

# Optimalizacija sinteze superparamagnetnih nanočestica CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> s ultra tankim slojem zlata

---

**Bjelić, Mirna**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2019**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Department of Chemistry / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:182:105575>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-02-22**

*Repository / Repozitorij:*

[Repository of the Department of Chemistry, Osijek](#)



Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Diplomski studij kemije

Mirna Bjelić

**Optimalizacija sinteze superparamagnetnih nanočestica  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  s ultra tankim slojem zlata**

Diplomski rad

MENTOR: doc.dr.sc. Aleksandar Széchenyi

NEPOSREDNA VODITELJICA: Tatjana Šafarik, mag.edu.chem.

Osijek, 2019.

**Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku**

**Odjel za kemiju, Diplomski studij kemije**

**Znanstveno područje: Prirodne znanosti**

**Znanstveno polje: Kemija**

**OPTIMALIZACIJA SINTEZE SUPERPARAMAGNETNIH NANOČESTICA  
CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> S ULTRA TANKIM SLOJEM ZLATA**

**Mirna Bjelić**

**Rad je izrađen na:** Odjel za kemiju u Osijeku, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Farmaceutskom fakultetu u Pečuhu i Zavodu za kemiju materijala Instituta Ruđera Boškovića u Zagrebu

**Mentor:** doc.dr.sc. Aleksandar Széchenyi

**Neposredni voditelj:** Tatjana Šafarik, mag.edu.chem.

**Sažetak**

U ovom diplomskom radu nanočestice kobalt ferita sintetizirane su koprecipitacijskom metodom u vodenoj otopini soli željezova klorida heksahidrata (FeCl<sub>3</sub> × 6H<sub>2</sub>O) i kobaltova klorida heksahidrata (CoCl<sub>2</sub> × 6H<sub>2</sub>O) u prisutnosti natrijeva hidroksida (NaOH). Istražen je utjecaj temperature i vremena reakcije na veličinu i oblik nanočestica. Sintezom pri temperaturi od 60 °C su nastale nanočestice promjera oko 30 nm, dok su produženim stajanjem u reakcijskoj smjesi nastali nanokristali kubične strukture. Prilikom sinteze uz nanočestice CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nastaje znatna količina hidroksidnih međuprodukata. Magnetskom dekantacijom su produkti pročišćeni prilikom čega je promjer nanočestica očuvan kao i njihova svojstva. Površina sintetiziranih nanočestica CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> je modificirana redukcijom tetrakloroaurične kiseline s askorbinskom kiselinom pri čemu dolazi do formacije sloja zlata na površini nanočestica. Nanočestice su okarakterizirane dinamičkim raspršenjem svjetlosti (DLS), transmisivskim elektronskim mikroskopom (TEM), infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (FT-IR), rentgenskom difrakcijom (PXRD), termogravimetrijskom analizom (TGA), diferencijalno pretražnom kalorimetrijom (DSC) i UV/VIS spektroskopijom.

**Diplomski rad obuhvaća:** 55 stranica, 27 slika, 2 tablice, 77 literaturnih navoda

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Ključne riječi:** kobalt ferit/koprecipitacija/modifikacija/temperatura/veličina

**Rad prihvaćen:** 16.9.2019.

**Stručno povjerenstvo za ocjenu:**

1. doc. dr. sc. Aleksandar Széchenyi
2. doc. dr. sc. Tomislav Balić
3. doc. dr. sc. Martina Medvidović-Kosanović

**Rad je pohranjen:** knjižnica Odjela za kemiju, Ulica Franje Kuhača 20, 31 000 Osijek

**Josip Juraj Strossmayer University of Osijek****Department of Chemistry****Graduate Study of Chemistry****Scientific Area: Natural Sciences****Scientific Field: Chemistry****OPTIMIZATION OF SYNTHESIS OF SUPERPARAMAGNETIC  
NANOPARTICLES  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  WITH ULTRA THIN GOLD LAYER****Mirna Bjelić****Thesis completed at:** Department of Chemistry, Josip Juraj Strossmayer University of Osijek,  
Faculty of Pharmacy Pecs and Department of Materials Ruđer Bošković Institute Zagreb**Supervisor:** doc.dr.sc. Aleksandar Széchenyi**Direct Supervisor:** Tatjana Šafarik, mag.edu.chem.**Abstract**

This master thesis deals with the synthesis of cobalt ferrite nanoparticles by co-precipitation method from aqueous solution containing iron chloride hexahydrate ( $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ ) and cobalt chloride hexahydrate ( $\text{CoCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ ) with sodium hydroxide (NaOH). The effect of temperature and reaction time on nanoparticles size and shape were studied. Synthesis at a temperature of 60 °C resulted in nanoparticles with a diameter of 30 nm, while prolonged reaction time resulted in cubic nanoparticles of cobalt ferrite. During synthesis a considerable amount of hydroxide intermediates were formed. The products were purified by magnetic decantation, while the size of the nanoparticles and their characteristic were preserved. The surface of synthesised  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles was modified by the reduction of tetrachloroauric acid with ascorbic acid whereby a layer of gold was formed on the surface of the nanoparticles. Nanoparticles are characterised by dynamic light scattering (DLS), transmission electron microscopy (TEM), Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray powder diffraction (PXRD), thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC) and UV/VIS spectroscopy.

**Thesis includes:** 55 pages, 27 pictures, 2 table, 77 references**Original in:** croatian**Keywords:** cobalt ferrite/co-precipitation/modification/size/temperature**Thesis accepted:** 16.9.2019.**Reviewers:**

1. doc. dr. sc. Aleksandar Széchenyi
2. doc. dr. sc. Tomislav Balić
3. doc. dr. sc. Martina Medvidović-Kosanović

**Thesis deposited in:** Department of Chemistry library, Ul. Franje Kuhača 20, 31 000 Osijek

# SADRŽAJ

|  |    |
|--|----|
| 1. UVOD .....  | 1  |
| 2. LITERATURNI PREGLED .....   | 2  |
| 2.1. Što je nanotehnologija i zašto je značajna?.....  | 2  |
| 2.2. Nanotehnologija u biomedicini .....   | 3  |
| 2.2.1. Primjena superparamagnetnih nanočestica u biomedicini .....                           | 4  |
| 2.2.1.1. Hipertermija .....  | 4  |
| 2.2.1.2. Ciljana dostava lijeka.....   | 4  |
| 2.2.1.3. Senzori i biosenzori .....  | 5  |
| 2.3. Klasifikacija nanočestica.....  | 6  |
| 2.4. Magnetizam (nano)materijala.....  | 8  |
| 2.4.1. Superparamagnetne nanočestica.....  | 10 |
| 2.5. Struktura spinel ferita.....  | 11 |
| 2.5.1. Struktura i svojstva kobalt ferita $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .....                    | 12 |
| 2.6. Metode sinteze superparamagnetnih nanočestica .....                                     | 13 |
| 2.6.1. Hidrotermalna sinteza .....   | 14 |
| 2.6.2. Sol-gel sinteza .....   | 14 |
| 2.6.3. Koprecipitacija .....   | 15 |
| 2.7. Mehanizam nukleacije i rasta nanočestica .....  | 16 |
| 2.8. Modifikacija površine nanočestica zlatom.....   | 17 |
| 2.9. Metode karakterizacije .....  | 19 |
| 2.9.1. Transmisijski elektronski mikroskop (TEM) .....                                       | 19 |
| 2.9.2. Infracrvena spektroskopija (IR).....  | 21 |
| 2.9.3. Termogravimetrijska analiza (TGA) i diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)..... | 22 |
| 2.9.4. Rentgenska difrakcijska analiza (XRD).....  | 23 |
| 2.9.5. UV/VIS spektroskopija.....  | 25 |
| 2.9.6. Dinamičko raspršenje svjetlosti (DLS).....  | 26 |
| 3. EKSPERIMENTALNI DIO .....   | 28 |

|  |    |
|--|----|
| 3.1. Sinteza kobalt ferit nanočestica koprecipitacijskom metodom.....                              | 28 |
| 3.1.1. Utjecaj temperature.....  | 28 |
| 3.1.2. Utjecaj vremena reakcije.....   | 29 |
| 3.1.3. Utjecaj pročišćavanja produkta .....  | 29 |
| 3.1.3.1. Pročišćavanje sa ultračistom vodom i etanolom .....                                       | 29 |
| 3.1.3.2. Pročišćavanje magnetskom dekantacijom .....   | 30 |
| 3.1.3.3. Pročišćavanje snižavanjem pH vrijednosti reakcijske smjese .....                          | 30 |
| 3.1.3.4. Pročišćavanje kalcinacijom produkta .....   | 30 |
| 3.2. Modifikacija površine nanočestica $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ zlatom.....                       | 31 |
| 3.3. Instrumentalne metode i uređaji .....   | 32 |
| 4. REZULTATI I RASPRAVA .....  | 33 |
| 4.1. Karakterizacija morfologije, veličine i strukture nanočestica kobalt ferita .....             | 33 |
| 4.1.1. Proučavanje utjecaja temperature sinteze na promjer i sastav nanočestica kobalt ferita..... | 33 |
| 4.1.2. Proučavanje utjecaja vremena reakcije na morfologiju nanočestica kobalt ferita.....         | 35 |
| 4.1.3. Proučavanje utjecaja pročišćavanja na sastav nanočestica kobalt ferita.....                 | 37 |
| 4.1.3.1. Utjecaj pročišćavanja sa ultračistom vodom i etanolom .....                               | 37 |
| 4.1.3.2. Utjecaj pročišćavanja magnetskom dekantacijom.....  | 38 |
| 4.1.3.3. Utjecaj pročišćavanja snižavanjem pH vrijednosti reakcijske smjese....                    | 40 |
| 4.1.3.4. Utjecaj pročišćavanja kalcinacijom produkta .....   | 41 |
| 4.2. Karakterizacija nanočestica kobalt ferita presvučenih slojem zlata...                         | 45 |
| 5. ZAKLJUČAK.....  | 47 |
| LITERATURNI IZVORI.....  | 48 |

# 1. UVOD

Više od 20 godina intenzivnog istraživanja u polju nanotehnologije danas su omogućila jednostavnu sintezu materijala koji su sastavljeni od nekoliko atoma pa sve do nekoliko tisuća atoma. Primarni ciljevi nanotehnologije su proizvodnja novih i poboljšavanje svojstava postojećih materijala u među koje se ubrajaju i superparamagnetne nanočestice.

Zbog svojih dimenzija od 1 nm do 10 nm te sposobnosti lakog usmjeravanja i zagrijavanja, superparamagnetne nanočestice revolucionizirale su područje biomedicine gdje se koriste kao kontrastni agensi za magnetnu rezonancu, separaciju proteina, ciljanu dostavu lijekova, magnetsku hipertermiju, regeneraciju oštećenog tkiva te kao biosenzori.

U ove svrhe najčešće se koriste nanočestice magnetita koje se lako sintetiziraju. Za razliku od magnetita koji lako oksidira i tako prelazi u maghemit, kobalt ferit je stabilniji na zraku. Nanočestice kobalt ferita mogu se sintetizirati pomoću raznih metoda od kojih je najjednostavnija metoda koprecipitacije. Iako je metoda jednostavna, ova metoda ima puno nedostataka od kojih je najveća ograničena kontrola rasta nanočestica. Cilj ovog diplomskog rada je pronaći optimalni put sinteze superparamagnetnih nanočestice kobalt ferita i pri tome istražiti kako pojedini reakcijski uvjeti utječu na veličinu samih nanočestica. Nakon optimalizacije sinteze i dobivanja nanočestica željene veličine površina nanočestica kobalt ferita se modificirala zlatom, kako bi se tako modificirane nanočestice mogle dalje koristiti u senzorske svrhe. Modificiranim nanočesticama kobalt ferita okarakterizirana je morfologija te je određena veličina i struktura različitim tehnikama.

## 2. LITERATURNI PREGLED

### 2.1. Što je nanotehnologija i zašto je značajna?

Europska komisija prihvatila je 2011. godine prijedlog pod nazivom *Recommendation on the definition of a nanomaterial* u kojoj se nanomaterijali i nanočestice definiraju kao: „Prirodni, slučajni ili umjetno proizvedeni materijali građeni od nevezanih, aglomeriranih ili agregiranih čestica u kojima je 50% ili više čestica ima barem jednu vanjsku dimenziju raspona veličine 1 nm do 100 nm. Dok nanočestice imaju sve tri dimenzije veličine manje od 100 nm ili dvije dimenzije manje od 100 nm i jednu dimenziju na mikro skali, ali posjeduju svojstva karakteristična za nanočestice.“, čime je okončana problematika korištenja naziva nano [1].

Reduciranjem veličine se povećava specifična površina u odnosu na volumen čestice te sve izraženiji postaju kvantno mehanički efekti poput efekta tuneliranja. Posljedica toga su karakteristična fizikalna svojstva, kao što su električna, magnetska, optička i termalna, te kemijska svojstva nanočestica, primjerice reaktivnost. Promjenom veličine dolazi do promjene boje, primjerice boja TiO<sub>2</sub> je na makro razini bijela i ona se gubi redukcijom veličine tih čestice [2, 3].

Upravo nanotehnologija primjenjuje karakteristična fizikalna i kemijska svojstva nanočestica kako bi istražila i razvila nove materijale, strukture, uređaje i sustave s potencijalnom primjenom u različitim poljima znanosti, inženjerstva, tehnologije i medicine [4]. Upotrebom nanotehnologije, svojstva postojećih materijala mogu se poboljšati ili se mogu proizvesti potpuno novi materijali koji su jači, lakši, izdržljiviji, reaktivniji ili imaju veću električnu vodljivost. Postoji već cijeli niz komercijalnih proizvoda koji se temelji na nanomaterijalima ili nanoprocesima, primjer su aditivi na nano skali koji se dodaju polimernim kompozitima koji se onda koriste pri izradi teniskih reketi, bicikala, zaštitnih kaciga, dijelova za automobile i sličnim proizvodima. Osim toga, nanomaterijali se nalaze i u kućanskim proizvodima kao što su sredstva za uklanjanje masnoća i nečistoća [5].

Osim na svakodnevni život, nanotehnologija je utjecala na različita polja znanosti i tehnologije, no svakako najveći utjecaj imala je u području biomedicine.



## 2.2. Nanotehnologija u biomedicini

Usporedbom veličine nanočestica s veličinom virusa, proteina, stanica i ostalih bioloških komponenti (prikazanima u Tablici 1.) istraživači su došli na ideju integracije nanotehnologije i medicine. Upravo tom integracijom nastao je i novi pojam nanomedicine, odnosno nanobiotehnologije. Nanomedicina je objedinila područje medicine, fizike, kemije i inženjerstva materijala i omogućila novi uvid u procese na staničnoj razini kod različitih bolesti i poremećaja, što je na kraju rezultiralo razvojem novih dijagnostičkih i terapijskih uređaja i tehnika [6].

Tablica 1. Dimenzije različitih bioloških komponenata u nanometrима [6].

| BIOLOŠKA KOMPONENTA | DIMENZIJE |
|---------------------|-----------|
| Bakterije           | 1 000 nm  |
| Virusi              | 100 nm    |
| Ribosomi            | 2 – 4 nm  |
| Proteini            | 1 – 20 nm |

U medicini se trenutno koriste različiti nanomaterijali s još raznovrsnijom primjenom, od regeneracije oštećenog tkiva, ciljane dostave lijekova, hipertermije, separacije proteina sve do biosenzora [7].

## 2.2.1. Primjena superparamagnetnih nanočestica u biomedicini

### 2.2.1.1. *Hipertermija*

Zahvaljujući svojim dimenzijama, magnetskim i termičkim svojstvima, superparamagnetne nanočestice je moguće modificirati s različitim biološkim ligandima. Upravo je to razlog njihove ogromne primjenjivosti od dijagnostike do terapije u medicini.

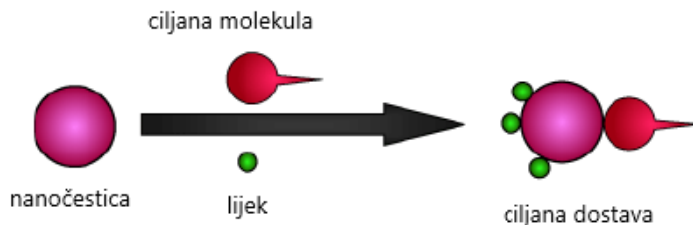
Hipertermija je jedna od metoda liječenja karcinoma. Temelji se na zagrijavanju rakom zahvaćenih organa i tkiva na temperaturama između 41 °C i 46 °C, što utječe na aktivnost regulatornih proteina, kinaza, koje dovode do apoptoze stanice i na taj način ih uništavaju. Metoda koja se koristi temperaturama do 56 °C naziva se termo-ablacija. Pri tim temperaturama dolazi do nekroze, koagulacije i karbonizacije stanica što ograničava njezinu primjenu [8].

Iako su izuzetno efikasni kemoterapeutici, visoke temperature mogu oštetiti i okolna tkiva te uzrokovati promjenu brojnih biomolekula. Moderna klinička hipertermija fokusirana je na optimizaciju termalne homogenosti na umjerenim temperaturama, gdje su se superparamagnetne nanočestice pokazale i više nego korisnima. Zbog svojih magnetskih svojstava i dimenzija, ove nanočestice je moguće zagrijati uz pomoć vanjskog magnetskog polja [8]. Uslijed oscilacija magnetskog momenta unutar čestica dolazi do oslobađanja energije magnetskog polja u obliku topline. Nanočestice se ili ubrizgavanjem ili pomoću ciljanih stanica usmjeravaju do stanica raka, dok se namještanjem intenziteta i frekvencije magnetskog polja temperatura optimizira i održava na željenoj temperaturi. Na ovaj način se stanice raka mogu selektivnije uništiti, a da se pri tome ne oštete okolne stanice [9].

### 2.2.1.2. *Ciljana dostava lijeka*

U svrhu poboljšanja djelovanja lijekova, snižavanja njihovih koncentracija kao i nuspojava, razvijena je nova metoda dostave lijekova koja uključuje upotrebu superparamagnetnih nanočestica. Uslijed primjene vanjskog magnetskog polja nanočestice

funkcionalizirane željenim lijekom moguće je dostaviti do točno određene stanice (*Slika 1*) [10].



*Slika 1. Shematski prikaz ciljane dostave lijeka pomoću nanočestica [11].*

Nakon unosa funkcionaliziranih nanočestica u krvotok te usmjeravanja do željene stanice pomoću vanjskog magnetskog polja dolazi do njihove koncentracije i otpuštanja lijeka moduliranjem magnetskog polja, enzimske aktivnosti ili fizioloških uvjeta (pH, osmolarnost, temperatura). Na ovaj su način minimalizirane nuspojave te koncentracije potrebnog lijeka. Uspješnost metode ovisi o fizikalnim svojstvima, količini nanočestica, jačini veze između nanočestice i lijeka, veličini i geometriji nanočestica te jačini primijenjenog magnetskog polja [11].

### 2.2.1.3. *Senzori i biosenzori*

U odnosu na standardne senzore, senzori načinjeni od nanočestica posjeduju pojačanu osjetljivost, niže granice detekcije te kraće vrijeme analize [14]. Mogu se koristiti direktno kao nosači u obliku integriranih pretvornika ili kao disperzije koje se pomoću magnetskog polja usmjeravaju na površinu biosenzora.

Kao elektrokemijski uređaji mogu se koristiti za mjerenje struje, napona i impedancije koji su uzrokovani interakcijom analita i kemijski ili biološki modificirane elektrode. Tako su imunosenzori i DNA biosenzori dizajnirani na način da su na radne površine elektroda imobilizirana antitijela, enzimi, tkiva ili DNA. Magnetne nanočestice mogu svojim transportom od redoks vrste do elektrode ili formiranjem tankog sloja oko

elektrode poboljšati postojeću osjetljivost ili sposobnost adsorpcije analita u elektrokemijskim uređajima [12].

Magnetne nanočestice su pronašle svoju primjenu kao katalizatori, nosači biomolekula ili kao separatori u optičkim sensorima, koji se intenzivno koriste za detekciju raznih analita u hrani, okolišnim i kliničkim uzorcima. Za primjenu u sensorima je prije svega zaslužan fenomen lokalizirane površinske plazmonske rezonancije (eng. *Localized Surface Plasmon Resonance*, LSPR). Ovaj fenomen je posljedica interakcije elektromagnetskog vala s vodljivom vrpcom površinskih elektrona metala, a oscilacije elektrona su osjetljive na adsorpciju molekula na površinu metala. Primjerice kod fluorescentnih senzora, upotrebom antigen imobiliziranih nanočestica i primjenom magnetskog polja dolazi do pojačavanja fluorescentnog signala zahvaljujući LSPR fenomenu koji pojačava električno polje čestica i adsorpcijske koeficijente nanočestica a time i osjetljivost senzora [13].

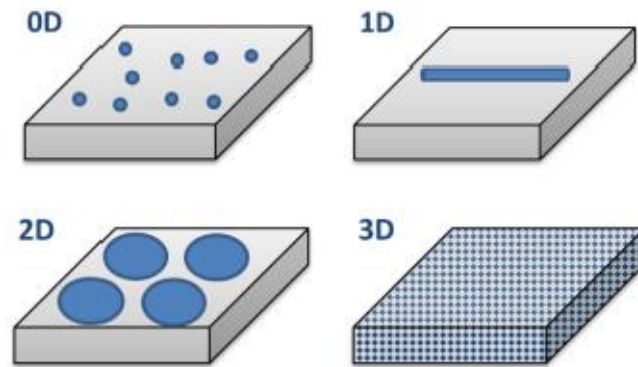
Nedostatke piezoelektričnih uređaja kao što su vlažnost zraka, povećani šumovi i otežana upotreba u otopinama, riješile su magnetne nanočestice s piezoelektričnim svojstvima. QCM (eng. *Quartz-crystal microbalance*) se sastoji od kvarcnog kristalnog diska koji sa svake strane sadrži metalnu elektrodu koja vibrira pod utjecajem električnog polja. Frekvencija oscilacije ovisit će o rezu i veličini diska i mijenja se adsorpcijom analita na površinu kristala. Tako je smanjenje frekvencije proporcionalno masi adsorbirane tvari. Do pojačavanja frekvencije upotrebom magnetnih nanočestica dolazi zbog: posjedovanja inherentne piezoelektričnosti magnetnih nanočestica, vezanja i koncentriranja molekula analita na površinu kristala koje im nanočestice omogućuju te zbog sposobnosti magnetnih nanočestica da se ponašaju kao nosači matriksa [14].

### **2.3. Klasifikacija nanočestica**

Nanomaterijale prema dimenzijama klasificiramo kao:

- I. 0D
- II. 1D
- III. 2D

#### IV. 3D (Slika 2).



Slika 2. Klasifikacija nanočestica prema dimenzijama [15].

Tako nanomaterijali kojima su sve vanjske dimenzije na nano skali, između 1 i 100 nm, spadaju u 0D ili nula dimenzionalne. Primjer 0D nanomaterijala su kvantne točke, nanokristali dimenzija manjih od 10 nm koji se koriste kao poluvodiči u različitim elektroničkim uređajima. Širok spektar metalnih oksida, kao što su titanijev oksid, magnezijev oksid ili cinkov oksid također spadaju u skupinu 0D nanomaterijala [6].

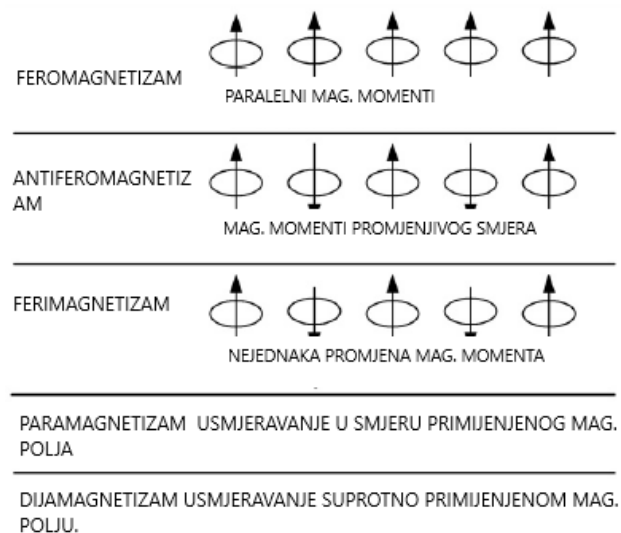
Kod jednodimenzionalnih nanomaterijala ili 1D dvije vanjske dimenzije su na nano skali, dok je treća dimenzija na mikro skali. Nano vlakna, nanocijevi, nano žice i nanoštapići klasificiraju se kao 1D nanomaterijali. Nano vlakna su najčešće građena od anorganskih materijala; ugljika, titanijevog oksida, polivinil klorida, polikarbonata i sl.. Nanocijevi posjeduju šuplju cilindričnu kristalnu strukturu u kojoj su atomi organizirani u pentagone, heksagone i heptagone. Nano žice mogu graditi poluvodiči kao što je silicij, vodiči (npr. Au, Ag, Co) i izolatori (silicijev i titanije dioksid). Nanoštapići se nalaze na granici između 0D i 1D nanomaterijala i posjeduju sposobnost generiranja topline uslijed apsorpcije IR zračenja [7].

Nanomaterijale čija je jedna vanjska dimenzija na nano skali, a koji uključuju tanke filmove i nano presvlake, svrstavamo u 2D ili dvodimenzionalne nanomaterijale. Tanke filmove čine ili keramički ili metalni slojevi debljine nekoliko atoma, a koji se koriste u fizici ili elektroničkim uređajima. Dok se polimeri i kompoziti koriste kao nano presvlake, kako bi im poboljšali tvrdoću, otpornost prema koroziji ili abraziji.

3D ili trodimenzionalni nanomaterijali ne posjeduju vanjske dimenzije na nano skali, ali posjeduju neke unutrašnje značajke na toj skali (tzv. bulk materijali). Tu ubrajamo nanokompozite i nanostrukturalne materijale. Nanokompoziti mogu uključivati 0D, 1D ili 2D nanomaterijale dispergirane u metalnoj, polimernoj ili keramičkoj matrici. Primjer prirodnog nanokompozita su kosti koje su nanokristali kalcijevog hidroksiapatita dispergirani u kolagenu. Nanostrukturalne materijale čine nanoporozne strukture (npr. aerogel sa izrazito niskom termičkom vodljivošću), blok kopolimeri i nanostrukturalni metali i legure [15].

## 2.4. Magnetizam (nano)materijala

Općenito magnetizam materijala određujemo prema njihovom odgovoru na primijenjeno vanjsko magnetsko polje. *Slika 3* prikazuje orijentacije magnetskih momenata<sup>1</sup> u materijalima kod različitih vrsta magnetizama koji se javljaju u prirodi. Tako materijali mogu biti: dijamagnetici, paramagnetici, feromagnetici, antiferomagnetici i ferimagnetici [7].



*Slika 3. Shematski prikaz različitih vrsta magnetizma u materijalima [16].*

<sup>1</sup> Magnetski moment - vektorska fizikalna veličina kojom se opisuju svojstva stalnih magneta i električnih zavojnica kroz koje teče električna struja. (<http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=69665>)

Dijamagnetici pokazuju slabu magnetizaciju primjenom vanjskog magnetskog polja. Također ovakav tip magnetizma obilježava i negativna susceptibilnost<sup>2</sup> koja ne ovisi ni o vanjskom magnetskom polju kao ni o temperaturi. Dijamagnetizam je uočen kod materijala s popunjenim elektronskim ljuskama u kojima su magnetski momenti spareni i međusobno se poništavaju.

Materijali u kojima su magnetski momenti nesporeni i permanentni pokazuju paramagnetna svojstva. Paramagnetizam je uočen kod materijala s nesporenim elektronima u orbitali koje karakterizira i blago pozitivna magnetska susceptibilnost [16]. Primjenom vanjskog magnetskog polja ukupan magnetski moment se usmjerava u smjeru primijenjenog polja, koji se vraća u prvotno stanje kada se vanjski izvor ukloni. Takva vrsta nanočestica značajnu ulogu ima kod separacije proteina i sortiranja stanica, gdje osim velikog paramagnetizma, nanočestice moraju udovoljiti i drugim kriterijima kako bi se upotrijebili u ove svrhe. Neki od tih kriterija su uniformnost veličine, stabilnost u fiziološkim otopinama, te sama veličina nanočestica [6].

Materijali koji posjeduju feromagnetska svojstva imaju paralelne magnetske momente jednakih veličina, a njihova kristalna struktura im omogućuje direktnu interakciju između momenata što značajno povećava gustoću magnetskog toka. Paralelni magnetski momenti mogu uzrokovati spontanu magnetizaciju u odsutnosti vanjskog magnetskog polja. Pojava kašnjenja magnetske indukcije u odnosu na promjenu jakosti magnetskoga polja naziva se magnetska histereza. Kako bi se poništio magnetski moment potrebno je primijeniti magnetsko polje dovoljne jakosti u suprotnom smjeru.

U antiferomagnetike spadaju materijali s jednakim smjerom i iznosom magnetskih momenata poredanih međusobno u antiparalelni položaj koji je rezultat interakcija između susjednih atoma. Iznad Néelove temperature<sup>3</sup> termalna energija je dovoljno jaka da nadvlada interakcijski efekt susjednih atoma i uzrokuje nasumičnu oscilaciju momenata što se manifestira kao paramagnetizam [17].

Ferimagnetizam pokazuju materijali čiji su magnetski spinovi posloženi paralelno i antiparalelno kao kod antiferomagnetika, ali imaju isti smjer i različit iznos te suprotnu

---

<sup>2</sup> Magnetska susceptibilnost – fizikalna veličina kojom se opisuje svojstvo tvari da može biti magnetizirana u magnetskom polju. (<http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=69743>)

<sup>3</sup> Néelova temperatura ( $T_N$ ) - kritična temperatura iznad koje antiferromagnetna tvar postane paramagnetična. (<https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=Neelova+temperatura>)

orijentaciju. Makroskopska svojstva su slična feromagneticima, a iznad Néelove temperature postaju paramagentici [18].

#### 2.4.1. Superparamagnetne nanočestice

Kvantni efekt i smanjenje veličine magnetnih nanočestica rezultira formiranjem jedne magnetske domene<sup>4</sup> što za posljedicu ima pojavu superparamagnetizma.

Superparamagnetizam je vrsta magnetizma koja se javlja kod malih fero- i ferimagnetskih nanočestica, preciznije kod nanočestica veličine do nekoliko desetaka nanometara. Ovakve vrste nanočestica se sastoje od jedne magnetske domene u kojoj su svi magnetski momenti usmjereni u istom smjeru [19, 21]. Smjer magnetizacije može se mijenjati nasumičnom primjenom topline. Eksperimentalno je dokazana ovisnost koercitivnosti ( $H_c$ )<sup>5</sup> i promjera nanočestica, gdje smanjenjem promjera nanočestica do 40 nm koercitivnost raste. Prestanak formiranja zatvorene magnetske gustoće toka kod čestica malog promjera više nije energetski favorizirano, stoga magnetska domena postaje veličinom sličnija promjeru čestica. Taj promjer čestica definira se kao kritična veličina ( $D_c$ ) pri kojoj materijal prelazi iz multi u mono domenu. Smanjenjem promjera ispod 20 nm dolazi do pretvorbe feromagneta u superparamagnet [19, 22].

Primjenom vanjskog magnetskog polja superparamagneti se počinju ponašati slično paramagnetima s time da im je magnetska susceptibilnost puno veća. U odsutnosti vanjskog magnetskog polja ukupan magnetski moment superparamagnetnih nanočestica im je jednak nuli [20, 23].

---

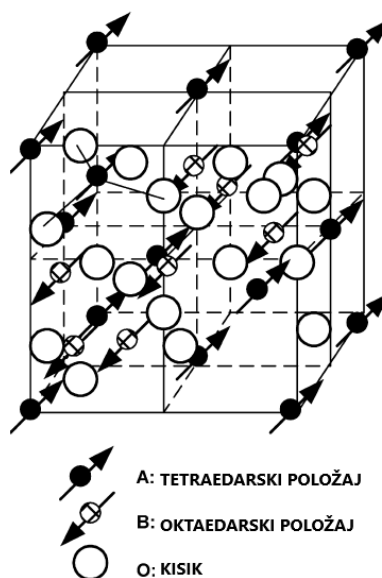
<sup>4</sup> Magnetska domena - područje unutar feromagnetskih materijala gdje su magnetski dipoli orijentirani paralelno što rezultira magnetskim momentom. (<http://struna.ihj.hr/naziv/magnetska-domena/18805/>)

<sup>5</sup> Koercitivnost ( $H_c$ ) - svojstvo feromagneta da se opire demagnetizaciji (<http://struna.ihj.hr/naziv/koercitivnost/18354/>)



## 2.5. Struktura spinel ferita

Opća formula spinel ferita je  $\text{MeFe}_2\text{O}_4$ , gdje Me predstavlja neki od metala (Fe, Co, Ni, Zn, Mn, Mg). Slika 4 shematski prikazuje strukturu spinel ferita u kojoj atomi kisika čine centriranu kubičnu slagalinu u kojoj  $\text{Me}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$  zauzimaju različit položaj, tetraedarski i oktaedarski, pa je ukupna lokalna simetrija oba mjesta različita. Postoji 8 tetraedarskih i 16 oktaedarskih mjesta u kojima su kationi metala koordinirani kisikom.



Slika 4. Shematski prikaz strukture spinel ferita [24].

Strukturu u kojoj kationi  $\text{Me}^{2+}$  zauzimaju tetraedarski položaj, a  $\text{Fe}^{3+}$  oktaedarski položaj, nazivamo normalnim spinelom. Dok strukturu u kojoj kationi  $\text{Fe}^{3+}$  isključivo zauzimaju tetraedarski položaj, a oktaedarski položaj nasumično zauzimaju kationi  $\text{Me}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$ , nazivamo inverznim spinelom.

Ovisno o raspodjeli kationa postoje 3 tipa spinel ferita:

- 1) Normalni spinel ferit – kationi  $\text{Me}^{2+}$  zauzimaju tetraedarski položaj, a  $\text{Fe}^{3+}$  oktaedarski. Strukturna formula glasi  $\text{Me}^{2+}[\text{Fe}_2^{3+}]\text{O}_4^{2-}$ . Primjer je cinkov ferit ( $\text{Zn}^{2+}[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4^{2-}$ ).
- 2) Inverzni spinel ferit – kationi  $\text{Me}^{2+}$  zauzimaju oktaedarski položaj, a  $\text{Fe}^{3+}$  tetraedarski i oktaedarski položaj. Strukturna formula glasi  $\text{Fe}^{3+}[\text{Me}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4^{2-}$ . Primjer su magnetit  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , te feriti  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  i  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

- 3) Miješani spinel feriti – kationi  $Me^{2+}$  i  $Fe^{3+}$  zauzimaju i oktaedarski i tetraedarski položaj. Strukturna formula im glasi  $Me_{1-\delta}^{2+}Fe_{\delta}^{3+}[Me_{\delta}^{2+}Fe_{2-\delta}^{3+}]O_4^{2-}$ , gdje  $\delta$  predstavlja stupanj inverzije. Primjer je  $MnFe_2O_4$  čiji stupanj inverzije iznosi 0,2 pa je strukturna formula  $Mn_{0.8}^{2+}Fe_{0.2}^{3+}[Mn_{0.2}^{2+}Fe_{1.8}^{3+}]O_4^{2-}$ .

Spinel feriti pokazuju ferimagnetska svojstva, pri čemu su magnetski momenti kationa u tetraedarskom i oktaedarskom položaju paralelni jedan u odnosu na drugi. Magnetska svojstva ovisit će o vrsti kationa  $Me^{2+}$  i raspodjeli iona između oktaedarskog i tetraedarskog položaja [24].

### 2.5.1. Struktura i svojstva kobalt ferita $CoFe_2O_4$

Jedan od najvažnijih magnetskih materijala je kobalt ferit s Curie temperaturom<sup>6</sup> od 793 K (520 °C), visokom koercitivnošću (4,3 kOe) pri sobnoj temperaturi i promjeru 40 nm, umjerenom magnetizmom zasićenja<sup>7</sup> (80 emu g<sup>-1</sup>) pri sobnoj temperaturi za bulk materijal, visokom konstantom anizotropije<sup>8</sup> ( $18 \times 10^4 - 39 \times 10^4$  J m<sup>-3</sup>), izvrsnom kemijskom stabilnošću i mehaničkom tvrdoćom (*Tablica 2*).

*Tablica 2. Pregled magnetnih svojstava određenih ferita [26].*

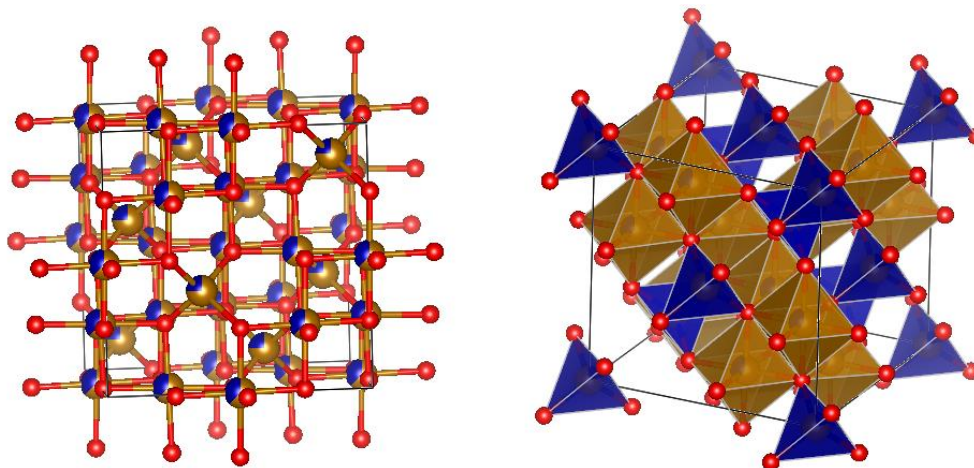
| FERIT       | RT<br>MAGNETIZACIJA<br>ZASIĆENJA<br>$M_s$ (emu g <sup>-1</sup> ) | KONSTANTA<br>ANIZOTROPIJE<br>$K_1$ ( $\times 10^4$ J m <sup>-3</sup> ) | CURIE<br>TEMPERATURA<br>$T_c$ (°C) |
|-------------|--|--|------------------------------------|
| $Fe_3O_4$   | 90 -100  | -1,2   | 585                                |
| $NiFe_2O_4$ | 56   | -0,68  | 585                                |
| $CoFe_2O_4$ | 80 – 94  | 18 – 39  | 520                                |
| $MnFe_2O_4$ | 80   | -0,25  | 300                                |

<sup>6</sup> Curie temperatura ili Curie točka ( $T_c$ ) - temperatura na kojoj materijal postaje paramagnetičan. Povećanjem temperature oscilacije atoma i iona u kristalnoj rešetki tako su velike da dolazi do proizvoljne orijentacije rezultirajućih magnetnih momenata i metal prestaje biti feromagnetičan.

(<https://glossary.periodni.com/rjecnik.php?hr=Curie+temperature>)

<sup>7</sup> Magnetizam zasićenja - najveća moguća magnetizacija feromagnetskoga materijala u vanjskome magnetskom polju pri čemu su magnetske domene dominantno orijentirane u smjeru vanjskoga magnetskog polja. (<http://struna.ihj.hr/naziv/magnetizam-zasicenja/20223/>)

<sup>8</sup> Magnetokristalna anizotropija – energija potrebna za magnetizaciju materijala u određenom smjeru. Kobalt ferit posjeduje kubičnu anizotropiju. ([http://www.irm.umn.edu/hg2m/hg2m\\_c/hg2m\\_c.html](http://www.irm.umn.edu/hg2m/hg2m_c/hg2m_c.html))



Slika 5. Shematski prikazi strukture spinel ferita gdje su atomi kisika označeni crveno,  $\text{Co}^{2+}$  plavo, a  $\text{Fe}^{3+}$  smeđe-žuto.

Kobalt ferit spada u skupinu inverznih spinel ferita u kojemu kationi  $\text{Co}^{2+}$  zauzimaju oktaedarski položaj, dok kationi  $\text{Fe}^{3+}$  podjednako zauzimaju oktaedarski i tetraedarski položaj (Slika 5). Strukturna formula glasi  $(\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}) [\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}]\text{O}_4$ , gdje x ovisi o reakcijskim parametrima sinteze [25].

## 2.6. Metode sinteze superparamagnetnih nanočestica

Najvažniji korak u sintezi je odabir same metode jer će ona naposljetku odrediti finalnu veličinu i oblik nanočestica, kristaličnost kao i njihova magnetska svojstva. Postoje brojne metode kojima je moguće sintetizirati superparamagnetne nanočestice, kao što su mikroemulzijska [27], sol-gel [28], sonokemijska [29], hidrotermalna [30], termalna dekompozicija [31], poliol [32], mikrovalna [33], elektrosprej [34] i koprecipitacijska tehnika [35] te sprej piroliza [36] i protočna injekcijska sinteza [37]. Osim toga, kod sinteze se mogu upotrebljavati i laserska piroliza [38] te sinteza uz bakterije [39].

Sinteza superparamagnetnih nanočestica je kompleksan proces zbog njihove koloidalne prirode. Glavni problem predstavlja optimizacija reakcijskih uvjeta da bi se dobile monodisperzne nanočestice željene veličine. Kako bi se problem riješio, potrebno je pronaći i kontrolirati reakcijske uvjete kao što su temperatura, pH, koncentracije reagenasa, kod svake od navedenih metoda [40].

### 2.6.1. Hidrotermalna sinteza

Hidrotermalna ili solvotermalna metoda najraširenija je metoda sinteze magnetnih nanočestica. To je metoda u kojoj u zatvorenom sustavu, pri visokoj temperaturi (između 100 °C i 1 000 °C) i visokom tlaku ( $1 \times 10^5$  do  $1 \times 10^9$  Pa), te u prisutnosti vodenog otapala ili mineralizatora dolazi do fizikalno-kemijskih promjena [41].

Parametri koji određuju svojstva i veličinu produkata su temperatura, tlak, pH, koncentracija prekursora te trajanje sinteze. Dok se sama sinteza provodi u autoklavu koji je načinjen od nehrđajućeg čelika i hermetički je zatvoren kako bi mogao podnijeti visoke temperature i tlakove za vrijeme sinteze. Trebao bi biti inertan na korištene prekursore, no kako to često nije slučaj koriste se dodatni umetci koji su načinjeni od različitih materijala (Fe, Cu, Au, Ag, Pt, Ti, stakla, kvarca i teflona) ovisno o prekursorima koji će se koristiti.

Ova vrsta sinteze temelji se na topljivosti anorganskih soli u vodi u uvjetima visokog tlaka i temperature, što dovodi do kristalizacije otopljene tvari u fluidu. „In situ“ reakcije do kojih pri tome dolazi možemo klasificirati kao oksidacijsko-redukcijske reakcije, reakcije hidrolize, termolize, dvostruke izmjene te reakcije nastanka kompleksa. Tako je nastanak nanočestica ferita rezultat reakcije hidrolize i oksidacije.

Kao glavne prednosti ove metode ističu se izvrsna kontrola veličine i oblika čestica, te visoka homogenost i kristaličnost. Dok je glavni nedostatak nemogućnost praćenja rasta kristala [42].

### 2.6.2. Sol-gel sinteza

Sol-gel sinteza jedna je od metoda koje se koriste za sintezu metalnih oksida, a zasniva se na reakcijama hidrolize i kondenzacije prekursora u otopini pri čemu nastane „sol“ faza. Ona predstavlja stabilnu disperziju koloidnih čestica (veličine od 1 nm do 1  $\mu$ m) u tekućini. Daljnjom kondenzacijom i povezivanjem čestica nastaju 3D mreže metalnih oksida, tzv. „gel“ faza. Kalcinacijom se iz gela dobiju željene kristalne nanočestice.

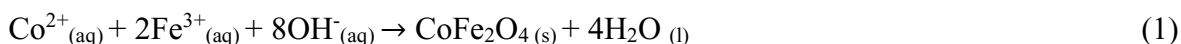
O svojstvima gela će ovisiti struktura finalne krutine. Glavni parametri koji utječu na kinetiku, rast, strukturu i svojstva gela su otapalo, temperatura, priroda i koncentracija prekursora, pH i brzina miješanja [42, 43].

Kao prekursori najčešće se koriste anorganske soli, soli organskih kiselina ili metalni alkoksidi. Prekursori podliježu hidrolizi nakon čega slijedi kondenzacija i nastanka „sol“ faze. Polimerizacijom dolazi do stvaranja „gel“ faze iz koje se kalcinacijom dobivaju kristalne nanočestice metalog oksida.

Ova metoda je idealna za pripravu finih prašaka i filmova, a kao prednosti ističu se visoka čistoća i homogenost produkata, kao i dobra kontrola veličine nanočestica. Dok su nedostaci visoka cijena i velika reaktivnost pojedinih prekursora [43].

### 2.6.3. Koprecipitacija

Najjednostavnija metoda sinteze nanočestica upravo je metoda koprecipitacije. Metodu koji je prvi puta izveo Massart (1981.), zasniva se na pripremi željenih oksida iz vodenih otopina soli u prisutnosti jake lužine [44]. Sinteza kobalt ferita zasniva se na jednostavnoj jednadžbi:



Omjer kationa  $\text{Co}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$  je 1:2, a do taloženja metalnih oksida dolazi u rasponu pH između 8 i 14. Oblik kao i veličina nanočestica ovisit će o vrsti soli (kloridi, nitrati, sulfati i perklorati), njihovoj koncentraciji kao i koncentraciji i vrsti lužine (NaOH ili  $\text{NH}_4\text{OH}$ ), redosljedu njihovog miješanja, brzini dodavanja jednog medija u drugi, pH, temperaturi, te brzini miješanja [45, 46].

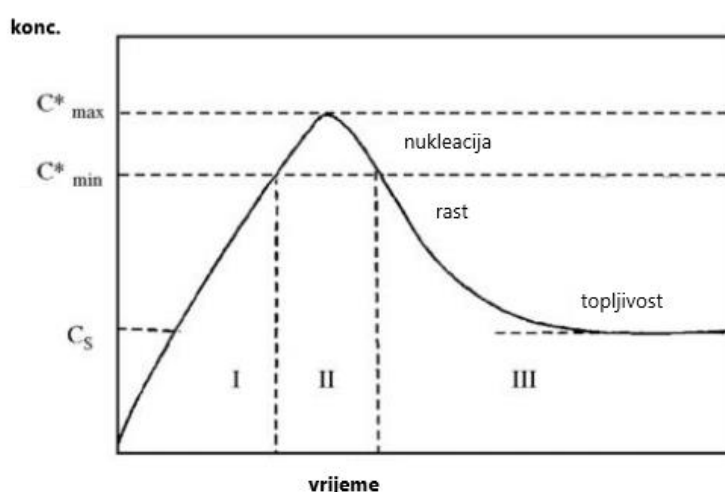
Ovom metodom sinteze nastaju velike količine nanočestica široke distribucije veličine. Glavni nedostaci su nastanak aglomeriranih nanočestica zbog velike specifične površine, te otežana kontrola veličine nanočestica i loša kvaliteta kristala, čiji je uzrok puno veća brzina nastajanja čestica nego homogenizacija reakcijske otopine.

Široka distribucija veličine nanočestica uzrokovana je neprimjerenom odvojenošću dviju faza kod rasta kristala, nukleacije i samog rasta [47].

Jedan od većih problema stvara nastanak novih faza, različitih željeznih hidoksida kao što je goetit ( $\alpha$ -FeO(OH)) [48]. Zbog toga je bitno dobiveni produkt sinteze pročistiti kako bi se udio nastalih hidoksida smanjio. Postoji nekoliko načina pročišćavanja kao što su centrifugiranje i ispiranje vodom [49], kalcinacija [50], zakiseljavanje [51] te magnetska dekantacija [25]. Magnetska dekantacija se najčešće koristi u te svrhe. Ukoliko u reakcijskoj smjesi zastaje goetit koji je antiferomagnetik [52], pomoću magneta je vrlo lako izvesti separaciju željenih superparamagnetnih nanočestica od goetita.

## 2.7. Mehanizam nukleacije i rasta nanočestica

Mehanizam rasta i nukleacije nanočestica ovisi o metodi sinteze kao i o reakcijskim parametrima (pH, temperatura, brzina i redosljed miješanja reaktanata). Tako koprecipitacijskom metodom prvo nastaju nukleusi ili jezgre koje dalje postepeno rastu kao što je opisano LaMer-ovim dijagramom, odnosno klasičnom teorijom nukleacije (*Slika 6*) [53]. LaMer je proučavao proces kristalizacije koloidnog sumpora kojeg je dobio pomoću termičkog razlaganja tiosulfata. Uočio je kako se koncentracija sumpora postupno povećavala s vremenom kako je sinteza napredovala.



Slika 6. LaMer-ov dijagram, gdje je I – faza prije nukleacije, II – nukleacija, III – rast [53].

Iz LaMer-ovog dijagrama je vidljivo kako postoje tri faze kristalizacije: faza prije same nukleacije ili faza u kojoj se postiže prezasićenost, nukleacija i rast kristala. U prvoj fazi dolazi do postepenog porasta koncentracije slobodnih monomera u otopini, nakon čega slijedi naglo smanjenje koncentracije slobodnih monomera uzrokovano nukleacijom. Monomeri se talože na već postojeće nukleuse što se naziva fazom rasta kristala. Kristali će rasti do određenog promjera, što ovisi o koncentracije otopine, dok će prekoračenjem te koncentracije doći do njihovog otapanja [54].

Koncentracija otopljene tvar preduvjet je za prvu fazu kristalizacije, postizanje prezasićenosti otopine. To se može postići na nekoliko načina, kao što je hlađenje otopine, otparavanje otapala, vakuum kristalizacijom, isoljavanjem i sličnim metodama kojima je zajedničko to da je kemijski potencijal čvrste tvari manji u odnosu na kemijski potencijal iste tvari u otopljenom obliku, odnosno dolazi do smanjenja topljivosti soli.

Stvaranjem nukleusa nastupa faza nukleacije koja može biti heterogena, nukleacija se odvija na česticama nečistoća koje se nalaze u otopini, ili homogena, nastanak nukleusa produkta.

Rast kristala zadnja je faza, u kojoj se slobodni monomeri talože na već postojeće nukleuse. Ova faza ovisi o temperaturi i koncentraciji otopine u blizini površine kristala, ali i o strukturi i vezama unutar kristala [53].

Da bi dobili monodisperzne nanočestice pomoću koprecipitacije, vrlo je važno faze nukleacije i rasta držati odvojenima. Broj nastalih nanonkristala ovisit će o broju nastalih nukleusa i na njega se tijekom faze rasta kristala ne može utjecati. Stoga je važno reakcijske uvjete podesiti upravo prije procesa nukleacije [54].

## **2.8. Modifikacija površine nanočestica zlatom**

Često se površine nanočestica modificiraju ili funkcionaliziraju kako bi se promijenila ili povećala koloidna stabilnost nanočestica u disperznim sustavima ili kako bi se promijenila kompatibilnost između nanočestica i drugih materijala. Također, modifikacija ima veliku ulogu kod reduciranja agregacije nanočestica. Uzrok agregiranja nanočestica je

termodinamička nestabilnost koja se može spriječiti elektrostatičnim potencijalom koji se nalazi na granici dvostrukog sloja, tzv. zeta potencijalom. Ukoliko se čestica nalazi u suspenziji oko nje su formirana dva tekuća sloja Sternov ili unutarnji sloj u kojemu su ioni čvrsto vezani te difuzijski ili vanjski sloj, u kojemu ioni nisu tako čvrsto vezani. Između ta dva sloja nalazi se granica unutar koje ione tvore stabilnu jedinku, a na toj granici nalazi se potencijal koji se naziva zeta potencijalom. Upravo je zeta potencijal glavni pokazatelj stabilnosti koloidnih suspenzija. Što je zeta potencijal veći veća je i stabilnost suspenzije. No, ukoliko je zeta potencijal nizak, doći će do agregacije koja se onda može izbjeći modifikacijom same površine nanočestica kako bi se zeta potencijal povećao [55].

Upotrebom fizikalnih i kemijskih metoda modifikacije dolazi do promjene fizikalni, kemijskih, mehaničkih svojstava kao i površinske strukture nanočestica. Metode površinske modifikacije možemo podijeliti na kemijske i adsorpcijske metode.

Pomoću kemijskih modifikacija moguće je poboljšati koloidnu stabilnost nanočestica u različitim disperzijama. Ovaj način modifikacije uključuje kemijsku reakciju između površine nanočestice i materijala kojima se površina želi modificirati.

Adsorpcijska metoda uključuje modifikaciju površine nanočestica različitim polimerima (*grafting*) koji mogu promijeniti kemijsku funkcionalnost i površinsku topologiju nanočestica. Početni volumen između agregiranih nanočestica polako se smanjuje kako se između njih ugrađuju makromolekularni lanci. Na ovaj način nanočestice mogu postati hidrofobne što ima veliku ulogu kod primjene.

Metoda izmjene liganda, čiji mehanizam nije razjašnjen, uključuje i kemijsku modifikaciju uz pomoć koje se površina nanočestica može prevesti iz hidrofobne u hidrofilnu. Primjer, ukoliko se na površini nanočestica nalaze lanci oleinske kiseline (hidrofobna svojstva površine) tada dodatkom glicina može doći do stvaranja ditiokarbamata koji je topljiv u vodi. Tijekom izmjene liganda veličina, oblik i sastav nanočestica ostaje nepromijenjen [56, 57].

Površine je moguće modificirati s različitim materijala, bilo organskim (primjerice kitozan, alginat, različiti polimeri) ili anorganskim (na primjer zlatom, silikatima), ovisno o daljnjoj upotrebi.

Zlato se pokazalo izvrsnim modifikacijskim materijalom zbog jedinstvenih svojstava koje posjeduje, kao što je lokalizirana površinska plazmonska rezonancija koja pojačava



apsorpciju svjetlosti, što je izuzetno važno kod senzorske primjene. Također, nanočestice modificirane zlatom pokazuju izvrsnu stabilnost, reduciranu agregaciju te biokompatibilnost s različitim ligandima [58].

Metode površinske modifikacije zlatom možemo svrstati u dvije skupine. U prvu skupinu spadaju metode u kojima se atomi zlata direktno nanose na površinu nanočestica. To se odvija pomoću redukcije Au prekursora (na primjer  $\text{HAuCl}_4$ ) u otopini koja sadrži nanočestice, čija se površina često prethodno modificira različitim materijalima (primjerice citratima) kako bi lakše adsorbirala atome zlata. U drugu skupinu spadaju metode u kojima su atomi zlata nanoseni na površinu nanočestica koje sadrže Au nukleuse. U ovoj metodi Au nukleusi služe kao nukleacijsko mjesto kako bi olakšali nastanak zlatnog omotača oko površine nanočestica [59].

## **2.9. Metode karakterizacije**

Jedan od najvažnijih koraka kod eksperimentalnih istraživanja je karakterizacija koja daje uvid u rezultate i na taj način određuje idući korak u radu. U ovom radu su korištene iduće metode: transmisijska elektronska mikroskopija, infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom, termogravimetrijska analiza, diferencijalna pretražna kalorimetrija, rentgenska difrakcijska analiza, UV/VIS spektroskopija i dinamičko raspršenje svjetlosti.

### **2.9.1. Transmisijski elektronski mikroskop (TEM)**

Transmisijski elektronski mikroskop (TEM) je uređaj koji daje uvid u oblik, kristaličnost, veličinu i distribuciju veličine nanomaterijala. Ovaj mikroskop radi na istom principu kao i obični svjetlosni mikroskop, ali umjesto snopa svjetlosti koristi elektrone [61].



Slika 7. Shematski prikaz komponenta TEM-a [61].

Sastoji od se od tri glavna dijela: elektronskog pištolja, sustava leća i fluorescentnog zaslona (Slika 7). Elektronski pištolj služi kao izvor elektronskog snopa, a sačinjavaju ga katoda, Wehneltov cilindar i anoda s velikom razlikom u potencijalu u odnosu na katodu. Volframova nit, katoda, zagrijavanjem emitira elektrone koje Wehneltov cilindar usmjerava na anodu. Zbog razlike u potencijalu između katode i anode elektroni ubrzavaju, a njihov snop elektronska leća usmjerava na uzorak. Prilikom susreta elektrona sa atomima uzorka može doći do dvije vrste interakcija elastičnog (elektron se reflektira s nepromijenjenom energijom) i neelastičnog (početna energija elektrona je smanjena – transmitirani elektroni, Augerovi i sekundarni elektroni) raspršenja, dok preostali nerasprišeni elektroni čine elektronsku sliku uzorka. Sustavi leća omogućuju uvećanje slike, gdje upravo o kvaliteti leća ovisi prostorna rezolucija slike. Fluorescentni zaslon koristi se za prevođenje elektronske slike u vidljiv oblik. Najčešće se kao fluorescentni zaslone koriste metalne ploče presvučene tankim slojem fluorescirajućeg praha.

Zbog svoje sposobnosti velikog uvećanja i razlučivanja, TEM nadmašuje mogućnosti optičkog mikroskopa, što proizlazi iz puno manjih valnih duljina elektrona u odnosu na valnu duljinu svjetlosti. Tako granica razlučivanja TEM-a danas iznosi 0,1 nm uz povećanje od 1,5 milijuna puta [60].



Oni zagrijavanjem na visokim temperaturama rutine zagrijavane na visokoj temperaturi emitiraju IR zračenje koje se sustavom leća i zrcala prenosi na Michelsonov interferometar (MI). MI se sastoji od djelatnika zrake te pomičnog i stacionarnog ogledala. U MI dolazi do razdvajanja zrake koje se pomoću ogledala ponovno rekombiniraju i interferiraju te dalje prenose na uzorak. S obzirom na to da je put jedne zrake uvijek isti, dok se drugi mijenja s pomicanjem zrcala signal koji se pri tom mjeri je rezultat upravo interferencije te zrake. Detektori, npr. termalni, piroelektrični ili fotokonduktivni, mjere količinu energije za svaku frekvenciju. Na kraju nastaju interferogrami koje treba dekodirati da bi dobili spektre. Za dekodiranje se koristi Fourierova transformacija pomoću koje se računaju superpozicije sinusnih i kosinusnih valova za određene funkcije. Na kraju se dobivaju IR spektri koje dijelimo na dva dijela: područje otiska prsta ( $< 1\ 000\ \text{cm}^{-1}$ ) i područje funkcionalnih skupina ( $4\ 000 - 1\ 000\ \text{cm}^{-1}$ ) iz kojih dobivamo podatke o našem uzorku [63].

### 2.9.3. Termogravimetrijska analiza (TGA) i diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

Termogravimetrijska analiza jedna je od najčešće korištenih metoda termičke analize, a temelji se na mjerenju promjene mase uzorka u ovisnosti o vremenu ili temperaturi. Kod analize je važno odrediti pojedini korak u kojem dolazi do promjene mase kao i temperaturu prijelaza. Promjena mase izražava se kao postotni udio od početne mase.

TGA omogućuje kvantitativnu i kvalitativnu analizu. Tako se pomoću TGA može odrediti sastav uzorka, udio anorganskog i organskog dijela u uzorku, te mehanizam i kinetika razlaganja.

Uređaj se sastoji od izuzetno osjetljive vage koja je povezana s posudicom za uzorak, peći i računalom. Uzorak se uz istovremeno zagrijavanje ili hlađenje važe uz promjenu temperature u određenom vremenu. Tako se uzorak može zagrijati do temperature od  $2\ 000\ ^\circ\text{C}$ . Promjena mase se može pratiti ili u ovisnosti o vremenu pa se to naziva izotermička termogravimetrija, ili u ovisnosti o temperaturi što se naziva dinamička termogravimetrija [64].

Diferencijalna pretražna kalorimetrija metoda je termalne analize koja prati ovisnost toplinskih efekata o temperaturi. Temelji se na mjerenju razlike topline koju je potrebno

dovesti uzorku i standardu da im se povisi temperatura. Površina ispod pikova koristi se za određivanje entalpije pojedine promjene.

DSC se koristi za određivanje temperature polimornih prijelaza, temperature kristalizacije, vrelišta i tališta te entalpije pojedinih faznih prijelaza.

Postoje dvije izvedbe DSC uređaja. Kod DSC toplinskog toka fizikalno-kemijske promjene se izražavaju kao razlika toplinskog toka u odnosu na standard koji se paralelno prati. Te DSC uređaj koji se sastoji od dvije mjerne ćelije, jedne za uzorak druge za standard, koje se tijekom analize zagrijavaju odvojeno te se mjeri snaga primijenjena na grijač potrebna za kompenzaciju temperaturne razlike između uzorka i standarda. U principu se DSC uređaj sastoji od komora za uzorke, grijača i računala sa odgovarajućim programom [65].

#### 2.9.4. Rentgenska difrakcijska analiza (XRD)

Rendgenska difrakcijska analiza (eng. *X-Ray Diffraction*, XRD) je nedestruktivna metoda koja se koristi za dobivanje informacija o kristalnoj i kemijskoj strukturi uzorka, odnosno za određivanje kristalne i molekulske strukture.

Metoda se temelji na difrakciji rendgenskih zraka čije valne duljine odgovaraju udaljenosti između atoma ( $10^{-10}$  m). Da bi došlo do difrakcije zračenja valna duljina uzorka mora biti u korelaciji sa dimenzijama kristalne rešetke uzorka. Kada takva rendgenska zraka „padne“ na kristal, njezini atomi ili ioni djeluju kao sekundarni izvori zračenja. Rendgensko zračenje dio svoje energije prenosi elektronskom oblaku atoma, koji potom zrače rendgenske zrake iste valne duljine. Između tih zraka može doći do međudjelovanja, gdje se dio valova pojačava a dio slabi ili poništava. Tu pojavu nazivamo difrakcijom [66].

Braggov zakon i Laueovi uvjeti za difrakciju objašnjavaju fenomen difrakcije. Braggov zakon prikazuje se jednađbom:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (2)$$

gdje je  $n$  cijeli broj,  $\lambda$  valna duljina,  $d$  razmak između ravnina atoma, a  $\theta$  Braggov kut. Kut između upadnih rendgenskih zraka i kristalnih ravnina u kojima sekundarno zračenje pokazuje maksimalni intenzitet naziva se Braggov kut. Iz ove jednađbe je moguće odrediti

razmak između ravnina atoma u kristalnoj rešetci, ukoliko su poznata valna duljina rendgenskog zračenja i Braggov kut. Pomoću razmaka i intenziteta moguće je odrediti koja je kristalna tvar prisutna.

Laueovi uvjeti difrakcije prikazani su jednadžbama:

$$(s - s_0)a_1 = h\lambda \quad (3)$$

$$(s - s_0)a_2 = k\lambda \quad (4)$$

$$(s - s_0)a_3 = l\lambda \quad (5)$$

gdje su  $h, k, l$  cijeli brojevi, tj. Millerovi indeksi difrakcijskih ravnina koji određuju orijentaciju ravnina prema kristalnim osima. Ukoliko su Braggov zakon i Laueovi uvjeti zadovoljeni moguće je izračunati intenzitet zračenja u točki difrakcijskog maksimuma.

Ovisno o vrsti uzorka postoji rendgenska difracija monokristala i polikristala tj. praha. U ovom radu korištene je metoda praha.

Rendgenska difrakcija na prahu (eng. *Powder X-Ray Diffraction*, PXRD) metoda je kod koje se rendgensko zračenje usmjerava na ravnu površinu usitnjenog uzorka. Dolazi do difrakcije zračenja različitim intenzitetom koji se mjeri u ovisnosti o kutu difrakcije pomoću fotografskog filma ili pokretnog detektora povezanih sa računalom (difraktometar). Veličinu čestica moguće je tada izračunati pomoću Scherrerove formule koja glasi:

$$D_p = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (6)$$

Gdje  $D_p$  predstavlja prosječnu veličinu kristalne rešetke,  $K$  bezdimenzijski faktor oblika (obično je to 0.9),  $\lambda$  označava valnu duljinu X-zračenja,  $\beta$  širinu linija na polovini visine iskazana u radijanima, a  $\cos \theta$  je Braggov kut.

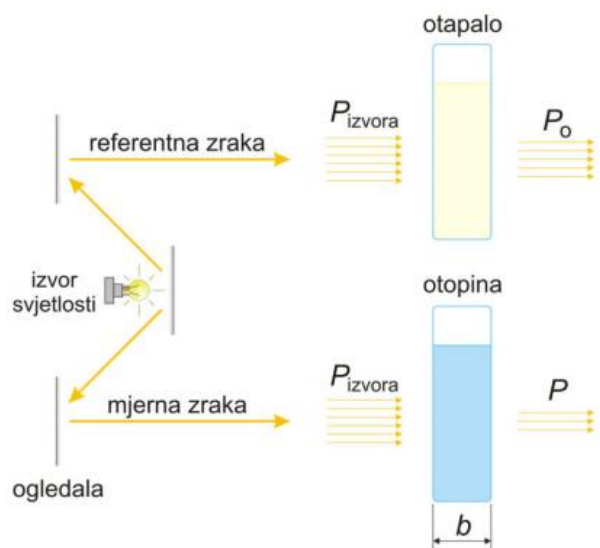
Pomoću PXRD-a mogu se dobiti podatci o kristalčnosti ili amorfности uzorka, jediničnoj ćeliji kristalne tvari, broju atoma, kristalnoj fazi i stupnju kristalčnosti uzorka [67].

### 2.9.5. UV/VIS spektroskopija

Vrsta molekulske spektroskopije koja se temelji na apsorpciji ultraljubičastog, vidljivog i infracrvenog zračenja široko se primjenjuje za kvalitativnu i kvantitativnu analizu organskih i anorganskih uzorka.

Molekula uzorka može apsorbirati energiju elektromagnetskog vala pri čemu dolazi do porasta energije. Kako su energije molekula kvantizirane molekula može apsorbirati samo fotone određene energije. Iz apsorpcijskog spektra tvari tako je moguće očitati molekularnu strukturu tvari [68].

Spektrofotometar (*Slika 9*) se sastoji od izvora zračenja, selektora valnih duljina, držača uzorka, detektora i sustava za obradu i prikaz podataka. Postoje dvije vrste spektrofotometara jednosnopni i dvosnopni. Kod jednosnopnog spektrofotometra intenzitet propuštenog zračenja kroz uzorak se mjeri nakon snimanja slijepe probe, dok se kod dvosnopnog upadni snop zračenja dijeli na dva pri čemu jedan služi kao referentni snop, dok drugi prolazi kroz uzorak.



Slika 9. Shematski prikaz dvosnopnog spektrofotometra [69].

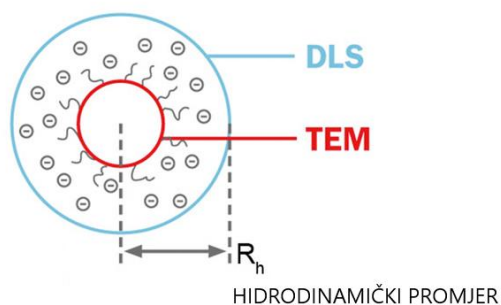
Pomoću Lambert-Beerovog zakona moguće je opisati apsorbanciju otopine te odraditi kvantitativnu analizu uzorka jer je koncentracija proporcionalna apsorbanciji:

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} = \epsilon bc \quad (7)$$

gdje je  $A$  apsorbancija,  $T$  transmitancija,  $P_0$  intenzitet upadnog zračenja,  $P$  intenzitet propuštenog zračenja,  $\epsilon$  molarni apsorpcijski koeficijent,  $b$  duljina puta zračenja kroz uzorak, a  $c$  koncentracija uzorka [70].

### 2.9.6. Dinamičko raspršenje svjetlosti (DLS)

Metoda dinamičkog raspršenja svjetlosti (eng. *Dynamic Light Scattering*, DLS) koristi se za određivanje hidrodinamičkog promjera nanočestica (Slika 10). Kada je nanočestica okružena tekućim medijem, njezina površina ostvaruje razne interakcije sa molekulama i ionima otopine i na taj način tvori dodatan sloj koji se naziva hidrodinamičkim promjerom, ukoliko je riječ o vodi. Za sferne čestice hidrodinamički promjer je jednak stvarnom promjeru, dok se za čestice iregularnog oblika ta dva promjera razlikuju [71].



Slika 10. Usredba promjera nanočestica određenih TEM-om i DLS-om [72].

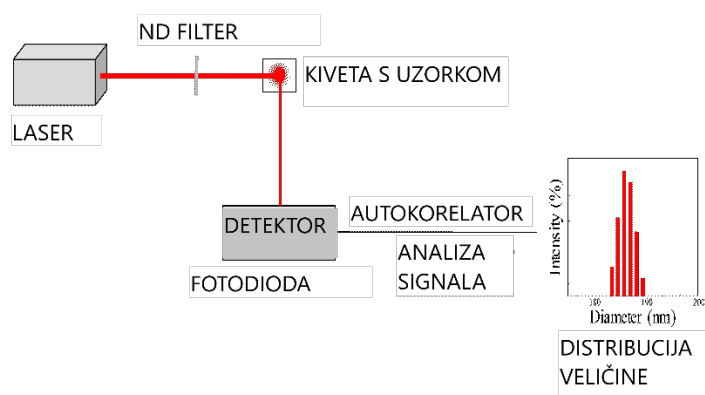
Na temperaturama iznad apsolutne nule sve se koloidne čestice, suspendirane u tekućoj ili plinovitoj fazi, gibaju Brownovim gibanjem. To je slučajno kretanje čestica uzrokovano interakcijom čestica sa molekulama otapala koje ju okružuju. Na brzinu Brownovog gibanja utječu veličina čestica, temperatura i viskoznost uzorka. Tako se velike čestice kreću sporije nego manje čestice. Pomoću DLS-a se mjeri brzina Brownovog gibanja, dok se hidrodinamički promjer računa prema Stokes-Einsteinovoj jednadžbi:



$$d_H = \frac{kT}{3\pi\eta D}, \quad (8)$$

gdje je  $d_H$  hidrodinamički promjer,  $k$  Boltzmannova konstanta,  $T$  temperatura,  $\eta$  koeficijent viskoznosti, a  $D$  difuzijski koeficijent.

DLS sustav se sastoji od izvora svjetlosti (najčešće HeNe laser), kivete s uzorkom, detektora (fotomultiplikatorska cijev), te procesora signala koji je povezan sa detektorom (Slika 11).



Slika 11. Komponente DLS-a [71].

Laserska zraka dovodi se na uzorak, gdje dolazi do raspršenja svjetlosti koja je posljedica interakcije zrake svjetlosti i elektronskog omotača čestica. Detektor registrira raspršeno zračenje pri čemu može doći do flokulacije uzrokovane Brownim gibanjem. Nakon mjerenja koeficijenta difuzije računa se hidrodinamički promjer prema Stokes-Einsteinovoj jednadžbi (8) [71].

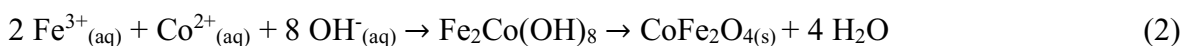
### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. Sinteza kobalt ferit nanočestica koprecipitacijskom metodom

U ovom radu se istraživao utjecaj reakcijskih uvjeta kao i pročišćavanja na veličinu i oblik nanočestica koje su dobivene iz alkalne otopine soli bez dodatne kalcinacije produkta. Dok su ostali reakcijski uvjeti u svim serijama sinteze održavani konstantnima. Jedan od ciljeva je bio i dobiti nanočestice  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  malog promjera (<30 nm) koje su tada superparamagnetne.

##### 3.1.1. Utjecaj temperature

Priređene su otopine soli  $\text{FeCl}_3 \times 6 \text{H}_2\text{O}$  (25 mL, 0,1 M) i  $\text{CoCl}_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$  (25 mL, 0,05 M) u kojima je omjer  $\text{Co}^{2+} : \text{Fe}^{3+}$  bio jednak 1:2, što se smatra idealnim omjerom kationa za sintezu nanočestica malog promjera [73]. Smjesa otopina soli je dodavana kap po kap u reakcijsku posudu koja je sadržavala 50 mL 0,8 M NaOH, pri čemu je došlo do reakcije hidrolize i formiranja Fe-Co hidroksida, koji dehidratacijom i pregrađivanjem pod utjecajem temperature prelazi u oksid, što je popraćeno promjenom boje iz smeđe u tamno smeđu:



Slika 12. Prikaz koprecipitacijske metode sinteze nanočestica kobalt ferita.

Kako bi se pratio utjecaj temperature ova reakcijska smjesa je zagrijavana 2 sata na tri različite temperature 40 °C, 60 °C i 80 °C, ali istom brzinom miješanja (650 rpm) na magnetskoj miješalici (*Slika 12*). Nakon sinteze reakcijska smjesa je centrifugirana i isprana sa vodom.

### 3.1.2. Utjecaj vremena reakcije

Kako bi se pratio utjecaj vremena reakcije na veličinu i morfologiju nanočestica parametri kao što su koncentracija, redosljed i brzina miješanja su držani konstantnima. Otopina soli  $\text{FeCl}_3 \times 6 \text{H}_2\text{O}$  (0,1 M) i  $\text{CoCl}_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$  (0,05 M) dodavane su kap po kap 0,8 M otopinu NaOH. Reakcijska smjesa je zagrijavana 2 sata na temperaturi od 60 °C brzinom miješanja od 650 rpm. Nakon sinteze jedna reakcijska smjesa je odmah pročišćena centrifugiranjem i ispiranjem sa vodom, dok je druga reakcijska smjesa ostavljena da stoji 24 h na 25 °C nakon čega je pročišćena na isti način.

### 3.1.3. Utjecaj pročišćavanja produkta

U svakoj od sljedećih sinteza proučavao se utjecaj pročišćavanja na veličinu i oblik nastalih nanočestica kobalt ferita.

#### 3.1.3.1. *Pročišćavanje sa ultračistom vodom i etanolom*

Nakon sinteze nanočestica kobalt ferita pri temperaturi od 60 °C (2 h) iz 0,1 M otopine  $\text{FeCl}_3 \times 6 \text{H}_2\text{O}$  i 0,05 M otopine  $\text{CoCl}_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$  koje su kap po kap dodavane u 0,8M NaOH pri konstantnom miješanju (650 rpm) nastali crni precipitat je dekantiran. Jedan dio uzorka je potom centrifugiran po 2 minute na 2 000 rpm i ispran 10 puta sa po 5 mL

ultračiste vode, dok je drugi dio uzorka nakon istog postupka ispiranja vodom ispiran 3 puta sa po 5 mL 96% etanolom.

#### 3.1.3.2. *Pročišćavanje magnetskom dekantacijom*

Nanočestice kobalt ferita su sintetizirane na 60 °C iz 0,1 M otopine  $\text{FeCl}_3 \times 6 \text{H}_2\text{O}$  i 0,05 M otopine  $\text{CoCl}_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$  koje su kap po kap dodavane u 0,8M NaOH pri konstantnom miješanju (650 rpm). Jedan dio uzorka je nakon sinteze dekantiran pomoću jakog permanentnog magneta (NdFeB) i ispiran sa ultračistom vodom i 96% etanolom, dok je drugi dio uzorka nakon sinteze centrifugiran i ispiran sa vodom i etanolom .

#### 3.1.3.3. *Pročišćavanje snižavanjem pH vrijednosti reakcijske smjese*

Već opisanim načinom sintetizirane su nanočestice kobalt ferita na temperaturi od 60 °C nakon čega su dekantirane i centrifugirane te isprane sa ultračistom vodom. Nakon toga dijelu uzorka je dodavana 0,02 M  $\text{HNO}_3$  te su uzet alikvoti pri različitim pH vrijednostima (pH 6, 5, 4 i 3).

#### 3.1.3.4. *Pročišćavanje kalcinacijom produkta*

Nanočestice kobalt ferita su sintetizirane na 60 °C iz 0,1 M otopine  $\text{FeCl}_3 \times 6 \text{H}_2\text{O}$  i 0,05 M otopine  $\text{CoCl}_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$  koje su kap po kap dodavane u 0,8M NaOH pri konstantnom miješanju (650 rpm). Nastale nanočestice kobalt ferita su magnetski dekantirane i isprane sa ultračistom vodom i 96% etanolom. Nakon što je uzorak osušen na 50 °C zaostale nanočestice su kalcinirane 1 sat u pećnici na temperaturama od 150, 300, 450 i 600 °C.

### 3.2. Modifikacija površine nanočestica $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ zlatom

Površina nanočestica kobalt ferita sintetiziranih na  $60\text{ }^\circ\text{C}$  modificirana je redukcijom tetrakloroaurične kiseline u prisutnosti askorbinske kiseline. Tetrakloroaurična kiselina ( $V = 300\text{ }\mu\text{L}$ ,  $c = 0,01\text{ M}$ ) postepeno je dodavana suspenziji nanočestica kobalt ferita ( $c = 0,19\text{ mM}$ ,  $V = 1\text{ mL}$ ) pri sobnoj temperaturi, te je smjesa miješana 4 sata na treskalici nakon čega je stavljena u ultrazvučnu kupelj ( $t = 30\text{ minuta}$ ). U ovome koraku najvjerojatnije dolazi do zamjene  $\text{OH}^-$  skupine koja se nalazi na površini nanočestica sa anionima tetrakloroaurične kiseline [74]. Dodavanjem askorbinske kiseline ( $V = 100\text{ }\mu\text{L}$ ,  $c = 0,05\text{ M}$ ) u smjesu dolazi do redukcije  $[\text{AuCl}_4]^-$  iona i formiranja zlatne ljuske oko površine nanočestica.

### 3.3. Instrumentalne metode i uređaji

Nakon sinteze nanočestica kobalt ferita pomoću transmisijskog elektronskog mikroskopa (TEM) (JEOL JEM 1200 EX II) im je određena veličina i morfologija. TEM snimke su načinjene na način da je osušeni uzorak nanesen na bakrene gridove.

FT-IR spektroskopijom su određene funkcionalne skupine na površini modificiranih i nemodificiranih nanočestica. Uzorak je osušen na 50 °C tijekom 24h te pomiješan sa KBr nakon čega je snimljen spektar na uređaju Shimadzu FT-IR 8400S u području 4 000  $\text{cm}^{-1}$  do 400  $\text{cm}^{-1}$ .

Pomoću TGA-DSC uređaja (Mettler Toledo TGA/DSC 1 model) određen je sastav sintetiziranih nanočestica kobalt ferita. Uzorak je ispitan u inertnoj atmosferi dušika te u atmosferi kisika u temperaturnom području od 10 °C do 1 000 °C, s brzinom promjene temperature od 10 °C/min te protokom plina od 200  $\text{cm}^3/\text{min}$ .

Spektri uzoraka u ultraljubičastom i vidljivom dijelu spektra su snimljeni pomoću Shimadzu 1900 u valnom području između 700 nm i 200 nm.

Uzorci osušeni na 50 °C snimljeni su metodom rentgenske difrakcije na prahu u difraktometru APD 2000 u kutnom području  $2\theta = 10$  do 80 ° fiksim mjerenjem vremena od 25 sekundi po stupnju i koraku snimanja 0,025 ° monokromatskim  $\text{CuK}\alpha$  zračenjem (1.54056 Å) na Zavodu za kemiju materijala Instituta Ruđera Boškovića u Zagrebu.

Modificiranim nanočesticama  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  je određena distribucija veličina i hidrodinamički promjer dinamičkim raspršenjem svjetlosti pomoću Malvern Zetasizer Nano S instrumenta pri 25 °C.

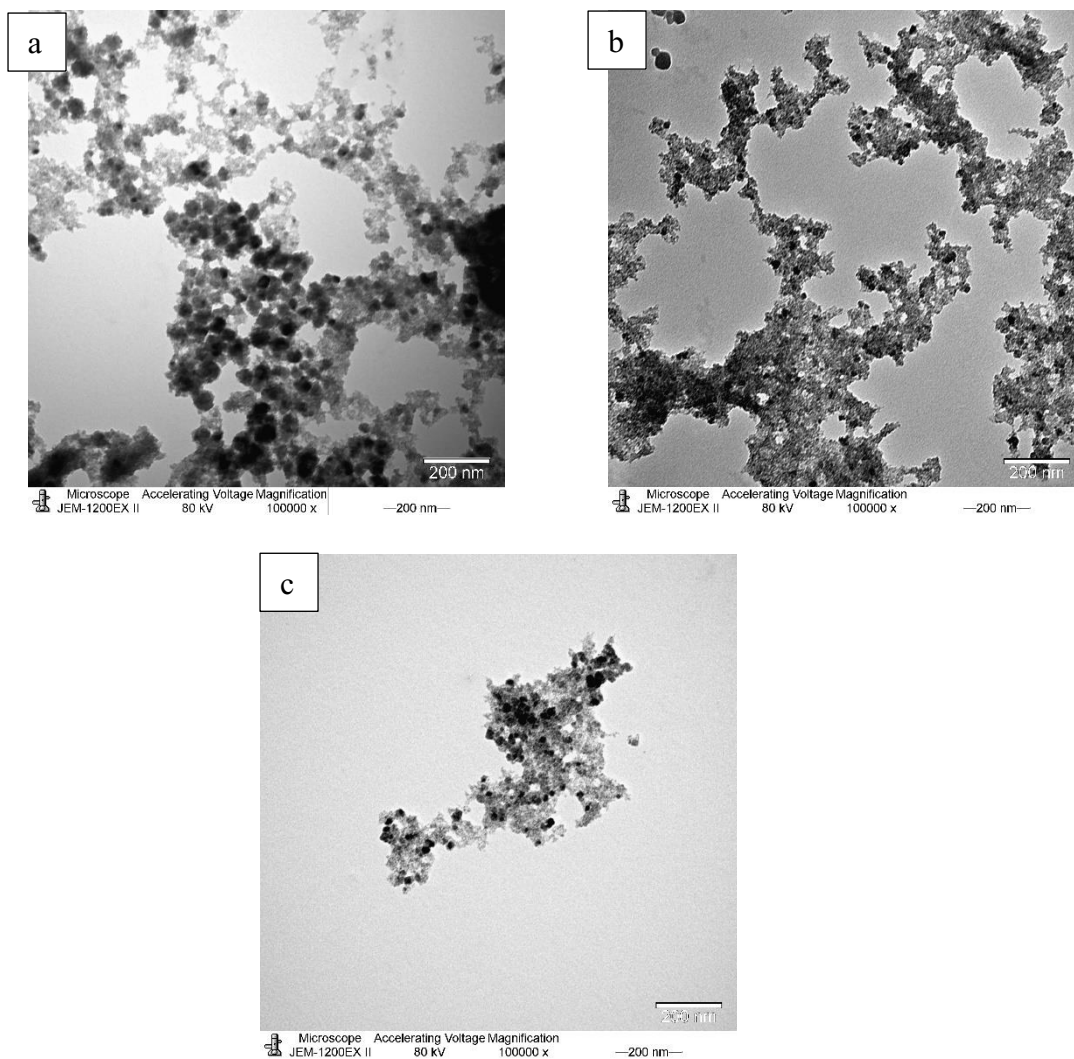
## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Karakterizacija morfologije, veličine i strukture nanočestica kobalt ferita

#### 4.1.1. Proučavanje utjecaja temperature sinteze na promjer i sastav nanočestica kobalt ferita

Pomoću transmisivskog elektronskog mikroskopa određena je morfologija i veličina sintetiziranih nanočestica kobalt ferita. Kako bi se odredio promjer nanočestica slike dobivene pomoću TEM-a su obrađene u programu ImageJ. Na TEM snimkama su vidljive nanočestice sa izrazitim stupnjem aglomeracije koje su uzrok magnetske prirode nanočestica i slabih površinskih interakcija između čestica. Prosječni promjer nanočestica sintetiziranih na 40 °C iznosio je 14 nm (*Slika 13a*), na 60 °C je iznosio 17 nm (*Slika 13b*), a na 80 °C 16 nm (*Slika 13c*).

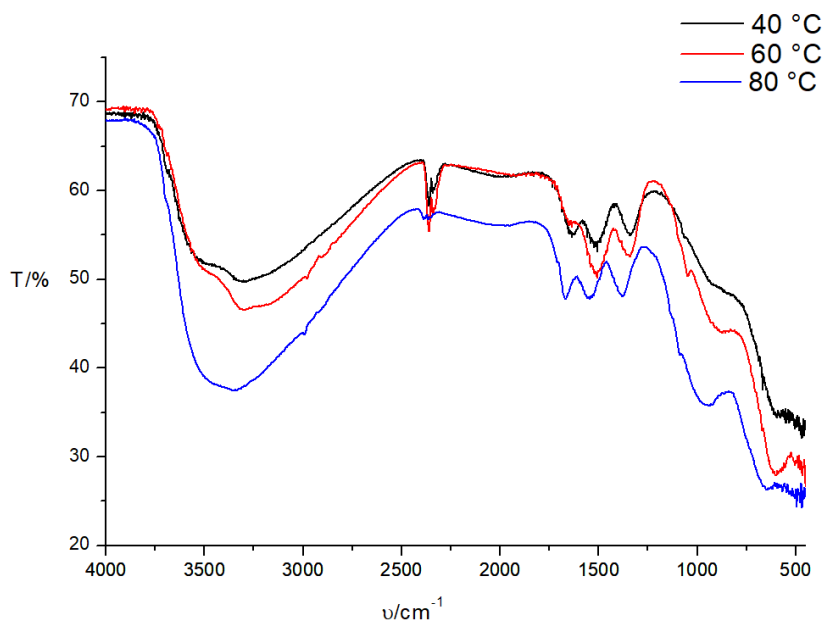
Uočeno je da povećavanjem temperature pri sintezi nastaju nanočestice većega promjera. To se objašnjava aktivacijskom energijom koja se pri višim temperaturama lakše postiže i na taj način omogućava nastanak više nukleusa koji rezultiraju većim promjerom nanočestica [75]. Do odstupanja u veličini nanočestica dolazi na temperaturi od 60 °C pri kojoj nastaju nanočestice najvećeg promjera, ali i veće količine nanočestica u odnosu na temperature od 40 °C i 80 °C. Prema M. Faraji temperatura između 60 °C i 80 °C se smatra optimalnom, jer je pri nižim temperaturama favoriziran nastanak amorfnih hidroksida [76].



Slika 13. TEM slika nanočestica  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  sintetiziranih na temperaturama: a) 40 °C, b) 60 °C i c) 80 °C.

Slika 14 prikazuje IR spektar nanočestica  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  sintetiziranih na različitim temperaturama. Široka vrpca u području između  $2\,500\text{ cm}^{-1}$  i  $3\,500\text{ cm}^{-1}$  odgovara istezanju O-H veze. Vrpca u području između  $3\,600\text{ cm}^{-1}$  i  $3\,500\text{ cm}^{-1}$  odgovara istezanju O-H veze, dok vrpca u području između  $3\,400\text{ cm}^{-1}$  i  $3\,300\text{ cm}^{-1}$  te  $1\,620\text{ cm}^{-1}$  odgovara H-O-H istezanju veze koja upućuju na prisustvo slobodne vode. Vrpce u području oko  $1\,530\text{ cm}^{-1}$  i  $1\,320\text{ cm}^{-1}$  pripadaju istezanju C-O i C=O veze što ukazuje na prisustvo organskih nečistoća. Vrpce na području  $890\text{ cm}^{-1}$ ,  $670\text{ cm}^{-1}$  i  $440\text{ cm}^{-1}$  pripadaju nusproduktu goetitu koji je nastao prilikom sinteze. Dvije vrpce na području  $590\text{ cm}^{-1}$  i  $400\text{ cm}^{-1}$  odgovaraju istezanju veze tetraedarskog metala sa kisikom ( $\text{Fe}^{3+}\text{-O}$ ) i istezanju veze oktaedarskog metala i kisika ( $\text{Co}^{2+}\text{-O}$ ).



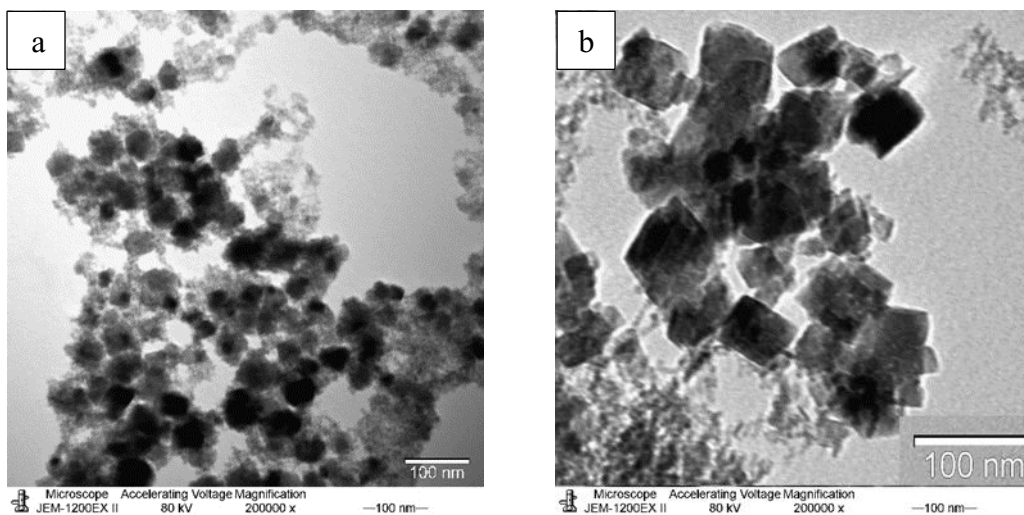


Slika 14. FT-IR spektar nanočestica kobalt ferita sintetiziranih na različitim temperaturama.

Na ovom spektru se može učiti kako sa smanjenjem temperature sinteze vrpce karakteristične za OH i H-O-H istežanje veze razdvajaju, dok vrpce karakteristične za Co-O i Fe-O istežanje veze postaju izraženije. Na FT-IR spektru nanočestica kobalt ferita sintetiziranog na 60 °C vidljive su vrpce karakteristične za oktaedarsko i tetraedarsko istežanje veze, dok su one na 40 °C izrazito slabe što bi značilo da je temperatura sinteze preniska da bi nastao kobalt ferit. Na temperaturi od 80 °C zaostalo je dosta hidroksida što je vidljivo iz široke vrpce karakteristične za OH istežanje veze, a nastalo je puno više međuprodukta (goetita) u odnosu na sintezu pri 60 °C što je vidljivo po intenzivnijoj vrpci na 890  $\text{cm}^{-1}$ .

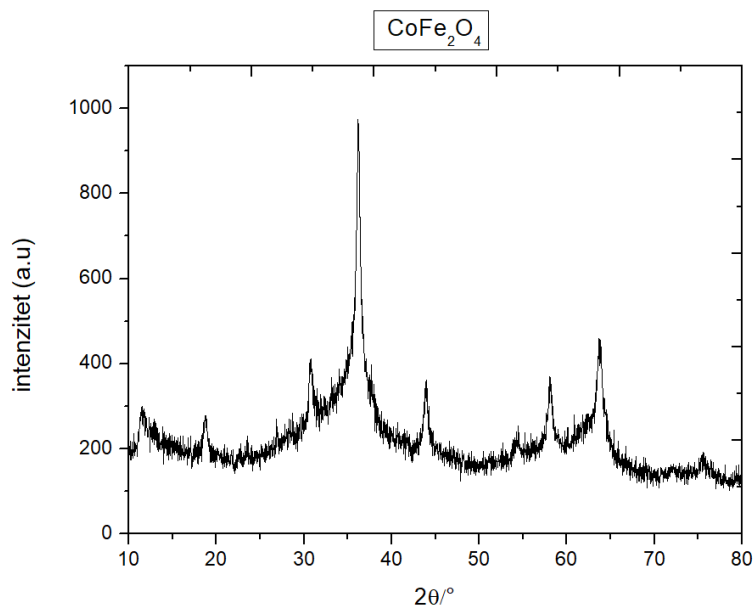
#### 4.1.2. Proučavanje utjecaja vremena reakcije na morfologiju nanočestica kobalt ferita

Pomoću TEM-a određena je razlika u izgledu sintetiziranih nanokristala kobalt ferita. Slika 15 predstavlja TEM sliku nanočestica  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  sintetiziranih na 60 °C pri čemu je jedan uzorak prije koraka pročišćavanja ostavljen u reakcijskoj smjesi na 25 °C i 24 h dok je drugi nakon sinteze odmah pročišćen.



Slika 15. TEM slike nanočestica kobalt ferita sintetiziranih na 60 °C: a) bez stajanja u reakcijskoj smjesi i b) stajanjem u reakcijskoj smjesi 24 h.

Na slikama je vidljivo kako su nanokristali koji su ostavljeni u reakcijskoj smjesi na 24 h kubični što odgovara kristalnoj strukturi  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (Slika 5), dok su nanokristali koji nisu odstojali u reakcijskoj smjesi približno sferne strukture. Može se zaključiti kako vrijeme sinteze ima ključnu ulogu u finalnom obliku nanokristala te da se variranjem vremena sinteze mogu dobiti nanočestice različitog izgleda.



Slika 16. Difraktogram praha uzorka nanočestica  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  sintetiziranih na 60 °C i ostavljenih 24 sata u reakcijskoj smjesi.

Iz difraktograma praha spoja  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (*Slika 16*) sintetiziranog na  $60\text{ }^\circ\text{C}$  i ostavljeno u reakcijskoj smjesi 24 sata vidljivo je da se položaji intenziteta poklapaju s već poznatim položajima karakterističnim za kubični (Fd-3m) spinel ferit  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (JCPDS file No. 22-1086). Na difraktogramu je vidljiv nastanak kristalne tvari  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , ali i amorfnih tvari koje su nastale tijekom sinteze na što upućuju šumovi na difraktogramu. Formirani maksimumi na difraktogramu su dosta široki što dokazuje nastanak čestica nanometarskih dimenzija [77].

Prosječna veličina nanočestica  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  određena je pomoću širine linije na polovini maksimuma (pik najvišeg intenziteta) i Scherrerove jednadžbe (6):

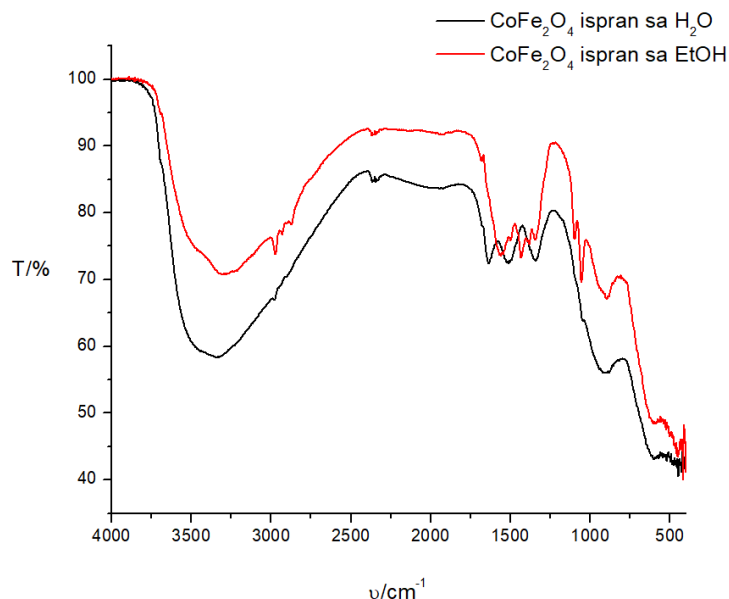
$$D_p = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Pri čemu vrijednost  $K$  iznosi 0,89,  $\lambda$  je jednaka 0,154 nm,  $\beta$  iznosi 0,65014, a  $2\theta$  iznosi  $63,7708\text{ }^\circ$ . Veličina nanočestice kobalt ferita određena XRD-om iznosi 15,04 nm, dok veličina istog uzorka određena TEM-om iznosila 27 nm. Razlika je najverovatnije nastala zbog PXRD s velikim šumom zbog čega je određivanje bazne linije opterećeno velikom greškom.

#### 4.1.3. Proučavanje utjecaja pročišćavanja na sastav nanočestica kobalt ferita

##### 4.1.3.1. Utjecaj pročišćavanja sa ultračistom vodom i etanolom

*Slika 17* prikazuje FT-IR spektar nanočestica kobalt ferita sintetiziranih na  $60\text{ }^\circ\text{C}$  i ispranih sa ultračistom vodom i 96 % etanolom. Kod uzorka ispranog sa etanolom vidljivo je smanjenje intenziteta široke vrpce na području  $3\ 500\text{ cm}^{-1}$  i  $2\ 5000\text{ cm}^{-1}$  koje odgovara istezanju OH i H-O-H veze što odgovara uklanjanju dijela vode.

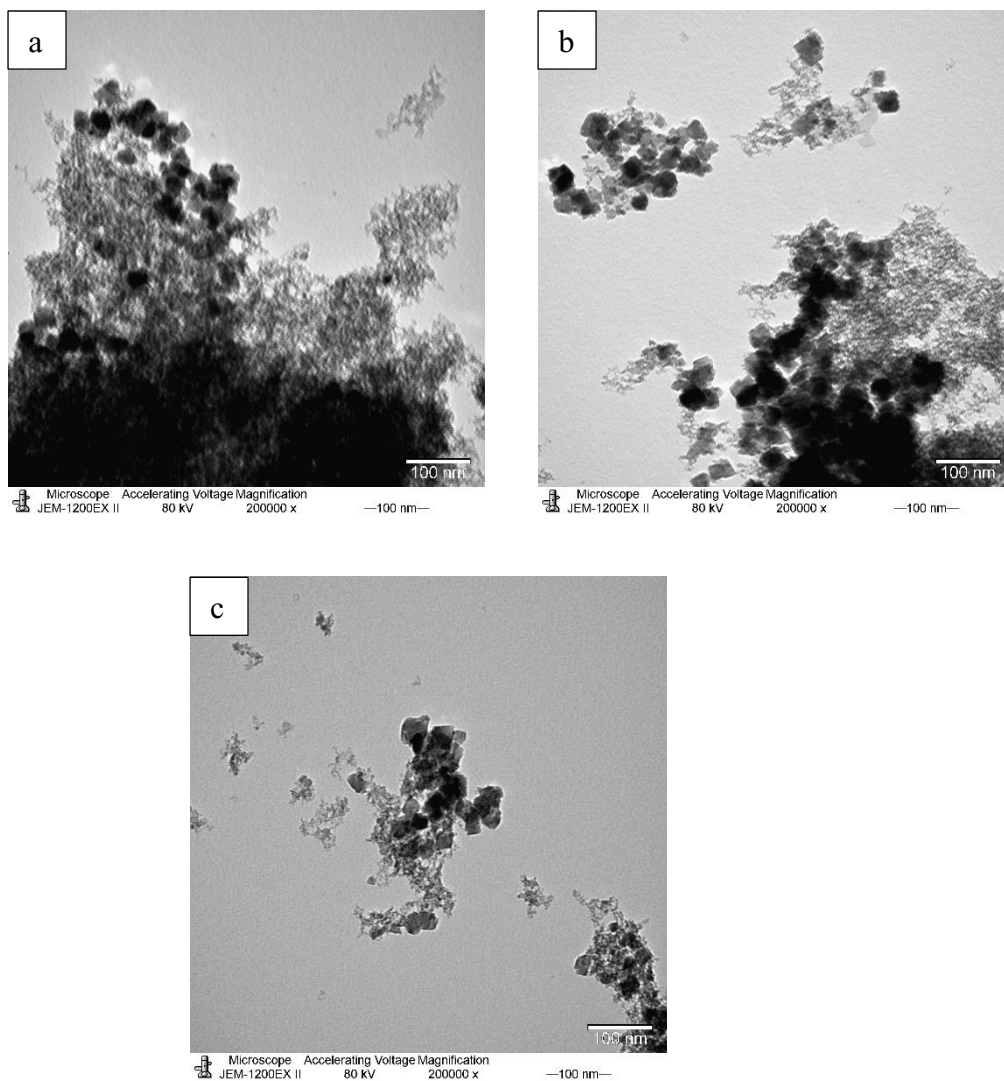


Slika 17. FT-IR spektar nanočestica kobalt ferita sintetiziranih na 60 °C i ispranih sa vodom i etanolom.

Uzorak koji je ispran sa etanolom pokazuje intenzivnije vrpce na području od 1 200  $\text{cm}^{-1}$  do 1 060  $\text{cm}^{-1}$  koje odgovara C-O istezanju veze koje je karakteristično za etanol. Može se zaključiti kako se adsorbirana voda dijelom može ukloniti ispiranjem etanolom, dok je organske nečistoće kao i zaostale hidrokside potrebno ukloniti nekom drugom metodom pročišćavanja.

#### 4.1.3.2. Utjecaj pročišćavanja magnetskom dekantacijom

Osim nanočestica kobalt ferita metodom koprecipitacije nastaje smjesa oksida i hidroksida. Kako bi se povećao udio željenih oksida, odnosno  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  prije pročišćavanja uzorka provedena je magnetska dekantacija smjese koja je odstojala 24 h nakon sinteze na sobnoj temperaturi.

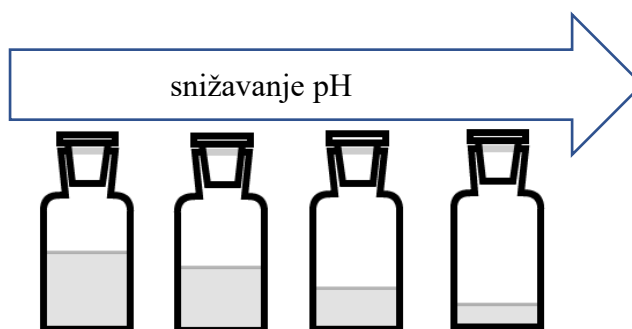


Slika 18. TEM slika nanočestica kobalt ferita sintetiziranih na 60 °C i magnetski dekantirane: a) 1, b) 3 i c) 12 puta.

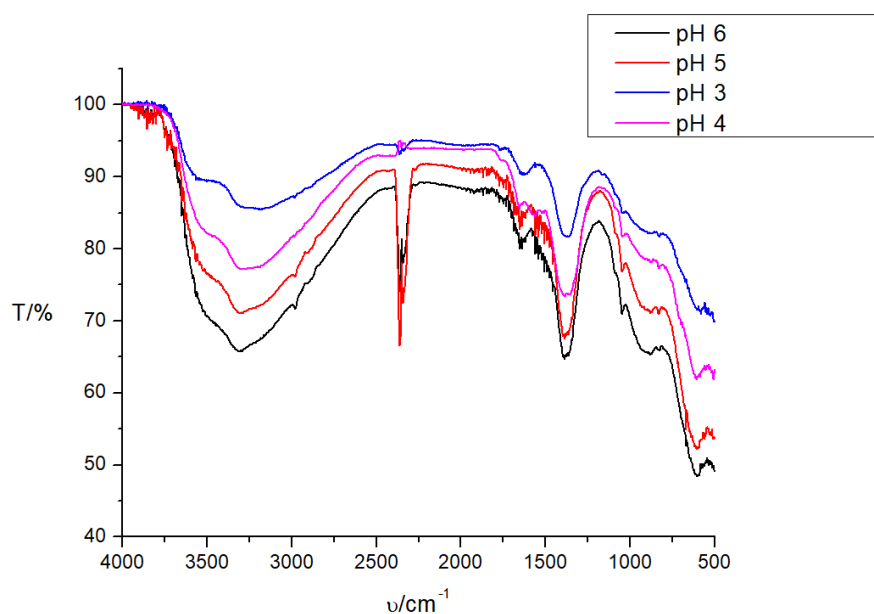
Kod magnetske dekantacije primijenjeno magnetsko polje je privlačilo superparamagnetne nanočestice  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , dok je dekantacijom iz smjese uklonjen eventualno zaostali antiferomagnetni goetit. Slika 18 prikazuje TEM slike nanočestica kobalt ferita koje su dekantirane 1, 3 i 12 puta. Na slikama se vidi kako se povećavanjem broja dekantacija smanjuje udio zaostalih hidroksida.

#### 4.1.3.3. Utjecaj pročišćavanja snižavanjem pH vrijednosti reakcijske smjese

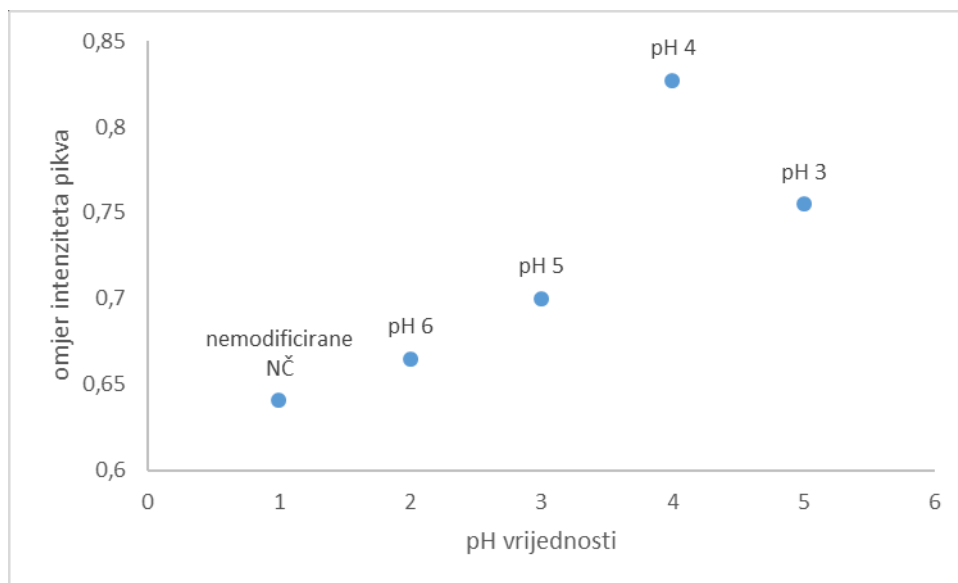
Osim magnetske dekantacije udio hidroksida možemo reducirati dodavanjem dušične kiseline u reakcijsku smjesu. Pri tome su sakupljeni alikvoti pri različitim pH vrijednostima (pH 6, 5, 4 i 3) i vizualno je uočeno kako se snižavanjem pH vrijednosti udio taloga također smanjivao (Slika 19).



Slika 19. Shematski prikaz vizualnih opažanja.



Slika 20. FT-IR spektar nanočestica kobalt ferita sintetiziranih na 60 °C i modificiranih sa HNO<sub>3</sub>.

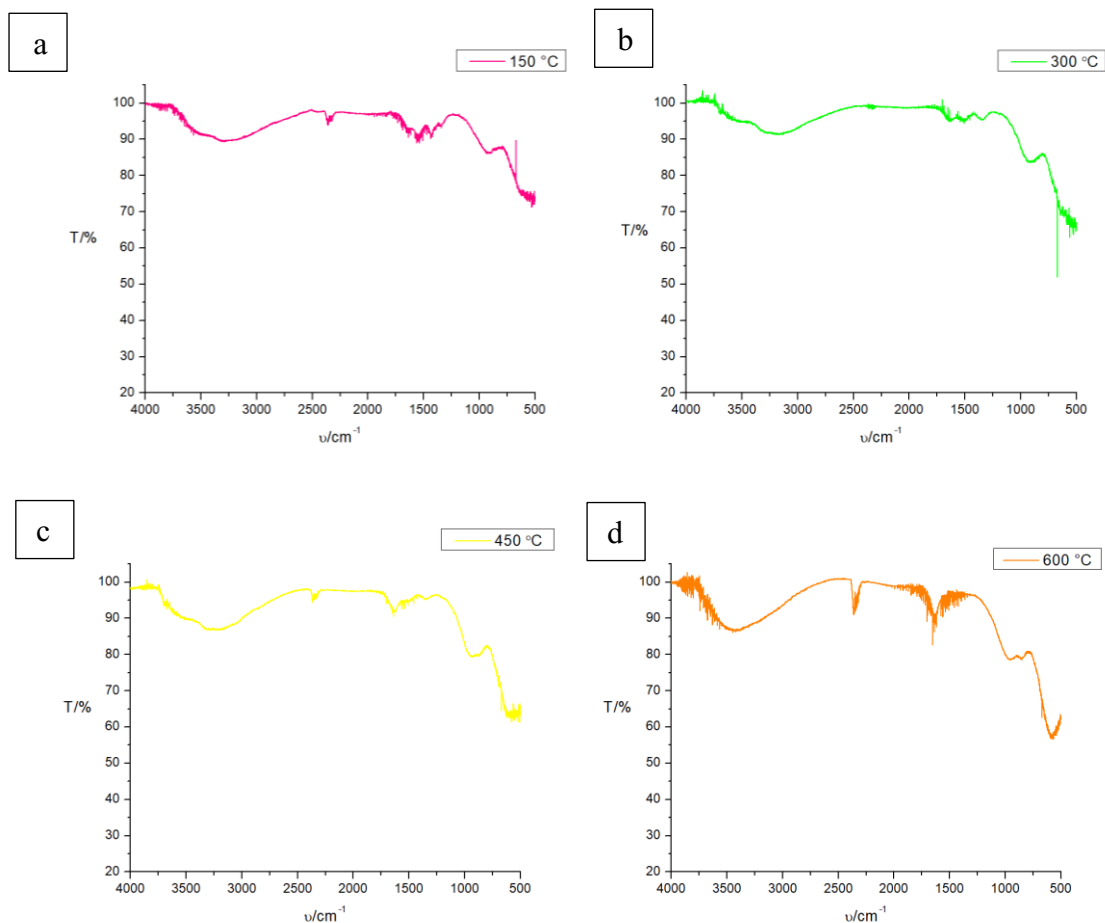


Slika 21. Omjer intenziteta pikova gdje: 1 označava vrijednost nemodificiranih nanočestica kobalt ferita, 2 vrijednost nanočestica pri pH 6, 3 pri pH 5, 4 pri pH 4 te 5 pri pH 3.

Slika 20 prikazuje FT-IR spektar nanočestica kobalt ferita sintetiziranih na 60 °C i modificiranih sa HNO<sub>3</sub>. Na spektru se vidi kako se snižavanjem pH smanjuje intenzitet vrpce u području između 2 500 cm<sup>-1</sup> i 3 500 cm<sup>-1</sup> koje odgovaraju istezanju H-O-H i OH veze kao i vrpce karakterističnih za goetit što se najbolje vidi iz omjera intenziteta pikova 584 cm<sup>-1</sup> (karakterističan za CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) i 893 cm<sup>-1</sup> (karakterističan za goetit) (Slika 21) pri čemu taj omjer raste što znači da time raste i udio CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> u reakcijskoj smjesi. Do odstupanja dolazi jedino pri pH 3 gdje dolazi do topljenja oksida/hidroksida. Dakle, pri nižim pH vrijednostima (do pH 4) povećava se udio kobalt ferita u produktu.

#### 4.1.3.4. Utjecaj pročišćavanja kalcinacijom produkta

S obzirom da sintezom osim kobalt ferita nastaju nusprodukti kao što je goetit, kalcinacijom na različitim temperaturama i snimanjem FT-IR spektara tih uzoraka dokazano je njihovo prisustvo. Slika 22 prikazuje nanočestice kobalt ferita sintetiziranih na 60 °C te kalciniranih na 150 °C (Slika 22a), 300 °C (Slika 22b), 450°C (Slika 22c) i 600 °C (Slika 22d).

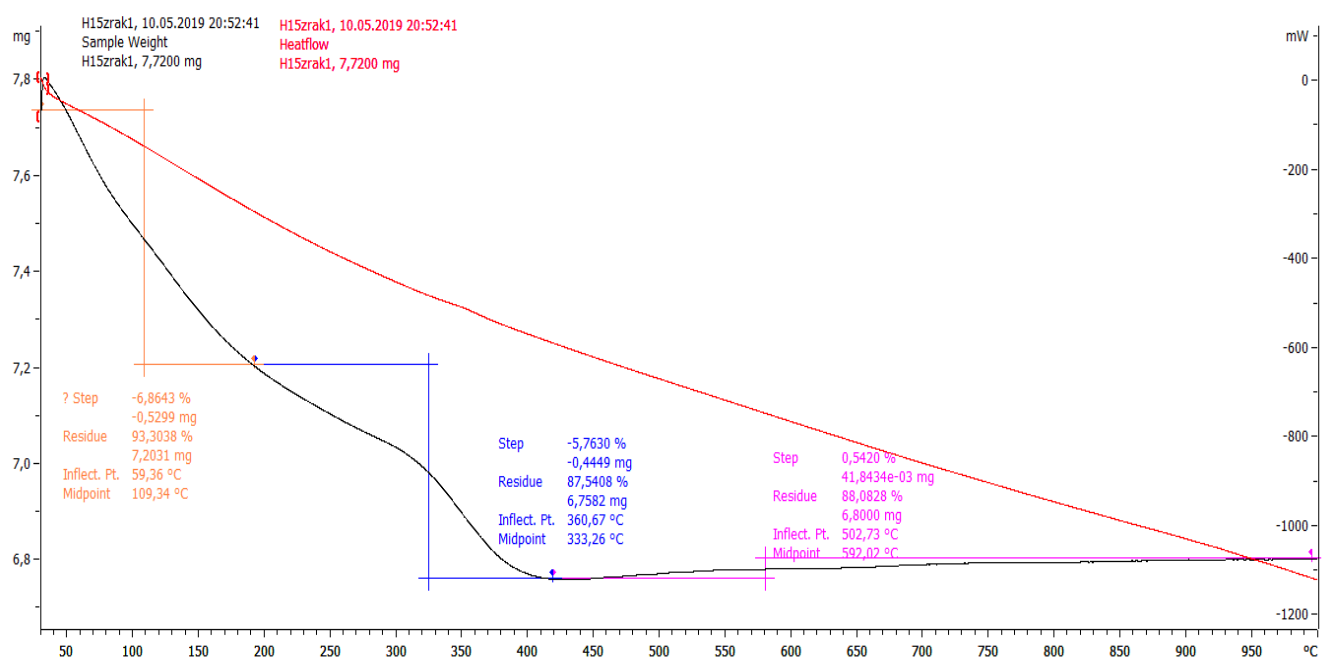


Slika 22. FT-IR spektar nanočestica kobalt ferita sintetiziranih na 60 °C i kalciniranih na: a) 150 °C, b) 300 °C, c) 450 °C i d) 600 °C.

Spektar uzorka kalciniranog na 150 °C pokazuje manji intenzitet vrpce koji odgovara H-O-H istezanju veze u odnosu na uzorke koji nisu kalcinirani (Slika 12), što se objašnjava izlaskom adsorbirane vode. Spektri ostalih kalciniranih uzoraka pokazuju snižavanje intenziteta vrpce u području 1 620  $\text{cm}^{-1}$  i 1 320  $\text{cm}^{-1}$  što odgovara raznim organskim nečistoćama koje se na ovaj način uklanjaju. Porastom temperature udio goetita se smanjuje što se vidi iz smanjenja intenziteta vrpce karakterističnih za goetit (890  $\text{cm}^{-1}$ , 670  $\text{cm}^{-1}$ ) dok vrpce karakteristične za kobalt ferit postaju izraženije (590  $\text{cm}^{-1}$ ).

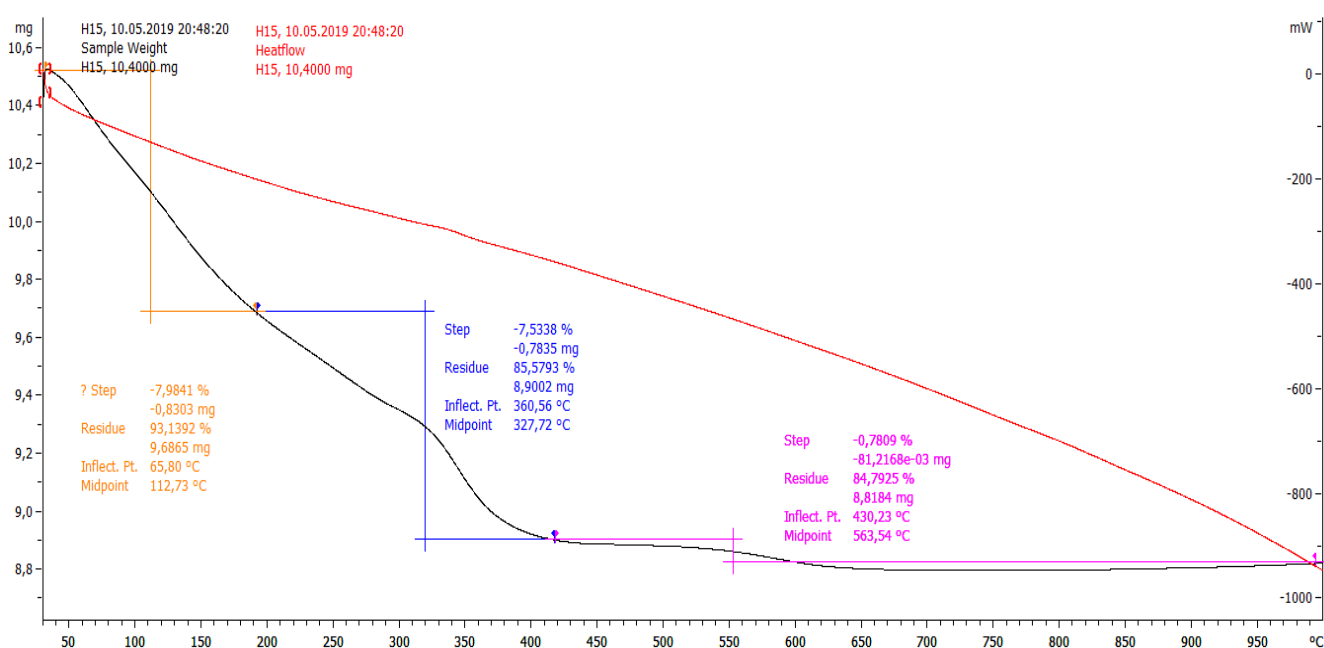
Promjene vidljive na FT-IR spektru prate odgovarajuće promjene na TGA krivulji. Slika 23 prikazuje TGA (crna) i DSC (crvena) krivulju nanočestica kobalt ferita. Na DSC krivulji ne vidi se promjena, dok se na TGA krivulji mogu uočiti tri koraka u kojima dolazi do gubitka mase.





Slika 23. TGA/DSC krivulja nanočestica kobalt ferita u struji zraka.

Prvo smanjenje mase (narančasto) vidljivo je pri temperaturi od 60 °C gdje dolazi do gubitka mase od 0,53 mg što odgovara desorpciji molekula vode sa površine nanočestica. Drugo smanjenje (plavo) se uočava pri 360 °C gdje dolazi do smanjenja mase za 0,44 mg što se pripisuje razgradnji hidroksidnih međuprodukta. Na temperaturi od 502 °C (ružičasto) dolazi do povećanja mase za 0,042 mg koje može biti uzrokovano ugradnjom kisika u kristalnu strukturu.



Slika 24. TGA/DSC krivulja nanočestica kobalt ferita u struji dušika.

Slika 24 također prikazuje DSC i TGA krivulju nanočestica kobalt ferita, ali u struji dušika. Na temperaturi od 65 °C dolazi do smanjenja mase za 0,83 mg što odgovara desorpciji molekula vode sa površine nanočestica. Kao i u struji zraka i u struji dušika dolazi do smanjenja mase za 0,78 mg pri temperaturi od 360 °C što se pripisuje razgradnji hidroksidnih međuprodukata. Za razliku od TGA krivulje u struji zraka, na TGA krivulji u struji dušika uočava se smanjenje mase za 0,081 mg na temperaturi od 430 °C što označava nastanak stabilnih nanočestica kobalt ferita. Na višim temperaturama ne uočava se promjena u masi što znači da je u uzorku zaostao čisti oksid.

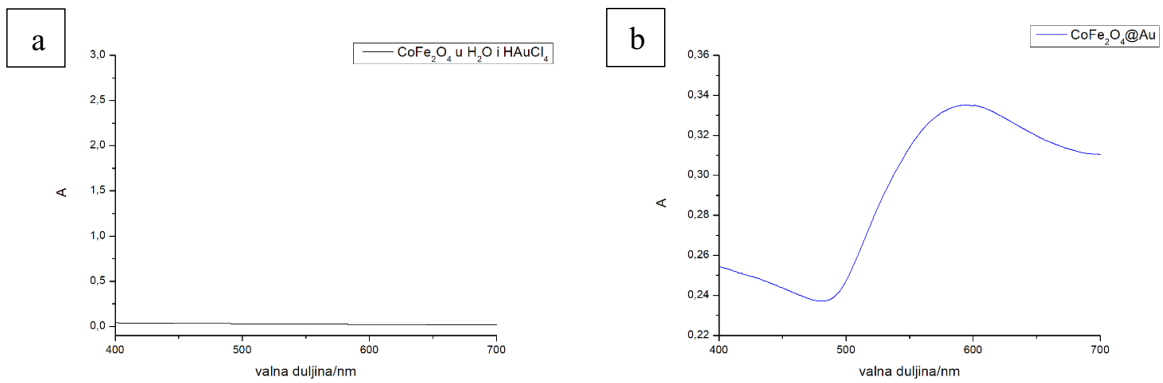
## 4.2. Karakterizacija nanočestica kobalt ferita presvučenih slojem zlata

Dodavanjem tetrakloroaurične kiseline u vodenu suspenziju nanočestica kobalt ferita dolazi do supstitucije OH<sup>-</sup> iona kloroauričnim anionima što čini suspenziju kobalt ferita stabilnijom. Nakon 4 sata miješanja na treskalici, DLS-om je ustanovljeno da suspenzija sadrži velike aglomerate (4 mikrometra). Iz tog razlog uzorak je podvrgnut daljnjoj homogenizaciji, pomoću ultrazvuka. Nakon 30 minuta ultrazvučnog tretiranja nastala je stabilna, homogena suspenzija sa prosječnom veličinom od 120 nm i maksimumom veličine čestica od 32 nm (*Slika 25*).



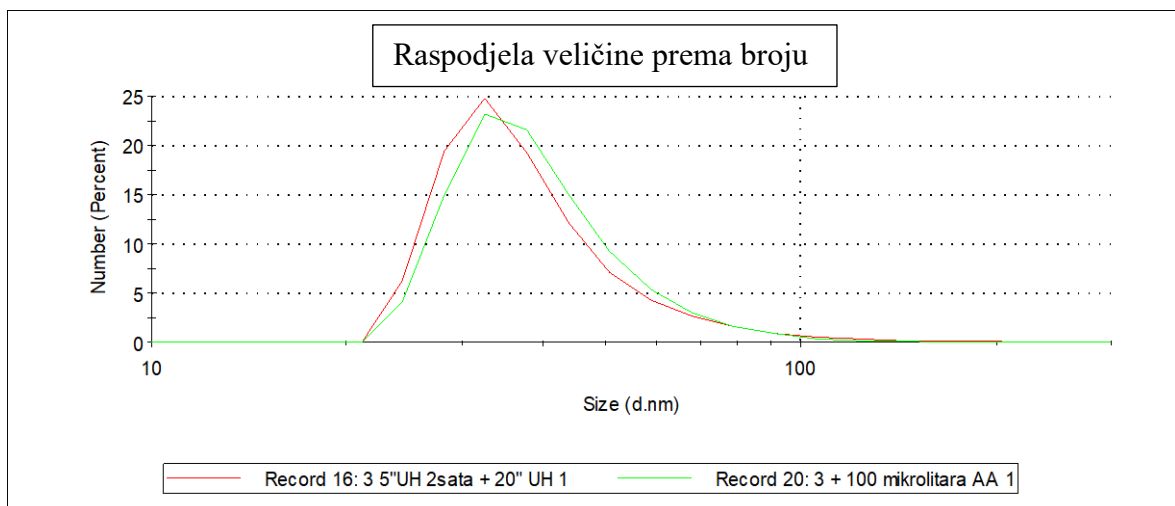
*Slika 25. Usporedba nanočestica kobalt ferita modificiranih slojem zlata.*

Dodavanjem askorbinske kiseline u suspenziju nanočestica kobalt ferita modificiranog tetrakloroauričnom kiselinom, dolazi do njezine redukcije i stvaranja tankog sloja zlata na površini nanočestica. Zbog kolektivne oscilacije slobodnih elektrona čestice zlata imaju karakteristične plazmonske apsorpcijske pikove poznate kao površinski plazmoni ( $\lambda = 520$  nm). S obzirom na to da nanočestice kobalt ferita ne pokazuju apsorpciju u UV/VIS dijelu spektra (*Slika 26a*), plazmonski apsorpcijski pik zlata služi kao mjera za karakterizaciju morfologije jezgra-omotač.



Slika 26. UV/VIS spektar: a) suspenzije nanočestica kobalt ferita u vodi i tetrakloroauričnoj kiselini i b) suspenzija nanočestica kobalt ferita modificiranih slojem zlata.

Intenzivna apsorpcijska linija u području 500 - 600 nm koja je blizu plazmanskog pika zlata (520 nm) ukazuje na prisutnost nanočestica kobalt ferita čija je površina modificirana slojem zlata (Slika 26b).



Slika 27. DLS distribucija promjera prema broju čestica za nemodificirane i modificirane nanočestice kobalt ferita.

Pojava plazmonske apsorpcijske vrpce s vrhom na 585 nm ukazuje na prisutnost aglomerata zlatom prekrivenih nanočestica veličine približno 100 nm što je potvrđeno DLS mjerenjem jer je prosječna veličina aglomerata 97 nm. Nažalost suspenzija je polidisperzna PDI=0,173 što se na VIS spektru očituje kao široka vrpca.

## 5. ZAKLJUČAK

Koprecipitacijom otopina soli željezova klorida heksahidrata i kobaltova klorida heksahidrata u prisutnosti natrijeva hidroksida nastaju nanočestice kobalt ferita, ali i znatne količine hidroksidnih međuprodukata. Sama sinteza je vrlo jednostavna i brza, a glavni nedostatak je otežana kontrola veličine i oblika nanočestica. Kontrola veličine nanočestica ostvaruje se podešavanjem reakcijskih uvjeta, pri čemu svaki od njih drukčije djeluje na veličinu nanočestica. Istražen je utjecaj temperature i vremena reakcije na veličinu nanočestica. Povećavanjem temperature raste promjer nanočestica kobalt ferita. Do odstupanja dolazi pri temperaturi od 60 °C, pri kojoj nastaju nanočestice najvećeg promjera (30 nm). Produljenjem vremena reakcije nastaju kubični nanokristali kobalt ferita, za razliku od kraćeg vremena reakcije pri kojemu nastaju približno sferne nanočestice. Zbog nastanka velike količine hidroksidnih međuprodukata produkte je potrebno dobro pročistiti, što je posebno važno kod primjene gdje bi kobalt ferit trebao biti u koloidnoj, stabilnoj suspenziji. Kalcinacijom na temperaturama do 1 000 °C dobivaju se čiste nanočestice kobalt ferita, koje je nemoguće resuspendirati. Kod kalcinacije može doći do srašćivanja nanočestica i porasta njihova promjera što za posljedicu ima gubitak superparamagnetnih svojstava. Zbog antiferomagnetičnosti hidroksidnih međuprodukata magnetna dekantacija se pokazala boljom metodom pročišćavanja od centrifugiranja. Površina nanočestica sintetiziranih na 60 °C, te pročišćenih pomoću magnetske dekantacije modificirana je redukcijom tetrakloroaurične kiseline askorbinskom kiselinom pri čemu je formiran tanak sloj zlata oko površine nanočestica. Eksperimentom je dokazano da je površina kobalt ferita modificirana tankim slojem zlata u kojem je suspenzija plave boje uspješno dekantirana magnetnom dekantacijom (*Slika 25*).

## LITERATURNI IZVORI

- [1] [http://ec.europa.eu/environment/chemicals/nanotech/faq/definition\\_en.htm](http://ec.europa.eu/environment/chemicals/nanotech/faq/definition_en.htm) (27.3.2019.)
- [2] S. Horikoshi, N. Serpone, *Microwaves in Nanoparticle Synthesis: Fundamentals and Application*, Wiley., New York, 2013.
- [3] D. B. Warheit, *Toxicological Sciences* 101 (2008), 183-185.
- [4] National Research Council, *Small Wonders, Endless Frontiers: A Review of the National Nanotechnology Initiative*. Washington, DC: The National Academies Press, 2002.
- URL: <https://www.nap.edu/catalog/10395/small-wonders-endless-frontiers-a-review-of-the-national-nanotechnology>
- [5] <https://www.nano.gov/you/nanotechnology-benefits> (27.3.2019.)
- [6] K. K. Jain, *The Handbook of Nanomedicine*, Human Press, Switzerland, 2008.
- [7] D. J. Sellmyer, R. Skomski, *Advanced Magnetic Nanostructures*, Springer Publication Inc., New York, 2006.
- [8] A. Jordan, R. Scholz, *J. Magn. Magn. Mater.*, 201 (1999), 413-419.
- [9] C. C. Berry, *J. Mater. Chem.*, 15 (2005), 543.
- [10] V. Strom, K. Hultenby, *Nanotechnology*, 15 (2004), 457.
- [11] A. K. Gupta, *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, 15(4) (2004), 493-496.
- [12] C. I. L. Justino, T. A. P. Rocha-Santos, *Trends Anal. Chem.*, 47 (2013), 27-36.
- [13] S. Agrawal, *Microelectron. Eng.*, 115 (2014), 66-69.
- [14] K. Catterjee, *Adv. Colloid. Interface Sci.* 209 (2014), 8-39.
- [15] P. I. Dolez, *Nanomaterials Definitions, Classifications and Applications in Nanoengineering*, Elsevier (2015), 3-40.
- [16] C. Chen, *Magnetism and Metallurgy of Soft Magnetic Materials*, Dover Publications, Inc., New York, 1986.
- [17] C. M. Sorensen, *Nanoscale Materials in Chemistry*, Wiley, New York, 2001.
- [18] A. H. Morrish, *The Physical Principles of Magnetism*, Wiley, New York, 1965.
- [19] D. L. Leslie-Pelecky, R. D. Rieke, *Chem. Mater.* 8 (1996), 1770-1783.
- [20] M. Benz, *Superparamagnetism: theory and applications*, Unpublished manuscript, 2012.
- [21] C. Weber, J. Kreuter, K. Langer, *Int. J. Pharm.* 196 (2000), 197-200.
- [22] S. Massen, E. Fatal, R. H. Müller et. al., *STP Pharma Sci.* 3 (1993), 11.

- [23] T. I. Armstrong, M. C. Davies, L. Illum, *J. Drug Targeting* 4 (1997), 275.
- [24] C. R. Vestal, J. Z. Zhang, *Int. J. Nanotechnol.*, 1 (2004), 240-263.
- [25] I. Sharifi, H. Sholrollahi, S. Amiri, *J. Magn. Magn. Mater.*, 324 (2012), 903-915.
- [26] A. Goldman, *Modern Ferrite Technology*, Springer Publication Inc., New York, 2006.
- [27] P. Xu, X. Han, M. Wang, *J. Phys. Chem. C*, 111(16) (2007), 5866-5870.
- [28] M. Kurian, *J. Advanced Ceramics*, 4(3) (2015), 199-205.
- [29] E. H. Kim, H. S. Lee, *J. Magn. Magn. Mater.*, 289 (2005), 328.
- [30] K. Butter, K. Kassapidou, *J. Colloid. Interface Sci.*, 287 (2005), 485.
- [31] A. B. Raghvendra, *New J. Chem.*, 38 (2014), 2979.
- [32] W. Cai, J. Wan, *J. Colloid. Interface Sci.*, 305 (2007), 366.
- [33] R. Y. Hong, T.T. Pan, H. Z. Li, *J. Magn. Magn. Mater.*, 303 (2006), 60-68.
- [34] S. Basak, D.-R. Chen, *Chem. Eng. Sci.*, 62(4) (2007), 1263-1268.
- [35] S. Sathya, K. Parasuraman, *Nano Vision*, 5(4-6) (2015), 133-138.
- [36] T. Gonzalez-Carreno, M. P. Morales, *J. Mater. Lett.*, 18 (1993), 151.
- [37] G. S. Alvarez, M. Muhammed, *Chem. Eng. Sci.* 61 (2006), 4625.
- [38] S. Veintemillas-Vendaguer, M. P. Morales, *J. Mater. Lett.*, 35 (1998), 227.
- [39] H. Lee, A. M. Purdon, V. Chu, *Nano Lett.*, 4(5) (2004), 995-998.
- [40] C. E. Sjogren, C. Johansson, *Magn. Reson. Imaging*, 15 (1997), 55.
- [41] K. Byrappa, *Prog. Crystal Grow. Charact. Mater.*, 53(2) (2007), 117-166.
- [42] G. Demazeau, *J. Mater. Sci.*, 43(7) (2008), 2104.
- [43] K. Kojima, M. Miyazaki, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 8 (1997), 77.
- [44] R. Massart, *IEEE Trans. Magn.*, 17 (1981), 1247.
- [45] X. Cao, L. Gu, *Nanotechnology*, 16 (2005), 180-185.
- [46] W. Wu, Q. He, *Nanoscale Res. Lett.*, 3 (2008), 397-415.
- [47] R. Boistelle, J. P. Astier, *J. Cryst. Growth*, 90 (1988), 14-30.
- [48] A.-L. Lopes-Moriyama, V. Madigou, *Powder technology*, 256 (2014), 482-489.
- [49] Y. I. Kim, D. Kim, C. S. Lee, *Physica B: Condensed Matter*, 337(1-4) (2003), 42-51.
- [50] A. Yakuba, *Phy. Sci. Inetr. J.*, 8(1) (2015), 1-8.
- [51] J. Thomas, *New J. Chem.*, 41(15) (2017), 7356-7363.

- [52] E. Brok, J. Physics D: Applied Physics, 47 (36) (2014), 365003.
- [53] T. Sugimoto, F. Shiba, Colloids Surf., 164 (2000), 183-205.
- [54] G. Unsoy, Current Top. Med. Chem., 15-16 (2015), 1622-1640.
- [55] S. Massen, E. Fatal, R. H. Müller et. al., STP Pharma Sci. 3 (1993), 11.
- [56] E. P. Plueddemann, Mod. Plast., 39 (1962), 135.
- [57] R. De Palma, S. Peeters, Chem. Mater., 19(7) (2007), 1821-1831.
- [58] C. Huang, Y. Hao, J. Nano. Res., 10 (2010), 137-148.
- [59] T. T. H. Pham, C. Cao, J. Magn. Mang. Mater., 320 (2008), 2049.
- [60] <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=17657> (4.6.2019.)
- [61] <https://www.britannica.com/technology/transmission-electron-microscope> (4.6.2019.)
- [62] G. Gauglitz, Handbook of Spectroscopy, Wiley, Weinheim, 2003.
- [63] Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry, Thermo Nicolet Corporation, 2001.
- [64] M. E. Brown, Introduction to Thermal Analysis, Kluwer Academic, New York, 2004.
- [65] P. Gabbot, Principle and Applications of Thermal Analysis, Blacwell, Oxford, 2008.
- [66] [https://serc.carleton.edu/research\\_education/geochemsheets/techniques/XRD.html](https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html) (18.9.2019.)
- [67] A. R. West, Solid State Chemistry, Wiley & Sons, New York, 2014.
- [68] I. Piljac, Senzori fizikalnih veličina i elektroanalitičke metode, Media Print, Zagreb, 2010.
- [69] <https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=spektrofotometar> (18.9.2019.)
- [70] D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, Osnove analitičke kemije, Školska knjiga, Zagreb, 1999.
- [71] W. I. Goldberg, Am. J. Phys., 67 (1999), 1152.
- [72] <https://www.fritsch-international.com/particle-sizing/fritschknowledge/hydrodynamic-diameter/> (19.9.2019.)
- [73] J. P. DeJolivet, InterEditions et CNRS Editions, Paris, 1994.
- [74] A. Jagminas, Nanomater Nanotechnol, 4 (2014), 4-11.
- [75] S. F. Shams, J. Magn. Mang. Mater., 432 (2017), 362-372.
- [76] M. Faraji, J. Iran Chem. Soc., 7 (2010), 1-37.
- [77] Y. Qu, H. Yang, Materials Letters, 60 (2006), 3548-3552.