



TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
Fakulta mechatroniky, informatiky
a mezioborových studií ■

Vliv aditivace tenkých vrstev na bázi SiO₂/TiO₂ nanočásticemi na jejich fotokatalytickou a antimikrobiální účinnost.

Diplomová práce

Studijní program: N3942 – Nanotechnologie

Studijní obor: 3942T002 – Nanomateriály

Autor práce: **Bc. Bulgantamir Amartuvshin**

Vedoucí práce: Ing. Pavel Kejzlar, Ph.D.



ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Bulgantamir Amartuvshin**
Osobní číslo: **M16000156**
Studijní program: **N3942 Nanotechnologie**
Studijní obor: **Nanomateriály**
Název tématu: **Vliv aditivace tenkých vrstev na bázi SiO₂/TiO₂ nanočásticemi na jejich fotokatalytickou a antimikrobiální účinnost.**
Zadávající katedra: **Katedra materiálu**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Zpracujte literární rešerši na téma syntéza nanočástic, fotokatalýza, vliv přídavku vzácných kovů na fotokatalytickou účinnost, interakce Ag, Cu(O), ZnO s buňkou.
2. Pomocí dostupného vybavení a chemikálií syntetizujte nanočástice Ag, Cu(O), ZnO.
3. Syntetizované částice pomocí dostupného vybavení charakterizujte.
4. Aditivujte roztok SiO₂/TiO₂ připravenými nanočásticemi a pomocí dip-coatingu naneste tenké vrstvy na testovací vzorky.
5. Zhodnoťte vliv aditivace na změnu antimikrobiální aktivity a fotokatalytické aktivity.
6. Zhodnoťte výsledky.

Rozsah grafických prací: -
Rozsah pracovní zprávy: 50-70 stran
Forma zpracování diplomové práce: tištěná/elektronická
Seznam odborné literatury:


- [1]FUJISHIMA, Akira, HASHIMOTO, Kazuhito a WATANABE, Toshiya. *TiO₂ Fotokatalýza, základy a aplikace*. Praha : Silikátový svaz, 2002. ISBN 80-903113-3-4.
- [2]ČECHOVÁ, Petra. *Antimikrobní aditiva a jejich použití v povrchových nátěrových hmotách*. Hradec Králové : Farmaceutická fakulta v Hradci Králové, 2011. Rigorózní práce.
- [3]HÁJKOVÁ, Pavlína a další. The Influence of Surface Treatment on Photocatalytic Activity of PE CVD TiO₂ Thin Films. *Plasma Processes and Polymers*. 2009, 6, stránky 735-740.
- [4]RAHMANI, E., AHMADPOUR, A. a ZEBARJAD, M. Enhancing the photocatalytic activity of TiO₂ nanocrystalline thin film by doping with SiO₂. *Chemical Engineering Journal*. 2011, 174, stránky 709-713.
- [5]GHASEMI, Nasrin, Farid JAMALI-SHEINI a Roya ZEKAVATI. CuO and Ag/CuO nanoparticles: Biosynthesis and antibacterial properties. *Materials Letters [online]*. 2017, 196, 78-82 [cit. 2018-10-10]. DOI: 10.1016/j.matlet.2017.02.111. ISSN 0167577X.

Vedoucí diplomové práce: Ing. Pavel Kejzlar, Ph.D.
Konzultant diplomové práce: Ing. Michaela Jakubičková

Datum zadání diplomové práce: 13. října 2018
Termín odevzdání diplomové práce: 30. dubna 2019


prof. Ing. Zdeněk Pliva, Ph.D.
děkan




prof. Ing. Petr Louda, CSc.
vedoucí katedry

V Liberci dne 13. října 2018

Prohlášení

Byl jsem seznámen s tím, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé diplomové práce pro vnitřní potřebu TUL.

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

Diplomovou práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé diplomové práce a konzultantem.

Současně čestně prohlašuji, že texty tištěné verze práce a elektronické verze práce vložené do IS STAG se shodují.

29. 4. 2019

Bc. Bulgantamir Amartuvshin

Abstrakt

Diplomová práce se zabývá vlivem přídavku nanočástic na fotokatalytické a antibakteriální účinnost $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ suspenze Balclean. Pro aditivace byly zvoleny nanočástice Ag, ZnO a CuO, které byly syntetizovány v laboratorních podmínkách. Při syntéze nanočástic byl kladen důraz především na jednoduchost a efektivitu použitých metod, konkrétně metoda chemické redukce pro Ag a metoda precipitace pro ZnO a CuO. U připravených nanočástic byla charakterizována jejich morfologie a velikost pomocí rastrovací elektronové mikroskopie doplněné o energiově disperzní analýzu. Průměrná velikost částic Ag se pohybovala okolo 220 nm, zatímco průměry částic ZnO a CuO byly okolo 70 nm. Připravené částice byly přidány do Balcleanu v koncentraci 1 hm. %. Antimikrobiální aktivita byla hodnocena dle normy ISO 27447; 2009, jako modelový organismus byla použita bakterie *E. Coli*. Přídavek částic ve všech případech vedl k výraznému nárůstu antibakteriální aktivity, což se projevilo u vzorků exponovaných UV záření i u vzorků, které byly ponechány ve tmě. Fotokatalytická účinnost byla hodnocena pomocí rozkladů NO_x dle normy ISO 22197-1; 2007 a pomocí rozkladu methylenové modři dle normy ISO 10678; 2010. Zde se projevil nárůst fotokatalytické účinnosti v případě přídavku ZnO, zatímco u vzorků s přídavkem Ag, respektive CuO došlo k poklesu fotokatalytické aktivity. Tento pokles byl pravděpodobně zapříčiněn příliš velkou koncentrací přidaných částic, v případě stříbra se pravděpodobně negativně projevil velký průměr částic zapříčiněný metodikou přípravy. Další studium by mělo být zaměřeno na optimalizaci tvaru, velikosti a množství aditivovaných nanočástic.

Klíčová slova: fotokatalýza, antimikrobiální účinnost, nanočástice, syntéza, oxid titaničitý.

Abstract

The diploma thesis deals with efficiency of nanoparticles-additivation on photocatalytic and antibacterial activity of SiO₂ / TiO₂ suspension Balclean. Ag, ZnO and CuO nanoparticles were elected for additivation and synthesized under laboratory conditions. In the synthesis of nanoparticles, emphasis was placed on the simplicity and efficiency of the used methods, such as the chemical reduction method for Ag and the precipitation method for ZnO and CuO. Characterization of morphology and size using scanning electron microscopy was performed for prepared nanoparticles and it was further complemented with energy dispersion analysis. The average size of Ag particles was about 220 nm, whereas the diameters of ZnO and CuO particles were about 70 nm. The prepared particles were added to Balclean with the concentration of 1 wt%. Antimicrobial activity was assessed according to ISO 27447; 2009, E. Coli was used as a model organism. The addition of particles in all cases led to in a significant increase in antibacterial activity, which was observed on both UV exposed sample and sample kept in the dark. Photocatalytic efficiency was assessed by NO_x degradation according to ISO 22197-1; 2007 and by the degradation of methylene blue according to ISO 10678; 2010. An increase in photocatalytic efficiency in case of additivation of ZnO was observed, whereas photocatalytic activity decreased in samples with addition of Ag (respectively CuO). This decrease was probably caused by too high concentration of added particles, in the case of silver, the large particle diameter probably had a negative effect due to the preparation methodics. Further study should focus on optimizing the shape, size and amount of additive nanoparticles. Keywords: photocatalysis, antimicrobial efficacy, nanoparticles, synthesis, titanium dioxide

Keywords: photocatalysis, antimicrobial efficacy, nanoparticles, synthesis, titanium dioxide.

Poděkování

Chtěl bych poděkovat následujícím lidem, bez jejichž pomoci bych nemohl realizovat tuto diplomovou práci.

V první řadě chci poděkovat svému vedoucímu práce Ing. Pavlu Kejzlarovi, Ph.D. za jeho odborné vedení, obrovskou podporu, odborné rady a umožnění pracovat na této zajímavé práci. Obrovský vděk patří panu Mgr. Martinu Slavíkovi, Ph.D., který mi celou dobou ochotně pomáhal v laboratoři, poskytoval své cenné rady a odborně konzultoval, což bylo nad rámec jeho povinnosti. Dále bych chtěl poděkovat své konzultantce paní Ing. Michaele Jakubičkové za odborné konzultance, poskytnutí surovin a cenné rady.

Dále bych rád poděkoval panu Ing. Davidu Hazafýmu za testování rozkladu NO_x , panu Ing. Martinu Stuchlíkovi za termogravimetrické křivky a projektu:

The authors acknowledge the assistance provided by the Research Infrastructures NanoEnviCz (Project No. LM2015073) supported by the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic.

V neposlední řadě chci poděkovat své rodině, zejména Albertu Radvanovi, za podporu během celého studia.

Obsah

Seznam použitých zkratk.....	9
1 Úvod	11
2 Teoretická část.....	12
2.1 Syntéza nanočástic	12
2.1.1 Metody syntézy nanočástic stříbra (nano Ag).....	18
2.1.2 Metody syntézy nanočástic mědi (nano CuO)	24
2.1.3 Metody syntézy nanočástic oxidu zinečnatého (nano ZnO)	28
2.1.4 Povrchová modifikace nanočástic a jejich stabilizace	30
2.2 Fotokatalýza.....	32
2.2.1 Mechanismus heterogenní fotokatalýzy.....	33
2.2.2 Metody stanovení fotokatalytické aktivity.....	34
2.3 Vliv přídavku vzácných kovů na fotokatalytickou účinnost.....	37
2.3.1 Mechanismus interakce polovodiče s kov.....	39
2.4 Interakce nanočástic s buňkami	41
2.4.1 Interakce Ag s buňkou.	43
2.4.2 Interakce CuO s buňkou.....	45
2.4.3 Interakce ZnO s buňkou.	47
3 Praktická část	49
3.1 Plán experimentu	49
3.2 Použité materiály a přístroje	49
3.2.1 Použité chemikálie	49
3.2.2 Použité laboratorní zařízení	50
3.3 Příprava nanočástic a jejich charakterizace.....	52
3.3.1 Postup přípravy nanočástice Ag.....	52

3.3.2	Postup přípravy nanočástice ZnO	54
3.3.3	Postup přípravy nanočástice CuO	56
3.4	Charakterizace nanočástice	58
3.4.1	Rastrovací elektronová mikroskopie.....	58
3.4.2	Chemická analýza – EDX.....	58
3.5	Postup přípravy suspenzí Balcleanu s příměsí nanočástic	59
3.5.1	Depozice vrstvy	59
3.6	Antibakteriální test.....	60
3.6.1	Postup antibakteriálního testu	61
3.6.2	Vyhodnocování počtu bakterií	62
3.7	Rozklad oxidů dusíku	63
3.8	Degradace methylenové modři	64
4.	Výsledky	66
4.1	Příprava nanočástic Ag, ZnO a CuO.....	66
4.1.1	Nanočástice Ag	66
4.1.2	Nanočástice ZnO.....	70
4.1.3	Nanočástice CuO	72
4.2	Suspenze Balcleanu s příměsí nanočástic	73
4.3	Hodnocení fotokatalytické a antimikrobiální aktivity.....	74
4.3.1	Výsledky z antibakteriálního testu	74
4.3.2	Výsledky z rozkladu oxidů dusíku.....	76
4.3.2	Výsledky z degradace methylenové modři	77
5	Diskuze.....	79
6	Závěr	82
	Literatura.....	84

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

AB 129	Kyselá modř 129
AO7	Kyselá oranž 7
APTES	(3-aminopropyl)triethoxysilan
AsB	Úhlový selektivní detector zpětně odražených elektronů
BAL	Balclean
BLB	Fluorescentní lampa
CAS.	Chemické abstraktní servisní číslo
CFU	Počet životaschopných bakterií
CVD	Chemická depozice z plynné faze
DCA	Kyselina dichloroctová
DCIP	Dichlorindofenol
DNA	Deoxyribonukleová kyselina
EDX	Energiově disperzní system
EINECS	Evropský seznam oznámených chemických látek
EsB	Energeticky selektivní detektor zpětně odražených elektronů
GO	Grafen oxidu
GSH	Hladina redukovaného glutathionu
HMDS	Hexamethyldisilazan
ISO	Mezinárodní norma
IUPAC	Mezinárodní unie pro čistou a užitou chemii
JNK	Jun-N-terminální kinázy
KTJ	Kolonie tvořící jednotky
LSPR	Lokalizovaná povrchová plazmonová resonance
MAG	Zvětšení optického mikroskopu
MB	Methylenová modř
MIC	Minimální inhibiční koncentrace
MTMS	(3-merkaptopropyl)trimethoxysilan

NP	Nanočástice
PAA	Kyselina polyakrylová
PEG	Polyethylenglykol
PEO	Polyethylenoxid
PVA	Polyvinylalkohol
PVD	Fyzická depozice z plynné fáze
PVP	Polyvinylpyrrolidon
Rf	Resorufin
ROS	Reaktivní formy kyslíku
SE1	Detektor sekundárních elektronů 1
SE2	Detektor sekundárních elektronů 2
SEM	Rastrovací elektronová mikroskopie
TEM	Transmisní elektronová mikroskopie
TGA	Termogravimetrická analýza
USB	Univerzální sériová sběrnice
UV	Ultrafialové záření
UV/VIS	Ultrafialové záření/viditelné záření
WDX	Vlnově disperzní systém
XRD	Rentgenová difrakční analýza

1 ÚVOD

Co by se stalo s objekty vytvořenými lidmi, kdyby lidstvo z ničeho nic zmizelo? Na tuto otázku se snažili odpovědět autoři dokumentárního filmu „Planeta Země po vymření lidstva“, kde byla důkladně předpověděna budoucnost planety, přičemž předpověď vychází ze znalostí různých oborů. Ve filmu je popsáno, jak lidské tvorby či objekty budou zničeny vlivem přírodních dějů v průběhu času až tak, že po 50 milionech let by už nikdo nemohl nalézt důkaz o existenci lidské civilizace. Dokumentární film nese jasné poselství o tom, že veškerá lidská tvorba, ať už jde o stavby, památky, silnice, automobily, elektrárny aj., vyžaduje pro svou delší životnost preventivní opatření proti okolnímu prostředí. A právě s touto tematikou souvisí řešení problémů s fasádními systémy, sochami, historickými a památkovými budovami, které se permanentně nacházejí v ohrožení plísněmi, řasami a mechy. Zelené řasy či jiné mikroorganismy rozrušují a zbarvují fasádu a tím postupně znehodnocují budovu, jak z hlediska estetického vzhladu, tak i z hlediska statické kvality. K tomu ještě přispívají podmínky, jako je vlhkost okolního prostředí, situování objektu vzhledem ke světovým stranám a vzdálenosti k nejbližšímu lesu či parku. Vlhká místa na fasádě umožňují mikroorganismům snadné množení a delší životnost, což vede právě k zvýšení rizika usazení řas a plísní na jejím povrchu.

Dnes samozřejmě mnoho firem nabízí své výrobky pro potenciální opatření fasád budov a památek, jakými jsou například preventivní nátěry zabraňující růst bakterií, plísní a řas, popřípadě je zničí a chrání před dalším napadením mikroorganismů. Jeden z nejúspěšnějších zástupců na daném trhu je právě transparentní nanokompozitní fotoaktivní nátěrový systém BALCLEAN ze společnosti BARVY A LAKY TELURIA, s.r.o. BALCLEAN tedy představuje obrovský potenciál zejména k povrchové úpravě fasád na základě své unikátní fotokatalytické účinnosti. Hlavní výhodou výrobku nad obdobnými tuzemskými i zahraničními přípravky je jeho vlastnost potlačení tzv. samodestrukčního fotokatalytického efektu. Tuto zásadní vlastnost na bázi optimalizované nanokompozitní soustavy $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ lze považovat za inovaci zvyšující fotokatalytickou aktivitu a schopnost odbourávat rozmanité druhy organických molekul. Výrobek byl patentován v roce 2016, na jehož vývoji se podílela Technická univerzita v Liberci a Akademie věd České republiky [1].

Existuje názor, že aditivace nanočástic ušlechtilých kovů do systému kompozitní soustavy $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ (Balclean) by mohla zvyšovat v určité míře jejich antimikrobiální aktivitu a fotokatalytickou aktivitu. Na výše zmíněné skutečnosti je tato práce zaměřena.

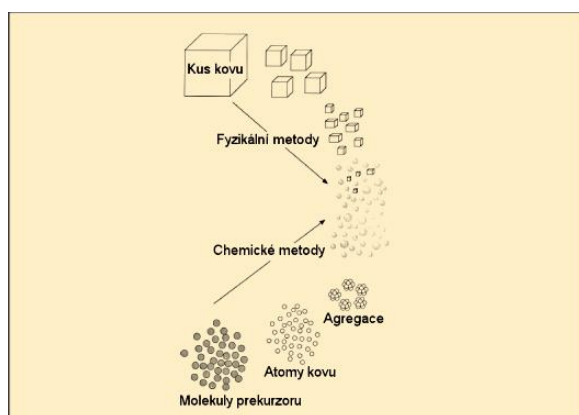
Cílem této práce je experimentálně ověřit vliv přídavku vzácných kovů na fotokatalytickou účinnost nanokompozitní vrstvy $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ nanosené na testovací vzorky. Za účelem ověření fotokatalytické účinnosti byly zvoleny metody degradace methylenové modři a antibakteriální test.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Syntéza nanočástic

Termín “nanočástice” se obvykle nepoužívá na jednotlivé molekuly, nýbrž obvykle odkazuje z hlediska chemické povahy na anorganické materiály spíše než na organické materiály. Jsou to objekty různých tvarů a chemického složení hlavně z následujících prvků: kovů, oxidů kovů, uhlíku a polymerů. Dle IUPAC (Mezinárodní unie pro čistou a užitou chemii) jsou částice o velikosti 1 až 100 nanometrů (nm) ve všech vnějších rozměrech a vykazující neobvyklé vlastnosti, jakými jsou např. velký specifický povrch s vysokou reaktivitou v poměru k objemu a odlišné mechanické, optické a elektrické vlastnosti související s kvantovým efektem, které se tudíž výrazně liší od vlastností makroskopických objektů. Nanočástice v roztoku můžeme brát jako specifický typ dispergované fáze v kapalně nebo plynné fázi, což spolu tvoří koloidní systém dvou fází [2, 3]. V podstatě lze rozlišit nanočástice na dvě základní kategorie z hlediska původu. První jsou nanočástice umělé připravené s cílem využití v řadě průmyslových odvětví na základě svých zcela unikátních vlastností. A druhá je nanočástice jako vedlejší produkt při různých fyzikálních či chemických procesech buď antropogenního anebo přírodního původu, jakými jsou např. dým při svařování, sopečná činnost, emise tepelných elektráren a spalovací či tryskové motory. Je nutné zmínit také tu skutečnost, že v současné době ovšem kladen velký důraz na jejich potenciální rizika jak pro člověka, tak i pro přírodu [4].

Jelikož práce se zabývá primárně kovovými nanočásticemi a jejich oxidy, nebudou v textu rozebírány syntézy nanočástic různých forem jako je fullereny, nanotrubičky, nanoemulze, nanoenkapsuláty apod. Mnoho zdrojů uvádí, že přístup k tvorbě či syntéze nanočástic lze rozdělit podle použité strategie na dvě zásadní metody: tzv. “top-down” (fyzikální metody) a “bottom-up” (chemické metody), jak je znázorněno na obrázku č. 1 [5, 6].



Obrázek 1: Ilustrace top-down a bottom-up metod pro syntézu kovových nanočástic, Převzato z [5].

Metody přípravy nanočástic jsou rozděleny podle povahy procesu označením na chemické a fyzikální, avšak toto dělení je velice sporné. A to z toho důvodu, že obě vědy spolu velmi úzce souvisí v oblasti nanostruktur. Jinak řečeno, všechny přístupy přípravy nanočástic náležícím tjak k “top-down”, tak i k “bottom - up” metodám se neobejdou bez chemie i fyziky.

V současné době jsou na nanočástice kladeny následující požadavky [5]:

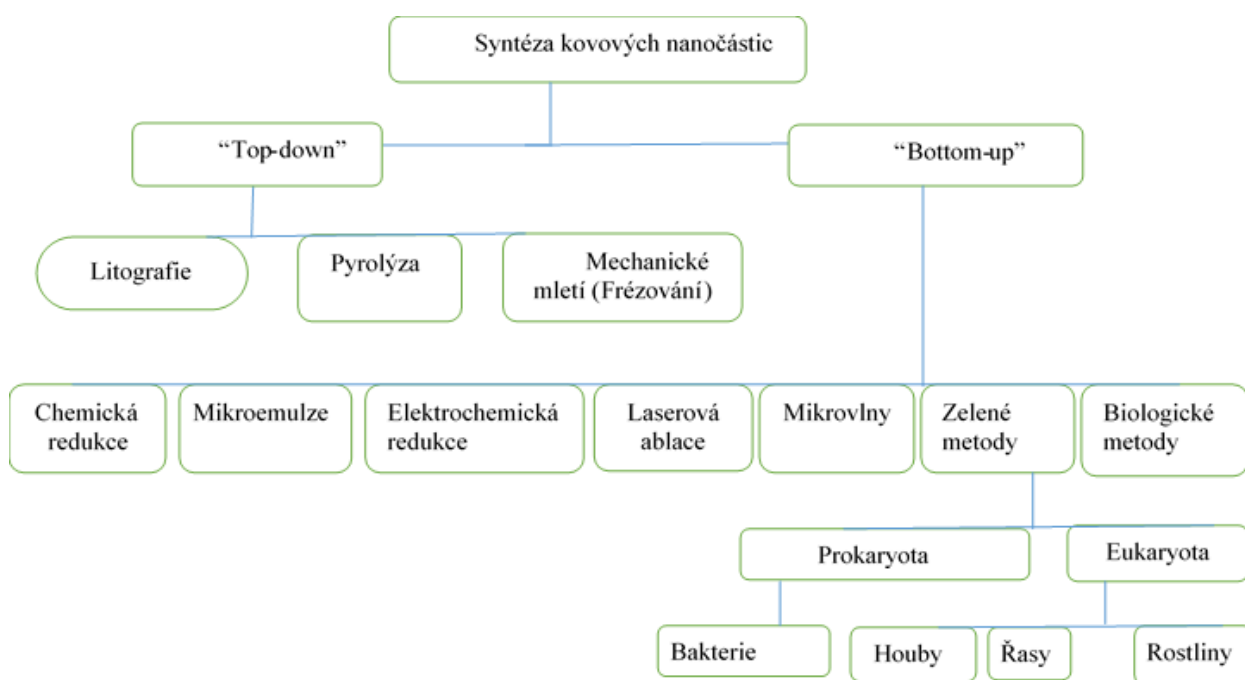
- průměr od jednotek do desítek nanometrů,
- přesně definované složení povrchu,
- reprodukovatelnost syntézy a opakovatelnost,
- možnost opětovného rozpuštění a izolovatelnosti.
- monodisperzita pro koloidní roztoky nanočástic,
- stabilita.

Splnění výše uvedených požadavků je ovšem náročné z mnoha důvodů, zejména z technických. V případech metody “top-down”, v překladu znamenající “shora dolů”, kde se postupně zmenšuje rozměr sypkého materiálů až na úroveň nano rozměru za řízených podmínek, vede k velké variabilitě průměru částic mající v řádu desítek až stovek nanometrů, což je nežádoucí. Kromě toho takto připravené částice nejsou reprodukovatelně připravitelné [5–7]. Top-down metoda tedy zahrnuje od mechanického mletí sypkých materiálů se stabilizacím vzniklých nanočástic, miniaturizace objektu pomocí litografických postupů, až po pyrolýzy, kde jsou externě řízeny nástroje používané k řezání, frézování, lisování a vyřezávání sypkých materiálů do požadované velikosti a tvaru. Metody však vyžadují vysokou energetickou náročnost přípravy a navíc je velice těžké získat nanočástice přesně požadované velikosti a parametrů [8]. Z důvodu zmíněných nedostatků, které odporují výše uvedeným požadavkům na nanočástice, je současný trendem přípravy nanočástic snažit se vyhnout metodám “top-down” a považovat je za starý přístup k výrobě nanočástic s mikroprodukcí. A proto principy metod “top-down” nebudou popsány v této práci.

V podstatě metody “bottom-up”, v překladu znamenající “zdola nahoru”, lze považovat za alternativní přístup k získání nanočástic. V dnešní době k výrobě nanočástic v průmyslovém měřítku převažují metody “bottom-up”. Hlavní příčinou použití této cesty v průmyslu je jednak možnost syntetizovat nanočástice v hromadném množství během krátké doby, jednak možnost syntetizovat homogenní nanostruktury s dokonalými krystalografickými a povrchovými vlastnostmi. Princip metody “bottom-up” spočívá v miniaturizaci materiálů (až o atomové úrovni) s další samo-sestavovacím (Self-Assembly) procesem vedoucím k formování nanostruktur. Během samo-sestavení dochází k shlukování základních jednotek krok po kroku do větších stabilních struktur pomocí panujících fyzických sil v nano úrovni. Typickými příklady jsou např. tvorba kvantových teček při epitaxním růstu a tvorba nanočástic s úzkou distribucí velikosti i tvaru

z koloidních disperzí. Jelikož velikost, tvar a stabilita nanočástic závisí na chemických i termodynamických podmínkách při samo-sestavovacím procesu, lze syntetizovat nanočástice s předem definovanými vlastnostmi v rozmezí od 1 do 100 nanometrů, a to navíc představuje jedinečnou reprodukovatelnou syntézu, což je cílem výroby [9, 10].

Transformace začínající od atomů kovů přes klastry až do tvorby nanostruktur založených na chemických i fyzikálních procesech probíhá v různých médiích. Může se provádět v roztoku koloidních částic, ale i v roztoku, jakým je sol-gel metoda, nebo dokonce může být provedena i v plynném prostředí, jako je například chemická depozice (CVD), syntéza plazmou nebo výbojkou, laserová pyrolýza a atomová nebo molekulární kondenzace. Existují také další metody, které se používají pro výrobu kovových nanočástic pomocí metody “bottom-up” [9]. Je nutné zdůraznit, že snahy o vývoj nového procesu k výrobě nanočástic s řízenými a laditelnými vlastnostmi jsou stále otevřené. Různé “top-down” a “bottom-up” metody pro syntézy nanočástic jsou schematicky znázorněné na obrázku č. 2.



Obrázek 2: Různé tradiční metody pro syntézu kovových nanočástic [8].

Jak již jsem zmínil výše, přístupy “Bottom-up” jsou založené hlavně na chemických vlastnostech atomů nebo molekul, které jsou sestaveny krok za krokem k výrobě nanočástic ve větším měřítku. Zatímco přístupy “Top-down” vyžadují sofistikované externí zařízení a vysoké náklady k jejich výrobě. Kromě již zmíněných výhod mají syntetizované částice značnou stabilitu, jež je velmi žádoucí pro jejich další aplikace. Doposud byla vyvinuta řada “Bottom-up” metod pro syntézu kovových nanočástic. Běžné metody jsou popsány níže, včetně jejich výhod a omezení [8].

Chemická redukce soli kovů

Chemická redukce přechodných kovových iontů je jedna z nejčastěji používaných metod pro přípravu kovových nanočástic v roztoku. Tuto metodu lze označit za nejoblíbenější a nejjednodušší volbu pro syntézu nanočástic vzácných kovů, pomocí které lze připravit nanočástice s požadovaným tvarem a velikostí. Princip spočívá v redukcí solí kovu za vzniku atomů kovu s použitím různých redukčních činidel ve vhodném médiu za přítomnosti stabilizačního činidla [8]. Průkopníci Lee, Meisel a Creighton popsali nejužívanější postupy syntézy koloidní soustavy kovů. Metoda od Leea Meisela se využívá převážně k přípravě nanočástic Ag, kde se dusičnan stříbra a sulfátové soli zúčastňují jako kovové prekurzory, které jsou dále redukovány pomocí NaBH_4 , citrátu sodného a vodíku při různých teplotách. (podrobnosti tohoto postupu jsou popsány v kapitole 2.1.2) Na základě této metody byly připraveny nanočástice stříbra s různými morfologiemi a velikostmi. Bylo zjištěno, že pH reakčního média řídí velikost i morfologii syntetizované nanočástice stříbra, například vysoká pH vede jak k tyčové, tak i k sférické nanočástici kvůli rychlé redukcí dusičnanu stříbrného. Zatímco trojúhelníkové a jiné polygonové tvary byly pozorovány při nižších hodnotách pH (5,7–11,1) kvůli pomalé nukleaci a růstu zárodku nanočástic. Takto lze ovládat tvar a velikost nanočástic manipulacemi a optimalizacemi pH reakčního média [8, 11].

Přestože je chemická redukce považována za nejvíce vhodnou a tradiční metodu pro syntézu kovových nanočástic, včetně ušlechtilých kovů, existují i patrné nevýhody. Navzdory jednoduchosti tato metoda vyžaduje drastické podmínky, jako je vysoká teplota a tlak a také vyžaduje dlouhou dobu k dokončení reakce. V několika případech byly pozorovány problémy se selekcí tvaru v syntéze nanostrukturovaných kovových koloidů Ag, Au a Pt. Nejvýznamnější nevýhodou je povaha reakčních složek používaných v reakci, které jsou obecně ve většině případů považovány za toxické chemické látky, a má za následek vážná potenciální rizika pro životní prostředí a zdraví člověka. Kromě toho ještě přítomnost stabilizujících molekul na povrchu nanočástic zamezuje jejich biologické biomedicinské aplikace [8].

Kromě anorganického či organického činidla lze uskutečnit redukcí soli kovů i pomocí ultrazvuku, UV záření, γ záření a pomocí radiolýzy [11].

Mikroemulzní metoda

Při mikroemulzní metodě se syntetizují nanočástice dispergováním reakčních složek (solí a redukčních činidel) ve dvou vzájemně nemísitelných emulzích (voda v oleji nebo olej ve vodě) při jejich míchání v přítomnosti povrchově aktivních látek. Při tom dochází k redukci soli kovů s následným formováním do nanostruktur na rozhraní obou emulzí na základě Brownova pohybu vyvinutých micelů, což ve výsledku vede k inter-micelárním kolizím. Tato metoda nabízí možnost syntetizovat termodynamicky stabilní a monodispergované nanočástice [8]. Syntéza nanočástice pomocí mikroemulzní metody byla poprvé zavedena pro přípravu kovové nanočástice platiny, palladia a rhodia (resp. Pt, Pd a Rh) na počátku 80. let. Metoda se stala velmi populární, a tedy byly syntetizovány rozmanité nanočástice za použití mikroemulze, jak vody v oleji tak oleje ve vodě s různými látkami [5, 8].

Elektrochemická redukce

V posledním desetiletí byly vyvinuty nové elektrochemické metody syntéz kovových nanočástic s různými poměry stran a povrchovými plochami ve velkém měřítku. Vědci M. T. Reetz, W. Helbig, poprvé popsali elektrochemickou metodu pro syntézu kovových nanočástic v 90. letech 20. století, zde se kovový plech přeměňuje anodickým rozpouštěním na pseudomolekulární iont či meziproductovou sůl, která se následně redukuje na katodě, což vede k vzniku kovových částic. Hlavní výhodou této metody je syntetizace nanočástice bez použití tvrdých šablon, a navíc i lze kontrolovat velikost vzniklých nanočástic a izolovat je z roztoku. Dodnes byly úspěšně prováděny rozličné snahy o syntézu různých nanočástic (například Co, Ti, Pd, Ni, Ag a Au) v množství stovek miligramů pomocí elektrochemické metody [5, 8].

Mikrovlnná metod

Jedná se tedy o rychlý a jednoduchý způsob přípravy NP, který umožňuje získat NP s menšími rozměry a užšími distribucemi velikosti. Tato metoda je založená na absorpci mikrovlnného záření látkou. Přitom tedy dochází k postupnému prohřívání systému působením mikrovlnného pole v reakčním médiu či péci, což má přímý vliv na chemické reakce vedoucí k nukleaci a růstu zárodku NP. Mikrovlnná syntéza má totiž potenciál selektivně ohřívát rozpouštědlo (ve většině případů vodu) nebo prekurzorové molekuly na základě fokusovaného mikrovlnného pole, který se nazývá tzv. monomode. Alternativou k monomodu je tedy multimode, kdy se mikrovlnného pole šíří v rozptýlené podobě [12]. Metoda umožňuje kontrolovat fyzikálně - chemické parametry nanočástic při jejich syntéze, jako je morfologie, velikost a tvar nanočástic. Navíc kromě možnosti kontroly nad reakčním procesem představuje mikrovlnná metoda i kratší reakční dobu, nižší spotřebu energie a lepší výtěžky NP, což zabraňuje aglomeraci vytvořených NP.

Metoda odstranění ligandů z organokovových sloučenin

Mezi “bottom-up” metody pro získání koloidního roztoku NP lze zahrnout také odstranění ligandů z organokovových sloučenin. Je nutné brát k vědomí zásadní podmínku pro úspěšnost tohoto přístupu, která vyžaduje tak, aby oxidační číslo kovu v sloučenině bylo nulové. Odstranění ligandů může být uskutečněno například tepelným zpracováním, respektive za využití procesu kalcinace. Typickými zástupci organokovových sloučenin využívajících se pro tuto metodu jsou komplexy bis(dibenzylidenacetonu) paladia(0) ($\text{Pd}(\text{dba})_2$) a bis(dibenzylidenacetonu) platiny (0) ($\text{Pt}(\text{dba})_2$), které jsou široce využívány jako homogenní katalyzátor v mnoha chemických reakcích. Kromě syntézy NP platiny a paladia byla prokázána i úspěšná syntéza pro částice Cu, Au, Ni a Co [5].

Green “zelené” metody

Procesy zelených syntéz jsou založeny na principech zelené chemie, které si v posledních letech získaly značnou pozornost vědců, neboť mají velký potenciál k ekologickému šetrnějšímu způsobu přípravy NP. Konvenční chemické metody pro syntézu nanočástic oproti tomu vyžadují použití nebezpečných chemikálií, vysokou spotřebu energií a dosahují výtěžku produktu v nepolárním organickém roztoku. Tyto nástrahy lze překonat za pomoci zelených syntetických přístupů. Zelená syntéza NP tedy zahrnuje výběr mírného rozpouštědlového systému, environmentálně benigního redukčního činidla a netoxické látky pro stabilizaci syntetizovaných nanočástic [8]. Jedním z klíčových atributů zelené syntézy je napodobování přírodních procedur pro syntézu NP. Od posledních desetiletí výzkumníci začali používat biologické materiály jako templát pro syntézu materiálů. Biologické materiály jako jsou sacharidy, proteiny, lipidy, vitaminy a jejich stavební kameny se mohou podílet na redukci solí kovů za vzniku příslušných NP a rovněž i na jejich stabilizaci. Zelená syntéza přinesla revoluční pokrok v syntéze NP, kde se používá třeba voda jako ekologicky neškodné rozpouštědlo a biomolekuly jako ochranné, v některých případech též i redukční činidlo. Za příklad zde mohu uvést jednu z úspěšně provedených syntéz NP zlata, v níž byly použity A-D-glukosy jako redukční činidlo a mezitím škrob sloužil k ochraně vzniklého částice před aglomerací. V jiné studii byla popsána chitosanem stabilizovaná syntéza NP zlata, kde chitosan hrál roli reduktantu a zároveň stabilizátoru u reakce [13].

Biologické metody

V podstatě lze říci, že nevýhody chemické metody související s životním prostředím a výrobními náklady motivovaly vznik a vývoj biologických nebo-li zelených metod. Využití biologických entit láká v současné době pozornost výzkumníků, neboť je potřeba pracovat na nákladově efektivních a environmentálně benigních metodách pro syntézu NP. Tento koncept vychází ze skutečnosti, že biologické systémy jsou hierarchicky uspořádány od atomů nebo

molekul až do struktury v nano a mikro měřítku. Přestože je úsilí směřující k biosyntéze NP vzácných kovů poměrně čerstvé, potenciály mikroorganismů k interakci a odstranění těžkých kovů bylo dobře zdokumentováno [8, 13]. Na základě typu organismu poskytující své biologické entity, mohou být procesy syntézy NP rozděleny do dvou širokých skupin: jedna skupina zahrnuje prokaryotické organismy, přesněji bakterie a druhá skupina zahrnuje mnohobuněčné eukaryotické organismy, jakými jsou řasy, houby a rostliny. Navíc lze proces biosyntézy snadno manipulovat optimalizováním reakčních podmínek (inkubační doba, koncentrace metabolitů, teplota, pH a poměr kovových solí k metabolitu atd.) pro zvýšení výtěžnosti a stability nanočástic [8].

2.1.1 Metody syntézy nanočástic stříbra (nano Ag)

Během posledních několika deseti let byly u nanočástic ušlechtilých kovů, včetně nano Ag (stříbra), objeveny významné odlišné chemické, fyzické a biologické vlastnosti odlišující je od svých objemových (bulkových) protějšků. Ultramalé rozměry, velká povrchová plocha ku objemu, vysoká povrchová reaktivita a kvantové jevy probíhající pod 100 nm vedou k odlišným vlastnostem NP materiálů od jejich sypkých či makroskopických ekvivalentů. V současné době tyto vlastnosti přitahují rostoucí pozornost v široké škále nových aplikací v různých průmyslových odvětvích [11].

Různé studie v uplynulých desetiletích jasně ukázaly, že elektromagnetické, optické a katalytické vlastnosti nanočástic stříbra jsou silně ovlivněny tvarem, rozměrem a velikostí distribucí, jež se často liší dle použitých syntetických metod, redukčních činidel a stabilizátorů. Chemické přístupy, včetně chemické redukce s použitím různých organických a anorganických redukčních činidel, elektrochemických technik nebo fyzikálně-chemické redukce a radiolýzy, jsou široce používány pro syntézu stříbrných NP. Většina těchto metod se nachází stále ve fázi vývoje, přičemž je nutno brát v úvahu problémy související se stabilitou, agregací NP, kontrolou nad růstem krystalů, morfologií, velikostmi a distribucí velikostí. Kromě toho i extrakce a čištění vytvořených NP pro další aplikace stále vyvolávají otázky [11, 14]. Zde budeme rozebírat různé metody přípravy nano Ag založených na fyzikální, chemické a zelené syntéze.

Fyzikální metody

Laserová ablace a odpařovací/kondenzační metoda jsou nejvýznamnějšími fyzikálními přístupy, jež mohou sloužit k syntéze NP stříbra. Tyto metody mají své potenciální výhody ve srovnání s chemickými procesy, a to jsou především rovnoměrné distribuce NP a nepřítomnost chemických činidel v roztoku [11]. Syntéza NP stříbra pomocí odpařovací/kondenzační metody se provádí za použití trubkové pece při atmosférickém tlaku. Do středu pece je umístěn výchozí zdrojový materiál, který se odpařuje do nosného plynu. Mezi fyzikální procesy syntézy NP stříbra lze zařadit i syntézu pomocí malého keramického ohřívače s místním ohřevem. Při místním ohřevu tedy dochází k odpařování zdrojových materiálů s následnou kondenzací. Tato metoda umožňuje

získat stříbrných NP velmi malých rozměrů ve vysoké koncentraci, a navíc má stabilní generace částic díky stálosti teploty topného tělesa v čase [11, 14, 15].

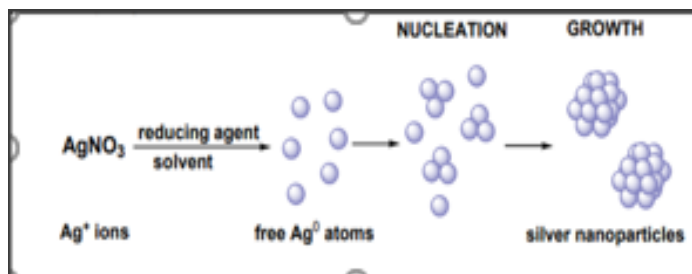
Chemická metoda pro syntézu NP stříbra je dnes nejužívanější metoda a je na ni zaměřeno mnoho studií. Na druhé straně chemické metody mohou vykazovat nedostatky spojené s kontaminací vytvořených částic ionty použitých chemických činidel v roztoku. Tomuto problému lze předejít pomocí fyzikální technologie tzv. laserová ablace či rozmělnování, jež při vlastním procesu nepoužívá chemické činidlo. Princip metody spočívá v odstranění materiálu, přesněji odštěpení atomů, iontů a molekul, z povrchu prekursorů v důsledku působení interakce fokusovaného vysokoenergetického laserového svazku na jedno místo. Obvykle laserová ablace znamená odstranění materiálu impulsním laserem, ale intenzita laserového svazku musí být dostatečně na to, aby vůbec došlo k odpaření. Při působení nízkého laserového toku či výkonu se materiál odpařuje nebo sublimuje kvůli dodání energie vzorku laserem, což lze označit za termický proces. A naopak při působení vysokého laserového toku se materiál obvykle přeměňuje na plazmu, což lze označit za netermický proces (ablace) [14, 16, 17].

Charakteristiku vlastností vytvořeného NP stříbra ovlivňuje mnoho faktorů. Jsou to především vlnová délka laserového paprsku, doba trvání pulsu (nanosekundový-ns, pikosekundový-ps a femtosekundový-fs), doba trvání ablace a účinnost roztoku (závisí na přítomnosti povrchově aktivních látek a iontů) [14].

Chemická redukce pro syntézu NP stříbra

Obecný popis této metody je uváděn v kapitole 2.1. Kromě typických redukčních činidel (např. NaBH_4 , citrát sodný apod.) byly úspěšně použity pro syntézu NP stříbra i další chemikálie, jako je kyselina askorbová, elementární vodík, peroxid vodík, hydrazin, Tollensovo činidlo a kopolymery polyethylenglykolu, které slouží k redukcí solí podle rovnice: $\text{Ag}^{z+} + \text{R} \rightarrow \text{Ag}^0 + \text{R}^{z+}$ jak v nevodních, tak i ve vodních roztocích. Takto vzniklé atomy Ag^0 s dostatečným přesycením na základě procesu sražení se spojují v roztoku za vzniku nevratných zárodků stříbrných jader tzv. klastrů, které dále tvoří při dosažení kritické velikosti koloidní stříbrné NP. Během syntézy NP stříbra je ovšem důležité používat ochranné činidlo k stabilizaci NP, aby se zabránilo aglomeraci částic v roztoku. V oblasti ochranného činidla v závislosti na použitém redukčním činidlu, našly své uplatnění některé polymery, jsou to polymethylmetakrylát, polyvinylalkohol, polyvinylalkohol, polyvinylpyrrolidon, polyethylenglykol či polyethylenoxid a kyselina polymethakrylová. Výhoda využití polymerů či makromolekul jako ochranného činidla pro syntézu NP stříbra spočívá v jeho možnosti použití jak v organické, tak ve vodné fázi. Zatímco oproti tomu iontové sloučeniny (halogenidy, polyoxoanionty, karboxyláty), poskytující elektrostatickou stabilizaci k NP, mohou být použity výhradně ve vodném roztoku [14, 16, 18].

V mnohé literatuře a článcích bylo potvrzeno, že velikost a stupeň monodisperzity koloidních stříbrných NP jsou závislé na různé faktory při procesu syntézy NP stříbra, jakými jsou například reakční teplota, doba zrání, způsob míchání a dokonce i poměr redukčního a stabilizačního činidla k prekursoru stříbra. Je nutné brát v úvahu, že dle chemické povahy rozdělujeme redukční činidlo použité pro syntézu NP stříbra na anorganické a organické činidlo [14, 19].



Obrázek 3: Mechanismus tvorby NP stříbra redukcí roztoku AgNO_3 , Převzato z [20].

Syntéza NP stříbra redukcí anorganickými látkami

Za typické anorganické redukční činidlo je bezesporu považován tetrahydridoboritan sodný (NaBH_4), který se používá zejména v postupu navržený Creightonem a jeho kolegy. Použitím NaBH_4 jako redukčního činidla, lze dosáhnout velikostí částic v jednotkách nanometrů za optimalizaci parametrů přípravy [21].

Skupina pracovníků z Konyang univerzity zkoumala vliv koncentrace AgNO_3 vůči koncentraci NaBH_4 . Výsledky experimentů získaných za použití absorpční spektrometrie v UV a transmisní elektronové mikroskopie (TEM) ukázaly, že malá koncentrace NaBH_4 vedla k výrazné agregaci NP. Na druhé straně, když se zvýšila koncentrace NaBH_4 , dosáhlo se poklesu agregace a zároveň dobré úrovně disperzity NP [19].

K syntéze NP stříbra lze také využít další redukční činidla, jako jsou například hydrazin, vodík a hydroxylamin. V případě použití hydrazinu či vodíku lze využít také polymerní stabilizátory (např. kopolymer vinylalkoholu a N-vinylpyrrolidon), a navíc lze vyladit průměrnou velikost NP za snižování či zvyšování koncentrace výchozích látek (AgNO_3 a polymer). Při použití hydrazinu byly připraveny NP o velikosti v rozmezí 4–6 nm. Zatímco při použití vodíku dokonce bylo získáno NP stříbra o velikosti 2 nm [16, 18, 21].

Syntéza NP stříbra redukcí organickými látkami

Stříbrné NP lze připravit za použití citrátu sodného či citronanu sodného ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$), které se řadí mezi látky organickou povahou. Principem této syntézy je přidání roztoku citrátu sodného do roztoku dusičnanu stříbrného (AgNO_3), což může být realizováno i opatrným kapáním. Samotná syntéza NP stříbra vyžaduje však změnu vnějšího prostředí (dodání energie) pro vyvolání chemické reakce v směsi roztoku, a tudíž chemické reakce může probíhat při klasickém vaření,

současném působení ultrazvuku a působením mikrovln, respektive vysokofrekvenčního pole [22].

Jak jsem již uvedl výše, velikost a stupeň disperzity ovlivňuje mnoho faktorů, jako jsou koncentrace výchozích látek, reakční teplota, přítomnost stabilizátoru, použitý způsob míchání, přítomnost povrchových aktivních látek (surfaktanty či tenzidy) a molární poměr redukčního činidla ku prekursoru, v našem případě tj. dusičnan stříbrný (AgNO_3). Na základě této skutečnosti byla provedena řada studií týkajících se úpravy postupu uvedené procedury. Tyto úpravy spočívaly především v zkoušení různých syntéz, lišící se koncentracemi výchozích látek a jejich molárními poměry. Jako příklad zde uvádím proceduru z jedné z publikací zpracovanou za tímto účelem [23].

Hengbo Yin a kol. [22] připravili velikostně řízené NP stříbra z vodného roztoku dusičnanu stříbrného a citrátu trisodného ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$) v přítomnosti formaldehydu (CH_2O), jako redukčního (resp. stabilizačního) činidla, za účasti mikrovlnného záření. Zde byly syntetizovány 8 různých vzorků NP stříbra za různých reakčních podmínek. Odlišnost reakčních podmínek spočívala především v různých molárních poměrech redukčního činidla ku prekursoru (AgNO_3). Navíc vlastnosti vzorků, syntetizovaných pomocí mikrovlnného ozáření, byly porovnávány s vlastnostmi vzorků, syntetizovaných při konvenčním vytápění, z hlediska velikosti a jejich distribuce. Ovšem morfologie a distribuce velikosti částic u jednotlivých vzorků byla odlišná ve výsledku. Zjistili, že mikrovlnná syntéza vykazuje lepší výsledky, jelikož má menší velikosti nanočástic s úzkou distribucí velikosti. Bylo také zjištěno, že vyšší koncentrace citrátu trisodného vedla k menšímu výtěžku nanočástice Ag, dokonce i po ozařování mikrovlnou, v porovnání s nižší koncentrací redukčního činidla. To lze vysvětlit tak, že sraženina citrátu stříbrného ($\text{Ag}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) s vysokou koncentrací, která byla vytvořena okamžitě po smíchání reaktantů, účinně stabilizovala kationty stříbra za vzniku solvatovaných komplexů. Na druhou stranu byly získány 94 až 100 procentní výtěžky produktů v případech, když používali nízkou koncentraci citrátu trisodného s formaldehydem. Vysoká výtěžnost také naznačuje nutnost použití formaldehydu pro redukci kationtů stříbra za vzniku nanočástice Ag. Mezi připravenými vzorky byla získána nejmenší nanočástice Ag o průměrné velikosti 24 nm, kdy byla použita dusičnan stříbrný o koncentraci $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, citrát trisodný o koncentraci $20 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ a formaldehyd o koncentraci $1,5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ [22].

Dalším zástupcem z řad redukčních činidel organické povahy k přípravě koloidních NP stříbra je kyselina askorbová ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$). Skupina vědců z Gdaňské univerzity v roce 2009 provedla experiment, v kterém byl zkoumán vliv různých parametrů, jako je typ stříbrného prekursoru, redukčního činidla včetně askorbové kyseliny a chránícího činidla na stabilitu a optické vlastnosti NP stříbra. V této studii bylo zjištěno, že v případě použití citranu stříbrného jako prekursoru, všechny získané koloidy NP stříbra byly poměrně průhledné a stabilní ve sledovaném časovém

rozmezí (po dobu nejméně 3 měsíců). Oproti tomu, když byl použit dusičnan stříbrný nebo octan stříbrný jako prekurzor stříbrných částic za předpokládaných podmínek, koloidy NP stříbra byly nestabilní a docházelo navíc k jejich vysrážení po 1 dnu. Kromě toho i byla potvrzena ta skutečnost, že použití různých redukčních činidel vedlo k různým morfologiím a velikostem částic, a tedy byly získány menší NP stříbra při použití kyseliny askorbové, než u silných redukčních činidel jako je hydrazin nebo borohydrid sodný. Bylo prokázáno, že čím byla menší koncentrace prekurzoru, tím byl menší i rozměr NP [23].

Stříbrné NP lze také získat prostřednictvím tzv. Tollensova procesu. Tento proces byl po mnoho desetiletí považována alternativní metodu nanášení tenkých vrstev Ag na různé substráty, přičemž se používají stejné reagenty pro tvorbu NP stříbra s kontrolovanou velikostí. Jedná se obvykle o jedнокrokovou zelenou syntézu, který zahrnuje redukcí vodného roztoku soli $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ (Tollensova činidla) roztokem formaldehydu nebo sorbitolu s použitím aktivačního roztoku ($\text{NaOH} + \text{NH}_3$). Doposud byly úspěšně syntetizovány NP stříbra a stříbrné hydrosoly s různými tvary o velikosti 20–50 nm redukcí $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ s glukózou, galaktózou, maltózou a laktózou. Takto připravené NP stříbra byly poměrně stabilní, aniž by došlo k sedimentaci či agregaci až do 9–13 měsíců [14, 16, 18].

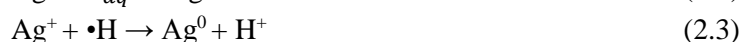
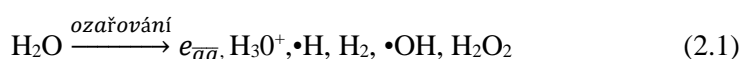
Syntéza NP stříbra pomocí ultrazvuku.

Ultrazvuk se řadí mezi fyzikální či dispergační metody, jelikož má schopnost rozmělnovat látky makroskopických rozměrů na částice koloidních rozměrů. Působením ultrazvukových vln tedy dochází ke stlačování a roztahování v látce, což má za následek vznik trhlin a dutin narušujících tuhou fázi látky. Avšak ultrazvuková dispergace vyžaduje, aby dispergovaná látka vykazovala malou pevnost [24].

Kromě využití v dispergační metodě je známé její používání při syntéze NP ušlechtilých kovů včetně stříbra. Za určitých podmínek ultrazvukové vlny vyvolají rozklad vody za vzniku vodíkových ($\bullet\text{H}$) a hydroxylových ($\bullet\text{OH}$) radikálů, které následně reagují s organickými molekulami či aditivami za vzniku dalších reaktivních organických radikálů. Právě tyto výsledné radikály jsou vlastními redukčními činidly pro stříbrné prekurzory ve vodném roztoku. Bylo zjištěno, že organická aditiva má pozitivní vliv na rychlost redukce stříbrných solí a stabilitu vznikajících částic. Při vhodných reakčních podmínkách (např. frekvence ultrazvukové vlny, koncentrace stříbrných solí v roztoku) lze získat NP stříbra o střední velikosti 13 nm s úzkou distribucí [16, 18, 21, 24].

Fotochemická syntéza NP stříbra

Redukce soli stříbra na základě radiolytického rozkladu byla prokázána jako účinná metoda pro přípravu NP stříbra s vysokým stupněm disperzity. V této metodě se používají elektronový paprsek, rentgenové záření, gama záření (γ -záření) a UV záření jako ionizující záření. Během ozařování vodného roztoku stříbrné soli vysoce energetickým zářením, resp. γ zářením se vytváří velké množství hydratovaných elektronů (e_{aq}^-) a atomů vodíku ($\bullet\text{H}$) podle níže uvedené rovnice (2.1). Jsou to silné redukční látky s dobrým redoxním potenciálem, tudíž redukují stříbrné ionty na NP stříbra s nulovým oxidačním číslem podle níže uvedené rovnice (2.2) [25]:



Na druhé straně hydroxylové radikály ($\bullet\text{OH}$) vzniklé při radiolýze vody oxidují částice Ag a reagují s plynným vodíkem za vzniku vodíkového radikálu, který dále slouží k redukcí Ag^+ . Tím pádem tedy souběžně probíhají oxidace Ag a redukce Ag^+ , což vede k pozvolnému růstu částic s minimálními strukturálními deformacemi. Díky této skutečnosti vznikají monodisperzní NP stříbra o střední velikosti 7 nm [16].

Existuje pak ještě možnost přidat další chemické látky do prekurzorových roztoků, čímž ovlivňujeme celý děj radiolýzy. Příkladem může být izopropylalkohol, jenž reaguje s radikály $\bullet\text{OH}$ a $\bullet\text{H}$ za vzniku sekundárního radikálu. A právě tento vzniklý radikál slouží jako redukční činidlo při redukcí Ag^+ na Ag^0 , jak je ukázáno v následujících reakcích (2.4) a (2.5) [18, 21, 25]:



Za fotochemickou syntézou NP stříbra lze považovat i použití UV záření k iniciaci redukce stříbrné soli z roztoku za vzniku koloidního stříbra. Jedná se tedy o jednoduchou a zároveň účinnou metodu syntézy, kde roztok obsahuje soli stříbra (např. Ag_2SO_4 , AgNO_3 , AgClO_4), organické sloučeniny a stabilizační činidlo. Tato metoda umožňuje získat NP stříbra s podobnými vlastnostmi jako redukce γ zářením. Popis principu a fungování metody lze obecně vysvětlit tak, že při ozáření organické sloučeniny UV zářením dochází ke vzniku radikálů, které pak následně způsobují redukci stříbrné ionty [14, 18, 21].

Na základě této metody byly doposud syntetizovány NP stříbra za přítomnosti polyvinylpyrrolidonu (PVP), kyseliny polyakrylové (PAA), polyethyleniminu (PEI), polyfosforečnanu, kolagenu a citrátu. Dle studií [26] bylo prokázáno, že z těchto jmenovaných stabilizátorů byl nejvhodnější polyethylenimin, neboť při jeho použití byly získány nanočástice NP o střední velikosti 7 nm s nejužší velikostní distribucí. Jako organické činidlo byly použity fotocitlivé látky, jako jsou například aceton, propanol a benzofenon [18].

2.1.2 Metody syntézy nanočástic mědi (nano CuO)

V posledních letech bylo vynaloženo velké úsilí na studium vlastností a potenciální možnosti využití nanostrukturovaných přechodných oxidů kovů. Vzhledem k snižujícím se rozměrům či velikostem částic oxidů kovů do nanoměřítku dochází i k dramatické změně jejich fyzické či chemické vlastností. Právě tyto vlastnosti přitahují značnou pozornost a zájem, aby se uskutečnily průzkumy, které povedou k získání zcela nových funkčních materiálů pro různé aplikace [27].

Mezi přechodnými oxidy kovů se zvýšil zájem o oxid měďnatý (CuO) zvláště vzhledem k jeho rozmanitým vlastnostem. Sem spadá například jeho antimykotické a biocidní vlastnosti, jež mohou být použity v mnoha biomedicínských aplikacích. Navíc CuO je považován za polovodič typu P s úzkopásmovou zakázanou mezerou (v makroměřítku 1,2 eV), který vykazuje ještě vynikající optické, elektrické, fyzikální a magnetické vlastnosti. Proto se CuO využívá kromě biomedicínské oblasti i v katalýze, výrobě solárních článků, výrobě speciálních baterií, plyných senzorů a k využití k čištění vody [27, 28].

Všechny výše zmíněné vlastnosti však mohou být zlepšeny u nanostrukturovaného CuO, který vykazuje vynikající výkonnost ve srovnání se svým objemovým protějškem. Jedním z nejdůležitějších parametrů při syntéze nanočástic včetně NP oxidu měďnatého je kontrola velikosti částic, morfologie a stupně krystalinity. Za účelem dosažení tohoto cíle při syntéze NP CuO byly v minulých desetiletích vyvinuty různé metody. Nejčastěji používané přístupy zahrnují několik metod, jmenovitě jsou to sonochemická metoda, metoda sol-gel, laserová ablace, elektrochemická metoda, hydrotermální syntéza a chemické srážení (precipitace) [27, 28].

Elektrochemická metoda

Elektrochemická metoda našla své uplatnění nejen v přípravě kovových, respektive stříbrných NP, tak i v přípravě oxidů nano-kovů, jako jsou ZnO, CuO atd. Princip elektrochemické metody je založen na reakci mezi elektrodou a elektrolytem. Při tomto procesu dochází k elektrodepozici na malé části elektrody v závislosti na jejich chemických potenciálech na povrchu [28].

Jednou z nejvýznamnějších výhod této metody je možnost řízení morfologie a velikosti výsledných NP CuO prostřednictvím změn teploty, času, proudové hustoty a napětí. Vzhledem k této skutečnosti dodnes byly syntetizovány NP CuO ve spoustě studií za použití elektrochemické metody za různých reakčních podmínek. Bylo zjištěno, že za optimalizací parametrů, jakými jsou například změna elektrolytického rozpouštědla a proudové hustoty, byly získány nanotyče CuO o průměru 20 nm až 50 nm a délky 200 nm až 300 nm [28].

Za zmínku též stojí experiment Katwala a jeho kolegů, v němž byl použit obvyklý postup, kdy za elektrody (resp. katoda a anoda) byly použity měděné a platinové plechové desky.

Experiment zahrnoval podpůrný elektrolyt, který byl přidán k acetonitrilu, methanolu a roztoku vody v molárním poměru 12 : 1 při pokojově teplotě. Nakonec výsledná tmavě hnědá sraženina byla centrifugována, promyta a vysušena, čímž se usnadňuje kalcinace materiálu a zároveň jeho charakterizace různými metodami. Tento přístup ukázal, že fyzikální či chemické vlastnosti nanostruktur CuO včetně velikosti mohou být modifikovány také řízením molárních poměrů použitých chemikálií [28].

Metoda Sol-gel

Jednou z možností cílené syntézy nanostrukturovaného CuO je metoda sol-gel. Jedná se o jednoduchou a relativně rychlou metodu, a navíc zajišťuje přísně kontrolované podmínky pro dosažení cílené velikosti nanočástic. Podstatou procesu je homogenizace výchozích prekurzorů ve formě roztoku, jejich převod na tvorbu koloidní suspenze (sol) a následně na gel, jejichž morfologie se mohou pohybovat od oddělených částic po kontinuální síť. Charakter sítě zde závisí na molárním poměru voda/prekurzor (např. alkoxid), na pH a na reakční teplotě. Pak pomocí žihání gelu při vysoké teplotě následuje proces čištění, aby byl získán oxidický materiál o vysoké čistotě [29].

Jagdeep a kol. [30] z univerzity Aurangábadu připravil NP CuO rozpouštěním dihydrátu chloridu měďnatého ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ve vodě a následně reakcí s ledovou kyselinou octovou (CH_3COOH). Mezitím byla směs zahřata na teplotu kolem $100\text{ }^\circ\text{C}$ za stálého míchání. Poté bylo dosaženo meziprojektu, ethanoátu měďnatého, který byl nechán reagovat s hydroxidem sodným (NaOH), dokud nedosáhl pH 7. Barva roztoku se tedy změnila ze zelené na černou a okamžitě se vytvořila velká množství černé sraženiny. Vzniklá sraženina byla centrifugována, promyta 3–4 krát destilovanou vodou a vysušena po dobu 24 hodin na vzduchu. Výsledky studie ukázaly, že střední velikost NP CuO byla 20 nm s úzkou distribucí.

Hydrotermální syntéza

Hydrotermální syntéza spolu s chemickou precipitací obecně tvoří metody syntézy z vodného roztoku, jež lze považovat za nejčastější a jednodušší způsoby syntézy nanostrukturovaného CuO s dobrou kontrolou, složením a reprodukovatelností. Jelikož tato metoda má řadu výhod, jako jsou nízká reakční teplota, výroba ve velkém měřítku a možnost nastavení reakčních podmínek během celého procesu, přitahují značnou pozornost vědců a technologů z různých oborů [27].

Podstatou metody je chemická reakce probíhající v uzavřeném vodném roztoku při zvýšeném tlaku a teplotě, která se blíží superkritické teplotě vody, za krátký reakční čas. Dojde-li tedy ke zvýšení teploty nad $100\text{ }^\circ\text{C}$, což je bod varu vody, vyvolá to růst tlaku nasycených par v reakčním prostředí. Jinými slovy to znamená, že vnitřní tlak je určen teplotou. Pro splnění této podmínky slouží konstruovaný ocelový reaktor s teflonovou vložkou, takzvaný autokláv, v němž

se výchozí složky dodávají společně s vodou. Na jednom konci autoklávu je udržován gradient teploty tak, aby se zde rozpouštěly reaktanty na jednotlivé atomy, zatímco působením účinku chladnějšího konce autoklávu dochází k růstu zárodku nanočástice. Můžeme tedy shrnout, že většina materiálů se rozpouští v blízkosti svého kritického bodu teploty a tlaku, což je hlavní výhodou metody [27, 29].

Postup této syntézy se provede nejprve přípravou směsi roztoku měďnaté soli se zásaditým roztokem (např. NaOH). Nadále přechází k nastavení teploty v autoklávu, aby došlo k dehydrataci meziprojektu ($\text{Cu}(\text{OH})_2$) na CuO precipitátu. Nakonec se produkt CuO precipitátu promývá a vysuší. Je nutné brát na vědomí, že velikost a tvar NP CuO závisí na pH, teplotě růstu, době růstu a koncentraci mědi v soli [29].

Chemická precipitace CuO

Jedná se o nejjednodušší metodu mezi všemi procesy tvorby nanostrukturovaného CuO , jež probíhá v roztoku, což je podobné jako u hydrotermální syntézy. Nicméně se svým účinkem od hydrotermální syntézy se liší tím, že samotná reakce probíhá při relativně nízkých teplotách. Tento proces tedy z důvodu nízké teploty a spotřeby energie a levného a nákladově efektivního přístupu k produkci nanočástic ve velkém měřítku s vysokým výnosem přitahuje též značný zájem v průmyslu [27].

V podstatě precipitace (sražení) je chemická reakce, při které se zúčastní dva roztoky, v nichž jsou rozpouštěny prekurzory, a vzniká při ní málo rozpustná látka ve formě sraženiny čili precipitátu, která dále agreguje do tvorby nanočástic [27].

Kankanit Phiw dang a kol. [31] připravili NP CuO pomocí precipitační metody za použití chloridu měďnatého (CuCl_2) a trihydrátu dusičnanu měďnatého ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). Experimentální provedení vycházející z tohoto experimentu lze rozdělit do následujících kroků:

- 1) Příprava roztoků rozpouštěním požadovaného množství soli (CuCl_2 a $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) z každého typu v destilované vodě.
- 2) K roztokům obsahujícím měďnatou soli o koncentraci $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ byl po kapkách přidáván zásaditý roztok NaOH o koncentraci $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, dokud pH nedosáhlo hodnoty 14.
- 3) Následně vzniklé sraženiny byly odstředovány a opakovaně promyty destilovanou vodou několikrát, dokud pH nedosáhlo hodnoty 7
- 4) Poté byly promyté sraženiny vysušeny při teplotě $80 \text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 16 hodin
- 5) Na závěr byly měďnaté prekurzory kalcinovány při teplotě $500 \text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 4 hodin, aby byly rozloženy na částice CuO .

Vzhledem k jednoduchosti a možnosti dostupných chemikálií byly poznatky z tohoto experimentu použity v rámci našich experimentů, přičemž byly prováděny navíc za účasti mikrovlnného záření a ultrazvuku.

Chemickou precipitací v mnoha případech lze kombinovat s dalšími metodami, jakými jsou například ultrazvuková (sonochemická) metoda a mikrovlnná metoda, podobně jako u syntéz NP stříbra (viz kapitola 2.1.2). V následujících podkapitolách jsou tyto metody stručně shrnuty a je představen vliv různých parametrů a podmínek syntézy na výsledné produkty NP CuO.

Mikrovlnná syntéza NP CuO

Podstatou mikrovlnné metody je absorpce mikrovlnného záření látkou, respektive vodou v prostoru ohřevu, jak již bylo vysvětleno výše (viz kapitola 2.1). Mikrovlny jsou v zásadě elektromagnetické pole o frekvenci 0,3 GHz až 300 GHz, zatímco neoptimálnější frekvence pro absorpci mikrovlnného záření vodou je 2,45 GHz. Na druhé straně je voda z chemického hlediska polární látka a tudíž má nenulový dipólový moment. Tato vlastnost vody právě vede k natáčení jejích molekul v rytmu změn intenzity elektrického pole, dojde-li k působení vnějšího mikrovlnného pole či elektromagnetického pole. Jednoduše lze říct, že se molekuly vody rozkmitají stejnou frekvencí jako mikrovlny. Z důvodu otáčení či natáčení vody dochází ke zvyšování vnitřní energie a tedy i teploty vody, kterou předávají okamžitě svému okolí na základě vzájemné srážky molekuly. V podstatě lze nahlížet na tento děj jako na vedení tepla a v důsledku pozorujeme zvýšení teploty v celém reakčním objemu, což značně urychluje samotnou chemickou reakci [32].

Jelikož metoda chemická precipitace probíhá ve vodném roztoku, mikrovlny je vhodné aplikovat při precipitaci během reakční doby. S. Felix a kol. popsal precipitační metodu CuO nanočástic za použití mikrovlnného ozáření. Výsledky experimentu ukázaly, že průměrná velikost NP CuO se pohybovala v rozmezí 4–6 nm [32].

Sonochemická syntéza NP CuO

Přestože chemická precipitace je považována za jednoduchou a nízkonákladovou cestu k přípravě NP CuO, výsledné nanočástice vykazují tendenci k aglomeraci bez ohledu na metodu přípravy či chemické složení použitých prekurzorů. V různých studiích bylo potvrzeno, že příčina agregace částic při precipitační metodě spočívá jednak v pomalé nukleaci, a jednak v mírné reakční podmínce během růstu zárodku NP. Tato skutečnost donutila vědce se zamyslet nad tím, jak separovat nanočástice pomocí chemických nebo fyzikálních metod. V tomto ohledu se obvykle využívá sonochemický přístup, což je oblíbená metoda pro přípravu dobře dispergovaných nanočástic ve vodních roztocích. Sonochemická syntéza ovšem využívá ultrazvuk, který má i uplatnění v rozmělnovacím procesu, jak je popsáno výše (viz kapitola 2.1.2) [27].

Za působení ultrazvuku ve vodném roztoku dochází při syntéze nanočástice k jevu, takzvané akustické kavitaci. Celý mechanismus kavitace zahrnuje tři kroky: tvorba bublin, postupný růst bublin a implozivní kolaps bublin v kapalině, což má za následek vznik extrémních reakčních podmínek. A to jsou především extrémně vysoké tlaky (~200 MPa), lokální vytápění (5000 °C) a vysoké rychlosti ohřevu a chlazení. Právě díky těmto podmínkám vznikajícím při kolapsu bublin se uvolňuje energie, která je přenášena pro následné chemické reakce, čímž dochází ke zvýšení rychlosti reakce [27, 33].

Sonochemická syntéza představuje řadu výhod, jako jsou například kratší reakční doba, vysoký výnos či výtěžnost, vyšší stupeň disperzity výsledného produktu a umožnění syntézy nanočástic (v našem případě NP CuO) v běžných podmínkách [27].

2.1.3 Metody syntézy nanočástic oxidu zinečnatého (nano ZnO)

Mezi přechodnými oxidy kovy pak patří oxid zinečnatý (ZnO), který přitahuje také rozsáhlý výzkum díky svým charakteristickým rysům a novým aplikacím v rozmanitých oblastech vědy a techniky. Má široké spektrum vlastností, především je polovodivý, fotokatalytický, piezoelektrický a pyroelektrický, a navíc vykazuje antimykotický účinek proti houbám a plísním. Jelikož je to polovodičový materiál, hraje zakázaný pás mezi vodivými a valenčními elektrony velmi důležitou úlohu při tvorbě reaktivních forem kyslíku (ROS), které způsobují povrchové poškození cytoplazmatické membrány a buněčné stěny mikroorganismů [34].

Nanostrukturované ZnO vykazují ve srovnání se svým objemovým protějškem řadu odlišných vlastností, jež se využívají jak ve stávajících, tak i v nových aplikacích. Teoreticky bylo předpovězeno a také experimentálně prokázáno, že velikost a tvar nanostruktury má přímý vliv na výše uvedené vlastnosti ZnO [35].

V posledních několika letech jsou velmi oblíbenými a často používanými metodami syntézy nanočástic ZnO s různými morfologiemi především chemická precipitace, hydrotermální syntéza, sol-gel proces a emulzní metody, které jsou podle způsobu přípravy označeny jako postupy na mokré cestě. Na druhé straně existují i postupy na suché cestě, které jsou využívány především pro syntézu nanostrukturovaného ZnO na podložce. Patří sem například fyzikální depozice – PVD, chemická depozice – CVD, naprašování, pulzní laserová depozice a přímá depozice z plynné fáze. Kromě způsobu přípravy však lze kategorizovat metody přípravy nanostrukturovaného ZnO podle dalších kritérií, např. podle formy syntetizovaného ZnO (nanostruktury na podložkách, resp. individuální nanoobjekty) nebo podle experimentálních podmínek (teplota, tlak aj.) [34].

Vzhledem k rozsahu této práce není možné uvést podrobný popis všech uvedených metod, přičemž princip metody hydrotermální syntézy, chemické precipitace a sol-gel procesu pro syntézu nanostrukturovaného ZnO je víceméně obdobný pro syntézu nanostrukturovaného CuO.

Chemická precipitace ZnO

Jak již bylo zmíněno výše, syntéza ZnO pomocí metody chemické precipitace je založena na stejném principu jako u chemické precipitace CuO (viz kapitola 2.1.3). Zde uvádím krátký popis práce Deepali Sharma a jeho kolegů, v níž byly úspěšně syntetizovány nanočástice ZnO pomocí metody chemické precipitace za tři různých reakčních podmínek či strategií. Pro nanočástice ZnO syntetizované různými strategiemi byl nadále vyhodnoceny jejich struktura, antimikrobiální (resp. antimykotické) účinky a fotokatalytické účinky pomocí laboratorních technik, jako jsou rentgenová difrakce (XRD), transmisní elektronová mikroskopie (TEM) a UV/VIS spektrofotometr [35].

Postup přípravy nanočástic ZnO pro jednotlivé strategie byl prováděn následovně [35]:

1) Strategie (1.)

Do 50ml vodného roztoku NaOH o koncentraci $0,4 \text{ mol.dm}^{-3}$ byl po kapkách („Drop-by-drop mixing synthesis“) přidáván roztok $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ o koncentraci $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ za intenzivního míchání po dobu 15 minut. Získaný produkt byl nadále několikrát promyt destilovanou vodou a vysušen při teplotě $40 \text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 4 hodin.

2) Strategie (2.)

Experimentální provedení spočívalo v přípravě nanočástic ZnO okamžitým mísením („Instant mixing synthesis“) dvou vodních roztoků ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a NaOH) v molárním poměru 1 : 4. Dále byla směs kontinuálně míchána po dobu 15 minut. Nakonec obdobně jako u předchozí strategie byl získaný bílý produkt, který byl následně promyt destilovanou vodou a vysušen při teplotě $40 \text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 4 hodin.

3) Strategie (3.)

Nejprve bylo připraveno 50ml vodních roztoků NaOH o koncentraci $0,4 \text{ mol.dm}^{-3}$ a $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ o koncentraci $0,1 \text{ mol. dm}^{-3}$. Tyto roztoky byly spolu míchány v reakční baňce, aby mohla proběhnout reakce za intenzivního míchání a pokračovalo se v míchání při pokojové teplotě po dobu 15 minut. Reakce se dále prováděla pod vlivem mikrovlnného záření tím, že se reakční baňka umístila do mikrovlnné trouby po dobu 2 min a následně se ochladila sama při pokojové teplotě. Nakonec byl produkt zfiltrován, promyt destilovanou vodou a vysušen při teplotě $40 \text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 4 hodin.

Výsledky studie ukázaly, že různé reakční podmínky či strategie při syntéze nanočástic ZnO mají výrazný vliv na morfologii a velikost výsledného produktu. Průměrná velikost částic se pohybovala v rozmezí 10–15 nm v případě použití mikrovlnné syntézy. Zatímco v případě použití

„Drop-by-drop mixing synthesis“ (resp. „Instant mixing Synthesis“) byly získány nanočástice ZnO o průměrné velikosti 90 nm (resp. nanojehličky o průměru 4.07 nm a délce v rozmezí 119–135 nm). To lze vysvětlit na základě toho, že se pod vlivem mikrovlnného záření projevují v reakční směsi tepelné a specifické účinky, což má za následek zrychlení reakce a snížení velikosti nanočástic [35].

V rámci této studie bylo zjištěno, že nanočástice ZnO syntetizované za účasti mikrovlnného záření vykazují lepší antibakteriální (resp. antimykotický) a fotokatalytický účinek v porovnání s ostatními nanočásticemi, přičemž došlo k úplné degradaci barviva (methylenová modř) v kratším čase [35].

2.1.4 Povrchová modifikace nanočástic a jejich stabilizace

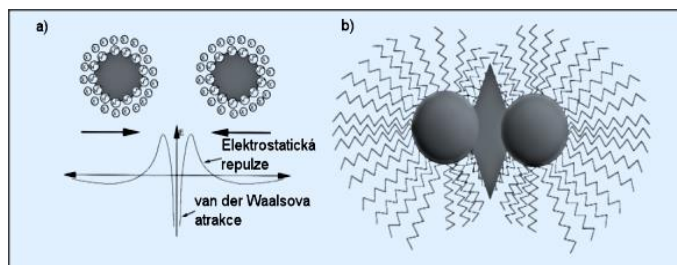
Shlukování dispergovaných nanočástic do agregátů je rychlým a zároveň častým mechanismem, při které dochází k destabilizaci ve vodných disperzích roztoků nanočástic. S ohledem na konkrétní mechanismus agregace je lze dále rozlišovat na koagulace a flokulace, které se liší podle toho, zda je pochod mechanismu vratný nebo ne. Je ovšem jasné, že při dosažení dostatečného poměru hustota částic/disperzního prostředí a velikosti agregátů dochází k procesu usazování tzv. sedimentace ve směru působení silového gravitačního pole Země, čímž se tedy ruší disperzní systém. Právě tyto skutečnosti vedou k nestabilitě koloidního roztoku nanočástic, což je nežádoucí při jejich dalších aplikacích [24]. Obzvlášť v našem případě, kdy je potřebné konjugovat nanočástice s jinými funkčními materiály pro jejich cílené využití.

Existuje však v praxi několik způsobů řešení problémů spočívajících v dlouhodobé stabilizaci proti agregaci u nanočástic kovů (resp. stříbra), tedy i oxidů kovů (resp. oxidu zinečnatého a oxidu měďnatého). První z nich spočívá v imobilizaci nanostrukturovaného materiálu na vhodném substrátu (polymerním čili anorganickém). Dalším a nejvíce využívaným způsobem stabilizace nanočástic je pokrývání povrchu hydrofilními polymery či kopolymery s hydrofilními částmi a nebo s povrchově aktivními látkami, tzv. tenzidy [36]. Takto vytvořené ochranné adsorpční vrstvy na povrchu nanočástic zabraňují před aglomerací na základě následujících typů mechanismů [5, 37]:

- Elektrostatická stabilizace
- Stérická stabilizace
- Elektrostérická stabilizace
- Stabilizace ligandem

Při elektrostatické stabilizaci se vytvoří elektrické dvojvrstvy v důsledku adsorpce iontových sloučenin na povrchu nanočástic, což má za následek vznik odpuzování mezi částicemi. V případě stérické stabilizace dochází ke vzájemnému působení neutrálních makromolekul či polymerů

adsorbovaných na povrchu nanočástic v podobě sterické repulze. Sterická stabilizace oproti elektrostatické stabilizaci má navíc i možnost použití v organickém prostředí. Mimochodem u elektrosterické stabilizace jsou spojeny elektrostatická a sterická stabilizace, přičemž stabilizující sloučeniny mají polární funkční skupinu generující elektrickou dvojvrstvu a rovněž tak i hydrofobní řetězec [37].



Obrázek 4: a) elektrostatická stabilizace, b) sterická stabilizace, Převzato z [5].

Nejčastěji používané polymery a povrchové aktivní látky jako stabilizátory či modifikátory nanočástic jsou: polyethylenglykol (PEG), kyselina polyakrylová (PAA), polyvinylpyrrolidon (PVP) (resp. kopolymer vinylalkohol-N-vinylpyrrolidon), polyethylenoxid (PEO), polysorbát 80, lauryl estery (Brij-35) a některé kationické polyelektrolyty. Kromě výše uvedených látek nanočástice mohou být stabilizovány donorovými ligandy, jako jsou xantháty, trithiokarbonáty a thiokarbamáty [38].

Silanizace

Další možností jak modifikovat povrch nanočástic je silanizace. Jedná se tedy o reakci mono-, di- nebo trialkoxysilanů s částicí obsahující nejčastěji hydroxylovou (OH) a thiolovou (SH) skupinu. Znamé a nejvíce používané jsou především (3-merkaptopropyl)trimethoxysilan (MTMS), hexamethyldisilazan (HMDS) a (3-aminopropyl)triethoxysilan (APTES). Nanočástice kovů (resp. stříbra) a oxidů kovů (resp. ZnO) tvoří slabou vazbu s hydroxylovou skupinou (OH), popřípadě i s thiolovou (SH) anebo s aminoskupinou ($-NH_2$). Při silanizační reakci tyto skupiny vytvářejí vrstvy orientované dovnitř. Zatímco hydrofilní alkokyskupiny vytvářejí vně orientované vrstvy, které navíc dále mohou být polymerovány tvorbou siloxanové vazby za odštěpení alkanolu. Tím pádem je v konečné fázi vytvořena okolo nanočástic vícevrstevná slupka představující dostatečnou odolnost vůči koagulaci. Předpokládá se, že tato modifikační metoda vytvoří na povrchu nanočástic stabilní hydrofilní vrstvy [39, 40].

Fabien Grasset a kol. [41] se zabývali modifikací komerčních nanočástic ZnO o velikosti v rozmezí 20 až 30 nm. Nanočástice ZnO byly potaženy (3-aminopropyl)triethoxysilanem (APTES) v různých chemických prostředích, kterými jsou kyselé, zásadité a toluenové. Pozornost věnovali strukturní a optické vlastnosti potažených nanočástic ZnO oproti nepotaženým nanočásticím pomocí laboratorních technik (XRD a SEM). Zjistili, že po žhání při teplotě 800 °C

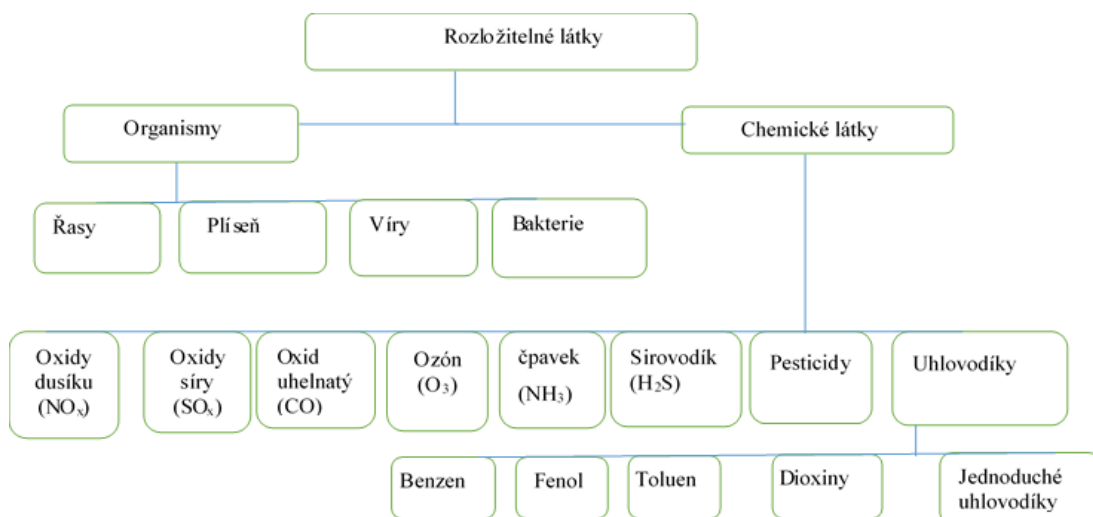
po dobu 8 hodin ve vzduchu zůstává velikost krystalitů téměř nezměněna pro všechny tři typy nanočástic ZnO. Naopak v případě nepotažených nanočástic ZnO byl po žhání při teplotě 800 °C pozorován výrazný růst zrna. Velikost krystalitu ZnO totiž byla značně zvýšena podle rentgenových dat (XRD), které velice dobře korespondovaly se snímky z elektronové mikroskopie (SEM). Je tedy vysoce pravděpodobné, že několik krystalitů je agregováno do jednoho zrna. Nicméně z měření difuzní odrazivosti bylo zjištěno, že povrchová modifikace nanočástic ZnO neovlivnila jejich transmittační spektrum.

2.2 Fotokatalýza

Pojem fotokatalýza se skládá z dvou slov, a to jsou „foto“ (světlo) a „katalýza“ (urychlovací proces chemické reakce), jenž je charakteristický tím, že pomocí specifické látky tzv. katalyzátoru dojde k přeměně energie světla na redoxní potenciál. Jednoduše řečeno tak, že při vystavení fotokatalyzátoru světelnému záření s vhodnou vlnovou délkou nastává aktivace povrchu fotokatalyzátoru, díky čemuž pak dochází k redoxní chemické reakci v okolním prostředí [42]. V důsledku redoxní chemické reakce tak degradují či se rozkládají látky anorganické anebo organické povahy na běžné stabilní sloučeniny, jako jsou např. oxid uhličitý, anorganické soli, kyslík a voda. Rozložitelné látky fotokatalýzou jsou shrnuty na obrázku č. 5. Konkrétně si lze představit situaci v praxi, kdy se částice (rozložitelná látka), rozptýlená buď v roztoku nebo v plynu, dotkne osvětlené plochy fotokatalyzátoru dochází k jejich odbourávání [43].

Záření vyvolávající fotokatalytický proces se obvykle spadají do oblasti UV (10–400 nm) nebo viditelného světla (400–800 nm), požadavky na vlnovou délku však zaleží na vlastnostech fotokatalyzátorů. Fotokatalyzátory mají polovodičovou elektronovou strukturu, tudíž představují valenční sféru a volnou vodivostní sféru, které jsou odděleny zakázaným pásem, kde se nevyskytuje žádný možný stav pro elektrony [42]. Mezi látky fotokatalytickou vlastností patří např. oxid titaničitý (TiO_2), oxid zinečnatý (ZnO), oxid wolframový (WO_3), kadmium sulfid (CdS), molybdendisulfid (MoS_2) a vanadičnan bismutitý (BiVO_4), z nichž oxid titaničitý je nejčastěji používaným fotokatalyzátorem z všech, který se aktivuje UV zářením. Oxid titaničitý lze nalézt v přírodě ve třech krystalografických modifikacích jako anatas (tetragonální), rutil (tetragonální) a brookit (ortorombický). Anatas je považován za nejvhodnější oproti ostatním typům [44].

Fotokatalýza našla své uplatnění ve dvou základních oblastech, a to je samočištění a čištění okolního média, jako jsou odpadní voda a znečištěné ovzduší. V případě samočištění je povrch materiálu chráněn před napadením organických nečistot či mikroorganismů díky fotokatalýze, tím udržuje svůj původní vzhled [43].



Obrázek 5: Přehled látek rozložitelné fotokatalýzou [43].

2.2.1 Mechanismus heterogenní fotokatalýzy

Proces fotokatalýzy se dělí podle skupenství na homogenní a heterogenní, na který je tato práce zaměřena. V případě homogenní fotokatalýzy je fotokatalyzátor a reaktanty se nacházejí ve stejné fázi (skupenství). Zatímco v případě heterogenní fotokatalýzy mají fotokatalyzátor a reaktanty rozdílné fáze, a tudíž proces fotokatalýzy probíhá na fázovém rozhraní. Heterogenní fotokatalýze lze rozumět jako disciplíně, která zahrnuje několik typů reakcí, jakými jsou např. oxidace, dehydrogenace, přenos vodíku, depozice kovů atd [44].

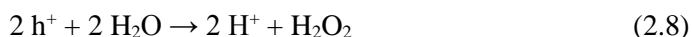
Prvním krokem mechanismu heterogenní fotokatalýzy je aktivace povrchu polovodiče (v našem případě TiO_2) adsorpcí fotonu s energií větší nebo rovno hodnotě jeho zakázaného pásu ($\geq E_{\text{gap}}$). Je-li tato podmínka splněna, nastává přesun elektronu z energeticky nižší valenční pásy do energeticky vyšší vodivostní pásy, čímž právě vzniká pár elektron (e^-) a díra (h^+) (viz rovnice 2.6). Tento stav se nazývá exciton, jenž je charakteristický svým rekombinačním časem, závislý na typu fotokatalyzátoru. Je ovšem jasné, že rychlá rekombinace či zániku páru (e^- a h^+) je nežádoucí pro fotokatalytický proces. Použijeme-li TiO_2 za fotokatalyzátor, lze obecně tento děj vyjádřit rovnicí [44]:



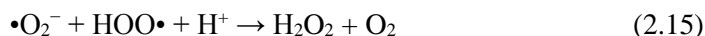
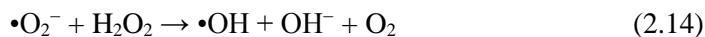
V důsledku vzniklé páry (e^- a h^+) tedy současně probíhají různé oxidační a redukční reakce na povrchu fotokatalyzátoru, což vede k rozkladu organických sloučenin v závěru. To vše proběhne za předpokladu přítomnosti adsorbovaných látek na povrchu fotokatalyzátoru. Při oxidační reakci pozitivní díra (h^+) reaguje s vodou či vlhkostí za vzniku hydroxylového radikálu ($\bullet\text{OH}$) (viz rovnice 2.7), který má vysoký redoxní potenciál ($E^0 = +3,06 \text{ V}$), a tudíž je schopen oxidovat další organické látky. Na druhé straně uvolněný elektron může redukovat kyslík na

superoxidový radikálový ion ($\bullet\text{O}_2^-$) (viz rovnice 2.11), z něhož může vznikat následnými reakcemi peroxid vodík a hydroxilový radikál [43, 44].

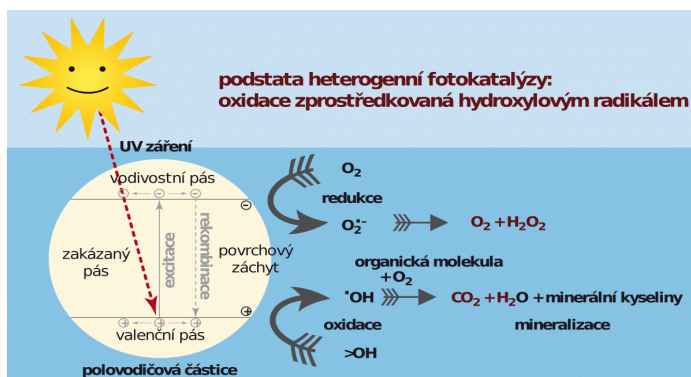
Oxidační reakce v důsledku fotokatalytického účinku:



Redukční reakce v důsledku fotokatalytického účinku:



Nakonec jsou hydroxylové radikály generovány v obou typech reakcí.



Obrázek 6: Ilustrace znázorňující princip heterogenní fotokatalýzy, Převzato z [45].

2.2.2 Metody stanovení fotokatalytické aktivity

V současné době je zaveden a standardizován soubor ISO norem pro otestování fotokatalytické aktivity různých komerčních produktů s fotokatalytickou vlastností, jako jsou např. skla, nátěry, dlaždice, materiály pro čištění vzduchu a vody, betony atd. ISO normy tedy slouží k ověření či testování funkčnosti zmíněných materiálů [46]. Doposud vytvořené důležité ISO normy pro stanovení fotokatalytické aktivity jsou shrnuty v níže uvedené tabulce č 1.

Tabulka 1: Přehled ISO norem pro stanovení fotokatalytické aktivity [46].

Norma	Specifikace
ISO 10678; 2010	Určení fotokatalytické aktivity tuhých povrchu ve vodném roztoku degradací methylenové modři.
ISO 27447; 2009	Stanovení antibakteriální aktivity fotokatalytických povrchů
ISO 22197-1; 2007	Určení účinnosti čištění vzduchu fotokatalytickými materiály, kdy polutant je NO _x
ISO 22197-2; 2011	Určení účinnosti čištění vzduchu fotokatalytickými materiály, kdy polutant je acetaldehyd
ISO 22197-3; 2011	Určení účinnosti čištění vzduchu fotokatalytickými materiály, kdy polutant je toluen
ISO 10676; 2010	Určení účinnost čištění vody za pomoci fotokatalytického materiálu, měřením schopnosti tvorby aktivního kyslíku
ISO 27448; 2009	Určení samočisticí účinnosti za pomoci fotokatalytického materiálu, měřením kontaktního úhlu
ISO 10677; 2011	Zdroje ultrafialového záření pro testování fotokatalytických materiálů

Oblíbenou metodou pro rychlé posouzení účinnosti fotokatalytických materiálů jako pro komerční tak i pro laboratorní účely je bezesporu degradace redoxních barviv ve vodném prostředí pod UV zářením. Jedná se tedy o jednoduchou, velmi rychlou metodu, která nevyžaduje speciální laboratorní zařízení a zaškoleného pracovníka. Princip této metody je založen na měření změn adsorpčního spektra v modelovém roztoku barviva v závislosti na době expozice UV zářením, přičemž se měření provádí ve vhodných časových intervalech. Nicméně, v případě testování fotokatalytického materiálu se značnou porozitou dochází ke snížení koncentraci modelového barviva v roztoku pouhou sorpcí materiálu, což mohou znehodnotit výsledky analýzy. S ohledem na této skutečnosti v mnoha studiích uvádí nutnost ponechání vzorku, před vlastním ozařováním UV zářením, v modelovém roztoku barviva za tmy, aby se ustavila adsorpční rovnováha. Pro provedení samotné testování stačí velmi nízké koncentrace modelového barviva. Redukce se jeví odbarvováním či změnou barvy použitého barviva či inkoustu, tudíž redukovaná forma je obvykle bezbarvá. Za modelové barvivo mohou sloužit následující typy barviv: Acid Orange 7, česky kyselá oranž 7 (AO7); Methylenová modř (MB); Resazurin (Rz); Resorufin (Rf); Kyselá modř 129

(AB 129); Martiusová žlut' (MY); 2,6 Dichlorindofenol (DCIP); Rhodamin B apod. Díky svým vlastnostem jsou za nejvhodnější modelové barvivo považovány AO7 a methylenová modř [46, 47].

Další z možností k stanovení fotokatalytické účinnosti je použití modelových látek, které simulují znečištění na povrchu zkoumaného fotokatalytického materiálu. Mezi takové látky patří bakterie, oxid dusnatý (NO), toluen, acetaldehyd, fenol, 4-chlorfenol, dimethylsulfoxid (DMSO) a některé organické kyseliny (např. kyselina palmitová a kyselina stearová). Je ovšem jasné, že vzhledem k daným látkám se používají různé vyhodnocovací metody. Za zmínku stojí například aplikace bakterií jako modelové látky, které se věnuje norma ISO 27447; 2009, kde kvantifikujeme množství bakterií po 8 hodinovém styku s ozářeným povrchem při teplotě 35 °C. Kvantifikace se provádí buď pomocí optické mikroskopie, nebo metody optické absorpce hustoty, která se využívá pro stanovení koncentrace bakterií v inokulu či bakteriální suspenzi. Antibakteriální efekt je měřen na základě srovnání počtu životaschopných mikroorganismů či bakterií na fotokatalyticky aktivním povrchu s počtem bakterií vyrostlých na fotokatalyticky neaktivním povrchu, který lze chápat jako referenční vzorek [46, 48].

Je nutné zmínit, že v rámci ISO 27447; 2009 jsou popisovány dvě metody pro stanovení antibakteriální aktivity, jmenovitě jsou to skleněná adhezní metoda a filmová adhezní metoda, která byla použita v této diplomové práci. Tyto metody se liší hlavně postupem přípravy bakteriální suspenze. V případě filmové adhezní metody, je bakteriální kmen buněk naočkován na živný agar a inkubován po dobu 24 hodin při teplotě 37 °C. Následně se opakuje inkubace bakteriálního kmenu buněk za stejných podmínek jako u předchozího, však bakterie jsou přeočkovány na čerstvém agaru. Poté malé množství bakterie se převede za pomoci platinového očka na zředěnou formu, kde se stanovuje jejich přesná množství. Vzhledem k získané hodnotě množství pak naředíme inokulum, aby v něm koncentrace bakterií se pohybovala v rozmezí $6,7 \times 10^5 - 2,6 \times 10^6$ CFU/dm³ (colony-forming unit). Takto připravené inokulum můžeme nanést na povrch zkoumaného materiálu, a tím začít samotnou testování. Za bakteriální kmen buněk tedy slouží dva druhy bakterií, kterými jsou gram-pozitivní bakterie *Staphylococcus Aureus* a gramnegativní bakterie *Escherichia coli* [46, 48].

Tato diplomová práce věnuje pozornost normám ISO 27447; 2009, ISO 22197-1; 2007 a ISO 10678; 2010.

2.3 Vliv přídavku vzácných kovů na fotokatalytickou účinnost

Jak jsem již zmínil v kapitole 2.2.1, při dopadu fotonu s energií rovnou nebo větší než zakázaného pasu fotokatalyzátoru (pro TiO_2 je 3,2 eV) dojde ke generaci páru foto-excitovaného elektronu (e^-) a pozitivní díry (h^+). Ty se pak účastní v sérii oxidačních redukčních reakcí s naadsorbovanými látkami, jakými jsou voda (donory pro díry h^+), kyslík (akceptory pro elektrony), organické druhy a hydroxilové ionty, za vzniku různých radikálů. Ovšem zde elektrony (e^-) ve vodivostní sféře mají za úkol redukčního činidla v reakcích, zatímco díry (h^+) ve valenční sféře jsou silnými oxidačními činidly. Nicméně nepřítomnost vhodného akceptoru elektronů (resp. donoru) zvyšuje rychlost rekombinace nabitých center, při které vzniklé páry reagují navzájem během několika nanosekund jak na povrchu fotokatalyzátoru, tak i v jeho objemu. V případě kovů se vzniklé páry bezprostředně rekombinují, řádově během pikosekund, zatímco u polovodiče jako je TiO_2 vydrží delší časovou dobu. Rekombinace je tedy nejpravděpodobnější a zároveň konkurenční reakcí vůči fotochemické reakci, je doprovázena uvolněním určité množství energie ve formě tepla nebo luminiscence. Účinnost fotokatalytického procesu tedy určujeme na základě poměru rychlosti rekombinace páru elektronu (e^-) a díry (h^+) vůči jejich rychlosti tvorby [49, 50].

Ústředním problémem fotokatalytického procesu je bezesporu nevyžádaná rekombinace nabitých center či párů (e^- a h^+). Proto současný výzkum v oblasti heterogenní fotokatalýzy zaměřuje na zvýšení efektivity či aktivity fotokatalytického procesu. Za celkovou fotokatalytickou aktivitu polovodiče jsou zodpovědné některé faktory, kterými jsou např. stabilita polovodiče v daném použitém záření, selektivita, účinnost fotokatalytického procesu a účinný rozsah spektra světla. Tedy zvýšení lze dosáhnout následujícími způsoby [49, 51]:

- Dopováním vhodných iontů nebo organických barviv k polovodičům, tím zmenšíme jejich šířku zakázaného pásu, což vede k šíření podílu spektra světla.
- Vytvořením kombinované polovodičové heterostrukтуры s různými šířkami zakázaných pásů v optimálním poměru. Například: TiO_2/CdS , TiO_2/ZnO a ZnO/CdS .
- Dopováním vzácných kovů nebo jejich oxidů k polovodičům, což vede k separaci vzniklých párů (e^- a h^+), čímž se zabrání rekombinaci nabitých center.

Součástí rešerše této práce je zřejmě modifikace povrchu polovodiče přidáním vzácných kovů, kterými jsou např. Au, Ag, Pt a Pd. Při tomto způsobu modifikace právě dochází k zvýšení separace nábojů, tudíž se potlačí jejich rekombinace a tím podpoří fotochemické reakce na vzniklém páru (e^- a h^+). To je způsobeno tím, že po excitaci se vzniklé elektrony přitahují ke kovu, který má za úkol jako past nebo lapač pro foto-excitované elektrony. Je-li polovodič dopován vzácným kovem, pak jeho pásová struktura je ovlivněna výstupní prací daného kovu, kterou lze

vysvětlit na základě tzv. Schottkyho bariéry [49]. Mechanismus tohoto děje, který probíhá po spojení polovodiče s kovem, je popsán v následující kapitole 2.3.1.

Nanočástice vzácných kovů navíc vykazují absorpční pásmo ve viditelné oblasti v důsledku efektu vysoké lokalizované povrchového plazmonové rezonance (LSPR), která je zodpovědná za oscilaci elektronů na povrchu částice. Přidružením kovu s polovodičem tedy vznikne pás daného kovu uvnitř zakázaného pásu polovodiče, čímž se rozšiřuje absorpce světla z oblasti UV do viditelné oblasti světla. Tato skutečnost by mohla umožňovat využití viditelného světla, která tvoří asi 45 % energie celkového elektromagnetického slunečního záření, pro aktivaci povrchu polovodiče. V porovnání s viditelným světlem ultrafialové světlo tvoří jen 7 % energie celkového elektromagnetického slunečního záření. Logicky z toho plyne, že excitace polovodiče pod viditelným světlem zvyšuje efektivní plochu a tím i generaci páru (e^- a h^+), v důsledku čehož rovněž dochází k navýšení výtěžku fotokatalytické degradaci pro dané rozložitelné látky [49, 50].

Na základě těchto potenciálních možností modifikace polovodiče zvláště v posledních deseti letech bylo vynaloženo velké úsilí, přičemž bylo publikováno mnoho práce o dopování polovodiče vzácnými kovy. Většina studie věnovala pozornost k oxidu titaničitému (TiO_2), obzvláště anatasu, jelikož TiO_2 vykazuje řadu výlučných vlastností oproti ostatním polovodičům, jako jsou chemická stabilita, netoxičita, nízká cena, optické vlastnosti apod [52].

P. Ribao a kol. připravily nanokompozity na bázi TiO_2 smícháním vzácnými kovy (Pt a Ag) a oxidem grafenu (GO), který má vyšší fotokatalytickou aktivitu než samotný TiO_2 . Připravené nanokompozity byly následně charakterizovány za pomoci transmisní elektronové mikroskopie (TEM), rentgenové difrakce (XRD), infračervené spektroskopie (Fourierovou transformací), Ramanové spektroskopie a fotoproudové spektroskopie. Účinnost připravených nanokompozitů byla analyzována při fotokatalytické oxidaci kyseliny dichloroctové (DCA). Z výsledku bylo zjištěno, že účinnost fotokatalytické degradace DCA klesala v pořadí $TiO_2/Pt > GO/TiO_2 > TiO_2/Ag > TiO_2$. Nejvyšší účinnost byla dosažena u kombinace TiO_2/Pt , ačkoli byl předpokládán největší fotokatalytický výkon u kombinace GO/TiO_2 . To je pravděpodobně způsobeno větší Schottkyho bariérou, vytvořenou na rozhraní Pt – TiO_2 , oproti ostatním kombinacím, což bylo potvrzeno měřením fotovoltaičky [52].

T. Klimczuk a kol. hodnotili fotokatalytické aktivity porézních filmů (Au/TiO_2 , Ag/TiO_2 , Pt/TiO_2 a Pd/TiO_2). Katalyzátor byl připraven hydrotermální syntézou a obsah kovů ve vzorcích se pohyboval v rozmezí od 0,1 do 1 hm. %. Aktivitu připravených vzorků testovali na dvou různých fotoreakcích, degradaci toluenu v plynné fázi a degradaci fenolu ve vodné fázi. Navíc byla vyhodnocena fotokatalytická aktivita všech vzorků na základě měření rychlosti tvorby fotoindukovaných hydroxylových radikálů ($\bullet OH$) při ozáření UV a viditelným světlem. Pokusy ukázaly, že všechny porézní filmy TiO_2 , modifikované nanočásticemi Ag, Au, Pt a Pd, úspěšně

degradovaly toluen ze vzduchu bez ohledu na obsah kovů za UV záření. Nicméně nejvyšší účinnost fotokatalytické degradace toluenu byla zaznamenána u katalyzátorů s obsahem kovu, s výjimkou Au, 0,1 hm. % za viditelného světelného záření. Fotoreaktivita tedy klesala v pořadí $\text{Ag/TiO}_2 \approx \text{Pd/TiO}_2 > \text{Pt/TiO}_2 > \text{Au-TiO}_2$. V případě degradace fenolu ve vodné fázi, nejvyšší účinnost byla pozorována u katalyzátorů s obsahem kovu 1 hm. % za UV záření, respektive 0,5 hm. % za viditelného světelného záření. Dále bylo zjištěno, že degradace fenolu podléhá nejen oxidaci hydroxylovým radikálem ($\bullet\text{OH}$), ale také přímé reakci s fotogenerovaným párem (e^- a h^+), zejména v případě použití filmů Ag/TiO_2 a Au/TiO_2 [50].

2.3.1 Mechanismus interakce polovodiče s kov

K pochopení mechanismu, který vede k tvorbě neobyčejné pásové struktury po spojení původně odděleného kovu a polovodiče, je nezbytné mít přehled o některých pojmech fyziky pevných látek. Důležité pojmy jsou tedy např. Fermiho energetické hladiny, Schottkyho bariéra, výstupní práce a elektronová afinita, přičemž přesná definice těchto pojmů by přesahovala nad rámec této diplomové práce.

Chování systému kov-polovodič je určena na základě poměru výstupních prací kovu a polovodiče, což je rozdíl mezi energií elektronu na hladině vakua E_{vac} a na Fermiho hladině E_F . Výstupní práce je ovšem charakteristická pro daný kov či polovodič. Fermiho hladině lze rozumět jako hypotetická hladina, kde se elektrony mohou nacházet s 50% pravděpodobností při termodynamické rovnováze (> 0 K). Na druhé straně energie elektronů, nacházejících se na nejvyšší zaplněné hladině ve valenčním pásu kovu (viz obrázek č. 7), se nazývá Fermiho energie, a to za předpokladu teploty při 0 K. V případě polovodičů se však Fermiho hladina nachází v zakázaném pásu E_g , tudíž značí prázdný vodivostní pas. Další pojem, jenž nezbytně znát je elektronová afinita χ_s , kterou lze chápat jako rozdíl mezi energií elektronu na hladině vakua E_{vac} a spodní částí vodivostního pásu E_{CB} [49].

Na obrázku č. 7 je zobrazeno pásové schéma kovu (resp. polovodiče typu N) o výstupní práci Φ_{kov} (resp. $\Phi_{\text{polovodič}}$), kde si lze povšimnout rozdílné polohy Fermiho hladiny mezi kovem a polovodičem. Tento rozdíl Fermiho hladiny vyrovnává, kdy dojde k spojení kovu s polovodičem, za dosažení termodynamické rovnováhy v celém kontaktu. To lze vysvětlit tak, že se elektrony vždy snaží zaujmout energeticky co nejmenší nebo nejvýhodnější stav v systému, proto difundují z energetické vyšší hladiny polovodiče typu N (např. TiO_2) do energeticky nižší hladiny kovu za předpokladu splnění podmínky $\Phi_{\text{kov}} > \Phi_{\text{polovodič}}$ (viz obrázek č. 8). Nicméně v případě polovodiče typu P (např. BiOCl) je situace opačná, v níž tok elektronů neprobíhá z polovodiče do kovu, nýbrž z kovu do polovodiče vzhledem k podmínce $\Phi_{\text{polovodič}} > \Phi_{\text{kov}}$, dokud se Fermiho hladiny nevyrovnají [53, 54].

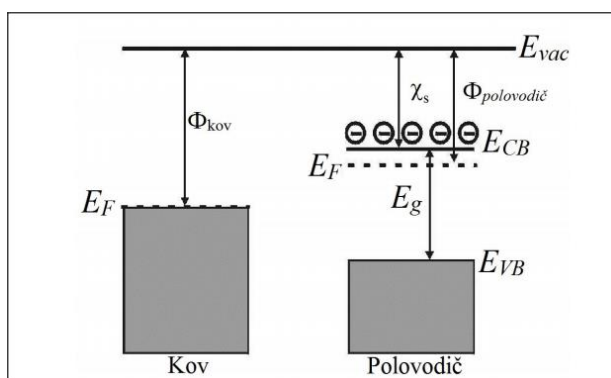
Na obrázku č. 8 znázorněno pásové schéma po spojení kovu s polovodičem typu N za dosažení termodynamické rovnováhy. V důsledku toku či difúzi elektronů se vytvoří podél rozhraní kov-polovodič elektrické pole, což působí zároveň jako potenciálová bariéra (Schottkyho bariéra), která brání dalšímu difúzi elektronů z polovodiče do kovu. Po přechodu elektronů z polovodiče do kovu, v polovodiče jsou zanechány kladné díry, což má za následek vznik ochuzené zóny o šířce W a projeví se zakřivením vodivostního E_{CB} a valenčního pásu E_{VB} polovodiče. Charakteristickou veličinou tohoto přechodu je výška Schottkyho bariéra, kterou lze vypočítat podle rovnice [54]:

$$B_{m,n} = \Phi_{kov} - \chi_s \quad (2.17)$$

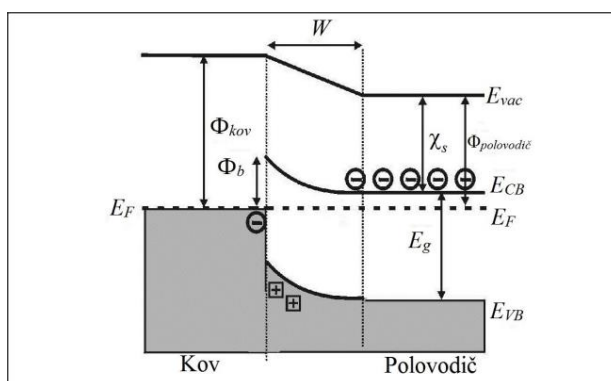
$$B_{m,p} = E_g - (\Phi_{kov} - \chi_s) \quad (2.18),$$

kde $B_{m,n}$ je výška Schottkyho bariéra pro polovodič typu N, $B_{m,p}$ je výška Schottkyho bariéra pro polovodič typu P, Φ_{kov} je výstupní práce kovu, χ_s je elektronová afinita a E_g představuje energie zakázaného pásu [54].

Velikost výšky Schottkyho bariéry B_m tedy určuje, zda je Schottkyho nebo ohmický kontakt. V případě B_m je větší než 0, se jedná o Schottkyho kontakt. Naopak když B_m je menší než 0, se jedná o ohmický kontakt, při něm tok elektronů může probíhat oběma směry skrz bariéru [54].



Obrázek 7: Pásové schéma samotného kovu a polovodiče typu N, Převzato z [53].



Obrázek 8: Pásové schéma po spojení kovu s polovodičem typu N, Převzato z [53].

2.4 Interakce nanočástic s buňkami

Před tím, než přistoupíme k hlavnímu tématu, tedy k buněčné interakci s nanočásticemi, musíme si upřesnit, o jaký typ buňky se jedná. Buňky rozdělíme na dva základní typy, které se liší svým vnitřním uspořádáním a fylogenetickým vývojem, jsou to eukaryotická buňka a prokaryotická buňka. K prokaryotickým buňkám náleží evolučně staré organismy, což jsou bakterie a sinice, zatímco k eukaryotickým buňkám náleží evolučně vyspělejší organismy, jakými jsou např. řasy, bičíkovci, rostliny, nálevníci, živočichové a houby [55]. Některé charakteristické vlastnosti obou typu buněk jsou shrnuty v tabulce č. 2

Tabulka 2: charakteristiky prokaryotických a eukaryotických buněk [55].

Parametr	Prokaryotické buňky	Eukaryotické buňky
Velikost	0,3–6 μm	10–100 μm
Buněčná stěna	Složená z peptidoglykanu a chrání před vlivy vnějšího prostředí	Složená z celulózy. Chrání před mechanickými vlivy a před osmotickou lyzí. Mají póry, kterými procházejí některé sloučeniny
Typ jádra	Pouze nukleoid, který je tvořen jednou kruhovou DNA, nacházející se v cytoplazmě	Jádro obklopené dvojitou jadernou membránou, která odděluje vnitřní hmotu jádra od okolní cytoplazmy
DNA a geny	Obvykle cirkulární či kružnicovitá, Dvoušroubovité molekuly DNA tzv. plazmidy, nesoucí důležité informace genu, což mohou být přenášeny dalším buňkám. V genu chybí introny.	Obvykle více lineární molekuly složené s histony v chromosomech. Geny obsahují introny a exony
Tvorba RNA	V cytoplazmě	Probíhá v jádře
Organely	Žádné membránové organely, však jejich funkce mohou poskytnout vychlípeniny. Nemembránové organely: ribosomy	Membránové organely: jádro, endoplazmatické retikulum, Golgiho aparát, mitochondrie, lyzosomy v živočišných buňkách, vakuoly v rostlinných buňkách a buňkách hub, chloroplasty u řas a rostlinných buňkách. Nemembránové organely: ribosomy, cytoskelet, jadérko, centrozomy pouze v živočišných buňkách
Cytoplazmatická membrána	Složená z fosfolipidové dvouvrstvy. Plní funkci izolace vnitřní prostředí od vnějšího. Vykazuje polopropustné či semipermeabilní vlastnosti	Tvoří lipidy a proteiny. Probíhá výměna molekul či látek na základě osmotického procesu

Parametr	Prokaryotické buňky	Eukaryotické buňky
Buněčné dělení	Prosté	Nepohlavní rozmnožování u hub a u rostlin. Pohlavní rozmnožování u živočišných buněk.

Vzhledem k svým malým rozměrům a fyzikálně-chemickým vlastnostem představují nanočástice potenciální rizika pro lidské zdraví a životní prostředí. Nanočástice tedy mohou vyvolovat řadu toxických účinků, jakými jsou např. cytotoxicita, genotoxicita, imunotoxicita, hepatotoxicita, karcinogenita apod, vůči různorodým biologickým organismům. S ohledem na danou problematiku vznikla vědní disciplína tzv. nanotoxikologie, která se zabývá biologickou aktivitou nanočástic, interakcí nanočástic s živými orgány (resp. buňkami, proteiny a DNA) a vlivy na imunitní systém organismů [56]. Nicméně některé nanočástice díky svým antibakteriálním, antiseptickým, antimykotickým a antivirovým vlastnostem našly své uplatnění v mnoha oblastech lidské společnosti, zejména v medicíně a architektuře.

V posledních deseti letech bylo vynaloženo velké úsilí na studium o mechanismech působení různých nanočástic, zejména kovových a jejich oxidů, s eukaryotickými či prokaryotickými buňkami, není však tolik známo o přesných procesech probíhajících v buňkách při jejich interakci s nanočásticemi. Existuje řada faktorů, která by mohla až už přímo či nepřímo ovlivňovat výsledky testů, týkající se interakcí nanočástic s buňkou, a proto nejsou zpracovávány žádné standardizované normy o testování [57]. Díky svému nanorozměru mohou nanočástice pronikat přes buněčné membrány do cytosolu a následně mířit na více komponent, kde se jejich působením vyvolají komplexní procesy. Jakmile pronikne nanočástice do buňky, dochází ke zvýšení produkce reaktivních forem kyslíku (ROS) a mohou být i uvolněny toxické ionty z povrchu nanočástice, což se jeví buněčnými odezvami, jako je např. oxidativní stres nebo zánět. V případě eukaryotické buňky mohou nanočástice penetrovat i do jádra, to buď například přes jadernou membránu na základě procesu difuze, a následně interagovat s DNA a proteiny sdruženými s DNA, čímž posléze vyvolají poškození DNA (např. fragmentace DNA), které může vést dokonce k apoptóze (smrt buňky). Musíme ještě nutně brát v úvahu faktory, které mají vliv na aktivitu nanočástic, což jsou např. druh kovu či materiál nanočástic, velikost nanočástic, tvar nanočástic, koncentrace nanočástic, povrchové vlastnosti nanočástic a druh organismu, na který nanočástice působí [56].

2.4.1 Interakce Ag s buňkou.

Antibakteriální vlastnosti stříbra byly lidstvu známy odpradávná. Je spousta příběhů a příkladů, týkající se využití stříbra v průběhu lidské historie. Za zmínku stojí např. archeologický nález stříbrných pohárů či hrnků, ve kterých se uchovávala voda a víno, pocházející z 1 či 2. století před naším letopočtem nebo využití stříbrného prášku k léčbě vředu v 17. století a využití stříbra jako protinfekčního prostředku v první světové válce, kdy ještě nebyla objevena antibiotika [11].

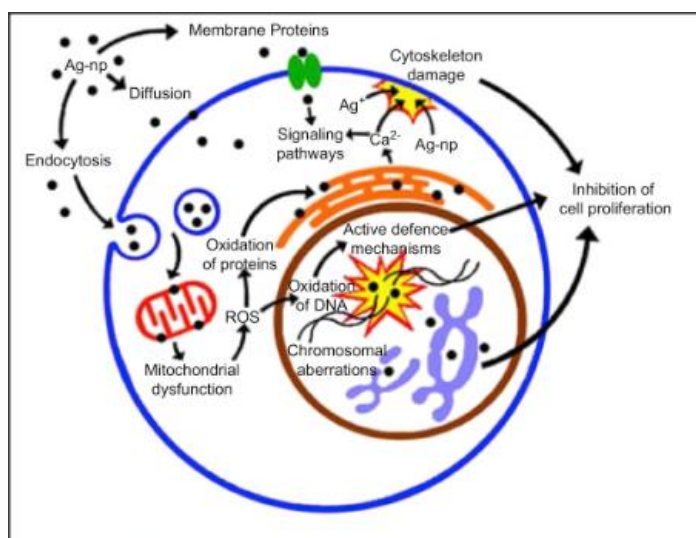
Ovšem stříbro v nanoměřítku vykazuje výrazně vylepšené vlastnosti ve srovnání se svým objemovým protějškem, díky čemuž začalo být hojně využíváno v různých oblastech. Nanočástice Ag tudíž přitahovala značnou pozornost společnosti a bylo o ní publikováno spousta prací, které prokázaly její mimořádné antibakteriální, antimykotické a antivirové vlastnosti. Nicméně doposud nejsou zcela objasněny přesné mechanismy působení nanočástice Ag s buňkami. V této oblasti studií však bylo dosaženo několika pokroků, které se snaží vysvětlit účinky nanočástic Ag vůči buňkám. Povrch nanočástic Ag podléhá poměrně snadno oxidaci při působení kyslíku či dalších molekul v environmentálních a biologických systémech, což vede k uvolnění Ag^+ , známých jako toxické ionty. Proto toxicita nanočástice úzce souvisí s uvolňováním stříbrného iontu (Ag^+). Ve skutečnosti je velmi obtížné určit, zda toxicita pochází z nanoformy Ag nebo z iontové formy Ag. Rychlost povrchové oxidace nanočástice Ag je závislá na řadě kritérií, jakými jsou např. jeho povrchová vrstva, koexistující molekuly, zejména sloučeniny obsahující thiolové skupiny ($-\text{SH}$), světelné podmínky a interakce s DNA, molekulami lipidů a proteiny v biologickém systému [57, 58].

Mechanismus toxického účinku nanočástice Ag.

P. AshaRani a kol. [58] studovali antiproliferační aktivitu nanočástice a navrhli mechanismus jeho toxicity (viz obrázek č. 9). Nanočástice Ag mohou interagovat s membránovými proteiny a aktivovat různé signální dráhy, což vede k inhibici buněčné proliferace. Nanočástice Ag mají schopnost pronikat do buňky prostřednictvím difúze nebo endocytózy (proces buněčné absorpce materiálů z vnějšího prostředí) a následně mohou vést k zničení mitochondriální funkce, tvorbě reaktivních forem kyslíku (ROS), což má za následek poškození proteinů a nukleových kyselin (DNA) uvnitř buňky. Tím nakonec dojde k inhibici buněčné proliferace. K oxidačnímu stresu dochází, když generace ROS překračuje kapacitu buněčného antioxidačního obranného systému. V důsledku oxidačního stresu může nastat i peroxidace lipidů, která vede k poškození membrán a dokonce i jejich úplné dezintegraci za vzniku cytotoxických meziproductů.

V závislosti na stupni oxidativního poškození může nastat i řada nevratných změn u proteinů, jako je např. deplece glutathionu a proteinu s thiolovou skupinou a ztráta biologické aktivity různých antioxidačních enzymů. Jelikož stříbro vykazuje silnou afinitu k síře z důvodu acidobazické vlastnosti daných prvků, iontové či nanoformy Ag nejlépe interagují

s makromolekulami (např. enzymy a DNA) obsahujícími síru či thiolové skupiny a tím je inaktivují. Tato skutečnost je považována jako jeden z důležitých mechanismů toxicity nanočástice Ag [57].



Obrázek 9: Navržený mechanismus toxického účinku nanočástice Ag, Převzato z [57].

Mitochondrie je dalším citlivým komponentem vůči nanočásticím Ag. [57] E. Bressan a kol. [59] studovali interakce nanočástice Ag s lidskými dermálními fibroblasty. Zjistili, že se nanočástice Ag shromažďují na vnějšku mitochondrií, následně způsobují přímé mitochondriální poškození a narušují funkci dýchacího řetězce, což má za následek zvýšené tvorby ROS a přerušení syntézy ATP. Bylo ještě zjištěno, že nanočástice Ag indukují apoptózu (programovanou buněčnou smrt) prostřednictvím mitochondriální dráhy. Mechanismus tohoto děje lze vysvětlit generací ROS, jež aktivují c-Jun-N-terminální kinázy (JNK) (enzym odpovídající na stresové faktory), což má za následek uvolňování cytochromu c (elektronový přenašeč při mitochondriálním buněčném dýchání) do cytosolu a translokaci Bax (proapoptický protein) do mitochondrií. [59] Navíc apoptóza byla vysvětlena na základě interakce nanočástice Ag s DNA, což vede k zastavení buněčného cyklu ve fázi G₂/M (příprava / dělení jádra a buňky). Bylo zjištěno také, že nanočástice Ag indukují zástavu G₁ (růst buněk) a kompletně blokují fázi S (syntéza DNA), čímž indukují apoptózu [60].

Interakce s buněčnými membránami a jejich poškození

Interakce nanočástic Ag s bakteriálními membránami je považována za hlavní mechanismus antimikrobiálního účinku stříbra. [57] S. S. Khan a kol. [61] studovali interakci nanočástice Ag s pěti různými typy bakterií. Zjistili, že adsorpce nanočástice Ag na povrchu bakterií nebo jejich interakce s extracelulárními proteiny závisí na pH, zeta potenciálu a koncentraci NaCl. Navíc bylo prokázáno, že povrchový náboj je jedním z nejdůležitějších faktorů interakce nanočástice Ag – bakterie. Nanočástice Ag se jsou schopny vázat na bakteriální proteiny, a tím inhibovat enzymové

aktivity, přičemž vazba závisí na povrchových modifikacích částice. S. S. Khan a kolegové prokázali, že se nanočástice adsorbují na vnější membráně gramnegativní *Salmonella typhimurium* a na buněčné stěně grampozitivního *Staphylococcus aureus*, a následně pronikají dovnitř a akumulují se v něm bez agregace. U *S. aureus* se nanočástice přímo vázaly k vláknům DNA. Odezva buněk vůči nanočásticím Ag se morfologicky lišila u *S. typhimurium* a *S. aureus* a byla identifikována díky poškození buněčných struktur, jako je např. zvýšení propustnosti či permeability buněčných membrán. Je zřejmé, že nanočástice Ag mají přímý vliv na makromolekulární struktury živých buněk a aktivně narušují jejich metabolismus [57, 61]. Nicméně N. Joshi a kol. [62] prokázali, že *Escherichia coli* je schopna produkovat extracelulární polymerní látky, které chrání bakterie před toxickým účinkem nanočástice Ag.

Interakce nanočástice Ag se savčími buňkami in vitro může způsobit poškození membrány včetně změny membránové permeability. Tím je umožněn přívod vápníku, což může vést k přetížení intracelulárního vápníku a dále způsobuje nadměrnou produkci ROS za vzniku oxidativního stresu a snižuje mitochondriální membránový potenciál [57]

V neposlední řadě je nutné zmínit, že nanočástice Ag s menší velikostí vykazují vyšší antimikrobiální účinnost než částice s větší velikostí, což bylo potvrzeno dle mnoha studií [57].

2.4.2 Interakce CuO s buňkou

Nanočástice CuO jsou známy svými antimikrobiálními účinky (toxické vůči houbám, virům a bakteriím) a používají se hlavně jako antimikrobiální činidla. Jsou účinné jak proti citlivým mikroorganismům, tak i mikroorganismům, vykazující rezistenci vůči antibiotikům používaným k léčbě. Vzhledem k svému širokému antifungálnímu spektru a vynikající antibakteriální vlastnosti, našly své uplatnění např. v oblasti zdravotnického textilu [28].

Nicméně konkrétní mechanismy působení CuO na mikroorganismy nejsou příliš známy. Do diskurzu se však dostalo několik mechanismů působení CuO na bakteriální buňky. Bylo prokázáno, že mají schopnost zabít více než 99 % grampozitivních či gramnegativních bakterií při expozici během 4 hodin, pokud je aplikována jejich vhodná dávka. Antibakteriální aktivita CuO závisí na zvláštích bakteriální buňky, zda je např. gramnegativní nebo grampozitivní, přičemž nanočástice CuO vykazovaly větší cytotoxicitu na gramnegativní *E. coli* než na grampozitivní *S. aureus*. Bylo prokázáno, že použití vodních suspenzí oxidovaných nanočástic včetně CuO zvyšuje tvorbu reaktivních forem kyslíku (ROS) v bakteriálních buňkách. Zde hraje zásadní roli rozpouštění CuO, která závisí na teplotě a pH roztoku, a tudíž má přímý vliv na toxicitu. Je zřejmé, že antimikrobiální vlastnost CuO také závisí na vlastnostech povrchu a velikosti nanočástic, přičemž malé částice s velkým měrným povrchem vykazují vyšší antibakteriální účinnost. Toxicita může být zvýšena i v případě použití kladně nabitých nanočástic CuO, neboť pozitivní náboj usnadňuje interakce mezi buňkami a nanočásticemi [28].

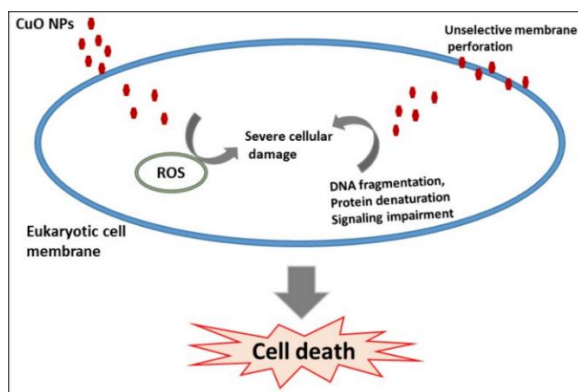
Nanočástice CuO vykazovaly odlišné toxické aktivity pro in vitro a in vivo, což bylo prokázáno při testování na savcích buňkách a na různých zvířecích modelech. Studie ukázaly, že biologická dostupnost je dalším důležitým faktorem pro stanovení toxicity. V mnoha studiích byla porovnána i toxicita nanočástic CuO s jejich objemovým protějškem. V jedné studii byl zkoumán toxický účinek nanočástic CuO vůči řasám, přičemž řasové kultury byly vystaveny různým koncentracím CuO s odlišnými velikostmi. Experiment prokázal, že nanoformy CuO jsou toxičtější než jejich sypké formy vůči řasám. Kromě velikosti částic i tvar částic má vliv na toxický účinek [28].

I když přesný mechanismus účinku nanočástic CuO na eukaryotické buňky není zcela jasný, mnoho studií ukázalo, že nanočástice CuO způsobují mitochondriální poškození, poškození DNA a oxidační poškození DNA. A. Thit a kol. [63] určili produkce ROS a sledovali průběh toxicity nanočástic CuO během expozice. Ve výzkumu byl využit N-acetylcysteinu ke zkoumání, zda zvýšení antioxidační obrány dokáže tlumit cytotoxicitu a poškození DNA. Zde buňky byly vystaveny působení Cu^{2+} a nevykazovaly signifikantní zvýšení úmrtnosti buněk během 48 hodin po zahájení experimentu. Na druhé straně nanočástice CuO byly toxičtější než Cu^{2+} a to v důsledku zvýšení tvorby ROS, poškození DNA a poklesu hladiny redukovaného glutathionu (GSH).

Rafiei a kol. [64] uváděli, že nanočástice CuO indukují oxidační stres v různých kultivačních buňkách, to jsou kultivované buňky lidské plíce a kultivované buňky lidské kůže. Bylo prokázáno ještě, že oxidační stres indukovaný ionty CuO rovněž úsilí jejich genotoxicitu.

J.Sun a kol. [65] porovnávali cytotoxicitu nanočástic CuO, nanočástic ZnO, nanočástic Fe_2O_3 , nanočástic Fe_2O_4 a nanočástic Al_2O_3 v lidských srdečních mikrovaskulárních endotelových buňkách. Buňky byly vystaveny koncentracím od 0,001 do 100 $\mu\text{g/ml}$ těchto zmíněných nanočástic po dobu 12 až 24 hodin a byla analyzována rychlost proliferace těchto buněk. Výsledky ukázaly, že nanočástice CuO a ZnO vykazovaly vysokou stupeň cytotoxicity vůči endotelovým buňkám ve všech časových bodech.

Bylo nadneseno, že mechanismus toxicity nanočástic CuO v buněčné membráně je podobný mechanismu trojského koně (viz obrázek č. 10). Jsou-li tyto nanočástice rozpustné, mohou proniknout přes membránu a tím ruší bariérovou funkci membrány. Po vstupu do buňky jsou nanočástice se schopny rozpustit v intracelulárním prostředí se kyselým pH (4,5) a následně kovové ionty Cu^{2+} mohou vést ke vzniku pór v membrane [28].



Obrázek 10: Navržený mechanismus toxického účinku nanočástic CuO v eukaryotických buňkách [28].

2.4.3 Interakce ZnO s buňkou.

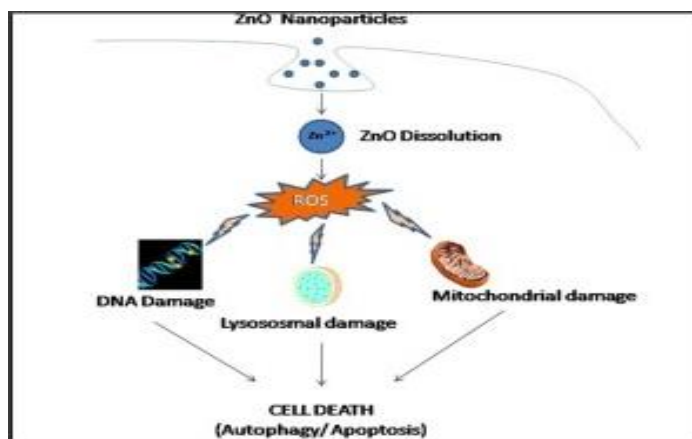
Nanočástice ZnO jsou jedním z nejvíce studovaných a zároveň používaných materiálů z hlediska cytotoxicity, u nichž byly prokázány jejich toxické účinky na různé typy mikroorganismy včetně gramnegativní i grampozitivní bakterie, jako jsou např. na bakterie *E. coli*, *S. aureus*, cyanobakterie (fytoplankton) *Anabaena flosaquae*, a různé typy řas. [66] Obdobně jako u předchozích typů nanočástic (Ag a CuO) nejsou mechanismy, probíhající při interakci ZnO s buňkou, i přes množství studií nejsou zcela chápány a tudíž jsou neobjasněny. Existuje však několik velice pravděpodobných návrhů, jak vlastně ZnO působí na eukaryotické či prokaryotické buňky. v mnoha studiích bylo prokázáno, že zmenšení velikosti ZnO vede zároveň k zvýšení specifické plochy povrchu částic, což podporuje jejich průnik do buněk přes buněčné membrány. Takto proniklé částice ZnO vykazují vysokou rozpustnost jak v extracelulárních, tak i intracelulárních tekutinách, čímž se uvolňují ionty Zn^{2+} , které změny aktivitu enzymů závislých na zinku a jejich transkripční faktory. Velká koncentrace iontů Zn^{2+} způsobuje také destabilizaci lysozomů a ruší metabolický proces buněk [67].

Ovšem buněčná interakce nanočástic ZnO způsobuje tvorbu ROS; které nakonec ovlivňují mitochondriální i lysozomální aktivity, a tudíž dojde k autofagické (lysosomální rozklad proteinů) programované buněčné smrti. Nadměrná produkce ROS rovněž může vést ke kolapsu cytoskeletu v cytoplasmě eukaryotických buněk a kondenzaci chromatinu vyplývající z jaderné interakce nanočástic ZnO, což v konečném důsledku nastává apoptóza [67].

D. Zvekić a kol. [68] navrhli mechanismus toxického účinku ZnO na základě jejich fotokatalytické vlastnosti. Obdobně jako je tomu u TiO_2 se ZnO absorbuje světlo v ultrafialové oblasti, popřípadě ve viditelné oblasti, za vzniku elektronu (e^-) ve valenční sféře a díry (h^+) ve vodivostní sféře. Takto vzniklé náboje se dále účastní oxidačně-redukčních reakcí s vodou a kyslíkem na povrchu excitovaných částic ZnO, čímž právě vznikají hydroxylové radikály ($\bullet OH$) a superoxidové radikálové aniony ($\bullet O_2^-$). Ty jsou schopny indukovat peroxidaci lipidů

v membránách buňky, fragmentaci DNA a oxidaci nukleotidů či katalytických center v proteinech. Nicméně bylo prokázáno, že nanočástice ZnO vykazovaly antimikrobiální účinky vůči kmenům bakterií *S. aureus*, *E. coli* a *P. aeruginosa* a houbě z rodu *Sacharomyces cerevisiae*, i když nebyla přítomná žádná světelná energie při testování jejich toxicity. Je to pravděpodobně způsobeno uvolněním ionty Zn^{2+} nebo přímou interakcí kladně nabitých částic ZnO s buněčnými komponenty.

P. Chean a kol. [69] studovali toxické účinky nanočástic ZnO vůči jednomu kmenu buněčné zelené řasy *Chlorella sp.* Zjistili, že nanočástice ZnO se adsorbují na povrchu buněčné stěny membrány a pronikají dovnitř za následného uvolňování toxického Zn^{2+} v důsledku rozpuštění ZnO. Tato skutečnost zřejmě představuje ohrožení morfologie, životaschopnosti a celistvosti membrány. Na druhé straně bylo prokázáno, že řasové buňky vykazovaly pozoruhodnou schopnost sebeobrany tím, že minimalizovaly povrchovou plochu částic na základě agregace zprostředkovanou opačně nabitými ionty kovů a potlačovaly uvolňování iontů Zn^{2+} prostřednictvím vyloučení exsudátů, což bylo potvrzeno pomocí hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem, zeta potenciálu a infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací. Experiment ukázal také, že navzdory sekreci exsudátů byly nanočástice ZnO při jejich vysokých koncentracích silně ukotveny na buněčné stěně řasy, čímž vyvolaly depolarizaci membrány a poškození buněk.



Obrázek 11: Mechanismus toxického účinku nanočástic ZnO v eukaryotických buňkách, Převzato z [70].

3 PRAKTICKÁ ČÁST

3.1 Plán experimentu

Experimentální část se skládá z následujících hlavních činností:

- Syntetizovat vhodné vodní disperze nanočástic Ag, CuO a ZnO, a následně charakterizovat syntetizované nanočástice pomocí dostupného vybavení – rastrovací elektronový mikroskop (chemické složení, nečistoty z výrobního procesu, velikost a tvar částic a jejich velikostní distribuce).
- Provést povrchové úpravy syntetizovaných nanočástic Ag, CuO, ZnO, a tím zabránit aglomeraci, popřípadě sedimentaci.
- Aditivovat požadované množství syntetizovaných a povrchově upravených nanočástic do systému SiO₂/TiO₂ (Balcleanu), a následně homogenizovat výslednou suspenzi pomocí ultrazvukového homogenizátoru
- Nanášet kompozitní SiO₂/TiO₂ (Balcleanu) tenké vrstvy na testovací upravené skleněné destičky.
- Vyhodnotit fotokatalytickou aktivitu vodního roztoku SiO₂/TiO₂ (Balcleanu) aditivovaného námi syntetizovanými nanočásticemi na základě spektroskopického měření degradace methylenové modří.
- Vyhodnotit antibakteriální aktivitu vodního roztoku SiO₂/TiO₂ (Balcleanu) aditivovaného námi syntetizovanými nanočásticemi na základě rozkladu mikroorganismů.

3.2 Použité materiály a přístroje

Veškeré experimenty kromě rozkladu NO_x byly prováděny v laboratořích katedry chemie a katedry materiálu v Technické univerzitě v Liberci.

3.2.1 Použité chemikálie

Formaldehyd – Pro syntézu NP stříbra byl použit 36–38% roztok formaldehydu (C₂H₄O) ve vodě od dodavatele Lach-Ner, s.r.o. s katalogovým označením CAS: /98. EINECS: 200-001-8. Molekulární hmotnost 30,03 g/mol. Katalogové číslo 40052-A38

Dusičnan stříbrný – Pro syntézu NP stříbra byly použity bílé nebo nebarevné krystalky dusičnanu stříbrného p. a. (AgNO₃) od dodavatele Lach-Ner, s.r.o. s čistotou nad 99,8 %. Molekulová hmotnost 169,88g/mol. CAS: 7761-88-8. Katalogové číslo 30042-AP0.

Dusičnan zinečnatý hexahydrát – Pro syntézu nanočástice ZnO byly použity hygroskopické bílé kystalky dusičnanu zinečnatého hexahydrátu (Zn(NO₃)₂.6H₂O) p. a. (Z) od dodavatele Lach-

Ner, s.r.o. s čistotou 99 %. Molekulová hmotnost 297,48 g/mol. CAS: 10196-18-6. Katalogové číslo 30044-AP0.

Hydroxid sodný – Pro syntézu nanočástice ZnO a měďnatého byly použity bílé pevné pecičky hydroxidu sodného (NaOH) o čistotě 89 % od dodavatele PENTA, s.r.o. Molekulová hmotnost 40 g/mol. CAS: 1310-73-2. Katalogové číslo 15760-31000.

Citronan sodný dihydrát – Pro syntézu NP stříbra byly použity bílé krystalky nebo prášek citronanu sodného dihydrátu ($C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$) p. a. od dodavatele Lach-Ner, s.r.o. s čistotou 99 %. Molekulová hmotnost 294,1 g/mol. CAS: 6132-04-3. Katalogové číslo 30009-AP0.

Dusičnan měďnatý trihydrát – Pro syntézu NP měďnatého byly použity modré krystalky nebo prášek dusičnanu měďnatého trihydrátu ($Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$) p. a. od dodavatele Funchem, s.r.o. s čistotou 98 %. Molekulová hmotnost 241,6 g/mol. CAS: 10031-43-3. Katalogové číslo 30036-AP0.

Kyselina dusičná – Pro povrchové modifikace nanočástic byl použit 10% roztok kyseliny dusičné (HNO_3) ve vodě od dodavatele Funchem, s.r.o. s katalogovým označením CAS: 7697-37-2. EINECS: 231-714-2. Molekulární hmotnost 63,01 g/mol.

(3-Aminopropyl)triethoxysilan (APTES) – Pro povrchové modifikace nanočástic byl použit roztok (3- Aminopropyl)triethoxysilanu APTES ($H_2N(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$) s čistotou nad 98 % od dodavatele Sigma- Aldrich, s.r.o. s katalogovým označením CAS: 919-30-2. pH 11 (20 g/l, H_2O , 20 °C). Molekulární hmotnost 221,37 g/mol.

Methylenová modř – Pro stanovení fotokatalytické aktivity testovaných vzorků byl použit modrý roztok methylenové modře ($C_{16}H_{18}N_3SCl$) od dodavatele Sigma-Aldrich, s.r.o. s katalogovým označením CAS: 61-73-4. Hustota 1757 g/l (22 °C) Molekulární hmotnost 319,86 g/mol.

3.2.2 Použité laboratorní zařízení

Magnetické míchačky s ohřevem IKA – Pro syntézu nanočástic Ag, ZnO a CuO byly použity magnetické míchačky Ika RCT basic IKAMAG, s ohřevem, pracovním mikroprocesorem s vysokou přesností a otočnými spínači, kterými se nastaví otáčky a teploty povrchu plotýnky (max. teplota od +50 do +310 °C).

pH metr WTW 340i – K měření pH sloužil univerzální multimetr Multi 340i, který je ideální při použití v terénu, laboratoři a místě provozu. Tento víceparametrový měřicí přístroj je vodotěsný, robustní a vybaven elektronickým záznamníkem dat.

Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM), EDX analýza – Pro chemickou a strukturní analýzu syntetizovaných nanočástic byl využit skenovací elektronový mikroskop Carl Zeiss SEM Ultra Plus v pracovišti CxI Technické university v Liberci.

Homogenizátor ultrazvukový Bandelin Sonopuls mini 20 – Při povrchové modifikaci syntetizovaných nanočástic byl použit ultrazvukový homogenizátor Bandelin Sonopuls za účelem homogenizace a dispergace. Přístroj je vybaven LCD displejem pro nastavení a kontrolu amplitudy, pulzace a času.

UV/VIS spektrofotometr – K měření koncentrace methylenové modři ve vodném roztoku sloužil UV– 1600 PC. Přístroj je schopen pracovat v rozsahu vlnových délek 190 až 1100 nm a vybaven 4 skleněnými optickými kyvetami o délce 5-100 mm. Součástí přístroje je software M. Wave Professional, který komunikuje PC se spektrofotometrem prostřednictvím USB.

UV zářivka – Pro ozařování testovaných vzorků během degradace methylenové modře byla použita UV zářivka XX-15BLB Black-Ray UV Bench Lamp o výkonu 15 W a pracující na vlnové délce 365 nm a při napětí nepřesahujícím 230 V.

Laboratorní váha – Při syntéze nanočástic i ostatních laboratorních procedurách byla použita moderní elektronická váha KERN PFB k vážení výchozích látek, meziproductů i preparátů. Přístroj je vybaven interní kalibrací a zaručuje vysokou přesnost až na 0,001 g.

Horkovzdušná sušárna – Pro sušení nanočástic ve formě prášku byla použita horkovzdušná sušárna Memmert UM 400 s přirozeným prouděním vzduchu v komoře.

Mikrovlnná trouba – Při syntéze nanočástic Ag, ZnO a CuO byla použita mikrovlnná trouba Electrolux EMS 20200 W s mikrovlnným výkonem 800 W.

Centrifuga – Při syntéze nanočástic byla použita univerzální nízkorychlostní centrifuga Eppendorf 5702 R Technické údaje: maximální počet otáček za minutu 4400 ot./min; maximální naplnění 4x100 ml; maximální centrifugační zrychlení 3000 rcf (relativní odstředivá síla).

Termogravimetr – Pro stanovení termické stability organických složek v produktu z přípravy nanočástic Ag byl použit termogravimetr – TGA Q500.

Elektrická odporová pec – Při tepelném zpracování produktu z přípravy nanočástice Ag za účelem odstranění organických reziduí sloužila elektrická odporová pec – kelímková RVGZ 5,6/6,5. Pec pracuje optimálně do teploty 650 °C s příkonem 24 kW.

Třepačka zkumavek – Pro homogenizaci přeživších bakterií E.Coli ve zkumavkách nebo nádobkách byla použita třepačka ArgoLab CHS Vortex s výkonem 60 W. Přístroj vykonává točivý

pohyb o frekvencí v rozsahu 500 až 2500/min a umožňuje nastavení spuštění dotykem nebo v režimu kontinuálního provozu.

Incucell termostat – K inkubaci bakteriálních kultur *E.Coli* sloužil biologický termostat Incucell 55 (elektricky vytápěná komora). Technické údaje: maximální příkon 0,3 kW, doba náběhu na teplotu 37 °C při uzavřené klapce činí 49 minut

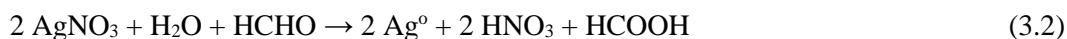
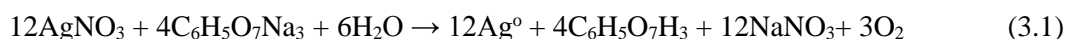
BLB zářivka – Při testování antibakteriální aktivity dle normy ISO 27447; 2009 byla použita UV zářivka TL-D 18W BLB Philips Blacklight Blue o výkonu 18 W a pracující na vlnové délce v rozsahu 320 až 400 nm a při napětí 230 V.

3.3 Příprava nanočástic a jejich charakterizace

V rámci této práce, s ohledem na dostupné chemikálie a technické vybavení laboratoře katedry chemie, byly preferovány chemická redukce a chemická precipitace jako metody pro syntézu nanočástice Ag, ZnO a CuO. Jedná se tedy o nejjednodušší a nejběžnější metody v porovnání s ostatními metodami. Všechny syntézy nanočástic byly provedeny současně v jeden den, postup, výsledky a charakterizace jsou popsány v následujících podkapitolách.

3.3.1 Postup přípravy nanočástice Ag

Pro přípravu nanočástic Ag byla zvolena chemická redukční metoda roztoku dusičnanu stříbrného (AgNO_3), která byla založena převážně na poznacích podle práce [22]. Jako redukční činidlo byl použit citrát trisodný dihydrát s ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) a zároveň i formaldehyd (CH_2O se stabilizačním účinkem), který lze odstranit z výsledného produktu promýváním a odstředováním. Reakce probíhá dle rovnice:



Nejprve bylo naváženo požadované množství dusičnanu stříbrného a dihydrátu citrátu trisodného, aby se koncentrace těchto výchozích látek shodovala s číselnými údaji podle postupu [22]. Dusičnan stříbrný (1,953 g = 0,011 mol) a dihydrát citrát trisodný (1,253 g = 0,004 mol) byly rozpuštěny v jednotlivých kádinkách v destilované vodě (150 ml). Ihned po smíchání obou připravených roztoků vznikla bílá sraženina, která by podle teorie měla být citrátem stříbrným. Reakční směs byla dále po dobu 15 minut za laboratorní teploty míchána na magnetické míchače. Mezitím bylo připraveno dostatečné množství 7,6% formaldehydu (100 ml) zředěním 37% formaldehydu destilovanou vodou v poměru 1 : 4. Takto připravený roztok byl pomalu přidáván k reakční směsi během míchacího procesu.

Po uplynutí procesu míchání byla vložena reakční směs do mikrovlnné trouby, a tím byla reakce dále vystavena vlivu mikrovlnného ozáření, které by mělo vytvořit podmínku pro nukleaci a růst zárodku nanočástic. Jakmile došlo v reakční směsi k varu, směs byla vyndána z mikrovlnné trouby, byla na chvíli ochlazená na teplotu místnosti. Následovalo zahřívání reakčního roztoku z pokojové teploty na teplotu varu, které trvalo přibližně 0,8 min. Reakce probíhala z počátku dosti intenzivně, i bez procesu míchání, a barva směsi se změnila v průběhu první až druhé minuty. Barva směsi přecházela z bílé přes betonově šedivou, perlově oranžovou až po černou, což pravděpodobně znamenalo, že dochází k redukci citrátu stříbrného formaldehydem. Celkově ohřev probíhal při 80% výkonu (650 W) po dobu 4 minut. Poté byl produkt vylit do čtyř zkumávek centrifugy o objemu 100 ml a následně odstředován po dobu 2 minut při 4000 otáčkách za minutu. Proces odstředování se opakoval 6 krát po sobě za současného promývání destilovanou vodou, která se vyměnila při každém opakování. Získaný produkt byl nadále rozlít do Petriho misky a vysušen v sušárně při teplotě 40 °C po dobu 15 hodin. Výsledným produktem byl (po odstředění, promytí a vysušení) prášek tmavě černé barvy. Tmavé zbarvení bylo nejspíš způsobeno nezreagovaným redukčním činidlem či stabilizátorem, což bylo následně potvrzeno analýzou.

Termogravimetrická analýza nanočástice Ag a jeho kalcinace.

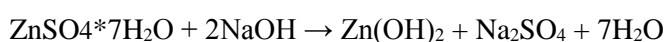
Výsledky z chemické a strukturní analýzy syntetizované nanočástice Ag ukázaly, že výsledný produkt (černý prášek) ve vysoké míře obsahuje organickou fázi (viz obrázky č. 19 a č. 20). Tato organická rezidua pravděpodobně představovala nezreagovaný formaldehyd, popřípadě citrát sodný, které se nabalovaly na nanočástice Ag. Tato skutečnost může přinášet pro další užití nanočástice Ag velké komplikace, jako je např. kontaminace suspenze Balcleanu organickými nečistotami při přípravě suspenze s nanočásticí Ag. Navíc nejsme schopni určit přesné množství nanočástice Ag pro její aditivaci do roztoku Balcleanu tak, abychom měli její požadované hmotnostní koncentrace. A právě z toho důvodu je aditivace čisté nanočástice Ag do roztoku Balcleanu důležitá.

Pro experimentální účely je eliminace organických reziduí z vzorku s nanočásticí Ag zcela nezbytná, a proto jsme se rozhodli tuto rezidua odstranit kalcinací v elektrické odporové peci. Jedná se o termický proces, při kterém dochází k tepelnému rozkladu organických složek za působení teploty, která přesahuje mez jeho chemické stability. Proto bylo nutné stanovit termickou stabilitu organických složek ve výsledném produktu. Za tímto účelem byl vzorek převzatý z produktu podroben termogravimetrické analýze (TGA) Ing. Martinem Stuchlíkem v Ústavu pro nanomateriály, pokročilé technologie a inovace (CxI) v budově L Technické univerzity v Liberci. Byly získány termogravimetrická a derivační termogravimetrická křivka, které jsou od sebe tvarově zcela odlišné v závislosti naměřených hodnot času, úbytku hmotnosti a teploty (viz obrázek č. 21). Po tepelném zpracování v termogravimetru až do teploty 700 °C byl zdegradovaný

vzorek (nanočástice Ag) tzv. popel pozorován rastrovací elektronovou mikroskopií SEM (viz obrázek č. 22). Na základě dosaženého výsledku z TGA analýzy byl kalcinován či spálen výsledný produkt ze syntézy nanočástice Ag při teplotě 250 °C a rychlosti náběhu 10 °C/min. Po spálení se barva produktu změnila z černé na šedivou.

3.3.2 Postup přípravy nanočástice ZnO

Pro přípravu nanočástic ZnO byla zvolena metoda chemická precipitace. Přesný postup, ze kterého bylo vycházeno při přípravě nanočástic ZnO uvádí práce [35]. Jak již bylo zmíněno výše (viz kapitola 2.1.4), autoři nanočástice ZnO připravili pomocí tří různých reakčních podmínek či strategií, z nichž jsme vybrali mikrovlnnou syntézu, která udávala nejlepší výsledky oproti ostatním dvěma. Nicméně postup z práce [35] byl modifikován a přizpůsoben konkrétním požadavkům nanočástic v této diplomové práci. Hlavními změnami bylo ohřátí v mikrovlnné troubě po dobu 4 minut místo 2 minut a využití odstředění místo filtrace za účelem vyloučení vody z výsledného produktu. Ve zkratce je možné celý postup precipitační metody popsat tak, že rozpouštěním sloučeniny zinku ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) ve vodě má být připraven vodní roztok, ze kterého se přidáním činidla (NaOH) vysráží nepatrně rozpustná sloučenina ($\text{Zn}(\text{OH})_2$). Ta se za působení mikrovlnného ohřevu rozkládá na nerozpustné nanočástice ZnO a molekuly vody. Reakce probíhá dle rovnice:



V laboratoři bylo postupováno takto:

Nejprve byl připraven prekurzor smícháním 220 ml destilované vody s heptahydrátem síranem zinečnatým tzv. bílou skalicí (6,33 g = 0,022 mol) v kádince. Souběžně s tím byl připraven vodní roztok hydroxidu sodného rozpouštěním hydroxidu sodného (3,47 g = 0,087 mol) v destilované vodě (220 ml). Musím zde zdůraznit, že koncentrace výchozích látek je ve shodě s prací [35], přičemž prekurzor a činidlo jsou navázeny tak, aby molární poměr byl 1 : 4, což je identické s prací [35]. Reakce byla zahájena tím, že připravené roztoky byly smíchány dohromady za laboratorní teploty a intenzivního stálého míchání po dobu 15 minut. Ihned po míchání byla směs bílá čirá sraženina, což značilo vznik hydroxidu zinečnatého. Následně byla reakční směs přesunuta do mikrovlnné trouby, v níž byla směs celkově ponechána po dobu 4 minut na nejvyšší výkon (800 W). Z důvodu potenciálního nebezpečí byla směs vyndána z trouby ve 3. minutě po začátku mikrovlnného ohřevu, aniž by došlo k varu směsi. Působením mikrovlnné energie došlo ke kompletnímu rozkladu $\text{Zn}(\text{OH})_2$ na nanočástice ZnO. Po ukončení reakce byly získané ZnO koloidy promyty vodou a odstředěny po dobu 2 minut při 4000 otáčkách za minutu. Tato procedura byla opakována třikrát za sebou. Získaný produkt byl vysušen v sušárně při teplotě 40 °C po dobu

15 hodin [19]. Barva konečného produktu byla (po centrifugaci, promytí a vysušení) bílá. Výsledné nanočástice ZnO byly dále charakterizovány rastrovací elektronovou mikroskopií s mikroanalýzou.

Povrchová modifikace připravené nanočástice ZnO

Povrchová modifikace již připravených nanočástic je nezbytnou záležitostí pro jejich další užití v této práci. Bylo zjištěno, že pH vodního roztoku Balcleanu, do kterého budou aditivovány modifikované nanočástice, nabývá hodnotu v rozmezí 6–6,5, což je mírně kyselé prostředí. Proto pro povrchovou modifikaci nanočástice ZnO byla zvolena metoda silanizace pomocí (3-aminopropyl) triethoxysilanu (APTES), kde je přítomná kladně nabitá aminoskupina.

Při povrchové modifikaci nanočástice ZnO APTESem bylo vycházeno z postupu uvedeného v práci [45]. Tento postup byl modifikován, přičemž důraz byl kladen na použití ultrazvukového homogenizátoru, který sloužil především k rozbíjení aglomerátů či agregátů, popřípadě i primární částice ZnO. Mezi jeho aplikace lze tedy zařadit míchání, homogenizace, disperze, deaglomerace a redukce velikosti částic.



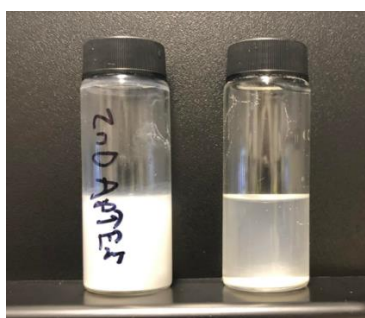
Obrázek 12: Ultrazvukový homogenizátor Bandelin Sonopul.

V laboratoři bylo postupováno takto:

Byl navážen ($1 \text{ g} = 0,012 \text{ mol}$) bílý prášek nanočástice ZnO, který byl dispergován ve 35 ml destilované vody v kádince, přičemž koncentrace ($0,36 \text{ mol/l}$) nanočástice ZnO je ve shodě s prací [41]. Takto připravená suspenze byla přenesena do ultrazvukového homogenizátoru, kde byla homogenizována a dispergována při frekvenci 20 kHz po dobu 5 minut. Suspenze byla následně míchána při laboratorní teplotě 1 hodinu na magnetické míchačce a během celé doby míchání byla kontrolována a měřena hodnota pH míchané suspenze pH sondou multimetru. Hodnota pH míchané suspenze byla 7,6 a byla dále upravena na základě metody titrace cca 1,5 ml 10% roztokem kyseliny dusičné na 6,5. Po uplynutí 1 hodiny byl do suspenze přidán 1 ml (3 Aminopropyl)triethoxysilan (APTES), kvůli čemuž byla hodnota pH zvýšena na 9,8 v důsledku bazické aminoskupiny. Poté byla po několika minutách hodnota pH stabilizována na 8,9–9,1.

Reakční směs byla další 24 hodiny míchána při laboratorní teplotě a po uplynutí zmíněné reakční doby přenesena opět do ultrazvukového homogenizátoru. Výsledný produkt byl za sníženého tlaku přefiltrován v Büchnerově nálevce a postupně promyt ethanolem a acetonem, přičemž přebytek nezreagovaného APTESu byl odstraněn filtrací přes filtrační papír. Nakonec byly modifikované nanočástice ZnO či odfiltrováný bílý prášek rozlít do Petriho misky a vysušen v sušárně při teplotě 60 °C po dobu 16 hodin.

Pro porovnání modifikovaných nanočástic ZnO s nemodifikovanými z hlediska stabilizace byly připraveny vzorové koloidy ZnO z obou typů nanočástic. Nanočástice ZnO byly dispergovány v destilované vodě tak, aby jejich hmotnostní koncentrace byla 1%. Níže je uveden obrázek, který byl snímán po 1 hodině (viz obrázek č. 13).

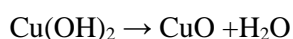
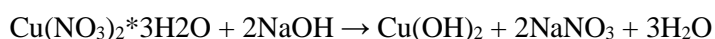


Obrázek 13: vlevo 1% roztok modifikovaného ZnO, vpravo 1% roztok nemodifikovaného ZnO.

Z obrázku lze pozorovat výrazný rozdíl mezi modifikovanými a nemodifikovaným nanočásticemi. Na základě optického vzhledu dvou vzorků můžeme usuzovat, že modifikované nanočástice vytvořily poměrně stabilní koloidní suspenze oproti nemodifikovanému, kde docházelo k sedimentaci.

3.3.3 Postup přípravy nanočástice CuO

Pro přípravu nanočástic CuO byla zvolena též metoda chemická precipitace. Vlastní příprava nanočástice ZnO vycházela z práce [31], avšak z práce [35] byla převzata mikrovlnná procedura, která byla využita místo kalcinace. V podstatě byl postup přípravy totožný s předchozími postupy přípravy nanočástice Ag a ZnO (viz kapitola 3.3.1 a 3.3.2). Jako prekurzor ZnO posloužila sloučenina trihydrátu dusičnanu měďnatého ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). Jako redukční činidlo byl použit hydroxid sodný (NaOH). Reakce probíhá dle rovnice:



V laboratoři bylo postupováno takto:

Byl připraven prekurzor smícháním 200 ml destilované vody s (3,9 g = 0,016 mol) trihydrátem dusičnanu měďnatého v kádince. Vedle toho byl připraven vodní roztok hydroxidu sodného rozpouštěním hydroxidu sodného (1,25 g = 0,031 mol) ve 200 ml destilované vody. Za laboratorní teploty a za intenzivního míchání byly připravené roztoky smíchány dohromady v jedné kádince, a pokračovalo míchání po dobu 15 minut na magnetické míchačce. Během míchání se vytvořila bledě modrá sraženina, což značil vznik hydroxidu měďnatého. Poté bylo míchání přerušeno a směs se nechala reagovat pod vlivem mikrovlnného záření po dobu 4 minut na nejvyšší výkon (800 W). Je ovšem jasné, že stejně jako u přípravy nanočástice Ag a ZnO, když docházelo k varu při mikrovlnném ohřevu, byla směs vyndána z trouby a ponechána vychladnout na teplotu místnosti. Po mikrovlnném ohřevu tedy vznikla tmavě hněda sraženina, čímž se identifikuje vznik nanočástice CuO rozkladem hydroxidu měďnatého. Poté směs byla opakovaně promyta, odstředěna po dobu 2 minut při 4000 otáčkách za minutu a vysušena v sušárně při teplotě 40 °C po dobu 15 hodin. Výsledným produktem byl prášek tmavě černé barvy, který byl dále charakterizován a modifikován.

Povrchová modifikace nanočástice CuO

Povrchová modifikace nanočástice CuO byla provedena též podle práce [41], a tudíž postup modifikace nanočástice CuO byl obdobný jako u postupu použitého při modifikaci nanočástice ZnO. V rámci experimentální části byl připraven koloidní CuO dispergováním (0,96 g = 0,012 mol) černý prášek nanočástice CuO ve 33 ml destilované vody v kádince. Následně byla takto připravená suspenze či koloid CuO přenesen do ultrazvukového homogenizátoru, díky kterému byly rozbity aglomeráty či agregáty za pomoci vysokofrekvenčního (20 kHz) ultrazvuku po dobu 5 minut. Po ukončení ultrazvukového procesu se suspenze nechala míchat při laboratorní teplotě po dobu 1 hodin, přičemž hodnota pH byla upravena na 5,5 po pokapáním cca 10 kapek 10% roztoku kyseliny dusičné. Po uplynutí zmíněné 1 hodiny do suspenze byl přidán 1 ml (3- Aminopropyl)triethoxysilan (APTES). V důsledku toho byla hodnota pH zvýšena na 10,63, avšak po několika minutách hodnota pH byla stabilizována na 10. Reakční směs se nechala konstantně míchat po dobu 24 hodin pro vytvoření homogenizované směsi. Po ukončení reakce byla směs přenesena opět do ultrazvukového homogenizátoru. Výsledný produkt byl opakovaně promyt ethanolem a acetonem a přefiltrován přes filtrační papír, aby se zbavil rezidua nezreagovaného APTESu, v Büchnerově nálevce. Nakonec byly modifikované nanočástice CuO odfiltrovány a černý prášek byl rozlít do Petriho misky a vysušen v sušárně při teplotě 60 °C po dobu 16 hodin.

3.4 Charakterizace nanočástice

Pro hodnocení připravených nanočástic byla použita rastrovací elektronová mikroskopie doplněná o energiově disperzní analýzu. Cílem bylo především určit velikost a morfologie částic, popřípadě i jejich prvkové složení.

3.4.1 Rastrovací elektronová mikroskopie

Rastrovací elektronová mikroskopie byla provedena přístrojem Carl Zeiss ULTRA plus s kompletní mikroanalytickou sestavou OXFORD Instruments (EDX a WDX pro lokální kvalitativní i kvantitativní chemické analýzy) v laboratoři na TUL. Mikroskop je vybavená pomalu snímací kamerou Axiocam, který je namontována do komory a monitoruje poloha vzorků vzhledem k detektoru, který se nachází nad vzorkem. Na mikroskopu lze provádět pozorování pomocí zpětné odražených detektorů (AsB a EsB) a detektorů sekundárních elektronů (SE2 a SE1 či InLens).

Cílem mikroskopického hodnocení vzorků bylo studium velikosti částic, velikostní distribuce, morfologie, homogenita a stabilita nanočástic. Vyhodnocení bylo provedeno u 5 různých vzorků, kterými byly nanočástice Ag po vysušení, nanočástice Ag po TGA analýze, nanočástice Ag po kalcinaci, nanočástice ZnO po vysušení a nanočástice CuO po vysušení. Jelikož vzorky jsou v práškové formě, byly upevněné na terčíky oboustrannou lepicí uhlíkovou páskou a následně vloženy do komory SEM. Následně se komora SEM vyčerpala, aby nedošlo k interakci elektronového svazku s atmosférou. Nejprve byla nastavena pracovní vzdálenost (work distance – vzdálenost čočky a vzorku) v rozmezí 2,2–2,8 mm. Všechna přibližování či zaostřování se dělala pomocí rotující kuličky tzv. trackball. Dále byly pro jednotlivé vzorky zaznamenány snímky pomocí detektoru InLens při optimálních nastavených parametrech, jakými jsou například zvětšení (MAG), urychlovací napětí, rychlost skenování, jas a kontrast. Tyto parametry vytvořily soubor s podmínkami měření každého snímku, bez ovlivnění jeho kvality. Za vhodnou hodnotu urychlovacího napětí při pořizování snímků byla zvolena 1 kV, protože větší hodnota by způsobila zhoršení plošného rozlišení snímků.

Pomocí softwaru NIS-Elements Basic Research pak bylo prováděno měření velikosti či délky jednotlivých nanočástic, na základě čehož byla stanovena distribuce velikosti nanočástic každého vzorku z nejméně 150 nanočástic a pro každý vzorek byl sestaven histogram (viz grafy č. 1 a č. 2 a č. 3). Průměrná velikost částic tedy byla vypočtena metodou váženého aritmetického průměru.

3.4.2 Chemická analýza – EDX

Jak již bylo výše řečeno, byla elektronová mikroanalýza ve zkratce nazývaná EDX (Energy Dispersive X – ray spectroscopy) součástí měření na rastrovací elektronové mikroskopii. V rámci experimentální části práce EDX s detektorem o velikosti 20 mm² sloužil k určení rozložení

sledovaných prvků, popřípadě jejich procentuální zastoupení a k identifikaci reziduí organické fáze v připravených vzorcích. Detektor je schopný pracovat v režimech bodové, liniové nebo plošné analýzy. V našem případě jsme zvolili plošnou analýzu, která vyšetřuje přesně vybranou plochu, z čehož sbírá data o chemické složení prostřednictvím programu firmy Oxford Instruments, který vygeneruje mapy jednotlivých prvků ve vzorku a je tak vidět jeho rozložení po celé ploše a procentuální zastoupení daného prvku.

3.5 Postup přípravy suspenzí Balcleanu s příměsí nanočástic

Nedílnou součástí této práce byla aditivace již námi připravených nanočástic do kompozitní soustavy nazývané Balclean. Balclean se v podstatě skládá z nanočástice TiO_2 s fotokatalytickou účinností a nanočástice SiO_2 , ve formě vodné suspenze, sloužící jako pojiva. Příprava Balcleanu tedy spočívá v míchání prášku nanočástic TiO_2 do stabilizované vodné suspenze nanočástic SiO_2 a v následné nastavení hodnoty pH pomocí přidání pufru, čímž dochází na základě rozdílných nábojů nanočástic SiO_2 a TiO_2 k vzájemné aglomeraci dvou nanočástic za vzniku stabilních kompozitních útvarů.

Podle poskytované informace od dodavatele Balcleanu ohledně jeho složení bylo tak, že hmotnostní procento či procentuální koncentrace nanočástice TiO_2 činila v soustavě 1%. S ohledem na této informace jsme rozhodli připravit suspenze Balcleanu s 1% příměsí nanočástice z každého typu (Ag, ZnO a CuO), aby hmotnostní poměr aditiv (resp. nanočástice Ag, ZnO a CuO) vůči nanočástice TiO_2 byl srovnatelný v soustavě. Na analytické váze tedy bylo vždy naváženo (4,99 g = 0,28 mol) Balcleanu do 3 skleněných lahvíček, do první lahvičky byly přidány nanočástice Ag, do druhé ZnO a třetí CuO, přičemž vždy v množství o 0,05 g. Na takto připravené suspenze s příměsí nanočástice byl aplikován ultrazvukový homogenizátor především za účelem homogenizace soustavy.

3.5.1 Depozice vrstvy

Pro depozici tenké vrstvy na povrchu substrátu byla zvolena metoda natírání, protože se jedná o nejjednodušší metodu z ekonomického a energetického hlediska a je to vhodná metoda pro simulaci v praxi. Při výběru substrátu byl kladen důraz především na reprodukovatelnost či opakovatelnost pokusu, neboť je důležité, aby povrch každého substrátu vykazoval homogenní vlastnost (smáčivost, drsnost, homogenita reliéfu apod.). S ohledem k této skutečnosti byla jako substrát zvolena broušená matná skleněná destička o rozměrech (50 x 50 x 1 mm), která se podle našeho názoru přibližuje požadavku vhodného substrátu. Je jasné, že substráty byly před depozicí vrstvy pořádně očištěny.

Depozice vrstvy suspenzí byla provedena následovně: Z již připravených suspenzí bylo odpipetováno po 100 μl do povrchu očištěné broušené skleněné destičky. Ta byla roztírána po

povrchu substrátu za pomoci štětce, a tudíž nechala vrstvu suspenze po celé ploše substrátu. Tato deponovaná vrstva se nechala zaschnout za běžných atmosférických podmínek v laboratoři pod dobu cca 1 hodina, a tím vznikl nátěr. Níže uvedená tabulka shrnuje deponované vrstvy v rámci experimentální části práce (viz tabulka č. 3).

Tabulka 3: Souhrn deponovaných vrstev na substrátu

Název vzorků ve zkratce	Název vzorků včetně složení
R	Referenční vzorek
BAL	Čistá suspenze Balcleanu
BAL+ 1% Ag	4,99 g Balcleanu + 0,05 g nanočástice Ag
BAL + 1% ZnO	4,99 g Balcleanu + 0,05 g nanočástice ZnO
BAL + 1% CuO	4,99 g Balcleanu + 0,05 g nanočástice CuO

3.6 Antibakteriální test

Cílem této části experimentu spočíval v ověření možností využití ISO 27447; 2009 normy (viz kapitola 2.2.2) k demonstraci antibakteriálního účinku testovaných vzorků a jejich vzájemné porovnání. Testovanými vzorky byly skleněné destičky, natřené zkoumanými suspenzemi (viz tabulka č. 3), které byly připraveny dle postupu v kapitole 3.5.1. Testování antibakteriálního účinku vzorků byla provedena Bc. Lenkou Kejzlarovou v Ústavu pro nanomateriály, pokročilé technologie a inovace (CxI) v budově L Technické univerzity v Liberci. Postup při provádění měření antibakteriální účinnosti byl v souladu s normou, a je stručně popsán v kapitole 3.6.1.

K měření fotokatalytické vlastnosti vzorků byla použita gramnegativní bakteriální kultura *Escherichia Coli 3954* a pro její kultivaci byla zvolena Nutrient agar, který byl připraven mísením 7 g samotného agaru v podobě prášku s 250 ml destilovanou vodou a následnou sterilizací v autoklávu. Za účelem ředění bakteriální kultury byl využit tzv. fyziologický roztok (0,9% vodný roztok NaCl). Zpracování vzorků byla provedena na základě diluční metody v agaru, sloužící k určení minimální inhibiční koncentrace (MIC) zkoušené antimikrobiální materiály, z důvodu možností vyhodnocení počtu bakterií na kultivačním agaru ve formě kolonií. Principem diluční metody je mikrobiologická ředění vzorků, která se provádí desetinnou řadou (10x, 100x, 1000x, 10000x atd.).

3.6.1 Postup antibakteriálního testu

Popis pracovního postupu lze rozdělit do následujících částí:

1) Nejprve byla sterilní kličkou setřena bakteriální kolonie a následně přenesena do fyziologického roztoku. Pomocí McFarlandova ředění byla koncentrace buněk upravena na cílovou koncentraci 3×10^8 buněk/ml.

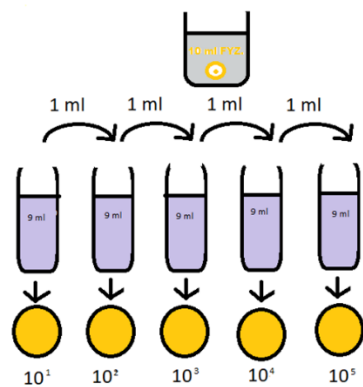
2) Vzhledem k tomu, že původní koncentrace bakterie byla dekadicky ředěna až na 5 různých koncentrací, bylo připraveno celkově 60 Petriho misek, z nichž 5 kusů pro přímý oplach a 5 kusů pro přímé naočkování bakteriální suspenze na agar. Zbytek Petriho misek byl připraven po 10ti kusech pro každý testovaný vzorek.

3) Do označených Petriho misek byly vloženy příslušné naočkované vzorky. Na vzorky bylo napipetováno 150 μ l připraveného inokula, které bylo rovnoměrně rozetřeno po povrchu vrstvy vzorků. Nakonec byly Petriho misky zakryty průhledným poklopem.

4) Polovina Petriho misek s naočkovanými testovanými vzorky byla inkubována ve tmě, zatímco druhá polovina byla inkubována pod UV lampou (intenzita 0,25 mW/cm²). Inkubace proběhla po dobu 4 hodiny při teplotě 37 °C v termostatu. Vzorky pro přímý oplach byly zpracovávány bez 4 hodinové inkubace, přičemž po naaplikování inokula na skleněnou destičku byly ihned spláchnuty 10 ml fyziologického roztoku a ředěny dekadickou řadou.

5) Po uplynutí inkubační doby byly vzorky přeneseny pomocí sterilní pinzety do baněk na vytřepávání. Poté byly vzorky spláchnuty 10 ml fyziologického roztoku a byly důkladně promíchány na třepačce (Vortex). Dále z baněk bylo odebráno vždy po 1 ml roztoku, které bylo přeneseno do zkumavek s 9 ml fyziologického roztoku. Zkumavky se pak důkladně promíchaly na třepačce. Tento postup byl opakován celkem 5krát za předpokladu dosažení požadovaného zředění, tím získáme ředění 10^{-1} až 10^{-5} (viz obrázek č. 14).

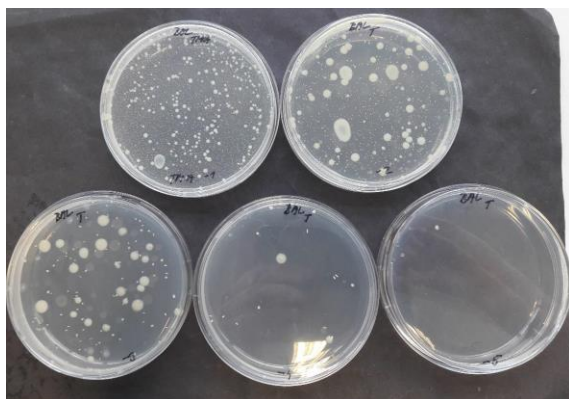
6) Následně bylo odpipetován 1 ml roztoku od každého zředění, které bylo převedeno do příslušných Petriho misek s označením. Poté tyto Petriho misky byly zality Nutrient agarem a inkubovány v termostatu při teplotě 37 °C po dobu 48 hodin. Po uplynutí 48 hodin byly Petriho misky vyndány z termostatu a bylo prováděno vyhodnocování počtu životaschopných bakterií (CFU). Navíc pro kontrolu bylo vyočkováno inokulum na agar, abychom dostali informaci, zda bakteriální kultura je vitální.



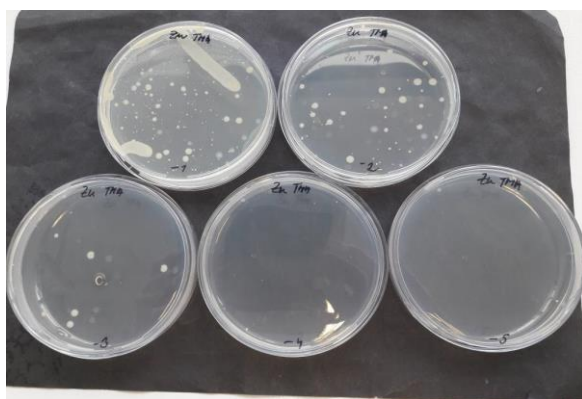
Obrázek č. 14: Schématický postup dekadického ředění

3.6.2 Vyhodnocování počtu bakterií

Po uplynutí inkubace vytvářejí životaschopné bakterie tzv. kolonie, které se jeví různými tvary a velikostmi na povrchu živného agaru. Kolonie je pomnožená skupina bakterií, která pochází z jedné buňky nebo shluku několika buněk, obsahující přibližně 10^7 – 10^9 buněk. Vyhodnocování výsledku tedy bylo prováděno spočítáním vyrostlých kolonií pro každou Petriho misku (viz obrázky č. 15 a č. 16)



Obrázek 15: Vzorky po testování čistého Balcleanu po inkubaci ve tmě.



Obrázek 16: Vzorky získané po testování Balcleanu + 1% ZnO inkubované ve tmě.

Na základě zjištěného počtu bakterií ve vzorku je vypočítána antibakteriální aktivita, tj. R , dle vzorce (3.5) vyjádřeného podle vztahu:

$$R = \log \frac{B}{A} - \log \frac{C}{D}, \quad (3.5)$$

kde R značí hodnotu antibakteriální aktivity, B značí počet životaschopných bakterií po uplynutí 4 hodinového ozařování na fotokatalyticky neaktivním povrchu, A značí počet životaschopných bakterií po uplynutí 4 hodinového ozařování na fotokatalyticky aktivním povrchu, C značí počet životaschopných bakterií po uplynutí 4 hodin ve tmě na fotokatalyticky neaktivním povrchu, D značí počet životaschopných bakterií po uplynutí 4 hodin ve tmě na fotokatalyticky aktivním povrchu.

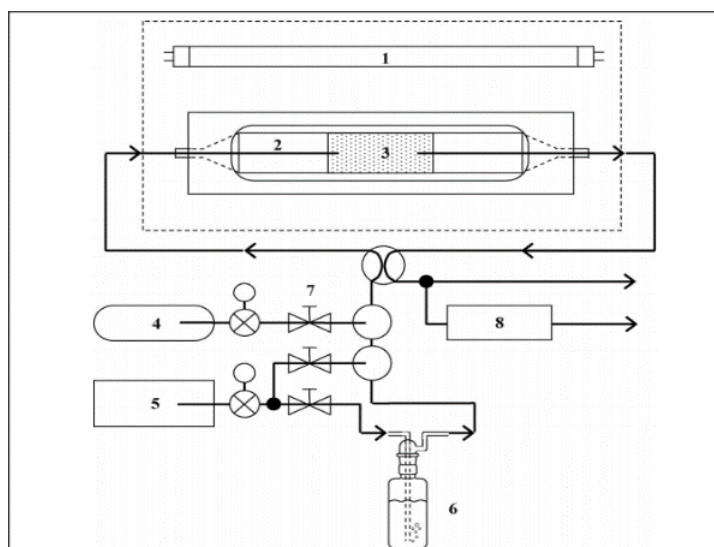
3.7 Rozklad oxidů dusíku

Další zvolenou metodou k stanovení fotokatalytické aktivity vzorků (skleněné destičky natřené suspenzí z tabulky č. 3) bylo určení účinnosti rozkladu NO_x . Tato metoda je specifikována dle ISO normy 22197-1/2007 [46]. Princip metody spočívá v měření látkového množství fotokatalyticky degradovaného NO_x v průtočném provzdušňovaném fotoreaktoru během vystavení zkoumaného vzorku UV záření a kontaktu s proudícím vzduchem obsahujícím modelový polutant NO_x . Fotoreaktor (viz obrázek č. 17) je vyroben z nerezové oceli, která je inertní vůči NO_x a odolná UV záření. Na vrchní části fotoreaktoru je borosilikátové sklo, které propouští UV světlo. Norma specifikuje nejen samotný postup měření, ale i fotoreaktor včetně technických parametrů, měřicí aparaturu a testovací podmínky vzorku (např. intenzitu světelného zdroje, navážku a vstupní koncentraci polutantů, testovací čas a rychlost proudění plynu). Samotné testování byla provedena Ing. Davidem Hazafym v Praze. Postup při provádění měření účinnosti rozkladu oxidů dusíku byl v souladu s normou, a je stručně popsán zde.

V laboratoři bylo postupováno takto:

Před zahájením samotného testování byly vzorky vyčištěny ozářením UV lampou při intenzitě 1 mW/cm^2 po dobu 5 hodin za předpokladu přítomnosti fotokatalyticky aktivní vrstvy na vzorcích. Poté byly vzorky namočený ve vodě po dobu 5 hodin a následně vysušeny v sušárně při teplotě $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Takto připravené vzorky byly umístěny ve fotoreaktoru tak, aby jejich vzdálenost od skla byla 5 mm , čímž intenzita UV záření v rozsahu $300 \text{ až } 365 \text{ nm}$ na povrchu vzorků činila 1 mW/cm^2 . Následně se ve směšovací části aparatury (viz obrázek č. 17) připravila plynná směs NO_x ve vzduchu o koncentraci 1 ppm , pro kterou pak byla nastavena relativní vlhkost na hodnotu 50% při jejím průchodu přes zásobník s vodou. Poté byla plynná směs vpuštěna do fotoreaktoru a laminárně prouděna nad testovanými vzorky s průtokovou rychlostí 3 l/min , přičemž požadovaná rychlost průtoku dle normy byla nastavena pomocí ventilů.

Měření koncentrace NO_x bylo nejprve provedeno v prvních 30-ti minutách, když byla vypnuta UV lampa. Následně se provádělo také měření koncentrace NO_x během ozařování testovaných vzorků při intenzitě 1 mW/cm^2 : Nakonec byla opět měřena koncentrace NO_x v posledních 30-ti minutách po vypnutí UV lampy, když byl rovněž zastaven přívod plynné směsi do fotoreaktoru. K vyhodnocení testu sloužil chemiluminiscenční detektor, do kterého se přivádí vzduch z fotoreaktoru. Získaná data byla zpracována pomocí PC.



Obrázek 17: Schéma fotoreaktoru pro čištění vzduchu: 1) zdroj UV světla 2) skleněný poklop 3) testovaný vzorek 4) polutant (NO_x) 5) vzduch 6) zásobník s vodou 7) ventily 8) analyzátor polutantu.

3.8 Degradace methylenové modři

Při testování degradace methylenové modři bylo vycházeno z postupu uvedeného v normě ISO 10678; 2010 [46]. Tento postup byl pozměněn a přizpůsoben technickým možnostem laboratoře. Pro testování jsme měli k dispozici 6 vzorků (skleněné destičky natřené suspenzemi z tabulky č. 3 + BAL+2% ZnO), přičemž jeden vzorek (skleněná destička natřená čistým Balcleanem) sloužil jako referenční vzorek ve tmě.

V laboratoři bylo postupováno takto:

Před začátkem testování jsme vystavili vzorky UV záření za účelem odstraňování možných nečistot z jejich povrchu, což bylo provedeno za předpokladu přítomnosti fotokatalyticky aktivní vrstvy na vzorcích. Ozáření trvalo 23 hodin při intenzitě 1 mW/cm^2 , což je v souladu s normou. Takto vyčištěné vzorky byly následně vpraveny do předem připravených krystalizačních misek 95, které obsahovaly 80 ml roztoku methylenové modři (MB) o koncentraci $20 \text{ } \mu\text{mol/dm}^3$, a ponechány ve tmě po dobu 16 hodin. Po uplynutí 16 hodin bylo odebráno 3 ml roztoku MB z každého systému (krystalizační miska) obsahujícího příslušné vzorky a byla změřena jejich

koncentrace pomocí UV/VIS spektrofotometru při vlnové délce 665 nm dle normy, zdali koncentrace MB klesla pod hodnotou $10 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$. Na základě tohoto měření jsme zjistili, že koncentrace MB ve všech systémech se pohybovala v rozmezí od $16 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ do $18 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$. Tím byla ověřena adsorpční rovnováha pro všechny zkoumané vzorky a mohli jsme zahájit vlastní měření.

Následně ve všech systémech byl nahrazen starý roztok MB za 80 ml nového roztoku MB o koncentraci $10 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ aisky se přikryly transparentním plastovým víčkem, aby se zabránilo možné kontaminaci systému.

Dále nachystané systémy (skleněná destička s fotokatalyticky aktivní vrstvou a roztok MB o koncentraci $10 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$) byly postupně umístěny ve vzdálenosti 15 cm od povrchu vzorků pod rozsvícenou UV lampou o intenzitě $2 \text{ mW}/\text{cm}^2$, zatímco referenční vzorek byl vystaven ve tmě. Postupně bylo od začátku vystavení prvního vzorku po 20 minutách odebráno 3 ml roztoku MB z každého systému spolu s referenčním a byla měřena jejich koncentrace pomocí UV/VIS spektrofotometru při vlnové délce 665 nm. Vlastní fotokatalýza tedy probíhala 3 hodiny v přítomnosti UV záření

4. VÝSLEDKY

4.1 Příprava nanočástic Ag, ZnO a CuO

Uvedenými metodami z kapitoly 3.3.1 (resp. 3.3.2 a 3.3.3) byly připraveny nanočástice Ag (resp. ZnO a CuO). Při výběru vhodných metod k přípravě jednotlivých cílených nanočástic byl kladen důraz na jednoduchost metody, technické možnosti a dostupnosti chemikálií v rámci laboratoři katedry chemie na TUL. Na obrázku č. 18 jsou zdokumentovány připravené nanočástice Ag, ZnO a CuO v práškové formě, které byly následně charakterizovány pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu (viz kapitola 4.1.1, 4.1.2 a 4.1.3). Jak je vidět z obrázku č. 18, tak prášek nanočástice Ag vykazuje černou barvu, což identifikuje přítomnost organických reziduí. Nečistoty výsledné nanočástice Ag lze vysvětlit z hlediska výkonu a vybavení použitých přístrojů či zařízení tak, že jejich technické parametry nebyly porovnatelné s výkony zařízení, které sloužili v práci [22]. Například v této práci [22] bylo provedeno odstředování pomocí vysokorychlostní centrifugace při 20000 otáčkách za minutu, což je výrazný rozdíl oproti 4000 otáčkám za minutu, kterou jsme aplikovali při přípravě nanočástic my. Navíc v rámci laboratorní procedury jsme nepoužívali speciálně upravenou mikrovlnnou aparaturu s otevřeným refluxním systémem a magnetickým míchadlem, která byla použita v práci [22], nýbrž obyčejnou domácí mikrovlnnou troubu. Naše technické možnosti zřejmě nestačily, aby došlo k plnému zreagování redukčních činidel, popřípadě k jejich odstraňování.

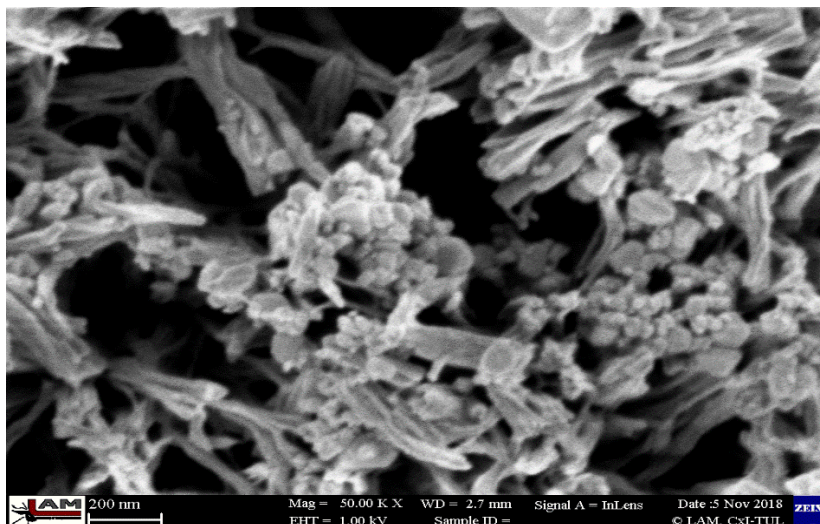


Obrázek 18: *Připravené prášky nanočástic v pořadí odleva: nanočástice Ag; nanočástice CuO; nanočástice ZnO.*

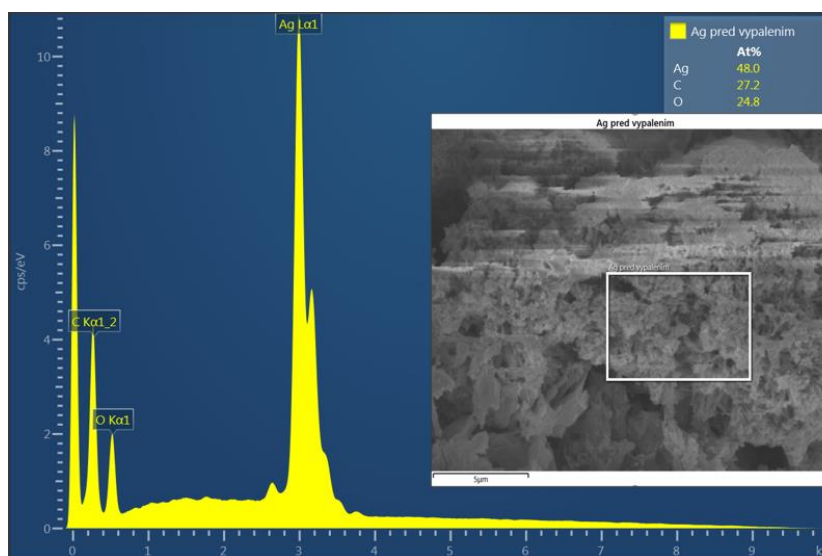
4.1.1 Nanočástice Ag

Na obrázku č. 19 je výsledek SEM analýzy vzorku nanočástice Ag, který byl připraven chemickou redukcí soli stříbra za účasti formaldehydu. Zde jsou vidět rezidua z přípravy, která jsou nabalena na povrchu nanočástice Ag. Jelikož se nanočástice Ag různě překrývají s reziduí, nejsou jednotlivé částice téměř vidět a proto je velmi obtížně odhadovat velikost nanočástic Ag.

Výsledek EDS analýzy vzorku nanočástice Ag je vyobrazen na obrázku č. 20, na kterém je též nanesen snímek zkoumané plochy vzorku. EDS analýza zde potvrdila přítomnost organické fáze ve zkoumaném vzorku, kde se projevují píky C (0,3 keV) a O (0,5 keV) (viz obrázek č. 20). Procentuální zastoupení nanočástice Ag byla jen 48 %, což vyžadovala nutnost úpravy vzorku, aby se zbavili rezidua.



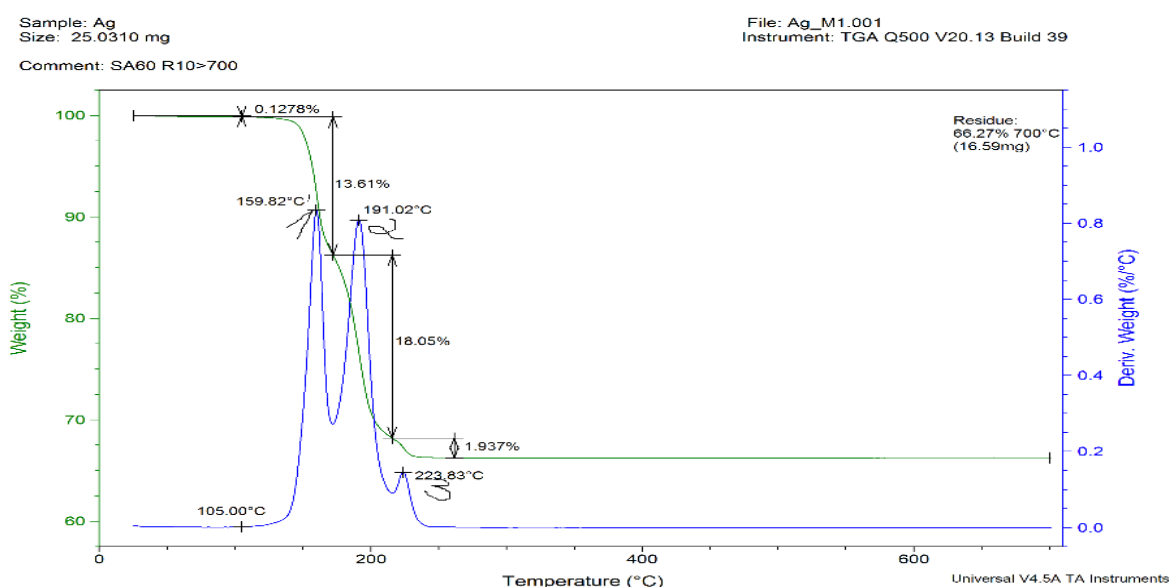
Obrázek 19: Snímek nanočástice Ag s organickou reziduí (SEM – TUL).



Obrázek 20: EDS spektrum nanočástice Ag před vypálením, z plošné mikroanalýzy.

Na obrázku č. 21 je vynesena termogravimetrická křivka (TG) vzorku nanočástice Ag s organickými rezidui. Vidíme zde dvě různé křivky, kterými jsou zelená křivka (TG) a modrá křivka (DTG). Termogravimetrická křivka (TG) vyjadřuje závislost změny hmotnosti vzorku na teplotě. Na osu x je vynášena teplota. Na osu y se vynáší úbytek hmotnosti, vyjádřený v procentech původní hmotnosti. Zatímco derivační křivka (DTG) lze chápat jako první derivace termogravimetrické křivky, což velice usnadňuje získat přesnější informaci z celého průběhu děje

termického rozkladu. Křivky nám znázorňují, že termický rozklad probíhal v třech krocích, přičemž ty můžeme rozdělit na termicky stabilní výchozí látku, meziprodukty a finální produkt. Píky na DTG křivce identifikují oblast, kdy dochází ke změně hmotnosti, zatímco nulové hodnoty vyznačují oblast termické stability studovaných látek. Můžeme pozorovat, že do 105 °C se vzorek nacházel v termické stabilitě, tudíž neprobíhal žádný děj doprovázený změnou hmotnosti kromě zanedbatelného hmotnostního úbytku v hodnotě 0,13 %. To je pravděpodobně ztráta vlhkosti ze vzorku. Pak už při teplotním rozsahu od 160 °C do 245 °C (resp. 190 °C) došlo k prudkému poklesu křivky, což ukazuje, že se uvolnily organické složky ze vzorku. Tím byl dosažen stav, kdy se už neuvolňovaly další složky. Je nutné zmínit, že tvar křivky je závislý na rychlosti ohřevu. V našem případě se analýza uskutečnila v termogravimetru při rychlosti ohřevu 20 °C/min.



Obrázek 21: TG-křivka a DTG-deriváční křivka zkoumaného vzorku (nanočástice Ag).

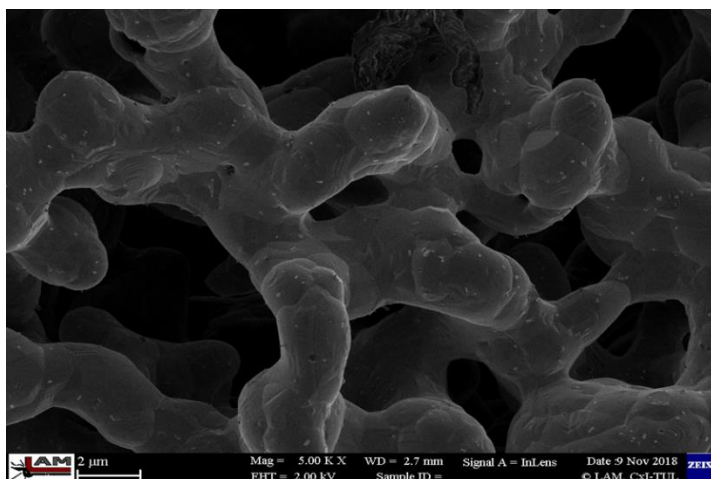
Obrázek č. 22 zobrazuje výsledek SEM analýzy vzorku nanočástice Ag po spálení v termogravimetru při teplotě 700 °C. Zde je vidět, že sice organické reziduum bylo odstraněno při procesu spalování, ale došlo k výraznému zhrubnutí nanočástic Ag. Na obrázku č. 22 jsou znatelné větší částice, které vznikly agregací částic menších. Jejich průměr je v rozsahu asi 1,5 až 2 μm.

Obrázek č. 23 zobrazuje výsledek SEM analýzy vzorku nanočástice Ag po kalcinaci či spálení při teplotě 250 °C. Nanočástice na obrázku č. 23 jsou polydisperzní, agregované a mají kruhovitý tvar. Agregované nanočástice Ag tedy nezbytně vyžadují aplikaci ultrazvukové vlny pro jejich další užití, aby došlo k disperzi aglomerátů.

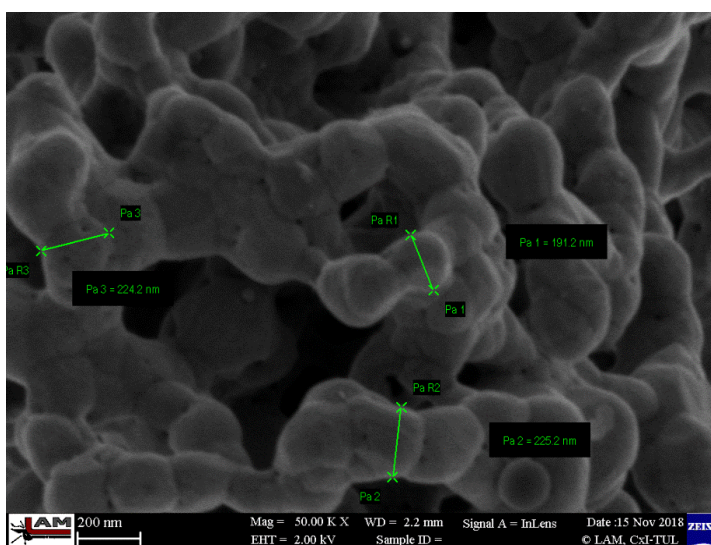
Na grafu č. 1 je zobrazen histogram velikostní distribuce nanočástice Ag, který byl vytvořen na základě SEM snímku nanočástice Ag po spálení při teplotě 250 °C (viz obrázek č. 23).

Distribuce velikosti nanočástice Ag byla stanovena ze 150 nanočástic, přičemž průměrná velikost byla 225 nm. Nejmenší měřená nanočástice byla 80 nm, zatímco největší nanočástice byla 445 nm.

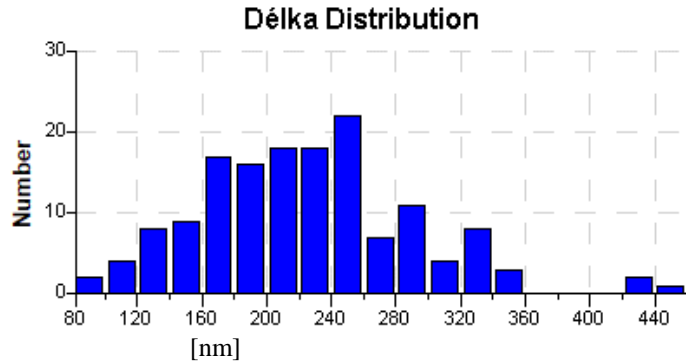
Po procesu tepelného zpracování v elektrické odporové peci při teplotě 250 °C byla prováděna opět EDS analýza (viz obrázek č. 24). Ze získaného spektra je zřejmý výrazný pokles koncentrace C a O, což svědčí o poklesu koncentrace organických reziduí ve vzorku.



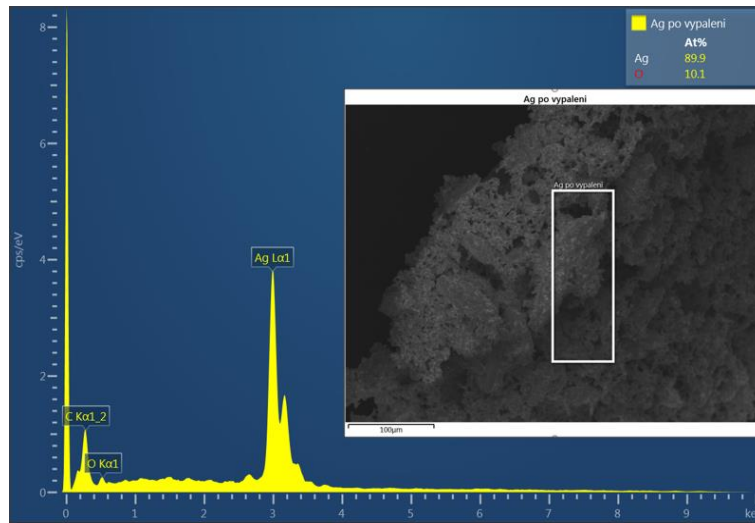
Obrázek 22: Nanočástice Ag po spálení při teplotě 700 °C (SEM – TUL).



Obrázek 23: Nanočástice Ag po spálení při teplotě 250 °C (SEM – TUL).



Graf 1: Distribuce velikosti nanočástice Ag po spálení při teplotě 250 °C.

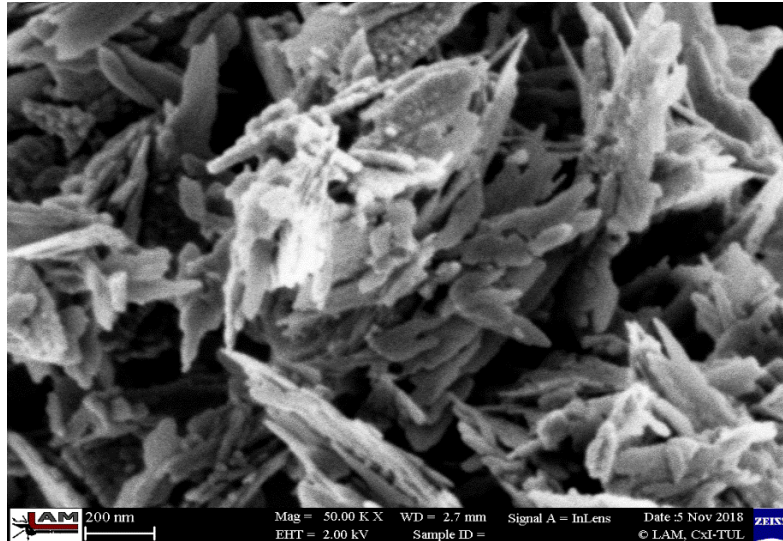


Obrázek 24: EDS spektrum částic Ag po vypálení na 250 °C z plošné analýzy.

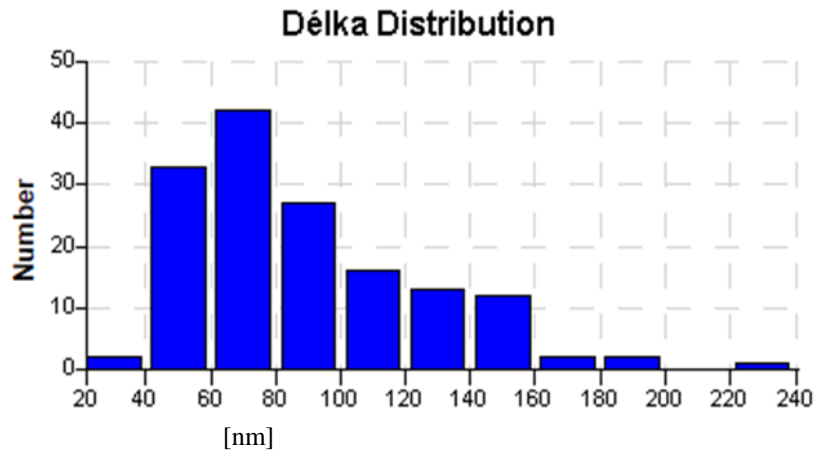
4.1.2 Nanočástice ZnO

Na Obrázku č. 25 je výsledek SEM analýzy vzorku nanočástice ZnO, kde lze pozorovat morfologie nanočástic ZnO. Jedná se tedy o destičky mající velikost stovku nanometrů. Destičky jsou agregované, proto bylo nutné na nich aplikovat ultrazvukové vlny, popřípadě provést povrchovou modifikaci za účelem stabilizace, před jejími dalším užitím. Na základě měření šířky destiček byl vytvořen histogram velikostní distribuce nanočástice ZnO, který je vynesena na grafu č. 2. Průměrná velikost nanočástic ZnO ve vzorku byla 89 nm s nejmenší měřenou částicí o velikosti 37 nm a největší 238 nm.

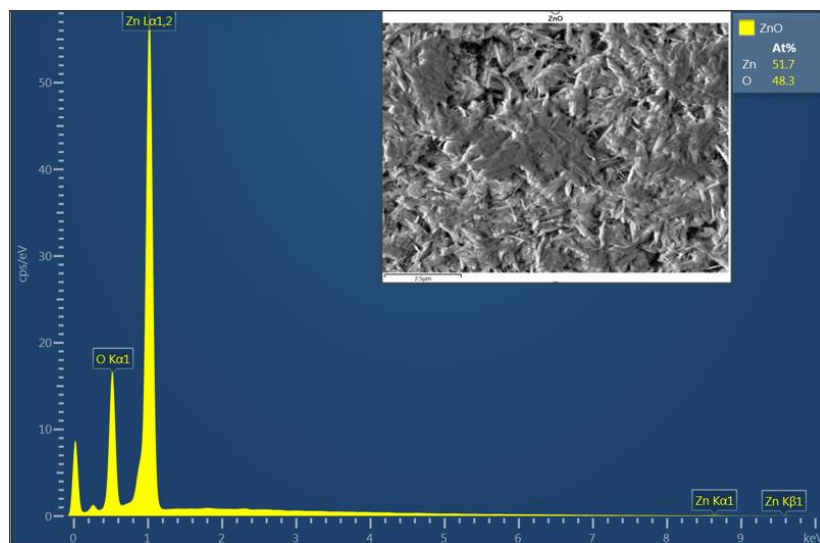
Výsledek EDS analýzy vzorku nanočástice ZnO je vyobrazen na obrázku č. 26. Zde vidíme téměř ekvivalentní zastoupení prvků (Zn a O) ve vzorku, které se projevuje píky Zn (1 keV) a O (0,5 .keV) ve spektru z lokální analýzy EDS.



Obrázek 25: Nanočástice ZnO (SEM – TUL).



Graf 2: Distribuce velikosti nanočástice ZnO.

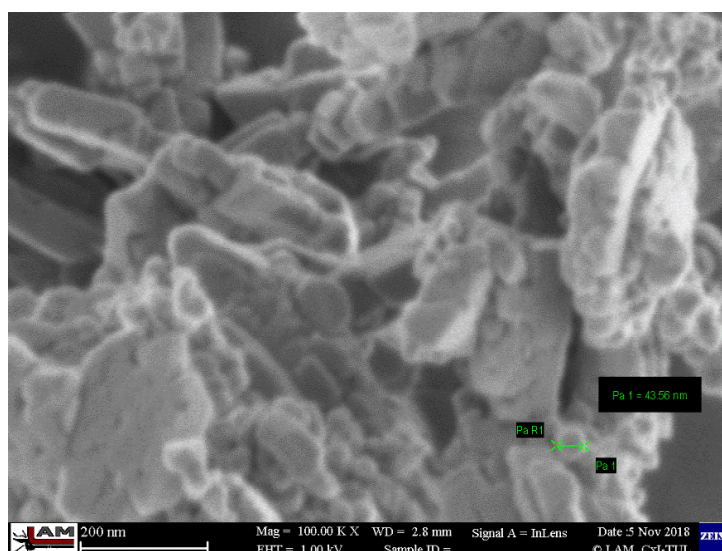


Obrázek 26: EDS spektrum nanočástice ZnO z plošné mikroanalýzy.

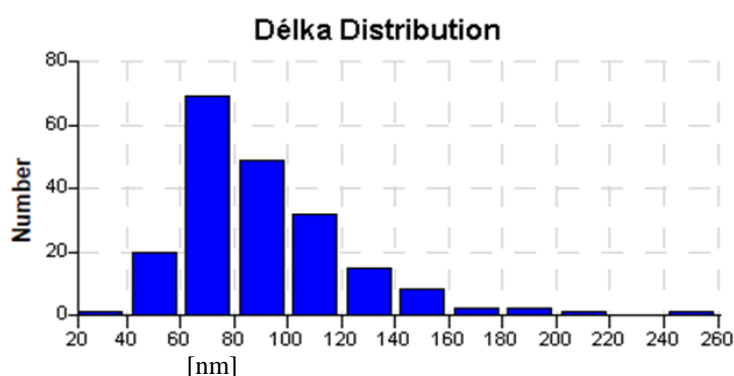
4.1.3 Nanočástice CuO

Na Obrázku č. 27 je výsledek SEM analýzy vzorku nanočástice CuO, kde lze pozorovat vysokou polydisperznost a nepravidelný tvar připravených nanočástic CuO. Navíc nanočástice CuO jsou silně agregované, a tudíž obdobně jako předchozí dva typy nanočástic vyžadují aplikaci ultrazvukové vlny, popřípadě povrchovou modifikaci, před jejich dalším užitím. Kvůli agregaci bylo velice obtížné měřit velikost jednotlivých nanočástic CuO, přičemž distribuce velikosti nanočástice CuO byla stanovena ze 200 nanočástic. Průměrná velikost byla 91 nm, analyzovaná částice s nejmenší velikostí měla 27 nm a s největší 249 nm (viz graf č. 3).

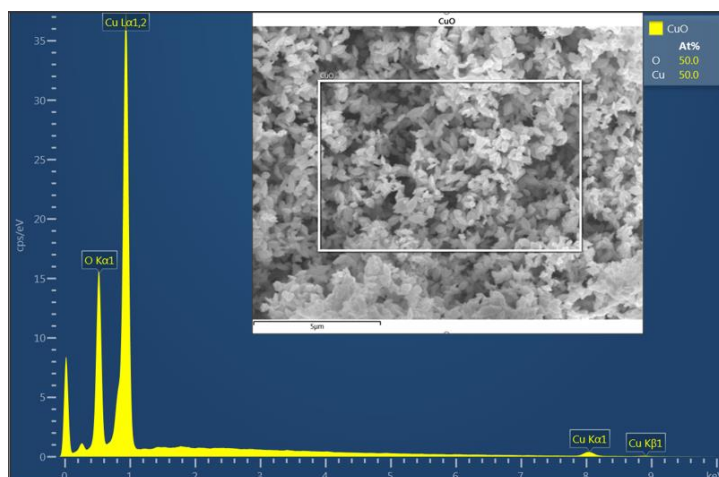
Z výsledku EDS analýzy vzorku nanočástice CuO byla získána obdobná charakteristika jako u nanočástice ZnO (viz obrázek č. 26) tak, že procentuální podíl každého prvku (Cu a O) byl 50 %, což je ekvivalentní vůči sobě (viz obrázek č. 28)



Obrázek 27: Nanočástice CuO (SEM – TUL).



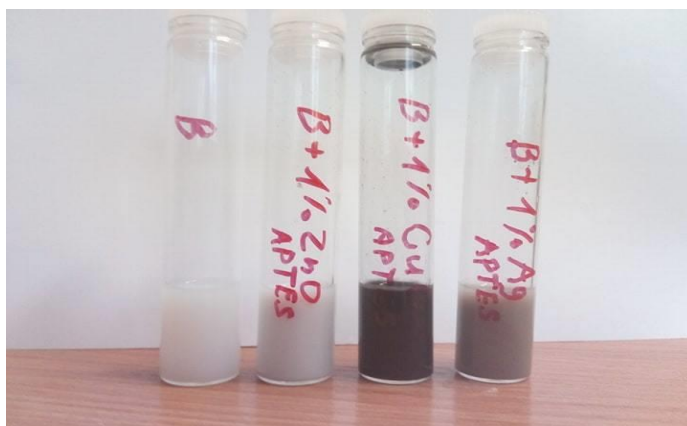
Graf 3: Distribuce velikosti nanočástice CuO.



Obrázek 28: EDS spektrum nanočástice CuO z plošné mikroanalýzy.

4.2 Suspenze Balcleanu s příměsí nanočástic

Na základě popsaného postupu z kapitoly 3.5 byly připraveny následující suspenze: čistý Balclean, Balclean s příměsí 1% nanočástic Ag, Balclean s příměsí 1% nanočástice ZnO, Balclean s příměsí 1% nanočástice CuO (viz obrázek č. 29). Na obrázku č. 29 je vidět, že jednotlivé typy nanočástic způsobily zabarvení Balcleanu svými identickými barvami po jejich aditivaci. Zde si lze povšimnout, že sice prášek nanočástice ZnO vykazuje bílou barvu, ale po jejím zamíchání do Balcleanu se barva suspenze přeměnila z čistě bílé na šedobílou.



Obrázek 29: Připravené suspenze v pořadí odleva: Balclean; Balclean s příměsí 1% ZnO; Balclean s příměsí 1% CuO; Balclean s příměsí 1% Ag.

4.3 Hodnocení fotokatalytické a antimikrobiální aktivity

Za účelem stanovení fotokatalytické aktivity aditivovaných tenkých vrstev Balcleanu byly zvoleny metody určení antibakteriální aktivity, určení účinnosti rozkladu oxidu dusíku (NO_x) a degradace methylenové modři. Dosažené výsledky provedených experimentů jsou uvedeny v kapitolách 4.3.1, 4.3.2 a 4.3.3 (viz níže).

4.3.1 Výsledky z antibakteriálního testu

Uvedeným postupem z kapitoly 3.6.1 bylo provedeno testování antibakteriální účinnosti připravených i referenčních vzorků (viz tabulka č. 3). Testování probíhalo za laboratorní teploty 23 ± 2 °C a tlaku 980 hPa. Testovaná plocha všech vzorků činila 2500 mm^2 ($50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$), na které se aplikovalo inokulum *E. Coli* o původní koncentraci 10^8 buněk/ml. Inkubace trvala 4 hodiny jak pro vzorky uložené pod UV lampou při intenzitě $0,25 \text{ mW/cm}^2$, tak i pro vzorky uchovávané ve tmě.

V tabulce č. 4 jsou uvedeny výsledky po odečtu narostlých kolonií tvořících jednotky (CFU) v závislosti na druhu vzorků, na řádu ředění a zda byly vzorky vystaveny působení UV záření nebo ponechány ve tmě. Ze získaných hodnot jsme přepočítali fotokatalytickou antibakteriální aktivitu jednotlivých vzorků dle vzorce (3.1) z kapitoly 3.6.2 (viz tabulka č. 5) a sestrojili příslušný graf k tabulce č. 4 (viz graf č. 4).

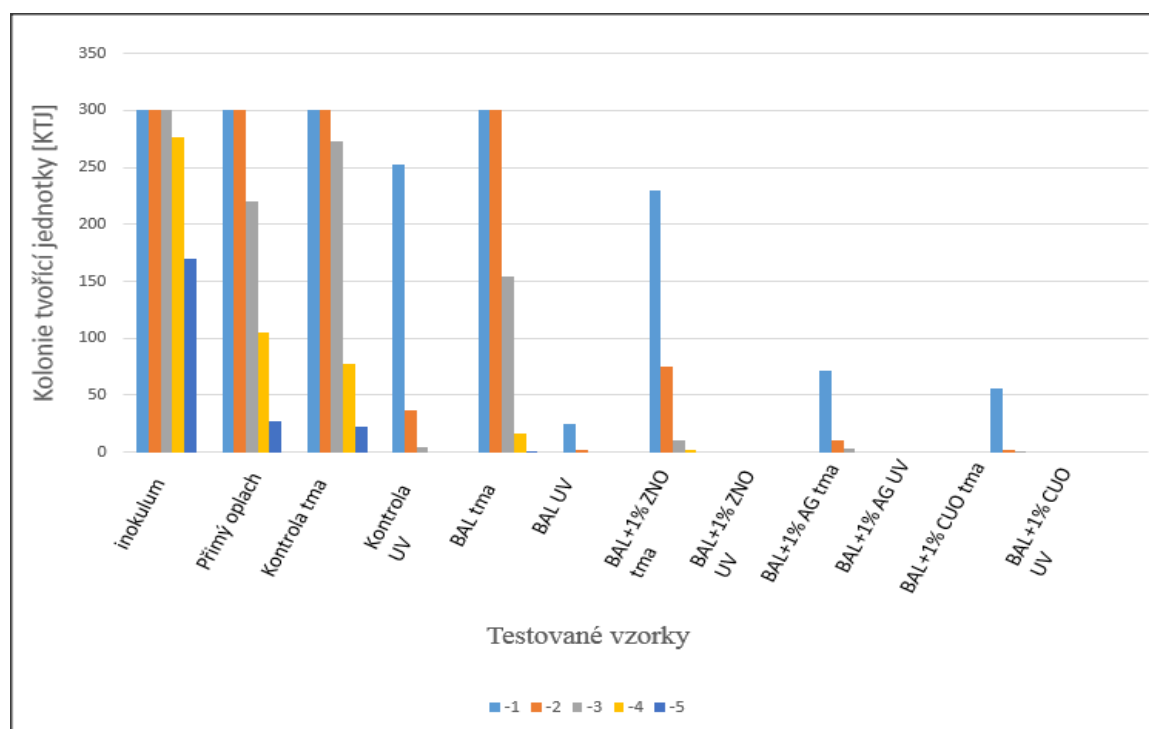
Tabulka 4: Počty kolonií tvořících jednotky u jednotlivých druhů vzorků.

	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}
Inokulum	300+	300+	300+	276	170
Přímý oplach	300+	300+	220	105	27
kontrola tma	300+	300+	273	78	23
kontrola UV	252	37	5	0	0
BAL tma	300+	300+	154	16	1
BAL UV	25	2	0	0	0
BAL+1% ZnO tma	230	75	11	2	0
BAL+1% ZnO UV	0	0	0	0	0
BAL+1% Ag tma	72	10	3	0	0
BAL+1% Ag UV	0	0	0	0	0
BAL+ 1% CuO tma	56	2	1	0	0
BAL+1% CuO UV	0	0	0	0	0

Tabulka 5: Fotokatalytická antibakteriální aktivita vzorků (počítáno ze 3. ředění).

Vzorek	R dle vzorce (3.1)
Bal	3,45
BAL+1% ZnO	2,3
BAL+1% Ag	1,74
BAL+1% CuO	1,26

Na základě spočítaných hodnot z tabulky č. 5 lze zařadit testované vzorky podle jejich antibakteriální aktivity z více účinnějšího k méně účinným následovně: BAL + 1% CuO > BAL + 1% Ag > BAL + 1% ZnO > Balclean. Nejvyšší aktivita byla dosažena u vzorku BAL + 1% CuO, protože účinně zabil bakterie nejen v případě vystavení UV záření, ale i ve tmě.



Graf 4: Test antibakteriální aktivity.

V grafu č. 4 jsou zaneseny počty bakteriálních kolonií narostlých na agaru při 5 různých dekadicky ředěných koncentracích (s barevným označením -1 až -5) pro každé jednotlivé testované vzorky a kontrolní vzorek bez fotokatalytického nátěru jak pod UV, tak i ve tmě. Navíc jsou také zaneseny počty bakteriálních kolonií narostlých při provedení přímého oplachu a naočkování inokula na agar.

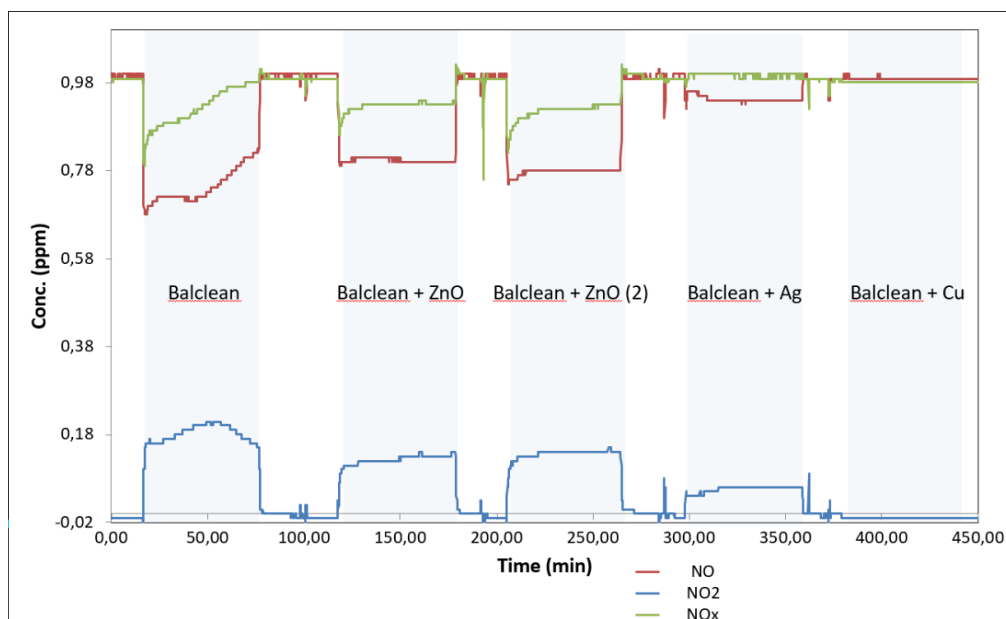
Výsledek z inokula potvrdil, že bakteriální kmen *E.coli* je životaschopný či vitální při jeho kultivaci na Nutrient agaru. U vzorku přímého oplachu (skleněná destička bez fotokatalytického

nátěru) sledujeme vysoké množství přeživší bakteriálních kolonií cca 300 do ředění 10^{-3} , což je srovnatelné s kontrolním skleněným vzorkem (bez fotokatalytického nátěru) inkubovaným ve tmě a vzorkem natřeného čistým Balcleanem inkubovaného ve tmě, čímž prokazuje že, zde neprobíhal fotokatalytický jev. Nicméně pozorujeme značný pokles počtu bakteriálních kolonií u kontrolního vzorku inkubovaného pod UV lampou v případě všech ředění oproti kontrolnímu vzorku inkubovanému ve tmě. To naznačuje, že UV lampa při intenzitě $0,25 \text{ mW/cm}^2$ vyvolala germicidní účinek vůči bakterii a tím došlo k jejich úhynu, což vyžaduje snížení intenzity ozáření.

U vzorku natřeného čistým Balcleanem inkubovaného pod UV lampou pozorujeme patrný úhyn bakterií oproti svému referenčnímu vzorku inkubovaného ve tmě, to je právě díky fotokatalytické vlastnosti nátěru Balcleanu. U ostatních vzorků byl (tj. Balclean s příměsí 1% Ag, Balclean s příměsí 1% ZnO a Balclean s příměsí 1% CuO) zaznamenány kompletní úhyn bakterií v případě inkubace pod UV lampou. U těchto vzorků došlo také k úhynu bakterií i v případě inkubace ve tmě. To lze vysvětlit na základě toxických účinků nanočástic Ag, CuO a ZnO, neboť tyto nanočástice mají všechny samy o sobě pro *E. Coli* toxické (viz kapitoly č. 2.4.1, 2.4.2 a 2.4.3), tudíž nastal úhyn bakterií kvůli germicidnímu účinku částic.

4.3.2 Výsledky z rozkladu oxidů dusíku

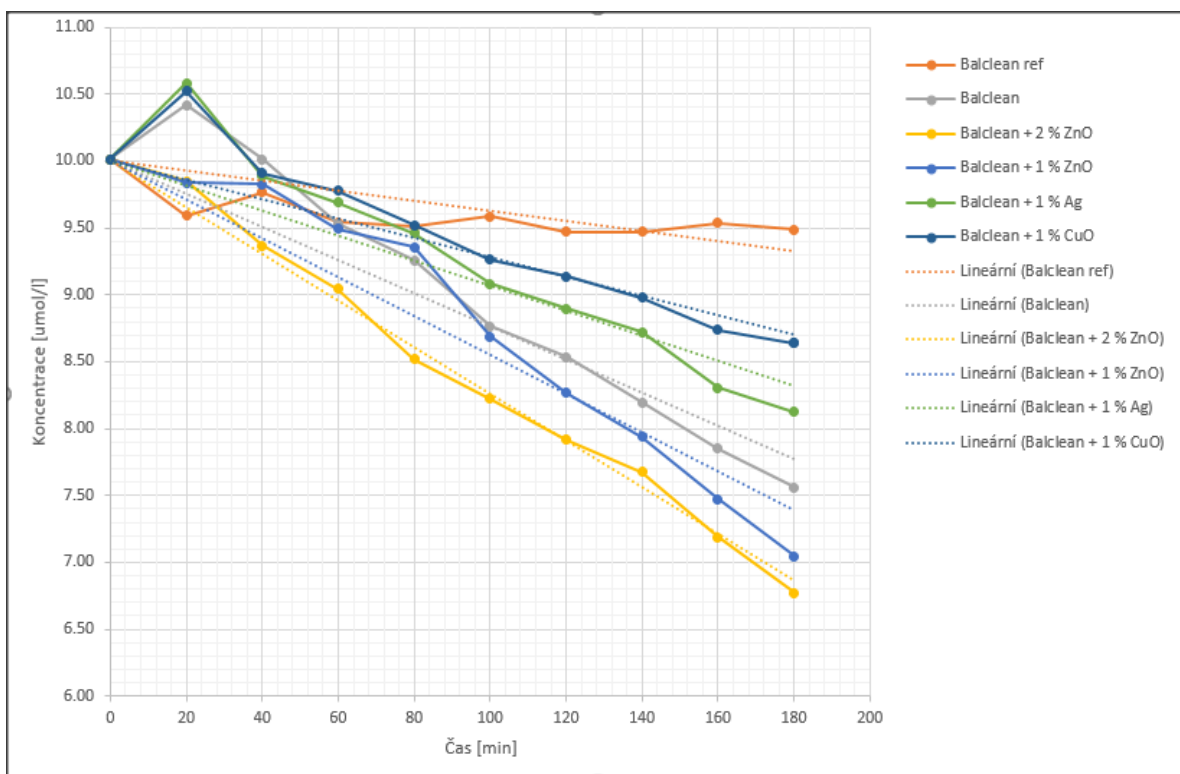
Výsledky testů fotokatalytického rozkladu oxidů dusíku jsou vyneseny v grafu č. 5. Fotokatalytická aktivita je udána poklesem koncentrace oxidů dusíku (NO a NO_x) oproti původní koncentraci (1 ppm), což vede naopak k zvýšení koncentrace oxidu dusičitého (NO_2). Je to důsledek toho, že NO_2 je produktem při procesu fotokatalytické degradace NO . U vzorku čistého Balcleanu můžeme pozorovat prudký pokles koncentrace NO na hodnotu 0,7 ppm, které následně postupně narůstá na 0,83 ppm. Výrazný pokles koncentrace NO lze pozorovat i obou vzorků Balcleanu s přidavkem 1 a 2% ZnO. U těchto vzorků však nebyl v průběhu experimentu zaznamenán následný nárůst koncentrace NO . Mírný pokles koncentrace NO byl pozorován také u vzorku s přidavkem Ag (0,93 ppm). V průběhu expozice UV zůstala hodnota koncentrace NO stabilní. Fotokatalytická aktivita vzorku Balcleanu s přidavkem CuO byla velmi malá.



Graf 5: Závislost koncentrace oxidů dusíku na čase získané testováním fotokatalytického rozkladu oxidů dusíku pomocí vrstev čistého a aditivovaných Balcleanů.

4.3.2 Výsledky z degradace methylenové modři

Fotokatalytická aktivita jednotlivých vrstev byla také hodnocena pomocí rozkladu methylenové modři. Vzorky byly nejprve ponechány po dobu 16 hodin v roztoku MB o koncentraci $2 \cdot 10^{-5}$, aby se dosáhla absorpční rovnováha u všech zkoumaných vzorků, a následně byly přeneseny do krystalizačních misek s obsahem 80 ml roztoku MB o koncentraci $10 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ pod UV záření o intenzitě $2 \text{ mW}/\text{cm}^2$. Výsledky hodnocení fotokatalytické účinnosti jsou vyneseny v grafu č. 6. Po 20 minutách můžeme u některých vzorků pozorovat nárůst koncentrace methylenové modři, který je zapříčiněn prvotní desorpčí methylenové modři z povrchu vzorků po vložení do roztoku. Míru fotokatalytické účinnosti jednotlivých vrstev lze posoudit ze strmosti poklesu koncentrace v čase. Směrnice lineárních spojnic hodnot naměřených koncentrací v čase pro jednotlivé vzorky jsou uvedeny v tabulce č. 6.



Graf 6: Degradace methylenové modři.

Tabulka 6: Směrnice přímky vyjadřující pokles koncentrace MB.

Vzorek	Hodnota směrnice
BAL + 1% CuO	-0,0038
BAL + 1% Ag	-0,0072
Balclean	-0,0124
BAL + 1% ZnO	-0,0145
BAL + 2% ZnO	-0,0174

Na základě klesající tendence na grafu č. 6 nebo hodnot směrnice z tabulky č. 6 lze soudit, že účinnost fotokatalytické degradace testovaných vzorků klesala v pořadí BAL + 2% ZnO > BAL + 1% ZnO > Balclean > BAL + 1% Ag > BAL + 1% CuO. Nejvyšší účinnost byla dosažena u vzorku BAL + 2% ZnO.

5 DISKUZE

Aplikace fotokatalyticky aktivních nátěrů se jeví jako velmi účinná alternativa pro omezení nežádoucího zarůstání fasád, omítek a jiných povrchů mikroorganismy. U těchto nátěrů je kladen požadavek na vysokou fotokatalytickou i antimikrobiální účinnost, protože se tato práce zabývá zhodnocením možnosti a efektivity aditivace kompozitního nátěru Balclean® na bázi $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ zvolenými laboratorně připravenými nanočásticemi. Pro aditivaci byly zvoleny nanočástice oxidu měďnatého, stříbra a oxidu zinečnatého.

Oxid měďnatý, zinečnatý i stříbro byly zvoleny s ohledem na jejich cytotoxicitu s předpokladem navýšení antimikrobiální účinnosti bez ohledu na podmínku expozice UV záření. U nanočástic stříbra byl očekáván synergický efekt, kdy by stříbro, jakožto vzácný kov, mělo navyšovat rekombinační čas na základě vytvoření Schottkyho bariéry na rozhraní $\text{Ag} - \text{TiO}_2$ a tím i fotokatalytickou účinnost. Oxid zinečnatý, podobně jako oxid titaničitý ve formě anatasu, je známý pro svoji fotokatalytickou aktivitu.

Pro přípravu nanočástic byly zvoleny jednoduché postupy dle dostupné literatury. Při přípravě nanočástic Ag byla využita chemická redukční metoda, kde dusičnan stříbrný sloužil jako prekurzor stříbra, zatímco dihydrát citrátu trisodného spolu s formaldehydem byly použity jako redukční činidlo. Výsledný produkt nanočástic stříbra obsahoval poměrně velký podíl organických reziduí z procesu přípravy, proto jsme využili tepelné zpracování (kalcinaci), aby byl odstraněn organický podíl produktu. Optimální teplota kalcinace byla stanovena pomocí TGA, kdy pro tepelné zpracování byla zvolena nejnižší možná teplota, abychom zabránili nadměrnému růstu částic. Navzdory tomu vznikly částice poměrně velké, průměr částic stříbra se pohyboval okolo 200 až 250 nanometrů.

Pro přípravu nanočástic ZnO a CuO jsme zvolili precipitační metodu, čímž byly úspěšně syntetizovány oxidické nanočástice s odpovídajícím poměrem prvku Zn a Cu vůči kyslíku, což bylo potvrzeno pomocí EDS analýzy. Při přípravě nanočástice ZnO byl použit heptahydrát síranu zinečnatého jako prekurzor zinku, který byl vysrážen hydroxidem sodným za vzniku hydroxidu zinečnatého a následně oxidu zinečnatého za působení mikrovlnného ohřevu. Při přípravě nanočástice CuO byl použit trihydrát dusičnanu měďnatého jako prekurzor mědi, který byl vysrážen hydroxidem sodným za vzniku hydroxidu měďnatého a následně oxidu měďnatého za úsobením mikrovlnného ohřevu. Touto metodou syntetizované částice měly velikost okolo 60 až 80 nm.

Výše uvedenými metodami byly získány nanočástice v práškové formě. S cílem zajištění stability připravených suspenzí byly oxidické nanočástice nejprve povrchově aktivovány pomocí (3-aminopropyl)triethoxysilanu (APTESu). Připravené suspenze vykazovaly dobrou stabilitu,

v menší míře byla pozorována sedimentace rozměrnějších (těžších) částic. Problematickými se ukázaly částice Ag, které po tepelném zpracováníjevily tendenci ke shlukování a hrubnutí a sedimentovaly výrazně rychleji. Problém sedimentace by mohl být do jisté míry řešen důkladným promícháním nátěru před aplikací.

Jak je patrné z výsledků antibakteriálních testů (viz graf č. 4), aditivace bylo docíleno výrazného navýšení antimikrobiální aktivity. S ohledem na eliminaci počtu CFU u vzorků ponechaných ve tmě lze soudit, že se zde projevil výrazný germicidní účinek přidaných částic. U vzorků exponovaných UV záření byl také pozorován značný pokles výskytu bakteriálních kolonií, což lze přisoudit kombinaci fotokatalytického účinku vrstvy a germicidního účinku přidaných částic. Pro účely testování antimikrobiálních účinků aditiv by bylo vhodné rozšířit spektrum testovaných mikroorganismů, aby byl ověřen jejich rozsáh účinku vůči rozmanitým druhům mikroorganismů. Jako modelový organismus mohou sloužit tedy nejen prokaryotické bakteriální kmeny (např. *Staphylococcus aureus*, *Anabaena flosaquae*), ale i eukaryotické organismy, konkrétně řasy (např. *Scenedesmus*, *Pseudokirchnella*, *Chlorella vulgaris*) a houby (resp. kvasinky a plíseň) (např. *Cryptococcus*, *Trichosporon*). Vzhledem k výraznému poklesu CFU u vzorku kontrola UV lze předpokládat výrazný germicidní vliv samotného UV záření související s vysokou intenzitou použitého záření, pročež by bylo vhodné testy zopakovat při použití nižší intenzity osvětlení ($0,1 \text{ mW/cm}^2$) abychom více odseparovali vliv samotné fotokatalytické aktivity.

Vliv přídavku nanočástic na fotokatalytickou účinnost vrstev lze posoudit z výsledků testů rozkladu NO_x . Výrazná účinnost rozkladu NO byla pozorována u vzorku čistého Balcleanu a u vzorků aditivovaných nanočásticemi ZnO. Zde lze výsledek vysvětlit vysokou fotokatalytickou účinností přidaných nanočástic, které se proto nijak negativně neprojevily na výsledné fotokatalytické účinnosti. Pokles účinnosti v případě přídavku stříbra lze vysvětlit pravděpodobně z důvodu příliš vysoké koncentrace přidaných nanočástic (hmotnost $\text{Ag/TiO}_2 = 1$) a příliš velkým rozměrem částic Ag, který byl zapříčiněn tepelným zpracováním. Vysoká koncentrace nanočástic ve vrstvě je pravděpodobně zodpovědná i za eliminaci fotokatalytické účinnosti v případě aditivace CuO. To lze vysvětlit tak, že nadbytek fotokatalyticky neaktivních částic CuO, respektive Ag, mohl zastínit základní fotoaktivní povrch $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, a tím omezit jeho schopnost adsorbovat energie fotonů, což vedlo k poklesu fotokatalytické aktivity systému aditivovaným CuO, resp. Ag. V našem případě Balclean obsahoval 1 hm. % CuO (resp. Ag a ZnO). S ohledem k této problematice by mělo být další studium zaměřeno na stanovení optimálního obsahu určitých aditiv (resp. nanočástic) pro Balclean. Kvůli svému velkému rozměru a vysoké měrné hmotnosti se částice Ag nemohly začlenit rovnoměrně do struktury vrstvy $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, pravděpodobně byly rozloženy nahodíle, a proto se omezeně projevila interakce mezi stříbrem a fotokatalyzátorem

za vzniku Schottkyho bariéry. Další negativní vliv na vytvoření Schottkyho bariéry mohla zapříčinit i částečná oxidace povrchu částic Ag, k níž mohlo dojít v průběhu tepelného zpracování.

Negativní vliv přídavku Ag a CuO na fotokatalytickou byl potvrzen i testy rozkladu methylenové modři. Zde byl pozorován nárůst fotokatalytické účinnosti v případě přídavku ZnO, což lze vysvětlit navýšením celkového podílu fotokatalyzátoru ve výsledném kompozitním systému $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{ZnO}$. Zvýšení fotokatalytické aktivity u kompozitního systému je pravděpodobně dáno tím, že spojením dvou katalyzátorů dochází k heteropřechodu mezi TiO_2 a ZnO, což má za následek zvýšení rekombinančního času, a tedy i fotokatalytické účinnosti systému. Výsledky testů rozkladu methylenové modři rovněž potvrdily negativní vliv přídavku CuO a Ag.

V dalších testech doporučuji se zaměřit na hodnocení vlivu koncentrace aditivovaných nanočástic na výslednou fotokatalytickou účinnost vrstev. Jelikož fotokatalytická aktivita je značně ovlivněna vlastnostmi aditiv (resp. nanočástic), jako je např. velikost a tvar, a proto by bylo vhodné se v dalším výzkumu zaměřit na vliv velikosti a tvaru částic. Jako další potenciálně vhodné kandidáty pro aditivování doporučuji otestovat zlato, platinu a paladium. Pozornost by měla být také věnována syntéze a aditivaci nanočástic ve formě stabilních vodných roztoků s cílem vyhnout se práškové formě, kde částice mají tendenci se shlukovat a sedimentovat. Značný potenciál pro další výzkum se skrývá také v kombinování různých aditiv a možnosti cílení pro konkrétní aplikace (zohlednění materiálu substrátu, biodiverzity, exponovanosti UV záření apod.). Dále se lze zabývat vlivem různých způsobů pro nanášení tenkých vrstev (resp. fotokatalyticky aktivních nátěrů) a porovnáním fotokatalytických aktivit tenkých vrstev, nanášené pomocí různých metod (např. spray-coating, dip-coating, spin-coating, natírání, metoda sol-gel, mikropiezo depozice apod). Zajímavé by také bylo vystavení vrstev simulovaným podmínkám (povětrnost, vlhkost, zmrazení, osvětlení simulace slunečního světla), které se přibližují venkovním, během jejich testování fotokatalytické aktivity. Tato testování při simulovaných podmínkách by nám umožnila predikovat reálnou situaci, kdy budou fotokatalytické vrstvy nanášeny na fasády budov či památek. Dalším velmi důležitým aspektem, který je nutno blíže prostudovat, je interakce samotného substrátu s fotokatalytickou vstvou.

6 ZÁVĚR

Cílem diplomové práce bylo vyhodnotit vliv aditivace fotokatalytických nátěrových systémů Balclean® na bázi $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ nanočásticemi Ag, ZnO a CuO na jejich fotokatalytickou a antimikrobiální účinnost. Nanočástice Ag, ZnO, CuO byly zvoleny s ohledem na jejich antimikrobiální (resp. antimykotické a antibakteriální) vlastnosti, což bylo prokázáno v poznacích z mnoha vědeckých výzkumů. V rámci diplomové práce byly syntetizovány částice Ag, ZnO a CuO pomocí vhodných metod, a to chemické redukce pro Ag a chemické precipitace pro ZnO a CuO. Přípravené nanočástice byly charakterizovány pomocí rastrovací elektronové mikroskopie (SEM) doplněné o energiově disperzní analýzu (EDX), kde byla pozorována a měřena jejich velikost a morfologie. Průměrná velikost u částic Ag byla zhruba 220 nm, zatímco u částic ZnO a CuO byla zhruba 70 nm. Při pozorování pomocí SEM byla zjištěna, že ve všech případech připravených částic došlo k tvorbě aglomerátů dílčích částic, kvůli čemuž byl využit ultrazvuková homogenizace, popřípadě i povrchová modifikace, přesnější silanizace, aby částice byly dispergovány a vykazovaly stabilitu ve vodné suspenzi.

V rámci předkládané diplomové práce byly provedeny testy antibakteriální aktivity dle normy ISO 27447; 2009, rozklad NO_x dle ISO normy 22197-1/2007 a degradace methylenové modře dle ISO normy 10678; 2010 pro vzorky deponované kompozitním nátěrem Balcleanu na bázi $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ s příměsí připravených nanočástic. Všechny vrstvy byly deponovány na substratu metodou natírání, aby se přiblížilo reálním podmínkám v praxi, přičemž obsah aditiv či částic byl 1 hm. % ve všech vrstvách. Na základě dosažených experimentálních dat provedených experimentů lze soudit následovně:

- Byla prokázána zvýšená cytotoxicita vůči bakteriálnímu kmenu *E.Coli* ve všech případech aditiv. Zde se antibakteriální aktivita vrstev projevila jak při jejich vystavení UV záření, tak i ve tmě. V případě vystavení vrstev ve tmě nastal patrný úhyn bakterií, zatímco došlo ke kompletnímu úhynu bakterií v případě vystavení UV záření, což dokazuje působení fotokatalytického účinku vrstev a současně germicidní účinek samotných nanočástic.
- Z výsledků rozkladů NO_x vyplývá, že nejvyšší účinnost byla dosažena u vrstvy s obsahem 1 hm. % a 2 hm. % ZnO. Předpokládalo se, že vrstvy s obsahem 1 hm. % Ag (resp. 1 hm. % CuO) povede k vyšší fotokatalytické aktivitě, výsledky byly však opačné, že tyto vrstvy vykazovaly menší fotokatalytickou aktivitu v porovnání s vrstvou obsahující čistý Balclean. Tato skutečnost je pravděpodobně daná tím, že množství obou aditivovaných částic bylo příliš vysoké, a kromě toho velikost částic Ag je dalším negativním faktorem.

- Při testech degradace methylenové modři klesala fotokatalytická aktivita v pořadí $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/2 \text{ hm. \% ZnO} > \text{SiO}_2/\text{TiO}_2/1 \text{ hm. \% ZnO} > \text{SiO}_2/\text{TiO}_2 > \text{SiO}_2/\text{TiO}_2/1 \text{ hm. \% Ag} > \text{SiO}_2/\text{TiO}_2/1 \text{ hm. \% CuO}$, což korespondovalo s výsledky testů rozkladu NO_x .

Nakonec lze dojít k závěru, že přínosem této diplomové práce bylo zjištění poznátek, jaký vliv mají částice Ag, ZnO a CuO, popřípadě jejich rozměr a hmotnostní podíl v systému Balclean

Další zaměření pro pokračování této práce by bylo nalezení optimálního množství částic Ag, ZnO a CuO pro fotokatalytický systém Balcleanu a zkoušení různých metod pro jejich syntéz.

Literatura

- [1] PRAGOTHERM, servis fasád s.r.o. / fotoaktivni-natery [online]. [vid. 2018-10-16].
Dostupné z: <http://www.servisfasad.eu/cz/menu/fotoaktivni-natery>
- [2] ALEMÁN, J. V., A. V. CHADWICK, J. HE, M. HESS, K. HORIE, R. G. JONES, P. KRATOCHVÍL, I. MEISEL, I. MITA, G. MOAD, S. PENCZEK a R. F. T. STEPTO. Definitions of terms relating to the structure and processing of sols, gels, networks, and inorganic-organic hybrid materials (IUPAC Recommendations 2007). *Pure and Applied Chemistry* [online]. 2007, 79(10), 1801–1829. ISSN 0033-4545. Dostupné z: doi: 10.1351/pac200779101801
- [3] BATISTA, Carlos A. Silvera, Ronald G. LARSON a Nicholas A. KOTOV. Nonadditivity of nanoparticle interactions. *Science* [online]. 2015, 350(6257), 1242477. ISSN 0036-8075, 1095-9203. Dostupné z: doi:10.1126/science.1242477
- [4] SKŘEHOT, Petr a Marcela RUPOVÁ. *Nanobezpečnost*. Praha: Výzkumný ústav bezpečnosti práce, 2011. ISBN 978-80-86973-89-0.
- [5] *Nanočástice I – Nanočástice – KSICHT* [online]. [vid. 2018-10-22]. Dostupné z: <http://ksicht.natur.cuni.cz/serialy/nanocastice/1>
- [6] Figure 1. Top-down and bottom-up approaches for the synthesis of... *ResearchGate* [online]. [vid. 2018-10-22]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/figure/Top-down-and-bottom-up-approaches-for-the-synthesis-of-nanoparticles_fig1_319986392
- [7] WANG, Yuliang a Younan XIA. Bottom-Up and Top-Down Approaches to the Synthesis of Monodispersed Spherical Colloids of Low Melting-Point Metals. *Nano Letters* [online]. 2004, 4(10), 2047–2050. ISSN 1530-6984. Dostupné z: doi: 10.1021/nl048689j
- [8] PAREEK, Vikram, Arpit BHARGAVA, Rinki GUPTA, Navin JAIN a Jitendra PANWAR. *Synthesis and Applications of Noble Metal Nanoparticles: A Review* [online]. červenec 2017 [vid. 2018-10-22]. Dostupné z: doi:info:doi/10.1166/ asem.2017.2027
- [9] THIRUVENGADATHAN, Rajagopalan, Venumadhav KORAMPALLY, Arkasubhra GHOSH, Nripen CHANDA, KESHAB GANGOPADHYAY a Shubhra GANGOPADHYAY. Nanomaterial processing using self-assembly-bottom-up chemical and biological approaches. *Reports on Progress in Physics* [online]. 2013, 76(6), 066501. ISSN 0034-4885. Dostupné z: doi:10.1088/0034-4885/76/6/066501

- [10] JIN, Yongdong. Engineering Plasmonic Gold Nanostructures and Metamaterials for Biosensing and Nanomedicine. *Advanced Materials* [online]. 2012, 24(38), 5153–5165. ISSN 1521-4095. Dostupné z: doi:10.1002/adma.201200622
- [11] ABOU EL-NOUR, Kholoud, Ala'a EFTAIHA, Abdulrhman AL-WARTHAN a Reda AMMAR. Synthesis and applications of silver nanoparticles. *Arabian Journal of Chemistry* [online]. 2010, 3, 135–140. Dostupné z: doi:10.1016/j.arabjc.2010.04.008
- [12] SEDLÁK, Jakub. *MW Synthesis of ZnO particles* [online]. 11. únor 2008. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/10563/6167>
- [13] THAKKAR, Kaushik, Snehit MHATRE a Rasesh PARIKH. *Biological synthesis of metallic nanoparticles. Nanomed Nanotechnol Biol Med* 6:257-262 [online]. 2009. Dostupné z: doi:10.1016/j.nano.2009.07.002
- [14] IRAVANI, S., H. KORBEGANDI, S.V. MIRMOHAMMADI a B. ZOLFAGHARI. Synthesis of silver nanoparticles: chemical, physical and biological methods. *Research in Pharmaceutical Sciences*. 2014, 9(6), 385–406. ISSN 1735-5362.
- [15] KRUIS, Frank Einar, Heinz FISSAN a Bernd RELLINGHAUS. Sintering and evaporation characteristics of gas-phase synthesis of size-selected PbS nanoparticles. *Materials Science and Engineering: B* [online]. 2000, 69–70, 329–334. ISSN 0921-5107. Dostupné z: doi:10.1016/S0921-5107(99)00298-6
- [16] KORTUSOVÁ, Dominika. *Příprava nanočástic green syntézou. Brno*, 2015. Diplomová práce. Vysoké učení Technické v Brně. Dostupné z: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=171345
- [17] GÜNTHER, Detlef a Bodo HATTENDORF. Solid sample analysis using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* [online]. 2005, 24(3), Trace-metal analysis, 255–265. ISSN 0165-9936. Dostupné z: doi:10.1016/j.trac.2004.11.017
- [18] PRUCEK, Robert a KILLIANOÁ, Martina. *Cvičení ze základu nanomateriálové chemie*. Olomouc, 2013. Učební text. Univerzita Palackého v Olomouci. Dostupné z: http://aplchem.upol.cz/predmety/CZNMK/SKRIPTA/skripta_CZNMK_final.pdf
- [19] SONG, Ki Chang, Sung Min LEE, Tae Sun PARK a Bum Suk LEE. Preparation of colloidal silver nanoparticles by chemical reduction method. *Korean Journal of Chemical Engineering* [online]. 2009, 26(1), 153–155. ISSN 1975-7220. Dostupné z: doi: 10.1007/s11814-009-0024-y

- [20] GARCÍA-BARRASA, Jorge, José M. LÓPEZ-DE-LUZURIAGA a Miguel MONGE. Silver nanoparticles: synthesis through chemical methods in solution and biomedical applications. *Central European Journal of Chemistry* [online]. 2011, **9**(1), 7–19. ISSN 1644-3624. Dostupné z: doi:10.2478/s11532-010-0124-x
- [21] LOVECKÁ, Dagmar. Syntéza nanočástic stříbra v přítomnosti nízkomolekulárních polyakrylových kyselin. Olomouc, 2010. Diplomová práce. Univerzita Palackého v Olomouci. Dostupné z: <https://theses.cz/id/pzv383/98925-616181968.pdf>
- [22] YIN, Hengbo, Tetsushi YAMAMOTO, Yuji WADA a Shozo YANAGIDA. Large-scale and size- controlled synthesis of silver nanoparticles under microwave irradiation. *Materials Chemistry and Physics* [online]. 2004, **83**(1), 66–70. ISSN 0254-0584. Dostupné z: doi:10.1016/j.matchemphys.2003.09.006
- [23] ZIELIŃSKA, Anna, Ewa SKWAREK, Adriana ZALESKA, Maria GAZDA a Jan HUPKA. Preparation of silver nanoparticles with controlled particle size. *Procedia Chemistry* [online]. 2009, **1**(2), The 22nd Conference of the European Colloid and Interface Society, ECIS 2008, 1560–1566. ISSN 1876-6196. Dostupné z: doi:10.1016/j.proche.2009.11.004
- [24] KVÍTEK, Líbař a PANÁČEK, Aleš. Základy koloidní chemie. Olomouc, 2007. Studijní text. Univerzita Palackého v Olomouci.
- [25] ABEDINI, Alam, Abdul Razak DAUD, Muhammad Azmi ABDUL HAMID, Norinsan KAMIL OTHMAN a Elias SAION. A review on radiation-induced nucleation and growth of colloidal metallic nanoparticles. *Nanoscale Research Letters* [online]. 2013, **8**(1), 474. ISSN 1931-7573. Dostupné z: doi: 10.1186/1556-276X-8-474
- [26] PRUCEK, Robert, Líbař KVÍTEK a Jan HRBÁČ. *Silver Colloids- Methods of Preparation and Utilization*. 2002. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/267304409_SILVER_COLLOIDS_METHODS_OF_PREPARATION_AND_UTILIZATION
- [27] ZHANG, Qiaobao, Kaili ZHANG, Daguo XU, Guangcheng YANG, Hui HUANG, Fude NIE, Chenmin LIU a Shihe YANG. CuO nanostructures: Synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties, and applications. *Progress in Materials Science* [online]. 2014, **60**, 208–337. ISSN 0079-6425. Dostupné z: doi:10.1016/j.pmatsci.2013.09.003
- [28] GRIGORE, Madalina Elena, Elena Ramona BISCU, Alina Maria HOLBAN, Monica Cartelle GESTAL a Alexandru Mihai GRUMEZESCU. Methods of Synthesis,

- Properties and Biomedical Applications of CuO Nanoparticles. *Pharmaceuticals* [online]. 2016, **9**(4) [vid. 2019-01-14]. ISSN 1424-8247. Dostupné z: doi: 10.3390/ph9040075
- [29] VASUDEO RANE, Ajay, K KANNY, V.K. ABITHA a Sabu THOMAS. Methods for Synthesis of Nanoparticles and Fabrication of Nanocomposites. In: *Synthesis of Inorganic Nanomaterials* [online]. 2018, s. 121–139. ISBN 978-0-08-101975-7. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-08-101975-7.00005-1
- [30] KSHIRSAGAR, Jagdeep M., Ramakant SHRIVASTAVA a Prakash S. ADWANI. PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF COPPER OXIDE NANOPARTICLES AND DETERMINATION OF ENHANCEMENT IN CRITICAL HEAT FLUX by. In: 2015.
- [31] PHIWDANG, Kankanit, Sineenart SUPHANKIJ, Wanichaya MEKPRASART a Wisanu PECHARAPA. Synthesis of CuO Nanoparticles by Precipitation Method Using Different Precursors. *Energy Procedia* [online]. 2013, 34, 10th Eco-Energy and Materials Science and Engineering Symposium, 740–745. ISSN 1876-6102. Dostupné z: doi:10.1016/j.egypro.2013.06.808
- [32] HÁJEK, Milan. Mikrovlny v akci. Praha. Ústav chemických procesů AV ČR. Dostupné z: <http://golem.fjfi.cvut.cz/wiki/Diagnostics/Basic/ElectronDensity/instructions/Mikrovlny%20v%20akci.pdf>
- [33] S. SUSLICK, Kenneth. *Sonochemistry* [online]. 1990, 247(4949):1439-45. Dostupné z: doi:10.1126/science.247.4949.1439
- [34] LEITNER, J. a D. SEDMIDUBSKÝ. Příprava, vlastnosti a využití nanostrukturovaného ZnO. *Chemické listy*. 2016, **110**(6), 406–417. ISSN 1213-7103.
- [35] SHARMA, Deepali, Sapna SHARMA, B. S. KAITH, Jaspreet RAJPUT a Mohinder KAUR. Synthesis of ZnO nanoparticles using surfactant free in-air and microwave method. *Applied Surface Science* [online]. 2011, **257**(22), 9661–9672. ISSN 0169-4332. Dostupné z: doi:10.1016/j.apsusc.2011.06.094
- [36] *Velikost a povrchový náboj oligoesterových nanočástic v průběhu jejich zpracování.* - PDF [online]. [vid. 2019-03-04]. Dostupné z: <https://docplayer.cz/22019972-Velikost-a-povrchovy-naboj-oligoesterovych-nanocastic-v-prubehu-jejich-zpracovani.html>

- [37] *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav (strana 103/245)* [online]. [vid. 2019-03-04]. Dostupné z: http://147.33.74.135/knihy/uid_isbn-80-7080-579-X/pages-img/103.html
- [38] NEOUZE, Marie-Alexandra a Ulrich SCHUBERT. Surface Modification and Functionalization of Metal and Metal Oxide Nanoparticles by Organic Ligands. *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly* [online]. 2008, 139(3), 183–195. ISSN 1434-4475. Dostupné z: doi: 10.1007/s00706-007-0775-2
- [39] HOLCZER, E., Z. FEKETE a P. FÜRJES. Surface Modification of PDMS Based Microfluidic Systems by Tensides. *Materials Science Forum* [online]. 2013 [vid. 2019-03-04]. Dostupné z: doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.729.361
- [40] LU, An-Hui, E. L. SALABAS a Ferdi SCHÜTH. Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application. *Angewandte Chemie International Edition* [online]. 2007, **46**(8), 1222– 1244. ISSN 14337851, 15213773. Dostupné z: doi:10.1002/anie.200602866
- [41] GRASSET, Fabien, N SAITO, D LI, D PARK, I SAKAGUCHI, Naoki OHASHI, H HANEDA, T ROISNEL, Stéphane MORNET a Etienne DUGUET. Surface modification of zinc oxide nanoparticles by aminopropyltriethoxysilane. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2003, 360. Dostupné z: doi:10.1016/S0925-8388(03)00371-2
- [42] MARTINÍK, Ondřej. *Selektivní fotokatalýza využívající oxidů kovů*. Ostrava, 2013. Diplomová práce. VYSOKÁ ŠKOLA BÁŇSKÁ – TECHNICKÁ UNIVERZITA OSTRAVA. Dostupné z: http://dspace.vsb.cz/bitstream/handle/10084/97736/MAR995_HGF_N2102_2102T006_2013.pdf?sequence=1&isAllowed=y
- [43] *Fotokatalýza* [online]. 2018 [vid. 2019-03-31]. Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/w/index.php?title=Fotokatal%C3%BDza&oldid=16748503>
- [44] *Photocatalytic water treatment: substrate-specific activity of titanium dioxide — University of Twente Research Information* [online]. [vid. 2019-03-31]. Dostupné z: <https://research.utwente.nl/en/publications/photocatalytic-water-treatment-substrate-specific-activity-of-tit>
- [45] *Výzkum a praktické využití heterogenní fotokatalýzy* [online]. [vid. 2019-03-31]. Dostupné z: <https://vesmir.cz/cz/casopis/archiv-casopisu/2017/cislo-5/vyzkum-prakticke-vyuziti-heterogenni-fotokatalyzy.html>

- [46] *Overview of the current ISO tests for photocatalytic materials - ScienceDirect* [online]. [vid. 2019 04- 02]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1010603012001748>
- [47] MILLS, Andrew a Mark MCGRADY. A study of new photocatalyst indicator inks. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* [online]. 2008, **193**(2), 228–236. ISSN 1010-6030. Dostupné z: doi:10.1016/j.jphotochem.2007.06.029
- [48] VESELÝ, Michal, Petr DZIK, Mária VESELÁ, Marko KETE a Urška Lavrenčič ŠTANGAR. *Photocatalytic and Antimicrobial Activity of Printed Hybrid Titania/Silica Layers* [online]. září 2015 [vid. 2019-04-02]. Dostupné z: doi:info:doi/10.1166/jnn.2015.10870
- [49] RELI, Martin. *Materiály na bázi TiO₂ modifikované kovy pro fotokatalytickou redukci oxidu uhličitého* [online]. Ostrava, 2013 [cit. 2019-04-24]. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/10084/101367>. Disertační práce. Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava.
- [50] GRABOWSKA, E, Martyna MARCHELEK, Tomasz KLIMCZUK, Grzegorz TRYKOWSKI a Adriana ZALESKA-MEDYNSKA. Noble metal modified TiO₂ microspheres: Surface properties and photocatalytic activity under UV–vis and visible light. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* [online]. 2016, 423. Dostupné z: doi:10.1016/j.molcata.2016.06.021
- [51] *Review of material design and reactor engineering on TiO₂ photocatalysis for CO₂ reduction - ScienceDirect* [online]. [vid. 2019-04-09]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1389556715000271?via%3Dihub>
- [52] TiO₂ structures doped with noble metals and/or graphene oxide to improve the photocatalytic degradation of dichloroacetic acid | Request PDF. *ResearchGate* [online]. [vid. 2019-04-06]. Dostupné z: doi:<http://dx.doi.org/10.1007/s11356-016-7714-x>
- [53] *Schottky barrier* [online]. [vid. 2019-04-09]. Dostupné z: <http://www.porous-35.com/electrochemistry-semiconductors-5.html>
- [54] ZAHRADNÍČEK, Radim. Schottkyho solární články na rozhraní grafen/křemík [online]. Brno, 2014 [cit. 2019-04-24]. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/11012/34113>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta strojního inženýrství. Ústav fyzikálního inženýrství.

- [55] *Buňka* [online]. 2019 [vid. 2019-04-17]. Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/w/index.php?title=Bu%C5%88ka&oldid=16880027>
- [56] FILIPOVÁ, Zuzana, Jana KUKUTSCHOVÁ a Miroslav MAŠLÁŇ. *Rizika nanomateriálů*. V Olomouci: Univerzita Palackého, 2012. ISBN 978-80-244-3201-4.
- [57] MCSHAN, Danielle, Paresh C. RAY a Hongtao YU. Molecular toxicity mechanism of nanosilver. *Journal of Food and Drug Analysis* [online]. 2014, 22(1), Nanomaterials - Toxicology and Medical Applications, 116–127. ISSN 1021-9498. Dostupné z: [doi:10.1016/j.jfda.2014.01.010](https://doi.org/10.1016/j.jfda.2014.01.010)
- [58] *Anti-proliferative activity of silver nanoparticles*. - *PubMed - NCBI* [online]. [vid. 2019-04-17]. Dostupné z: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19761582>
- [59] *Silver Nanoparticles and Mitochondrial Interaction* [online]. [vid. 2019-04-18]. Dostupné z: <https://www.hindawi.com/journals/ijj/2013/312747/abs/>
- [60] PARK, Eun-Jung, Jongheop YI, Younghun KIM, Kyunghee CHOI a Kwangsik PARK. Silver nanoparticles induce cytotoxicity by a Trojan-horse type mechanism. *Toxicology in Vitro* [online]. 2010, 24(3), 872–878. ISSN 0887-2333. Dostupné z: [doi:10.1016/j.tiv.2009.12.001](https://doi.org/10.1016/j.tiv.2009.12.001)
- [61] *Studies on interaction of colloidal silver nanoparticles (SNPs) with five different bacterial species* - *ScienceDirect* [online]. [vid. 2019-04-18]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927776511002712>
- [62] *Enhanced resistance to nanoparticle toxicity is conferred by overproduction of extracellular polymeric substances* - *ScienceDirect* [online]. [vid. 2019-04-18]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389412009818>
- [63] THIT, Amalie, Henriette SELCK a Henning F. BJERREGAARD. Toxic mechanisms of copper oxide nanoparticles in epithelial kidney cells. *Toxicology in vitro: an international journal published in association with BIBRA* [online]. 2015, 29(5), 1053–1059. ISSN 1879-3177. Dostupné z: [doi:10.1016/j.tiv.2015.03.020](https://doi.org/10.1016/j.tiv.2015.03.020)
- [64] RAFIEI, Shahrbanoo, Gholam Hossein RIAZI, Ali AFRASIABI, Ali DADRAS, Mojtaba KHAJELOO, Leila SHAHRIARY, Ghazaleh ESKANDARI a Seyed Mohamad Sadegh MODARESI. Zinc and copper oxide nanoparticles decrease synaptosomal glutamate uptake: an in vitro study. *Journal of the Iranian Chemical Society* [online]. 2015, 12(1), 87–94. ISSN 1735-2428. Dostupné z: [doi:10.1007/s13738-014-0458-y](https://doi.org/10.1007/s13738-014-0458-y)
- [65] SUN, Jing, Shaochuang WANG, Dong ZHAO, Fei Han HUN, Lei WENG a Hui LIU. Cytotoxicity, permeability, and inflammation of metal oxide nanoparticles in

human cardiac microvascular endothelial cells: cytotoxicity, permeability, and inflammation of metal oxide nanoparticles. *Cell Biology and Toxicology* [online]. 2011, **27**(5), 333–342. ISSN 1573-6822. Dostupné z: doi: 10.1007/s10565-011-9191-9

- [66] NOHAVICA, Dušan. *Rizika nanomateriálů a nanotechnologií pro lidské zdraví a životní prostředí* [online]. Ústav fotoniky a elektroniky AV ČR, v. v. i., Chaberská 57, 182 51 Praha 8. 2011 [vid. 2019-04-06].
Dostupné z: <http://docplayer.cz/3416178-Rizika-nanomaterialu-a-nanotechnologii-pro-lidske-zdravi-a-zivotni-prostredi.html>
- [67] *Hidden toxicity of zinc oxide nanoparticles / Atlas of Science* [online]. [vid. 2019-04-21]. Dostupné z: <https://atlasofscience.org/hidden-toxicity-of-zinc-oxide-nanoparticles/>
- [68] *Antimicrobial properties of ZnO nanoparticles incorporated in polyurethane varnish - Semantic Scholar* [online]. [vid. 2019-04-21]. Dostupné z: <https://www.semanticscholar.org/paper/Antimicrobial-properties-of-ZnO-nanoparticles-in-Karaman-Matavulj/994f21d51538bdd5a6c4d3d2d94ab9d5d19f76f4>
- [69] *Adaptive Interactions between Zinc Oxide Nanoparticles and Chlorella sp. - Environmental Science & Technology (ACS Publications)* [online]. [vid. 2019-04-21]. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/es303303g>
- [70] V.G., Reshma a Mohanan P.V. Cellular interactions of zinc oxide nanoparticles with human embryonic kidney (HEK 293) cells. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* [online]. 2017, **157**, 182–190. ISSN 0927-7765. Dostupné z: doi:10.1016/j.colsurfb.2017.05.069