



TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI  
Fakulta mechatroniky, informatiky  
a mezioborových studií ■

# Příprava magnetických částic koprecipitací a jejich charakterizace

## Bakalářská práce

*Studijní program:* B3942 – Nanotechnologie  
*Studijní obor:* 3942R002 – Nanomateriály

*Autor práce:* **Pavel Dvořák**  
*Vedoucí práce:* Ing. Martin Stuchlík





TECHNICAL UNIVERSITY OF LIBEREC  
Faculty of Mechatronics, Informatics  
and Interdisciplinary Studies ■

# Preparation of magnetic particles by coprecipitation and their characterization

## Bachelor thesis

*Study programme:* B3942 – Nanotechnology  
*Study branch:* 3942R002 – Nanomaterials

*Author:* **Pavel Dvořák**  
*Supervisor:* Ing. Martin Stuchlík



## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Pavel Dvořák**  
Osobní číslo: **M14000136**  
Studijní program: **B3942 Nanotechnologie**  
Studijní obor: **Nanomateriály**  
Název tématu: **Příprava magnetických částic koprecipitací a jejich charakterizace**  
Zadávající katedra: **Katedra chemie**

### Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Literární rešerše o magnetických částicích připravitelných koprecipitací, přehled alternativních metod příprav magnetických částic a přehled technik pro jejich charakterizaci.
2. Syntéza vybraných magnetických částic.
3. Charakterizace syntetizovaných částic vybranými technikami.

Rozsah grafických prací: **dle potřeby**

Rozsah pracovní zprávy: **40-50 stran**

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

1. CUSHING, Brian L., Vladimir L. KOLESNICHENKO a Charles J. O'CONNOR, 2004. Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles. Chemical Reviews [online]. 1. 9., roč. 104, č. 9, s. 38933946. ISSN 0009-2665. Dostupné z: doi:10.1021/cr030027b
2. PRUCEK, R., KILIANOVA, M., Cvičení ze základů nanomateriálové chemie, Učební text, Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2013, 71 s., ISBN978-80-244-3752-1
3. Články dostupné z [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com) a [www.webofknowledge.com](http://www.webofknowledge.com)

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Martin Stuchlík**

Katedra chemie

Datum zadání bakalářské práce: **10. října 2016**

Termín odevzdání bakalářské práce: **15. května 2017**

prof. Ing. Zdeněk Plíva, Ph.D.  
děkan



prof. Ing. Josef Šedlbauer, Ph.D.  
vedoucí katedry

V Liberci dne 10. října 2016

## Prohlášení

Byl jsem seznámen s tím, že na mou bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé bakalářské práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li bakalářskou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Bakalářskou práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé bakalářské práce a konzultantem.

Současně čestně prohlašuji, že tištěná verze práce se shoduje s elektronickou verzí, vloženou do IS STAG.

Datum: 15. 5. 2017

Podpis:  Zdeněk P.

# Poděkování

*Na tomto místě bych rád poděkoval všem, kteří napomáhali vytvoření mojí bakalářské práce, především pak Ing. Martinu Stuchlíkovi za trpělivou podporu a pomoc s experimentální částí práce. Též bych chtěl poděkovat Ing. Pavlu Kezlarovi, Ph.D. za provedená měření a provedené analýzy na skenovacím elektronovém mikroskopu a Ing. Jiřímu Mikšíčkovi za pomoc s měřením na zetasizeru a centrifuze.*

*Dále posílám poděkování týmu z Univerzity Palackého v Olomouci za provedení měření magnetické hysterzní závislosti a měření pomocí rentgenové difrakce.*

*V neposlední řadě děkuji také svým rodičům a sestře Tereze za podporu v mém dosavadním studiu.*

*Autor děkuje za podporu poskytnutou v rámci projektu Výzkumné infrastruktury NanoEnviCz vedeného pod číslem LM2015073, který je podporován Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy České republiky.*

## Anotace

*Význam nano- a mikročástic v přírodních vědách je na vzestupu. Důležitá již dnes není jen jejich velikost nebo jejich měrný povrch, ale také stabilita, tvar, monodisperzita a elektrické nebo magnetické vlastnosti. Magnetické částice těchto rozměrů nalézají široká uplatnění v medicíně, analytické chemii i elektrotechnice. K těmto využitím jsou vybranou metodou syntetizovány čtyři druhy magnetických částic oxidů, které jsou následně charakterizovány. Jsou porovnány jejich syntézy a výsledné produkty. Chlorid sodný se v některých případech zdá být velmi vhodným stabilizačním činidlem, ale jeho efekt na výsledný produkt se oxid od oxidu liší.*

*Klíčová slova: magnetické částice, metody přípravy, koprecipitace, supermagnetismus, magnetit, ferrity, chlorid sodný*

## Abstract

*Nano- and microparticles are more and more significant in natural sciences. Importance of their size or specific surface is currently being exceeded by their stability, shape, monodispersity and electric or magnetic properties. For magnetic particles of this size have been found many applications in pharmaceutical, analytical or electrochemical branches. For these usage possibilities were synthesized four types of magnetic oxide particles by a selected method and all products were tested subsequently. Their synthesis methods as well as the resulting products were compared. The effect of a sodium chloride on final products was investigated either as it appears to be a good stabilization agent, but its impact differs for different oxides.*

*Keywords: magnetic particles, synthesis methods, co-precipitation, supermagnetism, magnetite, ferrites, sodium chloride*

# Obsah

Seznam zkratk .....	9
Úvod.....	10
1 Teoretická část.....	11
1.1 Magnetické částice.....	11
1.2 Vlastnosti magnetických částic.....	12
1.3 Druhy magnetických částic.....	13
1.4 Ferrity.....	14
1.5 Metody přípravy magnetických oxidů.....	15
1.5.1 Koprecipitace .....	15
1.5.2 Termolýza.....	17
1.5.3 Mikroemulze .....	17
1.5.4 Hydrotermální/solvotermální metody .....	18
1.5.5 Další metody .....	18
1.6 Metody charakterizace magnetických částic .....	19
1.6.1 Měření redoxních potenciálů pH-Eh (ORP).....	19
1.6.2 Zetasizer a centrifuga (ZS a CPS).....	20
1.6.3 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM) .....	20
1.6.4 Energiově disperzní spektroskopie (EDS) .....	21
1.6.5 Ultrafialová-viditelná a infračervená spektroskopie (UV-Vis a FTIR) .	21
1.6.6 Ramanova spektroskopie (RS).....	22
1.6.7 Optická emisní spektroskopie s indukčně vázaným plazmatem (ICP, konkrétně ICP-OES).....	22
1.6.8 Rentgenová difrakce (XRD).....	22
1.6.9 Supravodivé kvantové interferenční zařízení (SQUID).....	23
2 Experimentální část .....	24
2.1 Použité chemikálie a sklo .....	24
2.2 Měření redoxního potenciálu .....	25



2.3	Koprecipitace $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .....	27
2.3.1	Přípravné syntézy .....	27
2.3.2	Finální syntéza.....	30
2.4	Koprecipitace $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .....	30
2.4.1	Přípravné syntézy .....	30
2.4.2	Finální syntéza.....	32
2.5	Koprecipitace $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ a $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ .....	32
2.5.1	Přípravné syntézy .....	32
2.5.2	Finální syntézy .....	33
2.6	Příprava vzorků k charakterizaci .....	34
2.7	Experimentální technika .....	34
3	Výsledky a diskuse.....	37
4	Závěr.....	47
	Seznam použité literatury.....	49
	Seznam obrázků .....	55
	Seznam rovnic.....	56
	Seznam grafů.....	56
	Seznam tabulek .....	56
	Seznam příloh.....	58

## Seznam zkratek

- CPS – centrifuga
- EDS – energiově disperzní spektroskopie
- ICP – optický emisní spektroskop s indukčně vázaným plazmatem
- FTIR – infračervená spektroskopie
- ORP – oxidačně-redukční (redoxní) potenciál
- RS – Ramanova spektroskopie
- SEM – skenovací elektronový mikroskop
- SQUID – supravodivé kvantové interferenční zařízení
- UDV – ultradestilovaná voda
- UV-Vis – ultrafialová-viditelná spektroskopie
- UZ – ultrazvuk
- XRD – rentgenová difrakční spektrofotometrie
- ZS – zetasizer

# Úvod

Přestože se studiem magnetických částic zabývá velké množství odborníků z celého světa, stále toto odvětví na rozhraní přírodních věd přináší nové poznatky. Testuje se např. farmaceutické využití částic s magnetickými vlastnostmi submikrometrických rozměrů jako elektromagneticky naváděných nosičů k cílené dopravě léčiv, zejména proti maligním nádorům [1–3]. Jako reálné se nyní jeví taktéž využití indukovaného tepelného pohybu těchto částic k rozbití buněk zevnitř, obdobně jako v předchozím případě zejména nádorových [4–6]. To jsou však pouze některé z obrovského množství možných aplikací ve farmacii. V analytické chemii a v oblasti ochrany životního prostředí nacházejí magnetické částice uplatnění jako účinná separační a sorpční činidla [7–10]. Stejně tak mohou mít funkci senzorů toxických látek, zejména ve vzduchu, či ve vodě [11, 12]. Velmi slibné je však i využití těchto částic v charakterizaci látek použitím Ramanovy spektroskopie. Částice s magnetickými vlastnostmi totiž mohou povrchově zesílit signál měřené látky, což je přínosné zejména při měření látek, které samy o sobě dávají signál velmi slabý, např. zlaté (nano)částice [13].

Metod přípravy magnetických částic byla již prozkoumána celá řada. Častý problém těchto metod však je jejich nízká reprodukovatelnost, často způsobená komplikovaností metody a též ztížená možnost jejich charakterizace nebo nedbání na zachování biokompatibility, např. užitím nevhodných výchozích látek v reakční směsi. Časté je upotřebení látek toxických, či jinak nevhodných pro organismy, stejně tak využití organických látek ke zjednodušení procesu přípravy a stabilizace výsledných produktů [12, 14].

Cílem této práce je především vytipovat vhodný postup přípravy magnetických částic za snadno dosažitelných podmínek a na základě zkušeností z příprav částic zvoleným postupem a jejich následné charakterizace vybrat vhodné částice k využití v dalším výzkumu možných aplikací.

# 1 Teoretická část

## 1.1 Magnetické částice

Vědci již objevili, že částice o velikosti v řádech nanometrů ( $10^{-9}$ – $10^{-7}$  m) až mikrometrů ( $10^{-6}$ – $10^{-4}$  m) mohou mít zcela odlišné vlastnosti oproti předmětům stejného složení o velikosti v řádech vyšších ( $10^{-3}$ <) [15]. I přes celosvětově známý proslov „There’s plenty of room at the bottom“ učiněný Richardem Feynmannem již v roce 1959 je však cílený výzkum těchto částic fenoménem posledních desítek let. Takto malé částice, složené přibližně z několika desítek až desítek tisíc atomů, totiž není možné pozorovat pouhým lidským okem, a objevy, vedoucí k vytvoření a zdokonalení zobrazovací techniky pro takto malé předměty, byly učiněny až nedávném časovém horizontu.

Odlišné chování nano- i mikročástic (dále jen částic) bylo již zaznamenáno v mnoha odvětvích výzkumu. Výhodou těchto částic totiž není jen jejich velikost umožňující jim např. prostupovat skrz tkáň i buněčné membrány organismů, ale také jejich vysoký poměr plochy k objemu částic, kdy více atomů tvoří povrch částice a naopak méně atomů vyplňuje částici zevnitř [16]. Právě kvůli vysokému měrnému povrchu nachází částice uplatnění např. v separaci látek, prostupnost tkáněmi i membránami hraje důležitou roli při vývoji léčiv. Nejedná se však pouze o rozměrové vlastnosti. U částic byly prokázány i různé jevy související s elektrickou vodivostí vyšší než běžnou [17, 18]. S vodivostí a v některých případech též supravodivostí však úzce souvisí i magnetické vlastnosti částic.

Prokázané magnetické vlastnosti některých částic byly totiž velmi překvapující a začalo se mluvit o supermagnetismu [19]. Podle Bedanta et al. [19] lze supermagnetismus stručně vysvětlit na systému částic (nyní obecných), jež jsou v onom systému široce rozmístěné (izolované) a jejich magnetické momenty tedy jsou na sobě nezávislé. Je však možné je charakterizovat nestabilitou hustoty magnetického dipólového momentu, která je způsobena náhodným tepelným pohybem molekul v systému. Tyto částice musí splňovat dvě podmínky. Jednak musí být ve stavu, kdy je každá částice tvořena právě jednou magnetickou doménou. A za druhé se změna (obrat) magnetických dipólů může dít pouze volnou rotací takových částic. Každá částice se pak projevuje jako paramagnetický atom s magnetickým momentem okolo  $10^3$ – $10^5 \mu_B$  (Bohrův magneton). Přestože v systému izolovaných částic mohou být přímé kvantově-mechanické interakce mezi částicemi zanedbatelné, při dostatečně vysoké lokální hustotě částic v libovolném místě systému mají tyto interakce extrémní efekt na vlastnosti takového shluku.

Jednak jsou takto shluklé částice schopny přizpůsobit energetickou bariéru vzniklou z anizotropních příspěvků jednotlivých částic. Pro velmi silné interakce se totiž energetická bariéra stane relevantní pro celý shluk, spíše než pro jednotlivé částice. Tudíž změna (obrat) magnetického momentu jedné částice změní veškeré energetické bariéry v celém shluku.

A za druhé mohou vytvořit jednotný společný stav (magnetický moment) i za nízké teploty, což lze fenomenologicky dokázat na tzv. modelu „Spin glass“, tedy modelu systému neorganizovaných interagujících magnetických spinů. Při zvyšující se velikosti mezičásticových interakcí dochází až k ustavení tzv. „superspinu“, což v důsledku vede k superferromagnetickému nebo superparamagnetickému stavu. Podrobné odvození lze dohledat v sekcích 2 a 6.1 první kapitoly 23. vydání Handbook of Magnetic Materials [19].

## **1.2 Vlastnosti magnetických částic**

Vlastnostem magnetických částic dominují dvě klíčová témata – jevy související s omezenou velikostí a povrchové jevy – která stojí za většinou jejich speciálních vlastností [20]. Dva nejvíce studované jevy prvního tématu jsou mezní hodnoty superparamagnetismu a částice tvořené jedinou magnetickou doménou. Pod určitou mez objemu vyžaduje vytvoření stěny mezi dvěma doménami příliš mnoho energie, částice takového rozměru tedy jsou tvořeny jedinou doménou. Taková částice pak zcela odpovídá definici uvedené v předchozí kapitole a může tak vykazovat supermagnetické vlastnosti. Pokud částice svůj magnetický moment dokáže změnit (obrátit) do určité časové hranice, dostane se do superparamagnetického stavu, v opačném případě se nachází v tzv. zablokovaném stavu. Teplota umožňující dosáhnout takové rychlosti změny (resp. rotace) se nazývá *blokujiící teplota* a závisí mimo jiné na velikosti částic.

Jak již bylo diskutováno výše, nano- a mikročástice jsou z větší části tvořeny povrchovými vrstvami atomů, přičemž platí, že čím menší je částice, tím větší je poměr vnějších atomů k vnitřním. Povrchové jevy se tak stávají mnohem důležitější oproti materiálu větších rozměrů. Podle druhu magnetických částic pak může magnetický moment se zmenšující se velikostí jak narůstat, např. u jednoprvkových částic kovů, tak klesat, např. u částic oxidů. Takto rozdílné chování různých druhů magnetických částic je dáno typem krystalové mřížky. Povrchové jevy totiž úzce souvisí s poruchami krystalové mřížky dané povrchem a tvarem částice. Na povrchu částice totiž krystalová mřížka reálně nemůže být

ideální, což může vyústit v anizotropní chování takové částice, které nemalou měrou přispívá k magnetickým vlastnostem částice.

Vědecky velmi zajímavé pak je chování částic „obalených“ povrchovou vrstvou jiného složení nebo cizorodou látkou. Zatímco magnetické částice potažené nemagnetickou vrstvou nebo obalené organickými ligandy prokazují snížení nebo dokonce vyrušení magnetického momentu a redukci magnetizace, u magnetických částic potažených magnetickou vrstvou může být celková magnetizace dokonce i násobná. U systémů antiferromagnetický povrch – ferromagnetické jádro (nebo naopak) pak byla prokázána vyšší stabilizace magnetizace než běžná.

Magnetické částice lze obecně rozlišit na dva druhy [21]. Prvním jsou částice, které jsou magnetické v nano- nebo mikroměřítku a zároveň i v podobě materiálu větších rozměrů. Druhým jsou pak takové částice, které vykazují v nano- nebo mikroměřítku silné projevy magnetismu, avšak v materiálu větších rozměrů magnetismus nebyl pozorován.

### **1.3 Druhy magnetických částic**

Magnetické částice, jež se svými magnetickými vlastnostmi příliš neliší od materiálu větších rozměrů, můžeme stejně jako jakýkoliv magnetický materiál rozčlenit na pět základních typů. Mezi ferromagnetické, paramagnetické a diamagnetické materiály patří často čisté jednoprvkové materiály, např. kobalt, hořčík nebo měď. Mezi antiferromagnetické nebo ferrimagnetické materiály pak obvykle patří oxidy kovů, např. MnO nebo Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ve formě magnetitu.

Magnetické částice tohoto typu však můžeme rozdělit i podle jejich reakce na vnější magnetické pole. Podle tohoto hlediska se rozlišují pouze částice ferrimagnetické, ferromagnetické (často označované za superferromagnetické) a superparamagnetické. Do těchto skupin pak můžeme řadit různé kovy, binární sloučeniny kovů a stejně tak i jejich oxidy. Pokud je magnetizace částic v nepřítomnosti vnějšího magnetického pole nulová, hovoříme o superparamagnetických částicích. Tyto částice po vyjmutí z vnějšího magnetického pole okamžitě změni svoje magnetické momenty. Pokud však magnetizace částic v nepřítomnosti vnějšího magnetického pole nulová není a částice po odebrání vnějšího magnetického pole projevují síťovou magnetizaci, jedná se o ferromagnetické částice. Síťovou magnetizaci pak lze velmi efektivně měřit pomocí SQUID magnetometrie (viz kapitola 1.6.9) [20].

Výše však už bylo naznačeno, že byly objeveny a jsou nyní i předmětem výzkumu též částice, které prokazují magnetické vlastnosti *pouze* v nano- nebo mikrometrických rozměrech. Často se takové vlastnosti projevují u částic menších než několik nanometrů, stejně tak u obdobně tenkých vrstev. Příkladem mohou být částice platiny, paladia a dokonce i zlata nebo vzácných kovů. Vědecky ještě zajímavější však může být zjištění Krishna et al. [22], že částice zlata vykazují různé druhy magnetismu: diamagnetické, ferromagnetické i paramagnetické. Yamamoto a Hori [23] posunuli laťku ještě výš, když prokázali, že druh magnetismu může být u jedné částice zlata rozdílný v povrchových vrstvách atomů a v atomech vyplňující částici zevnitř. V takových případech dochází k již představenému zvýšení magnetizace [20], dokonce aniž by bylo zapotřebí magnetickou částici pokrýt magnetickou vrstvou odlišného složení.

## 1.4 Ferrity

V nedávné době velmi zkoumanými magnetickými částicemi jsou částice ferritů. Tyto látky byly popsány již Paulem Grothem v roce 1908 [24]. Ferrity neboli sloučeniny oxidu železitého a oxidu druhého dvojmocného prvku patří mezi minerály izomorfní skupiny spinelů pojmenované podle minerálu spinel ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ). Minerály patřící do této skupiny krystalizují kubicky s oktaedrickou a tetraedrickou krystalovou strukturou, též známou jako spinelovou strukturou, a lze je obvykle zapsat obecným sumárním vzorcem  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{III}}_2\text{X}_4$ , kde X je většinou kyslík nebo síra [24, 25]. Ferrity mají tzv. *inverzní* spinelovou strukturu, kdy některé ionty  $\text{A}^{2+}$  jsou na svých pozicích v elementární buňce krystalu prohozeny s ionty  $\text{B}^{3+}$ .

Významným zástupcem ferritů je magnetit. Upotřebením jeho výjimečných vlastností zkoumal například Rezayan et al. [26] v léčbě rakoviny prsu, Azcona et al. [27] a Ghoolobi et al. [28] pak ověřovali jeho biokompatibilitu a cytotoxicitu. K léčbě rakoviny byly zkoumány i jiné částice shodné struktury, např.  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  [29]. Stejných částic však bylo též upotřebeno k výzkumu léčby teploty [30] nebo pro senzory na přítomnost amoniaku [31]. Částice podobné struktury jsou však často upravovány k dosažení ještě lepších vlastností. Nahrazení nebo dopování určitého iontu v částici může pomoci například ve vylepšení tepelných senzorů v nukleární magnetické rezonanci [32] nebo třeba palivových článků [33]. Magnetických vlastností těchto částic může být využito například v chemoterapii [34] nebo v in vitro detekci pro organismus nebezpečných látek [35].

Za magnetickými vlastnostmi přechodných kovů obecně stojí nezaplňené vnitřní elektronové vrstvy [36]. Zatímco se totiž vnější, převážně valenční vrstvy účastní chemických vazeb (např. iontové vazby v oxidech), nespárované spiny nepárových elektronů v nezaplňených vnitřních vrstvách se přímo podílejí na jevech souvisejících s magnetismem. Moment hybnosti spinu elektronu je totiž úzce svázán s orbitálním momentem hybnosti celého elektronu. Síla takového propojení určuje příspěvky obou momentů hybnosti k magnetickým vlastnostem. V krystalové mřížce oxidu je pak magnetický iont vystaven dvěma vlivům, které na oba momenty hybnosti působí. Elektrické pole krystalové mřížky ruší orbitální moment hybnosti dle Starkova jevu, zatímco výměnná interakce rovná spiny do jednotného společného stavu (viz výše).

## **1.5 Metody přípravy magnetických oxidů**

Přestože již bylo objeveno mnoho způsobů, jak připravit magnetické částice oxidů [20] a na toto téma existuje nepřehledné množství článků, rychlé tempo vývoje a dostupná laboratorní výbava byly určující k vytříbení těch původně nejběžnějších metod [15]. V posledních desetiletích však začal být kladen důraz také na kvalitu připravených částic, tedy převážně na jejich monodisperzitu<sup>1</sup>, stabilitu a tvar [20]. Nejběžnějšími aktuálně používanými metodami jsou koprecipitace a termolýza [37]. V následujícím přehledu je věnována největší pozornost právě těmto dvěma metodám.

### **1.5.1 Koprecipitace**

Koprecipitace, neboli spolusrážení, je jednoduchá a pohodlná metoda přípravy kovových částic nebo částic oxidů kovů [20]. Výhodou této metody je její vysoká reprodukovatelnost<sup>2</sup>, bohužel však na úkor monodisperzity [20]. Produktem této metody odvozené od srážení (precipitace) [15] jsou většinou nerozpustné nebo jen velmi málo rozpustné částice. Pokud je produkt jednorvkový nebo je produktem binární sloučenina, probíhá běžná srážecí reakce. U složitějších ternárních a kvaternárních systémů ovšem proces probíhá

---

<sup>1</sup> *Monodisperzní* částice jsou takové, které jsou v systému rozptýlené (dispergované), avšak mají jednotnou velikost.

<sup>2</sup> *Reprodukovatelné* chemické reakce jsou takové, které za stejných reakčních podmínek dosahují shodných kvalitativních vlastností u produktů. Lze je tedy snadno na základě známých podmínek reprodukovat.



složitějším způsobem, protože více látek musí být sráženo spolu současně. V takových případech se užívá přesnějšího termínu koprecipitace.

Podobně jako u srážení, se proces koprecipitace skládá z více podprocesů probíhajících současně [15]. Jedná se o nukleaci, růst, Ostwaldovo zrání a aglomeraci. Kvůli obtížné izolaci jednotlivých podprocesů základní mechanismus koprecipitace stále není detailně objasněn, přesto je ale možné popsat alespoň známé části procesu.

Aby se mohly částice srážet, musí být nejprve vytvořeno přesycené prostředí. Výsledný velmi málo rozpustný produkt díky přesycenému prostředí sestává z velkého množství velmi malých částic. Přesyceného prostředí je nejčastěji dosaženo chemickou reakcí, přičemž možných reakcí je celá řada. Například při koprecipitaci oxidů kovů je běžně využívána substituční reakce [37], ale je též možné využít adice, redukce, oxidace nebo hydrolyzy [15]. Tato iniciační fáze však nemá přímý vliv na velikost a monodisperzitu částic. Vlastnosti produktů vychází u koprecipitace až z podmínek při následujících částech procesu.

Jakmile je dosaženo přesycení, začnou se tvořit první zárodky krystalů při nukleaci. Nukleace silně závisí na stupni přesycenosti  $S$ , což není nic jiného než podíl aktivit rozpouštěných složek roztoku ke konstantě rozpustnosti produktu, též může být vyjádřena pomocí podílu nasycené koncentrace rozpouštěných složek k rovnovážné koncentraci. Pomocí závislosti rozdílů těchto dvou koncentrací lze následně spočítat tzv. kritický rovnovážný poloměr, nad který se shluk atomů stává stabilní částicí a není opětovně rozpuštěn.

Jakmile je částice takto ustavena, následuje její růst. Limitním faktorem růstu je jak možnost difuze částic, tak samotná chemická reakce. Experimentálně je však potvrzeno, že větší roli hraje právě difuzivita částic. K růstu je nutné, aby do okolí rostoucí částice proudilo dostatečné množství materiálu na její tvorbu z vyšších vzdáleností. Z toho důvodu je růst silně závislý na gradientu koncentrace a na teplotě systému. Rovnováhu systému lze popsat Gibbsovým–Thomsonovým vzorcem pro kulaté částice:

**Rovnice 1: Gibbsův–Thomsonův vzorec**

$$C_e(r) \cong C_\infty \left( \frac{1 + 2\Omega\gamma}{R_G TR} \right)$$

ve kterém je vztah koncentrace výchozích látek a poloměru částic  $R$  závislý na povrchovém napětí  $\gamma$ , molárním objemu  $\Omega$  a teplotě systému  $T$ .

Samotným růstem však celý proces tvorby částice nekončí, ke tvorbě částic též přispívá tzv. Ostwaldovo zrání (angl. *Ostwald ripening* nebo *coarsening*). Jedná se o vědecky velmi populární a zkoumaný jev, který lze fenomenologicky popsat jako proces, při kterém větší částice v průběhu zrání pohltnou částice menší. Avšak neděje se tak nárazově, nýbrž postupným přenášením materiálu z menší částice na částici větší. Částečně lze tento jev odvodit z výše uvedeného Gibbsova–Thomsonova vzorce, neboť čím menší částice, tím náchylnější jsou k rozpuštění. Tento jev lze přesněji popsat tzv. *teorií LSW (Lifshitzova–Slyozovova–Wagnerova teorie)*. Ačkoliv bylo jak experimentálně, tak teoreticky prokázáno, že tato teorie má zásadní nedostatky, v současnosti nejvíce diskutované teorie Ostwaldova zrání jsou na této založeny.

Zajištění monodisperzity částic vyžaduje, aby předchozí kroky procesu probíhaly u všech částic zároveň. K nevyrovnané tvorbě částic přispívají zejména procesy agregace a aglomerace. Oba jevy se mohou vyskytnout v jakékoli fázi tvorby částice a lze jim zabránit stabilizací částic. Toho je dosahováno různými způsoby, často například již výše zmíněným obalením částice tzv. *krycím ligandem*, čímž vzniknou sterické odpudivé síly. Je však možné též využít elektrostatických (Van der Waalsových) odpudivých sil rozpouštědla.

## 1.5.2 Termolýza

Termolýza (angl. *thermal decomposition*) je založena na pyrolýze organického prekurzoru kovu [37]. Používá se jak jakožto jeden z kroků přípravy částic koprecipitací [15], tak jako samostatná metoda přípravy [20]. K této metodě je nezbytné použít autoklávu a je prováděna za mnohem vyšších teplot než koprecipitace. Velikost a morfologie výsledného produktu je převážně ovlivněna molárními poměry výchozích látek, reakční teplotou a reakční dobou.

Princip této metody lze vysvětlit klasickým La Merovým mechanismem [20]. Krátké vznícení přesyceného roztoku během nukleace totiž vede k pomalému simultánnímu růstu monodisperzních částic bez další nukleace, která by monodisperzitu narušila. Je tedy možné zcela oddělit nukleaci a růst a tudíž velmi jednoduše kontrolovat velikost a tvar částic reakční dobou.

## 1.5.3 Mikroemulze

Magnetické částice je možné připravit také pomocí mikroemulze [20] (též nazývané *reverse micelle method*). Mikroemulzi tvoří dvě nemísitelné látky, např. voda v oleji. Vod-

ná fáze je rozptýlena do mikrokapek o průměru 1–50 nm obklopených povrchově aktivní látkou. Velikost takto vzniklých micel je závislá na poměru vody a povrchově aktivní látky. Smísením dvou identických mikroemulzí obsahujících výchozí látky reakce dochází ke střetu, spojení a následném rozpojení mikrokapek, což vede ke vzniku vysráženého produktu v micelách. Částice vytvořené tímto způsobem však nabývají široké škály rozměrů a oproti ostatním metodám je zapotřebí vyšších objemů rozpouštědel k připravení malého množství částic.

### 1.5.4 Hydrotermální/solvotermální metody

Velmi úzkého rozpětí velikosti částic je taktéž možné dosáhnout za hydrotermálních/solvotermálních podmínek [20]. Příprava částic těmito metodami je založena na třech fázích (kapalina, pevná látka a roztok), mezi nimiž probíhá reakce v autoklávu [15]. Teplota a tlak jsou posunuty směrem ke kritickému bodu rozpouštědla v reakční směsi (např. vody). Za těchto podmínek vzroste viskozita rozpouštědla a sníží se jeho povrchové napětí, což způsobí, že i jinak v rozpouštědle nerozpustné a s rozpouštědlem nemísitelné látky se stávají rozpustnými a mísitelnými. Za těchto podmínek zvýšená reaktivita látek ve směsi následně v průběhu několika reakcí v jednotlivých fázích a mezireakčních fázových přechodech pomůže tvorbě částic srovnatelných vlastností s ostatními metodami.

### 1.5.5 Další metody

V různých odvětvích se ještě užívají další specifické metody přípravy magnetických částic. Velmi časté je využití metody sol-gel [15]. Tato metoda se skládá z několika oddělených kroků, které v důsledku pomáhají určitým typům chemických syntéz. Nejprve je připraven stabilní roztok alkoxydu nebo rozpuštěného kovového prekursoru (tzv. *sol*). V dalším kroku je polykondenzační nebo polyesterifikační reakcí utvořen zesíťovaný gel. V procesu stárnutí gelu se z gelu tvoří pevná látka pokračujícími polymeračními reakcemi. Gel je následně vysušen, aby zbyla pouze polymerní síť. Následná dehydratace gelu zabrání jeho znovurozpustitelnosti. V závěrečné fázi je polymerní síť rozložena za vysoké teploty, kdy dojde ke spojení pórů a případnému slnutí zrn materiálu, z něhož gel sestával.

V posledních letech je též zaznamenán vysoký vědecký zájem o metodu přípravy magnetických částic pomocí šablon (templátů). Kombinaci metod představených výše částice rostou vsítí důlků nebo pórů předpřipravené šablony. Taktéž je hojně zkoumáno využití proteinů, nukleových kyselin, virových kapsid a jiných biologických materiálů k tvorbě magnetických částic s využitím principů tzv. *samospořádávání (self-assembly)*.

## 1.6 Metody charakterizace magnetických částic

Nejvýznamnější fyzikálně-chemické vlastnosti magnetických částic je možné rozdělit do následujících kategorií [21]:

- Složení, složení povrchu
- Krystalická fáze
- Distribuce velikostí
- Míra aglomerace/agregace
- Tvar
- Specifický měrný povrch
- Hladkost a pórovitost povrchu
- Rozpustnost a dispergovatelnost ve vodě, hydrofobnost nebo hydrofilnost
- Zeta potenciál nebo náboj povrchu
- Chemické jevy na povrchu
- Katalytické nebo fotokatalytické vlastnosti
- Optické vlastnosti
- Magnetické vlastnosti

Vzhledem k nejčastějším aplikacím magnetických částic na základě jejich velikosti a výjimečných magnetických vlastností není nutné se podrobně zabývat topografickými vlastnostmi povrchu částic (hladkost, pórovitost, apod.) a jejich optickými vlastnostmi. Určení co největšího množství ostatních výše jmenovaných vlastností je však zásadní k ověření správného průběhu syntézy a možností využití částic v případných aplikacích.

K určení zbývajících vlastností nejlépe poslouží metody strukturní analýzy. Pomocí těchto metod je možné určit jak lokální, tak celkové vlastnosti částic pomocí zobrazovacích i analytických postupů [38].

### 1.6.1 Měření redoxních potenciálů pH-Eh (ORP)

Zásadní vliv na výsledné vlastnosti částic má průběh jejich přípravy. Obeznamení s principem reakce, během níž dochází ke tvorbě částic, tak jako s jejími základními parametry je tedy nevyhnutelnou součástí přípravy. U minerálů bývají často zásadní tři procesy, které je důležité zohlednit [39]:

- uvolňování kovových iontů z látky,
- změny náboje kovových iontů a

- změny struktury a složení látky.

Ke stanovení podmínek, za jakých se tvoří jednotlivé komplexy kovových iontů v různých systémech minerál-prostředí, zejména kovových iontů ve vodném prostředí, se používají tzv. Pourbaixovy (též známé jako *Eh-pH* nebo *pH-Eh*) diagramy [40]. Na základě těchto diagramů za známého pH a redoxního potenciálu (ORP) prostředí v reakční směsi je možné určit, jakou formu komplexní struktury můžeme od výsledného produktu očekávat. Sestavování těchto diagramů je dnes již prováděno výpočetní technikou na základě databázových dat [41]. V literatuře je možné se setkat též s koncentrací elektronů (pE) namísto redoxního potenciálu (Eh), přičemž pE hodnoty lze získat vydělením hodnot Eh konstantou 0,059 [42].

### **1.6.2 Zetasizer a centrifuga (ZS a CPS)**

Pomocí zetasizeru nebo (ultra)centrifugy je možné určit distribuci velikostí částic [43, 44]. Oba přístroje využívají monochromatického laseru, který prosvítí vzorek skrz. U zetasizeru je na detektoru následně zachyceno světlo rozptýlené částicemi, přičemž je měřen dynamický rozptyl světla dopadajícího na částice. Na základě rychlosti fluktuace intenzity zachyceného světla vyvolané Brownovým pohybem částic v koloidním roztoku je poté spočítána velikost částic. Menší částice se totiž pohybují rychleji než velké. Oproti tomu centrifuga měří velikost částic na základě rychlosti jejich sedimentace. Po vniknutí koloidního roztoku do středu rotujícího válce diskového typu jsou částice rozděleny podle jejich rychlosti sedimentace na základě odstředivé síly. Zatímco velké částice sedimentují velmi rychle, u mikro- a nanočástic trvá sedimentace delší čas závisující na rychlosti rotace disku. U okraje opticky průzračného disku je následně laserový paprsek zatemňován průchozími částicemi a zároveň dochází taktéž k dynamickému rozptylu světla, takže je možné určit nejen velikosti částic, ale i poměr v zastoupení jednotlivých velikostí. Právě rychlost otáček je důležitým parametrem centrifugy a zásadně ovlivňuje mimo jiné rychlost měření a rozsah měřitelných velikostí částic směrem dolů. Čím vyšší rychlost otáček, tím menší částice je možné určit. Od 100 000 otáček se již zpravidla mluví o ultracentrifuze.

### **1.6.3 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)**

Skenovací elektronová mikroskopie je používána k povrchovému náhledu na vzorek [38]. Takto je možné určit jak topografické vlastnosti povrchu elektricky vodivých částic (velikost částic, tvar částic, apod.), tak jeho chemické vlastnosti (rozlišení fází). V případě

skenovacího elektronového mikroskopu je elektronový svazek zaměřen na malou čtvercovou plochu, která je tímto paprskem skenována. Při interakci elektronového svazku se vzorkem jsou ze vzorku uvolněny různé druhy signálů, které jsou následně zachyceny pomocí příslušných detektorů. V základním principu jsou zachytávány a zpracovávány tzv. sekundární elektrony nesoucí informaci o topografických vlastnostech povrchu vzorku a také zpětně odražené elektrony nesoucí informaci o chemických vlastnostech. Obraz je následně vytvářen převáděním intenzity signálů na jas. Moderní mikroskopy jsou vybaveny též řadou detektorů i pro ostatní signály vycházející z interakce elektronového svazku se vzorkem a také různými mechanismy k vybití a tedy i pozorování nevodivých nebo neuzemněných vzorků.

#### **1.6.4 Energiově disperzní spektroskopie (EDS)**

Elektronový svazek při interakci se vzorkem též indukuje charakteristické rentgenové záření [38]. Stane se tak, když dojde k vyrazení elektronu z vnitřní vrstvy atomu. Uvolněné místo je následně zaplněno elektronem z vyšší hladiny za uvolnění charakteristického záření. Zachycením tohoto záření polovodičovým detektorem je možné určit prvkové složení povrchových vrstev vzorku.

#### **1.6.5 Ultrafialová-viditelná a infračervená spektroskopie (UV-Vis a FTIR)**

Pomocí ultrafialové-viditelné spektroskopie je možné u částic v koloidním roztoku určit např. index lomu nebo čistotu, koncentraci částic nebo jejich molekulovou hmotnost [45]. Tyto a další vlastnosti částic jsou určeny z naměřené závislosti absorbance, reflektance nebo transmitance částic na vlnové délce v ultrafialovém a viditelném spektru. Určení této závislosti probíhá měřením roztokem prošlého ultrafialového a viditelného záření při vlnových délkách cca 200–800 nm. Toto záření je totiž zčásti absorbováno za excitace  $\pi$  a nevazebných elektronů. Většina moderních přístrojů je založena na porovnání absorpce vzorku a reference (např. čistého rozpouštědla) pomocí tzv. dvoupaprskového systému.

Obdobně funguje též infračervená FTIR spektroskopie, ovšem místo ultrafialového a viditelného záření je používáno infračervené záření, které je příliš slabé pro excitaci elektronů, avšak dokáže vybudit změnu vibračních energetických stavů molekuly, které indukují vyzáření fotonů skládajících infračervené vibrační spektrum vazeb v molekule [38]. Fourierovou transformací analyzovaného signálu je tak možné určit přítomné funkční skupiny ve vzorku.

Infračervené spektroskopie využil k určení struktury připravených částic kobalto-ferritu například Ristic et al. [46] nebo Sundararajan et al. [47]. UV-VIS spektroskopie využil k charakterizaci částic zinko-ferritu např. Vinosha et al. [48].

### **1.6.6 Ramanova spektroskopie (RS)**

Komplementární k metodě FTIR je Ramanova spektroskopie. Pomocí této metody je možné zjistit molekulární a krystalové struktury vzorku na základě analýzy jeho vibračního spektra [38]. Při ozáření vzorku paprskem excitačního laseru dochází k nepružnému (Ramanovu) rozptylu, kdy foton při srážce s molekulou ztratí (zřídka též přijme) část energie, která se projeví na změně vibračních stavů vazeb v molekule. Molekulární a krystalové struktury jsou následně odečítány z poloh naměřených pásů. Intenzita ve spektru odpovídá míře polarizovatelných vazeb ve vzorku. Ramanův signál může být u některých vzorků rušen fluorescenčními jevy, proto je k měření v takových případech využíváno piko- a femtosekundových laserů.

### **1.6.7 Optická emisní spektroskopie s indukčně vázaným plazmatem (ICP, konkrétně ICP-OES)**

Tato metoda optické emisní spektroskopie dokáže určit obsah stopových množství izotopů prvků od lithia až po uran [38]. Využívá indukčně vázaného plynného plazmatu k rozbití vzorku na jednotlivé atomy, či ionty. Ty jsou následně excitovány a emitují ultrafialové nebo viditelné záření vlnových délek charakteristických pro jednotlivé prvky. Na základě intenzity čar emisního spektra lze následně získat koncentrace a též molární poměry prvků ve vzorku. Metoda je díky plazmatu velmi citlivá a dokáže tak zachytit i množství pod 1 ppb.

### **1.6.8 Rentgenová difrakce (XRD)**

V rentgenové difrakci je na vzorek zaměřen cílený svazek rentgenového záření [38]. Toto záření o vlnové délce 0,5–2 Å vyvolá difrakci na krystalických fázích vzorku podle Braggova zákona. Z intenzity difrakovaného rentgenového záření mohou být následně na základě orientace vzorku a difrakčního úhlu  $2\Theta$  určeny vlastnosti krystalické fáze vzorku.

Rentgenová difrakce je hojně využívána k charakterizaci částic ferritů. Využil jí například Gautam et al. k charakterizaci vzorku mědi dopovaného kobalto-ferritu [49], k charakterizaci gadoliniem substituovaného kobalto-ferritu pak například Sodaee et al. [50] a

k charakterizaci složitějšího víceprvkového ferritu na bázi ferritu hořčíku pak třeba Sharma et al. [51].

### **1.6.9 Supravodivé kvantové interferenční zařízení (SQUID)**

Supravodivé kvantově interferenční zařízení je využíváno k měření magnetizace a druhu magnetického chování částic [52]. Využívá schopnosti supravodivé smyčky kvantovat magnetický tok a Josephsonova jevu k vytvoření hysterezních smyček měřeného vzorku.

Tato metoda získala v charakterizaci magnetických vlastností částic ferritů oblibu, využil ji například Maalam et al. k charakterizaci ferritů zinku [53] nebo Umut et al. při charakterizaci tzv. „core-shell“ částic magnetitu potaženého zlatou nanovrstvou [54].



## 2 Experimentální část

Na základě dostupných chemikálií byla vybrána koprecipitační metoda podle Mascolo et al. [37], kterou byly připraveny magnetické částice ferritů  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  a  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ , jejichž pozoruhodné magnetické vlastnosti byly již dříve potvrzeny [55, 56]. V této reakci chloridy kovů neutralizací se silnou zásadou, v tomto případě NaOH, utvoří chlorid sodný a částice ferritů. Teoretický průběh reakce lze podle Mascolo et al. [25] popsat následovně:  $\text{M}^{2+} + 2 \text{Fe}^{3+} + 8 \text{OH}^- \rightarrow \text{MFe}_2\text{O}_4 + 4 \text{H}_2\text{O}$ , kde M značí Fe, Co, Zn, či Mn. Takto připravené částice byly následně charakterizovány dostupnými metodami. Na Technické univerzitě v Liberci byla provedena analýza velikosti částic pomocí zetasizeru a centrifugy i analýza složení a struktury částic pomocí skenovací elektronové mikroskopie s energiově disperzním spektroskopem, Ramanovy spektroskopie a optické emisní spektroskopie s indukčně vázaným plazmatem. Část vzorků byla též zaslána k měření rentgenové difrakce a k provedení magnetometrie na Univerzitu Palackého v Olomouci.

### 2.1 Použité chemikálie a sklo

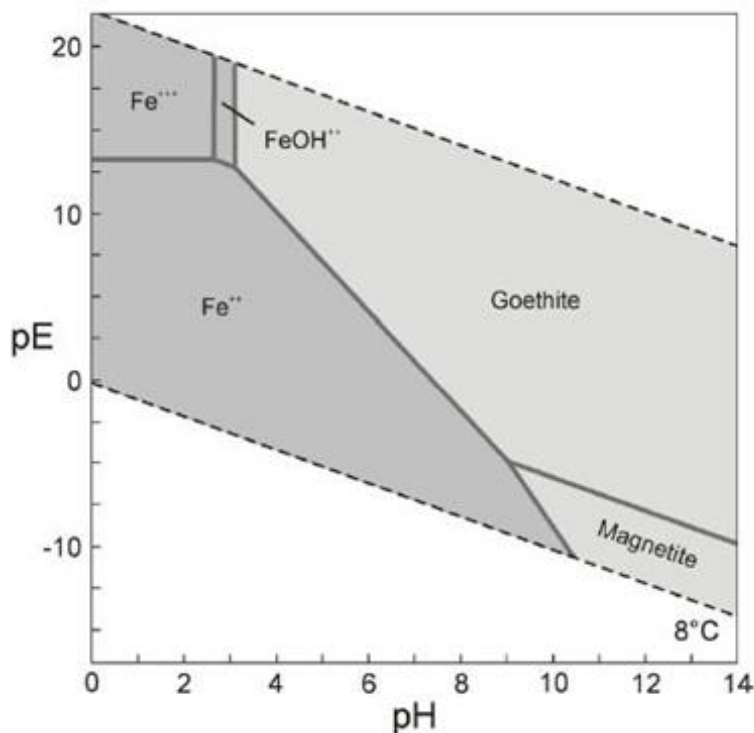
K přípravám byly použity následující chemikálie p. a. kvality dodané firmou Sigma Aldrich:

- $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $M_w$  198,81 g/mol,
- $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $M_w$  270,3 g/mol,
- $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $M_w$  237,93 g/mol,
- $\text{ZnCl}_2$ ,  $M_w$  136,3 g/mol,
- $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $M_w$  197,91 g/mol,
- NaOH,  $M_w$  40 g/mol,
- HCl, 35% roztok,  $M_w$  36,46 g/mol,  $\rho$  1,18 kg/m<sup>3</sup>,
- NaCl,  $M_w$  58,44 g/mol,
- ETG, koncentrát,  $M_w$  285–315 g/mol.

V reakcích byla následně vždy použita ultradestilovaná voda (UDV) o odporu 18,2 M $\Omega$ . Nádobí používané k přípravám bylo nejprve čištěno roztokem Piraña (směs min. 3 dílů koncentrované kyseliny sírové a 1 dílu 30% peroxidu vodíku) a následně mezi jednotlivými syntézami 35% kyselinou chlorovodíkovou. Po čištění bylo sklo vždy vícekrát propláchnuto ultradestilovanou vodou.

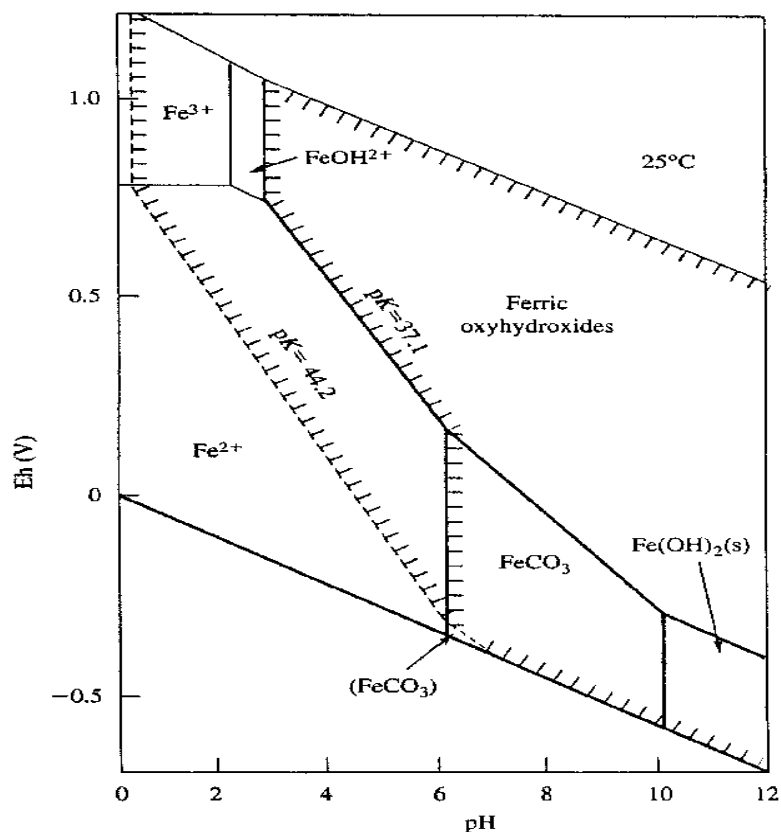
## 2.2 Měření redoxního potenciálu

Před syntézou částic byla provedena analýza redoxního potenciálu a pH různých složek směsi pomocí ORP přístroje a porovnána s grafy v dostupné literatuře (graf Graf 1 a Graf 2).



Graf 1: pE-pH diagram systému Fe-O-H při 8 °C [57]

Zatímco v čerstvě deionizované UDV byl za laboratorní teploty naměřen potenciál Eh 0,21–0,24 V (pE 3,55–4,05) a pH v rozmezí 7–8,5, po postupném přidavku KCl se za klesajícího pH (až k 5,7) zvyšoval potenciál na 0,26 V (pE 4,4). V systému čerstvě deionizované UDV probubláné 20 min v N<sub>2</sub> a pH v rozmezí 7–8,4 bylo dosaženo potenciálu 0,2 mV (pE 3,4), po postupném přidavku KCl se za klesajícího pH (až k 6,5) zvýšil potenciál na 0,245 V (pE 4,15). Na základě těchto měření lze konstatovat, že přítomnost chloridu draselného (sodného) na hodnoty Eh nehraje příliš vysokou roli, avšak stabilizuje pH, které u deionizované UDV není stabilní. V dostupné literatuře byla též vyhledána obdobná závislost zahrnující ionty uhličitánů, které se vyskytují za běžných podmínek v nečištěné a v malém množství i v běžné destilované vodě (graf Graf 2). Z této závislosti lze odvodit, že přítomnost uhličitánů ve vodě posouvá spodní hranici pH, za jakého se tvoří Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (v grafu Graf 2 pod označením *Fe(OH)<sub>2</sub>(s)*), směrem k vyšším hodnotám.



Graf 2: Eh-pH diagram systému Fe-O<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O při 25 °C [40]

Jelikož koprecipitační reakce magnetitu probíhá v silně bazickém prostředí, byly provedeny obdobné pokusy i za simulovaných podmínek reakce. Do UDV probublané 20 min v N<sub>2</sub> byla přidána pecka NaOH, přičemž bylo dosaženo pH okolo 13. Za těchto podmínek se redoxní potenciál Eh snížil na 0 V (pE 0), přičemž každý další drobný přírůstek NaOH snížil redoxní potenciál a zvýšil pH. Je nutné podotknout, že za takto vysokých hodnot pH již není metoda stanovení pH příliš přesná, dostupný ORP přístroj bylo možné kalibrovat pouze v rozmezí pH 4,01–10,01. Nad hodnotu pH 10,01 se tedy reálné pH mohlo od naměřeného lišit. Obdobně bylo též provedeno měření redoxního potenciálu v systému UDV probublané 20 min v N<sub>2</sub> s přidavkem NaBH<sub>4</sub> a KCl. V tomto systému bylo již po minimálním přidavku NaBH<sub>4</sub> ze špičky kopistu dosaženo pH 12–14 a redoxního potenciálu okolo –0,6 V (pE –10,15). Porovnáním naměřených hodnot mezi sebou a následně s grafem Graf 1 lze konstatovat, že k dosažení vhodných reakčních podmínek je potřeba menšího množství NaBH<sub>4</sub> oproti NaOH, zároveň je však pH roztoku za použití NaBH<sub>4</sub> méně stabilní.

## 2.3 Koprecipitace $Fe_3O_4$

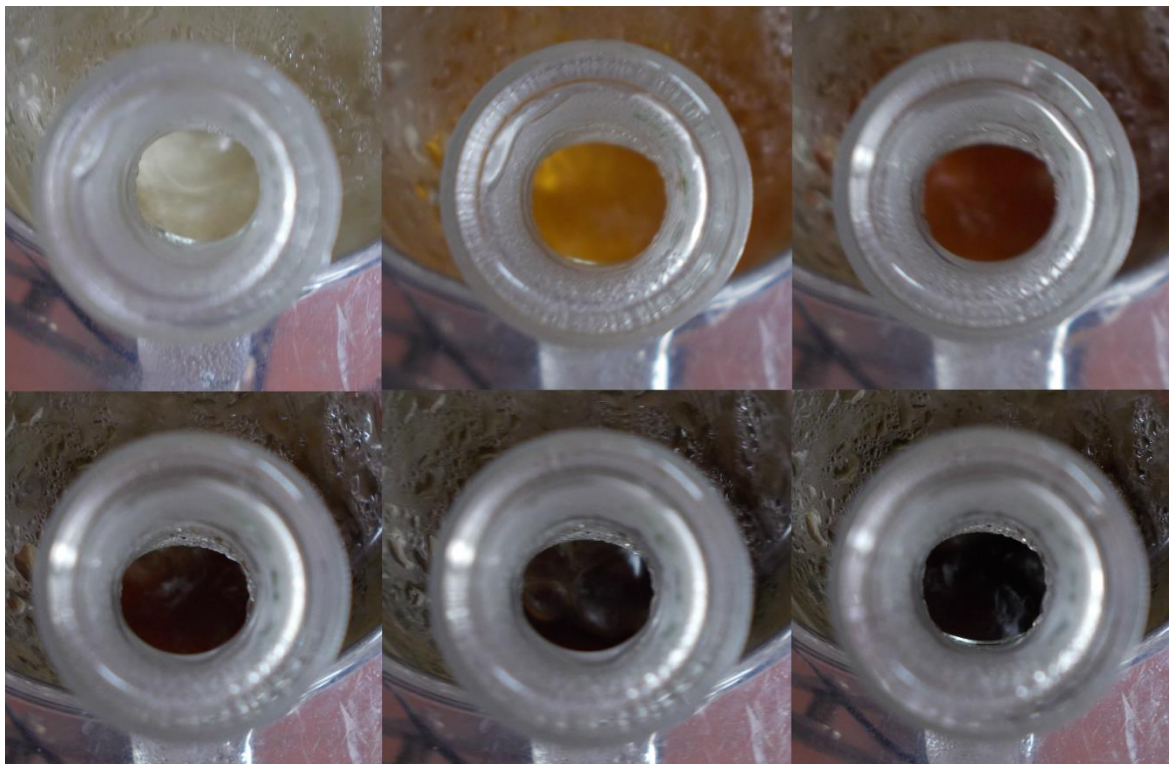
### 2.3.1 Přípravné syntézy

Před vlastní syntézou bylo vždy provedeno několik příprav magnetických částic na nečisto ke stanovení vhodného postupu, vhodné aparatury a vhodných reakčních podmínek. Nejprve byla provedena koprecipitační reakce pouze z chloridu železnatého  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$  podle Prucka et al. [58]. K vytvoření výchozího roztoku trojmocného železa  $Fe^{3+}$  bylo do roztoku chloridu dvojmocného železa přidáno 100  $\mu$ l 30% peroxidu vodíku. Výsledný roztok však byl načervenalé barvy místo tmavě žluté, což indikovalo jinou formu železa, než jaká byla požadována. Na základě tohoto zjištění nebyly ionty dvojmocného železa ve finálním procesu přípravy převáděny na trojmocné pomocí peroxidu, ale byl využit přímo chlorid železitý.

Byla též provedena koncentrační řada syntéz pro výsledné teoretické koncentrace 25, 50 a 100 mg/l magnetitu  $Fe_3O_4$ . Výsledný produkt byl ponechán 10 min v ultrazvukové (UZ) lázni. U nejnižší koncentrace byl pozorován čistě hnědý produkt držící se ve vznosu, který měl s vysokou pravděpodobností formu maghemitu ( $\gamma$ - $Fe_2O_3$ ). Produkty vyšších koncentrací byly tmavě zelené sedící u dna kádinky. Po dalších 10 min v UZ lázni však byla pozorována pozvolná změna barvy v hnědou. Výsledky koncentračních řad tedy vedly k úsudku, že za vyšších koncentrací výchozích látek se tvoří větší aglomeráty výsledného produktu, které je však možné rozbít pomocí ultrazvuku. Barva částic ovšem za všech koncentrací ve výsledku jasně indikovala oxidovanou formu maghemitu  $\gamma$ - $Fe_2O_3$ .

Ještě před samotnou finální syntézou byla odzkoušena řada syntéz magnetitu  $Fe_3O_4$  při pH 10 podle Mascolo et al. [37] a při 50 °C na základě Gholoobi et al. [28] v dusíkové ( $N_2$ ) atmosféře (dále označovaná jako syntéza  $Fe_3O_4$ -I). Reakční aparatura sestávala z trojhrdlé kulaté baňky v topném hnízdě, aby bylo dosaženo rovnoměrného a teplotně stabilního ohřevu. Bylo využito mechanického míchadla místo magnetického, aby byla zmírněna agregace a aglomerace částic vlivem přítomného magnetického pole.  $N_2$  atmosféry bylo dosaženo mírným probubláváním reakční směsi ponořenou trubičkou. Do 50 ml UDV ponechaných za stálého míchání 15 min probublát  $N_2$  a ustálit na příslušné teplotě bylo přidáno 468  $\mu$ l roztoku  $Fe^{2+}$  o koncentraci 6,9 g/l (ICP) a 1000  $\mu$ l roztoku  $Fe^{3+}$  o koncentraci 6,45 g/l (ICP). Oba roztoky byly při přípravě doplněny přídatkem kyseliny chlorovodíkové HCl, jejíž výsledná koncentrace v roztocích byla 1,424 mol/l, aby bylo zabráněno oxidaci iontů železa. Následně bylo přidáno  $5 \times 1038 \mu$ l 0,4929M roztoku NaOH v rychlém

sledu tak, aby bylo dosaženo pH cca 10. Při přidávání roztoku NaOH byla pozorována změna barvy roztoku ze světle žluté až po černou (viz obr. 1).



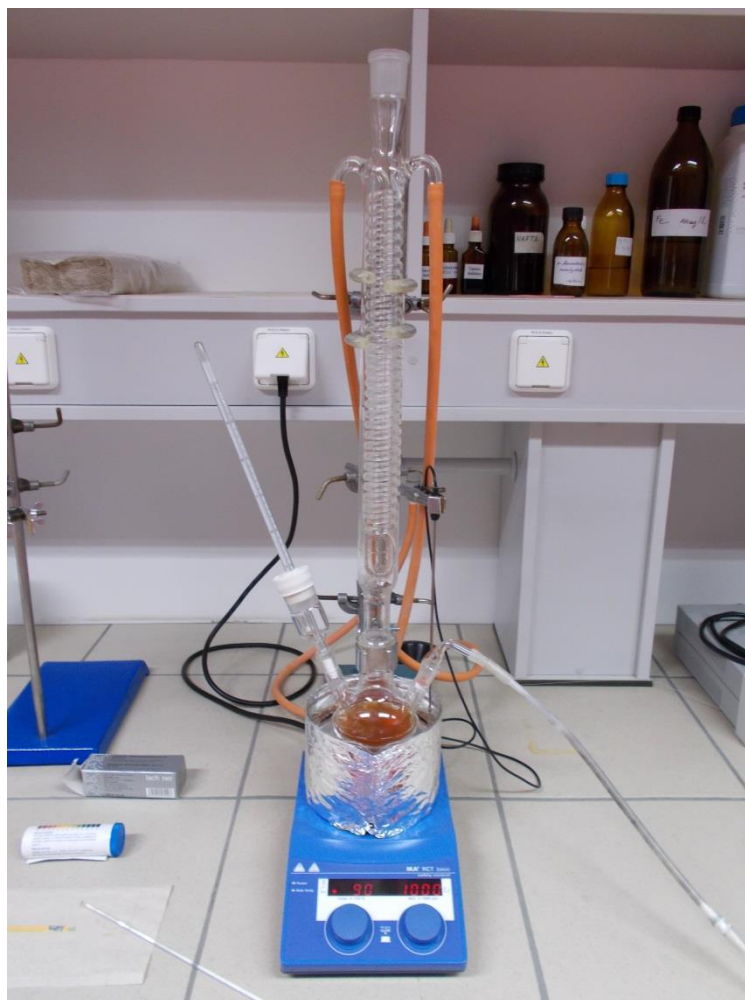
**Obrázek 1: Změna barvy reakční směsi v průběhu přidávání roztoku NaOH. První snímek ukazuje podobu reakční směsi před přidáním, následující snímky po jednotlivých přídavech.**

Reakční směs byla za stálého míchání a probublávání udržována na 50 °C po dobu 45 min. Roztok však vzlínal po mechanickém míchadle vzhůru a okolo míchadla unikala vodní pára, od jeho použití tedy bylo v dalších přípravách upuštěno. Výsledný produkt byl černo-zelené barvy a vykazoval vysokou afinitu k vnějšímu magnetickému poli, na které reagoval velmi rychle a zónovitě. Produkt byl magneticky dekantován 3 × 40 ml UDV, s každou další dekantací však bylo možné pozorovat čím dál slabší magnetické vlastnosti.

Shodným způsobem byla provedena obdobná reakce, avšak roztok NaOH byl přidáván pomaleji, teplota byla udržována nižší, reakční doba byla prodloužena o 30 min a v polovině reakční doby bylo do roztoku přidáno 1000 µl peroxidu vodíku H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, aby byl produkt převeden na formu maghemitu. Vzorky výsledných roztoků obou příprav před a po dekantaci byly využity k pozorování struktury skenovacím elektronovým mikroskopem (SEM).

Při opakování postupu v N<sub>2</sub> atmosféře při 30 °C a 1000 rpm (dále označovaném jako syntéza Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-II) bylo mechanické míchadlo nahrazeno magnetickým a na kulatou baňku byl nasazen zpětný chladič. Baňka byla ponořena do lázně se silikonovým olejem umístěné

na plotýnce a magnetické míchače. Náhled aparatury lze vidět na obrázku 2. K dalšímu zabránění nechtěné oxidace iontů železa v roztoku bylo místo 50 ml UDV použito 54,4 ml 1 mol/l roztoku HCl. Roztok byl za stálého míchání ponechán 20 min k probublání  $N_2$  a teplotě a následně bylo přidáno 1000  $\mu$ l roztoku  $Fe^{3+}$  o koncentraci 6,897 g/l (ICP) a 500  $\mu$ l roztoku  $Fe^{2+}$  o koncentraci 6,9 g/l (ICP). Po 40 min probublávání reakční směsi  $N_2$  do ní bylo přidáno 15 ml 4M roztoku NaOH, čímž bylo dosaženo pH 11. Reakční směs byla ponechána 70 min reagovat a poté stejně jako v předchozích případech byl následně jeden díl výsledného roztoku uchován, jeden díl magneticky dekantován  $2 \times 25$  ml UDV, navíc však ještě jeden díl  $2 \times 25$  ml 1 mol/l roztoku NaCl s přídavkem dvou zrněk  $NaBH_4$ . Dekantace roztokem NaCl měla oproti UDV pozitivní vliv na udržení magnetických vlastností částic. Produkt byl černé barvy a vykazoval vysokou afinitu ke vnějšímu magnetickému poli.



**Obrázek 2: Celkový pohled na aparaturu finální syntézy částic. Na magnetické míchače je v lázni se silikonovým olejem obalené v alobalu k zamezení úniku tepla umístěna kulatá trojhrdlá baňka s teploměrem, zpětným chladičem a trubičkou přivádějící  $N_2$ .**

## 2.3.2 Finální syntéza

Na základě zkušeností z předchozích příprav byl stanoven a odzkoušen finální postup přípravy magnetických částic oxidu železato-železitého (dále označovaný jako syntéza  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-III}$ ). Hydráty chloridů  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  a  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  byly rozpuštěny v 1,424 a 0,997M roztoku HCl, přičemž výsledná koncentrace železnatých a železitých iontů činila 6,897 a 6,9 g/l (ICP). Postup byl proveden na základě syntézy  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-II}$  ve stejné aparatuře (obr. 2), avšak byly upraveny množství výchozích látek reakce tak, aby teoretický výtěžek produktu byl 100 mg. Do kulaté baňky bylo přidáno nejprve 108,8 ml 1 mol/l roztoku HCl, který byl následně ponechán 15 min k probublání  $\text{N}_2$  a temperaci na 30 °C za stálého míchání při frekvenci 1000 rpm. Poté bylo do reakční směsi přidáno 6,995 ml roztoku  $\text{Fe}^{3+}$  a 3,495 ml roztoku  $\text{Fe}^{2+}$ . Po dalších 15 min bylo do reakční směsi přidáno 16 ml 10M roztoku NaOH a reakční směs byla za těchto podmínek ponechána 24 h. Jeden díl výsledného roztoku byl uchován, jeden díl byl magneticky dekantován  $3 \times 25$  ml UDV a jeden díl  $3 \times 25$  ml 1 mol/l roztokem NaCl.

## 2.4 Koprecipitace $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

### 2.4.1 Přípravné syntézy

Obdobným způsobem bylo postupováno i u přípravy kobalto-ferritu  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Navážením 0,6559 g  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  do 1,424M roztoku HCl byl připraven výchozí roztok  $\text{Co}^{2+}$  o koncentraci 6,95 g/l (ICP). K přípravě  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  je obecně vyžadováno vyšší teploty [59, 60], první příprava tedy byla prováděna při 80 °C za podobných podmínek jako syntéza  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-I}$ . Výsledný produkt však měl rezavé zbarvení ukazující na přítomnost hydroxidů kobaltu spíše než kobalto-ferritu a nevykazoval nijak výrazné známky magnetismu. Postup byl zopakován na magnetické míchačce v kádince, pH bylo zvýšeno na 11–12 a teplota byla zvedána až ke 130 °C, avšak ani po 2 h reakce a magnetické dekantaci  $3 \times 50$  ml UDV nebyl získán očekávaný černý produkt vykazující výraznějších známek magnetického chování.

Následně tedy byla provedena řada syntéz na magnetické míchačce v kádince za různých kombinací hodnot pH 8 a 11 a teplot 80 °C a 100 °C. Po 25 minutách temperace byly za stálého míchání přidány roztoky kovových iontů a následně potřebné množství čerstvě připraveného 5M roztoku NaOH. Byl též proveden pokus připravit pátý roztok (pH 11, 80 °C), avšak roztoky kovových iontů byly naopak pipetovány do předem připraveného vytemperovaného zásaditého prostředí. Po 80 minutách byly pozorovány magnetické

vlastnosti pouze u roztoků připravovaných při 100 °C. Tyto dva roztoky o pH 8 a 11 byly magneticky dekantovány 3 × 40 ml UDV. Roztok připravený při pH 11 a teplotě 100 °C vykazoval neobvykle vysoké známky magnetismu.

Vícenásobné opakování postupu při pH 11 a teplotě 100 °C v kulaté baňce pod zpětným chladičem v topném hnízdu nebo v lázni se silikonovým olejem však nevedlo k úspěchu. Na základě vícero provedených neúspěšných syntéz lze sesummarizovat následující poznatky: Udržení stálé teploty nad 80 °C rovnoměrně uvnitř reakční směsi a pH okolo hodnoty 12 je pro výsledný produkt zásadní. Zpětný chladič musí být dostatečně dlouhý a vhodně konstruovaný, aby voda z reakční směsi neměla možnost unikát, avšak při stékání zpět do reakční směsi z chladiče neměla možnost reakční směs nijak zásadně ochladit. Další minimalizace ochlazení reakční směsi by mělo být dosaženo použitím menšího množství roztoku NaOH o vyšší koncentraci. Reakční směs by měla být temperovaná již před přidávkem roztoků kovových iontů a intenzita probublávání N<sub>2</sub> by též neměla vést k ochlazení reakční směsi.

Na základě těchto poznatků byla provedena reakce na magnetické míchačce nejprve v kádince a následně opět v kulaté baňce umístěné v lázni se silikonovým olejem. Postup byl realizován při teplotě 90 °C za podobných podmínek jako syntéza Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-II, mírného probublávání N<sub>2</sub> a pH cca 12. Výsledný produkt měl již od přidávku NaOH do reakční směsi hnědo-černou barvu (na obr. 3) a vykazoval vysokou afinitu ke vnějšímu magnetickému poli.



**Obrázek 3: Roztok částic CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> připravený na základě poznatků z předešlých neúspěšných pokusů**



## 2.4.2 Finální syntéza

Podle předchozích pokusů byl stanoven a odzkoušen finální postup přípravy magnetických částic  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  po vzoru syntézy  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -III s ohledem na poznatky k přípravě částic kobalto-ferritu výše. Do aparatury zobrazené na obrázku 2 bylo přidáno 108,8 ml 1 mol/l roztoku HCl a za stálého míchání při otáčkách 1000 rpm ponecháno 15 min probublat  $\text{N}_2$  a temperovat na 80 °C. K dosažení 100 mg teoretického výtěžku produktu bylo do roztoku přidáno 7,685 ml roztoku  $\text{Fe}^{3+}$  o koncentraci 6,193 g/l (ICP) s HCl o koncentraci 0,997 mol/l a 3,530 ml roztoku  $\text{Co}^{2+}$  o koncentraci 7,119 g/l s HCl o koncentraci 1,424 mol/l. Takto připravená reakční směs byla ponechána 15 min a následně do ní bylo přidáno 16 ml 10M roztoku NaOH. Roztok byl za těchto podmínek ponechán 24 h a následně byl jeden díl uchován, jeden díl magneticky dekantován 3 × 25 ml UDV a jeden díl 3 × 25 ml 1 mol/l roztokem NaCl. Výsledný produkt stejně jako produkt přípravy  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  jevil vysoké známky magnetismu před dekantací i po dekantaci 1 mol/l roztokem NaCl, avšak po dekantaci UDV nebyla pozorována výrazná afinita ke vnějšímu magnetickému poli.

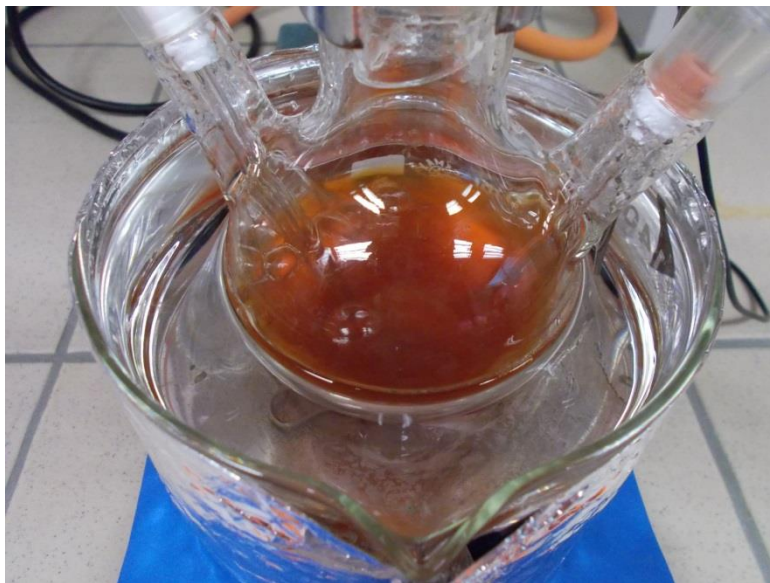
Tento finální postup byl ještě 2× zopakován. V prvním případě bylo místo 108,8 ml 1 mol/l roztoku HCl použito 100 ml 1 mol/l roztoku NaCl. I za takto upravené reakční směsi však výsledný produkt měl shodné hnědo-černé zbarvení a ve vnějším magnetickém poli vykazoval vysoké známky magnetismu. Ve druhém případě byla reakce provedena opět ve 108,8 ml 1 mol/l roztoku HCl, avšak před přidavkem kovových iontů do něj byl přidán 1 g ethylenglykolu ETG o molekulové hmotnosti v rozmezí 285–315 g/mol. Namísto 1 mol/l roztoku NaCl byl k dekantaci použit 0,5% roztok ETG. I v tomto případě se podařilo připravit produkt shodné barvy a shodných magnetických vlastností jako produkty výše.

## 2.5 Koprecipitace $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ a $\text{MnFe}_2\text{O}_4$

### 2.5.1 Přípravné syntézy

Nejinak bylo postupováno i u přípravy  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  a  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ . Napřed byly připraveny výchozí roztoky iontů  $\text{Zn}^{2+}$  a  $\text{Mn}^{2+}$ . Ve 25 ml 1 mol/l roztoku HCl bylo rozpuštěno 352,4 mg bezvodého  $\text{ZnCl}_2$  a ve 25ml 1 mol/l roztoku HCl následně 583,8 mg tetrahydrátu  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Výsledná koncentrace byla stanovena na 7,697 g/l  $\text{Zn}^{2+}$  a 7 g/l  $\text{Mn}^{2+}$  (ICP), v obou případech s obsahem HCl 0,997 mol/l. Nejdříve byly provedeny zkušební reakce v kádince na magnetické míchače při otáčkách 500 rpm za 80 °C podle Vinosha et al. a

Shahane et al. [48, 61] při pH cca 11 [48]. Výsledný produkt koprecipitace iontů  $Zn^{2+}$  s ionty  $Fe^{3+}$  byl světle oranžové barvy a vykazoval vysoké známky magnetismu, produkt koprecipitace  $Mn^{2+}$  iontů s  $Fe^{3+}$  ionty byl hnědé barvy a výrazné známky magnetismu u něj nebyly zaznamenány. Produkt reakce  $Zn^{2+}$  iontů byl magneticky dekantován  $4 \times 25$  ml UDV, přičemž po dekantaci jevil shodné magnetické vlastnosti jako před ní.



Obrázek 4: Do oranžova zbarvený roztok částic  $ZnFe_2O_4$  v průběhu syntézy

## 2.5.2 Finální syntézy

Na základě předchozích zkušebních reakcí a syntézy  $Fe_3O_4$ -III byly pro oba ferrity následně stanoveny a odzkoušeny finální postupy přípravy magnetických částic  $ZnFe_2O_4$  a  $MnFe_2O_4$  ve výše představené aparatuře (obr. 2). Pro výsledný výtěžek 100 mg produktu bylo 109,2 ml 0,954M roztoku HCl za stálého míchání při otáčkách 1000 rpm ponecháno 15 min probublát  $N_2$  a temperovat na  $80^\circ C$ . Poté bylo do roztoku přidáno 6,715 ml roztoku  $Fe^{3+}$  a 3,525 ml roztoku  $Zn^{2+}$ . Po dalších 15 min bylo do reakční směsi přidáno 16 ml 10M roztoku NaOH a následně byl roztok za těchto podmínek ponechán 220 min. Po uplynutí této doby byl jeden díl výsledného produktu uchován, jeden díl magneticky dekantován  $3 \times 25$  ml UDV a jeden díl  $3 \times 25$  ml 1 mol/l roztoku NaCl. Výsledný produkt stejně jako produkt syntézy  $Fe_3O_4$ -III jevil vysoké známky magnetismu před dekantací i po dekantaci 1 mol/l roztokem NaCl, avšak po dekantaci UDV nebyla pozorována výrazná afinita ke vnějšímu magnetickému poli.

Analogicky byl tento postup odzkoušen i pro magnetické částice  $MnFe_2O_4$ . Do 108,8 ml 1 mol/l roztoku HCl bylo po počátečním probublání  $N_2$  a počáteční temperaci na  $80^\circ C$  za stálého míchání přidáno 7,020 ml roztoku  $Fe^{3+}$  a 3,405 ml roztoku  $Mn^{2+}$ . Ná-

sledně bylo po dalším 15min odkladu přidáno 16 ml 10M roztoku NaOH a reakční směs byla takto ponechána 24 h. Poté byla směs shodně rozdělena na tři díly a u dvou z nich byla provedena magnetická dekantace popsaná v předešlém odstavci. Výsledný produkt vykazoval obdobné projevy magnetismu jako produkt přípravy  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  částic.

## **2.6 Příprava vzorků k charakterizaci**

K analýze struktury skenovacím elektronovým mikroskopem (SEM) byly vzorky výsledných roztoků syntézy  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-I}$  v původním reakčním prostředí a v prostředí UDV ponechány 15 min míchat na třepačce při 200 ot./min, následně byly zředěny a nanoseny na křemíkový podklad umístěný na terčících, krátce zmrazeny na  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  a poté lyofilizovány při 0,14 mBar. Shodná množství byla též zředěna, nanosená na terčíky a ponechána 24 h v sušárně při  $30\text{ }^\circ\text{C}$ .

Pro analýzu velikosti produktů na zetasizeru a centrifuze byly výsledné roztoky finálních syntéz a syntézy  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  s přidavkem ETG a  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  z roztoku NaCl místo HCl v původním reakčním prostředí, prostředí UDV a prostředí 1 mol/l roztoku NaCl  $20\times$  zředěny. Na analýzu složení produktů pomocí EDS detektoru skenovacího elektronového mikroskopu SEM byly takto zředěné roztoky dále ředěny až na 80násobek oproti původním. Takto zředěné vzorky byly obdobně jako v prvním případě nanoseny na terčíky, krátce zmrazeny na  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  a poté lyofilizovány při 0,14 mBar.

Na analýzu složení produktů pomocí Ramanovy spektroskopie a rentgenové difrakce a na analýzu magnetických vlastností produktů byly výsledné roztoky finálních syntéz čtyř ferritů v prostředí UDV zmrazeny na  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  a následně ponechány 24 h k lyofilizaci při 0,14 mBar. 5 mg takto lyofilizovaných vzorků bylo opětovně rozpuštěno ve 100 ml UDV a následně využito k analýze složení produktů optickou emisní spektroskopií s indukčně vázaným plazmatem. Po lyofilizaci vykazovaly všechny vzorky shodně vysokou afinitu ke vnějšímu magnetickému poli, tedy i u vzorků dekantovaných UDV bylo zpětně dosaženo silných magnetických vlastností.

## **2.7 Experimentální technika**

Velikost částic byla měřena metodou dynamického rozptylu světla na přístroji Zetasizer Nano ZS ZEN3601 v rozsahu 0,3 nm až 10  $\mu\text{m}$ . Měření bylo prováděno v jednorázových polystyrenových kyvetách. Byly porovnány dvě měření, každé po třech opakováních, přičemž před prvním měřením byly vzorky pouze protřepány, zatímco před

druhým měřením byly ponechány 2 min dispergovat v UZ lázni a následně též protřepány. Vzorky byly měřeny na základě parametrů získaných z dostupné literatury a manuálu k přístroji, viz tabulka Tabulka 1 níže. Pro UDV byl výrobcem přednastaven index lomu na 1,33 a dynamická viskozita na 0,88 mPa·s, pro 1 mol/l roztok NaCl byla nastavena dielektrická konstanta na 70 [62] a viskozita na 10,6 mPa·s [63].

**Tabulka 1: Parametry měření vzorků pro centrifugu a zetasizer**

Vzorek	Index lomu	Absorpce	Hustota (pouze CPS)
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	2,42 [64]	0,5	5,2 [24]
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2,48 [65]	0,5	5,3 [66]
ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2,16 [65]	0,3	5,3 [24, 67]
MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2,18 [65]	0,5	5,1 [68]

Obdobně byla velikost částic měřena na přístroji CPS Disc Centrifuge 24000 UHR v rozsahu 18 nm až 10 μm umožňující měření až do 24 000 rpm. Vzorky byly před samotným měřením vždy 2 min dispergovány v UZ lázni a následně protřepány. Rychlost otáček byla udržována okolo 23 087 rpm pro částice do přibližně 500 nm a okolo 1 029 rpm pro částice větší.

K pořízení SEM snímků a provedení EDS analýzy byl využit přístroj UHR FE-SEM Zeiss ULTRA Plus vybavený EDX detektorem Oxford Instruments. Měření bylo prováděno v pracovní vzdálenosti v oblasti 3–5 mm, s urychlovacím napětím v jednotkách kV a s dusíkovým ofukem, aby bylo zabráněno nabíjení vzorku.

Ramanova spektra byla měřena pomocí Ramanova mikroskopu Thermo Scientific DXR s 532nm laserem na HiRes mřížce ve spektrálním rozsahu 1800–100 cm<sup>-1</sup>, s 50μm Slit aperturou a 100× objektivem MPlan Olympus. Vzorky byly měřeny excitačním laserem s časem expozice 5 sekund a počtem expozic i výkonem laseru dle tabulky Tabulka 2.

**Tabulka 2: Parametry měření vzorků pro Ramanovu spektroskopii**

Vzorek	Počet expozic	Výkon laseru [mW]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	20	0,2
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	100	1,5

ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	100	2,5
MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	100	2

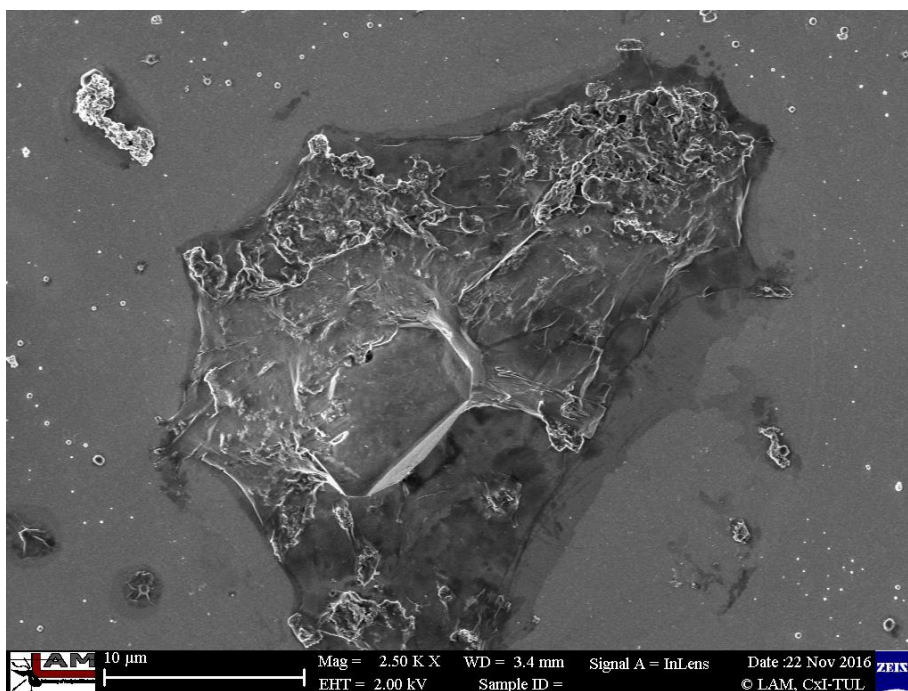
Koncentrace roztoků a stanovení složení produktů byla měřena na přístroji ICP-OES Perkin Elmer Optima 2100 DV s detekčním limitem od 0,2 ppb.

Rentgenově-difrakční analýza byla provedena na rentgenovém práškovém Braggově-Brentanově difraktometru PANalytical X'PertPRO MPD zářením CoK $\alpha$  s rozsahem úhlu  $2\Theta$  0–150°.

Magnetometrie SQUID byla provedena na magnetometru MPMS XL-7 s rozsahem měřitelných magnetických momentů  $\pm 5$  emu v intervalu magnetických indukcí  $-5 - +5$  T při teplotě 298 K.

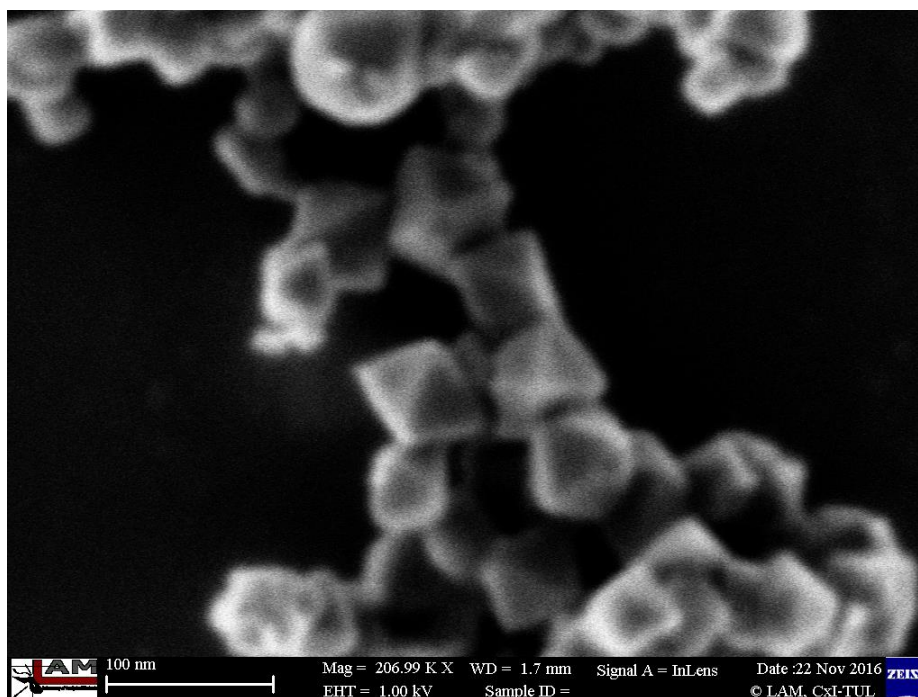
### 3 Výsledky a diskuse

Analýza vzorků produktů syntézy  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-I}$  z původního reakčního prostředí na skenovacím elektronovém mikroskopu nebyla úspěšná. Částice i jejich shluky byly jednak obaleny krystaly  $\text{NaCl}$  a jednak byly zaneseny nezreagovanými zbytky, např.  $\text{NaOH}$ , jak je patrné z obrázku Obrázek 5.



Obrázek 5: Pohled na vzorek zanesený nečistotami znemožňujícími další analýzu (SEM)

U produktů dekantovaných pomocí UDV však bylo možné pozorovat aglomeráty, či agregáty složené z mnoha částic a určit jejich velikost, stejně tak jako určit velikost částic, ze kterých byly složeny. Částice vzorků dehydrovaných lyofilizací byly rovnoměrně rozmístěny po křemíkovém podkladu a charakter aglomerátů nebo agregátů i částic, ze kterých byly tyto shluky tvořeny, tak byl velmi dobře pozorovatelný. U vzorků dehydrovaných sušením byly částice nahromaděny do shluků u okraje tvořící kompaktní vrstvu. Z těchto vzorků tedy bylo možné určit pouze tvar a velikost jednotlivých částic, nikoliv jejich aglomerátů nebo agregátů. Přesto však bylo možné určit z těchto vzorků prokazatelně oktaedrickou spinelovou strukturu (obr. Obrázek 6) a velikost částic okolo 20 nm.



**Obrázek 6: Spinelovitá struktura zaglomerovaných nebo zagregovaných částic maghemitu (SEM)**

Většina vzorků finálních syntéz v prostředí UDV podle zetasizeru obsahovala velké částice o průměru 1–5,4  $\mu\text{m}$ . U všech takových vzorků byly tyto částice v odhadovaném procentuálním zastoupení v řádu jednotek procent. Po dispergaci v UZ lázni se velikosti těchto částic příliš nezměnily, avšak jejich procentuální podíl se snížil a rozpětí naměřených velikostí těchto částic se zúžilo. Je tedy velmi pravděpodobné, že takto rozměrné částice byly pouze aglomeráty, které by bylo možné po delší době v UZ lázni zcela rozbít. Výjimku tvořil magnetit, který obsahoval okolo 93,1 % takto velkých částic a po dispergaci dokonce 100 %.

Většina vzorků též obsahovala významný podíl částic o průměru 153–770 nm. Částice těchto velikostí tvořily často nad 90 %. Po dispergaci v UZ lázni se velikost částic zmenšila na hodnoty pod 385 nm, u již takto rozměrných částic však dispergace neměla na velikost žádný významnější vliv. I zde tvořil výjimku magnetit v prostředí UDV, který takto rozměrné částice neobsahoval. Je tedy velmi pravděpodobné, že takto rozměrné částice kromě aglomerátů o velikosti nad 1  $\mu\text{m}$  tvoří též drobné shluky o počtu několika aglomerujících částic. Porovnáním hodnot vzorků v prostředí UDV a 1 mol/l NaCl nebyl zjištěn žádný významnější rozdíl.

Pouze u magnetitu v prostředí UDV se však v malém množství vyskytl ještě jeden druh částic o velikosti okolo 4,4 nm. Takto rozměrné částice v procentuálním zastoupení jednotek procent však po dispergaci v UZ již nebyly zachyceny. Částice těchto rozměrů by

tak mohly být agregujícími základními stavebními jednotkami částic o velikosti v řádech stovek nanometrů.

Částice kobalto-ferritu připravené z roztoku NaCl se ve velikosti nijak nelišily od částic připravených z roztoku HCl. Oproti tomu aglomeráty částic kobalto-ferritu připravené z roztoku HCl s přidavkem ETG o velikosti v řádech mikrometrů bylo možné pomocí UZ zcela dispergovat na velikost 174 nm. Byla tedy v tomto případě prokázána schopnost ETG částice stabilizovat.

Výsledky z centrifugy však nebyly ve shodě s výsledky ze zetasizeru, některé hodnoty byly oproti zetasizeru posunuté směrem k nižším hodnotám, jiné naměřené na zetasizeru nebyly na centrifuze naměřeny vůbec. Většina vzorků podle centrifugy obsahovala částice o průměru 45–55 nm, pouze magnetit obsahoval částice o průměru 70 nm. Peak byl ve všech případech velmi ostrý a úzký a ukazoval na vysoké poměrné zastoupení takto rozměrných částic a úzké rozmezí velikostí poblíž těchto hodnot.

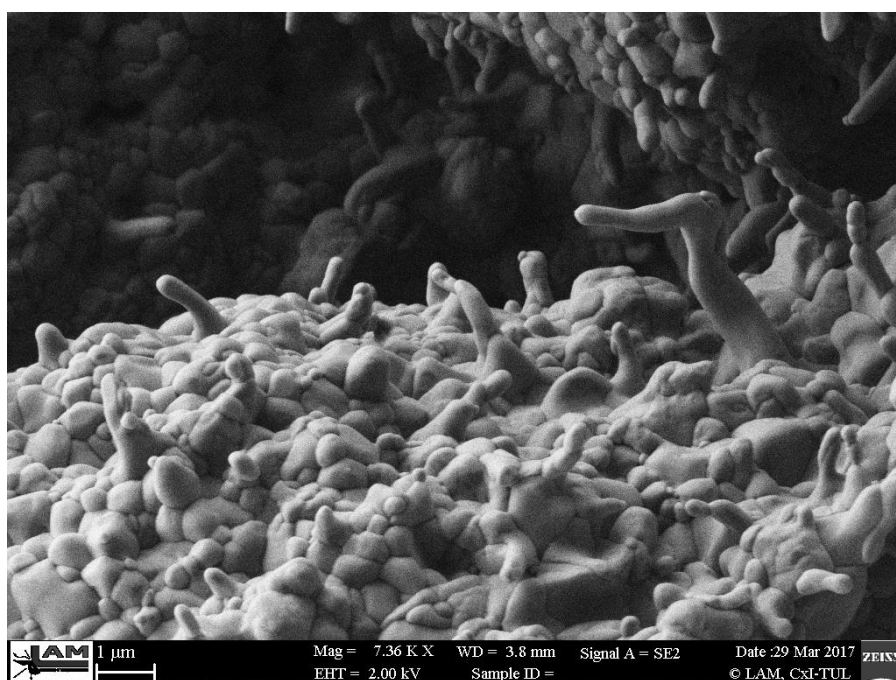
U všech vzorků v prostředí UDV se též vyskytly částice o velikosti 1  $\mu\text{m}$  a větší, které však u vzorků v prostředí 1 mol/l NaCl přítomny nebyly nebo pouze v menším zastoupení. Taktéž byly zaznamenány částice o průměru okolo 500 nm. I tento rozměr odpovídá hodnotám naměřeným na zetasizeru. Zatímco u hodnot pod 100 nm si vzorky v prostředí UDV a 1 mol/l NaCl naměřenou velikostí zcela odpovídaly, většina vyšších hodnot byla naměřena pouze v jednom prostředí a ve druhém buď nebyla zaznamenána vůbec, anebo ve velmi širokém rozpětí, či s velkými výkyvy.

Konkrétně u magnetitu byly v prostředí 1 mol/l NaCl zaznamenány částice nad 2  $\mu\text{m}$  a s velkými výkyvy, v prostředí UDV se tyto výkyvy ustálily do tří peaků na hodnotách přibližně 500 nm, 2  $\mu\text{m}$  a 4,2  $\mu\text{m}$ . U kobalto-ferritu a mangano-ferritu byly shodně zaznamenány v prostředí UDV částice nad cca 1  $\mu\text{m}$ , avšak též s velkými výkyvy, v prostředí 1 mol/l NaCl byly nad 100 nm zaznamenány pouze částice o velikosti cca 500 nm.

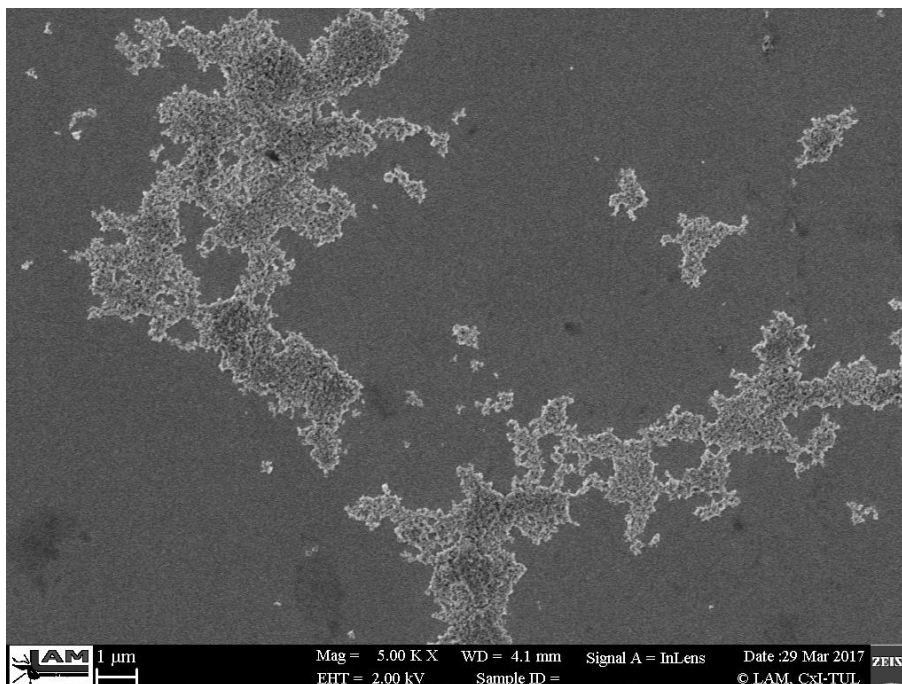
U vzorků kobalto-ferritu nebyl na centrifuze zaznamenán výraznější rozdíl v naměřených velikostech částic připravených z NaCl oproti částicím připraveným z HCl. Obdobně nebyl zaznamenán ani výraznější rozdíl v hodnotách pro částice připravené z HCl s přidavkem ETG. Vzorky zinko-ferritu shodně obsahovaly nad 100 nm částice o velikosti cca 500 nm a také větší než 2  $\mu\text{m}$ . Oproti ostatním vzorkům se však distribuce částic v prostředí UDV a 1 mol/l NaCl nijak výrazněji nelišily.



V souladu s výsledky z centrifugy však byly výsledky pozorování na skenovacím elektronovém mikroskopu. Velikost částic tvořících aglomeráty nebo agregáty byla u kobalto-ferritu stanovena na 55 nm. U ostatních vzorků bylo obtížné tuto velikost určit, při měření totiž bohužel docházelo k nabíjení vzorků, u vyšších přiblížení tedy utvořený obraz nebyl stálý. Obdobně jako u předchozí analýzy pomocí SEM byly vzorky dekantované pomocí 1 mol/l NaCl a vzorky dekantované pomocí 1% ETG zaneseny těmito látkami a tudíž neanalyzovatelné (viz obr. Obrázek 7). Vzorky magnetitu a kobalto-ferritu připravené z HCl navíc při lyofilizaci utvořily nekompaktní monovrstvu, ze které nebylo možné vyčíst velikost aglomerátů, či agregátů (obr. Obrázek 8).

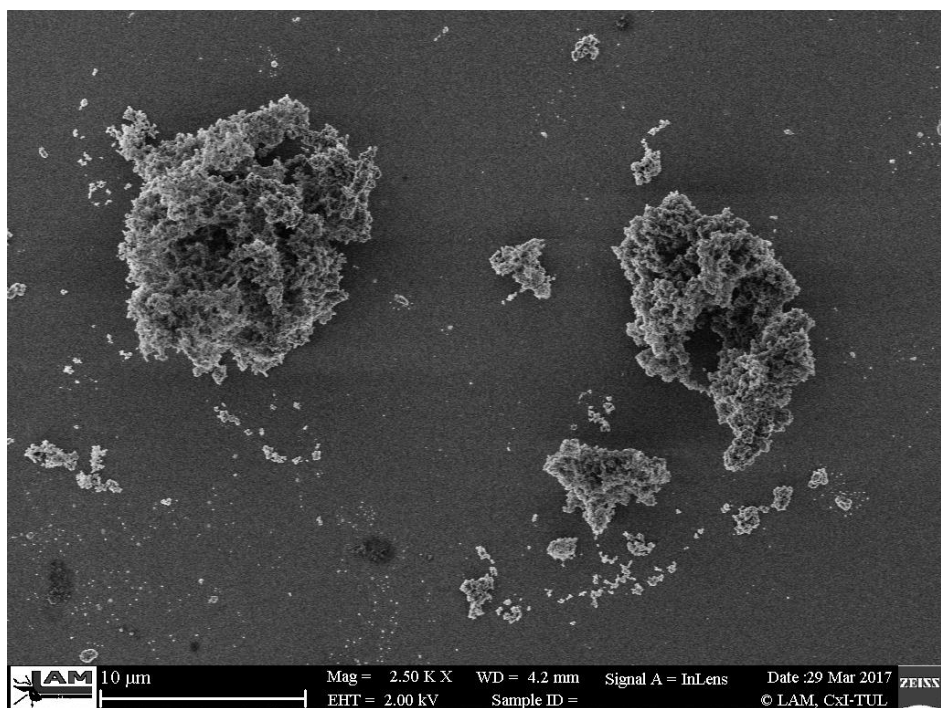


Obrázek 7: Vzorek kobalto-ferritu zanesený chloridem sodným (SEM)

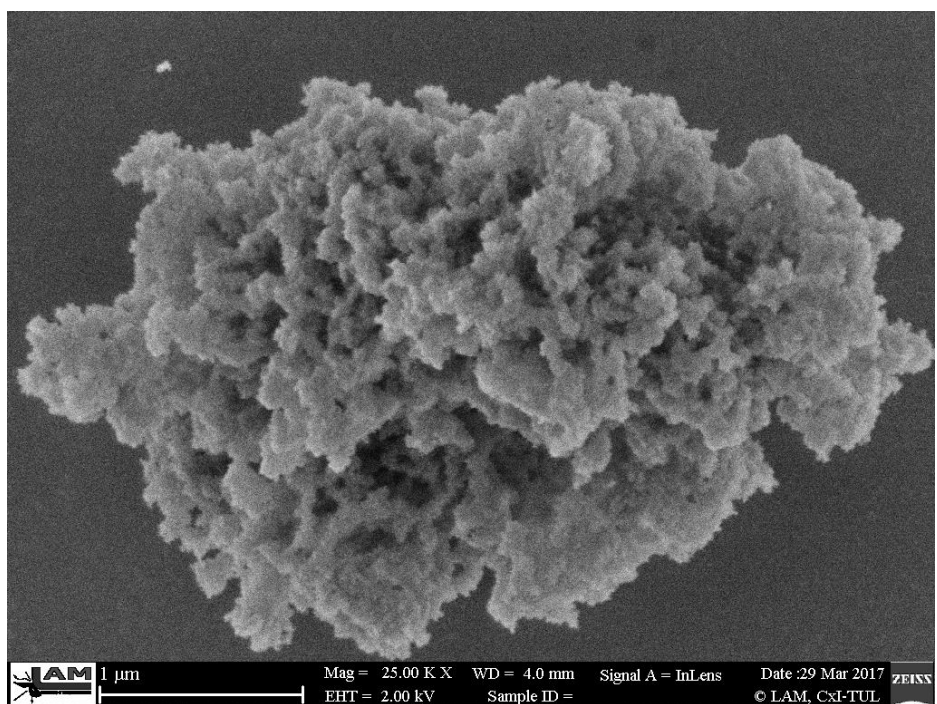


**Obrázek 8: Nekompaktní monovrstva u vzorku kobalto-ferritu (SEM)**

U všech ostatních vzorků však bylo možné pozorovat aglomeráty, či agregáty široké škály velikostí nad 1  $\mu\text{m}$ , jak je patrné z obrázku Obrázek 9. Tvar těchto aglomerátů je často kulovitý nebo šiškovitý a struktura je „nadýchaná“, houbovitá (viz obr. Obrázek 10). Shodně veliké shluky byly pozorovány i u vzorku v prostředí ETG. ETG o dané molekulové hmotnosti tedy sice napomáhá stabilizaci částic i dispergaci shluků, avšak nezabrání vytvoření takových shluků.

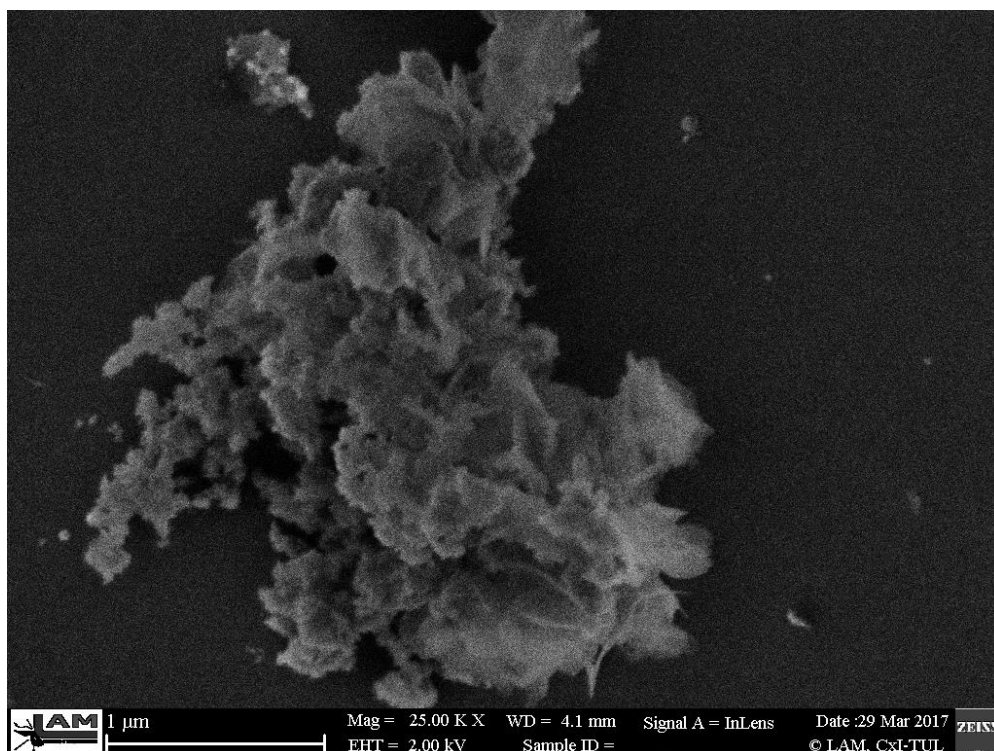


Obrázek 9: Aglomeráty zinko-ferritu v různých velikostech (SEM)



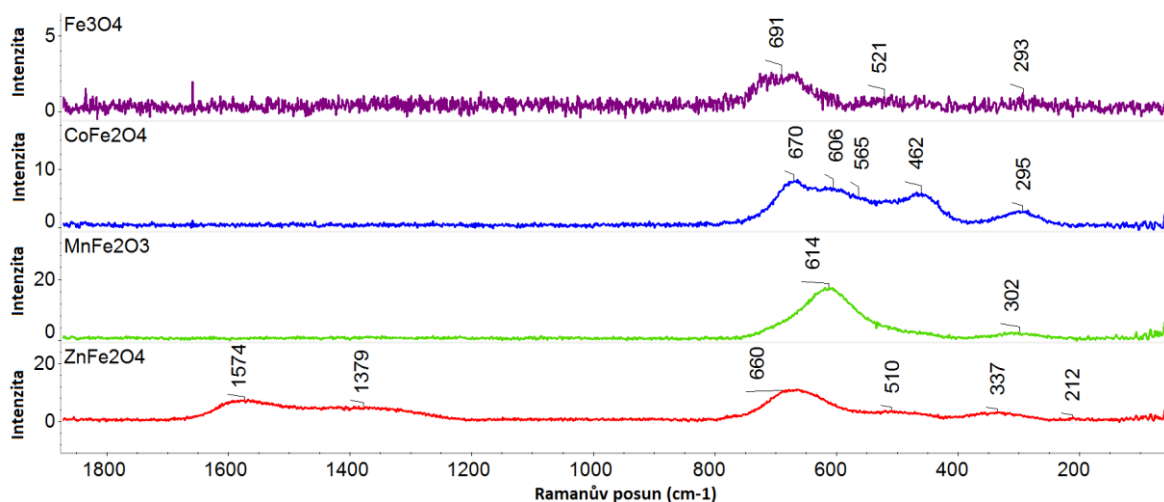
Obrázek 10: „Nadýchaná“ struktura aglomerátu kobalto-ferritu (SEM)

U většiny vzorků bylo pozorováno shodné uspořádání shluků z částic tvarem připomínajících spinelovou oktaedrickou strukturu zjištěnou v předešlém měření. Pouze u manganoferritu bylo zaznamenáno velmi chaotické uspořádání shluků z malých ploch připomínající listy (obr. Obrázek 11).



Obrázek 11: Vzorek mangano-ferritu vykazující odlišnou strukturu oproti ostatním vzorkům (SEM)

Porovnání Ramanových pásů v dostupné literatuře s naměřenými pásy (viz tabulka Tabulka 3) ukazuje na pravděpodobnou shodu ve složení vzorků se složením vzorků analyzovaných v literatuře. Připravené částice by tedy na základě Ramanovy spektroskopie pravděpodobně mohly být ferrity kovů. Podle Sanpo et al. [69] leží Ramanovy pásy pro oktaedrickou krystalovou strukturu u ferritu kobaltu a zinku na  $693$  a  $619$   $\text{cm}^{-1}$  a pásy pro tetraedrickou krystalovou strukturu na  $571$ ,  $470$  a  $311$   $\text{cm}^{-1}$ . Shoda pásů měřených vzorků s pásy popsány Sanpo et al. mohou ukazovat na výskyt oktaedrických i tetraedrických struktur u všech vzorků.



Graf 3: Srovnání naměřených Ramanových spekter vzorků

**Tabulka 3: Srovnání naměřených Ramanových pásů vzorků s pásy z dostupné literatury, N – neuvedeno, V – vlastní měření**

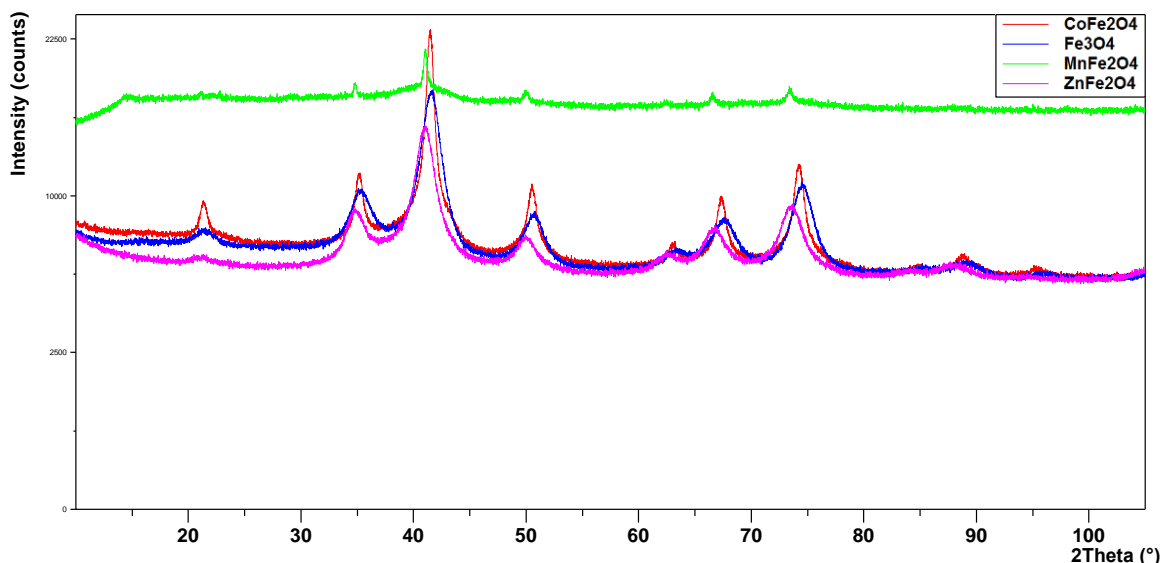
Vzorek	Vlnová délka excitačního laseru [nm]	Vlnočet [ $\text{cm}^{-1}$ ]								Zdroj
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	532			691			521	293		V
	632,8			661			532	300		[70]
	785			670			499	306		[71]
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	532			670	606	565	462	295		V
	488			693	619	571	470	311		[72]
ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	532	1574	1379	660			510	337	212	V
	N	N	N	680			460	302	207	[69]
	785	N	N	647			451	355	221	[73]
MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	532				614		466	302		V
	532				630		456	328		[74]

Z analýzy optickým emisním spektrometrem s indukčně vázaným plazmatem byly zjištěny molární poměry dvojmocného kovu k trojmocnému železu u vzorků kobalto-ferritu a mangano-ferritu přibližně 2 : 0,85. Tento poměr je velmi blízký obecnému sumárnímu vzorci ferritů. Avšak vzorek mangano-ferritu obsahuje ve výsledku pouze 71 % kovových iontů, než kolik by měl obsahovat na základě navážky. Tento vzorek by tak pravděpodobně mohl mít odlišné složení od očekávaného výsledku, i přestože molární poměr odpovídá. U vzorku zinko-ferritu byl však zjištěn molární poměr dvojmocného zinku k trojmocnému železu 2 : 0,65, což napovídá, že vzorek také nebude mít složení zcela odpovídající očekávanému výsledku.

Pomocí energiově disperzní spektroskopie již bylo možné zaznamenat i kyslík a stanovit tak sumární vzorec výsledných produktů. U magnetitu molární poměr iontů železa a kyslíku 3,09 : 4 velmi dobře odpovídá očekávanému výsledku. V případě kobalto-ferritu byl stanoven molární poměr iontů kobaltu, železa a kyslíku 0,61 : 1,66 : 4, avšak byl zatížen vyšší hodnotou nejistoty u všech tří prvků a nelze jej tedy brát jako určující. Molární poměr u kobalto-ferritu připraveného s přídavkem ETG 0,95 : 2 : 4 a u kobalto-ferritu při-

praveného z NaCl místo HCl 0,9 : 1,91 : 4 ovšem víceméně přesně odpovídá očekávanému výsledku. Nejdále od očekávaného složení byly vzorky mangano-ferritu, kde byl molární poměr iontů manganu, železa a kyslíku stanoven na 1,07 : 2,51 : 4, a zinko-ferritu, kde byl molární poměr iontů zinku, železa a kyslíku stanoven na 0,66 : 2,09 : 4. Poměry iontů kovů u obou vzorků vyšly ve výrazné shodě s výsledky z ICP, zatímco však u zinko-ferritu by přepočtený poměr 0,63 : 2 : 3,83 mohl ukazovat pouze na nižší zastoupení ZnO ve struktuře  $ZnO \cdot Fe_2O_3$ , u mangano-ferritu dokonce ani na základě přepočteného poměru 0,85 : 2 : 3,18 není možné takto jednoduše usuzovat o možném sumárním vzorci.

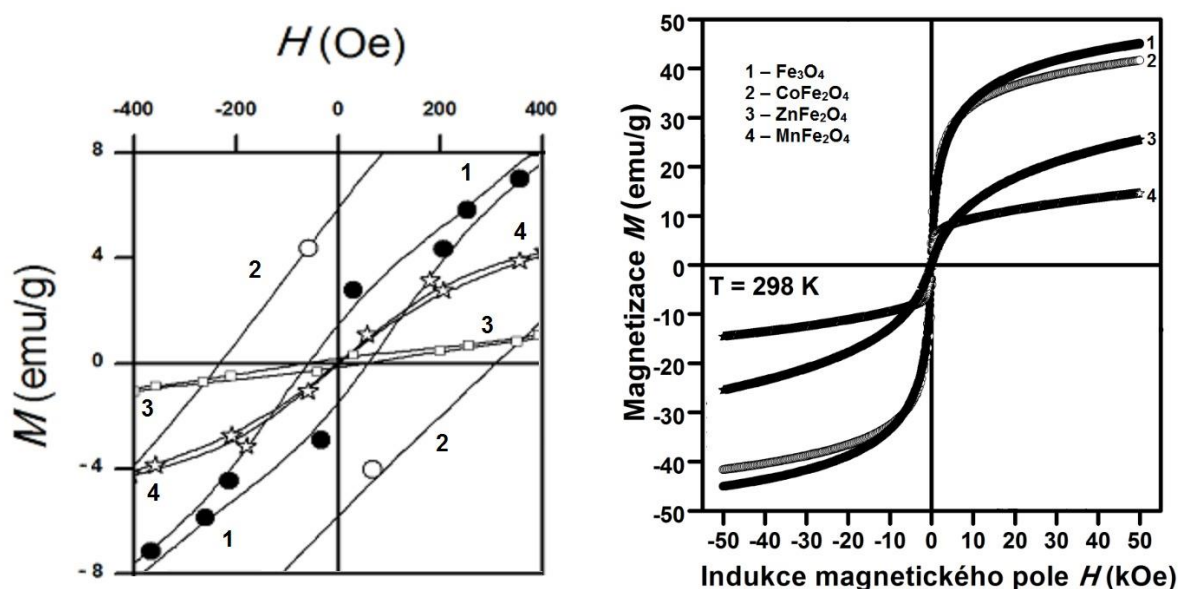
Difrakční záznam magnetitu, kobalto-ferritu a zinko-ferritu odpovídal nanokrystalickému charakteru shodné krystalické struktury. Střední velikost koherentních domén byla fitováním stanovena u magnetitu a zinko-ferritu na 6 nm a u kobalto-ferritu na 12 nm. V porovnání s naměřenou velikostí částic centrifugou je zřejmé, že částice s největší pravděpodobností nemají jednodoménový charakter. Mřížkový parametr byl stejným způsobem určen u všech vzorků na přibližně 8,4 Å. Difrakční záznam mangano-ferritu však odhalil přítomnost určitého podílu amorfní fáze na úkor fáze krystalické.



Graf 4: Srovnání naměřených difrakčních záznamů vzorků

V oblasti magnetických vlastností dosáhly nejlepších výsledků částice  $Fe_3O_4$  a  $CoFe_2O_4$ . Tvar hysterezních smyček těchto dvou vzorků ukazuje na ferro- nebo paramagnetické vlastnosti, přičemž hodnoty maximální saturační magnetizace v krajních mezích přesahující  $\pm 40$  emu/g výborné magnetické vlastnosti potvrzují. Superparamagnetických vlastností však dosaženo nebylo, neboť hodnoty koercivity byly velmi vysoké a zjištěná velikost částic i jejich možný vícedoménový charakter tomu neodpovídají. Vysoká hodnota

remanentní magnetizace i koercivity u ferritu kobaltu naznačuje, že možná půjde spíše o ferromagnetický materiál. Křivka  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  taktéž odpovídá ferro- nebo paramagnetickému chování a velmi se podobá křivce magnetitu, avšak vykazuje nižších hodnot saturační magnetizace než předchozí dva ferrity. Hodnota remanentní magnetizace ferritu zinku blíží se nule je pro paramagnetismus charakteristická a ukazuje na nejmenší velikost částic, avšak též bez známek superparamagnetismu. Odlišná je pouze hysterezní smyčka u  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  hovořící o antiferromagnetickém charakteru. Nízké hodnoty všech měřených veličin souvisejících s magnetickými vlastnostmi však u ferritu manganu zcela korelují s výsledky z rentgenové difrakce i analýz složení pomocí optické emisní spektroskopie s indukčně vázaným plazmatem nebo energiově disperzní spektroskopie.



Graf 5: Srovnání naměřených hysterezních smyček vzorků

Tabulka 4: Naměřené hodnoty saturační magnetizace, koercivity a remanentní magnetizace vzorků

Vzorek	$M_{\max+}$ [emu/g] (5 T)	$M_{\max-}$ [emu/g] (-5 T)	$H_{C+}$ [Oe]	$H_{C-}$ [Oe]	$M_{R+}$ [emu/g]	$M_{R-}$ [emu/g]
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	44,98	-45,07	62,01	-63,78	1,90	-1,86
$\text{CoFe}_2\text{O}_4$	41,64	-41,64	299,85	-230,14	5,90	-5,54
$\text{ZnFe}_2\text{O}_4$	25,51	-25,47	59,41	-65,37	0,21	-0,19
$\text{MnFe}_2\text{O}_4$	14,59	-14,58	0,60	-2,07	0,04	-0,01

## 4 Závěr

Výše upřesněným postupem koprecipitační přípravy reakcí chloridů kovů s NaOH byly připraveny stabilní magnetické částice čtyř ferritů kovů, konkrétně železa, kobaltu, zinku a manganu o velikosti 45–70 nm. Takto připravené částice obvykle tvoří aglomeráty o velikostech nejčastěji v rozmezí 1–10  $\mu\text{m}$ . Aglomeráty částic připravených ferritů lze ovšem zpětně jednoduše dispergovat pomocí ultrazvuku. Je však nutné podotknout, že v připravených vzorkách mohou být přítomny i částice jiných velikostí, bohužel však ležících mimo rozsah využitě dostupné analytické techniky.

Připravené částice ferritů železa, kobaltu a zinku jsou krystalické, mají spinelovou krystalickou strukturu a vykazují výrazné para- nebo ferromagnetické vlastnosti. Částice ferritu železa a kobaltu složením přesně odpovídají teoretické rovnici přípravy, částice ferritu zinku jsou prvkovým zastoupením mírně odlišné od ostatních částic, proto je u nich pozorován také odlišný charakter magnetických vlastností. Připravené částice ferritu manganu obsahují určitý podíl amorfní fáze, nemají tedy složení plynoucí z teoretické rovnice přípravy a pozorované projevy jejich magnetických vlastností nejsou výrazné. Vliv ethylenglykolu na stabilizaci částic byl prokázán, avšak vliv NaCl byl v tomto ohledu různý pro různé částice. Zatímco u ferritů kobaltu a manganu ve vodném prostředí měla přítomnost NaCl příznivý vliv na úzkou distribuci částic i aglomerátů, u ferritu železa ve vodném prostředí měla zcela opačný efekt a u ferritu zinku ve vodném prostředí neměla přítomnost NaCl efekt téměř žádný. Přítomnost NaCl však u všech vodných roztoků ferritů měla pozitivní vliv na stabilizaci magnetických vlastností částic.

Přestože připravené částice ferritů železa a kobaltu vykazovaly z připravených částic nejvyšší magnetické vlastnosti, superparamagnetické vlastnosti u nich prokázány nebyly, protože nebylo dosaženo velikosti částic odpovídající mezní velikosti pro jednodoménovou částici. Za pomoci skenovací elektronové mikroskopie však byl prokázán pozitivní vliv nižší koncentrace výchozích látek v reakční směsi na velikost výsledných částic.

Na základě mnoha provedených pokusů o syntézu částic ferritů kovů byl stanoven a ozkoušen postup jejich koprecipitační přípravy. Příprava částic ferritu kobaltu vyžadovala mírně odlišné podmínky oproti ostatním připravovaným částicím. Otázkou však zůstává, zda je takto stanovený postup přípravy magnetických částic reprodukovatelný. Je možné v tomto směru navázat na tuto práci a ověřit reprodukovatelnost navržených postupů, pří-



padně navrhnout upravený postup přípravy vedoucí k reprodukovatelné syntéze těchto částic obdobnou reakcí z daných výchozích látek.

# Seznam použité literatury

- [1] STIMPHIL, Emmanuel, Abhignyan NAGESETTI, Rakesh GUDURU, Tiffanie STEWART, Alexandra RODZINSKI, Ping LIANG a Sakhrat KHIZROEV. Physics considerations in targeted anticancer drug delivery by magnetoelectric nanoparticles. *Applied Physics Reviews* [online]. 2017, **4**(2), 021101.
- [2] LIU, Xiaolin, Yongxin TAO, Huihui MAO, Yong KONG, Jian SHEN, Linhong DENG a Linsong YANG. Construction of magnetic-targeted and NIR irradiation-controlled drug delivery platform with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Au@SiO<sub>2</sub> nanospheres. *Ceramics International* [online]. 2017, **43**(6), 5061–5067. ISSN 0272-8842.
- [3] NIGAM, Saumya a Dharendra BAHADUR. Dendrimer-conjugated iron oxide nanoparticles as stimuli-responsive drug carriers for thermally-activated chemotherapy of cancer. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* [online]. 2017, **155**, 182–192. ISSN 0927-7765.
- [4] CHENG, Yu, Megan E. MUROSKI, Dorothée C. M. C. PETIT, Rhodri MANSELL, Tarun VEMULKAR, Ramin A. MORSHED, Yu HAN, Irina V. BALLYASNIKOVA, Craig M. HORBINSKI, Xinlei HUANG, Lingjiao ZHANG, Russell P. COWBURN a Maciej S. LESNIAK. Rotating magnetic field induced oscillation of magnetic particles for in vivo mechanical destruction of malignant glioma. *Journal of Controlled Release* [online]. 2016, **223**, 75–84. ISSN 0168-3659.
- [5] HAPUARACHCHIGE, Sudath, Yoshinori KATO, Ethel J. NGEN, Barbara SMITH, Michael DELANNOY a Dmitri ARTEMOV. Non-temperature induced effects of magnetized iron oxide nanoparticles in alternating magnetic field in cancer cells. *PLOS ONE* [online]. 2016, **11**(5), e0156294. ISSN 1932-6203.
- [6] VEGERHOF, Adi, Menachem MOTEL, Arkady RUDINZKY, Dror MALKA, Rachela POPOVTZER a Zeev ZALEVSKY. Thermal therapy with magnetic nanoparticles for cell destruction. *Biomedical Optics Express* [online]. 2016, **7**(11), 4581–4594. ISSN 2156-7085.
- [7] KARADJOVA, I., I. DAKOVA, T. YORDANOVA a P. VASILEVA. Nanomaterials for elemental speciation. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* [online]. 2016, **31**(10), 1949–1973. ISSN 1364-5544.
- [8] CARVALHO, Rui Silva, Ana L. DANIEL-DA-SILVA a Tito TRINDADE. Uptake of europium(III) from water using magnetite nanoparticles. *Particle & Particle Systems Characterization* [online]. 2016, **33**(3), 150–157. ISSN 1521-4117.
- [9] SHI, Yating, Hao WU, Chaoqiong WANG, Xiaozhen GUO, Juanli DU a Liming DU. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in coffee and tea samples by magnetic solid-phase extraction coupled with HPLC–FLD. *Food Chemistry* [online]. 2016, **199**, 75–80. ISSN 0308-8146.
- [10] ASGHARINEZHAD, Ali Akbar a Homeira EBRAHIMZADEH. A simple and fast method based on mixed hemimicelles coated magnetite nanoparticles for simultaneous extraction of acidic and basic

pollutants. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* [online]. 2016, **408**(2), 473–486. ISSN 1618-2642, 1618-2650.

[11] XU, He, Jiawei ZHANG, Afrasiab Ur REHMAN, Lihong GONG, Kan KAN, Li LI a Keying SHI. Synthesis of NiO@CuO nanocomposite as high-performance gas sensing material for NO<sub>2</sub> at room temperature. *Applied Surface Science* [online]. 2017, **412**, 230–237. ISSN 0169-4332.

[12] CHAUHAN, Ruchika, Jay SINGH, Pratima R. SOLANKI, T. BASU, Richard O’KENNEDY a B. D. MALHOTRA. Electrochemical piezoelectric reusable immunosensor for aflatoxin B1 detection. *Biochemical Engineering Journal* [online]. 2015, **103**, 103–113. ISSN 1369-703X.

[13] CAGLAYAN, Mehmet Gokhan, Hilal TORUL, Feyyaz ONUR a Ugur TAMER. SERS-based assays for sensitive detection of modafinil. *Journal of Raman Spectroscopy* [online]. 2015, **46**(9), 802–806. ISSN 1097-4555.

[14] XIA, Qingdong, Shanshan FU, Guojuan REN, Fang CHAI, Jingjie JIANG a Fengyu QU. Fabrication of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Au hollow spheres with recyclable and efficient catalytic properties. *New Journal of Chemistry* [online]. 2016, **40**(1), 818–824. ISSN 1369-9261.

[15] CUSHING, Brian L., Vladimir L. KOLESNICHENKO a Charles J. O’CONNOR. Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles. *Chemical Reviews* [online]. 2004, **roč. 104**(9), str. 3893-3946. ISSN 0009-2665.

[16] KRAJSKÁ HYGIENICKÁ STANICE MORAVSKOSLEZSKÉHO KRAJE. *Nanotechnologie a nanomateriály* [online]. Dostupné z: [https://www.khsova.cz/01\\_aktuality/nanotechnologie.php?datum=2009-03-18](https://www.khsova.cz/01_aktuality/nanotechnologie.php?datum=2009-03-18)

[17] MARTÍNEZ-PÉREZ, María José, Diego GELLA, Benedikt MÜLLER, Viacheslav MOROSH, Roman WÖLBING, Javier SESÉ, Oliver KIELER, Reinhold KLEINER a Dieter KOELLE. Three-axis vector nano superconducting quantum interference device. *ACS Nano* [online]. 2016, **10**(9), 8308–8315. ISSN 1936-0851.

[18] PARAB, Pradnya, Sanjeev KUMAR, Prabhjyot BHUI, Vivas BAGWE a Sangita BOSE. Superconducting properties of Nb-Cu nano-composites and nano-alloys. *AIP Conference Proceedings* [online]. 2016, **1731**(1), 130034. ISSN 0094-243X.

[19] BEDANTA, Subhankar, Oleg PETRACIC a Wolfgang KLEEMANN. Supermagnetism. In: *Handbook of Magnetic Materials* [online]. B.m.: Elsevier, 2015, s. 1–83. ISBN 978-0-444-63528-0.

[20] LU, An-Hui, E. L. SALABAS a Ferdi SCHÜTH. Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application. *Angewandte Chemie International Edition* [online]. 2007, **46**(8), 1222–1244. ISSN 1521-3773.

[21] BUZEA, Cristina a Ivan PACHECO. Nanomaterials and their classification. In: Ashutosh Kumar SHUKLA, ed. *EMR/ESR/EPR Spectroscopy for Characterization of Nanomaterials* [online]. B.m.: Springer India, 2017, Advanced Structured Materials, 62, s. 3–45. ISBN 978-81-322-3653-5.

- [22] KRISHNA, Katla Sai, Pilarisetty TARAKESHWAR, Vladimiro MUJICA a Challa S. S. R. KUMAR. Chemically induced magnetism in atomically precise gold clusters. *Small* [online]. 2014, **10**(5), 907–911. ISSN 1613-6829.
- [23] YAMAMOTO, Y. a H. HORI. Direct observation of the ferromagnetic spin polarization in gold nanoparticles: a review. *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2006, **12**, 23–32.
- [24] GROTH, P. (Paul). *Chemische kristallographie* [online]. B.m.: Leipzig W. Engelmann, 1906. Dostupné z: <http://archive.org/details/chemischekrystal02grotoft>
- [25] HOUSECROFT, Catherine a Alan G. SHARPE. *Inorganic chemistry*. B.m.: Pearson Education Limited, 2012. ISBN 978-0-273-74278-4.
- [26] REZAYAN, Ali Hossein, Majid MOUSAVI, Somayyeh KHEIRJOU, Ghasem AMOABEDINY, Mehdi Shafiee ARDESTANI a Javad MOHAMMADNEJAD. Monodisperse magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles modified with water soluble polymers for the diagnosis of breast cancer by MRI method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* [online]. 2016, **420**, 210–217. ISSN 0304-8853.
- [27] AZCONA, Pamela, Roberto ZYSLER a Verónica LASSALLE. Simple and novel strategies to achieve shape and size control of magnetite nanoparticles intended for biomedical applications. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* [online]. 2016, **504**, 320–330. ISSN 0927-7757.
- [28] GHOLOOBI, Aida, Zahra MESHKAT, Khalil ABNOUS, Majid GHAYOUR-MOBARHAN, Mohammad RAMEZANI, Fatemeh HOMAEI SHANDIZ, K. D. VERMA a Majid DARRROUDI. Biopolymer-mediated synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles and investigation of their in vitro cytotoxicity effects. *Journal of Molecular Structure* [online]. 2017, **1141**, 594–599. ISSN 0022-2860.
- [29] MAKRIDIS, Antonios, Magdalini TZIOMAKI, Konstantina TOPOURIDOU, Maria P. YAVROPOULOU, John G. YOVOS, Orestis KALOGIROU, Theodoros SAMARAS a Mavroeidis ANGE-LAKERIS. A novel strategy combining magnetic particle hyperthermia pulses with enhanced performance binary ferrite carriers for effective in vitro manipulation of primary human osteogenic sarcoma cells. *International Journal of Hyperthermia* [online]. 2016, **32**(7), 778–785. ISSN 0265-6736.
- [30] AMIGHIAN, Jamshid, S. POURBAFERANI, Behshid BEHDADFAR a Mortaza MOZAFFARI. Preparation of mn ferrite nanoparticles via ultrasonic assisted co-precipitation method for hyperthermia. In: Ákos JOBBÁGY, ed. *5th European Conference of the International Federation for Medical and Biological Engineering* [online]. B.m.: Springer Berlin Heidelberg, 2011, IFMBE Proceedings, 37, s. 1110–1112. ISBN 978-3-642-23507-8.
- [31] VIGNESH, Ramasamy Hari, Kalimuthu Vijaya SANKAR, Samuthirapandian AMARESH, Yun Sung LEE a Ramakrishnan Kalai SELVAN. Synthesis and characterization of MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for impedometric ammonia gas sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical* [online]. 2015, **220**, 50–58. ISSN 0925-4005.
- [32] HANKIEWICZ, Janusz H., Noweir ALGHAMDI, Nicholas M. HAMMELEV, Nick R. ANDERSON, Robert E. CAMLEY, Karl STUPIC, Marek PRZYBYLSKI, Jan ZUKROWSKI a Zbigniew J.

CELINSKI. Zinc doped copper ferrite particles as temperature sensors for magnetic resonance imaging. *AIP Advances* [online]. 2016, **7**(5), 056703.

[33] DHANKHAR, Suchita, Pankaj TIWARI, K. BASKAR, Suddhasatwa BASU a Shubra SINGH. Effect of low cobalt doping on morphology and properties of calcium ferrite and its application as cathode in solid oxide fuel cell. *Current Applied Physics* [online]. 2017, **17**(4), 467–473. ISSN 1567-1739.

[34] NIKIFOROV, V.N., A.V. IVANOV, N.A. BRUSENTOV, T.S. GENDLER a V.Yu. IRKHIN. Magnetically sensitive nanoparticles for magnetically controlled thermochemotherapy. *International Journal of Nanotechnology* [online]. 2017, **14**(7–8), 646–653. ISSN 1475-7435.

[35] GHAFHAROKHI, Milad Takhsa, Hamideh SARAVANI a Masoud Rafigh ESMAEIL-ZAEI. Barium hexaferrite magnetic fluid: preparation, characterization and the in vitro identification of cytotoxicity and antibacterial activity. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* [online]. 2017, **27**(3), 818–826. ISSN 1574-1443, 1574-1451.

[36] DIONNE, Gerald F. *Magnetic oxides* [online]. Boston, MA: Springer US, 2009. ISBN 978-1-4419-0053-1.

[37] MASCOLO, Maria Cristina, Yongbing PEI a Terry A. RING. Room temperature coprecipitation synthesis of magnetite nanoparticles in a large pH window with different bases. *Materials* [online]. 2013, **roč. 6**(12), str. 5549-5567.

[38] BRUNDLE, C. R. a Charles A. EVANS. *Encyclopedia of materials characterization: surfaces, interfaces, thin films*. B.m.: Gulf Professional Publishing, 1992. ISBN 978-0-7506-9168-0.

[39] Sabine Grunwald [online]. Dostupné z: <https://soils.ifas.ufl.edu/faculty/grunwald/teaching/eSoilScience/oxides.shtml>

[40] LANGMUIR, Donald, Paul CHROSTOWSKI, Bernard VIGNEAULT a Rufus CHANEY. Issue paper on the environmental chemistry of metals. In: *US-EPA Risk Assessment Forum: Papers Addressing Scientific Issues in the Risk Assessment of Metals* [online]. 2004.

[41] TAKENO, Naoto. Atlas of Eh-pH diagrams. *Geological survey of Japan open file report*. 2005, **419**, 102.

[42] COURTNEY, Arlene. Pourbaix diagrams. *Advanced Inorganic Chemistry* [online]. Dostupné z: <https://www.wou.edu/las/physci/ch412/pourbaix.htm>

[43] Zetasizer Nano ZS, particle size analysis, zeta potential and molecular weight measurement from Malvern Instruments. *AZoNano.com* [online]. 18. leden 2005. Dostupné z: <http://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=1096>

[44] CPS Disc Centrifuge UHR - new standard in high resolution particle size measurement by CPS Instruments Europe. *AZoNano.com* [online]. 6. září 2010. Dostupné z: <http://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=2679>

- [45] MICHALČÁKOVÁ, Iveta. *Spektroskopické metody charakterizace materiálů (UV/VIS, FTIR)* [online]. B.m., 2008. Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická. Dostupné z: <http://theses.cz/id/l6ei24>
- [46] RISTIC, Mira, Stjepko KREHULA, Michael REISSNER, Malick JEAN, Beatrice HANNOYER a Svetozar MUSIĆ. Synthesis and properties of precipitated cobalt ferrite nanoparticles. *Journal of Molecular Structure* [online]. 2017, **1140**, Molecular Spectroscopy and Molecular Structure 2016A Collection of Papers Presented at the XXXIIIrd European Congress on Molecular Spectroscopy, Szeged, Hungary, July 30 – August 4, 2016, 32–38. ISSN 0022-2860.
- [47] SUNDARARAJAN, M., L. JOHN KENNEDY, P. NITHYA, J. JUDITH VIJAYA a M. BOUOUDINA. Visible light driven photocatalytic degradation of rhodamine B using Mg doped cobalt ferrite spinel nanoparticles synthesized by microwave combustion method. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* [online]. 2017, **108**, 61–75. ISSN 0022-3697.
- [48] VINOSHA, P. Annie, L. Ansel MELY, J. Emima JERONSIA, S. KRISHNAN a S. Jerome DAS. Synthesis and properties of spinel ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles by facile co-precipitation route. *Optik - International Journal for Light and Electron Optics* [online]. 2017, **134**, 99–108. ISSN 0030-4026.
- [49] GAUTAM, S., S. MUTHURANI, M. BALAJI, P. THAKUR, D. Pathinettam PADIYAN, K. H. CHAE, S. S. KIM a K. ASOKAN. Electronic structure studies of nanoferrite Cu(x)Co(1-x)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> by X-ray absorption spectroscopy. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2011, **11**(1), 386–390. ISSN 1533-4880.
- [50] SODAEI, Tahmineh, Ali GHASEMI a Reza Shoja RAZAVI. Controlled growth of large-area arrays of gadolinium-substituted cobalt ferrite nanorods by hydrothermal processing without use of any template. *Ceramics International* [online]. 2016, **42**(15), 17420–17428. ISSN 0272-8842.
- [51] SHARMA, Rohit, Prashant THAKUR, Manoj KUMAR, Nagesh THAKUR, N. S. NEGI, Pankaj SHARMA a Vineet SHARMA. Improvement in magnetic behaviour of cobalt doped magnesium zinc nano-ferrites via co-precipitation route. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2016, **684**, 569–581. ISSN 0925-8388.
- [52] HERCHEL, Radovan, Jiří TUČEK a Zdeněk TRÁVNÍČEK. *Strídavá susceptibilita a vysokoteplotní magnetická měření a jejich využití v chemii a fyzice* [online]. B.m.: Univerzita Palackého v Olomouci. 2009. Dostupné z: [http://apfyz.upol.cz/ucebnice/down/Ulohy\\_AC.pdf](http://apfyz.upol.cz/ucebnice/down/Ulohy_AC.pdf)
- [53] MAALAM, K. El, L. FK HAR, Z. MAHHOUTI, O. MOUNKACHI, M. AITALI, M. HAMEDOUN a A. BENYOUSSEF. The effects of synthesis conditions on the magnetic properties of zinc ferrite spinel nanoparticles. *Journal of Physics: Conference Series* [online]. 2016, **758**(1), 012008. ISSN 1742-6596.
- [54] UMUT, E., F. PINEIDER, P. AROSIO, C. SANGREGORIO, M. CORTI, F. TABAK, A. LASCIALFARI a P. GHIGNA. Magnetic, optical and relaxometric properties of organically coated gold–magnetite (Au–Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) hybrid nanoparticles for potential use in biomedical applications. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* [online]. 2012, **324**(15), 2373–2379. ISSN 0304-8853.

- [55] NOVOSELOVA, Iu P., O. M. SAMATOV, G. S. KUPRIYANOVA, A. M. MURZAKAEV, A. P. SAFRONOV a G. V. KURLYANDSKAYA. Magnetic properties of iron oxide nanoparticles obtained by laser evaporation. *Russian Physics Journal* [online]. 2017, **59**(9), 1491–1497. ISSN 1064-8887, 1573-9228.
- [56] YELENICH, Oleksandr, Sergii SOLOPAN, Taras KOLODIAZHNYI, Yuliya TYKHONENKO, Alexandr TOVSTOLYTKIN a Anatolii BELOUS. Magnetic properties and AC losses in AFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (A = Mn, Co, Ni, Zn) nanoparticles synthesized from nonaqueous solution. *Journal of Chemistry* [online]. 2015, **2015**, e532198. ISSN 2090-9063.
- [57] SAMOLCZYK, Mary A., Ian S. SPOONER a Cliff R. STANLEY. A model for uranium mobility in groundwater in the Grand Pré region, Nova Scotia, Canada. *Atlantic Geology*. 2012, **48**(0), 1–13. ISSN 1718-7885.
- [58] PRUCEK, Robert, Martina KILIANOVÁ a Palackého UNIVERZITA. *Cvičení ze základů nanomateriálové chemie*. 1. vyd. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2013. Skripta. ISBN 978-80-244-3752-1.
- [59] SAFI, Rohollah, Ali GHASEMI a Reza SHOJA-RAZAVI. Factors controlling magnetic properties of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles synthesized by chemical co-precipitation: Modeling and optimization using response surface methodology. *Ceramics International* [online]. 2016, **42**(14), 15818–15825. ISSN 0272-8842.
- [60] RASHAD, M. M., Salwa M. MAHMOUD, Z. ABDEL-HAMID, H. M. EL-SAYED, Ahmed E. SHALAN, N. A. KHALIFA a A. T. KANDIL. Structural, magnetic properties, and induction heating behavior studies of cobalt ferrite nanopowders synthesized using modified co-precipitation method. *Particulate Science and Technology* [online]. 2016, **0**(0), 1–6. ISSN 0272-6351.
- [61] SHAHANE, G. S., K. V. ZIPARE, S. S. BANDGAR a V. L. MATHE. Cation distribution and magnetic properties of Zn<sup>2+</sup> substituted MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* [online]. 2017, **28**(5), 4146–4153. ISSN 0957-4522, 1573-482X.
- [62] GAVISH, Nir a Keith PROMISLOW. Dependence of the dielectric constant of electrolyte solutions on ionic concentration: A microfield approach. *Physical Review E* [online]. 2016, **94**(1), 012611.
- [63] SIMION, Andrei Ionuț, Cristina-Gabriela GRIGORAȘ, Ana-Maria ROȘU a Lucian GAVRILĂ. Mathematical modelling of density and viscosity of NaCl aqueous solutions. *Journal of Agroalimentary Processing and Technologies*. 2015, **21**(1), 41–52.
- [64] PATNAIK, Pradyot. *Handbook of inorganic chemicals*. B.m.: McGraw-Hill, 2003. ISBN 978-0-07-049439-8.
- [65] D. SHANNON, Robert, Ruth C. SHANNON, Olaf MEDENBACH a Reinhard X. FISCHER. Refractive index and dispersion of fluorides and oxides. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* [online]. 2002, **31**(4), 931–970. ISSN 0047-2689.
- [66] Cobalt iron oxide (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles - properties, applications. *AZoNano.com* [online]. 15. duben 2013. Dostupné z: <http://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=3386>

- [67] RALAND, R D a J P BORAH. Efficacy of heat generation in CTAB coated Mn doped  $ZnFe_2O_4$  nanoparticles for magnetic hyperthermia. *Journal of Physics D: Applied Physics* [online]. 2017, **50**(3), 035001. ISSN 0022-3727, 1361-6463.
- [68] LIEBERMANN, Robert C. Velocity-density systematics for the olivine and spinel phases of  $Mg_2SiO_4$ - $Fe_2SiO_4$ . *Journal of Geophysical Research* [online]. 1970, **75**(20), 4029–4034. ISSN 2156-2202.
- [69] SANPO, Noppakun, Christopher C. BERNDT a James WANG. Microstructural and anti-bacterial properties of zinc-substituted cobalt ferrite nanopowders synthesized by sol-gel methods. *Journal of Applied Physics* [online]. 2012, **112**(8), 084333. ISSN 0021-8979, 1089-7550.
- [70] DE FARIA, D. L. A., S. VENÂNCIO SILVA a M. T. DE OLIVEIRA. Raman micro-spectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides. *Journal of Raman Spectroscopy* [online]. 1997, **28**(11), 873–878. ISSN 1097-4555.
- [71] LI, Ying-Sing, Jeffrey S. CHURCH a Andrea L. WOODHEAD. Infrared and Raman spectroscopic studies on iron oxide magnetic nano-particles and their surface modifications. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* [online]. 2012, **324**(8), 1543–1550. ISSN 03048853.
- [72] VARSHNEY, Dinesh, Kavita VERMA a Ashwini KUMAR. Substitutional effect on structural and magnetic properties of  $A_xCo_{1-x}Fe_2O_4$  ( $A=Zn, Mg$  and  $x=0.0, 0.5$ ) ferrites. *Journal of Molecular Structure* [online]. 2011, **1006**(1–3), 447–452. ISSN 00222860.
- [73] WANG, Zhongwu, David SCHIFERL, Yusheng ZHAO a H.St.C. O’NEILL. High pressure Raman spectroscopy of spinel-type ferrite  $ZnFe_2O_4$ . *Journal of Physics and Chemistry of Solids* [online]. 2003, **64**(12), 2517–2523. ISSN 00223697.
- [74] *Jacobsite R120170 - RRUFF Database: Raman, X-ray, Infrared, and Chemistry* [online].  
Dostupné z: <http://rruff.info/jacobsite/display=default/R120170>

## Seznam obrázků

- Obrázek 1: Změna barvy reakční směsi v průběhu přidávání roztoku NaOH. První snímek ukazuje podobu reakční směsi před přidavkem, následují snímky po jednotlivých přidavcích. .... 28
- Obrázek 2: Celkový pohled na aparaturu finální syntézy částic. Na magnetické míchače je v lázni se silikonovým olejem obalené v alobalu k zamezení úniku tepla umístěna kulatá trojhrdlá baňka s teploměrem, zpětným chladičem a trubičkou přivádějící  $N_2$ . .... 29
- Obrázek 3: Roztok částic  $CoFe_2O_4$  připravený na základě poznatků z předešlých neúspěšných pokusů ..... 31



Obrázek 4: Do oranžova zbarvený roztok částic $ZnFe_2O_4$ v průběhu syntézy .....	33
Obrázek 5: Pohled na vzorek zanesený nečistotami znemožňujícími další analýzu (SEM) .....	37
Obrázek 6: Spinelovitá struktura zaglomerovaných nebo zagregovaných částic maghemitu (SEM) .....	38
Obrázek 7: Vzorek kobalto-ferritu zanesený chloridem sodným (SEM).....	40
Obrázek 8: Nekompaktní monovrstva u vzorku kobalto-ferritu (SEM) .....	41
Obrázek 9: Aglomeráty zinko-ferritu v různých velikostech (SEM).....	42
Obrázek 10: „Nadýchaná“ struktura aglomerátu kobalto-ferritu (SEM) .....	42
Obrázek 11: Vzorek mangano-ferritu vykazující odlišnou strukturu oproti ostatním vzorkům (SEM) .....	43

## Seznam rovnic

Rovnice 1: Gibbsův–Thomsonův vzorec .....	16
---	----

## Seznam grafů

Graf 1: pE-pH diagram systému Fe-O-H při 8 °C [57].....	25
Graf 2: Eh-pH diagram systému Fe-O <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O při 25 °C [40].....	26
Graf 3: Srovnání naměřených Ramanových spekter vzorků.....	43
Graf 4: Srovnání naměřených difrakčních záznamů vzorků.....	45
Graf 5: Srovnání naměřených hysterezních smyček vzorků.....	46

## Seznam tabulek

Tabulka 1: Parametry měření vzorků pro centrifugu a zetasizer .....	35
---	----

Tabulka 2: Parametry měření vzorků pro Ramanovu spektroskopii.....	35
Tabulka 3: Srovnání naměřených Ramanových pásů vzorků s pásy z dostupné literatury, N – neuvedeno, V – vlastní měření.....	44
Tabulka 4: Naměřené hodnoty saturační magnetizace, koercivity a remanentní magnetizace vzorků .....	46

# Seznam příloh

Příloha A: CD obsahující elektronickou podobu práce