

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI

Přírodovědecká fakulta

Katedra anorganické chemie



**Příprava, charakterizace a katalytické vlastnosti
kompozitních materiálů obsahujících nanočástice stříbra**

Bakalářská práce

Vypracovala:	Magdaléna Havlinová
Studijní obor:	Chemie pro víceoborové studium - Biologie
Vedoucí bakalářské práce:	Mgr. Martina Karlíková

Olomouc 2015

Bibliografická identifikace:

Jméno a příjmení autora:	Magdaléna Havlinová
Název práce:	Příprava, charakterizace a katalytické vlastnosti kompozitních materiálů obsahujících nanočástice stříbra
Typ práce:	Bakalářská
Pracoviště:	Katedra fyzikální chemie
Vedoucí práce:	Mgr. Martina Karlíková
Rok obhajoby práce:	2015
Abstrakt:	V bakalářské práci jsou předloženy výsledky realizace přípravy magnetických nanokompozitních materiálů obsahujících nanočástice stříbra zabudované na nosném jílovém materiálu, montmorillonitu (MMT). K imobilizaci nanočástic Ag byl použit polyethylenimin (PEI), který plnil zároveň i roli redukčního činidla. Byl studován vliv použitého PEI na velikost, distribuci a morfologii vzniklých nanočástic. Dále byla studována katalytická aktivita připravených materiálů na modelové reakci redukce 4-nitrofenolu.
Klíčová slova:	Nanokompozit, nanočástice stříbra, montmorillonit, PEI
Počet stran:	46
Počet příloh:	-
Jazyk:	čeština

Bibliographical identification:

Author's first name and surname: Magdaléna Havlinová

Title: Preparation, characterization and catalytic properties of composite materials containing silver nanoparticles

Department: Department of Physical Chemistry

Type of thesis: Bachelor

Supervisor: Mgr. Martina Karlíková

The year of presentation: 2015

Abstract: In the thesis are presented results of the implementation of magnetic nanocomposite materials containing silver nanoparticles embedded on a carrier material, clay, montmorillonite (MMT). The immobilization of Ag nanoparticles was used polyethyleneimine (PEI), which also performs the role of a reducing agent. The effect of PEI used in the size, distribution and morphology of the resulting nanoparticles. We also investigated the catalytic activity of these materials in model reaction of reduction of 4-nitrophenol.

Keywords: Nanocomposite, silver nanoparticle, montmorillonite, PEI

Number of pages: 46

Number of appendices: -

Language: Czech

Prohlašuji, že jsem celou bakalářskou práci vypracovala samostatně pod vedením paní Mgr. Marty Karlíkové a uvedla jsem všechny použité podklady a literaturu. Práce byla vypracována na Katedře fyzikální chemie PŘF Univerzity Palackého v Olomouci.

V Olomouci dne 30. dubna 2015

.....
Magdaléna Havlinová

Poděkování

Děkuji vedoucí své bakalářské práce paní Mgr. Martině Karlíkové za odborné vedení, cenné rady a za trpělivost.

Dále děkuji panu doc. RNDr. Aleši Panáčkovi, Ph.D. za pořízení TEM snímků připravených nanokompozitních materiálů, Mgr. Janě Stránské za pořízení SEM snímků, doc. Mgr. Jiřímu Tučkovi, Ph.D. za vytvoření Mössbauerových spekter, Mgr. Anně Balzerová za pomoc při určování koncentrací pomocí AAS.

Za ochotu a vstřícnost děkuji paní laborantce Karle Slavičkové.

Obsah

Úvod.....	8
1. Disperzní soustava	10
1.1 Vlastnosti koloidně disperzních soustav	10
2. Příprava a vlastnosti nanočástic stříbra	14
3. Jílové minerály	16
3.1 Montmorillonit	17
4. Nanokompozitní materiály.....	18
4.1 Nanokompozitní materiály obsahující nanočástice stříbra.....	19
5. Použité chemikálie a vybavení.....	23
5.1 Chemikálie.....	23
5.2 Přístroje a zařízení	23
6. Pracovní postup.....	24
6.1 Příprava kompozitů	24
6.1.1 Příprava kompozitu Ag-PEI(Mr)@MMT	24
6.1.2 Příprava kompozitu Fe ₂ O ₃ -PEI(Mr)@MMT	24
6.1.3 Příprava kompozitu Ag-Fe ₂ O ₃ -PEI(Mr)@MMT	25
6.2 Stanovení obsahu stříbra a železa metodou AAS.....	25
6.3 Studium katalytické aktivity.....	26
7. Výsledky	27
7.1 Charakterizace kompozitů pomocí AAS.....	28
7.2 Charakterizace připravených nanokompozitních materiálů	29
7.3 Studium katalytické aktivity.....	33
8. Diskuze výsledků	39
9. Závěr	42

10. Summary	43
11. Použitá literatura	44

Úvod

Nanotechnologie jsou mladou, rychle se rozvíjející vědní oblastí zabývající se přípravou a studiem vlastností nových materiálů, jejichž rozměry se pohybují v řádech nanometrů. Takovéto materiály vykazují unikátní optické, elektrické, katalytické a biologické vlastnosti. V průběhu několika posledních desetiletí byla velká pozornost věnována syntéze nanočástic ušlechtilých kovů, které jsou využívány v řadě oblastí, lékařství nevyjímaje [1].

Stříbro ve své kovové či iontové podobě je lidstvem využíváno již po staletí. Již tisíc let před naším letopočtem bylo používáno k uchovávání a dezinfekci pitné vody. Později se začalo stříbro využívat k léčení infekčních chorob nebo třeba popálenin. Útlum ve využívání nastal s objevem penicilinu v roce 1940. Vzhledem k rozvoji infekčních chorob způsobených patogenními bakteriemi a s vývojem rezistence bakterií vůči antibiotikům se ale k výzkumu v oblasti antibakteriálních vlastností stříbra vrací [2].

Nanočástice kovů, oxidů kovů a kovových sulfidů ukotvených na pevném nosiči nabízejí široké uplatnění jako antibakteriální kompozity, katalyzátory, fotokatalyzátory a senzory. Velkou výhodou užívání kompozitů je také eliminace ekologické zátěže, která je spojená s užíváním samotných nanočástic v praktických aplikacích z důvodu jejich obtížné separace [3].

Jak již bylo zmíněno, nanočástice kovů jsou výbornými katalyzátory. Aplikace stříbra jako katalyzátoru je důležitá zejména díky dobré dostupnosti a kombinaci vysoké reaktivity a selektivity. Existuje mnoho reakcí katalyzovaných nanočásticemi stříbra a významnou je například redukce 4-nitrofenolu tetrahydridoboritanem sodným. Toto je efektivní a šetrná výroba 4-aminofenolu v průmyslu, který je důležitým meziproduktem při výrobě analgetických a antipyretických léčiv [4].

Cílem předložené bakalářské práce byla příprava a charakterizace magnetických kompozitních materiálů obsahujících nanočástice stříbra se zaměřením na jílový substrát, konkrétně montmorillonit. Dále byly studovány katalytické vlastnosti připravených nanokompozitů na modelové reakci redukce 4-nitrofenolu v alkalickém prostředí pomocí tetrahydridoboritanu sodného.

TEORETICKÁ ČÁST

1. Disperzní soustava

Disperzní soustava neboli disperze je dvoufázová nebo vícefázová soustava, která obsahuje alespoň dva druhy hmoty. Jeden druh (disperzní podíl) je rozptýlen ve druhém (disperzní prostředí) ve formě jemných částic. Dle velikosti rozptýlených částic dělíme disperze na hrubě disperzní (velikost dispergovaných částic je větší než 10^{-6} m), koloidně disperzní (obsahují částice s velikostí pohybující se v rozmezí $10^9 - 10^{-6}$ m) a analyticky disperzní soustavy, obsahující částice, jejichž rozměr je menší než 10^{-9} m [5].

1.1 Vlastnosti koloidně disperzních soustav

Koloidní částice, díky své velikosti, vykazují unikátní fyzikálně chemické vlastnosti, mezi které patří například Brownův pohyb, difúze, rozptyl světla a elektrické jevy. S klesající velikostí částic roste plocha fázového rozhraní mezi disperzní fází a prostředím, na kterém může docházet k povrchovým jevům [5].

Koloidní částice rozptýlené v disperzním prostředí vykonávají nepravidelný pohyb, který je způsoben nárazy molekul disperzního prostředí. Tento jev se nazývá **Brownův pohyb** a na jeho intenzitu má vliv teplota a velikost částic. Pokud je v systému částice o rozměrech $5 \mu\text{m}$, může v určitém čase obdržet tolik nárazů, že dojde k jejich vzájemnému vyrušení. Koloidní částice obdrží ve stejném časovém intervalu nárazů mnohem méně a částice se tak pohybují ve směru konečné výslednice. Projevem Brownova pohybu je **difúze**, při které dochází k pohybu částic z míst o vyšší koncentrace do míst s koncentrací nižší. Jedná se o proces vedoucí k vyrovnávání koncentrací v celém systému. Difúze je popsána 1. Fickovým zákonem:

$$j_{dif} = \frac{1}{S} \frac{dm}{dt} = -D \frac{dc}{dx}, \quad (1)$$

kde j_{dif} je difúzní tok, rovnající se množství látky, která projde za 1 sekundu přes jednotkovou plochu průřezu S , kolmému ke směru difúze. D je difúzní koeficient a $\frac{dc}{dx}$ je koncentrační gradient [5] [6] [7].

V gravitačním poli dochází k **sedimentaci**. Ta může vést k úplnému usazení nebo rovnoměrnému rozdělení částic v disperzi podle jejich velikosti. Pohyb částice nacházející se v gravitačním poli je ovlivněn třemi silami – silou gravitační F_g a proti ní působící silou vztlakovou F_{vz} a třecí F_η .

$$F_g = F_{vz} + F_\mu \quad (2)$$

Pro gravitační sílu platí:

$$F_g = \frac{4}{3}\pi r^3(\rho - \rho_0)g, \quad (3)$$

kde g je gravitační zrychlení, ρ a ρ_0 je hustota částic a disperzního prostředí.

Třecí sílu lze vyjádřit s použitím Stokesova zákona jako:

$$F_\eta = Bv = 6\pi\eta r v, \quad (4)$$

kde B je koeficient tření částic, v je rychlost jejich pohybu a η je viskozita disperzního prostředí.

Zrychlený pohyb částic probíhá pouze do té doby, dokud nedojde k vyrovnání síly F_g s opačně působící silou F_η . Posléze je pohyb vyrovnaný a pro rovnovážnou rychlost sedimentace platí [6]:

$$v = \frac{2r^2 g(\rho - \rho_0)}{9\eta} \quad (5)$$

Odlišné chování proti pravým roztokům (analytickým disperzím) jeví koloidní soustavy ve svých optických vlastnostech. Při dopadu světelného záření na koloidní soustavu dochází zároveň k absorpci a rozptylu světla. Podle chemického složení disperzní fáze a velikosti částic jeden z jevů převládá.

Při absorpci dochází k pohlcení energetického kvanta záření, které má za následek změnu energetických stavů valenčních a vazebných elektronů. Následně dochází ke zvýšení vnitřní energie molekul systému, která se přemění v energii tepelnou. Absorpci světla popisuje Lambert-Beerův zákon:

$$A = -\log \frac{I}{I_0} = \varepsilon cd, \quad (6)$$

kde I je intenzita záření, I_0 je intenzita dopadajícího světla na látku, ε je absorpční koeficient, c je koncentrace látky a d je tloušťka vrstvy, kterou prochází paprsek [5].

V procházejícím světle se tenké vrstvy koloidních roztoků jeví zcela homogenně. Při průchodu světla tlustší vrstvou tohoto roztoku se jeví zákal, popřípadě fluorescence, jejichž příčinou je **lom a odraz** na jednotlivých částicích. Tento jev je charakteristický pro nehomogenní prostředí, v němž jsou rozptýlené částice menší než vlnová délka procházejícího světla.

Při průchodu úzkého svazku paprsků koloidním roztokem pozorujeme světelný kužel, jehož vrchol je v místě průniku paprsku do nehomogenního prostředí, a který se dále rozšiřuje ve směru postupu paprsku. Tento efekt - rozptyl světla v mikroheterogenním prostředí se nazývá **Tyndallův jev**. Při rozptylu záření nedochází ke změně energetických stavů. Pohlcená energie je vyzářena náhodně všemi směry beze změny vlnové délky [7].

Rozptyl záření spočívá v indukci elektrického dipólu v částici vlivem elektromagnetického pole dopadajícího záření. Tento indukovaný dipól emituje záření o stejné vlnové délce, jako mělo záření dopadající. Podíl rozptylu světla na zeslabení intenzity dopadajícího záření ve směru pozorování popisuje zákon obdobný Lambert-Beerovu:

$$-\log \frac{I}{I_0} = \tau d, \quad (7)$$

kde τ je turbidita soustavy, neboli míra úhrnné energie, která se při průchodu světla vrstvou disperze o jednotkové tloušťce rozptýlí na všechny strany od tohoto paprsku.

Rozptyl světla pozorujeme pouze v systémech obsahujících složky s odlišným indexem lomu. Nutnou podmínkou pro pozorování tohoto jevu je velikost částic rozptýlených v disperzi, která musí být menší, než je vlnová délka dopadajícího záření [5].

Velký vliv na stabilitu koloidních **soustav má elektrický náboj** částic, který současně rozhoduje o chování těchto částic v elektrickém poli. Částice může nést náboj v důsledku ionizace funkčních skupin jejich povrchových molekul nebo díky adsorpci iontů přítomných v disperzním prostředí. Tato částice kolem sebe vytváří elektrické pole, díky kterému se v její blízkosti seskupují opačně nabitě ionty (protiionty) a vzniká tak **elektrická dvojvrstva**. Mezi nabitým povrchem a disperzním prostředím vzniká rozdíl chemických potenciálů ϕ . Základní teorii vzniku elektrické dvojvrstvy vypracoval **Helmholtz** a to na základně podobnosti s uspořádáním deskového kondenzátoru. Náboj částic tvořících jednu vrstvu zcela vykompenzoval opačný náboj druhé vrstvy. Teorie byla doplněna **Goüyem-Chapmanem**, podle kterých nejsou protiionty, kompenzující náboj vzniklý na povrchu koloidní částice, uspořádány v jedné plošné dvojvrstvě, ale vlivem difúze dochází k jejich rozmístění hlouběji do roztoku a potenciál tak plynule klesá. **Stern** následně do teorie zahrnul konečné rozměry iontů a jejich specifické neelektrické interakce. Elektrická dvojvrstva je rozdělena do dvou vrstev – plošné, vázané adsorpčními silami a těsně přiléhající k povrchu částice a vrstvy difúzní, tvořené ionty vázajícími se ve větší vzdálenosti od částice. Na rozhraní těchto dvou vrstev se ustanovuje potenciálový rozdíl, který se nazývá elektrokinetický nebo-li ζ -potenciál [5].

2. Příprava a vlastnosti nanočástic stříbra

Nejpopulárnější metodou přípravy disperze nanočástic stříbra je chemická redukce stříbrné soli pomocí vhodného redukčního činidla. K často používaným redukčním činidlům patří anorganické sloučeniny jako hydrazin a tetrahydridoboritan sodný. Mezi používaná organická redukční činidla patří citrát, formaldehyd a β D-glukóza.

Obecným problémem této metody může být vznik méně stabilních koloidů a vysoká polydisperzita částic. Stabilitu částic může ovlivnit přidání povrchově aktivní látky nebo polymeru. Velikost vzniklých částic může upravit vhodný výběr koncentrace stříbrné soli, reakční teplota a reakční doba.

Nejčastěji užívaným anorganickým redukčním činidlem je tetrahydridoboritan sodný. Monodisperzní nanočástice byly syntetizovány redukcí z dusičnanu stříbrného pomocí NaBH_4 , za použití polyvinylalkoholu jako stabilizačního činidla. Touto metodou byly vyrobeny nanočástice o velikosti 45nm [8].

Množství použitého NaBH_4 může také ovlivnit velikost vzniklých nanočástic. Pro přípravu nanočástic stříbra o velikosti $< 10\text{nm}$ byl zjištěn molární poměr $\text{NaBH}_4 / \text{AgNO}_3$ 0,75. Při snaze o výrobu větších nanočástic se poměr NaBH_4 vůči AgNO_3 zvyšuje. Po překročení poměru 1,75 vzniká malé množství velkých nanočástic o velikosti 40 nm. Výsledky v práci H. J. Lee et al. tedy ukazují, že velikost nanočástic roste se zvyšující se koncentrací NaBH_4 [9].

Redukční činidlo NaBH_4 bylo také užito při syntéze nanočástic stříbra zapouzdřených v biologickém plášti. Jako biologická látka byl použit lyzozom ze slepičího vejce a velikost nanočástic se pohybovala okolo 18nm [1].

Druhým typem redukčních činidel jsou organické látky, především sacharidy. V poslední době se používá modifikace Tollensova procesu, kdy vhodné sacharidy nebo disacharidy redukují diamminstříbrný komplex. Tato syntéza je jednokroková, kdy vhodně zvoleným redukčním činidlem, koncentrací reaktantů na začátku syntézy a pH reakce lze velmi dobře ovlivnit velikost, tvar, disperzitu a stabilitu vzniklých nanočástic stříbra. Velikost nanočástic vytvořených touto metodou se typicky pohybuje v rozmezí 25-50nm [10][11][12].

V práci A. Panáčka et al. byly jako redukční činidla použity čtyři sacharidy, z toho dva monosacharidy (glukóza, galaktóza) a dva disacharidy (maltóza a laktóza). S měnicími se podmínkami a koncentracemi se měnila velikost vzniklých nanočástic, která se pohybovala v rozmezí 25-100 nm. Byla zde také potvrzena antibakteriální aktivita [10].

Redukčním činidlem diaminnstříbrného komplexu v práci L. Kvítka et al. byla D-maltóza. Cílem práce bylo popsat vliv přidané povrchově aktivní látky nebo polymeru na stabilitu a antibakteriální aktivitu vzniklých nanočástic stříbra [11].

3. Jílové minerály

Jílové minerály jsou jedny z nejrozšířenějších minerálů v horninovém systému zemské kůry. Jsou výraznou částí půdního horizontu a také jsou jednou z prvních surovin, které se lidstvo naučilo využívat.

Nomenklaturní komise AIPEA (Association Internationale Pour l'Étude des Argiles) a CMS (Clay Minerals Society) definují jíl, jako směsný přírodní materiál, primárně složený z jemně zrnitých minerálů, který je obecně plastický při přiměřeném obsahu vody a ztvdne po vysušení či vypálení. Jíl se skládá z fylosilikátů, což jsou silikáty s vrstevnatou strukturou. Dále mohou být v jílech obsaženy i jiné minerály a organické sloučeniny, které mohou jeho vlastnosti ovlivnit, či nikoliv. Nomenklaturní komise AIPEA (Association Internationale Pour l'Étude des Argiles) a CMS (Clay Minerals Society) dále definují pojem jílový minerál. Mezi jílové minerály patří všechny fylosilikáty a také další minerály, jako například minerály skupiny alofánu, některé hydroxidy, oxy-hydroxidy a oxidy, které poskytují jílu jejich plasticitu a které se vytvrzují po vysušení nebo vypálení.

Struktura fylosilikátů se skládá z tetraedrů $[TO_4]^{m-}$ a oktaedrů $[MA_6]^{n-}$. Jako T jsou značeny centrální kationty tetraedrů, nejčastěji jimi jsou Si^{4+} , ale také jimi mohou být Al^{3+} , Fe^{3+} , Ge^{4+} . Jako A jsou označovány anionty, mohou zde být O^{2-} , OH^- , F^- . Mezi fylosilikáty jsou řazeny tzv. planární fylosilikáty a tzv. neplanární fylosilikáty. Na rozdíl od planárních fylosilikátů, které obsahují spojitě dvojrozměrně periodické sítě tetraedrů a oktaedrů, dochází u neplanárních fylosilikátů k narušení fylosilikátové struktury např. ohnutím nebo cylindrickému svinutí.

Planární fylosilikáty jsou tvořeny vrstvami, které jsou složeny ze spojitých sítí tetraedrů a oktaedrů sdílením aniontů. Dvojrozměrně periodické sítě tetraedrů se skládají spojením tří vrcholů, přičemž čtvrtý vrchol směřuje na libovolnou stranu kolmo na rovinu sítě tetraedrů. Síť oktaedrů spolu sdílí vrcholy i poloviny hran. Spojením tetraedrů a oktaedrů např. vodíkovými vazbami nebo kationty s koordinační sférou, dochází k tvorbě vrstev. Prostor mezi vrstvami se nazývá mezivrství. Vrstva společně s mezivrstvím vytváří základní stavební jednotku fylosilikátů [13].

3.1 Montmorillonit

Montmorillonit patří do skupiny smektitů, které jsou tvořeny malými krystalky, jejichž struktura je složena z dioktaedrických nebo trioktaedrických vrstev v poměru 2:1, mezi nimiž může docházet k výměně kationtů [13].

Svůj název získal podle místa prvního objevení, a to roku 1947 ve městě Montmorillon ve Francii. Tvoří ho jemně zrnité, celistvé nebo zemité agregáty složené z mikroskopických destiček. Montmorillonit má nejčastěji šedou, bělavou, narůžovělou nebo nažloutlou barvu. Je matný, až zemitý. Montmorillonit se běžně vyskytuje jako hlavní součást horniny bentonitu. Vzniká při zvětrávání čedičových tufů a vulkanických skal. Objevuje se také při zvětrávání serpentinitů, vzácně na hydrotermálních žilách. Ve světě se nejvíce vyskytuje jako součást bentonitových ložisek a to ve Francii – Montmorillon, Wyoming – Green River, Slovensko – Kuzmice. V České republice se vyskytuje na několika lokalitách Brňany u Mostu, Doupovské hory, Ivančice, Krupka, Staré Ransko [14] [15].

Montmorillonit patří do skupiny dioktaedrických smektitů, má velmi proměnlivé složení. Obecným vzorcem montmorillonitu je $(M_x^+)^{ex}[(Si_8)^{tet}(M(III)_{4-x}M(II)_x)^{oct}O_{20}(OH_4)]^{x-}$,

kde M^+ je kationt obsažený v mezivrstvi, M (II) a M(III) jsou oktaedricky tvořené dvojmocné a trojmocné kationty [13].

Podle Mohsovy stupnice tvrdosti vykazuje montmorillonit tvrdost 1 až 2. Tento jíl má velmi široké využití a to hlavně z důvodu přítomnosti lehce vyměnitelných kationtů v mezivrstvi. Montmorillonit váže vodu a následně bobtná. Díky této vlastnosti nachází široké uplatnění např. jako flokulant ve vodních nádržích, k odstranění vzdušné vlhkosti, jako přísada do půdy, která je náchylná k vysychání, jako součást podestýlky pro hospodářská zvířata. Významnou součástí je také při těžbě ropy, kdy se přidává do bahna společně s vodou a zajišťuje tak viskózní prostředí a chlazení vrtáku. Po vypálení může jako přísada nacházet uplatnění v keramickém průmyslu. Používá se jako složka slévárenského písku, také jako proti spékavá látka v krmivech. Montmorillonit se užívá jako nosný materiál pro výrobu katalyzátorů. V průmyslu se využívá jako adsorbent těžkých kovů, ve farmacii k léčbě kožních problémů, je častým základem masek, zábalů a past [14] [15]

4. Nanokompozitní materiály

Nanokompozity jsou běžnou součástí přírody a uměle jsou připravovány již od 70. let 20. století. Nanokompozitním materiálem jsou označovány materiály v pevné fázi, které se skládají ze dvou nebo více různorodých složek, z nichž se alespoň jedna svými rozměry nepřesahuje velikost 100 nm. Důvodem současného rozvoje výroby a použití nanokompozitních materiálů je zlepšování jejich mechanických, fyzikálních a chemických vlastností oproti původnímu materiálu.

Nanokompozitní materiály můžeme rozdělit podle složení základní nosné matrice na kovové, polymerní nebo nanokompozity s keramickou maticí. Nanokompozity s kovovou maticí jsou kovové materiály, které výslednému kompozitu dávají vlastnosti jako je tuhost, pevnost a vodivost. Příměsi, svou velikostí v řádech nanometrů, mohou zvyšovat modul pevnosti a pružnosti materiálu, jeho odolnost proti otěru, korozi a stálost i za vyšších teplot. Tyto nanokompozity nalézají velké uplatnění v automobilovém, leteckém a kosmickém průmyslu, kde jsou na součástky kladeny extrémní nároky. Mezi nejčastěji užívané materiály pro kovové matrice jsou hliník, titan, měď, nikl a železo. Nejčastějšími příměsi těchto kompozitů jsou keramické nanočástice, whiskery nebo vlákna, především boridů, karbidů, křemičitanů a jejich směsí. Nanokompozity s keramickou maticí obsahují keramický nosič, jehož zásadními problémy jsou křehkost, nepoddajnost a elektrická nevodivost. Díky kovovým příměsím se zmíněné vlastnosti výsledného materiálu zlepšují. Nanokompozity využívající polymerní maticí jsou rozšířeny jako konstrukční a funkční materiál užívaný v řadě výrobních průmyslových oborů. Polymery mají mnoho výhod, jako nízká energetická náročnost výroby, snadná opracovatelnost, barvitelnost, korozní odolnost, ale potýkají se také s velkým množstvím nevýhod, a to je nízká mechanická pevnost, vysoká tepelná roztažnost, stárnutí a hořlavost. V roce 1970 se začaly jako nanorozměrové příměsi používat přírodní jílové polysilikátové materiály, jako jsou bentonit nebo montmorillonit. Další příměsi, které se často užívají, jsou grafit, uhlíková vlákna, nanočástice různých oxidů: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , polovodičové materiály: ZnS, CdS a kovy: Au, Pt, Pd [16].

4.1 Nanokompozitní materiály obsahující nanočástice stříbra

Nanokompozitní materiály obsahující nanočástice stříbra jsou v současné době komerčně a aplikačně jedním z nejrozšířenějších typů kompozitních materiálů. Nanočástice Ag nabízí široké spektrum využití a to nejenom díky svým elektrickým vlastnostem, ale především díky antibakteriálním a katalytickým účinkům [16].

Malá velikost nanočástic stříbra umožňuje snadný průnik do buněčné stěny mikroorganismů. Předpokládá se, že volné stříbrné ionty, uvolňující se z povrchu nanočástice, mohou reagovat s SH skupinami proteinů a tímto narušovat produkci ATP a následně zamezovat replikaci DNA bakteriální buňky. Nicméně, je třeba zdůraznit, že jednoznačný mechanismus biologického účinku nanočástic stříbra na bakterie zatím není znám [17].

Díky antibakteriálním vlastnostem jsou nanočástice stříbra užívány jako léčiva. K orálnímu užití jsou v dnešní době vyráběny koloidní roztoky obsahující nanočástice stříbra, dále jsou na trhu k dostání masti a obvazy obsahující nanočástice tohoto kovu, které jsou vhodné k léčbě hnisavých ran a popálenin. Další uplatnění nalézají nanočástice stříbra v textilním průmyslu, kde se opět využívá jejich antibakteriálních vlastností při potlačování zápachu takto modifikovaných materiálů [16].

Zachycením nanočástic Ag na inertní matici lze také předcházet jejich agregaci, která je nežádoucí hlavně v důsledku snížení antibakteriální aktivity takto agregovaných nanočástic. Tento trend byl pozorován mimo jiné i v práci G. A. Martínez-Castanóna, ve které byla srovnávána antibakteriální aktivita nanočástic Ag o průměrných velikostech 7 nm, 29 nm a 89 nm. Nejvyšší antibakteriální aktivita byla prokázána u nanočástic o velikosti 7 nm [18].

Inertní matrice vhodná pro imobilizaci nanočástic Ag může být jak anorganické tak i organické povahy. V poslední době jsou z anorganických látek nejvíce zkoumány především jílové materiály [3][19][20] a zeolity [21].

Jílové minerály (kaolinit a montmorillonit) jakožto nosiče, ve své práci využíval Toskarský et al., který metodami molekulového modelování prokázal, že silikátové vrstvy ve struktuře jílu při interakci s nanočásticemi Ag nepodléhají významné deformaci na rozdíl od samotných nanočástic Ag ukotvených na povrchu, vykazující deformaci struktury a vazebné geometrie v závislosti na jejich velikosti. Je také

zajímavé, že nanočástice stříbra se vytvořili pouze na povrchu kaolinitu, nezakomponovali se do jeho struktury. U montmorillonitu došlo také k převážnému navázání na povrch substrátu, jen část nanočástic byla prokázána v mezivrstevném prostoru. Výpočty bylo dále prokázáno, že stabilita kompozitu kvantifikována velikostí adhezní energie, klesá s rostoucí velikostí částic [3].

Zeolit je hlinitokřemičitý minerál, který díky své poréznosti a prostorovému uspořádání umožňuje dehydrataci, výměnu iontů a absorpci molekul různých velikostí, aniž by došlo k narušení struktury. Díky těmto vlastnostem se stal vhodným pevným substrátem pro navázání nanočástic stříbra, jak na povrchu zeolitu, tak i pro zakomponování nanočástic stříbra do struktury zeolitu, kde se velikost nanočástic pohybovala v rozmezí 2.12 – 3.11 nm [21].

Vlastnosti nanokompozitů závisí velkou mírou na způsobu jejich přípravy. Obecně lze metody přípravy rozdělit na dva typy – přímou redukci Ag^+ iontů zachycených na povrchu matrice vhodným redukčními činidly nebo lze využít adsorpci předem připravených nanočástic Ag z jejich vodné disperze. V případě první zmíněné metody jde velmi často v prvním kroku o prostou adsorpci Ag^+ iontů na povrchu vhodného nosiče s následnou redukcí těchto iontů pomocí vhodných redukčních činidel, kterými mohou být například tetrahydridoboritan sodný, hydrazin, formaldehyd či redukující cukry [22]. V posuzování vlastností připravených materiálů je velmi důležitá jejich stabilita a to především z pohledu míry jejich afinity k nosiči. Tuto afinitu lze často zvýšit modifikací povrchu nosiče, či modifikací povrchu nanočástic vhodnými polymerními linkery, obsahujícími ve své struktuře současně atomy s vysokou afinitou k povrchu nosiče tak k povrchu kotvené nanočástice. Takovými atomy v případě nanočástic Ag bývá nejčastěji síra nebo dusík (v molekule např. chitosanu, polyethyleniminu) [23][9]. Chitosan (CS) byl použit při výrobě nanokompozitních povlaků, které poté byly nanoseny na textilie za účelem antimikrobiální léčby. Kompozity prokazovaly vysokou antimikrobiální účinnost a dobrou stabilitu [23]. Díky existenci volného elektronového páru na atomu dusíku v molekule polyethyleniminu (PEI) lze tento polymer použít nejen jako linker ale současně i jako redukční činidlo. Nicméně, i přes tuto skutečnost je pro usnadnění generace nanočástic Ag do systému při redukci přidáván například tetrahydridoboritan sodný. Takto byla připravená vodná disperze nanočástic Ag stabilizovaných molekulami PEI v práci H. J. Lee. Redukce byla prováděna za pokojové teploty. Bylo zjištěno, že velikost

vzniklých nanočástic souvisí s množstvím použitého PEI v systému. Při použití nízké (0,001wt%) a vysoké (0,04wt%) koncentrace PEI vzniklo krom velké frakce částic pohybujících se svou velikostí pod 10 nm také množství částic, jejichž velikost se pohybovala v rozmezí 20-40 nm. Při použití střední koncentrace PEI (0,01wt%) došlo ke značnému snížení polydisperzity vyredukovaných nanočástic. Zvýšenou polydisperzitu nanoAg v případě dvou mezních koncentrací lze vysvětlit nedostatečnou stabilizací systému (v případě nízké koncentrace PEI) a následnou tvorbou agregátů, zvýšená koncentrace PEI pak podle autorů vede k urychlení nukleace a růstem rozměru nanočástic až na velikost 40 nm [9].

PEI lze též využít jako linker při výrobě a následné modifikaci netkaných textilií. P. Wang et al. připravili hybridní materiál typu AgNPs/(polyvinylalkohol PVA/PEI). TEM snímky dokládají téměř homogenní pokrytí vláken nanočásticemi Ag o průměrné velikosti pohybující se kolem 7 nm, přičemž přítomností PEI došlo navíc i ke zvýšení stability ve vodném prostředí modifikovaných vláken [24].

Obdobný materiál připravil se svým týmem i K. H. Wu. Cílem jejich snažení bylo vyvinutí polopropustné membrány (PVA/PEI) impregnované nanočásticemi stříbra, disponující silnými antibakteriálními účinky [25].

Novou metodu pro výrobu vysoce katalyticky aktivního a stabilního kompozitu obsahujícího stříbro zveřejnili A. M. Signori et al. ve svém článku. Jedná se o využití PEI za přítomnosti větvených alkylů a alkoholů, ve snaze zvýšit hydrofobní charakter výsledného systému. Vytvořený nanokompozit byl použit jako katalyzátor při redukci p-nitrofenolu. Bylo zjištěno, že z dosud zveřejněných nanokompozitních materiálů nejvyšší katalytický efekt vykazoval derivát označený jako E11-Ag-NP (ethanolický-oktyl derivát) ($k_1=0,57 \text{ s}^{-1}\text{m}^{-2}\text{L}$). Výsledky ukazují, že kombinace polymeru, který stabilizuje vzniklé nanočástice stříbra v kompozitu a využití hydrofobních vlastností zakomponovaných funkčních skupin, má velký vliv na projevenou katalytickou aktivitu [26].

PRAKTICKÁ ČÁST

5. Použité chemikálie a vybavení

5.1 Chemikálie

Jako prekurzor nanočástic Ag byl použit dusičnan stříbrný (99,9% Sigma-Aldrich). PEI (p.a. Sigma-Aldrich) o relativních molekulových hmotnostech 800, 25 000 a 750 000 byl použit jako linker, spojující nanočástice s povrchem jílové matrice, přičemž tento polymer zároveň plnil funkci redukčního činidla při přípravě nanočástic Ag. Heptahydrát síranu železnatého (p. a. Lachema) byl použit pro generaci magnetických nanočástic Fe₂O₃. Kyselina dusičná (p. a. 65% Lach-Ner) a kyselina chlorovodíková (p. a. 35% Lach-Ner) byla použita pro mineralizaci připravených vzorků.

Pro ověření katalytické aktivity připravených kompozitních materiálů byl použit 4-nitrofenol (99,5% Sigma-Aldrich), tetrahydridoboritan sodný (98% Ladrich) a hydroxid sodný (p. a. Penta).

5.2 Přístroje a zařízení

Navážky byly naváženy na analytických vahách Schoeller Pharma Prague. Kompozity byly připravovány za stálého míchání na magnetické míchačce s tepelným činidlem SI Analytics. Připravené vzorky byly sušeny v sušárně Binder 531. Množství obsaženého stříbra a železa v kompozitech bylo stanoveno pomocí atomové absorpční spektroskopie na spektrofotometru ContrAA 300 Analytik Jena. Při úpravě vzorků byla použita centrifuga Hettich Eba 20. Zeta-potenciál byl měřen na Zeta Potential Analyzer Zeta Plus. Měření modelové reakce pro studium katalytické aktivity bylo měřeno na spektrofotometru Specord S600 Analytik Jena. SEM snímky byly pořízeny skenovacím elektronovým mikroskopem Hitachi SU6600 (Hitachi, Japan), SEM snímky připravených transmisního elektronového mikroskopu JEM 2010 (Jeol, Japan).

6. Pracovní postup

6.1 Příprava kompozitů

Pro přípravu kompozitních materiálů byl ve všech případech jako matrice použit jílový minerál montmorillonit (MMT), Ivančice, Česká republika o složení: (Ca 0,12; Mg 0,07; Na 0,09; K 0,03)(Al 1,25; Fe³⁺ 0,23; Mg 0,5; Ti 0,09)(Si 3,99; Al 0,01)O₁₀(OH)₂. Jako linker byl použit polyethylenimin, který díky volným elektronovým párům vyskytujících se na atomech dusíku zároveň sloužil jako redukční činidlo. Byl studován vliv použitého PEI v závislosti na jeho relativní molekulové hmotnosti (800, 25 000, 750 000) na vlastnosti připravených kompozitních materiálů.

6.1.1 Příprava kompozitu Ag-PEI(Mr)@MMT

Na analytických vahách bylo naváženo 0,5 g montmorillonitu, který byl přidán k 25 ml předem vyhřátého roztoku PEI o koncentraci 6,0 hm %. Reakce probíhala za stálého míchání na magnetické míchačce s tepelným čidlem, přičemž teplota byla udržována na konstantní hodnotě 80 °C. Modifikace byla ukončena po 30 minutách. Po uplynutí této doby, byla směs nejprve dekantována destilovanou vodou a poté zfiltrována a na filtru důkladně promyta destilovanou vodou tak, aby byly odstraněny zbytky slabě vázajícího se PEI. PEI modifikovaný jíl byl následně převeden do 25 ml vyhřátého roztoku dusičnanu stříbrného o koncentraci 0,1 mol·l⁻¹. Reakce probíhala za stálého míchání při teplotě 80 °C po dobu 30 minut. Během reakce došlo ke změně zbarvení materiálu na tmavě hnědou barvu. Směs byla následně dekantována destilovanou vodou a poté důkladně promyta na filtru tak, aby byly odstraněny případné slabě vázající se nanočástice Ag. Takto připravený materiál byl převeden na Petriho misku a sušen v sušárně při 100 °C. Totožným způsobem byly připraveny všechny tři typy kompozitů Ag-PEI(Mr)@MMT, lišící se v molární hmotnosti použitého PEI.

6.1.2 Příprava kompozitu Fe₂O₃-PEI(Mr)@MMT

Syntéza magnetického Fe₂O₃-PEI(Mr)@MMT byla provedena obdobně jako výše zmíněná syntéza Ag-PEI(Mr)@MMT kompozitního materiálu. Na analytických vahách bylo odváženo 0,5 g práškového MMT a toto množství bylo kvantitativně převedeno do předem vyhřátého roztoku PEI o koncentraci 6,0 hm %. Po 30 minutách

byl modifikovaný jííl zfiltrován a po důkladném oplach destilovanou vodou opět kvantitativně převeden do 25 ml předem vyhřátého roztoku heptahydrátu síranu železnatého o koncentraci $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Reakce probíhala za stálého míchání 30 minut, teplota byla udržována na $80 \text{ }^\circ\text{C}$ a zbarvení materiálu se měnilo přes tmavě zelenou na černou barvu. Po ukončení reakce byl materiál zfiltrován a sušen 24 hod. při $100 \text{ }^\circ\text{C}$.

6.1.3 Příprava kompozitu Ag-Fe₂O₃-PEI(Mr)@MMT

Příprava kompozitu Ag-Fe₂O₃-PEI(Mr)@MMT probíhala spojením dvou předchozích postupů. Kompozit Fe₂O₃-PEI(Mr)@MMT byl převeden do roztoku PEI o koncentraci 6 hm % a teplotě $80 \text{ }^\circ\text{C}$, tak aby došlo k pokrytí tohoto materiálu vrstvou PEI, plnící roli linkeru spojující matrici a následně generované nanočástice Ag. Připravený materiál byl po filtraci a důkladném promytí převeden do $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ roztoku AgNO₃ vyhřátého na $80 \text{ }^\circ\text{C}$. V této fázi syntézy došlo ke generaci nanočástic Ag na povrchu magnetického materiálu. Následně byl materiál zfiltrován a sušen při teplotě $100 \text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 24 hod.

6.2 Stanovení obsahu stříbra a železa metodou AAS

Stanovení obsahu Ag a Fe bylo realizováno metodou atomové absorpční spektroskopie. Pro stanovení obsahu Ag bylo odváženo přibližně 0,01 g s přesností na 4 desetinná místa nanokompozitního materiálu. Navážka byla kvantitativně převedena do odměrných baněk o objemu 25 ml. Vzorky byly mineralizovány v 20% kyselině dusičné. Oddělení supernatantu od pevného jííl bylo realizováno pomocí centrifugy, kdy bylo odpipetováno přesně 5 ml z předem připravených odměrných roztoků. Obsah železa v kompozitech byl stanoven taktěž metodou AAS. Mineralizace vzorků v případě stanovení železa byla provedena v kyselině chlorovodíkové. Pro oddělení pevné fáze od zbytku roztoku byla i v těchto případech použita centrifuga. Stanovení bylo provedeno metodou kalibrační křivky v rozsahu 0,25 – 2,00 mg Ag/L.

6.3 Studium katalytické aktivity

Ke studiu katalytických vlastností připravených kompozitních materiálů byla vybrána modelová reakce redukce 4-nitrofenolu tetrahydridoboritanem sodným. Bylo připraveno 200 ml 10^{-4} mol·l⁻¹ roztoku 4-nitrofenolu, který byl převeden do kádinky umístěné na elektromagnetické míchačce. Pro úpravu pH bylo přidáno pár kapek 0,5 mol·l⁻¹ NaOH tak, aby pH výsledného systému bylo rovno přibližně 10. Následně bylo do systému přidán katalyzátor v takovém množství, aby byl obsah Ag ve všech provedených měřeních konstantní. Do kyvety bylo odebráno 1,8 ml směsi a do reakčního systému následně přidáno 0,2 ml tetrahydridoboritanu sodného o koncentraci 0,1 mol·l⁻¹. Spektra byla zaznamenávána v rozsahu vlnových délek 300 – 600 nm. Rychlostní konstanty byly stanoveny z poklesu absorbance 4-nitrofenolu při 415 nm v čase. Rychlostní konstanta pro jednotlivá měření byla získána ze směrnice závislosti $\ln(A) = f(t)$, kde t je čas a A je absorbance.

7. Výsledky

Povrch MMT nelze s úspěšností modifikovat pouhou adsorpcí nanočástic Ag z jejich vodné disperze a to z důvodu záporného náboje vrstev jílu. V důsledku elektrické repulze mezi záporně nabitými nanočásticemi Ag a záporným povrchem MMT dochází k zachycení pouze nepatrného množství Ag na nemodifikovaném jílu, přičemž afinita částic, které jsou zachyceny je z diskutovaných důvodů velmi malá. Povrch PEI modifikované matrice je nabit kladně, jak je doloženo měřením zeta-potenciálu na Zeta Potential Analyzer Zeta Plus a uvedeno v tabulce č. 1 Nemodifikovaný MMT disponoval hodnotou ζ -potenciálu rovnou -11 mV, přičemž materiál pokrytý PEI měl ζ -potenciál roven přibližně 7 mV. Kladný náboj byl rovněž zjištěn v případě nanokompozitních materiálů obsahujících nanočástice Ag i oxidu železitého.

Tab. 1. ζ -potenciály jednotlivých kompozitů

	ζ -potenciál [mV]
MMT	-11,0
PEI(800)@MMT	7,5
PEI(25 000)@MMT	7,3
PEI(750 000)@MMT	7,0
Ag-PEI(800)@MMT	27,0
Ag-PEI(25 000)@MMT	38,9
Ag-PEI(750 000)@MMT	38,5
Fe ₂ O ₃ -PEI(800)@MMT	10,6
Fe ₂ O ₃ -PEI(25 000)@MMT	12,2
Fe ₂ O ₃ -PEI(750 000)@MMT	8,4
Ag-Fe ₂ O ₃ -PEI(800)@MMT	18,5
Ag-Fe ₂ O ₃ -PEI(25 000)@MMT	18,0
Ag-Fe ₂ O ₃ -PEI(750 000)@MMT	21,7

7.1 Charakterizace kompozitů pomocí AAS

Obsah kovů (Ag, Fe) v kompozitních materiálech byl stanoven metodou atomové absorpční spektroskopie. Stanovené koncentrace byly přepočteny na obsah stříbra, resp. železa připadající na 1 g materiálu. Výsledky stanovení jsou uvedeny v tabulce č. 2-3.

Tab. 2. Obsah stříbra na jednotlivých kompozitech

Název kompozitu	Obsah Ag
Ag-PEI(800)@MMT	100,6 mg·g ⁻¹
Ag-PEI(25 000)@MMT	126,2 mg·g ⁻¹
Ag-PEI(750 000)@MMT	134,9 mg·g ⁻¹
Ag-Fe ₂ O ₃ -PEI(800)@MMT	83,1 mg·g ⁻¹
Ag-Fe ₂ O ₃ -PEI(25 000)@MMT	84,6 mg·g ⁻¹
Ag-Fe ₂ O ₃ -PEI(750 000)@MMT	86,1 mg·g ⁻¹

Z předložených dat obsahu Ag a Fe v kompozitním materiálu je evidentní vliv rozdílných typů PEI použitých k modifikaci povrchu jílu. V případě, kdy byl k modifikaci použit PEI o relativní molekulové hmotnosti 800, bylo stanovené množství Ag připadající na 1 g nanokompozitu rovno 100,6 mg. V případě dalších dvou typů PEI vzrostl obsah Ag o přibližně 25 % ($M_r(\text{PEI}) = 25\ 000$), resp. o 34 % ($M_r(\text{PEI}) = 750\ 000$) proti obsahu Ag u nanokompozitu modifikovaného PEI o nejnižší molekulové hmotnosti. V případě kompozitů, obsahujících ve své struktuře navíc Fe₂O₃ byl taktéž zjištěn nárůst v obsahu Ag v řadě zvyšující se relativní molekulovou hmotností PEI, avšak tento nárůst nebyl tak markantní, jako u nanokompozitů neobohacených o tento oxid. Z tabulky č. 2. je taktéž patrný pokles v obsahu Ag v případě nanokompozitů obsahujících pouze nanočástice Ag proti kompozitům obsahujících navíc Fe₂O₃. Tento pokles lze vysvětlit patrně snižující se plochou povrchu materiálu s přibývajícím počtem vrstev PEI.

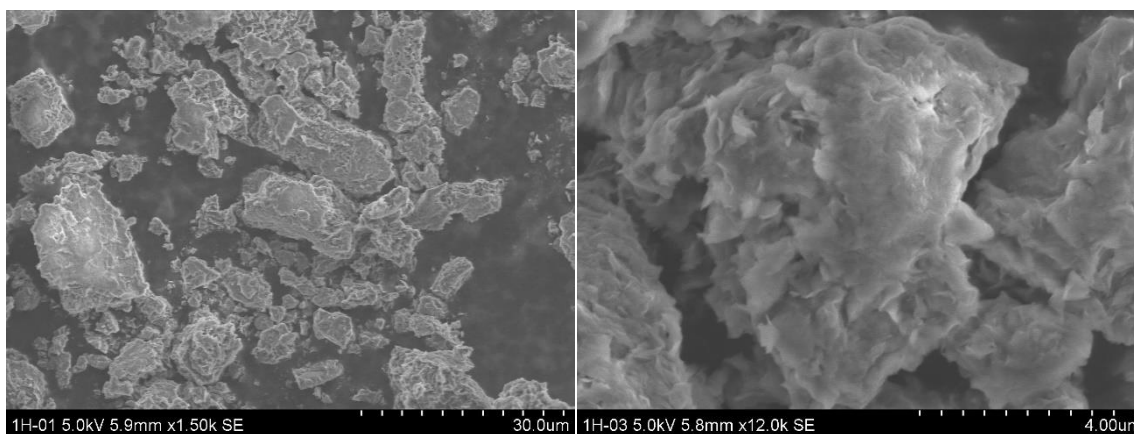
Tab. 3. Obsah železa na jednotlivých kompozitech

Název kompozitu	Obsah Fe
Fe-PEI(800)@MMT	21,5 mg·g ⁻¹
Fe-PEI(25 000)@MMT	39,2 mg·g ⁻¹
Fe-PEI(750 000)@MMT	74,2 mg·g ⁻¹
Ag-Fe ₂ O ₃ -PEI(800)@MMT	19,7 mg·g ⁻¹
Ag-Fe ₂ O ₃ PEI(25 000)@MMT	22,5 mg·g ⁻¹
Ag-Fe ₂ O ₃ -PEI(750 000)@MMT	48,3 mg·g ⁻¹

Tabulka č. 3. demonstruje obsah Fe zjištěný v nanokompozitech metodou AAS. Podobně jako u Ag je i v těchto případech zaznamenán nárůst v obsahu Fe se zvyšující se relativní molekulovou hmotností použitého PEI.

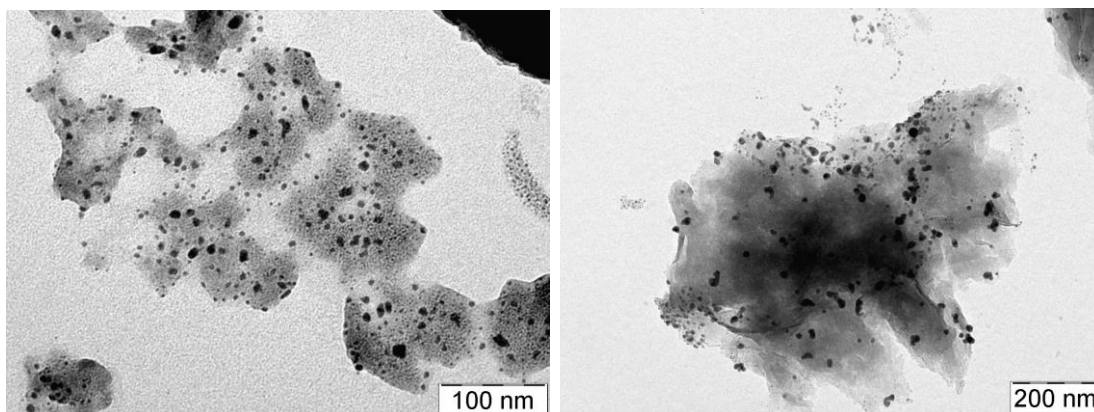
7.2 Charakterizace připravených nanokompozitních materiálů

Připravené nanokompozity byly charakterizovány pomocí transmisního a skenovacího elektronového mikroskopu. TEM snímky byly pořízeny doc. RNDr. Alešem Panáčkem, Ph.D., SEM snímky Mgr. Janou Stránskou.

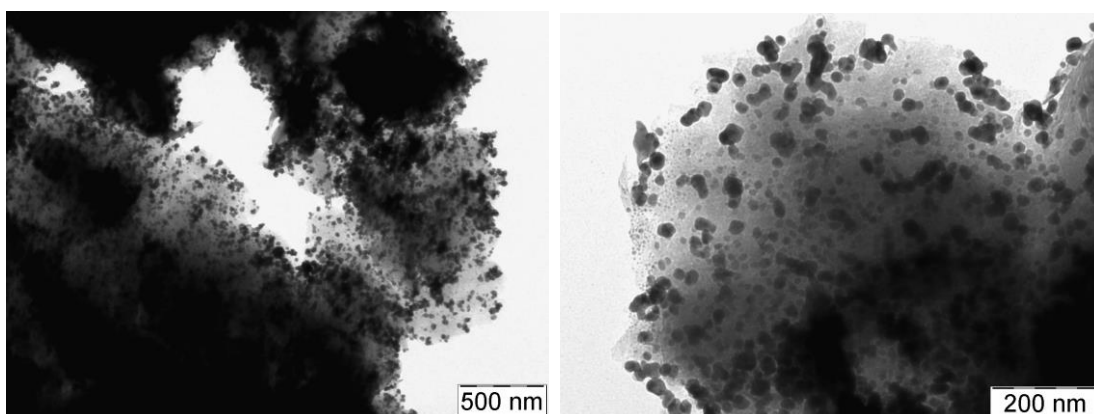


Obr. 1. SEM snímky nemodifikovaného MMT

Na obrázku č. 1 je zobrazen SEM snímek typické destičkovité struktury nemodifikovaného jílového minerálu MMT.

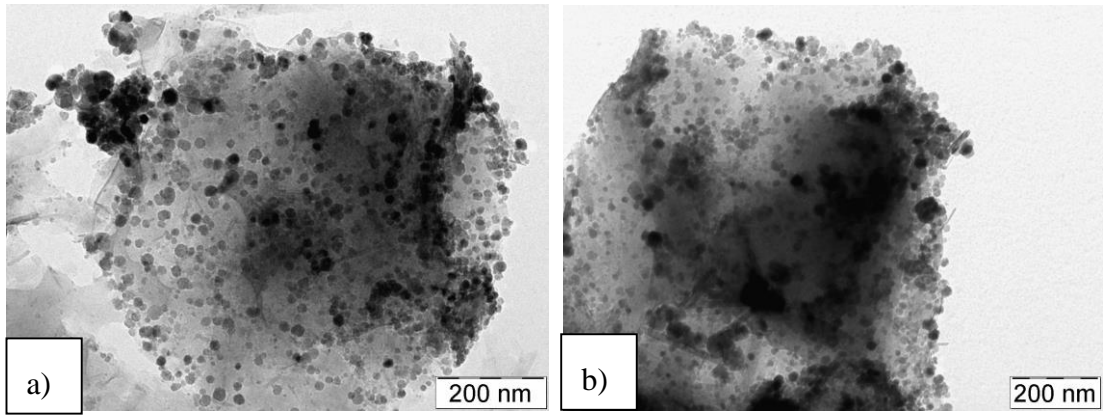


Obr. 2. TEM snímky Ag-PEI(800)@MMT



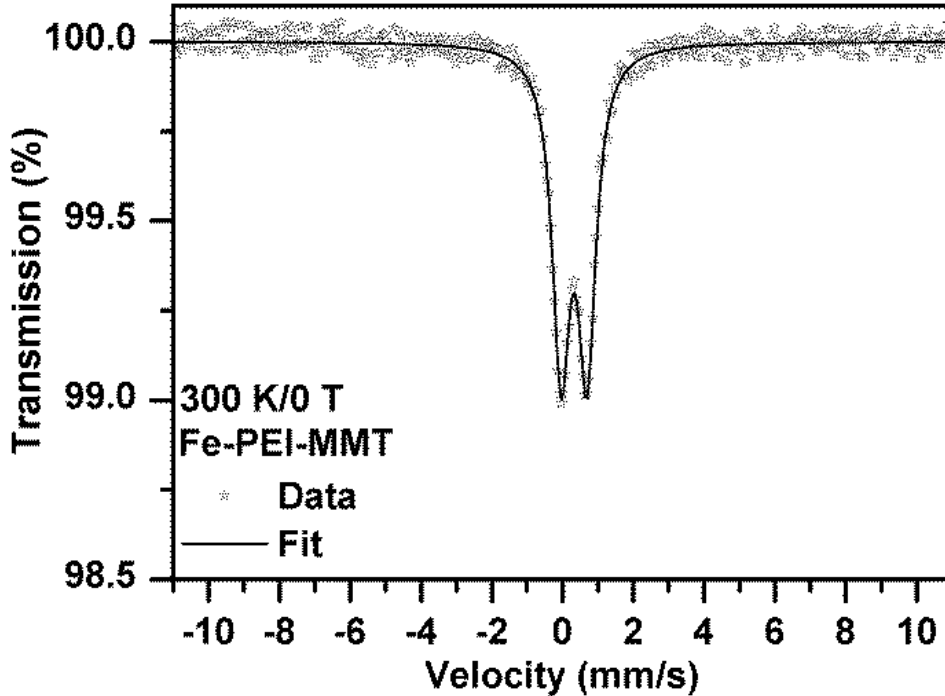
Obr. 3. TEM snímky Ag-PEI(25 000)@MMT

Pořízené TEM snímky Ag-PEI(Mr)@MMT nanokompozitů jasně prokazují přítomnost nanočástic stříbra na povrchu jílového minerálu. Kompozit Ag-PEI(800)@MMT obsahoval nanočástice o velikosti pohybující se v rozmezí 10 nm až 40 nm. Kompozit, který byl připraven s použitím PEI o relativní molekulové hmotnosti 25 000, obsahoval částice o velikosti pohybující se mezi 20 - 50 nm. Na vyobrazených snímcích jsou pozorovatelné rozdíly v rozložení a hustotě vzniklých nanočástic, přičemž při použití PEI o vyšší molekulové hmotnosti byla hustota pokrytí povrchu nanočásticemi Ag vyšší než při užití PEI s nižší relativní molekulovou hmotností.

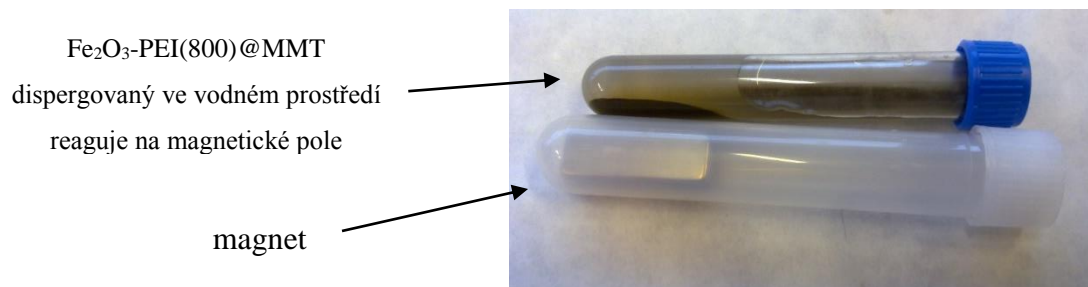


Obr. 4. TEM snímky a) $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-PEI}(800)\text{@MMT}$ b) $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-PEI}(25\ 000)\text{@MMT}$

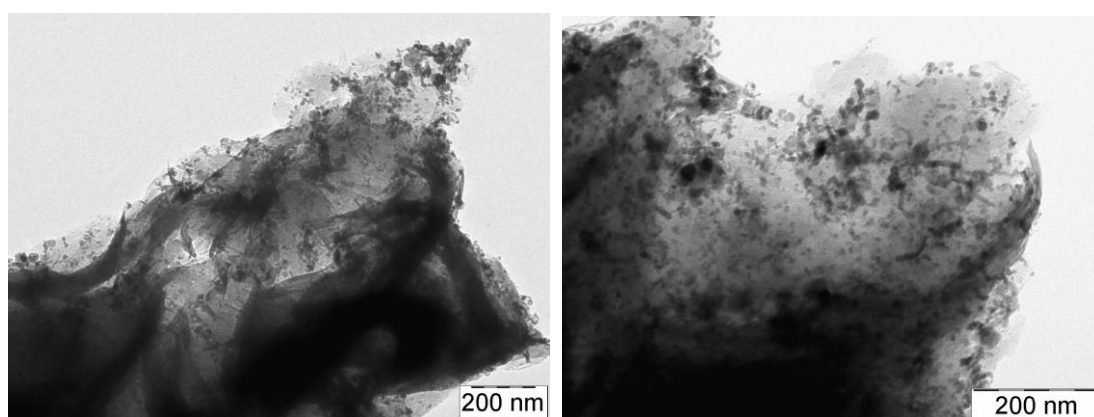
Na snímcích 4 a, b lze vidět povrchy MMT modifikované s pomocí PEI o molekulové hmotnosti 800 a 25 000, které jsou pokryté superparamagnetickými nanočásticemi $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Tento oxid byl identifikován na základě Mössbauerovy spektroskopie (obr. 5). Spektrum bylo změřeno doc. Mgr. Jiřím Tučkem, Ph.D. Velikost zachycených magnetických nanočástic oxidu železa se pohybovala v rozmezí 15-20 nm.



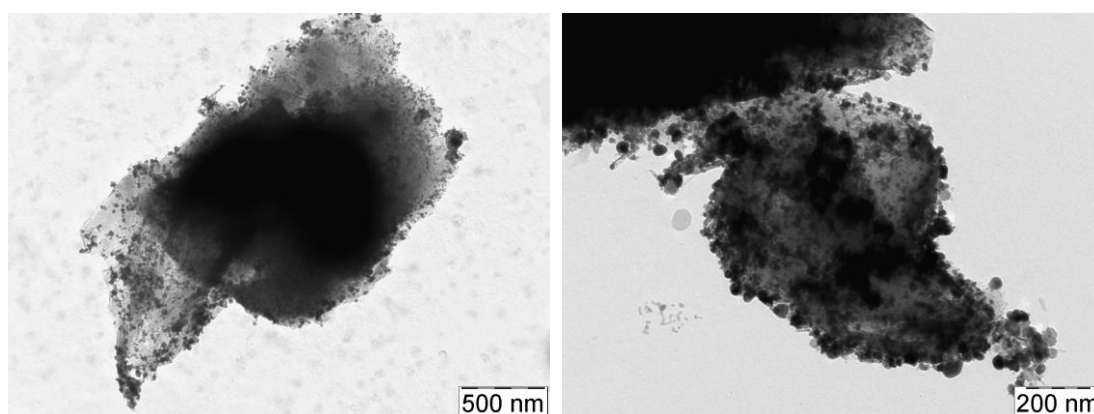
Obr. 5. Mössbauerovo spektrum



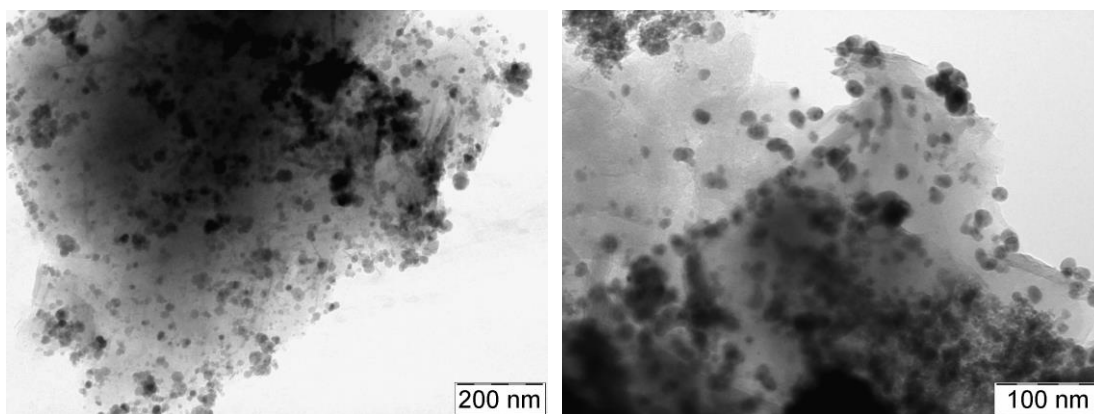
Obr. 6. Projev magnetických vlastností $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-PEI}(800)\text{@MMT}$ dispergovaného ve vodném prostředí



Obr. 7. TEM snímky Ag- $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-PEI}(800)\text{@MMT}$



Obr. 8. TEM snímky Ag- $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-PEI}(25\ 000)\text{@MMT}$

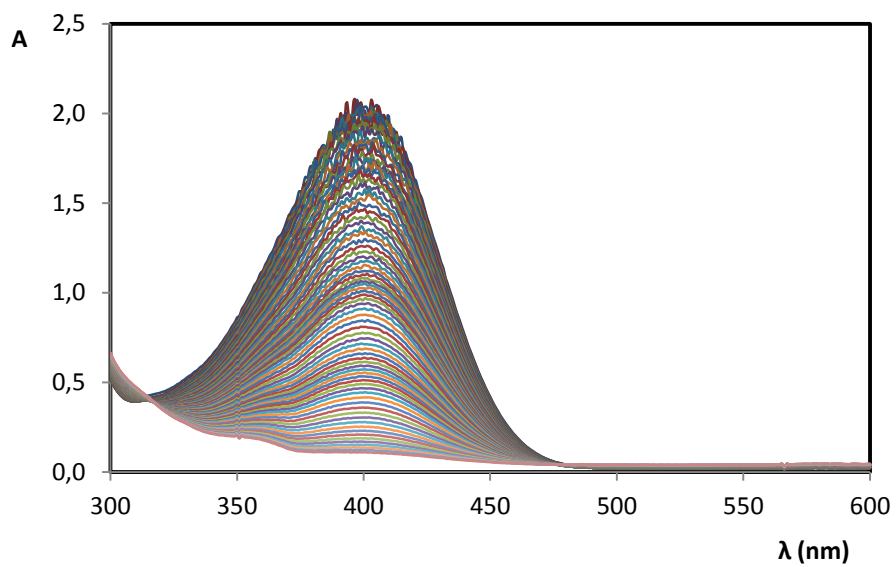


Obr. 9. TEM snímky Ag- Fe₂O₃-PEI(750 000)@MMT

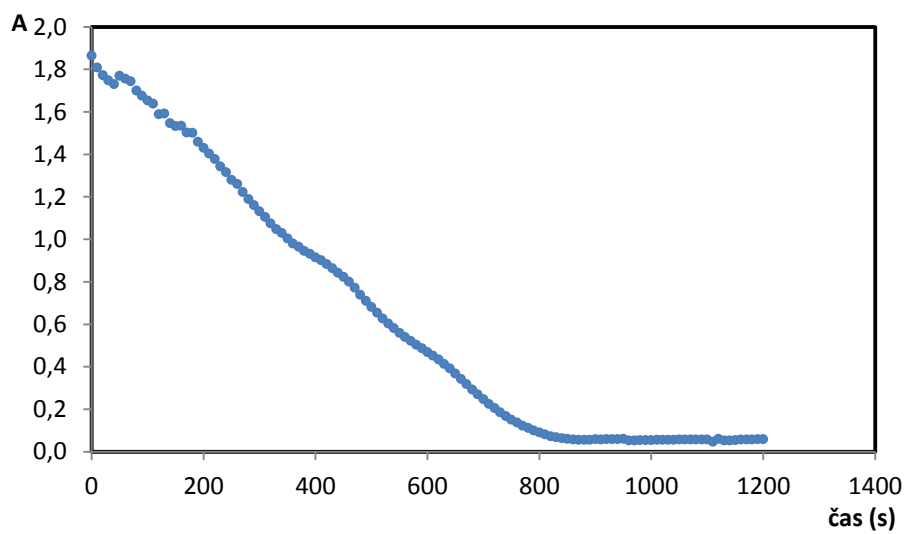
Obrázky č. 7, 8 a 9 ukazují výsledný nanokompozit obsahující jak nanočástice Ag, tak i nanočástice oxidu železa γ -Fe₂O₃.

7.3 Studium katalytické aktivity

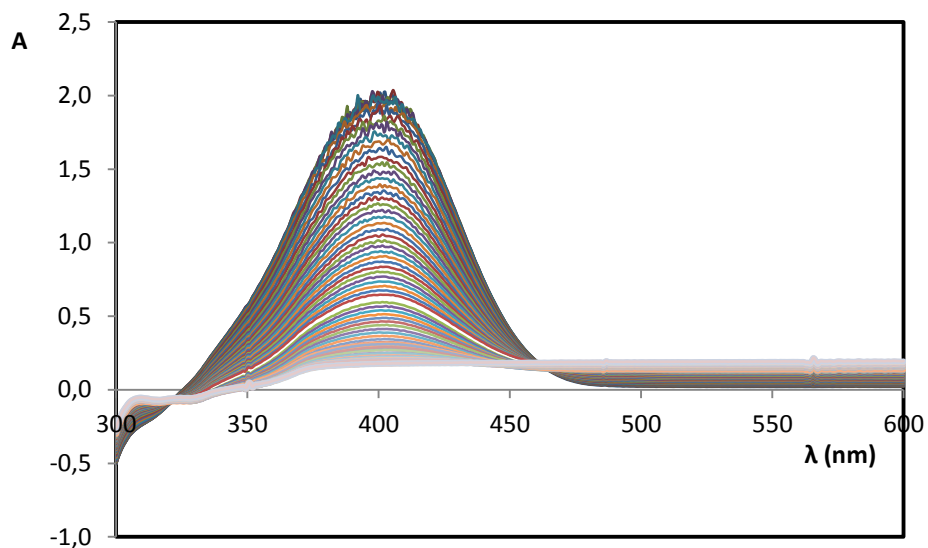
Pro studium katalytické aktivity připravených kompozitů byla použita modelová reakce redukce 4-nitrofenolu tetrahydridboritanem sodným v zásaditém prostředí. Rychlostní konstanta redukce byla vypočítána na základě sledování poklesu absorbance 4-nitrofenolu v čase při 415 nm. Uvedenou reakci lze z důvodu značného nadbytku redukčního činidla považovat za reakci pseudoprvního řádu. Navážky katalyzátoru byly zvoleny tak, aby ve směsi bylo zajištěno konstantní množství Ag. Průběh redukčního děje je zaznamenán na spektrech obr. 10, 12, 14 a 16.



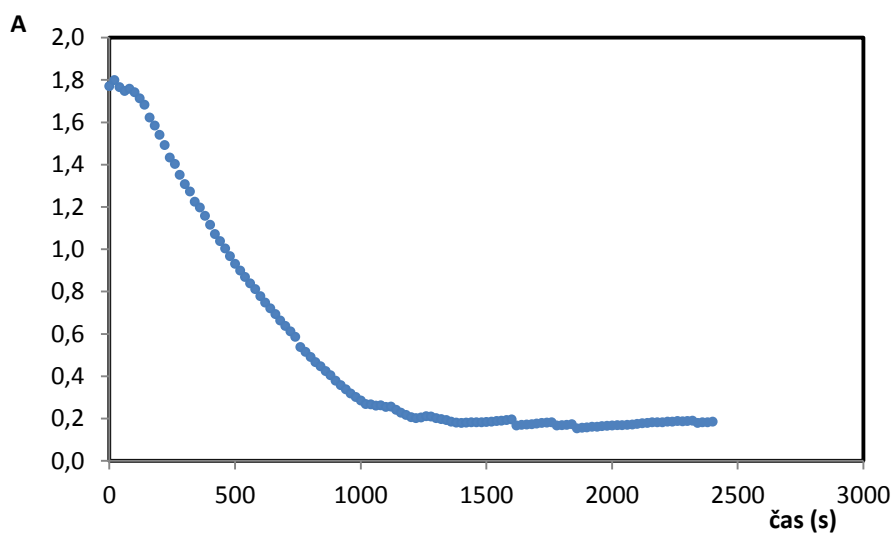
Obr. 10. Spektrum redukce 4-nitrofenolu při použití Ag-PEI(800)@MMT



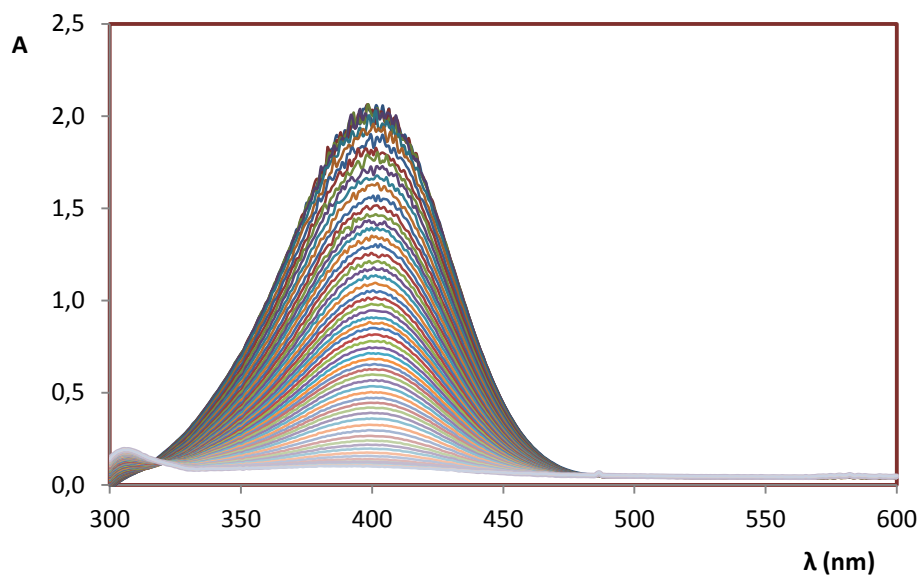
Obr. 11. Graf závislosti absorbance na čase, katalyzátor Ag-PEI(800)@MMT



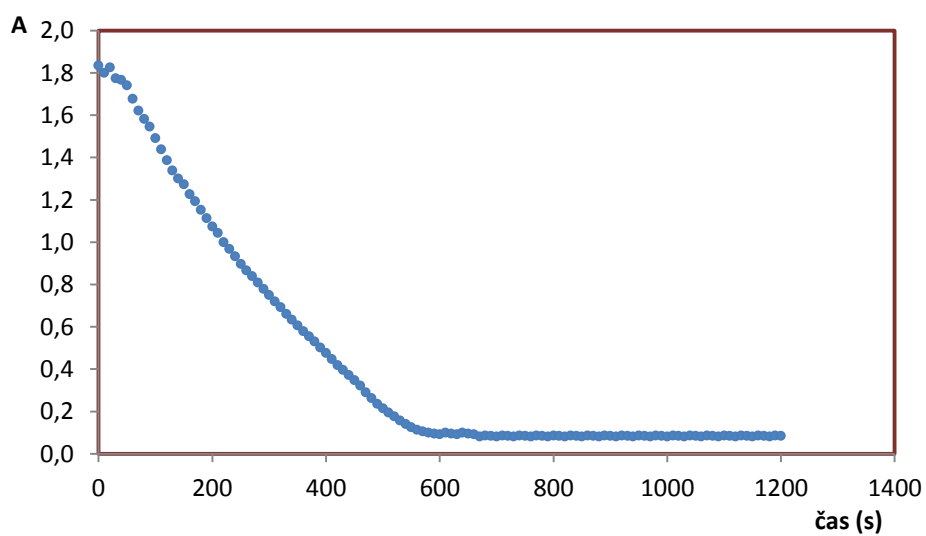
Obr. 12. Spektrum redukce 4-nitrofenolu při použití Ag-PEI(25 000)@MMT



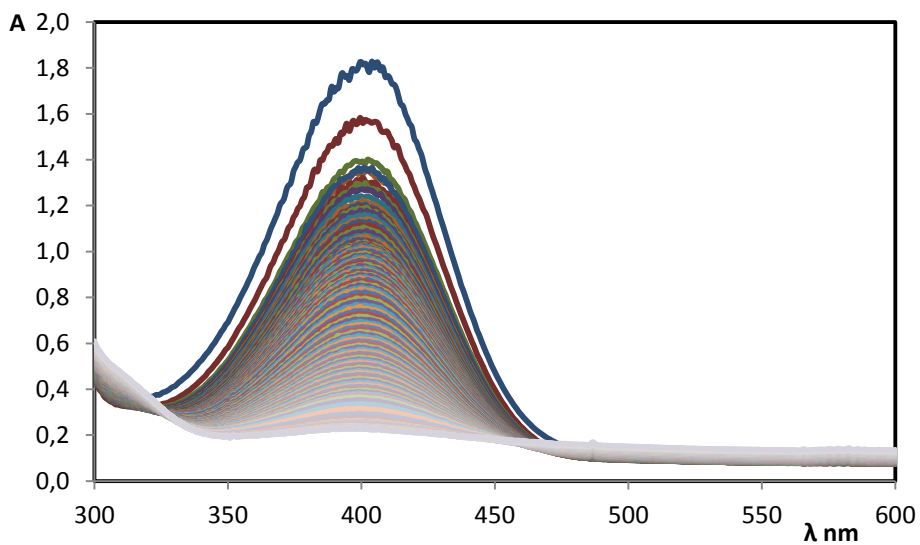
Obr. 13. Graf závislosti absorbance na čase, katalyzátor Ag-PEI(25 000)@MMT



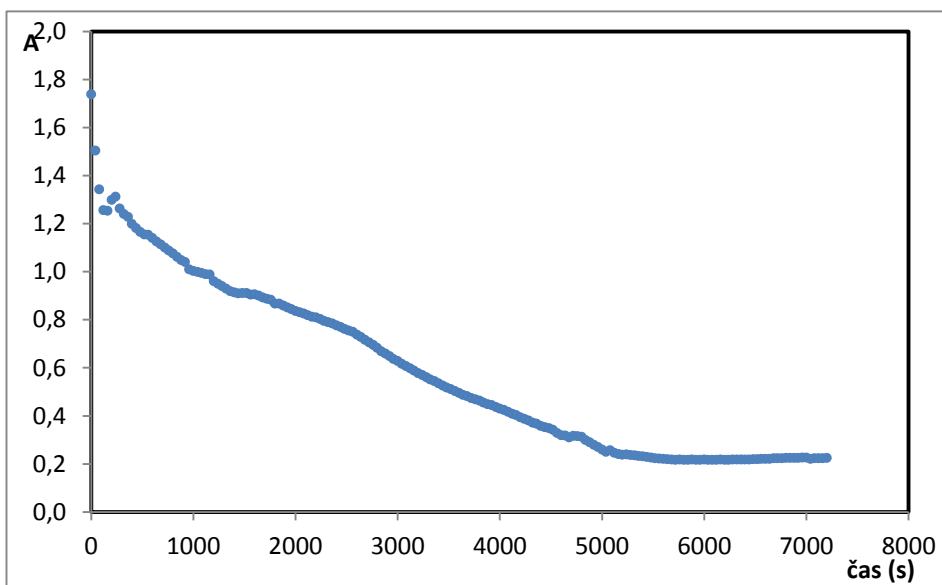
Obr. 14. Spektrum redukce 4-nitrofenolu při použití Ag-PEI(750 000)@MMT



Obr. 15. Graf závislosti absorpance na čase, katalyzátor Ag-PEI(750 000)@MMT



Obr. 16. Spektrum redukce 4-nitrofenolu při použití Ag-Fe₂O₃-PEI(750 000)@MMT



Obr. 17. Graf závislosti absorbance na čase, katalyzátor Ag-Fe₂O₃-PEI(750 000)@MMT

Kinetické křivky charakterizující pokles absorbance v čase jsou znázorněny v grafech na obrázcích č. 11, 13, 15 a 17. Hodnoty absorbance byly odečítány při vlnové délce 415 nm. Rychlostní konstanty byly určeny ze směrnice přímek linearizovaných závislostí a jsou uvedeny v tabulce č. 4.

Nanokompozity Ag-PEI(800)@MMT a Ag-PEI(750 000)@MMT vykazovaly velmi podobnou katalytickou aktivitu, rychlostní konstanty reakce byly v tomto případě rovny 0,0036 s⁻¹ a 0,0048 s⁻¹. Odlišnost jevíl nanokompozit Ag-PEI(25 000)@MMT, kdy rychlost reakce byla zhruba poloviční proti rychlosti reakce katalyzované Ag-PEI(800)@MMT.

Pro studium katalytické aktivity výsledného kompozitu obsahujícího současně nanočástice Ag i Fe₂O₃ byl vybrán kompozit Ag-Fe₂O₃-PEI(750 000)@MMT z důvodu výše diskutované nejvyšší katalytické aktivity. Stanovená rychlostní konstanta reakce je ale v tomto případě řádově nižší než u totožného avšak nemagnetického kompozitu. Toto snížení katalytické aktivity velmi pravděpodobně souvisí s nárůstem obsahu PEI ve vzorku, který může stéricky bránit kontaktu kovových nanočástic s molekulou 4-nitrofenolu.

Tab. 4. Přehled rychlostních konstant jednotlivých kompozitů

Kompozit	Rychlostní konstanta [s ⁻¹]
Ag-PEI(800)@MMT	0,0036
Ag-PEI(25 000)@MMT	0,0019
Ag-PEI(750 000)@MMT	0,0048
Ag-Fe ₂ O ₃ -PEI(750 000)@MMT	0,0003

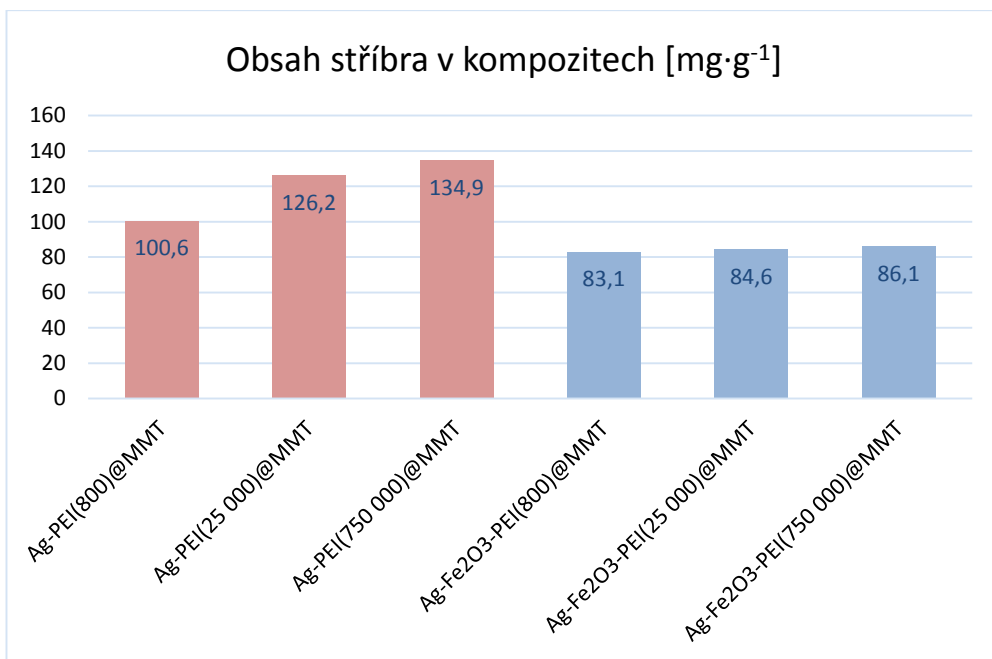
8. Diskuze výsledků

V předložené bakalářské práci jsou prezentovány výsledky studia přípravy magnetických nanokompozitních materiálů obsahujících nanočástice stříbra imobilizované na jílovém substrátu montmorillonitu. Nanočástice stříbra byly připraveny přímou redukcí Ag^+ zachycených na povrchu modifikovaného montmorillonitu, jehož povrch byl modifikován vrstvou PEI. Molekula PEI sloužila při těchto syntézách nejen jako redukční činidlo, díky existenci volných elektronových párů na atomech dusíku, ale současně i jako linker spojující nanočástici s povrchem matrice. Byly použity tři druhy PEI lišící se relativní molekulovou hmotností (800, 25 000, 750 000), přičemž byl zkoumán vliv tohoto polymeru na morfologii vzniklých částic.

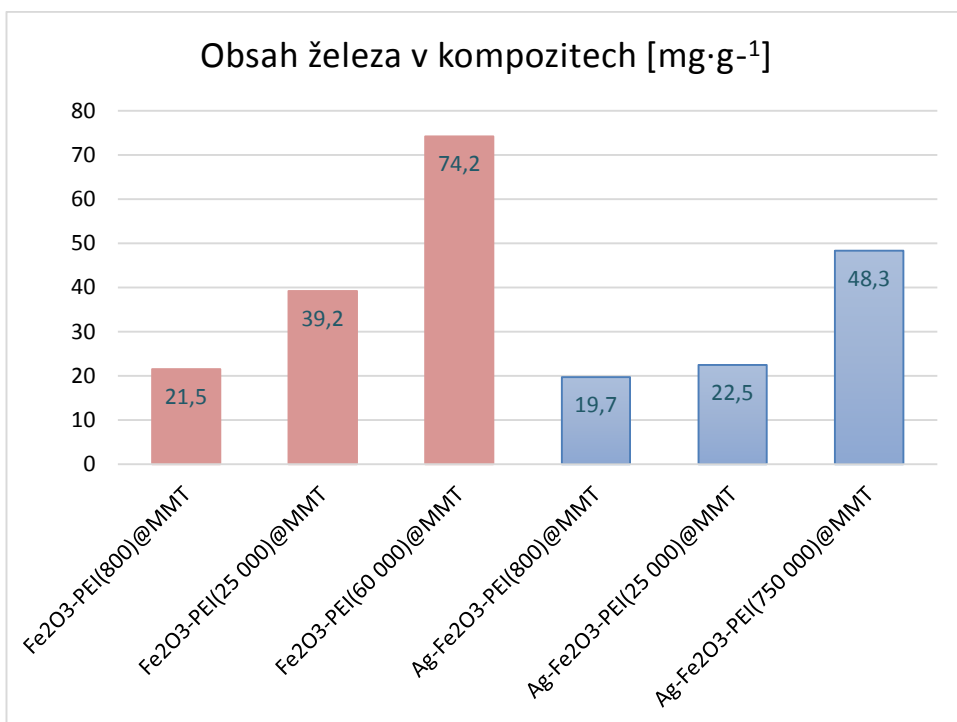
Přítomnost nanočástic na substrátech byla prokázána pomocí transmisního elektronového mikroskopu. Snímky ukázaly na prakticky homogenní pokrytí povrchu nanočásticemi Ag, přičemž byly pozorovány jen nepatrné rozdíly ve velikostech imobilizovaných nanočástic v souvislosti s typem použitého PEI. Velikost generovaných nanočástic stříbra se pohybovala v rozmezí od 10 do zhruba 40 nm.

Pro usnadnění separace jemného kompozitu z místa jeho použití, byl materiál obohacen o krystalické nanočástice $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, vykazující superparamagnetické vlastnosti. Takto se podařilo připravit tři druhy nanokompozitů obsahujících současně nanočástice stříbra i nanočástice Fe_2O_3 , jedná se o $\text{Ag-Fe}_2\text{O}_3\text{-PEI}(800)\text{@MMT}$, $\text{Ag-Fe}_2\text{O}_3\text{-PEI}(25\ 000)\text{@MMT}$, $\text{Ag-Fe}_2\text{O}_3\text{-PEI}(750\ 000)\text{@MMT}$.

Zajímavé je zjištění vlivu relativní molekulové hmotnosti na množství zachyceného Ag v kompozitu. Bylo pozorováno, že obsah stříbra v kompozitech stoupá se zvyšující se molekulovou hmotností reaktivního polymeru. Nejnižší obsah stříbra $100,6\ \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ byl zjištěn u kompozitu $\text{Ag-PEI}(800)\text{@MMT}$, kompozit $\text{Ag-PEI}(25\ 000)\text{@MMT}$ obsahoval $126,2\ \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ a nejvyšší množství obsaženého stříbra bylo prokázáno v kompozitu $\text{Ag-PEI}(750\ 000)\text{@MMT}$, a to $134,9\ \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Podobný trend byl pozorován i v případě stanovení obsahu železa v magnetických vzorcích. Naměřené obsahy Ag a Fe ve vzorcích jsou pro přehlednost uvedeny na obrázcích č. 18. a 19.



Obr. 18. Graf závislosti obsaženého stříbra v kompozitech na typu použitého PEI(Mr)



Obr. 19. Graf závislosti obsaženého železa v kompozitech na typu použitého PEI(Mr)

U připravených stříbrných nanokompozitů byla studována jejich katalytická aktivita na modelové reakci redukce 4-nitrofenolu tetrahydridoboritanem sodným, probíhající v bazickém prostředí. Průběh reakce byl vyhodnocován spektrofotometricky na základě poklesu absorbance 4-nitrofenolu v čase. Reakce byla řízena a vyhodnocena kinetikou reakcí pseudoprvního řádu. Rychlostní konstanty byly stanoveny ze směrníc linearizovaných závislostí absorbancí v čase. Nejvyšší katalytická aktivita byla pozorována u kompozitu Ag-PEI(750 000)@MMT (rychlostní konstanta reakce $0,0048 \text{ s}^{-1}$). V případě, kdy byl materiál obohacen o magnetický Fe_2O_3 , došlo k poklesu katalytické aktivity nanokompozitu a stanovená rychlostní konstanta byla o řád nižší, než v případě kompozitů, které nejevily magnetické vlastnosti. Tento fakt je s nejvyšší pravděpodobností dán narůstajícím obsahem vysokomolekulárního polymeru v kompozitu, který zřejmě znesnadňuje přístup molekuly 4-nitrofenolu ke kovové nanočástici.

9. Závěr

Cílem předložené bakalářské práce byla realizace studia přípravy magnetických nanokompozitních materiálů obsahujících nanočástice stříbra zabudované na nosném jílovém materiálu, montmorillonitu (MMT). Nanokompozitní materiály byly připraveny přímou redukcí Ag iontů zachycených na modifikovaném povrchu nosné matrice. K imobilizaci nanočástic Ag byl použit polyethylenimin (PEI), který plnil zároveň i roli redukčního činidla. Byl studován vliv použitého PEI na velikost, distribuci a morfologii vzniklých nanočástic. Bylo zjištěno, že obsah stříbra v kompozitech stoupá se zvyšující se molekulovou hmotností reaktivního polymeru, nejvyšší zjištěné množství $134,9 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ obsahoval nanokompozit Ag-PEI(750 000)@MMT. Velikost generovaných nanočástic stříbra se pohybovala v rozmezí od 10 do zhruba 40 nm. Výsledné materiály Ag-Fe₂O₃.PEI(Mr)@MMT byly obohaceny o krystalické nanočástice γ -Fe₂O₃ vykazující superparamagnetické vlastnosti. Dále byla studována katalytická aktivita připravených materiálů na modelové reakci redukce 4-nitrofenolu. Nejvyšší katalytická aktivita byla pozorována u kompozitu Ag-PEI(750 000)@MMT. Při použití kompozitu obohaceného o magnetické nanočástice Fe₂O₃ došlo k poklesu katalytické aktivity, což je s nejvyšší pravděpodobností způsobeno narůstajícím množstvím PEI v kompozitu, který zabraňuje kontaktu Ag s molekulami 4-nitrofenolu.

10. Summary

The aim of this thesis was a realization of studies of magnetic nanocomposite materials containing silver nanoparticles embedded on a support clay material, montmorillonite (MMT). Nanocomposite materials were prepared by direct reduction of Ag ions captured on the modified surface of the carrier matrix. The immobilization of nanoparticles of Ag was used polyethyleneimine (PEI), which simultaneously fulfill the role of a reducing agent. It was study the effect of PEI on size, distribution and morphology of the nanoparticles formed. It was found that the silver content in composites increases with increasing molecular weight reactive polymer, the highest detected amount of 134,9 mg • g⁻¹ contained nanocomposite Ag-PEI (750, 000)MMT. The size of generated silver nanoparticles ranged from about 10 to about 40 nm. The resulting materials Ag-Fe₂O₃-PEI (Mr)MMT were enriched in crystalline nanoparticles of γ -Fe₂O₃ showing superparamagnetic properties. It also investigated the catalytic activity of these materials in model reaction of reduction of 4-nitrophenol. The highest catalytic activity was observed in the composite Ag-PEI (750, 000)MMT. When using the composite enriched magnetic nanoparticles Fe₂O₃ decreased catalytic activity, which is most likely caused by increasing amounts of PEI in the composite, which prevents contact Ag with the molecules of 4-nitrophenol.

11. Použitá literatura

1. YAKOVLEV, A. V. a O. Yu. GOLUBEVA. Synthesis Optimisation of Lysozyme Monolayer-Coated Silver Nanoparticles in Aqueous Solution. *Journal of Nanomaterials*. 2014, vol. 2014, s. 1-8. DOI: 10.1155/2014/460605.
2. RAI, Mahendra, Alka YADAV a Aniket GADE. Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials. *Biotechnology Advances*. 2009, vol. 27, issue 1, s. 76-83. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2008.09.002.
3. TOKARSKÝ, Jonáš, Pavla ČAPKOVÁ, David RAFAJA, Volker KLEMM, Marta VALÁŠKOVÁ, Jana KUKUTSCHOVÁ a Vladimír TOMÁŠEK. Adhesion of silver nanoparticles on the clay substrates; modeling and experiment. *Applied Surface Science*. 2010, vol. 256, issue 9, s. 2841-2848. DOI: 10.1016/j.apsusc.2009.11.037.
4. ZHANG, Peng, Changlu SHAO, Zhenyi ZHANG, Mingyi ZHANG, Jingbo MU, Zengcai GUO a Yichun LIU. In situ assembly of well-dispersed Ag nanoparticles (AgNPs) on electrospun carbon nanofibers (CNFs) for catalytic reduction of 4-nitrophenol. *Nanoscale*. 2011, vol. 3, issue 8, s. 3357-. DOI: 10.1039/c1nr10405e.
5. KVÍTEK, Libor a Aleš PANÁČEK. *Základy koloidní chemie*. 1. vyd. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2007, 70 s. ISBN 978-80-244-1669-4.
6. ŠČUKIN, E. *Koloidní chemie*. Vyd. 1. Praha: Academia, 1990, 484 s. ISBN 80-200-0259-6.
7. FIŠER, Oldřich. a kol. *Fyzikální chemie: (Termodynamika, elektrochemie, kinetika, koloidní soustavy)*. 1. vyd. Praha: Státní pedagogické nakladatelství, 1984. 333 s. Učebnice pro vysoké školy.
8. MICHNA, Aneta, Zbigniew ADAMCZYK, Barbara SIWEK a Magdalena OĆWIEJA. Silver nanoparticle monolayers on poly(ethylene imine) covered mica produced by colloidal self-assembly. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2010, vol. 345, issue 2, s. 187-193. DOI: 10.1016/j.jcis.2010.01.073.
9. LEE, Hyun Ju, Se Guen LEE, Eun Jung OH, Ho Yun CHUNG, Sang Ik HAN, Eun Jung KIM, Song Yi SEO, Han Do GHIM, Jeong Hyun YEUM a Jin Hyun CHOI. Antimicrobial polyethyleneimine-silver nanoparticles in a stable colloidal dispersion. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2011, vol. 88, issue 1, s. 505-511. DOI: 10.1016/j.colsurfb.2011.07.041.

10. PANÁČEK, Aleš, Libor KVÍTEK, Robert PRUCEK, Milan KOLÁŘ, Renata VEČEŘOVÁ, Naděžda PIZÚROVÁ, Virender K. SHARMA, Tatjana NEVĚČNÁ a Radek ZBOŘIL. Silver Colloid Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Their Antibacterial Activity. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2006, vol. 110, issue 33, s. 16248-16253. DOI:10.1021/jp063826h.
11. KVITEK, L., A. PANACEK, J. SOUKUPOVA, M. KOLAR, R. VECEROVA, R. PRUCEK, M. HOLECOVA a R. ZBORIL. Effect of Surfactants and Polymers on Stability and Antibacterial Activity of Silver Nanoparticles (NPs). *Journal of Physical Chemistry C*. 2008-04-17, vol. 112, issue 15, s. 5825-5834. DOI: 10.1021/jp711616v.
12. DONDI, Ruggero, Wu SU, Gerry A. GRIFFITH, Graham CLARK a Glenn A. BURLEY. Highly Size- and Shape-Controlled Synthesis of Silver Nanoparticles via a Templated Tollens Reaction. *Small*. 2012-03-12, vol. 8, issue 5, s. 770-776. DOI: 10.1002/sml.201101474.
13. WEISS, Zdeněk. *Jílové minerály: jejich nanostruktura a využití*. Vyd. 1. Praha: Karolinum, 2005, 281 s. ISBN 80-246-0868-5.
14. Webmineral. *Webmineral.com* [online]. 1996 [cit. 2015-02-01]. Dostupné z: <http://www.webmineral.com/data/Montmorillonite.shtml#.VTvDBSHtmkr>
15. ĎUŘA, Rudolf a Luboš REJL. *Minerály*. Praha: Aventinum, 2008, 519 s. ISBN 978-80-86858-44-9.
16. HOŠEK, Jan. *Úvod do nanotechnologie*. Vyd. 1. V Praze: České vysoké učení technické, 2011, 170 s. ISBN 978-80-01-04555-8.
17. M. Karlíková: Diplomová práce, UP v Olomouci, 2011
18. MARTÍNEZ-CASTAÑÓN, G. A., N. NIÑO-MARTÍNEZ, F. MARTÍNEZ-GUTIERREZ, J. R. MARTÍNEZ-MENDOZA a Facundo RUIZ. Synthesis and antibacterial activity of silver nanoparticles with different sizes. *Journal of Nanoparticle Research*. 2008, vol. 10, issue 8, s. 1343-1348. DOI: 10.1007/s11051-008-9428-6.
19. KULHÁNKOVÁ, L., J. TOKARSKÝ, P. PEIKERTOVÁ, K. MAMULOVÁ KUTLÁKOVÁ, L. IVÁNEK a P. ČAPKOVÁ. Montmorillonite intercalated by conducting polyanilines. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2012, vol. 73, issue 12, s. 1530-1533. DOI: 10.1016/j.jpcs.2011.11.043.

20. TOKARSKÝ, Jonáš, Pavla ČAPKOVÁ, Volker KLEMM, David RAFAJA a Jana KUKUTSCHOVÁ. Adhesion of silver nanoparticles on the montmorillonite surface. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2010, vol. 71, issue 4, s. 634-637. DOI: 10.1016/j.jpcs.2009.12.055.
21. TALEBI, Jafar, Rouein HALLADJ a Sima ASKARI. Sonochemical synthesis of silver nanoparticles in Y-zeolite substrate. *Journal of Materials Science*. 2010, vol. 45, issue 12, s. 3318-3324. DOI: 10.1007/s10853-010-4349-z.
22. VALÁŠKOVÁ, Marta, Marianna HUNDÁKOVÁ, Kateřina Mamulová KUTLÁKOVÁ, Jana SEIDLEROVÁ, Pavla ČAPKOVÁ, Erich PAZDZIORA, Kateřina MATĚJOVÁ, Martin HEŘMÁNEK, Volker KLEMM a David RAFAJA. Preparation and characterization of antibacterial silver/vermiculites and silver/montmorillonites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2010, vol. 74, issue 22, s. 6287-6300. DOI: 10.1016/j.gca.2010.08.025.
23. BUŞILĂ, Mariana, Viorica MUŞAT, Torsten TEXTOR a Boris MAHLTIG. Synthesis and characterization of antimicrobial textile finishing based on Ag: ZnO nanoparticles/chitosan biocomposites. *RSC Adv*. 2015, vol. 5, issue 28, s. 21562-21571. DOI: 10.1039/C4RA13918F.
24. WANG, Pan, Han ZHU, Shiyong BAO, MingLiang DU a Ming ZHANG. AgNPs/PVA and AgNPs/(PVA/PEI) hybrids: preparation, morphology and antibacterial activity. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2013-08-28, vol. 46, issue 34, s. 345303-. DOI: 10.1088/0022-3727/46/34/345303.
25. WU, K.H., P.Y. YU, Y.J. HSIEH, C.C. YANG a G.P. WANG. Preparation and characterization of silver-modified poly(vinyl alcohol)/polyethyleneimine hybrids as a chemical and biological protective material: note II. *Polymer Degradation and Stability*. 2009, vol. 94, issue 12, s. 2170-2177. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2009.09.007.
26. SIGNORI, Aline M., Kelly de O. SANTOS, Renato EISING, Brunno L. ALBUQUERQUE, Fernando C. GIACOMELLI a Josiel B. DOMINGOS. Formation of Catalytic Silver Nanoparticles Supported on Branched Polyethyleneimine Derivatives. *Langmuir*. 2010-11-16, vol. 26, issue 22, s. 17772-17779. DOI: 10.1021/la103408s.