

## PRIPRAVA Co-FERITNIH NANODELCEV Z OZKO PORAZDELITVIJO VELIKOSTI Z METODO TERMIČNEGA RAZPADA OLEATOV

### PREPARATION OF Co-FERRITE NANOPARTICLES WITH A NARROW SIZE DISTRIBUTION BY THE THERMAL DECOMPOSITION OF OLEATES

Sašo Gyergyek<sup>1</sup>, Darko Makovec<sup>1</sup>, Mihael Drofenik<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Odssek za sintezo materialov, Institut »Jožef Stefan«, Jamova 39, 1000 Ljubljana, Slovenija

<sup>2</sup>Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Univerza v Mariboru, Smetanova 17, 2000 Maribor, Slovenija  
saso.gyergyek@ijs.si

*Prejem rokopisa – received: 2007-10-30; sprejem za objavo – accepted for publication: 2008-07-23*

V prispevku opisujemo sintezo nanodelcev kobaltovega ferita z ozko porazdelitvijo velikosti z metodo termičnega razpada organskega kompleksa. Sinteza nanodelcev je potekala v dveh stopnjah. V prvi smo sintetizirali železov in kobaltov oleat z reakcijo kobaltovega (II) in železovega (III) klorida z natrijevim oleatom v mešanici topil. V drugi stopnji smo raztopino oleatov, ki smo ji dodali različne količine oleinske kisline, segreti do vrelišča topila (heksadeken 282 °C ali oktadeken 316 °C). Na povišani temperaturi oleati razpadejo in tvorijo oksidne nanodelce. Na nanodelce je vezan monomolekulski sloj oleinske kisline, ki omogoča dispergiranje nanodelcev v nepolarnih topilih. Povprečna velikost nanodelcev kobaltovega ferita je odvisna od temperature, časa sinteze in količine dodane oleinske kisline. Sintetizirani nanodelci v območju velikosti med 9 nm in 20 nm izkazujejo ferimagnetno vedenje ter magnetne lastnosti, ki se spreminjajo s povprečno velikostjo nanodelcev. Predpostavili smo mehanizem nastanka nanodelcev kobaltovega ferita, ki vključuje koalescenco manjših nanodelcev in njihovo rekristalizacijo.

Ključne besede: kobaltov ferit, nanodelci, magnetni nanodelci

A synthesis method for the preparation of narrow-size-distribution Co-ferrite nanoparticles by thermal decomposition of oleates is presented. A two-step method was used to produce the nanoparticles. In the first step cobalt and iron oleates were synthesized by reacting iron (III) and cobalt (II) chlorides with sodium oleate in a mixture of solvents. In the second step the oleates solution, to which different amounts of oleic acid were added, was heated to the solvents' boiling point (hexadecene 282 °C or octadecene 316 °C). At elevated temperatures oleates decompose and oxide nanoparticles are formed. The nanoparticles are then coated with a mono-molecular layer of oleic acid, are hydrophobic and can be dispersed in non-polar organic solvents. The average size of the cobalt ferrite nanoparticles depends on the temperature, time of the synthesis and the concentration of oleic acid. In the size range between 9 nm and 20 nm the synthesized nanoparticles exhibited ferromagnetic behavior and size-dependent magnetic properties. A mechanism for the formation of cobalt ferrite nanoparticles with re-crystallization of nanoparticles composed of smaller nanoparticles is proposed.

Key words: cobalt ferrite, nanoparticles, magnetic nanoparticles

## 1 UVOD

Magnetni nanodelci, kot so npr. feritni, so pomemben material zaradi značilnih magnetnih, magnetorezistivnih in magnetooptičnih lastnosti,<sup>1</sup> ki jih v grobozrnatem materialu ne opazimo.<sup>2-4</sup> Njihova uporaba se razteza od tehnološke, kot so magnetne tekočine<sup>5</sup> in magnetno hranjenje informacij,<sup>6</sup> do biomedicinske, kot sta na primer ciljna dostava zdravil<sup>7</sup> ali povečanje kontrasta pri slikanju z NMR-tehniko.<sup>8</sup>

Kobaltov ferit je tehnološko zanimiv predstavnik skupine feritnih materialov zaradi velike energije magnetne anizotropije in velikih magnetooptičnih koeficientov.<sup>9</sup> Tako je bilo razvitih veliko različnih sinteznih metod za pripravo nanodelcev kobaltovega ferita, kot so sol-gel,<sup>10</sup> hidrotermalna sinteza,<sup>11</sup> koprecipitacija,<sup>12</sup> koprecipitacija v mikroemulzijah<sup>13</sup> in koprecipitacija s segrevanjem z mikrovalovi,<sup>14</sup> v zadnjem času pa tudi termični razpadi organskih kompleksov, kot je npr. razpad oleatov.<sup>15</sup> Zadnja omenjena metoda omogoča sintezo nanodelcev z ozko porazdelitvijo velikosti in

enostavno prilagajanje velikosti nanodelcev s spreminjanjem sinteznih pogojev. Pri tej metodi raztopimo predhodno sintetizirane oleate v nepolarni tekočini z visokim vreliščem. Pri povišani temperaturi vrelišča oleati razpadajo in nastanejo nanodelci ferita, ki so prekriti z monomolekulskim slojem oleinske kisline. Za oleinsko kislino je znano, da dobro stabilizira suspenzije nanodelcev v nepolarnih topilih.<sup>16</sup> Tako lahko sintetizirane nanodelce dispergiramo v nepolarnih topilih, kot so npr. dekan, heksan ali toluen, in pripravimo magnetne tekočine ali pa z reakcijami zamenjave ligandov nanodelce ustrezno funkcionaliziramo.<sup>17</sup>

Nastanek monodisperznih delcev je odvisen od ločitve nukleacije delcev od njihove rasti.<sup>18</sup> Zagotovitev takšnih pogojev je pri večini sinteznih metod praktično nemogoča. Pri segrevanju oleatov v topilu z visokim vreliščem pa lahko takšne pogoje do neke mere izpolnimo. Poglavitni vzrok je stopenjski razpad oleatov pri različnih temperaturah. V primeru sinteze maghemita s termičnim razpadom železovega oleata Fe(ol)<sub>3</sub> je bilo ugotovljeno, da ena molekula oleinske kisline disociira

pri temperaturi 220 °C – 240 °C, kar povzroči nukleacijo, drugi dve pa pri temperaturi okoli 300 °C. Disociacija drugih dveh oleinskih kislin povzroči intenzivno rast jeder, ki so nastala pri nižji temperaturi.<sup>15</sup> Tako sta nukleacija in rast ločeni za približno 60 °C.

Pri tem delu smo sintetizirali Co-feritne nanodelce s termičnim razpadom oleatov. Poudarek je bil na raziskavah vpliva sinteznih pogojev na povprečno velikost nanodelcev in na njihove magnetne lastnosti. S spremljanjem časovnega poteka pa smo poskušali priti do podrobnejših informacij o mehanizmu nastanka nanodelcev kobaltovega ferita, saj prisotnost oleatov z različnima kationoma in s tem z različnim temperaturnim vedenjem, najverjetneje modificira predpostavljene mehanizem nastanka, opažen pri nanodelcih maghemita (gama Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

## 2 EKSPERIMENTALNI DEL

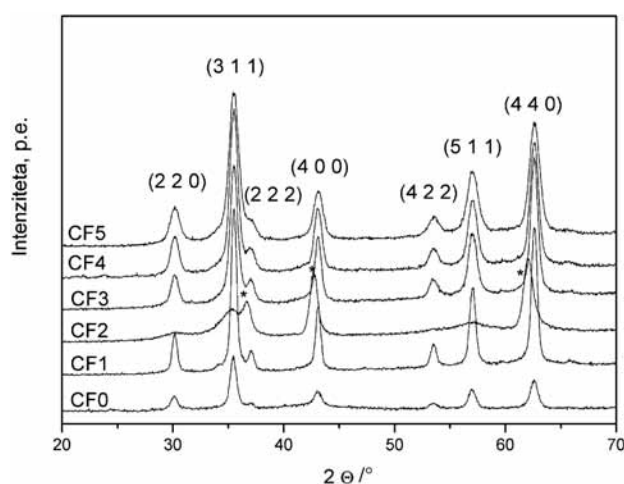
Nanodelce kobaltovega ferita smo pripravili po modificirani dvostopenjski metodi termičnega razpada železovega (III) in kobaltovega (II) oleata.<sup>15</sup> V prvi stopnji smo sintetizirali kobaltov (II) in železov (III) oleat. V bučki z obrusom smo raztopili 20 mmol železovega (III) klorida, 10 mmol kobaltovega (II) klorida in 80 mmol natrijevega oleata v topilu s sestavo: 30 mL vode, 40 mL etanola in 70 mL heksana. Reakcijsko mešanico smo refluktirali 4 h pri vrelišču zmesi topil. Med refluktiranjem nastaneta železov (III) in kobaltov (II) oleat, ki sta netopna v vodni fazi in se sprti ekstrahirata v heksansko fazo. Po 4 h refluxa ločimo oleate od vodne faze v liju ločniku. Heksansko fazo, ki vsebuje raztopljene oleate, smo sprali z destilirano vodo. Oleate smo izolirali z odparevanjem heksana pri 60 °C. 24 g oleatov smo raztopili v 133 g heksadekena ali oktadekena. V drugi stopnji smo k raztopinam oleatov dodali različne količine oleinske kisline (OA), raztopine segreli s hitrostjo segrevanja ≈ 3 K/min do vrelišča topila (heksadeken 282 °C in oktadeken 316 °C) in refluktirali krajši čas 0,5 h ali daljši čas 3 h. **Tabela 1** prikazuje sintezne pogoje. Nad 250 °C je mogoče opaziti burno reakcijo, ki je posledica termičnega razpada oleatov. Nanodelce smo izolirali s flokulacijo, ki jo povzroči dodatek acetona v velikem prebitku, in s centrifugiranjem pri 5000 min<sup>-1</sup>, 10 min. Dodatek acetona močno spremeni dielektrično konstanto medija, kar povzroči tudi zmanjšanje topnosti stranskih produktov in nezreagiranih reaktantov. Te smo odstranili z večkratnim intenzivnim spiranjem oborine s heksanolom. Heksanol se je izkazal kot primeren medij za čiščenje produktov, saj zaradi delno polarne značaja ne omogoča nastanka stabilnih suspenzij hidrofobnih nanodelcev, hkrati pa je dobro topilo za oleate. Po spiranju smo čiste delce dispergirali v heksanu, s centrifugiranjem na 5000 min<sup>-1</sup>, 10 min pa odstranili aglomerate. Nanodelce smo karakterizirali z rentgensko praškovo difrakcijo (XRD) (Bruker AXS D4 ENDEAVOR), presevno elektronsko

mikroskopijo (TEM) (Jeol 2010F) in z meritvami magnetnih lastnosti z magnetometrom z vibrirajočim vzorcem (VSM) (Lake Shore 7307 VSM). Vzorce za TEM smo pripravili s sušenjem razredčene stabilne suspenzije nanodelcev v heksanu na mrežici za TEM, vzorce za druge raziskave pa smo pripravili z izolacijo nanodelcev iz heksanske suspenzije z acetonom. Povprečno velikost nanodelcev smo ugotovili iz širitve uklonov XRD-spektrov ( $d_{XRD}$ ) z računalniškim programom Topaz<sup>TM</sup>, povprečno velikost in standardni odklon pa iz merjenja velikosti vsaj 100 nanodelcev na TEM-posnetku ( $d_{TEM}$ ).

## 3 REZULTATI IN DISKUSIJA

Pri povišani temperaturi oleati razpadajo in tvorijo oksidne nanodelce. Takšni nanodelci so prevlečeni z monomolekularskim slojem oleinske kisline tudi v primeru, ko v reakcijsko zmes oleinska kislina (OA) ni bila dodana. Med sintezo oleatov nastaja OA s hidrolizo natrijevega oleata. Zaradi nepolarne značaja se ekstrahira v heksansko fazo. Nizka temperatura odparovanja heksana in visoka temperatura vrelišča OA je razlog, da je delež OA očitno dovolj velik, da stabilizira suspenzijo nanodelcev tudi v primeru, ko OA nismo dodali k raztopinam oleatov. Sloj OA, ki je vezan na površino, preprečuje njihovo aglomeracijo in omogoča dispergiranje nanodelcev v nepolarnih topilih.

Produkt sinteze so kristalinični spinelni nanodelci, kar je razvidno iz XRD- spektrov na **sliki 1**. Izjema je vzorec, pripravljen s segrevanjem krajši čas (0,5 h) pri končni temperaturi (vzorec CF2). Difraktogram tega vzorca prikazuje razen uklonov, značilnih za spinelno strukturo, tudi široke uklone, ki se skladajo s strukturo CoO. Delci v vseh vzorcih so sferične oblike z ozko



**Slika 1:** XRD-spektri nanodelcev Co-ferita. Spektri so indeksirani v skladu s spinelno strukturo. Pri vzorcu CF2 so z \* označeni refleksi CoO.

**Figure 1:** XRD-spectra of Co-ferrite nanoparticles. Spectra are indexed according to spinel structure. CoO reflections are marked by \* in the spectrum of the sample CF2.

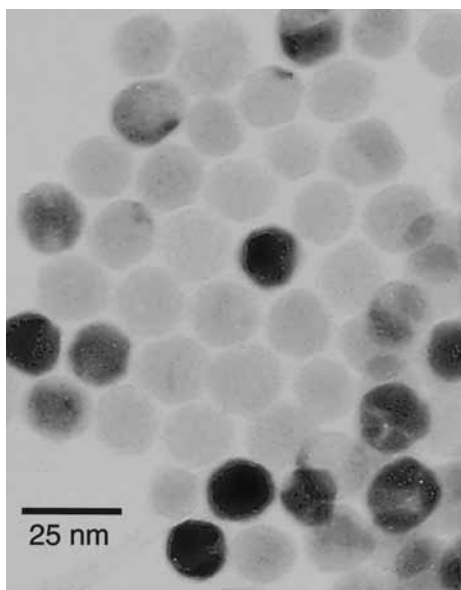
**Tabela 1:** Vpliv temperature ( $T$ ), časa sinteze ( $t$ ) in količine dodane OA izražene z masnim razmerjem med maso oleatov in maso OA ( $m_{OA}/m_{OL}$ ) na povprečno velikost nanodelcev ( $d_{XRD}$ ) in ( $d_{TEM}$ ), in na magnetne lastnosti nanodelcev ( $M_s$ -nasičena magnetizacija,  $M_r$ -remanentna magnetizacija in  $H_{ci}$ -koercitivnost)

**Table 1:** Effect of temperature ( $T$ ), synthesis time ( $t$ ) and amount of added OA expressed by mass ratio between mass of OA and mass of oleates ( $m_{OA}/m_{OL}$ ) on average nanoparticles size ( $d_{XRD}$ ) and ( $d_{TEM}$ ), and magnetic properties of nanoparticles ( $M_s$ -saturation magnetization,  $M_r$ -remanent magnetization and  $H_{ci}$ -coercitivity)

| Oznaka vzorca | $T/^\circ\text{C}$ | $t/\text{h}$ | $m_{OA}/m_{OL}$ | $d_{XRD}/\text{nm}$ | $d_{TEM}/\text{nm}$ | $M_s/10^{-4} \text{ T/g}$ | $M_r/10^{-4} \text{ T/g}$ | $H_{ci}/(79,6 \text{ A m}^{-1})$ |
|---------------|--------------------|--------------|-----------------|---------------------|---------------------|---------------------------|---------------------------|----------------------------------|
| CF0           | 316                | 0,5          | 0               | 15                  | –                   | –                         | –                         | –                                |
| CF1           | 316                | 3            | 0               | 21                  | $20 \pm 2$          | 57                        | 28                        | 1873                             |
| CF2           | 316                | 0,5          | 0,3             | 10*                 | $16 \pm 2$          | 10                        | 0,4                       | 79                               |
| CF3           | 316                | 3            | 0,3             | 14                  | $11 \pm 2$          | 49                        | 14                        | 720                              |
| CF4           | 316                | 3            | 0,6             | 13                  | $14 \pm 1$          | 35                        | 11                        | 402                              |
| CF5           | 282                | 3            | 0               | 10                  | $9 \pm 2$           | 49                        | 4                         | 41                               |

\*samo velikost spinelnih nanodelcev

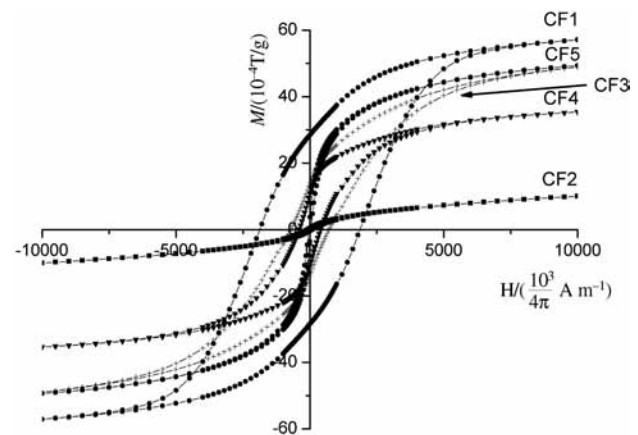
porazdelitvijo velikosti (**Slika 2**). Meritev velikosti nanodelcev na TEM-posnetkih ( $d_{TEM}$ , **tabela 1**) je pokazala relativno ozko porazdelitev velikosti s standardnim odklonom od povprečne velikosti 10 % – 20 %. Velikost, ugotovljena na TEM-slikah, se dobro sklada z velikostjo, določeno iz XRD- spektrov ( $d_{XRD}$ , **tabela 1**), kar dokazuje dobro kristaliničnost nanodelcev. Izjema je vzorec, pripravljen s segrevanjem krajši čas (vzorec CF2), kjer je velikost, določena iz XRD-spektrov (10 nm za spinelne nanodelce), precej manjša od velikosti, ugotovljene na TEM slikah. Večanje velikosti nanodelcev z višanjem temperature sinteze (vzorca CF1 in CF5) je verjetno povezano predvsem s hitrejšim razpadanjem oleatnih kompleksov, kar pospešuje rast kristalinitov.<sup>15</sup> Na velikost nanodelcev vpliva tudi dodatek OA, ki se veže na površino nanodelcev, in s tem verjetno otežuje prenos snovi do rastočega nanodelca kar povzroči zmanjšanje velikosti nanodelcev z naraščanjem dodane količine OA (vzorci CF1, CF3 in CF4).



**Slika 2:** TEM-posnetek nanodelcev CF1

**Figure 2:** TEM-image of nanoparticles CF1

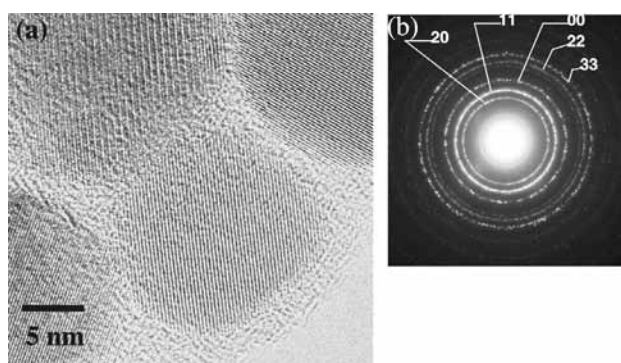
Povprečna velikost nanodelcev ima ključen vpliv na magnetne lastnosti materiala (**tabela 1** in **slika 3**). Z manjšanjem povprečne velikosti nanodelcev se zmanjšujejo tudi magnetizacija, remanenca in koercitivnost. Zaradi velikega razmerja med površino in volumnom nanodelcev je znaten delež atomov na površini nanodelca. Ker je sloj površinskih atomov neurejen, ne prispeva k magnetnemu momentu nanodelca oz. zmanjša magnetizacijo nanodelcev v primerjavi z grobozrnatim materialom. Delež površinskih atomov raste z manjšanjem povprečne velikosti nanodelcev, kar se izraža z manjšanjem nasičene magnetizacije z manjšanjem povprečne velikosti nanodelcev. Prav tako se z zmanjševanjem povprečne velikosti nanodelcev veča delež OA, ki je vezana na površini in redči magnetno fazo. Energija magnetne anizotropije se manjša z volumnom nanodelca, kar se izraža z manjšanjem remanence in koercitivnosti. Zopet je izjema vzorec po krajšem času sinteze (vzorec CF2), pri katerem magnetizacija ne doseže nasičenja niti pri relativno visokem polju 796 kA m<sup>-1</sup>. Slabe magnetne lastnosti se ne skladajo z velikostjo delcev, opaženih s TEM. Analiza XRD-spektra



**Slika 3:** Krivulje odvisnosti magnetizacije od magnetnega polja, izmerjene pri sobni temperaturi

**Figure 3:** Room temperature magnetisation curves as a function of magnetic field



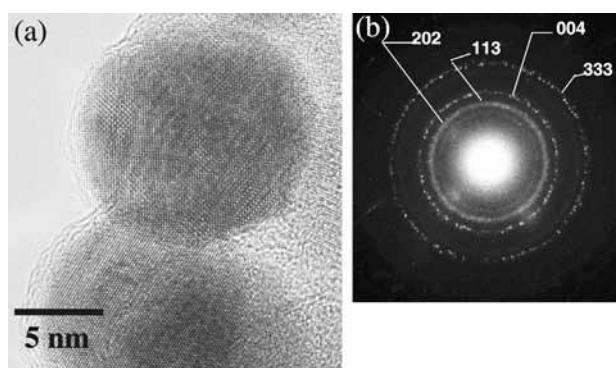


**Slika 4:** HRTEM-posnetek nanodelcev CF1 (a) in pripadajoča elektronska difrakcija (b)

**Figure 4:** HRTEM-image of nanoparticles CF1 (a) and selected area electron diffraction (b)

vzorca sicer kaže na prisotnost dveh faz, vendar tega na TEM-posnetku ni opaziti. EDS-analiza na posameznega nanodelca pokaže skoraj identično sestavo kot pri vzorcu, ki je bil sintetiziran daljši čas (vzorec CF1). Nizke vrednosti za magnetne lastnosti tega vzorca (vzorec CF2), ki je bil sintetiziran krajši čas, so verjetno posledica slabše kristaliničnosti, kar lahko opazimo z visokoločljivostno TEM (HRTEM). HRTEM nanodelcev po daljšem času sinteze (vzorec CF1) kaže periodično mrežno sliko, ki se sklada z njihovo dobro kristaliničnostjo (slika 4a). Pripadajoča elektronska difrakcija prikazuje ostre obroče refleksov, katerih oddaljenost od centralnega pramena ustreza spinelni strukturi (slika 4b). Na HRTEM-sliki nanodelcev je po krajšem času sinteze (vzorec CF2) jasno viden neenakomeren kontrast – manjša področja z urejeno periodičnostjo se menjajo z neurejenimi področji (slika 5a). S slabšo urejenostjo kristalne strukture nanodelcev CF2 se sklada pripadajoča elektronska difrakcija (slika 5b), ki kaže razširjene obroče refleksov. Širina refleksov se ne sklada z velikostjo nanodelcev. Na osnovi podrobne analize HRTEM lahko ugotovimo, da je vsak nanodelec sestavljen iz domen urejenega materiala, ki se nekoliko razlikujejo v svoji orientaciji. Bistveno slabše magnetne lastnosti nanodelcev CF2, sintetiziranih krajši čas, je torej očitno posledica njihove slabe kristaliničnosti.

Posebna notranja nanostrukturiranost, ki jo kažejo nanodelci po krajšem času sinteze, je verjetno posledica kompleksnega, relativno zapletenega mehanizma njihovega nastanka. Pri povišani temperaturi nastanejo nanodelci CoO in nanodelci železovega oksida spinelne strukture (magnetit ali maghemit), ki se nato koalescirajo in tvorijo večje sferične nanodelece. Po daljšem času pri temperaturi sinteze kompozitni delci rekristalizirajo v nanodelce kobaltovega ferita, ki imajo urejeno notranjo strukturo. Podoben mehanizem nastanka nanodelcev, ki vključuje rekristalizacijo aglomeratov manjših nanodelcev, je bil opažen tudi pri sintezi nanodelcev  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  s podobnim postopkom.<sup>19</sup> Na kinetiko nastanka nano-



**Slika 5:** HRTEM-posnetek nanodelcev CF2 (a) in pripadajoča elektronska difrakcija (b)

**Figure 5:** HRTEM-image of nanoparticles CF2 (a) and selected area electron diffraction of (b)

delcev kobaltovega ferita ima močan vpliv tudi prisotnost OA. Vzorec CF0, ki smo ga pripravili brez dodane OA, je vseboval le spinelne nanodelece (slika 1), čeprav je bil pripravljen pod enakimi pogoji kot kompozitni nanodelci CF2. Oleinska kislina torej očitno zavre hitrost procesov med sintezo.

#### 4 SKLEP

Pri tem delu smo raziskovali sintezo nanodelcev kobaltovega ferita z metodo termičnega razpada oleatov. Metoda omogoča pripravo nanodelcev z ozko porazdelitvijo velikosti, povprečna velikost nastalih nanodelcev pa je odvisna od temperature, časa sinteze in koncentracije OA. Sintetizirani nanodelci v območju velikosti med 9 nm in 20 nm izkazujejo ferimagnetno vedenje ter magnetne lastnosti, ki se spreminjajo s povprečno velikostjo nanodelcev. Predpostavili smo mehanizem nastanka nanodelcev kobaltovega ferita, ki vključuje koalescenco manjših nanodelcev in njihovo rekristalizacijo.

#### 5 LITERATURA

- <sup>1</sup> E. Tirosh, G. Shemer, G. Markovich, *Chem. Mater.* 18 (2006), 465–470
- <sup>2</sup> R. C. Ashoori, *Nature*, 379 (1996), 413–419
- <sup>3</sup> I. M. L. Billas, A. Chatelain, W. A. de Heer, *Science*, 265 (1994), 1682–1684
- <sup>4</sup> T. Hyeon, S. L. Seung, J. Park, C. Yunhee, N. B. Hyon, *J. Am. Chem. Soc.*, 123 (2001), 12798–12801
- <sup>5</sup> R. E. Rosenweg, *Ferrohydrodynamics*, Dover Publications, New York, 1985
- <sup>6</sup> D. H. Han, H. L. Luo, Z. Yang, *J. Magn. Magn. Mater.*, 161 (1996), 376–378
- <sup>7</sup> U. Häfeli, W. Schüt, J. Teller, M. Zborowski, *Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carriers*, Plenum, New York, 1997
- <sup>8</sup> Q. A. Pankhurst, J. Connolly, S. K. Jones, J. Dobson, *Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine*, *J. Phys. D:Appl. Phys.*, 36 (2003), R167–R181
- <sup>9</sup> W. F. J. Fontijn, P. J. van der Zaag, L. F. Feiner, R. Metselaar, M. A. C. Devillers, *J. Appl. Phys.*, 85 (1999), 5100–5105

- <sup>10</sup> T. Meron, Y. Rosenberg, Y. Lareah, G. Markovich, J. Magn. Magn. Mater, 292 (2005), 11–16
- <sup>11</sup> M. Rozman, M. Drogenik, J. Am. Ceram. Soc., 78 (1995), 2449–2455
- <sup>12</sup> Y. I. Kim, D. Kim, S. C. Lee, Physica B, 337 (2003), 42–51
- <sup>13</sup> D. Makovec, A. Košak, M. Drogenik, Nanotechnology, 15 (2004), S160–S166
- <sup>14</sup> F. Bansebaa, F. Zavaliche, P. L. Ecuyer, R. W. Cochrane, T. Veres, J. Colloid Interface Sci., 277 (2004), 104–110
- <sup>15</sup> J. Park, K. An, Y. Hwang, J. G. Park, H. J. Noh, J. Y. Kim, J. H. Park, N. M. Hwang, T. Hyeon, Nature Materials, 3 (2004), 891–895
- <sup>16</sup> A. Košak, D. Makovec, A. Žnidaršič, M. Drogenik, Mater. Tehnol., 39 (2005), 37–41
- <sup>17</sup> M. Lattuada, T. A. Hatton, Langmuir, 23 (2007), 2158–2168
- <sup>18</sup> T. Sugimoto, Monodispersed Particles, Elsevier, Amsterdam, 2001
- <sup>19</sup> D. Caruntu, G. Caruntu, Y. Chen, C. J. O'Connor, G. Goloverda, V. L. Kolesnichenko, Cehm. Mater., 16 (2004), 5527–5534
- <sup>20</sup> X. Battle, A. Labarta, J. Phys. D: Appl. Phys., 35 (2002) R15–R42