



## **Bakalářská práce**

# **Kobalto-feritové (nano)částice funkcionalizované cyklodextriny**

*Studijní program:*

B0719A130001 Nanotechnologie

*Autor práce:*

**Ondřej Maška**

*Vedoucí práce:*

Ing. Martin Stuchlík

Katedra chemie

Liberec 2026



## Zadání bakalářské práce

# Kobalto-feritové (nano)částice funkcionalizované cyklodextriny

*Jméno a příjmení:*

**Ondřej Maška**

*Osobní číslo:*

M23000107

*Studijní program:*

B0719A130001 Nanotechnologie

*Zadávací katedra:*

Katedra chemie

*Akademický rok:*

2024/2025

### Zásady pro vypracování:

1. Literární rešerše k řešenému tématu se zaměřením na hydrotermální metodu, funkcionalizaci částic a přehled vhodných technik pro jejich charakterizaci.
2. Syntéza kobalto-feritových částic hydrotermální metodou a ověření možnosti jejich modifikace cyklodextriny.
3. Charakterizace připravených částic vybranými analytickými technikami.

*Rozsah grafických prací:* dle potřeby dokumentace  
*Rozsah pracovní zprávy:* 30 až 40 stran  
*Forma zpracování práce:* tištěná/elektronická  
*Jazyk práce:* čeština

### **Seznam odborné literatury:**

1. CUSHING, Brian L., Vladimir L. KOLESNICHENKO a Charles J. O'CONNOR, 2004. Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles. *Chemical Reviews* [online]. 1. 9., roč. 104, č. 9, s. 3893-3946. ISSN 0009-2665. Dostupné z: doi:10.1021/cr030027b.
2. GUBIN, Sergey P., ed. Magnetic Nanoparticles. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2009. ISBN: 978-3-527-40790-3.
3. Xu, J. et al.  $\beta$ -Cyclodextrin functionalized magnetic nanoparticles for the removal of pharmaceutical residues in drinking water. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 109, 461-474 (2022).

*Vedoucí práce:* Ing. Martin Stuchlík  
Katedra chemie

*Datum zadání práce:* 26. června 2025  
*Předpokládaný termín odevzdání:* 11. května 2026

doc. Ing. Josef Černožorský, Ph.D.  
děkan

L.S.

prof. Ing. Josef Šedlbauer, Ph.D.  
garant studijního programu

## Prohlášení

Prohlašuji, že svou bakalářskou práci jsem vypracoval samostatně jako původní dílo s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé bakalářské práce a konzultantem.

Jsem si vědom toho, že na mou bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci nezasahuje do mých autorských práv užitím mé bakalářské práce pro vnitřní potřebu Technické univerzity v Liberci.

Užiji-li bakalářskou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti Technickou univerzitu v Liberci; v tomto případě má Technická univerzita v Liberci právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Současně čestně prohlašuji, že text elektronické podoby práce vložený do IS STAG se shoduje s textem tištěné podoby práce.

Beru na vědomí, že má bakalářská práce bude zveřejněna Technickou univerzitou v Liberci v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů.

Jsem si vědom následků, které podle zákona o vysokých školách mohou vyplývat z porušení tohoto prohlášení.

7. 5. 2026

Ondřej Maška

## Kobalto-feritové (nano)částice funkcionalizované cyklodextriny

### Abstrakt

Tato bakalářská práce se zabývá přípravou a charakterizací magnetických kobalto-feritových (nano)částic funkcionalizovaných  $\beta$ -cyklodextrinem a jeho polymerem. Stěžejní částí je jednonádobová (one-pot) hydrotermální syntéza, která umožňuje vznik funkcionizovaných částic s magnetickým jádrem. K potvrzení vzniku byly využity metody Ramanova spektroskopie, FTIR, TGA a elektronová mikroskopie (SEM/STEM-EDX) a magnetometrie (SQUID). Získané výsledky u kobalto-feritových částic potvrdily vznik inverzní spinelové struktury, jejich velikost spadající do nanorozměrů a magnetické vlastnosti. Dále na jejich povrchu byla potvrzena přítomnost cyklodextrinů a jeho polymeru použitých k modifikaci.

**Klíčová slova:** kobalto-feritové částice, hydrotermální syntéza, funkcionizace, cyklodextrin, metody charakterizace

## Cobalt-ferrite (nano)particles functionalized with cyclodextrins

### Abstract

This bachelor's thesis deals with the preparation and characterization of magnetic cobalt-ferrite (nano)particles functionalized with  $\beta$ -cyclodextrin and its polymer. The central part is a one-pot hydrothermal synthesis, which allows the formation of functionalized particles with a magnetic core. Raman spectroscopy, FTIR, TGA and electron microscopy (SEM/STEM-EDX) and magnetometry (SQUID) methods were used to confirm the formation. The results obtained for cobalt-ferrite particles confirmed the formation of an inverse spinel structure, their size falling into the nanoscale and magnetic properties. Furthermore, the presence of cyclodextrins and its polymer used for modification was confirmed on their surface.

**Keywords:** cobalt-ferrite particles, hydrothermal synthesis, functionalization, cyclodextrin, characterization methods

## Poděkování

Rád bych na tomto místě upřímně poděkoval všem, kteří mě při tvorbě této bakalářské práce podporovali a bez jejichž pomoci by tato práce nikdy nemohla vzniknout. Mé největší poděkování patří Ing. Martinu Stuchlíkovi za jeho odborné vedení, cenné rady, trpělivost a čas, který mi věnoval. Dále bych chtěl poděkovat členům oddělení Nanochemie při CXI za jejich podporu a odborné konzultace. Za zhotovení snímků produktů a analýzu jejich prvkového složení děkuji Ing. Pavlovi Kejzlarovi, Ph.D., a Ing. Kateřině Blatoňové. Rovněž děkuji Mgr. Ondřeji Malinovi, Ph.D., za provedení magnetometrických měření. V neposlední řadě patří velký dík mé rodině a přátelům za jejich neustálé povzbuzování, podporu a trpělivost během celého mého studia.

Autor děkuje za podporu výzkumné infrastruktury NanoEnviCz (č. 90266), kterou financuje Ministerstvo školství, mládeže a tělovýchovy České republiky v rámci projektu č. LM2023066.

# Obsah

Seznam zkratk . . . . .	9
Úvod . . . . .	10
<b>1 Teoretická část</b>	<b>11</b>
1.1 Nanotechnologie . . . . .	11
1.2 Ferity . . . . .	12
1.2.1 Struktura . . . . .	13
1.2.2 Vlastnosti . . . . .	15
1.2.3 Využití . . . . .	15
1.3 Syntézy magnetických částic . . . . .	16
1.3.1 Metoda sol-gel . . . . .	16
1.3.2 Spalovací metoda . . . . .	16
1.3.3 Koprecipitace . . . . .	16
1.3.4 Mikrovlnná syntéza . . . . .	17
1.3.5 Hydrotermální syntéza . . . . .	18
1.4 Funkcionalizace . . . . .	19
1.5 Metody charakterizace . . . . .	23
1.5.1 Optická emisní spektroskopie s buzením v plazmatu . . . . .	23
1.5.2 Elektronová mikroskopie s mikroanalýzou . . . . .	23
1.5.3 FTIR . . . . .	24
1.5.4 Ramanova spektroskopie . . . . .	24
1.5.5 TGA . . . . .	25
1.5.6 SQUID . . . . .	25
<b>2 Praktická část</b>	<b>26</b>
2.1 Použité chemikálie . . . . .	26
2.2 Použitá instrumentace . . . . .	27
2.3 Příprava prekurzorů a roztoků . . . . .	28
2.3.1 Čištění laboratorního nádobí a pipetáž . . . . .	28
2.3.2 $\text{Co}^{2+}$ prekurzor . . . . .	28
2.3.3 $\text{Fe}^{3+}$ prekurzor . . . . .	29
2.3.4 Směsný prekurzor . . . . .	29
2.3.5 NaOH srážecí roztok . . . . .	30
2.4 Syntézy . . . . .	31
2.4.1 Kobaltoferitové částice (CoFe) . . . . .	32
2.4.2 Kobaltoferitové částice s $\beta$ -cyklodextrinem (CoFeCD) . . . . .	33

2.4.3	Kobaltoferitové částice s $\beta$ -cyklodextrinovým polymerem (CoFePCD) . . . . .	34
2.5	Příprava CoFe/CD/PCD na charakterizaci . . . . .	35
<b>3</b>	<b>Výsledky a diskuse</b>	<b>36</b>
3.1	Ramanova spektroskopie . . . . .	36
3.2	FTIR . . . . .	38
3.3	TGA . . . . .	41
3.4	SEM a STEM . . . . .	43
3.5	EDX . . . . .	45
3.6	SQUID . . . . .	46
<b>4</b>	<b>Závěr</b>	<b>48</b>
	<b>Použitá literatura</b>	<b>49</b>
	<b>Seznam obrázků</b>	<b>53</b>
	<b>Seznam tabulek</b>	<b>54</b>
<b>A</b>	<b>Přílohy</b>	<b>55</b>

## Seznam zkratek

<b>CXI</b>	Ústav pro nanomateriály, inovace a pokročilé technologie Technické univerzity v Liberci
<b>ECH</b>	epichlorhydrin
<b>b-CD</b>	$\beta$ -cyklodextrin
<b>PCD</b>	zesíťovaný $\beta$ -cyklodextrin epichlorhydrinem (polymer)
<b>CoFe</b>	kobalto-feritové částice
<b>CoFeCD</b>	kobalto-feritové částice funkcionalizované $\beta$ -cyklodextrinem
<b>CoFePCD</b>	kobalto-feritové částice funkcionalizované $\beta$ -cyklodextrinovým polymerem
<b>SEM</b>	skenovací elektronový mikroskop
<b>SEM-EDX</b>	energievě disperzní rentgenová analýza v SEM
<b>STM</b>	skenovací tunelová mikroskopie
<b>FTIR</b>	Fourierova transformovaná infračervená spektroskopie
<b>TGA</b>	termogravimetrická analýza
<b>RaS</b>	Ramanova spektroskopie
<b>SQUID</b>	supravodivé kvantové interferenční zařízení
<b>ICP-OES</b>	optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

## Úvod

Rozvoj nanotechnologií a studium materiálů v nanometrové škále představuje dynamický směr výzkumu, neboť tyto materiály vykazují díky obrovskému poměru povrchu vůči objemu a kvantovým jevům zcela unikátní vlastnosti. Zvláštní pozornost je věnována magnetickým nanočásticím, které nacházejí široké uplatnění v environmentálních technologiích pro separaci polutantů i v pokročilé biomedicíně, například jako cílené nosiče léčiv, kontrastní látky pro magnetickou rezonanci či mediátory pro magnetickou hypertermii. Stěžejní roli zde hrají spinelové ferity, zejména ferit kobaltu ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ). Tento materiál se spinelovou strukturou vyniká chemickou a mechanickou stabilitou, vysokou magnetokrystalickou anizotropií a silnou magnetickou odezvou. Při zmenšení na velikost 10–20 nm tyto částice navíc přecházejí do superparamagnetického stavu, což umožňuje jejich excelentní prostorovou ovladatelnost běžným magnetem bez nežádoucí trvalé remanence.

V kapalinových disperzích mají však nekryté nanočástice vlivem vysoké povrchové energie silnou tendenci spontánně agregovat. Tento problém efektivně řeší povrchová funkcionalizace, která částicím dodává sterickou stabilitu a zároveň specifické vlastnosti. Vysoce perspektivními látkami pro tento účel jsou  $\beta$ -cyklodextriny – cyklické oligosacharidy, jež díky své toroidní hydrofobní dutině selektivně zachytávají polutanty tvorbou inkluzních komplexů typu „host-hostitel“. Pro vytvoření vysoce stabilního a nerozpustného ochranného obalu je mimořádně výhodné tyto molekuly zesítovat pomocí epichlorhydrinu v silně alkalickém prostředí, čímž vzniká pevná trojrozměrná makromolekulární síť.

Hlavním cílem bakalářské práce bylo připravit kobalto-feritové (nano)částice hydrotermální metodou a provést jejich trvalou povrchovou funkcionalizaci při použití  $\beta$ -cyklodextrinu. Práce se soustředila na experimentální vývoj a ověření možnosti syntézy, u níž by docházelo k současnému vzniku magnetické částice (jádra) s obalem, tzv. core-shell struktura. Neméně důležitým cílem bylo potvrzení této skutečnosti pomocí charakterizace všech připravených produktů pomocí dostupných analytických metod.

# 1 Teoretická část

## 1.1 Nanotechnologie

Nanotechnologie je multidisciplinární vědní a technologický obor, který se zabývá pochopením, tvorbou a kontrolou hmoty na úrovni nanometrů. Za nanomateriál je obecně považován takový materiál, jehož alespoň jeden rozměr spadá do rozmezí 1 až 100 nanometrů.[1] Tyto materiály lze bezpečně rozeznat podle toho, že se jejich vlastnosti na uvedené škále začínají dramaticky lišit od vlastností stejných materiálů v makroskopickém objemu.[2] Právě tyto specifické projevy na nanoúrovni definují hranici mezi běžnou chemií/fyzikou a nanovědami.

Historický a myšlenkový původ nanotechnologií se nejčastěji spojuje se slavnou přednáškou amerického fyzika Richarda Feynmana z roku 1959 nazvanou "There is plenty of room at the bottom", ve které byla poprvé nastíněna myšlenka přímé manipulace s jednotlivými atomy a molekulami. [3, 4] Skutečný rozvoj tohoto oboru však nastal až s vývojem pokročilých mikroskopických technik např. skenovací tunelové mikroskopie (STM), které vědcům umožnily nanostruktury nejen pozorovat, ale i lokálně upravovat.[5]

Zajímavost nanomateriálů pramení primárně ze dvou fyzikálních jevů. Prvním je obrovský nárůst poměru povrchu vůči objemu s klesající velikostí částice, což dramaticky zvyšuje povrchovou chemickou a katalytickou reaktivitu. [2, 6] Druhým jevem je přechod od klasické fyziky ke kvantové mechanice (tzv. nanofyzika). Kvantové efekty způsobují vznik nových a zcela unikátních elektrických, optických a magnetických vlastností.[4]

V současnosti jsou nanotechnologie považovány za hnací motor tzv. čtvrté průmyslové revoluce. Vývoj směřuje od jednoduchých pasivních nanostruktur ke komplexním, multifunkčním a inteligentním nanosystémům. [7] Jejich využití je enormní a zasahuje do většiny moderních odvětví. Jsou vysoce užitečné pro moderní medicínu, kde se využívají pro cílený transport léčiv, kontrastní látky pro magnetickou rezonanci a nebo likvidaci nádorů pomocí hypertermie. Dále nachází využití v elektrotechnice jako média pro ukládání dat s ultravysokou hustotou a spintronice.[1] V oboru environmentálního inženýrství se používají k účinnému odstraňování znečišťujících látek a těžkých kovů z odpadních vod.[8]

Magnetické nanočástice, mezi které se řadí i spinelové ferity jako je ferit kobaltu ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ), tvoří specifickou skupinu látek, které se vyznačují silnou magnetokrystalickou anizotropií a výbornou chemickou stabilitou.[9] V této práci je pro jejich přípravu využívána hydrotermální syntéza. Jedná se o tzv. bottom-up přístup, při kterém krystalizace probíhá v uzavřeném systému z vodných roztoků prekursorů za působení zvýšené teploty a tlaku. Tato metoda umožňuje připravit částice s vysokým stupněm krystalinity a relativně úzkou distribucí velikostí.[3]

Protože nekryté magnetické nanočástice mají velkou tendenci spontánně agregovat (shlukovat se) vlivem své vysoké povrchové energie a dipól-dipólových interakcí, je nezbytná jejich povrchová úprava neboli funkcionalizace.[10] Použití oligosacharidů, jakými jsou cyklodextriny, plní hned dvojí roli. Tvoří na povrchu částic ochranný obal zajišťující sterickou stabilizaci proti shlukování, a zároveň díky své specifické prstencové struktuře umožňují komplexaci typu "host-hostitel".[6]

Na magnetických nanočásticích je nejzajímavější tzv. superparamagnetismus. Pokud je velikost částic zmenšena pod kritickou mez (často pod cca 10–20 nm), chovají se jako obří paramagnetické atomy. Při pokojové teplotě nemají žádnou remanenci ani koercitivitu ale v přítomnosti vnějšího magnetického pole vykazují velmi silnou magnetickou odezvu.[8] Z praktického hlediska je to velmi dobře využitelné k tomu, že lze tyto částice v kapalině snadno ovládat, separovat a přemísťovat pomocí běžného magnetu.[11] Vývoj v této oblasti rychle směřuje k tvorbě komplexních hybridních materiálů (nanokompozitů). Funkcionalizované magnetické nanočástice jsou mimořádně dobré pro cílený transport léků přímo do nemocných tkání, jako vylepšené senzory a biosenzory[8] nebo pro ekologické aplikace, kde jako takzvané magnetické adsorbenty dokážou efektivně odstraňovat organické polutanty (např. farmaceutické zbytky či barviva) z kontaminované vody a po čištění je lze snadno magneticky oddělit.[6]

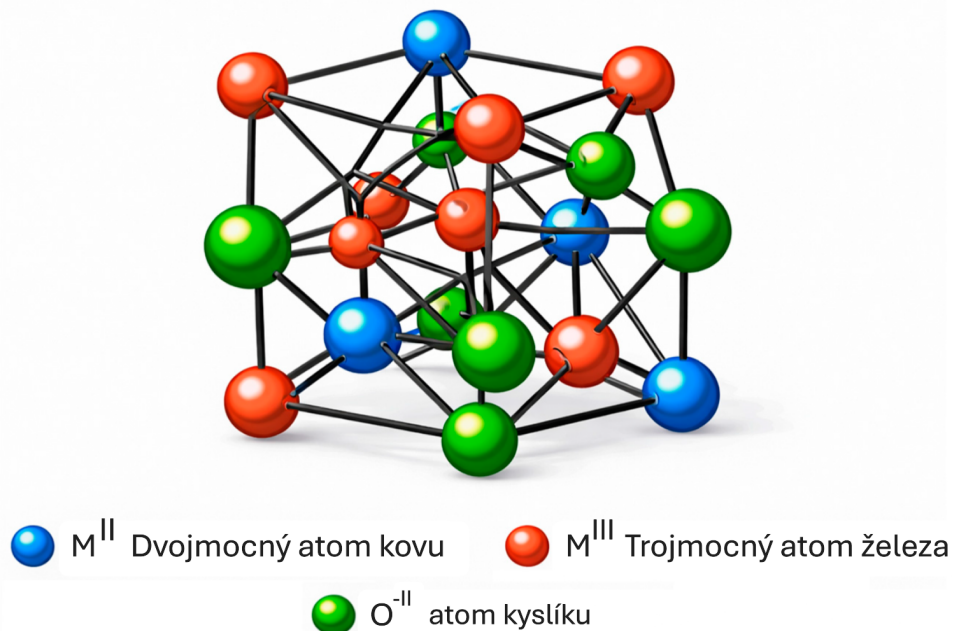
## 1.2 Ferity

Ferity jsou směsné neboli podvojně oxidy kovů, které svými vlastnostmi a krystalovou strukturou vycházejí ze známého oxidu železnato-železitého ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , magnetit). Jejich obecný chemický vzorec je  $\text{MFe}_2\text{O}_4$ , kde M představuje dvojmocný atom kovu, jako je například  $\text{Fe}^{\text{II}}$ ,  $\text{Zn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$  nebo právě  $\text{Co}^{\text{II}}$ . [8, 12] Volba feritu kobaltu ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) je vysoce opodstatněná, neboť tento materiál vyniká výbornou chemickou i mechanickou stabilitou, vysokou magnetokrystalickou anizotropií a silnou magnetickou odezvou. Díky těmto vlastnostem slouží jako ideální magnetické jádro, které lze následnou funkcionalizací (např. pomocí  $\beta$ -cyklodextrinů) připravit pro praktické aplikace.

### 1.2.1 Struktura

Z krystalografického hlediska se ferity řadí mezi spinely. Geometrickou strukturu spinelu si lze představit jako nejtěsnější plošně centrované kubické uspořádání atomů kyslíku, ve kterém se nacházejí dva typy intersticiálních (mezimřížkových) dutin. Tetraedrické polohy jsou obklopené čtyřmi atomy kyslíku a oktaedrické polohy jsou obklopené šesti atomy kyslíku. [8, 12] Každá elementární buňka obsahuje 8 obsazených tetraedrických a 16 obsazených oktaedrických poloh a krystalizuje v prostorové grupě symetrie  $Fd\bar{3}m$ . [9, 13, 14]

Tato krystalová struktura je mimořádně výhodná díky své geometrické a chemické flexibilitě – do intersticiálních dutin lze zabudovat atomy různých kovů a různých oxidačních čísel, čímž lze cíleně a plynule ladit magnetické, elektrické i katalytické vlastnosti materiálu. [8]

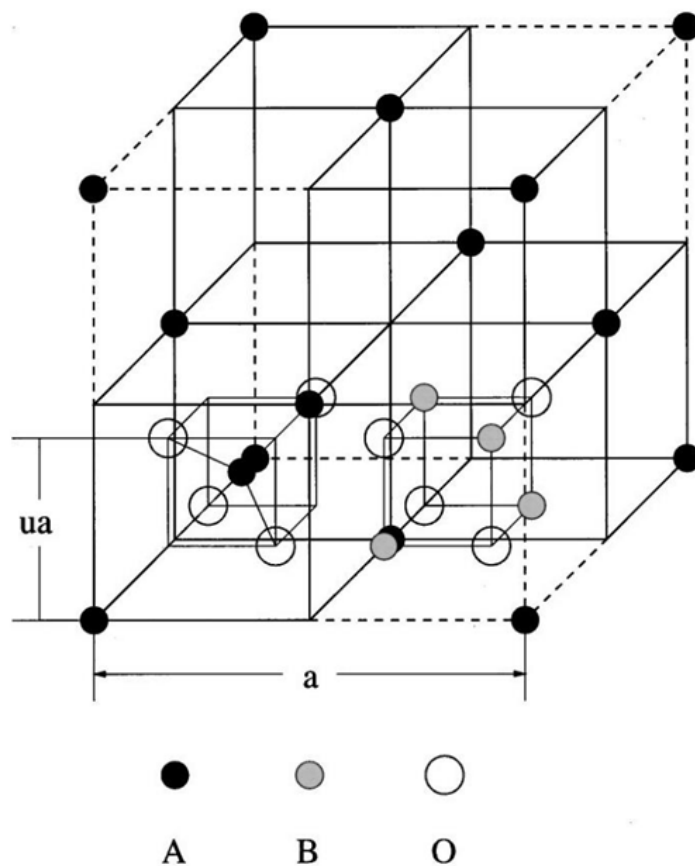


Obrázek 1.1: Schéma krystalové struktury normálního spinelu s vyznačenými polohami jednotlivých atomů. Převzato a přeloženo z [8].

Podle toho, jaké kovy obsazují zmíněné intersticiální polohy, dělíme spinely na normální a inverzní:

- Normální spinel: např. zinko-ferit ( $ZnFe_2O_4$ ), dvojmocné kovy ( $Zn^{II}$ ) obsazují výhradně tetraedrické A-polohy a trojmocné kovy ( $Fe^{III}$ ) oktaedrické B-polohy viz. Obrázek 1.2. [12, 14]

- Inverzní spinel: např. kobalto-ferit ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) nebo hořečnato-ferit ( $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ ), trojmocné atomy železa ( $\text{Fe}^{\text{III}}$ ) se rovnoměrně rozdělí mezi tetraedrické A-polohy a oktaedrické B-polohy. Dvojmocné atomy kobaltu ( $\text{Co}^{\text{II}}$ ) pak obsazují zbývající oktaedrické B-polohy.[12, 13, 14]



Obrázek 1.2: Krystalická struktura spinelu  $\text{AB}_2\text{O}_4$  (přerušovanou čarou je vyznačen oktaedrický oktant a nepřerušovanou čarou tetraedrický),  $u$  je parametr posunu,  $a$  udává rozměr kubické mřížky. Převzato a upraveno z [12, 15].

Stechiometrický poměr kovů (tedy poměr  $\text{Co}/\text{Fe}$ ) a přesná distribuce kovů mezi A a B polohami mají určující vliv na vlastnosti krystalu. Případné odchylky ve stechiometrii či částečné substituce (např. vnesení atomů zinku do struktury kobaltoferitu) vedou ke změnám velikosti mřížkového parametru, mírným deformacím struktury a redistribuci atomů kovů, což přímo modifikuje saturační magnetizaci a koercitivitu výsledného feritu.[8, 9]

## 1.2.2 Vlastnosti

Nejvýraznějším rysem spinelových feritů je jejich ferimagnetismus. Vzniká tím, že magnetické momenty kovů uvnitř jedné podmřížky (např. v poloze A) jsou uspořádány paralelně, ale vůči atomu kovů ve druhé podmřížce (poloha B) jsou orientovány antiparalelně. Jelikož je kovů v oktaedrických B-pozicích dvakrát více než v tetraedrických A-pozicích, jejich magnetické momenty se vzájemně zcela nevyruší a výsledkem je silný celkový magnetický moment částice.[8]

Pokud se zaměříme konkrétně na  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , tento materiál je známý velmi vysokou koerцитivitou, značnou magnetokrystalickou anizotropií a středně vysokou saturační magnetizací.[13, 14] Pokud je však materiál připraven v rozměrech nanočástic (typicky pod cca 10–20 nm), přechází do superparamagnetického stavu. To znamená, že po odstranění vnějšího magnetického pole si částice neudržují trvalé zmagnetování (remanence i koerцитivita se blíží nule), což je u kapalných disperzí zásadní prevencí proti nechtěnému shlukování částic.[9]

## 1.2.3 Využití

Díky svým vynikajícím magnetickým vlastnostem a chemické stabilitě jsou kobalto-feritové nanočástice středem zájmu pro širokou škálu aplikací z běžné i pokročilé praxe:

- Elektrotechnika a ukládání dat: Díky dobrým magnetickým vlastnostem a vysoké anizotropii jsou využívány v senzorech, mikrovlnných součástkách (mají nízké dielektrické ztráty) a zkoumají se pro vývoj paměťových médií s ultravysokou hustotou záznamu dat.[8, 13]
- Čištění vod a ekologie: Magnetické nanočástice feritů působí jako vynikající fotokatalyzátory a adsorbenty. Dokážou z vody vázat a odstraňovat těžké kovy či zbytky organických barviv a znečišťujících látek. Výhodou je, že je lze z vyčištěné vody snadno vytáhnout pomocí běžného magnetu a znovu použít.[8]
- Biomedicína: Zde leží těžiště moderního výzkumu, včetně povrchových funkcionalizací, kterými se zabývá tato práce. Superparamagnetické částice  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  potažené biokompatibilními látkami slouží jako vylepšené kontrastní látky pro přístroje magnetické rezonance (MRI). Dále se používají pro cílený transport léčiv (drug delivery), kdy je léčivo dopraveno přesně do místa nádoru pomocí vnějšího magnetického pole. Úspěšně se testují také v lokální magnetické hypertermii – po vpravení do nádorové tkáně se na částice aplikuje střídavé magnetické pole, částice se zahřejí a rakovinné buňky tepelně zničí.[8, 16, 17]

## 1.3 Syntézy magnetických částic

### 1.3.1 Metoda sol-gel

Metoda sol-gel je chemický proces, při kterém jsou pevné nanočástice syntetizovány z koloidních suspenzí (solů) prostřednictvím hydrolyzy a následné kondenzace prekurzorů. Těmi bývají nejčastěji organokovové alkokoxy (např. ethoxy, isopropoxy) nebo anorganické chloridy.[3, 8] Zásadní vliv na morfologii vznikající sítě (gelu) má hodnota pH. V kyselém prostředí ( $\text{pH} < 4$ ) probíhá hydrolyza rychleji než kondenzace, což vede k preferenční tvorbě lineárních polymerních řetězců s nízkou mírou síťování. Naopak v bazickém prostředí je kinetika kondenzace rychlejší, což podporuje vznik objemných trojrozměrných shluků a aglomerátů.[3]

Po vytvoření gelu následuje stárnutí a sušení, čímž při běžném sušení vznikají tzv. xerogely. Při superkritickém sušení lze vytvořit aerogel, které zachovávají vysokou porozitu. Výhodou metody je vynikající chemická homogenita a čistota produktu, nicméně k dosažení požadované krystalické spinelové struktury feritu je u primárních gelů téměř vždy nezbytná následná vysokoteplotní kalcinace, typicky nad  $400\text{ }^\circ\text{C}$ . [3, 8] Velmi oblíbenou modifikací sol-gel procesu pro syntézu feritů je tzv. Pechiniho metoda. Ta využívá chelataci kovových iontů pomocí bidentátních nebo tridentátních organických kyselin (např. kyseliny citronové) a následnou polyesterifikaci přidáním polyalkoholu (např. ethylenglykolu). Tím dojde k zafixování kovových iontů v homogenní polymerní síti před samotným žíháním.[3]

### 1.3.2 Spalovací metoda

Spalovací metoda představuje vysoce efektivní, rychlou a ekonomicky výhodnou techniku pro syntézu feritových nanočástic. Její podstatou je silně exotermní oxidačně-redukční reakce probíhající mezi dusičnany kovů, které fungují jako oxidační činidla, a organickým palivem. Jako palivo se nejčastěji využívá glycin ale velmi efektivní je také kyselina citronová, močovina či DL-alanin.[6, 8]

Zahřátím viskózního gelu prekurzorů dojde k iniciaci reakce, která se stává samoudržitelnou. Samotný proces hoření je extrémně rychlý – k iniciaci a masivnímu vývoji plynů dojde často během několika málo sekund. Uvolněné plyny brání masivnímu spékání částic a vytvářejí tak charakteristicky objemný, velmi porézní prášek. Teplo generované samotnou exotermní reakcí často postačuje k přímé krystalizaci spinelové fáze. Upravováním poměru paliva vůči oxidačnímu činidlu lze poměrně přesně kontrolovat velikost krystalitů i specifický povrch výsledného materiálu.[8, 12]

### 1.3.3 Koprecipitace

Koprecipitace neboli spolusrážení je termodynamicky komplexní proces srážení sloučenin z vodných roztoků, jenž závisí na dosažení stavu vysokého přesycení roztoku, které působí jako hnací síla reakce.[3] Primární proces začíná homogenní

nukleací, ke které dochází až po překročení kritického stupně přesycení a vzniku zárodků o tzv. kritickém poloměru. Zárodky menší než je kritický poloměr se zpětně rozpouštějí, zatímco ty větší spontánně rostou. Samotný růst částic je obvykle limitován difuzí materiálu k povrchu rostoucího krystalu. Sekundárním jevem, kterému je nutné u nanočástic čelit a ovlivňuje jejich velikost je tzv. Ostwaldovo zrání, hrubnutí krystalů či jejich agregace. K částečnému omezení jejich vlivu lze využít sterické stabilizace povrchu částic pomocí adsorpce polymerů či surfaktantů nebo elektrostatickou stabilizací např. úpravou pH či chemisorpcí iontů.[3]

Při syntéze spinelových feritů ( $MFe_2O_4$ ) se obvykle vychází z roztoku dvoumocných kationtů kovů ( $Co^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ) a železitých kationtů v molárním poměru 1:2. K jejich spolusrážení se využívá bazické prostředí (často  $pH \sim 12$ ), vyvolané přidáním sraženin, jako je NaOH nebo  $NH_4OH$ . [8] Ačkoliv sraženiny obvykle vyžadují následnou kalcinaci, bylo prokázáno, že zvýšení reakční teploty během srážení (např. na 70–100 °C) dokáže podpořit dehydrataci hydroxidových meziproductů a vést k získání krystalického oxidu ( $Fe_3O_4$ ,  $CoFe_2O_4$ ). Změna teploty, koncentrace alkálií a rychlost jejich přidávání mají přímý dopad na velikost částic. K zajištění stability vzniklých koloidů ( $CoFe_2O_4$ ) lze například využít promytí zředěnou kyselinou dusičnou, čímž povrch částic získá kladný náboj (adsorpce  $H^+$ ), zajišťující elektrostatické odpuzování a vznik stabilního roztoku magnetických částic (ferrofluidu). [3]

### 1.3.4 Mikrovlnná syntéza

Tato metoda využívá k ohřevu reakční směsi elektromagnetické mikrovlnné záření s frekvencí typicky 2,45 GHz. [3] Ohřev funguje na principu interakce elektrického pole s dipóly rozpouštědla a polarizovatelnými ionty v roztoku. Výsledný pohyb a rychlá reorientace dipólů generují dielektrické teplo přímo v celém objemu materiálu. Na rozdíl od konvenčního ohřevu, kde se teplo přenáší přes stěny nádoby kondukcí, poskytuje mikrovlnné záření rovnoměrnější distribuci tepla. Lze tím dokonce dosáhnout tzv. převráceného teplotního profilu – uvnitř směsi je vyšší teplota než na jejím okraji. [12]

Dramatické urychlení chemických reakcí (z hodin na minuty či sekundy) se vysvětluje dvěma efekty. Termickým efektem, který zahrnuje rychlý objemový náběh tepla a možnost mikroskopického přehřátí kapaliny, a Netermickým (specifickým) efektem, jenž předpokládá vznik tzv. „horkých míst“ (hot spots) přímou interakcí mikrovln s prekuzory, což efektivně snižuje aktivační energii reakce. Mikrovlnný ohřev tak přináší obrovskou úsporu energie, a díky rychlému a současnému vzniku zárodečných center často poskytuje nanočástice s užší distribucí velikostí a výrazně potlačenou polykrystalinitou. [12]

### 1.3.5 Hydrotermální syntéza

Hydrotermální syntéza je pokročilá metoda založená na krystalizaci anorganických látek z vodných roztoků za podmínek vysoké teploty a tlaku, čímž v podstatě simuluje geologické procesy růstu krystalů probíhající v přírodě.[12] Pokud je místo vody použito jiné organické rozpouštědlo (např. ethylenglykol nebo ethanol), hovoříme obecně o solvotermální syntéze.[8]

Klíčovým aspektem hydrotermální metody je provádění reakce v uzavřeném systému – typicky se využívají ocelové autoklávy s vnitřní teflonovou vložkou, která chrání reaktor před korozivním působením roztoků. Tento uzavřený systém umožňuje zahřát rozpouštědlo vysoko nad jeho standardní bod varu, běžně se pracuje v rozmezí teplot 120 °C až 250 °C.[8] Zvyšováním teploty v uzavřeném objemu dochází k dramatickému nárůstu tlaku a kapalina se přibližuje ke svému superkritickému stavu (pro vodu leží kritický bod při 374 °C a tlaku 218 atm).[3]

Za blízko-kritických nebo superkritických podmínek se radikálně mění fundamentální fyzikálně-chemické vlastnosti vody.[3, 12] Dochází k výraznému poklesu dielektrické konstanty a naopak ke zvýšení iontového součinu vody ( $K_w$ ). Voda se stává méně polární, což funguje jako hlavní hnací síla pro přesycení roztoku rozpuštěnými anorganickými prekurzory a vede k rychlému srážení. Navíc superkritické tekutiny ztrácejí povrchové napětí a mají vynikající viskozitu, což enormně usnadňuje transport látek a nukleaci.[3] Nižší dielektrická konstanta rovněž způsobuje, že prekurzory mohou snadněji hydrolyzovat i bez nutnosti velkých přísad silných zásad.[18]

Obecný reakční mechanismus růstu oxidů z roztoků solí (např. dusičnanů, chloridů či acetátů) v hydrotermálním prostředí probíhá ve dvou hlavních krocích. Prvním je hydrolýza, ve kterém kationty kovů reagují s vodou a nebo přidanou zásadou (např. NaOH,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) za vzniku meziprojektu v podobě koprecipitátu. Poté nastává dehydratace. Vlivem vysoké teploty a tlaku uvnitř reaktoru tento koprecipitát dehydratuje a přeměňuje se přímo na krystalické oxidy. V případě železa často dochází k částečné oxidaci nebo disproportionaci. Rozklad  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  může vést až k částečné tvorbě  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  a elementárního železa, ačkoliv za přítomnosti dvoumocných iontů jako  $\text{Co}^{2+}$  preferenčně krystalizuje spinelový ferit.[18]

Při syntéze spinelových feritů se běžně vychází z prekurzorů obsahujících dvojmocné a trojmocné kationty (např.  $\text{Co}^{\text{II}}$  a  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ) v přesném stechiometrickém molárním poměru 1:2.[8] Ty se společně rozpustí ve vodě či ve směsi s organickými rozpouštědly a často se přidává srážecí činidlo k úpravě pH.[12] Roztok je následně převeden do reaktoru a podroben hydrotermálnímu ohřevu. Právě pečlivým „laděním“ experimentálních parametrů – jako je reakční doba, teplota, tlak, koncentrace solí a případná přítomnost surfaktantů (např. kyseliny olejové) – lze velmi precizně řídit výslednou velikost, krystalinitu a morfologii krystalů. Velikost částic připravených touto cestou se typicky pohybuje od 10 do 80 nm. Kromě kulovitých sférických

částic lze při specifických podmínkách připravit i jiné unikátní morfologie, jako jsou nanovlákná, nanotrubičky či kvantové tečky.[8]

Kromě klasických vsádkových metod (batch reaktory), kdy se směs zahřívá v jedné nádobě po několik hodin, se do popředí zájmu dostávají kontinuální průtočné hydrotermální reaktory.[3, 18] V těchto systémech je studený vodný roztok prekurzorů čerpadlem plynule vháněn do směšovače, kde se setkává s proudem superkritické nebo blízko-kritické vody (např. o teplotě 400 °C). Okamžitý teplotní šok a změna vlastností rozpouštědla vyvolávají extrémně rychlou nukleaci, reakční doba se tak zkracuje na jednotky až desítky sekund. To vede k produkci vysoce homogenních a ultra-malých krystalů v obrovském průmyslovém měřítku bez rizika nestejněměrného růstu částic.[18]

Jednou z největších předností hydrotermální syntézy je fakt, že produkuje nanočástice s vysokým stupněm krystalinity přímo z roztoku, čímž se zcela eliminuje nutnost následného vysokoteplotního žíhání (kalcinace).[3, 8] To má za následek, že částice neaglomerují do tvrdých hrudek, zachovávají si úzkou distribuci velikostí a lze je mnohem snadněji dispergovat do stabilních koloidních roztoků. Výraznou předností je také možnost syntézy čisté krystalické fáze bez nečistot a zajištění úzké velikostní distribuce zrn.[8, 13]

Nevýhodou zůstává nutnost využití specializovaného a nákladného vybavení schopného odolávat agresivnímu prostředí za vysokých tlaků (reaktory).[8] U vsádkových typů procesů je značným limitem vysoká časová náročnost reakce (často v řádu hodin až dnů), delší časy nutné na predehřátí a následné zchladnutí reaktoru a celkově vyšší energetická spotřeba. Jistou nevýhodou pro výzkum je také to, že se jedná o tzv. termodynamickou „černou skříňku“ – kvůli vysokému tlaku a uzavřené ocelové nádobě nelze proces krystalizace jednoduše monitorovat v reálném čase optickými metodami.[12]

## 1.4 Funkcionalizace

Při syntéze magnetických nanočástic, jako jsou kobalto-feritové nanočástice, vyvstává zásadní problém s jejich koloidní a chemickou stabilitou. Nekryté nanočástice disponují vysokým poměrem povrchu vůči objemu a tím pádem i vysokou povrchovou energií, což spolu se silnými dipól-dipólovými magnetickými interakcemi vede k jejich spontánní agregaci a tvorbě větších shluků. Dalším problémem může být také náchylnost částic k oxidaci. Funkcionalizace povrchu nanočástic je proto nezbytným krokem, který plní několik klíčových funkcí. Zaprvé, vytvořením ochranného obalu dochází ke sterické nebo elektrostatické stabilizaci částic, čímž se brání jejich shlukování a udržuje se jejich dispergovatelnost. Zadruhé, funkcionalizační vrstva chrání samotné magnetické jádro před degradací okolním prostředím. Zatřetí, vhodně zvolená povrchová úprava dodává částicím zcela nové,

specifické vlastnosti (např. biokompatibilitu, senzitivitu na pH) a umožňuje na jejich povrch vázat konkrétní molekuly, léčiva nebo polutantů z okolního prostředí.[19]

Existuje velké množství přístupů k funkcionalizaci magnetických nanočástic pro nejrůznější aplikace. Xu a kol. uvádí, že pro stabilizaci nanočástic vyvinuli přístup využívající zesíťovaného koloidního nanogelu, v němž jsou částice chráněny proti oxidaci vytvořenou vrstvou siliky (pomocí tetraethylorthosilikátu - TEOS). To umožňuje jejich následné snadné pokrytí karboxymethyl- $\beta$ -cyklodextrinem pro záchyt farmaceutických zbytků. Další část této studie popisuje funkcionalizaci magnetických nanočástic pomocí polymeru poly(N-isopropylakrylamid-co-2-aminoethyl methakrylát), který sloužil pro elektrostatické navázání a záchyt DNA. Autoři však upozorňují, že při vyšším pH (kolem 9,1) docházelo u takto modifikovaných částic k silné aglomeraci vlivem deprotonace aminových skupin. V další části práce se pak autoři zaměřili na vývoj amfifilních magnetických klastrů pomocí kopolymeru kyseliny poly(styren- $\beta$ -akrylové) využitelné pro inhibici tvorby vodního kamene. V literatuře rovněž nacházíme studie, kde byl jako povrchový obal úspěšně použit hovězí sérový albumin (BSA) pro biologické aplikace, i když i zde se vyskytly problémy s polydisperzitou. [19]

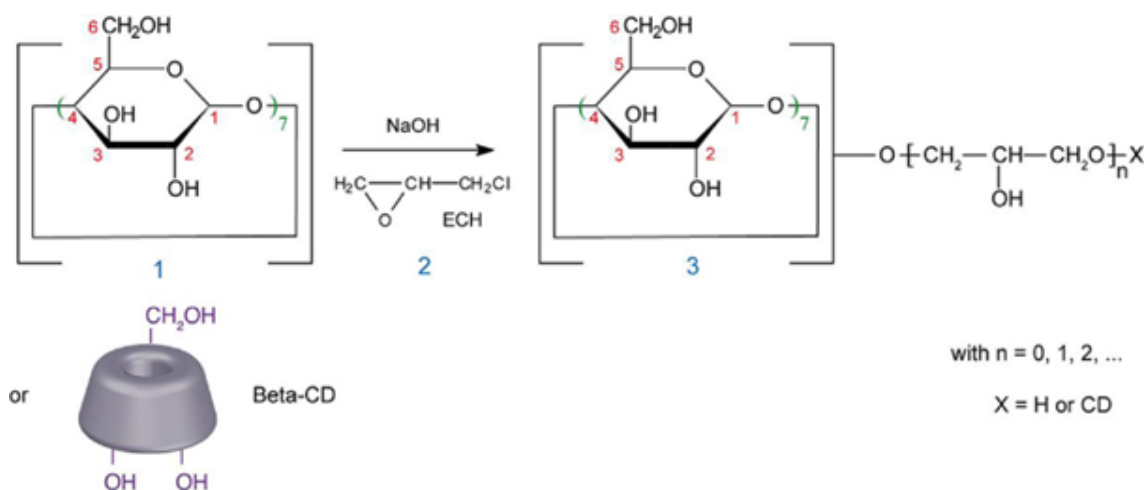
Běžným trendem pro lékařské účely je pokrytí kobalto-feritových nanočástic deriváty chitosanu, polystyrenem, či biokompatibilními látkami, jakými jsou mastné kyseliny, polyvinylalkohol nebo polyethylenglykol. Velmi zajímavý přístup zvolil tým Mirzaee a kol., kteří kobalto-feritové nanočástice modifikovali pomocí jednoduchých cukrů, konkrétně sacharózy, což vedlo ke snížení koercitivty (magnetické anizotropie) nanočástic bez jakýchkoliv známek buněčné toxicity.[16]

Díky svým specifickým vlastnostem je  $\beta$ -cyklodextrin (b-CD) vysoce perspektivní látkou pro povrchovou modifikaci nanomateriálů. Z chemického hlediska se jedná o cyklický oligosacharid, který se vyznačuje unikátní toroidní (prstencovou) strukturou. Tato prostorová konfigurace mu poskytuje hydrofobní vnitřní dutinu a hydrofilní vnější plášť. Právě tato stavba z něj činí ideálního kandidáta pro využití v supramolekulární chemii. b-CD je schopen do své dutiny selektivně zachytávat různé organické polutantů, farmaceutické látky či jiné molekuly, a to na principu tvorby inkluzních komplexů typu „host-hostitel“ (host-guest chemistry), aniž by docházelo ke vzniku pevných kovalentních vazeb.[19]

K tomu, aby bylo možné molekuly b-CD efektivně využít a trvale ukotvit na povrchu pevných nosičů (např. magnetických nanočástic), případně vytvořit stabilní nerozpustný materiál, využívá se možnosti jejich polymerace. Jedna ze síťujících látek (tzv. cross-linker), která se velmi často používá, je epichlorhydrin (ECH, 1-chlor-2,3-epoxypropan). Reakce mezi b-CD a ECH probíhá za mírných teplotních podmínek výhradně v silně alkalickém prostředí, typicky za přítomnosti hydroxidu sodného nebo draselného.[6]

Reakční mechanismus síťování v bazickém prostředí lze podle literárních modelů rozdělit do tří současně probíhajících fází. První je vlastní síťování při kterém ECH funguje jako přemostující činidlo, které kovalentně spojuje jednotlivé molekuly b-CD do rozsáhlé trojrozměrné makromolekulární sítě. Dále probíhá homopolymerizace síťujícího činidla. Vzhledem k vysoké reaktivitě ECH v bazickém prostředí dochází k jeho reakci se sebou samým. Tím vznikají dlouhé hydroxyalkylové řetězce, které v polymerní síti plní funkci flexibilních spojovacích můstků nebo bočních větví. Poslední je tvorba glycerolových monoetherů protože souběžně probíhá také hydrolýza nezreagovaného ECH, čímž jako vedlejší produkt vznikají glycerolové deriváty.[6]

Během reakce dochází k otevírání epoxidového kruhu ECH a k následné tvorbě pevných etherových vazeb s hydroxylovými skupinami na okrajích cyklodextrinových prstenců. Přítomnost silné báze je klíčová, neboť při vysokých hodnotách pH (typicky nad 12) dochází k deprotonaci hydroxylových skupin b-CD. Studie NMR titrací prokázaly, že v silně alkalickém prostředí se deprotonují primárně hydroxylové skupiny vázané na atomech uhlíku C-2 a C-3 glukopyranosových jednotek. Vzniklé alkoxidové ionty jsou vysoce nukleofilní a snadno atakují epoxidový kruh ECH.[20]



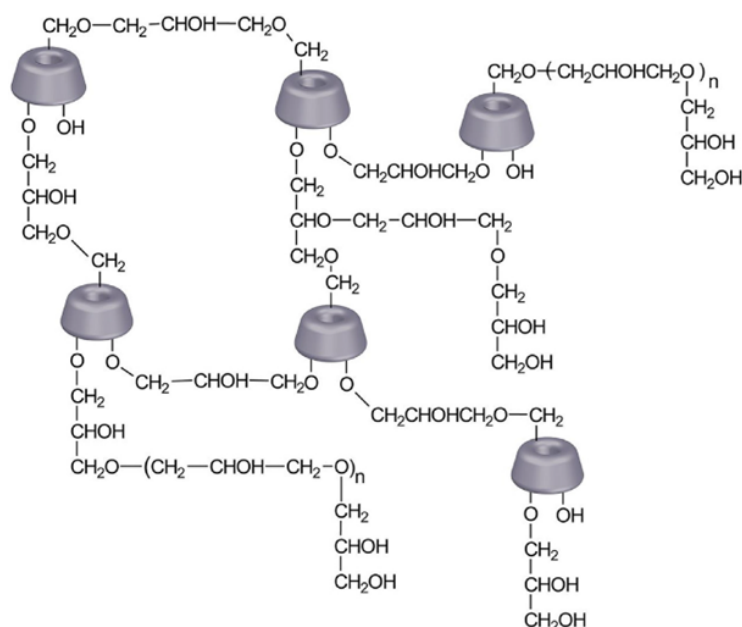
Obrázek 1.3: Reakce mezi b-CD a ECH v bazickém prostředí. Převzato z [6]

Výsledný PCD vytváří stabilní, ve vodě nerozpustnou 3D strukturu, která je bohatá na etherové vazby a polyhydroxylové skupiny. Tento makromolekulární obal na jedné straně brání nechtěné aglomeraci částic a na straně druhé poskytuje materiálu amfifilní charakter s obrovskou kapacitou pro záchyt kontaminantů.

Při vývoji pokročilých magnetických nanomateriálů je snahou optimalizovat přípravu tak, aby byla časově, energeticky i materiálově co nejméně náročná. Krokem vpřed je využití tzv. jednonádobové (one-pot) syntézy, při níž by mělo docházet k současné tvorbě magnetického jádra i jeho povrchové funkcionální vrstvy v jediném reakčním kroku.[6] Tento přístup eliminuje nutnost složitých

vícetupňových procesů, které obvykle zahrnují separátní přípravu částic, jejich čištění a následné zdlouhavé roubování povrchových vrstev.

Základem úspěšné jednonádobové syntézy funkcionalizovaných kobalto-feritových částic je synergická kompatibilita reakčních podmínek pro oba dílčí děje. Jak hydrotermální koprecipitace anorganického krystalického jádra  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  z roztoků prekurzorů ( $\text{Co}^{\text{II}}$  a  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ), tak i polymerační a síťovací reakce  $\beta$ -cyklodextrinu s epichlorhydrinem vyžadují silně alkalické prostředí.[6] V takto navrženém systému plní přidávaný hydroxid (např.  $\text{NaOH}$  či  $\text{KOH}$ ) dvojí nezbytnou funkci. Jako srážecí a dehydratační činidlo zvyšuje pH roztoku, což vede k okamžitému spolusrážení iontů kovů do formy směsných hydroxidů. Následně za hydrotermálních podmínek podněcuje jejich dehydrataci a krystalizaci do podoby spinelové mřížky kobaltoferitu.[6]. Dále slouží jako bazický iniciátor polymerace. Zajišťuje deprotonaci hydroxylových skupin b-CD (při  $\text{pH} > 12$  deprotonuje OH skupiny na pozicích C-2 a C-3)[20] a katalyzuje otevírání epoxidového kruhu epichlorhydrinu, čímž spouští síťovací reakci.[6]



Obrázek 1.4: Struktura ve vodě nerozpustného b-CD polymeru. Převzato z [6]

Díky souběžnému průběhu obou reakcí jsou nově nukleující a rostoucí magnetické krystaly feritu bezprostředně zachytávány a uzavírány do rostoucí 3D polymerní sítě tvořené ECH-zesíťovaným b-CD. Syntéza provedená v jedné reakční nádobě v alkalickém prostředí s využitím ECH a b-CD tak umožňuje přímý zisk koloidně stabilního kompozitu, v němž je anorganické magnetické jádro těsně obklopeno organickým pláštěm. Materiál připravený tímto způsobem si zachovává úzkou distribuci velikostí částic, vysokou chemickou odolnost proti oxidaci a výborné magnetické i inkluzní vlastnosti.

## 1.5 Metody charakterizace

### 1.5.1 Optická emisní spektroskopie s buzením v plazmatu

Optická emisní spektroskopie s buzením v plazmatu je vysoce citlivá analytická technika určená pro kvalitativní i kvantitativní prvkovou analýzu[3, 21]. Její princip spočívá v injektování vzorku (nejčastěji kapalného aerosolu) do argonového plazmatu, kde působením vysoké teploty dochází k jeho rychlému odpaření, atomizaci a ionizaci. Dodaná energie excituje valenční elektrony, a ty při svém návratu na nižší energetické hladiny vyzařují fotony o specifické vlnové délce. Vlnová délka emitovaného záření slouží k identifikaci konkrétního prvku, zatímco jeho intenzita je přímo úměrná jeho koncentraci ve vzorku.[21]

V rámci této práce byla metoda ICP-OES využita primárně ke zjištění přesného molárního poměru a koncentrace iontů kovů ve výchozích prekurzorech a při přípravě směsného prekurzoru[12]. Analytické ověření bylo nezbytné z důvodu použití hydrátů solí. U hydrátů totiž může docházet ke kolísání obsahu krystalové vody, vlivem působení vzdušné vlhkosti, což znemožňuje přípravu přesné koncentrace s potřebnou stechiometrií pouhým navážením látek.[3, 13]

### 1.5.2 Elektronová mikroskopie s mikroanalýzou

Elektronová mikroskopie je technika, která k zobrazení vzorku využívá fokusovaný svazek urychlených elektronů, díky čemuž dosahuje mnohem vyššího rozlišení a větší hloubky ostrosti než klasická optická mikroskopie.[21] Interakcí elektronového paprsku se zkoumanou hmotou vzniká řada signálů. Pro zobrazení se běžně detekují sekundární elektrony, poskytující detailní topografický kontrast, nebo zpětně odražené elektrony, které nesou informaci o prvkovém složení.

Jako mikroanalytické metody, běžně doplňující elektronové mikroskopy, se využívají například spektroskopie charakteristických ztrát energie elektronů nebo energiově disperzní rentgenová spektroskopie (EDX). EDX analýza je založena na detekci charakteristického rentgenového záření, které vzorek emituje poté, co je část jeho atomů ionizována primárním elektronovým svazkem, což umožňuje přesně mapovat prvkové složení.[21]

Elektronová mikroskopie je stěžejním nástrojem pro studium povrchů, konkrétně pro hodnocení struktury, celkového vzhledu částic a pro určování jejich přesné velikosti.[22, 23] Pro co nejlepší zobrazení povrchových detailů byl v práci využit detektor STEM (skenovací transmisní elektronová mikroskopie), který propouští svazek tenkým vzorkem a poskytuje unikátní strukturální rozlišení.[21, 24] Právě detektor STEM umožňuje vizuální potvrzení přítomnosti funkční vrstvy b-CD i jeho polymeru tvořícího obal na povrchu anorganického jádra.[22, 24] Následná EDX mikroanalýza byla využita k bezpečnému potvrzení chemického složení, především ke zjištění poměru kobaltu vůči železu.[23]

### 1.5.3 FTIR

Spektroskopie s Fourierovou transformací v infračervené oblasti (FTIR) je strukturální analytická metoda založená na absorpci infračerveného záření, které v molekulách vyvolává specifické vibrační a rotační změny.[21] V rámci této práce byla FTIR spektroskopie použita pro zjištění přítomnosti organických složek použitý k funkcionalizaci CoFe a charakterizaci samotného CoFe.

Ve spektrech samotného  $\beta$ -cyklodextrinu (b-CD) i jeho polymeru zesíťovaného epichlorhydrinem (PCD) by se mělo nalézat několik typických absorpčních pásů. Nejvýraznějším z nich by měl být široký pás typicky v oblasti  $3300\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ , který přísluší valenčním vibracím hydroxylových ( $-\text{OH}$ ) skupin. Další charakteristický pás, ležící v oblasti mezi  $2900\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ , by měl odpovídat asymetrickým valenčním vibracím vazeb C–H. Pro samotný b-CD jsou zcela stěžejní vibrační módy jeho prstencové struktury. Vibrace skeletu s  $\alpha$ -1,4-glykosidickou vazbou se ve spektrech projevuje absorpčním pásem v rozsahu  $920\text{--}960\text{ cm}^{-1}$ , zatímco asymetrické vibrace glykosidické vazby C–O–C v kombinaci s valenčními vibracemi C–C/C–O by se měly nacházet v oblasti  $1020\text{--}1155\text{ cm}^{-1}$  (často s výraznými maximy kolem  $1033\text{ cm}^{-1}$  nebo  $1100\text{ cm}^{-1}$ ). Kruhové vibrace b-CD se projevují i u nižších vlnočtů, typicky v rozsahu  $700\text{--}860\text{ cm}^{-1}$ . V případě zesíťování b-CD pomocí epichlorhydrinu se pak ve spektru PCD projevují příspěvky nově vzniklých etherových vazeb. Důkazem by mohla být přítomnost deformačních vibrací C–OH (kolem  $1380\text{ cm}^{-1}$ ) a vibracemi C–O pocházejícími z epoxidových/etherových skupin, které zesilují pásy kolem  $1033\text{ cm}^{-1}$ . [19, 25]

V infračerveném spektru čistého kobalto-feritu (CoFe) lze pozorovat dva hlavní spektrální pásy vazeb kov-kyslík.[8] První pás se nachází v oblasti kolem  $550\text{--}600\text{ cm}^{-1}$  (literatura u různých vzorků uvádí např.  $554\text{ cm}^{-1}$ ,  $586\text{ cm}^{-1}$  či  $590\text{ cm}^{-1}$ ) a je přiřazován valenčním vibracím vazby kov-kyslík v tetraedrických polohách (A-místech). Druhý pás se objevuje v rozmezí zhruba  $395\text{--}460\text{ cm}^{-1}$  a odpovídá vibracím vazeb kov-kyslík v oktaedrických polohách (B-místech). [13, 14, 16]

### 1.5.4 Ramanova spektroskopie

Ramanova spektroskopie je nedestruktivní metoda, která je založena na sledování neelastického (tzv. Ramanova) rozptylu monochromatického laserového záření na molekulách vzorku. Při interakci záření dochází ke změnám polarizovatelnosti, což se projeví změnou vibračních stavů molekul. V práci byla tato metoda klíčová zejména pro potvrzení krystalové spinelové struktury kobalto-feritu. [12, 23]

Projevy spinelové struktury a specifické hodnoty pro kobalto-ferit: U materiálů se strukturou spinelu, jež krystalizují v prostorové grupě  $Fd\bar{3}m$ , predikuje teorie grup pět aktivních Ramanových módů:  $A_{1g}$ ,  $E_g$  a tři  $T_{2g}$  módy.[9] Tyto pásy odrážejí valenční a deformační vibrace vazeb kov-kyslík. Specifické hodnoty pro kobalto-

-feritový spinel se typicky nacházejí v těchto oblastech: pás  $E_g$  se objevuje kolem  $300\text{--}330\text{ cm}^{-1}$ , pásy  $T_{2g}$  se vyskytují v okolí  $460\text{--}475\text{ cm}^{-1}$  a  $560\text{ cm}^{-1}$ . [23] Nejvýraznějším projevem inverzní struktury kobalto-feritu je pak chování nejintenzivnějšího módu  $A_{1g}$ , který běžně reprezentuje vibrace v tetraedrických pozicích. Z důvodu redistribuce atomů  $\text{Co}^{\text{II}}$  a  $\text{Fe}^{\text{III}}$  dochází u inverzního spinelu  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  k jeho rozštěpení na dvě odlišné komponenty (často označované jako  $A_{1g}(1)$  a  $A_{1g}(2)$ ), které se typicky objevují při vlnových délkách zhruba  $624\text{ cm}^{-1}$  a  $672\text{ cm}^{-1}$ . [23]

### 1.5.5 TGA

Termogravimetrická analýza je fyzikálně-chemická metoda měřící plynulou změnu hmotnosti vzorku v závislosti na přesně řízené rostoucí teplotě uvnitř specifické atmosféry. [16, 22] V této práci byla TGA využita jako nástroj k odhadu množství organických látek na funkcionalizovaných částicích. Úbytek hmotnosti zaznamenaný typicky v rozmezí  $200\text{--}500\text{ °C}$  v syntetickém vzduchu velmi často koresponduje s postupným uhelnatěním a odhoříváním organických vazeb/řetězců (CD/PCD). [16, 22]

### 1.5.6 SQUID

SQUID neboli supravodivé kvantové interferenční zařízení (Superconducting Quantum Interference Device) je bezkonkurenčně nejcitlivější magnetometr, který pro měření extrémně slabých magnetických polí využívá makroskopických kvantových jevů v supravodičích, konkrétně supravodivých smyček přerušovaných tenkými izolanty (tzv. Josephsonovy spoje) [9, 26]. Tato vysoce pokročilá měřící technika byla v práci využita pro připravené kobalto-feritové částice, funkcionalizované i nefunkcionalizované. Měření by tak mělo poskytnout detailní pohled na chování částic během působení proměnného magnetického pole a zjištění, zda jsou skutečně magnetické. [9]

## 2 Praktická část

Příprava výchozích roztoků prekurzorů a následného směsného prekurzoru pro syntézu kobalto-feritových částic představovala důležitý krok experimentální části. Z důvodu použití hydrátů solí byl přesný obsah kovů a jejich stechiometrický poměr ve směsi (teoreticky 1:2 pro Co:Fe) nezbytně ověřován a korigován pomocí výsledků z ICP-OES. Samotné syntézy magnetických částic byly realizovány metodou hydrotermální koprecipitace v alkalickém prostředí. Tato metoda byla zvolena pro svou schopnost poskytovat vysoce krystalické částice přímo z roztoku, čímž se eliminuje nutnost posyntetického žíhání. Postupné sledování vlivů různých fyzikálně-chemických parametrů v reaktoru následně vyústilo v nalezení optimálních podmínek hydrotermální syntézy pro získání částic kobalto-feritu. Na tento krok úzce navazovalo studium a nastavení podmínek pro povrchovou funkcionalizaci částic pomocí  $\beta$ -CD a jeho polymeru PCD. Vzhledem k tomu, že oba kroky – syntéza i funkcionalizace s následným síťováním polymeru – probíhají v silně alkalickém prostředí, představuje takzvaná one-pot syntéza vysoce efektivní a výhodný přístup. Všechny syntetizované a modifikované magnetické produkty byly následně charakterizovány vhodnými dostupnými analytickými technikami v laboratořích CXI a v Regionálním centru pokročilých technologií a materiálů Univerzity Palackého v Olomouci.

### 2.1 Použité chemikálie

Tabulka 2.1: použité chemikálie

chemikálie	výrobce	čistota [%]	molární hmotnost [g/mol]
CoCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	Fluka	99,5	237,93
FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	Fluka	99,5	270,29
HCl	Lach-Ner	36 p.a.	36,46
NaOH (perličky)	Lach-Ner	99,27	39,99
H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	Penta chemicals	98,5	126,07
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> OCl	Sigma-Aldrich	99	92,52
$\beta$ -cyklodextrin	Cyclolab Ltd.	99,5	1134,98
fenolftalein			318,32
demineralizovaná voda			18,02

## 2.2 Použitá instrumentace

**Analytické váhy** - Sartorius BP210D (Sartorius); vážitelnost 10 mg až 210 g; citlivost 0,1 mg; chyba 0,4 mg

**ICP-OES** - ICP-OES iCAP PRO (ThermoFisher Scientific, USA)

**Hydrotermální reakční systém** - Berghoff BR-100 highpreaktor (Berghoff), Provozní tlak: 0 - 200 bar, Provozní teplota: -40 až 300 °C, Objem: 190 ml, Maximální tlak: 372 bar, Snímač tlaku: AFRISO euro-index DA 06

**Permanentní magnet** - NdFeB (Unimagnet), Průměr: 60 mm, Magnetizace: N38, Magnetická síla: 198 kg, Pracovní teplota: do 80 °C

**Lyofilizátor** - FreeZone 2.5 (Labconco), Teplota: -52 °C, Tlak: 0,140 mbar

**SEM** - UHR FE-SEM Carl Zeiss ULTRA Plus s EDX (Carl Zeiss), Urychlovací napětí: 1 kV, Rozsah zvětšení: 5kx-100kx

**STEM** - Helios 5 PFIB CXe, Urychlovací napětí: 30 kV, Elektrický proud: 0,10 nA, Detektor: STEM 3+, Rozsah zvětšení: 200kx-1000kx

**FTIR spektroskopie** - FTIR spektrometr Nicolet iS50 (Thermo Scientific, USA), DTGS detektor, Metoda: ATR diamantový krystal, Počet skenů vzorku/pozadí: 8/8, Rozlišení: 4 cm<sup>-1</sup>, Spektrální rozsah: 4000 – 400 cm<sup>-1</sup>, Apodizace: Happ-Genzel, Úprava spekter: korekce atmosférická a na základní linii, Software: Omnic 9.16.188.

**Ramanova spektroskopie** - Ramanův mikroskop DXR (Thermo Scientific, USA), Vlnová délka excitačního laseru: 532 nm, Výkon laseru: 2,5 mW, Apertura: 50 μm slit, Mřížka: HiRes (1800 vrypů/mm), Počet expozičních: 20, Čas expozice: 25 sec, Spektrální rozsah: 1870 – 50 cm<sup>-1</sup>, Objektiv: Olympus MPlan 10x. Úprava spekter: korekce na základní linii, Software: Omnic 9.9.535.

**Termogravimetrická analýza** - TGA Q500 (TA Instruments, USA), Atmosféra: syntetický vzduch (SA, 80 % dusík a 20 % kyslík), Průtok plynu: 60 ml/min, Pánev: platina 80 μl, Metoda: ohřev 10 °C/min do 650 °C. Navážka vzorku: ~ 5, 10 mg, Software: Universal V4.5A.

**SQUID** - Quantum Design VSM Detection Module (Quantum Design Inc.), Teplota měření: 298 K

## 2.3 Příprava prekurzorů a roztoků

### 2.3.1 Čištění laboratorního nádobí a pipetáž

Používaný teflonový liner (reaktor) byl vždy před syntézou, z důvodu odstranění případných zbytků reaktantů a produktů syntéz, řádně čištěn koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou. Po uplynutí přibližně 10 minut od kontaktu s čistící kyselinou následoval několikanásobný (minimálně trojnásobný) výplach demineralizovanou vodou pro odstranění jejích zbytků. Skleněné odměrné nádobí a teflonová míchadla byla před použitím řádně opláchnuta demineralizovanou vodou pro odstranění případných zbytků reaktantů. Pro omezení případného znečištění byla míchadla uchovávána v Petriho misce a vyčištěný liner v uzavíratelném plastovém boxu.

K přípravě a odměřování roztoků prekurzorů byly používány pipety s nastavitelným objemem v rozsazích 20–200  $\mu\text{l}$ , 100–1000  $\mu\text{l}$  a 0,5–5 ml (Eppendorf Research plus). Dle doporučeného postupu výrobce byla pipetovací špička minimálně osmkrát propláchnuta pipetovaným roztokem, aby byla snížena chyba způsobená nízkým smáčením vnitřního povrchu stěn špičky.

### 2.3.2 $\text{Co}^{2+}$ prekurzor

Pro přípravu prekurzoru  $\text{Co}^{2+}$  byl použit hexahydrát chloridu kobaltnatého. Vzhledem k obsahu krystalové vody v hydrátu nebylo možné připravit přesnou koncentraci 0,1 mol/dm<sup>3</sup>  $\text{Co}^{2+}$ . Z uvedeného důvodu byla navážka hydrátu vypočtena dle potřebné koncentrace kobaltnatého kationtu a rozpuštěna v demineralizované vodě. Pro stabilizaci oxidačního stavu bylo přidáno 5 ml koncentrované 36% HCl a roztok byl v odměrné baňce doplněn na objem 100 ml.

Skutečná koncentrace kationtů kobaltu v prekurzoru byla stanovena pomocí ICP-OES, kdy pro stanovení skutečné koncentrace bylo použito pět roztoků, připravených z daného prekurzoru. Z důvodu používaného kalibračního rozsahu přístroje byly roztoky pro měření ředěny 10x.

Tabulka 2.2: ICP-OES kobaltnatý prekurzor

navážka chloridu kovu [g]	potřebná koncentrace [mol/dm <sup>3</sup> ]	koncentrace stanovená pomocí ICP-OES [mg/dm <sup>3</sup> ]	koncentrace stanovená pomocí ICP-OES [mol/dm <sup>3</sup> ]
2,38071	0,1	6515,077 ± 215,575	0,1106 ± 0,0037

### 2.3.3 Fe<sup>3+</sup> prekurzor

Pro přípravu prekurzoru Fe<sup>3+</sup> byl použit hexahydrát chloridu železitého. Vzhledem k obsahu krystalové vody v hydrátu nebylo možné připravit přesnou koncentraci 0,2 mol/dm<sup>3</sup> Fe<sup>3+</sup>. Z uvedeného důvodu byla navážka hydrátu vypočtena dle potřebné koncentrace železitého kationtu a rozpuštěna v demineralizované vodě. Pro stabilizaci oxidačního stavu bylo přidáno 5 ml koncentrované 36% HCl a roztok byl v odměrné baňce doplněn na objem 100 ml.

Skutečná koncentrace kationtů železa v prekurzoru byla stanovena pomocí ICP-OES, kdy pro stanovení skutečné koncentrace bylo použito pět roztoků, připravených z daného prekurzoru. Z důvodu používaného kalibračního rozsahu přístroje byly roztoky pro měření ředěny 10x.

Tabulka 2.3: ICP-OES železitý prekurzor

navážka chloridu kovu [g]	potřebná koncentrace [mol/dm <sup>3</sup> ]	koncentrace stanovená pomocí ICP-OES [mg/dm <sup>3</sup> ]	koncentrace stanovená pomocí ICP-OES [mol/dm <sup>3</sup> ]
5,40033	0,2	11587,75 ± 269,42	0,2075 ± 0,0048

### 2.3.4 Směsný prekurzor

Prekurzor pro syntézu kobalto-feritových částic byl připraven z prekurzorů jednotlivých kationtů kovů. Jeho příprava probíhala odpipetováním potřebného objemu jednotlivých roztoků tak, aby byl dosažen potřebný stechiometrický poměr kationtů ve směsném prekurzoru, tedy Co<sup>2+</sup> : Fe<sup>3+</sup> v zastoupení 1 : 2. Výsledný objem směsného prekurzoru byl 100 ml.

Skutečné koncentrace kationtů kovů v prekurzoru byly stanoveny pomocí ICP-OES, kdy pro zjištění obsahu bylo použito pěti roztoků. Z důvodu používaného kalibračního rozsahu přístroje byly roztoky pro měření ředěny 10x. Výsledný molární poměr Co : Fe byl zjištěn 1 : 2,09.

Tabulka 2.4: ICP-OES směsný prekurzor

roztok	c Fe <sup>3+</sup> [mg/dm <sup>3</sup> ]	c Co <sup>2+</sup> [mg/dm <sup>3</sup> ]	c Fe <sup>3+</sup> [mol/dm <sup>3</sup> ]	c Co <sup>2+</sup> [mol/dm <sup>3</sup> ]
1	3906,25	1986,61	0,0663	0,0337
2	3683,04	1941,96	0,0625	0,0330
3	3995,54	2008,93	0,0678	0,0341
4	3861,61	1941,96	0,0655	0,0330
5	5558,04	2745,54	0,0943	0,0466
<b>průměr</b>	<b>4200,89</b>	<b>2125,00</b>	<b>0,0713</b>	<b>0,0361</b>
<b>odchylka</b>	<b>± 1386,06</b>	<b>± 628,93</b>	<b>± 0,0248</b>	<b>± 0,0107</b>



Obrázek 2.1: Zleva: roztoky kobaltnatého, směsného a železitého prekursoru

### 2.3.5 NaOH srážecí roztok

Pro koprecipitaci byl používán roztok hydroxidu sodného o koncentraci  $1 \text{ mol/dm}^3$ . Nejprve bylo vypočteno potřebné množství pevné látky. Odpovídající navážka perliček hydroxidu sodného byla kvantitativně převedena do kádinky a za stálého míchání rozpuštěna v menším objemu destilované vody. Vzhledem k exotermní povaze rozpouštění byl vzniklý roztok ponechán ke zchladnutí na laboratorní teplotu. Následně byl kvantitativně převeden do odměrného válce a doplněn na objem 300 ml demineralizovanou vodou.

Z důvodu příliš vysoké koncentrace byl srážecí roztok pro vlastní titrační stanovení ředěn 10x. K přesnému stanovení koncentrace roztoku hydroxidu byla využita acidobazická titrace na základní látku - dihydrát kyseliny šťavelové. Do pět titračních baněk bylo diferenčně naváženo potřebné množství kyseliny šťavelové, které odpovídalo přibližně spotřebě 10 ml roztoku NaOH. Navážky v baňkách byly rozpuštěny přibližně v 50 ml demineralizované vody a byl přidán acidobazický indikátor - fenolftalein. Bodu ekvivalence dle chemické rovnice (2.1) byl indikován barevným přechodem z původně bezbarvého roztoku do trvale slabě růžového zbarvení.

Tabulka 2.5: titrace NaOH

titrace	m $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ [g]	V NaOH [ml]	c NaOH z titrace [ $\text{mol/dm}^3$ ]
T1	0,06260	10,05	0,0988
T2	0,06608	10,4	0,1008
T3	0,06407	10,2	0,0996
T4	0,06352	10,1	0,0998
T5	0,06347	10,1	0,0997
<b>průměr</b>	<b>0,0639</b>	<b>10,17</b>	<b>0,09975</b>
<b>odchylka</b>	<b>± 0,0012</b>	<b>± 0,13</b>	<b>± 0,00063</b>

Z použitých navážek dihydrátu kyseliny šťavelové, příslušných objemů spotřebovaného roztoku hydroxidu sodného, ředění a stechiometrie dle rovnice (2.1) byla následně vypočtena skutečná koncentrace srážecího roztoku  $0,9975 \pm 0,0063 \text{ mol/dm}^3$ .



## 2.4 Syntézy

V této kapitole jsou popsány konkrétní postupy přípravy magnetických nanočástic a jejich funkcionalizace. Pro všechny syntézy byla využita hydrotermální metoda neboli hydrotermálně asistovaná koprecipitace. Reakce byly prováděny ve speciálním hydrotermálním reaktoru (autoklávu) vybaveném vnitřním teflonovým linerem (vločkou), který zajišťoval odolnost vůči silně alkalickému reakčnímu prostředí při zvýšeném tlaku a teplotě.

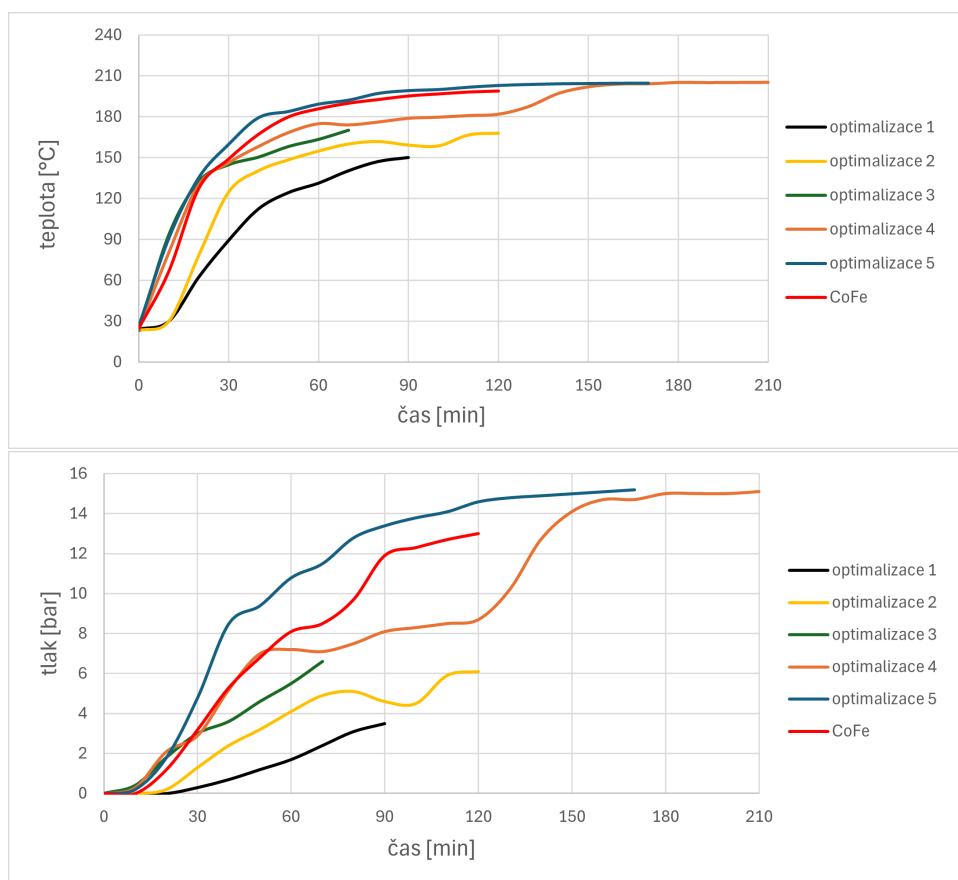


Obrázek 2.2: Fotografie hydrotermálního reaktoru s linerem použitého při syntézách částic za zvýšeného tlaku a teploty

S cílem optimalizovat reakční podmínky, byly všechny typy částic (CoFe, CoFeCD a CoFePCD) připravovány opakovaně. Doba trvání hydrotermálního ohřevu, časový průběh teploty a tlaku v reaktoru byly zaznamenány a pro jednotlivé typy graficky zpracovány. Výsledek optimalizace je v grafickém zobrazení vždy označen typem částice.

## 2.4.1 Kobaltoferitové částice (CoFe)

Příprava nemodifikovaných magnetických CoFe byla realizována metodou koprecipitace z roztoku směšného prekursoru s následným hydrotermálním procesem. V lineru bylo k 52 ml demineralizované vody přidáno 20 ml srážecího roztoku NaOH za účelem dosažení silně alkalického prostředí s hodnotou pH 11-12. Ta byla indikována na začátku a na konci reakce pomocí univerzálních pH papírků. Celkový objem 75 ml odpovídal třem čtvrtinám maximálního objemu lineru, který bylo nutné z důvodů bezpečnosti dodržet. Za intenzivního míchání byly postupně přikapávány 1ml dávky v celkovém objemu 3 ml roztoku směšného prekursoru. Vzniklá tmavá suspenze byla hermeticky uzavřena v reaktoru a podrobena hydrotermálnímu ohřevu při teplotě nad 190 °C po dobu 60 minut.

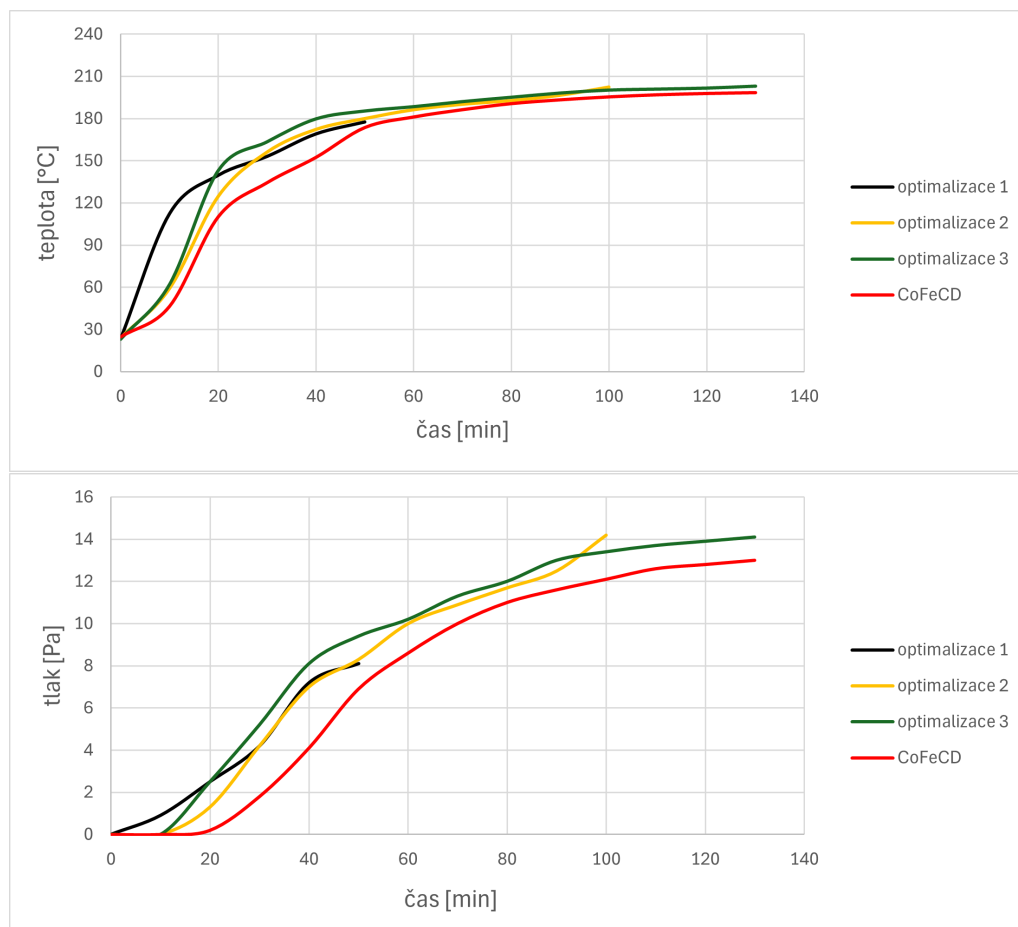


Obrázek 2.3: Časový průběh teploty a tlaku během hydrotermální syntézy CoFe

Po uplynutí reakční doby a samovolném zchladnutí reaktoru na laboratorní teplotu byly vzniklé částice CoFe převedeny do kónické centrifugační zkumavky, magneticky dekantovány (separovány pomocí magnetu) a roztok byl odlit. Následně byl produkt opakovaně promýván demineralizovanou vodou k odstranění nezreagovaných reaktantů a vedlejších rozpustných produktů reakce (NaCl), a to až do neutrální hodnoty pH. Částice byly lyofilizovány a v suchém, práškovém stavu uchovány ve zkumavce.

## 2.4.2 Kobaltoferitové částice s $\beta$ -cyklodextrinem (CoFeCD)

Při syntéze CoFeCD bylo opět použito 52 ml demineralizované vody k níž bylo přidáno 20 ml srážecího roztoku NaOH. Za stálého míchání byl přidán diferenčně odvážený b-CD (500,6 mg). Za intenzivního míchání byly postupně přikapávány 1ml dávky v celkovém objemu 3 ml roztoku směsného prekursoru. Vzniklý světlý koprecipitát s jemnou strukturou, jehož vznik byl způsoben v důsledku přítomnosti b-CD, byl hermeticky uzavřen v reaktoru a podroben hydrotermálnímu ohřevu při teplotě nad 190 °C po dobu 60 minut.

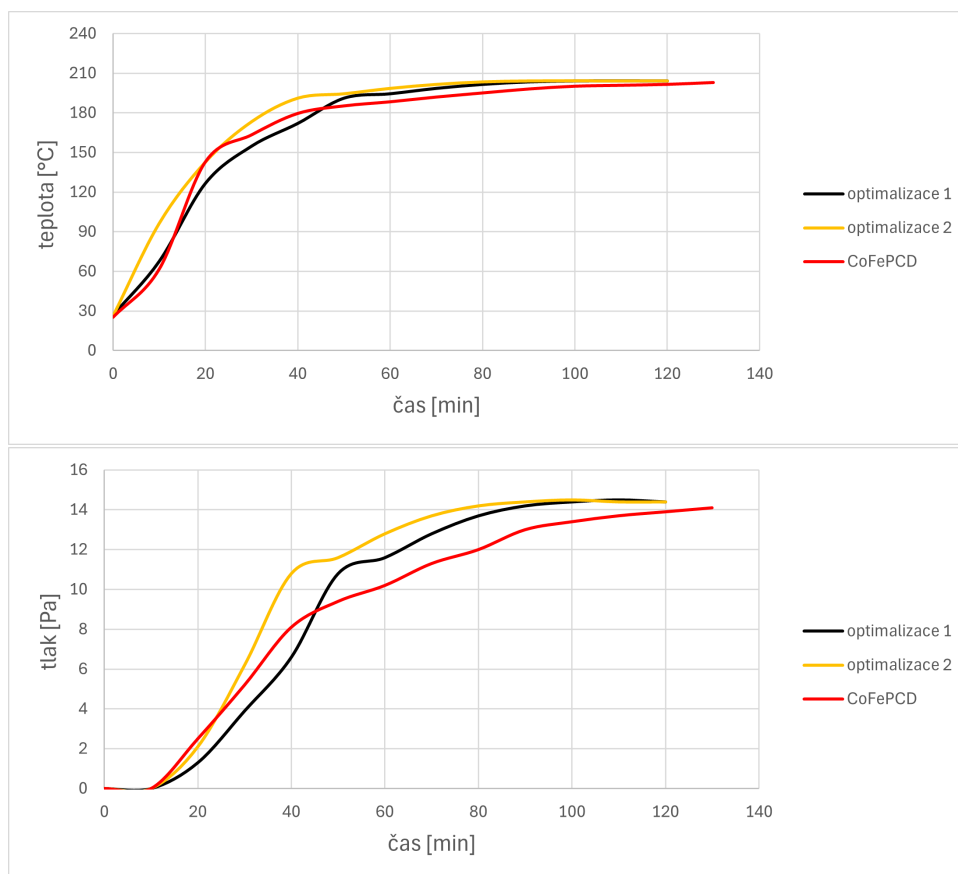


Obrázek 2.4: Časový průběh teploty a tlaku během hydrotermální syntézy CoFeCD

Po uplynutí reakční doby a samovolném zchladnutí reaktoru na laboratorní teplotu byly vzniklé částice CoFeCD převedeny do kónické centrifugační zkumavky, magneticky dekantovány (separovány pomocí magnetu) a roztok byl odlit. Následně byl produkt opakovaně promýván demineralizovanou vodou k odstranění nezreagovaných reaktantů a vedlejších rozpustných produktů reakce (NaCl), a to až do neutrální hodnoty pH. Částice byly lyofilizovány a v suchém, práškovém stavu uchovány ve zkumavce.

### 2.4.3 Kobaltoferitové částice s $\beta$ -cyklodextrinovým polymerem (CoFePCD)

Příprava částic funkcionalizovaných  $\beta$ -cyklodextrinovým polymerem probíhala ve dvou navazujících krocích. První krok byl naprosto identický jako při syntéze částic CoFeCD – do roztoku demineralizované vody se srážecím roztokem hydroxidu byl přidán diferenčně odvážený b-CD (500,2 mg) a poté odpipetován směsný prekurzor. Směs byla podrobena hydrotermálnímu ohřevu v hermeticky uzavřeném reaktoru, čímž došlo k syntéze magnetických částic.



Obrázek 2.5: Časový průběh teploty a tlaku během hydrotermální syntézy magnetických částic předcházejícím vzniku polymerního obalu

Druhý krok následoval po ukončení hydrotermálního ohřevu a zchladnutí obsahu lineru na 70 °C. Po otevření reaktoru byl za stálého míchání skleněným lopatkovým míchadlem postupně do směsi přidán epichlorhydrin (ECH), který byl použit jako síťovací činidlo pro b-CD. Po dobu 45 minut bylo po kapkách přidáváno množství ECH, které odpovídalo 40násobnému ekvivalentu b-CD. Následná polymerace probíhala za stálého míchání při rychlosti přibližně 400 rpm, při teplotě 50 °C a po dobu 24 hodin.

Po uplynutí reakční doby a samovolném zchladnutí reaktoru na laboratorní teplotu byly vzniklé částice CoFePCD převedeny do kónické centrifugační zkumavky, magneticky dekantovány (separovány pomocí magnetu) a roztok byl odlit. Následně byl produkt opakovaně důkladně promýván demineralizovanou vodou k odstranění nezreagovaných reaktantů (β-CD, PCD, ECH, NaOH) a vedlejších rozpustných produktů reakce (NaCl), a to až do neutrální hodnoty pH. Částice byly lyofilizovány a v suchém, práškovém stavu uchovány ve zkumavce.

## 2.5 Příprava CoFe/CD/PCD na charakterizaci

Pro charakterizaci povrchů a morfologie pomocí SEM a EDX bylo malé množství (10-20 mg) práškových částic za pomoci ultrazvuku rozdispergováno v 2,5 ml demineralizované vody ve skleněné vialce. Z takto připraveného koloidu bylo 10 μl nanášeno na křemíkovou podložku (wafer), která byla upevněna uhlíkovou páskou na SEM terčíku. Nanesený koloid byl následně zmražen při -18 °C a byla provedena lyofilizace.

Pro zobrazení částic v transmisním módu za využití STEM detektoru bylo malé množství (5-10 mg) práškových částic za pomoci ultrazvuku rozdispergováno v 5 ml demineralizované vody ve skleněné vialce. Kapka vzniklého koloidu byla nanášena na uhlíkovou mřížku.

Pro TGA, SQUID, infračervenou a Ramanovu spektroskopii byly přímo využity lyofilizované práškové částice.

## 3 Výsledky a diskuse

### 3.1 Ramanova spektroskopie

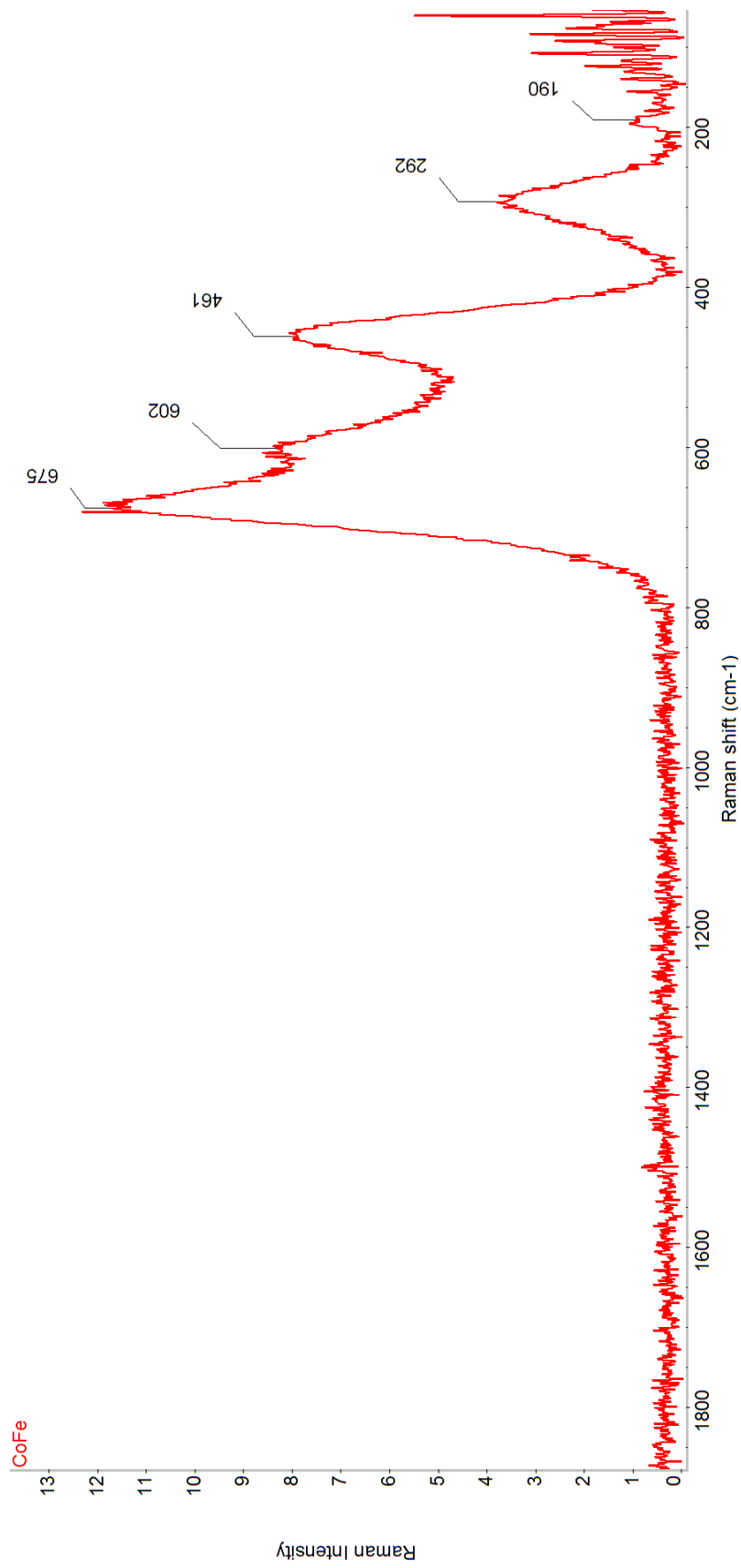
V naměřeném Ramanově spektru CoFe lze identifikovat několik zřetelných absorpčních pásů. Tři pásy s nejvyšší intenzitou se nachází při vlnočtu  $675\text{ cm}^{-1}$ , na který těsně navazuje pás (rameno) s vlnočtem  $602\text{ cm}^{-1}$  a pás  $461\text{ cm}^{-1}$ . Pásy s menší intenzitou až slabým signálem se nachází při  $292\text{ cm}^{-1}$  a  $190\text{ cm}^{-1}$ .

Dominantní pás naměřený při  $675\text{ cm}^{-1}$  lze jednoznačně přiřadit módu  $A_{1g}(1)$ , který odpovídá symetrickým valenčním vibracím atomů kyslíku obklopujících atomy kovů v tetraedrických pozicích (tzv. A-místech) spinelové mřížky. Pro kobalto-ferit, který není v nanorozměrech, je v literatuře [23] uváděn spektrální rozsah při mírně vyšších hodnotách vlnočtů  $680$  až  $691\text{ cm}^{-1}$ . Spektrální pás při  $602\text{ cm}^{-1}$  má spojitost se štěpením původního  $A_{1g}$  módu na dvě samostatné komponenty:  $A_{1g}(1)$  a  $A_{1g}(2)$ . Tento jev je přímým důsledkem redistribuce atomů kobaltu mezi tetraedrické a oktaedrické pozice, což značí přítomnost krystalové struktury inverzního spinelu. Pás tedy odpovídá módu  $A_{1g}(2)$  a souvisí s asymetrickými vibracemi vazeb Co–O.

Další naměřený pás při  $461\text{ cm}^{-1}$  náleží vibračnímu módu  $T_{2g}(2)$ , který je spojen s deformačními vibracemi vazeb Fe–O vyskytujícími se v oktaedrických i tetraedrických polohách. Tato hodnota se shoduje s pozorováním jiných autorů (např. Gil a kol.) [23], kteří pro kobalto-feritové nanočástice uvádí vlnočty při stejné hodnotě.

Pásy s menší intenzitou při  $292\text{ cm}^{-1}$  a  $190\text{ cm}^{-1}$  odpovídají symetrickým vibracím v oktaedrické podmřížce, nejčastěji jsou přiřazovány módu  $E_g$  nebo případně módu  $T_{2g}(1)$  a jsou přisuzovány mřížkovým vibracím, které zahrnují translační pohyby celého krystalu. [9, 23]

Spektrum tak potvrzuje přítomnost inverzní spinelové struktury CoFe. Avšak v některé literatuře lze nalézt posun pásů k vyšším vlnočtům. Tyto odchylky v polohách absorpčních pásů nejsou známkou znečištění, nýbrž naopak plně korespondují s charakterem zkoumaných částic. Zatímco hodnoty pro módy  $A_{1g}(1)$ ,  $A_{1g}(2)$  a  $E_g$  se často nacházejí u hodnot  $680$ – $691\text{ cm}^{-1}$ ,  $619$ – $625\text{ cm}^{-1}$  a  $310$ – $333\text{ cm}^{-1}$ , naměřené hodnoty ( $675\text{ cm}^{-1}$ ,  $602\text{ cm}^{-1}$  a  $292\text{ cm}^{-1}$ ) jsou posunuty směrem k nižším vlnočtům. Tento jev je v odborných studiích vysvětlen velikostním efektem částic.



Obrázek 3.1: Ramanovo spektrum CoFe

## 3.2 FTIR

### Charakterizace CoFe

Ve spektru CoFe dominují dva výrazné absorpční pásy v oblasti nízkých vlnočtů, které jsou charakteristické pro spinelovou krystalovou strukturu. První, velmi intenzivní pás s  $558\text{ cm}^{-1}$  odpovídá valenčním vibračním vazeb kov-kyslík (Fe–O, Co–O) uvnitř tetraedrických poloh (tzv. A-místech) spinelové mřížky. Druhý, mírně širší pás s maximem při  $407\text{ cm}^{-1}$  je připisován vibračním vazeb kov-kyslík v oktaedrických polohách (tzv. B-místech). Kromě těchto pásů lze ve spektru pozorovat i široké pásy o nízké intenzitě v oblastech kolem  $3400\text{ cm}^{-1}$  a  $1600\text{ cm}^{-1}$ . Tyto pásy můžeme přisuzovat valenčním a deformačním vibračním O–H vazeb pocházejících z vlhkosti, která může být fyzikálně adsorbovaná na velkém povrchu částic.[13, 14, 16]

### Porovnání částic CoFe, CoFeCD a čistého b-CD

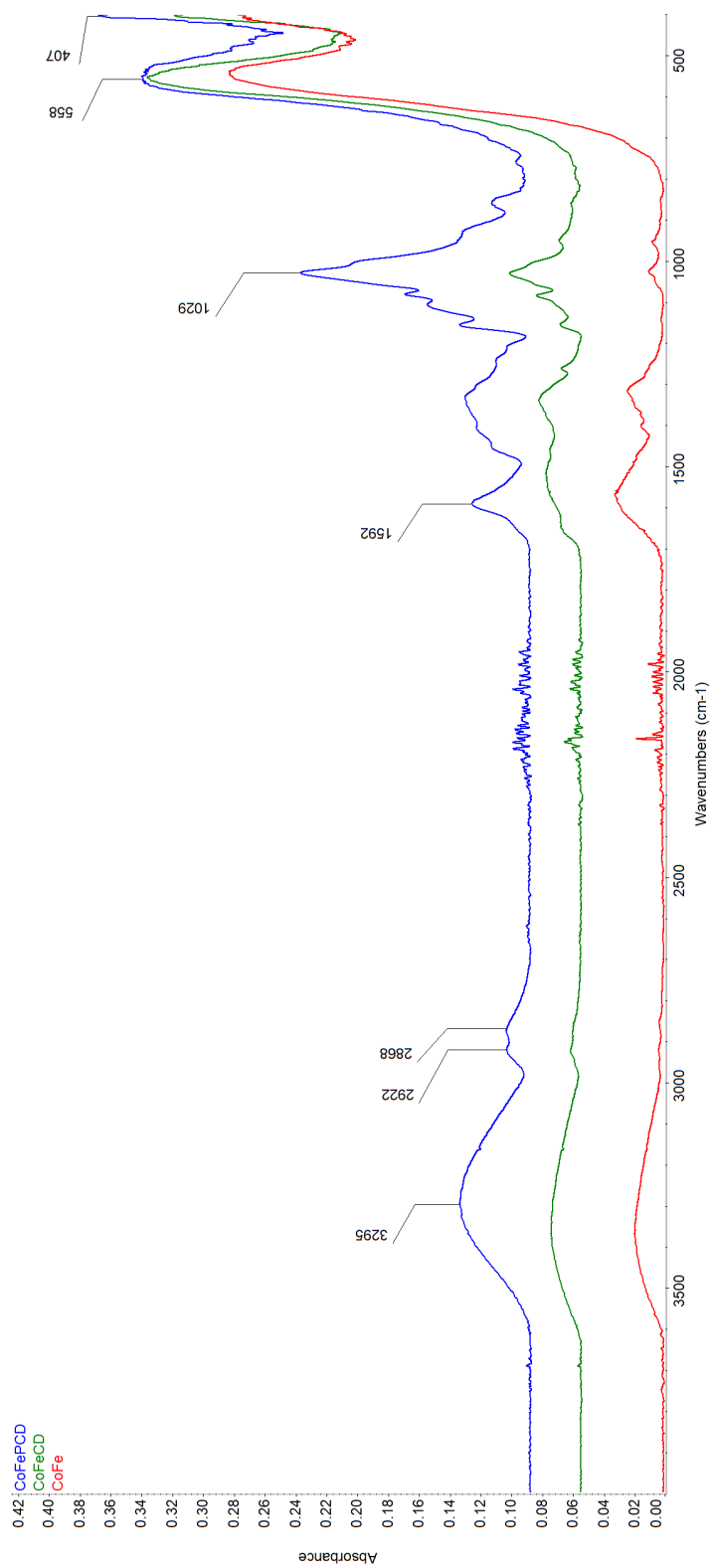
Při porovnání spekter b-CD a CoFeCD (viz. přílohy Obr. A.2) byla prokázána přítomnost organické vrstvy. Spektrum b-CD vykazuje pro něj charakteristické spektrální pásy. Široký pás při  $3360\text{ cm}^{-1}$  odpovídá valenčním vibračním O–H vazeb hydroxylových skupin. Spektrální pásy v oblasti  $2950\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$  značí valenční vibrace C–H vazeb ze skupin  $\text{CH}_2$ . Pás  $1643\text{ cm}^{-1}$  odpovídá deformačním vibračním OH skupin ze struktury případně vlhkosti. Pás  $1030\text{ cm}^{-1}$  je charakteristický pro vibrace glykosidických vazeb C–O–C a valenční vibrace C–O/C–C ve skeletu b-CD. Ve spektru funkcionalizovaných částic CoFeCD lze tyto uvedené pásy s vlnočty  $3360$ ,  $2894$ ,  $1643$  i  $1030\text{ cm}^{-1}$  prokazatelně nalézt i se spektrálními pásy z kobalto-feritu ležícími pod  $600\text{ cm}^{-1}$ . [19, 25]

### Porovnání částic CoFe, CoFePCD a polymeru b-CD (PCD)

Při porovnání spektra polymeru PCD se spektrem CoFePCD (viz. přílohy Obr. A.3) lze nalézt viditelné změny. Ve spektru CoFePCD dochází k posunu pásu O–H vibrací na hodnotu  $3295\text{ cm}^{-1}$  oproti spektru PCD. Tento posun k nižším vlnočtům lze vysvětlit úbytkem O–H skupin, které byly zreagovány do podoby etherových vazeb. Důležitý je výskyt pásu  $2922\text{ cm}^{-1}$  a  $2868\text{ cm}^{-1}$  v CoFePCD oproti CoFe, které odpovídají vibračním alifatických C–H vazeb pocházejících z ECH. Velmi intenzivní pás se objevuje při  $1029\text{ cm}^{-1}$  a odpovídá nově vzniklým C–O–C vazbám v polymeru. Ve spektru CoFePCD se nalézají spektrální pásy které pochází jednak z polymeru tak i z CoFe. Lze tak předpokládat úspěšnou funkcionalizaci.[19, 25]

## Vzájemné porovnání částic CoFeCD a CoFePCD

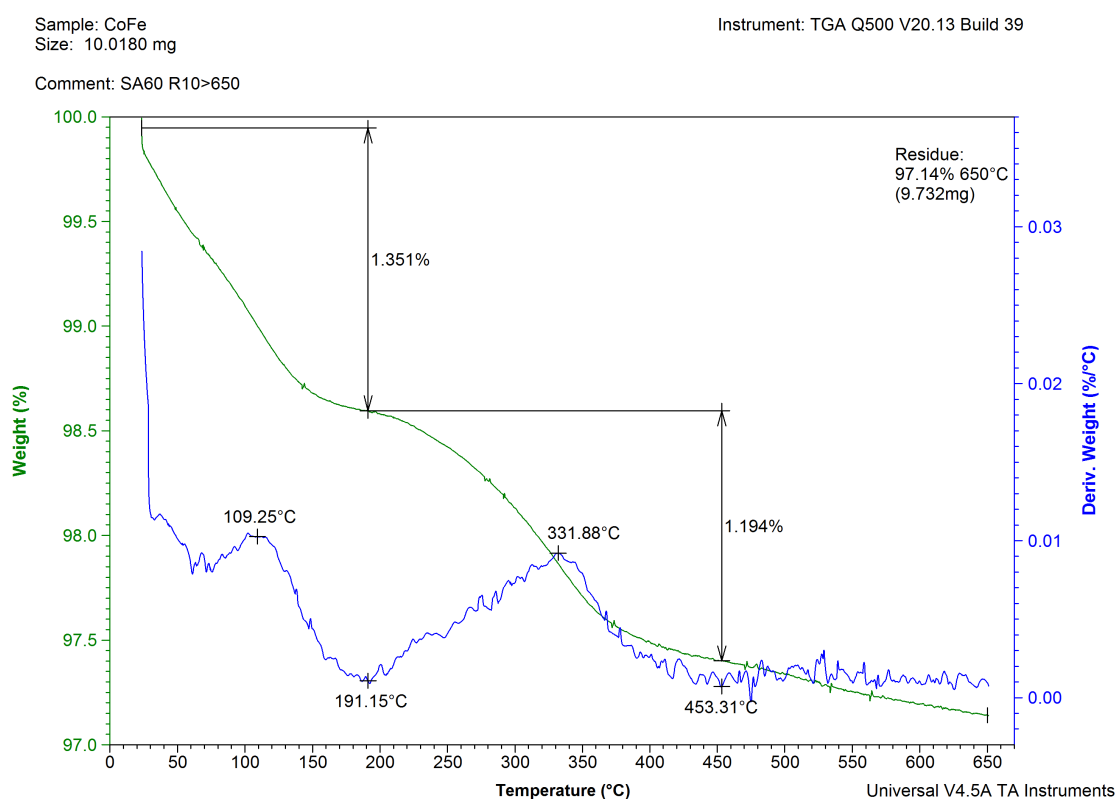
Srovnání modifikovaných částic CoFeCD a CoFePCD na jednom obrázku je k dispozici níže. Oproti částicím pokrytým b-CD (CoFeCD) vykazuje spektrum CoFePCD několik zásadních odlišností, které dokazují polymeraci pomocí ECH. Zcela nejvýraznější je rozdíl v intenzitě pásu  $1029\text{ cm}^{-1}$  (vibrace etherových vazeb C–O–C). U CoFePCD je tento pás mnohem intenzivnější, protože kromě vnitřních glykosidických vazeb samotného b-CD je zde výskyt nově vzniklých etherových vazeb (C–O–C a C–O–H), kterými ECH spojuje b-CD do polymerní sítě. Dalším rozdílem je vyšší intenzita v oblasti v oblasti -OH vazeb ( $3300\text{ cm}^{-1}$ ) a alifatických vibrací v oblasti  $2950\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$ . Tyto změny jsou způsobeny alifatickými řetězci obsahující hydroxylovou skupinu  $-\text{CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2-$ , které vznikají síťováním b-CD s ECH a tvoří polymer. Ve spektrech se projevují spektrální pásy pocházející z vibrací CoFe. Lze tak předpokládat úspěšnou funkcionalizaci a rozdíly ve struktuře organické složky.



Obrázek 3.2: FTIR porovnání CoFe, CoFeCD a CoFePCD

### 3.3 TGA

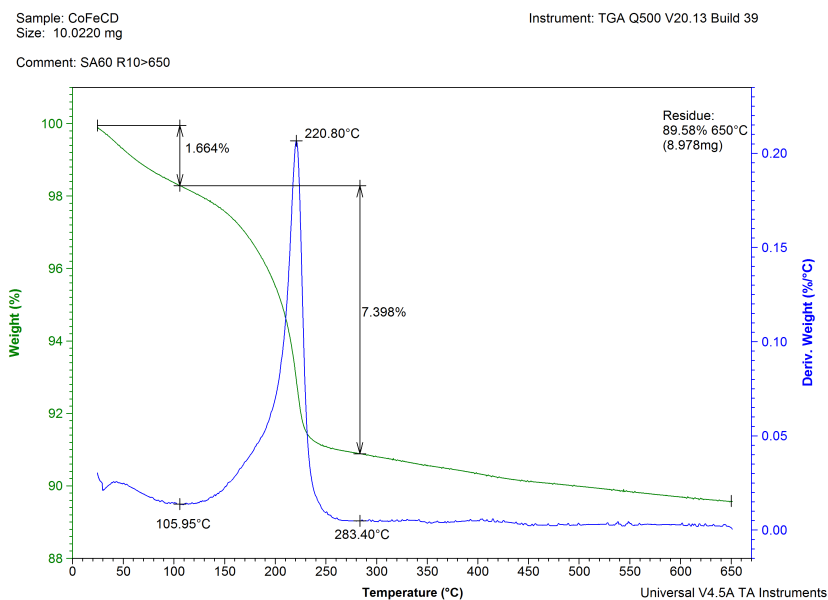
Pro kvantifikaci organické vrstvy na povrchu částic a posouzení termické stability bylo provedeno měření hmotnostních úbytků pomocí TGA. Samotný CoFe vykazoval podle očekávání velmi vysokou termickou stabilitu. Celkový úbytek jeho hmotnosti činil pouze necelá 3 %, přičemž první krok do teploty 200 °C, představující úbytek 1,35 %, by měl odpovídat desorpci fyzikálně vázané vlhkosti z povrchu částic. Druhý krok může mít souvislost s dehydratací uvnitř spinelové struktury, která nenastala v průběhu hydrotermálního procesu. Termický rozklad PCD lze nalézt v příloze Obr. A.1. Jeho samotný termický rozklad nastává při teplotě okolo 215 °C a probíhá ve dvou krocích. První dosahuje maximální rychlosti při 322 °C, druhý při 468 °C.



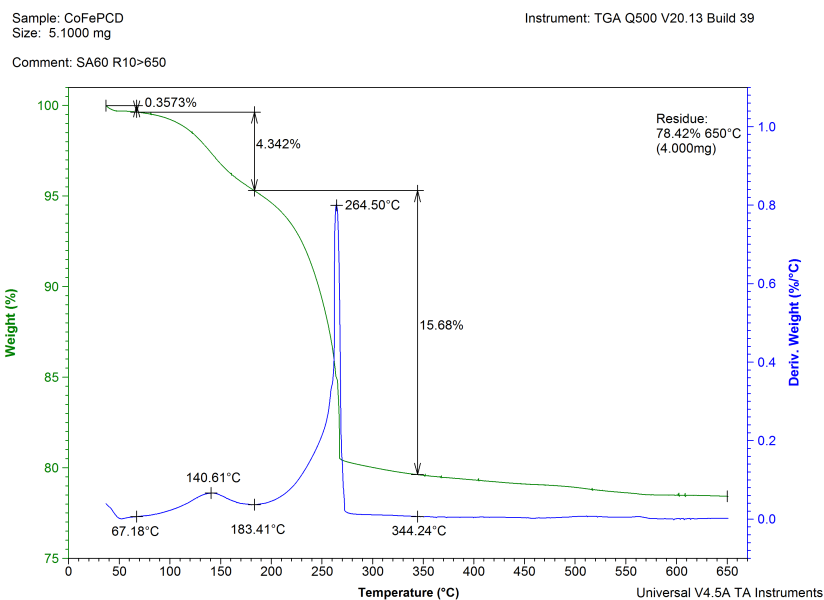
Obrázek 3.3: TGA CoFe

Z termogravimetrické křivky CoFeCD lze usuzovat, že obsah cyklodextrinů se pohybuje okolo 7,4 %, což odpovídá termickému rozkladu v rozsahu teplot 105–283 °C. Z obsahu zbytků vyhodnocených při 650 °C můžeme předpokládat obsah vlastního kobalto-feritu 89,5 %. U CoFePCD byl pozorován hlavní rozkladný krok v rozsahu teplot 183–344 °C, který představoval hmotnostní ztrátu 15,7 %. Tu lze opět připisovat obsahu polymeru. Z obsahu zbytků vyhodnocených při 650 °C můžeme předpokládat obsah vlastního kobalto-feritu 74,4 %. Porovnání výsledků potvrzuje,

že na částicích CoFePCD bylo funkcionalizováno zhruba dvojnásobné množství organické fáze v porovnání s CoFeCD. Lze tak předpokládat, že polymerní síť na povrchu kobalto-feritu je mnohem efektivněji vázána.



Obrázek 3.4: TGA CoFeCD



Obrázek 3.5: TGA CoFePCD

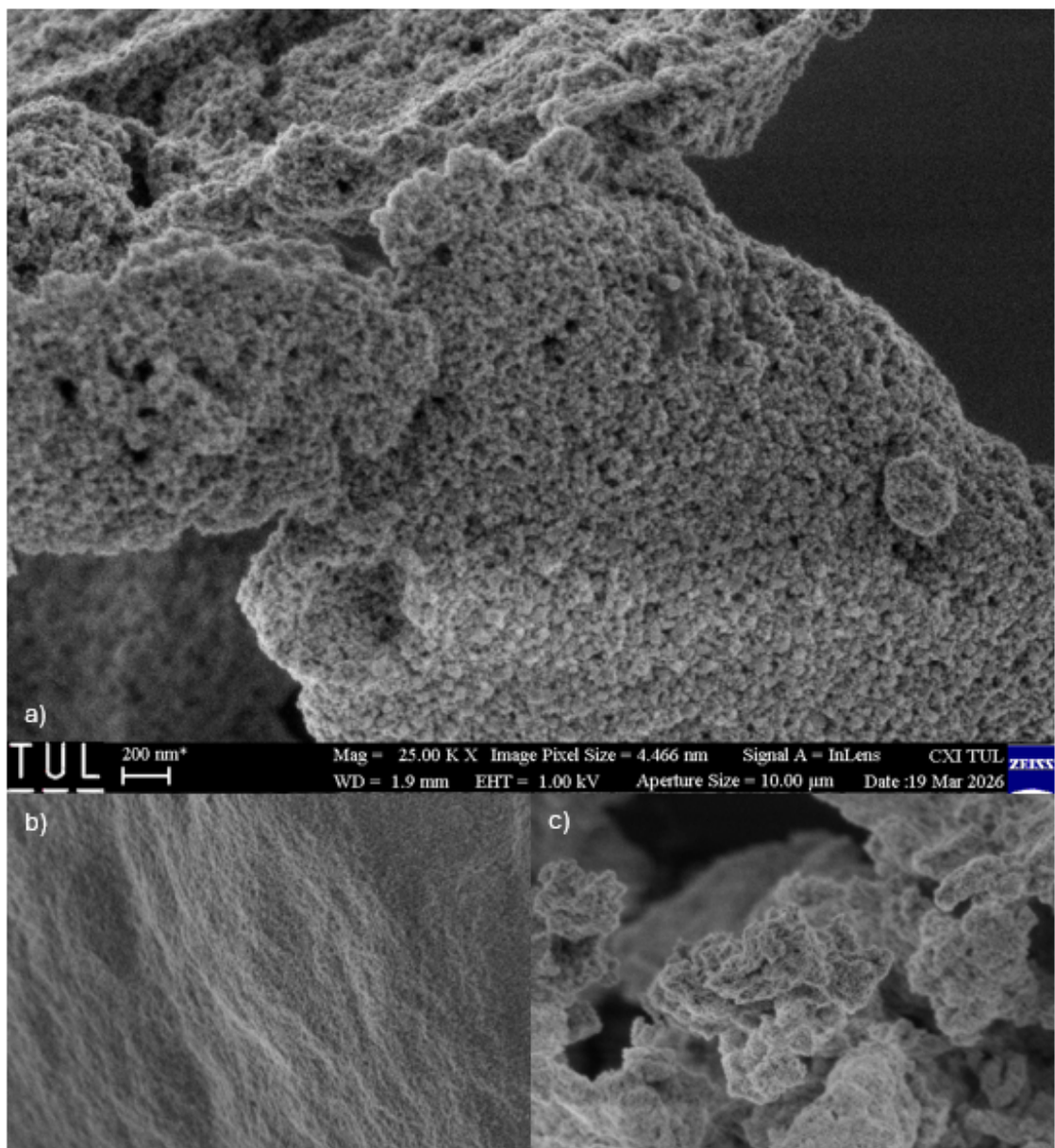
Při TGA byl zjištěn rozdílný průběh TG křivek CoFeCD a CoFePCD oproti PCD. Zatímco PCD degradoval v prvním kroku maximální rychlostí degradace

při 322 °C, u CoFeCD i CoFePCD došlo k výraznému posunu maximální rychlosti rozkladu k nižším teplotám. Konkrétně u CoFeCD maximální rozkladná rychlost již při 221 °C a u CoFePCD při 265 °C. Tento rozdíl o přibližně 60 až 100 °C lze vysvětlit tak, že CoFe mají katalytický efekt na termickou degradaci organické složky. Dle [27] mohou přítomné atomy kobaltu a železa v krystalické mřížce kobalto-feritu pravděpodobně usnadňovat transport elektronů a mít obdobnou funkci jako katalyzátory, kterými dochází ke snížení aktivační energie, např. pro štěpení vazeb.

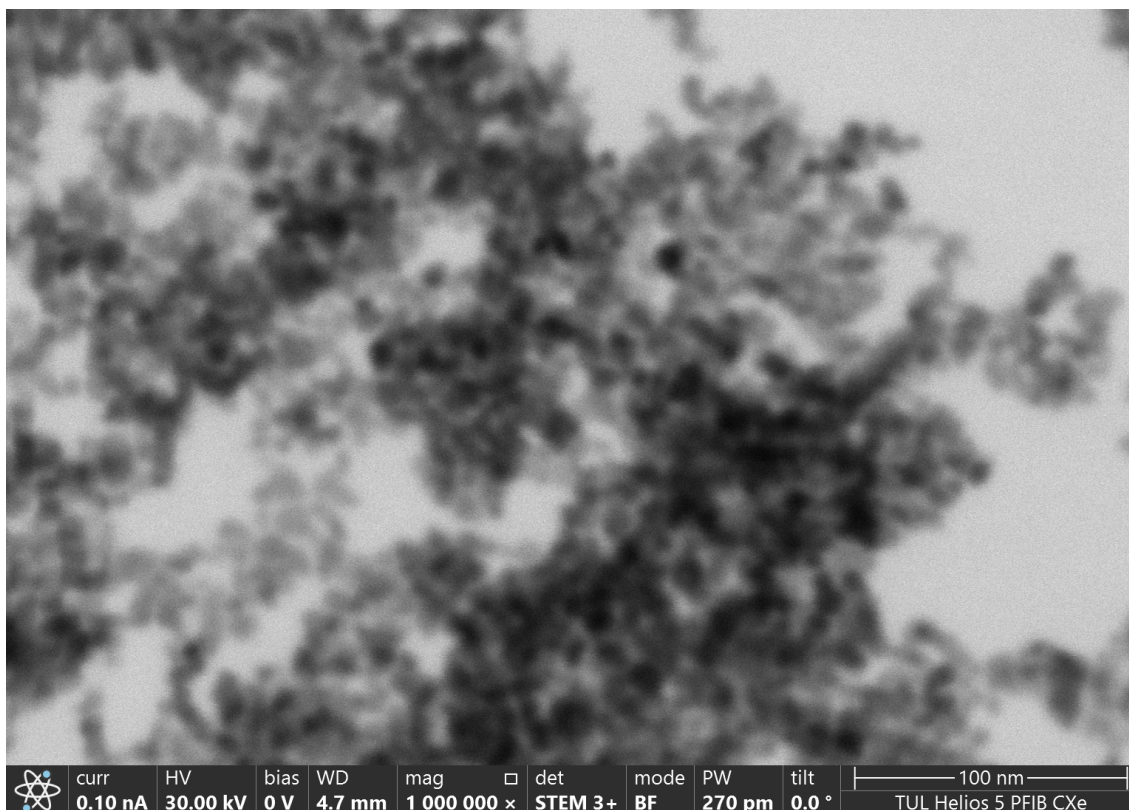
### 3.4 SEM a STEM

Pro zhodnocení morfologie, velikosti a povrchové struktury připravených materiálů byla využita rastrovací elektronová mikroskopie (SEM). Snímky nemodifikovaného CoFe (viz. příloha Obr.A.4) zjistily, že se jednalo o nanočástice o velikosti v rozmezí 8-11 nm, které měly silnou tendenci shlukovat se do větších, nepravidelných a pórovitých aglomerátů. To je typickým jevem pro magnetické nanočástice a je způsobena kombinací vysoké povrchové energie malých částic a silných magnetických dipól-dipólových interakcí. Povrch těchto shluků vykazoval značnou hrubost a zrnitost. Po provedení povrchové modifikace byly pozorovány znatelné změny v celkové morfologii. U CoFeCD (viz. příloha Obr.A.5) došlo k tvorbě mnohem masivnějších a kompaktnějších struktur. Při menším zvětšení povrch připomínal téměř souvislou slitou vrstvu, což naznačovalo, že b-CD působil do jisté míry jako plnivo či pojivo, které částice obalilo a spojilo do rozsáhlejších bloků s vyhlazenějším povrchem. V případě CoFePCD (viz. příloha Obr.A.6) byla na snímcích rovněž patrná silná aglomerace, nicméně struktura si zachovala více členitý a houbovitý charakter. Zdá se, že polymerní síť PCD primární částice obalila a prostorově propojila do trojrozměrných struktur, čímž došlo k překrytí a zjemnění původní ostrosti a drsnosti nemodifikovaného CoFe.

Pro jednoznačné zjištění přítomnosti polymerní organické vrstvy na povrchu částic byla provedena rastrovací transmisní elektronová mikroskopie (STEM) CoFePCD (viz. příloha Obr.A.7). U STEM je obraz tvořen na základě rozdílné elektronové hustoty, čímž bylo možné odlišit CoFe částici (jádro) a její polymerní obal. Na snímcích s vysokým zvětšením (zejména při zvětšeních 800 000× a 1 000 000×) jsou viditelné tmavé, vysoce kontrastní body s odhadovanou velikostí v rozmezí 8 až 10 nm. Tmavé body - feritové částice - jsou viditelně obklopeny světlejší, polopropustnou okrajovou zónou (halem), jež reprezentují vrstvu PCD.



Obrázek 3.6: SEM zvětšení 25000x, a)CoFe, b)CoFeCD, c)CoFePCD



Obrázek 3.7: STEM CoFePCD zvětšení 1 000 000x

STEM snímky tak potvrdily tvorbu struktury blížící se uspořádání typu jádro-obal (core-shell), respektive prokázaly úspěšné a těsné zabudování magnetických nanočástic do polymerní matrice.

### 3.5 EDX

Prvkové složení připravených částic (CoFe, CoFeCD a CoFePCD) byly analyzovány pomocí energiově disperzní rentgenové spektroskopie (EDX). Získaná EDX spektra pro jednotlivé materiály jsou uvedena na obrázcích A.8 a kvantitativní vyhodnocení atomárního zastoupení jednotlivých prvků (v at. %) je shrnuto v tabulce 3.1.

Ze spekter je patrné, že všechny typy připravených částic obsahují charakteristické spektrální čáry pro kobalt (Co  $L\alpha$ , Co  $K\alpha$ ) a železo (Fe  $L\alpha$ , Fe  $K\alpha$ ). Tato skutečnost jednoznačně potvrzuje přítomnost obou kovů v syntetizovaných materiálech. Z kvantitativní analýzy vyplývá, že poměr atomárního zastoupení železa ku kobaltu se u CoFe a CoFeCD pohybuje přibližně v poměru 2 : 1. Tento poměr je velmi blízký teoretické stechiometrii. U CoFePCD je tento poměr mírně odlišný (cca 1,76 : 1), což může ovlivňovat polymerní vrstva a výběr konkrétní měřicí plochy. Tyto výsledky stále potvrzují úspěšné přípravy kobalto-feritu.

Tabulka 3.1: EDX analýza vzorků

	Atomární zastoupení prvků (v at. %)		poměr
vzorek	Co	Fe	Co : Fe
CoFe	8,94	18,05	1,00 : 2,02
CoFeCD	6,13	13,05	1,00 : 2,13
CoFePCD	10,25	18,1	1,00 : 1,76

*Poznámka k měření:* V EDX spektrech vzorků CoFe a CoFePCD je v energetické oblasti kolem 1,74 keV navíc patrný pík odpovídající křemíku (Si  $K\alpha$ ). Tento signál pochází z křemíkového waferu, na který byly částice nanoseny.

### 3.6 SQUID

Magnetické vlastnosti připravených nanočástic byly analyzovány pomocí SQUID magnetometrie při teplotě 298 K. Měření bylo zaměřeno na stanovení saturační magnetizace při  $\pm 50000$  Oe ( $M_S$ ), koercivity ( $H_C$ ) a remanentní magnetizace ( $M_R$ ) pro čisté CoFe a jejich modifikace CoFeCD a CoFePCD. Naměřené hodnoty jsou shrnuty v následující tabulce.

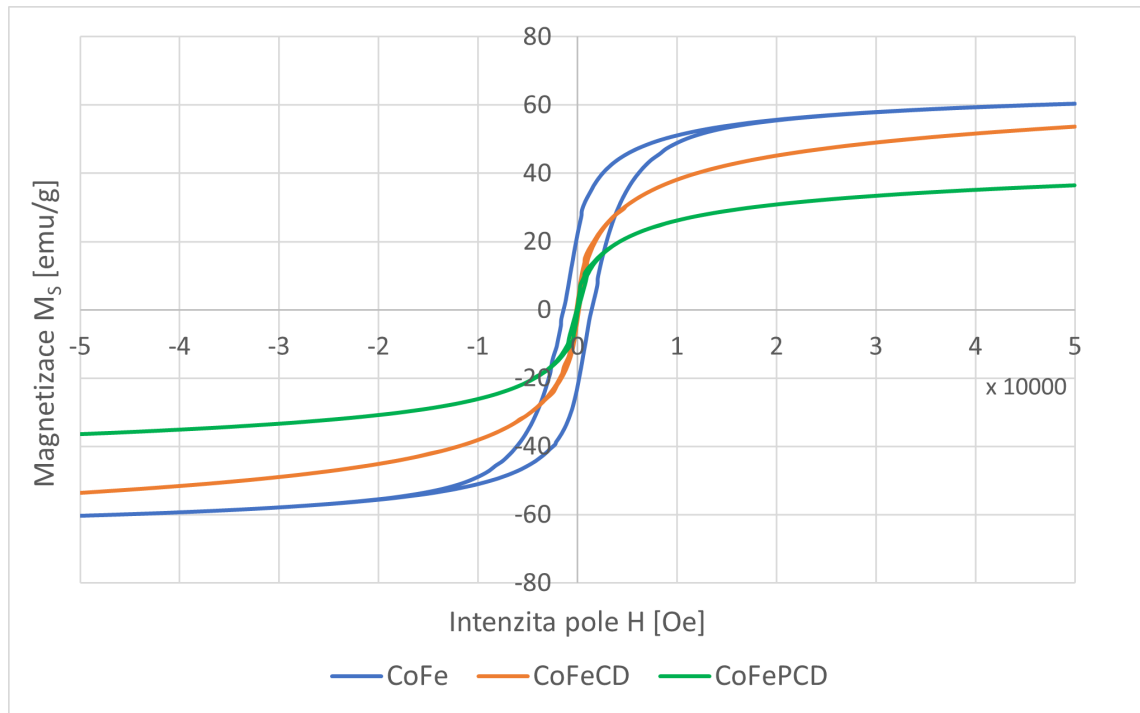
Tabulka 3.2: SQUID magnetometrie při teplotě 298 K

Vzorek	$M_{S+}$ [emu/g]	$M_{S-}$ [emu/g]	$H_{C+}$ [Oe]	$H_{C-}$ [Oe]	$M_{R+}$ [emu/g]	$M_{R-}$ [emu/g]	$\frac{M_R}{M_S}$
CoFePCD	36,49	-36,48	72,58	-76,93	1,1177	-1,1654	0,03
CoFeCD	53,66	-53,65	128,99	-126,91	11,57	-2,5199	0,05
CoFe	60,45	-60,42	1403,42	-1417,34	22,32	-22,36	0,37

Ze vzájemného porovnání výsledků je evidentní trend poklesu saturační magnetizace v pořadí CoFe > CoFeCD > CoFePCD. U čistého CoFe byla naměřena nejvyšší hodnota  $M_S$  (60,45 emu/g). Po modifikaci b-CD došlo k poklesu na 53,66 emu/g a u CoFePCD na 36,49 emu/g. Tento pokles je způsoben přítomností nemagnetické (organické) vrstvy na povrchu částic. Výraznější pokles u CoFePCD odpovídá vyššímu podílu organické složky, což koreluje s výsledky TGA.

Zásadní rozdíl byl pozorován v hodnotách koercivity. Zatímco čistý CoFe vykazuje vlastnosti „magneticky tvrdšího“ materiálu s vysokou koercivitou přes 1400 Oe, modifikované vzorky vykazují dramatický pokles  $H_C$  (128 Oe pro CoFeCD a pouze 75 Oe pro CoFePCD). Toto zjištění spolu s velmi nízkým poměrem  $M_R/M_S$  (0,03–0,05) naznačuje, že modifikované částice se při teplotě 298 K blíží superparamagnetickému chování.

Fyzikálně lze tento jev vysvětlit izolací jednotlivých magnetických částic organickou vrstvou, která snižuje magnetostatické interakce mezi částicemi a brání tvorbě magnetických aglomerátů. Z aplikačního hlediska je tento stav vysoce žádoucí pro využití v biomedicíně nebo při čištění vod; nízká remanence zaručuje, že se částice po odstranění vnějšího pole opět snadno rozptýlí (redispersovatelnost), zatímco stále dostatečná saturační magnetizace umožňuje jejich rychlou separaci pomocí vnějšího magnetu. Zejména vzorek CoFePCD se díky nejnižší koercivitě a remanenci jeví jako nejvhodnější kandidát pro systémy cíleného transportu a separace.



Obrázek 3.8: Hysterezní smyčky naměřené při teplotě 298 K

## 4 Závěr

Bakalářská práce byla zaměřena na syntézu, povrchovou funkcionalizaci a charakterizaci magnetických (nano)částic kobalto-feritu. Pozornost byla věnována nejen přípravě nemodifikovaných anorganických částic, ale také jejich cílené modifikaci pomocí  $\beta$ -cyklodextrinu a jeho epichlorhydrinem zesíťovaného polymeru. Významným experimentálním přínosem byla úspěšná optimalizace hydrotermálně asistované jednonádobové (one-pot) syntézy v silně alkalickém prostředí. Tento přístup umožnil propojit proces přípravy **kobalto-feritových částic o velikosti v rozmezí 8-11 nm** s jejich následnou polymerací  $\beta$ -cyklodextrinem.

Analytická charakterizace potvrdila vznik **nanokompozitů**. Ramanova spektroskopie prokázala vznik čistě **inverzní spinelové struktury**. Důkaz o tvorbě struktury typu **jádro-obal** (core-shell) a správném atomárním zastoupení kovů následně poskytla elektronová mikroskopie (SEM a STEM) doplněná o EDX mikroanalýzu. Na pořízených snímcích byly zachyceny elektronově vysoce kontrastní nanočástice (jádra), které jsou viditelně obklopeny světlejší, polopropustnou okrajovou zónou (halem), což potvrzuje těsné obklopení částic polymerem.

Za pomoci FTIR byla identifikována přítomnost  $\beta$ -cyklodextrinových skupin i nově vzniklých etherových můstků tvořících polymerní obal. Termogravimetrická analýza (TGA) potvrdila, že v případě polymerem modifikovaných částic jsou anorganické částice obklopeny efektivněji a ve větším množství, než při použití modifikace samotným  $\beta$ -cyklodextrinem. Dále TGA odhalila výrazný posun maximální rychlosti degradace organické části CoFePCD oproti polymeru směrem k nižším teplotám. Tento jev poukazuje na pravděpodobný **katalytický efekt** kobalto-feritových částic na degradaci organické složky, což otevírá další aplikační možnosti v oblasti heterogenní environmentální katalýzy. Vyhodnocení magnetických vlastností ukázalo, že modifikované částice se blíží **superparamagnetickému chování**. Zejména polymerem stíněné částice by díky nejnižší koercivitě i remanenci byly velmi vhodné pro použití v takových systémech, kde je třeba cíleného transportu a separace (např. léčiv, polutantů z vod).

## Použitá literatura

- [1] GUBIN, Sergey P. Introduction. In: *Magnetic Nanoparticles* [online]. John Wiley & Sons, Ltd, 2009, s. 1–23 [cit. 2026-04-07]. ISBN 978-3-527-62756-1. Dostupné z DOI: [10.1002/9783527627561.ch1](https://doi.org/10.1002/9783527627561.ch1). Section: 1 \_eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/9783527627561.ch1>.
- [2] WU, Qiong et al. Mechanical properties of nanomaterials: A review. *Nanotechnology Reviews* [online]. 2020, roč. 9, č. 1, s. 259–273 [cit. 2026-04-07]. ISSN 2191-9097. Dostupné z DOI: [10.1515/ntrev-2020-0021](https://doi.org/10.1515/ntrev-2020-0021).
- [3] CUSHING, Brian L., Vladimir L. KOLESNICHENKO a Charles J. O'CONNOR. Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles. *Chemical Reviews* [online]. 2004, roč. 104, č. 9, s. 3893–3946 [cit. 2026-04-07]. ISSN 0009-2665. Dostupné z DOI: [10.1021/cr030027b](https://doi.org/10.1021/cr030027b).
- [4] Introduction. In: *Nanophysics and Nanotechnology* [online]. John Wiley & Sons, Ltd, 2006, s. 1–15 [cit. 2026-04-07]. ISBN 978-3-527-61897-2. Dostupné z DOI: [10.1002/9783527618972.ch1](https://doi.org/10.1002/9783527618972.ch1). Section: 1 \_eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/9783527618972.ch1>.
- [5] What are Limits to Smallness? In: *Nanophysics and Nanotechnology* [online]. John Wiley & Sons, Ltd, 2006, s. 27–48 [cit. 2026-04-07]. ISBN 978-3-527-61897-2. Dostupné z DOI: [10.1002/9783527618972.ch3](https://doi.org/10.1002/9783527618972.ch3). Section: 3 \_eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/9783527618972.ch3>.
- [6] MORIN-CRINI, Nadia et al. Water-insoluble  $\beta$ -cyclodextrin–epichlorohydrin polymers for removal of pollutants from aqueous solutions by sorption processes using batch studies: A review of inclusion mechanisms. *Progress in Polymer Science* [online]. 2018, roč. 78, s. 1–23 [cit. 2026-04-07]. ISSN 0079-6700. Dostupné z DOI: [10.1016/j.progpolymsci.2017.07.004](https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2017.07.004).
- [7] MALIK, Shiza, Khalid MUHAMMAD a Yasir WAHEED. Nanotechnology: A Revolution in Modern Industry. *Molecules* [online]. 2023, roč. 28, č. 2, s. 661 [cit. 2026-04-07]. ISSN 1420-3049. Dostupné z DOI: [10.3390/molecules28020661](https://doi.org/10.3390/molecules28020661).
- [8] MATAEV, Mukhametkali et al. Structure Property–Application Relationships of Spinel Ferrite Nanoparticles: From Synthesis to Functional Systems. *International Journal of Molecular Sciences* [online]. 2026, roč. 27, č. 5, s. 2096 [cit. 2026-04-07]. ISSN 1422-0067. Dostupné z DOI: [10.3390/ijms27052096](https://doi.org/10.3390/ijms27052096).

- [9] GARCÍA-HERNÁNDEZ, Luis Abraham, Cuauhtemoc Benixoo GUZMÁN-HERNÁNDEZ a Goldie OZA. Magnetic properties of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles: experimental characterization and numerical analysis using the Ising model. *Journal of Nanoparticle Research* [online]. 2025, roč. 27, č. 11, s. 281 [cit. 2026-04-07]. ISSN 1572-896X. Dostupné z DOI: [10.1007/s11051-025-06476-y](https://doi.org/10.1007/s11051-025-06476-y).
- [10] KOLESNICHENKO, Vladimir L. Synthesis of Nanoparticulate Magnetic Materials. In: *Magnetic Nanoparticles* [online]. John Wiley & Sons, Ltd, 2009, s. 25–58 [cit. 2026-04-07]. ISBN 978-3-527-62756-1. Dostupné z DOI: [10.1002/9783527627561.ch2](https://doi.org/10.1002/9783527627561.ch2). Section: 2 \_eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/9783527627561.ch2>.
- [11] KHOMUTOV, Gennady B. a Yury A. KOKSHAROV. Organized Ensembles of Magnetic Nanoparticles: Preparation, Structure, and Properties. In: *Magnetic Nanoparticles* [online]. John Wiley & Sons, Ltd, 2009, s. 117–195 [cit. 2026-04-07]. ISBN 978-3-527-62756-1. Dostupné z DOI: [10.1002/9783527627561.ch5](https://doi.org/10.1002/9783527627561.ch5). Section: 5 \_eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/9783527627561.ch5>.
- [12] MAŠKARINEC, Jiří. *Příprava částic feritů zinku a kobaltu mikrovlnným ohřevem* [online]. 2019. [cit. 2026-04-07]. Dostupné z: <https://theses.cz/id/e71y5x/?isshlret=P%C5%99%C3%ADprava%3B%C4%8D%C3%A1stic%3B;zpet=%2Fvyhledavani%2F%3Fsearch%3DP%C5%99%C3%ADprava%20%C4%8D%C3%A1stic%20ferit%C5%AF%20zinku%20a%20kobaltu%20mikrovlmn%C3%BDm%20oh%C5%99evem%26start%3D1>. Bakalářská práce. Technická univerzita v Liberci, Fakulta mechatroniky, informatiky a mezioborových studií.
- [13] ALZOUBI, Gassem M. et al. Influence of High-Temperature Annealing on Structural and Magnetic Properties of Crystalline Cobalt Ferrite Nanoparticles in the Single-Domain Regime. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* [online]. 2020, roč. 33, č. 10, s. 3179–3188 [cit. 2026-04-07]. ISSN 1557-1947. Dostupné z DOI: [10.1007/s10948-020-05551-w](https://doi.org/10.1007/s10948-020-05551-w).
- [14] HUTAMANINGTYAS, E. et al. FTIR and structural properties of co-precipitated cobalt ferrite nano particles. *Journal of Physics: Conference Series* [online]. 2016, roč. 776, č. 1, s. 012023 [cit. 2026-04-08]. ISSN 1742-6596. Dostupné z DOI: [10.1088/1742-6596/776/1/012023](https://doi.org/10.1088/1742-6596/776/1/012023).
- [15] WEI, Su-Huai a S. B. ZHANG. First-principles study of cation distribution in eighteen closed-shell spinel oxides. *Physical Review B* [online]. 2001, roč. 63, č. 4, s. 045112 [cit. 2026-04-08]. Dostupné z DOI: [10.1103/PhysRevB.63.045112](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.045112).
- [16] MIRZAEI, Sharareh, Abolfazl BAYRAMI a Zeinab MIRZAEI. Experimental and theoretical investigation of sugar-coated cobalt ferrite nanoparticles. *Journal of the Australian Ceramic Society* [online]. 2020, roč. 56, č. 3, s. 1021–1028 [cit. 2026-04-07]. ISSN 2510-1579. Dostupné z DOI: [10.1007/s41779-019-00407-6](https://doi.org/10.1007/s41779-019-00407-6).

- [17] NIKIFOROV, Vladimir N. a Elena Yu. FILINOVA. Biomedical Applications of Magnetic Nanoparticles. In: *Magnetic Nanoparticles* [online]. John Wiley & Sons, Ltd, 2009, s. 393–455 [cit. 2026-04-07]. ISBN 978-3-527-62756-1. Dostupné z DOI: [10.1002/9783527627561.ch10](https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/9783527627561.ch10). Section: 10 \_eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/9783527627561.ch10>.
- [18] CABAÑAS, Albertina a Martyn POLIAKOFF. The Continuous Hydrothermal Synthesis of Nano-Particulate Ferrites in Near Critical and Supercritical Water. *J. Mater. Chem.* 2001, roč. 11. Dostupné z DOI: [10.1039/B009428P](https://doi.org/10.1039/B009428P).
- [19] XU, Jiaxin et al. -Cyclodextrin functionalized magnetic nanoparticles for the removal of pharmaceutical residues in drinking water. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* [online]. 2022, roč. 109, s. 461–474 [cit. 2025-09-29]. ISSN 1226-086X. Dostupné z DOI: [10.1016/j.jiec.2022.02.032](https://doi.org/10.1016/j.jiec.2022.02.032).
- [20] GAIDAMAUSKAS, Ernestas et al. Deprotonation of -cyclodextrin in alkaline solutions. *Carbohydrate Research* [online]. 2009, roč. 344, č. 2, s. 250–254 [cit. 2026-04-07]. ISSN 0008-6215. Dostupné z DOI: [10.1016/j.carres.2008.10.025](https://doi.org/10.1016/j.carres.2008.10.025).
- [21] BRUNDLE, C.R et al. *Encyclopedia of materials characterization. surfaces, interfaces, thin films*. Greenwich, CT: Manning, 1992. ISBN 0-7506-9168-9.
- [22] BERTUCCI, Simone et al. Co-assembly of Block Copolymers and Cobalt Ferrite Nanoparticles for Magnetic Material Design. *Chemistry of Materials* [online]. 2025, roč. 37, č. 14, s. 5406–5416 [cit. 2026-04-07]. ISSN 0897-4756. Dostupné z DOI: [10.1021/acs.chemmater.5c01442](https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5c01442).
- [23] FLORES, Aaron et al. Synthesis and Characterization of Cobalt Ferrite  $\text{CoFe}_3\text{-xO}_4$  Nanoparticles by Raman Spectroscopy and X-Ray Diffraction. *International Journal of Metallurgy and Metal Physics*. 2020, roč. 5. Dostupné z DOI: [10.35840/2631-5076/9247](https://doi.org/10.35840/2631-5076/9247).
- [24] KIEVITS, Arent J. et al. Optical STEM detection for scanning electron microscopy. *Ultramicroscopy* [online]. 2024, roč. 256, s. 113877 [cit. 2026-04-07]. ISSN 0304-3991. Dostupné z DOI: [10.1016/j.ultramic.2023.113877](https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2023.113877).
- [25] ROUT, Dibya Ranjan a Hara Mohan JENA. Synthesis of novel epichlorohydrin cross-linked -cyclodextrin functionalized with reduced graphene oxide composite adsorbent for treatment of phenolic wastewater. *Environmental Science and Pollution Research* [online]. 2022, roč. 29, č. 48, s. 73444–73460 [cit. 2026-04-13]. ISSN 1614-7499. Dostupné z DOI: [10.1007/s11356-022-21018-y](https://doi.org/10.1007/s11356-022-21018-y).
- [26] Quantum Technologies Based of Magnetism, Electron and Nuclear Spin, and Superconductivity. In: *Nanophysics and Nanotechnology* [online]. John Wiley & Sons, Ltd, 2006, s. 173–206 [cit. 2026-04-07]. ISBN 978-3-527-61897-2. Dostupné z DOI: [10.1002/9783527618972.ch8](https://doi.org/10.1002/9783527618972.ch8). Section: 8 \_eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/9783527618972.ch8>.

- [27] TROTTA, Francesco, Marco ZANETTI a Giovanni CAMINO. Thermal Degradation of Cyclodextrins. *Polymer Degradation and Stability*. 2000, roč. 69, s. 373–379. ISSN 978-94-010-5971-8. Dostupné z DOI: [10.1016/S0141-3910\(00\)00084-7](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(00)00084-7).

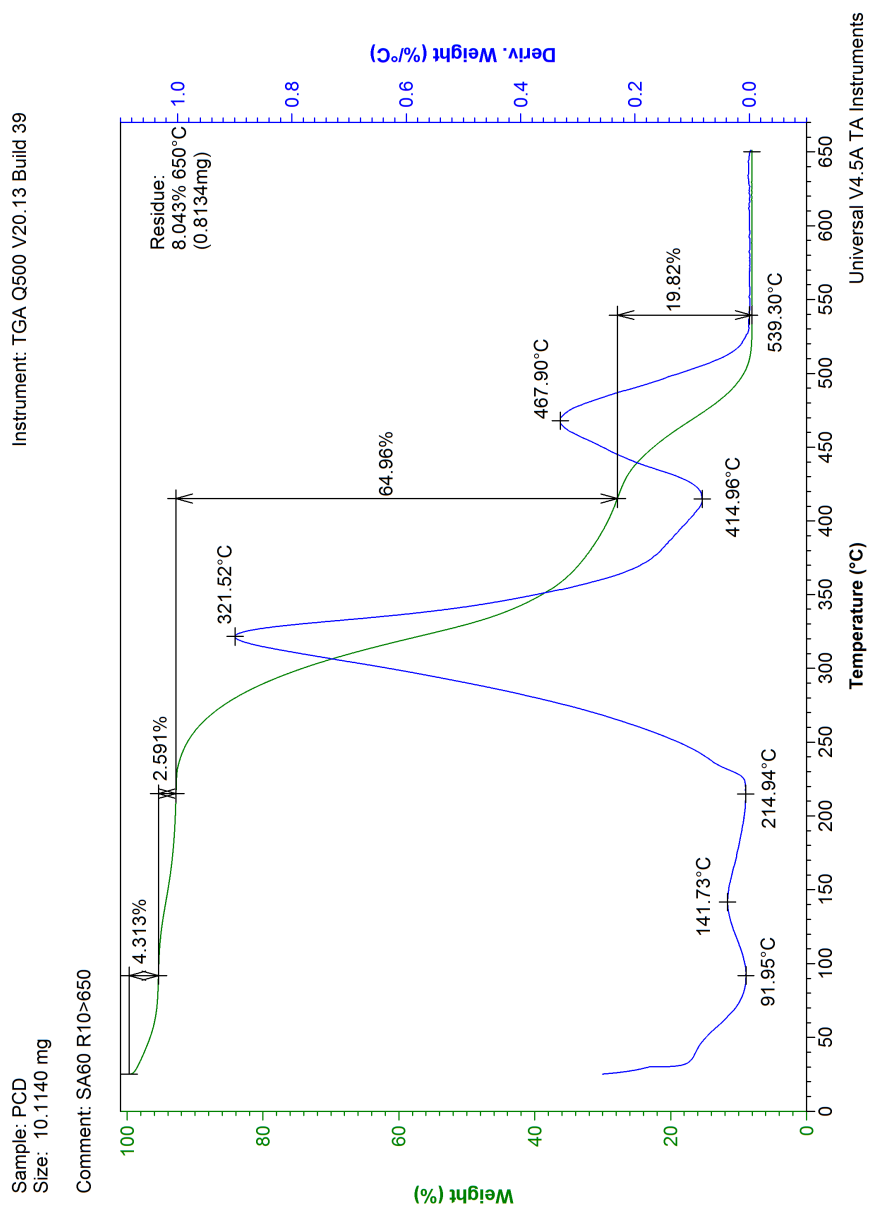
## Seznam obrázků

1.1	Schéma krystalové struktury normálního spinelu s vyznačenými polohami jednotlivých atomů. Převzato a přeloženo z [8]. . . . .	13
1.2	Krystalická struktura spinelu $AB_2O_4$ (přerušovanou čarou je vyznačen oktaedrický oktant a nepřerušovanou čarou tetraedrický), u je parametr posunu, a udává rozměr kubické mřížky. Převzato a upraveno z [12, 15]. . . . .	14
1.3	Reakce mezi b-CD a ECH v bazickém prostředí. Převzato z [6] . . . .	21
1.4	Struktura ve vodě nerozpustného b-CD polymeru. Převzato z [6] . . . .	22
2.1	Zleva: roztoky kobaltnatého, směsného a železitého prekurzoru . . . .	30
2.2	Fotografie hydrotermálního reaktoru s linerem použitého při syntézách částic za zvýšeného tlaku a teploty . . . . .	31
2.3	Časový průběh teploty a tlaku během hydrotermální syntézy CoFe . .	32
2.4	Časový průběh teploty a tlaku během hydrotermální syntézy CoFeCD	33
2.5	Časový průběh teploty a tlaku během hydrotermální syntézy magnetických částic předcházejícím vzniku polymerního obalu . . . . .	34
3.1	Ramanovo spektrum CoFe . . . . .	37
3.2	FTIR porovnání CoFe, CoFeCD a CoFePCD . . . . .	40
3.3	TGA CoFe . . . . .	41
3.4	TGA CoFeCD . . . . .	42
3.5	TGA CoFePCD . . . . .	42
3.6	SEM zvětšení 25000x, a)CoFe, b)CoFeCD, c)CoFePCD . . . . .	44
3.7	STEM CoFePCD zvětšení 1 000 000x . . . . .	45
3.8	Hysterezní smyčky naměřené při teplotě 298 K . . . . .	47
A.1	TGA PCD . . . . .	55
A.2	FTIR porovnání spekter CoFe, CoFeCD a b-CD . . . . .	56
A.3	FTIR porovnání spekter CoFe, CoFePCD a PCD . . . . .	57
A.4	Snímky ze SEM CoFe . . . . .	58
A.5	Snímky ze SEM CoFeCD . . . . .	58
A.6	Snímky ze SEM CoFePCD . . . . .	59
A.7	Snímky ze STEM CoFePCD . . . . .	59
A.8	EDX spektra částic . . . . .	60

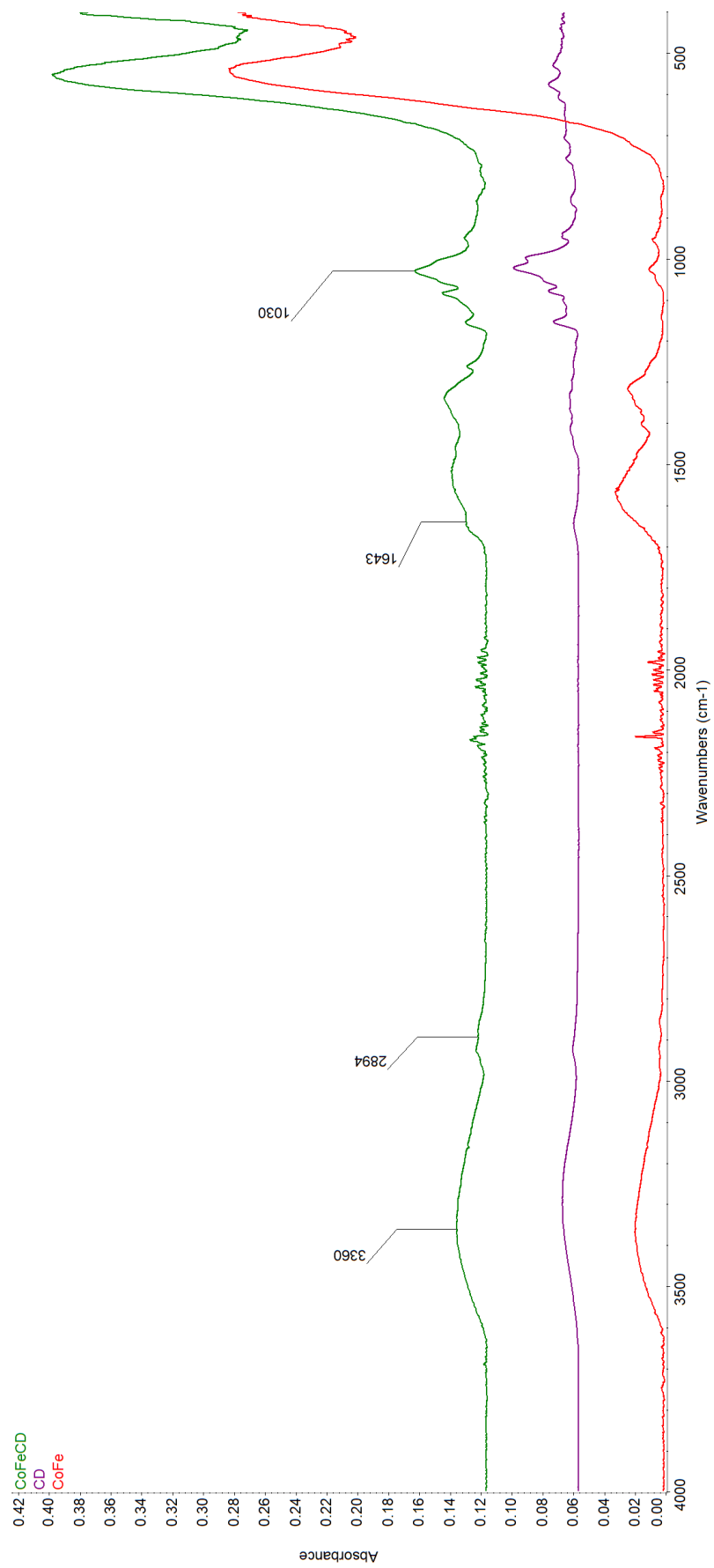
## Seznam tabulek

2.1	použité chemikálie . . . . .	26
2.2	ICP-OES kobaltnatý prekurzor . . . . .	28
2.3	ICP-OES železitý prekurzor . . . . .	29
2.4	ICP-OES směsný prekurzor . . . . .	29
2.5	titrace NaOH . . . . .	30
3.1	EDX analýza vzorků . . . . .	46
3.2	SQUID magnetometrie při teplotě 298 K . . . . .	46

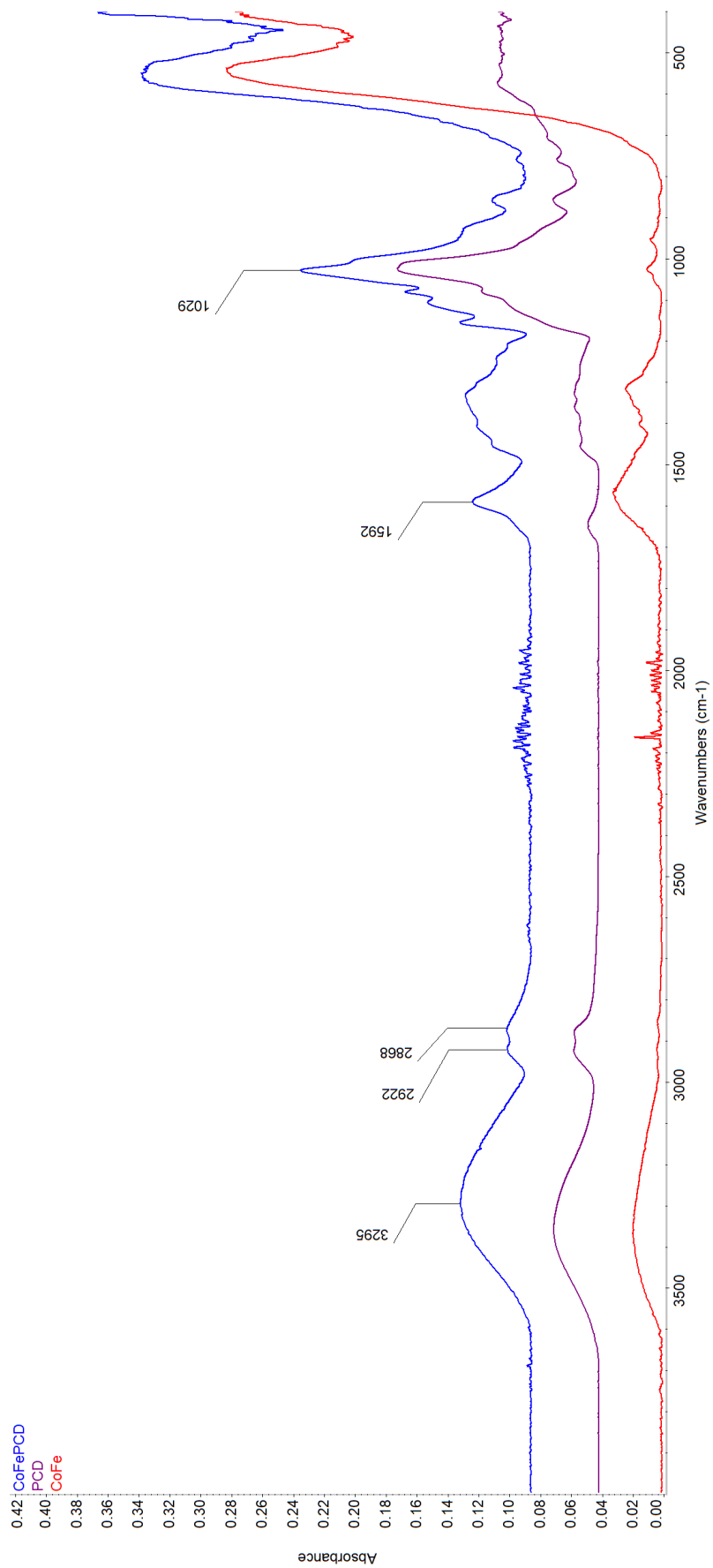
# A Přílohy



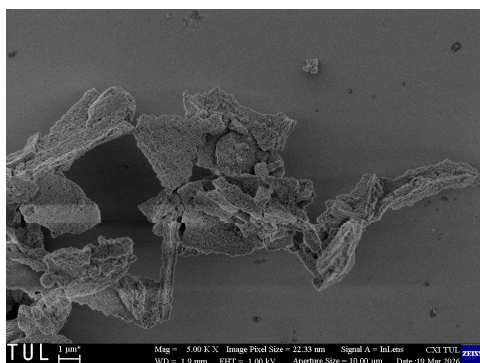
Obrázek A.1: TGA PCD



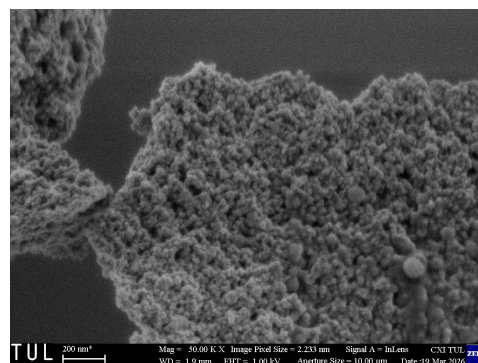
Obrázek A.2: FTIR porovnání spekter CoFe, CoFeCD a b-CD



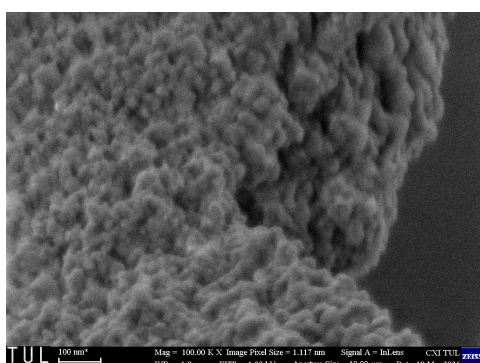
Obrázek A.3: FTIR porovnání spekter CoFe, CoFePCD a PCD



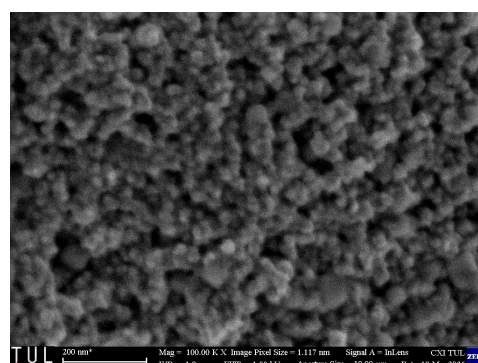
(a) zvětšení 5kx



(b) zvětšení 50kx

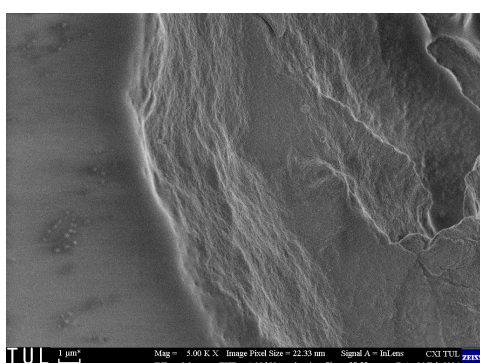


(c) zvětšení 100kx

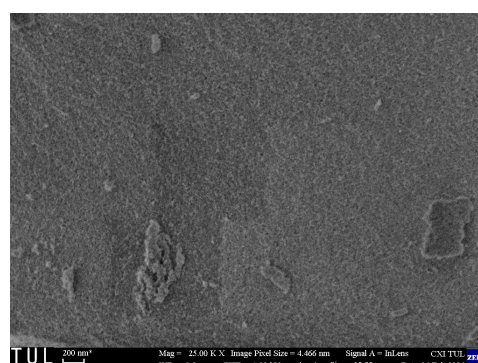


(d) zvětšení 100kx

Obrázek A.4: Snímky ze SEM CoFe

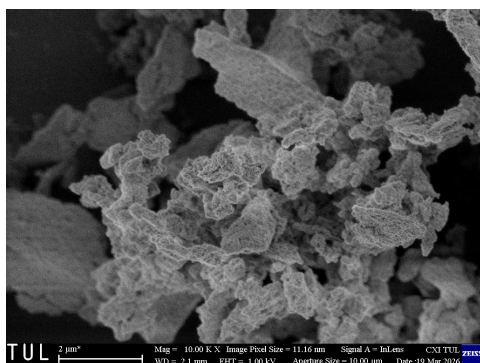


(a) zvětšení 5kx

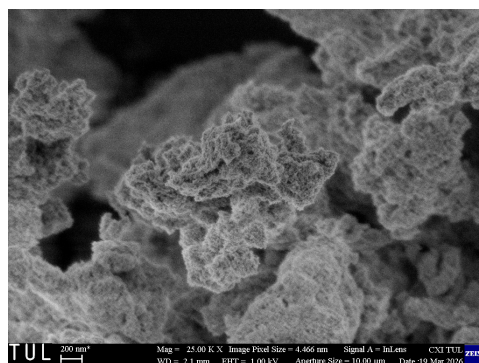


(b) zvětšení 25kx

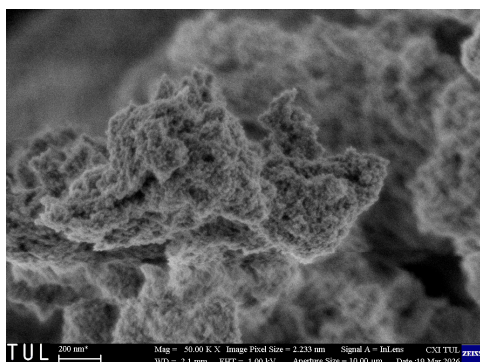
Obrázek A.5: Snímky ze SEM CoFeCD



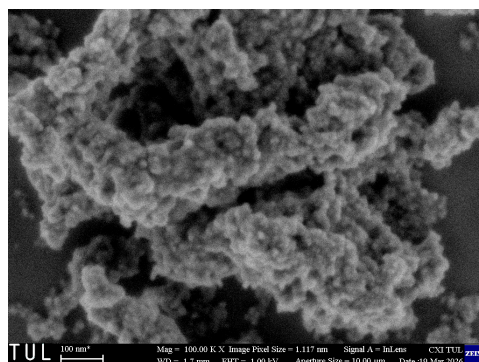
(a) zvětšení 10kx



(b) zvětšení 25kx

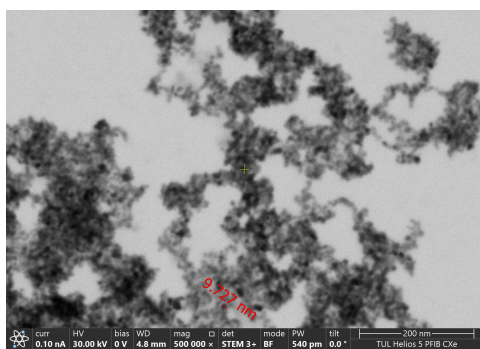


(c) zvětšení 50kx

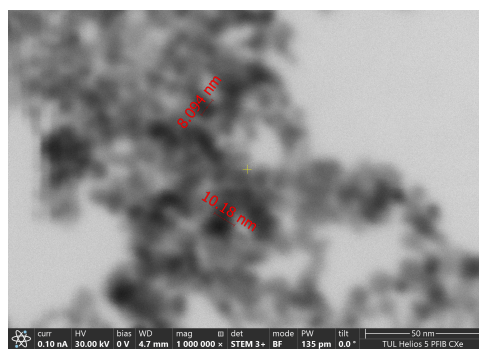


(d) zvětšení 100kx

Obrázek A.6: Snímky ze SEM CoFePCD

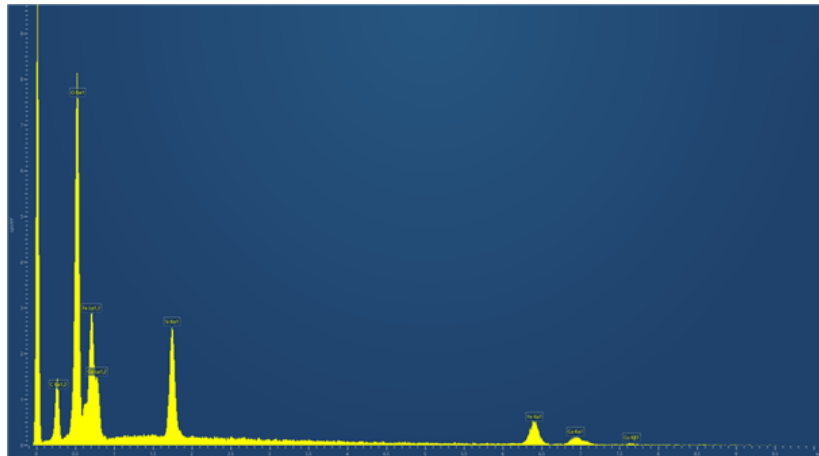


(a) zvětšení 500kx

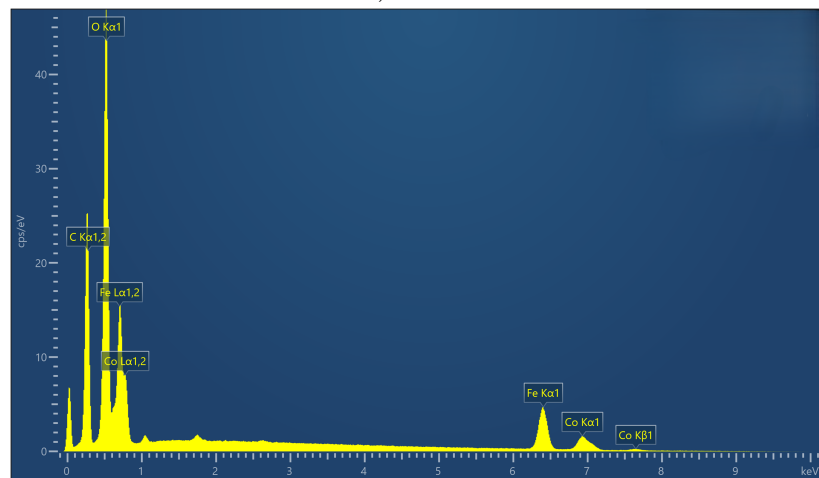


(b) zvětšení 1Mx

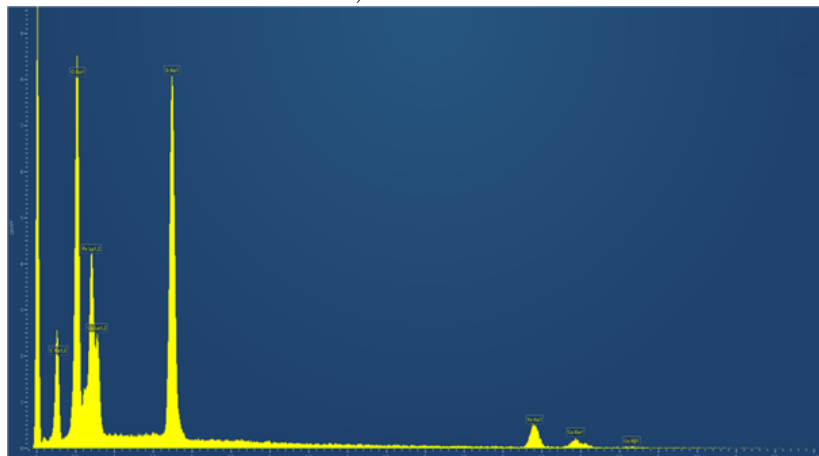
Obrázek A.7: Snímky ze STEM CoFePCD



a) CoFe



b) CoFeCD



c) CoFePCD

Obrázek A.8: EDX spektra částic