od pripreme otopina)



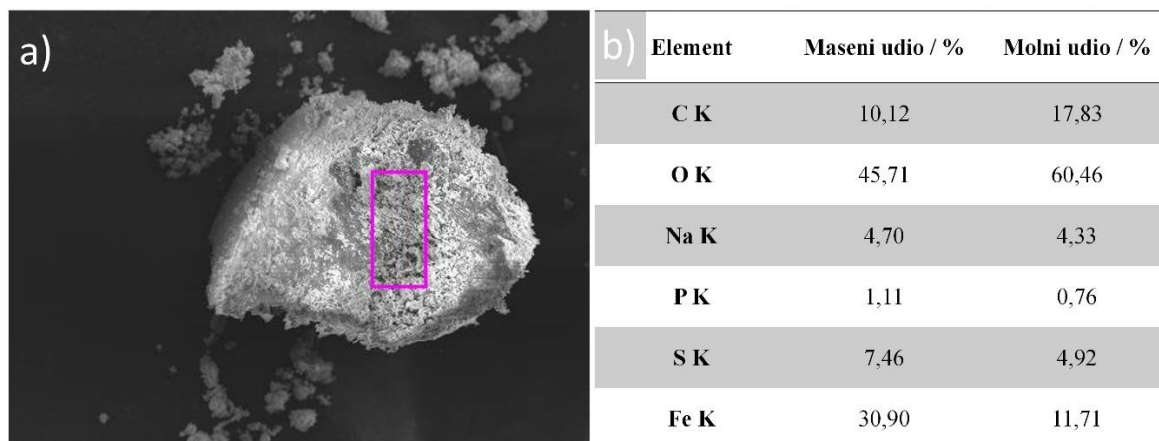
Slika D2. Ovisnost eksperimentalnog udjela  $\text{Fe}^{2+}$  o teorijskom udjelu  $\text{Fe}^{2+}$



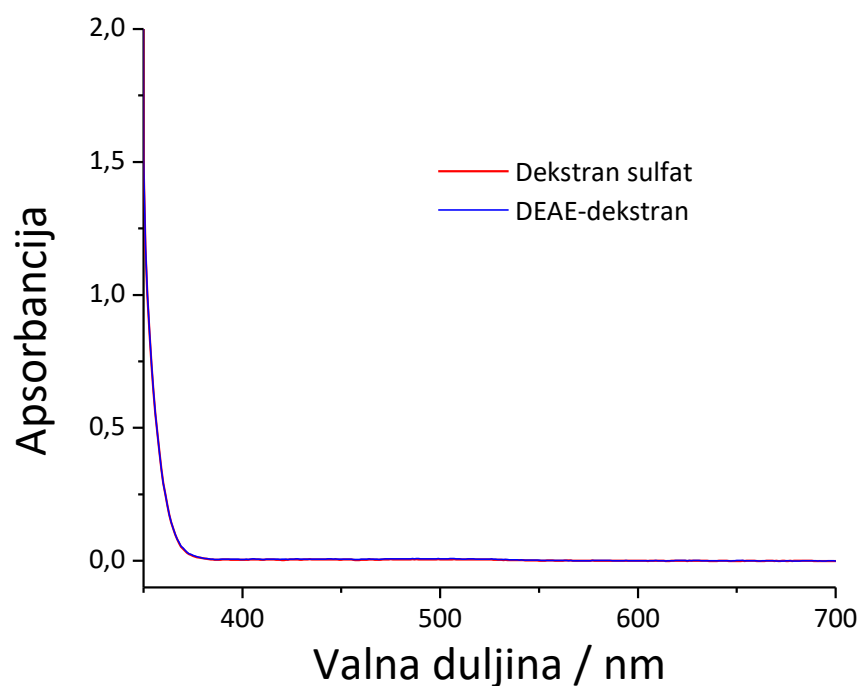
Slika D3. Difraktogrami neozračenih prahova: a) DEAE-dekstran (500 000), b) dekstran sulfat (500 000), c) dekstran (500 000), d) poli(etilen-oksidi) (400 000) i e) poli(vinil-pirolidon) (360 000)



Slika D4. XRD analize, (a, b), Mössbauerovi spektri pri sobnoj temperaturi (c, d) i SEM mikrografije (e, f) uzoraka sintetiziranih bez polimera pri 130 kGy pri pH = 9 (a, c, e) i pri pH = 12 (b, d, f), uz 0,2 mol dm<sup>-3</sup> 2-propanola i 5 % Fe<sup>3+</sup> (1,75 · 10<sup>-2</sup> mol dm<sup>-3</sup>)

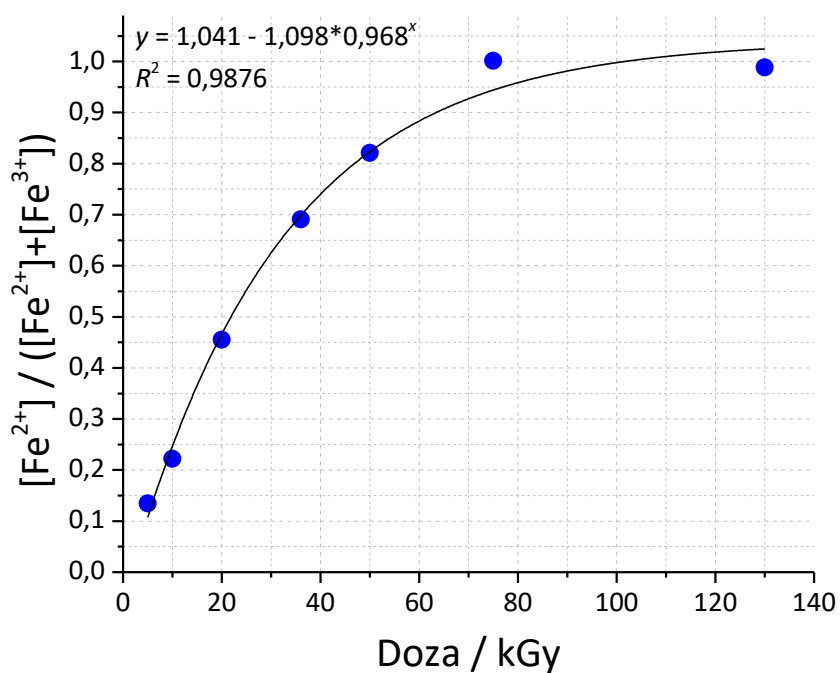


Slika D5. EDS analiza uzorka DS1-130 je provedena na ljubičasto označenom području na slici (a), rezultati EDS analize su prikazani na slici (b) (Slovo K pored kemijskog simbola elementa označava energijski prijelaz. Udio ugljika nije pouzdan, budući da osim dekstran sulfata izvor ugljika može biti i grafitna traka na koju je stavljen uzorak)

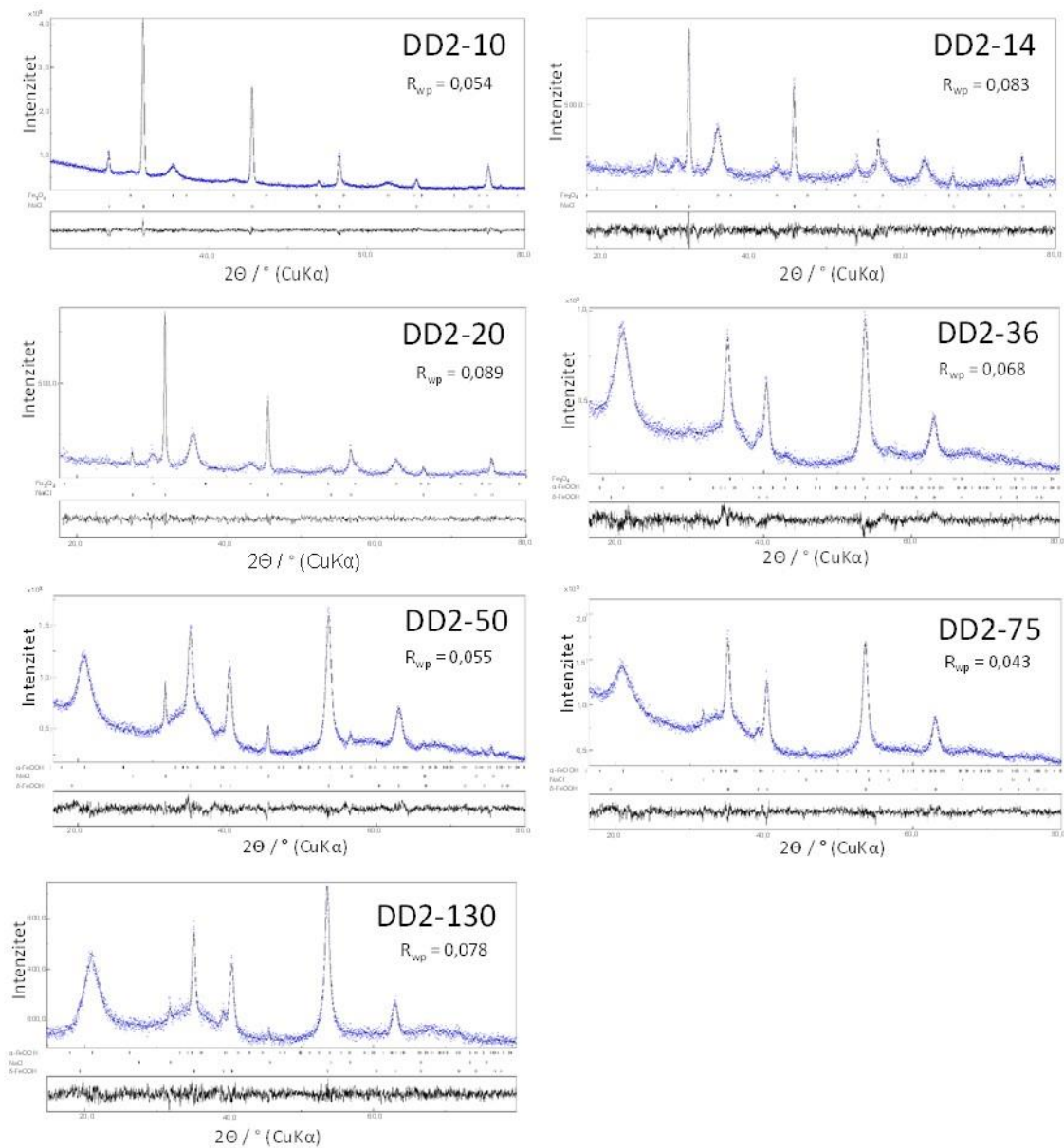


Slika D6. UV-Vis spektri čistih 1,85 %-tnih polimernih otopina DEAE-dekstrana i dekstran sulfata ozračenih pri 36 kGy. Otopine su pripravljene sa dodatkom reagensa za određivanje  $\text{Fe}^{2+}$

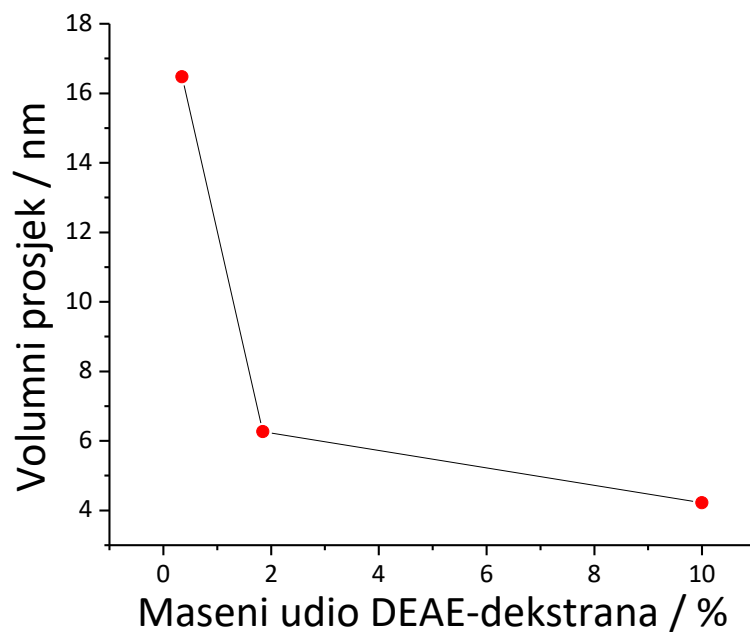




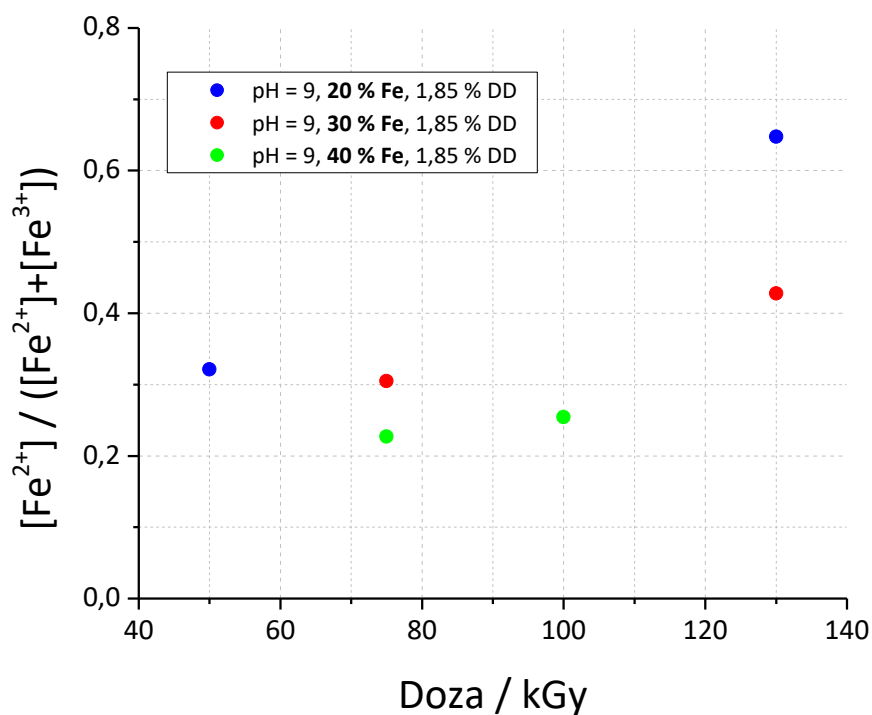
Slika D7. Prilagodba asimptotskom funkcijom ovisnosti stupnja redukcije kompleksiranjem s 1,10-fenantrolinom u  $\gamma$ -ozračenim koloidnim otopinama kao funkcija apsorbirane doze (Svi uzorci rađeni su u 1,85 %-tnoj otopini DEAE-dekstrana, s 5 %  $Fe^{3+}$  ( $1,75 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ ),  $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$  2-propanola pri pH = 9)



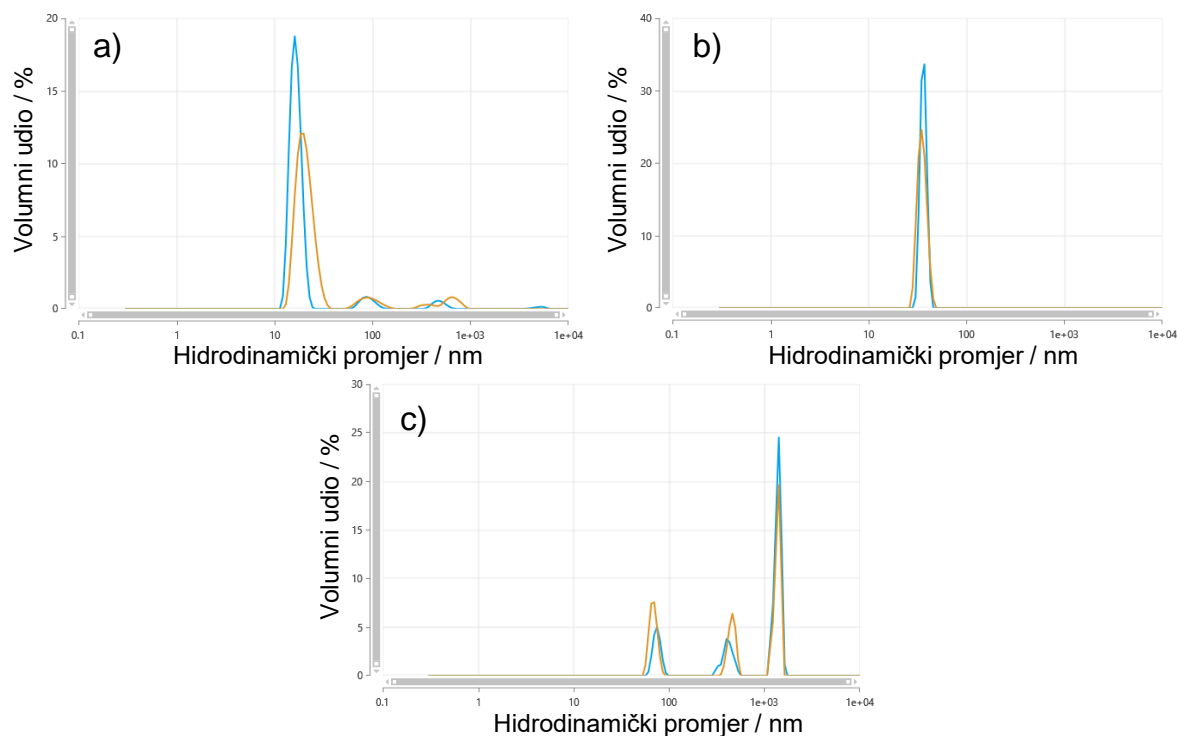
Slika D8. Rezultati Rietveldovog utočnjavanja uzoraka DD2-10 do DD2-130 s odgovarajućim  $R_{wp}$  vrijednostima



Slika D9. Ovisnost volumnog prosjeka dobivenog DLS analizom veličina čestica prekursorske suspenzije (5 %  $\text{Fe}^{3+}$ , pH = 9,  $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$  2-propanol) o masenom udjelu DEAE-dekstrana (500 000)



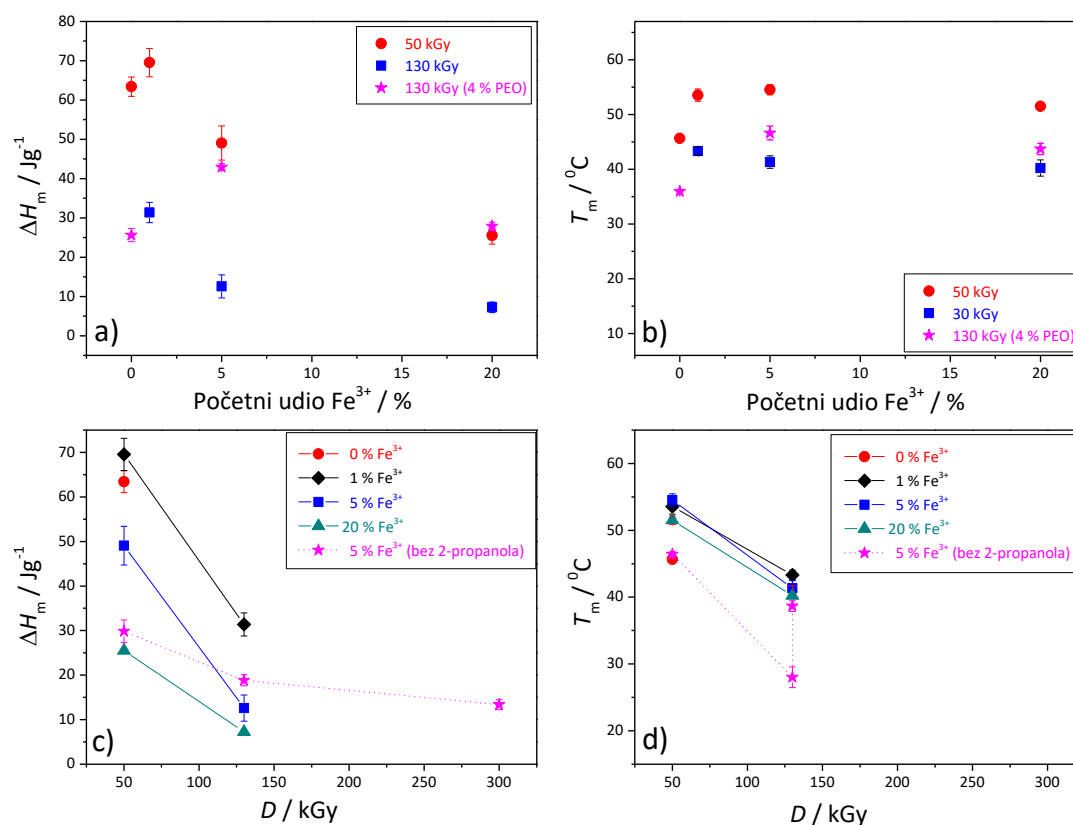
Slika D10. Ovisnost stupnja redukcije  $\text{Fe}^{3+}$  određen kompleksiranjem s 1,10-fenantrolinom u  $\gamma$ -ozračenim suspenzijama s različitim početnim koncentracijama  $\text{Fe}^{3+}$  u prisustvu DEAE-dekstrana, pri pH = 9 i uz  $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$  2-propanola kao funkcija apsorbirane doze



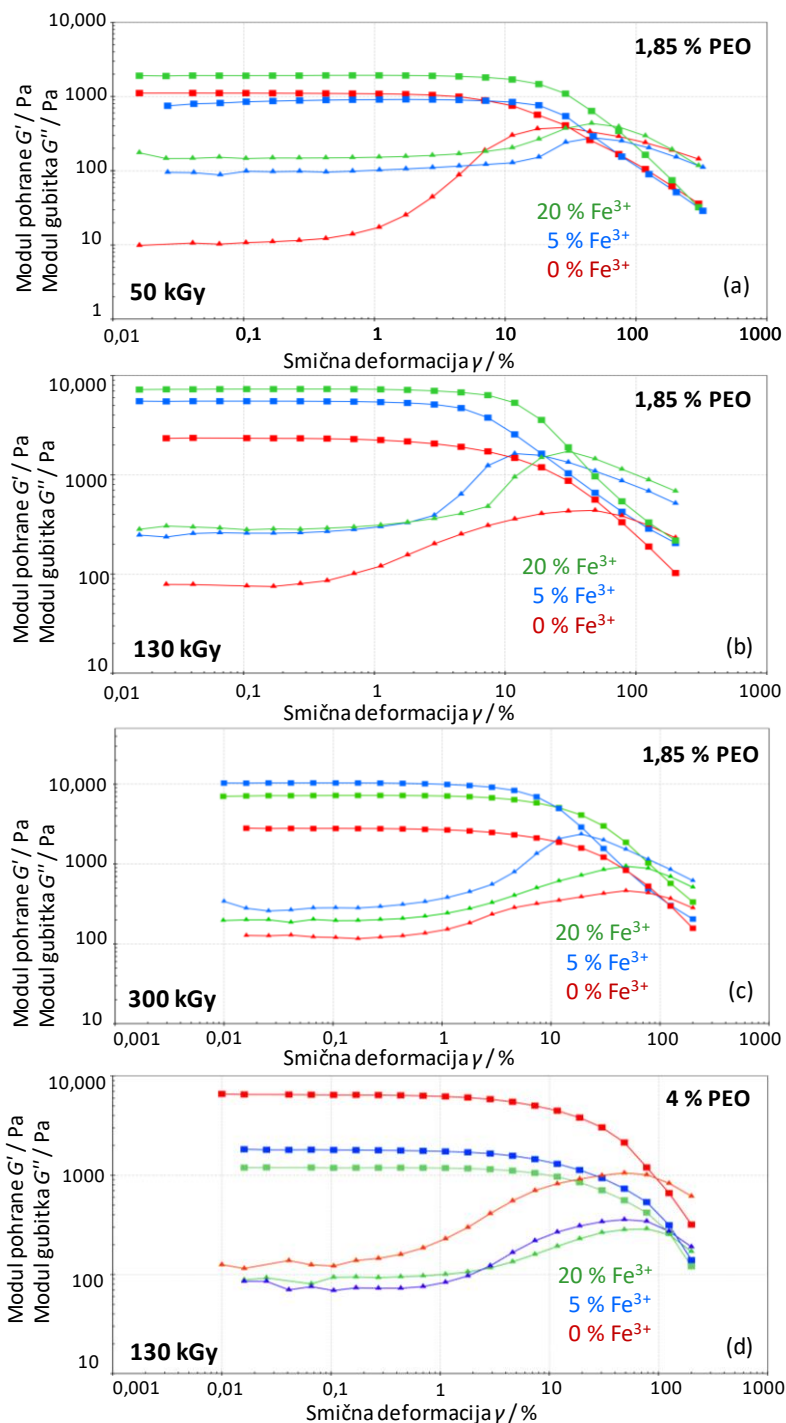
Slika D11. Rezultati DLS analize suspenzija prije zračenja pripremljenih uz 1,85%-tnu otopinu PEO (400 000) pri  $\text{pH} = 9$  i  $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$  2-propanol: a) 1 %  $\text{Fe}^{3+}$  ( $0,35 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ ), b) 5 %  $\text{Fe}^{3+}$  ( $1,75 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ ) i c) 20 %  $\text{Fe}^{3+}$  ( $7 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ )

Tablica D12. Srednje vrijednosti distribucija hidrodinamičkih promjera čestica dobivenih DLS analizom (iz distribucija po volumenu) za neozračene prekursorske suspenzije ( $\text{pH} = 9$ ,  $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$  2-propanol) sintetizirane uz PEO (35 000)

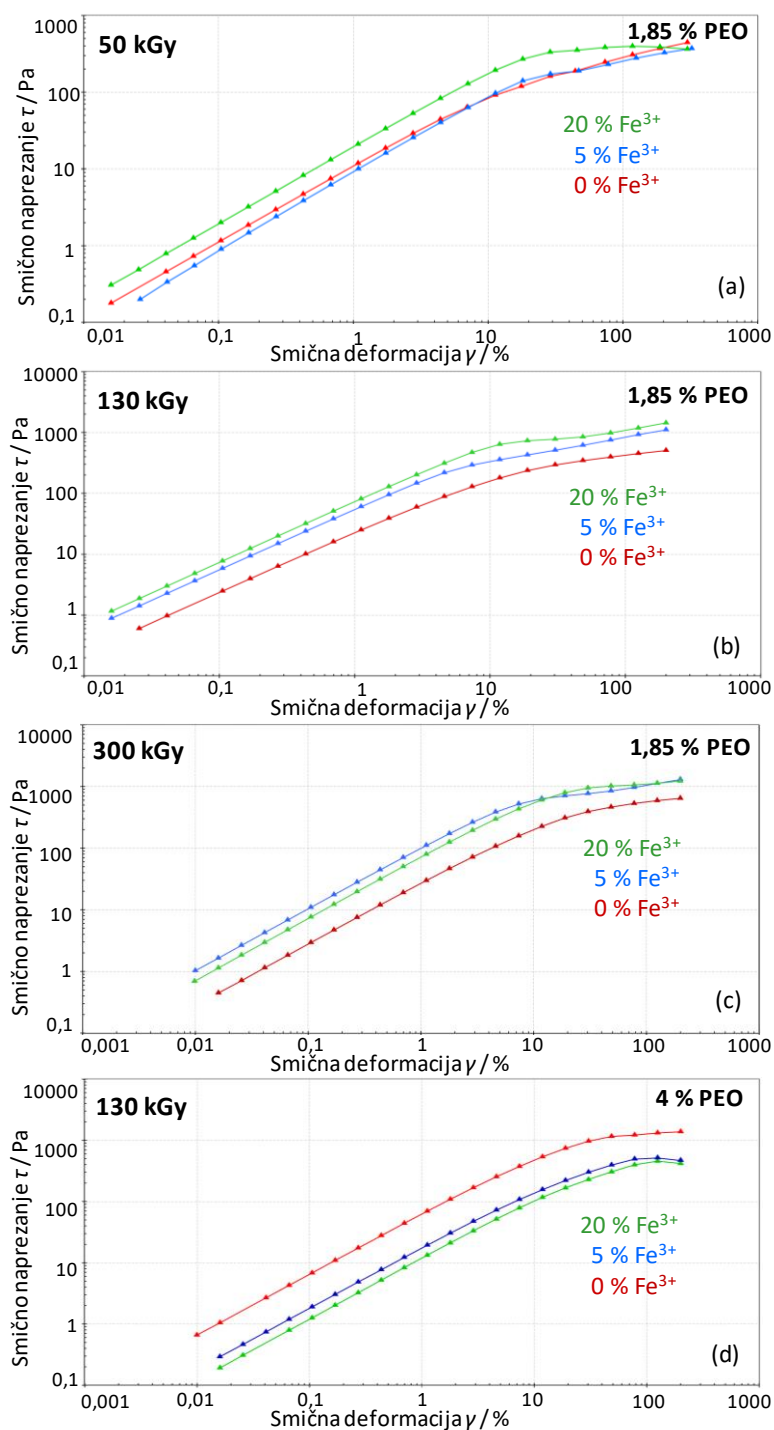
Uzorak	Hidrodinamički promjer (nm) i površina ispod maksimuma, odnosno volumni udio (%)	
	populacija 1	populacija 2
PEO35-0/9/1/0,35/0,2	587,0 (3)	1243 (97)
PEO35-0/9/1/1,85/0,2	10,8 (100)	-
PEO35-0/9/1/10/0,2	8,8 (100)	-
PEO35-0/9/0,5/10/0,2	9,1 (100)	-
PEO35-0/9/1/20/0,2	7,8 (100)	-
PEO35-0/9/0,5/20/0,2	7,2 (100)	-



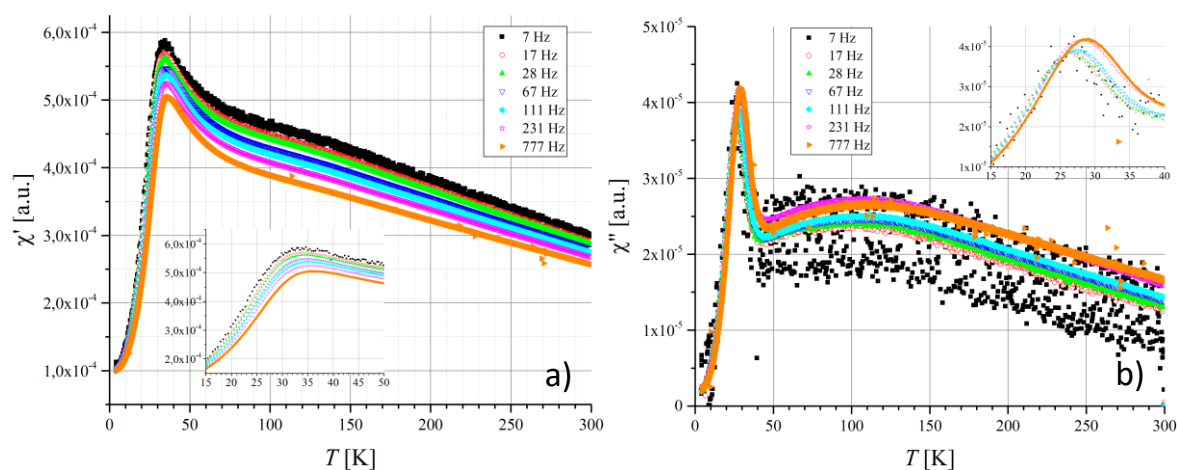
Slika D13. Entalpije taljenja ( $\Delta H_m$ ) prvog ciklusa grijanja (a i c) i temperature taljenja prvog ciklusa grijanja (b i c) gelova PEO/Fe-oksida u ovisnosti o dozi  $\gamma$ -zračenja (c i d) i početnom masenom udjelu  $\text{Fe}^{3+}$  (a i b); ukoliko nije drugačije naznačeno suspenzije prekursora su pripravljene iz 1,85 %-tne PEO otopine i uz dodatak 0,2 mol  $\text{dm}^{-3}$  2-propanola, osim kod čistog PEO gela, gdje 2-propanol nije dodavan (udjeli  $\text{Fe}^{3+}$  od 1, 5 i 20 % odgovaraju koncentraciji  $\text{Fe}^{3+}$  iona od  $3,5 \cdot 10^{-3}$  mol  $\text{dm}^{-3}$ ,  $1,75 \cdot 10^{-2}$  mol  $\text{dm}^{-3}$  i  $7 \cdot 10^{-2}$  mol  $\text{dm}^{-3}$ )



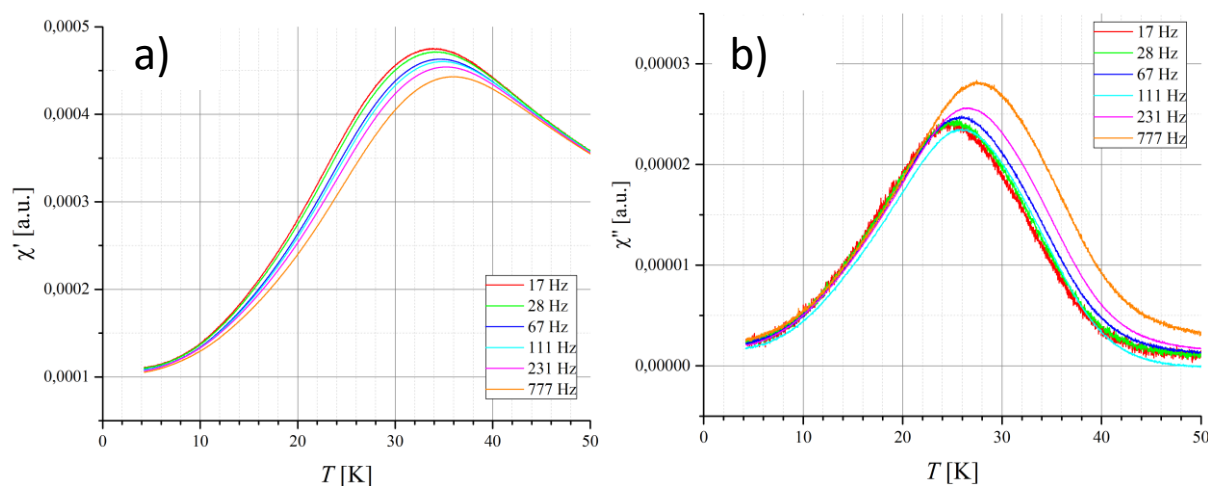
Slika D14. Ovisnost modula pohrane ( $G'$ ) (■) i modula gubitka ( $G''$ ) (▲) u ovisnosti o primijenjenoj smičnoj deformaciji  $\gamma$  pri konstantnoj kutnoj frekvenciji od  $5 \text{ rad s}^{-1}$  za gelove PEO/Fe-oksida dobivene pri (a) 50 kGy, (b) 130 kGy (c) 300 kGy iz 1,85 %-tne otopine (osim ako nije drugačije naznačeno) PEO (400 000) pri pH = 12 i  $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$  2-propanola; pri temperaturi od  $25^\circ\text{C}$  (udjeli  $\text{Fe}^{3+}$  od 1, 5 i 20 % odgovaraju koncentraciji  $\text{Fe}^{3+}$  iona od  $3,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $1,75 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$  i  $7 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ )



Slika D15. Krivulja ovisnosti smičnog naprezanja  $\tau$  o primjenjenoj smičnoj deformaciji  $\gamma$  za gelove PEO/Fe-oksidi dobivene pri (a) 50 kGy, (b) 130 kGy (c) 300 kGy iz 1,85 %-tne otopine (osim ako nije drugačije naznačeno) PEO (400 000) pri pH = 12 i 0,2 mol dm<sup>-3</sup> 2-propanola; pri temperaturi od 25°C (udjeli  $\text{Fe}^{3+}$  od 1, 5 i 20 % odgovaraju koncentraciji  $\text{Fe}^{3+}$  iona od  $3,5 \cdot 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup>,  $1,75 \cdot 10^{-2}$  mol dm<sup>-3</sup> i  $7 \cdot 10^{-2}$  mol dm<sup>-3</sup>)

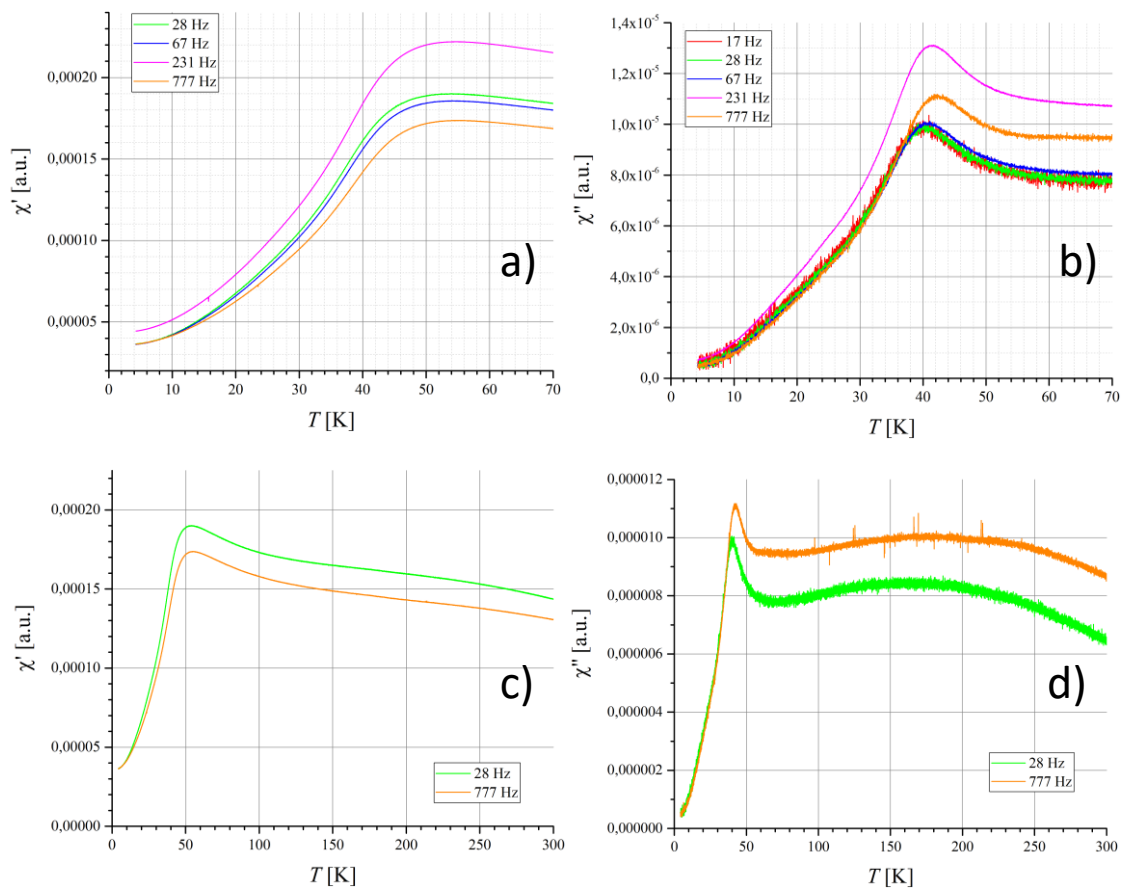


Slika D16. Temperaturna ovisnost realne ( $\chi'$ ) i imaginarne ( $\chi''$ ) komponente susceptibilnosti za uzorak PEO400-130/9/20/1,85/0,2



Slika D17. Temperaturna ovisnost realne ( $\chi'$ ) i imaginarne ( $\chi''$ ) komponente susceptibilnosti za uzorak PEO400-130/12/20/1,85/0,2





Slika D18. Temperaturna ovisnost realne ( $\chi'$ ) i imaginarne ( $\chi''$ ) komponente susceptibilnosti za uzorak PEO400-130/12/20/1,85/0,8

## § 9. ŽIVOTOPIS

### Osobni podatci

Ime i prezime: Ivan Marić  
Datum rođenja: 28. 08. 1993.  
Mjesto rođenja: Vinkovci

### Obrazovanje

2000. – 2008. Osnovna škola “J. Lovretić”, Otok  
2008. – 2012. Gimnazija “M. A. Reljković”, Vinkovci  
2012. – 2015. Preddiplomski studij kemije, Odjel za kemiju, Sveučilište J. J. Strossmayera u Osijeku  
2015. – 2018. Diplomski studij kemije – smjer istraživački, grane anorganska i analitička kemija, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb  
Mentori: dr. sc. Marijan Gotić, zn. savj. i dr. sc. Goran Štefanić, zn. savj.  
2018. – 2022. Doktorski studij kemije – smjer anorganska i strukturna kemija, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb  
Mentor: dr. sc. Tanja Jurkin, v. zn. sur.

### Zaposlenje i sudjelovanje na projektima

2018. – 2022. Asistent na Institutu “Ruđer Bošković”. Zaposlen na uspostavnom istraživačkom projektu HrZZ “Utjecaj polimera na radiolitičku sintezu magnetskih nanočestica” voditeljice dr. sc. Tanje Jurkin.  
2020. – 2022. Suradnik na hrvatsko-slovenskom projektu “Radiolitička sinteza magnetskih  $\delta$ -FeOOH@Au nanočestica dizajniranih za biomedicinsku primjenu” voditeljice dr. sc. Tanje Jurkin.  
2021. – 2023. Suradnik na hrvatsko-mađarskom projektu “Platinom dekorirane čvrste otopine željezovog i kositrovog oksida za vodikove senzore” voditelja dr. sc. Marijana Gotića  
2022. – 2026. Suvoditelj regionalnog IAEA CRP projekta “Face Masks Recycling with the Use of Radiation Technologies”.

### Nagrade i priznanja

2014. Nagrada za najboljeg studenta 2. godine preddiplomskog studija  
2018. Medalja Kemijskog odsjeka za izvrsnost u studiranju  
2020. Godišnja nagrada IRB-a za najbolje radove u 2019. godini  
2021. Godišnja nagrada IRB-a za najbolje radove u 2020. godini

### Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

2017. i 2019. godine sudjelovao na Otvorenom danu Instituta “Ruđer Bošković” i držao predavanja na punktu pretražne elektronske mikroskopije (SEM).

**Sudjelovanja na znanstvenim skupovima i školama**

Ivan Marić sudjelovao je na 15 međunarodnih i domaćih znanstvenih skupova (s 3 usmena i 12 posterskih priopćenja) i 12 škola i radionica.

**Stručna usavršavanja**

Ivan Marić boravio je tijekom 2019. i 2020. u Republici Francuskoj na “Institut des Molécules et Matériaux du Mans” u ukupnom trajanju od tri mjeseca kao dobitnik stipendija Instituta “Ruđer Bošković” i veleposlanstva Republike Francuske.

**Popis objavljenih znanstvenih radova**

Ivan Marić objavio je četrnaest znanstvenih radova, od toga su četiri (označeni zvjezdicom) proizašla iz istraživanja u okviru ove doktorske disertacije. Svi radovi su objavljeni u časopisima koje citira *Web of Science Core Collection*.

1. L. G. Bousiakou, P. J. Dobson, T. Jurkin, **I. Marić**, O. Aldossary, M. Ivanda, *J. King Saud Univ. – Sci.* **34** (2022) 101818.
2. E. Radin, G. Štefanić, G. Dražić, **I. Marić**, T. Jurkin, A. Pustak, N. Baran, M. Raić, M. Gotić, *Nanomaterials* **11** (2021) 3349.
3. V. Mohaček-Grošev, S. Brljafa, M. Škrabić, **I. Marić**, V. Blažek Bregović, V. Amendola, P. Ropret, A. Kvaček Blažević, *Spectrochim. Acta A* **264** (2022) 120326.
4. L. Mikac, N. Sabolić, M. Raić, **I. Marić**, T. Jurkin, M. Gotić, M. Škrabić, I. Rigo, M. Veres, M. Ivanda, *Vacuum* **191** (2021) 110335.
5. L. Mikac, E. Kovačević, Š. Ukić, M. Raić, T. Jurkin, **I. Marić**, M. Gotić, M. Ivanda, *Spectrochim Acta A-M* **252** (2021) 119473.
- \*6. **I. Marić**, N. Šijaković-Vujičić, A. Pustak, M. Gotić, G. Štefanić, J.-M. Grenèche, G. Dražić, T. Jurkin, *Nanomaterials* **10** (2020) 1823.
- \*7. **I. Marić**, M. Gotić, G. Štefanić, A. Pustak, T. Jurkin, *Radiat. Phys. Chem.* **170** (2020) 108648.
8. **I. Marić**, N. Šijaković Vujičić, A. Pustak, M. Gotić, T. Jurkin, *Radiat. Phys. Chem.* **170** (2020) 108657.
9. M. Raić, L. Mikac, **I. Marić**, G. Štefanić, M. Škrabić, M. Gotić, M. Ivanda, *Molecules* **25** (2020) 891.
- \*10. **I. Marić**, G. Dražić, G. Štefanić, K. Zadro, M. Gotić, T. Jurkin, *Mater. Charact.* **159** (2020) 110038.
11. L. Mikac, **I. Marić**, G. Štefanić, T. Jurkin, M. Ivanda, M. Gotić, *Appl. Surf. Sci.* **476** (2019) 1086-1095.
- \*12. **I. Marić**, G. Štefanić, M. Gotić, T. Jurkin, *J. Mol. Struct.* 1183 (2019) 126-136.
13. **I. Marić**, G. Dražić, M. Ivanda, T. Jurkin, G. Štefanić, M. Gotić, *J. Mol. Struct.* **1179** (2019) 354-365.
14. **I. Marić**, M. Gotić, T. Jurkin, L. Mikac, É. Tronc, M. Ivanda, *Croat. Chem. Acta* **91** (2018) 577-588.