

## Własności dielektryczne nanocząstek magnetytu wytworzonych metodą współstrącania

T. Warski <sup>a</sup>, D. Łukowiec <sup>b</sup>, R. Babilas <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Student Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, SKN Materiałów Magnetycznych i Kompozytowych  
email: tymon.warski@gmail.com

<sup>b</sup> Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych  
email: dariusz.lukowiec@polsl.pl

<sup>c</sup> Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Zakład Materiałów Nanokrystalicznych i Funkcjonalnych oraz Zrównoważonych Technologii Proekologicznych  
email: rafal.babilas@polsl.pl

**Streszczenie:** Artykuł przedstawia charakterystykę własności dielektrycznych niesferycznych nanocząstek magnetytu  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  wytworzonych chemiczną metodą współstrącania sprasowanych pod różnymi ciśnieniami. Wykonano m.in. badanie przewodnictwa elektrycznego, urojonej oraz rzeczywistej części przenikalności elektrycznej, tangensa strat dielektrycznych oraz części urojonej modułu elektrycznego. Określono także mechanizm przewodnictwa elektrycznego nanokrystalitów  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Materiał zsyntezowano przy użyciu chlorku żelaza(III) i uwodnionego siarczanu żelaza(II) oraz wodorotlenku potasu. Badania strukturalne przeprowadzono przy użyciu dyfrakcji rentgenowskiej oraz transmisyjnego mikroskopu elektronowego. Celem pracy było zbadanie oraz porównanie najważniejszych własności dielektrycznych w zależności od ciśnienia prasowania nanocząstek.

**Abstract:** The article presents the characteristics of dielectric properties of non-spherical magnetic nanoparticles of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  produced by a chemical co-precipitation method pressed under different pressures. The study of electrical conductivity, imaginary and real part of electrical permeability, tangent of dielectric losses and imaginary part of the electrical module was carried out. The mechanism of electrical conductivity of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanocrystallites was also determined. The material was synthesized using iron(III) chloride and hydrated iron(II) sulfate and potassium hydroxide. Structural investigations were performed using X-ray diffraction and transmission electron microscopy. The aim of the work was to examine and compare the most important dielectric properties depending on the pressure of nanoparticles.

**Słowa kluczowe:** Nanocząstki magnetytu, NPs  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , własności dielektryczne, nanocząstki super paramagnetyczne

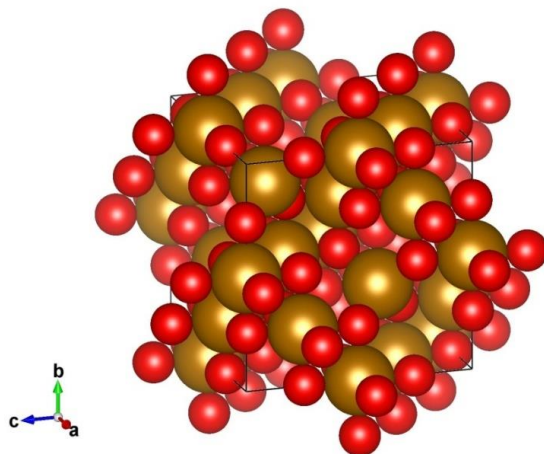
## 1. WSTĘP

Nanocząstki magnetytu  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  budzą zainteresowanie naukowców oraz inżynierów już od wielu lat. Choć może się wydawać, że nie mają przed nami już żadnych tajemnic, to jednak co chwilę można natknąć się na nowe odkrycia lub zastosowania związane z nimi. Ich popularność spowodowana jest głównie dzięki atrakcyjnym własnościom superparamagnetycznym zmieniających się wraz z wielkością kryształitów. Dzisiaj jednak głównym obszarem zainteresowań naukowców nie są własności magnetyczne, ale dielektryczne, przewodność elektryczna czy zdolność do absorpcji fal elektromagnetycznych [1]. Dzięki tym własnościom nanocząstki magnetytu znajdują szerokie zastosowanie w wielu dziedzinach.

Pierwsze zastosowanie nanocząstek  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  w swoich produktach na szeroką skalę rozpoczęły w 1998 roku takie firmy jak Honda, Roger czy Engel [2]. Obecnie prowadzi się badania nad zastosowaniem nanocząstek magnetytu w przemyśle wojskowym jako materiał do cienkich warstw tzw. „stealth”, który chroniłby samoloty przed wykryciem za pomocą radarów lub innej aparatury używającej promieniowania elektromagnetycznego. Nanocząstki  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  mogą być też użyteczne do produkcji bardzo czułego sprzętu elektronicznego służąc jako elektromagnes, izolator lub główna część ferrofluidu. Znajdują także szerokie zastosowanie w medycynie ze względu na swoją biokompatybilność jako nośnik leków, materiał do separacji magnetycznej oraz jako element kontrastujący w rezonansie magnetycznym. Z powodu dużej energii powierzchniowej magnetyt wykorzystywany jest także w oczyszczaniu wody jako adsorbent metali ciężkich oraz barwników [2,3].

Głównym wyzwaniem stojącym na przeciw częstszego stosowania nanocząstek magnetytu jest zaprojektowanie jak najbardziej efektywnego sposobu ich produkcji. Znane jest wiele metod top-down oraz bottom-up wytwarzania  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  m.in. mechaniczna [4], zol-żel [5], elektrochemiczna [6] czy termalna [7]. Jedną z najbardziej efektywnych i najprostszych jest chemiczna metoda współstrącania. W tej metodzie magnetyt uzyskiwany z wodnego roztworu soli żelaza(II) i żelaza(III) przy wykorzystaniu zasadowych roztworów [8].

Magnetyt jako minerał występuje naturalnie w formie rudy magnetycznej domieszkującej skały magmowe i osadowe. Strukturą wyróżnia się od innych związków tlenu i żelaza ze względu na posiadanie w swojej strukturze zarówno jonów żelaza dwu- i trój- wartościowego. Posiada ściennie centrowaną sześcienną strukturę krystaliczną o parametrze sieci równej 0,839 nm. Ułożenie atomów w magnetycie przedstawia rysunek 1. W komórce elementarnej jony  $\text{Fe}^{2+}$  zajmują połowę miejsc oktaedrycznych, a jony  $\text{Fe}^{3+}$  są równomiernie rozdzielone na pozostałe miejsca okta- oraz tetra- edryczne [1]. W zależności od wielkości oraz kształtu kryształitów, magnetyt może posiadać odmienne własności magnetyczne oraz elektryczne. W momencie zmniejszania rozmiarów kryształitu dochodzi do momentu, gdy składa się on tylko z jednej domeny Weissa, a dipole magnetyczne stają się do siebie równoległe i pozbawione resztkowego namagnesowania, co skutkuje przejściem ze stanu ferromagnetycznego w paramagnetyczny [9].



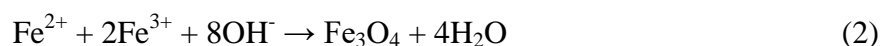
Rysunek 1. Struktura krystaliczna magnetytu wzdłuż płaszczyzny (311), czerwone sfery przedstawiają tlen, brązowe sfery to żelazo [10]

*Figure 1. Crystal structure of the magnetite along the plane (311), the red spheres represent oxygen, brown ones are iron [10]*

## 2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### 2.1. Materiał do badań

Nanocząstki magnetytu  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  otrzymano chemiczną metodą współstrącenia wykorzystując wodne roztwory soli żelaza(III) i (II) przy użyciu silnej zasady. Skrócony zapis jonowy reakcji przedstawia się następująco:



W celu wytworzenie nanocząstek odmierzone w stosunku molowym 2:1 3,24 g  $\text{FeCl}_3$  i 2,78 g  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , które następnie rozpuszczono w 50 ml wody destylowanej. W tym samym czasie przygotowano drugi roztwór zawierający 3,2 g KOH i 50 ml wody destylowanej. Oba roztwory wprowadzono równomiernie do zlewki z 50 ml wody destylowanej mieszanej za pomocą mieszadła magnetycznego. Następnie w celu zwiększenia pH roztworu do mieszaniny reakcyjnej skroplono 20 ml roztwór wody destylowanej z 2 g KOH, po czym ponownie dodano kolejny roztwór 20 ml wody destylowanej z 2 g KOH. Po skropleniu mieszaninę reakcyjną poddano procesowi sonifikacji w myjce ultradźwiękowej przez 15 minut w temperaturze  $50^\circ\text{C}$ . Nanocząstki zebrano i przesączono, przemyto 3 razy destylowaną wodą, a następnie etanolem, acetonem i jeszcze raz etanolem. Na koniec nanocząstki  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  wysuszone w temperaturze  $60^\circ\text{C}$ . Zawiesina z nanocząstkami została przepłukana kolejno: 3 razy wodą destylowaną, etanolem, acetonem i na końcu jeszcze raz etanolem w celu usunięcia zanieczyszczeń. Po skończonej filtracji sączeek z magnetytem został umieszczony w suszarce w temperaturze  $60^\circ\text{C}$  aż do całkowitego wyschnięcia. Następnie materiał w postaci proszku został odebrany z sączeek.

Próbki do badań własności elektrycznych zostały wykonane przez sprasowanie proszku w prasie pneumatycznej pod ciśnieniem: 10, 20, 30 oraz 50 bar. Do przygotowania każdej z próbek odmierzone po 0,2 g nanocząstek magnetytu. Próbki miały kształt krążków o różnej grubości, w zależności od ciśnienia prasowania.

## 2.2. Metodyka badawcza

Obrazy struktury uzyskano przy użyciu transmisyjnego mikroskopu elektronowego S/TEM TITAN 80-300 firmy FEI Company na Wydziale Mechanicznym Technologicznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach. Obrazy zostały wykonane w trybie STEM-owym w polu jasnym oraz w trybie wysokorozdzielczym.

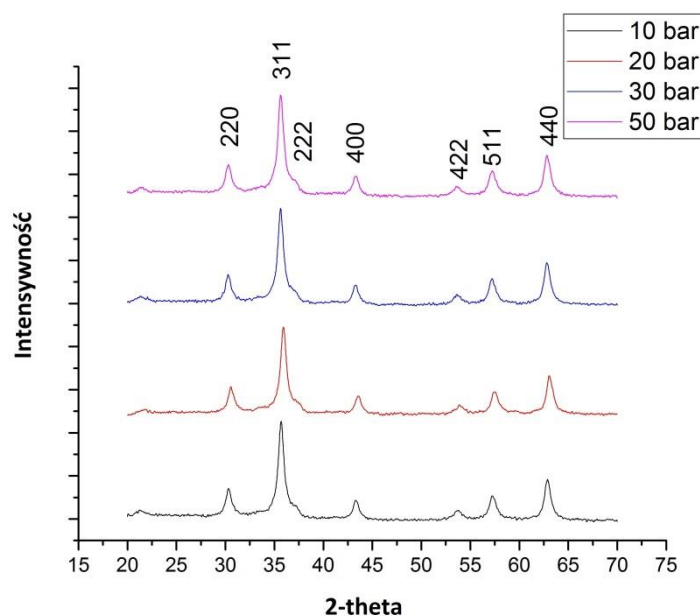
Badania dyfrakcyjne przeprowadzone zostały w Instytucie Materiałów Nieżelaznych w Gliwicach na dyfraktometrze MiniFlex 600 firmy Rigaku z użyciem lampy miedzianej ( $\lambda = 0.15406$  nm), przy napięciu 40 kV, natężeniu prądu 15 mA, czasu i zakresu skanowania kolejno 15 minut i  $20^\circ$ - $80^\circ$ . Rozmiar nanocząstek został wyznaczony stosując metodę Haldera-Wagnera.

Badania własności dielektrycznych przeprowadzono na spektroskopie dielektrycznym Concept 81 wyposażonym w analizator Alpha w Instytucie Materiałów Nieżelaznych w Gliwicach. Zakres częstotliwości badania wynosił od  $10^{-2}$  do  $10^6$  Hz. Badania przeprowadzono w temperaturze otoczenia ( $21^\circ\text{C}$ ).

## 3. WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

### 3.1. Badania dyfrakcji rentgenowskiej

Badania rentgenograficzne potwierdziły możliwość wytworzenia nanocząstek magnetytu  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  metodą współstrącania. Zidentyfikowane refleksy odpowiadają krystalicznym fazom magnetytu. Rysunek 2. Przedstawia porównanie dyfraktogramów próbek po sprasowaniu z oznaczonymi współczynnikami Millera dla odpowiednich refleksów. Nie zaobserwowano różnic pomiędzy poszczególnymi dyfraktogramami, co oznacza, że materiał nie zmienił swojej struktury krystalicznej.



Rysunek 2. Zestawienie dyfraktogramów próbek sprasowanych pod różnymi ciśnieniami  
*Figure 2. XRD patterns of samples obtained under different pressures*

Korzystając z równań Haldera-Wagnera możliwe jest obliczenie średniej wielkości krystalitów. Metoda ta uznawana jest za metodę dokładniejszą od m.in. Scherrearą, ponieważ

uwzględnia odkształcenia sieci krystalicznej oraz wszystkie refleksy na dyfraktogramie. Równanie prezentuje się następująco[11]:

$$\left(\frac{B}{\tan \theta}\right)^2 = \frac{k\lambda}{D} \cdot \frac{B}{\tan \theta \sin \theta} + 16\varepsilon^2 \quad (2)$$

gdzie:

k – stała Scherrera będąca w zakresie 0,89-1 w zależności od kształtu krystalitów (w tym przypadku wynosiła 0,94),

$\lambda$  - długość fali promieniowania rentgenowskiego lampy w nanometrach,

B – szerokość połówkowa analizowanego refleksu w radianach,

$\theta$  – kąt Bragga refleksu w stopniach.

$\varepsilon$  – odkształcenie sieciowe materiału, które jest otrzymywane z punktu przecięcia równania regresji z osią y.

Naprężenia oraz wielkość krystalitów obliczona metodą Haldera-Wagnera dla nanocząstek magnetytu w zależności od ciśnienia prasowania zostały porównane w tabeli 1. Zauważyć można, że wraz ze wzrostem ciśnienia prasowania zwiększają się naprężenia oraz wielkość nanokrystalitów. Wyjątkiem jest tu materiał prasowany pod ciśnieniem 30 bar, którego wielkość krystalitów jest prawie taka sama, a naprężenia mniejsze niż próbki prasowanej pod ciśnieniem 20 barów, co spowodowane może być relaksacją materiału.

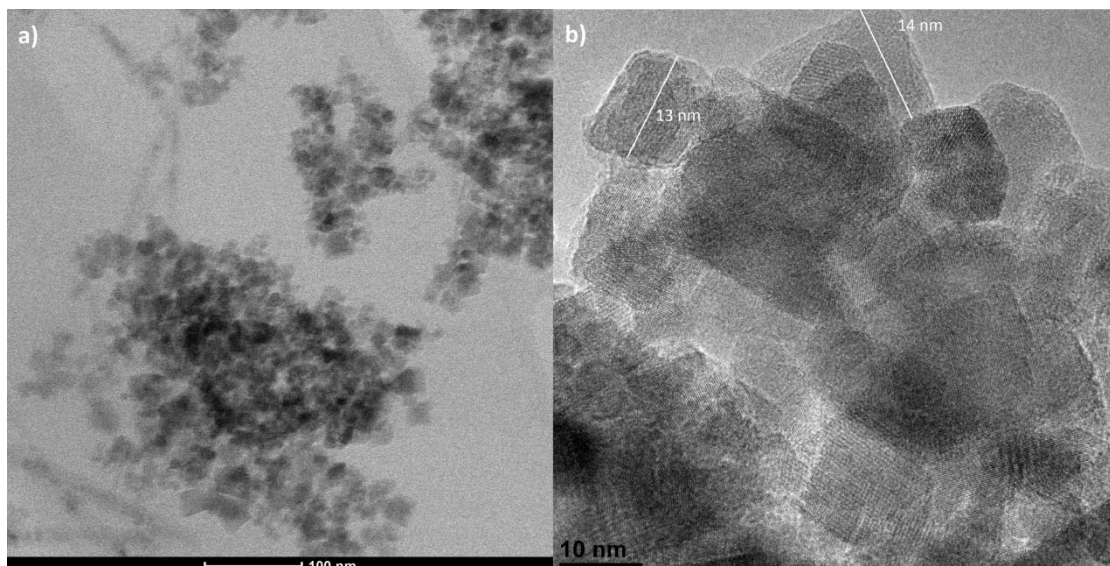
Tabela 1. Porównanie własności strukturalnych nanocząstek magnetytu w zależności od ciśnienia prasowania

*Table 1. Comparison of structural properties of magnetite nanoparticles depending on the pressing pressure*

Próbka prasowana pod ciśnieniem [Bar]	Wielkość krystalitów [nm]	Naprężenia [%]
10	9,2	0,29
20	10,7	0,34
30	10,8	0,25
50	11,8	0,48

### 3.2. Badania przy użyciu transmisyjnego mikroskopu elektronowego

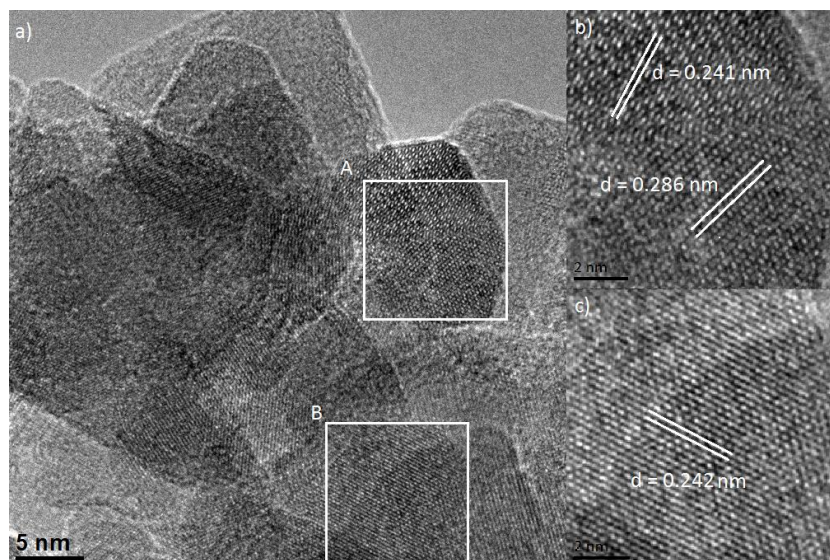
Badania przy użyciu mikroskopu TEM zostały wykonane na materiale uzyskanym bezpośrednio po syntezie. Obrazy wykonane w trybie STEM-owym (rysunek 3a.) wykazały tendencję do tworzenia aglomeracji nanocząstek magnetytu. Swobodne nanocząstki wykazują dużą energię powierzchniową, w celu zachowania balansu i zanegowaniu tej energii, pomiędzy krystalitami powstają siły Van der Walsa, które powodują przyciąganie się wzajemne pojedynczych nanocząstek, co z kolei skutkuje powstaniem aglomeratów. Rysunek 3b. przedstawia, że nanocząstki przyjmują nieregularne kształty (głównie oktaedryczne) oraz średnice.



Rysunek 3. a) Obraz STEM aglomeracji nanocząstek; b) Obraz TEM nanocząstek z zaznaczonymi wielkościami poszczególnych kryształitów

Figure 3. a) STEM image of nanoparticles agglomeration; b) TEM image of nanoparticles with marked diameters of individual crystallites

Rysunek 4 przedstawia obraz TEM z zaznaczonymi dwoma podobszarami (a). Podobszar A (b) przedstawia kryształ magnetytu, w którym ujawniono sieć krystaliczną wraz z pojedynczymi atomami żelaza i tlenu. Można zauważyć zachodzenie na siebie dwóch płaszczyzn krystalograficznych o odległości międzypłaszczyznowej równej kolejno 0,241 nm, co odpowiada płaszczyźnie hkl (222) (wartość teoretyczna 0,242 nm) oraz 0,286 nm, co zbliżone jest do płaszczyzny hkl (220) (wartość teoretyczna 0,296 nm). Podobszar B (c) prezentuje płaszczyznę hkl (222) o odległości międzypłaszczyznowej wynoszącej 0,242 nm.



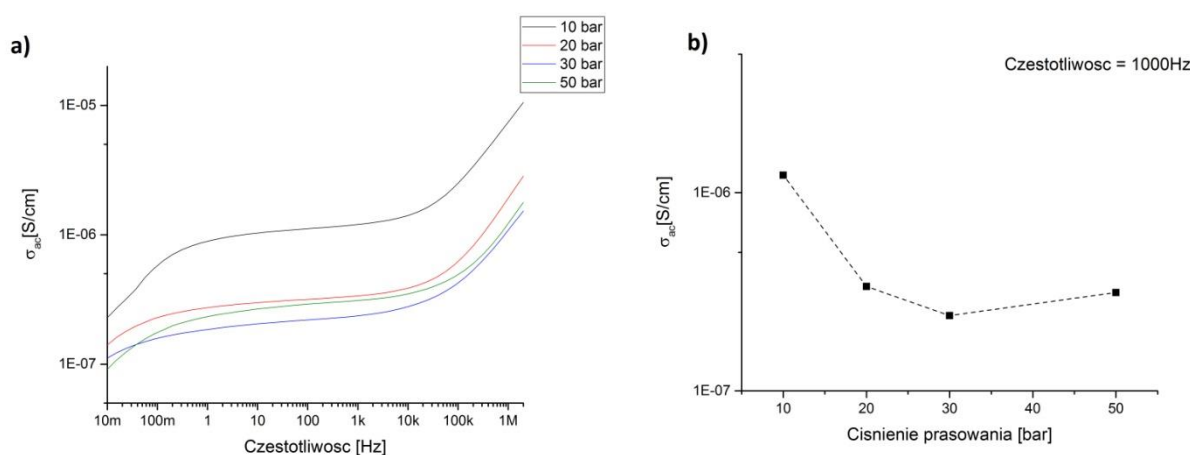
Rysunek 4. a) Obraz TEM z zaznaczonymi dwoma podobszarami A i B; b) podobszar A z odległościami międzypłaszczyznowymi  $d = 0,241$  nm oraz  $d = 0,286$  nm; c) podobszar B z odległością międzypłaszczyznową  $d = 0,242$  nm

Figure 4. a) TEM image with two subareas A and B; b) subarea A with interplanar distances  $d = 0.241$  nm and  $d = 0.286$  nm; c) subarea B with interplanar distance  $d = 0.242$  nm

### 3.3. Badania własności dielektrycznych

Przewodność elektryczna materiału w funkcji częstotliwości została przedstawiona na rysunku 5a. Przy niskich częstotliwościach wraz z jej wzrostem konduktancja materiału zwiększa się. Związane jest to z polaryzacją materiału. Gdy częstotliwość prądu zmniejsza się lub jest mała ładunki elektryczne na powierzchni materiału gromadzą się, co powoduje zmniejszenie przewodności elektrycznej materiału. W umiarkowanym zakresie częstotliwości występuje tzw. „płaskowyż”. Przewodność zmiennoprądowa w tym zakresie jest porównywalna do przewodności stałoprądowej i prawie nie zmienia się wraz z częstotliwością. W zakresie wysokiej częstotliwości przewodność elektryczna materiału zwiększa się, czego powodem jest zmiana mechanizmu przewodnictwa. Taka zmiana przewodnictwa związana jest z niehomogeniczną strukturą materiału i charakterystyczna jest dla wszystkich nieuporządkowanych ciał stałych [12,13].

Przewodność elektryczna uzyskanych nanocząstek magnetytu wraz ze wzrostem ciśnienia prasowania zmniejsza się. Wraz ze wzrostem ciśnienia prasowania postępuje niszczenie nanocząstek, co powoduje zmniejszenie konduktywności, lecz w tym samym momencie maleje ilość porów w materiale, co z kolei zwiększa ją. Najlepszą przewodność elektryczną cechuje magnetyt prasowany pod ciśnieniem 10 bar. Na rysunku 5b. zademonstrowana została różnica w przewodności materiału w jednakowej częstotliwości.

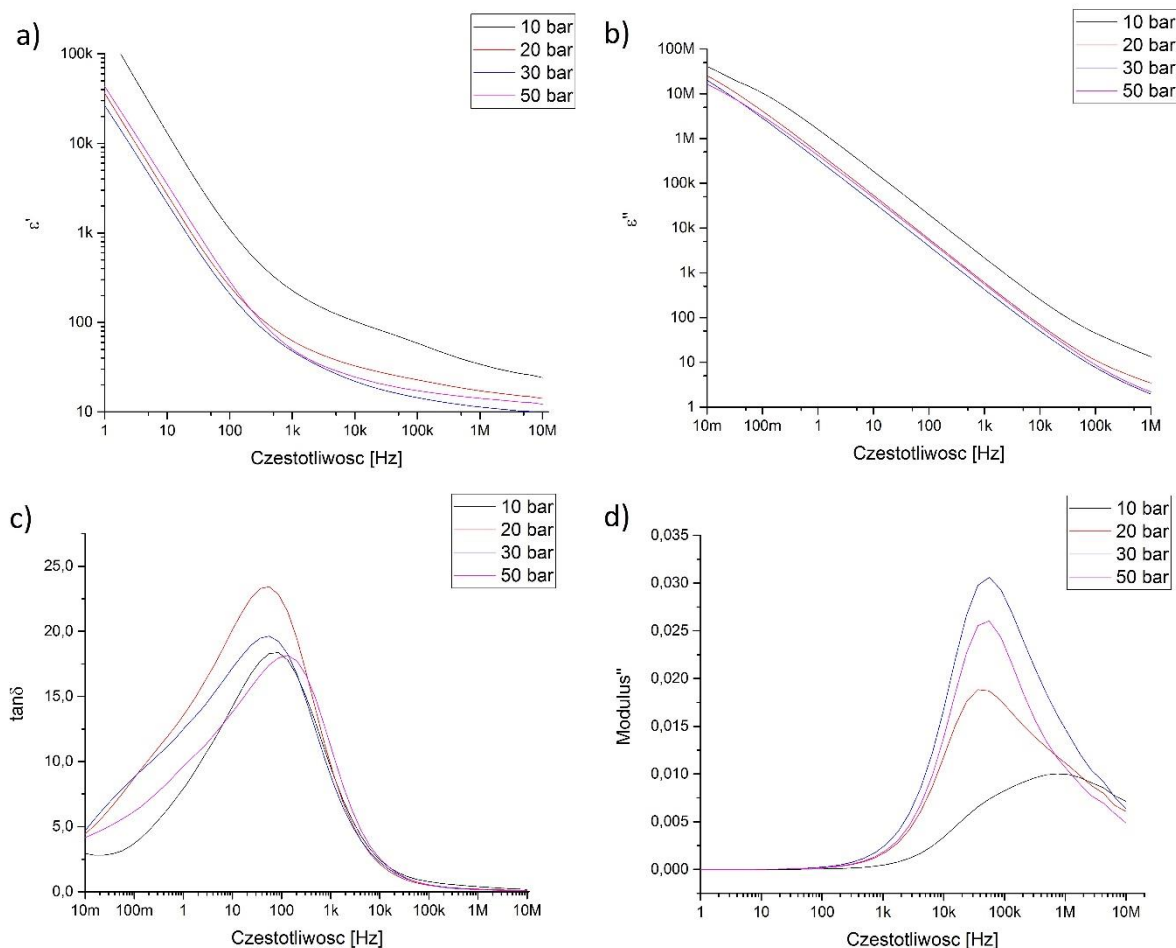


Rysunek 5. Przewodnictwo elektryczne dla różnych ciśnień prasowania; a) w funkcji częstotliwości; b) w zależności od ciśnienia prasowania w częstotliwości 1000Hz

Figure 5. Electrical conductivity for different pressures; a) as a function of frequency; b) depending on the pressing pressure at 1000Hz

Na rysunku 6. przedstawiono zmiany własności dielektrycznych otrzymanych nanocząstek magnetytu. Rzeczywista (a) oraz urojona (b) część przenikalności elektrycznej wraz ze wzrostem częstotliwości maleje, co zostało zaobserwowane dla różnych materiałów ferrytowych oraz opisane w modelu przewodnictwa Maxwella-Wagnera oraz w teorii Koopa. Wysoka wartość części stałej dielektrycznej w niskich częstotliwościach związana jest z polaryzacją międzyfazową. W niskich częstotliwościach nośniki elektryczne gromadzą się na granicach ziaren przez co do przewodzenia prądu potrzebna jest większa energia. Z tego powodu wartość urojonej części przenikalności elektrycznej jest wysoka. Tangens kąta strat dielektrycznych (c) wykazuje nieliniowe zmiany wartości w zakresie niskich częstotliwości, co może być związane z dziurową naturą pojemnościową materiału. Zmiany urojonej części modułu elektrycznego (d) wskazują na zmianę mechanizmu przewodnictwa elektrycznego w wyższych częstotliwościach prądu, co zostało szerzej omówione w dalszej części pracy.

Można zauważyć, że próbka prasowana pod ciśnieniem 10 bar wykazuje najwyższą wartość rzeczywistej jak i urojonej części przenikalności elektrycznej, a także najniższą wartość modułu elektrycznego z widocznym spłaszczeniem oraz przesunięciem maksimum pików w stronę wyższych częstotliwości. Największy tangens strat dielektrycznych wykazuje próbka prasowana pod ciśnieniem 20 bar, a największą wartość modułu” próbka prasowana pod ciśnieniem 30 barami [12–14].



Rysunek 6. Zmiany własności dielektrycznych w funkcji częstotliwości: a) część rzeczywista przenikalności elektrycznej; b) część urojona przenikalności elektrycznej; c) tangens strat dielektrycznych; d) część urojona modułu elektrycznego

Figure 6. Dielectric properties as a function of frequency: a) the real part of electric permeability; b) imaginary part of electric permeability; c) tangent of dielectric losses; d) the imaginary part of the electrical module

Na podstawie analizy urojonej części modułu elektrycznego możliwe jest określenie zmiany mechanizmu przewodnictwa elektrycznego. Na rysunku 7a. przedstawiono zależność konduktywności oraz modułu” w funkcji częstotliwości. Zgodnie z teorią Koopa w materiale występują dwa mechanizmy przewodzenia prądu elektrycznego. Przy niskiej częstotliwości przewodzenie następuje przez granicę ziaren o dużej rezystancji. Po przekroczeniu maksimum pików urojonej części modułu elektrycznego (w wysokich częstotliwościach) przewodzenie prądu następuje pomiędzy ziarnami cechując się dużą konduktywnością. Wraz ze zmianą mechanizmu przewodnictwa rośnie gwałtownie konduktywność materiału. Czas przejścia z jednego mechanizmu na drugi określa czas relaksacji elektrycznej (b). Do jej obliczenia użyto wzoru [13]:

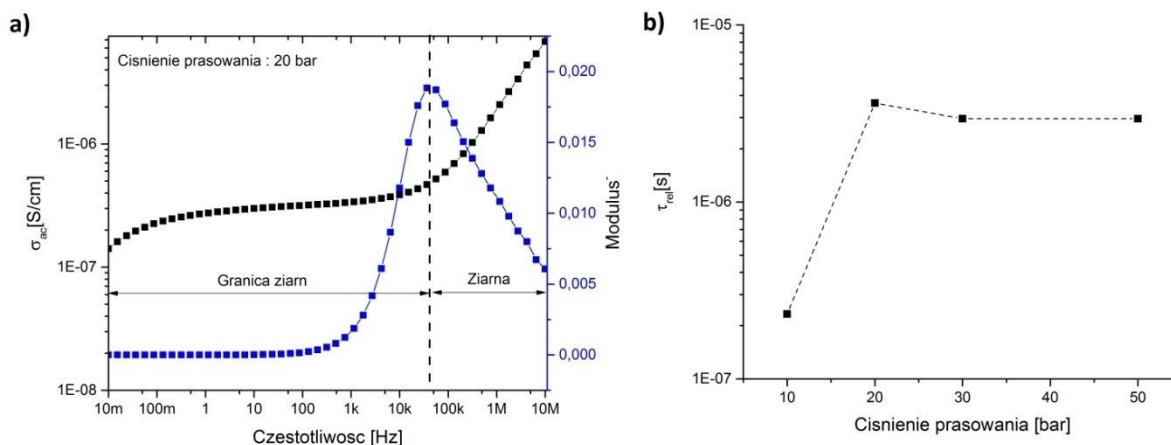


$$\tau_{M''} = \frac{1}{2\pi f} \quad (3)$$

gdzie:

$f$  - częstotliwość odpowiadająca maksimum modułu elektrycznego  $M''$ .

Najmniejszy czas relaksacji posiada magnetyt sprasowany pod ciśnieniem 10 bar. Następnie czas relaksacji wydłuża się 10-krotnie i utrzymuje się na podobnym poziomie dla reszty ciśnień [12–14].



Rysunek 7. a) Porównanie przewodnictwa elektrycznego oraz urojonej części modułu elektrycznego w funkcji częstotliwości oraz przedstawienie mechanizmów przewodnictwa dla próbki prasowanej pod ciśnieniem 20 bar; b) czas relaksacji w zależności od ciśnienia prasowania

Figure 7. a) Comparison of electrical conductivity and imaginary part of an electrical module as a function of frequency and presentation of conductivity mechanisms for a sample pressed at 20 bars; b) relaxation time depending on the pressing pressure

#### 4. PODSUMOWANIE

Na podstawie otrzymanych wyników można sformułować następujące wnioski:

- Możliwe jest uzyskanie niesferycznych nanocząstek magnetytu  $Fe_3O_4$  wykorzystując metodę współstrącenia.
- Nanocząstki magnetytu wykazują nieliniową zmianę przewodnictwa właściwego w zależności od częstotliwości prądu elektrycznego spowodowaną niehomogeniczną strukturą materiału. Ciśnienie prasowania działa negatywnie na konduktywność materiału.
- W materiale występują trzy mechanizmy przewodnictwa prądu elektrycznego. Maksimum urojonej części modułu elektrycznego umożliwia określenie momentu zmiany mechanizmu przewodnictwa granicami ziaren, a ziarnami oraz określenie czasu relaksacji elektrycznej.
- Wraz ze wzrostem ciśnienia prasowania zwiększają się naprężenia sieci krystalicznej oraz wielkość nanocząstek.

#### LITERATURA

1. Ali K., Javed Y., Jamil Y., Complex Magnetic Nanostructures, Complex Magnetic Nanostructures Synthesis, Assembly and Applications, Springer, 2017, s. 39–82.

2. Blaney L., Magnetite (  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ): Properties , Synthesis and Applications, Lehigh Preserve 15, 2007, s. 33-81.
3. Kulkarni S. A., Sawadh P. S., Kokate K. K., Synthesis and Characterization of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  Nanoparticles for Engineering Applications, I International Conference on Benchmarks in Engineering Science and Technology ICBEST International Journal of Computer Applications, 2012, s.17–18
4. Cademartri L., Geoffrey A. O., Concepts of Nanochemistry, Wiley-VchTextb., 2009, s. 261.
5. Lemine O. M., Omri K., Zhang B., El Mir L., Sajieddine M., Alyamani A., Bououdina M., Sol–gel synthesis of 8nm magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) nanoparticles and their magnetic properties, Superlattices Microstructure 52, 2012, s. 793–799.
6. Franger S., Berthet P., Berthon J., Electrochemical synthesis of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles in alkaline aqueous solutions containing complexing agents, Journal of Solid State Electrochemistry 8, 2004, s. 218–223.
7. Hedayati K., Goodarzi M. Ghanbari D., Hydrothermal Synthesis of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  Nanoparticles and Flame Resistance Magnetic Poly styrene Nanocomposite, Journal of Nanostructures 7 , 2017, s. 32–39.
8. Hariani P. L., Faizal M., Ridwan R., Marsi M., Setiabudidaya D., Synthesis and Properties of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  Nanoparticles by Co-precipitation Method to Removal Procion Dye, International Journal of Environmental Science and Development 4, 2013, s. 336–340.
9. Upadhyay S., Parekh K. Pandey B. Influence of crystallite size on the magnetic properties of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles, Journal of Alloys and Compounds 678, 2016, s. 478–485.
10. Izumi F., Ikeda T., Three-Dimensional Visualization in Powder Diffraction, Solid State Phenomena, 2007, s. 15-20.
11. Izumi F., Ikeda T, Implementation of the Williamson – Hall and Halder – Wagner Methods into RIETAN-FP, Japonia 2014, s. 33-38.
12. Greenhoe B., Hassan M., Wiggins J., Mauritz K. Universal power law behavior of the AC conductivity versus frequency of agglomerate morphologies in conductive carbon nanotube-reinforced epoxy networks, Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics 54, 2016, s. 1918–1923.
13. A. Radoń, D. Łukowiec, M. Kremzer, J. Mikuła, P. Włodarczyk, Electrical conduction mechanism and dielectric properties of spherical shaped  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles synthesized by co-precipitation method, Materials 2018, s. 735.
14. Gonçalves L. C., Seabra A. B., Pelegrino M. T., de Araujo D. R., Bernardes J. S., Haddad P. S., Superparamagnetic iron oxide nanoparticles dispersed in Pluronic F127 hydrogel: potential uses in topical applications, RSC Advance 7, 2017, s. 14496–14503.