



Doctoral Thesis

## Magnetically assisted synthesis of porous anisotropic materials

**Author(s):**

Furlan, Marco

**Publication Date:**

2011

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-007084567> →

**Rights / License:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH Nr. 20097

# **Magnetically Assisted Synthesis of Porous Anisotropic Materials**

A dissertation submitted to the  
**ETH ZURICH**  
for the degree of  
**Doctor of Sciences**

Presented by

**Marco Furlan**

Msc. ETH Chem. Bio. Ing., ETH Zurich  
born on September 23, 1980  
Citizen of Italy

Accepted on the recommendation of

Prof. Dr. M. Morbidelli, examiner

Prof. Dr. W. Stark, co-examiner

Dr. M. Lattuada, co-examiner

2011

## Abstract

The present thesis aims at investigating the preparation of anisotropic materials via self-assembly of magnetic nanoparticles induced by the application of an external magnetic field. A common ingredient for the work is the preparation of magnetic nanocrystals and of polymer-magnetite composites nanoparticles. Magnetic nanocrystals have been synthesized by coprecipitation from iron chloride solutions under alkaline conditions. Different coatings have been employed to render them either hydrophilic or hydrophobic. Polymer-magnetite composites nanoparticles have been prepared through a miniemulsification process, where hydrophobic magnetite nanocrystals, have been dispersed in either a monomeric phase, or a pre-formed polymeric phase dispersed in an organic solvent, and emulsified in water via ultrasonication in presence of an emulsifier. After either polymerization or solvent removal, magnetic nanocolloids are obtained, which by the application of an external magnetic field are assembling into chain-like structures.

Three different strategies have been investigated for the synthesis of anisotropic materials. The first strategy, named magnetic gelation, consists in inducing gelation of electrostatically stabilized magnetic nanocolloids by slowly increasing of the electrolyte concentration in the solution. During the destabilization process an external magnetic field is applied, which results in the alignment of the nanoparticles in the same direction of the applied magnetic field. In order to impart mechanical properties of the obtained materials the nanocolloids have been swollen with additional monomer before gelation and after gelation postpolymerization reaction was used to covalently bound the particles together. It has been shown that the anisotropy of the materials can be tuned either by changing the applied magnetic field or by changing the particle magnetization.

The second strategy, named magnetically-templated sol-gel process, consists in using the magnetic nanocolloids as sacrificial templates in the synthesis of silica monoliths via sol-gel process. Sterically stabilized magnetic nanocolloids have been dispersed in a silica precursor solution in the presence of uniform magnetic field. The particles align themselves instantaneously in the same direction of the magnetic field forming a structured template. The silica then starts nucleating and depositing on the nanocolloids coating them. After calcination the template is removed leading to an anisotropic silica monolith. Different parameters affecting the final structure, mechanical properties and pore size distribution of the materials have been identified. It was found that under appropriate conditions materials can be prepared that show a two orders of magnitude ratio between the elastic modulus values measured in directions parallel and

perpendicular to that of the magnetic field.

The last strategy consists in a new process for the production of ceramic monolith with anisotropic structures, that was named magnetically-assisted gelcasting method. Traditional gelcasting consists in using colloidal dispersions of ceramic particles that are frozen in a given shape by adding a monomer and a crosslinker to the dispersion, so that upon polymerization a hydrogel network is created that locks the particles in a given configuration. In the case of magnetically-assisted gelcasting, silica particles used as a model ceramic material are dispersed in an aqueous ferrofluid. Upon application of an external magnetic field, silica particles acquire a negative magnetic moment proportional to the amount of displaced ferrofluid, which drives their alignment into chain-like structures. The obtained structures have been locked by the formation of a hydrogel network as in traditional gelcasting. The obtained gel has been then calcined in order to remove the polymer and sinter the particles together. The influence of the amount of ferrofluid in the anisotropic mechanical properties has been studied.

## Sommario

Nella presente tesi è stata studiata la preparazione di materiali anisotropi tramite il self-assembly di nanoparticelle magnetiche indotto dall'applicazione di un campo magnetico esterno. Gli ingredienti base usati nei diversi lavori svolti sono dei nanocristalli magnetici e delle nanoparticelle composite, preparate incapsulando i nanocristalli magnetici in una matrice polimerica. I nanocristalli magnetici sono stati sintetizzati usando la coprecipitazione di cloruri di ferro in ambiente alcalino. Diversi leganti sono stati impiegati per rendere i nanocristalli idrofili o idrofobi. Le particelle composite di polimero-magnetite sono state preparate attraverso un processo di miniemulsificazione, dove i nanocristalli di magnetite, idrofobi, sono stati dispersi in una fase monomerica o in una fase formata da un polimero disperso in un solvente organico ed emulsionata in acqua tramite l'uso di ultrasonificazione in presenza di un emulsionante. Dopo la polimerizzazione o la rimozione del solvente si ottiene una dispersione di nanoparticelle composte da magnetite incapsulata in una matrice polimerica. Le particelle vengono poi usate per l'assemblaggio di strutture simili a catene con l'uso di un campo magnetico esterno. Nel presente lavoro sono state analizzate tre differenti strategie per la sintesi di materiali anisotropi. La prima strategia studiata, la "Magnetic Gelation", consiste nella destabilizzazione delle particelle polimero-magnetiche, le quali sono stabilizzate elettrostaticamente tramite l'aumento, in modo controllato, della concentrazione di elettroliti in soluzione. Durante il processo di destabilizzazione un campo magnetico esterno viene applicato in modo da indurre le particelle ad allinearsi nella medesima direzione. Il risultato della gelazione colloidale è un gel soffice che spesso è molto difficile da maneggiare, quindi per ovviare a questo problema le particelle polimero-magnetiche sono state rigonfiate con del monomero addizionale. Una volta che il gel si è formato, la temperatura viene aumentata in modo tale che il monomero polimerizzando legni covalentemente le particelle, dando origine a un materiale più resistente. È stato dimostrato che l'anisotropia del materiale può essere controllata variando l'intensità del campo magnetico o la magnetizzazione delle particelle. La seconda strategia proposta nel presente lavoro, la "Magnetically-templated sol-gel process", si basa sull'uso delle particelle polimero-magnetiche come matrice che viene rimossa alla fine della sintesi di monoliti di silice tramite il metodo del sol-gel. In questa strategia, particelle magnetiche stabilizzate stericamente sono state disperse in una soluzione acquosa composta da acido acetico e da un precursore di silice, e allineate in un campo magnetico. Le particelle allineate formano una matrice su cui si deposita la silice, ricoprendola interamente. Una volta che il gel di silice si è formato la matrice composta dalle particelle

viene rimossa tramite calcinazione, lasciando un monolita di silice anisotropo. La struttura del monolita, le sue proprietà meccaniche, la grandezza e la distribuzione dei pori possono essere variati cambiando differenti parametri di sintesi. Si è constatato che usando condizioni appropriate, possono essere preparati dei materiali che mostrano un rapporto di due ordini di grandezza tra i valori di modulo elastico misurato in direzione parallela e perpendicolare a quella del campo magnetico. L'ultima strategia sviluppata nella presente tesi consiste in un nuovo processo per la preparazione di ceramiche, con strutture anisotrope, il "Magnetically-assisted gelcasting". Questo processo implementa il tradizionale metodo del gelcasting che consiste nell'utilizzare dispersioni colloidali di particelle ceramiche. Queste particelle vengono bloccate in una specifica forma grazie all'aggiunta di un monomero e di un reticolante alla dispersione, in modo tale che, dopo la polimerizzazione, si crea una matrice polimerica, bloccando le particelle in una data configurazione. Nella variante del processo qui proposta dei nanocristalli idrofilici di magnetite vengono dispersi in una soluzione colloidale di particelle di silice, prese come materiale modello, creando un ferrofluido. Applicando un campo magnetico alla dispersione, le particelle di silice assumono un momento magnetico negativo proporzionale alla quantità di ferrofluido spostato da ogni particella. Grazie al momento magnetico acquisito le particelle si allineano in strutture simili a catene nella stessa direzione del campo magnetico. Le strutture sono poi bloccate dalla polimerizzazione del monomero disperso nel ferrofluido. Per ottenere un materiale ceramico il gel ottenuto è stato calcinato per rimuovere il polimero e sinterizzare parzialmente le particelle di silice. È stato dimostrato che la quantità di particelle magnetiche nel ferrofluido influenza le proprietà meccaniche anisotrope.