

UNIVERZA V MARIBORU  
FAKULTETA ZA KEMIJO IN KEMIJSKO TEHNOLOGIJO

Petra Jenuš

**POSTOPKI SINTEZE NANODELCEV CuNi Z  
RAZLIČNIMI SESTAVAMI**

Diplomska naloga

Maribor, september 2010



Univerza v Mariboru

Fakulteta za kemijo in  
kemijsko tehnologijo

Diplomsko delo univerzitetnega študijskega programa  
**POSTOPKI SINTEZE NANODELCEV CuNi Z RAZLIČNIMI  
SESTAVAMI**

Študent: Petra JENUŠ  
Študijski program: univerzitetni, Kemijska tehnologija  
Smer: Biokemijska tehnika  
Predvideni strokovni naslov: univ. dipl. inž. kem. tehnol.

Mentorica: doc. dr. Irena BAN  
Somentor: redni prof. dr. Miha DROFENIK

### IZJAVA

Izjavljam, da sem diplomsko delo izdelala sama, prispevki drugih so posebej označeni.  
Pregledala sem literaturo iz področja diplomskega dela po naslednjih elementih:

Vir:	ScienceDirect, Chemical Rewiev
Gesla:	magnetni nanodelci, magnetna hipertermija, zlitine CuNi, mikroemulzije
Skupine gesel (unija itd.):	nanoparticles CuNi
Časovno obdobje:	Od leta 2001 do leta 2008
Število referenc:	23
Število prebranih izvlečkov:	14
Število prebranih člankov:	11
Število pregledanih knjig:	7

Maribor, september 2010

-----  
podpis študentke



Univerza v Mariboru

Fakulteta za kemijo in  
kemijsko tehnologijo

Številka: K-541  
Datum: 14.07.2010

Na osnovi 330. člena Statuta Univerze v Mariboru (Ur. l. RS, št. 1/2010)

izdajam

### SKLEP O DIPLOMSKEM DELU

**Petra Jenuš**, študent-ka univerzitetnega študijskega programa KEMIJSKA TEHNOLOGIJA, lahko izdela diplomsko delo pri predmetu Anorganska kemija.

Mentor-ica: doc. dr. Irena Ban  
Somentor-ica: red. prof. dr. Miha Drofenik

#### Naslov diplomskega dela:

POSTOPKI SINTEZE NANODELCEV Cu-Ni Z RAZLIČNIMI SESTAVAMI

#### Naslov diplomskega dela v angleškem jeziku:

SYNTHESIS OF Cu-Ni NANOPARTICLES OF VARYING COMPOSITIONS

Diplomsko delo je potrebno izdelati skladno z »Navodili za izdelavo diplomskega dela« in ga oddati v treh izvodih ter en izvod elektronske verzije do 14.07.2011 v referatu za študentske zadeve Fakultete za kemijo in kemijsko tehnologijo.

Pravni pouk: Zoper ta sklep je možna pritožba na senat članice v roku 3 delovnih dni.

#### Obvestiti:

- kandidata -ko,
- mentorja,
- somentorja,
- odložiti v arhiv



DEKAN:  
red. prof. dr. Željko Knez

## ZAHVALA

Zahvalila bi se svoji mentorici, doc. dr. Ireni Ban, za strokovno pomoč in vodenje ter za ves čas in trud, ki ga je vložila ob nastajanju te diplomske naloge. Iskrena hvala tudi somentorju, red. prof. dr. Mihaelu Drogeniku za prenekateri še kako koristen nasvet ter Gregorju Ferku za pomoč pri eksperimentalnem delu. Zahvalila bi se tudi svojim staršem, ki so me vzpodbujali ob neuspehih in se z menoj veselili ob vseh uspešno premaganih izzivih.

Posebna zahvala pa je namenjena Žigi, ki me je vsa ta leta vzpodbujal, me tolažil ob neuspehih in se veselil z menoj ob uspehih.

## POSTOPKI SINTEZE NANODELCEV CuNi Z RAZLIČNIMI SESTAVAMI

### Povzetek

*Namen diplomskega dela je bil ugotoviti, s katerim načinom sinteze lahko sintetiziramo magnetne nanodelce CuNi z ustrežno sestavo za nadaljnjo uporabo pri pripravi magnetnih tekočin, ki bi bile primerne za uporabo pri magnetni hipertermiji.*

*S pomočjo rentgenske praškovne difrakcije (RPD) smo karakterizirali velikost nastalih nanodelcev zlitine in določili faze v vzorcih. Fizikalne lastnosti vzorcev (izgubo mase) smo, pri kontroliranem segrevanju, določili s termogravimetrično analizo (TGA). Magnetne lastnosti nastalih nanodelcev smo izmerili z suscepto-magnetometrom DSM – 10. Na koncu smo preučili še morfologijo delcev s transmisijskim elektronskim mikroskopom (TEM).*

*Rezultati so pokazali, da je najprimernejša metoda za sintezo magnetnih nanodelcev CuNi z različnimi sestavami mehanokemijska metoda. Sintetizirani delci so kazali močne magnetne lastnosti. Čas mletja vpliva na velikost nastalih nanodelcev in stopnjo zreaganosti reaktantov.*

**Ključne besede:** magnetni nanodelci, magnetna hipertermija, rentgenska praškovna difrakcija, transmisijska elektronska mikroskopija, termogravimetrična analiza

**UDK:** 620.3:66.091.3 – 034.3(043.2)

## SYNTHESIS OF CuNi NANOPARTICLES OF VARYING COMPOSITIONS

### Abstract

*The aim of this work was to determine, which way of synthesis is the most successful for preparation of magnetic nanoparticles CuNi with suitable composition for further preparation of magnetic fluids, which can be used in magnetic hyperthermia.*

*The size of magnetic nanoparticles was estimated with Scherrer equation. Samples were characterized with XRD analysis. Physical properties (loss of weight) of the samples were, during controlled heating, measured with termogravimetric analysis (TGA). Magnetic properties of the samples were measured with DSM – 10 magnetometer. At the end we studied morphology of the synthesized nanoparticles with transmission electronic microscope (TEM).*

*The results showed that the most suitable method of synthesis of magnetic nanoparticles CuNi with varying composition is mechanochemical method. Synthesized nanoparticles were strongly magnetic. Time of milling has effect on size of synthesized nanoparticles.*

**Keywords:** magnetic nanoparticles, magnetic hyperthermia, X-ray diffraction, transmission electron microscopy, termogravimetric analysis

**UDK:** 620.3:66.091.3 – 034.3(043.2)

**VSEBINA**

<b>1. UVOD</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1 SINTEZA ZLITINE CuNi S KEMIJSKO KOPRECIPITACIJO</b> .....	<b>2</b>
1.1.1 Koprecipitacija nanodelcev .....	2
1.1.2 Uporaba koprecipitacije .....	2
<b>1.2 SINTEZA NANODELCEV S SONOKEMIJSKO METODO (METODA MINIEMULZIJ)</b> ....	<b>3</b>
1.2.1 Miniemulzije .....	3
1.2.2 Ultrazvok .....	4
1.2.3 Akustična kavitacija .....	4
1.2.4 Sonokemija v heterogenih sistemih .....	5
1.2.5 Uporaba sonokemije .....	5
<b>1.3 SINTEZA NANODELCEV Z MEHANOKEMIJSKIM POSTOPKOM</b> .....	<b>7</b>
1.3.1 Mletje .....	7
1.3.2 Vibracijski mlin .....	7
<b>1.4 MAGNETIZEM</b> .....	<b>9</b>
<b>1.5 RAZDELITEV SNOVI PO OBNAŠANJU V MAGNETNEM POLJU</b> .....	<b>11</b>
1.5.1 Diamagnetne snovi .....	11
1.5.2 Paramagnetne snovi .....	11
1.5.3 Feromagnetne snovi .....	12
1.5.4 Antiferomagnetne snovi .....	12
1.5.5 Ferimagnetne snovi .....	13
1.5.6 Superparamagnetne snovi .....	13
<b>1.6 MAGNETNA HIPERTERMIJA</b> .....	<b>13</b>
<b>2. MATERIALI IN METODE</b> .....	<b>15</b>
<b>2.1 UPORABLJENE KEMIKALIJE</b> .....	<b>15</b>
<b>2.2 UPORABLJENE APARATURE</b> .....	<b>15</b>
2.2.1 Praškovni difraktometer .....	15
2.2.2 Termični analizator .....	15
2.2.3 Transmisijski elektronski mikroskop (TEM) .....	16
2.2.4 Suscepto-magnetometer DSM – 10 .....	16
<b>2.3 UPORABLJENE ANALITSKE METODE</b> .....	<b>16</b>
2.3.1 Termogravimetrična analiza (TGA) .....	16
2.3.2 Določanje Curiejeve temperature s TGA metodo .....	17

Postopki sinteze nanodelcev CuNi z različnimi sestavami  
Petra Jenuš

2.3.3	Rentgenska praškovna difrakcija (RPD) .....	18
2.3.4	Transmisijska elektronska mikroskopija (TEM) .....	19
2.3.5	Magnetne meritve z DSM .....	21
<b>2.4</b>	<b>SINTEZA NANODELCEV <math>\text{Cu}_{0,3}\text{Ni}_{0,7}</math> S KOPRECIPITACIJO .....</b>	<b>22</b>
2.4.1	Priprava vodne raztopine ionov .....	22
2.4.2	Koprecipitacija z neposrednim dodajanjem ionov .....	22
<b>2.5</b>	<b>SINTEZA NANODELCEV <math>\text{Cu}_{0,3}\text{Ni}_{0,7}</math> S SONOKEMIJSKIM POSTOPKOM .....</b>	<b>23</b>
<b>2.6</b>	<b>SINTEZA NANODELCEV CuNi RAZLIČNIH SESTAV Z MEHANOKEMIJSKIM POSTOPKOM .....</b>	<b>24</b>
<b>3.</b>	<b>REZULTATI IN DISKUSIJA .....</b>	<b>25</b>
<b>3.1</b>	<b>RENTGENSKA ANALIZA .....</b>	<b>25</b>
3.1.1	Rentgenska analiza vzorcev sintetiziranih s koprecipitacijo.....	25
3.1.2	Rentgenska analiza vzorcev sintetiziranih s sonokemijsko metodo (metoda miniemulzij).....	26
3.1.3	Rentgenska analiza vzorcev sintetiziranih z mehanokemijsko metodo .....	27
<b>3.2</b>	<b>TERMOGRAVIMETRIČNA ANALIZA .....</b>	<b>32</b>
<b>3.3</b>	<b>ANALIZA VZORCEV S TEM .....</b>	<b>34</b>
<b>3.4</b>	<b>MAGNETNE MERITVE .....</b>	<b>36</b>
<b>4.</b>	<b>ZAKLJUČEK .....</b>	<b>37</b>
<b>5.</b>	<b>LITERATURA .....</b>	<b>39</b>



**KAZALO SLIK**

Slika 1.1: Nastanek miniemulzij.....	3
Slika 1.2.: Cikel rasti in porušenja mehurčkov v procesu akustične kavitacije .....	5
Slika 1.3: Ultrazvok za sonokemijsko metodo .....	6
Slika 1.4: Vibracijski mlin Spex 8000M .....	8
Slika 1.5: Mlevna posoda s kroglicami .....	8
Slika 1.6: Magnetna hipertemija .....	14
Slika 2.1: TG 50 Mettler Toledo na katerega je pritrjen magnet .....	17
Slika 2.2: Difraktometer Siemens-Bruker-D5005 .....	19
Slika 2.3: Elektronski presevalni mikroskop JEOL 2010F .....	20
Slika 3.1: Praškovni difraktogram vzorcev sintetiziranih s koprecipitacijo .....	25
Slika 3.2: Praškovni difraktogram vzorcev sintetiziranih s sonokemijsko metodo .....	27
Slika 3.3: Praškovni difraktogram $\text{Cu}_{0,4}\text{Ni}_{0,6}$ , pri različnih časih mletja, mehanokemijski postopek	27
Slika 3.4: Praškovni difraktogram $\text{Cu}_{0,3}\text{Ni}_{0,7}$ pri različnih časih mletja, mehanokemijski postopek ..	28
Slika 3.5: Praškovni difraktogram $\text{Cu}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}$ pri različnih časih mletja, mehanokemijski postopek ..	29
Slika 3.6: Difraktogram prikazuje različna množinska razmerja CuNi po 10 urah mletja .....	30
Slika 3.7: Difraktogram prikazuje različna množinska razmerja CuNi po 20 urah mletja .....	31
Slika 3.8: TGA vzorca $\text{Cu}_{0,4}\text{Ni}_{0,6}$ pri različnih časih mletja .....	32
Slika 3.9: TGA vzorca $\text{Cu}_{0,3}\text{Ni}_{0,7}$ pri različnih časih mletja .....	33
Slika 3.10: TGA vzorca $\text{Cu}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}$ pri različnih časih mletja .....	33
Slika 3.11: Analiza TEM po koprecipitaciji .....	34
Slika 3.12: Analiza TEM po mehanokemijskem postopku .....	35
Slika 3.13: Meritve specifične magnetizacije .....	36

**KAZALO PREGLEDNIC**

Tabela 2.2: Količine reaktantov uporabljenih pri neposrednem dodajanju ionov.....	23
Tabela 2.3: Zatehte reaktantov pri sonokemijski metodi.....	23
Tabela 2.4: Mase obeh kovin pri različnih množinskih razmerjih.....	24
Tabela 3.1: Velikost delcev po mletju.....	31

## UPORABLJENI SIMBOLI

$B$	gostota magnetnega polja	Vs/m <sup>2</sup>
$C$	Curiejeva konstanta	K
$c$	svetlobna hitrost	m/s
$d$	premer delcev	m
$d_{hkl}$	razdalja med ravninami v kristalni mreži	m
$e$	naboj elektrona	C
$H$	magnetna poljska jakost	A/m
$h$	Planckova konstanta	Js
$m$	masa	kg
$n (1,2,3\dots)$	orbitala	/
$n$	množina	mol
$r$	amplituda	m
$T$	temperatura	°C
$T_C$	Curiejeva temperatura	°C
$T_N$	Nellova temperatura	°C
$V$	prostornina	m <sup>3</sup>

## Grške črke

$\beta$	širina uklona na polovici višine	rad
$\kappa$	relativna susceptibilnost	/
$\lambda$	valovna dolžina	m
$\mu_0$	permeabilnost vakuumu	Vs/Am
$\mu_B$	Bohrov magneton	Am <sup>2</sup>
$\mu_m$	magnetni moment	Am <sup>2</sup>
$\mu_{\text{orbit}}$	orbitalni magnetni moment	Am <sup>2</sup>
$\mu_r$	relativna permeabilnost	/
$\mu_{\text{spin}}$	spinski magnetni moment	Am <sup>2</sup>
$\pi$	pi	3,14
$\theta$	difrakcijski kot	rad
$\sigma_S$	specifična magnetizacija	Am <sup>2</sup> /kg
$\omega$	krožna frekvenca	s <sup>-1</sup>

## UPORABLJENE KRATICE

CTAB – cetyltrimethylammonium bromide

DTM – diferencialna termomagnetna krivulja

KH – kristalohidrat

RPD – rentgenska praškovna difrakcija

TEM – transmisijski elektronski mikroskop

TM – termomagnetna krivulja

TG – termogravimetrija

TGA – termogravimetrična analiza

## 1. UVOD

V zadnjih letih se uporaba magnetnih nanodelcev zaradi njihovih specifičnih lastnosti močno povečuje ne samo na področju tehnike temveč tudi v medicini [1].

Nanodelci so definirani kot trdnine, ki merijo manj kot 100 nm v vseh treh dimenzijah. Najpogostejši so delci sferične oblike s premerom reda velikosti 10 nm ali manj. Takšne velikosti dajejo magnetnim nanodelcem posebne magnetne, električne, optične in kemijske lastnosti v primerjavi z grobo kristaliničnimi delci enake sestave. Nanodelci se razlikujejo od večjih delcev po tem, da imajo snovi z nanodelci velik del atomov na površini, kateri imajo zaradi tega drugačno okolico kot ostali atomi znotraj snovi [2].

Na področju medicine se magnetni nanodelci uporabljajo kot del magnetnih tekočin, ki jih uporabljajo v procesu zdravljenja rakavih obolenj, t.i. magnetna hipertermija. Hipertermija je hitro razvijajoča se metoda zdravljenja rakavih obolenj, ki izkorišča veliko temperaturno občutljivost rakavih celic. Magnetna hipertermija, ki uporablja kot mediatorje v magnetnih tekočinah delce s feromagnetnimi lastnostmi, vključuje injiciranje magnetne tekočine neposredno v tumor ter segrevanje tako injicirane tekočine s pomočjo magnetnega polja. Temperatura gretja pri kateri so rakave celice najobčutljivejše na zunanje vplive se giblje med 42° in 46°C. Za varno in učinkovito hipertermijo je pomembno, da vzdržujemo temperaturo v rakavem tkivu konstantno, saj bi nižja temperatura lahko zmanjšala učinkovitost zdravljenja, višja pa bi lahko povzročila poškodbe zdravega tkiva [3].

Za potrebe magnetne hipertermije se uporabljajo predvsem magnetne tekočine sestavljene iz nanodelcev FeNi, potekajo pa tudi raziskave, kjer bi uporabili magnetne tekočine iz nanodelcev CuNi [1, 2, 3].

Prahovi niklja in bakra so uporabni na veliko področjih zaradi svojih specifičnih katalitičnih, električnih in magnetnih lastnosti. Raziskave so tudi pokazale, da zlitine dveh kovin običajno kažejo boljše lastnosti, kot jih imajo čiste kovine. Delci sestavljeni iz niklja in manjše količine bakra kažejo boljšo katalitsko aktivnost in višjo selektivnost kot čisti nikelj [4].

Načinov sinteze nanodelcev NiCu je več, med njimi so tudi koprecipitacija iz vodnih raztopin ionov, sonifikacija v miniemulzijah in mehansko mletje prahov čistih kovin.

## 1.1 SINTEZA ZLITINE CuNi S KEMIJSKO KOPRECIPITACIJO

### 1.1.1 Koprecipitacija nanodelcev [2]

Koprecipitacija iz vodnih raztopin je ena izmed najstarejših metod sinteze nanodelcev. V reakcijah koprecipitacije so kovinski prekursorji raztopljeni v topilu, ki topi oba reaktanta (npr. voda), v raztopino dodamo reagent, ki povzroči izločanje oborine. V veliko primerih je za nastanek stabilne oborine potrebna tudi redukcija v raztopini (primer je redukcija z borohidridom) ali segrevanje v reducirajoči atmosferi.

Veliko magnetnih nanodelcev lahko sintetiziramo s klasično koprecipitacijo iz vodnih raztopin, vendar imajo tako sintetizirani delci velik razpon velikosti delcev in neenako obliko. S takšnimi reakcijami lahko sintetiziramo številne magnetne nanodelce, kot so spineli, perovskiti in različne zlitine. S takšnim načinom sinteze lahko sintetiziramo večje količine magnetnih nanodelcev.

Velikost in obliko sintetiziranih magnetnih nanodelcev lahko kontroliramo s pozornim spremljanjem in spreminjanjem sinteznih parametrov kot so pH, koncentracija kovinskih kationov in vrsta reducenta. Omenjeni parametri dopuščajo nastajanje nanodelcev, ki imajo velik razpon premerov in so pretežno sferične oblike. Na velikost nastalih delcev najbolj vpliva koncentracija kovinskih kationov v začetni raztopini.

### 1.1.2 Uporaba koprecipitacije

Priprava nanodelcev določene velikosti, morfologije in sestave ima v kemijski tehniki velik pomen, predvsem zaradi edinstvenih fizikalnih in kemijskih lastnosti tako sintetiziranih delcev. Nanodelci zlitin dveh kovin so še posebej zanimivi zaradi njihovih magnetnih, električnih, bioloških in katalitičnih lastnosti [5].

## 1.2 SINTEZA NANODELCEV S SONOKEMIJSKO METODO (METODA MINIEMULZIJ)

### 1.2.1 Miniemulzije

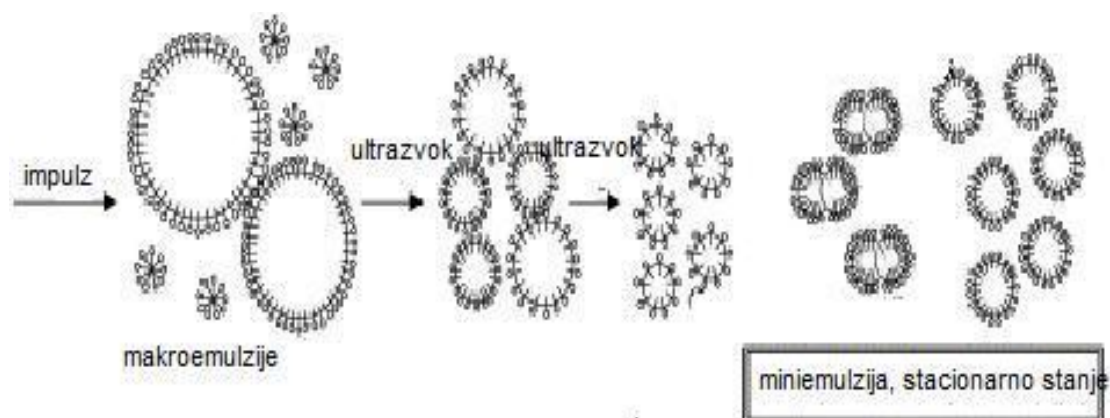
Emulzije so disperzni sistemi, sestavljeni iz kapljic (dispergirana faza) v tekočini (kontinuirna faza).

Ugotovljeno je bilo, da lahko z uporabo miniemulzij sintetiziramo kovine in njihove zlitine, katerih koloidne raztopine so homogene. Premeri tako sintetiziranih delcev se gibljejo med 150 nm in 400 nm.

Miniemulzije imajo naslednje lastnosti:

- so osmotsko stabilne,
- površinska energija med oljno in vodno fazo je večja od nič,
- formiranje miniemulzij zahteva visoko stopnjo dodane energije, da dosežemo stacionarno stanje, določeno s kemijskim ravnotežjem.

Vsako kapljico v miniemulziji lahko obravnavamo kot majhen nanoreaktor [6].



Slika 1.1: Nastanek miniemulzij



Na strukturo nastalega nanodelca v sistemu miniemulzij, kjer delci nastanejo s hkratno redukcijo kovinskih ionov, ima velik vpliv tudi razlika v redukcijskih potencialih kovin, ki pri reakciji sodelujeta. Običajno imajo pri redukciji prednost ioni z višjim redukcijskim potencialom. Velika razlika v redukcijskih potencialih običajno vodi do nastanka t.i. lupinaste (core-shell) strukture, majhna razlika pa do nastanka zlitine. Za nastanek zlitine je najpomembneje, da redukcija obeh kovin poteče hkrati. V sistemu CuNi prisotnost  $\text{Cu}^{2+}$  ionov pomembno vpliva na hitrost redukcije  $\text{Ni}^{2+}$  ionov, kar lahko kljub veliki razliki v redukcijskih potencialih ( $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \Leftrightarrow \text{Cu}$ , 0,342 V;  $\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \Leftrightarrow \text{Ni}$ , - 0,257 V.), privede do hkratne redukcije obeh ionov [4].

### 1.2.2 Ultrazvok

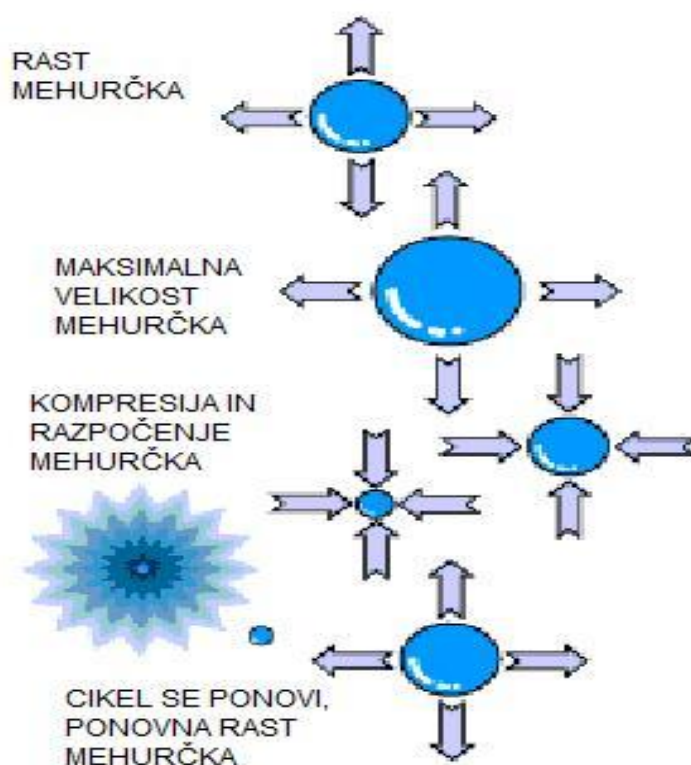
Ultrazvok so zvočni valovi, ki so nad zgornjo mejo človeškega sluha. To je frekvenčno področje nad 20.000 Hz [7].

Danes vemo, da je kemijsko delovanje ultrazvoka posledica različnih fizikalnih mehanizmov, med katerimi je najpomembnejša akustična kavitacija.

### 1.2.3 Akustična kavitacija [8]

Akustična kavitacija je pojav, ki nastane pod vplivom ultrazvoka in obsega naslednje faze:

- nastajanje mehurčkov
- rast mehurčkov in
- implozivno porušitev mehurčkov (glej sliko 1.2).



Slika 1.2.: Cikel rasti in porušenja mehurčkov v procesu akustične kavitacije [9]

V kratkem času mehurček hitro zraste na nekajkratno velikost, dokler ne doseže kritične velikosti, pri kateri se poruši. Plinski mehurčki, ki jih ultrazvok ne zadene, so v tekočini nestabilni, majhni se raztopijo v tekočini, večji splavajo na površje, kjer se razpočijo.

#### 1.2.4 Sonokemija v heterogenih sistemih

Porušitev mehurčka v bližini trdne snovi poteka asimetrično. Curek je usmerjen proti površini. Majhni delci trdne snovi v suspenzijah se zaradi takšnih curkov zaletavajo drug v drugega s hitrostjo, ki je zadostna, da se delci v suspenziji začnejo ob trkih taliti, čeprav je reakcijska mešanica na sobni temperaturi [8].

#### 1.2.5 Uporaba sonokemije

Nekoč se je sonokemija uporabljala zgolj izključno za čiščenje laboratorijskih priborov in medicinsko uporabo. Danes pa se uporablja tudi na področju sinteze, saj lahko s to metodo sintetiziramo snovi, ki jih z drugimi metodami ne moremo ali le s težavo

sintetiziramo. Izjemne temperature in tlaki, ki nastanejo pri poružitvi mehurčkov v tekočini, povezani s kratkimi reakcijskimi časi, nudijo edinstvene reakcijske pogoje.



Slika 1.3: Ultrazvok za sonokemijsko metodo [10]

## 1.3 SINTEZA NANODELCEV Z MEHANOKEMIJSKIM POSTOPKOM

### 1.3.1 Mletje [11]

Veliko kemijskih reakcij s trdnimi snovmi (npr. raztapljanje, mešanje, dispergiranje in fluidiziranje) je vezanih na velikost delcev trdne faze. Zaradi tega je mletje posebno pomembna mehanska operacija, ki jo pozna cela vrsta procesov. Z mletjem zmanjšamo velikost delcev in jim tako povečamo površino. S povečanjem površine delcev spremenimo lastnosti disperznega sistema, ki vplivajo na:

večjo reaktivnost,

razklop mineralnih zrn rudnin-aglomeratov,

kakovost in ustreznost proizvodov,

strukturne in kemične spremembe (z mletjem dosežemo mehansko aktiviranje snovi, spremembe v kristalni strukturi).

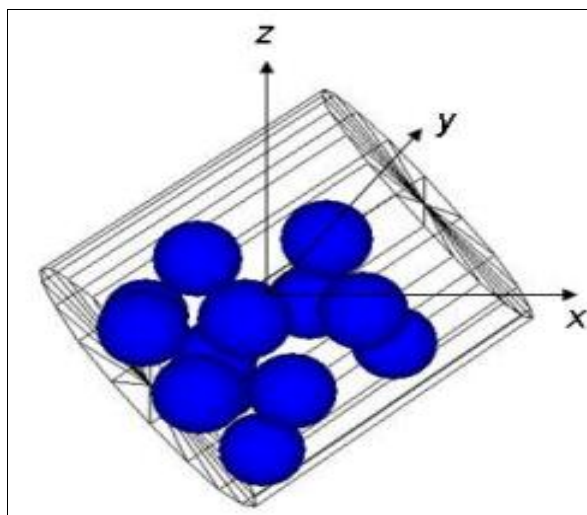
Zelo širok granulacijski spekter od 5 mm pa do praškov velikosti 0,001 mm terja tudi številne mlevne naprave, ki delujejo z zelo različnimi deformacijskimi mehanizmi.

### 1.3.2 Vibracijski mlin

Pri vibracijskem mlinu Spex 8000M, mlevna posoda niha krožno ali eliptično s krožno frekvenco  $\omega$  in amplitudo  $r$ . Zaradi tega krogle v mlinu poskakujejo in pri udarcu drobe zrna. Masa krogel v mlinu se obnaša kot popolnoma neelastična snov. Zaradi tega se hitrost in pospeški mlevne posode tako dolgo prenašajo brez posledic na mlevna telesa, dokler je vertikalna komponenta pospeška posode manjša ali nasprotno usmerjena zemeljskemu pospešku. Ko postane večja, se mlevne krogle odlepijo od podlage in letijo po zakonih prostega meta skozi zrak, dokler spet ne udarijo ob steno posode. Ob vsem tem pa mlevne krogle trkajo ob delce mlevnega materiala in povzročajo njegovo drobljenje.



Slika 1.4: Vibracijski mlin Spex 8000M [12]



Slika 1.5: Mlevna posoda s kroglicami [13]

## 1.4 MAGNETIZEM [14]

Magnetne lastnosti materiala so posledica magnetnih momentov elektronov v atomih, ki sestavljajo material. Elektroni, ki krožijo po orbitalah okoli jedra atoma, povzročajo magnetni moment. Orbitalni magnetni moment ( $\mu_{orbit}$ ) elektronov na n-ti Bohrovi orbitali podaja enačba 1.1:

$$\mu_{orbit} = n \cdot \left( \frac{e \cdot h}{4 \cdot \pi \cdot m \cdot c} \right) \quad , \quad (1.1)$$

kjer so:

$e$  – naboj elektrona

$h$  – Planckova konstanta

$c$  – svetlobna hitrost

$m$  – masa elektrona

$n$  – orbitala (1, 2, 3,...)

Elektroni se med gibanjem po orbitalah vrtijo tudi okoli svoje osi, kar povzroča spinski magnetni moment ( $\mu_{spin}$ ). Spinski magnetni moment je določen z enačbo 1.2:

$$\mu_{spin} = \frac{e \cdot h}{4 \cdot \pi \cdot m \cdot c} = 9,274 \quad (1.2)$$

S primerjavo obeh enačb vidimo, da sta spinski in magnetni moment elektronov na prvi Bohrovi orbitali enaka. Vrednost magnetnega momenta imenujemo Bohrov magneton ( $\mu_B$ ) in predstavlja osnovno enoto magnetizma elektronov.

Magnetni moment je vektorska vsota spinskih in orbitalnih magnetnih momentov vseh elektronov. Ločimo dva primera:

- Magnetni momenti elektronov se lahko med seboj kompenzirajo in magnetni moment atoma je enak nič (Enačba 1.3). Snovi, ki nimajo stalnega magnetnega momenta, so nemagnetne in jih imenujemo diamagnetiki.

$$\sum (\mu_{orbit} + \mu_{spin}) = 0 \quad (1.3)$$

- Kompenzacija magnetnih momentov elektronov je le delna in atom ima določen magnetni moment (enačba 1.4). Snovi, ki imajo magnetni moment, se lahko

različno magnetno obnašajo, odvisno od notranje urejenosti atomov. Med te snovi prištevamo paramagnetike, feromagnetike, antiferomagnetike in ferimagnetike.

$$\Sigma (\mu_{orbit} + \mu_{spin})(\mathbf{0}) \quad (1.4)$$

Če material s trajnim magnetnim momentom izpostavimo magnetnemu polju s poljsko jakostjo  $H$  (A/m), nastane magnetna indukcija ali gostota magnetnega polja  $B$  (V.s/m<sup>2</sup>). V vakuumu povezuje obe vektorski veličini permeabilnost vakuuma:  $\mu_0 = 4.\pi.10^{-7}$ H/m. (Enačba 1.5)

$$B = \mu_0 \cdot H \quad (1.5)$$

Kadar imamo v magnetnem polju kakšno snov, je priporočljiva uporaba korekcijskega faktorja, ki ga imenujemo relativna permeabilnost ( $\mu_r$ ). (Enačba 1.6)

$$B = \mu_0 \cdot \mu_r \cdot H \quad (1.6)$$

V paramagnetnih snoveh je relativna permeabilnost večja od ena, v diamagnetnih manjša od ena in v feromagnetnih snoveh veliko večja od ena. Zveza med relativno permeabilnostjo ( $\mu_r$ ) in relativno susceptibilnostjo ( $\kappa$ ) materiala je sledeča: (Enačba 1.7)

$$\mu_r = 1 + \kappa \quad (1.7)$$

Z upoštevanjem enačbe 1.6 in 1.7 ter zveze  $M = \kappa \cdot H$  dobimo nov izraz za gostoto magnetnega pretoka. (Enačba 1.8)

$$B = \mu_0 \cdot (H + M), \quad (1.8)$$

kjer veličina  $M$  pomeni magnetizacijo ali magnetni moment ( $\mu_m$ ) na enoto prostornine ( $V$ ). (Enačba 1.9)

$$M = \mu_m / V \quad (1.9)$$

## 1.5 RAZDELITEV SNOVI PO OBNAŠANJU V MAGNETNEM POLJU [15]

V prisotnosti magnetnega polja razdelimo snovi po obnašanju na diamagnetne, paramagnetne in feromagnetne. Poznamo še antiferomagnetne, superparamagnetne, ferimagnetne snovi ...

### 1.5.1 Diamagnetne snovi

Diamagnetne snovi nimajo stalnega magnetnega momenta, ker se magnetni momenti elektronov med seboj kompenzirajo. Pri diamagnetnih snoveh je gostota magnetnega polja v snovi, ki smo jo postavili v magnetno polje, malo manjša od gostote magnetnega polja izven te snovi. Od paramagnetnih snovi se ločijo po predznaku susceptibilnosti.

Zgledi diamagnetnih snovi so žlahtni plini, dušik, vodik, grafit, baker, zlato in kamena sol. Popolni diamagnetiki so superprevodniki, ki magnetno polje v celoti izrinejo.

### 1.5.2 Paramagnetne snovi

Paramagnetne snovi imajo atome ali ione s stalnim magnetnim momentom. Pri paramagnetnih snoveh je gostota magnetnega polja v snovi, ki smo jo postavili v magnetno polje, malo večja od gostote magnetnega polja izven te snovi. Susceptibilnost paramagnetikov je neodvisna od uporabljenega magnetnega polja in obratno sorazmerna s temperaturo. Za razliko od diamagnetikov ima pozitiven predznak. Temperaturna odvisnost susceptibilnosti paramagnetnih snovi je podana s Curiejevo zvezo. (Enačba 1.10)

$$\kappa = \frac{C}{T}$$

(1.10)

kjer je:

$\kappa$  - susceptibilnost,



$C$  - Curiejeva konstanta,  
 $T$  – temperatura (°K).

Veliko bolj splošna zveza je znana kot Curie – Weissov zakon. (Enačba 1.11)

$$\kappa = \frac{C}{T - T_c}, \quad (1.11)$$

kjer je  $T_c$  – Curiejeva temperatura, t.j. temperatura, nad katero magnetizacija  $M$  izgine.  
 Primeri paramagnetnih snovi so aluminij, magnezij, mangan, krom, natrij, kalij, kisik razne soli in oksidi...

### 1.5.3 Feromagnetne snovi

Feromagnetizem je pojav, pri katerem je gostota magnetnega polja v snovi, ki smo jo postavili v magnetno polje, veliko večja od gostote magnetnega polja izven te snovi. Feromagnetizem je posledica tega, da se magnetni dipoli v feromagnetnih snoveh znotraj makroskopskih območij, imenovanih Weissove domene, spontano uredijo in so urejeni tudi izven magnetnega polja. V zunanjem magnetnem polju se usmerijo magnetni momenti teh domen v smer zunanjega magnetnega polja.

Feromagnetizem je za razliko od paramagnetizma, ki je prisoten tako v trdninah, kapljevinah in plinih, prisoten le v nekaterih trdninah. Med njimi so železo, kobalt, nikelj in nekatere zlitine.

### 1.5.4 Antiferomagnetne snovi

Antiferomagnetiki tvorijo posebno podskupino paramagnetnih snovi. Zanje velja, da je usmerjenost magnetnih spinov antiparalelna in celotna magnetizacija enaka nič. Antiparalelno usmeritev povzroča negativna izmenjalna energija, ki preprečuje paramagnetično usmeritev spinov pri nizkih temperaturah, zato je obnašanje antiferomagnetno. Pri višjih temperaturah postaja izmenjalna interakcija zanemarljiva, dokler ne izgine. To se zgodi pri Nellovi temperaturi ( $T_N$ ), pri kateri antiferomagnetiki

izgubijo vso magnetizacijo vzporednih spinov in se obnašajo kot paramagnetiki v skladu s Curie - Weissovim zakonom. (Enačba 1.12)

$$\kappa = \frac{C}{T - T_N}, \quad (1.12)$$

kjer je  $T_N$  – Nellova temperatura.

### 1.5.5 Ferimagnetne snovi

Ferimagnetne snovi so posebni primeri antiferomagnetizma. Imajo antiparalelno usmerjene feromagnetne atome, vendar v vsaki smeri različno število spinov. Celotna magnetizacija je različna od nič, vendar manjša kot pri feromagnetnih snoveh. Magnetni momenti oktaedrično koordiniranih atomov se uravnava v eno smer, tisti na tetraedričnih mestih pa v nasprotno smer. Dejanski magnetni moment je odvisen od razlike v številnosti zasedenih mest.

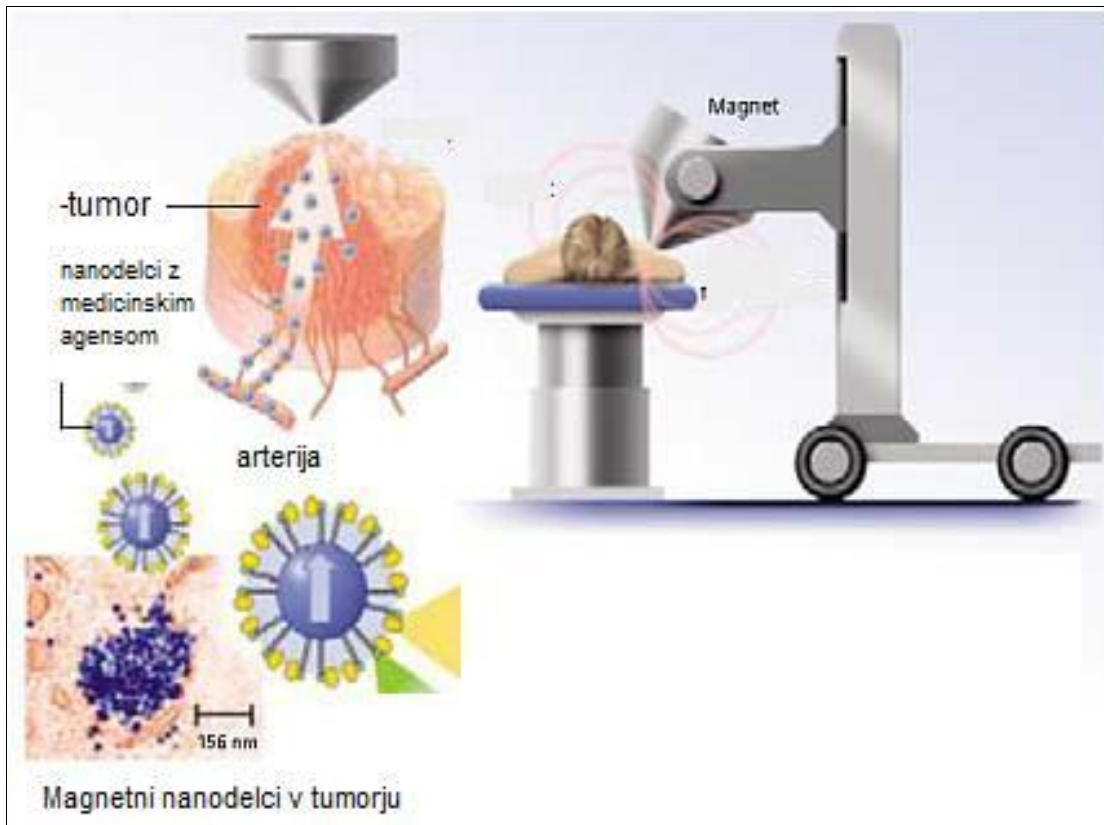
### 1.5.6 Superparamagnetne snovi

Superparamagnetni materiali so poseben primer magnetnih snovi. Imajo nekompenzirane spine in so lahko fero- ali ferimagnetiki. Superparamagnetni delci se obnašajo kot paramagnetne snovi pod  $T_C$ . To je mogoče, kadar so delci dovolj majhni, da termična energija prevlada nad dipolnimi magnetnimi interakcijami.

## 1.6 MAGNETNA HIPERTERMIJA

Magnetna hipertermija je eksperimentalna metoda za »in vivo« zdravljenje rakavih obolenj. Magnetna hipertermija temelji na dejstvu, da magnetni nanodelci, če jih izpostavimo zunanemu magnetnemu polju, proizvajajo toploto. Če te magnetne nanodelce injiciramo v tumor in pacienta izpostavimo magnetnemu polju s primerno amplitudo in frekvenco, bo temperatura v tumorju pričela naraščati. Če se temperatura dvigne malo nad 45°C bo to imelo za posledico nekrozo rakavih celic in tumor bo uničen. Izboljša se lahko tudi učinek kemoterapije, če se temperatura dvigne do 42°C [16].

Raziskave na področju magnetne hipertermije se izvajajo v laboratorijih po vsem svetu.



Slika 1.6: Magnetna hipertemija [17]

## 2. MATERIALI IN METODE

### 2.1 UPORABLJENE KEMIKALIJE

Pri eksperimentalnem delu smo uporabili naslednje kemikalije: raztopine ionov smo pripravili iz soli:  $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$  in  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , kot reducent smo uporabili  $\text{NaBH}_4$  in 0,1 mol NaOH, surfaktant CTAB, oljna faza je izooktan, milli-q voda ( $18,2\text{M}\Omega\text{cm}$ ) in etanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) smo uporabili za izpiranje nastalih produktov. Pri mehanokemijski metodi smo uporabili trden Ni in Cu.

### 2.2 UPORABLJENE APARATURE

#### 2.2.1 Praškovni difraktometer

Praškove difraktograme smo snemali na difraktometru Siemens-Bruker-D5005, ki uporablja Cu –  $K_\alpha$  sevanje ( $\lambda = 0,1542\text{nm}$ ), v območju od  $20^\circ$  do  $90^\circ$   $2\theta$ . Korak je bil  $0,0143$   $2\theta$ , integracijski čas pa 2 sekundi. Geometrija difraktometra je refleksijska.

Vzorec smo na ploščico iz  $\text{SiO}_2$  napršili z izopropanolom. Velikost delcev smo ocenili s Sherrerjevo enačbo (2.1).

#### 2.2.2 Termični analizator

Vzorci sintetizirane z mehanokemijskim postopkom smo analizirali s termičnim analizatorjem TG 50 Mettler Toledo. Praškast vzorec smo z majhno spatulo nasuli v lonček iz  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ter ga postavili na termotehniko, ki smo jo opremili z magnetom in merili t.i. termomagnetne krivulje. Naprava beleži spremembo mase zaradi spremembe magnetnih lastnosti vzorca pri določeni temperaturi ( $T_C$ ). Meritve smo izvajali v temperaturnem območju  $40^\circ$  do  $800^\circ\text{C}$  s hitrostjo segrevanja  $10\text{K}/\text{min}$  v  $\text{N}_2$  atmosferi s pretokom  $100\text{ mL}/\text{min}$ . S TGA analizo smo želeli določiti Curiejevo temperaturo sintetiziranega vzorca.

### 2.2.3 Transmisijski elektronski mikroskop (TEM)

Vzorci sintetizirane s koprecipitacijo in mehanokemijskim postopkom smo analizirali še s transmisijskim elektronskim mikroskopom JEOL 2010F, da bi določili morfologijo nastalih delcev.

### 2.2.4 Suscepto-magnetometer DSM – 10

Specifično magnetizacijo ( $\sigma_s$ ) vzorcev, sintetiziranih z mehanokemijskim postopkom (vzorec z množinskim razmerjem Ni : Cu = 8 : 2 in 7 : 3) smo izmerili s suscepto-magnetometrom DSM – 10.

## 2.3 UPORABLJENE ANALITSKE METODE

### 2.3.1 Termogravimetrična analiza (TGA)

Termogravimetrična analiza je ena izmed zanesljivejših metod za določanje fizikalnih in kemijskih lastnosti vzorca. Ta metoda nam omogoča zasledovanje sprememb v masi vzorca, medtem ko je le-ta izpostavljen kontroliranemu temperaturnemu programu. Temperature lahko segajo od 25°C do 1600°C. TGA termogram nam prikazuje maso kot funkcijo temperature v zračni ali plinski atmosferi (N<sub>2</sub>, Ar, ...). Na obliko termogramov vplivajo tudi eksperimentalne razmere kot so material lončka, masa vzorca, hitrost segrevanja in ohlajanja, temperatura prostora in vrsta vzorca [18].

S TGA lahko določamo:

- izgubo vode, topila ali plastifikatorja,
- dekarboksilacijo,
- pirolizo,
- oksidacijo,
- razpad,
- vsebnost pepela,
- vsebnost hlapnih snovi.

Vzorci, ki jih analiziramo s TGA, morajo biti fino zrnati (praški), saj lahko le tako dosežemo, da je temperatura v notranjosti vzorca blizu temperature merjenja. S TGA analiziramo anorganske snovi, kovine, polimere, keramiko, stekla in kompozite.

### 2.3.2 Določanje Curiejeve temperature s TGA metodo

Poznavanje vrednosti Curiejeve temperature ( $T_c$ ) nam omogoča uporabo magnetnih nanodelcev na različnih področjih, predvsem pa na področju magnetne hipertermije. Curiejeva temperatura je temperatura pri kateri se zgodi prehod obnašanja materiala iz feromagnetnega v paramagnetnega. Prehod iz prvega v drugo stanje lahko zasledujemo s tako imenovano termomagnetno krivuljo (TM) kot spremembo v masi, povzročeno s spremembo magnetnih lastnosti materiala. Prvi odvod TM krivulje nam da diferencialno termomagnetno krivuljo (DTM), ki jo uporabimo za določanje  $T_c$ , saj nam vrh DTM krivulje pove vrednost Curiejeve temperature [19].



Slika 2.1: TG 50 Mettler Toledo, na katerega je pritrjen magnet

### 2.3.3 Rentgenska praškovna difrakcija (RPD)

Rentgenska praškovna difrakcija (RPD) je direktna metoda za kvalitativno in kvantitativno fazno analizo zrnatih kristaliničnih materialov. Uporablja se lahko tudi za analize grobih materialov. Je ena izmed zelo pomembnih metod za karakterizacijo v kemiji trdnega stanja. Rentgenska praškovna difrakcija vključuje fazno identifikacijo, karakterizacijo materialov z metodo »prstnega odtisa«, meritve dimenzij osnovne celice (indeksiranje), kakor tudi ocenitev velikosti delcev v praškastem vzorcu s pomočjo Sherrerjeve enačbe (2.1)

$$d = \frac{0,94 \cdot \lambda}{\theta \cdot \cos \theta} \quad , \quad (2.1)$$

kjer je:

$d$  – premer delca,

$\lambda$  – karakteristična valovna dolžina,

$\beta$  – širina uklona na polovici višine,

$\theta$  – difrakcijski kot.

Rentgenski žarki so elektromagnetno valovanje, ki povzroči nihanje elektrona, ko ga zadene. Ker je elektron nabit delec, s svojim nihanjem povzroča elektromagnetno valovanje enake frekvence, ki se širi koncentrično; temu pojavu pravimo sipanje. Atomi so pravzaprav skupine elektronov, ki jih lahko obravnavamo enotno – atom obravnavamo kot sipni center. Če si namesto posameznih atomov predstavljamo ravnine, v katerih se atomi nahajajo, vidimo, da pride do uklona le, če ti atomi sipajo v fazi. Smer, v kateri se pojavi uklon, je določena z Braggovo enačbo (2.2).

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta$$

(2.2)

kjer je:

$n$  – naravno število,

$\lambda$  – karakteristična valovna dolžina,

$d_{hkl}$  – razdalja med ravninami v kristalni mreži.

Uklonski kot  $2\theta$  je kot med smerjo primarnega in smerjo uklonjenega žarka [20].



Slika 2.2: Difraktometer Siemens-Bruker-D5005

### 2.3.4 Transmisijska elektronska mikroskopija (TEM) [21]

Presevni elektronski mikroskop je po principu delovanja analogen optičnemu mikroskopu, le da namesto svetlobe uporablja elektrone. Elektroni so tisti, ki omogočajo doseganje precej večje ločljivosti pri TEM kot pri optičnem mikroskopu. Pri TEM leče predstavlja samo magnetno polje (elektromagnetne leče), zato se lomni količnik pri prehodu skozi zelo malo spreminja.

Slika 2.3 predstavlja presevni elektronski mikroskop JEOL 2010F s pomočjo katerega smo dobili slike sintetiziranih vzorcev. Na vrhu TEM-a je nameščen elektronski top, ki v najpogostejše uporabljenih TEM-ih omogoča pospeševalne napetosti od 20 kV – 200 kV (izbira napetosti je odvisna od opazovanega vzorca). Pod elektronskim topom sta nameščeni kondenzatorski leči, katerih glavna naloga je kontrola preseka curka elektronov, ki zadenejo vzorec. Premer curka je izbran glede na povečavo, pri kateri bo vzorec opazovan. Najkompleksnejši del mikroskopa predstavlja vzorčna komora, kjer se na majhnem prostoru nahajajo prefinjeni mehanizmi. Ti omogočajo premikanje in nagibanje



vzorca, ki pa se mora kljub svoji majhnosti nahajati v popolnoma pravilnem položaju glede na objektiv. Da je zamenjava vzorca izvršena v čim krajšem času, ima vzorčna komora posebna zapirala, ki preprečujejo vdor zraka v ostale dele mikroskopa, tako da je po zamenjavi vzorca potrebno izčrpati relativno majhen volumen zraka. Neposredno pod vzorcem se nahajata objektiv in objektna zaslonka, ki imata enake lastnosti kot pri optičnem mikroskopu. Poleg tega pa vplivata tudi na kontrastnost slike. Vmesno sliko, ki se formira z objektivom in ima približno povečavo 100x, se vodi preko difrakcijske zaslonke na skupino projektorskih leč, ki dajo končno povečavo. Končna slika se vidi na fluorescentnem zaslonu, ki se nahaja pod projektorskimi lečami. Če želimo slike posneti, se pred fluorescentni zaslon postavi fotografski papir, ki ga zadenejo elektroni in izrišejo sliko.



Slika 2.3: Elektronski presevalni mikroskop JEOL 2010F [22]

### 2.3.5 Magnetne meritve z DSM

Specifično magnetizacijo lahko merimo z instrumentom DSM – 10. Magnetometer je sestavljen iz merilne glave, kontrolne enote, ki sestoji iz računalnika in vmesne enote, Hallove sonde za meritev magnetne gostote in peči s kontrolerjem. Meritve lahko opravimo v vakuumu ali pretoku različnih plinov v širokem temperaturnem območju (1,5 K do 1050 K).

Magnetne lastnosti vzorcev merimo v kvarčnem ali teflonskem lončku, ki je pritrjen na konec toge palice dolžine 1 m. Ta palica je izpostavljena nehomogenemu magnetnemu polju. Konec palice iz mirovne lege zaniha in sila tako kaže v smeri zmanjšanja ali povečanja gradienta magnetnega polja. Za večjo natančnost skrbi elektronski pretvornik. Računalnik izmeri signal in izračuna magnetizacijo v času obdelave podatkov. Z magnetometrom DSM – 10 lahko poleg specifične magnetizacije merimo tudi susceptibilnost in magnetno anizotropijo vzorcev [23].

## 2.4 SINTEZA NANODELCEV $\text{Cu}_{0,3}\text{Ni}_{0,7}$ S KOPRECIPITACIJO

Sintezo nanodelcev  $\text{Cu}_{0,3}\text{Ni}_{0,7}$  smo izvedli na dva načina. Pri prvem smo pripravili vodno raztopino ionov, pri drugem pa smo kristalohidrat dodajali neposredno.

### 2.4.1 Priprava vodne raztopine ionov

Pripravili smo dve 250mL bučki in ju povezali. V prvo bučko smo nalili 100mL v drugo pa 50mL milli-q destilirane vode ter prepihovali z  $\text{N}_2$  30min. Z izvajanjem reakcije v inertni atmosferi se želimo izogniti nastajanju neželenih oksidov. Po 30 min smo v prvo bučko zatehtali  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  v množinskem razmerju 3:7, v drugo bučko pa  $\text{NaBH}_4$  ter prepihovali še nadaljnjih 30min. Po preteku tega časa smo k vodni raztopini ionov dodali vodno raztopino  $\text{NaBH}_4$ . Reducent smo dodajali počasi, saj je reakcija zelo burna. Po približno pol ure je nastala zelena oborina. Raztopino smo nato prepihovali in mešali z magnetnim mešalom še 2 uri. Po 2 urah smo del raztopine odlili, ostalo smo prepihovali čez noč. Odvzeti del vzorca smo prefiltrirali (čistili smo jih z mešanico etanol/voda v razmerju 1:1) in posušili ter nato opravili rentgensko analizo. Drugi del smo naslednji dan prefiltrirali, očistili z mešanico etanol/voda v razmerju 1:1 ter pripravili na rentgensko analizo.

**Tabela 2.1:** Količine reaktantov uporabljenih pri sintezi z vodnimi raztopinami

	Reaktanti		
	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{NaBH}_4$
Množina (mol)	0,03	0,07	0,04
Masa KH (g)	7,25	20,35	1,51

### 2.4.2 Koprecipitacija z neposrednim dodajanjem ionov

V 250mL bučko smo nalili 100mL 0,1 mol NaOH in prepihovali z  $\text{N}_2$  30min. Nato smo v bučko dodali  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Kristali soli so se raztopili, nastala je motna mlečno zelena raztopina. Med prepihovanjem dodamo  $\frac{1}{2}$  celotne zatehte  $\text{NaBH}_4$ , reakcija je burna in rahlo eksotermna. Nato dodamo še  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ter preostanek reducenta. Ker je reakcija zelo burna reducent dodajamo počasi.  $\text{Cu}^{2+}$  in  $\text{Ni}^{2+}$  sta v množinskem razmerju 3:7. Raztopino med mešanjem z magnetnim mešalom, prepihujemo še 1 uro. Nastale

delce nato prefiltriramo in očistimo z mešanico etanol/voda v razmerju 1:1 ter sušimo čez noč v sušilniku. Po sušenju jih pripravimo za rentgensko analizo.

**Tabela 2.2:** Količine reaktantov, uporabljenih pri neposrednem dodajanju ionov

	Reaktanti		
	Cu <sup>2+</sup> (KH)	Ni <sup>2+</sup> (KH)	NaBH <sub>4</sub>
Množina (mol)	0,0075	0,0175	0,05
Masa (g)	1,81	5,09	1,89

## 2.5 SINTEZA NANODELCEV Cu<sub>0,3</sub>Ni<sub>0,7</sub> S SONOKEMIJSKIM POSTOPKOM

Sinteza nanodelcev s sonokemijskim postopkom temelji na nastajanju delcev v miniemulzijah. Miniemulzijo sestavljajo oljna faza (izooktan), surfaktant (CTAB) in prekursorji v obliki kristalohidratov Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O ter Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 3H<sub>2</sub>O.

V Suslickovo celico smo zatehtali izooktan, CTAB ter Cu<sup>2+</sup> in Ni<sup>2+</sup> v množinskem razmerju 3:7. Celico smo namestili na sonifikatorja VibraCell VCX-600, proizvajalca Sonics and Materials. Nastalo emulzijo smo mešali s pomočjo ultrazvoka 10 minut pri 20% moči, pulzirajoče 2s/2s. Po 10 minutah smo počasi (zelo burna reakcija) dodali vodno raztopino reducenta NaBH<sub>4</sub> ( $n_{\text{NaBH}_4} = 2(n_{\text{Cu}^{2+}} + n_{\text{Ni}^{2+}})$ ). Po dodatku reducenta smo počakali pol ure, da je potekla reakcija, in nato spet mešali 5 min pri 20% moči. Nato smo moč povečali na 50% in mešali še 5 min. Po končanem mešanju smo nastalo oborino prefiltrirali in izpirali z mešanico etanol/voda v razmerju 1:1. Vzorec smo čez noč sušili v sušilniku ter nato pripravili za nadaljnje analize.

**Tabela 2.3:** Zatehte reaktantov pri sonokemijski metodi

	Reaktanti					
	izooktan	CTAB	Voda	Cu <sup>2+</sup> (KH)	Ni <sup>2+</sup> (KH)	NaBH <sub>4</sub>
Množina (mol)	/	/	/	0,03	0,07	0,2
Masa(g)	12,97	0,0157	1,6	0,62	0,73	0,37

## 2.6 SINTEZA NANODELCEV CuNi RAZLIČNIH SESTAV Z MEHANOKEMIJSKIM POSTOPKOM

Z mletjem zmanjšamo velikost delcev in jim povečamo površino, s tem dosežemo mehansko aktiviranje in spremembe v kristalni strukturi snovi.

Pri sintezi nanodelcev CuNi z mehanokemijskim postopkom smo najprej stehali maso kroglic, ki se nahajajo v mlevni posodi iz volframovega karbida ter določili razmerje med maso le-teh in maso reagentov ( $\text{Cu}^{2+}$  in  $\text{Ni}^{2+}$ ). Razmerje  $m$  (kroglic) :  $m$  (prahov) = 20:1. Neposredno v posodo smo zatehtali  $\text{Cu}^{2+}$  in  $\text{Ni}^{2+}$  v različnih množinskih razmerjih (4 : 6; 3 : 7 in 2 : 8). Mlevno posodo smo nato postavili v vrečo za prepihanje in prepihovali z dušikom približno 1,5 ure (6 ciklov). S prepihanjem smo se želeli znebiti kisika, zaradi katerega bi lahko prišlo do tvorbe neželenih oksidov. Po prepihanju smo posodo dobro zatesnili, vse to smo naredili v vreči za prepihanje brez prisotnosti kisika ter jo nato vpeli v vibracijski mlin 8000M MixerMill. Najprej smo mleli 6 ur, nato smo čas mletja povečali na 10 ur ter nato še na 20 ur. Po končanem mletju vzorca ni potrebno čistiti ali kako drugače obdelati, saj je že pripravljen na nadaljnje analize.

**Tabela 2.4:** Mase obeh kovin pri različnih množinskih razmerjih.

	Množinsko razmerje (Cu : Ni)		
	4 : 6	3 : 7	2 : 8
Masa Cu (g)	5,81	6,83	7,87
Masa Ni (g)	4,19	3,17	2,13

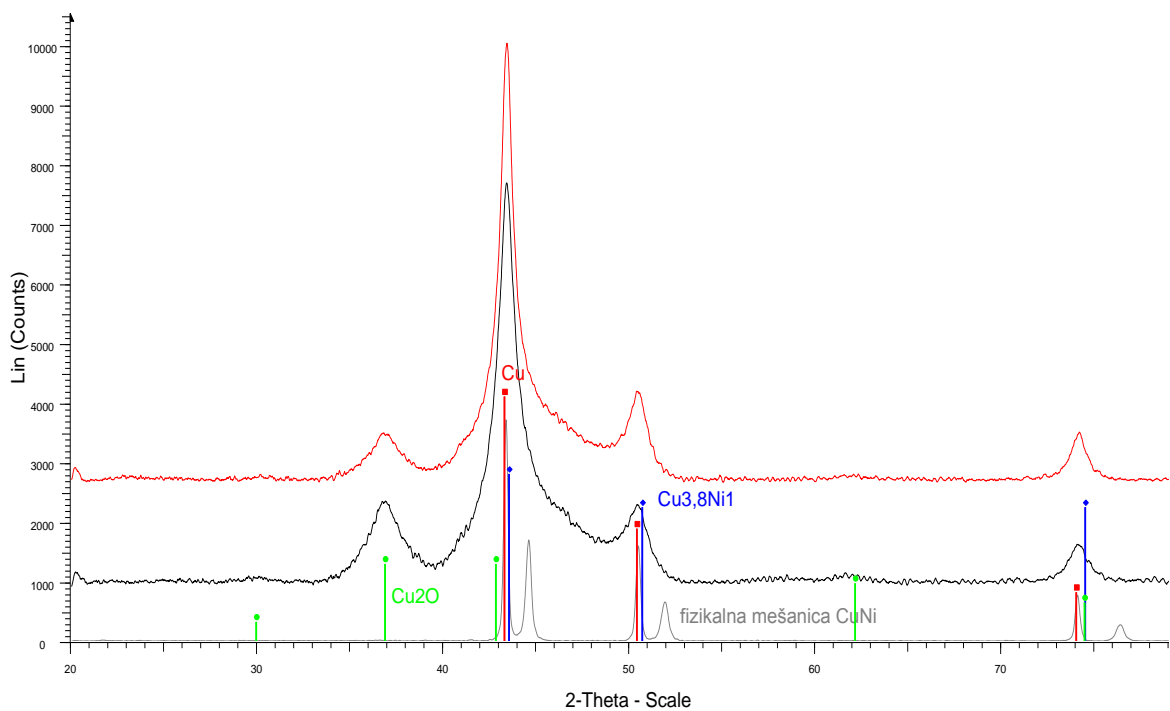
### 3. REZULTATI IN DISKUSIJA

#### 3.1 RENTGENSKA ANALIZA

Najprej smo posneli difraktogram fizikalne mešanice  $\text{Cu}_{0,3}\text{Ni}_{0,7}$ , ki smo ga uporabili za primerjavo pri vseh naslednjih difraktogramih, posnetih za vse tri metode (na difraktogramih je fizikalna mešanica označena s sivo barvo).

##### 3.1.1 Rentgenska analiza vzorcev, sintetiziranih s koprecipitacijo

Vzorec, ki smo ga sintetizirali s koprecipitacijo, smo po sušenju v sušilniku ohladili ter zdrobili v terlnici. Prah smo nato nanесли na ploščico iz  $\text{SiO}_2$  in napršili z izopropanolom.

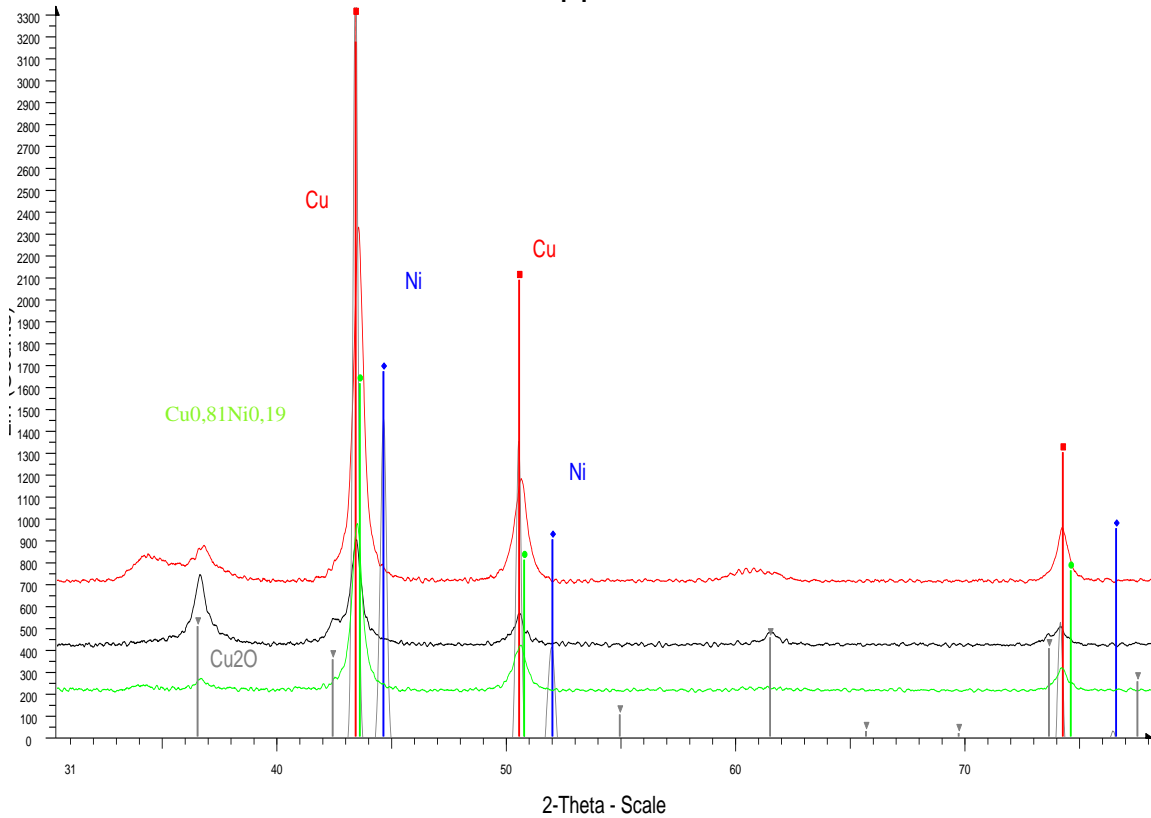


Slika 3.1: Praškovni difraktogram vzorcev, sintetiziranih s koprecipitacijo

Iz slike 3.1 lahko razberemo, da je pri sintezi nastalo nekaj zlitine CuNi (PDF: 00-009-0205(N)), vidimo pa tudi, da je nastal predvsem bakrov oksid -  $\text{Cu}_2\text{O}$  (PDF: 00-034-1354(N)). S pomočjo preprihovanja z dušikom, smo se želeli izogniti nastajanju neželenih oksidov, vendar nam ni uspelo, saj smo morali med dodajanjem reducenta izklopiti inertno atmosfero. Vidimo lahko tudi, da izbira postopka ni veliko vplivala na končni produkt sinteze, saj sta si krivulji podobni (krivulja, obarvana črno, prikazuje vzorec sintetiziran po postopku z vodnimi raztopinami, krivulja, obarvana rdeče, pa vzorec sintetiziran z neposrednim dodajanjem ionov).

### 3.1.2 Rentgenska analiza vzorcev, sintetiziranih s sonokemijsko metodo (metoda miniemulzij)

Po sušenju v sušilniku smo vzorce pripravili tako kot pri koprecipitaciji in posneli praškovni difraktogram.

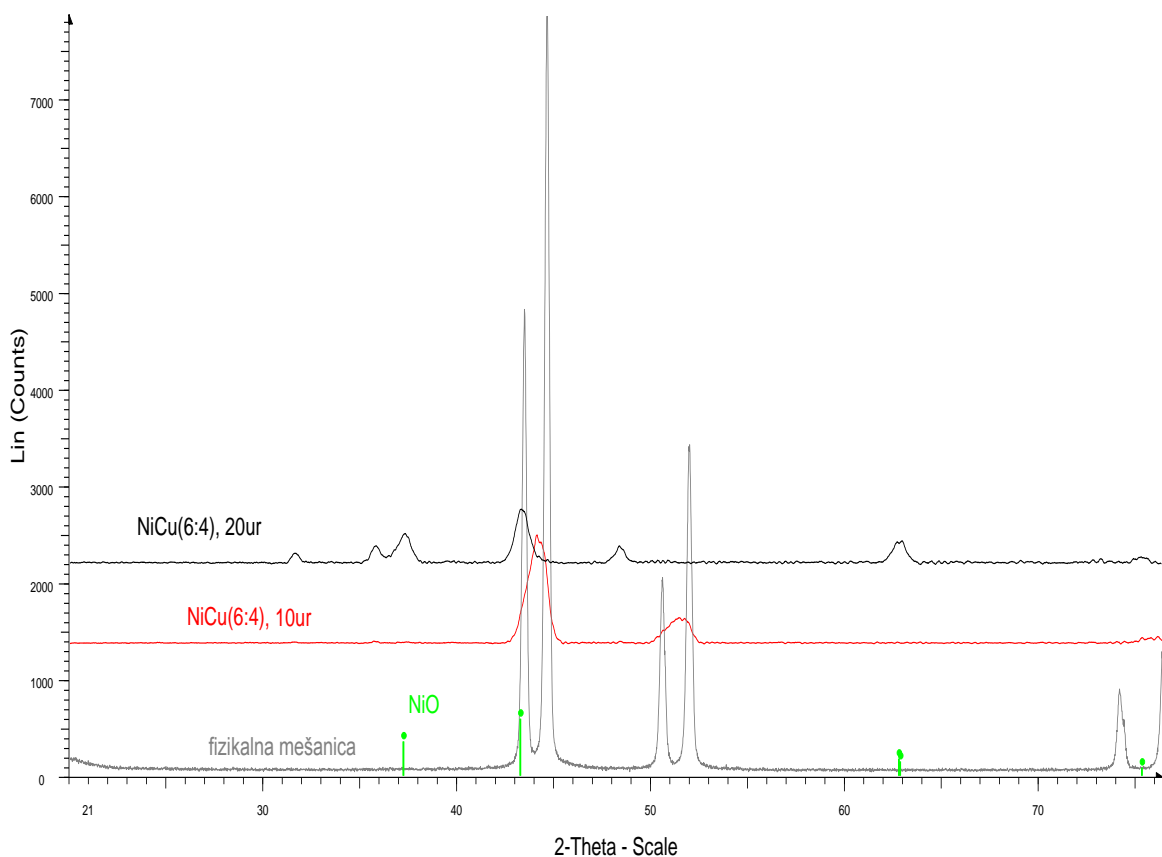


Slika 3.2: Praškovni difraktogram vzorcev, sintetiziranih s sonokemijsko metodo

Na sliki 3.2 je razvidno, da je nastalo nekaj zlitine CuNi (PDF: 00-047-1406(\*)), katere sestava pa ni ustrezala naši želeni sestavi po sintezi. Nastali so tudi bakrovi oksidi (PDF: 00-003-0892(D)), ki se jim kljub prepihovanju nismo mogli izogniti, saj smo ob dodajanju reducenta morali začasno izklopiti inertno atmosfero. Ko smo raztopino v Suslickovi celici po redukciji ionov izpostavili ultrazvoku, je že prej eksotermna reakcija postala še eksotermnejša, kar je imelo za posledico izparevanje topila (izooktan) in redukcija v miniemulziji ni potekla do konca.

### 3.1.3 Rentgenska analiza vzorcev, sintetiziranih z mehanokemijsko metodo

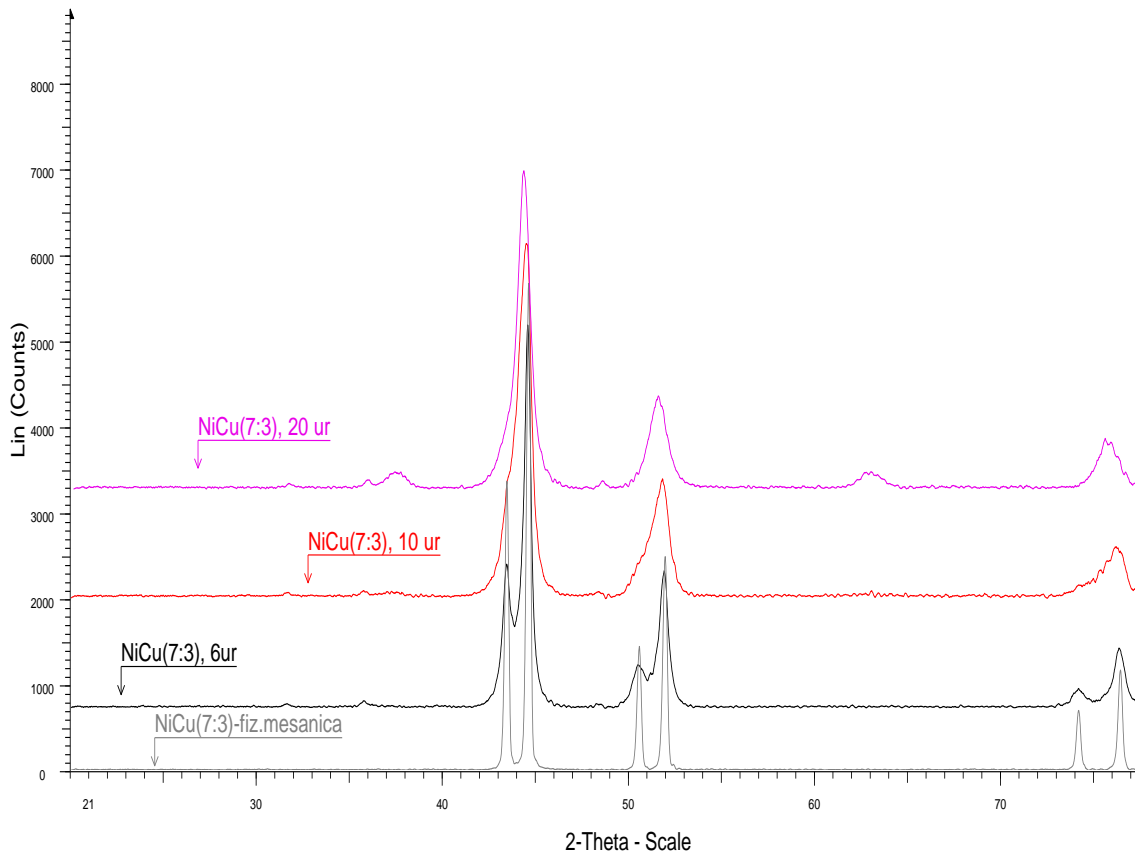
Vzorci nastali po mletju so že bili ustrezne oblike za analizo z RPD (praškasti), zato smo jih samo nanесли na SiO<sub>2</sub> ploščico in napršili z izopropanolom.



Slika 3.3: Praškovni difraktogram Cu<sub>0,4</sub>Ni<sub>0,6</sub> pri različnih časih mletja, mehanokemijski postopek

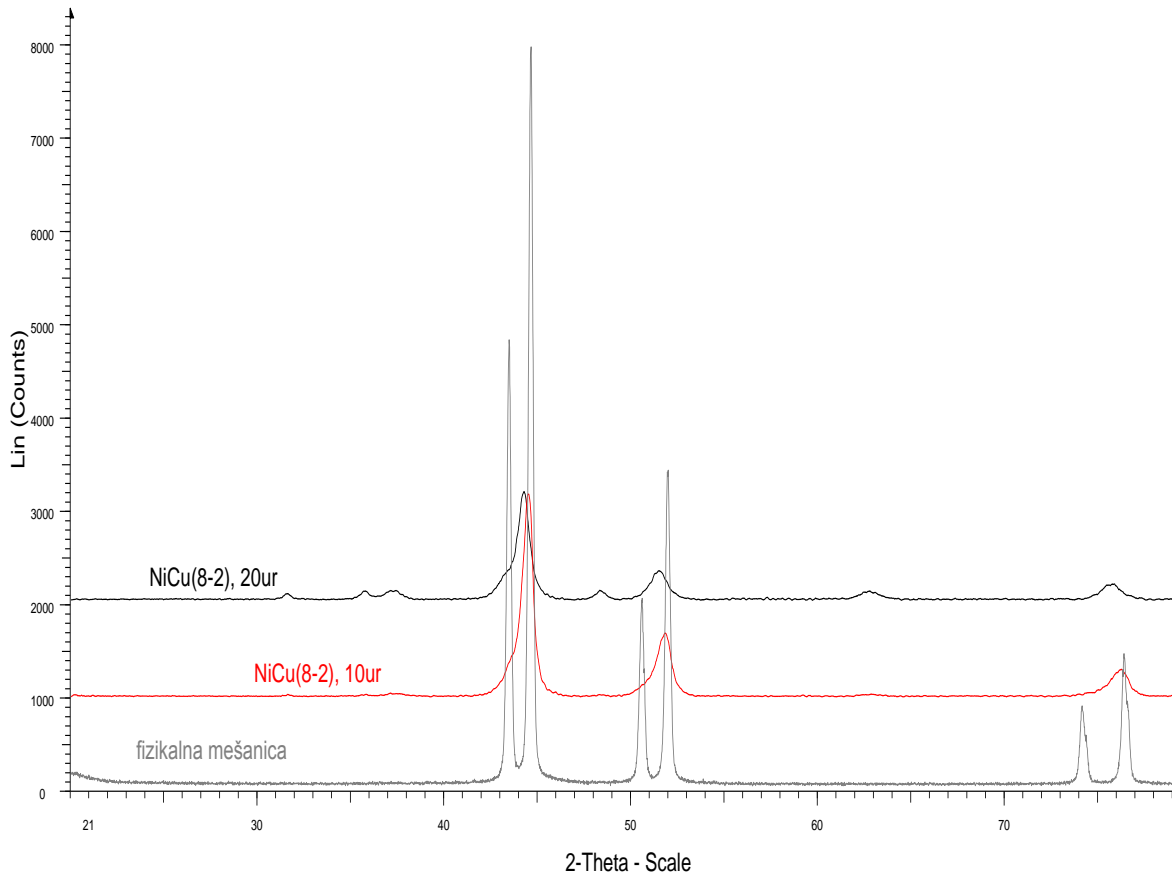


Slika 3.3 nam prikazuje praškovni difraktogram za vzorec z množinskim razmerjem Ni : Cu = 6 : 4. Vidimo lahko, da po 10 urah vsa količina niklja še ni zreagirala, saj je vrh še nekoliko razcepljen. Vidimo lahko tudi, da podaljšan čas mletja vpliva na vdor zraka v mlevno posodo, saj je v vzorcu, ki smo ga mleli 20 ur, prisotnih tudi nekaj oksidov (nastal je nikljev oksid - NiO (PDF: 00-044-1159(\*)).



Slika 3.4: Praškovni difraktogram Cu<sub>0,3</sub>Ni<sub>0,7</sub> pri različnih časih mletja, mehanokemijski postopek

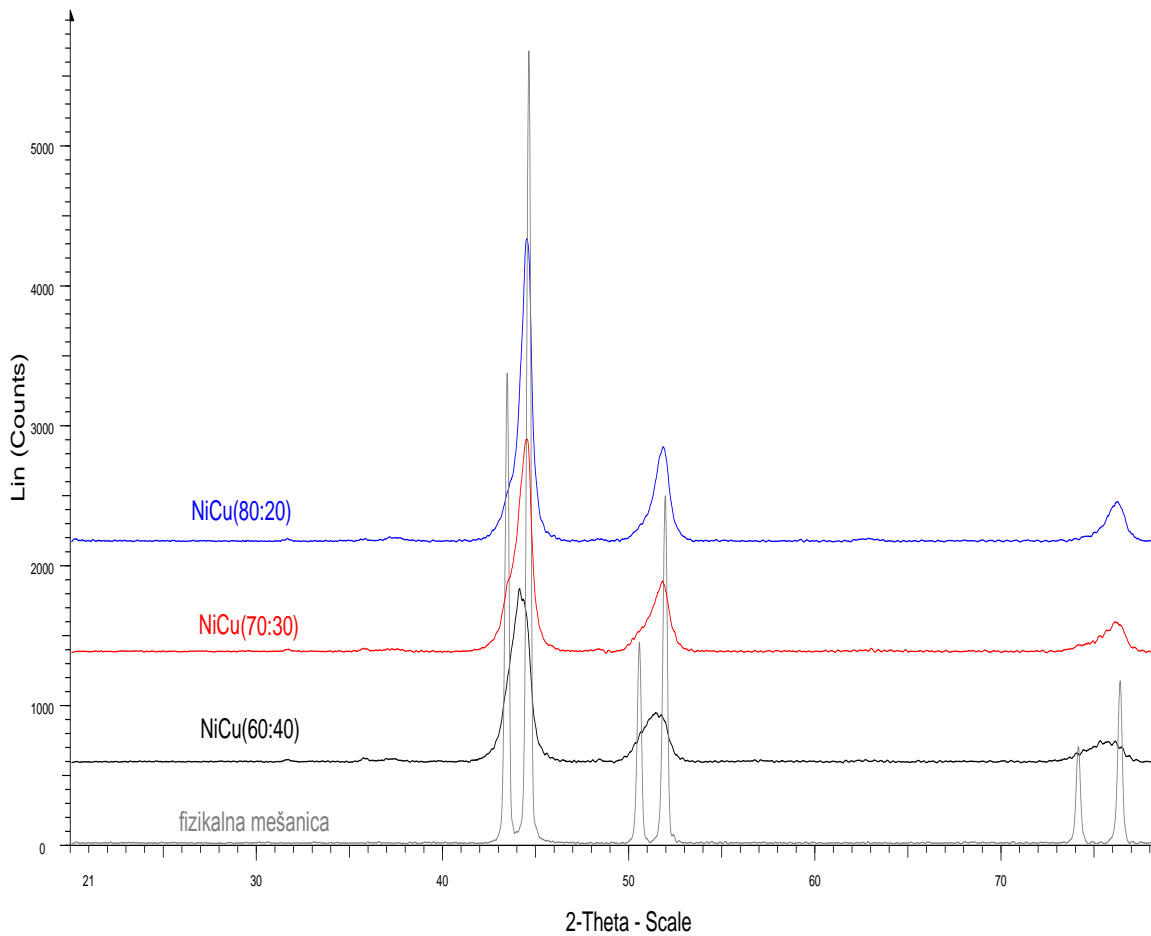
Iz difraktograma je razvidno, da čas mletja vpliva na nastanek zlitine in velikost nastalih nanodelcev Cu<sub>0,3</sub>Ni<sub>0,7</sub>. Vsi vzorci kažejo kristalinične lastnosti, delci, ki smo jih mleli dalj časa, so nekoliko manjši. Prav tako lahko iz diagrama razberemo, da je vzorcu, ki smo ga mleli 6 ur, nastalo nekaj zlitine, prav tako pa je ostalo še nekaj nezreagirane niklja, zato smo čas mletja povečali na 10 ur. Po 10 urah je nastala spojina Cu<sub>0,3</sub>Ni<sub>0,7</sub>, ki je kristalinična, delci so majhni in kažejo magnetne lastnosti. Po 20 urah mletja ponovno zasledimo nastanek oksidov, vendar je zlitina še vedno magnetna.



Slika 3.5: Praškovni difraktogram  $\text{Cu}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}$  pri različnih časih mletja, mehanokemijski postopek

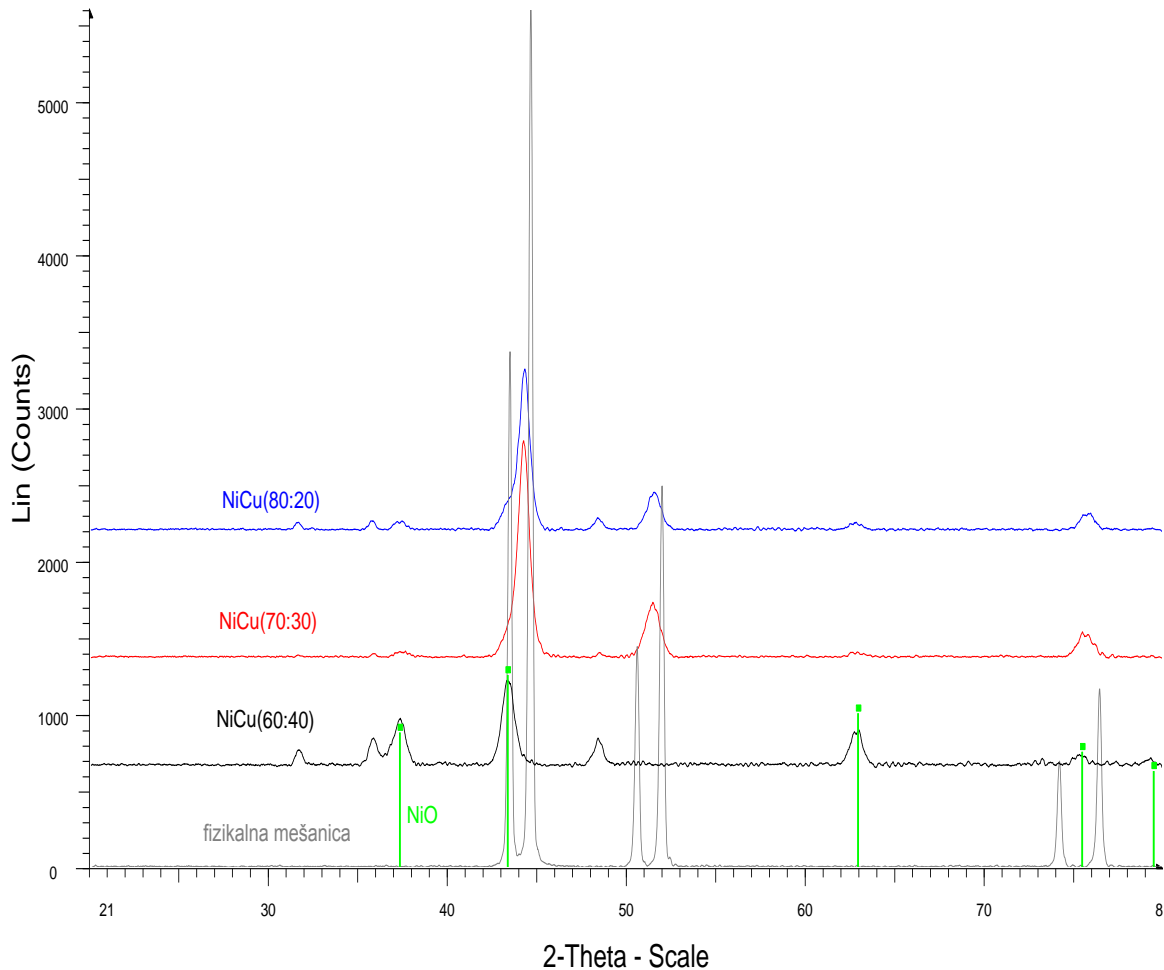
Iz difraktograma in vrednosti  $2\theta$  lahko razberemo, da po 10 urah mletja še ne zreagira celotna količina niklja. Ko čas mletja povečamo na 20 ur, se vrh na difraktogramu pomakne v levo med vrhova bakra in niklja, kar nakazuje na to, da je ves nikelj zreagiral in da smo dobili želeno zlitino.

Vse pripravljene mešanice (razmerja 4 : 6, 3 : 7 in 2 : 8) smo mleli različno dolgo ter primerjali, kako vpliva čas mletja na morfologijo produkta.



Slika 3.6: Difraktogram prikazuje različna množinska razmerja CuNi po 10 urah mletja

Iz slike 3.6 lahko razberemo, da je pri vseh razmerjih nastala zlitina CuNi. Glede na vsebnost niklja so vrhovi malo zamaknjeni. Pri spojini, ki vsebuje največ niklja, ima vrh tudi največjo  $2\theta$  vrednost.



Slika 3.7: Difraktogram prikazuje različna množinska razmerja CuNi po 20 urah mletja

Če primerjamo sliko 3.7 s sliko 3.6 lahko vidimo, da imajo spojine, ki so nastale po 20 urah mletja, nekoliko manjše delce kot tiste po 10 urah. Tudi vrednosti  $2\theta$  so malo nižje. Prav tako so, zaradi daljšega časa mletja, bolj podvrženi nastanku oksidov – nastali so predvsem nikljevi oksidi (NiO, PDF: : 00-044-1159(\*)).

Velikost delcev nastalih pri mehanokemijski sintezi smo ocenili po Sherrerjevi enačbi (2.1) in jo prikazali v tabeli 3.1.

**Tabela 3.1:** Velikost delcev po mletju

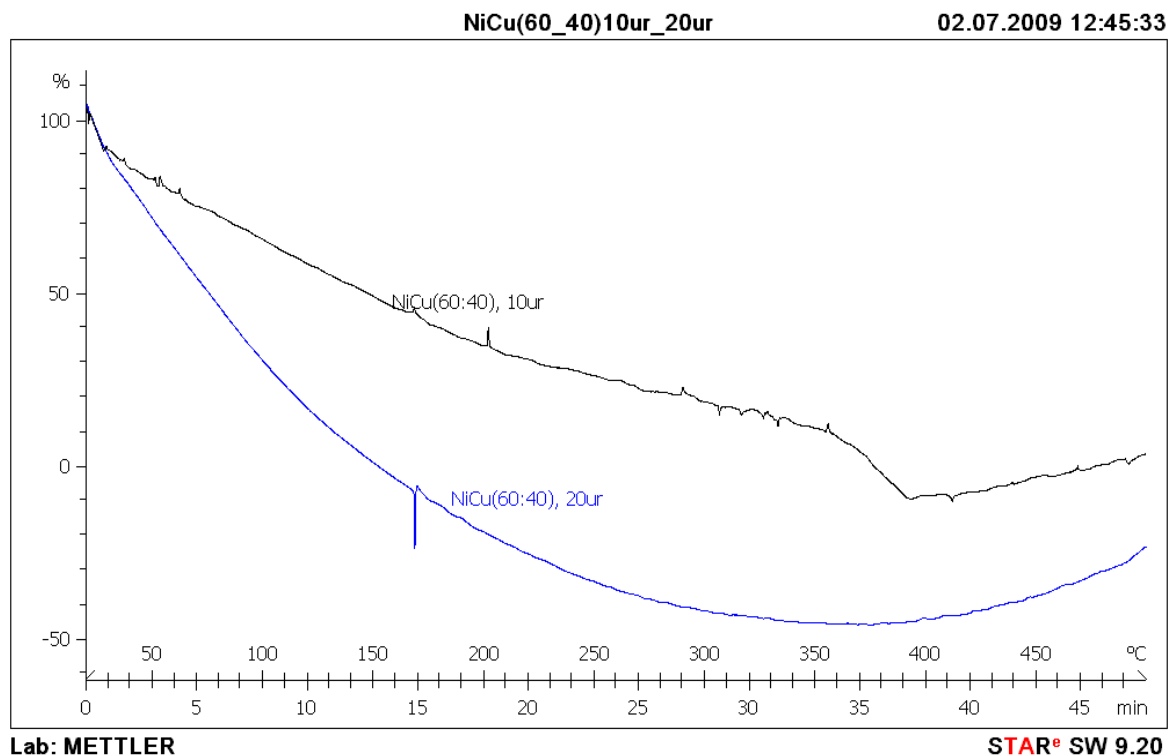
ČAS MLETJA	VELIKOST DELCEV, $d$ (nm)		
	$\text{Cu}_{0,4}\text{Ni}_{0,6}$	$\text{Cu}_{0,3}\text{Ni}_{0,7}$	$\text{Cu}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}$
10 ur	7,18	9,94	10,93
20 ur	5,66	8,12	10,11

Vsi vzorci, sintetizirani z mehanokemijskim postopkom, so kazali tudi močne magnetne lastnosti, ki smo jih preverili z magnetom (NdFeB), nato pa smo opravili še magnetne meritve s suscepto-magnetometrom DSM 10.

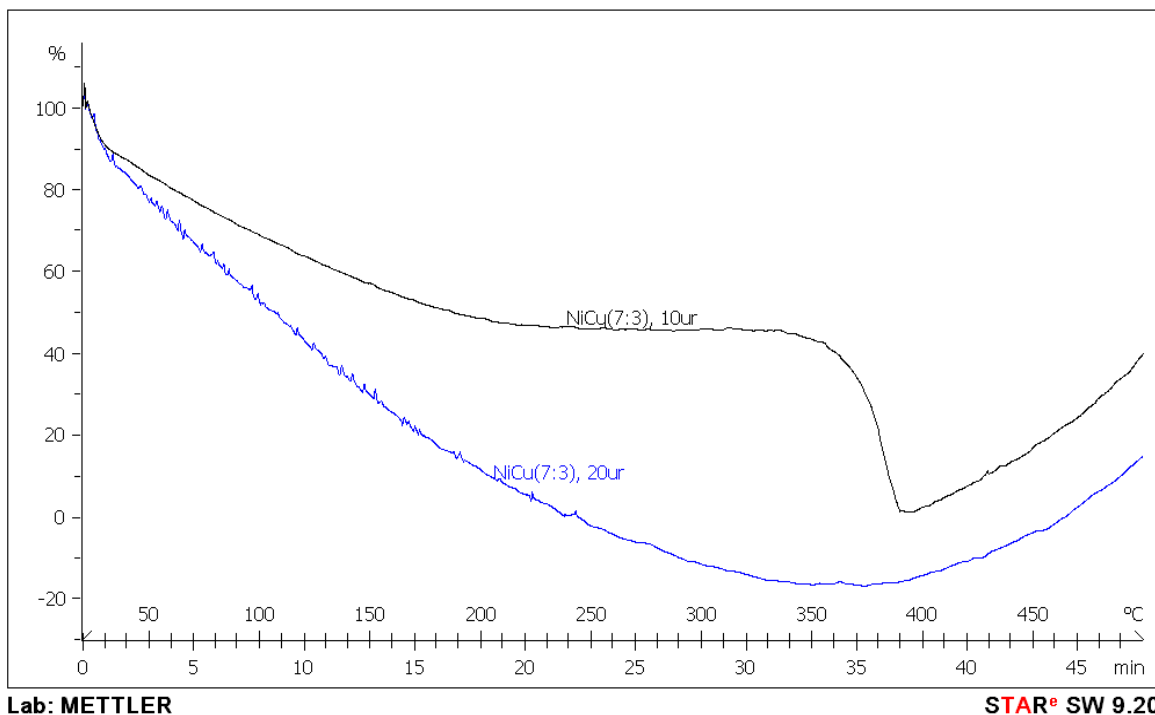
### 3.2 TERMOGRAVIMETRIČNA ANALIZA

Spojine, nastale pri mehanokemijskem postopku smo analizirali tudi s TGA (termogravimetrično analizo). Analize smo izvajali v temperaturnem območju 40° do 800°C s hitrostjo segrevanja 10K/min v atmosferi N<sub>2</sub>. S pomočjo termične analize smo želeli določiti Curiejevo temperaturo, ki jo dobimo, če izmerjeni krivulji določimo prvi odvod. Vse meritve smo izvajali ob uporabi magneta pritrjenega na termotehniko.

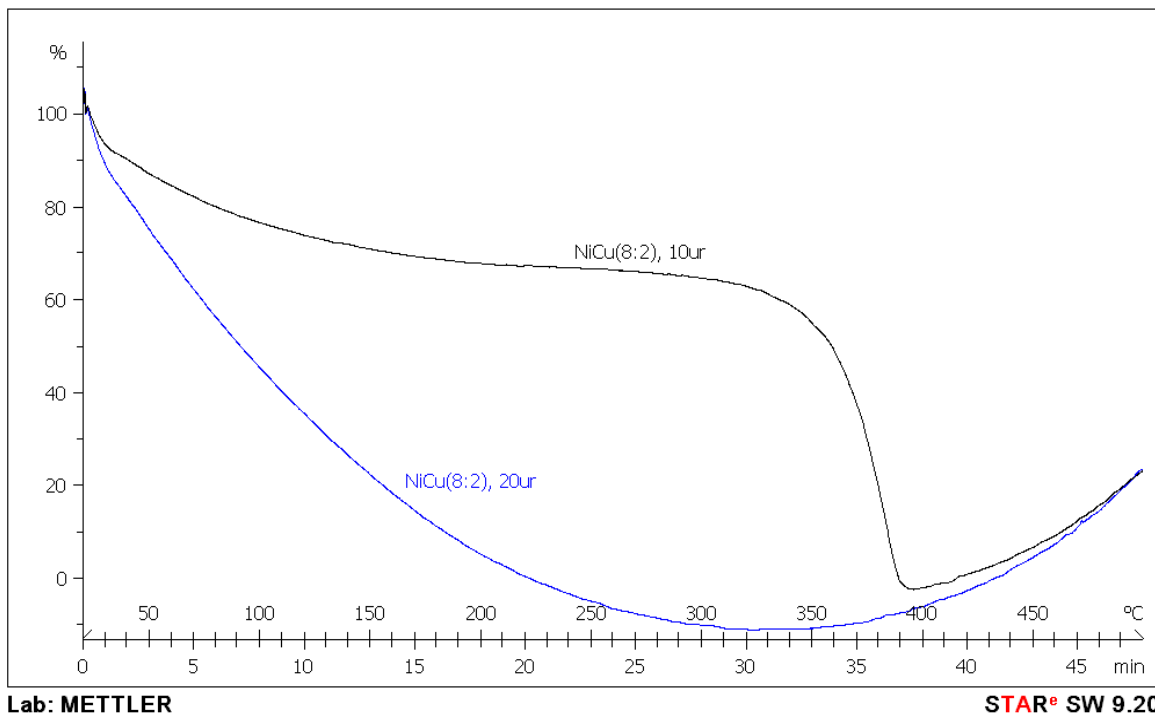
Naslednje tri slike prikazujejo diagrame, nastale pri termogravimetrični analizi vzorcev, sintetiziranih z mehanokemijsko metodo.



Slika 3.8: TGA vzorca Cu<sub>0,4</sub>Ni<sub>0,6</sub> pri različnih časih mletja



Slika 3.9: TGA vzorca  $\text{Cu}_{0,3}\text{Ni}_{0,7}$  pri različnih časih mletja

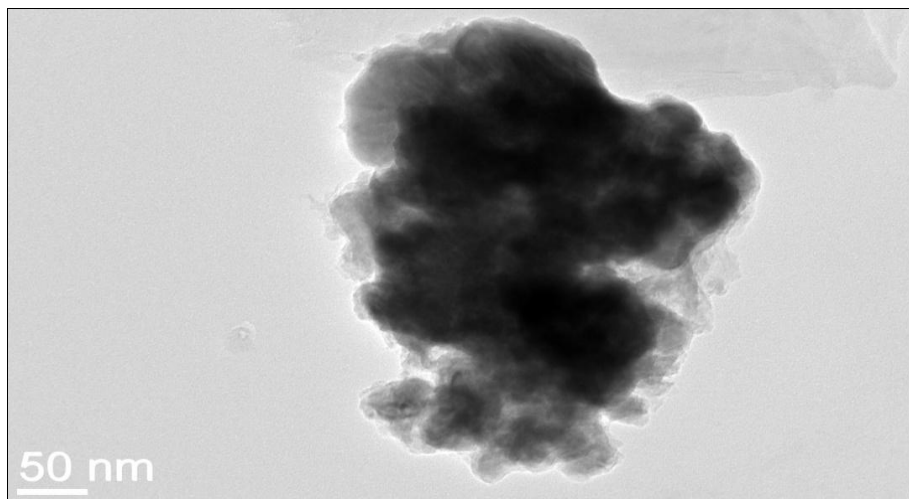


Slika 3.10: TGA vzorca  $\text{Cu}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}$  pri različnih časih mletja

Na slikah 3.8, 3.9 in 3.10 lahko vidimo, da je prišlo pri vseh vzorcih, ki smo jih mleli 10 ur, do izrazite izgube mase pri temperaturi malo pod 400°C. Vidimo lahko tudi, da je z večanjem vsebnosti niklja prehod izrazitejši. Iz tega lahko sklepamo, da po 10 urah še ni zreagirala ves nikelj in je temperatura, ki smo jo določili, Curiejeva temperatura niklja ( $T_C$  (Ni) = 357°C). Pri vzorcih, ki smo jih sintetizirali 20 ur, ni takšne izrazite izgube mase, kar nakazuje na to, da je ves nikelj zreagirala.

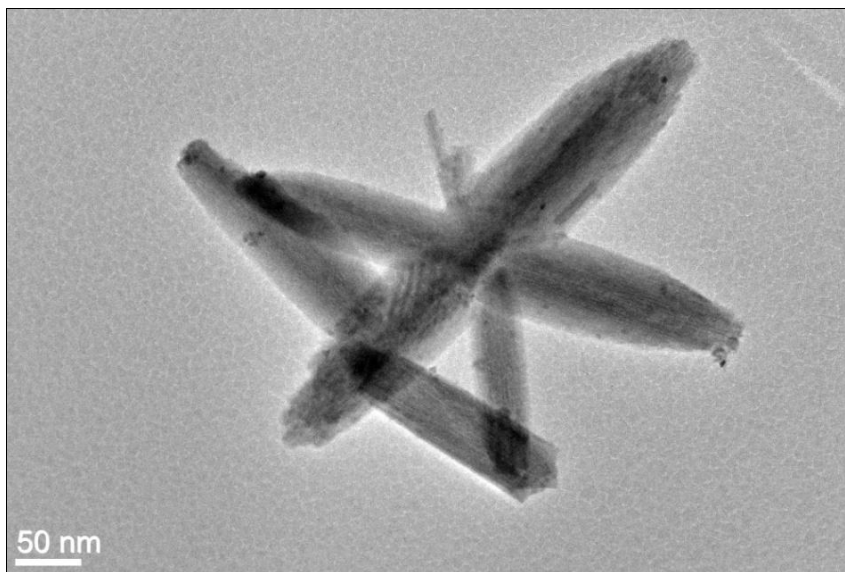
### 3.3 ANALIZA VZORCEV S TEM

S transmisijskim elektronskim mikroskopom smo analizirali vzorca, ki sta nastala pri koprecipitaciji in pri mletju. Oba vzorca sta bila sintetizirana v množinskem razmerju Cu : Ni = 3 : 7.



Slika 3.11: Analiza TEM po koprecipitaciji

Vidimo lahko, da nastali delci ne kažejo kristaliničnih lastnosti, so amorfni.



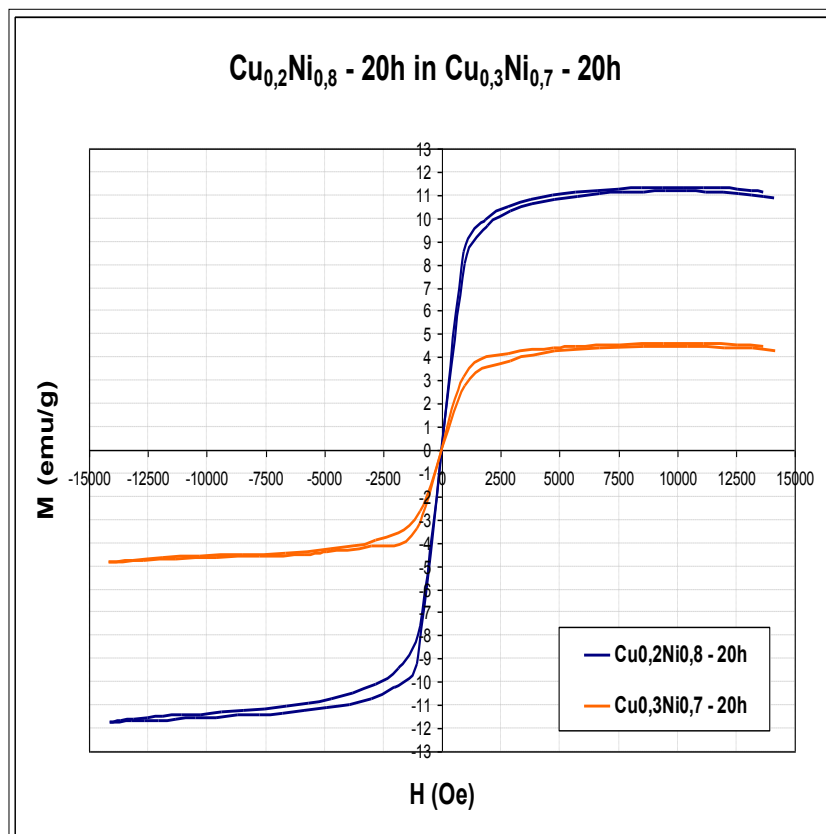
Slika 3.12: Analiza TEM po mehanokemijskem postopku

Iz slike 3.12 lahko vidimo, da so delci, ki so nastali pri mehanokemijskem postopku, paličaste oblike.



### 3.4 MAGNETNE MERITVE

Po končani sintezi smo na podlagi rezultatov termogravimetrične analize opravili tudi magnetne meritve vzorcev, nastalih z mehanokemijskim postopkom in časom mletja 20 ur. Merili smo s suscepto-magnetometrom DSM – 10. Določiti smo želeli specifično magnetizacijo vzorcev z množinskim razmerjem Ni : Cu = 8 : 2 in 7 : 3.



Slika 3.13: Meritve specifične magnetizacije

Iz slike 3.13 lahko razberemo, da je specifična magnetizacija večja v vzorcu, kjer je prisotnega več niklja. Rezultati meritve so pričakovani, saj je nikelj precej bolj magnetna kovina kot baker. Oblika krivulje kaže na to, da so nastali delci superparamagnetni.

## 4. ZAKLJUČEK

Nanodelce CuNi smo sintetizirali z več različnimi postopki sinteze. Najprej smo se lotili koprecipitacije. Po dodatku reducenta k raztopinam ionov, se je pričelo obarjanje. Po teoriji bi morala iz raztopin ionov nastati spojina CuNi, ki bi imela magnetne lastnosti. Čeprav smo večji del sinteze izvajali v inertni atmosferi, se nismo mogli popolnoma izogniti vdoru kisika, saj smo morali pred začetkom sinteze dodati k raztopini ionov raztopino reducenta. Nastali produkt smo analizirali z RPD. Nastalo je nekaj zlitine CuNi in veliko bakrovih oksidov, ki so vplivali na lastnosti končnega produkta. Spojina ni bila magnetna. Morfologijo delcev smo določili s TEM analizo, delci so bili pretežno amorfni. Zato smo se lotili nove metode in poskusili želeno spojino sintetizirati s sonokemijsko metodo. Tudi pri tej metodi se nismo mogli popolnoma izogniti vdoru kisika in tako so bili med nastalimi produkti ponovno neželeni oksidi. Analizo produktov smo opravili z RPD. Obe navedeni metodi nam nista dali zadovoljivih rezultatov, zato smo se lotili mehanokemijske metode.

Pripravili smo fizikalne mešanice trdnega Ni in trdnega Cu z različnimi množinskimi razmerji ( $\text{Cu} : \text{Ni} = 4 : 6, 3 : 7$  in  $2 : 8$ ). Iz mlevne posode smo izčrpali zrak, tako da smo jo preprihovali z  $\text{N}_2$ , nato pa posodico vpeli v vibracijski mlin. Mleli smo različno dolgo. Po prvem mletju, ki je trajalo 6 ur, smo opravili RPD analizo in videli, da nastala spojina še ni zreagirala do konca, saj je bilo prisotnega še nekaj čistega niklja. Zato smo čas mletja podaljšali na 10 ur. Pri tem času mletja sta oba reaktanta zreagirala do konca in nastala je zlitina CuNi. S TEM analizo smo ugotovili, da so vzorci kristalinični, z magnetom pa smo preskusili njihove magnetne lastnosti. V vseh razmerjih so bile nastale spojine močno magnetne. Želeli smo tudi ugotoviti, kako čas mletja vpliva na velikost delcev, zato smo ga podaljšali na 20 ur. Po RPD analizi smo ugotovili, da podaljšanje časa vpliva na velikost, saj so bili delci, ki so se mleli dalj časa, nekoliko manjši. Ker so spojine pridobljene z mehanokemijskim postopkom, kazale močne magnetne lastnosti, smo s suscepto-magnetometrom DSM – 10 opravili meritve specifične magnetizacije. Zlitine nastale pri mletju smo analizirali tudi s TGA, da bi ugotovili, pri kateri temperaturi imajo nastale zlitine Curiejevo točko.

Po opravljenih analizah smo ugotovili, da nam daje delce, ki so najprimernejši za morebitno uporabo na področju medicinske diagnostike za magnetno hipertermijo, mehanokemijski postopek. Delci so kristalinični, magnetni in pri določeni temperaturi izgubijo svoje magnetne lastnosti (preidejo iz feromagnetnega v paramagnetno stanje). Velikost nastalih delcev je od 5,7 nm do 10,9 nm in jo lahko uravnavamo z različnimi časi mletja in različnimi množinskimi razmerji med Cu in Ni.

Za končno uporabo je potrebno delce prevleči z ustreznim surfaktantom in jih dispergirati v topilu, da bi dobili magnetno tekočino.

## 5. LITERATURA

- [1] Ban, I., Drofenik, M., Makovec, D. The synthesis of iron – nickel nanoparticles using a reverse micelle technique, 2006, J. Magn. Magn. Mater., 307, 250-256
- [2] Willard, M. A., Kurihara, L. K., Carpenter, E. E., Calvin, S., Harris, V. G. Chemically prepared magnetic nanoparticles, Int. Mater. Rev., 2004, 49, 125-170
- [3] Kuznetsov, A. A., Leontiev, V. G., Brukvin, V. A., Vorozhtsov, G. N., Kogan, B. Y., Shlyakhtin, O. A., Yunin, A. M., Tsybin, O. I., Kuznetsov, O. A. Local radiofrequency-induced hyperthermia using CuNi nanoparticles with therapeutically suitable Curie temperature, 2007, J. Magn. Magn. Mater., 311, 197-203
- [4] Feng, J., Zhang, C.-P. Preparation of Cu – Ni nanocrystallites in water-in-oil microemulsions, J. Colloid Interface Sci., 2006, 293, 414-420
- [5] Ahmed, J., Ramanujachary, K.V., Lofland, S., Furiato, A., Gupta, G., Shivaprasad, S.M., Ashok K. Ganguli, A.K. Bimetallic Cu–Ni nanoparticles of varying composition (CuNi<sub>3</sub>, CuNi, Cu<sub>3</sub>Ni), Colloids Surf., A, 2008, 3, 206-212
- [6] Landfester, K. Polyreactions in miniemulsions, Macromol. Rapid Commun., 2001, 22, 896-936
- [7] Kladnik, R. Visokošolska fizika. Del 3 Ljubljana: Državna založba Slovenije, 1989
- [8] Kristl, M., Drofenik, M., Synthesis of nanocrystalline MoSe<sub>2</sub> by sonochemical reaction of Se with Mo(CO)<sub>6</sub>, Inorg. chem. commun., 2003, 6, 68-70
- [9] <http://www.chm.bris.ac.uk/webprojects2004/eaimkhong/cavitation.gif>  
[dostop: 2009-07-05]
- [10] [http://rcum.uni-mb.si/~ukeano09p/Labo/Slike/g\\_vibra\\_VCX500-VCX750.jpg](http://rcum.uni-mb.si/~ukeano09p/Labo/Slike/g_vibra_VCX500-VCX750.jpg)  
[dostop: 2009-07-04]
- [11] Knez, Ž., Ozim, V. Mehanska tehnika. 1.izd. Maribor: Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, 1995
- [12] <http://aml.seas.ucla.edu/research/facilities/imgs/Mixer-Mill.jpg> [dostop: 2010-07-05]
- [13] <http://www.wiley-vch.de/chembioeng/news/web09035.gif> [dostop: 2010-07-05]
- [14] Kladnik, R. Visokošolska fizika. Del 2 Ljubljana: Državna založba Slovenije, 1991
- [15] Glavič, P. Gradiva. 3.izd. Maribor: Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, 1999

- [16] [http://en.wikipedia.org/wiki/Magnetic\\_hyperthermia](http://en.wikipedia.org/wiki/Magnetic_hyperthermia) [Dostop: 2010-07-03]
- [17] [http://w1.siemens.com/innovation/pool/en/publikationen/publications\\_pof/pof\\_spring\\_2007/molekulare\\_medizin/molecular\\_therapy/pof107art26\\_bild3\\_1448847.jpg](http://w1.siemens.com/innovation/pool/en/publikationen/publications_pof/pof_spring_2007/molekulare_medizin/molecular_therapy/pof107art26_bild3_1448847.jpg) [Dostop: 2010-07-03]
- [18] Haines, P.J. Principles of thermal analysis and calorimetry Cambridge UK: RSC Paperbacks, 2002
- [19] Sunol, J.J., Vilaro, A. Curie temperature measurements on nanocrystalline iron-based mechanically alloyed materials, GRMT, Dept.de Fisica, Universitat de Girona, Spain, (Mettler Toledo UserCom, 2/2006)
- [20] [http://sl.wikipedia.org/wiki/Rentgenska\\_pra%C5%A1kovna\\_difrakcija](http://sl.wikipedia.org/wiki/Rentgenska_pra%C5%A1kovna_difrakcija) [Dostop: 2010-06-29]
- [21] P. J. Goodhew, Electron microscopy and analysis London, Structural Studies Unit University of Surrey, Wykeham Publications LTD, 1975
- [22] <http://www-em.materials.ox.ac.uk/oare.php?instrument=JEOL+JEM-2010> [Dostop: 2010-12-07]
- [23] Košak, A. Doktorska dizertacija: Sinteza in karakterizacija feritnih nanodelcev in priprava magnetnih tekočin. Maribor: Univerza v Mariboru, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, 2006