

**Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta  
Katedra anorganické chemie**

**Charles University in Prague, Faculty of Science  
Department of Inorganic Chemistry**

Doktorský studijní program: Anorganická chemie  
Ph.D. study program: Inorganic Chemistry

Autoreferát dizertační práce  
Summary of the Ph.D. Thesis



Příprava magnetických nanočástic hydrotermální metodou  
Preparation of magnetic nanoparticles by hydrothermal method

**Anton Repko**

Školitel/Supervisor: RNDr. Daniel Nižňanský, Ph.D.

Praha, 2014



## Abstrakt

Hydrotermální metodě přípravy nanočástic s využitím kyseliny olejové byla v posledních letech věnována jistá pozornost, nicméně publikované práce trpí nedostatkem systematického přístupu a mechanismus nebyl přezkoumán natolik, aby byly dosaženy předvídatelné výsledky syntéz. V předkládané práci byl zkoumán vliv složení organické a vodní fáze na syntézu nanočástic feritu kobaltnatého (oxidu kobaltno-železitého) a magnetitu, přičemž byl navržen mechanismus tvorby částic. Organická fáze se skládala z pentanolu, oktanolu nebo toluenu, s obsahem prekursoru – oleátu prvků skupiny železa. Kromě hydrofobních částic bylo možno dokonce přímo připravit hydrofilní částice pokryté oleátem, a to s využitím vodní fáze obsahující oleát sodný. Syntetický postup byl dále zjednodušen oddělenou přípravou oleátu kobaltno-železitého, čímž byl získán produkt s užší distribucí velikostí a lepší fázovou čistotou. Byla dosažena kontrola velikosti v rozsahu 6–11 nm, s výtěžkem cca. 500 mg na syntézu.

Pozornost byla věnována také povrchové úpravě, vedoucí k hydrofilním částicím. Byly použity di- a trikarboxylové kyseliny s krátkým řetězcem a také karboxymethyl-dextran a oxid titaničitý. Oxid titaničitý vyžadoval dodatečnou ochranu kyselinou nitrilotris(methylfosfonovou) za účelem stabilizace produktu ve vodní disperzi.

Ke kontrole fázové čistoty a pro určení velikosti částic byla použita prášková rentgenová difrakce. Připravené částice byly charakterizovány také transmisí elektronovou mikroskopií, dynamickým rozptylem světla, Mössbauerovou spektroskopií a magnetickými měřeními na SQUIDu, konkrétně měřením zero-field-cooled a field-cooled magnetizace, hysterezních smyček a střídavé susceptibility.

Předkládaná práce obsahuje také detailnější vysvětlení analýzy rentgenové difrakce a Mössbauerovy spektroskopie. Ostatní metody charakterizace jsou dostatečně diskutovány v příložených publikacích.

**Klíčová slova:** ferit kobaltnatý, nanokrystaly, modifikace povrchu, superparamagnetismus, kyselina olejová

## **Abstract**

Hydrothermal method of nanoparticle preparation, involving oleic acid, has received certain attention in the last years. However, the published works lack systematic approach to the subject, and the mechanism was not thoroughly investigated, so as to achieve a predictable outcome of the synthesis. The present work investigated the influence of composition of organic and water phase on the synthesis of cobalt ferrite (cobalt(II)-iron(III) oxide) and magnetite nanoparticles, and the mechanism of nanoparticle formation was proposed. Organic phase was based on pentanol, octanol or toluene, containing the precursor – metal oleate. Besides hydrophobic particles, it was even possible to directly prepare hydrophilic oleate-coated particles by using water phase with sodium oleate. Synthetic procedure was then simplified by a separate preparation of cobalt-iron oleate, which led also to a product of narrower size distribution and better phase purity. Size control in the range of 6–11 nm and a batch yield of ca. 500 mg was achieved.

Attention was given also to the surface modification of the particles, thus imparting them hydrophilicity. Small di- or tricarboxylic acids were utilized, as well as carboxymethyl dextran and titanium dioxide. Titanium dioxide required additional protection with nitrilotri(methylphosphonic acid) to stabilize the product in water dispersion.

Powder X-ray diffraction (XRD) was used to check the phase purity and to estimate the particle size. Prepared particles were characterized also by transmission electron microscopy, dynamic light scattering, Mössbauer spectroscopy and magnetic measurements on SQUID by means of zero-field-cooled and field-cooled magnetizations, hysteresis loops, and alternating-current (AC) susceptibility.

The present thesis also provides a more detailed explanation of XRD analysis and Mössbauer spectroscopy. Remaining characterization methods are sufficiently discussed in the attached publications.

**Keywords:** cobalt ferrite, nanocrystals, surface modification, superparamagnetism, oleic acid

## 1. Úvod

Magnetické nanočástice se v poslední době těší široké pozornosti, a to nejen z hlediska zkoumání jejich zajímavých fyzikálních vlastností, ale také kvůli jejich možnému využití v medicíně, konkrétně pro dopravu léčiv, hypertermickou léčbu nádorů, magnetickou rezonanci a značení buněk [1]. Mezi další aplikace patří oblast katalýzy, či už přímo, nebo jako nosič magneticky separovatelných katalyzátorů (např.  $\text{TiO}_2$ ). Magnetické nanočástice mohou být také použity v paměťových médiích.

Pro přípravu kvalitních monodisperzních částic (tj. majících stejnou velikost) se v současnosti nejvíce používá metoda tepelného rozkladu acetylacetonátů [2] nebo oleátů [3] ve vysokovroucích organických rozpouštědlech za přítomnosti kyseliny olejové, která posléze pokrývá povrch připravených nanočástic a činí je hydrofobními. Tyto částice je potom možno dispergovat v hexanu, toluenu a jiných rozpouštědlech. Nicméně metoda tepelného rozkladu se vyznačuje komplikovaným postupem, často s použitím drahých chemikálií a toxickými vedlejšími produkty. Proto je žádoucí najít alternativní metodu, která by vedla ke stejnému produktu. Tomu v principu vyhovuje hydrotermální metoda s využitím mastných kyselin [4, 5], která se zatím nesečkala se širší odezvou v literatuře. Předložená práce se proto zabývá studiem této metody, za účelem objasnění jejího mechanismu, zvýšení výtěžku a dosažení kontroly velikosti připravených částic.

## 2. Cíle práce

Cílem práce bylo prozkoumat hydrotermální metodu přípravy feritu kobaltnatého a magnetitu s využitím kyseliny olejové. První pokusy ukázaly, že není snadné dosáhnout částice s jinou velikostí než 6 nm tak, aby přitom byla zachována jejich dostatečná monodisperzita. Byly proto zkoumány jednotlivé parametry syntézy a provedeny její další modifikace. Připravené částice byly zároveň podrobeny povrchové modifikaci s různými ligandy, zejména di- a trikarboxylovými kyselinami s krátkým řetězcem, dále karboxymethyl dextranem (pro možné medicínské použití) a nakonec oxidem titaničitým.

Mezi neméně důležité cíle patřila také charakterizace připravených nanočástic, a to práškovou rentgenovou difrakcí (určení fázové čistoty a velikosti nanokrystalů), transmisí elektronovou mikroskopií, rozptylem světla, Mössbauerovou spektroskopií a magnetickými měřeními. Ačkoliv většina zde uvedených metod slouží zejména k určení kvality produktu, magnetická měření mohou poskytnout také výsledky zajímavé samy o sobě pro lepší pochopení vlastností magnetických materiálů v nano-měřítku (superparamagnetismus a pod.) a jejich vzájemných interakcí.

## 3. Materiál a metodika

Podle publikovaných prací [4, 5] byla syntéza nejprve vedena přes heterogenní reakční směs obsahující oleát sodný, kyselinu olejovou, alkohol a vodní roztok dusičnanu kobaltnatého a železitého. Tato směs byla v autoklávu

(objem 45 ml) podrobena hydrotermálním podmínkám (180 °C), načež byly získány nanočástice ve formě sedimentu dispergovatelného v hexanu. Další výzkum vedl k oddělení přípravě oleátu kobaltnato-železitého, resp. železnato-železitého, čímž bylo zároveň dosaženo zjednodušení reakční směsi a lepší kontrola podmínek.

Povrchová modifikace karboxylovými kyselinami a také oxidem titaničitým byla prováděna ve směsi toluenu a dimethylsulfoxidu, ve které bylo možno dosáhnout homogenní směs dispergovaných hydrofobních částic a daného ligandu. Oxid titaničitý bylo potřeba stabilizovat kyselinou nitrilotris(methylfosfonovou) kvůli dosažení ve vodě dispergovatelného produktu. Modifikace karboxymethyl-dextranem byla provedena odlišně, a to přímo s použitím hydrofilních nanočástic, připravených speciálně navrženou hydrotermální syntézou. Všechny hydrofilní částice byly nakonec vyčištěny dialýzou.

Z hlediska charakterizace bylo potřeba vyvinout spolehlivou a reprodukovatelnou metodu pro fitování práškových difraktogramů za účelem určení velikosti částic, protože elektronová mikroskopie byla dostupná jen obtížně. Analýzu difraktogramů komplikovalo zejména vysoké pozadí a široké, vzájemně se překrývající píky. Nakonec byl vytvořen skript pro gnuplot, který prováděl fitování v reciprokém prostoru se vzájemně svázanými šířkami difrakcí.

Dynamický rozptyl světla a zeta potenciál byl měřen ve vodní, resp. hexanové disperzi o koncentraci 0.05%. Mössbauerova spektroskopie byla provedena na práškových vzorcích o hmotnosti cca. 50 mg při pokojové teplotě a při 4 K v externím poli 0 T a 6 T, čímž byly získány informace o distribuci železa a jeho magnetickém uspořádání ve spinelové struktuře feritu kobaltnatého a magnetitu.

Nakonec byla provedena magnetická měření na SQUIDu, konkrétně ZFC/FC magnetizace (pro určení teploty blokace), hysterezní smyčky (určení saturované magnetizace a koercivity) a nakonec střídavá susceptibilita, na základě které bylo možno blíže zhodnotit mezičásticové interakce ve vzorcích s různou povrchovou úpravou.

#### **4. Výsledky a diskuse**

Částice nejlepší kvality byly získány samostatnou přípravou oleátu kobaltnato-železitého (reflux oleátu sodného s dusičnanem železitým a kobaltnatým ve směsi vody, ethanolu a hexanu), kterého pentanolový roztok byl jednoduše doplněn vodou a pentanolem, oktánolem nebo toluenem a podroben hydrotermální hydrolyze při 180 nebo 220 °C. Přímá příprava hydrofilních částic byla dosažena pomocí vodní fáze s obsahem oleátu sodného.

Plně úspěšná modifikace částic byla dosažena pouze pro kyselinu dimerkaptojantarovou. Kyselina citronová vedla k nízkému výtěžku a částice se z vodní disperze vysrážely po 1 týdnu, bylo je však možno stabilizovat zředěním methanolem. Modifikace karboxymethyl-dextranem sice vedla ke stabilní disperzi, ta však vykazovala relativně veliký hydrodynamický průměr 90 nm. Modifikace oxidem titaničitým nevedla k očekávaným core-shell částicím, ale k

sít'ovité struktúře, která ale byla poměrně stabilní ve vodní disperzi.

Magnetická měření různě velkých a různě pokrytých částic  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  vedla k následujícím závěrům: Velikost částic zásadně ovlivňuje teplotu blokace ( $T_B$ ), ta stoupá od 180 K pro 6 nm částice až po 330 K pro 10.5 nm částice. Změna teploty blokace se vzájemnou vzdáleností částic je naproti tomu nižší, dosahuje jednotky až desítky Kelvinů, přičemž  $T_B$  je nižší pro částice s většími vzájemnými vzdálenostmi (kvůli slabším interakcím). Menší vzdálenosti také vedly k určitému snížení koercivity. Vliv vzájemných interakcí se výrazněji projevil při analýze AC susceptibility, a to například ve změnách Vögelovy-Fulcherovy teploty. Pozoroval se také pokles efektivní anizotropie s rostoucí teplotou, což bylo očekáváno už na základě publikovaných výsledků pro makroskopické krystaly [6]. Mössbauerova spektroskopie ukázala, že rozložení kationtů ve spinelové struktúře má statistický charakter pro menší částice (6 nm), s tendencí nabývat inverzního uspořádání se zvětšující se velikosti.

## 5. Závěry

Detailní prozkoumání hydrotermální metody vedlo k jejímu zjednodušení a k lepší kontrole velikosti částic v rozsahu 6–11 nm, či dokonce jejich hydrofobní / hydrofilní povahy. Byla demonstrována povrchová modifikace kyselinou dimerkaptotantarovou, citronovou, karboxymethyl-dextranem a oxidem titaničitým. Magnetická měření prokázaly vliv mezičásticové vzdálenosti na jejich vzájemné interakce a na teplotu blokace.

## 6. Použitá literatura

- [1] L. H. Reddy, J. L. Arias, J. Nicolas, and P. Couvreur: Magnetic Nanoparticles: Design and Characterization, Toxicity and Biocompatibility, Pharmaceutical and Biomedical Applications. *Chemical Reviews* **112** (2012) 5818–5878. doi:10.1021/cr300068p.
- [2] S. H. Sun, H. Zeng, D. B. Robinson, S. Raoux, P. M. Rice, S. X. Wang, and G. X. Li: Monodisperse  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  (M = Fe, Co, Mn) nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society* **126** (2004) 273–279. doi:10.1021/ja0380852.
- [3] J. Park, K. J. An, Y. S. Hwang, J. G. Park, H. J. Noh, J. Y. Kim, J. H. Park, N. M. Hwang, and T. Hyeon: Ultra-large-scale syntheses of monodisperse nanocrystals. *Nature Materials* **3** (2004) 891–895. doi:10.1038/nmat1251.
- [4] X. Wang, J. Zhuang, Q. Peng, and Y.-D. Li: A general strategy for nanocrystal synthesis. *Nature* **437** (2005) 121–124. doi:10.1038/nature03968.
- [5] X. Liang, X. Wang, J. Zhuang, Y. Chen, D. Wang, and Y. Li: Synthesis of nearly monodisperse iron oxide and oxyhydroxide nanocrystals. *Advanced Functional Materials* **16** (2006) 1805–1813. doi:10.1002/adfm.200500884.
- [6] H. Shenker: Magnetic Anisotropy of Cobalt Ferrite ( $\text{Co}_{1.01}\text{Fe}_{2.00}\text{O}_{3.62}$ ) and Nickel Cobalt Ferrite ( $\text{Ni}_{0.72}\text{Fe}_{0.20}\text{Co}_{0.08}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ). *Physical Review* **107** (1957) 1246–1249. doi:10.1103/PhysRev.107.1246.

## **1. Introduction**

Magnetic nanoparticles experienced wide attention in the last years, not only due to investigation of their interesting physical properties, but also for their possible application in medicine, e.g. for drug delivery, hyperthermical treatment of tumors, magnetic resonance imaging and cell labeling [1]. Other applications include catalysis, either directly, or as a carrier for magnetically separable catalysts (e.g. TiO<sub>2</sub>). Magnetic nanoparticles can be also employed in memory devices.

In order to prepare high-quality monodisperse particles (i.e. having the same size), the most widely utilized method today is the thermal decomposition of acetylacetonates [2] or oleates [3] in high-boiling organic solvents in the presence of oleic acid, which then covers the surface of prepared nanoparticles and makes them hydrophobic. These particles can be then dispersed in hexane, toluene and other solvents. Nevertheless, the thermal decomposition method involves complicated procedure, often employing expensive reagents and leading to toxic by-products. It is therefore desirable to find an alternative approach, which would give the same product. This is in principle satisfied by hydrothermal method utilizing fatty acids [4, 5], which did not yet lead to a wider response in literature to date. The present thesis is therefore focused on the investigation of this method, in order to clarify its mechanism, increase the yield, and achieve a control over the size of prepared particles.

## **2. Aims of the study**

The aim of the thesis was to investigate the hydrothermal method for preparation of cobalt ferrite and magnetite utilizing oleic acid. First experiments showed that it is not easy to achieve other than 6 nm particles, while keeping their satisfactory monodispersity. Therefore, various parameters of the synthesis were investigated and its further modifications were done. At the same time, the prepared particles were subjected to a surface modification by various ligands, mainly small di- and tricarboxylic acids, then by carboxymethyl dextran (for possible medical applications) and finally by titanium dioxide.

Another, but not less important aim was the characterization of the prepared nanoparticles by powder X-ray diffraction (to estimate the phase purity and the size of the nanocrystals), transmission electron microscopy, light scattering, Mössbauer spectroscopy and magnetic measurements. Although most of these methods mainly evaluate the quality of the product, the magnetic measurements can provide also some results interesting by themselves, leading to better understanding of the properties of magnetic materials in nanoscale (superparamagnetism etc.) and their mutual interactions.

## **3. Material and methods**

According to published works [4, 5], the synthesis was first conducted through heterogeneous reaction mixture containing sodium oleate, oleic acid,



alcohol and a water solution of cobalt and iron nitrate. This mixture was treated hydrothermally (180 °C) in an autoclave (volume of 45 ml), to obtain nanoparticles as a sediment dispersible in hexane. Further investigation led to a separate synthesis of cobalt(II)-iron(III) and iron(II)-iron(III) oleate, thus achieving simplification of the reaction mixture, and better control of the conditions at the same time.

Surface modification by carboxylic acids and by titanium dioxide was realized in a mixture of toluene and dimethylsulfoxide, which provided a homogeneous mixture of dispersed hydrophobic nanoparticles and the ligand. It was necessary to stabilize the titanium dioxide by nitrilotri(methylphosphonic acid) so as to achieve water-dispersible product. Modification with carboxymethyl dextran was carried out differently, using directly hydrophilic particles, prepared by a specially designed hydrothermal synthesis. All hydrophilic particles were then purified by dialysis.

In regard to characterization, it was necessary to develop a reliable and reproducible method of fitting powder diffractograms, in order to determine the particle size, because electron microscopy was not easily accessible. The analysis of diffractograms was hindered mainly by a strong background and the wide, mutually overlapping peaks. Finally, a script for gnuplot was written, which did the fitting in reciprocal space with constrained widths of the diffractions.

Dynamic light scattering and zeta potential was measured in water or hexane dispersion with a concentration of 0.05%. Mössbauer spectroscopy was done on powder samples of ca. 50 mg at room temperature and at 4 K in external field of 0 T and 6 T, leading to the information about distribution of iron and its magnetic ordering in the spinel lattice of cobalt ferrite and magnetite.

Finally, magnetic measurements were done on SQUID, namely ZFC/FC magnetization (to obtain blocking temperature), hysteresis loops (to get saturation magnetization and coercivity) and finally AC susceptibility, which enabled a more detailed evaluation of inter-particle interactions in the samples with various surface coatings.

#### **4. Results and discussion**

Particles of the best quality were obtained by a separate preparation of cobalt-iron oleate (by refluxing sodium oleate with iron and cobalt nitrate in a mixture of water, ethanol and hexane), whose pentanol solution was simply mixed with water and pentanol, octanol or toluene and subjected to a hydrothermal hydrolysis at 180 or 220 °C. Direct preparation of hydrophilic particles was achieved by using a water phase with added sodium oleate.

Fully successful surface modification was achieved only with dimercaptosuccinic acid. Citric acid led to low yield and the particles precipitated from the water dispersion after one week, however, it was possible to stabilize them by dilution with methanol. Although a modification with carboxymethyl dextran led to a stable dispersion, the particles showed relatively large

hydrodynamic diameter of 90 nm. A modification with titanium dioxide did not lead to the expected core-shell particles, but to a net-like structure, which was nevertheless quite stable in water dispersion.

Magnetic measurements of the  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  particles of various size and coating led to the following conclusions: The size of the particles strongly influences the blocking temperature ( $T_B$ ), which increases from 180 K for 6 nm particles up to 330 K for 10.5 nm particles. The change of the blocking temperature with varying inter-particle distance is comparably smaller, reaching units or tens of K, and  $T_B$  is lower for particles with larger distances (due to weaker interactions). Shorter distances led also to a certain lowering of the coercivity. The influence of inter-particle interactions was more clearly demonstrated during the analysis of AC susceptibility, e.g. in the shifts of the Vögel-Fulcher temperature. I observed also a lowering of the effective anisotropy with increasing temperature, as was expected according to published results for bulk crystals [6]. Mössbauer spectroscopy demonstrated that the cation distribution in spinel structure has a statistical character for smaller particles (6 nm), gradually achieving inverse distribution for larger particles.

## 5. Conclusions

Detailed investigation of the hydrothermal method led to its simplification and to a better control of the particle size in the range of 6–11 nm, and even of their hydrophobic / hydrophilic condition. I demonstrated a surface modification with dimercaptosuccinic acid, citric acid, carboxymethyl-dextran and with titanium dioxide. Magnetic measurements confirmed the influence of inter-particle distance on their interactions and blocking temperature.

## 6. References

- [1] L. H. Reddy, J. L. Arias, J. Nicolas, and P. Couvreur: Magnetic Nanoparticles: Design and Characterization, Toxicity and Biocompatibility, Pharmaceutical and Biomedical Applications. *Chemical Reviews* **112** (2012) 5818–5878. doi:10.1021/cr300068p.
- [2] S. H. Sun, H. Zeng, D. B. Robinson, S. Raoux, P. M. Rice, S. X. Wang, and G. X. Li: Monodisperse  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  ( $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}$ ) nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society* **126** (2004) 273–279. doi:10.1021/ja0380852.
- [3] J. Park, K. J. An, Y. S. Hwang, J. G. Park, H. J. Noh, J. Y. Kim, J. H. Park, N. M. Hwang, and T. Hyeon: Ultra-large-scale syntheses of monodisperse nanocrystals. *Nature Materials* **3** (2004) 891–895. doi:10.1038/nmat1251.
- [4] X. Wang, J. Zhuang, Q. Peng, and Y.-D. Li: A general strategy for nanocrystal synthesis. *Nature* **437** (2005) 121–124. doi:10.1038/nature03968.
- [5] X. Liang, X. Wang, J. Zhuang, Y. Chen, D. Wang, and Y. Li: Synthesis of nearly monodisperse iron oxide and oxyhydroxide nanocrystals. *Advanced Functional Materials* **16** (2006) 1805–1813. doi:10.1002/adfm.200500884.
- [6] H. Shenker: Magnetic Anisotropy of Cobalt Ferrite ( $\text{Co}_{1.01}\text{Fe}_{2.00}\text{O}_{3.62}$ ) and Nickel Cobalt Ferrite ( $\text{Ni}_{0.72}\text{Fe}_{0.20}\text{Co}_{0.08}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ). *Physical Review* **107** (1957) 1246–1249. doi:10.1103/PhysRev.107.1246.

## CURRICULUM VITAE – Anton Repko

Permanent address: Župčany 249, 08001 Prešov, Slovakia  
Temporary address: Wenzigova 20, 12000 Prague 2, Czech Republic  
Personal phone: +421/910 785 510  
e-mail: anton@a-repko.sk  
Date and place of birth: 14th February 1987, Prešov  
Citizenship: Slovak Republic

### Education

1997 – 2005 Gymnázium sv. Mikuláša, Prešov, SR  
- final exam: Slovak language, English language,  
mathematics, chemistry, physics, informatics  
1998 – 2005 State language school, Prešov, SR  
- English language exam (CEF: C1)  
2005 – 2008 Faculty of Science, Charles University, Prague, CR  
- bachelor study: Chemistry in natural sciences  
- Bc. thesis: Preparation of porous silicon by electrochemical  
methods  
2006 – 2009 Faculty of Mathematics and Physics, Charles University, Prague  
- bachelor study: General physics  
- Bc. thesis: Atmospheric showers induced by cosmic rays  
2008 – 2010 Faculty of Science, Charles University, Prague  
- master study: Inorganic chemistry  
- M.Sc. thesis: Preparation of magnetic and optical nanoparticles  
2009 – 2011 Faculty of Mathematics and Physics, Charles University, Prague  
- master study: Nuclear and subnuclear physics  
- M.Sc. thesis: Giant resonances in atomic nuclei  
2010 – 2014 Faculty of Science, Charles University, Prague  
- PhD study: Inorganic chemistry  
- PhD thesis: Preparation of magnetic nanoparticles by  
hydrothermal method

### Languages

active: English (CAE certificate, grade C)  
passive: Spanish, Russian

### Computer skills

Linux (user level), C programming, LaTeX, gnuplot

### Other

3-month stay (1st May – 31st July 2012) at Iowa State University, Ames, IA, USA, under Ludovico Cademartiri (synthesis of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  nanowires, Au nanoparticles, surface modification of glass)

### Selected publications

A. Repko, D. Nižňanský, J. Poltierová-Vejpravová: A study of oleic acid-based hydrothermal preparation of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research* **13** (2011), 5021–5031. DOI: 10.1007/s11051-011-0483-z

A. Repko, L. Cademartiri: Recent advances in the synthesis of colloidal nanowires. *Canadian Journal of Chemistry* **90** (2012), 1032–1047. DOI: 10.1139/v2012-077 (not a part of PhD thesis)

A. Repko, D. Nižňanský, I. Matulková, M. Kalbáč, J. Vejpravová: Hydrothermal preparation of hydrophobic and hydrophilic nanoparticles of iron oxide and a modification with CM-dextran. *Journal of Nanoparticle Research* **15** (2013), 1767 (9 pp). DOI: 10.1007/s11051-013-1767-2

A. Repko, J. Vejpravová, T. Vacková, D. Zákutná, D. Nižňanský: Superparamagnetic properties of hydrothermally prepared  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  as a function of size (6–10 nm) and coating (oleic/citric acid or  $\text{TiO}_2$ ). Submitted to *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* (2014).

*in preparation*: description of somewhat different hydrothermal synthesis of luminescent powders  $\text{NaYF}_4$  and  $\text{NaLuF}_4$  and nanoparticles of  $\text{NaGdF}_4$  doped with Yb and Er/Tm/Ho for up-conversion luminescence of IR light (980 nm) to VIS

### Conferences

Repko A.: Hydrothermal method for nanoparticle preparation; *6th Workshop on Hybrid Nanostructured Materials*, Prague, Czech Republic, 4–5 November 2010. - talk (16:50–17:10, 4.11.)

Repko A., Nižňanský D., Poltierová-Vejpravová J., Bittová B.: Hydrothermal preparation of cobalt ferrite nanoparticles; *Euromat 2011 (European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes)*, Montpellier, France, 12–15 September 2011. - poster (A24-P-2-49).

Repko A., Nižňanský D., Poltierová-Vejpravová J., Bittová B.: Size-controlled hydrothermal preparation of cobalt ferrite nanoparticles; *7th Interregional Workshop on Advanced Nanomaterials*, Wrocław, Poland, 3–4 November 2011. - talk (13:20–13:40, 3.11.)

Repko A., Nižňanský D., Poltierová-Vejpravová J.: Hydrothermal preparation of hydrophobic and hydrophilic nanoparticles of iron oxide and their modification with CM-dextran; *8th Interregional Workshop on Advanced Nanomaterials*,

Frankfurt (Oder), Germany, 12–13 November 2012.

- talk (9:20-9:40, 13.11.)

Repko A., Nižňanský D., Vejpravová J.: Hydrothermal preparation of hydrophobic and hydrophilic nanoparticles of iron oxide and their modification with CM-dextran; *8th International Conference on Fine Particle Magnetism*, Perpignan, France, 24–27 June 2013.

- poster (page 165)

Repko A., Vejpravová J., Vacková T., Nižňanský D.: Superparamagnetic properties of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  as a function of size (6–10 nm) and coating (oleic/citric acid or  $\text{TiO}_2$ ); *Moscow International Symposium on Magnetism*, Moscow, Russian Federation, 29 June – 3 July 2014.

- poster (30PO-I1-13)