

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI

PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA

Katedra fyzikální chemie



**NANOKOMPOZIT UHLÍKATÝ MATERIÁL –
NANOČÁSTICE STŘÍBRA: PŘÍPRAVA A
ANTIBAKTERIÁLNÍ AKTIVITA**

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Autor práce:

Bc. Petr Slovák

Studijní program:

N1407 - Chemie

Studijní obor:

Materiálová chemie

Vedoucí diplomové práce:

doc. RNDr. Libor Kvítek, CSc.

Olomouc 2012

Prohlašuji, že jsem tuto práci vypracoval samostatně pod vedením doc. RNDr. Libora Kvítka, CSc. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou v seznamu použité literatury.

V Olomouci dne

.....

Petr Slovák

Poděkování

Mé poděkování patří především vedoucímu diplomové práce, panu doc. RNDr. Liboru Kvítkovi, CSc. za cenné rady, odborné vedení a veškerý čas, který mi věnoval. Dále bych rád poděkoval panu RNDr. Aleši Panáčkovi, Ph.D. za pomoc při provádění experimentálních měření, a také ostatním členům Katedry fyzikální chemie za jejich ochotu a přátelské prostředí. Mé díky patří také Ústavu mikrobiologie Univerzity Palackého v Olomouci za měření antibakteriální aktivity vzorků.

Velké zásluhy na realizaci této práce má pan doc. RNDr. Václav Slovák, Ph.D. z Ostravské Univerzity v Ostravě, který mi poskytnul užitečné informace k přípravě uhlikatých aerogelů, které byly původním pilířem tohoto výzkumu.

Bibliografická identifikace:

Jméno a příjmení autora:	Petr Slovák
Název práce:	Nanokompozit uhlíkatý materiál – nanočástice stříbra: Příprava a antibakteriální aktivita
Typ práce:	Diplomová
Pracoviště:	Katedra fyzikální chemie
Vedoucí práce:	doc. RNDr. Libor Kvítek, CSc.
Rok obhajoby práce:	2012
Abstrakt:	<p>Cílem této práce bylo připravit nanokompozitní materiál s antibakteriálními účinky. Stříbrné nanočástice jsou díky svým vlastnostem vhodným kandidátem na přípravu nanokompozitních materiálů s požadovanými vlastnostmi. Příprava těchto materiálů probíhala pomocí adsorpce stříbrných nanočástic z roztoku. Jako sorbenty byly použity materiály na bázi uhlíku, konkrétně se jednalo o aktivní uhlí, uhlíkaté nanotrubičky a uhlíkaté aerogely. Tyto materiály byly nejprve používány v čisté formě, v další fázi experimentů byly modifikovány. První modifikace spočívala v oxidaci povážením v $5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HNO}_3$, a tedy v zabudování kyslíku do povrchových struktur sorbentů. Po oxidaci následoval druhý krok modifikace povrchu uhlíkatých materiálů adsorpcí polyethyleniminu, polymeru obsahujícího dusík. Tyto modifikace povrchu byly prováděny s cílem zvýšení adsorpce nanočástic stříbra na povrchu modifikovaných uhlíkatých materiálů, protože stříbro má vyšší afinitu ke kyslíku než k uhlíku a interakce s atomy dusíku je ještě výrazně intenzivnější. Pokud uhlíkaté materiály, ať už čisté či modifikované, vykazovaly velkou adsorpci nanočástic stříbra a zároveň nezpůsobovaly jejich agregaci, byla studována nejen</p>

jejich antibakteriální aktivita, ale také desorpce nanočástic stříbra zpět do vodného roztoku. Tyto experimenty ukázaly, že oxidace nezlepšovala sorpční schopnosti materiálů, modifikace polyethyleniminem zvyšovala úbytek stříbrných nanočástic z roztoku a jako nejlepší nanokompozitní materiál s antibakteriálními účinky se jevil Ag@MWCNT – stříbrné nanočástice adsorbované na vícesměnných uhlíkatých nanotrubičkách.

Klíčová slova:	Stříbrné nanočástice; Adsorpce; Uhlíkaté materiály; Oxidace; Antibakteriální aktivita.
Počet stran:	57
Počet příloh:	0
Jazyk:	Čeština

Bibliographical identification:

Author's first name and surname: Petr Slovák

Title: Nanocomposite carbon material – silver nanoparticles:
Preparation and antibacterial activity

Department: Department of Physical Chemistry

Type of thesis: Master

Supervisor: doc. RNDr. Libor Kvítek, CSc.

The year of presentation: 2012

Abstract: The aim of this diploma thesis was to prepare a nanocomposite material with an antibacterial activity. Silver nanoparticles were suitable component for preparation of nanocomposite materials with demanded properties. The preparations of such materials were realized by the adsorption of silver nanoparticles from the aqueous dispersion. Carbon based materials, namely active carbon, carbon nanotubes and carbon aerogels were used as adsorbents. Firstly these carbon adsorbents were used in pure form, secondly in oxidized state and thirdly in form modified by polyethylenimine. Oxidation was handled by boiling in $5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ HNO}_3$, addition of polyethylenimine was done through the adsorption from the solution. Oxidation led to the bonding of oxygen to the surface of adsorbents. The materials were oxidized because silver nanoparticles have higher affinity to the oxygen than to the carbon. Modification with polyethylenimine caused addition of nitrogen to the surface, which has yet stronger interactions with silver nanoparticles. There was also studied both the desorption of silver nanoparticles and an antibacterial activity of nanocomposites, which showed the adsorption of high amount of silver nanoparticles and which did not cause

the aggregation of silver nanoparticles. The results show, that oxidation did not enhance the adsorption of carbon materials, modification with polyethylenimine improved the decrease of silver nanoparticles from the solution and that the best nanocomposite material with antibacterial activity was Ag@MWCNT – silver nanoparticles adsorbed on multi-wall carbon nanotubes.

Keywords:	Silver nanoparticles; Adsorption; Carbon materials; Oxidation; Antibacterial activity
Number of pages:	57
Number of appendices:	0
Language:	Czech

Obsah

1. ÚVOD	9
2. TEORETICKÁ ČÁST	10
2.1 DISPERZNÍ SOUSTAVY.....	10
2.1.1 <i>Kinetické vlastnosti</i>	10
2.1.2 <i>Optické vlastnosti</i>	13
2.1.3 <i>Elektrické vlastnosti</i>	15
2.1.4 <i>Fázová rozhraní</i>	17
2.1.5 <i>Adsorpce na fázovém rozhraní pevná látka – kapalina (s/l)</i>	18
2.2 STŘÍBRNÉ NANOČÁSTICE A KOMPOZITNÍ MATERIÁLY.....	19
2.2.1 <i>Uhlíkaté materiály využívané k adsorpci</i>	20
2.2.2 <i>Aktivní uhlí</i>	20
2.2.3 <i>Uhlíkaté nanotrubičky</i>	21
2.2.4 <i>Resorcinol-formaldehydové organické a uhlíkaté gely</i>	22
2.3 KOMPOZITNÍ MATERIÁLY S NANOČÁSTICEMI KOVŮ A JEJICH APLIKACE.....	23
3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	25
3.1 CHEMIKÁLIE.....	25
3.1.1 <i>Nanočástice stříbra</i>	25
3.1.2 <i>Uhlíkaté aerogely</i>	26
3.2 PŘÍSTROJOVÉ VYBAVENÍ.....	27
3.2.1 <i>Brookhaven 90Plus Particle Size Analyzer</i>	27
3.2.2 <i>Specord S 600</i>	27
3.3.3 <i>NICOLET IS5 FT-IR SPECTROMETER</i>	28
3.3 MODIFIKACE ADSORBENTŮ.....	28
3.4 POSTUP PŘÍPRAVY A STUDIA KOMPOZITŮ.....	29
4. VÝSLEDKY	30
4.1 PŘÍPRAVA NANOKOMPOZITU NA SUBSTRÁTU RFA.....	30
4.2 PŘÍPRAVA NANOKOMPOZITU NA SUBSTRÁTU RFA X.....	33
4.3 RFB.....	36
4.4 PŘÍPRAVA NANOKOMPOZITU NA SUBSTRÁTU Z AKTIVNÍHO UHLÍ CXV.....	37
4.5 PŘÍPRAVA NANOKOMPOZITU NA SUBSTRÁTU Z VÍCESTĚNNÝCH UHLÍKATÝCH NANOTRUBIČEK MWCNT.....	39
4.6 ANTIBAKTERIÁLNÍ AKTIVITA.....	42
5. DISKUSE	44
5.1 ČISTÉ MATERIÁLY.....	44
5.2 OXIDOVANÉ UHLÍKATÉ MATERIÁLY.....	46
5.3 OXIDOVANÉ MATERIÁLY MODIFIKOVANÉ POLYETHYLENIMINEM.....	49
6. ZÁVĚR	53
7. SUMMARY	54
8. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	55

1. Úvod

Díky rozvoji moderních technologií a také díky rostoucím potřebám praxe v oblasti nových materiálů se zhruba v posledních deseti letech setkáváme s velkým nárůstem vědeckých výzkumů v oblasti takzvaných nanotechnologií. Nanotechnologie se zabývají objekty, které mají alespoň jeden ze svých rozměrů menší než 100 nm. A právě rozměry jsou klíčem k unikátním vlastnostem vyskytujících se u těchto materiálů. Mezi jedny z nejvíce studovaných a již nějakou dobu v praxi používaných nanomateriálů patří stříbrné nanočástice.

Stříbrné nanočástice již našly uplatnění v mnoha odvětvích, mezi nejdůležitější patří jejich využití v povrchem zesílené Ramanově spektrometrii (SERS)¹ a zejména pak v oblastech, kde je využita jejich antibakteriální aktivita^{2,3}. Jedním z problémů využití stříbrných nanočástic je velký počet nejrozmanitějších impulzů, které způsobí agregaci a s tím i spojenou ztrátu unikátních vlastností včetně vysoké antibakteriální aktivity. Proto se cílem této práce stalo hledání vhodného substrátu, který by dokázal se stříbrnými nanočásticemi vytvořit nanokompozitní materiál zachovávající si antibakteriální aktivitu při vysoké stabilitě v nejrůznějších prostředích.

Jako vhodné substráty byly vybrány materiály na bázi uhlíku, což má mimo jiné tu výhodu, že uhlík je biogenním prvkem a jeho případná toxicita pro životní prostředí bude tedy minimální. Byly připravovány a testovány takzvané uhlíkaté aerogely, což jsou látky připravované reakcí resorcinolu s formaldehydem^{4,5}. Pro srovnání výsledků byly používány také komerčně dostupné materiály, jako jsou vícestěnné uhlíkaté nanotrubičky či aktivní uhlí.

2. Teoretická část

2.1 Disperzní soustavy

Jedná se o dvousložkové soustavy, které jsou tvořeny disperzní fází a disperzním prostředím. Je-li jedna složka v nadbytku a vytváří-li spojitou část soustavy, pak se jedná o disperzní prostředí. Druhá složka, která je rovnoměrně rozptýlena v disperzním prostředí, se nazývá disperzní fáze.

Disperzní soustavy se dále dělí podle různých kritérií. Jestliže se budou disperzní soustavy zkoumat z hlediska počtu fází, pak se rozdělují na heterogenní a homogenní soustavy. V případě, že mezi disperzním prostředím a disperzní fází existuje určitá hranice (fázové rozhraní), pak se jedná o soustavu heterogenní. Příkladem může být směs vody a oleje⁶. Na druhou stranu, pokud je pozorována pouze jedna fáze (žádné fázové rozhraní), označuje se soustava jako homogenní, například cukr rozpuštěný ve vodě. Dalším faktorem pro dělení těchto systémů může být distribuce velikosti částic. Pokud jsou všechny částice stejně velké, označuje se systém jako monodisperzní. Naopak v polydisperzním systému se vyskytují částice různých velikostí. Nejdůležitější je ovšem dělení podle velikosti částic disperzní fáze. Mají-li částice rozměry menší než 10^{-9} m pak se jedná o analytické disperze. Jestliže jsou ovšem částice větší než 10^{-6} m mluví se o hrubých disperzích. Částice s rozměry mezi 10^{-9} a 10^{-6} m jsou součástí koloidních soustav, jimiž se budeme nadále zabývat⁶.

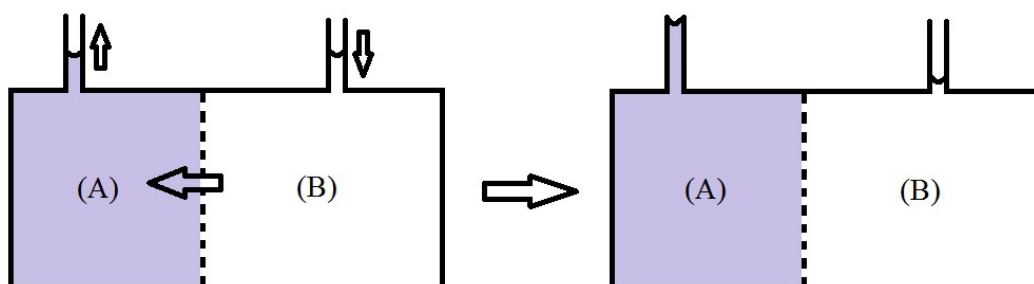
2.1.1 Kinetické vlastnosti

2.1.1.1 Důsledky tepelného pohybu částic

Každá částice disperzní fáze je obklopena molekulami disperzního prostředí, které vykonávají translační tepelný pohyb. Díky tomuto pohybu molekuly rozpouštědla náhodně narážejí do disperzních částic. V makroskopickém hledisku, tedy pro disperzní částice o velikostech alespoň v řádu μm , je počet srážek ze všech stran přibližně stejný a částice zůstává v klidu. Naproti tomu v koloidních systémech se počet srážek z každé strany liší a částice se dostává do pohybu. Tento jev se nazývá Brownův pohyb a jeho intenzita roste jak s rostoucí teplotou, tak s klesajícím rozměrem částice. Důsledkem Brownova pohybu je samovolné vyrovnávání koncentrací. Jestliže se přidá k disperzní soustavě čisté disperzní prostředí, částice se nebudou pohybovat pouze v původní soustavě, ale postupně se rozptýlí po celém objemu a tento jev se nazývá difúze. Další možností vyrovnávání koncentrací v systému je osmóza. Je-li disperzní systém (A) oddělen od čistého disperzního prostředí (B) polopropustnou (semipermeabilní)

membránou, která propouští pouze molekuly disperzního prostředí, pak se molekuly čistého disperzního prostředí (B) začnou pohybovat přes membránu do disperzního systému (A) – dochází k ředění. Osmózu je možné ovlivňovat vnějším tlakem a lze ji působením tlaku na straně disperzního systému (A) i zastavit. Hodnota přetlaku, která je zapotřebí k zastavení osmózy, se nazývá osmotický tlak⁷.

Obrázek 2.1: Osmóza



Velikost osmotického tlaku π v pravých roztocích popisuje van't Hoffova rovnice (1):

$$\pi = cRT \quad (1)$$

kde c je molární koncentrace [$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$] a R je univerzální plynová konstanta. Osmotický tlak v koloidních roztocích se vyjadřuje pomocí analogických rovnic (2) a (3):

$$\pi = \frac{v}{N_A}RT \quad (2)$$

$$\pi = \frac{w}{M}RT \quad (3)$$

kde je molární koncentraci c nahrazena počtem částic v v jednotce objemu (2) anebo hmotnostní koncentrací w v rovnici (3) a N_A je Avogdrova konstanta.

Z rovnice (2) také vyplývá, že velikost osmotického tlaku je značně závislá na velikosti částic v systému. Existují-li dva shodné systémy, které se liší pouze ve velikosti dispergovaných částic, platí pro poměr jejich osmotických tlaků následující vztah (4):

$$\frac{\pi_1}{\pi_2} = \frac{v_1}{v_2} = \frac{\frac{c}{3} \pi r_1^3 \rho}{\frac{c}{3} \pi r_2^3 \rho} = \frac{r_1^3}{r_2^3} \quad (4)$$

je zřejmé, že již malé rozdíly ve velikosti částic vyvolají velké změny osmotického tlaku (konkrétně třetí mocnina poloměru částic)⁶.

2.1.1.2 Sedimentace

V kapitole o tepelném pohybu se předpokládalo, že na soustavy nepůsobí žádné vnější silové pole, popřípadě že jsou jeho účinky zanedbatelné. Na každou soustavu ovšem působí zemská gravitace. Ještě větší účinek než zemská gravitace může mít například silové pole odstředivé, vyvolané rychlým otáčením. Obě tyto silová pole vyvolávají pohyb částic, který se nazývá sedimentace. Například pokud jsou částice v suspenzi specificky těžší než disperzní prostředí, klesají v gravitačním poli ke dnu. V opačném případě, mají-li částice v suspenzi menší hustotu než disperzní prostředí, stoupají v gravitačním poli k povrchu. V odstředivém poli sedimentují částice specificky těžší než disperzní prostředí, a to ve směru radiálním.

Při sedimentaci tedy dochází k pohybu disperzních částic, přičemž rychlost tohoto pohybu je přímo úměrná hybné síle F_h a nepřímo úměrná odporu prostředí. V ustáleném stavu lze rychlost sedimentace v vypočítat jako poměr hybné síly F_h a frikčního koeficientu f podle rovnice (5):

$$v = \frac{F_h}{f} \quad (5)$$

kde frikční koeficient f charakterizuje odpor prostředí vůči pohybu částice. Ve vakuu by na částici hmoty m v gravitačním poli působila síla $m \cdot g$, kde g je gravitační zrychlení. Pokud ovšem dochází k sedimentaci v disperzním systému, je třeba vzít v potaz i vztlakovou sílu. Při pohybu částice z vyšší vrstvy do nižší se její potenciální energie změní o $(-m \cdot g \cdot \Delta x)$. Vzhledem k tomu, že objemy jednotlivých vrstev musí být zachovány, pokles částice se vyrovnává převodem odpovídajícího objemu suspenze z nižší do vyšší vrstvy. Velikost tohoto objemu je $m \cdot \bar{v}_2$, kde \bar{v}_2 je parciální specifický objem disperzního podílu. Potenciální energie takto převáděného objemu se zvýší o $(m \cdot g \cdot \bar{v}_2 \cdot \rho \cdot \Delta x)$, kde ρ je hustota disperzního podílu. Součtem obou těchto příspěvků se získá celková změna potenciální energie⁷:

$$\Delta E = -m \cdot (1 - \bar{v}_2 \cdot \rho) \cdot g \cdot \Delta x \quad (6)$$

čemuž odpovídá čistá hybná síla:

$$F_h = m \cdot g \cdot (1 - \bar{v}_2 \cdot \rho) . \quad (7)$$

Ve zředěných disperzích je možné aproximovat $\bar{v}_2 \rightarrow 1 / \rho_2$ a $\rho \rightarrow \rho_1$, kde ρ_1 je hustota disperzního prostředí a ρ_2 hustota disperzního podílu. Rychlost sedimentace pak lze vypočítat z rovnice (5):

$$v = \frac{m \cdot g}{f} \cdot \left(1 - \frac{\rho_1}{\rho_2}\right) . \quad (8)$$

V případě kulových částic je možné dosadit $m = (4\pi/3) \cdot r^3 \cdot \rho_2$ a frikční koeficient f vyjádřený ze Stokesovy rovnice (9):

$$f = 6\pi\eta_0 r \quad (9)$$

$$v = \frac{2}{9} \cdot \frac{\rho_2 - \rho_1}{\eta_0} \cdot g \cdot r^2 . \quad (10)$$

Z rovnice (10) je vidět, že rychlost pádu částice je v ustáleném konstantní. Lze tedy spočítat hloubku pádu h za dobu t pomocí klasického vzorce pro výpočet vzdálenosti:

$$h = v \cdot t . \quad (11)$$

2.1.2 Optické vlastnosti

Disperzní soustavy jsou charakteristické svými optickými vlastnostmi. Při průchodu světla skrz disperzní prostředí dochází ke snížení intenzity světelných paprsků ze dvou důvodů: pravé absorpce a rozptylu světla. Při pravé absorpci dochází k pohlcení záření, což má za následek zvýšení vnitřní energie molekul, která se nakonec přemění v teplo. Tento efekt je majoritní pouze v analytických disperzních systémech. Pro koloidní disperzní soustavy je důležitější rozptyl světla na částicích systému, při kterém se zpětně emituje záření ve formě světelné energie beze změny vlnové délky. Zkoumání rozptylu světla je možné stanovit parametry koloidních systémů, jako jsou koncentrace, rozměr a molární hmotnost částic a veličiny charakterizující interakci disperzních částic s disperzním prostředím.

Roku 1871 popsal Rayleigh rozptyl světla souboru nezávislých malých molekul na základě elektromagnetické teorie světla. Průchodem světelné vlny přes takovýto systém se jeho molekuly zpolarizují a vytváří indukované oscilující dipóly. Díky tomu se v jejich okolí začne tvořit periodické elektrické pole šířící se všemi směry jako vlnění. Každá molekula, která byla ozářena primárním světlem, se tak stává zdrojem rozptýleného světla o stejném kmitočtu. Podle Huygensova principu se účinkem sekundárních vln ve stejnorodém prostředí světlo šíří pouze ve směru primární světelné vlny.

V nestejnorodém prostředí, kde se vyskytují částice s jinou polarizovatelností, než mají částice prostředí, jsou indukovány dipólové momenty odlišných velikostí. Emitované záření takových dipólů v tomto případě není kompenzováno ve smyslu Huygensova principu a vytváří se tak rozptýlené světlo. To se šíří všemi směry, ovšem s různými intenzitami.

Rayleighova rovnice (12) vyjadřuje vztah pro intenzitu světla rozptýleného v jednotkovém objemu ve velmi zředěném disperzním systému pod úhlem θ° :

$$I_{\theta} = I_0 \cdot \frac{\pi^2 \cdot \alpha^2 \cdot v}{\varepsilon_0^2 \cdot \lambda^4 \cdot r^2} \cdot \frac{(1 + \cos^2 \theta)}{2} \quad (12)$$

kde I_0 je celková intenzita primárního (dopadajícího) nepolarizovaného záření, α je polarizovatelnost částice, v je počet částic objemu soustavy v jeho jednotce, ε_0 je permitivita vakua, λ je vlnová délka rozptýleného (i primárního) světla v daném disperzním prostředí, r je vzdálenost detektoru od zdroje rozptýleného světla a θ je úhel pozorování (úhel sevřený rozptýleným paprskem dopadajícím na detektor a primárním paprskem). Problém je ale v tom, že Rayleighovu teorii rozptylu světla lze použít pouze na koloidní systémy, ve kterých se vyskytují částice přibližně kulovitého tvaru, které jsou zároveň elektricky nevodivé a izotropní (mají ve všech směrech stejnou polarizovatelnost) a jejich velikost nepřesahuje dvacetinu vlnové délky použitého záření.

Rayleighova teorie ovšem nedokáže vysvětlit rozptyl světla v opticky homogenním prostředí. A právě fakt, že rozptyl světla byl pozorován i v čistých kapalinách popisuje flukтуаční teorie. Jestliže má soustava různý index lomu v některých svých místech totiž nutně neznamená, že by se v ní vyskytovaly disperzní částice. Z teorie kapalin plyne, že počet molekul v malém objemovém elementu podléhá fluktuacím v čase. A tyto fluktuace v počtu částic mají za následek fluktuace nejen v hustotě, ale i fluktuace v indexu lomu. Můžou se tak přechodně vytvářet místa, která mají větší hustotu a větší index lomu, což může způsobit slabý rozptyl světla. Tyto fluktuace jsou zanedbatelné ve velmi zředěných koloidních roztocích, kde se rozptyl jedné částice nepřekládá přes rozptyl částice druhé. V koncentrovanějších soustavách je tedy nutné brát v potaz kromě rozdílu v indexech lomu také fluktuace v koncentraci disperzních částic, které probíhají v objemových jednotkách s menšími rozměry než je vlnová délka dopadajícího světla.

Na základě flukтуаční teorie byla pro zředěné (ne velmi zředěné) disperzní soustavy s kapalným disperzním prostředím a s koloidními částicemi ($< \lambda/20$) odvozena Einsteinova-Debyeova rovnice (13) pro intenzitu světla rozptýleného pod úhlem θ I_{θ} :⁸

$$I_{\theta} = I_0 \cdot \frac{2 \cdot \pi^2 \cdot n_0^2 \cdot (1 + \cos^2 \theta) \cdot w}{N_A \cdot \lambda^4 \cdot r^2 \cdot \left(\frac{1}{M} + 2B \cdot w + \dots \right)} \cdot \left(\frac{dn}{dw} \right)^2 \quad (13)$$

kde n_0 je index lomu čistého disperzního prostředí, w je hmotnostní koncentrace, n je index lomu disperzní soustavy a B je druhý viriální koeficient. Polarizovatelnost α z rovnice (12) zde byla vyjádřena pomocí změny indexu lomu s koncentrací:

$$\alpha = \varepsilon_0 \cdot \frac{M}{N_A} \cdot \left(\frac{dn}{dw} \right) \cdot 2n_0 . \quad (14)$$

Pomocí rozptylu světla lze o studovaných soustavách zjistit některé vlastnosti související s přítomnými částicemi. Vzhledem k tomu, že intenzita rozptýleného světla je při stejném objemu vzorku přímo úměrná počtu částic v jednotce disperzního systému, lze pomocí referenčního vzorku (čistého disperzního prostředí) zjistit koncentraci částic ve studovaném disperzním prostředí. Při známé koncentraci disperzního systému je možné pomocí intenzity rozptýleného světla stanovit objem částice, z čehož lze stanovit i její hmotnost. Další informací, která se dá získat měřením rozptylu světla, je interakce mezi částicemi (např. disociace, asociace, interakce s ionty apod.). Výhody optických metod jsou nedestruktivnost vzorku, neovlivňování mezičásticových interakcí a malé množství vzorku potřebné k analýze⁸.

Jedna z metod zjišťování velikosti částic v koloidních systémech se nazývá metoda dynamického rozptylu světla. Měří se fluktuace intenzity rozptýleného světla z laserového zdroje kolem její průměrné hodnoty, které jsou spojeny s interferenčním zeslabováním a zesilováním rozptýleného světla na pohyblivých částicích disperzní fáze podléhajících Brownovu pohybu.

Relaxační čas τ_c je doba, za kterou se intenzita rozptýleného světla vrátí z výkyvu k průměrné hodnotě a je velice úzce spojen s difuzním koeficientem D rozptylujících částic⁹:

$$\tau_c = \frac{1}{DQ^2} \quad (15)$$

kde Q je vlnový vektor určený vlnovou délkou primárního světelného paprsku λ a úhlem, pod nímž je měřena intenzita rozptýleného světla. Po vypočtení koeficientu D je možné ze Stokesovy – Einsteinovy rovnice spočítat hydrodynamický poloměr r rozptylujících částic¹⁰

$$r = \frac{k_B T}{6\pi\eta_0 D} \quad (16)$$

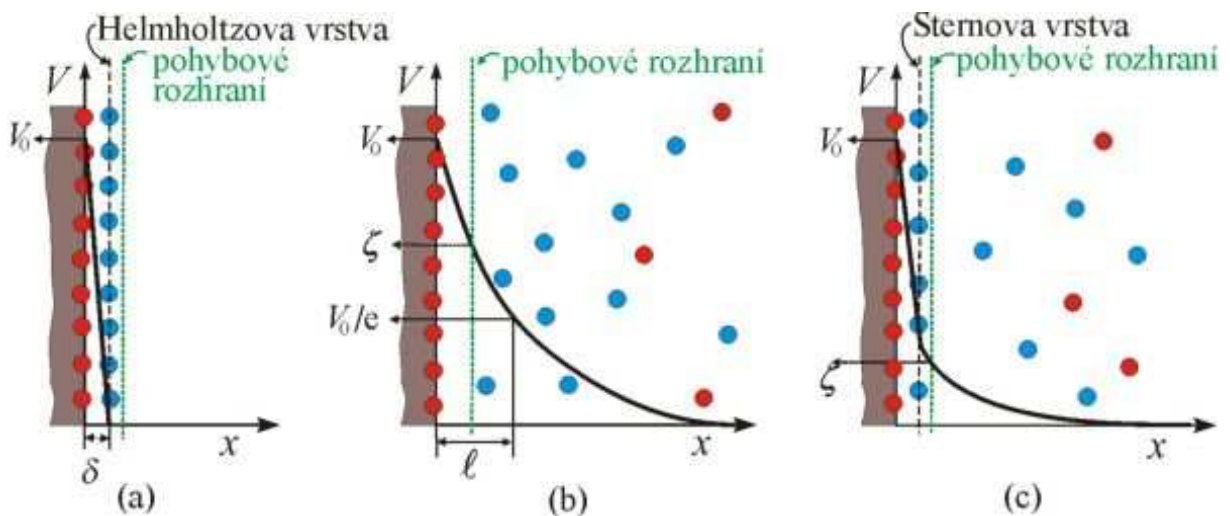
kde η_0 je viskozita disperzního prostředí.

2.1.3 Elektrické vlastnosti

Při interakci nabitého povrchu částice s okolní kapalinou obsahující rozpuštěné ionty je plošný náboj tohoto povrchu kompenzován nábojem utvářející se v přiléhající vrstvě kapaliny a v systému vzniká takzvaná elektrická dvojvrstva. Její první teorie byla vyslovena

Helmholtzem již v roce 1879. Ten vzhledem k tehdejší neznalosti tvorby iontů v roztoku považoval elektrickou dvojrstvu za deskový kondenzátor, jehož vnější vrstva je v kapalině uspořádána rovnoběžně s povrchem vrstvy vnitřní. Plošný náboj nabitého povrchu byl podle něj zcela kompenzován plošným nábojem vnější vrstvy. Potenciál V klesá lineárně v závislosti na vzdálenosti od povrchu x , což je v souladu s představou o deskovém kondenzátoru. Tento model platí i v dnešní době, ovšem pouze pro silně koncentrované roztoky. Helmholtzův model spolu s dalšími modely zachycuje obrázek 2.2¹¹.

Obrázek 2.2: Modely elektrické dvojrstvy¹¹



a) Helmholtzův model, (b) Gouyův-Chapmanův model, (c) Sternův model,
 ζ - elektrokinetický potenciál

O 31 let později, v roce 1910, objevil Gouy a nezávisle na něm v roce 1913 i Chapman iontový model elektrické dvojrstvy. Ten byl založen na pohybu iontů ve vnější vrstvě. Na ty působí elektrostatická přitažlivost k nabitému povrchu, jejich vzájemné odpudivé síly jsou vykompenzovány jejich tepelným pohybem (difusí). Za předpokladu, že ionty jsou elektricky nabitě bezrozměrné částice, vytvořili Gouy a Chapman matematickou teorii pro výpočet potenciálu v závislosti na vzdálenosti od vnitřní vrstvy¹¹:

$$V = V_0 \exp(x / \ell) \quad (17)$$

kde

$$\ell = \left(\frac{\epsilon_r \epsilon_0 k_B T}{e^2 \sum (z_i^2 \nu_{i0})} \right)^{\frac{1}{2}} = \frac{\text{konst}}{I^{\frac{1}{2}}} \quad (18)$$

je tzv. efektivní tloušťka dvojvrstvy (tj. vzdálenost desek kondenzátoru s $C = \epsilon_r \epsilon_0 / \ell$ - stejná kapacita jako dvojvrstva), e - elementární náboj, z_i - počet nábojů nesených iontem i , v_{i0} - koncentrace iontů i v objemové fázi, I - iontová síla, k_B - Boltzmanova konstanta, ϵ_r - relativní permitivita prostředí, ϵ_0 - permitivita vakua, V_0 - potenciál nabitého povrchu¹¹. Nedostatky této teorie jsou v předpokladu, že ionty jsou bezrozměrné částice, a také ji nelze aplikovat na silně koncentrované roztoky.

O něco později vytvořil Stern model, který předpokládá, že vnitřní vrstva je tvořena ze dvou částí. První část je nabitý povrch s plošnou hustotou náboje σ_0 . Druhou část tvoří těsně přiléhající vrstva (tzv. Sternova vrstva) s plošnou hustotou náboje σ_1 , která je menší než σ_0 . Obě tyto části tvoří kompaktní nepohyblivou vnitřní vrstvu, protože Sternova vrstva je k nabitému povrchu vázána převážně adsorpčními silami iontů opačného znaménka. Vnější vrstva je tvořena ionty opačného znaménka, které jsou k povrchu přitahovány elektrostatickými silami a nazývá se difusní vrstva (Gouyova-Chapmanova vrstva). Při pohybu částice ve statickém disperzním prostředí se spolu s ní pohybuje i Sternova vrstva, ovšem difusní vrstva zůstává na místě. Rozhraní mezi nepohyblivou a pohyblivou vrstvou se nazývá pohybové rozhraní. Potenciál při zvyšování vzdálenosti od povrchu částice nejprve prudce klesá, a to až na hodnotu potenciálu Sternovy vrstvy, poté se pozvolna přibližuje nule. Hodnota potenciálu na pohybovém rozhraní se nazývá ζ -potenciál, který je vysoce závislý na adsorbovaných iontech a na iontové síle roztoku. Z hodnot ζ -potenciálu lze vydedukovat například to, jak moc budou dané částice v roztoku stabilní a zda bude docházet k jejich agregaci či nikoliv. Sternův model je spolehlivý pro středně koncentrované roztoky.

2.1.4 Fázová rozhraní

Pro řadu fyzikálních i chemických procesů je typické, že probíhají na rozhraní sousedících objemových fází. Objemovou fází se rozumí taková část objemu zkoumaného systému, ve které se vlastnosti v prostoru mění spojitě, popřípadě jsou konstantní. Z makroskopického hlediska se změny vlastností při přechodu z jedné fáze do druhé považují za skokové, ovšem při mikroskopickém, molekulárním pohledu se tyto vlastnosti mění spojitě. To je způsobeno tím, že fázovému rozhraní byla přiřazena určitá tloušťka, a tedy i objem, ve kterém se tyto změny pozorují. Jelikož jsou vlastnosti fázového rozhraní závislé na vlastnostech obou stýkajících se fází, rozdělují se fázová rozhraní podle skupenského stavu stýkajících se objemových fází, jak je uvedeno v tabulce 2.1.

Tabulka 2.1: Rozdělení fázových rozhraní

Kapalina – vakuum Kapalina – plyn (l/g) Kapalina – kapalina (l/l)	} mobilní rozhraní	Pevná látka – vakuum Pevná látka – plyn (s/g) Pevná látka – kapalina (s/l) Pevná látka – pevná látka (s/s)
---	--------------------	---

Fázové rozhraní kapalina – plyn (l/g) se také označuje jako povrch kapaliny a fázové rozhraní pevná látka – plyn (s/g) jako povrch pevné látky.

2.1.5 Adsorpce na fázovém rozhraní pevná látka – kapalina (s/l)

Ve všech systémech samovolně probíhají děje, které mají za následek snížení celkové energie v systému – nastoluje se rovnováha. Snižování energie může probíhat několika způsoby. První možností je zmenšování plochy fázových rozhraní. Molekuly vyskytující se na povrchu mají větší energii oproti molekulám vyskytujícím se uvnitř struktury. Čím větší je povrch, tím víc existuje energeticky bohatších molekul a tím větší je celková energie v systému. Proto zmenšením plochy fázového rozhraní dochází také k zmenšení celkové energie systému. Další možností je záměna fázového rozhraní za jiné, energeticky výhodnější. V neposlední řadě může také docházet k adsorpci, která má za následek snížení mezifázové energie.

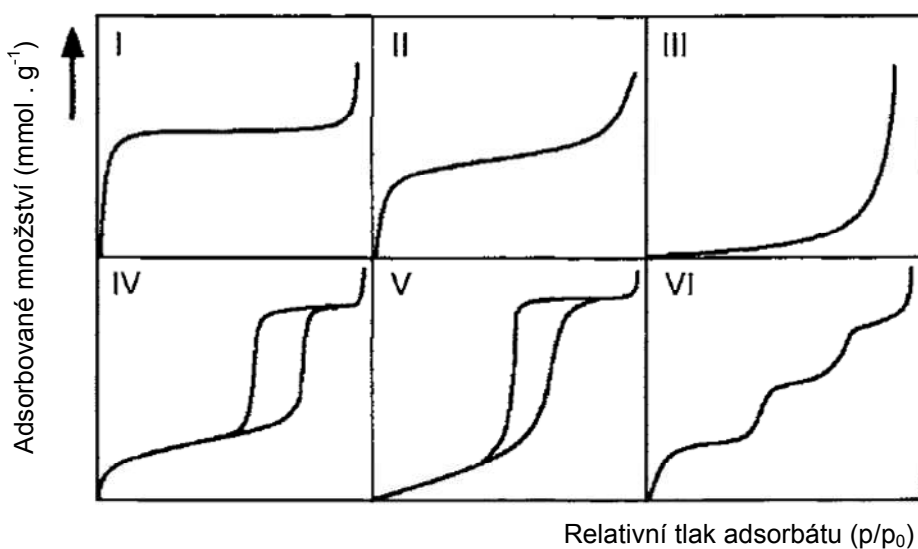
Na rozhraní pevné látky a kapaliny jsou molekuly kapaliny ovlivňovány silovým polem pevného adsorbentu a dochází k jejich adsorpci. Vzniká tak nová vrstva – lyosféra, která se při pohybu pevné fáze v kapalině drží na jejím povrchu. Adsorpce v čistých kapalinách se projevuje pouze orientací molekul kapaliny vzhledem k povrchu pevné látky, snížením jejich pohyblivosti a nárůstem hustoty kapaliny v adsorbované vrstvě, což je vzhledem k nízké stlačitelnosti kapalin nepatrné a skoro neměřitelné. Měřitelná je pouze adsorpce z roztoků, která má za následek změnu složení roztoku.

Adsorpce z roztoků na pevných látkách má velice bohatou historii. Právě tento děj je považován za jeden z kroků ke vzniku života. Jednalo se o látky rozptýlené ve velmi malých koncentracích v mořské vodě, které se zakoncentrovaly na břidlicových materiálech pomocí adsorpce a po následném odpaření mořské vody docházelo k jejich spojování a vzniku prvních vysokomolekulárních látek. V nedaleké minulosti se například také čištění pitné vody, vín, olejů atd. provádělo pomocí adsorpce na dřevěném uhlí. Ovšem i v dnešní době nalézá adsorpce z roztoků na pevných látkách široké uplatnění jak v průmyslovém, tak v laboratorním měřítku, a to především jako účinná čistící a izolační metoda⁸.

Rozlišují se dva typy adsorpce z roztoků – adsorpci molekulární a adsorpci iontovou. Molekulární adsorpce znamená, že se z roztoku zachycují na povrchu absorbentu celé molekuly, popřípadě oba druhy iontů elektrolytu ve stejném množství. Jestliže je preferován pouze jeden z iontů elektrolytu, jedná se o adsorpci iontovou.

Systém IUPAC klasifikuje adsorpční izotermy plynů na pevné materiály do šesti různých kategorií podle jejich tvaru (obrázek 2.3). K popisu adsorpce na mikropórovitých površích slouží Langmuirova izoterma (izoterma typu I). Izoterma typu II je charakteristická pro neporézní či makroporézní adsorbenty. Průběh izotermy odpovídá ději, kdy se nejprve vytváří monovrstva adsorbované látky, na které se zvyšováním tlaku vytváří další vrstvy. Pokud je interakce adsorbentu a adsorbátu velmi slabá, jedná se o izotermu typu III. Situaci pro mezoporézní materiály znázorňuje izoterma typu IV, která se sice podobá izotermě typu II, ovšem při desorpci vykazuje hysterezní smyčku. Ta je způsobena kapilární kondenzací plynu v jednotlivých pórech. Izoterma typu V je podobná izotermě typu III s tím rozdílem, že zde dochází ke kapilární kondenzaci na pórech a tím pádem se při desorpci utváří hysterezní smyčka. Kroková izoterma (izoterma typu VI) je spojena s adsorpcí na vysoce homogenních površích¹².

Obrázek 2.3: Klasifikace adsorpčních izoterem¹²



2.2 Stříbrné nanočástice a kompozitní materiály

Mezi velice často studované systémy v oblasti koloidní chemie patří disperze nanočástic kovů, mezi nimiž mají důležité postavení právě stříbrné nanočástice. Ty se staly objektem většího bádání zhruba před deseti lety a od té doby spatřilo světlo světa mnoho objevů. Jedna

z unikátních vlastností stříbrných nanočástic je jejich antibakteriální aktivita. Díky tomu se staly velmi žádané nejen v medicínských aplikacích, ale i v běžném životě. Člověk se ať už z televize anebo z různých propagačních letáků může dozvědět, že se stříbrné nanočástice přidávají do deodorantů, sprejů či funkčního oblečení. Pro odborněji zaměřenou část populace by mohly být zajímavější medicínské aplikace jako např. redukce infekcí při popáleninách¹³, prevence před bakteriální kolonizací protéz¹⁴, zubních materiálů¹⁵, lidské pokožky¹⁶ a při použití operačních nástrojů z nerezové oceli¹⁷. Velmi účinné se nanočástice stříbra jeví např. proti bakteriím rodu *Staphylococcus aureus*, kde již při koncentraci 4 µg/ml úplně zastavují růst bakterie². Dobré výsledky se ukázaly i proti bakteriím *Escherichia coli* a *Pseudomonas aeruginosa*³.

Široké uplatnění mají stříbrné nanočástice i v povrchově zesíleném Ramanově rozptylu (SERS). Dokážou zvýšit senzitivitu měření o několik řádů, dokonce jsme někdy schopni detekovat pouhou jednu molekulu adsorbovanou na stříbrné částici¹. SERS se tak stává výhodnou technikou pro detekci biomolekul, jako jsou DNA či proteiny¹⁸, ale dají se zjišťovat i stopová množství například polychlorovaných bifenyly¹⁹. Nejnovější výzkumy ukazují, že se stříbrné nanočástice adsorbované na povrchu kovové elektrody používají i jako elektrochemický senzor pro peroxid vodíku²⁰, dále jako materiál pro úpravu povrchu silikonové matrice a následnému kontrolovanému růstu zlatých nanočástic²¹ anebo jako modifikátor hybridních TiO₂ filmů ke zlepšení fotokatalytických účinků²².

2.2.1 Uhlíkaté materiály využívané k adsorpci

Mezi látkami, které se používají jako adsorbenty, mají materiály na bázi uhlíku důležité postavení. Většina uhlíkatých adsorbentů vykazuje vysoké hodnoty měrného povrchu, které bývají spojeny s velkou porozitou. Neopomenutelným faktem je také jejich poměrně nízká cena, a tedy velká dostupnost pro řadu pracovišť. Uhlík patří mezi biogenní prvky, a proto tyto materiály nevykazují žádnou potenciální hrozbu pro ekologii a životní prostředí. Mezi základní uhlíkaté materiály používané k adsorpci patří v první řadě aktivní uhlí, které již našlo také široké průmyslové uplatnění, dále se jedná o uhlíkaté nanotrubičky, uhlíkaté aerogely a různé přírodní materiály.

2.2.2 Aktivní uhlí

Jak již bylo zmíněno výše, nejširší uplatnění má v dnešní době aktivní uhlí. Je to způsobeno také tím, že například vzhledem k uhlíkatým nanotrubičkám či aerogelům je známo mnohem

delší dobu a je velmi levné. Proto se stále využívají jeho adsorpční schopnosti a je předmětem zájmu výzkumu zlepšení jeho vlastností mnoha vědeckých skupin. Aktivní uhlí se používá např. pro odstraňování mnoha toxických organických sloučenin a těžkých kovů z odpadních vod a par²³. Pro zlepšení jeho sorpčních vlastností se často aktivní uhlí před jeho použitím dále upravuje. Při dopování aktivního uhlí manganem nastává zvýšení adsorpčních schopností iontů mědi a kadmia²⁴. Pokud povrch impregnujeme pomocí polypyrrolu, nastává díky aminoskupině obsažené v polypyrrolu zvýšení adsorpce těžkých kovů s afinitou k dusíku, jako jsou rtuť, olovo a stříbro²⁵. Poměrně častým dopujícím prvkem se stává také stříbro. Pro vznik takového materiálu je ovšem zapotřebí, aby původní aktivní uhlí obsahovalo nějaké aldehydicke vazby, přes které se na jeho povrchu redukuje stříbro. Stříbrem dopované aktivní uhlí vykazuje mimo jiné zlepšení zadržovacích schopností oxidů dusíku NO_x²⁶. Díky zakomponovanému stříbru se tyto materiály používají také pro jejich antimikrobiální aktivitu²⁷, případně je možné také jejich využití v odstraňování kyanidů z vodných roztoků²⁸.

2.2.3 Uhlíkaté nanotrubičky

Další významnou skupinou mezi materiály na bázi uhlíku jsou uhlíkaté nanotrubičky. Jako první je světu představil japonský vědec Sumio Iijima v roce 1991. Podařilo se mu připravit nanotrubičky, které měly 2 a více vrstev a řadí se do skupiny vícevrstevných uhlíkatých nanotrubiček, zkráceně MWCNT (z anglického multi-wall carbon nanotubes). O pár let později, v roce 1993, se zkoumáním MWCNT zjistilo, že existují také nanotrubičky s tloušťkou o velikosti jedné vrstvy – byly pojmenovány jednovrstevné uhlíkaté nanotrubičky, zkráceně SWCNT (z anglického single-wall carbon nanotubes)²⁹. Mezi důležité oblasti výzkumu využití uhlíkatých nanotrubiček patří adsorpce těžkých kovů, jako jsou stříbro, měď, olovo, kadmium, zinek, železo či hořčík³⁰. Zkoumá se také chemická úprava těchto materiálů a její vliv na velikost adsorpce. Povrch nanotrubiček se často impregnuje různými kovy, takže například stříbrem dopované uhlíkaté nanotrubičky vykazují větší schopnosti adsorpce rtuti³¹. Velice zajímavým tématem je také adsorpce a uchovávání vodíku. Za materiály vhodné k uchovávání a přepravě vodíku se podle „US Department of energy“ považují materiály, ve kterých vodík zaujímá více než 6,5 hmotnostních procent. Takové hodnoty se nedosahuje lehce a běžné uhlíkaté nanotrubičky k ní mají poměrně daleko. Nicméně pokud je impregnujeme kovy, zvyšuje se jejich kapacita pro uchovávání vodíku a například platina zvýší jejich kapacitu až 40 krát³².

2.2.4 Resorcinol-formaldehydové organické a uhlíkaté gely

V poslední době byla věnována poměrně velká pozornost Resorcinol-formaldehydovým (RF) sol-gelům. Mezi průkopníky se v tomto odvětví řadí Pekala se svými spolupracovníky³³⁻³⁶, kteří jako první syntetizovali RF organický sol-gel mechanismem hydrolytické kondenzace, což je analogie přípravy sol-gelů anorganických oxidů³⁷⁻³⁹. Od té doby se v literatuře objevilo mnoho prací, které popisují jak různé syntézy a reakční podmínky sloužící k přípravě organických a uhlíkatých aerogelů a xerogelů, tak vliv těchto podmínek na výslednou strukturu gelů. Organické aerogely a xerogely vykazují unikátní fyzikální, chemické i elektrochemické vlastnosti.

Mezi nejdůležitější vlastnosti patří vysoká porosita (nad 80%), velikost povrchu (100 – 3000 m²g⁻¹) a velikost pórů, která je velice závislá na reakčních podmínkách. Byly například připraveny RF organické aerogely, které vykazovaly extrémně nízkou tepelnou vodivost, což bylo přisuzováno jejich ultra-porézní struktuře⁴⁰. Na druhou stranu existují také studie, které popisují, jak nanoporézní struktura RF uhlíkatých aerogelů a xerogelů ovlivňuje výkon materiálu jako elektroda v elektrochemických dvojvrstvých kondenzátorech⁴¹.

RF uhlíkaté sol-gely se připravují mnoha různými modifikacemi základního postupu, kdy se nejprve smíchá resorcinol (R) a formaldehyd (F) ve vhodném molárním poměru a poté se přidá katalyzátor. Tato reakce je bazicky³³ (popřípadě kysele⁴²) katalyzována a právě výběrem katalyzátoru, změnou pH a koncentrace reaktantů lze ovlivnit výsledné vlastnosti RF aerogelů, jak ukazuje následující tabulka 2.2.

Tabulka 2.2: Vliv jednotlivých faktorů na vlastnosti RF aerogelů

Faktor	Efekt
Snižování koncentrace reaktantů	Menší částice a velikost pórů
	Menší soudružnost gelové struktury
	Zvětšení povrchu xerogelů
	V závislosti na pH zmenšení/zvětšení pórů
	Zvětšení elektrochemické kapacitance
Faktor	Efekt

<p>Kyselá katalýza</p>	<p>Pro nízké RF koncentrace: malé, jemné, frakční agregáty částic s velkou distribucí velikosti pórů</p> <p>Pro vysoké RF koncentrace: žádné agregáty, velmi úzká distribuce velikosti pórů, může zkrátit gelační čas</p>
<p>Zásaditá katalýza</p>	<p>Nízké koncentrace: koloidní gely (velké částice propojeny malými kruhy, malý povrch, nízká mechanická odolnost)</p> <p>Vysoké koncentrace: polymerní gely (malé polymerní částice propojeny velkými kruhy, velký povrch, velká mechanická odolnost), zkracuje gelační čas</p>
<p>Zvyšování pH gelu</p>	<p>Zvyšuje povrch a velikost pórů uhlíkatých aerogelů</p> <p>Zvyšuje elektrochemickou kapacitanci uhlíkatých aerogelů</p> <p>Nepatrný efekt na velikost povrchu uhlíkatých xerogelů</p> <p>Zvětšuje velikost pórů uhlíkatých xerogelů při vysoké koncentraci reaktantů</p> <p>V závislosti na koncentraci buď zvyšuje anebo snižuje elektrochemickou kapacitanci uhlíkatých xerogelů</p>

2.3 Kompozitní materiály s nanočásticemi kovů a jejich aplikace

Nanočástice kovů, případně oxidů kovů, vykazují unikátní vlastnosti mimo jiné v oblasti magnetické aktivity, chemické redukce či sorpčních schopností. Co ovšem většinou postrádají, je chemická stabilita a tím pádem mají často tendence k agregaci, která vede ke značnému snížení efektivity jejich schopností. Aby se tomuto jevu předešlo, nanočástice se

různými způsoby zachycují na nosičích – vznikají kompozitní materiály. Praktické aplikace těchto kompozitů pokrývají širokou škálu vzhledem k tomu, že si zachovávají vlastnosti svých složek. Mezi příklady využití patří sorpční aplikace, heterogenní katalýza, senzory a biosenzory, biomedicína a baktericidní účinky⁴³.

Stříbrné nanočástice se velice často používají při přípravě kompozitních materiálů. S chitosanem tvoří kompozit využívaný ke katalýze hydrogenace nitrofenolu, nebezpečného polutantu v životním prostředí⁴⁴. Spolu s iontově výměnnými materiály se zase využívají k desinfekci vod^{45,46}. Kompozity polyethylenu s nanočásticemi stříbra mohou být součástí LCD displejů⁴⁷. Uhlíkem obalené nanočástice stříbra se přidávají také do hliníkových slitin pro zlepšení jejich mechanických vlastností⁴⁸. Další možné využití se týká antibakteriálních ochranných obalů na jídlo, kde nalézá uplatnění např. kompozit nanostrukturovaného křemičitanu vápenatého s nanočásticemi stříbra⁴⁹.

3. Experimentální část

3.1 Chemikálie

Všechny použité chemikálie pro realizaci experimentů v rámci diplomové práce jsou uvedeny v tabulce 3.1.

Tabulka 3.1: Použité chemikálie

Název	Molární hmotnost [g/mol]	Výrobce	Čistota [%]
AgNO ₃	169,87	Tamda	p.a.
NH ₃	17	Lach-Ner	p.a.
NaOH	40	Lach-Ner	p.a.
D (+) maltosa	360,31	Sigma Aldrich	99
resorcinol	110,06	Sigma Aldrich	98,5-100,5
formaldehyd	30,02	Sigma Aldrich	37
Vícestěnné uhlíkaté nanotrubičky		Sigma Aldrich	95
polyethylenimin		Sigma Aldrich	
HNO ₃	63,01	Lach-Ner	65
HCl	36,45	Penta	35
NaHCO ₃	83,99	LaCheMa	98

Bylo používáno také aktivní uhlí s označením CXV. Jeho číslo AP je 01/006/A, adsorpční mohutnost má minimálně 35%, pH 5% výluhu se pohybuje v rozmezí 4 – 7, plochu povrchu má 1200 m²·g⁻¹ a cena za kilogram tohoto materiálu je 119,02 Kč.

3.1.1 Nanočástice stříbra

Ve všech experimentech byl k přípravě různě koncentrovaných disperzí nanočástic stříbra použit jeden až dva dny starý zásobní roztok, jehož příprava vycházela z Tollensovy reakce. Modifikovaná Tollensova reakce, při které se komplexní kation [Ag(NH₃)₂]⁺ redukuje redukujícím cukrem⁵⁰, je typickým případem využití tvorby komplexu v oblasti přípravy nanočástic stříbra⁵¹. Příprava probíhala následovně: v kádince bylo smícháno 100 ml roztoku AgNO₃ o koncentraci 5·10⁻³ mol·dm⁻³, 180 ml destilované vody, 100 ml roztoku NH₃ o koncentraci 2,5·10⁻² mol·dm⁻³ a 20 ml roztoku NaOH o koncentraci 0,24 mol·dm⁻³. Do takto připraveného roztoku bylo za stálého míchání přidáno 100 ml maltosy o koncentraci 5·10⁻²

$\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. Poté byla reakční směs ponechána minimálně den v klidu, aby byla jistota, že se tam již neutváří žádné nové nanočástice stříbra.

3.1.2 Uhlíkaté aerogely

Mezi uhlíkaté substráty, které byly využívány pro tuto diplomovou práci, patří uhlíkaté aerogely. Vzhledem k tomu, že tyto materiály ještě nejsou komerčně dostupné, byly připravovány v laboratorních podmínkách. Při přípravě se vycházelo z upravených postupů M. Wienera⁴ při přípravě RFB aerogelu a z upravených postupů Michaela Reuße a Lorenze Ratkeho⁵ u přípravy RFA a RFA X aerogelů.

RFB aerogel byl tedy připravován bazickou katalýzou reakce resorcinolu s formaldehydem následujícím způsobem: 16,50 gramů resorcinolu bylo smícháno se 24,32 gramů formaldehydu. Směs byla míchána na magnetické míchače, dokud se resorcinol úplně nerozpustil a nevznikl čirý roztok. V druhé kádince byl připraven roztok 0,80 gramů 1% roztoku sody v 22,13 ml vody. Oba tyto roztoky byly smíchány, řádně promíchány a přelity do skleněných trubiček, které byly poté z obou stran zazátkovány. Horní zátka byla přitlačena pouze lehce, aby mohla v případě přetlaku vypadnout a nepopraskaly trubičky. Takto zazátkované trubičky byly umístěny na 24 hodin do sušárny, která udržovala konstantní teplotu 70°C. Po uplynutí jednoho dne byly trubičky vytáhnuty ze sušárny. Ztuhlé organické aerogely byly vytlačeny z trubiček, nasekány na tablety a vloženy na Petriho misce zpátky do sušárny, kde byly sušeny při 70°C ještě dalších 24 hodin. Poté byl vzorek připraven k pyrolýze.

Pyrolýza vzorků probíhala pod dusíkovou atmosférou. Vzorek se nejprve zahřál na 100°C, na které byl ponechán po dobu 30-ti minut. Po uplynutí této doby bylo zahájeno zahřívání rychlostí 10°C / minutu až na konečných 500°C. Tato teplota byla udržována po dobu jedné hodiny a potom byl vzorek ponechán volnému ochlazení.

Kysele katalyzované aerogely, RFA a RFA X, byly připravovány podle následujícího postupu: bylo naváženo 16,50 gramů resorcinolu a smícháno s 16,22 gramy formaldehydu. Směs byla míchána na magnetické míchače, dokud se resorcinol zcela nerozpustil a nevznikl čirý roztok. V druhé kádince bylo naředěno 1,52 gramů koncentrované HCl v 63,59 ml destilované vody a takto naředěná kyselina byla řádně promíchána. Jakmile byly oba roztoky připraveny, byly slity dohromady a pořádně, ale velmi rychle byly zamíchány. Vzniklý, ještě stále kapalný gel, byl rychle přelit do trubiček, které byly z obou stran zazátkovány. Horní zátka byla opět přitlačena pouze jemně. Pokud byl připravován aerogel RFA, byly nyní

trubičky ponechány stát 24 hodin na pokojové teplotě. Jestliže byl připravován aerogel RFA X, pak byly vloženy trubičky na 1 hodinu do autoklávu s teplotou 110°C. Po uplynutí této doby byl vytlačen aerogel z tubiček a nasekán na tablety, které byly vloženy ještě na dalších 24 hodin do sušárny nastavené na 70°C. Jakmile byl materiál vysušen, byl připraven k pyrolýze, která probíhala stejně jako u RFB aerogelu.

3.2 Přístrojové vybavení

Bez přístrojové techniky se chemicky zaměřená práce obejít téměř nemůže, a proto bude tato kapitola patřit právě těm přístrojům, které byly používány ať už k realizaci samotných experimentů, charakterizaci vzorků či vyhodnocování výsledků.

3.2.1 Brookhaven 90Plus Particle Size Analyzer

Tento přístroj, v dnešní době již starší model, patří mezi produkty firmy Brookhaven Instruments Corporation⁵² a je velice vhodný pro rutinní měření velikosti částic zhruba od 1 nm až po 6 μm. Měření jsou prováděny metodou dynamického rozptylu světla (DLS) pod úhlem 90° oproti primárnímu paprsku a jejich výsledky jsou známy již během několika málo minut. Velikost částic byla v této práci získávána z průměrných hodnot tří po sobě následujících jednominutových měření. Používanou verzi přístroje zachycuje obrázek 3.1.

Obrázek 3.1: Brookhaven 90Plus Particle Size Analyzer⁵²



3.2.2 Specord S 600

Spektrofotometr Specord S 600 je produktem firmy Analytik Jena a patří do skupiny UV-VIS přístrojů, které kombinují preciznost a jednoduché ovládání spolu se spolehlivými a rychlými výsledky získanými během několika vteřin⁵³. Byl nejdůležitější součástí při vyhodnocování experimentů v této práci a jeho provedení je ukázáno na obrázku 3.2.

Obrázek 3.2: Specord S 600



3.3.3 Nicolet iS5 FT-IR Spectrometer

Tento FT-IR (Infračervený spektrometr s Fourierovou transformací) spektrometr od firmy Thermo Scientific představuje nejlepší výkon v přijatelné velikosti přístroje a za výhodnou cenu. Kombinací pohodlné práce se vzorkem a velice přehledného OMNIC softwaru se Nicolet iS5 stává vhodnou volbou pro FT-IR využití pro průmyslové, vládní a univerzitní laboratoře po celém světě⁵⁴.

Obrázek 3.3: Nicolet iS5 FT-IR Spektrometr



3.3 Modifikace adsorbentů

Modifikace adsorbentů probíhala ve dvou fázích: nejprve byla prováděna oxidace. Při ní bylo 4,5 g uhlíkatého materiálu ve formě prášku vařeno ve 100 ml HNO_3 o koncentraci $5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ pod zpětným chladičem po dobu 3 hodin. Po této době byla směs zfiltrována, produkt na filtru byl promýván až do neutrálního pH filtrátu a poté byl sušen 24 hodin při 120°C v sušárně.

Změny ve struktuře adsorbentů byly pozorovány pomocí IR techniky, kdy se u zoxidovaných vzorků objevoval nový vibrační pás odpovídající vibraci vazby C=O. Ve druhé fázi bylo vždy 0,5 g (resp. 0,25 g) zoxidovaného materiálu 2 hodiny třepáno ve 150 ml (resp. 75 ml) 0,01% roztoku polyethyleniminu. Po filtraci a usušení bylo 0,5 g (resp. 0,25 g) vzorku ještě další hodinu třepáno v 75 ml destilované vody. Po poslední filtraci zbyl na filtru finální produkt obohacen o polymer.

3.4 Postup přípravy a studia kompozitů

Příprava nanokompozitních materiálů spočívala ve spontánní adsorpci nanočástic stříbra z vodné disperze, kdy jako adsorbenty byly použity uhlíkaté aerogely, uhlíkaté nanotrubičky a aktivní uhlí. Všechny adsorbenty se používaly ve 3 formách: nejprve byly experimenty prováděny s čistými adsorbenty, dále pak s oxidovanými a nakonec také s oxidovanými, které byly navíc modifikovány polyethyleniminem. K adsorpci bylo používáno 6 různě koncentrovaných disperzí stříbra (108,0; 86,4; 64,8; 43,2; 21,6 a 7,2 mg·l⁻¹) o objemu 150 ml (resp. 75 ml), ke kterým bylo přidáváno 0,5 g (resp. 0,25 g) uhlíkatého adsorbentu ve formě prášku, který byl předtím umístěn alespoň 1 den v exsikátoru. Tato směs byla umístěna na 3 hodiny na třepačku a poté zfiltrována. Množství naadsorbovaných nanočástic stříbra bylo vyhodnoceno spektrofotometricky, nepřímo z poklesu absorbance disperze po adsorpci. To lze měřit díky charakteristickému píku plazmonové absorpce nanočástic stříbra, který se vyskytuje kolem 400 nm vlnové délky a jeho výška je přímo úměrná koncentraci stříbrných nanočástic v disperzi. Vzorky, které vykazovaly výrazné sorpční vlastnosti a zároveň nezpůsobovaly agregaci stříbrných nanočástic, byly testovány na desorpci nanočástic stříbra zpět do roztoku, a to tak, že byl připravený vzorek po dobu 3 hodin kontinuálně třepán v 75 ml destilované vody. Následně byla testována antibakteriální aktivita připravených nanokompozitních materiálů.

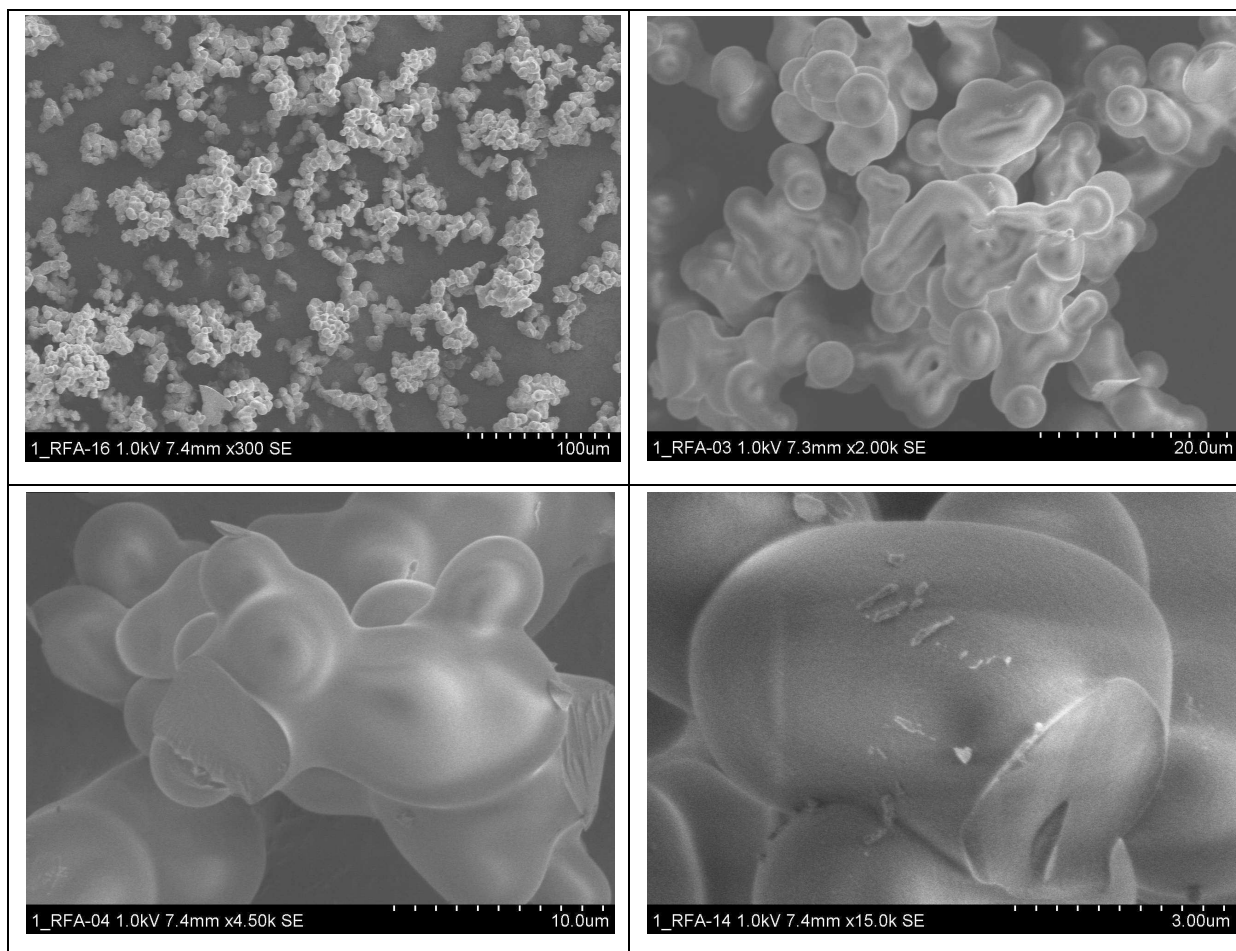
4. Výsledky

Bylo zkoumáno celkem 5 typů uhlíkatých materiálů, a to kyselě katalyzované uhlíkaté aerogely RFA, RFA-X, zásaditě katalyzovaný uhlíkatý aerogel RFB, vzorek aktivního uhlí CXV a vícestěnné uhlíkaté nanotrubičky (MWCNT). Na výše uvedené vzorky probíhala adsorpce stříbrných nanočástic z 6-ti různě koncentrovaných koloidních disperzí, poté se měřil úbytek nanočástic stříbra z roztoků pomocí UV-VIS spektrometrie z poklesu charakteristického absorpčního píku kolem 400 nm vlnové délky. Při úspěšné adsorpci se dále zkoumalo zpětné vymývání stříbrných nanočástic z uhlíkatých materiálů, případně jejich antibakteriální aktivita. Stejný postup byl aplikován také na modifikované materiály.

4.1 Příprava nanokompozitu na substrátu RFA

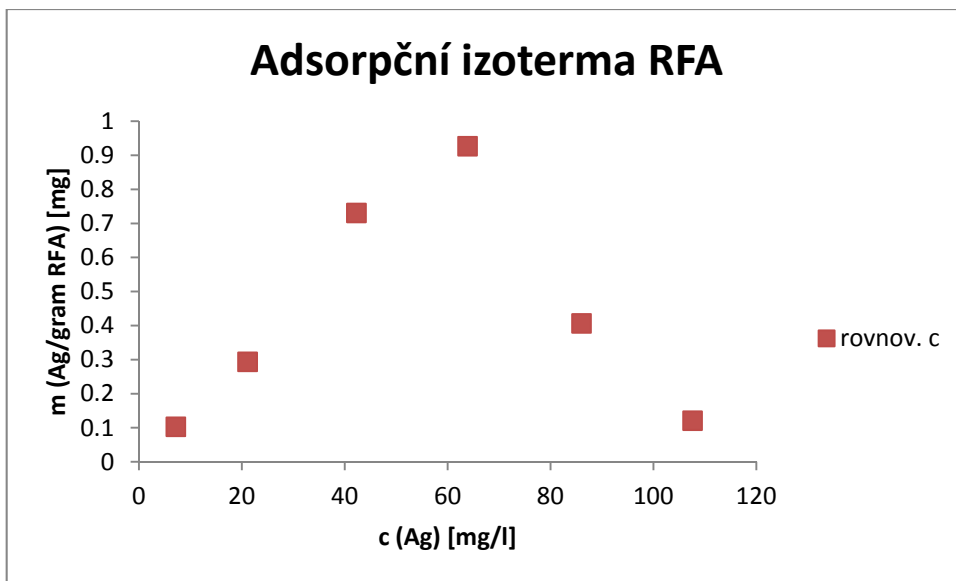
Prvním ze studovaných materiálů pro přípravu nanokompozitu s nanočásticemi stříbra byl uhlíkatý aerogel, který byl připravován pomocí kyselě katalyzované polymerace resorcinolu s formaldehydem, značený jako RFA. Jeho velikost povrchu se pohybovala řádově v jednotkách $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (měřeno pomocí metody sorpce plynu na přístroji Sorptomatic 1990; měření provedl Jiří Pechoušek, RCPTM). Snímky povrchu získané metodou skenovací elektronové mikroskopie (měření provedla Monika Dosedělová, RCPTM) zachycuje obrázek 4.1.

Obrázek 4.1: Snímky povrchu RFA aerogelu ze skenovacího elektronového mikroskopu

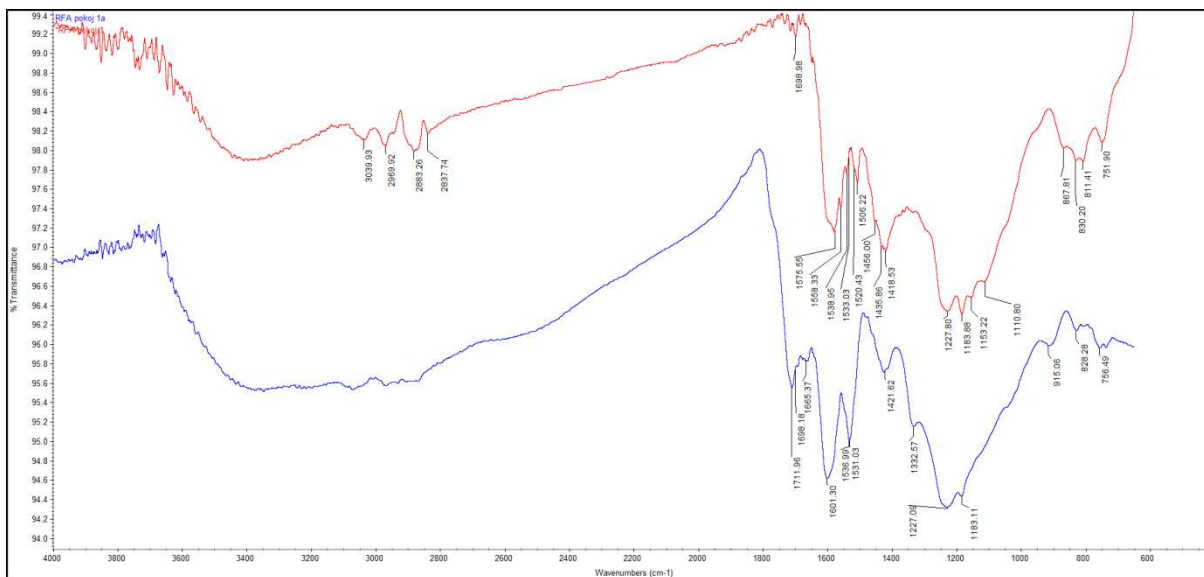


Adsorpční schopnosti tohoto materiálu v čisté podobě a po oxidaci spolu s modifikací polyethyleniminem jsou zdokumentovány na následujících obrázcích. Před ani po oxidaci vzorek nevykazoval významné adsorpční schopnosti vůči nanočásticím stříbra, i když oxidační modifikace vedla k formování C=O skupin na povrchu tohoto uhlíkatého materiálu, jak demonstruje IR spektrum na obrázku 4.3. Adsorpce se ovšem výrazně (téměř desítnásobně) zvýšila u aerogelu modifikovaného polyethyleniminem, jak ukazuje obrázek 4.4.

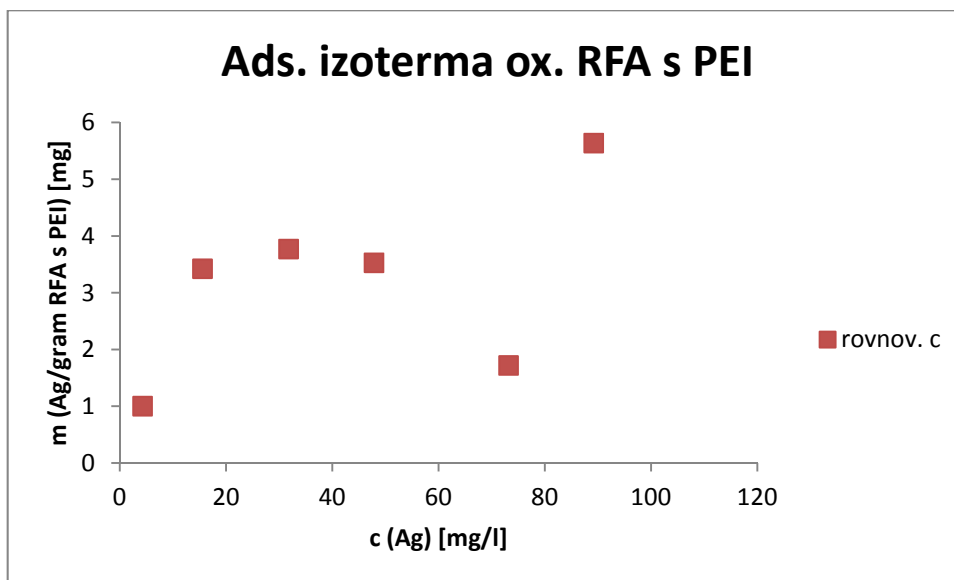
Obrázek 4.2: Adsorpční izoterma pro adsorpci nanočástic stříbra na čistém RFA aerogelu



Obrázek 4.3: IR spektrum RFA aerogelu před (červená křivka) a po (modrá křivka) oxidaci varem v kyselině dusičné



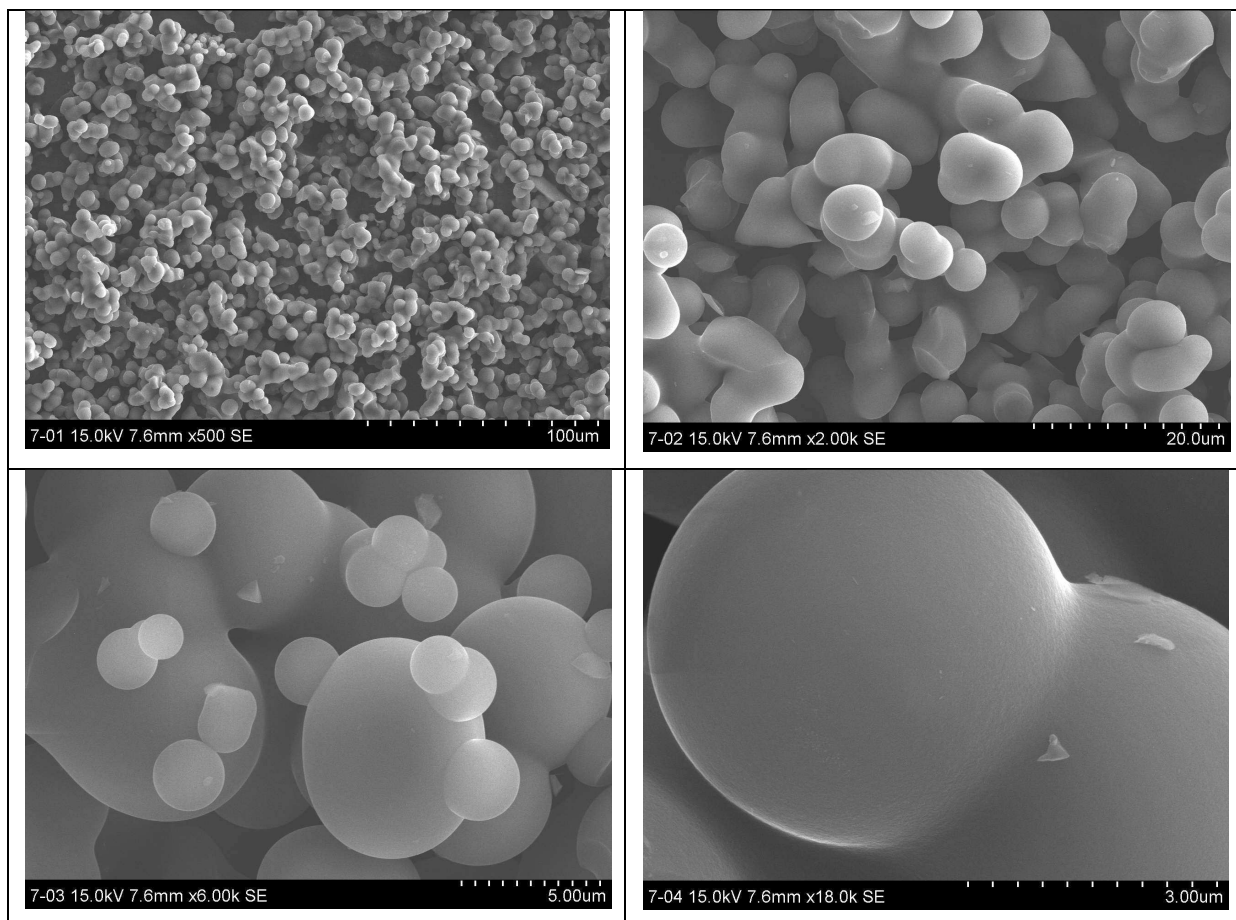
Obrázek 4.4: Adsorpční izoterma pro adsorpci nanočástic stříbra na oxidovaném RFA aerogelu modifikovaným polyethyleniminem



4.2 Příprava nanokompozitu na substrátu RFA X

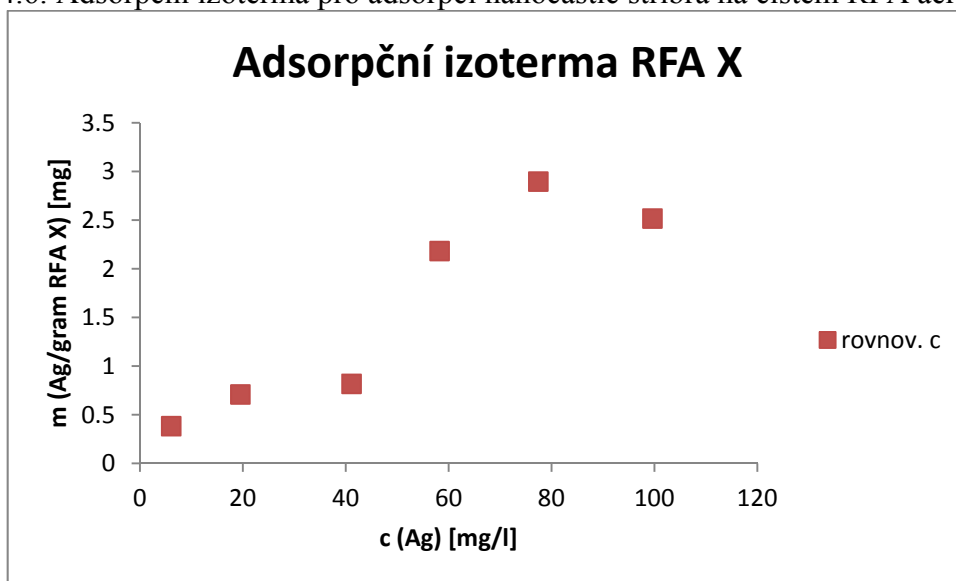
Dalším studovaným materiálem byl uhlíkatý aerogel RFA X opět připravovaný kyselou katalýzou resorcinolu s formaldehydem, ovšem lišící se podmínkami sušení oproti RFA. Jeho velikost povrchu se opět pohybovala řádově v jednotkách $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (měřeno pomocí metody sorpce plynu na přístroji Sorptomatic 1990; měření provedl Jiří Pechoušek, RCPTM). Snímky povrchu získané metodou skenovací elektronové mikroskopie (měření provedla Monika Dosedělová, RCPTM) zachycuje obrázek 4.5.

Obrázek 4.5: Snímky povrchu RFA X aerogelu ze skenovacího elektronového mikroskopu

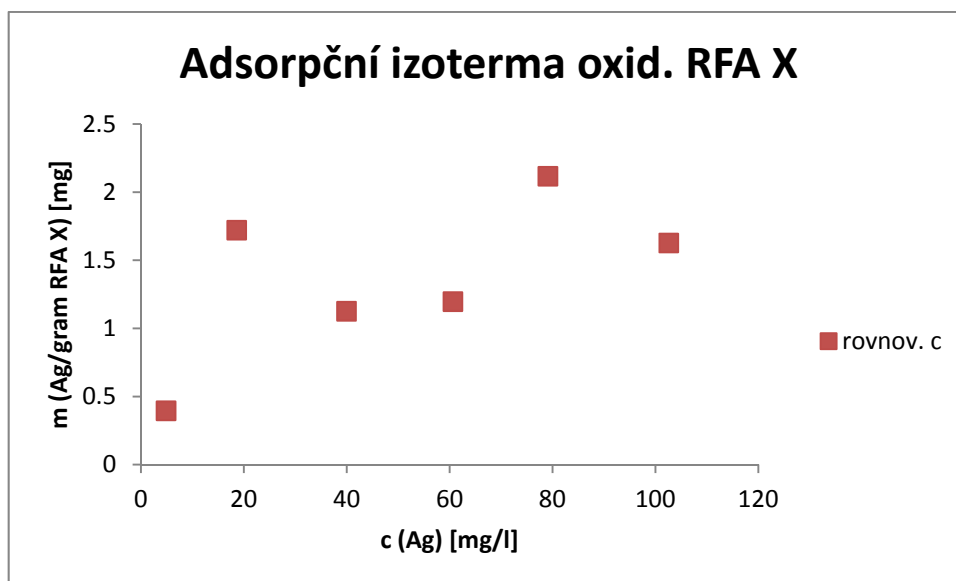


Adsorpční schopnosti tohoto materiálu byly již o něco lepší než u RFA a jsou v čisté podobě, po oxidaci a také po následné modifikaci polyethyleniminem uvedeny na následujících obrázcích.

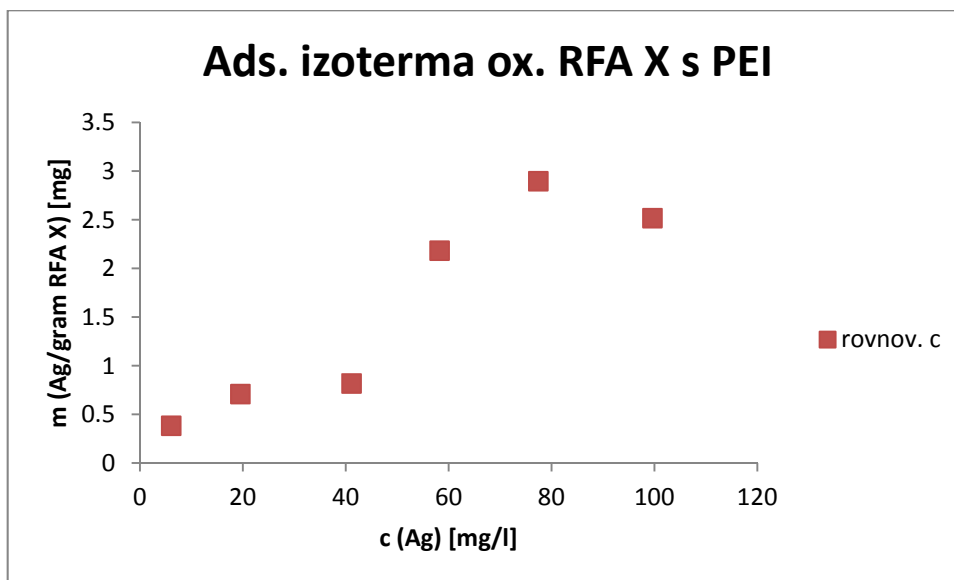
Obrázek 4.6: Adsorpční izoterma pro adsorpci nanočástic stříbra na čistém RFA aerogelu



Obrázek 4.7: Adsorpční izoterma pro adsorpci nanočástic stříbra na oxidovaném RFA X aerogelu



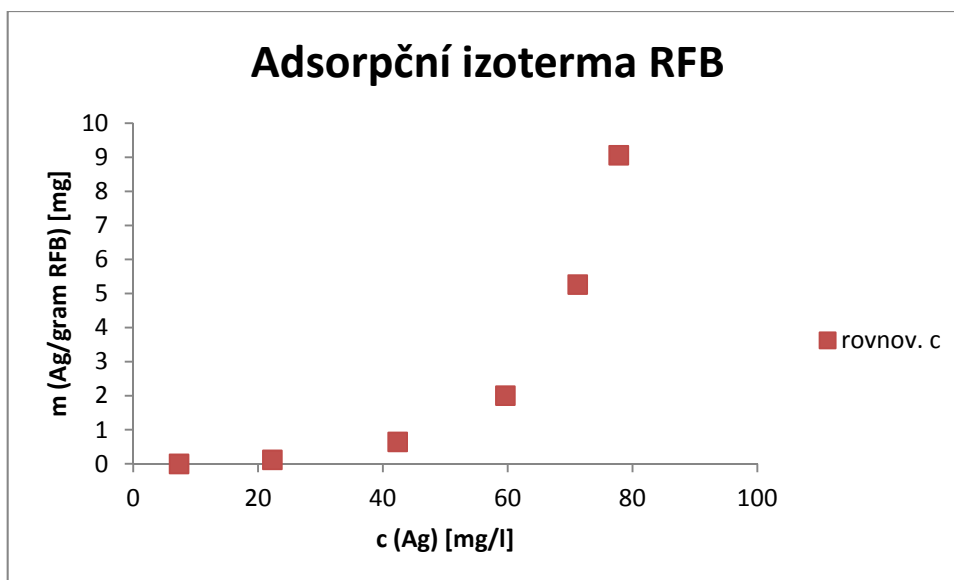
Obrázek 4.8: Adsorpční izoterma pro adsorpci nanočástic stříbra na oxidovaném RFA aerogelu modifikovaným polyethyleniminem



4.3 RFB

Posledním studovaným aerogelem byl uhlíkatý aerogel RFB připravovaný bazickou katalýzou resorcinolu s formaldehydem. Jeho velikost povrchu se pohybovala kolem $600 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (měřeno pomocí metody sorpce plynu na přístroji Sorptomatic 1990; měření provedl Jiří Pechoušek, RCPTM). Adsorpční schopnosti tohoto materiálu v čisté podobě jsou zobrazeny na následujícím obrázku 4.9. Po oxidaci materiál ztrácel své sorpční schopnosti a po následné modifikaci polyethyleniminem docházelo k nestálosti stříbrných nanočástic, které začaly v tomto systému agregovat.

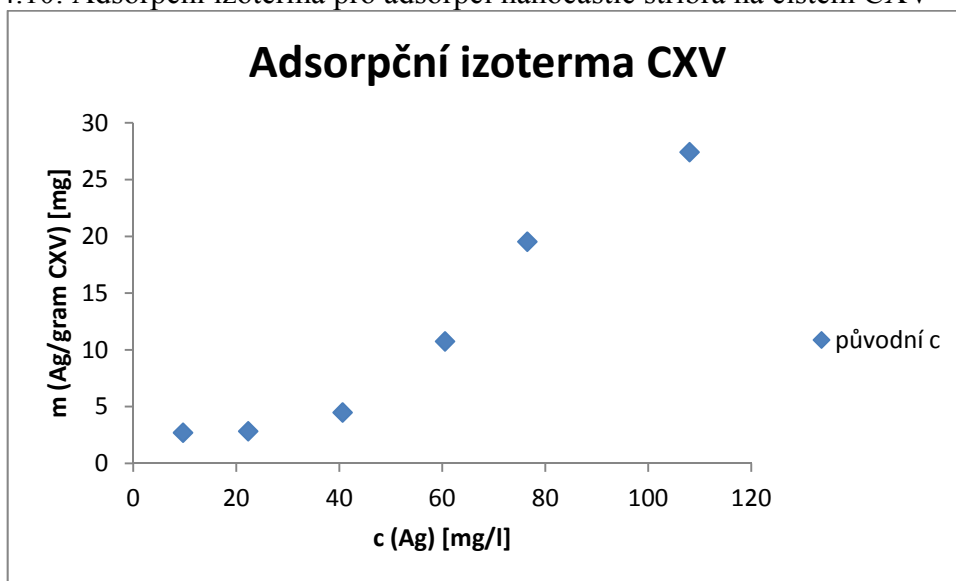
Obrázek 4.9: Adsorpční izoterma čistého RFB aerogelu



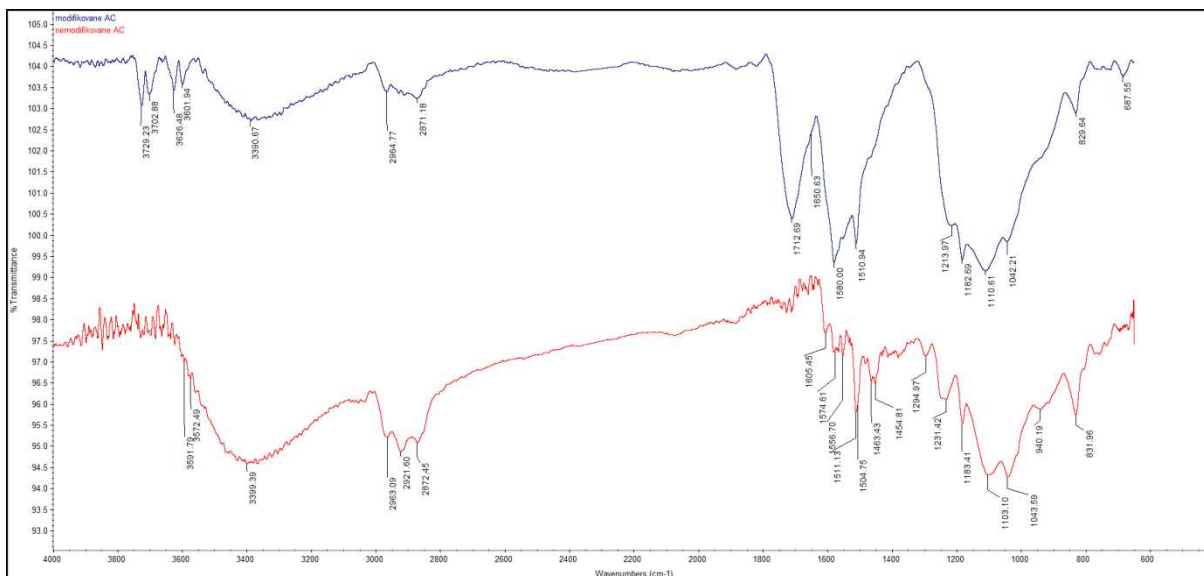
4.4 Příprava nanokompozitu na substrátu z aktivního uhlí CXV

Čtvrtým studovaným materiálem bylo aktivní uhlí s označením CXV. Adsorpční schopnosti tohoto materiálu v čisté podobě a po oxidaci spolu s modifikací polyethyleniminem jsou zdokumentovány na následujících obrázcích. Před oxidací vzorek vykazoval významné adsorpční schopnosti vůči nanočásticím stříbra, avšak i když oxidační modifikace vedla k formování C=O skupin na povrchu tohoto uhlíkatého materiálu, jak demonstrují IR spektra na obrázku 4.11, došlo ke ztrátě adsorpčních schopností. K jejich opětovnému nárůstu přispěla modifikace polyethyleniminem, na což poukazuje obrázek 4.13.

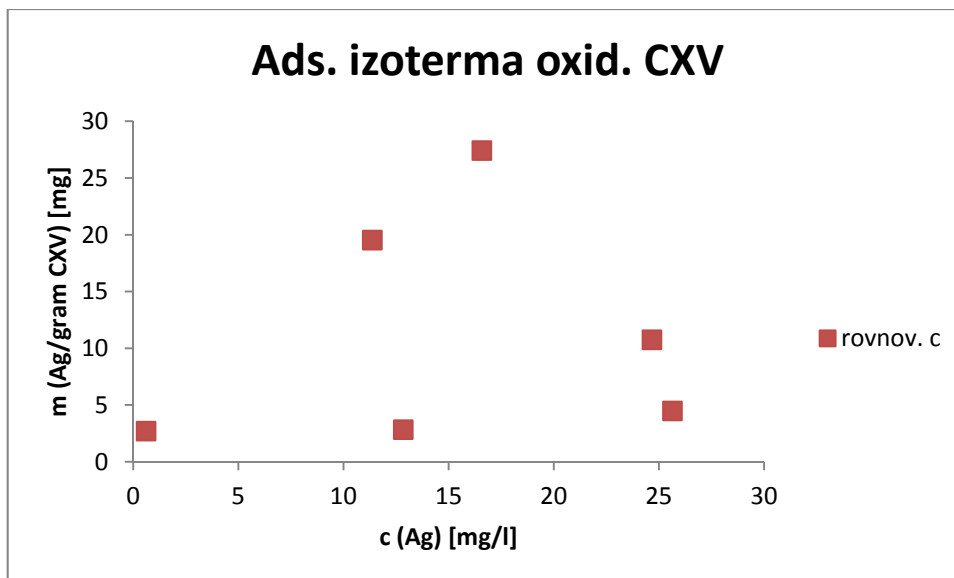
Obrázek 4.10: Adsorpční izoterma pro adsorpci nanočástic stříbra na čistém CXV



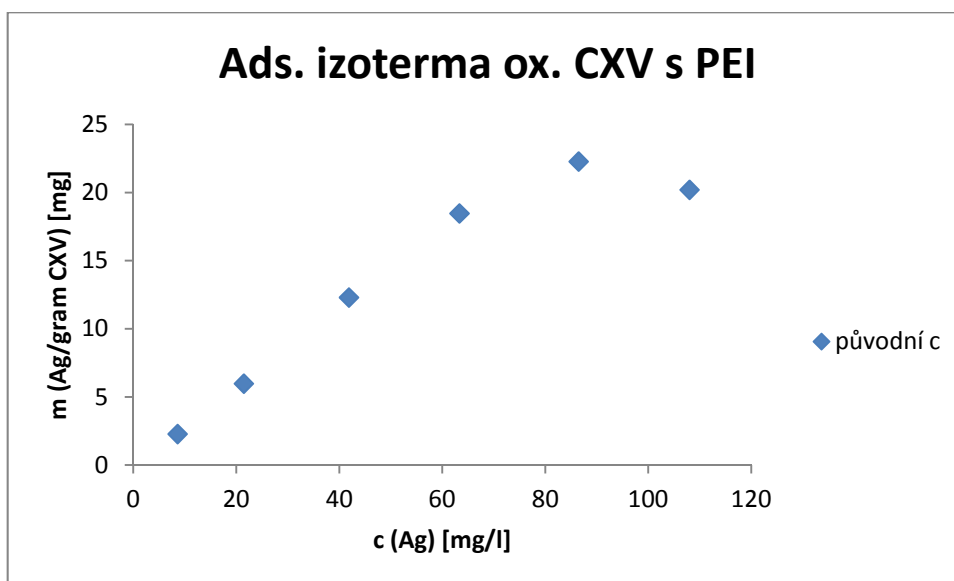
Obrázek 4.11: IR spektrum CXV před (červená křivka) a po (modrá křivka) oxidaci varem v kyselině dusičné



Obrázek 4.12: Adsorpční izoterma pro adsorpci nanočástic stříbra na oxidovaném CXV



Obrázek 4.13: Adsorpční izoterma pro adsorpci nanočástic stříbra na oxidovaném CXV modifikovaným polyethyleniminem

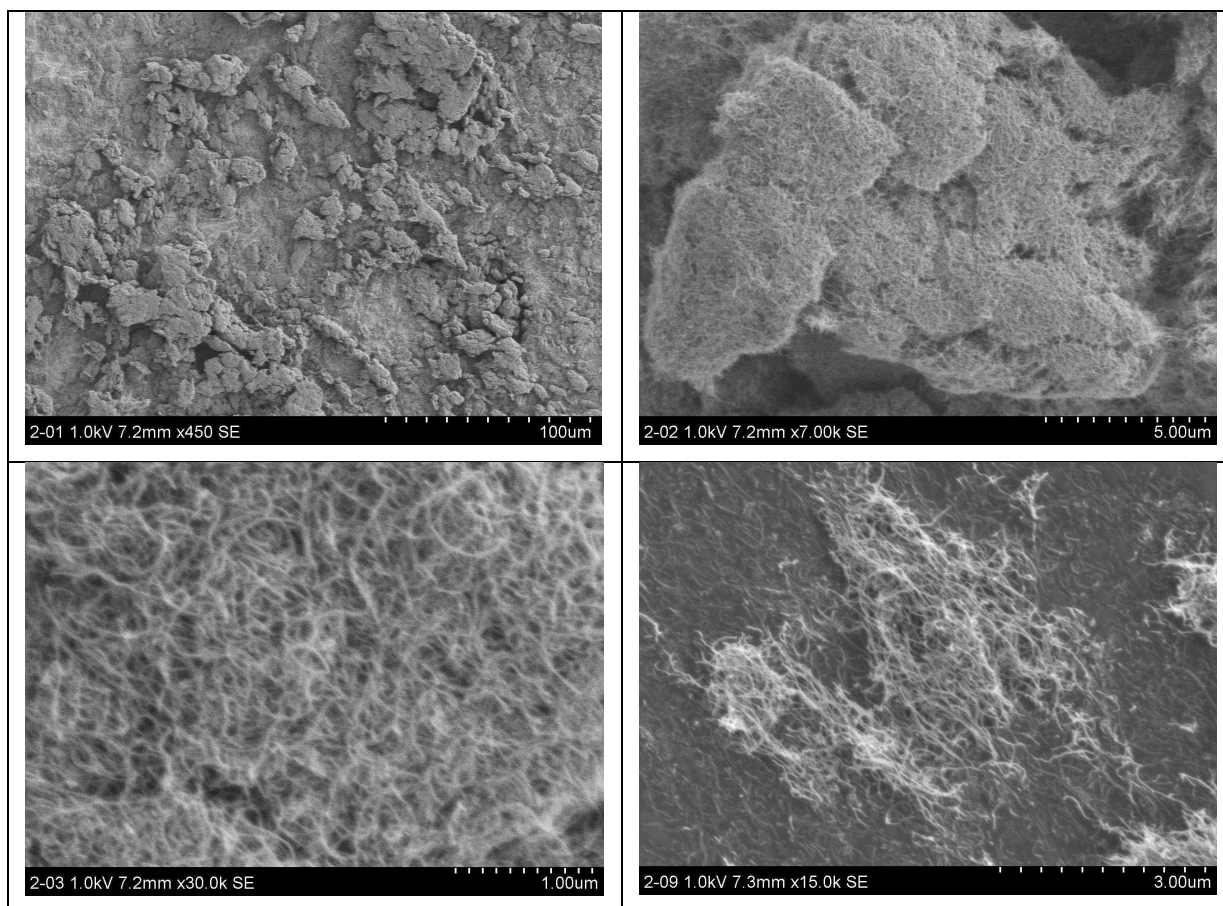


4.5 Příprava nanokompozitu na substrátu z vícestěnných uhlíkatých nanotrubiček MWCNT

Posledním ze studovaných materiálů byly MWCNT. Oproti všem výše zmiňovaným sorbentům měly MWCNT hned několik odlišností, mezi ty nejdůležitější patřila jejich trubičkovitá struktura a menší hustota. Snímky povrchu, které byly získány metodou

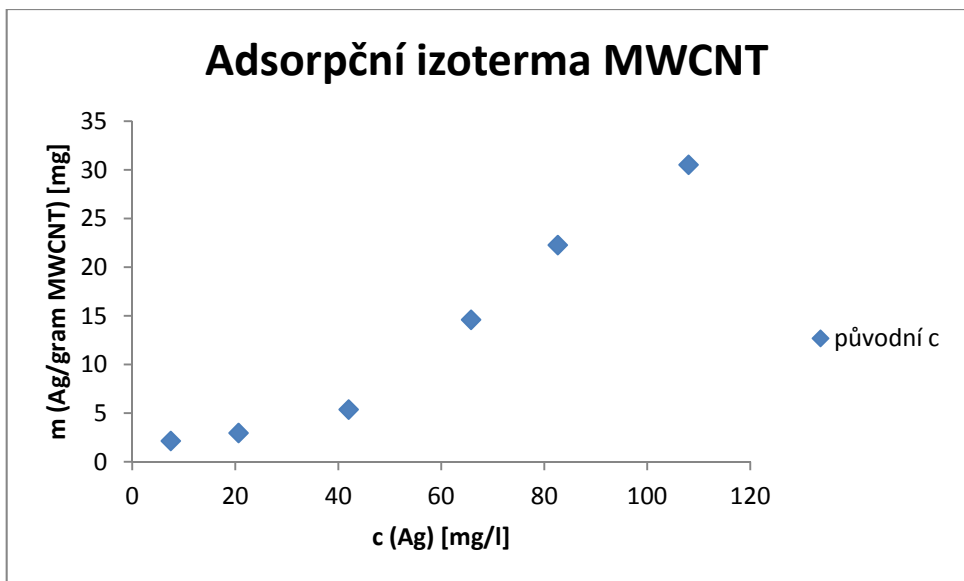
skenovací elektronové mikroskopie (měření provedla Monika Dosedělová, RCPTM), zachycuje obrázek 4.14.

Obrázek 4.14: Snímky povrchu MWCNT ze skenovacího elektronového mikroskopu

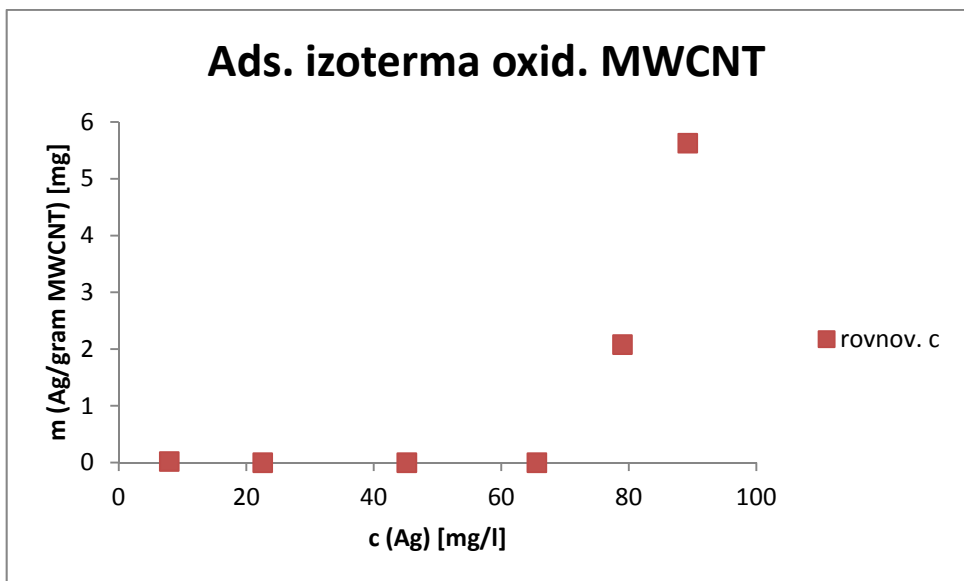


Adsorpční schopnosti MWCNT v čisté podobě, po oxidaci a také po modifikaci polyethyleniminem jsou zobrazeny na následujících obrázcích.

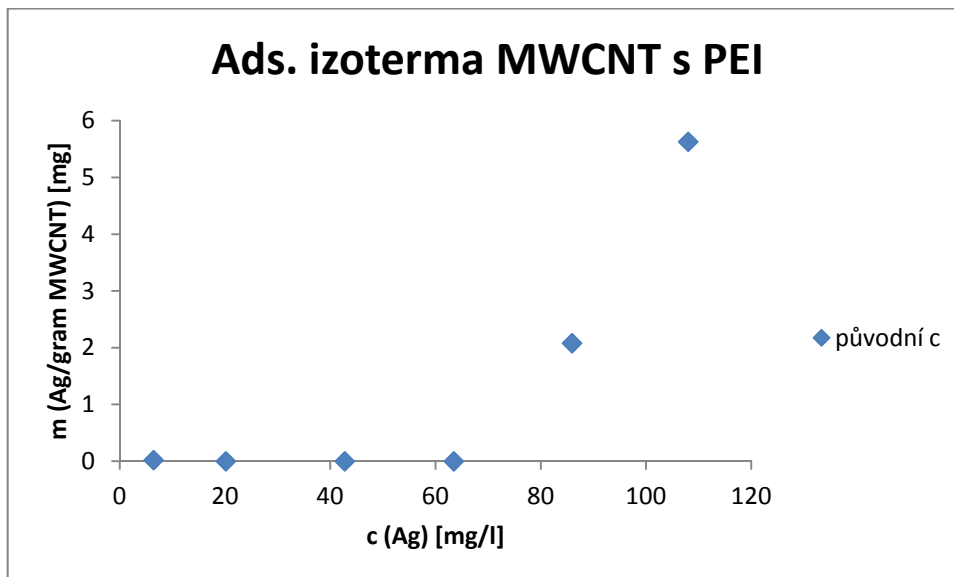
Obrázek 4.15: Adsorpční izoterma pro adsorpci nanočástic stříbra na čistých MWCNT



Obrázek 4.16: Adsorpční izoterma pro adsorpci nanočástic stříbra na oxidovaných MWCNT



Obrázek 4.17: Adsorpční izoterma pro adsorpci nanočástic stříbra na MWCNT modifikovaných polyethyleniminem



4.6 Antibakteriální aktivita

Antibakteriální aktivita byla měřena pouze u vzorků s vysokými sorpčními schopnostmi. Jednalo se o čisté MWCNT a čisté CXV. Na měření byly posílány pouze ty vzorky z dané série, které vznikly adsorpcí z nejkonzentrovanejšího roztoku nanočástic stříbra ($108 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$). Tabulka 4.1 zachycuje první sérii MWCNT v porovnání s čistým koloidem stříbra a s roztokem AgNO_3 , v tabulce 4.2 jsou výsledky druhé a třetí série MWCNT spolu s první a druhou sérií CXV opět v porovnání s čistým koloidem stříbra a s roztokem AgNO_3 . Údaje v tabulkách znamenají, kolikrát bylo možné daný vzorek naředit, aby ještě vykazoval antibakteriální aktivitu proti uvedené bakterii.

Tabulka 4.1: Antimikrobiální účinnost vzorků z první série

	MWCNT (1)	AgNPs	Ag ⁺
<i>Enterococcus faecalis</i> CCM 4224	32	4	4
<i>Staphylococcus aureus</i> CCM 3953	16	16	16
<i>Escherichia coli</i> CCM 3954	>128	8	64
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> CCM 3955	32	16	8
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	64	32	64
<i>Staphylococcus epidermidis</i> 1	32	8	8
<i>Staphylococcus epidermidis</i> 2	64	16	4
<i>Staphylococcus aureus</i> (MRSA)	16	2	4
<i>Enterococcus faecium</i> (VRE)	4	8	8
<i>Klebsiella pneumoniae</i> (ESBL)	8	-	32
Antifungální efekt			
<i>Candida albicans</i> I	64	64	32
<i>Candida albicans</i> II	512	1024	16
<i>Candida tropicalis</i>	32	256	64
<i>Candida parapsilosis</i>	128	128	32

Tabulka 4.2: Antimikrobiální účinnost vzorků ze druhé série

	MWCNT (2)	MWCNT (3)	CXV (1)	CXV (2)	AgNPs	Ag ⁺
<i>Enterococcus faecalis</i> CCM 4224	2	4	2	2	4	4
<i>Staphylococcus aureus</i> CCM 3953	4	8	4	4	4	4
<i>Escherichia coli</i> CCM 3954	4	8	4	4	8	8
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> CCM 3955	8	4	4	4	8	16
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	8	8	8	8	8	16
<i>Staphylococcus epidermidis</i> 1	8	4	8	4	4	4
<i>Staphylococcus epidermidis</i> 2	16	16	4	4	4	4
<i>Staphylococcus aureus</i> (MRSA)	4	4	4	4	4	4
<i>Enterococcus faecium</i> (VRE)	4	4	4	4	4	4
<i>Klebsiella pneumoniae</i> (ESBL)	8	8	8	8	8	16
Antifungální efekt						
<i>Candida albicans</i> I	8	32	32	32	-	16
<i>Candida albicans</i> II	32	32	32	32	-	8
<i>Candida tropicalis</i>	16	16	16	8	16	8
<i>Candida parapsilosis</i>	4	4	8	2	8	16

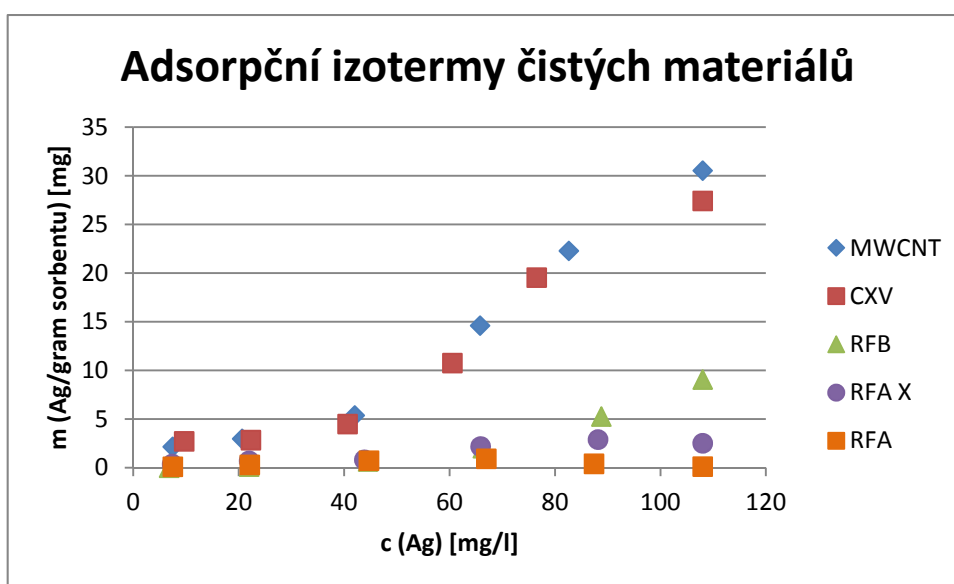
5. Diskuse

V této práci byla studována příprava nanokompozitů Ag@C adsorpcí nanočástic Ag z vodné disperze na uhlíkatý substrát, přičemž jako substrát byly použity tři základní typy uhlíkatých materiálů – uhlíkaté aerogely, aktivní uhlí a uhlíkové nanotrubičky. Ve skupině uhlíkatých aerogelů byly navíc studovány tři typy aerogelů, lišících se způsobem své přípravy. Získané výsledky adsorpce nanočástic stříbra na tyto materiály ukázaly jejich zásadní rozdílnost z hlediska schopnosti vázat na svém povrchu nanočástice stříbra a to jak u čistých, povrchově nemodifikovaných, materiálů, tak i materiálů povrchově modifikovaných oxidací a adsorpcí polymeru s dusíkovým heteroatomem.

5.1 Čisté materiály

Porovnání adsorpčních schopností jednotlivých materiálů lze vidět na následujícím obrázku 5.1. Izotermy svým tvarem připomínají izotermy typu BET, podle klasifikace IUPAC typ III, případně s náznakem přechodu do typu V, tedy s limitou maxima adsorpce.

Obrázek 5.1: Adsorpční izotermy čistých materiálů



Uhlíkaté aerogely, ať už se jedná o bazicky či kyselě katalyzované, nevykazovaly příliš vysoké hodnoty naadsorbovaných nanočástic stříbra v přepočtu na gram sorbentu. Jejich sorpční schopnosti, až na poslední hodnotu u RFB, která se blížila 10 mg Ag na gram uhlíkového substrátu, nepřesahovaly hodnotu 5 mg stříbrných nanočástic na gram materiálu.

S takto nízkými hodnotami nebylo ani možné zrealizovat spolehlivé měření antibakteriální aktivity. RFB aerogel navíc s největší pravděpodobností obsahoval ve své struktuře látky, které způsobovaly agregaci stříbrných nanočástic v disperzi po odfiltrování sorbentu z roztoku. Tyto nepříliš dobré výsledky jsou spojeny s nízkou pórovitostí povrchů připravených uhlíkatých aerogelů. Jak bylo vidět na snímcích ze skenovacího elektronového mikroskopu, jedná se o hladké útvary bez náznaků o existenci pórů. To bylo potvrzeno i měřením povrchu metodou BET, která naznačovala pouze možnou existenci pórů o velikosti 1 – 2 nm neviditelných pro SEM. Nicméně i kdyby tyto póry skutečně byly na uhlíkatých aerogelech, stejně by neměly vliv na adsorpci použitých stříbrných nanočástic, jejichž velikost se pohybuje kolem 25 – 30 nm.

Na druhou stranu CXV spolu s MWCNT vykazovaly výborné adsorpční schopnosti, kdy v disperzích nezůstávaly téměř žádné zbylé stříbrné nanočástice. CXV ovšem vykazovalo stejný problém jako RFB, a tedy zbylé částice v roztoku začínaly po odfiltrování kompozitu agregovat. Otázkou bylo, zda ty částice, které se naadsorbovaly na povrch, si zachovávají nanorozměry anebo také agregují. Proto tyto materiály také podstoupily test na desorpci a následnou antibakteriální aktivitu. Při testech na desorpci nebyly u MWCNT detekovány žádné stříbrné ionty zpět v roztoku. U CXV roztok získal našedlý odstín, což znamená, že se do něj uvolnily nazpět nějaké částice. Nejedná se ovšem o nanočástice, nýbrž o agregáty. Nicméně i přes tento fakt vykazovaly tyto materiály nezanedbatelnou antibakteriální aktivitu, jak ukazují následující tabulky.

Tabulka 5.1: Antibakteriální aktivita: minimální inhibiční koncentrace [$\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]

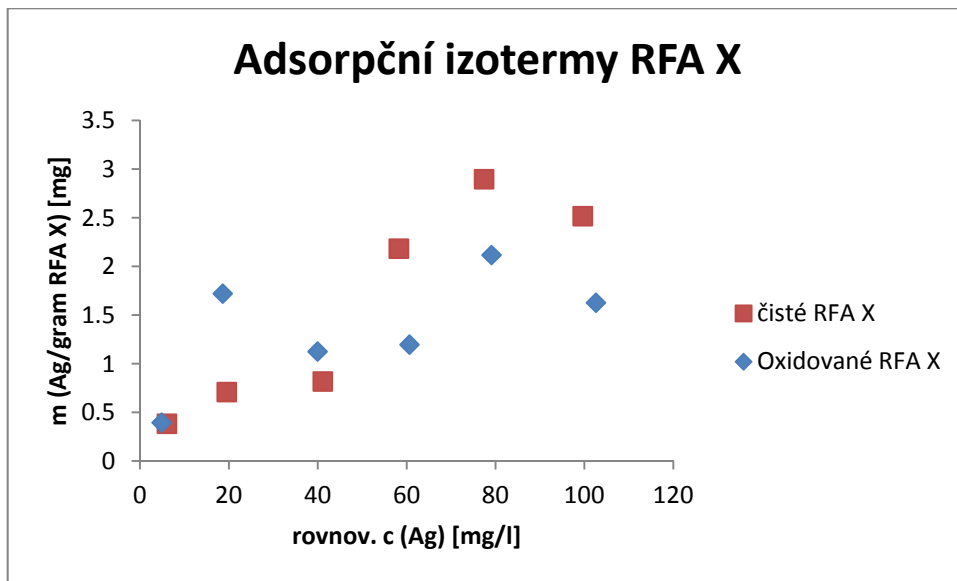
	Ag@MWCNT	Ag@CXV	nanoAg	AgNO ₃
Enterococcus faecalis CCM 4224	21	69	25	25
Staphylococcus aureus CCM 3953	13	34	16	16
Escherichia coli CCM 3954	10	34	13	7
Pseudomonas aeruginosa CCM 3955	11	34	9	9
Pseudomonas aeruginosa	7	17	8	4
Staphylococcus epidermidis 1	11	26	19	19
Staphylococcus epidermidis 2	4	34	16	25
Staphylococcus aureus (MRSA)	16	34	38	25
Enterococcus faecium (VRE)	25	34	19	19
Klebsiella pneumoniae (ESBL)	13	17	13	5
Antifungální efekt				
Candida albicans I	5	4	2	5
Candida albicans II	2	4	1	9
Candida tropicalis	5	13	3	7
Candida parapsilosis	13	44	7	5

V tabulce 5.1 je vidět, že stříbrné nanočástice naadsorbované na MWCNT (Ag@MWCNT) měly přibližně stejné antibakteriální účinky jako volné stříbrné nanočástice v disperzi a v některých případech dokonce o řád lepší. Hodnoty v jednotkách $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ naznačovaly, že by se mohlo jednat o perspektivní kompozit. Překvapivé byly výsledky stříbrných nanočástic naadsorbovaných na CXV (Ag@CXV), které se pohybovaly také v desítkách $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ a to i naproti tomu, že tento kompozit podléhá částečné desorpci stříbrných nanočástic zpět do roztoku a ty v něm poté agregují.

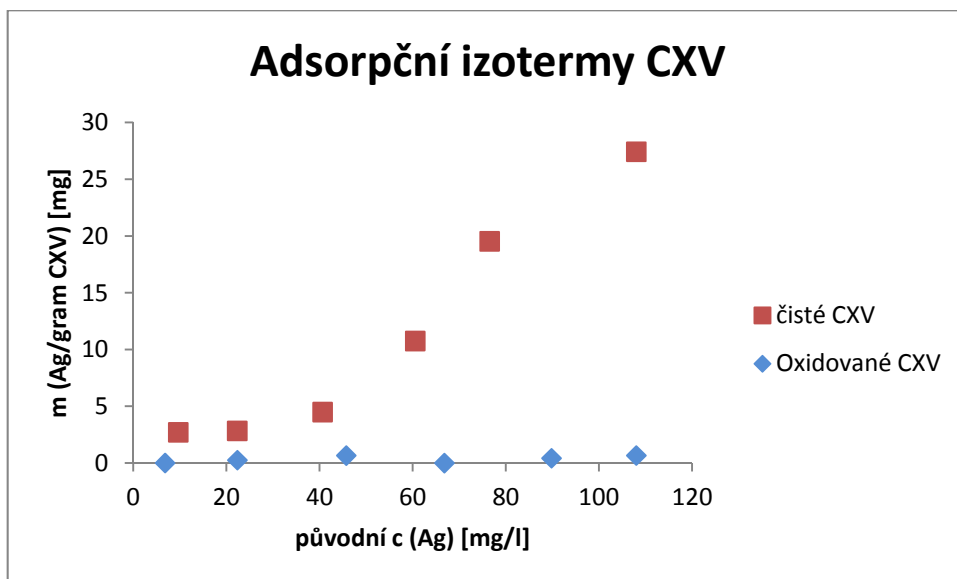
5.2 Oxidované uhlíkaté materiály

U uhlíkatých aerogelů měla oxidace vliv mimo jiné na velikost jejich povrchové energie, a tedy na ochotu smáčet se ve vodných roztocích. Zatímco čisté aerogely se smáčely poměrně pomalu, a to tak, že se na hladině usadil prášek a jen velmi pomalu difundoval do kapaliny, po oxidaci docházelo ke smáčení ihned po přidání sorbentu. Oproti předpokládanému jevu, kdy by oxidace materiálu měla zvyšovat jeho sorpční schopnosti, bylo však u všech materiálů pozorováno snížení jejich sorpčních schopností, které se u některých dostalo dokonce k nulovým hodnotám. K případům, kdy po oxidaci nedocházelo k žádné sorpci stříbrných nanočástic z roztoku patřily RFA a RFB aerogely. U ostatních vzorků bylo možné sledovat rovněž významný pokles adsorpce po oxidaci, jak ukazují následující obrázky.

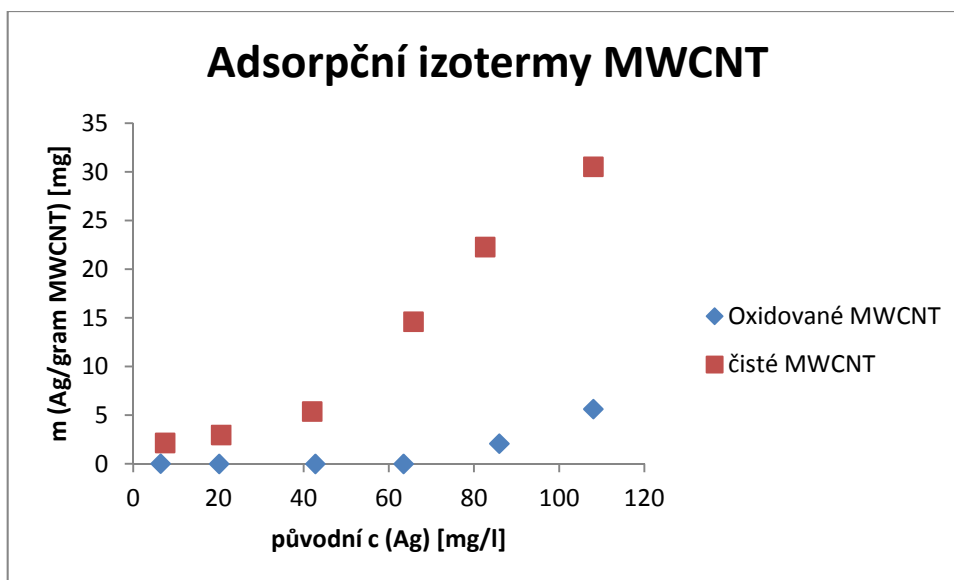
Obrázek 5.2: Adsorpční izotermy RFA X před a po oxidaci



Obrázek 5.3: Adsorpční izotermy CXV před a po oxidaci

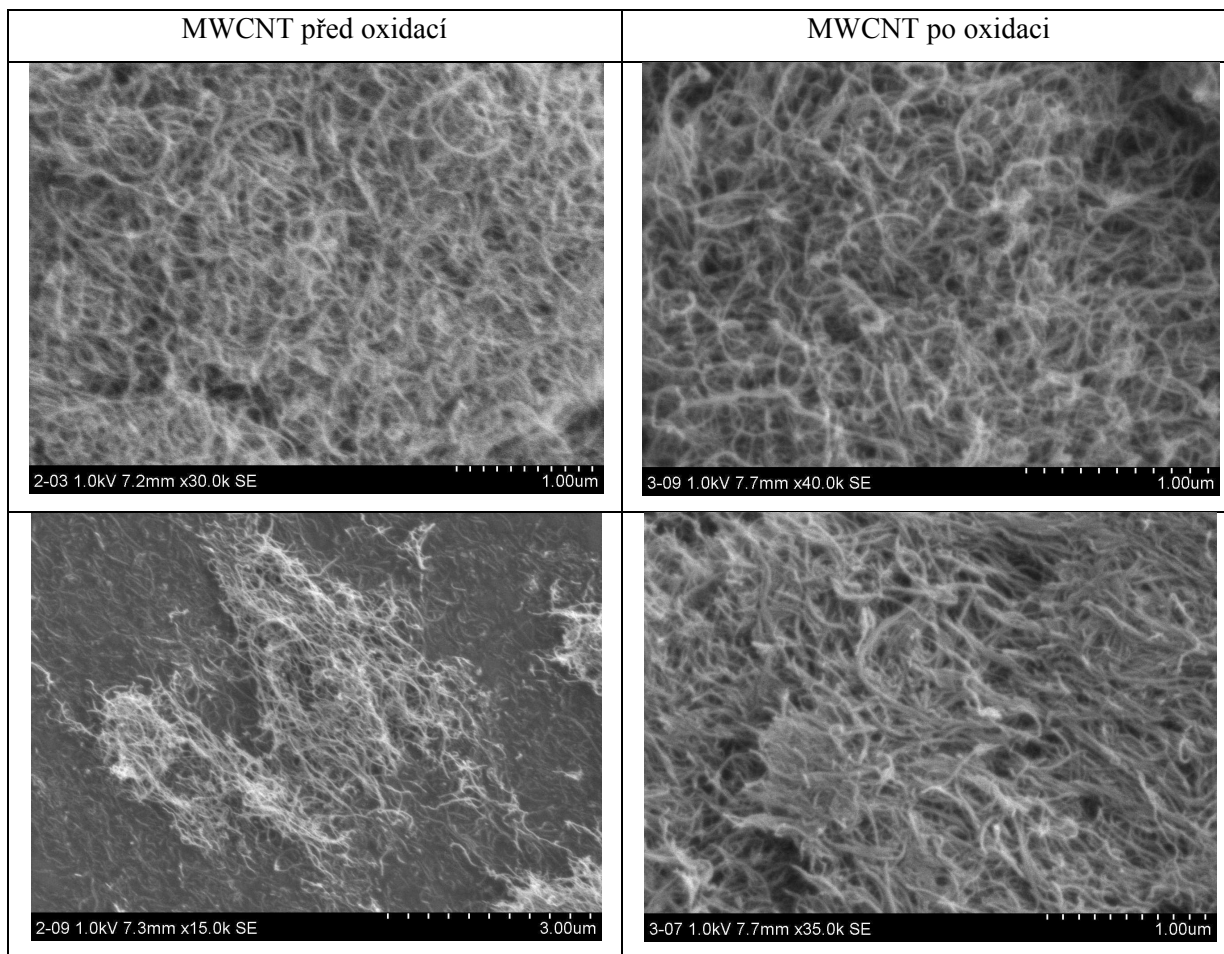


Obrázek 5.4: Adsorpční izotermy MWCNT před a po oxidaci



Jediná látka, u které byly sorpční schopnosti podobné před i po oxidaci, byl RFA X aerogel. Zřejmě u něj během oxidace nedocházelo ke strukturním změnám míst, kde se sorbovaly stříbrné nanočástice. Pro CXV a MWCNT ovšem měla oxidace poněkud devastující účinky. S největší pravděpodobností došlo oxidací k narušení aktivních míst, kde byly sorbovány nanočástice stříbra, a tím i k celkovému zhoršení sorpčních schopností. U MWCNT mohlo během oxidace dojít ke zborcení trubičkovité struktury, což by vysvětlovalo náhlý pokles adsorbovaných nanočástic stříbra. Nicméně tato hypotéza byla vyvrácena snímky ze SEMu, na kterých je vidět trubičkovitá struktura i po oxidaci, jak ukazuje následující obrázek 5.5.

Obrázek 5.5: Snímky MWCNT před i po oxidaci ze skenovacího elektronového mikroskopu



Primární struktura MWCNT tedy zůstala zachována, ale pravděpodobně došlo k poslepowání trubiček do objemnějších útvarů. Možná také došlo ke zhroucení konců trubiček a jejich ucpání, to bohužel z rozlišení, které je schopen poskytnout SEM, nebylo možné poznat.

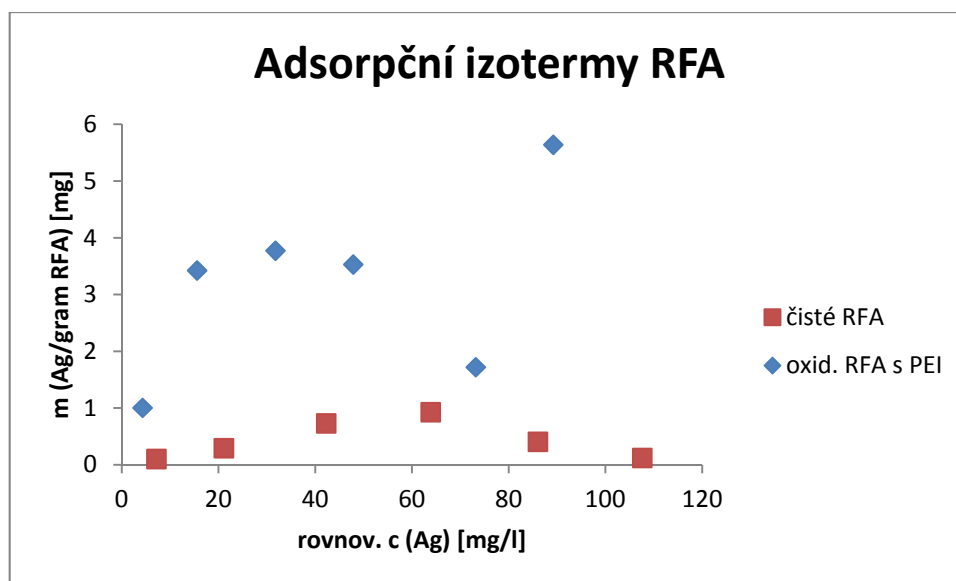
Proto lze uvažovat o tom, že negativní vliv oxidace povrchu uhlíkatých materiálů na adsorpci nanočástic stříbra je spojen s elektrostatickými odpuzivými silami polárních kyslíkatých skupin vzniklých na povrchu uhlíkatých materiálů při oxidaci⁵⁵ a záporného náboje povrchu nanočástic, který je vyjádřen hodnotami zeta potenciálu okolo -25 mV ⁵⁶.

5.3 Oxidované materiály modifikované polyethyleniminem

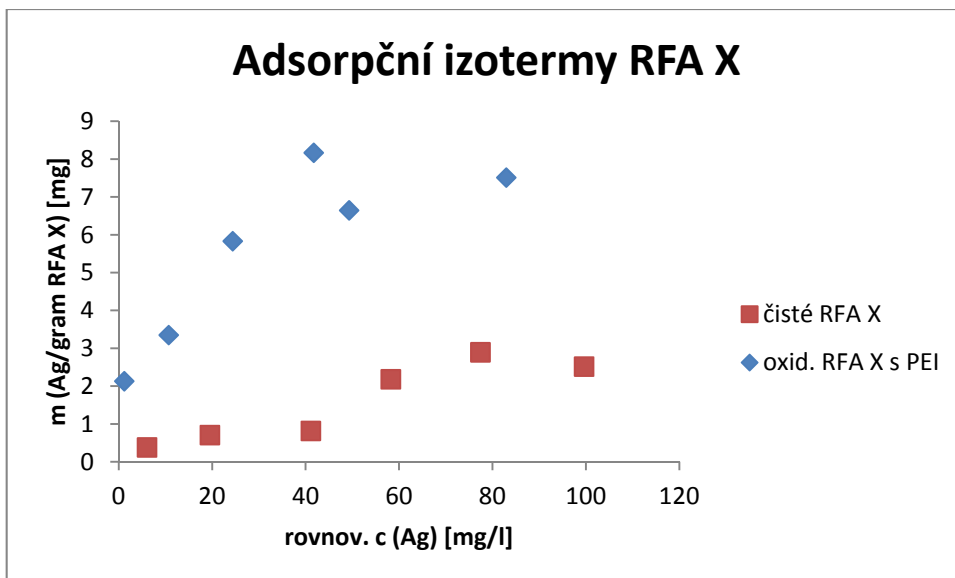
Všechny materiály až na MWCNT byly modifikovány PEI až po jejich předchozí oxidaci. U MWCNT byl PEI aplikován přímo na čistý materiál, a to z důvodu, že oxidace pravděpodobně narušila původní strukturu tohoto materiálu, která vykazovala vynikající

sorpční schopnosti. Reprodukovatelné výsledky nebyly dosaženy jedině u aerogelu RFB, u všech ostatních byly naměřeny hodnoty adsorpce, které byly oproti oxidovanému stavu o něco lepší. Nutno ovšem podotknout, že tyto výsledky nemohou být přímo srovnávány s výsledky získanými na čistých či oxidovaných substrátech. PEI, který byl na vzorky nanášen adsorpcí roztoku, se totiž i navzdory promývání při přípravě uvolňoval i do testovaných roztoků. To mělo za následek pokrytí Erlenmayerových baněk, ve kterých probíhalo třepání, kompaktní vrstvou stříbrných nanočástic v místech, kde bylo sklo ve styku s disperzí. Proto v tomto případě jsou naměřené hodnoty množství naadsorbovaných stříbrných nanočástic na použitém sorbentu z UV/VIS spekter filtrátu zkresleny tímto úbytkem. Vlastní analýza obsahu Ag v kompozitech je obtížná, protože uhlíkaté materiály jsou velmi těžce mineralizovatelné a proto nepoužitelné pro analýzu pomocí AAS. Následující grafy nabízí porovnání čistých materiálů s materiály oxidovanými modifikovanými s PEI.

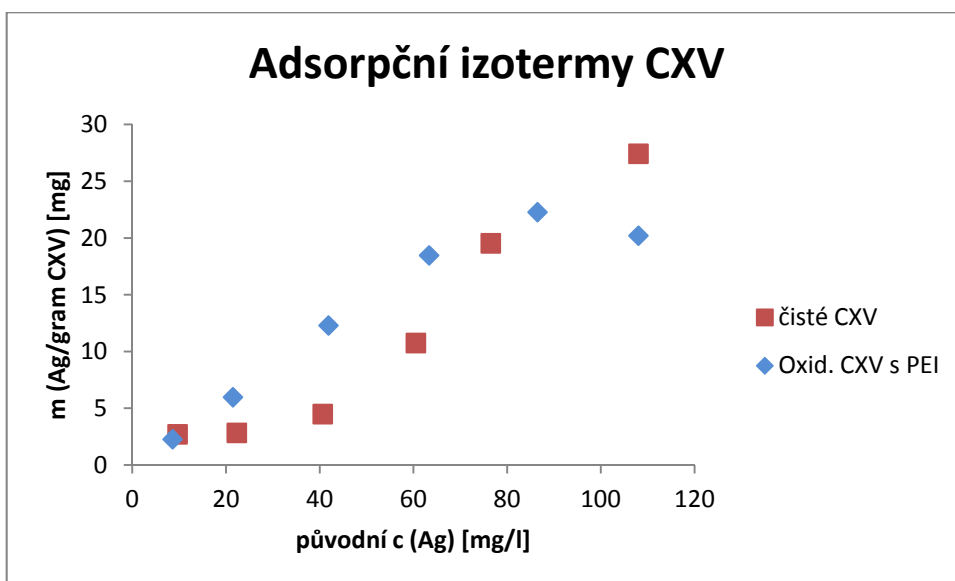
Obrázek 5.6: Adsorpční izotermy RFA aerogelu



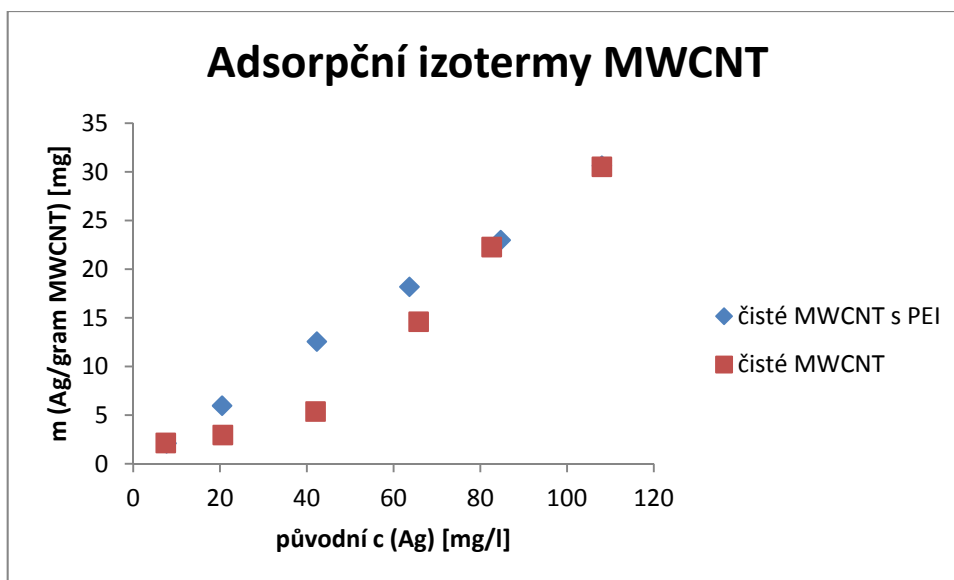
Obrázek 5.7: Adsorpční izotermy RFA X aerogelu



Obrázek 5.8: Adsorpční izotermy CXV



Obrázek 5.9: Adsorpční izotermy MWCNT



Je vidět, že u všech materiálů byl úbytek nanočástic stříbra z roztoku po modifikaci s PEI větší, než u čistých materiálů. Díky tvorbě Ag filmů na stěnách baněk ovšem nebylo možné určit, kolik stříbra se přesně naadsorbovalo na použité sorbenty. Nicméně podle nárůstu adsorpčních izoterm, který nebyl v některých případech až tak významný, bychom mohli usuzovat, že obsah nanočástic, které se adsorbovaly na tyto upravené materiály, nebyl větší než u experimentů s čistými materiály. Výjimku zde ovšem tvoří uhlíkaté aerogely, u kterých lze předpokládat, že tento typ úpravy zlepšuje adsorpci nanočástic stříbra a tudíž umožňuje přípravu kompozitů s vyšším obsahem Ag.

6. Závěr

Cílem této práce bylo porovnat použitelnost různých typů uhlíkatých materiálů jako substrátů pro přípravu nanokompozitů typu Ag@C. Jako uhlíkaté substráty byly testovány tři druhy uhlíkatých aerogelů, lišících se metodou přípravy a tedy i svými povrchovými vlastnostmi. Dále bylo použito aktivní uhlí CXV, používané v průmyslu jako efektivní sorbent a nakonec i uhlíkové nanotrubičky MWCNT. Vlastní tvorba nanokompozitu probíhala adsorpcí nanočástic stříbra z vodné disperze na čisté uhlíkaté materiály, respektive materiály povrchově modifikované oxidací varem v kyselině dusičné, resp. následnou adsorpcí polymerního modifikátoru polyethyleniminu.

Jako jednoznačně nejlepší sorbentem pro nanočástice stříbra se ukázaly čisté MWCNT, které byly schopny vytvořit nanokompozit Ag@MWCNT s obsahem stříbra až 30 mg Ag/g, který nepodléhal desorpci, s dokonce lepšími antibakteriálními účinky, než měly samostatné nanočástice stříbra. Adsorpce nanočástic stříbra na aktivní uhlí nebyla již tak silná, což se projevilo uvolňováním adsorbovaných nanočástic do vody při promývání připraveného nanokompozitu typu Ag@CXV. Přesto i tento kompozit vykazoval také poměrně vysokou antibakteriální aktivitu. U aerogelů, zejména těch připravených kyselou katalýzou byla adsorpce nanočástic stříbra velmi slabá, aerogel připravený bazickou katalýzou i přes větší měrný povrch příliš lepší výsledky adsorpce nevykazoval. I když se oxidace jevila jako vhodný kandidát ke zlepšení sorpčních schopností uhlíkatých materiálů vůči nanočásticím stříbra, opak byl pravdou. Prakticky ve všech případech došlo k poklesu adsorpce, která se zlepšila na původní úroveň až následnou modifikací polyethyleniminem.

7. Summary

The aim of this diploma thesis was to compare several carbon materials as substrates for the preparation of nanocomposites with silver nanoparticles Ag@C. There were tested three types of carbon aerogels which differed by the conditions of their synthesis and also by their surface. Another adsorbent was active carbon CXV, commonly used in the industry as effective adsorbent and finally last adsorbent were multi-walled carbon nanotubes MWCNT. The nanocomposites were prepared by the adsorption of silver nanoparticles from the aqueous solution on the all types of carbon materials – pure, oxidized and modified by polyethylenimine.

The best material for adsorption of silver nanoparticles was pure MWCNT which were able to create nanocomposite Ag@MWCNT. The Ag@MWCNT contained up to 30 mg Ag/g, did not exhibit any desorption of silver nanoparticles and had better antibacterial activity than aqueous dispersion of silver nanoparticles. The adsorption on the active carbon was also high but not as strong as on MWCNT because there were observed some desorption of silver nanoparticles. Despite that fact, Ag@CXV provided also very high antibacterial activity. Carbon aerogels, especially acid catalyzed, had very weak adsorption abilities. Even if base catalyzed aerogels had higher values of their surface, they were not much better than acid catalyzed ones. Although the oxidation was meant to enhance the adsorption of all materials, the reality was different. All oxidized materials had worse results than before oxidation. The improvement or at least the re-establishment of adsorption abilities was caused by the modification by polyethylenimine.

8. Seznam použité literatury

1. Potara, M., Baia, M., Farcau, C., Astilean, S. *Nanotechnology* (2012) 23, 5.
2. Mirzajani, F., Ghassempour, A., Aliahmadi, A., Esmaeili, M. A. *Research in Microbiology* (2011) 162, 542-549.
3. Guzman, M., Dille, J., Godet, S. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine* (2012) 8, 37-45.
4. Wiener, M. et al. *Journal of Non-Crystalline Solids*. (2004) 350, 126-130.
5. Reuß M., Ratke L. *J Sol-Gel Sci Technol* 2008, 47:74-80.
6. Kvitek, L., Panacek, A. *Základy Koloidní Chemie*. Olomouc : UPOL (2007).
7. Pouchly, J. *Fyzikální Chemie Makromolekulárních a Koloidních Soustav*. Praha : VŠCHT (2008).
8. Bartovska, L., Siskova, M. *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*. Praha : VŠCHT (2010).
9. Kvitek, L., Novotny, R., Píkal P. *Chem. Listy* (1998) 92, 431.
10. Goodwin, J. *Colloids and Interfaces with Surfactants and Polymers – An Introduction*, John Wiley & Sons (2004).
11. http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/modely_elektricke_dvojvrstvy.html . [Online] 24. 4 2012.
12. Karlíková, M. *Diplomová práce* (2011).
13. Parikh, D. V., Fink, T., Rajasekharan, K., Sachinvala, N. D., Sawhney, A. P. S., Calamari, T. A., Parikh, A. D. *Text. Res. J.* (2005) 75, 134.
14. Gosheger, G., Harges, J., Ahrens, H., Streitburger, A., Buerger, H., Erren, M., Günsel, A., Kemper, F. H., Winkelmann, W., Eiff, Ch. *Biomaterials* (2004) 25, 5547.
15. Ohashi, S., Saku, S., Yamamoto, K. *J. Oral Rehabil.* (2004) 31, 364.
16. Gauger, A., Mempel, M., Schekatz, A., Schafer, T., Ring, J., Abeck, D. *Dermatology* (2003) 207, 15.
17. Bosetti, M., Massé, A., Tobin, E., Cannas, M. *Biomaterials* (2002) 23, 887.
18. Lakshmi, S. N., Cato, T. L. *Journal of Biomedical Nanotechnology* (2007) 3, 301–316.
19. Tang, H., Meng, G., Huang, Q., Zhang, Z., Huang, Z., Zhu, C. *Advanced Functional Materials* (2012) 22, 218-224.
20. Wang, Y., Tang, M., Lin, X., Gao, F., Li, M. *Microchimica Acta* (2012) 176, 405-410.
21. Lee, S. Y., Rabin, O. *Nanotechnology* (2012) 23.

22. Veres, A., Rica, T., Janovak, L., Domok, M., Buzas, N., Zollmer, V., Seemann, T., Richardt, A., Dekany, I. *Catalysis Today* (2012) 181, 156-162.
23. Guo, M.X., Qiu, G.N., Song, W.P. *Waste Management* (2010) 30, 308–315.
24. Tiwari, D., Lee, S. *Water Environ. Res.* (2011) 83, 874.
25. Choi, M., Jang, J. *Journal of colloid and interface science* (2008) 325, 287-289.
26. Bashkova, S., Deoki, D., Bandosz, T.J. *Journal of colloid and interface science* (2011) 354, 331-340.
27. Chen, S.X., Liu, J.R., Zeng, H.M. *Journal of Material Science* (2005) 40, 6223-6231.
28. Nafaa, A., Lotfi, M. *Chemical engineering and processing* (2002) 41, 17-21.
29. Aqel, A., Abou El-Nour, K.M.M., Ammar, R.A.A., Al-Warthan, A. *Arabian Journal of Chemistry* (2012) 5, 1-23.
30. Grazhulene, S.S., Redkin, A.N., Telegin, G.F., Bazhenov, A.V., Fursova, T.N. *Journal of Analytical Chemistry* (2010) 65, 682-689.
31. Guangqian, L., Hong, Y., Minghou, X., Xinwei, C., Weixing, C., Rajender, G., Zenghe, X. *Energy Fuels* (2010) 24, 419-426.
32. Sami-ullah, R., Mehraj-ud-din, N., Sang, W.H., Ae, R.K., Kee, S.N. *Journal of Alloys and Compounds* (2009) 475, L17-L21.
33. Pekala, R.W. US Patent 4 873 218 (1989).
34. Lu, X., Arduini-Schuster, M.C., Kun, J., Nilsson, O., Fricke, J., Pekala, R.W. *Science* (1992) 225, 971.
35. Pekala, R.W., Aviso, C.T., Lemay, J.D. *Chemical Processing of Advanced Materials* (1992), 671.
36. Pekala, R.W. *Journal of Material Science* (1989) 24, 3221.
37. Brinker, J., Scherrer, G. *Sol-Gel Sciene* (1990).
38. Attia, Y.A. *Sol-Gel Processing and Applications* (1994).
39. Pierre, A.C. *Introduction to Sol-Gel Processing* (1998).
40. Kim, S.Y., Yeo, D.H., Lim, J.W., Yoo, K., Lee, K., Kim, H. *J. Chem. Eng. Jpn.* (2001) 34, 216.
41. Probstle, H., Schmidt, C., Frick, J. *J. Power Sources* (2002) 105, 87.
42. Berthon, S., Barbieri, O., Ehrbuger-Dolle, F., Geissler, E., Achard, P., Bley, F., Hecht, A., Livet, F., Pajonk, G., Pinto, N., Rigacci, A., Rochas, C. *J. Non-Cryst. Solids* (2001) 285, 154.

43. Sarkar, S., Guibal, E., Quignard, F., SenGupta, A.K. *Journal of Nanoparticle Research* (2012) 14, 715.
44. Murugadoss, A., Chattopadhyay, A. *Nanotechnology* (2008) 19, 1-9.
45. Nowack, B. *Environ Pollut* (2007) 150.
46. Kong, H., Jang, J.M. *Langmuir* (2008) 24, 2051-2056.
47. Caseri, W. *Macromol. Rapid Commun.* (2000) 21, 705-722.
48. Martinez-Sanchez, R., Reyes-Gasga, J., Caudillo, R., Garcia-Gutierrez, D.I., Marquez-Lucero, A., Estrada-Guel, I., Mendoza-Ruiz, D.C., Jose Yacaman, M. *Journal of Alloys and Compounds* (2007) 438, 195–201.
49. Henriette de Azeredo, M.C. *Food Research International* (2009) 42, 1240–1253.
50. Panacek, A., Kvitek, L., Pucek, R., Kolar, M., Vecerová, R., Pizurova, N., Sharma, V. K., Nevecna, T., Zboril, R. *Journal of Physical Chemistry B* (2006) 110, 16248-16253.
51. Kvitek, L., Pucek, R., Panacek, A., et al. *J. Mat. Chem.* (2005) 15, 1099-1105.
52. http://www.brookhaveninstruments.com/products/particle_sizing/p_PS_90Plus.html. (16.5.2012)
53. http://www.analytik-jena.de/en/analytical-solutions/Products/Molecular-Spectroscopy/site__358/ (16.5.2012)
54. http://www.thermoscientific.com/ecommerce/servlet/productsdetail_11152_L11367_82243_13106465_-1 (16.5.2012)
55. Zhao, Q.L., Zhang, Z.L., Bao, L., Pang, D.W. *Electrochemistry Communications* (2008) 10, 181-185.
56. Kvitek, L., Panacek, A., Soukupova, J., Kolar, M., Vecerova, R., Pucek, R., Holecova, M., Zboril, R. *Journal of Physical Chemistry C* (2008) 112, 5825-5834.