



TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO

HEIKKI SUHONEN  
LIEKKIMENETELMIN TUOTETUT MAGNEETTISET  
RAUTAOKSIDINANOHUUKKASET  
Diplomityö

Tarkastaja: professori Jyrki Mäkelä  
Tarkastaja ja aihe hyväksytty  
Luonnontieteiden ja ympäristötekniikan  
tiedekuntaneuvoston kokouksessa  
7. marraskuuta 2012

## TIIVISTELMÄ

TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO

Teknis-luonnotieteellinen koulutusohjelma

**HEIKKI SUHONEN:** Liekkimenetelmin tuotetut magneettiset rautaoksidinanohiukkaset

Diplomityö, 51 sivua

maaliskuu 2013

Pääaine: Teknillinen fysiikka

Tarkastaja: professori Jyrki Mäkelä

Avainsanat: nesteliekkiruisku, nanohiukkaset, rautaoksidi

Työssä tuotettiin rautaoksidinanohiukkasia nesteliekkiruiskulla. Prekursoreina käytettiin rauta(III)nitraattia ja ferroseeniä. Tuotettua aerosolia tutkittiin aerosolimittalaitteilla ja kerättiin talteen sähkösuodattimella sekä kaskadi-impaktorilla nanojauheena, jota tutkittiin edelleen röntgendiffraktiolla, Raman-spektroskopiolla, läpäisyelektronimikroskopilla ja ominaispinta-ala –mittauksella kiderakenteen ja koostumuksen selvittämiseksi. Myös prekursorin väkevyyden ja syöttönopeuden vaikutusta hiukkasten koostumukseen tutkittiin. Hiukkaset olivat primääriskooltaan 5-20 nm ja kiderakenteeltaan magnetiittia, maghemiittia ja hematiittia kun prekursorina oli rauta(III)nitraatti, sekä magnetiittia ja maghemiittia kun prekursorina oli ferroseeni.

## ABSTRACT

TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

Master's Degree Programme in Science and Engineering

**HEIKKI SUHONEN:** Flame generated magnetic iron oxide nanoparticles

Master of Science Thesis, 51 pages

March 2013

Major: Physics

Examiner: Professor Jyrki Mäkelä

Keywords: liquid flame spray, nanoparticles, iron oxide

Iron oxide nanoparticles were generated by liquid flame spray. The precursor solutions were iron(III)nitrate and ferrocene. Size distribution and number concentration of the produced aerosol was measured, and also an electrostatic precipitator and a cascade-impactor was used to collect nanopowder, which was analyzed with X-ray diffraction, Raman spectroscopy, transmission electron microscope and specific surface area measurement to identify the crystal structure and morphology of the particles. Also the effect of varying the concentration and feed rate of the precursor solution was studied. The primary size of the particles were 5-20 nm and the oxide was hematite, maghemite and magnetite when the precursor was iron(III) nitrate, and maghemite and magnetite when the precursor was ferrocene.

## ALKUSANAT

Tämä diplomityö on tehty Tampereen teknillisessä yliopistossa fysiikan laitoksella aerosolifysiikan laboratoriossa. Työn taustalla on EU:n rahoittama FP7 projekti NANO-DEVICE (projekti numero CP-IP 211464-2), jota varten nesteliekkiruiskulla tuotettua rautaoksidia tutkitaan ja kehitetään sitä niin, että saataisiin tuotettua puhdasta magnetiittia.

Haluan kiittää laboratorion väkeä kaikesta avusta, erityisesti tekniikan tohtori Mikko Aromaata ja diplomi-insinööri Janne Haapasta. Aroma toimi myös työn ohjaajana. Tampereen teknillisen yliopiston materiaalitekniikan laitokselta kiitän Juha-Pekka Nikkasta XRD-mittauksista, Mari Honkasta TEM-kuvista sekä Leo Hyväristä BET-mittauksesta. Optoelektroniikan tutkimuskeskukselta kiitän Turkka Salmista Raman-mittauksista. Lisäksi kiitän muuta liekkilaboratorion väkeä mittausavusta. Annan suuret kiitokset professori Jyrki Mäkelällä ohjauksesta, tehtävän antamisesta ja työn tarkastamisesta. Kiitokset myös perheelle näistä älynlahjoista ja tukemisesta, sekä kavereille luovista tauoista jotka antoivat tarpeellista rentoutusta.

Tampereella 15.03.2013

Heikki Suhonen

## SISÄLLYS

Tiivistelmä.....	ii
Abstract .....	iii
Termit ja niiden määritelmät .....	vi
1 Johdanto.....	1
2 Teoria.....	2
2.1 Magneettisuus ja materiaalit .....	2
2.1.1 Magneettisuus.....	2
2.1.2 Rautaoksidit.....	6
2.2 Aerosolit ja kerääminen.....	9
2.2.1 Aerosolihiukkasten liike .....	9
2.2.2 Aerosolin sähköinen keräys ja luokittelu .....	11
2.2.3 Nanohiukkasten tuotto aerosolimenetelmin.....	16
3 Kokeelliset menetelmät .....	18
3.1 Nanohiukkasten tuottolaitteisto.....	19
3.2 Prekursorit.....	20
3.3 Nanohiukkasten keräys ja kokoluokittelu.....	20
3.3.1 Sähkösuodatin .....	21
3.3.2 SMPS .....	23
3.3.3 Impaktori.....	25
3.4 Analyysit.....	27
3.4.1 Raman-spektroskopia .....	28
3.4.2 Röntgen-spektroskopia .....	29
3.4.3 Läpäisyelektronimikroskooppi.....	30
3.4.4 Ominaispinta-ala.....	32
4 Tulokset .....	33
4.1 Aerosolijakaumat.....	33
4.2 Hiukkasten morfologia (TEM).....	35
4.3 Hiukkasten koostumus.....	36
4.3.1 Röntgendiffraktio .....	36
4.3.2 Raman-spektroskopia .....	38
4.3.3 Nitraatin väkevyyden vaikutus.....	40
4.4 Kooste tuloksista .....	43
5 Johtopäätökset.....	47
Lähteet.....	48

## TERMIT JA NIIDEN MÄÄRITELMÄT

$C_c$	korjauskerroin
B	hiukkasen mekaaninen liikkuvuus
$D_p$	hiukkaskoko
$d_a$	aerodynaaminen halkaisija
$d_e$	ekvivalenttinen tilavuushalkaisija
$d_s$	Stokesin halkaisija
E	sähkökentän voimakkuus
e	alkeisvaraus
$F_E$	hiukkaseen kohdistuva voima sähkökentässä
U	jännite
$V_{TE}$	hiukkasen nopeus sähkökentässä
$v_x$	hiukkasen nopeus suunnassa x
$v_y$	hiukkasen nopeus suunnassa y
x	sähkösuodattimen levyjen välinen etäisyys
y	sähkösuodattimen levyjen pituus
Z	hiukkasen sähköinen liikkuvuus
$\eta$	kaasun viskositeetti
$\pi$	pii
BET	ominaispinta-alan mittausmenetelmä
CPC	kondensatiohiukkaslaskuri
DMA	differentiaalinen liikkuvuuskokoanalysointilaite
ELPI	sähköinen alipaineimpaktori
ESP	sähkösuodatin
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	hematiitti
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	maghemiitti
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	magnetiitti
SMPS	pyyhkäisyliikkuvuuskokoluokittelija
TEM	läpäisyelektronimikroskooppi
XRD	röntgendiffraktio

# 1 JOHDANTO

Nanohiukkasiksi luetaan alle mikrometrin kokoiset partikkelit, yleensä 1-100 nm halkaisijaltaan olevat orgaaniset ja epäorgaaniset hiukkaset. Niiden pieni koko ja korkea pinta-ala –tilavuus -suhde tuo useita uusia ominaisuuksia verrattuna bulkkimateriaaleihin (Wang et al, 2003), ja näin ollen myös magneettisilla nanohiukkasilla on useita ainutlaatuisia magneettisia ominaisuuksia. Näitä on mm. superparamagneettisuus, korkea koersiviteetti, alhainen Curien lämpötila ja korkea magneettinen susceptibiliteetti.

Kansan kielessä rautaoksidi tunnetaan ruosteena, mutta syntetisoiduille rautaoksidinanohiukkasille on monia teknisiä sovelluksia. Rautaoksidin yleisimmät hapetustasot ovat hematiitti  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  sekä magnetiitti  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , joista magnetiitilla on paremmat magneettiset ominaisuudet. Rautaoksidin etu muihin magneettisiin aineisiin verrattuna on sen myrkyttömyys. Koon ja muodon mukaan muuttuvat optiset ominaisuudet ja superparamagnetismi tuovat käyttökohteita muun muassa terabittitason magneettisissa tallennuslaitteissa (Yan et al, 2003), pinnan funktionalisoinnissa, katalyysissa, antureissa, nanoputkien kasvualustana, magneettikuvauksessa (Wu et al, 2008) (Zheng et al 2006) (Ashby et al, 2009) ja kohdennetussa lääkeannostelussa (Bystrzejewski et al, 2005). Verenkiertoon ajatut nanohiukkaset muuttavat lähistön molekyylien käyttäytymistä ja ne voidaan päällystää lääkeaineella. Rautaoksidi on tähän hyvä aine magneettisten ominaisuuksiensa ja myrkyttömyytensä puolesta.

Rautaoksidinanohiukkasia on perinteisesti valmistettu erilaisin nestekemiallisin menetelmin. Näiden haittana on kuitenkin monimutkaisuus, hitaus ja pienet tuottomäärät. Liekkimenetelmillä saadaan helposti ja nopeasti suuret määrät jauhetta, mutta hiukkaskoon ja hapetustason kontrollointi on vaikeampaa. Tämän työn tarkoituksena onkin kehittää ja tutkia nesteliekkiruiskulla tuotettua rautaoksidia ja tähdätä magnetiitin tuottoon.

## 2 TEORIA

Aerosolihiukkasiksi sanotaan kiinteitä tai nestemäisiä hiukkasia, jotka leijuvat kaasumaisessa väliaineessa. Hiukkasten koko voi vaihdella välillä 0,001 – 100  $\mu\text{m}$  ja monesti 100 nm:ä pienempiä hiukkasia sanotaan hienoiksi ja 1  $\mu\text{m}$ :ä suurempia karkeiksi hiukkasiksi. Näiden väliin jää niin sanottu siirtymäalue, missä hiukkasten ominaisuudet eivät selvästi kuulu kumpaankaan pääryhmään. Kohdassa 2.2 esitellään, miten aerosolit syntyvät luonnossa.

Aerosolihiukkasia myös tuotetaan nanoteknologian käyttöön. Kohdassa 3.1 esitellään nesteliikkiruisku, jolla nanohiukkaset tuotettiin tässä työssä. Muita synteesimenetelmiä on muun muassa putkiuuni (Keskinen et al, 2004), jossa lähtöaine kyllästetään kantaja-kaasuun, sekä laser ablaatio (Charles et al, 2003), jossa materiaali saadaan höyrystymään nanohiukkasiksi suuritehoisilla laserpulsseilla.

### 2.1 Magneettisuus ja materiaalit

Rautaoksidoille ominaista on magneettisuus. Rautaoksidoja taas on useita erilaisia, joten myös niiden magneettiset ominaisuudet vaihtelevat. Tässä kappaleessa perehdytään ensin hieman magneettisuuden eri lajeihin ja sitten rautaoksidien eri lajeihin. Kun yhtälöön otetaan vielä nanoluokan koko, voivat magneettiset ominaisuudet vaihtua vaikka aine on sama.

#### 2.1.1 Magneettisuus

Magnetismi on fysiikan ilmiö, jossa magneettikenttä vuorovaikuttaa aineen kanssa. Magneettikentällä on vaikutus kaikkiin kappaleisiin, mutta vaikutuksen voimakkuus vaihtelee huomattavasti kappaleen materiaalin mukaan, sillä eri materiaaleilla on eri magnetismin lajeja. Magnetismin lajeista ferromagnetismi on tunnetuin ja näkyvin, sillä se on kaikista voimakkain. Tässä kappaleessa esitellään lyhyesti magneettisuuden eri lajit.



## **Diamagnetismi**

Diamagnetismi esiintyy vain kun kappaleeseen vaikuttaa ulkoinen magneettikenttä. Sitä esiintyy kaikissa materiaaleissa, mutta ilmiö on hyvin heikko joten se jää muiden magnetismin muotojen varjoon. Jos aine on pelkästään diamagneettinen, niin sillä ei ole magneettimomentteja elektronien parillisesta määrästä johtuen – magneettisia dipoleita ei pääse muodostumaan. Näin ollen esiintyvät voimat johtuvat pelkästään elektronien liikeratojen muutoksesta ulkoisen magneettikentän vaikutuksesta. Magneettikenttään asetettuna se heikentää lievästi vuontiheyttä. Diamagneettisen aineen susceptibiliteetti on negatiivinen ja suhteellinen permeabiliteetti hiukan ykköstä pienempi. Diamagnetismi on riippumaton lämpötilasta. (Eriksson, 1988)

## **Paramagnetismi**

Paramagneettiset aineet sisältävä pysyviä magneettisia dipolimomentteja. Kun paramagneettinen aine viedään ulkoiseen magneettikenttään, se vetää ainetta puoleensa. Aine ei ole magneettinen ilman ulkoista kenttää. Pysyvät magneettiset momentit johtuvat aineiden atomien elektronien spineistä ja rataliikemäärämomenteista. Nämä magneettiset momentit ovat ilman ulkoisen magneettikentän vaikutusta täysin epäjärjestäytyneessä tilassa, mutta ulkoisessa magneettikentässä niistä osa järjestäytyy osoittamaan magneettikentän kanssa samaan suuntaan

Paramagneettisen aineen magnetoituma riippuu ulkoisen magneettikentän lisäksi voimakkaasti lämpötilasta. Lämpötilan noustessa lämpöliike kasvaa ja dipolit eivät pysy yhtä hyvin ulkoisen kentän suunnassa. (Eriksson, 1988)

## **Ferromagnetismi**

Aine magnetoituu voimakkaasti. Ferromagnetismia esiintyy raudassa, koboltissa ja nikkelissä sekä huoneenlämpötilan alapuolella harvinaisissa maametalleissa. Ferromagnetismia esiintyy vain kiinteissä aineissa. Ferromagneettinen aine koostuu alkeisalueista, joiden sisällä dipolit magneettimomentteineen ovat järjestäytyneet samansuuntaisesti myös ilman ulkoista magneettikenttää. Järjestäytyminen johtuu elektronien välisestä vuorovaikutuksesta. Vierekkäisten alkeisalueiden suunta on kuitenkin eri, joten aine ei ulkoisesti vaikuta magneettisella. Ulkoisen magneettikentän vaikutuksesta alkeisalueet järjestyvät samansuuntaisesti, jolloin aine saa vahvan magnetoituman.

Ferromagnetismi riippuu myös lämpötilasta. Niin sanotun Curien lämpötilan yläpuolella aine muuttuu paramagneettiseksi, koska elektronien lämpöliike rikkoo vuorovaikutuksen, joka pitää dipolit samansuuntaisena alkeisalueiden sisällä. (Eriksson, 1988)

### **Antiferromagnetismi**

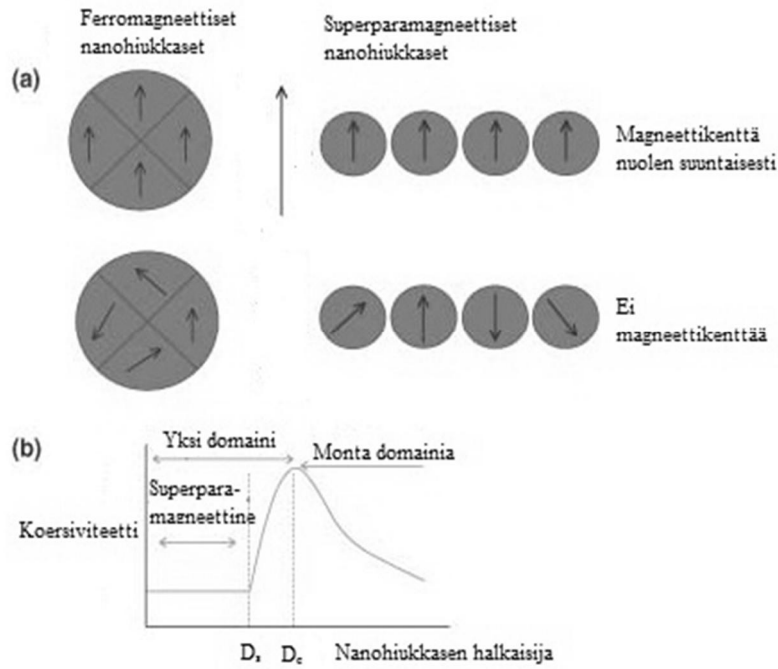
Antiferromagnetismi on harvinainen ilmiö, joka esiintyy vain alhaisissa lämpötiloissa jollain metallien oksideilla, kuten hematitilla. Se käyttäytyy kuten ferromagnetismi, mutta vierekkäisten alkeisalueiden spinit ovat täysin vastakkaisen suuntaisia ilman ulkoista magneettikenttää. Näin ollen aine ei vaikuta magneettiselle ulospäin.

### **Ferrimagnetismi**

Ferrimagneettisen aineen vierekkäiset alkeisalueet osoittavat vastakkaisiin suuntiin, mutta ovat hieman erisuuruisia, aiheuttaen pienen ulkoisen magneettimomentin. Esimerkiksi magnetiitilla hilarakenteessa on sekä  $\text{Fe}^{2+}$  sekä  $\text{Fe}^{3+}$  -ioneja, jotka aiheuttavat magneettisten alkeisalueiden dipolimomentin erisuuruuden. (Eriksson, 1988)

### **Superparamagnetismi**

Superparamagnetismi on ilmiö, joka esiintyy ferro- tai ferrimagneettisissä nanopartikkeleissa. Tarpeeksi pienissä nanopartikkeleissa magnetisaatio voi yhtäkkiä muuttaa suuntaa lämpötilan vaikutuksesta. Magneettinen susceptibiliteetti on paljon suurempi kuin paramagneeteilla, koska yhdessä hiukkasessa on vain yksi magneettinen alue (Bandyobadhyay, 2008). Kuvassa 2.1 on selitetty ilmiötä.

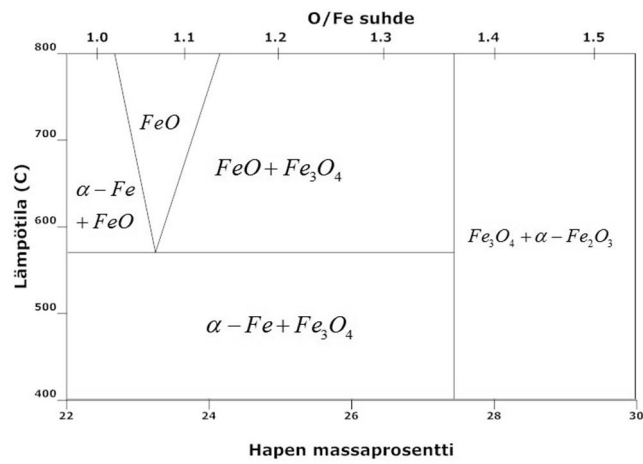


Kuva 2.1: Superparamagnetismi ja ferromagnetismi käyttäytyvät samankaltaisesti (Shi-vang, Xiaohu, 2009)

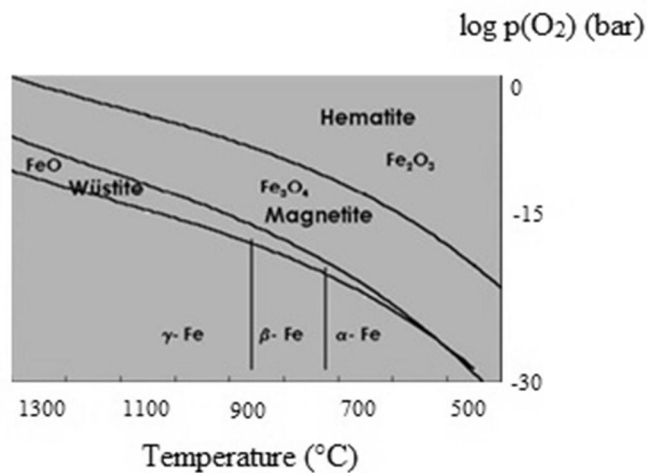
Superparamagneettiset hiukkaset käyttäytyvät samoin kuin paramagnetismi, kun käytetään ferromagneettista ainetta. Superparamagneettisen aineen saturaatiomagnetismi voisi olla paljon korkeampi kuin normaalin paramagneettisen eikä remanenssimagnetisäitiä ole ilman ulkoista kenttää. (Ge et al, 2007)

## 2.1.2 Rautaoksidit

Rautaoksideja on 16 erilaista, joista ainoastaan kuusi kuuluu oksideihin, muiden kuuluessa hydroksideihin tai oksidihydrokseihin. Ne kaikki ovat muodostuneet rauta-atomista yhdessä happi- ja hydroksidi-ionien kanssa. Rautaoksidit esiintyvät kiderakenteisina, joiden muoto ja koko riippuvat oksidien syntyolosuhteista. Rautaoksidien faasidiagrammeja on esitetty kuvassa 2.2.



a) (Lashin et al, 2008)



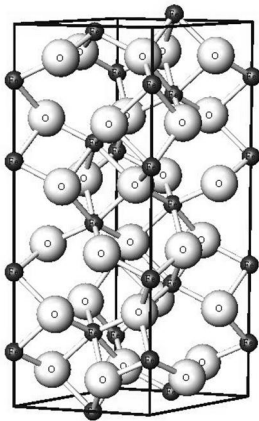
b) (Wendel, 2012)

Kuva 2.2 a) ja b) Rautaoksidin faasidiagrammeja.

Tämän työn osalta kiinnostavia ovat hematiitti ja magnetiitti, koska niiden on huomattu olevan tuotteet nesteliikkiruiskulla työskennellessä. Näiden välimuoto, metastabiili maghemiitti, täytyy ottaa myös huomioon.

### 2.1.2.1 Hematiitti

Hematiitti ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) on vanhin tunnettu rautaoksidi. Sitä löytyy laajalti maaperästä ja kivistä. Puuterimainen hematiitti on väriltään punainen, kun taas suurikiteisenä se esiintyy mustana tai kiiltävän harmaana. Rakenne on muodostunut hcp-rakenteisista anionikerroksista. Hematiitti on erittäin stabiili ja erilaisten oksidien muutosprosessien viimeinen vaihe. Se on myös tärkeä pigmenttiaine ja malmi. Kiderakenne on heksagonaalinen (kuva 2.3).

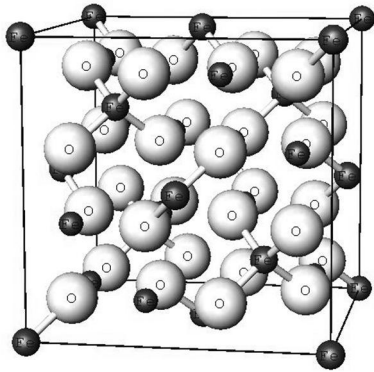


Kuva 2.3: Hematiitin kiderakenne (Geocities)

Hematiitti on paramagneettinen aine, mutta muuttuu kylmissä lämpötiloissa antiferromagneettiseksi. (Cornell, 1996)

### 2.1.2.2 Magnetiitti

Musta magnetiitti ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) on ferrimagneettinen aine, joka koostuu sekä rauta(II):sta sekä rauta(III):sta. Se on ainoa mineraali jolla on voimakkaat magneettiset ominaisuudet. Pieniä pitoisuuksia magnetiittia voi löytää lähes kaikista kiteisistä kivistä ja se on tärkeä rautamalmin lähde. Se aiheuttaa titaanimagnetiitin kanssa kivien magneettiset ominaisuudet. Magnetiittia on löydetty myös bakteereista, hyönteisistä kuten ampiaisista ja termitteistä, linnuista ja jopa ihmisistä. Sen uskotaankin olevan tekemisissä magneettisen suunnistuksen kanssa. Kiderakenne on kuutiollinen (kuva 2.4).



Kuva 2.4: Magnetiitin kiderakenne (Geocities)

Magnetiitti voi hapettua hematiitiksi tai maghemiitiksi. Hapettumisprosessi riippuu magnetiittihiukkasten ominaispinta-alasta siten, että alle  $4 \text{ m}^2/\text{g}$  hapettuu nukleaatiomekanismilla: tällöin kaikki magnetiitti voi hapettua vain yli  $400^\circ\text{C}$  lämpötiloissa. Kun ominaispinta-ala on yli  $4 \text{ m}^2/\text{g}$ , kuten nanohiukkasissa on selvästi, hapettuminen on jatkuva yksivaiheinen reaktio, jossa magnetiitti muuttuu maghemiitiksi. Muutos tapahtuu  $150\text{-}400^\circ\text{C}$  lämpötiloissa (Farrell, 1973). Viimeisten tutkimusten mukaan (Li et al., 2012) muuttuminen maghemiitiksi alkaa jo  $109^\circ\text{C}$  lämpötilassa laserilla lämmitettäessä, ja siitä eteenpäin hematiitiksi  $500^\circ\text{C}$  lämpötilassa.

Hiukkaskoon ja lämpötilan lisäksi hapettumisreaktioihin vaikuttaa myös epäpuhtaudet, kosteus ja kiderakenteen täydellisyys. (Cornell, 1996)

### 2.1.2.3 Maghemiitti

Maghemiitti ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) on magnetiitin metastabiili hapettumistuote ja ne ovat kiderakenteeltaan samanlaiset. Ainoa ero on se, että maghemiitissä on vain  $\text{Fe}^{2+}$  ioneja kun magnetiitissa on sekä  $\text{Fe}^{2+}$  sekä  $\text{Fe}^{3+}$  -ioneja. Lämmitettäessä maghemiitti käy läpi peruuttamattoman muutoksen hematiitiksi. Maghemiitti on punaruskea, ferrimagneettinen materiaali. Sitä käytetään magneettisissa tallennuslaitteissa sekä pigmenttiaineena ja sitä löytää maaperästä magnetiitin rapautumistuotteena sekä muiden rautaoksidien ja orgaanisten aineiden reaktiotuotteena. (Cornell, 1996)

## 2.2 Aerosolit ja kerääminen

Ilmakehään syntyy hiukkasia sekä luonnostaan että ihmisen toiminnan seurauksena. Luonnostaan hiukkasia syntyy esimerkiksi tulivuorenpurkauksissa sekä tuulen vaikutuksesta mekaanisesti. Ihmisen toiminnan seurauksena hiukkasia syntyy mm. teollisuudessa, liikenteessä ja pienpoltossa. Ihmistoiminta tuottaa globaalisti arviolta 10 – 50 % pienhiukkasista, mutta lähteet ovat hyvin epätasaisesti jakautuneet siten että kaupunki-alueilla ihmisen vaikutus on määräävä. Hiukkaset voidaan jakaa myös paikallisista lähteistä syntyneisiin ja kaukokulkeutuneisiin hiukkasiin. Hiukkaset liikkuvat hyvin pitkiäkin matkoja ilmavirtojen mukana. (Hiukkastieto, 2008)

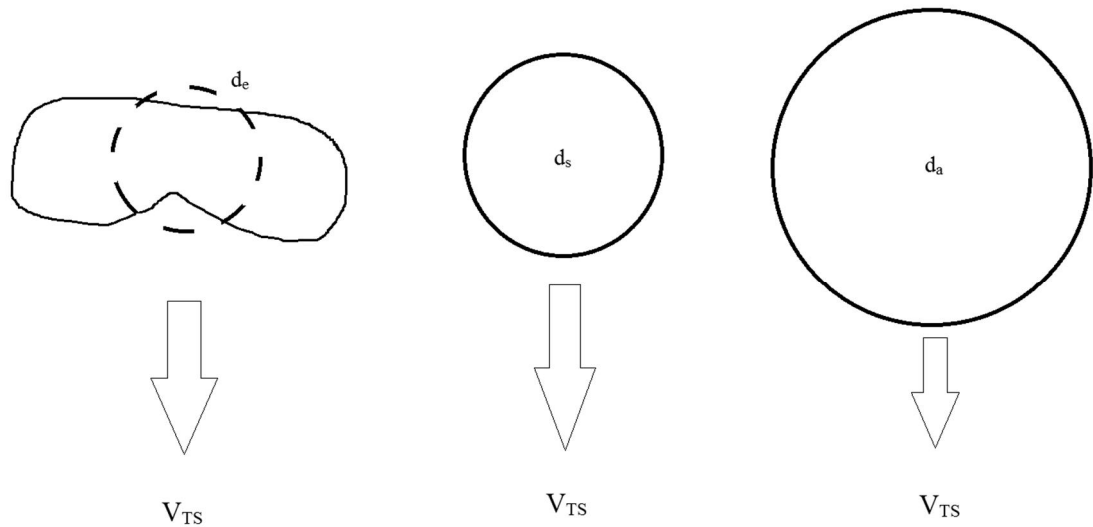
Liikenne tuottaa hiukkasia kahdella eri tavalla, katupölynä sekä pakokaasuina. Katupölyhiukkaset ovat enimmäkseen suuria ja koostuvat pääasiassa maaperästä tavattavista yhdisteistä kuten alumiinista, kalsiumista, kaliumista, natriumista. Ne nousevat ilmakehään liikenteen ilmavirtojen seurauksena. Pakokaasuhiukkaset ovat pieniä ja koostuvat pääosin noesta, hiilivedyistä ja sulfaateista. Pakokaasuissa on sekä epätäydellisen palamisen seurauksena syntyneitä hiukkasia että ilmassa höyryistä kuten rikkihaposta muodostuvia hiukkasia. Yleisesti diesel-moottorit tuottavat enemmän hiukkasia kuin bensiinimoottorit.

### 2.2.1 Aerosolihiukkasten liike

Aerosolihiukkasten liike perustuu pääosin tavalliseen mekaniikkaan, mutta hiukkasten pienen koon vuoksi huomioon täytyy ottaa asioita, jotka eivät välttämättä heti tulisi mieleen. Hiukkasten dimensioiden ja massan ollessa pieniä, vaikuttavat muun muassa ilmanvastus merkittävän paljon ja painovoima häviävän vähän. Aerosolihiukkasten ominaisuudet on kerrottu kattavasti Hindsin kirjassa. (Hinds, 2001)

Hiukkasten ajatellaan yleensä olevan pyöreitä ja pallomaisia. Todellisuudessa ne ovat kuitenkin epäsäännöllisiä, kuten ketjumaisia, rypälemäisiä tai sauvamaisia. Hiukkaskoolle on määritelty keskenään vertailukelpoisia käsitteitä, jotta niiden fysikaalisia ominaisuuksia pystyttäisiin vertailemaan. Tällöisiä ovat esimerkiksi aerodynaaminen halkaisija, Stokesin halkaisija ja sähköinen liikkuvuus koko.

Aerodynaaminen halkaisija kertoo yksikkötiheyden ( $1000 \text{ kg/m}^3$ ) omaavan ja todellisen hiukkasen putoamisnopeudella laskeutuvan pallomaisen hiukkasen halkaisijan. Stokesin halkaisijalla puolestaan kuvataan sellaisen pallomaisen hiukkasen halkaisijaa, jolla on sama ainetiheys ja putoamisnopeus kuin todellisella hiukkasella. Kuvassa 2.5 on havainnollistettu eri halkaisijoiden omaavien hiukkasten eroja. Todelliselle hiukkaselle voidaan ilmanvastusvoiman kautta määrittellä muototekijä  $\chi$ , joka kuvaa hiukkasen muodollista poikkeamaa pallomaisesta kappaleesta.



Kuva 2.5: Todellinen hiukkanen ja sen ekvivalenttinen tilavuushalkaisija  $d_e$  sekä samalla putoamisnopeudella putoavat Stokesin  $d_s$  ja aerodynaamisen halkaisijan  $d_a$  omaavat hiukkaset.

Oleellinen aerosolin aerodynaamisiin ominaisuuksiin liittyvä dimensioton suure on **Reynoldsin luku**. Reynoldsin luvulla voidaan saada tietoa virtauksen luonteesta, eli onko se laminaarista vai turbulenttista. Reynoldsin luku määritellään fluidiin vaikuttavien voimien, hitausvoiman ja kitkavoiman, suhteena.

Eräs merkittävimmistä aerosolihiuksen liikettä kuvaavista suureista on hiuksen **putoamisnopeus**, joka määrittelee aerosolin pysyvyyden. Lisäksi putoamisnopeutta käytetään useasti aerosolihiuksien koon määrittämiseen. Hiukkaset on jaettu putoamisnopeutensa mukaan kahteen alueeseen:

#### **Stokesin alue:**

Hiukkanen putoaa ”hiljaa”, Reynoldsin luku on pieni ja hiukkanen on pieni. Siten myös virtaus hiuksen ohi on laminaarista. Hiuksen kokema vastusvoima on verrannollinen nopeuteen.

#### **Newtonin alue:**

Hiukkanen putoaa ”kovaa”, Reynoldsin luku on suuri ja hiukkanen on ”suuri”. Virtaus hiuksen ohi on turbulenttia. Vastusvoima on verrannollinen nopeuden neliöön.

Stokesin lain perusteella voidaan määrittellä hiuksen mekaaninen liikkuvuus (Hinds, 2001):



$$B = \frac{C_c}{3\pi\eta D_p}. \quad (2.1)$$

missä  $C_c$  on korjauskerroin,  $\eta$  kaasun viskositeetti ja  $D_p$  hiukkaskoko. Nesteliekkiruis-kulla tuotettu aerosoli kuuluu Stokesin alueeseen, joten keskitytään siihen.

Lämpöliikkeen vuoksi ilman kaasumolekyylit ja hiukkaset törmäilevät epäsäännöllisesti toisiinsa. Yhden hiukkasen satunnaista liikettä kutsutaan Brownin liikkeeksi ja se aiheuttaa hiukkasten siirtoa korkeammasta pitoisuudesta kohti pienempää pitoisuutta. Tätä hiukkasten nettoliikettä sanotaan **diffuusioksi** ja se on sitä voimakkaampaa mitä pienemmistä hiukkasista on kyse.

Diffuusion voimakkuutta kasvattaa myös hiukkasten mekaaninen liikkuvuus ja lämpötila. Diffuusion takia pienet hiukkaset (alle 1  $\mu\text{m}$ ) voivat tarttua pintoihin esimerkiksi putkessa kulkiessaan ja syntyy häviöitä.

Tässä työssä tuotetut rautaoksidinanohiukkaset ovat kooltaan 5 nm – 200 nm, joten ne kuuluvat Stokesin alueeseen.

## 2.2.2 Aerosolin sähköinen keräys ja luokittelu

Varattuun hiukkaseen kohdistuu sähkökentässä voima

$$F_E = qE = neE \quad (2.2)$$

missä  $q$  on hiukkasen varaus ja  $E$  sähkökentän voimakkuus. Hiukkasen varauksen on osoitettu (Millikan, 1911) olevan alkeisvarauksen  $e$  monikerta  $n$ .

Hiukkasen nopeus sähkökentässä saadaan ratkaisemalla viskoosin vastusvoiman ja sähkökentän aiheuttaman voiman välinen yhtäsuuruus. Loppunopeudeksi laminaarisella eli pyörteettömällä alueella saadaan

$$V_{TE} = \frac{neC_c}{3\pi\eta D_p} E. \quad (2.3)$$

Nyt voidaan määritellä sähköinen liikkuvuus

$$Z = \frac{V_{TE}}{E} = neB, \quad (2.4)$$

jossa on siis selvä yhteys mekaaniseen liikkuvuuteen.

Aerosolihiukkaset ovat yleensä luonnostaan jonkin verran varautuneita, mutta niitä voidaan myös varata monin eri tavoin. Varaamisen periaate on törmäyttää varattu ioni aerosolihiukkasen kanssa, jolloin varaus siirtyy hiukkaselle. Se onnistuu esimerkiksi radioaktiivisen lähteen, UV-valon tai elektronisuihkun avulla. Jos hiukkaset ovat yhdenmerkkisesti varautuneita, puhutaan unipolaarisesti varautuneesta aerosolista. Aerosolin, joka sisältää sekä positiivisia että negatiivisia varauksia, sanotaan olevan bipolaarisesti varautunut.

Bipolaarinen diffuusiovaraus voidaan toteuttaa johtamalla aerosoli kammioon, jossa on jokin radioaktiivinen lähde kuten Ni-63, Kr-85 tai Am-241. Lähteen emittoimat elektronit tai helium-ytimet ionisoivat ilmaa muodostaen varautuneen pilven. Pilven läpi kulkiessaan aerosoli varautuu hiukkasten ja ionien diffuusio liikkeen ansiosta. Riittävän suurella ionipitoisuudella ja aerosolin viipymäajalla saavutetaan tasapainotilanne erisuuruuksille varauksille hiukkaskoon funktiona.

Negatiivisten ionien keskimääräinen liikkuvuus,  $Z_{i-} = 1,35 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ , on hieman pienempi kuin positiivisten,  $Z_{i+} = 1,20 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  (Hinds, 2001), joten varautumistodennäköisyyksissä on pieni polariteettiero. Unipolaarisessa diffuusiovarauksessa käytetään vain yhtä polariteettia, jolloin toisenmerkkisten varausten neutraloiva vaikutus puuttuu. Tavallisesti unipolaarisena varaajana käytetään koronavaraajaa, josta myöhemmin lisää.

Diffuusiovarautumisessa hiukkasen saama varaus ei saturoidu, vaan kasvaa ajan funktiona, mutta hiukkasen varautumista hidastaa kuitenkin jo kertyneiden varausten sähköiset repulsiivoimat tulevia hiukkasia kohti.

Kenttävaraamisessa ionit ohjataan sähkökentän avulla aerosoliin, joka kulkee kenttäviivojen läpi. Koska hiukkasen johde- tai eristeominaisuudet muuttavat ulkopuolista sähkökenttää hiukkasen läheisyydessä, riippuu kenttävarauksella saatu varaus myös hiukkasen permittiivisyydestä.

Kenttävarautumisella saavutetaan saturaatiovaraus riittävän pitkällä varausajalla. Aika ei riipu hiukkasen koosta eikä sähkökentän voimakkuudesta, vaan yksin ionien määrästä. Diffuusiovarauksen tapaan myös kenttävarauksessa esiintyy eroja varattavan polariteetin mukaan.

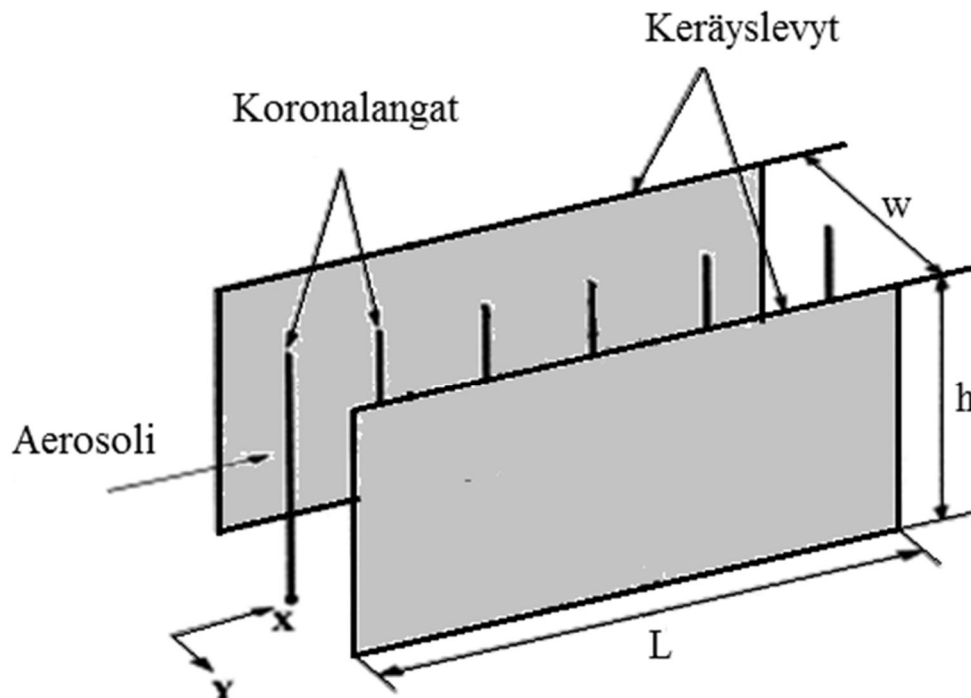
Koronavaraamisessa käytetään korkeajännitteistä lankaa tai jotain muuta teräväreunaista elektroodia, joka asetetaan korkeaan sähkökenttään. Kohtuullisen suurissa sähkökentissä elektronit kiihtyvät nopeuksiin, joissa elektronien törmäykset kaasumolekyylien kanssa aiheuttavat ionisoitumista. Syntyvät uudet vapaat elektronit jatkavat törmäysten sarjaa, jolloin syntyy elektronivyöry. Tällöin syntyy korona, joka tuottaa runsaasti ioneja kaasuun.

Purkauselektrodi voi olla positiivisessa tai negatiivisessa potentiaalissa. Negatiivinen korona on hiukan stabiilimpi (Hämeri & Mäkelä, 2004), mutta vaatii kaasun, joka kykenee absorboimaan vapaita elektroneja. Mikäli väliainekaasu ei ole riittävän elektronegatiivista, aiheuttavat elektronit suuren liikkuvuutensa vuoksi läpilöynteja ja stabiilin koronan esiintyminen on mahdotonta. Lisäksi se tuottaa otsonia.

Sylinterimäistä koronapurkausta käytettäessä aerosoli johdetaan sylinteriin, jossa langan ja seinämän välille syntyy sekä koronapurkaus että myös sähkökenttä, joka siirtää ioneja aiheuttaen kenttävarausta. Jos halutaan toimia vain diffuusiovarauksella, täytyy virtauksen putken läpimitan olla riittävän suuri, jotta aerosoli siirtyy nopeasti alueelle, jossa ei ole sähkökenttää.

Aerosolihiukkasten keräämiseen on kehitetty lukuisia eri laitteita. Kerääminen tapahtuu tavallisesti mekaanisen suodattimen avulla. Tällöin käytetään hyväksi hiukkasen massasta johtuvan inertian tai diffuusion aiheuttamaa liikettä suodatinmateriaalin kuituihin. Tässä kappaleessa tutustutaan sähköstaattiseen hiukkassuodattimeen eli ESP:iin (Electrostatic Precipitator), jossa keräys tapahtuu varaamalla hiukkaset ja keräämällä ne sähkökentän avulla (Hirvelä, 2008) ja (Raatikainen, 2006).

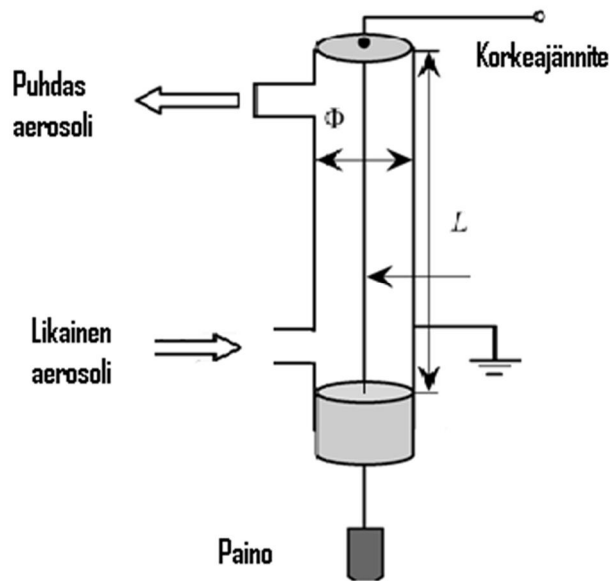
Sähkösuodattimia on normaalisti kahta eri mallia: suorakaiteen muotoisia sekä sylinterisymmetrisiä. Kuvassa 2.6 on kuvattuna yksi malli suorakaide ESP:stä:



Kuva 2.6: Suorakaide ESP (Kim, 2001)

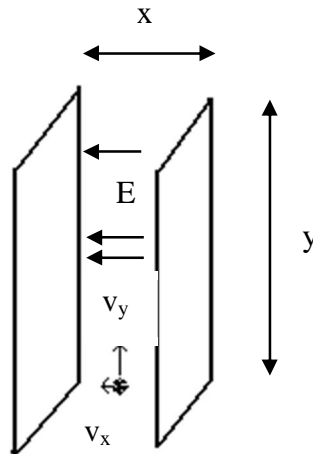
Koronalangat varaavat hiukkaset ja synnyttävät samalla sähkökentän lankojen ja keräyslevyjen väliin. Laite on yksivaiheinen sähkösuodatin, koska varaaminen ja kerääminen tapahtuvat samassa vaiheessa.

Sylinterisymmetrisessä sähkösuodattimessa aerosoli ohjataan putken sisälle. Putken keskellä on koronalanka, joka varaa hiukkaset ja synnyttää sähkökentän langan ja putken seinien välille. Putken seinät toimivat keräyspintana. Kuvassa 2.7 esimerkki sylinterisähkösuodattimesta:



Kuva 2.7: Sylinterisymmetrinen ESP (Tilmatine et al., 2008)

Hiukkasen liikettä sähkösuodattimen sisällä voidaan mallintaa yksinkertaisesti soveltamalla sähkökentän hiukkaseen kohdistaman voiman kaavoja. Otetaan malliksi sähkösuodatin, jossa on vastakkain etäisyydellä  $x$  eri potentiaaleissa olevat levyt (kuva 2.8). Levyjä ennen on varaaja, jossa hiukkanen on saanut  $n$  varausta. Hiukkanen liikkuu ylöspäin ilman virtausnopeudella  $v_y$ . Kun hiukkanen saapuu sähkökenttään, siihen kohdistuu vaakasuora voima, joka vie sitä toista levyä kohti nopeudella  $v_x$ .



Kuva 2.8: Hiukkanen sähkösuodattimessa

Jotta kaikki hiukkaset jäisivät suodattimeen, on niiden kuljettava matka  $x$  vähintään samassa ajassa, kun ne kulkevat matkan  $y$ :

$$v_y = \frac{dy}{dt} = \frac{y}{t} \Rightarrow t = \frac{y}{v_y}$$

$$v_x = \frac{dx}{dt} \Rightarrow \frac{x}{t} = ZE = \frac{neC_c}{3\pi\eta D_p} E$$

$$\Rightarrow v_y = ZE \frac{y}{x} = \frac{neC_c}{3\pi\eta D_p} E \times \frac{y}{x} \quad (2.5)$$

Levyjen välinen sähkökenttä  $E$  on tasainen, ja saadaan kaavasta

$$E = \frac{U}{x}, \quad (2.6)$$

missä  $U$  on levyjen välinen potentiaaliero eli jännite ja  $r$  levyjen välinen etäisyys. Kaava (2.5) pätee myös sylinterisähkösuodattimelle, mutta siinä täytyy ottaa huomioon koronalangon aiheuttama sähkökenttä

$$E = \frac{U}{r \ln(b/a)}, \quad (2.7)$$

missä  $U$  on langan potentiaali,  $r$  etäisyys langasta,  $b$  sylinterin säde ja  $a$  langan säde. Kaava (2.5) ei ota huomioon hiukkasten materiaalia tai virtauksen turbulentsuutta, mutta toimii nanohiukkasille ja sitä voidaan käyttää hyödyksi kun kehitetään sähkösuodattimen keräystehokkuutta.

### 2.2.3 Nanohiukkasten tuotto aerosolimenetelmin

Tässä osiossa selvitetään liekkimenetelmin tuotetun rautaoksidin yleisiä ominaisuuksia. Muualta maailmasta löytyy useita artikkeleita, joissa rautaoksidia on tuotettu erilaisiin tarkoituksiin erilaisin menetelmin. Liekkimenetelmä voi olla diffuusioliekki, esisekoitettu liekki, vety-happi – liekki, käänteinen liekki tai pelkistävä liekki.

Grimm päätyi kokeissaan (Grimm et al, 1997) aina maghemiittiin. He käyttivät lähtöaineena rautapentakarbonyyliä tai rauta(III)asetyyliasetonia liuotettuna tolueneeniin ja käyttivät tavallista vety-happi - liekkiä. XRD-kuvat näyttivät tuotteena olevan maghemiittiä molemmilla prekursoreilla. He tutkivat myös jauheen magneettisia ja termisiä ominaisuuksia. Hypoteesinä esitetään, että liekkimenetelmät suosivat maghemiitin valmistusta riippumatta prekursorin hapettumisasteesta tai liekin lämpötilasta, koska sen kiderakenne on yksinkertainen. Hypoteeseina esitetään myös, että magnetiitin tuotto voisi olla mahdollista epästoikiometrisissä olosuhteissa  $Fe^{2+}$  -ionien tasapainon ansiosta, sekä hematiitin tuotto jos viipymäaika kuumissa olosuhteissa on tarpeeksi pitkä.

Janzen ja Roth (Janzen, Roth, 2001) tuottivat maghemiittia matalapaineisella vety-happi-argon liekillä. Prekursorina käytettiin rautapentakarbonyyliä eri konsentraatioilla. Erona TTY:n liekkilaboratorion olosuhteisiin on siis laminaari liekki. Kokeessa tutkittiin liekin parametrien vaikutusta partikkelien kokoon, partikkelien kokoa ennustavan mallin toimivuutta, mitatun ja TEMillä katsotun hiukkaskoon täsmävyyttä sekä rautaoksidin ominaisuuksia. Motivaationa oli rautaoksidin käyttö tallennusvälineissä.

Guo ja Kennedy (Guo, Kennedy, 2007) tuottivat rautaoksidihiuksia vety-ilma liekissä. Prekursorina oli rautapentakarbonyyli. Partikkelit karakterisoitiin koon, ominaispinta-alan, metallisuuden, kiderakenteen ja hapetusluvun suhteen. Kiderakenteen huomattiin olevan maghemiitin. Tämän tutkimuksen motivaationa oli nanohiukkasten terveysvaikutusten tutkiminen.

Strobel ja Pratsinis (Strobel, Pratsinis, 2009) saivat tehtyä sekä wustiittia, maghemiittia että magnetiittia kontrolloidusti. Raudan hapetuslukua kontrolloitiin ilman ja polttoai-

neen suhdetta muuttelemalla, ja prekursorin valinnalla kontrolloitiin raudan valenssiti-  
laa. Prekursorina oli rautanitraatti sekä rautanaftenaatti. Sytytyskaasuina käytettiin me-  
taani-happi seosta ja lisänä oli vielä typpi suojaakaasuna. Liekkiä jäähdytettiin ja sekoit-  
ettiin toisella suuttimella, josta ruiskutettiin tyypellä hajoitettua deionisoitua vettä. Liek-  
ki oli putken sisällä. Tuloksena oli maghemiittia tai maghemiitin ja magnetiitin sekoit-  
tusta kun prekursorina oli rautanitraattiliuos. Puhdasta magnetiittia saatiin rautanaf-  
tenaatilla lähes stoikiometrisissä olosuhteissa. Molemmilla lähtöaineilla polttoaine-ilma-  
-suhteen kasvattaminen näytti lisäävän  $Fe^{+2}$  ionien määrää  $Fe^{+3}$  ionien sijaan, joten  
magnetiittia muodostui enemmän kuin maghemiittia kun lähtöaineena oli rautanitraatti,  
ja wustiittia enemmän kuin magnetiittia kun lähtöaineena oli rautanaftenaatti. Kaikki  
tuotetut hiukkaset osoittivat superparamagneettista käyttäytymistä ja magnetoituma oli  
suurin magnetiitin ja maghemiitin sekoituksessa.

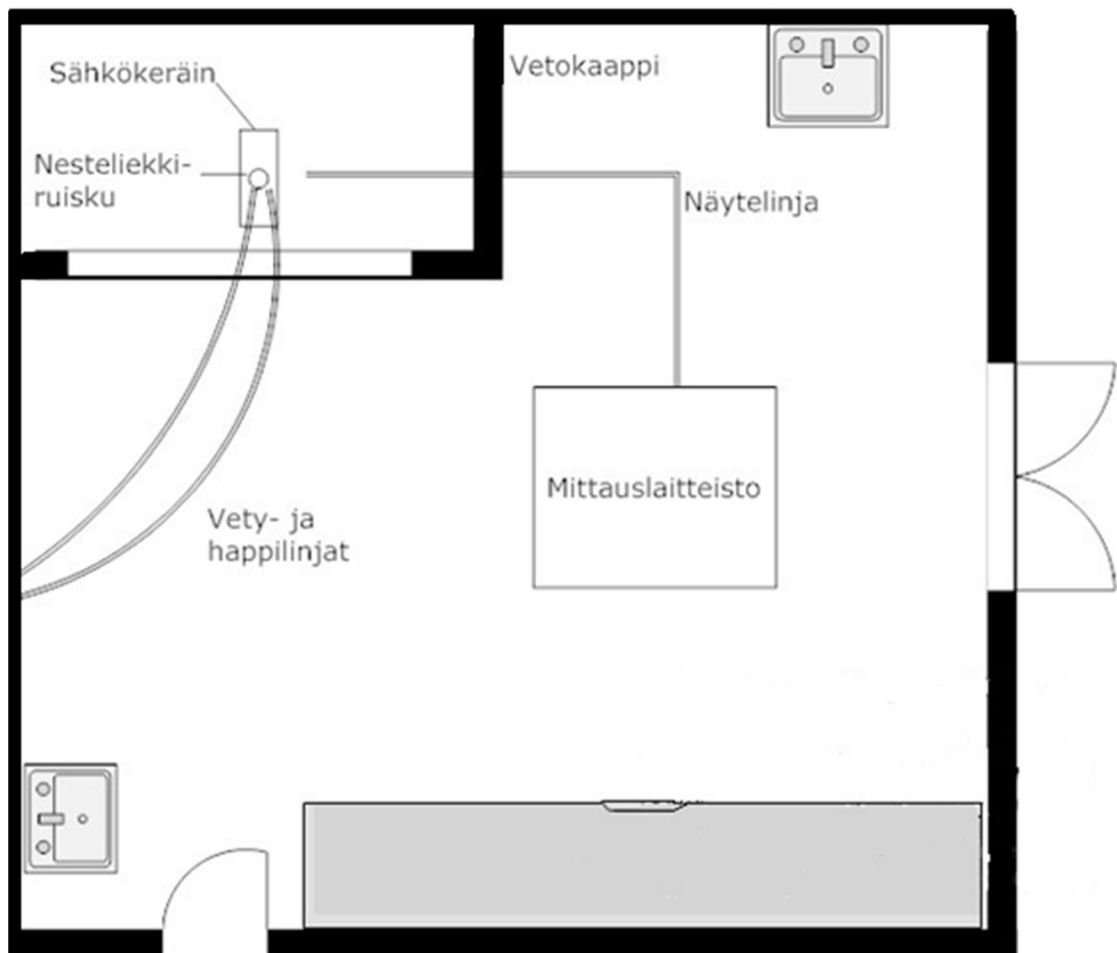
Kumfer et al. (Kumfer et al., 2010) tekivät magnetiittia ja esittävät yhtälön, jolla voi-  
daan ennustaa olosuhteiden stoikiometrisuuden, liekin lämpötilan ja prekursorin vaiku-  
tusta rautaoksidishiukkasten hiukkaskokoon, hapetuslukuun ja magneettisiin ominai-  
suuksiin. Käytössä oli käänteinen liekki, jossa hapettaja syötetään ympäröivään poltto-  
aineen virtaukseen, jolloin hiukkaset syntyvät pelkistävämmissä olosuhteissa. Yhteen-  
vetona voi sanoa, että liekin lämpötilan nosto kasvattaa kidekokoja,  $Fe(II)$  osuutta sekä  
magneettista kyllästyneisyyttä. Lähtöaineena käytettiin rautapentakarbonyyliä ja liekin  
polttoaineena metaania ja etyleeniä.

Taulukko 2.1: Vertailua liekkimenetelmin tuotetusta rautaoksidista eri laboratorioista.

Tekijä	Liekki	Prekursori	Tulos	Huomioitavaa
Grimm et al, 1997	Vety – hap- pi	Nestemäinen, rautapentakarbonyyli / rau- ta(III)asetyyliasetoni	Maghemiitti	Jopa 5 nm hiukkasia
Janzen, Roth, 2001	Vety - happi - argon, laminaari	Kaasumainen, rautapentakarbonyyli	Maghemiitti	Paineen säätely, prekursorin sekoitus argoniin. Hiukkasko- ko 4-20 nm
Guo, Kennedy, 2007	Vety – ilma	Kaasumainen, rautapentakarbonyyli	Maghemiitti	Hiukkaskoko 3-45 nm
Strobel, Pratsinis, 2009	Metaani - happi, typpi	Nestemäinen, rautanitraatti ja rautaftenaatti	Wustiitti, maghemiitti, magnetiitti	Liekin jäähdytys. Hiukkas- koko noin 50 nm
Kumfer et al, 2010	Metaani / Etyleeni, laminaari	Kaasumainen, rautapentakarbonyyli	Magnetiitti	Käänteinen liekki. Hiukkaskoko <20 nm

### 3 KOKEELLISET MENETELMÄT

Kaikki rautaoksidin tuotto tehtiin Tampereen Teknillisen Yliopiston Aerosolifysiikan liekkilaboratoriossa. Tässä työssä käsiteltävä rautaoksidijauhe kerättiin kahdella eri tavalla, sähkösuodattimella ja impaktorilla. Sähkösuodattimella saadaan suuria määriä, jopa grammoja, heterogeenistä jauhetta, eli keräyslevylle jäävät aerosolin hiukkaset kerääntyvät sekaisin ja myös koaguloituvat voimakkaasti. Impaktorilla taas saadaan tehtyä aerosolin kokojaottelu, mutta saatavat jauhemäärät ovat hyvin pieniä, vain muutamia milligrammoja. Kuvassa 3.1 liekkilaboratorion pohjapiirustus, jossa näkyy veto-kaapin sisällä oleva nesteliekkiruisku sekä mittauslaitteiston sijainti silloin, kun se oli käytössä.



Kuva 3.1: Liekkilaboratorio. Mittauslaitteisto oli käytössä vain kyseisiä mittauksia tehdessä, kuten myös sähkökeräin oli asennettuna vain sitä käytettäessä.



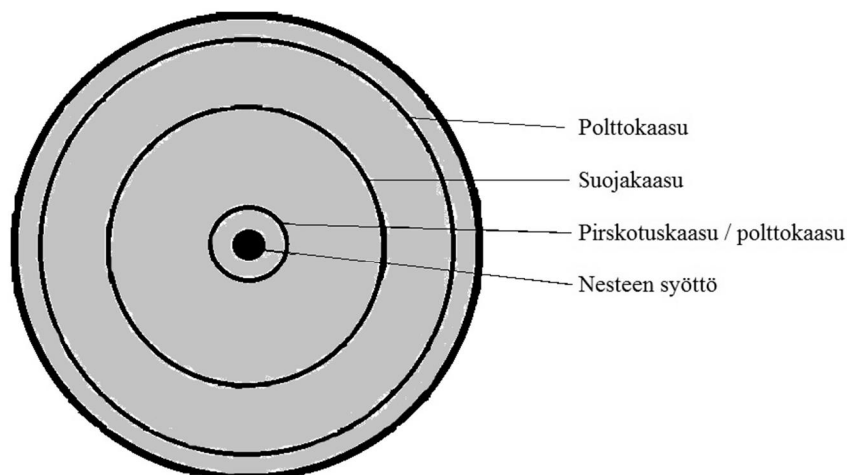
Kaikki aerosoli tuotettiin nesteliikkiruiskulla, jossa kuitenkin käytettiin useita erilaisia prekursoreita. Hiukkastuotto oli kaikissa tapauksissa hyvin voimakas, joten liekkiä käytettiin vetokaapissa ja työntekijät käyttivät asiaankuuluvaa henkilökohtaista suojausta.

Saatuja hiukkasnäytteitä analysoitiin Tampereen Teknillisen Yliopiston Materiaaliteknikan ja Optoelektronikan tutkimuslaitoksissa. Käytössä oli röntgenspektroskopia, BET-analyysi, läpäisyelektronimikroskoopi ja Raman-spektroskopia.

### 3.1 Nanohiukkasten tuottolaitteisto

Nesteliikkiruiskutuksessa nestemäinen lähtöaine pirstotetaan pieniksi pisaroiksi vetyhappi liekkiin. Liekki on voimakkaasti hapettava ja turbulentti ja aiheuttaa kemiallisia reaktioita sekä lähtöaineen höyrystymisen. Lopuksi höyry tiivistyy hiukkasiksi, jotka myös kasvavat liekissä. Monien lähtöaineiden käyttö on mahdollista, sillä useat yhdisteet saadaan liukenemaan johonkin liuottimeen. Menetelmä on kehitetty Tampereen teknillisessä korkeakoulussa (TTKK). Alun perin nesteliikkiruiskutus kehitettiin yhteistyössä Taideteollisen korkeakoulun (TaiK) kanssa lasinvärjäykseen. Jälkeenpäin sille on kehitetty monia muitakin sovelluksia (Tikkanen, 1999).

Nesteliikkiruiskupolttimessa on yleensä kolme kanavaa. Polttimen keskellä on neula, johon lähtöaine syötetään. Sen ympärillä on rengasmaisen kanava pirstotuskaasuvirtaukselle. Pirstotuskaasu toimii samalla myös polttokaasuna, toisen polttokaasun tullessa ulkokehällä olevasta kanavasta. Kolmatta kanavaa käytetään jos liekki halutaan irrottaa polttimen kärjestä. Se sijaitsee polttokaasujen välissä ja kaasuna on yleensä typpi. Kuvassa 3.2 on poikkileikkaus tavallisesta polttimesta.



Kuva 3.2: Nesteliikkiruiskupolttimen suutin edestäpäin.

Yleisesti polttokaasuina käytetään vetyä ja happea niiden puhtaan palotuotteen, veden, vuoksi. Näillä kaasuilla saavutetaan myös erittäin korkea lämpötila, johon ei päästä kovinkaan monella muulla kaasuyhdistelmällä. Toisaalta liekki on turbulentti, mikä lisää lämpötilaa entuudestaan. (Aromaa, 2006)

### 3.2 Prekursorit

Tämän työn yhteydessä rautaoksidia tehtiin usealla eri nestemäisellä prekursorilla. Tulostulosiossa viitataan kyseisiin prekursoreihin taulukossa 3.1 esitetyillä nimillä. Lähtöaineina käytettiin jauhemaisia rautanitraattia ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ) ja ferroseenia ( $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ) joita liuotettiin metanoliin ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) ja ksyleeniin ( $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ ) vastaavasti. Liuokset valmistettiin mittaamalla vaa'alla haluttu massasuhde ja antamalla aineen liueta rauhassa.

Taulukko 3.1: Prekursorit

Prekursori	Lähtöaine	Liuotin	Masasuhde	Rautapitoisuus (mg/ml)	Syöttönopeus	Kaasut ( $\text{O}_2/\text{H}_2$ ) (l/min)
Rautanitraatti 1:4	Rautanitraatti	Metanoli	1:4	40,93	4 ml/min	20/40
Rautanitraatti 1:2	Rautanitraatti	Metanoli	1:2	74,06	2 ml/min	20/40
Rautanitraatti 1:8	Rautanitraatti	Metanoli	1:8	21,6	8 ml/min	20/40
Ferroseeni	Ferroseeni	Ksyleeni	1:8	29,76	4,2 ml/min	20/40

Huomattavaa on, että hiukkastuotto pyrittiin pitämään samalla tasolla, eli jos prekursorin massasuhdetta nostettiin, niin syöttönopeutta pienennettiin.

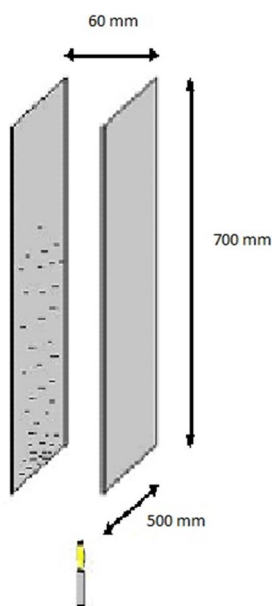
### 3.3 Nanohiukkasten keräys ja kokoluokittelu

Nanohiukkasjauheen keräys nesteliikkiruiskusta on vaativaa, koska hiukkastuotto on niin suuri ja lämpötila korkea. Aerosolifysiikan laboratorion olosuhteisiin optimoidulla sähkösuodattimella saavutetaan paras keräystehokkuus, mutta sillä kerättyä jauhetta voidaan analysoida vasta jälkikäteen.

Aerosolia voidaan mitata laimentamalla sitä reilusti, jolloin hiukkaspitoisuus on mitta-laitteiden vaatimalla tasolla ja samalla lämpötila laskee sopivammaksi. Tätä menetelmää on käytetty impaktorikeräyksessä ja SMPS-mittauksissa.

### 3.3.1 Sähkösuodatin

Työssä käytettävän sähkösuodattimen kehittäminen on alkanut kandityössäni (Suhonen, 2011) ja jatkunut tämän työn aikana. Sähköinen hiukkaskeräin koostuu kahdesta teräslevystä, jotka asetetaan vastakkain pienen välimatkan päähän toisistaan. Toisessa levyssä on pieniä rautalankapiikkejä, jotka toimivat koronavaraajina. Tähän levyyn johdetaan korkea negatiivinen jännite ja toinen levy maadoitetaan, jolloin välissä kulkeva aerosoli varautuu koronapilvissä ja ajautuu maapotentiaalissa olevaan levyyn. Kuvassa 3.3 on periaatekuva suodattimesta ja valokuva kun se on käytössä vetokaapissa.



Kuva 3.3: Vasemmalla on sähkösuodattimen periaatekuva. Oikealla on alaviistosta otettu valokuva suodattimesta, kun se on asennettuna vetokaappiin ja nesteliekkiruisku on käytössä.

Sähkösuodattimen asentamiseen tarvitsee varauslevyn, keräyslevyn, kaksi kolmijalkaa sekä ripustamiseen tarvittavat metalli- ja eristetapit. Kolmijalat asetetaan vastakkain toisiaan ja tukitapit kiinnitetään niiden yläpäähän siten, että ne ovat levyissä olevan reikien kohdalla. Sen jälkeen levyt voidaan ripustaa paikalleen ja jännitelähde kiinnittää levyihin, minkä jälkeen keräin on käyttövalmis.

Suodattimen käyttöön liittyy useita eri säätömahdollisuuksia, joilla voidaan vaikuttaa levyn keräystehokkuuteen. Näistä tärkeimmät ovat levyjen etäisyys liekistä, levyjen etäisyys toisistaan sekä tietysti levyjen välinen jännite. Myös liekistä tulevaan virtaukseen voidaan vaikuttaa suuntaamalla sitä sekä rajoittamalla vetokaapin poistoputkea.

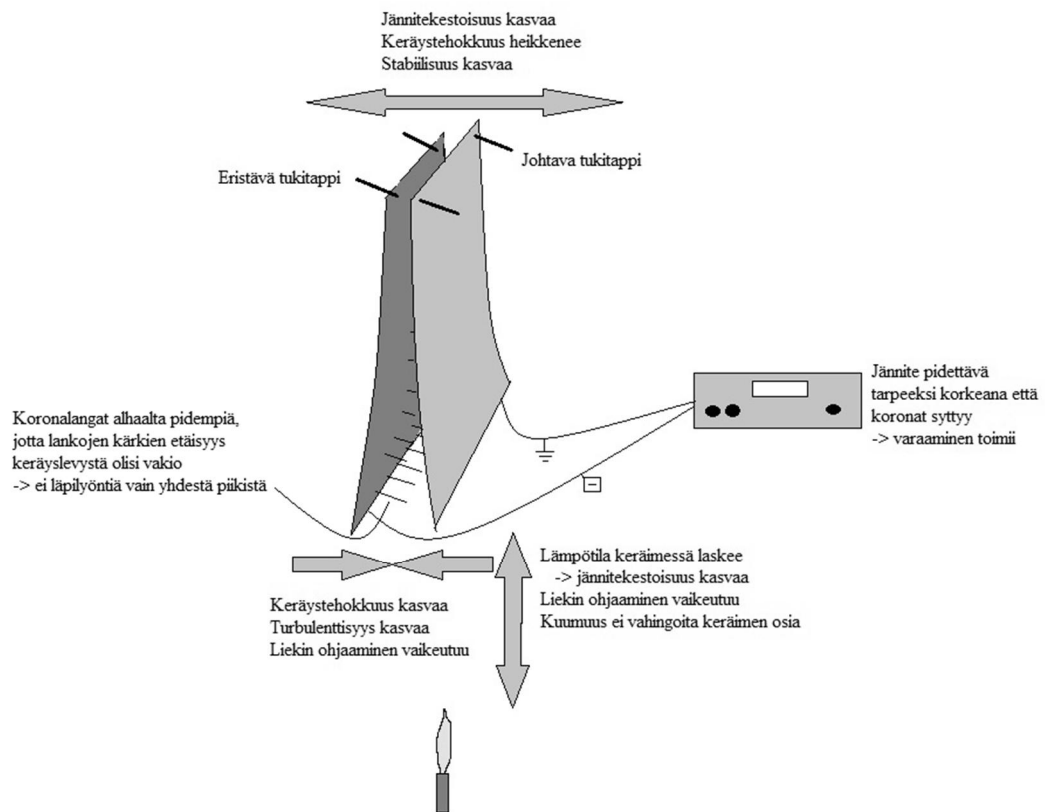
Nämä kaikki vaikuttaa myös toisiinsa, joten kokeilemalla ja kokemuksella löydetään kaikille sopivat arvot siten, että mikään niistä ei ole liian suuri tai pieni.

Levyjen etäisyyteen liekistä vaikuttaa lähinnä liekin kuumuus, eli prekursorin syöttönopeus ja polttokaasujen virtaukset. Liekin kuumuus vaikuttaa levyjen väliseen jännitekestoisuuteen ennen läpilyöntiä – lämpötilan noustessa jännitekestoisuus heikkenee. Liian kuuma liekki voi myös karstata keräyslevyyn tarttuneen materiaalin tai jopa sulattaa tukena olevia kolmijalkoja ja niihin kiinnitettyjä tukitappeja. Keräin soveltuukin, lähinnä liekkilaboration vetokaapin pienuudesta johtuen, parhaiten pienillä virtausnopeuksilla tuotettaviin aerosoleihin ja käytännössä aina liekki kannattaa sijoittaa niin kauas keräimestä kun vielä järkevältä tuntuu – eli näyttää että aerosoli menisi vielä levyjen väliin.

Levyjen etäisyys toisistaan vaikuttaa suoraan niiden välillä olevaan sähkökentän voimakkuuteen sekä hiukkasten liikkeeseen levyjen välillä. Levyt halutaan laittaa mahdollisimman lähelle toisiaan siten, että jännite voidaan kuitenkin nostaa mielellään yli kymmeneen kilovolttiin. Liian lähekkäin olevien levyjen väliin voi taas olla vaikea ohjata liekkiä, tai ainakin osa aerosolista saattaa mennä levyjen ohi. Myös levyjen heiluminen virtauksen turbulentsisuuden johdosta voimistuu kun levyt ovat lähekkäin. Kaukana toisistaan olevia levyjä on mukava käyttää, mutta silloin keräystehokkuus heikkenee, koska keräystehokkuus on kääntäen verrannollinen etäisyyden neliöön.

Vaikka levyjen etäisyys vaikuttaa keräystehokkuuteen enemmän kuin jännite, täytyy jännitekin saada pidettyä tarpeeksi korkealla. Varaajalankojen koronapilvet syttyvät vasta tietyn kynnysjännitteen jälkeen (mikä taas riippuu myös levyjen etäisyydestä sekä lämpötilasta). Keräimen tehokkuuden on huomattu laskevan liian pienillä jännitteillä, luultavasti siksi että varaaminen ei ole tarpeeksi tehokasta.

Turbulentti ja kuuma liekki vaikuttaa keräyslevyihin myös siten, että ne taipuvat ja heiluvat, jos niitä ei ole tuettu kunnolla. Taipuminen on otettu huomioon varauslankojen pituudessa siten, että varauslankojen päät ovat lähes vakioetäisyydellä keräyslevystä. Jos yksi lanka on selvästi muita lähempänä vastakkaista potentiaaliaan, läpilyönti tapahtuu aina siitä. Tätä kannattaa tarkkailla keräintä käytettäessä, ja säätää etäisyyksiä tarvittaessa. Kuvassa 3.4 on yhteenveto keräimen modifioinnissa huomioon otettavista seikoista:



Kuva 3.4: Sähkökeräimen modifioinnin vaikutukset

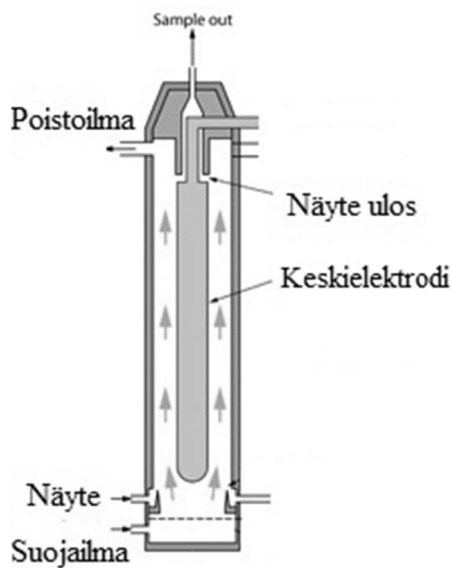
Tavallisesti pitkän keräyksen aikana jännitettä joutuu hieman laskemaan ajan funktiona, mikä johtuu lämpötilan noususta vetokaapin sisällä sekä keräimen levyissä, sekä keräyslevyyn tarttuvasta materiaalista. Jos materiaali on johtavaa, se edistää läpilyöntejä.

Suodattimen keräystehokkuus vaihtelee 20-60 prosentin välillä. Tyypillisesti yhdellä keräyskerralla saadaan puolesta grammasta jopa yli kahteen grammaan materiaalia, mikä riippuu tietysti tuotetusta hiukkasmäärästä.

### 3.3.2 SMPS

SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer) perustuu varatun hiukkasen liikkeeseen sähkökentässä, eli se mittaa hiukkasen liikkuvuushalkaisijaa. Laitteeseen saapuvat hiukkaset neutralisoidaan ensin radioaktiivisella lähteellä. Sen jälkeen hiukkaset ohjataan DMA:han (Differential Mobility Analyser), jossa ne luokitellaan sähköisen liikkuvuuden mukaan. Vain tietyn sähköisen liikkuvuuden omaavat hiukkaset läpäisevät DMA:n, mitä voidaan säädellä jännitettä muuttamalla. Monodisperssi jakauma menee sen jäl-

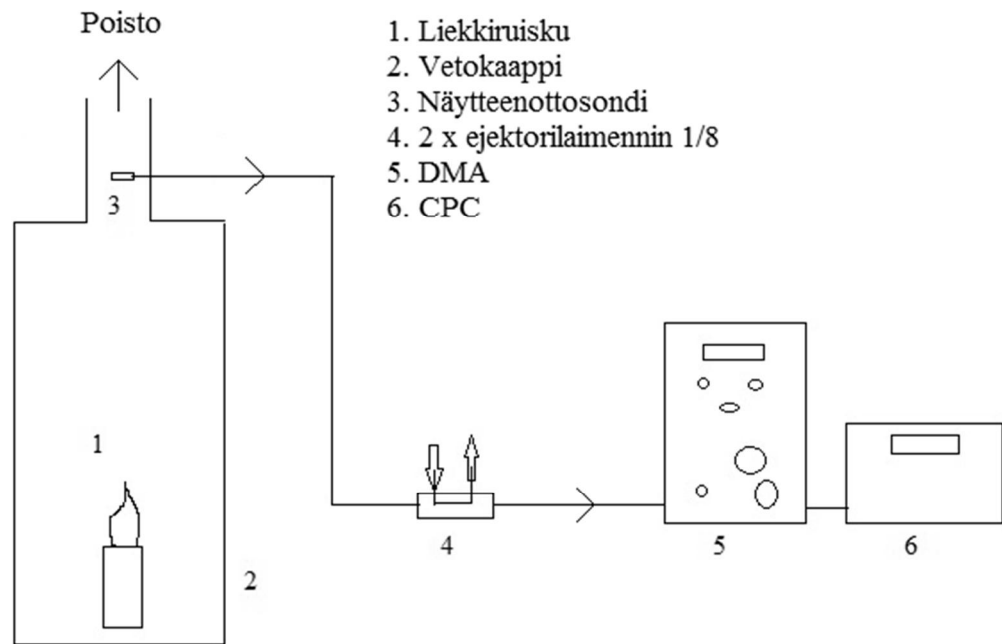
keen CPC:hen (Condensation Particle Counter) joka määrittelee hiukkaskonsentraation optisesti tällä hiukkaskoolla.



Kuva 3.5: DMA:n periaatekuva

DMA koostuu sylinteristä, jossa on negatiivisesti varattu elektrodi keskellä. Päävirtaus DMA:n läpi on hiukkasvapaa ja laminaari suojailma. Hiukkasvirtaus tuodaan DMA:n ulkokuorelta, jolloin positiivisen varauksen omaavat hiukkaset kulkevat suojailman läpi kohti keskielektrodiä sähköisen liikkuvuutensa mukaisesti. Määrätyn sähköisen liikkuvuuden omaavat hiukkaset pääsevät DMA:n yläpäässä olevasta raosta, kun loput hiukkaset poistuvat päästöilman mukana. Kun keskielektrodin jännite skannataan tietyn skaalan läpi ja CPC mittaa koko ajan konsentraatiota, saadaan hiukkaskokojakauma. (TSI, 1996)

Kuvassa 3.6 on SMPS mittauksen laitteisto, kun se oli asennettuna liekkilaboratorioon:

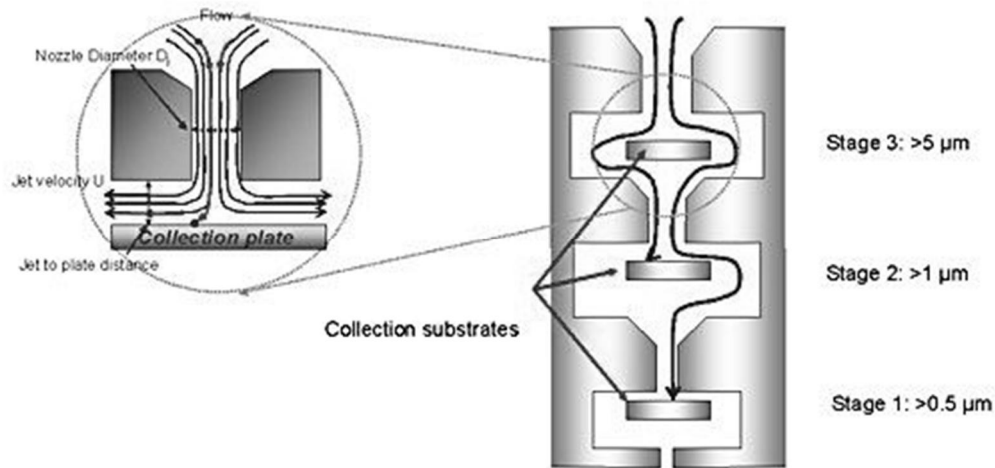


Kuva 3.6: SMPS:n mittausjärjestely.

SMPS asennettiin liekkilaboratorion vetokaapista lähtevään näytteenottolinjaan. Näytevirtausta laimennettiin ejektorilaimennimella ja johdettiin SMPS:ään. SMPS:n ottama näytevirtaus oli 6 l/min.

### 3.3.3 Impaktori

Työssä käytettävä impaktori on ELPIstä (Dekati, 2012). Hiukkaset jäävät alustalle inertiaan eli massan hitauden ansiosta. Inertiaan perustuvien laitteiden idea on yksinkertainen: Hiukkasvirtaus käännetään, jolloin inertialtaan suuret hiukkaset pyrkivät jatkamaan alkuperäiseen suuntaan. Tällöin inertialtaan riittävä kokoluokka ylittää virtausviivat ja tulee kerätyksi. Inertialtaan pienemmät hiukkaset jatkavat virtauksen mukana.



Kuva 3.7: Impaktorin toimintaperiaate (Dekati, 2012)

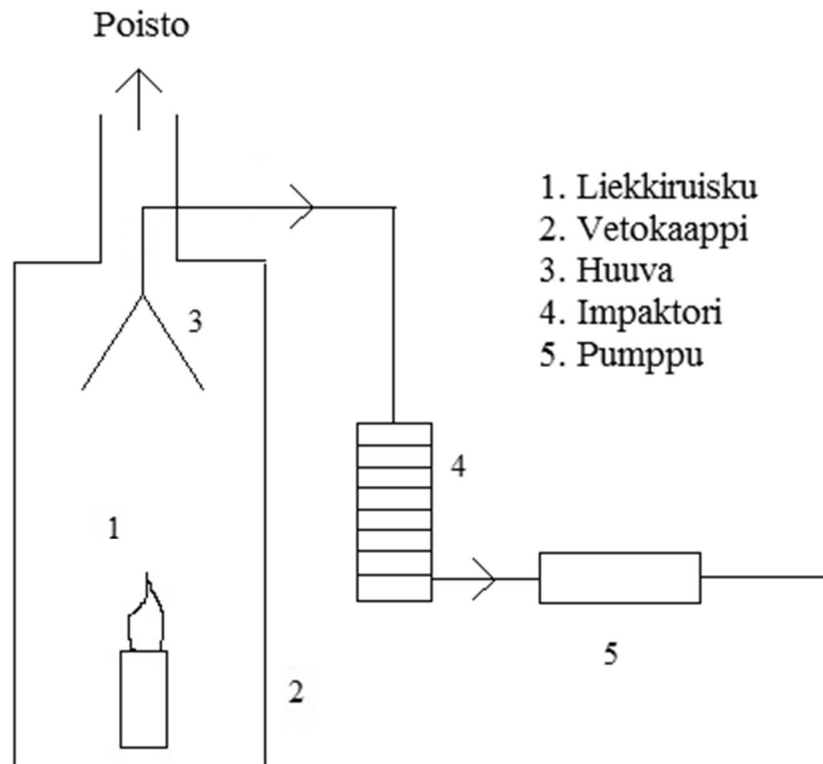
Inertiaan perustuvien laitteiden kokoalue on yleisesti  $0.2 - 20 \mu\text{m}$ . Useimmiten impaktori on kaskadi-impaktori, jolloin siinä on monta astetta perätysten (kuva 3.7). Suurimmat hiukkaset kerätään ylimmille asteille ja pienemmät hiukkaset tulevat kerätyksi alemmille asteille. Hiukkasten keruu inertiaan perustuvilla laitteilla riippuu virtausnopeudesta ennen estettä, esteen koosta, sekä hiukkasten (aerodynaamisesta) koosta (sekä kaasun ominaisuuksista). Tästä johtuen on määritelty dimensioton luku kuvaamaan laitteen keruutehokkuutta hiukkaskoon funktiona. Aerodynaaminen koko määritellään sellaisen hiukkasen halkaisijaksi, jolla on sama gravitaatioputoamisnopeus kuin standarditiheyksisellä ( $1000 \text{ kg/m}^3$  eli  $1 \text{ g/cm}^3$ ) pallomaiselle hiukkaselle (Keskinen et al, 1992). Taulukossa 3.2 on tässä työssä käytetyn impaktorin asteiden leikkauskoot:

Taulukko 3.2: Impaktorin kokoonpano.

Aste	Suodatin	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Leikkaus (nm)	7	16,7	28,0	56,3	94,9	156	262	382	613	948	1600	2390

Impaktori asennettiin liekkilaboratorion vetokaapista lähtevään näytteenottolinjaan. Linjastoon kuului impaktori, neulaventtiili, painemittari ja pumppu (kuva 3.8). Paine asetettiin  $100 \text{ mbar}$ iin, jolloin impaktorin läpi menee  $10 \text{ l/min}$  virtaus. Näytteenottoaika oli  $10-30 \text{ min}$  riippuen mitattavasta aerosolista.





Kuva 3.8: Impaktorikeräyksen laitteisto.

Impaktorin peräkkäisiltä asteilta ei otettu näytteitä, jotta hiukkasten pomppaaminen alustoilta ei vääristäisi tuloksia. Keräysalustoina käytettiin alumiinifolioita, ja väliasteilla oli sintrattu metallialusta, josta hiukkaset eivät pomppaa. Mittaus toistettiin tarvittavan monta kertaa, jotta kaikilta halutuilta asteilta saatiin näytteet.

### 3.4 Analyysit

Edellä kuvatuilla menetelmillä kerätyille jauhenäytteille tehtiin useita eri analyyskejä ja testejä, jotta niiden koostumus ja morfologia saataisiin selville. Nesteliekkiruiskun käytössä tavallista on se, että tiedetään mitä polttimeen laitetaan, muttei sitä mitä sieltä tulee ulos. Lähtöaineet reagoivat usein hapen kanssa ja tuloksena on joku metallioksidi, mutta oksidaation tasoa ei tiedetä, ellei pohjatyötä ole tehty antaumuksella.

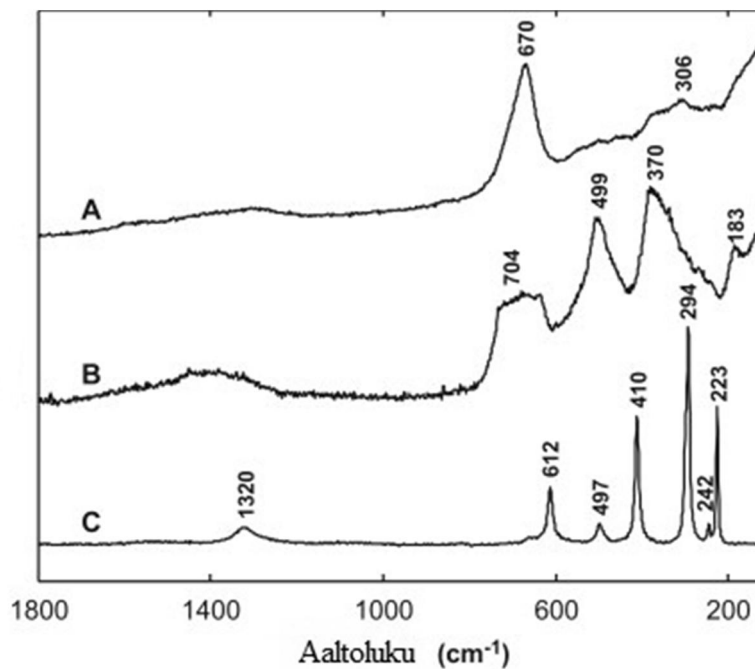
Tässä kappaleessa perehdytään käytettyjen analyysien taustalla olevaan teoriaan ja ja siihen, miten ne toimivat rautaoksidien kohdalla.

### 3.4.1 Raman-spektroskopia

Mittaukset tehtiin Tampereen teknillisen yliopiston Optoelectronics Research Centerin (ORC) laitteilla. Mittaus tehtiin ELPI:n impaktorilla alumiinifolioille kerätyistä jauhenäytteistä. Näytteet olivat hyvin pieniä, vain muutamia milligrammoja. Tulokset saatiin raakadatana, josta alkuaineet voitiin tunnistaa kirjallisuusarvoihin vertaamalla.

Raman-spektroskopiassa tutkitaan aineeseen ohjattavan säteilyn sirontaa. Kun säteilyn taajuus muuttuu sironnassa, on kyseessä Raman ilmiö, jossa fotoni kimpoaa epäelastisesti. Fotoni voi vastaanottaa tai luovuttaa energiaa törmäyksessä, jolloin kyseessä on anti-Stokes tai Stokes-sironta, vastaavasti. Siirtyvän energian suuruus riippuu molekyylin energiatiloista, joten se on sirottavalle aineelle ominaista. Ilmiön avulla voidaan siis tunnistaa molekyylejä ja selvittää niiden rakenteita spektroskooppisesti.

Kuvassa 3.9 on kirjallisuudesta saadut käyrät magnetiitille ja hematiitille (Li et al, 2012):



Kuva 3.9: Magnetiitin (A), maghemiitin (B) ja hematiitin (C) Raman-spektrit

Hematiitilla ja maghemiitilla on useita piikkejä aaltoluvuilla 200-500  $\text{cm}^{-1}$  sekä hematiitilla lisäksi piikki aaltoluvulla 1320  $\text{cm}^{-1}$ . Magnetiitin suurin piikki on aaltoluvulla 670  $\text{cm}^{-1}$ , jota lähellä on myös maghemiitin piikki.

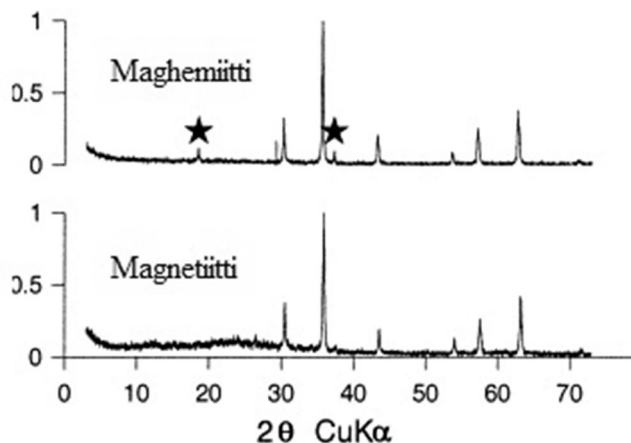
### 3.4.2 Röntgen-spektroskopia

XRD (X-Ray Diffraction) –mittaukset tehtiin TTY:n materiaaliopin laitoksella. Rautaoksidinäyte toimitettiin jauheena, josta se valmistettiin laitteelle sopivaan muotoon. Tulokset saatiin raakadatana, josta voitiin tunnistaa alkuaineet kirjallisuuteen vertaamalla.

Menetelmä perustuu siihen, miten röntgensäteilyn sirontakulma riippuu diffraktoivien tasojen välimatkasta, jolloin saadaan tietoa kiteisten aineiden atomitasojen järjestyksestä eli kiderakenteesta. Röntgendiffraktiota käytetään muun muassa mineraalien ja kemiallisten yhdisteiden tunnistamisessa sekä uusien materiaalien rakenteen tutkimuksessa. Röntgensäteet vuorovaikuttavat atomien elektronien kanssa, joten sirontatekijöiden suuruus riippuu lineaarisesti alkuaineen elektronien määrästä. Näin ollen röntgensäteilyä siroaa enemmän raskaista alkuaineista kuin keveistä. Jauhetta mitattaessa röntgendiffraktometrillä mitataan symmetrinen läpäisy ja heijastus, jolloin jauhenäyte on puristettu laattamaiseksi.

Kiderakenteen intensiteetti riippuu ensisijaisesti atomien paikoista yksikkökopissa ja niiden sirotustehokkuudesta, jota kuvataan atomaarisella rakennetekijällä. Se määritellään koko atomin sirottaman säteilytehon suhteena vastaavaan hilapaikkaan sijoitetun alkeisvarauksen sirottamaan tehoon. Atomin elektronit sirottavat säteitä samanarvoisesti, mutta elektronijakauma aiheuttaa säteille matkaeroa ja interferenssi määrää kokonaisuironnan. Kullakin yksikkökopilla on oma rakennetekijänsä, ja geometrialtaan samanlaiset kiderakenteet antavat intensiteetiltään erilaiset diffraktioheijastukset, jos kiteiden atomit ovat erilaiset. Yksikkökopin tarkempi selvittäminen edellyttää useiden heijastusten mittaamista tai atomaaristen rakennetekijöiden erillistä määrittämistä. Mitattu diffraktiokäyrä on intensiteetilukema heijastuskulman funktiona.

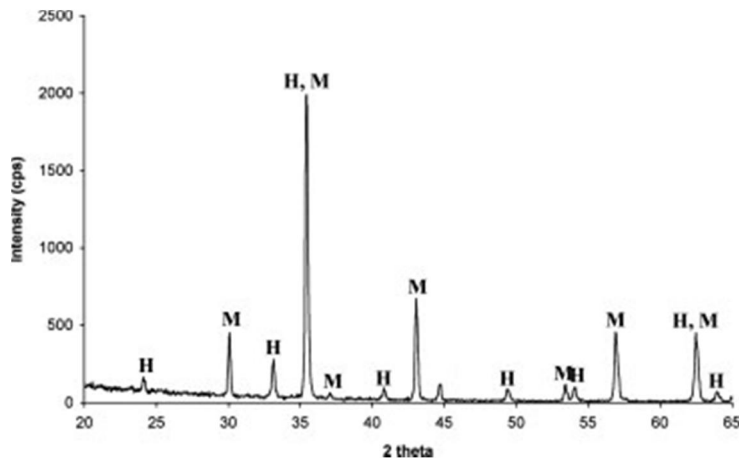
Esimerkkinä kuvassa 3.10 mittaustulokset magnetiitille ja maghemiitille (van Oorschot, Dekkers, 1999):



Kuva 3.10: Maghemiitin ja magnetiitin XRD-käyrät

Magnetiitin ja maghemiitin erottaa vain kaksi hyvin pientä piikkiä, muuten ne ovat lähes samanlaiset. Tarkkuuksiltaan heikommissa laitteistoissa nämä piikit jäävät helposti taustakohinan taakse.

Kuvassa 3.11 tyypillinen rautaoksidijauheen XRD-käyrä (Jonsson et al., 2009):



Kuva 3.11: Rautaoksidijauheen XRD-käyrä

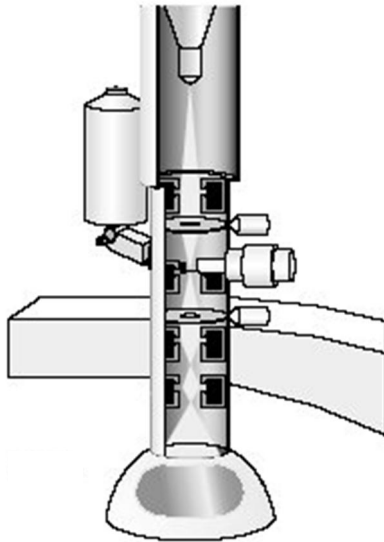
Magnetiitilla ja hematiitilla on omia piikkejään, mutta isoimman ja selvimmän ne jakavat. Tämmöisestä tuloksesta on hyvin vaikea päätellä, kuinka paljon kumpaakin on kyseisessä näytteessä. Piikkien intensiteetti muuttuu hieman kyseisen mineraalin määrän funktiona, muttei siitä voi vetää johtopäätöksiä.

### 3.4.3 Lämpäisyelektronimikroskooppi

Lämpäisyelektronimikroskooppia (Transmission Electron Microscope, TEM) käytettiin TTY:n materiaaliopin laitoksella. Rautaoksidinäyte toimitettiin jauheena, josta se valmistettiin laitteelle sopivaan muotoon. Tulokset saatiin kuvina, joista näytettä voitiin arvioida.

TEM:ssä käytetään elektronisuihkua, jota taivutetaan elektrostaattisten tai magneettisten linssien avulla. Toimintaperiaate on samanlainen kuin perinteisessä valomikroskoopissa - kaksi perustavaa laatua olevaa eroa johtuvat elektronisäteilyn lyhyemmästä aallonpituudesta sekä elektronin varauksesta.

Elektronien lähteenä on TEM:ssa hehkukatodi, jossa sopivan elektrodijärjestelmän ja reiällisen kiihdytysanodin avulla saadaan voimakas, miltei yhdensuuntainen elektronisuihku. Edellä mainitun ns. elektronitykin kiihdytysjännite anodin ja katodin välillä vaihtelee instrumentista riippuen välillä 20-1500 kV, tavallisimmin kuitenkin välillä 20-100 kV. Kiihdytysjännitteen tulisi olla erittäin vakaa, jotta elektronien de Broglie aallonpituus olisi vakaa eli mahdollisimman monokromaattinen. Kuvassa 3.12 mallikuva TEM:stä.



Kuva 3.12: Lämpäiselektronimikroskoopin periaatekuva (Oxford Instruments, 2005).

Elektronitykistä tuleva kapea elektronisuihku kohdistetaan kondensorilinssillä näytteen, jonka eri kohdat päästävät pyyhkäiselektronimikroskoopin tapauksessa eri tavoin elektroneja läpi. Näytteen alapinnalle muodostuvasta intensiteettivaihtelusta objektiivilinssi muodostaa noin 8-25 kertaa suurennetun elektronioptisen kuvan, välikuvan. Toinen linssi, projektiolinssi, kuvaa välikuvan edelleen loistevärjostimelle, jolle kuva voidaan tarkentaa, usein optista apumikroskooppia käyttämällä. Loistevärjostimen tilalle vaihdetaan valokuvauslevy tai filmi, johon elektronit suoraan osuvat aiheuttaen siinä mustumista. Lopullinen suurennos on jopa miljoonakertainen. Koska elektronit siroavat voimakkaasti kulkiessaan materian läpi, on TEM:n osat sijoitettava tyhjiöön. (Oxford Instruments, 2005)

#### 3.4.4 Ominaispinta-ala

Jauheen ominaispinta-ala mitattiin BET-menetelmällä (Brunauer, Emmett, Teller, 1938) TTY:n materiaaliopin laitoksella. BET-teoria tarjoaa matemaattisen mallin sille, kuinka kaasumolekyylit absorboituvat kiinteälle pinnalle. Koska kaasumolekyylit käyttävät hyödykseen kaiken pinta-alan mitä on tarjolla, voidaan sen avulla laskea myös hyvin pienten hiukkasten ominaispinta-ala.

Ominaispinta-ala vaikuttaa suoraan hiukkasten ominaisuuksiin mm. katalyysissä, pinta-reaktioissa ja absorptiossa. Se määrittellään kokonaispinta-alan suhteena massaansa, joten se antaa tietoa hiukkasten muodosta. Jos oletetaan täysin pallomaiset hiukkaset, voidaan siitä laskea hiukkasten halkaisija.

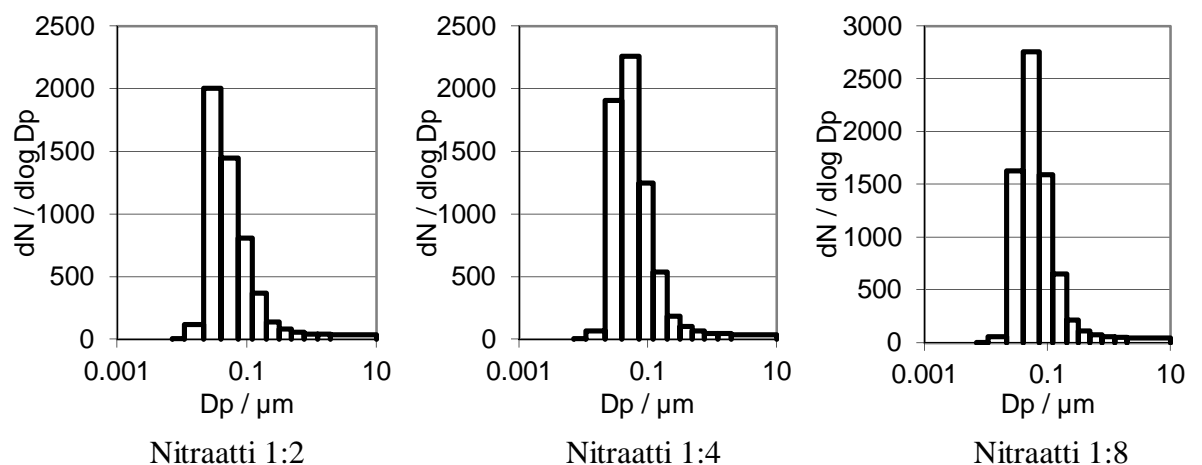
## 4 TULOKSET

Osiassa käydään läpi erilaisia mittauksia jotka liittyvät rautaoksidin tuottamiseen ja rautaoksidijauheeseen. Aerosolimittaukset ja jauhekeräykset on tehty Tampereen teknillisen yliopiston aerosolifysiikan laboratoriossa. BET, XRD ja TEM –mittaukset on tehty Tampereen teknillisen yliopiston materiaalitekniiikan laitoksella ja Raman-mittaukset Optoelektroniiikan tutkimuskeskuksen tiloissa.

Suurin mielenkiinto keskittyy hiukkasiin, joiden prekursorina oli rautanitraatti 1:4 ja ferroseeni (kts. taulukko 3.1). Tästä syystä näille hiukkasille on tehty enemmän testejä. Osion lopussa on yhteenveto kaikista tuloksista.

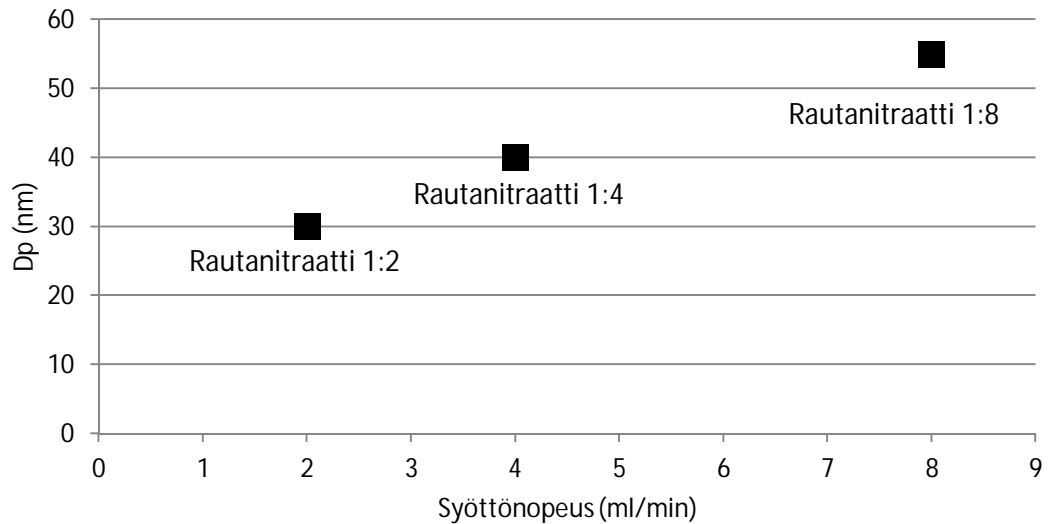
### 4.1 Aerosolijakaumat

Aerosolijakaumat on mitattu suoraan liekin yläpuolella olevasta näytteenottolinjasta. Kyseessä on siis lukumääräkokojakaumat aerosolista, joka muissa tapauksissa kerätään sähkösuodattimella talteen. Kuvassa 4.1 ovat ELPI:llä mitatut jakaumat kaikille rautanitraatilla tehdyille aerosoleille. Hiukkastuotto pidettiin suunnilleen vakiona, eli konsentraation kaksinkertaistuessa syöttönopeus puolitettiin.



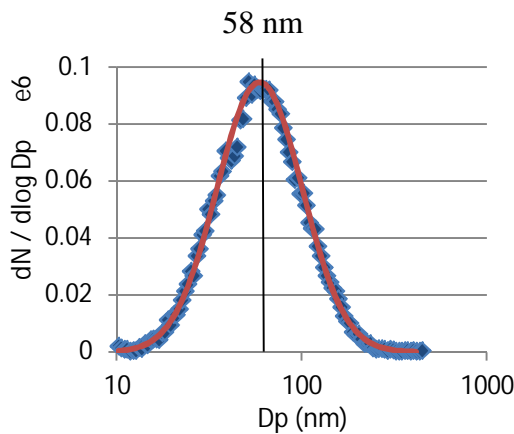
Kuva 4.1: ELPI:llä aerosolista mitatut lukumääräkokojakaumat.

Kuvista huomataan, että hiukkaskoko kasvaa konsentraation laimentuessa ja syöttönopeuden kasvaessa. Koska konsentraation laimentamiseen pitäisi vaikuttaa hiukkaskokoon päinvastaisesti, voidaan päätellä että syöttönopeus on määräävä tekijä. Jakauman mediaani on kuitenkin kaikissa konsentraatioissa 30-60 nm välillä. Tätä havainnollistaa kuva 4.2:

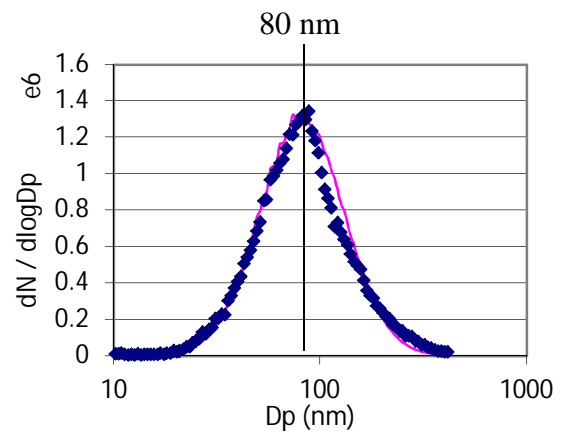


Kuva 4.2: Syöttönopeuden vaikutus hiukkaskokoon.

SMPS-jakaumat mitattiin 1:4 suhteen nitraatista tuotetulle aerosolille sekä ferroseenistä tuotetulle aerosolille, ja on esitetty kuvissa 4.3 ja 4.4:



Kuva 4.3: 1:4 nitraatilla tuotetun aerosolin lukumääräjakauma



Kuva 4.4: Ferroseenilla tuotetun aerosolin lukumääräjakauma

Sovituksien perusteella nähdään, että nitraatilla tuotetun aerosolin kokomediaani on 58 nm, kun taas ferroseenin 80 nm. Ferroseenilla myös konsentraatio on suurempi, jopa

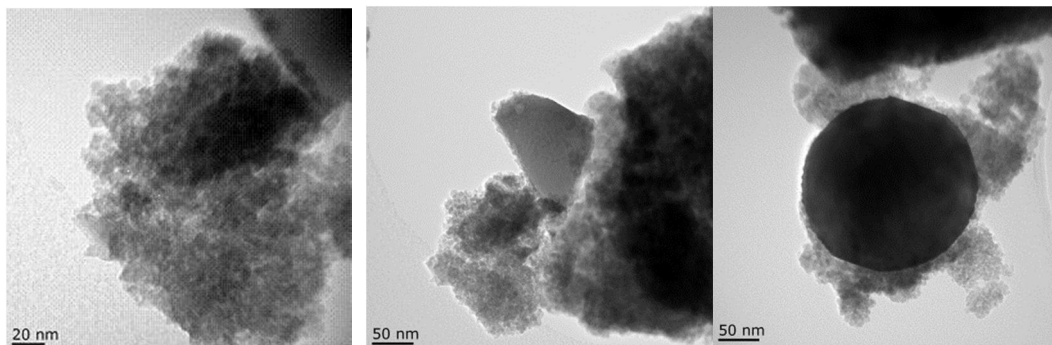


kymmenkertainen rautanitraattiin nähden, vaikka ferroseeniprekursorin rautapitoisuus on pienempi. Selitys on, ettei ferroseenistä tule residuaalihiukkasia, joiden tilavuus liekissä muodostuvista hiukkasista on verrattain iso, jolloin liekissä muodostuvien hiukasten rakennusaineeksi on enemmän materiaalia käytettävissä ja hiukkasista tulee isompia ja niitä on enemmän.

Ferroseenilla ei tule residuaalihiukkasia, koska metalliorganiset materiaalit höyrystyvät yleisesti helpommin kuin nitraateilla, mikä vaikuttaa myös hiukkaskokoon, koska aikaisemmin muodostuvilla hiukkasilla on enemmän aikaa kondensoitua.

## 4.2 Hiukkasten morfologia (TEM)

Läpäisyelektronimikroskoopilla otetut kuvat rautanitraatti 1:4 jauheesta ovat kuvassa 4.5. TEM-näytteet valmistettiin sähkökeräimellä kerätystä jauheesta, noin 1g:n näytteestä. Nämä hiukkaset ovat kokeneet jo monta vaihetta verrattuna aerosoliin joka tulee nesteliikkiruiskusta ulos. Ensin ne ovat törmäilleet sähkökeräimen koronapilvien ionisoi-miin ilman kaasuhiukkasiin. Sen jälkeen ne ovat törmänneet keräyslevyyn ja vähän ker-rassaan kasautuneet pulveriksi levyn pinnalle liekin hohtavassa kuumuudessa ionien ja elektronien edelleen pommittaessa niitä. Tämän jälkeen, levyjen ja pulverin jäähtyttyä, jauhe on kaavittu levystä irti ja säilötty petrimaljoihin, kunnes se on viety kuvattavaksi. Kuvausta varten jauheesta erotetaan pieni osa, joka asetetaan lasilevyjen väliin.

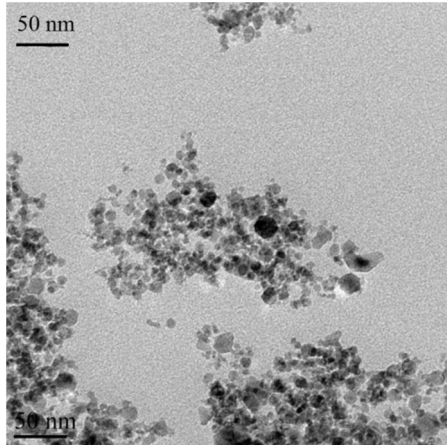


Kuva 4.5: Rautanitraatti 1:4 -jauheen TEM-kuvat

Kuvista on vaikea erottaa primäärihiukkasia, mutta residuaalihiukkaset on hyvin nähtävillä. Primäärihiukkaset ovat kuitenkin halkaisijaltaan alle 20 nm. Residuaalihiukkasiensa halkaisija voi olla jopa 200 nm.

Saman rautanitraatti 1:4 jauheen ominaispinta-ala määritettiin BET-mittauksella. Tulokseksi tuli  $78,18 \text{ m}^2/\text{g}$ . Pallomaisilla hiukkasilla se vastaa n. 15 nm halkaisijaa. Mittaus tehtiin n. yhden gramman jauhenäytteestä.

TEM-kuva jauhenäytteestä, kun prekursorina oli ferroseeni, on esitetty kuvassa 4.6:



Kuva 4.6: Ferroseenista tuotetun jauheen TEM-kuva

TEM-näytteet valmistettiin rautaoksidijauheesta. Tästä johtuen yksittäisiä hiukkasia on hyvin vaikea löytää, sillä hiukkaset ovat päällekkäin ja toisissaan kiinni. Suurimmat residuaalihiukkaset ovat kuitenkin helposti nähtävissä. Primäärihiukkanen molemmilla prekursorilla on välillä 5-20 nm.

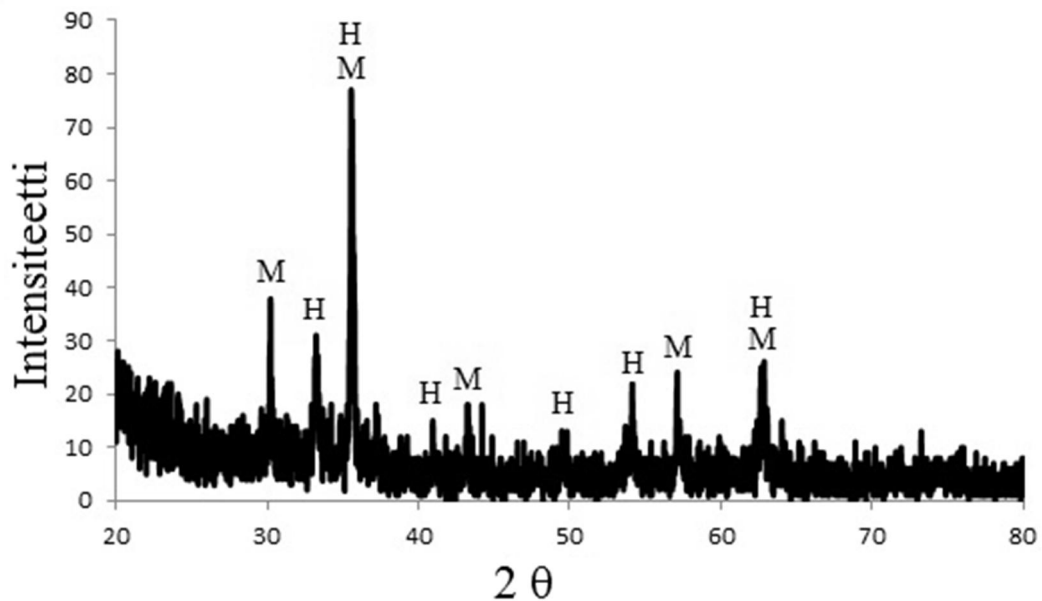
### 4.3 Hiukkasten koostumus

Työn suurimman kiinnostuksen aiheena on rautaoksidijauheen kiderakenne, minkä selvittämiseksi jauheelle tehtiin röntgendiffraktio ja Raman-spektroskopia -mittaukset. Tuloksia verrataan kirjallisuudesta löytyneihin referensseihin ja päätellään, mikä kide-muoto milloinkin on kyseessä.

#### 4.3.1 Röntgendiffraktio

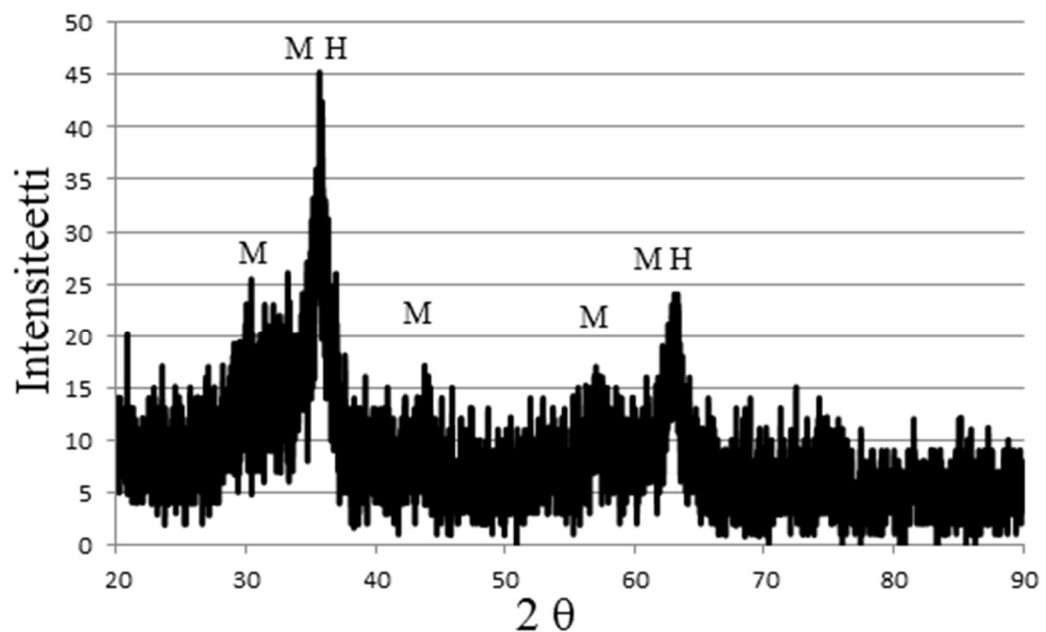
Röntgendiffraktio (XRD) on ilmiö, jossa röntgensäteily diffraktoituu kiteestä. Sillä saadaan tietoa kiteisten aineiden kidejärjestyksestä ja sillä voidaan tunnistaa mineraaleja ja

kemiallisia yhdisteitä. XRD-näytteet valmistettiin kerätystä jauheesta, joten hiukkaset ovat voimakkaasti agglomeroituneita.



Kuva 4.7: Rautanitraatti 1:4:llä tuotetun jauheen XRD-käyrä. Kirjallisuuden referenssit merkitty kuvaan magnetiitille (M) ja hematiitille (H) (Jonsson et al., 2009).

Kuvassa 4.7 on 1:4 prekursorikonsentraatiolla valmistetun jauheen XRD-käyrä. Käyrä näyttää selvästi, että jauhenäytteessä on sekä magnetiittia että hematiittia. Huomattavaa on, että magnetiitin piikin kohdalla on myös hematiitti. Maghemiitin piikit eivät näy tässä, mutta sitä ei voi poissulkea koska XRD-kuvio on samankaltainen magnetiitin kanssa.

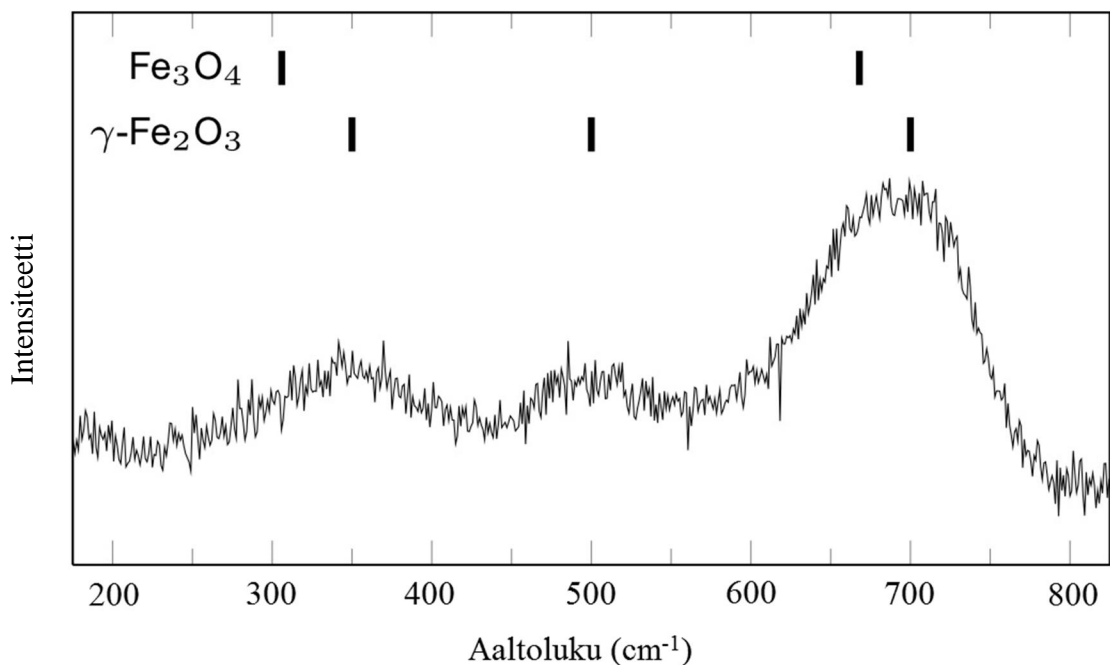


Kuva 4.8: Ferroseenista tuotetun jauheen XRD-käyrä. Kirjallisuuden referenssit merkitty kuvaan magnetiitille (M) ja hematiitille (H) (Jonsson et al., 2009).

Ferroseenista tuotetun jauheen XRD-käyrässä (kuva 4.8) ei näy hematitiin piikkejä. Maghemiitin läsnäoloa ei voida poissulkea, koska sen XRD-käyrä on hyvin samankaltainen kuin magnetiitin.

### 4.3.2 Raman-spektroskopia

Kuvassa 4.9 on ferroseenista tuotetusta, ja sähkökeräimellä kerätystä jauheesta otettu Raman-spektri:

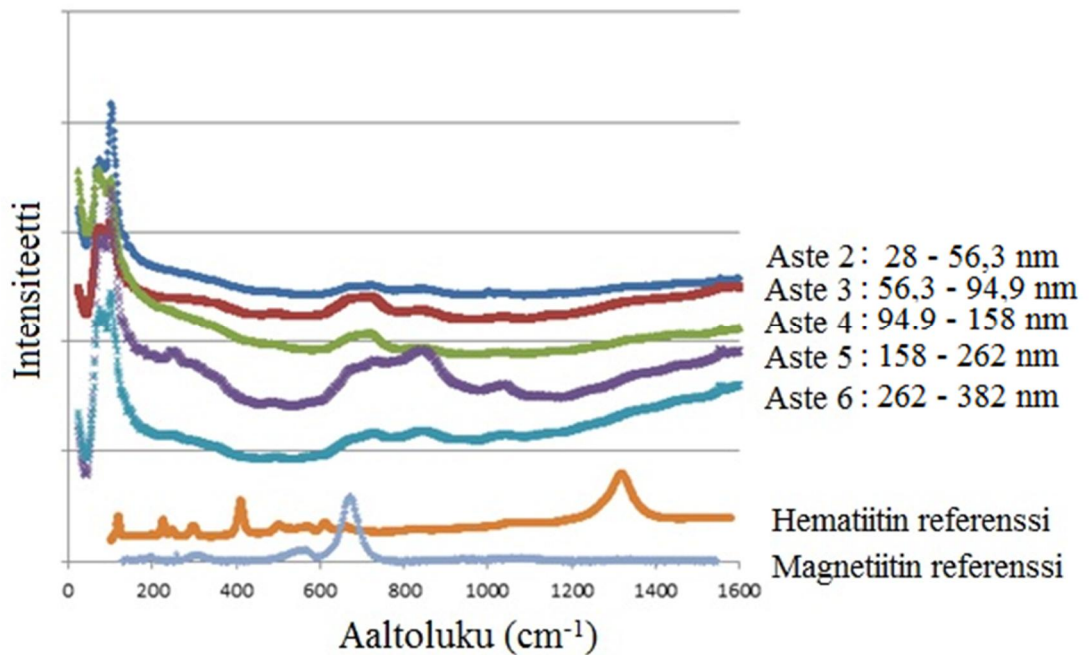


Kuva 4.9: Ferroseenista valmistetun, sähkökeräimellä kerätyn jauheen Raman-spektri. Kirjallisuuden referenssit magnetiitille ja maghemiitille on merkitty kuvaan (Li et al, 2012).

Jauhe näyttäisi olevan enemmän maghemiittia kuin magnetiittia. Täytyy ottaa huomioon, että kyseinen jauhe on viettänyt useita minuutteja keräyslevyllä kuumissa olosuhteissa, ennen kun se on kerätty talteen.

Seuraavan kuvan kuva (4.10) Raman-näytteet kerättiin impaktorilla, joten näytteet olivat pieniä mutta ne saatiin kokojaoteltua. Näytteitä ei otettu peräkkäisiltä impaktorias-teilta, jottei hiukkasten pomppaaminen sotkisi tuloksia. Kaikki näytteenotot onnistuivat

hyvin ja niiltä saatiin mitattua Raman-signaalit. Pienistä näytteistä johtuen signaalien voimakkuudet vaihtelivat, mutta kuva on skaalattu siten, että niitä on helpompi lukea.



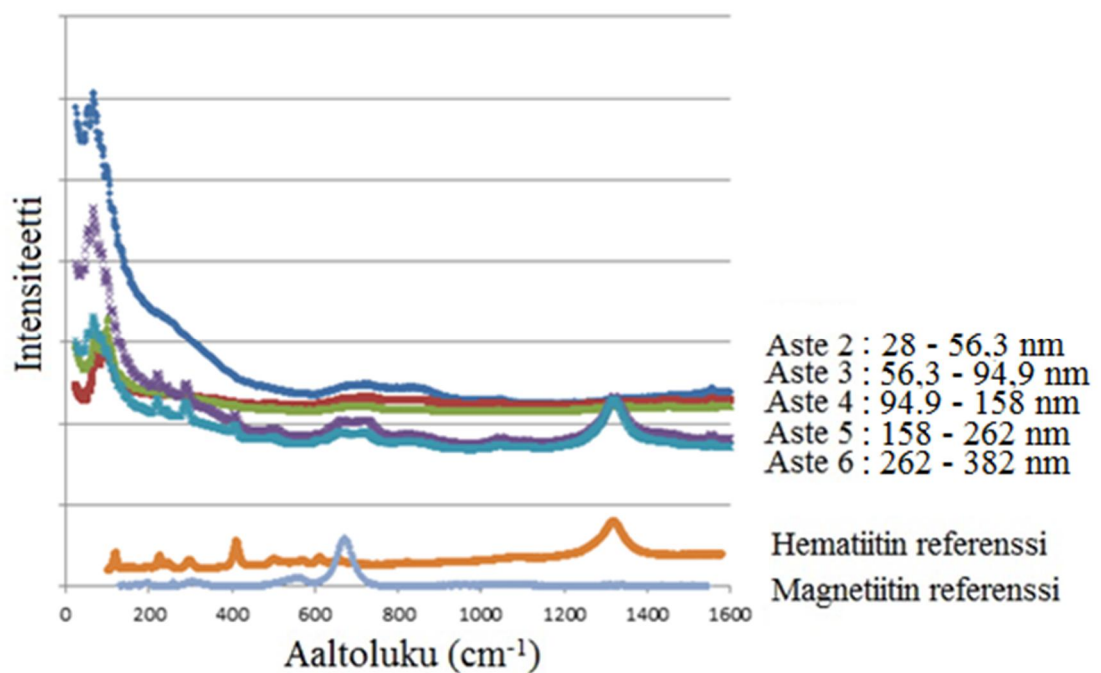
Kuva 4.10: Ferroseenista valmistetun, impaktorilla kerätyn jauheen Raman-spektri. Hiukkaskoko kasvaa siten, että ylimmällä käyrällä on pienimmät hiukkaset. Referenssit lähteistä (RRUFF, 2013).

Huomioitavaa on, että hematiitin piikit puuttuvat. Maghemiitin piikit eivät näy ainakaan selvästi. Impaktorilla otetusta näytteestä mitattu spektri ei ole täysin vertailukelpoinen sähkökeräimellä kerätystä jauheesta mitattuun, koska jauhe on ollut liekin kuumuudessa pitemmän aikaa. Impaktorilla kerätessä aerosoli virtaa nopeasti viileämpään ympäristöön, jolloin aika muuttua magnetiitista maghemiittiin jää hyvin lyhyeksi.

### 4.3.3 Nitraatin väkevyyden vaikutus

Jauheen koostumusta testattiin eri prekursoriväkevyyksillä. Näytteet kerättiin impaktorilla ja analysoitiin Raman-spektroskopiolla. Aina kun liuoksen väkevyyys puolitettiin, niin syöttönopeus kaksinkertaistettiin eli hiukkastuotto pyrittiin pitämään samalla tasolla.

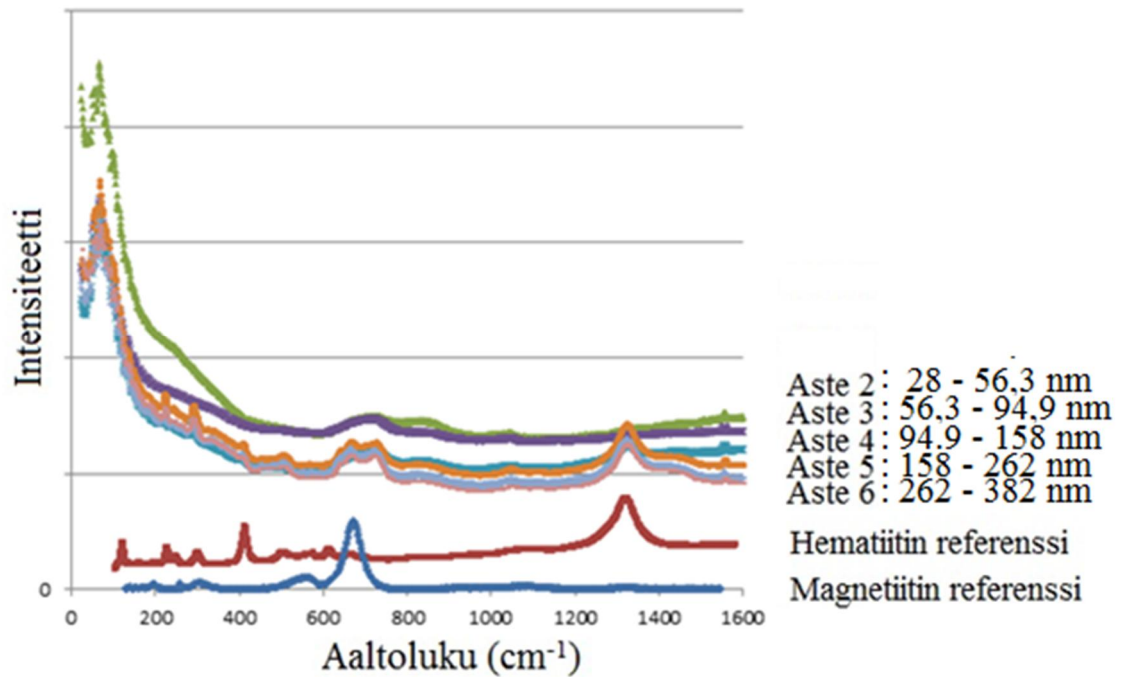
Rautanitraattiliuos 1:2 tulokset ovat kuvassa 4.11 :



Kuva 4.11: Rautanitraatti 1:2 Raman-spektri. Hiukkaskoko kasvaa ylhäältä alaspäin. Referenssit lähteistä (RRUFF, 2013).

Kuvasta huomataan, että pienemmillä asteilla ei ole hematiitin piikkejä. Tästä voidaan tehdä johtopäätös, että pienimmät hiukkaset ovat pelkkää magnetiittia. Hematiitin piikit alkavat näkyä asteella viisi. Siitä eteenpäin näkyvissä ovat sekä magnetiitin että hematiitin piikit, joten näytteessä on molempia. Pienet magnetiittihiukkaset ovat kerinneet näytteenottolinjassa agglomeroitua isompien hematiittihiukkasten kanssa ja näkyvät siis kaikilla asteilla.

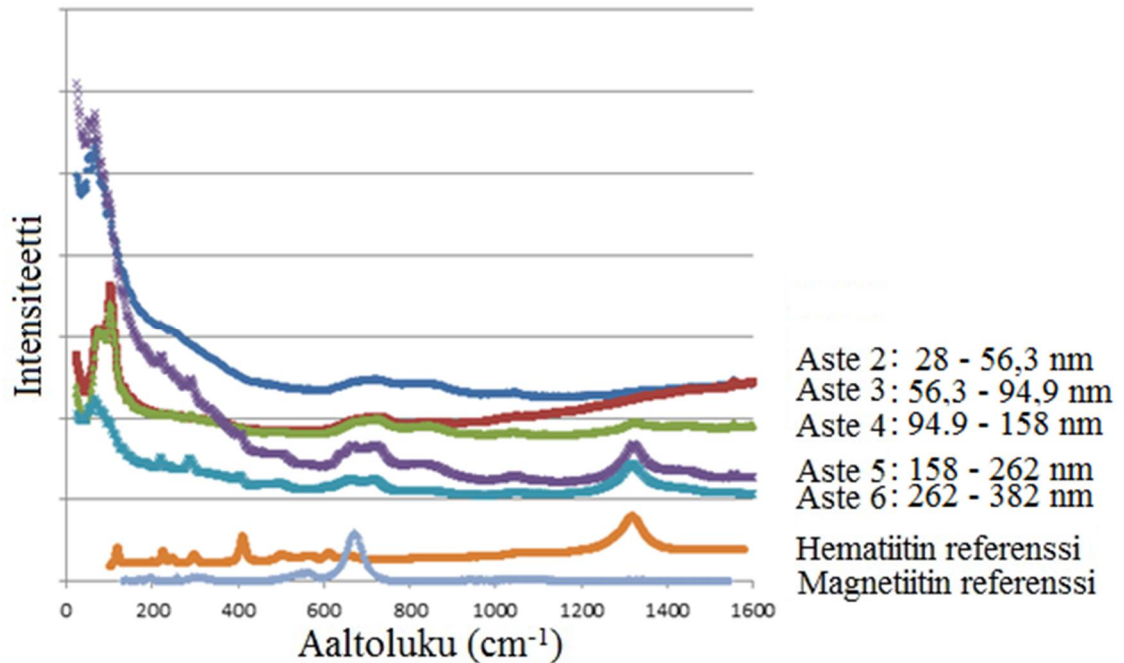
Kuvassa 4.12 on rautanitraatti 1:4:n Raman-spektri. Edelliseen verrattuna siis prekurso-  
rin konsentraatio puolitettiin, mutta syöttönopeus samalla kaksinkertaistettiin, jotta  
hiukkastuotto pysyisi samalla tasolla. Aerosolin lukumääräkokojakauman mediaani on  
tässä hieman suurempi kuin edellisessä (kts. kuva 4.2).



Kuva 4.12: Rautanitraatti 1:4 Raman-spektri. Hiukkaskoko kasvaa ylhäältä alaspäin. Referenssit lähteistä (RRUFF, 2013).

Tulos on hyvin samankaltainen kuin edellisessä kuvassa, mutta hematiitin piikit alkavat tulla hieman näkyviin jo asteella neljä. Samaten korkeammilla asteilla on näkyvissä sekä magnetiitin että hematiitin piikit, joten niissä on sekä agglomeroituneita pieniä magnetiittihiukkasia että suuria hematiittihiukkasia.

Kuvassa 4.13 on rautanitraatti 1:8:n Raman-spektri. Kahteen edelliseen verrattuna prekursorin konsentraatio on siis todella laimea, mutta syöttönopeus todella kova. Kuvan 4.2 perusteella hiukkaskoko on kovasta syöttönopeudesta johtuen suurin.



Kuva 4.13: Rautanitraatti 1:8 Raman-spektri. Hiukkaskoko kasvaa ylhäältä alaspäin. Referenssit lähteistä (RRUFF, 2013).

Nyt hematiitin piikit tulevat selvästi näkyviin jo asteella neljä. Nitraatin väkevyys vaikuttaa tulokseen siten, että kun syöttönopeutta kasvatetaan, niin hiukkaskokojakauma siirtyy suurempaan. Samalla isoja hematiittihiukkasia syntyy enemmän. Impaktorin keräämät pienet hiukkaset ovat magnetiittia. Magnetiitti näkyy myös isompien hiukkasten asteilla, koska ne agglomeroituvat isompien hiukkasten kanssa. Tärkeä huomio on, että hematiittia ei koskaan näy pienillä asteilla.



#### 4.4 Kooste tuloksista

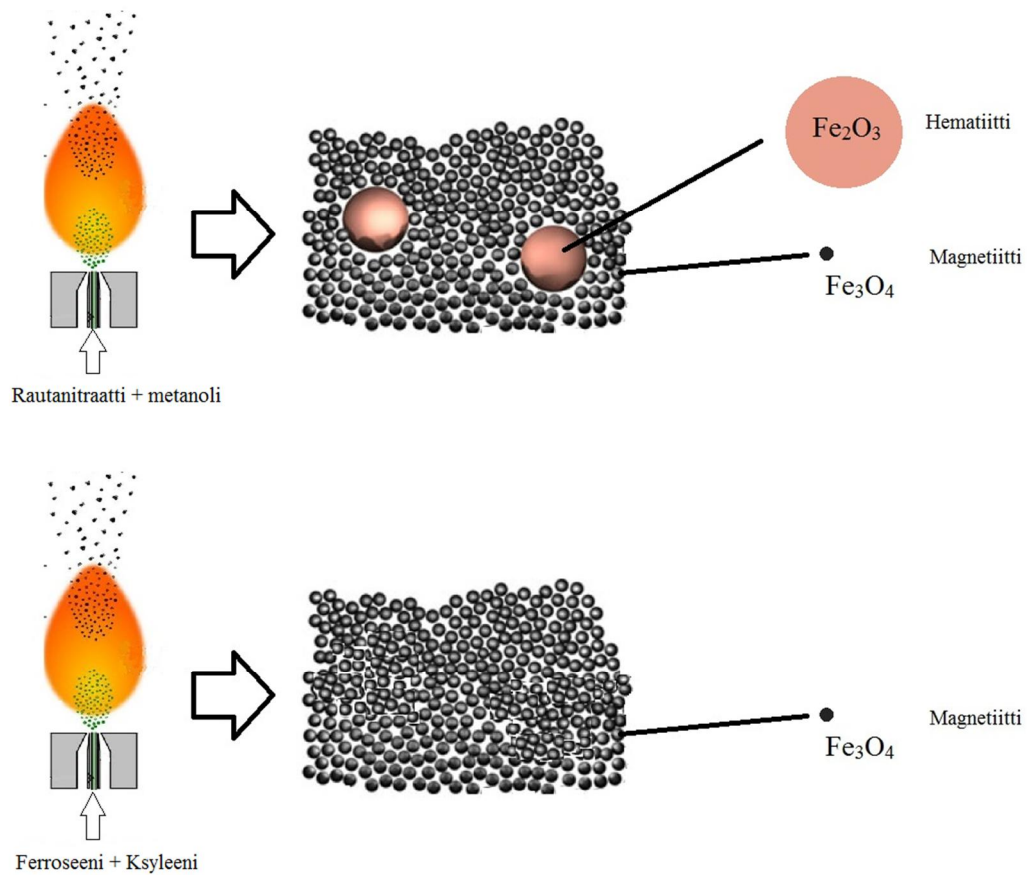
Taulukossa 4.1 vertaillaan tämän työn tuloksia muiden tekemiin (kts. taulukko 2.1) vastaavanlaisiin tutkimuksiin.

Taulukko 4.1: Rautaoksidea koskevia tutkimuksia

Tekijä	Liekki	Prekursori	Tulos	Huomioitavaa
Grimm et al, 1997	Vety – happi	Nestemäinen, rautapentakarbonyyli / rauta(III)asetyyliasetoni	Maghemiitti	Hiukkaskoko jopa 5 nm
Janzen, Roth, 2001	Vety - happi - arbon, laminaari	Kaasumainen, rautapentakarbonyyli	Maghemiitti	Paineen säätely, prekursorin sekoitus argoniin. Hiukkaskoko 4-20 nm
Guo, Kennedy, 2007	Vety – ilma	Kaasumainen, rautapentakarbonyyli	Maghemiitti	Hiukkaskoko 3-45 nm
Strobel, Pratsinis, 2009	Metaani - happi, typpi	Nestemäinen, rautanitraatti ja rautaaftenaatti	Wustiitti, maghemiitti, magnetiitti	Liekin jäähdytys. Hiukkaskoko n. 50 nm
Kumfer et al, 2010	Metaani / Etyleeni, laminaari	Kaasumainen, rautapentakarbonyyli	Magnetiitti	Käänteinen liekki. Hiukkaskoko < 20 nm
Suhonen, 2013	Vety – happi, turbulenti	Nestemäinen, rautanitraatti + metanoli tai ferroseeni + ksyleeni	Hematiitti + magnetiitti (maghemiitti)	Hiukkaskoko 5-20 nm

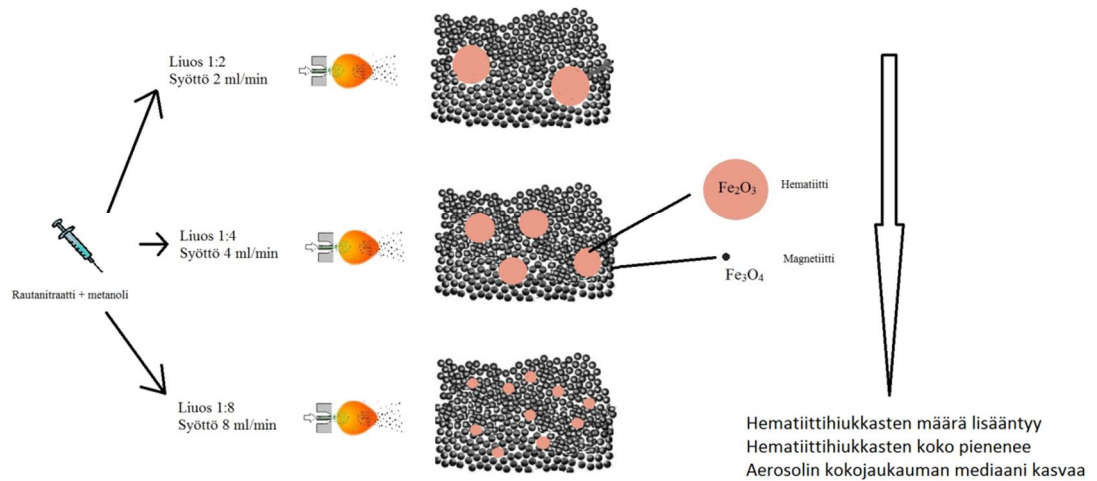
Käytetyt liekkimenetelmät vaihtelevat; osassa käytössä on diffuusiol liekki, osassa esisekoitettu liekki, tässä työssä vety – happi – liekki. Ferroseeniä ei ole käytetty lähtöaineena tässä vertailtavissa tutkimuksissa, mutta rautanitraattia on yhdessä. Hiukkaskoko on kaikissa tutkimuksissa hienon aerosolin alueella. Tämän työn motivaationa olleeseen puhtaan magnetiitin valmistukseen on onnistuttu aikaisemmin muissa tutkimuksissa.

Hiukkasten kiderakenteen tutkimuksista voidaan tehdä johtopäätös (kuva 4.14): kun prekursorina on ferroseeni, saadaan magnetiittia. Kun prekursori on rautanitraatti, syntyy residuaalihiukkasia jotka on hematiittia. Kun jauhe kerätään sähkökeräimellä, muuttuu magnetiitti lämmön vaikutuksesta maghemiitiksi. Sähkökeräimen lämpötila liekin yläpuolella on arviolta 200-400 °C, eli ei riittävästi muuttamaan rautaoksidia hematiitiksi. Impaktorikeräyksessä aerosolin lämpötila laskee nopeasti, koska impaktoria ennen on muutaman metrin näytteenottolinja.



Kuva 4.14: Prekursorin vaikutus muodostuvaan aerosoliin.

Eri rautanitraattiliuoksien konsentraatioilla voidaan myös vaikuttaa jauheen koostumukseen (kuva 4.15). Koska tavoitteena oli pitää hiukkastuotto samalla tasolla, täytyi syöttönopeutta nostaa kun konsentraatiota laimennettiin. Residuaalihiukkasia syntyy enemmän kovalla syöttönopeudella, joten myös hematiitin osuus jauheessa kasvaa:



Kuva 4.15: Rautanitraattiprekursorin konsentraation ja sen syöttönopeuden vaikutus muodostuvaan aerosoliin. Raudan massavirta on kaikissa tapauksissa sama.

Aerosolimittalaitteilla (kuva 4.2) huomattiin hiukkaskoon kasvavan syöttönopeutta lisäämällä, ja Raman-mittauksissa huomattiin samalla hematiitin lisääntyvän. Voidaan siis todeta isojen residuaalihiukkasten olevan hematiittia. Ferroseeniä käytettäessä residuaalihiukkasia ei muodostu, eikä siis hematiittiakaan löydy hiukkasista.

Kaikkien rautaoksidijauheiden huomattiin olevan magneettisia. Käytössä ei ollut magneetituman mittaamiseen soveltuvia laitteita, mutta magneettisuutta havainnoitiin keskomagneetilla (kuva 4.16).



Kuva 4.16: Rautanitraatti 1:4:stä valmistettua jauhetta nostetaan magneetilla.

Jauheiden magneettisuudessa ei huomattu merkittäviä eroja, mikä viittaa siihen että heikosti magneettisen hematitiin osuus jauheessa on pieni.

## 5 JOHTOPÄÄTÖKSET

Työssä tuotettiin rautaoksidinanohiukkasia nesteliekkiruiskulla ja tutkittiin niiden ominaisuuksia. Hiukkasia mitattiin aerosolimittalaitteilla sekä kerättiin talteen sähkösuodattimella ja kaskadi-impaktorilla. Kerätyistä hiukkasista, eli pulverimaisesta nanohiukkaspölystä, mitattiin ominaispinta-ala ja tutkittiin morfologiaa läpäisyelektronimikroskoopiolla. Lisäksi tutkittiin hiukkasten kiderakennetta röntgendiffraktiolla sekä Raman-spektroskopiolla.

Jauheiden huomattiin koostuvan noin 5-20 nm primäärihiukkasista, riippuen mitä prekursoria käytettiin. Jauheessa hiukkaset ovat voimakkaasti agglomeroituneita. Jauheiden on huomattu olevan magneettisia riippumatta siitä, mitä kidemuotoa hiukkaset ovat.

Nesteliekkiruiskun prekursoreina käytettiin rauta(III)nitraattia metanoliin ja ferroseenia ksyleeniin liuotettuna. Rautanitraattia käytettäessä tuloksena oli sekä hematiittia että magnetiittia. Ferroseenia käytettäessä hematiitista päästiin eroon ja tuloksena oli vain magnetiittia. Liekin kuumuuden vaikutuksesta osa magnetiitista muuttui maghemiitiksi, mikä korostui kun jauhenäyte kerättiin sähkösuodattimella, jolloin jauhe viettää liekin kuumuudessa useita minutteja.

Työn tavoitteena oli valmistaa mahdollisimman puhdasta magnetiittia. Tavoite ei aivan täytynyt, koska magnetiitin arveltiin muuttuvan liekin kuumuudessa maghemiitiksi. Tavoitteeseen voisi päästä, jos jauhe kerättäisiin kylmemmissä olosuhteissa. Myös prekursorin valinnalla ja polttoaineiden suhteella voi olosuhteita muuttaa magnetiitin kannalta suotuisemmiksi.

Työtä voisi kehittää järjestämällä kylmemmät keräysolosuhteet. Käytännössä nesteliekkiruiskun tuottama aerosoli täytyisi ohjata jonkunlaista kanavaa pitkin jonkun matkaa, ainakin muutaman metrin. Sähkökeräin sijoitettaisiin kanavan päähän, jolloin se keräisi huomattavasti kylmempää aerosolia. Koska sähkökeräimellä halutaan kerätä suuria määriä nanojauhetta, täytyisi kanavan imuvirtauksen olla yhtä suuri kuin nesteliekkiruiskun polttokaasujen virtaukset, jotta kaikki aerosoli saataisiin sähkökeräimeen. Työturvallisuuden kannalta järjestelyssä täytyisi huomioida myös poistovirtauksen paikka, koska kaikkien hiukkasten ei voida olettaa jäävän keräimeen.

## LÄHTEET

- Aromaa, M. (2006). *Nanokokoisten titaanidioksidihukkasten tuottaminen nesteliikkiruiskutuksella*, Diplomityö, TTY.
- Ashby, M. F.; Ferreira, P. J.; Schodek, D. L. (2009). *Nanomaterials, Nanotechnologies and Design. An Introduction for Engineers and Architects*. Julk. Elsevier.
- Bandyopadhyay, A. K. (2008). *Nanomaterials*, New Age International (P) Ltd, Intia, s.177-179.
- Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. (1938). *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*, Journal of the American Chemical Society 60 (2), 309-319
- Bystrzejewski, M.; Huczko, A.; ja Lange, H. (2005). *Arc plasma route to carbon-encapsulated magnetic nanoparticles for biomedical applications*, Sensors Actuators B, 109, s. 81
- Charles, P.; Poole, J.; Frank, J.; & Owens. (2003). *Introduction to nanotechnology*. Wiley.
- Cornell, R. M.; Schwertmann, U. (1996). *The Iron Oxides*, julkaisija Weinheim, Saksa.
- Dekati OY (2012). Noudettu osoitteesta <http://dekati.com/cms/dlpi>
- Eriksson, J. T. (1988). *Magnetismi*, Tampereen teknillinen yliopisto, Raportti 1-88
- Farrell, D. M. (1973). *A study of the oxidation of magnetite or ferrosferric oxide*, Väitöskirja, University of Ottawa.
- Ge J.; Hu, Y.; Yin, Y. (2007). *Highly tunable superparamagnetic colloidal photonic crystals*, Angew. Chem. 46.
- Geocities. Noudettu osoitteesta [http://www.geocities.jp/ohba\\_lab\\_ob\\_page/structure6.html](http://www.geocities.jp/ohba_lab_ob_page/structure6.html).
- Grimm, S.; Schultz, M.; Barth, S. (1997). *Flame pyrolysis – a preparation route for ultrafine pure  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders and the control of their particle size and properties*, Journal of Materials Science 32, 1083-1092.
- Guo, B; Kennedy, I. (2007). *Gas-Phase Flame Synthesis and Characterization of Iron Oxide Nanoparticles for Use in a Health Effects Study*, Aerosol Science and Technology 41: 10, 944 — 951.

- Hinds, W. (2001). *Aerosol Technology: properties, behaviour and measure of airborne particles*. John Wiley & Sons, Inc, USA.
- Hirvelä, M. (2008). *Hiukkasten varautuminen teollisissa sähkövaraajissa*, Diplomityö, TTY.
- Hiukkastieto. (2008). Noudettu osoitteesta <http://www.hiukkastieto.fi/node/34>
- Hämeri, K.; Mäkelä, J. (2004). *Aerosolien mittaustekniikat*. Noudettu osoitteesta [http://www.atm.helsinki.fi/~khameri/af05/aerosolifys\\_05.htm](http://www.atm.helsinki.fi/~khameri/af05/aerosolifys_05.htm)
- Janzen, C; Roth, P. (2001). *Formation and Characteristics of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nano-Particles in Doped Low Pressure H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/Ar Flames*. Combustion and Flame 125:1150 –1161.
- Jonsson, T.; Pujilaksono, B.; Hallström, S.; Ågren, J.; Svensson, J-E.; Johansson, L-G.; Halvarsson, M. (2009). *An ESEM in situ investigation of the influence of H<sub>2</sub>O on iron oxidation at 500°C*, Corrosion Science, Volume 51, Issue 9, Pages 1914-1924
- Keskinen, H; Moravec, P; Smolik, J; Levdansky, V; Mäkelä, J; Keskinen, J, (2004). *Preparation of ZrO<sub>2</sub> fine particles by CVD process: Thermal decomposition of zirconium tert-butoxide vapor*. Journal of materials science 39 , 4923 – 4929.
- Keskinen, J.; Pietarinen, K.; & Lehtimäki, M. (1992). *Electrical Low Pressure Impactor*. J. Aerosol Sci. 23 , 353-360.
- Kim, S.; Park, H.; Lee, K. (2001). *Theoretical model of electrostatic precipitator*. Journal of Electrostatics 50 , 177-190.
- Kumfer, B; Shinoda, K; Jeyadevan, B; Kennedy, I. (2010). *Gas-phase flame synthesis and properties of magnetic iron oxide nanoparticles with reduced oxidation state*. Journal of Aerosol Science Vol. 41, 257–265
- Lashin, A. R.; Schneeweiss, O.; Svoboda, M. (2008). *Kinetics of Oxidation of Fe–6Si*. Julkaistu verkossa.
- Li, Y-S.; Church, J.; Woodhead, A. (2012). *Infrared and Raman spectroscopic studies on iron oxide magnetic nano-particles and their surface modifications*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Volume 324, Issue 8, Pages 1543-1550,
- Medved, A.; Dorman, F.; Kaufman, S. L.; & Pocheer, A. (2000). *A New Corona-based Charger For Aerosol Particles*. Journal of Aerosol Science Vol. 31, 616-617.
- Millikan, R. A. (1911). *The Isolation on an Ion, a Precision Measurement of its Charge, and the Correction of Stokes's Law*, Physical Review, vol 32.

Oxford Instruments. (2005). Noudettu osoitteesta  
<http://www.x-raymicroanalysis.com/x-ray-microanalysis-explained/pages/tutorial3/fundamentals.htm>

Raatikainen, P. (2006). *Sähköinen bioaerosolikeräin*, Diplomityö, TTY.

RRUFF, hematitiitti. Noudettu osoitteesta  
[http://rruff.info/repository/sample\\_child\\_record\\_raman/by\\_minerals/Hematite\\_\\_R040024-3\\_\\_Raman\\_\\_514\\_\\_0\\_\\_depolarized\\_](http://rruff.info/repository/sample_child_record_raman/by_minerals/Hematite__R040024-3__Raman__514__0__depolarized_)  
 6.3.2013

RRUFF, magnetiitti. Noudettu osoitteesta  
[http://rruff.info/repository/sample\\_child\\_record\\_raman/by\\_minerals/Magnetite\\_\\_R060191-3\\_\\_Raman\\_\\_514\\_\\_0\\_\\_ccw\\_\\_Raman\\_](http://rruff.info/repository/sample_child_record_raman/by_minerals/Magnetite__R060191-3__Raman__514__0__ccw__Raman_)  
 6.3.2013

Shivang D. R.; Xiaohu, G. (2009). *Monodisperse magnetic nanoparticles for biodetection, imaging, and drug delivery: a versatile and evolving technology*. WIREs Nanomed Nanobiotechnol, 1: 583-609.

Strobel, R; Pratsinis, S. (2009). *Direct synthesis of maghemite, magnetite and wustite nanoparticles by flame spray pyrolysis*. Advanced Powder Technology 20, 190–194

Suhonen, H. (2011). *Nesteliikkiruiskulla tuotettujen nanohiukkasten sähkökeräys*. Kandidaatintyö, TTY.

Tikkanen, J. (1999). *Liquid Flame Spray Development and Its Applications*, Väitöskirja, TTY

Tilmatine, A.;Brahami, M.;Miloua, F.;Gouri, R.;& Dascalescu, L. (2008). *Using experimental designs for modelling of intermittent air*. Front. Electr. Electron. Eng. China , 3(2) , 218–222.

TSI Inc. (1996). *Model 3934 SMPS Scanning Mobility Particle Sizer*, Instruction manual, Liite B.

van Oorschot, I.H.M ; Dekkers, M, J. (1999). *Dissolution behaviour of fine-grained magnetite and maghemite in the citrate–bicarbonate–dithionite extraction method*, Earth and Planetary Science Letters, Volume 167, Issues 3 –4, sivut 283-295

Wang, J.; Sun, J.; Sun, Q.; Chen, Q. (2003). *One-step hydrothermal process to prepare highly crystalline Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles with improved magnetic properties*. Materials Research Bulletin 38



Wu, W.; He, Q.; Jiang, C. (2008). *Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis and Surface Functionalization Strategies*, *Nanoscale Res Lett* 3:397-415

Wendel, J. Congress: *Adherence of Vitreous Enamel on Cast Iron - a Never Ending Story*, noudettu osoitteesta  
[http://www.iei-world.org/pagine/congress/20/congress\\_20\\_08.asp](http://www.iei-world.org/pagine/congress/20/congress_20_08.asp)  
7.9.2012

Yan, M.L.; Li, X.Z.; Gao, L.; Liou, S.H.; Sellmyer, D.J.; Veerdonk, R.J.M.; ja Wierman, K.W. (2003). *Fabrication of nonepitaxially grown double-layered FePt:C/FeCoNi thin films for perpendicular recording*, *Appl. Phys. Lett.*, 83 p. 3332

Zheng, Y.; Cheng, Y.; Bao, F.; Wang, Y. (2006). *Synthesis and magnetic properties of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles*, *Materials Research Bulletin* 41