TỔNG HỢP NANO COBALT FERRITE/TINH BỘT CARBON HÓA BẰNG PHƯƠNG PHÁP THỦY NHIỆT

Võ Châu Ngọc Anh^{1, 2}, Nguyễn Thị Thảo Uyên², Nguyễn Trường Sơn¹, Trần Thị Việt Hằng¹, Nguyễn Ngọc Uyên Thư², Trần Ngọc Tuyền², Lê Thị Hòa^{2*}

¹ Trường Đại học Y – Dược, Đại học Huế, 6 Ngô Quyền, Huế, Việt Nam² Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế, 77 Nguyễn Huệ, Huế, Việt Nam

* Tác giả liên hệ Lê Thị Hòa <lethihoa@hueuni.edu.vn> (Ngày nhận bài: 29-01-2024; Hoàn thành phản biện: 11-03-2024; Ngày chấp nhận đăng: 22-03-2024)

Tóm tắt. Bài báo này trình bày phương pháp tổng hợp cobalt ferrite/tinh bột carbon hóa đi từ tiền chất muối nitrate và tinh bột bằng phương pháp thủy nhiệt ở các nhiệt độ thủy nhiệt khác nhau. Các vật liệu tổng hợp được đặc trưng bằng nhiễu xạ tia X, hiển vi điện tử truyền qua, từ kế mẫu rung, đẳng nhiệt hấp phụ/giải hấp phụ nitrogen và phân tích nhiệt. Kết quả cho thấy vật liệu thu được có diện tích bề mặt riêng tương đối cao (85,2 m²/g) và kích thước hạt khoảng 10–15 nm. Cobalt ferrite với tính siêu thuận từ và độ bão hòa từ cao có hoạt tính quang xúc tác phân hủy chất màu methylene blue và nó có thể được thu hồi khi đặt trong từ trường ngoài. Kết quả này mở ra khả năng ứng dụng của nano cobalt ferrite trong xử lý môi trường.

Từ khoá: cobalt ferrite, carbon hóa, phẩm màu

Synthesis of nano cobalt ferrite by using starch-assisted hydrothermal method

Vo Chau Ngoc Anh^{1,2}, Nguyen Thi Thao Uyen², Nguyen Truong Son¹, Tran Thi Viet Hang¹, Nguyen Ngoc Uyen Thu², Tran Ngoc Tuyen², Le Thi Hoa^{2*}

¹University of Medicine and Pharmacy, Hue University, 6 Ngo Quyen St., Hue, Vietnam ²University of Sciences, Hue University, 77 Nguyen Hue St., Hue, Vietnam

* Correspondence to Le Thi Hoa <lethihoa@hueuni.edu.vn> (*Received: 29 January 2024; Revised: 11 March 2024; Accepted: 22 March 2024*)

Abstract. In this article, a synthesis of cobalt ferrite/carbonized starch from nitrate salt and starch precursors by using the hydrothermal method at different temperatures is presented. The products were characterized by using X-ray diffraction, transmission electron microscopy, vibrating sample magnetometer, nitrogen adsorption/desorption isotherms, and thermal analysis. The results show that the obtained material has a large specific surface area (85.2 m²/g) and nano-sized particles with diameters of about 10–15 nm. Cobalt ferrite, with superparamagnetic properties and high magnetic saturation, has catalytic photodegradation activity and decomposes methylene blue. This material can be recovered when placed in a magnetic field. These results open up the possibility of applying nano cobalt ferrite in environmental treatment.

Keywords: cobalt ferrite, starch, methylene blue

1 Mở đầu

Hóa học nano là một trong những lĩnh vực phát triển manh nhất của khoa học hiện đại, thu hút sự quan tâm ngày càng tăng của các nhà nghiên cứu từ các lĩnh vực khác nhau như hóa học, vật lý, sinh học, xúc tác và y học [1]. Việc phát hiện ra tính chất đặc biệt của các hạt nano, kích thước nhỏ hơn 100 nm, là một bước quan trọng để giảm kích thước vật liệu trong các lĩnh vực khoa học khác nhau [2]. Các lĩnh vực ứng dụng của vật liệu nano là dựa vào đặc thù của chúng với các tính chất lý hóa hoàn toàn khác với vật liệu khối, chẳng hạn như tỷ lệ diện tích bề mặt trên thể tích cao, plasmon bề mặt kích thích và tương tác tại bề mặt. Gần đây, các nano oxide kim loại là đối tượng được quan tâm nhiều vì tính chất quang học, điện tử và từ tính bất thường của chúng. Cobalt ferrite (CoFe2O4) là một vật liệu từ cứng phổ biến có độ bền cao, lực kháng từ và độ từ hóa vừa phải, thích hợp cho việc ghi từ tính đối với các ứng dụng như âm thanh, băng video và đĩa ghi kỹ thuật số mật độ cao. [3]. Đặc tính từ tính của các hạt được ứng dụng trong phương tiện ghi phụ thuộc chủ yếu vào kích thước, hình dạng và độ tinh khiết. Do đó, các nhà khoa học rất quan tâm về phát triển các quy trình tổng hợp vật liệu để kiểm soát kích thước. Nano cobalt ferrite đã được chế tạo bằng nhiều con đường: phương pháp sol-gel [4], vi nhũ tương dầu trong các mixen nước [5] hoặc các mixen đảo [6], kết tủa [7], thiêu kết [8] và thủy phân trong môi trường polyol [9]. Trong nghiên cứu này, chúng tôi trình bày phương pháp tổng hợp thủy nhiệt cobalt ferrite ở nhiệt độ thấp sử dụng tinh bột làm template và đánh giá hoạt tính xúc tác của vật liệu.

2 Phương pháp

2.1 Hóa chất và thiết bị

Các hóa chất sử dụng trong nghiên cứu bao

gồm cobalt (II) nitrate hexahydrate (Co(NO₃)₂·6H₂O, Merck, Đức), iron (III) nitrate nonahydrate (Fe(NO₃)₃·9H₂O, Merck, Đức), tinh bột tan (Xilong, Trung Quốc) và xanh methylene (C1₆H₁₈N₃SCl, Merck, Đức).

Các thiết bị được sử dụng trong nghiên cứu bao gồm máy siêu âm, tủ sấy, lò nung, cân phân tích Precisa XB 220 (Thụy Sĩ), máy khuấy từ, máy ly tâm, đèn Osram (160 W, 240 V). Thành phần pha tinh thể của vật liệu được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) trên nhiễu xạ kế Bruker D8-Advance (Đức), ống phát tia X với anode bằng Cu với bước sóng λ (Cu-K α) = 1,540 Å, 30 kV, 0,01 A; bước quét 0,1 °/s, góc quét từ 10 đến 60°. Để dự đoán các quá trình xảy ra khi nung, vật liệu được phân tích nhiệt (TG-dTG) trên thiết bị PYRIS Diamond của hãng Perkin Elmer (USA). Hình thái, cấu trúc và kích thước tương đối được quan sát bằng kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) trên thiết bị hiệu JEM-1010 của hãng JEOL (Nhật). Diện tích bề mặt riêng (BET) của vật liệu được xác định bằng phương pháp hấp phụ – giải hấp phụ N2 ở 77 K trên thiết bị Micromeritics TriStar II Plus 3030 (USA). Tính chất từ của vật liệu được nghiên cứu trên thiết bị từ kế mẫu rung (VSM) trong khoảng từ trường từ -12 đến 12 kOe, độ nhạy của hệ đo là khoảng 10⁻⁴ emu/g. Năng lượng vùng cấm của vật liệu được xác định bằng phương pháp phổ phản xạ khuếch tán tử ngoại khả kiến (UV-Vis DRS) và được thực hiện trên nền BaSO4 bằng thiết bị quang phổ UV2600 -Shimadzu (Nhật Bản). Phổ UV-Vis được đo trên máy UViline 9400 và máy Analytik Jena AG -SPECORD 50 UV-VIS spectrophotometer với cuvet thạch anh.

2.2 Tổng hợp vật liệu cobalt ferrite

Cho hỗn hợp gồm $Co(NO_3)_{2}$ ·6H₂O, Fe(NO₃)₃·9H₂O và tinh bột (C₆H₁₀O₅)_n tương ứng theo tỷ lệ mol Co:Fe:tinh bột:H₂O = 2:1:4,5:540. Hỗn hợp này được khuấy đều, đun nóng đến 80– 85 °C trong 1,0 giờ để thủy phân tinh bột. Sau đó, cho toàn bộ hỗn hợp vào bình Teflon, tiến hành thủy nhiệt ở 140, 180 và 200 °C trong 24 giờ. Sản phẩm được rửa sạch nhiều lần bằng nước cất, sấy khô ở 100 °C trong 24 giờ đến khối lượng không đổi. Vật liệu sau đó được phân tán siêu âm vào nước trong 90 phút. Sản phẩm được lọc ly tâm, sấy khô ở 100 °C trong 24 giờ, thu được vật liệu cobalt ferrite và ký hiệu lần lượt là CoFe₂O₄-140, CoFe₂O₄-180 và CoFe₂O₄-200.

2.3 Khảo sát hoạt tính xúc tác quang

Hoạt tính quang xúc tác được khảo sát trong tủ quang hóa được thiết kế từ thùng gỗ (20 × 40 × 40 cm) có đèn chiếu mô phỏng ánh sáng mặt trời; khoét lỗ ở phía trên, có quạt thông gió để giữ ổn định nhiệt độ chiếu sáng là 25 °C và máy khuấy từ được đặt ở bên trong.

Phân tán 0,05 g vật liệu vào 100 mL dung dịch MB nồng độ 10 ppm trong bình tam giác dung tích 250 mL. Đặt bình tam giác trong bóng tối và khuấy từ trong 60 phút để đạt trạng thái cân bằng hấp phụ, sau đó tiến hành chiếu sáng trong tủ quang hóa. Tại mỗi thời điểm nhất định, lấy ra 5 mL mẫu, ly tâm để tách vật liệu xúc tác và xác định nồng độ MB bằng phương pháp quang phổ hấp thụ UV-Vis tại bước sóng 664 nm.

3 Kết quả và thảo luận

3.1 Tổng hợp vật liệu spinel cobalt ferrite

Trong nghiên cứu này, nhiệt độ thủy nhiệt được khảo sát là 140, 180 và 200 °C; riêng mẫu thủy nhiệt ở 200 °C được nung thiêu kết ở 700 °C trong 3 giờ để thúc đẩy quá trình tinh thể hóa vật liệu CoFe₂O₄ (ký hiệu CF700). Giản đồ XRD được trình bày trên Hình 1.



Hình 1. Giản đồ XRD của của cobalt ferrite thủy nhiệt ở ba nhiệt độ và vật liệu nung 700 °C

Hình 1 cho thấy cấu trúc spinel của cobalt ferrite vẫn chưa hình thành rõ ràng khi thủy nhiệt ở 140 °C, xuất hiện nhiều peak chưa xác định rõ và cường độ peak thấp. Khi nhiệt độ thủy nhiệt tăng lên 180 °C bắt đầu xuất hiện các peak đặc trưng cho cấu trúc spinel. Nhiệt độ thủy nhiệt càng tăng thì cường độ các peak tăng; trên giản đồ của mẫu CoFe2O4-200 xuất hiện các peak đặc trưng của cấu trúc spinel ở các góc $2\theta = 30,08$, 35,43, 43,05, 53,44 và 56,97°, tương ứng với các mặt (222), (311), (400), (422) và (511) theo JCPDS 00-022-1086 của CoFe2O4. Các peak cũng phù hợp khi nung mẫu thủy nhiệt CoFe2O4-200 ở 700 °C trong 3 giờ; các peak này đặc trưng cho cấu trúc tinh thể của spinel dạng lập phương. Như vậy, chọn nhiệt độ thủy nhiệt 200 là thích hợp cho sự hình thành spinel cobalt ferrite. Peak của mặt (222) có liên quan đến các vị trí bát diện, trong khi các peak của mặt (220) và (422) được quy cho các vị trí tứ diện [10]. Tỷ lệ cường độ cực đại của các mặt (220) so với (222) và (422) so với (222) được sử dụng để ước tính sự phân bố của các ion cobalt trên các vị trí tứ diện hoặc bát diện. Các giá trị của tỷ lệ cường độ (I220/I222), (I422/I222) đối với CoFe2O4-200 là 1,06 và 1,00 và CF700 là 1,25 và 1,05. Các tỷ lệ này cho thấy số lượng ion cobalt tại các vị trí tứ diện trong CF700 cao hơn so với trong CoFe2O4-200. Phương trình Scherrer $D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta cos\theta}$ được sử dụng để tính kích thước của các hạt cobalt ferrite

[11]. Trong đó D_{hkl} là kích thước tinh thể và được lấy từ đỉnh peak (311) của phổ XRD; k là hệ số hình cầu (0,89); θ là góc nhiễu xạ; β là độ rộng nửa chiều cao peak (311) và λ là bước sóng của tia X (1,540 Å). Kích thước tinh thể trung bình của CoFe₂O₄-200 là khoảng 12,4 nm. Do cobalt ferrite có cấu trúc spinel nghịch đảo (nhóm không gian Fd3m) [10] nên thông số mạng của cobalt ferrite là 8,342 Å, phù hợp tốt với giá trị khối là 8,377 Å [12].

Phổ huỳnh quang của các vật liệu cobalt ferrite được trình bày trên Hình 2 cho thấy trên phổ đồ của vật liệu cobalt ferrite tổng hợp ở 3 nhiệt độ CoFe₂O₄-140, CoFe₂O₄-180, CoFe₂O₄-200 và CF700 đều xuất hiện một đỉnh phát xạ cực đại ở bước sóng khoảng 456 nm. Mặt khác, cường độ phát quang của mẫu CoFe₂O₄-200 là thấp nhất trong khảo sát này. Như vậy, nano cobalt ferrite tổng họp ở 200 °C và không nung có khả năng phân tách điện tích hiệu quả hơn nano cobalt ferrite tổng hợp và nung ở nhiệt độ cao. Từ đó, có thể dự đoán vật liệu CoFe₂O₄-200 tổng hợp có khả năng xúc tác quang hóa ở vùng ánh sáng khả kiến.



Hình 2. Phổ huỳnh quang của cobalt ferrite thủy nhiệt m do và vật liệu nung 700 °C

Vật liệu	CF700	CoFe2O4-140	CoFe2O4-180	CoFe2O4-200
D (nm)	51,5	-	19,2	12,4
M _s (emu·g ⁻¹)	65,8	-	13,6	38,8
M_r (emu·g ⁻¹)	30,3	-	0,4	4,6
H _c (Oe)	1654,9	-	37,5	149,0
Eg (eV)	2,3	2,3	2,2	2,1
S bet $(m^2 \cdot g^{-1})$	21,0	23,2	65,4	85,2

Bảng 1. Một số tính chất vật l	ý của vật liệu cobalt ferrite
---------------------------------------	-------------------------------

Ghi chú: D là kích thước tinh thể; M_s là độ bão hòa; H_c là độ khử từ; M_r là độ từ dư; E_g là năng lượng vùng cấm và S_{BET} là diện tích bề mặt riêng.

Từ tính của các vật liệu được xác định bằng phương pháp VSM và được trình bày trên Hình 3. Hình 3 cho thấy mẫu CF700 là ferrite cứng có trường cưỡng bức cao. Các mẫu cobalt ferrite tổng hợp ở nhiệt độ thấp có độ khử từ rất nhỏ; hay CoFe2O4-180 và CoFe2O4-200 thể hiện các đặc tính siêu thuận từ. Giá trị bão hòa từ của các mẫu CoFe2O4-140, CoFe2O4-180 và CoFe2O4-200 lần lượt là 0, 13,6 và 38,8 emu/g ở nhiệt độ phòng. Các giá trị này nhỏ hơn nhiều so với các giá trị của cobalt ferrite tổng hợp ở nhiệt độ cao CF700 (65,8 emu/g). Sự giảm độ từ hóa bão hòa của cobalt ferrite được cho là do sự tồn tại của một phần tinh bột được carbon hóa không có từ tính. Độ từ thẩm cao của các hạt cho thấy chúng có thể bị tách ra bằng từ trường bên ngoài. Độ lớn từ dư ($M_{\rm f}$) có thể được suy ra từ vòng trễ tại các điểm giao nhau của vòng với trục từ hóa thẳng đứng. Mẫu CoFe₂O₄-180 có giá trị $M_{\rm f}$ bằng 0,4 emu/g và mẫu CoFe₂O₄-200 có giá trị Mr bằng 4,6 emu/g. Mẫu CoFe₂O₄-200 tổng hợp có giá trị $H_{\rm c}$ thu được là 149 Oe, thấp hơn nhiều so với công bố trong tài liệu [13]. Nhìn chung, các hạt cobalt ferrite có cấu trúc đa miền. Sự hình thành đa miền và sự di chuyển dễ dàng của các bức tường miền có thể dẫn đến giảm lực cưỡng chế. Khi kích thước hạt giảm liên tục, lực kháng từ giảm đến một mức độ nào đó. Điều này có thể được mô tả một cách đặc trưng là sự chuyển đổi từ trạng thái sắt từ sang trạng thái siêu thuận từ [14].

Phổ UV-Vis-DRS của vật liệu được trình bày trên Hình 4. Có thể thấy rằng cobalt ferrite tổng hợp thủy nhiệt ở nhiệt độ thấp có cường độ hấp thụ mạnh hơn so với cobalt ferrite nung ở nhiệt độ cao. Kết quả này cho thấy các vật liệu CoFe₂O₄-140, CoFe₂O₄-180 và CoFe₂O₄-200 thu được có thể tăng cường khả năng hấp thụ photon và giữ lại tính chất vùng cấm vốn có của chất bán dẫn [15]. Các giá trị E_g xác định từ phương trình Tauc được liệt kê trong Bảng 1. E_g của cobalt ferrite thủy nhiệt thấp hơn so với E_g của mẫu nung ở nhiệt độ cao CF700. E_g thấp hơn trong vật liệu gây ra sự giải phóng electron nhanh chóng. Do đó, vật liệu cobalt ferrite có thể cho hiệu suất xúc tác cao hơn. Ngoài ra, sự dịch chuyển nhẹ của đỉnh phát xạ huỳnh quang cũng được quan sát thấy do sự dịch chuyển màu xanh lam trong phổ UV-Vis, phù hợp với năng lượng vùng cấm mở rộng của chúng.



Hình 3. Đường cong từ trễ của cobalt ferrite thủy nhiệt ở ba nhiệt độ và vật liệu nung 700 °C



Hình 4. a) Phổ UV-Vis DRS và b) Sơ đồ Tauc của các mẫu cobalt ferrite tổng hợp

Hình 5 trình bày các đường đẳng nhiệt hấp phụ – giải hấp nito của mẫu CF700 và các mẫu CoFe₂O₄-140, CoFe₂O₄-180 và CoFe₂O₄-200 đều thuộc dạng đường đẳng nhiệt thuộc loại V (theo IUPAC). Ở áp suất tương đối cao (> 0,8) có độ trễ, chứng tỏ vật liệu tổng hợp có cấu trúc micromeso. Diện tích bề mặt riêng của CF700 nhỏ do kết tụ nhiều (21,0 m².g⁻¹). Tuy nhiên, cobalt ferrite tổng hợp thủy nhiệt ở nhiệt độ thấp có diện tích bề mặt riêng lớn hơn so với CF700 (CoFe₂O₄-140, CoFe₂O₄-180, CoFe₂O₄-200 có diện tích bề mặt riêng tương ứng là 23,2, 65,4 và 85,2 m².g⁻¹). Điều này có

thể là do trong quá trình thủy nhiệt, tinh bột được carbon hóa tạo ra nhiều lớp và chứa được nhiều cobalt ferrite hơn nên diện tích bề mặt riêng tăng. Mặt khác, diện tích bề mặt riêng tăng khi nhiệt độ thủy phân tăng vì nhiệt độ càng cao thì tinh thể cobalt ferrite càng kết tinh nhiều và ít bị kết tụ hơn. Mẫu CoFe₂O₄-200 có diện tích bề mặt riêng lớn nhất.

Giản đồ TG-dTG của mẫu CoFe₂O₄-200 được trình bày trên Hình 6. Sự giảm khối lượng xẩy ra ở nhiệt độ từ 200 đến 800 °C và vật liệu vẫn ổn định ở nhiệt độ cao hơn. Sự mất khối lượng đáng kể từ 200 đến 700 °C (khoảng 50,92%) là do tinh bột bị carbon hóa. Những kết quả này cho thấy phương trình minh họa quá trình tổng hợp cobalt ferrite/tinh bột carbon hóa có thể được viết như sau:

 $Co^{2+} + Fe^{3+} + tinh bột \rightarrow CoFe_2O_4/tinh bột carbon hóa$

Hình 7 trình bày ảnh TEM của mẫu CoFe₂O₄-200 và phân bố kích thước hạt tương ứng. Hình ảnh cho thấy vật liệu CoFe₂O₄-200 bao gồm các hạt kết tụ mạnh với đường kính vài trăm nanomet do bản chất từ tính của chúng. Ngoài ra, vật liệu CoFe₂O₄-200 có các hạt kích thước bé trong khoảng 10–5 nm.



Hình 5. Đường đẳng nhiệt hấp phụ – giải hấp phụ N2 của các mẫu cobalt ferrite tổng hợp.



Hình 6. Giản đồ TG-dTG của vật liệu CoFe2O4-200



Hình 7. a) Ảnh TEM và b) Phân bố kích thước hạt của mẫu CoFe2O4-200

3.2 Hoạt tính xúc tác quang của vật liệu tổng hợp

Hình 8 trình bày hiệu suất loại màu MB trong vùng ánh sáng khả kiến của cobalt ferrite. Quá trình xúc tác được chia làm hai giai đoạn. Thứ nhất, cân bằng hấp phụ trong bóng tối trong vòng 60 phút; thứ hai, chiếu sáng bằng đèn dây tóc Osram 160 W. Kết quả cho thấy CF700 có khả năng hấp phụ rất yếu, chỉ đạt 5% đối với MB trong khi đó cobalt ferrite không nung có khả năng hấp phụ MB cao hơn tương ứng với CoFe2O4-140, CoFe2O4-180 và CoFe2O4-200 lần lượt là 59, 63 và 65%. Kết quả này cho thấy vật liệu CoFe2O4 có khả năng hấp phụ rất tốt. Điều này có thể do bản thân CoFe2O4 có khả năng hấp phụ. Mặt khác, trong vật liệu sau thủy nhiệt có mặt carbon hình thành do quá trình thủy nhiệt tinh bột. Loại carbon này có hoạt tính cao, có khả năng hấp phụ tốt MB. Sau 120 phút chiếu sáng, CF700

thể hiện hoạt tính quang xúc tác thấp (20,3%) trong khi đó các vật liệu CoFe₂O₄-140, CoFe₂O₄-180 và CoFe₂O₄-200 thể hiện hoạt tính quang xúc tác loại bỏ chất màu MB lớn hơn tương ứng là 76, 83 và 88%. Kết quả này cho thấy vật liệu CoFe₂O₄-200 có khả năng quang xúc tác tốt nhất.



Hình 8. Hiệu suất phân hủy quang xúc tác MB với các loại xúc tác khác nhau (ĐKTN: V = 100 mL; $C_{MB} = 10$ ppm; $m_{xúc tác} = 0.05$ g; thời gian chiếu sáng: 120 phút; nhiệt độ phòng)

4 Kết luận

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã tổng hợp được vật liệu cobalt ferrite/tinh bột carbon hóa bằng phương pháp thủy nhiệt kết hợp với tinh bột thu được vật liệu CoFe₂O₄-200 có kích thước 10–15 nm. Vật liệu này có diện tích bề mặt riêng tương đối cao (85,2 m²·g⁻¹). Vật liệu cobalt ferrite/tinh bột carbon hóa có tính chất siêu thuận từ và có khả năng hấp phụ cũng như quang xúc tác tốt trong vùng khả kiến, loại bỏ 88% chất màu MB sau 120 phút chiếu sáng.

Thông tin tài trợ

Nghiên cứu được thực hiện dưới sự tài trợ của: Đề tài Khoa học và công nghệ cấp Đại học Huế, mã số DHH2023-04-201; Chương trình học bổng đào tạo thạc sĩ, tiến sĩ trong nước của Quỹ Đổi mới sáng tạo Vingroup (VINIF), mã số VINIF.2023.ThS.142, và được hỗ trợ một phần của Đề tài nhóm nghiên cứu mạnh Đại học Huế, mã số NCM.DHH.2019.08.

Tài liệu tham khảo

- 1. Astruc D. Introduction: Nanoparticles in Catalysis. Chem Rev. 2020;120(2):461-463.
- Chen G, Qiu H, Prasad PN, Chen X. Upconversion Nanoparticles: Design, Nanochemistry, and Applications in Theranostics. Chem Rev. 2014;114(10):5161-5214.
- 3. Skomski R. Nanomagnetics. J Phys Condens Matter. 2003;15(20):R841-R896.
- Cheng F, Peng Z, Liao C, Xu Z, Gao S, Yan C, et al. Chemical synthesis and magnetic study of nanocrystalline thin films of cobalt spinel ferrites. Solid State Commun. 1998;107(9):471-476.
- Moumen N, Veillet P, Pileni MP. Controlled preparation of nanosize cobalt ferrite magnetic particles. J Magn Magn Mater. 1995;149(1-2):67-71.
- 6. Ngo AT, Bonville P, Pileni MP. Nanoparticles of: Synthesis and superparamagnetic properties. Eur Phys J B. 1999;9(4):583-592.
- Davies KJ, Wells S, Upadhyay RV, Charles SW, O'Grady K, El Hilo M, et al. The observation of multi-axial anisotropy in ultrafine cobalt ferrite particles used in magnetic fluids. J Magn Magn Mater. 1995;149(1-2):14-18.
- Yan CH, Xu ZG, Cheng FX, Wang ZM, Sun LD, Liao CS, et al. Nanophased CoFe₂O₄ prepared by combustion method. Solid State Commun. 1999;111(5):287-291.
- Ammar S, Helfen A, Jouini N, Fiévet F, Rosenman I, Villain F, et al. Magnetic properties of ultrafine cobalt ferrite particles synthesized by hydrolysis in a polyol medium. J Mater Chem. 2001;11(1):186-192.
- Kumar Y, Shirage PM. Highest coercivity and considerable saturation magnetization of CoFe₂O₄ nanoparticles with tunable band gap prepared by thermal decomposition approach. J Mater Sci. 2017;52(9):4840-4851.
- Mendelson MI. Average Grain Size in Polycrystalline Ceramics. J Am Ceram Soc. 1969;52(8):443-446.
- 12. Zi Z, Sun Y, Zhu X, Yang Z, Dai J, Song W. Synthesis and magnetic properties of CoFe₂O₄

ferrite nanoparticles. J Magn Magn Mater. 2009;321(9):1251-1255.

- Cedeño-Mattei Y, Perales-Perez O, Tomar MS, Roman F, Voyles PM, Stratton WG. Tuning of magnetic properties in cobalt ferrite nanocrystals. J Appl Phys. 2008;103(7).
- 14. Liu C, Rondinone AJ, Zhang ZJ. Synthesis of magnetic spinel ferrite CoFe₂O₄ nanoparticles from

ferric salt and characterization of the sizedependent superparamagnetic properties. Pure Appl Chem. 2000;72(1-2):37-45.

 Naghshbandi Z, Arsalani N, Zakerhamidi MS, Geckeler KE. A novel synthesis of magnetic and photoluminescent graphene quantum dots/MFe₂O₄ (M = Ni, Co) nanocomposites for catalytic application. Appl Surf Sci. 2018;443:484-491.