

Univerzita Palackého v Olomouci
Fakulta přírodovědecká
Katedra fyzikální chemie

**Studium přípravy nanokompozitů na bázi
kovů a jejich oxidů**

Diplomová práce

Autor práce:
Studijní obor:

Bc. Martina Kilianová
Materiálová chemie

Vedoucí diplomové práce:

RNDr. Robert Pucek Ph.D.

Olomouc 2010

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně pod vedením pana RNDr. Roberta Prucka Ph.D., s použitím uvedené literatury.

V Olomouci dne

.....

Martina Kilianová

Ráda bych poděkovala panu RNDr. Robertu Pruckovi Ph.D., za odborné vedení a cenné rady, které mi poskytl k vypracování této diplomové práce.

Bibliografická identifikace:

Jméno a příjmení autora:	Bc. Martina Kilianová
Název práce:	Studium přípravy nanokompozitů na bázi kovů a jejich oxidů
Typ práce:	Diplomová práce
Pracoviště:	Katedra fyzikální chemie
Vedoucí práce:	RNDr. Robert Pucek, Ph. D.
Rok obhajoby práce:	2010
Abstrakt:	V předložené diplomové práci byla studována příprava nanokompozitů na bázi stříbra a magnetických oxidů železa. Jako oxidů železa bylo jednak využito nanočástic maghemitu a magnetitu dodaných z Nanocentra UP Olomouc, ale také byly oxidy připravovány prostřednictvím metody, spočívající v hydrolýze směsi železité a železnaté soli 10 molárním roztokem hydroxidu sodného. Reprodukovatelný postup přípravy nanokompozitů $\text{Ag@Fe}_3\text{O}_4$ a $\text{Ag@}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ využívající redukčních vlastností D-maltosy byl prokázán pomocí TEM snímků, magnetických, rentgenostrukturních měření (XRD) a pomocí metody atomové absorpční spektroskopie (AAS). U nanokompozitů byla testována jejich antibakteriální a antifungální aktivita.
Klíčová slova:	Nanokompozity, oxidy železa, nanočástice stříbra, antibakteriální aktivita, antifungální aktivita

Počet stran: 97

Počet příloh: 0

Jazyk: čeština

Bibliographical identification:

Author's first name and surname: Bc. Martina Kilianová

Title: Study of Preparation of Metal and Metal Oxides
Nanocomposites

Department: Department of Physical Chemistry

Type of thesis: Master

Supervisor: RNDr. Robert Pucek, Ph. D.

The year of presentation: 2010

Abstract: The thesis deals with the preparation of nanocomposites of silver and magnetic iron oxide. Nanoparticles of magnetite and maghemite (supplied from Centre for Nanomaterial Research, Palacký University, Olomouc) were used as iron oxides. Other samples of iron oxide nanoparticles were prepared by solution method based on the hydrolysis of mixture of iron and iron salts using 10 molar solution of sodium hydroxide. Nanocomposite of $\text{Ag}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ and $\text{Ag}@\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ were reproducibly prepared using mild reducing agent (maltose) as demonstrated by TEM images, magnetic, X-ray measurements (XRD) and atomic absorption spectroscopy (AAS). The antibacterial and antifungal activity of the prepared nanocomposites was examined.

Keywords: Nanocomposites, iron oxide, silver nanoparticles, antibacterial activity, antifungal activity

Number of pages: 97

Number of appendices: 0

Language: Czech

Obsah

1. Úvod.....	10
2. Teoretická část.....	11
2. 1. Nanotechnologie.....	11
2. 1. 1. Využití nanotechnologií.....	12
2. 2. Disperzní systémy	14
2. 2. 1. Klasifikace disperzních systémů.....	14
2. 2. 2. Koloidní disperzní systémy.....	15
2. 2. 3. Optické vlastnosti koloidních disperzí.....	16
2. 2. 3. 1. Rozptyl světla.....	16
2. 2. 3. 2. Dynamický rozptyl světla.....	18
2. 2. 3. 3. Absorpce světla.....	19
2. 2. 4. Molekulárně kinetické vlastnosti.....	20
2. 2. 5. Elektrické vlastnosti.....	21
2. 2. 6. Stabilita koloidních disperzí.....	22
2. 3. Magnetické vlastnosti látek.....	25
2. 3. 1. Ferrofluidy.....	31
2. 4. Nanokompozity.....	34
2. 5. Prekurzory nanokompozitů.....	35
2. 5. 1. Oxidy železa.....	35
2. 5. 2. Příprava nanočástic oxidů železa.....	36
2. 5. 3. Nanočástice mědi.....	39
2. 5. 4. Nanočástice stříbra (koloidní stříbro).....	40
2. 6. Syntézy nanokompozitních systémů.....	42
2. 6. 1. Syntéza nanokompozitního systému $\text{Ag@Fe}_3\text{O}_4$	42
2. 6. 2. Syntéza nanokompozitního systému $\text{Au@Fe}_3\text{O}_4$ a $\text{Ag@Fe}_3\text{O}_4$	42
2. 6. 3. Syntéza nanokompozitního systému Au@TiO_2	43
2. 6. 4. Syntéza nanokompozitního systému Ag@SiO_2	43
2. 6. 5. Syntéza nanokompozitního systému Ag@ZnO	43
2. 6. 6. Syntéza nanokompozitního systému $\text{M@Fe}_2\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Al, Ti, Zn, Cu}$).....	44

2. 6. 7. Syntéza nanokompozitního systému kov@TiO ₂	44
2. 6. 8. Syntéza nanokompozitního filmu Cu@Ag.....	44
2. 6. 9. Syntéza nanokompozitního systému Ag@Cu.....	45
3. Experimentální část.....	47
4. Výsledky a diskuse.....	53
4. 1. Syntéza nanočástic oxidů železa hydrolýzou solí železa pomocí NaOH.....	53
4. 2. Syntéza nanokompozitů na bázi kov – oxid kovu, resp. oxid kovu - kov.....	65
4. 3. Syntéza nanokompozitů na bázi kov – oxid kovu v přítomnosti APTES.....	83
4. 4. Stanovení antibakteriální aktivity nanokompozitů.....	86
5. Závěr.....	90
6. Summary.....	92
6. Literatura.....	94

1. Úvod

Žijeme v 21. století, v době, která nám nabízí nejrůznější možnosti technického rozvoje od aplikací výpočetní techniky, přes moderní léčebné metody až po cestování do vesmíru. Dokonalejší a výkonnější technika se vyvíjí s tím, jak se rozšiřují hranice poznání člověka. Od poloviny 20. století se stala aktuální oblast nanotechnologií, která pracuje s nanostrukturami a snaží se sestrojít zařízení na molekulární úrovni, tak jak to od pradávna dělá samotná příroda [1].

Nanočástice jsou předmětem velkého vědeckého zájmu, protože tvoří most mezi kompaktním materiálem a jeho atomovou strukturou. Vlastnosti materiálu se mění tím, když se jeho velikost blíží do oblasti nanometrových rozměrů, a tedy tím, jak nabývá na důležitosti procentní zastoupení materiálů na povrchu částice. Zvláštní vlastnosti nanočástic proto částečně pochází z toho důvodu, že zde, na rozdíl od větších množství materiálu, převládají atomy tvořící povrch částice. Nanočástice určitého materiálu tím pádem mají mnoho zvláštních vlastností ve srovnání s mikročásticemi tohoto materiálu.

Typický příklad takového nanomateriálu představují například nanočástice stříbra, unikátní díky svým optickým katalytickým a biologickým vlastnostem. Jako výhodné se jeví i vytvoření nanokompozitu, který by zachoval užitečné vlastnosti nanočástic stříbra a současně by druhá složka přispěla k možnosti jejich cílené aplikaci v konkrétní oblasti použití. Z tohoto hlediska se do budoucna nabízí výhodná kombinace užitečných vlastností nanočástic stříbra s výhodnými magnetickými, případně i katalytickými vlastnostmi oxidů železa. Nanočástice oxidů železa vykazují biokompatibilitu, netoxičnost, vysokou hodnotu saturační magnetizace a chemicky aktivní povrch (tj. lehce se na jejich povrch vážou různé sloučeniny) [2]. Takové magnetické částice budou mít velké využití v budoucnosti, vzhledem k možnosti jejich přesného směřování do určité části organismu či využití jejich magnetických vlastností k modifikaci různých povrchů. Současně lze využitím magnetického nosiče provést jednoduchou a velmi účinnou separaci takových částic z roztoku po vlastní aplikaci v praxi [3]-[6]

Proto se tato diplomová práce zabývá problematikou přípravy nanokompozitů na bázi kovů a oxidů kovů a jejich následným využitím při testování antibakteriální aktivity a cytotoxicity.

2. Teoretická část

2.1. Nanotechnologie

Vize nanotechnologie byla naznačena koncem 50. let americkým fyzikem Richardem Feynmanem. Poukázal na fakt, že všechno živé v přírodě pracuje na úrovni atomů a molekul. Člověk teprve nedávno nahlédl do tajů základním biochemických procesů, když rozluštil genetické kódy rostlin a živočichů, ale příroda již spoustu let umí na základě těchto zákonitostí „vybudovat“ nepřeberné množství organismů, od bakterií a rostlin, přes hmyz a živočichy, až po lidské bytosti. Richard Feynman tehdy položil vědeckému světu otázku: když to umí příroda, tak proč ne my [7],[8]?

Pojmy nanotechnologie a nanomateriály pronikají do povědomí člověka stále více a více, útočí na nás z reklam na protiplísňové ponožky, na keramické pánve odolné proti poškrábání, na opalovací krémy, které téměř nepropouští UV záření, ale i ze seriózních článků, které se zabývají dopady nanotechnologií a používáním výrobků obsahujících nanomateriály na lidské zdraví i na všechny složky životního prostředí.

Co to tedy nanomateriály a nanotechnologie jsou? Nanočástice jsou charakterizovány velikostí od cca 1 nm do cca 100 nm alespoň v jednom směru ($1 \cdot 10^{-7}$ až 10^{-9} m; pro ilustraci, rozměry jednotlivých atomů jsou řádově 10^{-10} m) a určitým prostorovým uspořádáním, mohou vytvářet nanodrátky, nanotrubičky, nanokompozity, tenké filmy nebo vrstvy. Další zajímavou charakteristikou je obrovský nárůst poměru plochy povrchu k objemu částic nanomateriálu - počet atomů vytvářejících povrch nanočástic je nepoměrně vyšší než počet atomů uvnitř částice. Tento poměr velmi silně ovlivňuje většinu chemických a fyzikálních vazeb na hranicích zrn v materiálu. Rozdílné jsou také vazby nanočástic se základní hmotou kompozitních materiálů. Nakonec, chování nanočástic se již neřídí zákonitostmi běžné fyziky, chování atomů je komplikovanější a řídí se kvantovou fyzikou a kvantové jevy vedou k naprosto novým možnostem.

I když dnes víme o vlastnostech atomů velmi hodně, prozatím málo víme o tom, jak se chovají jejich seskupení velikosti nanočástic a jak vznikají jejich někdy neočekávané vlastnosti. Při konstrukci zařízení manometrových rozměrů je možno postupovat dvěma

způsoby a to buď „shora dolů“ (bottom-up) nebo „zdola nahoru“ (top-down). Pro první způsob je charakteristická výroba menších objektů obdobnými metodami, jaké se používají při výrobě větších objektů (např. litografické metody v mikroelektronice). Pro druhý způsob je charakteristická syntéza větších objektů z menších (chemické metody). Zatím se žádný způsob neukázal ve světě nanotechnologií jako zcela univerzální.

2. 1. 1. Využití nanotechnologií

Medicína

Mezi jedno z mnoha možných využití patří cílená likvidace tumorů, kde se využívá absorpčních schopností nanočástic cíleně usazených v nádorových tkáních. Po ozáření infračerveným laserovým nebo vysokofrekvenčním elektromagnetickým zářením dochází k destrukci nádorové tkáně. V terapii nádorů se nanočástice nejčastěji využívají u nádorů prostaty, jejichž podstata spočívá ve shromáždění dostatečného množství magnetických nanočástic oxidu železa v buňkách nádoru, které se rozkmitají vnějším vysokofrekvenčním magnetickým polem a zahřejí k teplotě kolem 50 stupňů. Tím dojde ke zničení nádorových buněk. Ve stadiu klinických testů je i léčba u nádorů mozku.

Nanočástice na bázi oxidů železa se mohou využívat i při vyšetřování jater magnetickou rezonancí.

K cílené dopravě léčiv na určené místo dobře slouží nanočástice, které jsou schopny nést lék a stát se jeho dopravci do těla. Při tom chrání medikament před zničením v různých prostředích organismu a dopraví jej přesně tam, kde je ho zapotřebí. Nástup jejich účinnosti je také daleko časnější.

Elektronika

Nanomateriály jsou hojně využívány i v elektronice, například jako vysokokapacitní záznamová média (nosiče dat s velmi vysokou hustotou záznamu), logické obvody na molekulární úrovni, zobrazovací zařízení s vysokým rozlišením, fotomateriály, fotočlánky s dlouhou životností, palivové články (například nové palivové články, které budou vhodné i pro efektivní skladování vodíku), vysokokapacitní baterie, čidla, detektory a mnohé další.

Strojírenství a stavebnictví

Využití nanomateriálů dává možnost vzniku například novým, superpevným materiálům, supertvrdým povrchům materiálů s nízkým třením, odolnějším proti poškrábání, odolnějším proti vodě, samočisticím otěruvzdorným lakům, kompozitním materiálům, izolačním materiálům nové generace, samočisticím fasádním nátěrům, antiadhezním obkladům a dalším a dalším [8].

2. 2. Disperzní systémy

Máme dva typy disperzních systémů - heterogenní (nestejnorodý) a homogenní (stejnorodý). Heterogenní systém obsahuje dvě fáze, první tvoří disperzní podíl a druhá disperzní prostředí. Je to tedy směs, kde jedna látka (dispersum) je určitým způsobem rozptýlená v druhé (dispersens) [9]. Příkladem může být směs vody a menšího množství oleje. Mezi částicemi dispergované fáze a prostředím, které je obklopuje, existuje určitá hranice. Částice heterogenního systému lze opticky pozorovat přímo nebo po dostatečném zvětšení. Homogenní disperzní systém obsahuje dvě složky a jen jednu fázi, jedna složka tvoří opět disperzní podíl a druhá disperzní prostředí. Složka disperzního podílu je ve složce tvořící disperzní prostředí rozptýlena v tak drobných částicích (atomy, molekuly, ionty), že zde nelze uvažovat o rozhraní mezi těmito částicemi a disperzním prostředím. Příkladem může být rozpuštěný cukr ve vodě, kdy získáme jednofázový, homogenní, dvousložkový systém. Každá složka je tedy sama o sobě chemicky jednotnou látkou. Jednofázové systémy jsou opticky stejnorodé, rozptýlenou složku v nich nelze opticky rozlišit.

Jednofázové systémy ale mohou obsahovat i více než dvě složky. Vícefázové systémy jsou zpravidla také systémy vícesložkovými, protože každá fáze má obvykle jiné chemické složení. Existují však i dvoufázové jednosložkové systémy.

2. 2. 1. Klasifikace disperzních systémů

Disperzní systémy lze třídit podle různých kritérií, jako je velikost či tvar dispergovaných částic a nebo skupenství disperzního prostředí a disperzního podílu. Částice disperzního podílu mohou být různě velké. U částic kulového tvaru lze velikost vyjádřit tzv. stupněm disperzity – převrácená hodnota velikosti průměru částice. Je-li tedy disperzní podíl rozptýlen jemněji, říkáme, že má vyšší stupeň disperzity.

Podle velikosti částic, lze disperzní systémy rozdělit do třech skupin :

1. disperze analytické (do přibližně 1 nm), jedná se o pravé roztoky.
2. disperze koloidní (přibližně 1-1000 nm)
3. disperze hrubé (přibližně 1 μm a větší)

Systémy nazýváme monodisperzní, mají-li všechny částice disperzního podílu stejnou velikost. Vyskytují-li se naopak v systému částice s různou velikostí, jedná se o systém

polydisperzní [10],[11].

2. 2. 2. Koloidní disperzní systémy

Jako koloidně disperzní soustavu označujeme dvou nebo vícefázovou, tj. heterogenní soustavu, ve které je alespoň jedna z fází tvořena velice malými částicemi, jejichž rozměry nicméně převyšují molekulární rozměry. Takové částice jsou částicemi fázovými s fyzikálně chemickými a mechanickými charakteristikami, které jsou vlastní dané fázi a se zcela zřetelným rozhraním vzhledem k prostředí, které tyto částice obklopuje. Rozsah stupně disperzity (stupeň disperzity je převrácená hodnota příčného lineárního rozměru částice), který zahrnuje současná koloidní chemie, je velice široký. Spadají do ní vysocedisperzní soustavy s rozměry částic přibližně od několika nanometrů po zlomky mikrometru, v tradičním pojetí koloidně disperzní soustavy, pro které je charakteristická aktivní účast v Brownovu pohybu a z toho plynoucí molekulárně kinetické jevy (difúze, osmosa). Specifický mezifázový povrch pro takové soustavy může dosahovat desítky a stovky m^2 na jeden gram disperzní fáze. Soustavy s částicemi jejichž rozměry nabývají velikosti mikrometru a jejichž specifický mezifázový povrch je roven nebo je menší než $1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ se obvykle nazývají hrubě disperzní. Pod tento pojem zahrnujeme soustavy s velice širokým spektrem částic, od jemných prášků po šterk. Některé vlastnosti těchto soustav mohou být podobné vlastnostem vysokodisperzních soustav.

Podle skupenského stavu disperzní fáze a disperzního prostředí je možné pro dvoufázové soustavy uvést osm kombinací. V případě pevné disperzní fáze (při nižších koncentracích disperzní fáze) a kapalného disperzního prostředí se tyto soustavy označují jako soly, resp. aerosoly.

Podle charakteru mezimolekulových interakcí na fázovém rozhraní mohou být všechny disperzní soustavy rozděleny na dvě velké skupiny. Jednu skupinu tvoří lyofilní soustavy, pro které je charakteristický vysoký stupeň příbuznosti disperzní fáze a disperzního prostředí a rovněž tak vysoký stupeň vykompenzování vazeb na rozhraní. Takové koloidní soustavy se mohou vytvářet samovolně a dosahují plné termodynamické stability jak s ohledem na zpětnou agregaci do makrofáze, tak i vzhledem k dalšímu dispergování na molekulové rozměry částic. Druhou skupinu tvoří různé lyofobní koloidně disperzní a

hrubě disperzní soustavy, ve kterých jsou disperzní fáze a disperzní prostředí „méně příbuzné“ a rozdíly mezi chemickým složením a strukturou hraničních fází se projevují ve značné nevykompenzovanosti povrchových sil (v přebytku energie) na fázovém rozhraní. Takové soustavy nejsou termodynamicky stabilní a vyžadují speciální stabilizaci [12].

2. 2. 3. Optické vlastnosti koloidních disperzí

Optické vlastnosti solů jsou určovány vlastnostmi koloidních částic, takže z optických charakteristik je možné zjistit rozměr i tvar částic nezjistitelných optickým mikroskopem. Výsledky studia optických vlastností usnadňovaly kvantitativní výklad takových dějů, jako je difúze, Brownův pohyb, sedimentace a koagulace. Při dopadu světelného paprsku na koloidní systém lze pozorovat průchod světla, lom světelných paprsků částicemi disperzní fáze, odraz světla od částic disperzní fáze, rozptyl světla, jež se projevuje opalescencí, absorpci světla disperzní fází s přeměnou energie světelného paprsku na teplo. Nejcharakterističtější pro koloidní systémy je rozptyl a absorpce světla. Kovové soly vykazují, pokud jde o absorpci i o rozptyl světla, anomální vlastnosti ve srovnání s ostatními soly.

2. 2. 3. 1. Rozptyl světla

Zákal, který lze pozorovat u solů, je dán rozptylem a odrazem světla. Rozptyl světla nastane pouze tehdy, jestliže je vlnová délka světla větší než velikost částice disperzní fáze. Když je vlnová délka mnohem menší ve srovnání s velikostí částice, dochází k odrazu světla. Rozptýlené světlo má tu specifickou vlastnost, že se šíří všemi směry. Intenzita rozptýleného světla je v různých směrech různá.

Rayleigh odvodil pro elektricky nevodivé sférické částice, jejichž poloměr je menší než $0,1$ až $0,05\lambda$ a jsou od sebe dostatečně vzdálené, rovnici:

$$\varphi_r = 24\pi^3 \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2 \frac{\nu W^2}{\lambda^4} \varphi_0 \quad (1)$$

která vyjadřuje závislost mezi hustotou světelného toku ϕ_0 dopadajícího světla a hustotou světelného toku ϕ_r světla rozptýleného objemovou jednotkou systému. V uvedené rovnici

je n_1 index lomu disperzní fáze, n_0 - index lomu disperzního prostředí, v - počet částic v objemové jednotce, V - objem jedné částice a λ - vlnová délka světla.

Součin $24\pi^3 \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right) \frac{vV^2}{\lambda^4}$ se nazývá turbidita soustavy τ .

Rayleighovu rovnici lze použít pro částice o velikosti menší než desetina vlnové délky světla, tj. max. 40 až 70 nm. Pro větší částice platí, že ϕ_r je nepřímo úměrné nikoli čtvrté, nýbrž nižší mocnině λ , což znamená zvýšení rozptylu světla. Jakmile se částice zvětší natolik, že jejich rozměr znatelně převyšuje λ , přechází rozptyl světla v odraz, který není funkcí vlnové délky.

Na základě Rayleighovy rovnice lze vyvodit několik závěrů:

1. Pro částice dané velikosti je hustota toku rozptýleného světla přímo úměrná koncentraci solu, čehož je možno využít ke stanovení koncentrace disperzní fáze na základě měření rozptylu světla daným solem. Při velmi vysokých koncentracích však vzniká vícenásobný rozptyl a je tedy nutné do Rayleighovy rovnice zavést určité korekce.

2. Hustota toku rozptýleného světla je úměrná druhé mocnině objemu částice nebo, u kulových částic, šesté mocnině jejich poloměru. V oblasti, kde platí Rayleighovy rovnice, vede zmenšení částic při zachování koncentrace solu k příslušnému zmenšení rozptylu světla.

3. Bezbarvé soly při bočním osvětlení bílým světlem modravě opaleskují, a to díky tomu, že dochází především k rozptylu paprsků o malých vlnových délkách, protože ϕ_r je nepřímo úměrné λ^4 .

V procházejícím světle se naopak tyto soly zbarvují do červena, protože při průchodu světla solem mizí ze spektra v důsledku rozptylu modré paprsky. Je-li systém osvětlen monochromatickým světlem, pak tyto jevy nenastávají, neboť rozptýlené světlo může mít pouze takovou vlnovou délku jako světlo dopadající.

4. Opalescence solů (zvláště kovových) je intenzivnější než opalescence roztoků vysokomolekulárních látek, což je způsobeno jednak větší hustotou, jednak větším indexem lomu disperzní fáze.

Vše, co bylo dosud uvedeno, se týká rozptylu světla bezbarvými koloidními částicemi, které nevedou elektrický proud. Při specifické absorpci paprsků některých vlnových délek přestává platit závislost mezi hustotou toku rozptýleného světla a veličinami λ^4 a V^2 podle Rayleighovy rovnice (mění se stupeň polarizace rozptýleného světla, atd.).

Při ozáření elektricky vodivých částic bylo zjištěno, že intenzita opalescence nevzrůstá s klesající vlnovou délkou, ale že prochází maximem, které je pro jednotlivé kovy charakteristické. Pokud se stupeň disperzity zmenšuje, pak se maximum posouvá k dlouhovlnné oblasti, jestliže stupeň disperzity vzrůstá, tak dochází k posunu maxima do krátkovlnné oblasti. Dále je známo, že opalescence čtných kovových solů vykazuje individuální zvláštnosti [13].

2. 2. 3. 2. Dynamický rozptyl světla

Při obecném rozptylu světla je světlo, rozptýlené od různých částic, v náhodné fázi, takže nedochází k jeho interferenci. Při použití laseru je světlo koherentní a po jeho interakci s částicemi k interferenci dochází. Protože se malé částice v kapalině pohybují díky Brownovu pohybu, mění se vzdálenost, kterou musí urazit rozptýlené světlo k detektoru. Rozptýlené vlnění může interferovat v závislosti na vzdálenosti mezi částicí a detektorem. Výsledkem jsou fluktuace intenzity rozptýleného záření okolo průměrné hodnoty intenzity. Z fluktuací intenzity se získá korelační funkce, která představuje vztah mezi průměrem intenzity v čase $(t + \tau)$ a v čase t . Při velkém τ (zpoždění) jsou $I(t)$ a $I(t+\tau)$ na sobě nezávislé, zatímco při velmi krátkém zpoždění na sobě závislé jsou. V případě kulovitých částic stejných velikostí lze korelační funkci vyjádřit v jednoduchém exponenciálním tvaru.

$$g(\tau) = \exp(-\tau/\tau_c), \quad (2)$$

kde parametr τ_c je úměrný difúznímu koeficientu D částic:

$$\tau_c = 1/2DQ^2 \quad (3)$$

kde Q je vlnový vektor.

Vynesením $\ln g(\tau)$ proti τ se získá τ_c . Hydrodynamický poloměr částic R je, za použití Stokes-Einsteinovy rovnice pro difúzní koeficient ($D = kT/6\pi\eta a$), dán vztahem :

$$R = (kT/6\pi\eta)Q^2\tau_c \quad (4)$$

V praxi se měří τ_c při různých úhlech rozptylu (různých hodnotách Q) a vynáší se $1/\tau_c$ proti Q^2 , čímž se získává D a odtud R [19].

Metoda kvazielastického rozptylu světla je v současné době široce používána pro stanovení velikosti koloidních částic. Obvykle jsou výsledky v přiměřeně dobré shodě s výsledky elektronového mikroskopu. Určité nesrovnalosti ve výsledcích mohou být přisouzeny buď rozdílu mezi hydrodynamickým poloměrem (který může zahrnovat solvatační obal nebo naadsorbovanou vrstvu na povrchu částic) a skutečným poloměrem nebo změnám ve velikosti částice vznikajícím při přípravě vzorku pro elektronový mikroskop (vysoušení) či změnám pocházejícím od ozařování elektrony. V případě polydisperzních systémů se musí vzít do úvahy pohyb částic rozdílných velikostí a korelační funkce má poté složitější formu [15].

2. 2. 3. 3. Absorpce světla

Při rozptylu světla (jestliže se světlo neabsorbuje) se snižuje intenzita procházejícího svazku paprsků o hodnotu, která se rovná celkové intenzitě světla rozptýleného do všech směrů. Vztah mezi intenzitou I procházejícího světelného toku v době x a snížením jeho intenzity na úkor rozptylu v elementu objemu s jednotkovým průřezem a tloušťkou dx lze vyjádřit rovnicí:

$$dI = - \tau I dx \quad (5)$$

kde τ je turbidita soustavy.

Výsledkem integrace tohoto výrazu je Bougerův – Lambertův – Beerův zákon:

$$I = I_0 \cdot e^{-\tau x} \quad (6)$$

kde I_0 je intenzita světelného toku v bodě $x = 0$. Turbidita soustavy τ představuje veličinu reciprokou k vzdálenosti, na které intenzita procházejícího světla klesá $e -$ krát. Veličina τ se také nazývá zdánlivý absorpční koeficient.

V případě rozptylu a absorpce světla částicemi elektricky vodivými a částicemi absorbujícími světlo v případě vlastního zabarvení disperzní fáze je snížení světelného toku

při průchodu světla disperzní soustavou podmíněno dvěma jevy. Výše zmíněnou zdánlivou absorpcí následkem rozptylu světla a skutečnou absorpcí světla částicemi s přeměnou energie světelné vlny na energii tepelnou [12].

Absorpce, podobně jako rozptyl světla kovovými soly, dosahuje maxima při určitých hodnotách vlnových délek a při jistých poloměrech částic. Z rostoucím stupněm disperzity solu se maximum absorpční křivky posouvá do krátkovlnné oblasti, přičemž velikost extrému zpočátku roste a potom klesá. Strmý nárůst absorpce světla s rostoucí disperzitou je zapříčiněn velkou absorpční schopností kovů. Při stejné koncentraci disperzní fáze budou tedy vysokodisperzní kovové soly absorbovat tím více, čím vyšší bude stupeň jejich disperzity [13].

2. 2. 4. Molekulárně kinetické vlastnosti

Oproti pravým roztokům vykazují soly velmi pomalou difúzi a malý osmotický tlak. Zpomalení difúze a malý osmotický tlak ukazují na to, že soly obsahují poměrně velké částice.

Difúze je ovlivňována rozměrem rozpuštěných částic, poněvadž čím jsou větší, tím obtížněji se v důsledku rostoucího odporu prostředí molekul rozpouštědla pohybují, a proto difúze částic v solech probíhá velice pomalu.

Pro osmotický tlak lyosolů je typická jeho malá hodnota a nestálost. Osmotický tlak je určen pouze počtem částic v objemové jednotce a nezávisí na jejich povaze a velikosti. Hodnoty osmotického tlaku libovolného solu jsou malé, protože v důsledku velké hmotnosti koloidních částic je počet částic v objemové jednotce solu, při stejné hmotnostní koncentraci, vždy podstatně menší než u pravého roztoku. Poměr osmotických tlaků dvou solů, se stejnou disperzní fází, o stejné koncentraci, ale s různou velikostí částic je nepřímo úměrný poměru třetích mocnin poloměrů částic. Z toho vyplývá, že i nevelké rozdíly v poloměru částice vyvolávají velké rozdíly osmotického tlaku. Při agregaci částic osmotický tlak klesá a při rozpadu agregátů na prvotní částice zase naopak vzrůstá.

Schopnost disperzní soustavy uchovávat rovnoměrné rozdělení částic v celém objemu se označuje jako sedimentační nebo kinetická stálost soustavy. O sedimentační stálosti nebo nestálosti má smysl hovořit pouze u volně disperzních systémů, kdy je každá částice volná a podléhá tepelnému případně Brownovu pohybu. Hrubě disperzní systémy (prach,

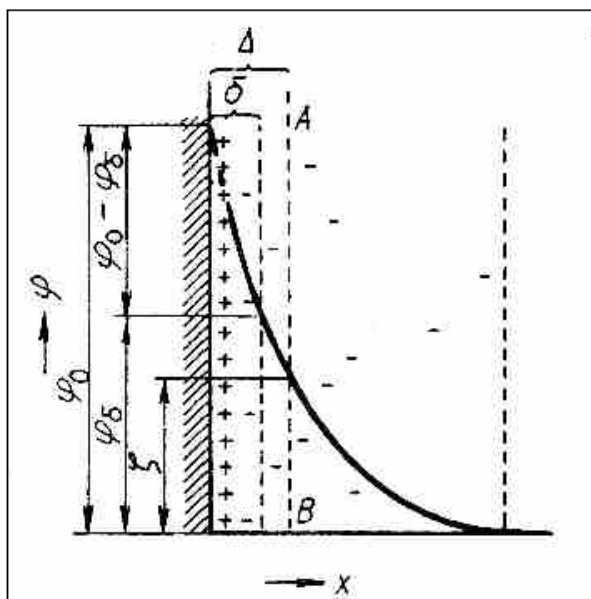
písek ve vodě) jsou sedimentačně nestálé a usazují se, protože jejich částice jsou těžké a prakticky nemohou Brownovu pohybu podléhat. Vysoce disperzní systémy (plyny, pravé roztoky) jsou naopak vysoce stálé, poněvadž tepelný pohyb a schopnost difundovat je jim vlastní. Koloidní systémy (aerosoly, lyosoly) jsou z hlediska sedimentační stálosti přechodnými systémy.

2. 2. 5. Elektrické vlastnosti

Přítomnost částic disperzní fáze a široce rozvinutého fázového rozhraní v disperzních soustavách podmiňuje zvláštní ráz jejich elektrických vlastností a především vznik tzv. elektrokinetických jevů. Podobně jako malý jednoduchý ion kolem sebe vytváří iontovou atmosféru protiiontů, tak se i kolem nabitě koloidní částice seskupují malé ionty opačného znaménka, takže na povrchu této částice vznikají dvě nabitě vrstvy, tzv. elektrická dvojvrstva. V elektrické dvojvrstvě lze vymezit dvě základní části. Kompaktní část bližší k povrchu, kde působí adsorpční síly, a vzdálenější difúzní část, kde lze tyto adsorpční síly zanedbat. Vzhledem k povrchovému náboji koloidních částic existuje potenciálový rozdíl mezi jejich povrchem a roztokem. Lze rozlišit dva druhy potenciálových rozdílů. Prvním z nich je elektrochemický potenciál, jehož hodnota je dána celkovým potenciálovým rozdílem mezi povrchem částice a objemem kapaliny. Je odpovědný za jevy spojené s vedením elektrického proudu a za membránové potenciály. Druhým potenciálem je elektrokinetický potenciál (ζ potenciál, zeta potenciál), jímž se rozumí potenciálový rozdíl mezi objemem kapaliny a tenkou vrstvou protiiontů poutanou k povrchu částice. Podle Sterna je první vrstva, a s ní i několik vrstev protiiontů, přitahována k povrchu jak elektrostatickými, tak adsorpčními silami. Část protiiontů tedy zůstává v blízkosti povrchu, ve vzdálenosti řádově 1 až 2 molekulových průměrů, což lze popsat modelem deskového kondenzátoru. V této adsorpční vrstvě dochází k prudkému poklesu elektrického potenciálu. Zbylé protiionty, nutné ke kompenzaci náboje iontů určujících potenciál, vytváří v důsledku tepelného pohybu difúzní část elektrické dvojvrstvy. Schéma Sternovy elektrické dvojvrstvy je uvedeno na obr. č. 1. Ze schématu je zřejmé, že celkový potenciálový rozdíl se skládá z poklesu potenciálu φ_δ difúzní části dvojvrstvy a z rozdílu potenciálů ($\varphi_0 - \varphi_\delta$) mezi vrstvami, jež se pokládají za desky modelového kondenzátoru.

Po přidavku elektrolytu do systému se bude difúzní vrstva stlačovat a stále více protiiontů se ocitne v adsorpční vrstvě. Zeta potenciál se bude snižovat, až dosáhne téměř nulové hodnoty. Při ředění systému se difúzní vrstva naopak rozšiřuje a zeta potenciál vzrůstá.

Zeta potenciál, jež je odpovědný za elektrokinetické jevy (elektroforéza, elektroosmóza), je také veličinou ovlivňující významně stabilitu koloidní soustavy. Vliv na jeho hodnotu mají zejména přidavky elektrolytů, pH, koncentrace koloidního systému, teplota a charakter disperzního prostředí [13].



Obr. č. 1: Elektrická dvojvrstva s příslušným průběhem potenciálu

2. 2. 6. Stabilita koloidních disperzí

Pod pojmem stabilita lyofobních, tj. principiálně termodynamicky, nerovnovážných disperzních soustav, se rozumí jejich schopnost bránit se průběhu procesů vedoucích ke změně jejich struktury, stupně disperzity, charakteru rozdělení částic podle rozměrů. Lze rozlišovat sedimentační a agregátní stálost disperzních soustav. Sedimentační stálost představuje stabilitu soustavy vůči snížení potenciální energie částic disperzní fáze při jejich sedimentaci působením gravitační síly. Agregátní stálost představuje schopnost soustavy klást odpor procesům, které vedou ke snížení Helmholtzovy energie rozhraní částic disperzní fáze s disperzním prostředím. Jako procesy vedoucí ke snížení

Helmholtzovy energie mezifázových rozhraní se uplatňují izotermický převod látky z malých částic ke větším, koalescence (splývání částic) a koagulace (agregace částic při jejich spojování). Při koalescenci je celkové snížení Helmholtzovy povrchové energie způsobeno zmenšením plochy fázového rozhraní aniž dochází ke změně hodnoty povrchové energie. Při koagulaci, zejména v těch případech, kdy mezi částicemi zůstávají zbytkové mezivrstvy disperzního prostředí, se velikost plochy fázového rozhraní prakticky nemění nebo se mění neznatelně a ke zmenšování velikosti Helmholtzovy energie dochází v důsledku částečného nasycení nevykompenzovaných molekulárních sil na povrchu částic.

Na rozdíl od pravých roztoků jako úplně stabilních systémů jsou koloidní roztoky agregátně nestálé (labilní). To znamená, že koloidně rozpuštěná látka se poměrně snadno vylučuje z roztoku, koaguluje, už působením nepatrných vnějších vlivů. V koloidním roztoku se pak vytváří sraženina, která je agregátem původních částic. Agregátní nestálost koloidních soustav se obvykle projevuje tím více, čím jsou koncentrovanější a proto velmi často nelze získat typické koloidní systémy o dostatečné koncentraci. Koloidní soustavy mají značně rozdílnou agregátní stálost, některé vydrží pouze několik sekund, jiné mohou existovat poměrně dlouhou dobu.

K vlivům způsobujícím koagulaci patří ohřívání, zmrazování, intenzivní míchání a především přidávání nepřilíš velkých množství elektrolytů (koagulatorů). Koagulace vyvolaná elektrolyty probíhá i tehdy, když elektrolyty nereagují chemicky s koloidně rozpuštěnou látkou. Koagulace tedy není chemický, ale fyzikální děj.

Přídavek elektrolytů do lyofobních soustav zrychlí prudce koagulaci. Po překročení kritické koncentrace dosahuje rychlost koagulace limitní hodnoty, která charakterizuje rychlou koagulaci. Lyofilní koloidní soustavy koagulují jen při velké koncentraci přidávaného elektrolytu, řádově při jednotkách mol.dm^{-3} . Kritická koncentrace elektrolytů se pro lyofobní soustavy prudce snižuje s růstem náboje iontů nesoucích opačný náboj než mají koloidní částice.

Se stabilitou souvisí také již zmiňovaný zeta potenciál. Obecně lze říci, že čím vyšší je absolutní hodnota zeta potenciálu, tím stabilnější je v důsledku silnějšího elektrostatického odpuzování částic daný koloidní systém. Hodnota tohoto potenciálu je ovlivňována několika faktory. Indiferentní elektrolyty nemohou podstatněji změnit celkový potenciálový spád u koloidních částic a elektrokinetický potenciál snižují obecně v důsledku zvýšení koncentrace protiiontů a stlačení dvojvrstvy. Naopak přídavkem stále

větších množství neindiferentního elektrolytu se zeta potenciál zvyšuje, poté dosahuje maxima a nakonec klesá. Působení takového elektrolytu obsahujícího ion schopný účasti v krystalové mřížce disperzní fáze spočívá v tom, že tento ion může jako ion určující potenciál zvyšovat hodnotu povrchového potenciálu. Zbývající ion, jehož náboj má stejné znaménko jako náboj protiiontu, je schopen stlačovat elektrickou dvojvrstvu. Protože jsou vodíkové i hydroxidové ionty vysoce adsorbovatelné, může být zeta potenciál koloidních částic značně ovlivněn hodnotou pH disperzního prostředí. Při zředování libovolného koloidního systému se zeta potenciál zvyšuje, protože tloušťka elektrické dvojvrstvy vlivem poklesu koncentrace protiiontů v roztoku vzrůstá. Zároveň lze při zředování pozorovat desorpci iontů z povrchu disperzní fáze, což se projevuje poklesem příslušného zeta potenciálu. Zvyšování koncentrace koloidního systému samozřejmě způsobuje opačný děj. S rostoucí teplotou se zeta potenciál zvyšuje, neboť vzrůstá intenzita tepelného pohybu protiiontů a zvětšuje se tloušťka elektrické dvojvrstvy. Z velkého počtu uskutečněných měření je také zřejmé, že zeta potenciál disperzní fáze je tím vyšší, čím polárnější je rozpouštědlo. I přesto, že hodnota zeta potenciálu může být ovlivněna výše uvedenými vlivy, je pro každý koloidní systém jeho hodnota různá díky odlišným vlastnostem dispergovaných částic.

Strukturně mechanická bariéra, kterou jako první popsal P. A. Rebinder, je silný stabilizační faktor spojený s tím, že se na fázovém rozhraní vytvářejí adsorpční vrstvy nízkomolekulárních i vysokomolekulárních povrchově aktivních látek (glykosidy, bílkoviny, deriváty celulosy (karboxymethylcelulosa) a další, tzv. ochranné koloidy), které lyofilizují povrch. Struktura a mechanické vlastnosti takových soustav jsou schopné zajistit velice vysokou stabilitu mezivrstev disperzního prostředí mezi částicemi disperzní fáze [13].

2. 3. Magnetické vlastnosti látek

Magnetické vlastnosti látek jsou charakterizovány vektorem magnetizace, permeabilitou μ a magnetickou susceptibilitou χ_m . Vlastní příčinou magnetických vlastností látek jsou magnetické dipóly, které jsou buď permanentní, nebo se indukují při působení vnějšího magnetického pole. Jestliže v nepřítomnosti vnějšího magnetického pole neobsahuje látka magnetické momenty, hovoříme o tzv. diamagnetikách, v opačném

případě o paramagnetikách.. Látky paramagnetické natočí své magnetické momenty převážně ve stejném smyslu, jaký má budící magnetické pole. Vzniklý malý vnější magnetický moment způsobí, že látka je do magnetického pole vtahována a zvenčí se to projeví jako slabé zmagnetování. Zvláštním případem paramagnetik jsou tzv. ferromagnetika resp. ferromagnetika, ve kterých jsou permeabilita a susceptibilita podstatně větší než v ostatních paramagnetikách. Látky ferromagnetické jsou takové, jejichž stavba atomu odpovídá látkám paramagnetickým. Nevykompenzované elektronové spiny dávají atomům stálý magnetický moment. U ferromagnetických látek vystupují mezi jednotlivými atomy síly, které uspořádávají magnetické momenty sousedních atomů paralelně, a vytvoří se tak tzv. domény. Takto vytvořená magnetizace domén se označuje jako spontánní magnetizace.

K diamagnetickým látkám patří všechny inertní plyny, některé kovy (Au, Mg), nekovy (Si, P, S) a mnohé organické sloučeniny. K paramagnetickým látkám patří všechny soustavy volných atomů a iontů, kapaliny a některé vzácné zeminy. Paramagnetiky se stávají i všechny ferromagnetické látky nad tzv. Curieho teplotou. Dobrymi ferromagnetiky jsou Fe, Ni, Co a slitiny, které obsahují alespoň jednu z těchto složek. V poslední době se ukázalo, že ferromagnetické vlastnosti mohou existovat jak v krystalickém, tak i nekrystalickém uspořádání [14].

Podle poměrné permeability μ_r rozeznáváme látky:

- a) diamagnetické, jejichž μ_r je o málo menší než jedna, $\mu_r < 1$ (bizmut, zlato, stříbro, rtuť, měď, olovo, voda),
- b) paramagnetické, jejichž μ_r je o málo větší než jedna, $\mu_r > 1$ (platina, hliník, vzduch, paládium),
- c) ferromagnetické, jejichž μ_r je mnohokrát větší než jedna, $\mu_r \gg 1$, její velikost závisí na intenzitě magnetického pole (kobalt, železo, nikl, různé druhy ocelí). Velká magnetická vodivost umožňuje dosáhnout velkých magnetických toků.
- d) antiferromagnetické – jako ferromagnetické, ale mg. momenty se orientují navzájem antiparalelně.
- e) ferrimagnetické – zvláštní látky antiferromagnetické, ale díky nesymetrii v krystalické mřížce jsou magnetické momenty v jednom směru slabší, než v opačném, takže se neruší, jako v případě látek antiferromagnetických.

Vztah mezi magnetickou indukcí a intenzitou magnetického pole není obecně lineární, nedá se vyjádřit matematickým vztahem, ale musí se stanovit pro každý materiál měřením. Závislost magnetické indukce B na intenzitě magnetického pole H vyjadřuje magnetizační charakteristika. U diamagnetických a paramagnetických látek je závislost B na intenzitě H lineární. Při praktickém použití mají tyto látky poměrnou permeabilitu přibližně rovnou jedné, $\mu_r = 1$ [14].

Diamagnetizmus

Diamagnetizmus látek je způsoben magnetickými momenty atomů elektricky nabitých částic, které indukuje samotné vnější magnetické pole. V souladu s obecným zákonem přírody, podle kterého následek vyvolává jevy, které kompenzují příčinu, lze očekávat, že dostatečné magnetické pole od indukovaných dipólů bude zeslabovat původní pole, které ho způsobilo. Výsledné pole je proto vždy menší než původní (magnetující) pole, což se odrazí v tom, že relativní permeabilita μ_r těchto látek je menší jak 1 a větší než 0.

Paramagnetizmus

Paramagnetizmus látek je způsoben tím, že atomy a molekuly mají své stálé nenulové magnetické momenty, které jsou však v nepřítomnosti vnějšího magnetického pole v důsledku chaotického pohybu rozloženy tak, že se navzájem úplně kompenzují. Navenek je tedy látka nemagnetická. Až přítomnost vnějšího magnetického pole vyvolává "orientující" účinek, protože magnetické pole natáčí magnetické dipóly do směru, ve kterém jsou souhlasně orientovány se směrem indukce magnetického pole. To má za následek zesílení původního pole, což se odrazí v tom, že relativní permeabilita těchto látek je větší než 1.

Ferromagnetizmus

Ferromagnetické látky se vyznačují tím, že jejich relativní permeabilita $\mu_r = 1 + \chi_m$ a rovněž i magnetická susceptibilita χ_m mají velké hodnoty - až 10^6 . Magnetické pole podmíněné uspořádáním magnetických dipólů je tedy podstatně silnější než vnější magnetické pole. Jaké "vnitřní" magnetické pole nutí magnetické dipóly zorientovat se do

jednotného směru ve ferromagnetikách? Kdybychom chtěli dosáhnout tohoto jevu v paramagnetikách, museli bychom použít obrovské magnetizující pole.

Současná teorie feromagnetizmu potvrdila názory s kterými přišel již v roce 1907 Weiss, že totiž ve ferromagnetikách jsou i bez vnějšího magnetického pole oblasti (tzv. domény), ve kterých jsou elementární magnetické dipóly úplně zorientovány. Příčinu tohoto orientujícího účinku viděl Weiss v hypotetickém molekulárním magnetickém poli (obrovské intenzity), které je přímo úměrné magnetizaci prostředí

$$H_i = \lambda M$$

kde λ je určitá (dnes Weissova) konstanta. Původ tohoto pole však nebyl schopen vysvětlit. Až po vzniku kvantové fyziky Heisenberg a Frenkel ukázali, že toto Weissovo pole má nemagnetický původ a jeho usměrňující účinek spočívá ve vzájemné interakci elektronů atomů s nevykompenzovanými spiny v d slupkách.

Podobně jako v molekule vodíku i tu vystupuje výměnný integrál určující tzv. výměnnou energii

$$W_v = \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \iint \psi_1(1)\psi_2(1) \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{21}} \right) \quad (1)$$

$$\psi_1(2)\psi_2(2)d\tau_1d\tau_2 \quad (2)$$

Tento integrál vyjadřuje okolnost, že mezi dvěma elektrony s opačně orientovanými spiny, resp. i s paralelně orientovanými spiny, může existovat přitažlivá síla. Je-li $W_v > 0$, jsou spiny těchto elektronů paralelní, v opačném případě antiparalelní. V přírodě se vyskytují oba případy.

Uvedená "spinová" interakce způsobuje uspořádání spinů, což je ekvivalentní účinku magnetického (Weissova) pole. Je zřejmé, že čím je uspořádanost větší, tím větší je výsledná magnetizace a tím větší je intenzita "uspořádajícího" pole, resp. naopak. Proto je předpoklad zavedený Weisselem lehce pochopitelný. Na základě toho by bylo možno očekávat, jakmile se již jednou započne proces uspořádání - k čemuž je nutná přiměřeně nízká teplota, aby tepelný pohyb tento proces nenarušil - spontánně se zmagnetuje celé těleso a vytvoří se jediná doména. Skutečnost je však jiná. Kromě výměnné energie zmagnetovaného tělesa i energie související s tzv. magnetickou anizotropií (v některých

směrech se těleso lehčeji "zmagnetuje" než v jiných směrech) a energie (bez vnějšího magnetického pole) je proto charakterizována ne jednou doménou, ale velkým počtem mikroskopických domén. Rozhraní mezi jednotlivými doménami se nazývá Blochova stěna.

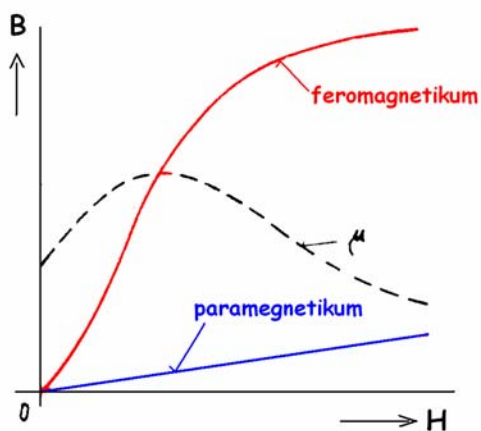
Uvedená spontánní magnetizace vzniká, jak bylo již uvedeno, jen pod určitou kritickou teplotou. Pomocí Weissova postulátu lehce dokážeme, že taková kritická teplota skutečně musí existovat. Jelikož se jedná o látky v podstatě paramagnetické, můžeme na ně aplikovat Curieův zákon a s tím rozdílem, že k vnějšímu magnetickému poli intenzity H přidáme i Weissovo pole. Dostaneme tak vztah

$$\chi_{mp} = \frac{M}{H + \lambda M} = \frac{C}{T} \quad (3)$$

Z něj vyplývá, že i když je $H = 0$, existuje teplota $T = \lambda C$, při které je $M \neq 0$ a tedy látka je ve stavu spontánního zmagnetování. Tuto teplotu nazýváme Curieova teplota ($T_c = \lambda C$) a jejím dosazením do vztahu dostaneme pro magnetickou susceptibilitu charakterizující ferromagnetický stav výraz, což je Curieův - Weissův zákon. Jeho platnost nad kritickou teplotou byla velmi dobře ověřena. Curieovy teploty některých důležitých ferromagnetických látek spolu s tzv. efektivním počtem Bohrových magnetonů připadajících na jeden atom resp. molekulu. Na základě uvedeného modelu můžeme lehce pochopit i proces magnetování a odmagnetování ferromagnetických látek. Typický průběh závislosti magnetizace M na intenzitě magnetujícího pole H je znázorněn na obr. 3. Po připojení magnetického pole malé intenzity se v magnetiku objevuje nenulová výsledná magnetizace. Původně chaoticky orientované domény se začínají posuvem Blochovy stěny zvětšovat na úkor domén s jinou orientací magnetického momentu. Tento proces pokračuje do té doby, dokud se nedosáhne úplná orientace všech magnetických momentů domén. Vznikne tak stav nasycené magnetizace (bod A na obr. 3). Při dostatečně rychlém poklesu magnetického pole nestačí domény zaujímat původní chaotické rozložení (křivka b na obr. 3), takže i při $H = 0$ zůstává ještě těleso částečně zmagnetováno. Příslušná magnetizace se nazývá remanentní magnetizace M_R . Magnetizace klesne na nulu až při aplikování určité opačně orientované intenzity vnějšího magnetického pole, které se nazývá koercitivní síla H_K . Při opakovaném vzrůstu vnějšího pole pokračuje magnetování podle křivky c . Při magnetování střídavým magnetickým polem se tedy objevuje určitá setrvačnost procesů, tzv. hystereze. Křivky b a c vytvářejí tzv. hysterezní smyčku. Podle její plochy

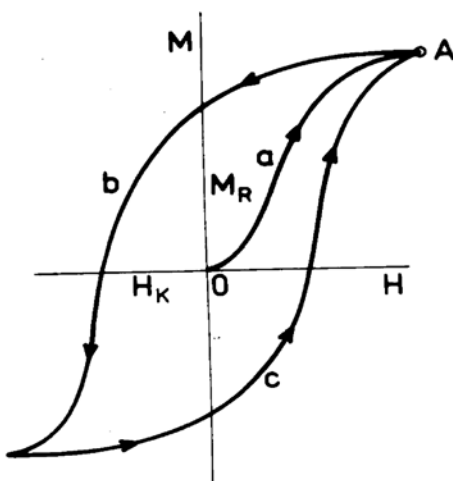
rozeznáváme tzv. měkké magnetické materiály (malá plocha) a tvrdé magnetické materiály (velká plocha). Prvé jsou vhodné ke konstrukci jader do cívek a transformátorů, druhé na výrobu permanentních magnetů [15].

Dvě výrazné vlastnosti ferromagnetik jsou nelineární závislost $B = f(H)$ a hystereze.

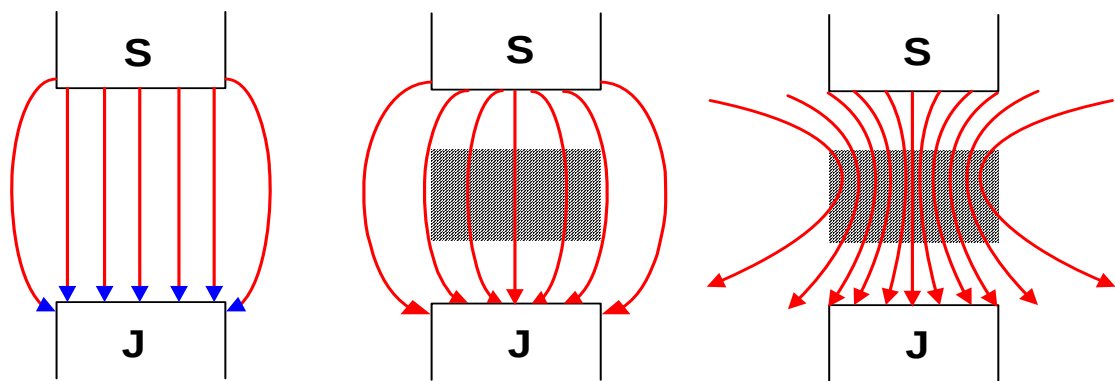


Obr. č. 2: Graf závislosti B na H

Zatímco závislost magnetické indukce B (následku) na intenzitě mag. pole H (příčině) je u paramagnetik a diamagnetik lineární, u feromagnetických látek nelineární (tzv. křivka prvotní magnetizace). Materiál tedy můžeme vnějším magnetickým polem zmagnetovat. Pokud však při magnetování dosáhneme tzv. bodu nasycení, nevrací se pracovní bod při snižování vnějšího pole zpět po téže křivce, ale po jiné. Jde o hysterezi.



Obr. č. 3: Hysterezní smyčka



Obr. č. 4: Různé materiály umístěné mezi póly permanentního magnetu.

$\mu_r = 1$	$\mu_r < 1$	$\mu_r > 1$
Nemagnetický materiál (vakuum, vzduch)	Diamagnetický materiál (Cu, Au, Pb, S, H ₂ O, sůl)	Paramagnetický materiál (Al, Mn, Pt, Cr, O ₂ , N ₂)
		$\mu_r \gg 1$
		Ferromagnetický materiál (Fe, Ni, Co, Gd, slitiny) [16].

V technické praxi se setkáváme i s tzv. antiferromagnetickými látkami (Mn, Cr) ve kterých je výměnný integrál $W_v > 0$ a proto jsou spiny v těchto látkách orientovány antiparalelně. Dále se setkáváme s tzv. ferrimagnetickými látkami (stručně ferrity), které se od antiferromagnetických látek liší jen tím, že antiparalelně uspořádané magnetické momenty v nich nejsou stejné. Významnou vlastností ferritů je jejich malá elektrická vodivost, proto se vyznačují malými ztrátami následkem vířivých proudů, což je v praxi velmi vítané [17].

Superparamagnetismus

Anisotropní energie (AE), která definuje energetickou bariéru, jež odděluje snadné směry magnetizace, drží magnetizaci ve stabilním stavu. Jak je velikost částic zmenšena, AE se stává srovnatelnou s energií teplotních fluktuací (TF). TF tudíž překonává sílu AE a spontánně překlápí směr magnetizace z jednoho snadného směru do druhého i bez přítomnosti vnějšího magnetického pole. Tento jev se nazývá superparamagnetismus, a je výsledkem soutěžení mezi AE a TF. Díky této vlastnosti je magnetický moment v

superparamagnetickém stavu velmi snadno ovlivněn již slabým vnějším magnetickým polem. Nad blokovací teplotou (TB) jsou TF větší než je výška AE bariéry (tj. směr celkové magnetizace fluktuuje a je tudíž rovna nule přes čas pozorování). Spolu s blokovací teplotou zavádíme relaxační čas τ , který udává dobu, po kterou směr magnetického momentu setrvá ve snadném směru než přejde do dalšího snadného směru magnetizace.

Blokovací teplota závisí na čase měření, teplotě, velikosti částic, distribuci velikosti částic, morfologii, mezičásticových interakcích, vnějším magnetickém poli, atd. Budeme-li dále uvažovat soubor ultramalých nanočástic, které spolu magneticky neinteragují, lze v nepřítomnosti vnějšího magnetického pole vyjádřit jejich superparamagnetický relaxační čas τ prostřednictvím Néelova–Brownova výrazu

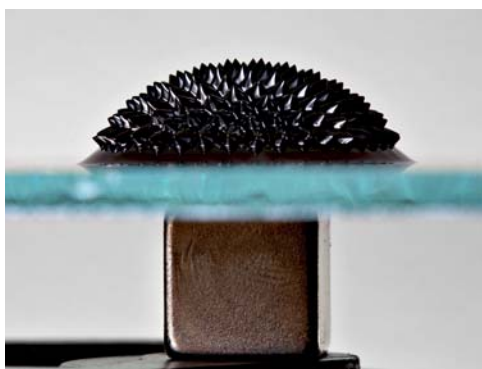
$$\tau = \tau_0 \exp \left[\frac{KV}{k_b T} \right] \quad (4)$$

Magnetické vlastnosti souboru nanočástic bývají v řadě případů ovlivněny přítomností mezičásticových interakcí, které mění průběh anizotropní energie každé částice, a tím i jejich superparamagnetickou relaxaci. V závislosti na síle mezičásticových interakcí vykazují nanočásticové systémy tři různé magnetické režimy: superparamagnetický režim, superparamagnetický režim modifikovaný mezičásticovými interakcemi a kolektivní režim s vlastnostmi blízkými spinovým sklům. Změna v síle mezičásticových interakcí může být magnetometrem zaznamenána jak při stanovení teplotní závislosti magnetické odezvy vzorku (ZFC-FC křivka), tak i při měření magnetické odezvy vzorku v externím magnetickém poli (tj. hysterezní smyčka). Vzájemným porovnáním ZFC (křivka získaná při měření po vychlazení v nulovém magnetickém poli) a FC (křivka získaná při měření po vychlazení v nenulovém magnetickém poli) křivek změřených při stejném vnějším magnetickém poli na dvou stejných nanočásticových systémech s povrchem nemodifikovaným a modifikovaným nemagnetickou vrstvou (tj. na systémech silně interagujícího a neinteragujícího souboru nanočástic) lze učinit závěr o změně mezičásticových interakcí, resp. o kvalitě povrchového obalení studovaného nanočásticového systému, a to z posunu blokovací teploty (pro posun blokovací teploty např. u maghemitu platí, čím je její hodnota nižší, tím budou slabší mezičásticové

interakce) a změny trendu FC křivky (jestliže je FC křivka na svém průběhu konstantní pro nízké teploty, potom lze předpokládat velmi silné mezičásticové interakce v jednofázovém nanočásticovém souboru, je-li naopak stále rostoucí, lze předpokládat velmi slabé či žádné mezičásticové interakce). Saturační magnetizace je fyzikální veličina definovaná jako maximální hodnota magnetizace dosažitelná pro daný materiál. Snížení či vymizení mezičásticových interakcí má vliv na dosažení saturační magnetizace nanočásticového systému při výrazně nižších indukcích vnějšího magnetického pole.

2. 3. 1. Ferrofluidy

Ferrofluidy, nebo-li magnetofluidy, jsou koloidy tvořené magnetickými částicemi cca 10 nm velkými (vykazující Brownův pohyb), které jsou pomocí surfaktantů povrchově upraveny tak, aby nedocházelo k jejich aglomeraci (Van der Waals, magnetické síly) a suspendovány ve vhodném kapalném médiu (organická rozpouštědla, voda). Ferrofluidy patří do skupiny magneticky měkkých materiálů a vykazují superparamagnetismus. Nanočástice jsou jednodoménové magnety, u kterých je vektor magnetizace orientován zcela náhodně, tzn., že pokud není aplikováno vnější magnetické pole, vykazuje ferrofluid jako celek nulovou magnetizaci. Ve vnějším magnetickém poli se vektory magnetizace nanočástic uspořádají ve směru vnějšího mg. pole $\Rightarrow$ ferrofluid vykazuje magnetizaci. Typickým nanomateriálem používanými ve ferrofluidních technologiích je Fe_3O_4 (ferrimagnetikum).



Obr. č. 5: Ferrofluid složený z nanočástic Fe_3O_4 suspendovaných v oleji.

Ve vnějším mg. poli ferrofluid „zamrzne“ – ve zmagnetovaném stavu se ferrofluid chová jako pevná látka. FF jsou stabilní = částice neaglomerují, nedochází k separaci fází ani v silných magnetických polích. Surfaktanty, jako např. kyseliny olejová, citronová nebo sojový lecitin, ale časem (řádově roky) podléhají stárnutí.

Vlastnosti ferrofluidů

Optická anizotropie indukovaná vnějším magnetickým polem představuje typickou vlastnost FF. Jedná se o analogii s tekutými krystaly, které jsou tvořeny dlouhými molekulami s vysokými hodnotami elektrických dipólových momentů a které mohou tudíž být v kapalně fázi orientovány působením vnějšího elektrického pole. U kapalných krystalů se tak projevuje tzv. dvojlom světla (rozložení 1 světelného paprsku na 2: řádný a mimořádný), který se hojně využívá v řadě optických aplikací (především různé LCD – Liquid Crystal Display technologie).

Podobný jev lze pozorovat u FF, který je uzavřen mezi dvěma skleněnými destičkami (vzdálenost v jednotkách μm). Je-li souběžně s povrchem aplikováno stejnosměrné magnetické pole, část mg. nanočástic aglomeruje a vytváří řetězce, které jsou orientovány ve směru pole. Se vzrůstající hodnotou pole jsou řetězce nanočástic delší, užší a vzdálenost mezi nimi je menší. Je-li vnější mg. pole aplikováno kolmo k povrchu, při nízkých hodnotách pole jsou řetězce navzájem orientovány náhodně. Při vyšších hodnotách mg. pole ($>$ kritická hodnota) se řetězce přeuspořádají do 2D hexagonální mříže.

Optickou anizotropii ferrofluidů lze také využít při vytváření laditelných difrakčních mřížek – je-li na ferrofluidní film aplikováno vnější magnetické pole dostatečné velikosti, konce řetězců vytvoří hexagonální 2D mříž. Tohoto pravidelného uspořádání lze využít jako 2D difrakční mřížku (jednotlivé řetězce jsou navzájem vzdáleny o vlnovou délku dopadajícího světla = deBroglie λ). Vzdálenost mezi řetězci (d) je funkcí vnějšího mg. pole. Volbou hodnoty vnějšího mg. pole lze řídit vzdálenost d mezi řetězci nanočástic a tudíž lze takto vytvořit laditelnou difrakční mřížku, která bude citlivá pouze na určitou vlnovou délku [18].

2. 4. Nanokompozity

Nanokompozity jsou materiály složené ze dvou nebo více různých složek, z nich alespoň jedna se v materiálu vyskytuje ve formě částic o velikostech jednotek až desítek nanometrů. Většinou se jedná o nanočástice aktivní látky (tj. látky se zajímavými magnetickými, elektrickými a jinými vlastnostmi) rovnoměrně rozptýlené v inertní matici. Úlohou inertní matrice (např. SiO_2 , TiO_2 , organické polymery, ...) je nést a pevně spojovat jednotlivé nanočástice a zároveň bránit jejich přímému kontaktu mezi sebou. Důvodem použití aktivní látky ve formě nanočástic jsou její kvalitativně odlišné fyzikální vlastnosti oproti „objemovému“ materiálu. Toto je způsobeno například monodoménovou strukturou nanočástic, vysokým poměrem počtu „povrchových“ / „vnitřních“ atomů v nanočásticích, nemožností vzájemných interakcí částic a mnoha dalšími, doposud ne zcela prozkoumanými jevy. Vlastnosti nanokompozitů se odvíjejí jednak od složení, ale zároveň od velikosti částic, jejich morfologie a uspořádání.

Kompozitní nanomateriály mají velmi široké použití. Například lze jmenovat ukládání informací, magnetické chlazení, ferrofluidy, zobrazovací metody v medicíně, různé senzory, elektromechanické a magnetomechanické měniče, antiseptická vlákna, a mnohé další [20].

Vhodnými kombinacemi složek kompozitů lze dosáhnout specifických vlastností výsledných nanokompozitů, jako například optické, antimikrobiální, antimykotické, katalytické, elektrochemické a další.

2. 5. Některé z prekursorů nanokompozitů

2. 5. 1. Oxidy železa

Oxid železitý Fe_2O_3 představuje typickou polymorfní sloučeninu nabízející řadu strukturních forem v závislosti na podmínkách přípravy či na geofyzikálních a geochemických parametrech při kterých vzniká v přírodě. V nanokrystalickém stavu vykazují všechny strukturní formy řadu unikátních vlastností, které jsou využitelné v různých oblastech moderních nanotechnologií. Termodynamicky nejstabilnější hexagonální $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ modifikace (hematit) je, ve formě nanočástic, velmi účinný katalyzátor v řadě procesů heterogenní katalýzy a také velmi perspektivní materiál pro fotokatalytické štěpení vody. Druhá nejčastější strukturní forma, kubický $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghemit), reprezentuje společně s magnetitem (Fe_3O_4) strategický materiál v řadě diagnostických i terapeutických lékařských aplikací. Díky kombinaci vhodných magnetických (ferrimagnetických, superparamagnetických), povrchových a velikostních charakteristik je vhodně funkcionalizovaný (povrchově upravený) nanomaghemit používán pro vylepšení kontrastu při zobrazování metodou magnetické rezonance, jako magnetický nosič pro cílený transport léčiv, při léčbě nádorových onemocnění metodou hypertermie nebo při magnetickém značení a separaci buněk [21],[22].

Široký aplikační potenciál všech strukturních modifikací Fe_2O_3 indukoval, zejména v posledních letech, extenzivní vývoj nových syntetických postupů směrem k monodisperzním nanočásticím s definovanou strukturou, velikostí a morfologií. Tyto preparační postupy zahrnují například sol-gel, sonochemické, depoziční, precipitační a pyrolytické syntézy. Termicky indukované dekompozice vhodných Fe-prekursorů v pevné fázi (prekursorové syntézy) představují jednoduchý, levný a technologicky nejatraktivnější syntetický přístup, neboť umožňují jednokrokovou přípravu velkého množství produktu. Navíc mohou být vlastnosti nanočástic úspěšně řízeny volbou reakčních podmínek (teplota, tlak, atmosféra, čas) a použitého prekursoru (struktura, velikost, morfologie) [23],[24].

Jelikož nanočástice oxidů železa vykazují biokompatibilitu, netoxičnost, vysokou hodnotu saturační magnetizace a chemicky aktivní povrch (tj. lehce se na jejich povrch váží různé sloučeniny), jsou hojně využívány v bioaplikacích, v biomedicině, ale také v

průmyslových oblastech (např. záznamová média, plynové senzory, chemická katalýza) [25].

Jako další zajímavé aplikace lze kupříkladu uvést výrobu barevných obrazovek (oxid se samozřejmě nedá použít jako svítící luminofor, ale jeho červenou barvu alfa fáze lze využít i zde. Pro obraz (jeho jas) totiž není důležitá pouze kvalita luminoforu, ale i vliv denního světla, které se od obrazovky odráží. Především jde o to, aby se od červeného luminoforu odráželo pouze světlo červené barvy a zároveň nebylo příliš tlumeno vycházející světlo. Vylepšení jasu lze dosáhnout pokrytím částic luminoforu nanočásticemi Fe_2O_3). Dále využití jako kontrastní činidla v nukleární magnetické resonanci (principiálně zkracují jak podélný tak příčný měřicí čas vedoucí k zlepšení získaného obrazu a k lepšímu rozlišení postižené a zdravé tkáně), jako magnetické tekutiny skládající se z magnetických nanočástic suspendovaných ve vodě nebo v jiných roztocích pro využití v bioaplikacích, při značení postižených tkání v živém organismu a jejich následná extrakce z organismu pomocí vnějšího magnetického pole (tj. magnetická separace zdravých a nádorových tkání), magneticky kontrolovaný přenos léčivých látek, navázaných na povrchu nanočástic, do míst zasažených nádorem, kde je následně nesená léčivá látka uvolněna, dále využití v metodě s názvem hypertermie, při léčení rakoviny (magnetické částice jsou zavedeny do krve a magnetickým polem jsou navedeny do oblasti, která je rakovinou postižena. Tyto částice jsou posléze vystaveny působení střídavého vnějšího magnetického pole, které zapříčiňuje jejich neustálou remagnetizaci, při níž se uvolňuje teplo v důsledku hysteretických ztrát. Teplota okolí nanočástice se tak zvětšuje, což vede k nekróze rakovinových buněk při určité teplotě (obvykle 42 °C)) [2]

2. 5. 2. Příprava nanočástic oxidů železa

Koprecipitace, společné srážení, neboli chemická srážecí reakce v kapalinách, je snadný a výhodný způsob syntézy oxidů (buď Fe_3O_4 nebo $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) z vodného roztoku solí, o vhodném poměru iontů $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$, přidavkem báze v inertní atmosféře při normální teplotě nebo při teplotě zvýšené.

Velikost, tvar a složení magnetických nanočástic silně závisí na typu použité soli (např. chloridy, sulfáty, dusičnany), na poměru $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$, reakční teplotě, hodnotě pH a iontové síle média. Nanočástice magnetitu, připravené koprecipitací, nejsou příliš stabilní

v okolních podmínkách a jsou snadno oxidovatelné na maghemit nebo se mohou rozpouštět v kyselém prostředí. Vzhledem k tomu, že maghemit je ferrimagnet, oxidace je u něj menší problém, a proto částice magnetitu mohou být vystaveny oxidaci k přeměně na maghemit. Této transformace může být dosaženo dispergací Fe_3O_4 v kyselém prostředí, dále pak přidavkem $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. Získané částice maghemitu jsou poté stabilní v alkalickém i kyselém prostředí.

V poslední době byl zaznamenán významný pokrok v přípravě monodisperzních nanočástic magnetitu rozdílných velikostí, které byly vyrobeny použitím organických přísad jako stabilizačních a / nebo redukčních činidel. Například nanočástice magnetitu o velikosti 4-10 nm mohou být stabilizovány ve vodném roztoku 1 hm.% polyvinylalkoholu (PVA), nicméně, když se použije PVA obsahující 0,1 hm.% karboxylových skupin, které slouží jako stabilizační činidlo, nanočástice magnetitu se srážejí ve tvaru řetězcových klusterů [26]. Tento výsledek naznačuje, že výběr správného surfaktantu je důležitou záležitostí pro stabilizaci takových částic.

Oxid železitý $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Nanočástice maghemitu ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) s definovanou velikostí mohou být připraveny přidavkem hydroxidu sodného k roztoku FeCl_2 nebo FeCl_3 , obsahující různé množství trisodné soly kyseliny citronové. Molární poměr citrátu a kovových částic se mění od 0 do 10 %. Sraženina, skládající se z magnetických částic (Fe_3O_4), je izolována pomocí centrifugy a dvakrát po 10 minutách propláchnuta destilovanou vodou. Sraženina je poté rozmíchána v kyselině dusičné a následně znovu centrifugována. Magnetické částice získané z centrifugace jsou oxidovány na maghemit při teplotě 90°C po dobu 30 minut za pomoci dusičnanu železitého. Částice se znovu izolují a peptizují ve vodě. pH vzniklé suspenze je okolo 2 [27].

Oxid železnato-železitý Fe_3O_4

Magnetit, vykazující magnetické vlastnosti, v přírodě tvoří černé kovově lesklé krystalky. Ve většině případů se nachází jako jemně krystalický, zrnitý nerost se strukturou kubického spinelu. Teplota tání je asi 1550°C . Magnetit byl také prokázán v meteoritech

pocházejících z Marsu. Krystalky magnetitu jsou součástí některých živých organismů, jako např. magnetotaktických bakterií, včel, holubů aj. Považuje se za pravděpodobné, že jim může sloužit k orientaci díky magnetickému poli Země [28].

Magnetity mohou být připravované pomocí mokrého chemického procesu. V tomto případě se využívá jako forma některý surfaktant (např. polyethylenglycol) a síran amonno-železnatý jako zdroj železa. Přímá syntéza z Fe_3O_4 je velice obtížná kvůli velkému rozdílu vzniklých poměrů mezi Fe^{2+} a Fe^{3+} ve vodném prostředí. Velikost vzniklých částic Fe^{2+} a Fe^{3+} je přibližně od 20 do 100 nm [29]. Nanočástice Fe_3O_4 mohou být také připravovány a získávány hydrolyzou vodného roztoku obsahujícího železnaté a železité soli v různých poměrech s 1,6-hexandiaminem. Díky tomu bylo objeveno, že poměr Fe solí ovlivňuje reakční mechanismus tvorby Fe_3O_4 . Výsledkem bylo zjištění, že při nárůstu poměru Fe^{2+} a Fe^{3+} iontů je podporován vznik velkých částic [30].

Magnetit je dále možné připravit z vodných roztoků Fe^{2+} / Fe^{3+} iontů (v molárním poměru 1:2) v alkalickém prostředí např. NH_4OH . V důsledku zvýšení pH dochází k vysrážení magnetitu. Připravené nanočástice je možné převést do magnetické kapaliny přidáním surfaktantu, který s nimi za tepla reaguje a stabilizuje soustavu proti agregaci a následné sedimentaci [31].

Fe_3O_4 může být také připraven roztokovou hydrolytickou reakcí za zvýšené teploty, kdy se nejdříve připraví směs kyseliny polyakrylové, FeCl_3 a diethylenglykolu, která je následně intenzivně míchána a zahřívána na 220 °C v atmosféře dusíku. Po jedné hodině se k této směsi injektuje určité množství předem připraveného roztoku NaOH a diethylenglykolu. Výsledná směs se dále zahřívá po dobu 10 minut. Průměrná velikost takto vzniklých nanočástic magnetitu je 6,6 nm. Velikost nanočástic je ale možné kontrolovat a ovlivňovat buď reakčním časem nebo množstvím přidaného NaOH. Konečný produkt je vyčištěn opakovaným srážením s etanolem a následně několikrát rozdispergován v neionizované vodě [32].

Pro další typ syntézy nanočástic magnetitu mohou být jako prekurzory použity nanočástice amorfního Fe_2O_3 (2 – 3 nm) připraveného dekompozicí $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Směs nanočástic se zahřívá v atmosféře vodíku (10^5 Pa) při teplotách 300, resp. 600 °C, které se na základě měření termomagnetických křivek ukázaly jako vhodné pro přípravu čistých Fe_3O_4 fází [33].

2. 5. 3. Nanočástice mědi

Nanočástice určitého materiálu mají mnoho zvláštních vlastností ve srovnání s mikročásticemi tohoto materiálu. Například, měď je ve standardní formě velmi dobře tažná. Tento stav nastává proto, že každý atom mědi se může ve struktuře kovu pohybovat až o 50 nm, naopak nanočástice Cu menší než 50 nm vykazují ohromnou tvrdost a neprojevují kujnost jakou známe u běžné mědi [34].

Nanočástice mědi a oxidu měďnatého mají široké spektrum využití např. jako katalyzátory, senzory, polovodiče a podobně. Ponožky protkané nanočásticemi stříbra vykazují pozitivní antimikrobiální účinek, ale lze použít i obyčejnou a podstatně levnější měď. V Chile přišli ve firmě Codelco s myšlenkou přidávat měď nejen do ponožek, ale i třeba do ručníků; například lidé trpící plísňemi na nohou by se tak mohli zbavit svého problému bez poměrně komplikovaných léčiv. Měď může ve spodním prádle omezit činnost bakterií živících se potem, pomáhat by mohla i na akné. Pokud by z mědi byla například i držadla v dopravních prostředcích, mohlo by se tak omezit šíření řady chorob typu žloutenky. Stejně tak by z mědi mohlo být mnohé vybavení v nemocnicích. Měď je ale přece jen relativně drahá. Měděné tyče v autobusech by se někdo mohl pokusit krást. Stačilo by ovšem tyče mědi pouze potáhnout. Měď na povrchu časem zoxидуje, ale to nevadí. Antimikrobiální účinek má nejen kov, ale i jeho sloučeniny. Navíc zelená měděnka na povrchu drží, dále se neodlupuje a chrání zbytek materiálu před další oxidací [35].

Nanočástice mědi mohou být využity jako levná náhrada za stříbrné nebo zlaté nanočástice, které jsou v této době využívány v inkoustovém tisku vodivých vzorů. Nicméně, hlavní překážka pro použití Cu nanočástic je jejich spontánní oxidace v okolních podmínkách. Pokud ale vytvoříme neoxidující nanočástici mědi obalenou vrstvou stříbra, zabráníme tím oxidaci a může tak být použita pro tisk.

K syntéze nanočástic mědi slouží jedna z mnoha laboratorních výrob, která spočívá v přípravě vodné disperze Cu nanočástic redukcí dusičnanu měďnatého s nadbytkem hydrazin hydrátu a v přítomnosti sodné soli kyseliny polyakrylové jako polymerního stabilizátoru. Vysoký nadbytek hydrazinu zabrání oxidaci nanočástic ve vodné disperzi, ale pouze pokud je udržována v uzavřené nádobě. Vystavení takové disperze vzduchu znamená okamžitou oxidaci s barevnou změnou roztoku z červené do modro-zelené [36].

V dalším případě laboratorní přípravy nanočástic mědi byly použity dusičnan měďnatý dihydrát a tetrahydridoboritan sodný v molárním poměru 6:1. 250 mg $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bylo rozpuštěno v 70 ml acetonitrilu a 30 ml destilované vody. Za intenzivního míchání a probublávání argonem, byl do směsi po kapkách injektován čerstvě připravený roztok borohydridu sodného. Ten byl nepřetržitě vstřikován (2 – 8 ml) až do barevné změny roztoku na vínově červenou. Poté, co byla redukce kompletní, roztok byl rozdělen v centrifuze a částice byly separovány promytím metanolem a následně vysušeny ve vakuu [37].

2. 5. 4. Nanočástice stříbra

Stříbro je jedním z neintenzivněji studovaných kovů v oblasti dnešních nanotechnologií. Nanočástice stříbra se stávají objektem výzkumu díky svým specifickým fyzikálně-chemickým a biologickým vlastnostem, které se projevují až právě v rozměrech několik jednotek či desítek nanometrů. V této velikostní dimenzi již stříbro nevykazuje kovový lesk, jak je tomu u stříbra makroskopického, zato vyniká unikátními vlastnostmi, které našly široké uplatnění v různých oblastech lidské činnosti. Významné postavení zaujímají nanočástice stříbra v povrchem zesílené Ramanově spektroskopii, kde lze za jejich asistence detekovat dokonce i jediné molekuly [38][39]. Své uplatnění v katalýze [40] nacházejí díky velkému specifickému povrchu (v řádu jednotek až desítek m^2) a nezůstávají pozadu ani jako biosenzory, využívající povrchového plazmonu těchto částic [41][42]. Použití v mnoha odvětvích lidské činnosti naznačuje, že syntéza, modifikace, stabilizace a s tím spojená aplikovatelnost nanočástic stříbra je velmi dobře prostudovanou problematikou. Neustále jsou ovšem publikovány další a další odborné články zabývající se právě syntézou a možnými způsoby modifikace s cílem připravit nanočástice stříbra tzv. „na míru“. Tím je míněna velikost částic, jejich velikostní distribuce, morfologie či povrchový náboj.

Nanočástice stříbra (mimo jiné nanočástice) lze připravit i pomocí dvou zcela odlišných syntetických metod – metodami označovanými „top-down“ (překl. dispergační metody) nebo „bottom-up“ (překl. kondenzační metody). Prvně jmenované dispergační metody jsou založené na dispergaci tzv. bulk materiálu v elektrickém oblouku či pomocí laserového záření. Volbou použitého dispergačního zařízení a média, ve kterém je materiál

dispergován lze připravit nanočástice rozličných velikostí a ostatních částicových charakteristik [43]. Druhá skupina metod využívající naprosto opačný přístup. Místo rozměňování makroskopických materiálů skládá jednotlivé atomy do finální velikosti několika jednotek nanometrů či desítek nanometrů. Tento druh metod je v současné době, z hlediska aplikovatelnosti a variability, četnější. Využívají totiž dobře dostupné prekurzory v podobě stříbrných solí (AgNO_3 či AgClO_4) a rozličná redukční činidla, z nichž jmenujme alespoň ta nejpoužívanější – tetrahydridoboritan sodný, citrát sodný, vodík, hydrazin, formaldehyd, redukční sacharidy. Pomocí volby prekurzoru, redukční látky a jejich koncentrací lze tímto způsobem připravit částice stříbra v řádu od několika jednotek až po stovky nanometrů.

Nejčastěji používanou metodou přípravy solí stříbra je redukce roztoku stříbrné soli tetrahydridoboritanem sodným - NaBH_4 [44][45]. Jednotlivé modifikace tohoto způsobu přípravy se mohou lišit jednak koncentracemi výchozích látek, jednak jejich molárními poměry. Ve většině případů se koncentrace použitého NaBH_4 nachází v rozsahu od $1 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ do $2 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$, koncentrace stříbrné soli v rozsahu od $1 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ do $5 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Používaný molární poměr $\text{AgNO}_3 : \text{NaBH}_4$ se obvykle nachází v rozmezí od 2,5 do 6 [46][47]. Obecně lze redukcí roztoku stříbrné soli NaBH_4 připravit částice o velikosti několika jednotek nanometrů [46]. Koloidní stříbro lze také připravit použitím redukčního činidla jako je hydrazin, vodík a NaH_2PO_2 .

Koloidní částice stříbra je možné připravit rovněž pomocí organických redoxních systémů. Jako redukční činidlo se používají vodné roztoky těchto činidel. Typickými představiteli pro vodné prostředí jsou citrát sodný a kyselina askorbová. Koloidní částice stříbra lze připravit i v nevodných prostředích, kde jako redukční činidlo může sloužit přímo rozpouštědlo, např. N,N - dimethylformamid nebo nižší alkoholy – 2-propanol či ethylenglykol [48].

2. 6. Příklady syntéz nanokompozitních systémů

2. 6. 1. Syntéza kompozitního systému Ag@Fe₃O₄

K syntéze nanočástic Fe₃O₄ a jejich stabilizaci ve vodě byla využita mikroemulzní metoda [49] a k následnému potvrzení vzniku nanočástic vedlo zčernání roztoku během míchání. Připravené částice Fe₃O₄ poté byly samostatně obaleny vrstvou stříbra. Množství použitého roztoku AgNO₃ bylo napočítáno tak, aby na magnetických jádrech vznikla vrstva Ag o tloušťce 2 nm. K redukci systému byla využita glukosa, jako mírné redukční činidlo, aby mohl být zajištěn kontrolovaný růst vrstvy Ag na částicích Fe₃O₄ a zároveň se zabránilo vzniku nových jader Ag. Mírné podmínky podporují redukci Ag⁺ iontů absorbovaných na částicích magnetitu. Molární poměr AgNO₃ a glukosy byl 2:1 a syntéza probíhala za normální teploty. Jak se částice postupně obalovaly stříbrem, černé částice magnetitu měnily zbarvení na nahnědlé [50].

2. 6. 2. Syntéza kompozitních systémů Au@Fe₃O₄ a Ag@Fe₃O₄

V této syntéze byly částice Fe₃O₄ jednotlivě obaleny ušlechtilým kovem (zlatem nebo stříbrem) k dosažení stability magnetických částic po delší dobu. K obalení Fe₃O₄ částic zlatem byly připraveny 3 sety (M2, M3 a M4) přidáním 0,5 g glukosy, Fe₃O₄ částic a roztoku HAuCl₄ o měnícím se poměru Fe₃O₄ ku Au³⁺ iontů ve třech rozdílných setech. Molární poměry Fe₃O₄ ku HAuCl₄ byly 1:0,1 , 1:0,5 a 1:1 pro sety M2, M3 a M4.

Pro obalení Fe₃O₄ stříbrem byl připraven odlišný set (M5). V tomto případě Fe₃O₄ a Ag₂SO₄ v molárním poměru 1:0,5 (set M5) s přidavkem 0,5 g glukosy. Všechny 4 sety byly sonifikovány po dobu 15 minut a následně zahřívány na vodní lázni po dobu 1 hodiny s pomalým mícháním. Jak jsou částice postupně obalovány zlatem, černé částice Fe₃O₄ se mění na červenohnědé a v případě obalení stříbrem se mění barva v hnědou. Takto obalené částice byly z roztoku odděleny centrifugací. Poté, co byly částice odseparovány, odlitý roztok byl plně transparentní. Další výzkum obalování Fe₃O₄ zlatem byl proveden bez přítomnosti glukosy a v tomto případě obalení Fe₃O₄ zabralo velmi dlouhý čas (10 – 12 hodin) a také dlouhý čas při zahřívání vedl k produkci větších částic bez jednotného obalení. Navíc, zbytkový roztok po odseparování částic nebyl plně transparentní [51].

2. 6. 3. Syntéza kompozitního systému Au@TiO₂

Částice nanokompozitu Au/TiO₂ byly syntetizovány redukcí [AuCl₄]⁻ na povrchu předpřipraveného koloidu TiO₂ v acetonitrilu. Takové nanokompozity typu kov/polovodič jsou považovány za prospěšné vůči zdokonalování efektivity fotokatalytického oxidačního procesu. Zatímco fotogenerované elektrony koloidu TiO₂ ochotně redukují Au³⁺ ionty v odvdzdušněném roztoku, fotogenerované díry jsou schopné oxidace předcházející zlaté vrstvy na částicích TiO₂ v provzdušněných roztocích. Experimentální podmínky, podle kterých fotokatalytické experimenty jsou uskutečňovány, vyžadují čistou koncentraci kovu a kovových iontů [52].

2. 6. 4. Syntéza kompozitního systému Ag@SiO₂

Nanokompozity typu Ag@SiO₂ jsou snadno připravovány díky existenci porézní struktury částic SiO₂, např. kulovité Si struktury a nanotrubičky se využívají jako hostitelé pro fixaci nanočástic stříbra. Fixace probíhá v roztoku [Ag(NH₃)₂]NO₃ s různou koncentrací a průběh je tepelně ošetřen. Tvorba stříbra navázaného na Si formě za různých kalcinačních teplot byla studována pomocí XRD a UV-VIS spektroskopie. Tato studie ukázala, že velikost vznikajících stříbrných částic se zvyšuje se zvyšující se teplotou žhání. Pomocí TEM, AAS, EDS, XRD a UV-VIS se může dokázat, že množství částic stříbra v Si formě se zvyšuje se zvyšující se koncentrací roztoku [Ag(NH₃)₂]NO₃. Větší obsah stříbra a menší, lépe dispergované stříbrné nanočástice mohou být získány na dutých trubičkách, než na kulovité struktuře. Odpovídající antibakteriální vlastnosti stříbra podporované navázáním na SiO₂ porézní částice byly také prozkoumány. Antibakteriální účinky kompozitního prášku Ag@SiO₂ byly testovány za pomoci *Escherichia Coli* (*E. Coli*), *Staphylococcus epidermidis* a *Bacillus subtilis*. Oba kompozity ukazovaly dobré antibakteriální chování, ale kompozit stříbra na trubičkové formě Si má lepší antibakteriální účinky, než kulovitá struktura Si [53].

2. 6. 5. Syntéza kompozitního systému Ag@ZnO

Ag@ZnO polovodičové nanokompozity byly připraveny pomocí snadné hydrotermální metody za přítomnosti tyrosinu. Syntetizované vzorky byly strukturálně charakterizovány

Rtg difrakcí, Rtg fotoelektronovou spektroskopií a pomocí SEM a TEM mikroskopů. Bylo zjištěno, že přidaný tyroxin slouží jako tvarující vodič pro vznik ZnO povrchových nanozárodků a jako redukční činidlo Ag^+ iontů. V reakčním procesu, kompletace Ag^+ s NH_3 a OH^- snižuje redoxní potenciál Ag^+/Ag , který předchází vzniku samostatných Ag nanočástic v roztoku. Připravené Ag/ZnO nanokompozity ukazují potenciální aplikace ve fotodegradaci organických barviv a destrukci bakterií [54].

2. 6. 6. Syntéza kompozitního systému $\text{M}@\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ti}, \text{Zn}, \text{Cu}$)

Tvorba $\text{M}@\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ti}, \text{Zn}, \text{Cu}$) nanokompozitních systémů mechanickým legováním byla provedena za pokojové teploty. V systémech $\text{M}@\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ti}, \text{Zn}, \text{Cu}$) jsou čisté kovy používány jako redukční činidla. Bylo nalezeno, že nanokompozitní prášky ve kterých Al_2O_3 a TiO_2 jsou dispergovány v Fe matrici s nanozrny jsou získávány mechanickým legováním Fe_2O_3 s Al a Ti. Nicméně, redukce Fe_2O_3 s Cu mechanickým legováním se nevyskytuje. Systém Zn- Fe_2O_3 je výsledkem syntézy $\text{FeO} + \text{ZnO}$ po 120 h míchání. To ukazuje na magnetické důkazy pro pevnou fázi redukci mechanickým legováním přes změny v saturační magnetizaci a koercivitě [55].

2. 6. 7. Syntéza kompozitního systému kov@ TiO_2

Na^+ komplex s [dibenzo-18-crown-6-ester] byl použit jako model k syntéze mezoporézního TiO_2 se specifickou plochou povrchu 130-140 m^2/g , průměrem pórů 5-9 nm a obsahem anatasu 70-90 %. U připravených vzorků mezoporézního TiO_2 byla zjištěna fotokatalytická aktivita u Cu^{2+} , Ni^{2+} a Ag^+ redukce alifatickým alkoholem. Výsledné struktury polovodič / kov mají vyjimečnou fotokatalytickou aktivitu při uvolňování vodíku ze směsi voda-alkohol a jejich efektivita je o 50 – 60 % větší než u kovu, obsahující nanokompozit založený na TiO_2 Degussa P25 [56].

2. 6. 8. Syntéza kompozitního filmu $\text{Cu}@\text{Ag}$

Nanokompozity na bázi kov-kov jsou studovány k zodpovězení otázky jejich mechanismu vzniku, morfologickému vývoji a souvisejících fyzikálních vlastností. Nanokompozitní filmy byly připraveny kombinačním spoluvylučováním mědi a stříbra,

v širokém intervalu složení, využitím tepelného odpařování za vysokého vakua. Filmy, blíží se ve složení eutektickému bodu, mají velikost zrn pod 10 nm a zobrazení silné $\langle 111 \rangle$ struktury. Údaje z nanoprotisku ukazují, že Cu@Ag nanokompozitní filmy mají maximální tvrdost dosahující 4 GPa okolo 20 % stříbra, čtyřikrát větší než kterýkoliv ze stavebních prvků. Složení závisí na pravidlu směsi Youngova modulu pružnosti, zatímco jejich H/E podíl hodnot je okolo 0,02 a prakticky konstantní v 10-60 % Ag rozsahu obsahu [57].

2. 6. 9. Syntéza kompozitního systému Ag@Cu

Měděné nanočástice lze použít jako levnější náhradu za stříbrné nebo zlaté nanočástice, které se využívají například právě v inkoustovém tisku vodivých vzorů. Nicméně, hlavní překážka pro použití měděných nanočástic je v jejich spontánní oxidaci v normálních podmínkách. Syntéza nanočástic mědi obalených vrstvou stříbra je řízena transmetalickou reakcí na povrchu měděných nanočástic, kde atomy mědi přítomné na povrchu částice působí jako redukční činidla částic stříbra. Výsledkem tohoto procesu jsou pouze Ag@Cu nanočástice bez přítomnosti samostatných stříbrných částic. Bylo zjištěno, že obalení 40 nm částice mědi vrstvou stříbra o tloušťce 2 nm zabrání oxidaci měděného jádra a ochrání jeho kovový charakter. Inkoustový tisk koncentrované vodné disperze těchto Ag@Cu nanočástic byl proveden na různých substrátech, a bylo zjištěno, že vodivé a ozdobné vzory s kovovým vzhledem jsou stabilní před oxidací (až do 150 °C) [36].

3. Experimentální část

3.1. Používané chemikálie

AgNO_3 (TAMDA a.s., ČR), sodná sůl kyseliny polyakrylové 45 %, $M = 8000$ g/mol (Sigma-Aldrich, Německo) dále jen NaPA 8000, NaBH_4 (Sigma-Aldrich, Německo), NH_4OH 25 – 27 % (Penta Chrudim, ČR), NaOH (LachNer Neratovice, ČR), D – maltosa monohydrát (Sigma-Aldrich, Německo), $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 99 % (Sigma-Aldrich, Německo), $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 3-aminopropyltriethoxysilan 99 % (APTES) (Sigma-Aldrich, Německo). Fe_3O_4 magnetit (dále jen Fe_3O_4) a $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ maghemit dodány z Nanocentra Olomouc.

Všechny uvedené chemikálie byly použity k dále popsaným experimentům bez dalšího přečišťování.

3.2. Používané přístroje

K charakterizaci částic byly použity tyto přístroje: Zeta Potential Analyzer Zeta Plus (Brookhaven Instruments Corporation, USA), pracující na dynamickém rozptylu světla (DLS – Dynamic Light Scattering), transmisní elektronový mikroskop TEM (JEOL JEM 2010, JEOL, Japan), atomová absorpční spektroskopie s plamenovou ionizací AAS (Perkin Elmer 3300, USA), UV/VIS spektrofotometr Specord S600 (Analytic Jena AG, Německo) Magnetické vlastnosti, hysterezní křivky a teplotní závislosti magnetizace kompozitů $\text{Ag}@\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, resp. $\text{Ag}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ byly proměřeny v Nanocentru Holice na SQUID (Superconducting quantum interference device) magnetometru typu MPMS XL-7 (Quantum design). Strukturní analýza práškových vzorků kompozitů byla provedena v Nanocentru Holice na přístroji XRD Powder diffractometer X'Pert PRO MPD (PANalytical).

3.3. Experimentální postupy

Přípravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

4. Výsledky a diskuse

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

5. Závěr

V předložené diplomové práci byla studována příprava nanokompozitů na bázi stříbra a magnetických oxidů železa. Jako oxidů železa bylo jednak využito nanočástic maghemitu a magnetitu dodaných z Nanocentra UP Olomouc, ale také byly tyto oxidy připravovány modifikovanou roztokovou metodou převzatou z literatury. Prostřednictvím modifikované metody, spočívající v hydrolýze směsi železité a železnaté soli 10 molárním roztokem hydroxidu sodného se podařilo připravit nanočástice oxidů železa o velikosti 5 až 7 nm jak bylo pozorováno na snímcích pořízených pomocí transmisního elektronového mikroskopu. Pomocí magnetických měření a rentgenové difrakce bylo zjištěno, že uvedené nanočástice sestávají z jádra tvořeného magnetitem, který je obklopen vrstvou maghemitu. V další části práce byly všechny výše uvedené oxidy železa využity k přípravě nanokompozitů se stříbrem.

Příprava nanokompozitů na bázi oxidů železa Fe_3O_4 a $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dodaných z Nanocentra UP Olomouc pomocí silného redukčního činidla využitého k redukci stříbrných iontů v přítomnosti sodné soli polyakrylové kyseliny vedla jednak k nízkému výtěžku a také nereprodukovatelné přípravě nanokompozitů. Naopak použití slabého redukčního činidla (maltosy), za jinak stejných experimentálních podmínek, vedlo k reprodukovatelné přípravě nanokompozitů typu $\text{Ag}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ a $\text{Ag}@\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ jak bylo prokázáno pomocí TEM snímků, magnetických a rentgenostrukturních měření (XRD), a také pomocí metody atomové absorpční spektroskopie (AAS). U vzorku $\text{Ag}@\text{Fe}_3\text{O}_4$, který vykazoval lepší charakteristiky byl pomocí metody AAS stanoven obsah stříbra v tomto kompozitu na 5,8 %. Obdobný postup využívající maltosu jako redukčního činidla byl použit i k přípravě nanokompozitů stříbra s oxidy železa připravenými prostřednictvím hydrolýzy železnaté a železité soli roztokem NaOH. U těchto kompozitů se obsah stříbra pohyboval mezi 10% až 12%.

Byly také prováděny experimenty, kdy bylo místo přípravy „*in situ*“ nanočástic stříbra na povrchu oxidů železa využíváno spojovací molekuly (3-aminopropyltriethoxysilan) zprostředkovávající vazbu mezi nanočásticemi oxidu železa a nanočásticemi stříbra připravenými odděleně. Tento postup však neposkytoval dobré výsledky. U všech připravených nanokompozitů, jejichž postup přípravy byl reprodukovatelný a poskytoval

dobré výtěžky, byla testována jejich antibakteriální a antifungální aktivita. Minimální inhibiční koncentrace se pro testované bakterie (*Staphylococcus aureus* CCM 3953, *Enterococcus faecalis* CCM 4224, *Escherichia coli* CCM 3954, *Pseudomonas aeruginosa* CCM 3955, *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus epidermidis*, methicillin-resistant *Staphylococcus epidermidis*, methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* (MRSA), vancomycin -resistant *Enterococcus faecium* (VRE) a ESBL-positive *Klebsiella pneumoniae*.) pohybovaly v rozsahu od 0,38 až 13,25 µg/ml, přepočítáno na hmotnostní procenta stříbra a pro dané kmeny kvasinek (*Candida albicans* I, II, *Candida albicans*, *Candida tropicalis* 5 , *Candida parapsilosis* 6) se nacházely v rozsahu od 0,05 až 3,31 µg/ml, přepočítáno na hmotnostní procenta stříbra.

6. Summary

The thesis deals with the preparation of nanocomposites of silver and magnetic iron oxide. Nanoparticles of magnetite and maghemite (supplied from Centre for Nanomaterial Research, Palacký University, Olomouc) were used as iron oxides. Other samples of iron oxide nanoparticles were prepared by solution method based on the hydrolysis of mixture of iron and iron salts using 10 molar solution of sodium hydroxide. By this process, iron oxide nanoparticles of size 5-7 nm were prepared as observed by transmission electron microscopy. Using magnetic and X-ray diffraction measurements revealed that the nanoparticles consist of a magnetite core surrounded by a layer maghemite. All of the above mentioned iron oxides were used for preparation of nanocomposites with silver. Using of strong reducing agent (sodium borohydride) for the reduction of silver ions in the presence of Fe_3O_4 or $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Centre for Nanomaterial Research) and in the presence of sodium salts of polyacrylic acid led both to the low yield and poor reproducibility of preparation of nanocomposites. In contrast, using of mild reducing agent (maltose) led to the successful and reproducible preparation of nanocomposite $\text{Ag@Fe}_3\text{O}_4$ and $\text{Ag@}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ as demonstrated by TEM images, magnetic and X-ray diffraction measurements (XRD), and also by using an atomic absorption spectroscopy (AAS). The sample of $\text{Ag@Fe}_3\text{O}_4$ having better characteristics had content of silver 5.8 % as determined by AAS method. A similar procedure using maltose as reducing agent was used for the preparation of nanocomposites of silver and iron oxides prepared by hydrolysis of iron and iron salt solution of NaOH. In these composites, the silver content ranged from 10 % to 12 %.

There were also performed experiments when nanocomposites were synthesized using 3-aminopropyltriethoxysilane which served as linking molecule between silver and iron oxides nanoparticles. Unfortunately, this approach does not give good results.

The antibacterial and antifungal activity of the prepared nanocomposites was examined. The minimum inhibitory concentration for the tested bacteria (*Staphylococcus aureus* CCM 3953, *Enterococcus faecalis* CCM 4224, *Escherichia coli* CCM 3954, *Pseudomonas aeruginosa* CCM 3955, *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus epidermidis*, methicillin-resistant *Staphylococcus epidermidis*, methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* (MRSA), vancomycin -resistant *Enterococcus faecium* (VRE) and ESBL-positive *Klebsiella*

pneumoniae) ranged from 0,35 to 13,25 µg/ml, calculated to the content of silver and for the strains of yeast (*Candida albicans* I, II, *Candida albicans*, *Candida tropicalis* 5, *Candida parapsilosis* 6) were in the range 0,05 to 3,31 µg/ml calculated to the content of silver.

7. Literatura

- [1] <http://nanomedicina.sweb.cz> (citováno dne 19. 11. 2009)
- [2] <http://atmilab.upol.cz/vys/fe2o3.html> (citováno dne 19. 11. 2009)
- [3] A.K Gusta, A.S.G. Curtis, J. Mater. Sci.-Mater. Med 15 (2004) 493.
- [4] R. Hergt, R. Hiergeist, I. Hilger, W.A. Kaiser, Y. Lapatinikov, S. Margel, U. Richter, J. Magn. Mater. 270 (2004) 345.
- [5] H. Zeng, J. Li, Z.L. Wang, J.P. Liu, S.H. Sun, Nano Lett. 4 (2004) 187.
- [6] V.F. Puentes, K.M. Krishnan, A.P. Alivisatos, Science 291 (2001) 2115.
- [7] J. Vacek, J. Michl, Molekulární stavebnice, Vesmír, Volume 5, 2002, 256-261
- [8] http://nanotechnologie.cz/storage/nanotechnology_bat_cs.pdf (citováno dne 21. 11. 2009)
- [9] S. S. Vojuckij, Kurs koloidní chemie, SNTL Praha 1984
- [10] Vítek František, Rakovič Miloslav. Základy lékařské biofyziky. 1. vyd. Praha: Karolinum, 1997. 169s.
- [11] Komers Karel. Základy koloidní chemie. 1.vyd. Pardubice: Univerzita Pardubice, 1996. 64 s.
- [12] E.D. Ščukin, A.V. Percov, E.A. Amelinovová: Koloidní chemie, Academia Praha 1990
- [13] S. S. Vojuckij, Kurs koloidní chemie, SNTL Praha 1984
- [14] N. Spaldin, Magnetic Materiále: Fundamentals and device applications, Cambridge University Press, UK, 2003
- [15] K. Yosida, Theory of Magnetism, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1996
- [16] B. Sedlák, Štoll, Elektřina a magnetismus, Academia, Praha, 2002
- [17] K. H. J. Buchow, F. R. Boer, Physics of Magnetism and Magnetic materials, Kluwer Academic/Plenum Publisher, New York, 10013-1578
- [18] S. Odenbach, Ferrofluids: Magnetically Controllable Fluids and their Applications, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2002
- [19] D.H. Everret: Basic Principles of Colloid Science, RSC, London 1992, p.104
- [20] <http://www.kompozity.info/index.php?pr=15&uid=&id> (citováno dne 20. 11. 2009)

- [21] Zboril R., Mashlan M., Petridis D.: Chem. Mater., 2002, 14, 969
- [22] Machala M., Zboril R., Gedanken A.: J. Phys. Chem., 2007, B 111, 4003
- [23] Hermanek M., Zboril R., Mashlan M., Machala L., Schneeweiss O.: J. Mater. Chem., 2006, 16, 1273
- [24] Zboril R., Machala M., Mashlan M., Sharma V. K.: Crystal Growth & Design 4, 2004, 1317
- [25] Z. L. Liu, H. B. Wang, Q. H. Lu, G. H. Du, L. Peng, Y. Q. Du, S. M. Zhang, K. L. Yao, Journal of Magnetic Materials 283 (2004) 258-262
- [26] J. Lee, T. Isobe, M. Senna, Colloids Surf. A 1996, 109, 121
- [27] Bee, R. Massart, S. Neveu, J. Magn. Magn. Mater. 1995, 149, 6
- [28] G. Marinescu, L. Patron, D. C. Culita, C. Neagoe, C. I. Lepadatu, I. Balint, L. Bessais, C. B. Cizmas, Journal of Nanoparticle Research, 2006, 8:1045-1051
- [29] Shuyi Chen, Jian Xeng, Xuefeng Guo, Jianming Hong, Weiping Ding, Materials Letters 59 (2005) 985-988
- [30] Iida H., Takayamagi K., Nakanishi T., Osaka T., Journal of Colloid and interface science (2007) 274-280
- [31] N. Tomašovičová, M. Konečná, P. Kopčanský, M. Timko, V. Závišová, Functional magnetic nanoparticles for targeted drug delivery, NANOCOM 2009
- [32] J. Ge, Y. Hu, M. Biasini, Ch. Dong, J. Guo, W. P. Beyermann, Y. Yin, Chem. Eur. J. 2007, 13, 7153-7161
- [33] R. Zbořil, Nanočástice oxidů železa připravené reakcí v pevné fázi: mechanismus tvorby, vlastnosti, aplikace. Olomouc, 2005. 40 s. Habilitační práce na Přírodovědecké fakultě Univerzity Palackého v Olomouci na katedře fyzikální chemie.
- [34] J. Máchal, Středoškolská odborná činnost 2008, Hmotnostně spektrometrické studium tvorby supramolekul léčiv
- [35] <http://scienceworld.cz/medicina/pradlo-protkane-medi-znici-plisne-i-bakterie-266> (citováno dne 22. 11. 2009)
- [36] M. Grouchko, A. Kamzshnz, S. Magdassi, J. Mat. Chem., 2009, 19, 3057-3062
- [37] Md. Andulka-Al-Mamun, Y. Kusumoto, M. Muruganandham, Materials Letters 63, 2009, 2007-2009

- [38] S. Nie, S.R. Emory, *Science*. 275 (1997) 1102
- [39] Ch.L. Haynes, A.D. McFarland, R.P. Van Duyne, *Anal Chem.* 77, 2005, 338A.
- [40] Z-J. Jiang, Ch-Y. Liu, L-W. Sun, *J Phys Chem B*. 109 (2005) 1730
- [41] C. Voisin, N. Del Fatti, D. Christofilos, F. Vallee, *J Phys Chem B*. 105, 2001, 2264.
- [42] R. Slistan-Grijalva, J.F. Herrera-Urbina, M. Rivas-Silva, F.F. Chvalos-Borja, A. Castillo-Barraza, Posada – Amarillas, *Physica E*. 27, 2005, 104
- [43] Mafune, F.; Kohno, J; Takeda Y.; Kondow, T.; Sawabe, H. *J.Phys. Chem. B*. 104, 2000, 9111
- [44] B. Vlčková, X. J. Gu, M. Moskovits, *J. Phys. Chem. B* 101, 1588 , 1997,
- [45] J. A. Baldwin, B. Vlčková, M. P. Andrews, and I. S. Butler, *Langmuir* 13, 3744, 1997
- [46] Kvítek, L., Fichna, P., Barošová, I. and Novotný, R.: *Acta Univ. Palacki. Olomouc., Fac. Rerum Natur.* 1997, *Chemica* 36, 1997
- [47] Y. Zhou, S. Yu, C. Wang, Y. Zhu, and Z. Chen, *Chemistry Letters*, 677, 1999
- [48] Y. Nagata, Y. Watanabe, S. Fujita, T. Dohmaru, and S. Taniguchi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1620, 1992
- [49] J.A. Lo'pez Perez, M.A. Lo'pez Quintela, J. Mira, J. Rivas, S.W. Charles, *J. Phys. Chem. B* 101, 1997, 8045
- [50] J. Vidal-Vidal, J. Rivas, M. A Lo'pez-Quintela, *Colloids Surf. A* 288, 2006, 44
- [51] M. Mandal, S. Kundu, S. K. Ghosh, S. Panigrahi, T. K. Sau, S. M. Yusuf, T. Pal, *Journal of Colloid and Interface Science* 286, 2005, 187-194
- [52] V. Subramanian, E. Wolf, P. Kamat, *Langmuir* 19, 2003, 469-474
- [53] Jie-Xin wang, Li-Xiong Wen, Zhi-Hui Wang, Jing-Feng Chen, *Materials Chemistry and Physics* 96, 2006, 90-97
- [54] Lu W., Liu G., Gao S., Xing S., Wang J., *Nanotechnology* 19, 44, (2008), 445711

- [55] C. Lee, S. Lee, S. Chun, S. Lee, Y. Kwon, Designing, Processing and Properties of Advanced Engineering Materials, PTS 1 AND 2, 449-4, 2004, 253-256
- [56] A. V. Korzhak, N. I. Ermokhina, A. L. Stroyuk, V. K. Bukhtiyarov, A. E. Raerskaya, V. I. Litvin, S. Y. Kuchmiy, V. G. Ilyin, P. A. Manorik, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 198, 2008, 126-134
- [57] F. Misják, P. B. Barna, A. L. Tóth, T. Ujvári, I. Bertóti, G. Radnóczy, Science Direct, Thin Solid Films 516, 2008, 3931-3934
- [58] S. X. Tan, S. Z. Tan, J. X. Chen, Y. L. Liu, D. S. Yuan, Sci. Technol. Adv. Mater. 10, 2009, 045002 (6pp)
- [59] C. Yali, H. Daodao, F. Yu, M. Jianbiao, Science in China (Series B), 44, 6, 2001