

**UNIVERZITA PALACKÉHO  
V OLOMOUCI  
PRÍRODOVEDECKÁ FAKULTA**

Katedra fyzikálnej chémie



**SYNTÉZA A CHARAKTERIZÁCIA  
FERROFLUIDOV NA BÁZE OXIDOV  
ŽELEZA**

Bakalárska práca

Vypracovala: Karolína Pradeniaková

Vedúci práce: Mgr. Ondřej Malina, Ph.D.

Olomouc 2022

Prehlasujem, že som bakalársku prácu vypracovala samostatne pod vedením Mgr. Ondřeja Malinu, Ph.D. s použitím uvedenej literatúry. Práca bola vypracovaná na Katedre fyzikálnej chémie PŘF Univerzity Palackého v Olomouci

V Olomouci dňa .....

.....

Karolína Pradeniaková

*Podakovanie*

*Ďakujem predovšetkým Mgr. Ondřejovi Malinovi, PhD. za vedenie tejto bakalárskej práce, odbornú pomoc, trpezlivosť a cenné rady, ktoré mi počas vypracovania práce poskytol. Ďalšie poďakovanie patrí Mgr. Ivovi Medříkovi za pomoc so syntézami a v neposlednom rade RCPTM za poskytnutie priestoru na vypracovanie tejto práce.*

## **Bibliografická identifikácia**

Meno a priezvisko autora:	Karolína Pradeniaková
Názov práce:	Syntéza a charakterizácia ferrofluidov na báze oxidov železa
Typ práce:	bakalárska
Pracovisko:	Katedra fyzikálnej chémie
Vedúci práce:	Mgr. Ondřej Malina, Ph.D.
Rok obhajoby práce:	2022
Abstrakt:	Cieľom tejto práce je syntéza a štúdium magnetických nanočastíc vybraných oxidov železa a ich koloidných disperzií – ferrofluidov. Ku charakterizácii pripravených častíc bola použitá transmisná elektrónová mikroskopia, prášková rentgenová difraktometria a magnetické merania.
Kľúčové slová:	ferrofluid, nanočastice, oxidy železa
Počet strán:	38
Jazyk:	slovenčina

## **Bibliographical identification**

Author: Karolína Pradeniaková

Title: Synthesis and characterisation of iron oxides based ferrofluids

Type: bachelor

Department: Department of Physical Chemistry

Supervisor: Mgr. Ondřej, Malina Ph.D

Published: 2022

Abstract: The aim of this thesis is synthesis and study of selected iron oxides magnetic nanoparticles and their colloidal dispersions – ferrofluids. Transmission electron microscopy, powder X-ray diffractometry and magnetic measurements were used to characterize the prepared nanoparticles.

Keywords: ferrofluid, nanoparticles, iron oxides

Pages: 38

Language: Slovak

1. Úvod.....	7
2. Teoretická časť.....	9
2.1. História .....	9
2.2. Definícia ferrofluidu .....	10
2.3. Vlastnosti ferrofluidov .....	12
2.3.1. Stabilita .....	12
2.3.2. Nestabilita normálového poľa .....	13
2.4. Oxidy železa.....	14
2.4.1. FeO.....	15
2.4.2. $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	15
2.4.3. $\beta$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	15
2.4.4. $\epsilon$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	16
2.4.5. Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	16
2.4.6. $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	16
2.5. Postupy príprav nanočastíc oxidov železa .....	18
2.5.1. Koprecipitácia.....	18
2.5.2. Laserová ablácia .....	18
2.5.3. Mletie .....	18
3. Praktická časť .....	19
3.1. Použité charakterizačné metódy .....	20
3.1.1. Transmisná elektrónová mikroskopia .....	20
3.1.2. Rentgenová kryštálografia (Rentgenová štruktúrna analýza) .....	21
3.1.3. Magnetické merania.....	23
3.2. Syntézy .....	24
3.3. Výsledky .....	27
3.3.1. TEM snímky.....	27
3.3.2. Záznamy z rentgenovej práškovej difraktometrie.....	28
3.3.3. Magnetické merania.....	30
4. Záver .....	34
5. Summary.....	35
6. Použitá literatúra .....	36

# 1. Úvod

Koncept pre základ nanotechnológií bol prvýkrát spomenutý v roku 1959 teoretickým fyzikom Richardom Feynmanom na jeho prednáške s názvom „*There's Plenty of Room at the Bottom*“, kde navrhol možnosť manipulácie s hmotou na atómovej úrovni, pričom spomenul efekty spojené so zmenšovaním rozmerov – menší účinok gravitačných síl a zvýšený dôraz na povrchové napätie a Van der Waalove príťažlivé sily. Samotný termín nanotechnológie sa však prvýkrát objavil až neskôr v roku 1974. Prvým míľnikom na poli nanotechnológií bol vynález prvého skenovacieho tunelového mikroskopu v roku 1981 a ďalšími veľkými pokrokmi boli objav fullerénov v roku 1981 a uhlíkových nanotrubičiek v roku 1991.<sup>1</sup>

Obor nanotechnológií sa venuje príprave štruktúr tvorených z jednotlivých atómov alebo makromolekulárnych blokov s rozmermi v rozmedzí všeobecne od 1 do 100 nm. V posledných desaťročiach sledujú výrazný nárast popularity v dôsledku ich širokého využitia. Toto využitie vyplýva z ich špecifických vlastností spojených s kvantovými javmi a javmi spojenými s konečným rozmerom častíc. Ide o vlastnosti, ktorý objemový materiál nadobúda až po zmenšení pod istý rozmer, kedy dochádza ku zreteľnej zmene fyzikálnych, chemických či biologických vlastností (zmena teploty topenia, špecifického povrchu, elektrického odporu či tepelnej vodivosti). Tieto špecifické vlastnosti umožnili nanočasticiam využitie v medicíne (magnetická hypertermia<sup>2</sup>, využitie antimikrobiálnych vlastností pri dezinfekcii, ako MRI kontrastné látky<sup>3</sup>, zvýšenie účinnosti antibiotík), enviromentálnej chémii (odstraňovanie nebezpečných polutantov z vodných tokov a odpadových vôd<sup>4,5</sup>), elektronike (displeje<sup>6</sup>, nositeľná elektronika, tranzistory<sup>7</sup>), kozmetike (krémy na opaľovanie, deodoranty) či chemickej katalýze<sup>8</sup>. Nanočastice však majú aj svoje nevýhody – vďaka ich zvýšenej povrchovej aktivite a malej veľkosti ľahko vnikajú do ľudského tela, kde sa môžu časom hromadiť. Znepokojujúcim účinkom je vplyv nanočastíc na dýchaciu sústavu (vznik zápalov, fibróza alebo karcinogénne účinky).<sup>9</sup> Pri kožnom kontakte je takisto možný zvýšený oxidačný stres.<sup>10</sup> Negatívnym efektom nanočastíc na ľudský organizmus sa venuje nanotoxikológia.

Táto práca sa venuje špecifickej skupine nanočastíc, a to časticiam magnetickým. Zaujímavou vlastnosťou tejto skupiny je možnosť manipulácie pomocou vonkajšieho magnetického poľa. Vo všeobecnosti sú tieto častice zložené z magnetického jadra a funkionalizačného obalu. Pre účely tejto práce bola obalujúca látka vybraná tak, aby zabraňovala vzájomnému priblíženiu vzniknutých častíc, čím ich takisto stabilizuje. Zároveň táto látka umožňuje dispergáciu vo vybranom prostredí, čím je možné vytvoriť ferrofluid – koloidnú

disperziu magnetických častíc vo vybranom médiu. V prípade nanočastíc oxidov železa, ktorými sa bude zaoberať nasledovná práca, sú zaujímavými vlastnosťami vysoký špecifický povrch (a jeho dôsledkom vyššia reaktivita) a magnetické (superparamagnetické) vlastnosti. V súčasnosti je známych 16 foriem oxidov železa, pričom ide o oxidy, hydroxidy a oxy-hydroxidy. V týchto zlúčeninách sa železo vyskytuje v trojmocnom oxidačnom stave +III, dvojmocnom oxidačnom stave +II alebo v oboch naraz v prípade magnetitu  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Pre účely tejto práce bolo pracované práve s dvoma oxidmi železa, konkrétne s oxidom železnato-železitým a oxidom železitým z dôvodu jednoduchej dostupnosti reaktantov a stability a netoxicity produktov.

Hlavným cieľom tejto bakalárskej bola príprava a základná charakterizácia nanočastíc vybraných oxidov železa v koloidnej disperzii – ferrofluidom. Práca je rozdelená na dve hlavné časti, teoretickú a praktickú. Teoretická časť obsahuje definície a popisy nanočastíc oxidov železa a ferrofluidov spolu s ich históriou, súčasným využitím a fyzikálne chemickými vlastnosťami. Časť praktická sa zaoberá samotnými syntézami častíc, ich následnou dispergáciou do ferrofluidov, charakterizáciou a diskusiou výsledkov.



## 2. Teoretická časť

### 2.1. História

Podrobná príprava magnetického koloidu bola prvýkrát spomenutá v patente Solomona Stevea Papella z roku 1963 so snahou pripraviť magnetickú kvapalinu s nízkou viskozitou, ktorá mala byť pridávaná ku raketovému palivu s cieľom ovplyvňovania jeho toku/pohybu vonkajším magnetickým poľom v podmienkach mimo gravitácie<sup>11</sup>.

Magnetická suspenzia bola dosiahnutá prídavkom submikrónových častíc magnetitu  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , pričom postup takisto uvádza možnosť použitia práškového niklu, kobaltu, železa či iných oxidov železa. Na dosiahnutie pravej koloidnej disperzie je podľa patentu potrebné pripraviť častice s ideálnym rozmerom pod 0,25 mikrónu. Jednou z dvoch metód prípravy týchto častíc bolo jednoduché mletie magnetitu v zmesi s heptánom a kyselinou olejovou po dobu 19 dní. Následne sa nechala zmes ustáliť a časť sa dekantovala. Odstránená časť bola doplnená heptánom a kyselinou olejovou a mletie pokračovalo ďalších 6 dní. Proces bol viackrát opakovaný. Dekantovaný koloid bol popísaný ako tmavohnedý s veľkostnou distribúciou 0,06 - 0,24 mikrónu, pričom väčšina častíc spadala do rozmedzia 0,10 - 0,20 mikrónu s priemernou veľkosťou 0,135 mikrónu, čím je dosiahnutý pravý koloid. Takto vzniknutý koloid má hustotu iba jemne vyššiu ako čistý heptán a porovnateľnú viskozitu, čím je možné dosiahnuť nízke straty energie, napríklad pri pumpovaní tejto disperzie. Druhou metódou bola príprava zmesi tvorenej práškovým magnetitom,  $\text{JP}_4$  (zmes raketových palív) a kyseliny olejovej, pričom proces mletia a dekantácie prebiehal rovnako, ako je popísané vyššie. Výsledkom bol opäť koloid tmavohnedej farby s hustotou a viskozitou takmer porovnateľnou s nosným roztokom. Oba koloidy vykazovali silné magnetické vlastnosti a ľahko sa orientovali podľa smeru vonkajšieho magnetického poľa. Tento koncept bol však opustený v prospech iných postupov (konkrétne použitia pevného paliva), avšak položil dôležité základy súčasných ferrokvapalín<sup>11</sup>.

Termín „ferrofluid“ však prvýkrát použil E. Ronald Rosensweig v roku 1967, ktorý sa spolu so svojimi kolegami venoval skúmaniu vlastností týchto kvapalín. V roku 1968 založil firmu Ferrotec Corporation (pôvodne Ferrofluidics), ktorá je súčasným svetovým lídrom v technológii magnetických kvapalín. Výskum ferrokvapalín a postupné zlepšovanie technológií dali za vznik rôznym zariadeniam, ktoré využívajú práve ich špecifické vlastnosti. Medzi patenty pod menom R. E. Rosensweig patria napríklad tesnenia na báze ferrokvapalín, samotná metóda prípravy ferrokvapalín či senzory hustenia pneumatík alebo rýchlosti<sup>12</sup>.

## 2.2. Definícia ferrofluidu

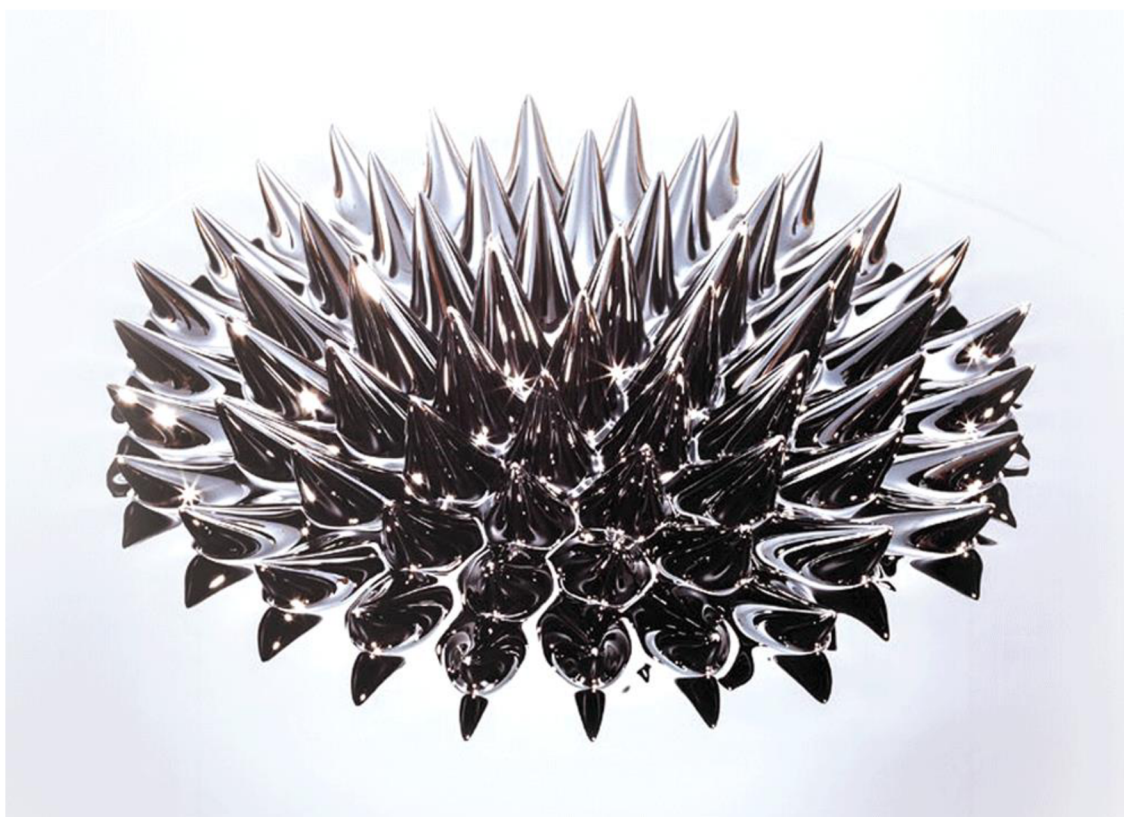
Ferrofluid je tekutá disperzia superparamagnetických nanočastíc s rozmermi okolo 10 nanometrov v disperznom médiu. Tieto disperzie kombinujú vlastnosti tekutín a magnetov, pričom výsledkom je kvapalina, ktorá reaguje na vonkajšie magnetické pole, je však stabilná a neoddeľuje častice od média.<sup>13</sup> Je zložená z magnetických nanočastíc, napríklad častíc oxidov železa (magnetit, maghemit), prípadne iných prechodných kovov.

Dostatočne malé nanočastice magnetitu a maghemitu vykazujú superparamagnetizmus. Ide o typ magnetizmu vyskytujúci sa v ferromagnetických a ferrimagnetických nanoštruktúrach. Objemový materiál obsahuje domény – skupiny magnetických momentov, ktoré sú orientované súhlasne a kooperujú. Oddelené sú doménovými stenami s charakteristickou energiou potrebnou na ich vytvorenie. Pri zmenšovaní častíc sa znižuje počet domén a pri kritickom zmenšení už nie je tvorba domén energeticky výhodná – častica vtedy vykazuje jednodoménoť. V takejto častici kooperujú jednotlivé magnetické momenty v celom jej objeme, čím sa výrazne zvyšuje jej magnetický moment. Kritický priemer nanočastíc je špecifický pre každú látku, avšak zvyčajne sa pohybuje rádovo v desiatkach alebo stovkách nm<sup>14</sup>. Pre vybrané nanočastice sú kritickými hodnotami 128 nm pre magnetit a 166 nm pre maghemit.<sup>15</sup>

Podľa typu surfaktácie sú známe dva hlavné druhy ferrofluidov, surfaktované (využívajúce tenzidy) a iónové (využívajúce náboj na povrchu častíc k stabilizácii koloidnej disperzie). Surfaktované ferrokvapaliny využívajú surfaktanty/tenzidy na stabilizáciu magnetických častíc. Tieto obaľujúce látky sú všeobecne amfifilné molekuly – zložené z dvoch častí, polárnej, resp. nabitej hlavičky, ktorá adsorbuje na nanočastice, a nepolárnych reťazcov, zvyčajne organického pôvodu. Po adsorbácii týchto molekúl na nanočastice tvoria film, ktorý zabráňuje vzájomnému priblíženiu častíc a teda ich agregácii. Zároveň tento nepolárny film umožňuje dispergáciu v nepolárnom disperznom prostredí (napríklad oleje). Príkladom tenzidu sú kyselina olejová, CTAC (cetyltrimetylamónium chlorid), cetylalkohol, albumíny, aminokyseliny atď. Iónové ferrokvapaliny využívajú k svojej stabilizácii náboj na povrchu častíc, pričom disperzné médium je voda. Náboje na povrchu častíc interagujú elektrostaticky s disperzným médiom, dôležitú rolu tu teda hrá pH okolitého (vodného) prostredia<sup>13</sup>.

Bez prítomnosti vonkajšieho magnetického poľa sa ferrofluid správa ako kvapalina s viskozitou takmer identickou disperznému médiu, avšak v jeho prítomnosti sa orientuje v smere magnetických siločiar a tvorí špecifické útvary (obrázok 1), pričom tie ostávajú stále homogénne a bez zmeny viskozity.

Vzhľadovo ide zvyčajne o kvapalinu čiernej, hnedej alebo červenkastej farby, záležiac od nanočastíc, ktoré boli použité. V prípade nanočastíc magnetitu  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ide o čiernu tekutinu, v prípade maghemitu o kvapalinu hnedastú. Komerčne predávané kvapaliny predávané za zábavnými či vzdelávacími účelmi môžu mať väčší rozsah farieb podľa pridávaných farbiacich látok.



**Obrázok 1:** Špecifické správanie ferrofluidu v blízkosti vonkajšieho magnetického poľa<sup>16</sup>

Podobnou zmesou je MR fluid – magnetoreologická kvapalina. Tá sa odlišuje od ferrofluidu veľkosťou častíc – sú väčšie, rádovo v oblasti mikrometra. Tieto častice sú príliš veľké na to, aby ich Brownov tepelný pohyb udržal v koloidnej disperzii. V prítomnosti vonkajšieho magnetického poľa sú tieto častice presúvané v kvapaline a v istých miestach sa zvyšuje ich počet, čím prudko rastie viskozita. Táto vlastnosť je využívaná napríklad v tlmičoch, na leštenie sklenených šošoviek alebo ako súčasť brenia<sup>17</sup>.

## 2.3. Vlastnosti ferrofluidov

### 2.3.1. Stabilita

Všeobecne je stabilita ferrofluidov rozdelená do dvoch hlavných kategórií, koloidná stabilita a gravitačná stabilita.

Koloidná stabilita závisí od zmeny veľkosti častíc. V prípade, že zmena veľkosti nenastáva, koloid je stabilný. Záleží od viacerých interakcií – Van der Waalsove, elektrostatické, stérické a.i. Prvé dve interakcie sú popísané v DLVO teórii. Táto teória umožňuje popísať ako dobre sú častice chránené pred koaguláciou – výsledná interakčná sila  $v$  je daná súčtom odpudivých elektrostatických síl a príťažlivých Van der Waalsových síl. Príspevok elektrostatických síl je odvodený obdobne ako popis difúznej vrstvy elektrickej dvojvrstvy, príspevok Van der Waalsových síl vychádza z Londonových síl medzi molekulami a faktu, že toto pôsobenie je aditívne.

Koloidnú stabilitu možné stanoviť metódou DLS (z angl. dynamic light scattering – dynamický rozptyl svetla). Touto metódou je meraný zeta potenciál, ktorý poskytuje informácie o elektrostatických interakciách a teda aj o tendencii koloidu aglomerovať. Ide o elektrokinetický potenciál pôsobiaci na rozhraní medzi povrchovou vrstvou častice a okolitou kvapalinou a zvyčajne sa pohybuje v rozmedzí od -100 do +100 mV, pričom hodnoty nižšie ako -30 mV a vyššie ako +30 mV indikujú koloidne nestabilný systém.<sup>18</sup> Aj keď meranie zeta potenciálu je všeobecne spoľahlivá metóda, sama o sebe nie je jediný parameter určujúci stabilitu. Menej významnú rolu tu takisto hrajú stérické efekty, sedimentácia alebo hydrofobické efekty.

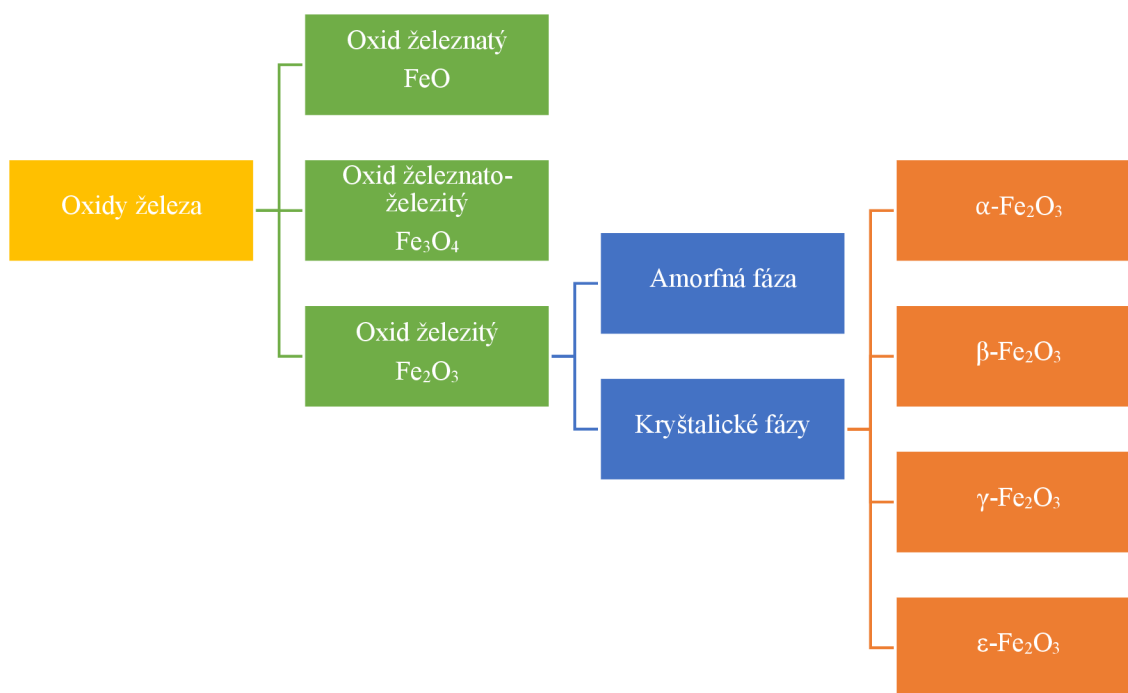
Gravitačná stabilita súvisí so sedimentáciou častíc v koloide, záleží hlavne na reologických vlastnostiach koloidu, ako je viskozita, hustota alebo veľkosť častíc. Pre zriadené koloidné disperzie platí Stokesov zákon pre odpor prostredia.

### **2.3.2. Nestabilita normálového poľa**

Ide o jav takisto známy ako Rosensweigova nestabilita, ktorý popisuje charakteristické správanie ferrokvapaliny v uniformnom magnetickom poli pri dosiahnutí hodnôt vyšších, ako je kritická magnetická indukcia. Za účelom minimizácie povrchovej energie kvapalina tvorí priehlbiny a vyvýšenia. Tie sú statické, avšak stále tekuté s nezmenenou viskozitou oproti zvyšku ferrofluidu. Usporiadanie týchto štruktúr je zvyčajne hexagonálne periodické, zriedkavo štvorcové periodické, avšak pri vyšších hodnotách superkritickej sily poľa ide o trend opačný.<sup>19</sup>

## 2.4. Oxidy železa

Železo je jedným z najrozšírenejších prvkov v zemskom telese (približne 5 hmotnostných %) a prírode sa vyskytuje najčastejšie vo forme rôznych oxidov. Tie sú najhojnejšie zastúpené v sedimentoch a pôdach. Oxidy s železom v oxidačnom stave +III zväčša vznikajú aerobickým zvetrávaním vyvretých hornín.<sup>20</sup> Ako bolo vyššie spomenuté, v súčasnosti rozlišujeme 16 foriem oxidov železa, hydratovaných aj nehydratovaných. Tie sa podľa oxidačného čísla železa delia na tri hlavné skupiny (obrázok 2) – s oxidačným číslom +II (patrí sem FeO – oxid železnatý), s oxidačným číslom +III (patrí sem oxid železitý, ktorý sa delí na amorfnú a kryštalickú formu, pričom kryštalická forma sa ďalej delí na 4 fázy –  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\beta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (maghemit) a  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) a s dvoma oxidačnými číslami +II a +III, resp. so zmiešanou valenciou (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) mineralogicky známy ako magnetit.



**Obrázok 2:** Rozdelenie oxidov železa podľa ich oxidačného čísla a fázy

### 2.4.1. FeO

Oxid železnatý je označenie pre skupinu nestechiometrických zlúčenín kyslíku a železa, pričom pomer týchto prvkov je možné všeobecne zapísať ako  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ , kde  $x$  sa pohybuje medzi hodnotami 0,05 až 0,16. Obsah železa sa mení v závislosti od stability zlúčeniny, a teda od vonkajšieho tlaku a teploty. V prírode sa nachádza ako minerál Wüstit – tmavošedá až čierna látka a tvorí zhruba 9% zemského plášťa. Kryštalizuje v kubickej štruktúre, analogicky ako chlorid sodný. Pod teplotou 848 K je termodynamicky nestabilný a disproportionuje na elementárne železo a oxid železnato-železitý. Schladením pod 200 K sa stáva antiferomagnetom. Laboratórne je možné oxid železnatý pripraviť tepelným rozkladom štaveľanu železnateho v inertnej atmosfére.<sup>21</sup> Využíva sa ako pigment.

### 2.4.2. $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

$\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sa v prírode sa nachádza ako minerál hematit, čierna lesklá látka (v kryštalickej forme) alebo ako červenkastý prášok. Kryštalizuje v romboedrickej hexagonálnej sústave, analogicky ako korund. Ide o termodynamicky najstabilnejšiu fázu oxidu železitého a často je výsledkom tepelných degradácií iných zlúčenín železa. Hematit je slabý feromagnet, nad Néelovou teplotou 965 K sa stáva paramagnetickým. Morinov prechod na antiferomagnet pri ktorom sa mení orientácia spinov nastáva pri ochladení pod 260 K. Nanočastice hematitu sú využívané ako katalyzátor.<sup>22</sup>

### 2.4.3. $\beta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Fáza  $\beta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sa v prírode nevyskytuje, avšak boli popísané rôzne laboratórne prípravy tohto polymorfu, napríklad dehydratáciou  $\beta$ -FeOOH vo vákuu, hydrolýzou hexahydrátu chloridu hlinitého alebo pyrolýzou jeho roztoku.<sup>23</sup> Je stabilná iba v nanorozmeroch a kryštalizuje v kubickej priestorovo centrovanej mriežke. Nad teplotou 500°C prechádza na vyššie spomenutý hematit.  $\beta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> je antiferomagnet s Néelovou teplotou okolo 110 K, jedná sa teda o jediný paramagnet zo všetkých štyroch fáz pri štandardnej teplote.<sup>24</sup>

#### 2.4.4. $\varepsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

$\varepsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> je možné v prírode nájsť v istých rastlinách či pôdach. Táto fáza je považovaná za medziprodukt isých tepelných prechodov z  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a je tepelne nestabilná. Kryštalizuje v ortorombickej kryštalickej mriežke. Curieova teplota prechodu na neusporiadaný paramagnet pre túto fázu je 490 K. Magnetický stav pri štandardnej teplote nie je jednoznačne objasnený, pravdepodobne však ide o ferimagnet alebo antiferomagnet.  $\varepsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vykazuje nezvyčajne vysokú hodnotu koercivity pre oxid železa.<sup>25</sup>

Oxidy, s ktorými bolo v rámci práce pracované sú oxid železnato-železitý (magnetit) a oxid železitý (maghemit) z dôvodu ich špecifických fyzikálnych a chemických vlastností, dostupnosti reaktantov a stability produktov a sú podrobnejšie prebrané nižšie. Pre prípravu ferrofluidov však zďaleka nie sú jedinými možnosťami nanočastíc.

#### 2.4.5. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

Celým systematickým názvom ide o Fe<sup>II</sup>Fe<sup>III</sup>O<sub>4</sub>,– oxid železnato-železitý. V prírode sa vyskytuje ako minerál magnetit. Štruktúru má inverzne spinelovú, kryštalickú mriežku kubickú plošne centrovanú. Fe<sup>2+</sup> ióny sú rozmiestnené v polovici oktaédrických polôh, zatiaľčo Fe<sup>3+</sup> ióny sú rovnomerne rozdelené medzi zvyšné oktaédrické polohy a tetraédrické polohy. Ide o ferimagnet – magnetický moment atómov v rôznych podmriežkach je opačný, avšak tieto momenty sú rozdielne – spontánna magnetizácia teda ostáva. Curieova teplota pre magnetit je 853 K. Vzhľadovo ide o hnedo-čiernu látku s kovovým leskom. Laboratórne je možné pripraviť magnetit napríklad Massartovou metódou – zmiešaním chloridu železitého a železnateho v prítomnosti hydroxidu sodného, prípadne koprecipitačne za prítomnosti amoniaku.<sup>26</sup> Ďalšou možnosťou je tepelný rozklad uhličitanu železnateho. Využíva sa ako čierny pigment, kontrastná látka pri MRI alebo ako katalyzátor.

#### 2.4.6. $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Ide o jednu zo štyroch štruktúrnych modifikácií oxidu železitého a v prírode sa nachádza ako minerál maghemit. Vzniká dlhodobou oxidáciou spinelov dvojmocného železa pri nízkych teplotách, prípadne dehydratáciou oxy-hydroxidových minerálov. Štruktúru má podobnú vyššie spomenutému magnetitu, s rozdielom oxidačného čísla železa, ktoré je v oxidačnom stave +III. Z dôvodu nadbytku Fe<sup>3+</sup> iónov dochádza ku zvýšeniu pozitívneho náboja, ktorý je kompenzovaný vakanciami. Maghemit je podobne ako magnetit ferrimagnet, pričom jeho Curieova teplota je 890 K. Zahriatím na vyššiu teplotu ako 970 K časť maghemitu prechádza na termodynamicky stabilnejší hematit ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Vzhľadovo ide o oranžovohnedú látku, ktorú je možné získať



termickou oxidáciou magnetitu. Nanočastice maghemitu nachádzajú široké využitie v medicíne vzhľadom na ich netoxicitu, biokompatibilitu a možnosť vzdialenej manipulácie cez vonkajšie polia. Vďaka svojej stabilite a nízkym nákladom na syntézu sa používa ako magnetický pigment v elektronike.

## 2.5. Postupy príprav nanočastíc oxidov železa

Podľa použitej metódy sú syntézy nanočastíc zvyčajne rozdelené do dvoch hlavných kategórií, bottom-up a top-down. Metóda bottom-up (zdola nahor) tvorí štruktúry ich skladaním z menších častíc (atómov, molekúl). Všeobecne v systéme dochádza k presýteniu, čo spôsobuje nukleáciu nanočastíc a ich následný rast. Metóda top-down (zhora nadol) naopak využíva rozrušovanie väčších štruktúr, čoho výsledkom sú menšie častice.

### 2.5.1. Koprecipitácia

Príprav nanočastíc magnetitu/maghemitu pre účely ferrofluidov je viacero, avšak väčšina publikácií využíva metódu koprecipitácie, konkrétne Massartovu metódu alebo jej upravené verzie. Ide o prístup bottom-up. V tejto syntéze je ku zmesi chloridov železitých a železnatých v stechiometrickom pomere 1:2 pridaný koncentrovaný roztok amoniaku za stáleho miešania. K tejto zmesi je takisto pridaná trisodná soľ kyseliny citrónovej, ktorej úlohou je zmenšiť priemernú veľkosť častíc.<sup>26</sup> Citrát hrá v iných syntézach nanočastíc aj úlohu surfaktácie znižovaním povrchového napätia na povrchu častíc.<sup>27</sup> Tieto syntézy vykazujú závislosť na pH a reakčnej teplote.

### 2.5.2. Laserová ablácia

Ďalšou možnou metódou je pulzná laserová ablácia. Túto metódu možno použiť v kvapaline alebo plyne, pričom zdrojom energie je vysokovýkonný laser, ktorý po ožiarení kovovej/oxidovej dosky tvorí sublimáciou alebo odparovaním pary tohto materiálu. Výhodou tejto metódy je vysoká čistota nanočastíc so zachovanou stechiometriou.<sup>28,29</sup> Veľkosť častíc je možné ovplyvniť výkonom laseru, vlnovou dĺžkou, energiou reakcie a prostredím reakcie. Tento typ prípravy spadá pod metódu bottom-up, keďže ho charakterizuje nukleácia a rast častíc.

### 2.5.3. Mletie

Ukážkou top-down prípravy z objemového materiálu je tzv. „milling process“, ktorý bol spomenutý vyššie pri histórii ferrofluidov.<sup>11</sup> Ide o mletie objemového materiálu po istý čas, čím sa častice o seba mechanicky otierajú a tým sa zmenšujú. Táto metóda je jednoduchá a lacná, avšak časovo náročnejšia ako napríklad už opísaná Massartova metóda. Dlhší proces mletia vo všeobecnosti znamená menšie výsledné častice. Možnou nevýhodou je nechcená čiastočná oxidácia reaktantov a produktov pri dlhších mlecích časoch.<sup>30</sup>

### 3. Praktická časť

Obsahom praktickej časti tejto bakalárskej práce je charakterizácia vlastností vzniknutých nanočastíc a ich následných disperzií.

Na samotnú charakterizáciu častíc bola použitá prášková rentgenová difraktometria za účelom overenia ich chemického zloženia. Merania bol vykonané na PANalytical X'Pert PRO (40 kV, 30 mA). Dôležitým faktorom ovplyvňujúcim výsledný ferrofluid je veľkosť použitých častíc, pričom použitou metódou pre toto určenie bola transmisná elektrónová mikroskopia pomocou zariadenia JEOL 2010 (LaB<sub>6</sub>, 160 kV). Vzhľadom na výrazné rozdiely v magnetickom správaní medzi rôznymi fázami oxidov železa je vhodnou metódou ich vykonať merania na magnetometri s vibrujúcou vzorkou, konkrétne Quantum Design Physical Properties Measurement System (PPMS Dynacool system) s modulom VSM pre meranie magnetických vlastností.

### 3.1. Použité charakterizačné metódy

#### 3.1.1. Transmisná elektrónová mikroskopia

Táto mikroskopická metóda je analogická s klasickou optickou mikroskopiou, avšak namiesto zdroja svetelného žiarenia – prúdu fotónov využíva nepohyblivý zdroj urýchlených elektrónov (za účelom zníženia ich vlnovej dĺžky) a namiesto optických šošoviek využíva šošovky elektromagnetické. Následne detekuje prejdené elektróny na tienidlo alebo detektore. Výhodou oproti optickému mikroskopu je možnosť pozorovať oveľa menšie objekty, ako by dovolila rozlišovacia schopnosť (ovplyvnená vlnovou dĺžkou svetla). Touto metódou je možné dosiahnuť oveľa vyššie hodnoty zväčšenia a pozorovať objekty o veľkosti rádovo  $10^{-10}$  m. Je teda možné pozorovať pri kryštalických materiáloch ich štruktúru spolu s poruchami kryštalickej mriežky. Rozlišovacia schopnosť transmisného elektrónového mikroskopu závisí priamo od urýchľovacieho napätia. Vzťah medzi de Broglieho vlnovou dĺžkou elektrónu  $\lambda$  a napätím  $U$  je nasledovný

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2meU}}$$

**Rovnica 1:** *vzťah medzi urýchľovacím napätím a vlnovou dĺžkou elektrónu*

pričom  $h$  je Planckova konštanta,  $p$  hybnosť elektrónu,  $m$  hmotnosť elektrónu a  $e$  náboj elektrónu.

Zdrojom prúdu elektrónov je kovová katóda, ktorá po rozžhavení vyžiari elektróny urýchľované elektrickým poľom s napätím v desiatkách až stovkách kV. Elektróny prechádzajú cez elektrónovú šošovku, ktorá sústreďuje ich prúd na preparát. Hrúbka preparátu je zvyčajne 100 až 200 nm, aby bol umožnený prechod elektrónov vzorkou. Prejdené elektróny prechádzajú ďalšou šošovkou (projektívom) a výsledný záznam je premietaný na fotografickú dosku, film alebo tienidlo pokryté luminoforom. Vzhľadom na fakt, že elektróny sú náchylné na interakcie s časticami svojho okolia je potrebné, aby bol celý vnútorný priestor mikroskopu vyčerpaný na vysoké vákuum.

Vzorka je vkladaná do mikroskopu vo forme malého plochého disku, resp. podložnej sieťky pokrytej tenkou fóliou s úlohou zabrániť prepadnutiu vzorky. Následne je na túto fóliu nanosený pozorovaný materiál. Nanočastice a prášky nevyžadujú špeciálnu prípravu, avšak objemové vzorky je potrebné stenčiť, pričom metód na spracovanie je viacero – použitie ultramikrotomu, mrazové sušenie a iné.

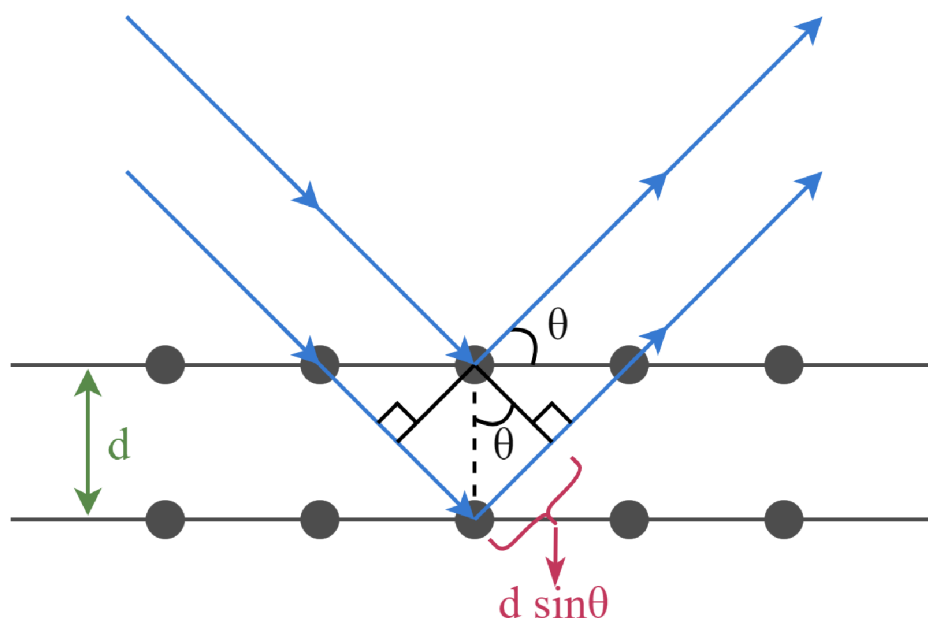
### 3.1.2. Rentgenová kryštálografia (Rentgenová štruktúrna analýza)

Ide o analytickú metódu štúdia kryštalických vzoriek s využitím rentgenového žiarenia, ktorá umožňuje stanoviť polohy jednotlivých atómov spolu s ich väzbovými uhlami a dĺžkami. Princíp tejto metódy je založený na difrakcii (pružnom ohybe) monochromatického žiarenia na vnútornej štruktúre vzorky. V prípade amorfnej vzorky sú atómy umiestnené neusporiadane a teda intenzity ich difraktovaného žiarenia sa vyrušia. Vzorky s periodickou štruktúrou (kryštalické látky) však pôsobia ako difrakčná mriežka, kde v istých smeroch dochádza ku konštruktívnej interferencii a následne ku vzniku interferenčných maxim. Tento princíp je zohľadnený v Braggovom zákone (obrázok 3), ktorý možno zapísať nasledovne

$$2d \cdot \sin\theta = k \cdot \lambda$$

**Rovnica 2:** Braggov zákon

kde  $d$  je medzirovinná vzdialenosť atómov,  $\theta$  je difrakčný uhol,  $n$  je rád difrakcie (celé číslo vyjadrujúce o koľko násobkov vlnovej dĺžky sú vzájomné lúče posunuté) a  $\lambda$  je vlnová dĺžka použitého žiarenia.



**Obrázok 3:** Grafické znázornenie Braggovho zákona

Zdrojom RTG žiarenia pri rentgenovej difraktometrii je najčastejšie rentgenka. Ide o elektrónku zloženú z katódy (žhavé wolfrámové vlákno) a anódy (zvyčajne z medi alebo wolfrámu) vo vákuovej sklenenej banke.

Difrakčnú analýzu možno previesť aj v prípade, že vzorka nie je vo forme monokryštálu, ale prášku. Tento druh práškovej rentgenovej kryštalografie nie je vhodný na určovanie samotnej vnútornej štruktúry vzorky, ale umožňuje overiť, či vzorka odpovedá vopred určenej štruktúre.

### 3.1.3. Magnetické merania

Magnetické merania z princípu vychádzajú z Faradayovho zákona elektromagnetickej indukcie, ktorý popisuje vznik elektromotorického napätia  $U_{em}$  v uzavretom obvode, spôsobeným zmenou magnetického indukčného toku  $\Phi$ , pričom smer vzniknutého napätie je daný Lenzovým zákonom. Po úprave pre plochu závitov  $S$  vstupuje do rovnice magnetická indukcia  $B$  a po úprave získame nasledovný vzťah

$$U_{em} = -NS \frac{\partial B}{\partial t}$$

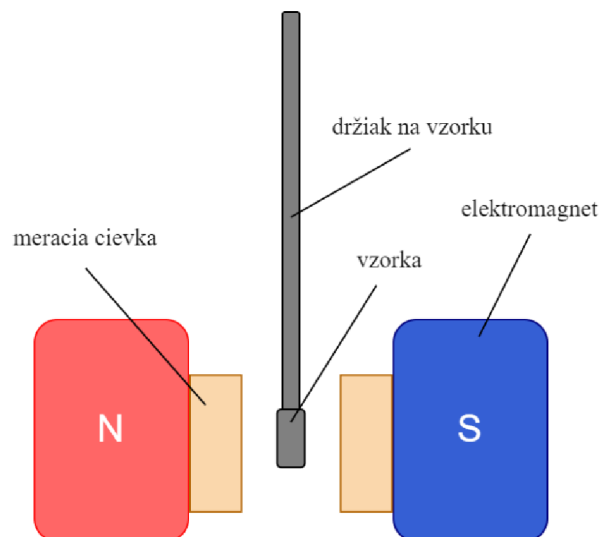
**Rovnica 3:** Faradayov zákon pre vzniknuté elektromotorické napätie

Magnetometer s vibrujúcou vzorkou funguje na princípe zmeny magnetického toku spôsobeného vzájomnou polohou vzorky a meracej cievky. Výstupný signál z VSM magnetometra nezáleží od magnetickej indukcie  $B$ , ale od magnetizácie  $M$ . Vzťah pre spomenuté veličiny je nasledovný

$$\int U_{em} dt = -NS \int \partial B = -NS \partial B = -NS \mu_0 |M|$$

**Rovnica 4:** Integrál Faradayovho zákona

Táto metóda teda zároveň umožňuje merať vzťah medzi magneticou indukciou  $B$  a intenzitou magnetickeho poľa  $H$ . Samotné meranie sprostredkúva cievka, pričom jej výstupom je striedavé napätie s konštantnou frekvenciou a porovnávaci signál sprostredkúva referenčná cievka.



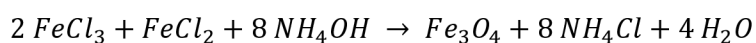
**Obrázok 4:** Schéma magnetometra s vibrujúcou vzorkou

## 3.2. Syntézy

Vykonalí sme viacero druhov syntéz s rôznymi množstvami surfaktantu, poradím reaktantov a disperznými médiami. Všeobecne však išlo vždy o koprecipitačnú prípravu, pričom zdrojom  $Fe^{2+}$  a  $Fe^{3+}$  boli chlorid železitý  $FeCl_3$  a chlorid železnatý  $FeCl_2$  a tenzidom kyselina olejová. Medzi nižšie uvedenými syntézami bol jediný rozdiel v zmene množstva kyseliny olejovej.

Použité chemikálie:  $FeCl_3$  (Lach-Ner),  $FeCl_2$  (Merck),  $NH_3$  (Sigma-Aldrich), kyselina olejová (Sigma-Aldrich)

Reakcia prebieha podľa nasledovnej rovnice



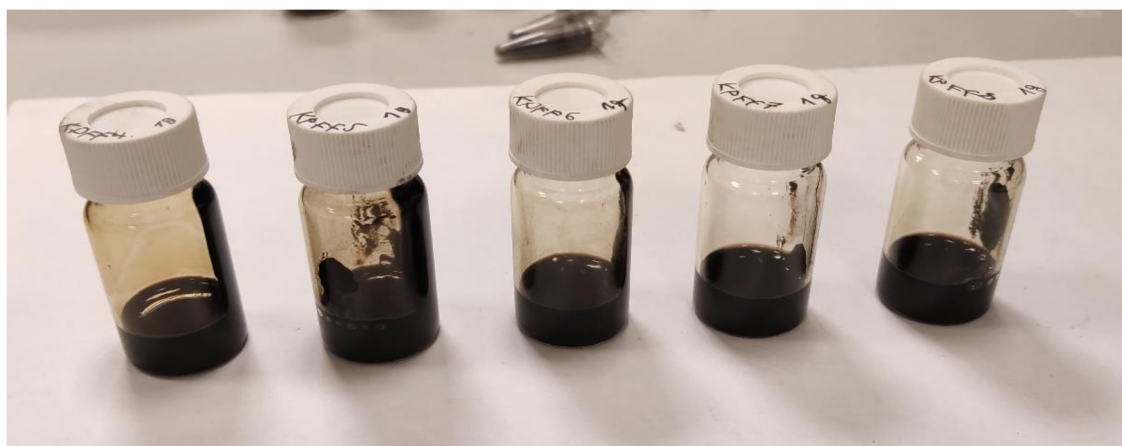
### **Rovnica 5:** *Rovnica popisujúca vznik nanočastic magnetitu*

$FeCl_3$  a  $FeCl_2$  (v stechiometrickom pomere 2 ku 1) boli rozpustené v 50 ml destilovanej vody a prevedené do trojhrdlej banky. Zmes sa nechala miešať po dobu 5 minút pri 350 rpm a následne bolo po kvapkách pridaných 53 ml vodného roztoku  $NH_3$  (25%-29%) po dobu 10 zhruba minút. Pridávaním zásaditého roztoku sa farba zmesi zmenila z pôvodnej oranžovej, cez hnedú až po čiernu, keďže vzniknutý magnetit  $Fe_3O_4$  je čierna látka. Po hodine bol za stáleho miešania pridaný tenzid – kyselina olejová v rôznych množstvách (4, 5, 6, 7 a 8 ml). Následne bola zmes preliata do veľkej kadičky (obrázok 5a). Zmes bola premytá vodou a trikrát magneticky dekantovaná, následne trikrát premytá menším množstvom etanolu (na vymytie zvyšnej kyseliny olejovej). Premývaním sa postupne roztok nad časticami stával čírym. Po finálnom premytí sme obsah kadičky preliali do žihacej misky položenej na magnet (obrázok 5b), čím sme odstránili posledné zvyšky etanolu. Miska bola ponechaná v digestori na vyparenie zvyšného rozpúšťadla. Po vysušení boli častice rozotreté v achátovej miske a zvážené. Z každej syntézy bol 1 g častíc dispergovaný v petroleji na vytvorenie disperzií za účelom pozorovania ich vlastností (obrázok 6).





**Obrázok 5:** a) magnetická dekantácia vzniknutých nanočastíc, b) už vysušené nanočastice v žihacej miske s viditeľnými lesklými časťami povrchu



**Obrázok 6:** Disperzie častíc po odstránení magnetu priloženého k pravej strane nádoby, všetky vzorky vykazujú porovnateľnú mieru agregácie, v poradi zľava doprava syntéza 1 až 5

Všetky syntézy viedli k podobne vyzerajúcim produktom – čiernym látkam ktoré po rozotretí v achátovej miske tvorili čierny prášok. Etanol ani vodu tento prášok nefarbil, z čoho možno usúdiť, že surfaktácia kyselinou olejovou (ktorej výsledkom by mali byť častice obalené nepolárnymi uhlíkovými reťazcami) bola úspešná. Ďalším dôkazom správnej surfaktácie je fakt, že tieto častice farbili petrolej a hexán – sú teda schopné dispergovať v nepolárnych rozpúšťadlách. Po dispergácii v petroleji tvorili tieto častice hnedastú až čiernu kvapalinu. Pri priblížení magnetu ku fľaštičke s časticami v petroleji však boli častice čiastočne vytrhávané z nosného roztoku. Časť častíc sa v disperzii udržiavala, keďže roztok sa nestal čírym, ale ostal farebne nezmenený. Predpokladáme teda, že vo finálnej zmesi sa nachádzajú agregáty častíc. Po zahutnení a dosiahnutí správnej vzdialenosti magnetu od ferrokvapaliny však bolo možné pozorovať špecifické správanie – tvorbu vyvýšení (obrázok 7).



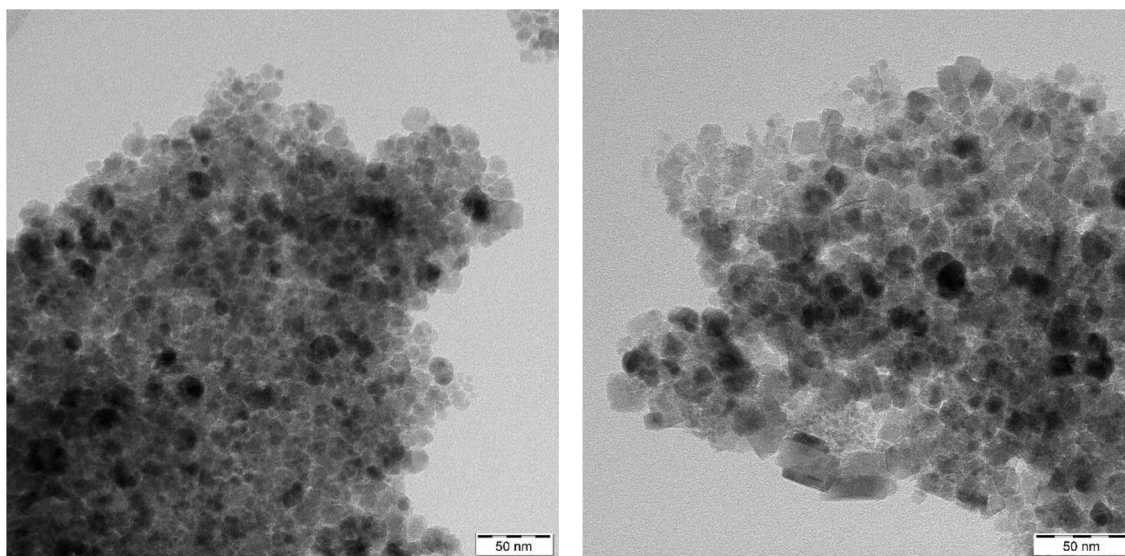
**Obrázok 7:** Správanie vzniknutého ferrofluidu v blízkosti vonkajšieho magnetického poľa

### 3.3. Výsledky

Detailná charakterizácia pripravených materiálov bola obmedzená na dve vybrané vzorky z dôvodu vyťaženia jednotlivých charakterizačných techník. Vzorka KPOA5 odpovedá syntéze s 5 ml tenzidu a analogicky vzorka KPOA7 syntéze so 7 ml tenzidu.

#### 3.3.1. TEM snímky

Za účelom overenia veľkosti a morfológie pripravených nanočastíc boli zhotovené viaceré snímky z transmisnej elektrónovej mikroskopie. Na obrázku 8 možno vidieť nanočastice vzoriek KPOA5 a KPOA7. Z týchto snímok možno usúdiť, že veľkosť nami pripravených nanočastíc nie je pri oboch vzorkách väčšia ako 100 nm a takisto, že väčšina týchto častíc veľkosťne spadá do rozmedzia 10 – 20 nm. Ďalšou dôležitou vlastnosťou vyplývajúcou z týchto snímok je ich morfológia – pozorujeme zväčša sférickú morfológiu. Časť súboru pripravených nanočastíc má zreteľne ostré hrany, avšak ako celok sa tieto častice formujú do väčších agregátov, čo môže byť spôsobené vplyvom medzičasticových interakcií medzi nanočasticami oxidov železa.

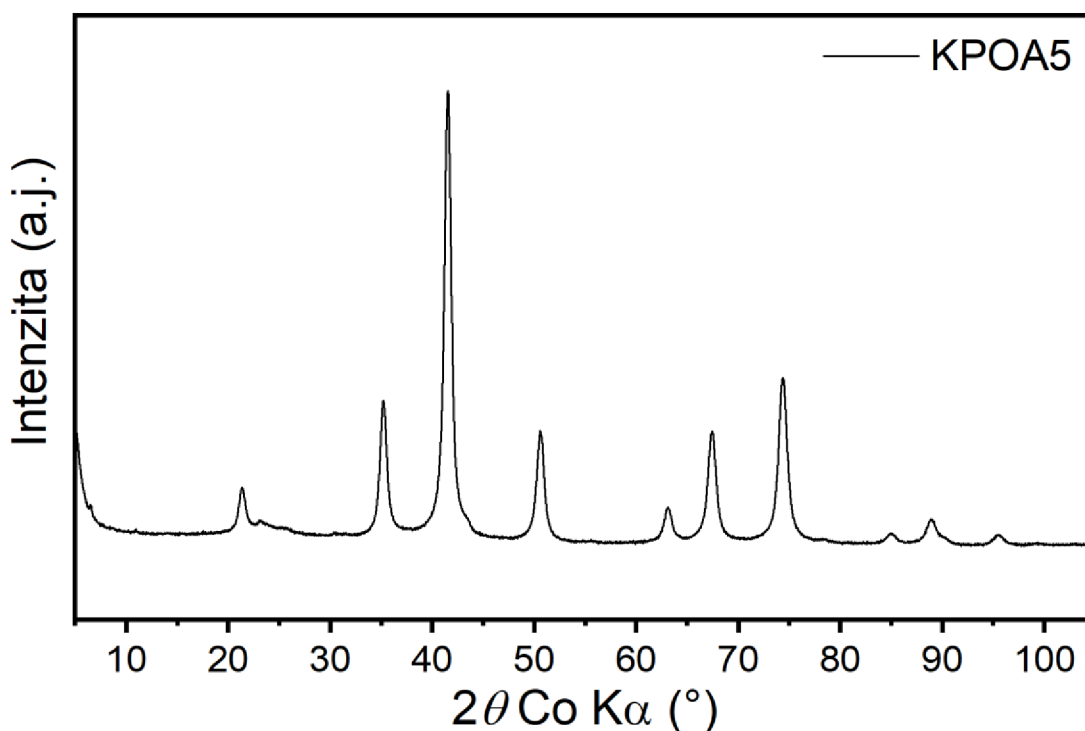


**Obrázok 8:** TEM snímky vzniknutých agregátov zo syntézy KPOA5 (vľavo) a KPOA7 (vpravo) s viditeľnými sférickými nanočasticami o veľkosti zhruba 20 nm

### 3.3.2. Záznamy z rentgenovej práškovej difraktometrie

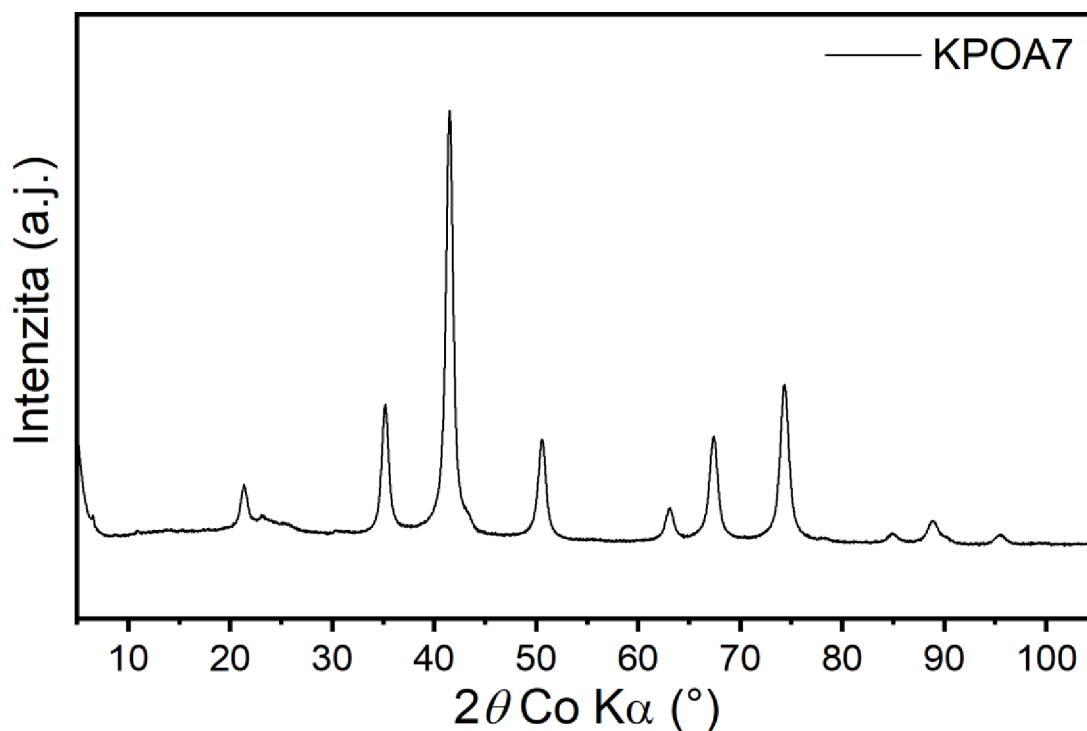
Táto metóda bola využitá predovšetkým k určeniu fázovej čistoty pripravených nanočastíc, ich štruktúrnej analýze a zároveň k potvrdeniu, prípadne vyvráteniu prítomnosti rôznych prímiesí vo vzorkách.

Ako je vidieť na obrázku 9, materiál zo vzorky KPOA5 obsahuje predovšetkým nanočastice magnetitu s mriežkovým parametrom 0,8383 nm. Vzhľadom k tabuľkovým hodnotám mriežkových parametrov pre magnetit a maghemit, ktoré nadobúdajú hodnôt 0,8396 nm resp. 0,8347 nm, je možné z výsledkov z rentgenovej práškovej difraktometrie konštatovať prítomnosť nestechiometrického magnetitu. Z tvaru a šírky difrakčných maxim môžeme jednoznačne potvrdiť, že veľkosť častíc spadá pod hodnotu 100 nm, čo potvrdzujú aj namerané hodnoty stredných koherentných domén, ktoré činia 14 nm. Koherentné domény v sebe nesú informáciu o kryštalinite pripravených nanočastíc a v tomto nanočasticovom súbore možno ich veľkosť považovať za strednú veľkosť častíc. Amorfný pík v intervale 20 - 25° a pár ďalších neidentifikovateľných difrakcií možno spojiť s obalom pripravených nanočastíc. Z XRD záznamu je takisto viditeľné, že vzorky sú zložené iba z oxidov železa a teda je prítomnosť akejkoľvek inej fázy jednoznačne vylúčená.



**Obrázok 9:** Záznam z rentgenovej práškovej difraktometrie pre vzorku KPOA5

Vzorka KPOA7 a jej záznam je zobrazený na obrázku 10. Pomocou tejto syntézy vznikli podobné, veľmi malé nanočastice ako pri predošlej vzorke. Stredná veľkosť koherentých domén je stanovená na 14 nm, mriežkový parameter na 0,8384 nm, čím sa potvrdzuje prítomnosť nestechiometrického magnetitu. Rovnako ako predošlá vzorka aj táto obsahuje neidentifikovateľné difrakcie pochádzajúce zo stabilizačných surfaktantov na povrchu pripravených nanočastíc.



**Obrázok 10:** Záznam z rentgenovej práškovej difraktometrie pre vzorku KPOA7

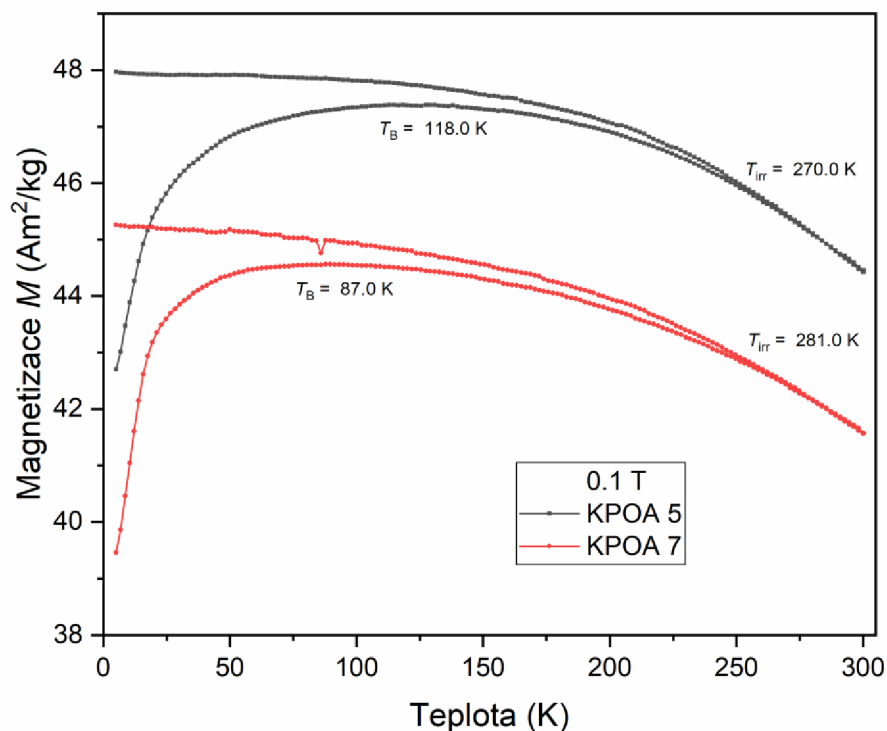
### 3.3.3. Magnetické merania

Magnetický prejav pripravených nanomateriálov bol skúmaný pomocou merania teplotnej závislosti magnetizácie (tzv. ZFC-FC kriviek, vid' nižšie) a takisto pomocou hysteréznych kriviek zaznamenaných pri nízkej (5 K) a izbovej teplote (300 K).

Meranie ZFC-FC prebieha nasledovne. Vzorka je najprv vložená do magnetometra pri izbovej teplote a po nacentrovaní v malom magnetickom poli (typicky  $\leq 1$  Oe) je magnetické pole vypnuté. Vzorka je následne v nulovom magnetickom poli vychladená na najnižiu dosiahnuteľnú teplotu (v našom prípade 5K). Akonáhle je vzorka pri tejto teplote termicky stabilizovaná, dojde k zapnutiu vonkajšieho magnetického poľa danej intenzity (hodnota sa odvíja od povahy sledovaného dejú, v našom prípade 1000 Oe) a meriame magnetizáciu za ohrevu. Týmto spôsobom získame TFC magnetizáciu (skratka z angl. „zero-field-cooled“, t.j. chladenie bez vonkajšieho magnetického poľa). Po ohriatí na izbovú teplotu je magnetické pole ponechané zapnuté a vzorka je chladená v magnetickom poli až po najnižšiu dosiahnuteľnú teplotu. Finálne je vzorka ohriata a sledovaný teplotný priebeh magnetizácie. Výsledkom tejto časti merania je FC magnetizácia (z angl. „field-cooled“, t.j. chladenie vo vonkajšom magnetickom poli). Pomocou tohto typu merania je možné získať údaje o magnetických prechodoch študovaných systémov, či určovať hodnoty blokovacej teploty a teploty ireverzibility pri superparamagnetických materiáloch.

Keďže z výsledkov z transmisnej elektrónovej mikroskopie vieme, že veľkosť pripravených častíc oxidov železa je rádovo v desiatkach nm, očakávame superparamagnetické správanie týchto materiálov. Výsledky tepelnej závislosti magnetizácie pre pripravené vzorky zo syntézy s 5 a 7 ml tenzidu sú zobrazené na obrázku 11. Na oboch obrázkoch je viditeľné, že s rastúcou teplotou dochádza k rastu hodnôt magnetizácie na ZFC krivke až po určité maximum, ktoré zodpovedá blokovacej teplote  $T_B$ . Táto teplota popisuje prechod systému nanočastíc z magneticky zablokovaného stavu su superparamagnetického stavu. Po dosiahnutí tohto maxima následne hodnoty magnetizácie pozvoľna klesajú s rastúcou teplotou, keďže systém sa správa superparamagneticky. Následne dojde znova k chladeniu a počiatku merania FC krivky. Krivky magnetizácie ZFC a FC sa oddeľujú pri teplote známej ako teplota ireverzibility  $T_{irr}$ , ktorá označuje nástup mechanizmu blokovania superspinov patriacim najväčším nanočasticiam v pozorovanom systéme. Rozdiel medzi  $T_{irr}$  a  $T_B$  je teda možné interpretovať ako kvantitatívne merítko distribúcie veľkosti častíc – v našom prípade sa jedná o pomerne široký rozdiel medzi  $T_{irr}$  a  $T_B$ , čo znamená širšiu distribúciu veľkosti častíc v systéme. Rozdiel v hodnotách jednotlivých blokovacích teplôt a teplôt ireverzibility medzi vzorkami KPOA5 a KPOA7 je

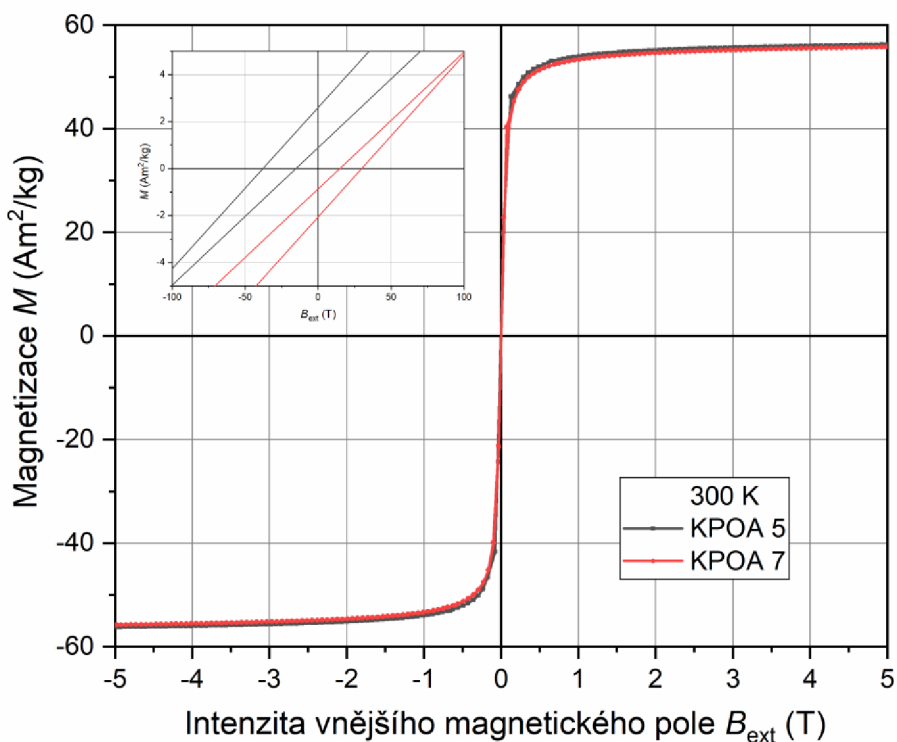
pravdepodobne z dôvodu rozdielnej veľkostnej distribúcie nanočastíc, množstva surfaktantu na ich povrchu a takisto stechiometrie pripravených oxidov železa. Pod  $T_B$  hodnoty magnetizácie stále rastú, čo je dôkazom toho, že nanočastice spolu magneticky interagujú len veľmi slabo, pravdepodobne dipól-dipólovými interakciami.



**Obrázok 11:** Teplotná závislosť magnetizácie (ZFC-FC krivky) pre vzorky KPOA5 a KPOA7

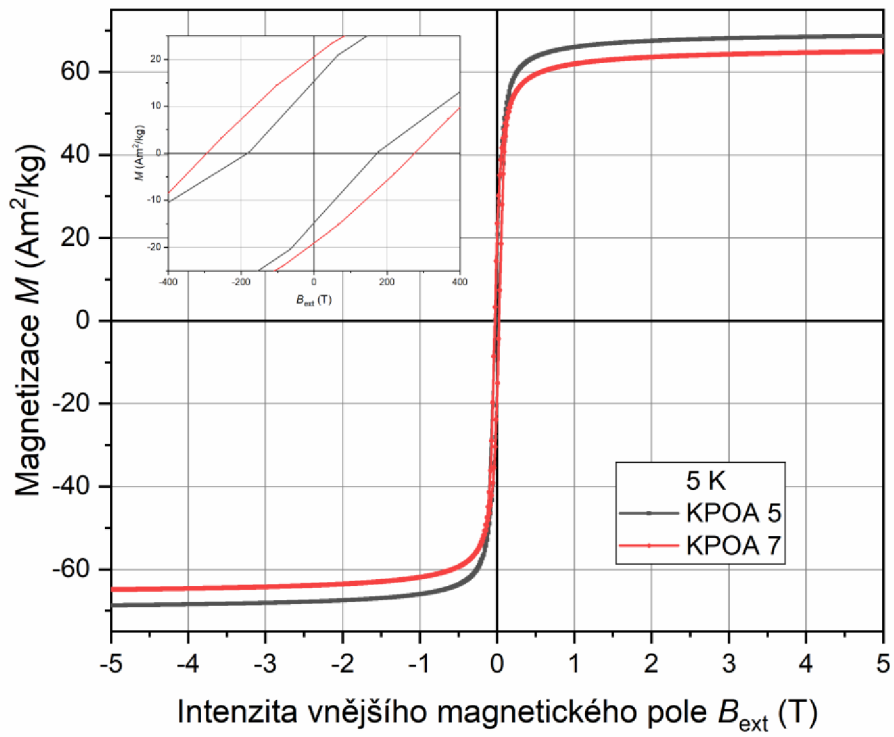
Pre detailnejší popis magnetických vlastností pripravených vzoriek boli takisto zmerané hystézne slučky pri nízkej (5 K) a izbovej teplote (300 K), vid' obrázky 12 a 13. Pre obe vzorky merané pri izbovej teplote nevykazuje krivka magnetizácie v závislosti na priloženom poli takmer žiadne známky hysterézie (obrázok 12), čo naznačuje, že superspiny všetkých magnetických nanočastíc, bez ohľadu na ich veľkosť, sa správajú superparamagneticky a fluktuujú medzi orientáciami pozdĺž jednoduchej osi magnetizácie zvýhodnené magnetickou anizotropiou častíc. S klesajúcou teplotou sa superspiny jednotlivých nanočastíc postupne dostávajú do magneticky blokovaneho režimu.

Pri teplote 5 K už hysterézne slučky oboch vzoriek vykazujú nenulové hodnoty koercívneho poľa (279,8 Oe a -293,4 Oe (vzorka KPOA7) a 173,2 Oe a -183,8 Oe (vzorka KPOA5)) a remanentnej magnetizácie (20,2 Am<sup>2</sup>/kg a 19,2 Am<sup>2</sup>/kg (vzorka KPOA7) a 15,3 Am<sup>2</sup>/kg a 14,9 Am<sup>2</sup>/kg (vzorka KPOA5)). Hysterézne slučky sú takmer symetrické v okolí počiatku (obrázok 12), čo naznačuje homogénny magnetizačný profil vo vnútri nanočastíc, ktorý nie je výrazne ovplyvnený spinovými poruchami. Nasýtená magnetizácia (emu/g) je znížená vzhľadom k hodnote pozorovanej pre objemový Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.<sup>31</sup> Dôdom znížených hodnôt saturačnej magnetizácie je zväčša vplyv veľkosti častíc, kedy u nanočastíc s veľkosťou okolo 15 nm dochádza v dôsledku povrchových a kvantových javov k výraznému ovplyvneniu hodnôt saturačnej magnetizácie. Ďalším dôvodom rozdielných hodnôt hysteréznych parametrov pre obe pripravené vzorky je rozdielna stechiometria magnetitu, kedy obsadenie jednotlivých kationových pozícií atómami Fe má zásadný vplyv na tieto sledované hodnoty. Aj napriek tomuto oba sledované systémy vykazujú silnú magnetickú odozvu, o čom svedčí dosiahnutie magnetickej saturácie pri malých priložených magnetických poliach (pod 1T).



**Obrázok 12:** Hysterézna slučka pre obe vzorky pri teplote 300 K





**Obrázok 13:** Hysterézná slučka pre obe vzorky pri teplote 5 K

## 4. Záver

Hlavným cieľom tejto bakalárskej práce bolo pripraviť nanočastice vybraných oxidov železa a následne vytvoriť ich koloidné disperzie – ferrofluidy. Na syntézu nanočastíc magnetitu bola zvolená metóda koprecipitácie z chloridov železitých a železnatých s prídavkom vodného roztoku amoniaku a s následnou surfaktáciou vzniknutých častíc kyselinou olejovou za účelom ich stabilizácie a ďalšej dispergácie. Pre vznik ferrofluidu bolo zvolené vhodné disperzné médium, konkrétne petrolej.

Výsledné nanočastice a ich disperzie boli charakterizované viacerými metódami za účelom zisťovania ich fyzikálnych a chemických vlastností. Výsledky meraní preukázali prítomnosť malých sférických/kubických zaoblených nanočastíc (10 – 20 nm) v pozorovaných systémoch, pričom veľkosť priemerných koherentých domén bola stanovená na 14 nm. Pomocou stanovenia mriežkových parametrov pre vybrané vzorky na hodnoty blízke tabuľkovým hodnotám pre vybrané oxidy železa konštatujeme prítomnosť magnetitu rôznej stechiometrie. Možnosť inej fázy či výrazného znečistenia častíc vylučujeme v dôsledku absencie iných difrakčných píkov s výnimkou funkcionalizačného obalu.

Z hľadiska magnetického správania sa obe merané vzorky správajú superparamagneticky pri izbovej teplote s teplotami prechodu do zablokovaného stavu okolo 118 K a 87 K. Výsledky magnetických meraní sú teda konzistentné s výsledkami z transmisnej elektrónovej mikroskopie a práškovej rentgenovej difraktometrie, čím je potvrdená prítomnosť veľmi malých nanočastíc oxidov železa. Takisto bola stanovená široká veľkostná distribúcia s väčšinou nanočastíc vo vyššie spomenutom rozmedzí. Merania poukazujú na vysoké hodnoty magnetickej saturácie pri relatívne nízkej magnetickej indukcii (1 T) pre vybrané vzorky, čo je žiaducou vlastnosťou pre prípravu ferrofluidov.

Predpokladáme, že podrobnejšiemu štúdiu týchto nanočastíc a ferrofluidov z nich vytvorených bude venovaná nadväzujúca diplomová práca. V budúcnosti by sme radi upresnili stechiometriu pripravených nanočastíc magnetitu, zväčša pomocou Mössbauerovských spektier pri izbovej/nízkej teplote, prípadne v prítomnosti vonkajšieho magnetického poľa. Stechiometria pripravených nanočastíc magnetitu by mala mať zásadný vplyv na výsledné magnetické správanie, rovnako ako na viskozitu a koloidnú stabilitu získaných ferrofluidov. Ďalej by sme sa zamerali na prípravu ďalších foriem oxidov železa (maghemit, hematit atď.) a porovnali výsledné správanie takto pripravených ferrofluidov.

## 5. Summary

The main objective of this bachelors thesis was to prepare nanoparticles of selected iron oxides and subsequently their colloidal dispersions – ferrofluids. For the synthesis of magnetite nanoparticles, coprecipitation method from ferric and ferrous chlorides with the addition of aqueous ammonia solution was used. Oleic acid was used as a surfactant for purposes of stabilising the resulting nanoparticles together with their dispergation. A suitable dispersion medium, namely kerosene, was chosen for the purposes of ferrofluid preparation.

The resulting nanoparticles and their dispersions were characterised by several methods in order to determine their physical and chemical properties. Results of the measurements showed presence of small spherical/cubic rounded nanoparticles (10 – 20 nm) in the observed systems, while the average/mean coherent domain size was determined to be 14 nm. By determining the lattice parameters of samples to values close to the table values for selected oxides, we can confirm presence of magnetite in varying stoichiometry. We exclude the possibilities of another phase or significant particle contamination due to absence of other diffraction peaks, with the exception of the functionalisation shell.

In terms of magnetic properties, both measured samples behaved as superparamagnets at room temperature with the transition temperatures of around 118 K and 87 K respectively. Results of magnetic measurements are therefore consistent with the results of transmission electron microscopy and powder X-ray diffractometry, thus confirming the presence of fine iron oxide nanoparticles. A wide size distribution with most nanoparticles in range mentioned above has also been determined. The measurements indicate high values of magnetic saturation at relatively low magnetic induction values (1 T) for selected samples, which is a desirable property for subsequent preparation of ferrofluids.

We assume the following diploma thesis will be devoted to a more detailed study of these nanoparticles and their ferrofluids. In the future, we would like to further determine the stoichiometry of prepared magnetite nanoparticles using mostly Mössbauer spectra at room/low temperature, or in the presence of an external magnetic field. The stoichiometry of particles should have a fundamental impact on the resulting magnetic behavior, as well as on the viscosity and colloidal stability of obtained ferrofluids. Next, we would like to focus on preparation of other forms of iron oxides (maghemite, hematite, etc.) and compare the resulting behavior.

## 6. Použitá literatura

- (1) Bayda, S.; Adeel, M.; Tuccinardi, T.; Cordani, M.; Rizzolio, F. The History of Nanoscience and Nanotechnology: From Chemical–Physical Applications to Nanomedicine. *Molecules* **2019**, *25* (1), 112. <https://doi.org/10.3390/molecules25010112>.
- (2) Laurent, S.; Dutz, S.; Häfeli, U. O.; Mahmoudi, M. Magnetic Fluid Hyperthermia: Focus on Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles. *Advances in Colloid and Interface Science* **2011**, *166* (1), 8–23. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2011.04.003>.
- (3) Qiao, R.; Yang, C.; Gao, M. Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles : From Preparations to in Vivo MRI Applications. *Journal of Materials Chemistry* **2009**, *19* (35), 6274–6293. <https://doi.org/10.1039/B902394A>.
- (4) Khoso, W. A.; Haleem, N.; Baig, M. A.; Jamal, Y. Synthesis, Characterization and Heavy Metal Removal Efficiency of Nickel Ferrite Nanoparticles (NFN's). *Sci Rep* **2021**, *11* (1), 3790. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-83363-1>.
- (5) Liu, J.; Zhao, Z.; Jiang, G. Coating Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Magnetic Nanoparticles with Humic Acid for High Efficient Removal of Heavy Metals in Water. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42* (18), 6949–6954. <https://doi.org/10.1021/es800924c>.
- (6) Liu, X.; Cai, X.; Mao, J.; Jin, C. ZnS/Ag/ZnS Nano-Multilayer Films for Transparent Electrodes in Flat Display Application. *Applied Surface Science* **2001**, *183* (1), 103–110. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(01\)00570-0](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(01)00570-0).
- (7) Kam, H.; Lee, D. T.; Howe, R. T.; King, T.-J. A New Nano-Electro-Mechanical Field Effect Transistor (NEMFET) Design for Low-Power Electronics. In *IEEE International Electron Devices Meeting, 2005. IEDM Technical Digest.*; 2005; pp 463–466. <https://doi.org/10.1109/IEDM.2005.1609380>.
- (8) Astruc, D. Introduction: Nanoparticles in Catalysis. *Chem. Rev.* **2020**, *120* (2), 461–463. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00696>.
- (9) Inoue, K.-I.; Takano, H. Aggravating Impact of Nanoparticles on Immune-Mediated Pulmonary Inflammation. *TheScientificWorldJOURNAL* **2011**, *11*, 382–390. <https://doi.org/10.1100/tsw.2011.44>.
- (10) Murray, A. R.; Kisin, E.; Inman, A.; Young, S.-H.; Muhammed, M.; Burks, T.; Uheida, A.; Tkach, A.; Waltz, M.; Castranova, V.; Fadeel, B.; Kagan, V. E.; Riviere, J. E.; Monteiro-Riviere, N.; Shvedova, A. A. Oxidative Stress and Dermal Toxicity of Iron Oxide Nanoparticles In Vitro. *Cell Biochem Biophys* **2013**, *67* (2), 461–476. <https://doi.org/10.1007/s12013-012-9367-9>.
- (11) Stephen, P. S. Low Viscosity Magnetic Fluid Obtained by the Colloidal Suspension of Magnetic Particles. US3215572A, November 2, 1965.
- (12) Ronald E. Rosensweig Inventions, Patents and Patent Applications - Justia Patents Search <https://patents.justia.com/inventor/ronald-e-rosensweig> (accessed 2021 -11 -02).
- (13) Scherer, C.; Figueiredo Neto, A. M. Ferrofluids: Properties and Applications. *Braz. J. Phys.* **2005**, *35*, 718–727. <https://doi.org/10.1590/S0103-97332005000400018>.
- (14) Bean, C. P.; Livingston, J. D. Superparamagnetism. *Journal of Applied Physics* **2009**, *30* (4), S120. <https://doi.org/10.1063/1.2185850>.

- (15) Leslie-Pelecky, D. L.; Rieke, R. D. Magnetic Properties of Nanostructured Materials. *Chem. Mater.* **1996**, *8* (8), 1770–1783. <https://doi.org/10.1021/cm960077f>.
- (16) Ferrotec Global - Ferrofluid | Ferrotec Global [https://www.ferrotec-global.com/tech\\_2\\_1.php](https://www.ferrotec-global.com/tech_2_1.php) (accessed 2022 -04 -26).
- (17) Vicente, J. de; Klingenberg, D. J.; Hidalgo-Alvarez, R. Magnetorheological Fluids: A Review. *Soft Matter* **2011**, *7* (8), 3701–3710. <https://doi.org/10.1039/C0SM01221A>.
- (18) Moore, J.; Cerasoli, E. Particle Light Scattering Methods and Applications. In *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry (Third Edition)*; Lindon, J. C., Tranter, G. E., Koppenaal, D. W., Eds.; Academic Press: Oxford, 2017; pp 543–553. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803224-4.00040-6>.
- (19) Boudouvis, A. G.; Puchalla, J. L.; Scriven, L. E.; Rosensweig, R. E. Normal Field Instability and Patterns in Pools of Ferrofluid. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **1987**, *65* (2), 307–310. [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(87\)90057-6](https://doi.org/10.1016/0304-8853(87)90057-6).
- (20) Cornell, R. M.; Schwertmann, U. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*; John Wiley & Sons, 2003.
- (21) Dongdong, W.; Zhaowen, H.; Wei, H.; Jian, X.; Liangying, W.; Chenguang, B. Preparation of Wustite by Decomposition of Hydrous Ferrous Oxalate or Redox between Ferric Oxide and Iron. *AISTech - Iron and Steel Technology Conference Proceedings* **2015**, *1*, 1277–1281.
- (22) Basavegowda, N.; Mishra, K.; Lee, Y. R. Synthesis, Characterization, and Catalytic Applications of Hematite Nanoparticles as Reusable Nanocatalyst. *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* **2017**, *8* (2), 025017. <https://doi.org/10.1088/2043-6254/aa6885>.
- (23) Braun, H.; Gallagher, K. J.  $\beta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a New Structural Form of Iron (III) Oxide. *Nature Physical Science* **1972**, *240* (97), 13–14. <https://doi.org/10.1038/physci240013a0>.
- (24) Malina, O.; Tuček, J.; Jakubec, P.; Kašlík, J.; Medřík, I.; Tokoro, H.; Yoshikiyo, M.; Namai, A.; Ohkoshi, S.; Zbořil, R. Magnetic Ground State of Nanosized  $\beta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Its Remarkable Electronic Features. *RSC Adv.* **2015**, *5* (61), 49719–49727. <https://doi.org/10.1039/C5RA07484C>.
- (25) Tuček, J.; Zbořil, R.; Namai, A.; Ohkoshi, S.  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: An Advanced Nanomaterial Exhibiting Giant Coercive Field, Millimeter-Wave Ferromagnetic Resonance, and Magnetoelectric Coupling. *Chem. Mater.* **2010**, *22* (24), 6483–6505. <https://doi.org/10.1021/cm101967h>.
- (26) Bee, A.; Massart, R.; Neveu, S. Synthesis of Very Fine Maghemite Particles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **1995**, *149* (1), 6–9. [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(95\)00317-7](https://doi.org/10.1016/0304-8853(95)00317-7).
- (27) Thottoli, A. K.; Unni, A. K. A. Effect of Trisodium Citrate Concentration on the Particle Growth of ZnS Nanoparticles. *J Nanostruct Chem* **2013**, *3* (1), 56. <https://doi.org/10.1186/2193-8865-3-56>.
- (28) Svetlichnyi, V. A.; Shabalina, Anastasiia. V.; Lapin, I. N.; Goncharova, D. A.; Kharlamova, T. S.; Stadnichenko, A. I. Comparative Study of Magnetite Nanoparticles Obtained by Pulsed Laser Ablation in Water and Air. *Applied Surface Science* **2019**, *467–468*, 402–410. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.10.189>.

- (29) Kim, M.; Osone, S.; Kim, T.; Higashi, H.; Seto, T. Synthesis of Nanoparticles by Laser Ablation: A Review. *KONA Powder and Particle Journal* **2017**, *advpub*, 2017009. <https://doi.org/10.14356/kona.2017009>.
- (30) de Carvalho, J. F.; de Medeiros, S. N.; Morales, M. A.; Dantas, A. L.; Carriço, A. S. Synthesis of Magnetite Nanoparticles by High Energy Ball Milling. *Applied Surface Science* **2013**, *275*, 84–87. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.01.118>.
- (31) Rebodos, R. L.; Vikesland, P. J. Effects of Oxidation on the Magnetization of Nanoparticulate Magnetite. *Langmuir* **2010**, *26* (22), 16745–16753. <https://doi.org/10.1021/la102461z>.