



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

Modifikace povrchu syntetizovaných částic kobalt feritu zlatem

Diplomová práce

Studijní program:

Autor práce:

Vedoucí práce:

N0719A270001 Nanotechnologie

Bc. Jiří Maškarinec

Ing. Martin Stuchlík

Katedra chemie





Zadání diplomové práce

Modifikace povrchu syntetizovaných částic kobalt feritu zlatem

Jméno a příjmení: **Bc. Jiří Maškarinec**
Osobní číslo: M19000002
Studijní program: N0719A270001 Nanotechnologie
Zadávající katedra: Katedra chemie
Akademický rok: 2020/2021

Zásady pro vypracování:

1. Literární rešerše na metody úprav povrchu částic se zaměřením na magnetické částice a činidla pro modifikaci jejich povrchu zlatem. Přehled analytických technik použitých v práci pro charakterizaci částic.
2. Syntéza částic kobalt feritu koprecipitací s mikrovlnným ohřevem a zjištění vlivu koncentrace prekursoru na jejich velikost.
3. Modifikace povrchu syntetizovaných částic kobalt feritu zlatem vybranými redukčními činidly.
4. Charakterizace syntetizovaných částic vhodnými a dostupnými analytickými technikami.

Rozsah grafických prací:
Rozsah pracovní zprávy:
Forma zpracování práce:
Jazyk práce:

dle potřeby dokumentace
30 stran
tištěná/elektronická
Čeština



Seznam odborné literatury:

1. NAN ZHU at al. Surface Modification of Magnetic Iron Oxide Nanoparticles. Review. Nanomaterials 2018 [online]. 8(10):810. Doi: 10.3390/nano8100810.
2. GUBIN, Sergey P., ed. Magnetic Nanoparticles. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2009. ISBN: 978-3-527-40790-3.
3. GUENIN, Erwann, ed. Microwave Engineering of Materials: From Mesoscale to Nanoscale [online]. 1st edition. New York: Boca Raton, Florida: CRC Press 2016, 2016. ISBN 978-981-4669-43-6.
4. Články dostupné z www.sciencedirect.com a www.webofknowledge.com.

Vedoucí práce:

Ing. Martin Stuchlík
Katedra chemie

Datum zadání práce:

9. října 2020

Předpokládaný termín odevzdání:

16. května 2022

prof. Ing. Zdeněk Plíva, Ph.D.
děkan

L.S.

prof. Ing. Josef Šedlbauer, Ph.D.
vedoucí katedry

Prohlášení

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

Jsem si vědom toho, 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 nezasahuje do mých autorských práv užitím mé diplomové práce pro vnitřní potřebu Technické univerzity v Liberci.

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

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

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

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

10. května 2022

Bc. Jiří Maškarinec

Poděkování

Rád bych poděkoval všem, kteří měli vliv na to, že tato diplomová práce vůbec mohla vzniknout.

Jmenovitě chci v první řadě zmínit vedoucího práce Ing. Martina Stuchlíka, který se znovu uvolil se mnou spolupracovat a dohlížet na průběh tvorby diplomové práce. Stálo ho to spoustu času a sil. Za toto skvělé a obětavé vedení mu patří můj dík. Velké poděkování patří Ing. Mateuszu Fijalkowskému, Ph.D. za přístup do laboratoře s mikrovlnným mineralizátorem. Další poděkování patří Mgr. Janě Melicheríkové za její pomoc s mnoha a mnoha měřeními na diskové centrifuze. Za trpělivost a přívětivost v této nelehké době patří poděkování i všem ostatním, které jsem svým působením v laboratoři Oddělení nanochemie omezoval při výkonu jejich povinností.

Panu Ing. Pavlovi Kejzlarovi, Ph.D. a jeho kolegyni Ing. Michaele Petržílkové patří mé poděkování za snímky z elektronového mikroskopu a přidružená měření. Za změření hysterezních křivek na magnetometru děkuji panu Mgr. Ondřeji Malinovi, Ph.D. z Regionálního centra pokročilých technologií a materiálů v Olomouci.

Sice až k závěru, ale o to více děkuji mé rodině za veškerou podporu a trpělivost, kterou se mnou museli mít během celého studia. Tento poslední krok se blížil už mnohokrát a konečně se jej dočkali.

Autor děkuje za podporu poskytnutou v rámci projektu Výzkumné infrastruktury NanoEnviCz vedeného pod číslem LM2018124, který je podporován Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy České republiky.

Anotace

Zlatem modifikované magnetické částice mají v současné době velice široké pole různých aplikací. Využití nalézají například v medicíně, v analytické chemii a při katalytických dějích. Jejich aplikace jsou dány vlastnostmi, které se přímo odvíjí od jejich chemického složení, velikosti a tvaru. Do vlastností také významně promlouvá kvalita modifikace povrchu zlatem a tloušťka zlaté vrstvy. Přípravám magnetických částic kobalt feritu modifikovaných zlatem s použitím redukčních činidel citrátu sodného a kyseliny askorbové předcházely vývoj reprodukovatelné syntézy samotných magnetických částic. Během vývoje byly sledovány některé vlivy, které mohly ovlivnit jejich vlastnosti. Pro přípravu byla použita metoda koprecipitace roztokem hydroxidu draselného následovaná dehydratací vzniklého koprecipitátu za použití mikrovlnného ohřevu. K charakterizaci částic byl využit Ramanův mikroskop, skenovací elektronový mikroskop, disková centrifuga a magnetometr (SQUID).

Klíčová slova: kobalt ferit, koprecipitace, mikrovlnný ohřev, funkcionalizace, zlato, metody charakterizace

Abstract

Gold modified magnetic particles currently have a very wide range of different applications. They are used, for example, in medicine, analytical chemistry and catalytic processes. Their applications are determined by their properties, which depend directly on their chemical composition, size and shape. The quality of the gold surface modification and the thickness of the gold layer also play a significant role in the properties. The preparation of gold modified cobalt ferrite magnetic particles using the reducing agents sodium citrate and ascorbic acid was preceded by the development of a reproducible synthesis of the magnetic particles themselves. During development, some influences that could affect their properties were observed. The method of coprecipitation with potassium hydroxide solution was used for the preparation followed by dehydration of the resulting coprecipitate using microwave heating. A Raman microscope, a scanning electron microscope, a disk centrifuge and a magnetometer (SQUID) were used to characterize the particles.

Keywords: cobalt ferrite, coprecipitation, microwave heating, functionalization, gold, methods of characterization

Obsah

Seznam zkratk	8
Úvod	9
1 Teoretická část	10
1.1 Ferity	10
1.1.1 Kobalt ferit	11
1.2 Syntéza magnetických částic	12
1.2.1 Koprecipitace	13
1.3 Mikrovlnný ohřev	15
1.4 Funkcionalizace částic	15
1.4.1 Funkcionalizace magnetických částic	16
1.5 Aplikace zlatých magnetických částic	21
1.6 Magnetometr (SQUID)	22
2 Praktická část	23
2.1 Použitá instrumentace pro přípravu částic	23
2.2 Použitá instrumentace pro charakterizaci částic	24
2.3 Příprava, čištění laboratorního nádobí	24
2.4 Příprava roztoků	25
2.5 Syntéza	27
2.5.1 Koprecipitace	27
2.5.2 Proces ohřevu	28
2.5.3 Modifikace magnetických částic zlatem	29
2.6 Čištění produktu	30
2.7 Příprava produktů na charakterizaci	30
3 Výsledky a diskuse	32
3.1 Vliv koncentrace prekurzoru	35
3.2 Nastavení výkonu mikrovlnného ohřevu	37
3.3 Vliv přítomnosti KCl v reakčním prostředí	39
3.4 Efekt dávkování KOH	43

3.5	Vliv použití ultrazvuku.....	46
3.6	Funkcionalizace magnetických částic zlatem	49
3.6.1	Dvoukroková syntéza Au@MNPs	50
3.6.2	Jednokroková syntéza Au@MNPs	52
4	Závěr.....	62
	Seznam použité literatury.....	64
	Seznam obrázků.....	71
	Seznam grafů.....	72
	Seznam tabulek	73
	Přílohy.....	74
	Seznam příloh	83

Seznam zkratek

Au@MNPs – zlatem modifikované magnetické nanočástice

C@Fe₃O₄ – magnetit modifikovaný uhlíkem

DC – disková centrifuga – DC 24000 UHR (CPS Instrument)

DLS – dynamický rozptyl světla

DNA – deoxyribonukleová kyselina

EDX – energiově disperzní rentgenová analýza

ICP-OES – emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

MNPs – magnetické nanočástice

MRI – magnetická rezonance

PEG – polyethylen glykol

pH – vodíkový exponent

PVA – polyvinylalkohol

PVP – polyvinylpyrolidon

SEM – skenovací elektronový mikroskop

SERS – povrchem zesílený Ramanův rozptyl

SQUID – supravodivé kvantové interferenční zařízení

TEM – transmisní elektronový mikroskop

TEOS – tetraethyl orthosilikát

TiO₂@Fe₃O₄ – magnetit modifikovaný oxidem titaničitým

UDV – ultradeionizovaná voda

Úvod

V posledních letech se nanomateriály čím dál více stávají běžnou součástí lidského života. Nalézají uplatnění v mnoha jeho oblastech. Takto rozsáhlého použití dosáhly díky průmyslové produkci. Rozměry nanomateriálů nabízejí unikátní vlastnosti, které v určité míře předurčují jejich použití. Jako nejznámější lze uvést například aplikace nanovláken ve filtračních systémech, použití nanočástic s fotokatalytickými vlastnostmi při čištění vod, využití nanočástic k separaci látek pomocí sorpce a cílenou distribuci léčiv magnetickými nanočásticemi. [1–4] Vývoj v oblasti nanomateriálů se z velké části zaměřuje na jednoduché, levné, efektivní, a především reprodukovatelné metody přípravy. [1, 3, 5] Postup a podmínky přípravy zásadním způsobem ovlivňují vlastnosti vznikajících nanostruktur. [6] Tyto vlastnosti lze vylepšit modifikací – funkcionalizací jejich povrchu. Cíleně se tak upravuje navázáním funkčních skupin nebo změnou jeho morfologie.

Magnetický kobalt ferit se připravuje řadou různých metod. [7, 8] Zvážením výhod a nevýhod lze vybrat optimální variantu pro zamýšlenou aplikaci. [6] Koprecipitace je jednoduchá, levná a efektivní metoda přípravy. V kombinaci s mikrovlnným ohřevem se jedná o velice rychlé způsoby syntézy kobalt feritových částic. [9, 10] Jejich povrch bývá často modifikován kovy, zejména zlatem. Zlatý povrch vylepšuje elektrické vlastnosti a biokompatibilitu. Avšak svým diamagnetickým chováním snižuje míru interakce s vnějším magnetickým polem. [11]

Tato diplomová práce si vytyčuje tři cíle. Prvním cílem je příprava magnetických částic kobalt feritu, v ideálním případě nanočástic, metodou koprecipitace následovanou dehydratací za použití mikrovlnného ohřevu. Druhým cílem je zjistit vliv vybraných reakčních podmínek na vznik kobalt feritových částic a na základě poznatků sestavit postup reprodukovatelné přípravy. Třetím cílem práce je příprava zlatem modifikovaných částic kobalt feritu.

1 Teoretická část

1.1 Ferity

Ferity jsou magnetické materiály s významným technologickým potenciálem a širokým polem aplikací. Obecně se jedná o materiály s vysokou magnetickou rezistivitou a velkou magnetickou permeabilitou. Jejich saturační magnetizace je relativně nízká, což je předurčuje k použití ve vysokofrekvenčních zařízeních. Kromě jejich unikátních magnetických vlastností jsou také výrazně tepelně, chemicky i mechanicky stabilní. Jejich atraktivita je navíc zvýšena velkým množstvím různých způsobů syntézy, z nichž některé jsou velmi snadné. [2, 9]

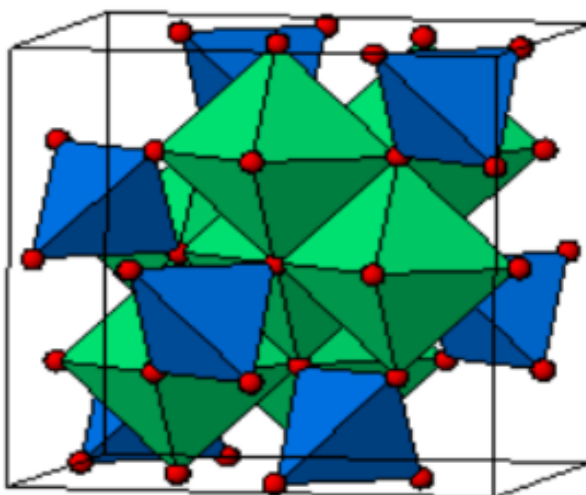
Z chemického pohledu se jedná o podvojně neboli směsné oxidy kovů s obecným vzorcem $M^I Fe^{III}_2 O_4$ nebo $M^I Fe^{III} O_2$. Struktura feritů je odvozená od struktury magnetitu $Fe_3 O_4$, díky čemuž ferity spadají do krystalové skupiny spinelidů, tedy krychlových minerálů s obecným vzorcem $AB_2 X_4$. Uvnitř spinelové struktury mohou kovy obsazovat tetraedrické (T) a oktaedrické (O) pozice. Pokud dvojmocný kov přednostně obsazuje pozice tetraedrické jedná se o **ferit** se strukturou $(M)[Fe_2]O_4$. **Inverzní ferit** je získán, když dvojmocný kov přednostně obsadí oktaedrické pozice, a tedy polovina třímocného kovu musí vstoupit na pozici tetraedrickou. Strukturální zápis $(Fe)[MFe]O_4$ pak odpovídá struktuře dokonale inverzního feritu. Mohou existovat i všechna uspořádání mezi těmito dvěma extrémy. Míru obsazenosti jednotlivých pozic vyjadřuje parametr „**stupeň inverze**“ λ . Preferenční pozice není určena jen oxidačním stavem daného kovu, ale i velikostí jeho iontu. [8, 12]

Na vrcholu zájmu se v posledních letech objevují zejména ferity ve formě částic, jejichž rozměry se pohybují v řádech mikrometrů či nanometrů. Na rozhraní, kdy se velikost částic blíží rozměrům jednotlivých magnetických domén se objevuje řada unikátních materiálových vlastností. Kromě zisku unikátních vlastností mohou částice v řádu nanometrů velice snadno interagovat s bílkoviny či s DNA. [1]

Feritové částice jsou technologicky velmi významné a často používané v mnoha odvětvích. Praktické využití jejich vlastností můžeme nalézt v magnetických záznamových médiích, magnetických kapalinách, v katalýze, dopravě léčiv a zobrazování magnetickou rezonancí. Lze je dokonce používat i jako barevné pigmenty. Většina těchto aplikací vyžaduje, aby použité částice byly stejného tvaru a velikosti (zásadní vliv na vlastnosti) a navíc aby je bylo možné snadno dispergovat v rozpouštědle. [1–4]

1.1.1 Kobalt ferit

Směsné ferity jsou získány tak, že ve spinelové krystalové struktuře magnetitu (Fe_3O_4) pozici dvojmocného železa je obsazena jiným dvojmocným atomem kovu (například Mn^{II} , Co^{II} , Zn^{II}). Pokud část oktaedrických pozic obsazuje kobalt získáme ferit kobaltu. V případě kobalt feritu můžeme jeho strukturu popsat jako $(\text{Co}_{1-\lambda}\text{Fe}_\lambda)[\text{Co}_\lambda\text{Fe}_{1-\lambda}]\text{O}_4$, kde λ udává stupeň inverze. [12]



Obrázek 1: znázornění krystalové struktury feritu – modré čtyřstěny odpovídají tetraedrickým a zelené osmistěny oktaedrickým pozicím, umístění kyslíku je znázorněné červeně [12]

Obliba kobalt feritu je dána kombinací jeho unikátních vlastností spolu s velkým množstvím praktických aplikací. Jako materiál je dobře mechanicky odolný s dobrou teplotní a chemickou stabilitou, s dobrými magnetickými vlastnostmi a levnou nenáročnou přípravou. Podle posledních studií má i fotomagnetické vlastnosti. [2, 12]

Z magnetického hlediska se jedná o feromagnetický materiál, což je dáno tím, že magnetické momenty kovů usazených v krystalové mřížce v různých polohách jsou srovnány antiparalelně, čímž finální spin je roven 0. [12]

S pomocí magnetického pole lze kontrolovat polohu magnetických nanočástic. Toho se dá využít například v analytické chemii či medicíně. S využitím fluktuujícího magnetického pole je možné rozkmitat částice. Tímto způsobem lze jimi nepřímo přenášet energii (teplo). Mohou být také použity jako kontrastní činidlo pro magnetickou rezonanci. Přesto nebývají často používány jako vlastní senzory, a to kvůli jejich nízké elektrické vodivosti a limitujícím optickým vlastnostem. [11] Úpravu magnetických vlastností lze provádět pomocí kontroly stechiometrie a modifikací syntézy, dále také tepelnou úpravou, vysokými stlačujícími tlaky a magnetickým žíháním. [12]

1.1.1.1 Magnetické vlastnosti

Dle celkového magnetického momentu těles lze rozlišit látky podle různé interakce s vnějším magnetickým polem na **diamagnetické** – látka má celkový magnetický moment nulový, zeslabuje vnější magnetické pole; **paramagnetické** – jednotlivé částice látky mají nenulový moment, jsou ale náhodně uspořádány a proto je výsledný magnetický moment také nulový, po vložení do vnějšího magnetického pole dochází k jeho zesílení; **feromagnetické** – látka je tvořena z domén, ve kterých jsou magnetické momenty shodně orientovány. Orientace jednotlivých domén je náhodná, po vložení do vnějšího magnetického pole dochází k přeorientování podle vnějšího pole a orientace zůstává i po vyjmutí. [13]

V případě **superparamagnetismu** se jedná o magnetické chování celku složeného z mnoha magnetických nanočástic. Jednotlivé částice mají nenulovou magnetizaci a mohou vykazovat paramagnetické či feromagnetické vlastnosti. Hodnota magnetizace částic se může vlivem teplotních fluktuací snadno změnit, přesto se celý soubor částic mimo magnetické pole chová jako by měl nulovou magnetizaci. Po vložení do vnějšího magnetického pole dojde k přeorientování magnetických domén ve směru pole a výsledná magnetizace celého souboru částic je nenulová. Její hodnota je ale mnohem vyšší než u běžných paramagnetik. [5, 8, 14]

Pro dosažení superparamagnetického chování u částic je potřeba získat částice jednodoménového charakteru. Tedy částice o rozměrech blízcích se rozměrům jejich jednotlivých magnetických domén. Tato velikost je označována jako **kritická velikost** částic a pohybuje se v rozmezí 30-50 nm. [1]

U kobalt feritu se vyskytuje i jev s názvem **magnetostrikce**. Těleso vyrobené z feromagnetického materiálu změní v magnetickém poli svůj tvar či své rozměry. Aplikace těchto materiálů je zejména při výrobě senzorů a snímačů. Jev je založen na spojení magnetického momentu s krystalovou mřížkou. V monokrystalech se jedná o tenzor závislý na krystalové struktuře a symetrii mřížky. U kobalt feritu je přítomnost tohoto jevu dána přítomností dvoumocného kobaltu uvnitř krystalové mřížky. Podobně vysokých hodnot magnetostrikce se dosahuje u konvenčních piezoelektrických keramik. Ty jsou na rozdíl od kobalt feritu limitovány svou mechanickou odolností. [12]

1.2 Syntéza magnetických částic

Magnetické částice oxidů železa lze připravovat mnoha způsoby jako koprecipitací [1, 3, 5], hydrotermální metodou [15], tepelným rozkladem, mikroemulsní metodou, chemickým rozkladem, laserovou pyrolýzou [16], sonochemickou metodou, syntézou s použitím mikrovln [8] a dalšími. Každá z těchto metod má své výhody a nevýhody. Při volbě metody

je nutné zvážit konkrétní požadavky na parametry syntézy a vlastnosti výsledného produktu. [7, 8]

Metoda syntézy má přímý vliv na velikost a tvar magnetických částic. Kontrola nad parametry syntézy (teplotou, typ média, pH a přítomnost aditiv) [6] umožňuje kontrolovat parametry produktů. V případě chemické koprecipitace se získávají částice sférického tvaru s rozměry pod 25 nm. [9] Na charakter částic má vliv i posyntetické zpracování, teplota sliňování, vysoké lisovací tlaky a další. Čím více se tvar částic blíží kulové formě a čím užší mají částice distribuci, tím snadněji mohou najít své praktické uplatnění. [5, 12]

Tabulka 1: Základní metody přípravy nanočástic oxidů železa [7]

METODA	VÝHODY	NEVÝHODY
koprecipitace	jednoduchá a efektivní	polydisperzita, slabá krystalinita a agregace
hydrotermální	snadná kontrola velikosti a tvaru částic	dlouhý reakční čas, vysoká teplota a tlak
tepelný rozklad	kontrola velikosti a tvaru částic, vysoký výnos	vysoká reakční teplota
mikroemulzní	kontrola velikosti částic, vysoce homogenní	nízká výtěžnost, mnoho rozpouštědel, časově náročné
sol-gel reakce	vysoká kontrola nad velikostí a strukturou	relativně drahé, dlouhý reakční čas
z aerosolu nebo plynné fáze	vysoká výtěžnost	extrémně vysoká teplota
elektrochemická metoda	snadná kontrola velikosti	reprodukovatelnost

1.2.1 Koprecipitace

Neboli také **spolusrážení** je jeden z možných způsobů přípravy oxidů ve vodném prostředí. Dochází při ní ke vzniku produktů s nízkými součiny rozpustnosti. V ideálním případě koprecipitát obsahuje jednotlivé prvky v požadovaném poměru. Srážení může být vyvoláno

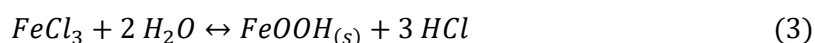
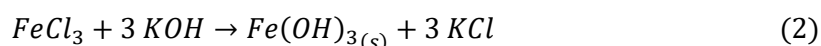
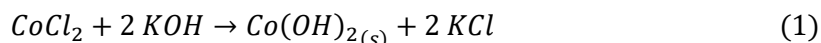
změnou typu rozpouštědla, změnou pH roztoku či přidáním srážedla a přeměnou volných iontů na nerozpustné produkty. Jedná se o velmi běžný chemický proces, kterým mohou vznikat i minerály a keramiky.

Koprecipitace může být aplikována v mnoha odvětvích. Umožňuje začlenit příměsi do pevné látky během její tvorby, lze ji použít v analytické chemii pro kvantifikování rozpuštěných látek, čištění roztoků od nežádoucích příměsí a také k syntéze nerozpustných nanočástic. K syntézám je obzvláště vhodná kvůli své jednoduchosti, reprodukovatelnosti, nízkým procesním nákladům a vysokým výtěžkům. [1, 3, 11] Nevýhodou je vyšší polydispersita vznikajících částic. [13]

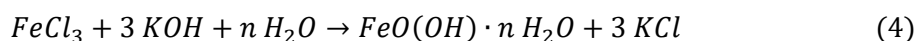
Příprava magnetických nanočástic probíhá srážením iontů kovů ve vodné prostředí přidáváním hydroxidu. Nežádoucím oxidačním dějům brání provádění koprecipitace v inertní atmosféře. Takovýmto způsobem lze reprodukovatelně připravovat velké množství magnetických částic v relativně krátkém čase. Pro získání nanočástic (NPs) s jinými vlastnostmi lze celý proces syntézy snadno modifikovat (změnou pH roztoku [17], změnou iontové síly média nebo změnou koncentrace prekurzoru [1, 11]).

1.2.1.1 Mechanismus vzniku kobalt feritu

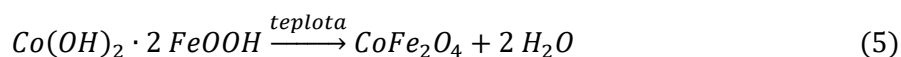
Ke koprecipitaci, a tedy vzniku kombinované sraženiny produktů dvou iontů dochází, když srážedlo (hydroxid draselný) změní pH směsi a dojde k překročení součinu rozpustnosti oxidu kovu. Mechanismus vzniku sraženiny je popsán následujícími rovnicemi:



Hydroxid železitý je často používané a zjednodušující označení pro monohydrát hydroxid-oxidu železitého ($\text{FeO(OH)} \cdot \text{H}_2\text{O}$). Protože srážecí reakce probíhají ve vodném prostředí, není možno přesně specifikovat stupeň vznikajícího hydrátu. [18]



Hydroxid-oxid železitý (FeOOH) reaguje s hydroxidem kobaltnatým (Co(OH)_2) za vzniku komplexní formy $\text{Co(OH)}_2 \cdot 2 \text{FeOOH}$. Tento poslední produkt je následně za zvýšené teploty dehydratován a dochází ke vzniku spinelové struktury kobalt feritu. [2]



1.3 Mikrovlnný ohřev

Řada chemických procesů probíhá za vyšších teplot. V některých případech trvá dosažení požadované teploty až desítky minut, přičemž průběh celé chemické reakce se může protáhnout až na několik hodin. Pro zrychlení, zjednodušení a zvýšení efektivity chemických reakcí je možno využít k ohřevu mikrovlnné záření. [10]

Mikrovlnný ohřev je založen na dipolární polarizaci. Dipóly uvnitř média se snaží zarovnat podél oscilujícího vnějšího mikrovlnného pole a svým pohybem generují teplo. Množství dodaného tepla je úměrné frekvenci pole, množství polarizovatelných částic v médiu a rychlosti odpovědi jednotlivých částic na změnu magnetického pole. U všech mikrovlnných zařízení je frekvence mikrovlnného pole nastavena normou na 2,45 GHz. Příliš rychlé nebo pomalé zarovnávání částic má na ohřev negativní vliv. Míru interakce dipólů s mikrovlnami vyjadřuje dielektrický ztrátový koeficient. Čím je jeho hodnota vyšší, tím více látka pohlcuje mikrovlny a dochází k rychlejšímu ohřevu (voda). Rozpouštědla s nižší hodnotou dielektrického ztrátového koeficientu (oktadekan) umožňují pronikat mikrovlnám dovnitř reakčního objemu a interagovat s látkami, které mají ztrátový koeficient vyšší. Tento jev lze následně označit jako selektivní ohřev, který je pro chemickou syntézu také velmi zajímavý. U mikrovlnných reakcí je výběr média naprosto zásadní. [10, 19]

Reakce podpořené působením mikrovln jsou oblíbené v mnoha chemických odvětvích od biochemických procesů až po nanotechnologii. Chemické reakce s mikrovlnným ohřevem jsou výrazně rychlejší než reakce s použitím tradičního konvenčního ohřevu. Mikrovlnný ohřev umožňuje dosahovat výrazně vyšších teplot, než jsou teploty varu použitých rozpouštědel. Navíc mikrovlny způsobují objemový ohřev celé reakční směsi a ke vzniku teplotního gradientu nedochází či jen velmi slabě. [5, 6, 10]

Citlivé chemické procesy (například syntézy nanočástic) s přímým vlivem parametrů reakce na vznikající produkty mohou být také ovlivněny dalšími speciálními mechanismy mikrovlnného ohřevu (hysterezní, doménovou a elektron-spinovou rezonanci). U těchto reakcí lze s použitím mikrovln dosahovat relativně monodisperzních částic a omezit počet vznikajících vedlejších produktů. [10, 19]

1.4 Funkcionalizace částic

Chemie povrchu materiálu má zásadní vliv na jeho vlastnosti. V případě částic nebo dokonce nanočástic se tento vliv zvětšuje s rostoucím poměrem povrchu částice k jejímu objemu (s klesající velikostí částice). Proces, kterým lze upravovat povrchovou chemii materiálů a tím i ovlivnit jeho funkce spolu s vlastnostmi, tedy přidat nové či pozměnit stávající,

se nazývá funkcionalizace. [17] Provádí se připojením molekul nebo částic k povrchu materiálu (chemickou vazbou nebo pouze adsorpcí). Metod úprav povrchových vlastností je celá řada a jsou hojně využívány v chemii, materiálovém inženýrství, biotechnologii, textilním inženýrství a nanotechnologiích. [20] Funkcionalizace je u částic prováděna kvůli vlivu na disperzi částic, ovlivnění biokompatibility, k vylepšení jejich povrchové reaktivity, zlepšení fyzikálně-chemických a mechanických vlastností. [7]

1.4.1 Funkcionalizace magnetických částic

Použití magnetických částic se odvíjí od jejich chování za různých podmínek. V roztoku mají magnetické nanočástice (MNPs) tendenci se shlukovat, aby snížily povrchovou energii. Vysoká povrchová energie je dána jejich velkým měrným povrchem (poměr povrchu k objemu částice). Jejich agregace je podmíněna jejich kritickým průměrem. Pokud je překročen, částice mnohem snadněji tvoří agregáty. V roztocích o neutrálním pH tomu také napomáhá jejich nízký povrchový náboj. [11, 17]

Povrchové modifikace MNPs vylepšují nejen jejich stabilitu v rozpouštědlech, ale také ovlivňují i mezi povrchové vlastnosti a brání shlukování částic. Dále u MNPs potlačují interakce mezi částicemi a umožňují vnesení specifických funkčních skupin, které dovolují navázání zvolených cílových látek. V případě využití nanočástic v lékařství je nutné jejich povrch vhodně upravit, aby byly biokompatibilní a netoxické. [11, 17] Core-shell úprava magnetických feritů se používá pro vylepšení jejich magnetických a elektrických vlastností. [9] Kyselina olejová může být použita jako vhodný surfaktant pro vytvoření voděodolných vlastností a zpomalení agregace. [1]

Ze všech druhů magnetických nanočástic jsou oxidy železa nejvýznamnější, co se týká oblíbenosti a rozsahu použití. To je dáno snadnou modifikací jejich povrchu, jednoduchou přípravou a nízkou toxicitou. Nevýhodou oxidů železa je to, že podstupují rychlou aglomeraci a oxidaci ve fyziologickém prostředí, což ústí ve ztrátu magnetických vlastností. Částice oxidů železa je možno povrchově modifikovat anorganickými i anorganickými látkami. Tato funkcionalizace nezabraňuje jen aglomeraci a oxidaci, ale poskytuje i možnost pro další funkcionalizace. Funkcionalizované oxidy železa jsou ideálními kandidáty pro aplikaci v katalýze a biomedicíně. [7]

1.4.1.1 Funkcionalizace oxidem křemičitým

Oxid křemičitý je velmi často používaný prostředek pro povrchové úpravy anorganických nanočástic. Jeho přítomnost snižuje aglomeraci částic, vylepšuje jejich stabilitu a redukuje cytotoxický efekt. Vysoké procento přítomných reaktivních silanolových skupin umožňuje další povrchové funkcionalizace. Pro přípravu částic funkcionalizovaných oxidem

křemičitým existuje několik hlavních přístupů. **Stöberova metoda** je běžně používaným přístupem, při ní jsou částice rovnoměrně rozprostřeny v roztoku alkoholu s přísadkou tetraethyl orthosilikát (TEOS) a vodného roztoku amoniaku. Velikost křemíkových částic roste s rostoucí koncentrací amoniaku a křemíkové částice lze tímto způsobem vázat přímo na povrch magnetického jádra. Kompozit vzniklý touto metodou je ideální pro cílené uvolňování léčiv. [7, 21]

Další metodou je **mikroemulze**, která může být dvou typů, voda v oleji a olej ve vodě. Touto metodou lze dobře připravit core-shell strukturu. Její výhodou je snadná kontrola nad tvarem, distribucí velikostí a tloušťkou vznikající vrstvy. Nevýhodou je, že potřebuje velké množství rozpouštědel a částice je obtížné separovat od surfaktantů. [22] Třetí metodou je **pyrolýza aerosolu**. Tento proces je vysoce inovativní s vysokým výtěžkem a obvykle prováděný v plameni. Běžně je proces plamenné pyrolýzy používán pro výrobu keramik z oxidů křemíku a titanu. V tomto případě, se ale jedná o speciální proces pro syntézu tenkých vrstev a částic z aerosolu. [23]

1.4.1.2 Funkcionalizace uhlíkem

I materiály na bázi uhlíku se používají k povrchovým úpravám magnetických oxidů železa se snahou zlepšit jejich stabilitu, biokompatibilitu a disperzitu. Takto vzniklé kompozitní materiály mají uplatnění v katalýze, využívají se pro elektrické superkondenzátory, mikrovlákné absorbenty a pro výrobu lithium-iontových baterií. [7]

Nanotečky Fe_3O_4 připravené hydrotermální metodou a pokryté uhlíkem při procesu tepelné redukce vykazují vyšší specifickou elektrickou kapacitu než nepokryté částice. Tento jev je způsoben přítomností uhlíkaté vrstvy na povrchu částic zvyšující jejich vodivost. V případě porézního kompozitu $\text{C@Fe}_3\text{O}_4$ připraveného koprecipitací s hydrotermální karbonizací se tento materiál jeví jako vhodným pro výrobu asymetrických superkondenzátorů. [7, 24, 25]

Magnetické částice pokryté vrstvou dusíkatých sloučenin doplněných o uhlík se ukazují jako významný a účinný elektrokatalyzátor pro lithium-iontové baterie. Přítomnost dusíku na povrchu zvyšuje kapacitu baterií pro ukládání energie a prázdný prostor slouží jako kontrola při nabíjecím a vybíjecím procesu. [7, 26]

Uhlíkové nanotrubičky se používají v nanokompozitech pro jejich kovovo-polovodičové chování, vysokou mechanickou odolnost a skvělé adsorpční schopnosti. Nanokompozit uhlíkatých nanotrubiček s magnetickými nanočásticemi lze využít i jako nosič dvou léčiv pro současné podání. [7]

1.4.1.3 Funkcionalizace oxidu kovu

Pro funkcionálnízaci se používají různé kovové oxidy (kovy se nacházejí ve svých nejstabilnějších oxidačních stavech). Jedním z nejběžněji používaných oxidů je ZnO. Nanokompozit Fe_3O_4 a ZnO vytvořený sonochemickou metodou vykazuje excelentní fotokatalytické vlastnosti. [27] K čištění vody od iontů lze použít jako adsorbenty nanočástice tvořené Fe_3O_4 a Al_2O_3 [28] a v případě funkcionálnízace $\text{TiO}_2@ \text{Fe}_3\text{O}_4$ získáváme efektivní sorbent šestimocného uranu. [7]

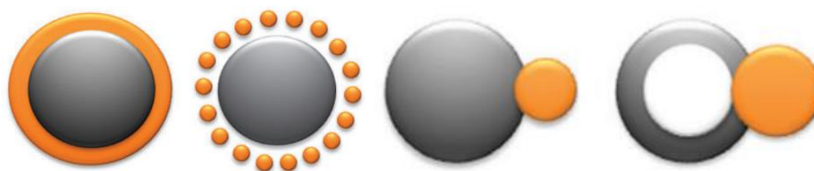
Kombinace magneticky tvrdého (CoFe_2O_4) a magneticky měkkého (Fe_3O_4) materiálu se používá pro výrobu permanentních magnetů, pro magnetická datová uložení a mikrovlnná zařízení. Tento druh kompozitu vykazuje lepší magnetické vlastnosti než čistý kobalt ferit díky kvantové výměnné interakci mezi jednotlivými složkami. [7, 29]

1.4.1.4 Funkcionalizace organickými látkami

Do skupiny organických látek používaných pro funkcionálnízaci magnetických nanočástic lze zařadit jak polymerní látky, tak také malé molekuly a surfaktanty. Částice funkcionálnízované malými organickými molekulami a surfaktanty můžeme rozdělit na tři hlavní skupiny: lipofilní, hydrofilní a amfifilní. Do jaké třídy dané částice patří, je podmíněno jejich povrchovými vlastnostmi. Nanočástice pokryté polymerní vrstvou k sobě přitahují pozornost díky rozsáhlému probíhajícímu výzkumu zahrnující i aplikace v nanomedicíně. Mohou být syntetizovány jednoduše, kdy jsou částice pokrývány v průběhu procesu syntézy, anebo dvoukrokově, kdy jsou dříve připravené částice později funkcionálnízovány polymerem. Pro povrchové modifikace jsou nejčastěji používanými polymery PEG, PVA, PVP ale lze použít i mnoho dalších. [7]

1.4.1.5 Funkcionalizace kovem

Povrchové modifikace magnetických částic kovem poskytují netečnou vrstvu, která běžně vykazuje core-shell nebo core-satellite nebo dumbbell strukturu.



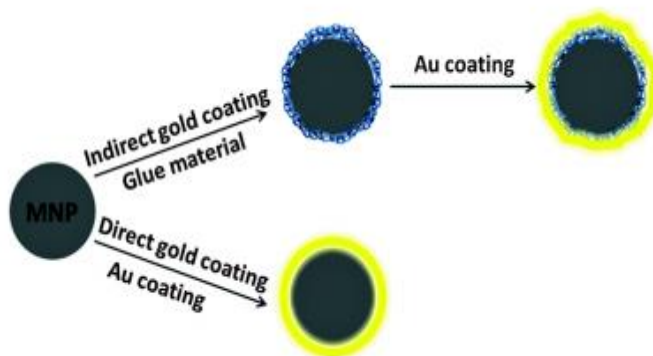
Obrázek 2: Částicová struktura: core-shell, core-satellite a dumbbell [30]

Stříbro je jedním z používaných vzácných kovů pro funkcionálnízaci magnetických částic. Tyto vylepšené částice mají působivé aplikace na poli biomedicíny. Hybridní stříbro-

magnetické částice slouží jako velice efektivní kontrastní činidlo pro výpočetní tomografii. Kromě toho lze core-shell typ stříbrných magnetických nanočástic uplatnit pro povrchově zesílenou Ramanovu spektroskopii (SERS). [30] Stříbrem funkcionalizované magnetické nanokompozity jsou také považovány za slibné multifunkční materiály kvůli jejich antibakteriálním vlastnostem. Kompozit složený z magnetických částic vylepšených o stříbro a uhlík má velice slibný potenciál pro použití v mnoha odvětvích jako antibakteriální činidlo a adsorbent stejně jako nosič léků reagující na blízké infračervené světlo. [7]

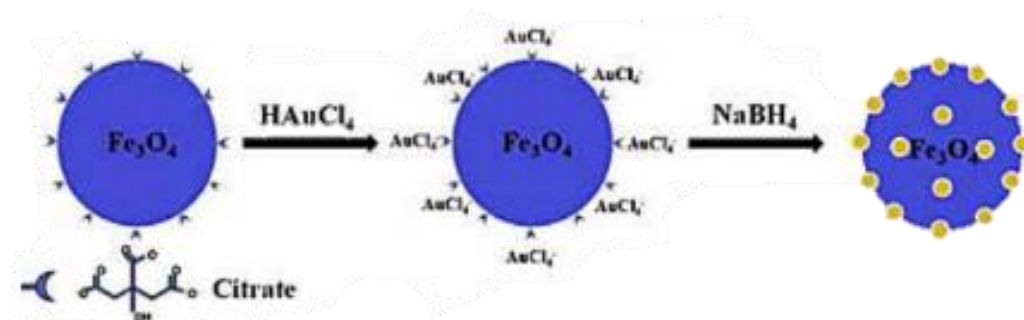
1.4.1.6 Pokrývání magnetických částic zlatem

Zlato je nejčastěji používaný vzácný kov používaný pro povrchové úpravy. Pro vytvoření zlaté vrstvy na povrchu magnetických nanočástic lze využít dvou hlavních způsobů, a to přímé a nepřímé cesty. Pokrytí MNPs zlatou vrstvou zlepšuje elektrickou vodivost, optické vlastnosti (lokalizovaný povrchový plazmon a povrchem zesílený Ramanův rozptyl), biokompatibilitu, bioafinitu a ochranu magnetického jádra před agregací, korozí a oxidací. [7, 11]



Obrázek 3: schématické znázornění obou metod pokrývání nanočástic zlatem [7]

Přímá metoda spočívá ve formování zlaté vrstvy na povrchu nanočástice redukcí Au^{3+} použitím redukčních činidel. Přímé pokrývání zlatem může být prováděno ve vodném ale i organickém prostředí. Pro redukci ve vodném prostředí jsou nejčastěji používanými činidly citrát sodný a tetrahydridoboritan sodný (NaBH_4). [31] Kyselina tetrachlorozlatitá (HAuCl_4) je nejprve přidána do deionizované vody a přivedena k varu. Následně jsou do roztoku za stálého míchání přidány předpřipravené magnetické částice a dále přírůstek citrátu sodného. Vzniklá směs je míchána a udržována při varu po dobu 5 min za současné změny barvy roztoku z hnědé do burgundy. Interakce citrátu s povrchem (magnetických) částic napomáhá ke stabilizaci vznikajících Au@MNPs . [32]



Obrázek 4: znázornění funkcionalizace magnetické částice zlatými částicemi [7]

Lze také využít postupu, kdy je nejprve povrch magnetických nanočástic funkcionalizován karboxylovými skupinami (zbytky karboxylových kyselin), které jsou dále smíchány s vodným roztokem kyseliny HAuCl_4 . Poté je k přímé redukci kyseliny do roztoku přidán NaBH_4 . Při funkcionalizaci s pomocí karboxylových kyselin lze dosáhnout velice tenké zlaté vrstvy. Modifikované částice jsou dobře dispergovatelné a ve vodném roztoku po krátkou dobu stabilní. Ke vzniku samostatných (nenavázaných) zlatých nanočástic dochází, když bude reakce probíhat za vysokých teplot. [7, 11]

Další z přímých metod je funkcionalizace za přítomnosti amidu kyseliny olejové. Ten se obvykle v roztoku chová jako „obklopující činidlo“ (omezuje růst částic). [33] Oleamid se v reakcích chová také jako redukční činidlo. Tyto amidové skupiny mohou přitahovat (připojovat) Au^{3+} . [7, 34]

Nepřímá metoda spočívá v syntéze zlatem pokrytých magnetických částic, kdy mezi zlatou vrstvou a nanočásticí vzniká „lepivá“ mezivrstva. Vlastnosti této mezivrstvy jsou důležité pro průběh syntézy a ovlivňují výsledné vlastnosti kompozitu. Mezivrstva vylepšuje stabilitu magnetických částic a zároveň umožňuje vazebnými skupinami přichytit zárodky zlata na povrch nanočástice, aby se snadněji vytvořila zlatá povrchová vrstva. [34] Pro přípravu mezivrstvy jsou často používány různé polymery, oxid křemičitý či uhlík. Pokud se jako mezivrstva použijí polyfosfazený, mají takto vytvořené kompozity uplatnění v MRI (magnetická rezonance), fototermické léčbě nebo jako biosenzory. [7, 31]

Mezivrstva nemusí být tvořena pouze jedním typem použité látky, ale může se skládat z několika vrstev. Jako příklad lze uvést trojvrstvá polyethyleniminu, polystyrensulfonátu a polyethyleniminu (PEI-PSS-PEI) použitá na povrchu magnetických částic. [7, 31]

1.5 Aplikace zlatých magnetických částic

Zlatem funkcionalizované oxidy železa jsou ideálními kandidáty pro aplikaci v katalýze, biomedicíně, senzorech a mnoha dalších odvětvích. Samotné magnetické částice nejsou příliš vhodné pro použití v senzorech, kvůli jejich nízké elektrické vodivosti, tendenci aglomerovat a nepříliš dobrým optickým vlastnostem. V lidském těle by navíc velice rychle zoxidovaly. [35] Zmíněné nedostatky lze eliminovat pokrytím povrchu částic zlatem. [11] Nejvíce citlivou oblastí na vlastnosti Au@MNPs je právě biomedicína. Z tohoto důvodu se vyvíjí různé metody přípravy, kterými by bylo možno u částic kontrolovat jejich velikost, tvar, tloušťku zlaté vrstvy, povrchový náboj a případně další povrchové modifikace. [7, 11]

V medicíně nachází své uplatnění Au@MNPs jako kontrastní činidlo při zobrazování MRI (magnetické pole detekuje molekuly vody v jednotlivých tkáních). Využívají se jako jedna z možných léčeb rakoviny, kdy jsou částice uvnitř buněk rozkmitány pomocí vnějšího oscilujícího magnetického pole a dochází k lokální hypertermii tkání, což způsobuje úhyn rakovinných buněk, které jsou méně odolnější k vyšším teplotám než zdravá tkáň. Au@MNPs lze použít i jako cílené nosiče léčiv, kdy je na povrch navázána další funkční látka a ta je s pomocí magnetického pole cíleně dopravena na místo účinku. Dobrým příkladem je léčba revmatoidní artritidy (léky jsou výrazně toxické pro játra, ale při použití cílené distribuce stačí aplikovat výrazně nižší dávku). [11]

V analytické chemii se Au@MNPs používají pro vývoj a tvorbu elektrochemických senzorů, optických senzorů a biosenzorů používaných pro detekci například bakteriálních protilátek, H_2O_2 a glutathionu. Je možno je použít i pro separaci analytu z roztoku. Po dispergaci Au@MNPs v roztoku dojde k jejich navázání na analyzovanou látku. Spolu s ní jsou následně magneticky přitaženy k vodivému povrchu detektoru. [11] V budoucnu se mohou stát jednou ze součástí fotonových magnetických nanozařízení či nových typů elektrických baterií. [11, 36]

Zlatem pokryté magnetické nanočástice s jednotnou velikostí a tvarem vykazují uspokojivé výsledky při aplikaci pro SERS. Jedná se o povrchem zesílený Ramanův rozptyl (Surface-Enhanced Raman Scattering), kdy dochází k výraznému zesílení Ramanova rozptylu (řádově 10^4 – 10^6 násobně silnější). K tomuto jevu dochází při analýze molekul adsorbovaných na kovové (Ag nebo Au) nanosubstráty. SERS přináší možnost analyticky studovat látky i z velmi nízkých koncentrací až dokonce z jednotek molekul. Další výhodou je, že potlačuje vliv fluorescence, která by jinak překryla získané signály. I přes tyto výhody naráží praktické aplikace SERS na problémy s reprodukovatelností získaných dat, které jsou dány nehomogenitou a nestabilitou používaných nanosubstrátů. [37]

Pro použití zlatem funkcionalizovaných magnetických nanočástic pro SERS není třeba, aby částice vykazovaly striktní core-shell strukturu. Částice mohou být pokryty i nedokonale (pouze ostrůvky zlata). Kvalita výsledků ze SERS úzce souvisí s kvalitou zlaté vrstvy. [11, 34]

1.6 Magnetometr (SQUID)

Měření magnetických vlastností jako je magnetická indukce nebo magnetický moment lze provádět pomocí přístrojů nazývaných magnetometry. Magnetometrů existuje celá řada, od nejjednoduššího Fonerova magnetometru (vibrační magnetometr) přes optická zařízení až po složitá zařízení jako synchrotrony. Jedním z těchto komplikovaných zařízení je také **supravodivý kvantový interferenční magnetometr**. [38]

Na úrovni nanomagnetismu se objevují problémy s měřením velmi nízkých magnetických momentu a slabých koercitivních polí. K charakterizaci magnetických vlastností vzorků s vysokou citlivostí slouží právě SQUID magnetometr. S pomocí tohoto zařízení je možno určit i velmi malé hodnoty magnetických polí ($5 \cdot 10^{-14}$ T). [39] Zařízení pracuje na základě Josephsonova jevu. Tento jev se objevuje na přechodu supravodič-izolant-supravodič, kde lze díky kvantovému tunelování Copperových párů měřit velmi malé rozdíly napětí. SQUID dokáže pouze detekovat magnetický tok nebo spíše změnu magnetického toku vzniklého mechanickým pohybem vzorku skrze supravodivou cívku, který je přeměněn na napětí. [38]

Existují dva typy zařízení SQUID – RF a DC. RF typ obsahující pouze jeden Josephsonův přechod je výrazně jednodušší a levnější než druhý DC typ. Ten využívá paralelního spojení přechodů do supravodivé smyčky a má tak vyšší citlivost a přesnost měření.

SQUID magnetometr je komerčně běžně dostupné řešení pro plně automatické měření magnetizace vzorku jako funkce magnetického pole a teploty. Toto zařízení se velice často používá v lékařství pro záznam mozkových signálů, anebo v geologii při průzkumu ložisek materiálů. Vysoce citlivý SQUID magnetometr se stal naprosto zásadním nástrojem pro studium magnetických vlastností ultratenkých vrstev, nanočástic a vzorků s nízkými magnetickými momenty (jako polovodiče). [38]

2 Praktická část

Magnetické nanočástice kobalt feritu byly syntetizovány koprecipitací ve vodném prostředí s následným mikrovlnným ohřevem. [2, 3] Pro koprecipitaci byl směsný prekurzor připraven rozpuštěním chloridu kobaltnatého a železitého v ultradeionizované vodě. [34] Dehydratace a přeměna precipitátu na magnetický ferit byla provedena s pomocí mikrovlnného ohřevu. [19, 36, 40] Postup přípravy částic CoFe_2O_4 byl rozvíjen na základě poznatků získaných v průběhu bakalářské práce „Příprava částic feritů zinku a kobaltu mikrovlnným ohřevem“ [41].

Velikost, tvar i další vlastnosti vznikajících nanočástic jsou ovlivněny jak počátečními podmínkami před syntézou, tak i reakčními podmínkami při syntéze. [9, 10] Z počátečních podmínek byl sledován vliv koncentrace iontů kovů v roztoku před zahájením koprecipitace, vliv přítomnosti KCl [11] a vliv způsobu přidavku roztoku KOH na vznikající částice kobalt feritu. Taktéž byl sledován vliv reakčních podmínek na vznik částic, konkrétně mikrovlnný výkon a použití ultrazvuku.

Na základě získaných poznatků byla sestavena optimalizovaná příprava magnetických částic kobalt feritu. Tento postup byl následně aplikován při přípravě zlatem modifikovaných částic. V souladu s literaturou [11, 42–44] byla pro navázání zlata na povrch kobalt feritu vybrána redukční činidla citrát sodný a kyselina askorbová.

2.1 Použitá instrumentace pro přípravu částic

Analytické váhy Santorius BP110s (Santorius) – vážitelnost 10 mg až 110 g; citlivost 0,1 mg; chyba 1 mg

ICP-OES spectrometer Perkin Elmer Optima 2100 DV (Perkin Elmer) – pro určení obsahu kovů v zásobních roztocích a prekurzoru

Mikrovlnný mineralizátor MAGNUM II (ERTEC) – tlakový jednomodový reaktor, integrovaný systémem kontroly tlaku a monitorováním teploty v reakční nádobě, chlazení vodním okruhem, teflonová reakční nádoba o objemu 108 ml, mikrovlnný výkon 600 W; maximální pracovní teplota 300 °C a maximální pracovní tlak 5 MPa – pro přeměnu koprecipitátu na ferit a modifikaci magnetických částic zlatem

Multimetr pH-Cond 340i (WTW) s vodivostní elektrodou TetraCon 325 a pH elektrodou pH-Electrode SenTix 41, pH 0-14/0-80 °C; pufrý pro kalibraci pH metru: WTW pH = 4,01 a 10,00 – pro měření pH a vodivosti reakčních roztoků

Stříkačková (injekční) laboratorní pumpa CR ZS100 – standardizovaná na 5ml laboratorní stříkačku s možností nastavení dávkovaného objemu a rychlosti dávkování – pro plynulé dávkování srážedla KOH

Magnet NdFeB (Unimagnet) – průměr 60 mm; magnetizace N38; magnetická síla 198 kg; pracovní teplota do 80 °C – používáný pro magnetickou separaci částic

Lyofilizátor FreeZone 2.5 (Labconco) – podmínky lyofilizace: -52 °C; 0,140 mbar – příprava preparátů pro měření na elektronovém mikroskopu

2.2 Použitá instrumentace pro charakterizaci částic

Ramanův mikroskop DXR (Nicolet, Thermo Fisher) s laserem o excitační vlnové délce 532 nm; podmínky měření: výkon laseru 1,0 mW, difrakční mřížka HiRes 1800 vrypů/mm, apertura 50 μm slit, objektiv Olympus MPlan 100x, doba expozice 1 s, 600 expozic – používaný pro identifikaci produktů

Disková centrifuga DC 24000 UHR (CPS Instrument) – podmínky: 21468 otáček za minutu; rozsah měření 15-500 nm; hustota částic 4,44 g/ml; refrakční index částic 1,8; absorpce částicemi 0,1; non-sféricita 1; kalibrační standard 1,4 μm – pro sledování distribuce velikosti částic

UHR FE-SEM Carl Zeiss ULTRA Plus s EDX (Carl Zeiss) – urychlovací napětí 1-2 kV, rozsah zvětšení 100-250 kx – pro tvorbu elektronových snímků, prvkovou analýzu a určení absolutní velikosti částic

Magnetometr PPMS DynaCool systém s možností VSM – hysterezní křivky byly změřeny při teplotě 300 K (26,85 °C), v rozsahu externě aplikovaného magnetického pole od -5 T do 5 T – pro měření hysterezních křivek vybraných produktů

2.3 Příprava, čištění laboratorního nádobí

K odstranění možných prachových částic z povrchu skla bylo laboratorní nádobí vždy nejprve důkladně několikrát opláchnuto ultradeionizovanou vodou (UDV). K čištění teflonového vybavení (reaktor, míchadla) od možných zbytků sloučenin železa a kobaltu byl používán mycí roztok HCl (UDV:HCl v objemovém poměru 1:2). Očištěné vybavení bylo po celou dobu uchováváno v uzavíratelných polypropylenových boxech.



Obrázek 5: teflonový reaktor

Nový teflonový reaktor určený pro syntézy v Magnum II byl nejdříve promyt čerstvě připravenou piranhou (5 objemových dílů 98% kyseliny sírové s 1 objemovým dílem 30% peroxidu vodíku), následně několikrát opláchnut UDV. Účelem jejího použití bylo odstranit z povrchu reaktoru možné zbytky organických látek. Dalším krokem bylo promytí reaktoru mycím roztokem HCl s následným několikanásobným oplachem UDV, který zajistil odstranění případných anorganických látek a zbytků kyselin.

2.4 Příprava roztoků

Pro přípravu roztoků použitých při syntézách byly použity chemikálie p. a. čistoty.

Tabulka 2: charakteristika výchozích látek

výchozí látka	číslo CAS	molární hmotnost	výrobce
hexahydrát chloridu železitého	10025-77-1	270,30 g/mol	Fluka
hexahydrát chloridu kobaltnatého	7791-13-1	237,93 g/mol	Fluka
hydroxid draselný, vločky	1310-58-3	56,11 g/mol	Lach:ner
kyselina chlorovodíková, 36% roztok	7647-01-0	270,30 g/mol	Penta
chlorid draselný	7447-40-7	74,55 g/mol	Lachema
dihydrát citrátu trisodného	6132-04-3	294,10 g/mol	Penta
kyselina askorbová	50-81-7	176,13 g/mol	Lach:ner
kyselina tetrachlorozlatitá	16903-35-8	339,79 g/mol	Sigma Aldrich

K přípravě všech používaných roztoků, jejich ředění, jako reakční prostředí i pro oplach nádobí po mytí mycí HCl byla používána ultradeionizovaná voda (UDV) s elektrickým odporem 18,2 MΩ. Maximální čistota používané UDV byla zajištěna tím, že pro uchování a manipulaci s ní bylo používáno speciálně vyhrazené laboratorní nádobí. Pro každou z laboratorních příprav byla použita čerstvě připravená UDV.

Koncentraci roztoků iontů kovů nebylo možno stanovit přímo z navážky, protože používané výchozí látky se vyskytují v hydratovaných formách. Pro přesné stanovení koncentrace se využilo měření na ICP-OES. Ve 2 ml 36% HCl byla rozpuštěna navážka 1,5876 g chloridu železitého. Následně byl tento koncentrovaný roztok Fe³⁺ iontů doplněn UDV na objem 30 ml. Roztok Co²⁺ iontů byl připraven rozpuštěním navážky 0,7028 g chloridu kobaltnatého v UDV a doplněn na objem 30 ml.

Tabulka 3: koncentrace zásobních roztoků iontů kovů

Zásobní roztoky iontů kovů		
kation kovu	koncentrace stanovena ICP-OES*	
	[mmol/l]	[g/l]
Fe ³⁺	196,88 ± 7,06	10,995 ± 0,394
Co ²⁺	113,88 ± 2,50	6,711 ± 0,146

* n = 5, δ = 2

Smícháním částí objemů těchto dvou zásobních roztoků byl vytvořen směsný prekurzor, u něhož by v ideálním případě byl poměr iontů Co²⁺:Fe³⁺ 1:2. Výsledná koncentrace iontů v prekurzoru byla znovu stanovena pomocí měření ICP-OES a výsledný molární poměr kovů ve směsném prekurzoru byl 1,01:2.

Tabulka 4: charakterizace prekurzoru iontů kovů

Příprava prekurzoru iontů kovů				
kation kovu	požadovaný poměr iontů kovů	smíchaný objem zásobních roztoků [ml]	koncentrace stanovena ICP-OES [mmol/l]	molární poměr iontů kovů
Fe ³⁺	2	11,569	105,20 ± 5,12*	2,00
Co ²⁺	1	10,000	53,24 ± 2,62*	1,01

*n = 5, δ = 2

Jako srážecí činidlo byl připraven roztok hydroxidu draselného, kdy 5,796 g KOH ve formě vloček bylo rozpuštěno ve 200 ml UDV. Stanovení koncentrace KOH proběhlo titračně. Pro titraci byl roztok KOH zředěn UDV v poměru 1:4 a byl standardizován na dihydrát kyseliny

šťavelové. Jako indikátor byl použit fenolftalein. Koncentrace KOH v zásobním roztoku byla určena $441,9 \pm 0,5$ mmol/l.

Zásobní roztok kyseliny chlorovodíkové používaný pro stabilizaci železitých iontů v reaktoru před započítím koprecipitace byl připraven zředěním 2,22 ml 36% HCl a doplněním UDV na 100 ml. Koncentrace byla stanovena titračně s pomocí zředěného roztoku hydroxidu na indikátor tashiro. Výsledná koncentrace roztoku kyseliny chlorovodíkové byla $266,5 \pm 2,5$ mmol/l.

Rozpuštěním navážek KCl 7,372 g a 14,943 g v UDV a doplněním na objem 100 ml byly připraveny roztoky o koncentracích 1 a 2 mol/l. Zásobní roztoky citrátu sodného o koncentraci 9 mmol/l a kyseliny askorbové o koncentraci 10 mmol/l byly připraveny obdobným způsobem. Jako prekurzor zlata byl použit roztok s $9,04 \pm 0,05$ mmol/l (stanoveno ICP-OES), který byl připraven rozpuštěním 0,078 g kyseliny tetrachlorozlatité v UDV a doplněn na objem 25 ml.

2.5 Syntéza

Postup celé syntézy magnetických částic a později i zlatem modifikovaných magnetických částic byl vytvořen na základě dostupné literatury a získaných poznatků z bakalářské práce. [4, 36, 41, 45, 46] V laboratorním prostředí bylo provedeno spolusrážení iontů železa a kobaltu hydroxidem draselným. Následně byl koprecipitát mikrovlnným ohřevem dehydratován a přeměněn na magnetické částice. Postup byl dále rozšířen o modifikaci částic zlatem.

2.5.1 Koprecipitace

Z teorie koprecipitace je známo, že způsob přidávání srážedla (rychlost, frekvence dávování) má zásadní vliv na velikost a tvar vznikajících částic. [47] Spolusrážení bylo prováděno v teflonovém reaktoru (obrázek 5) za stálého míchání na magnetické míchačce. Do reaktoru bylo nadávkováno požadované množství UDV, které bylo definováno zvolenou koncentrací iontů kovů pro srážení. Před přidávkem směsného prekurzoru byla UDV okyselena přidáním roztoku HCl, který pomáhal stabilizovat oxidační stav Fe^{3+} iontů. [3] Následně byl roztok 1-2 minuty míchán. Po promíchání byly ionty kovů spolusráženy kontrolovaným přidávkem roztoku KOH. Potřebné množství roztoku KOH bylo zjištěno z měření změny vodivosti roztoku (viz příloha a) obdobně jako v práci [41]. Přidávání KOH bylo zastaveno v okamžiku, kdy se hodnota pH pohybovala mezi 10-11. Po koprecipitaci se roztok 5 minut míchal a následně byl ředěn přidávkem UDV. Toto zředění zajistilo, aby byl pokaždé ohříván roztok o stejném objemu. Před uzavřením reaktoru víčkem a transportem do mikrovlnného mineralizátoru bylo z reaktoru odstraněno magnetické míchadlo.

V rámci vylepšení procesu syntézy bylo přikročeno k použití laboratorního dávkovače, který měl zajistit, co nejplynulejší přidávání KOH o požadované rychlosti (ml/min). Jednalo se o stříkačkovou laboratorní pumpu, do níž byla vložena stříkačka o objemu 5 ml a vnitřním průměru 10,3 mm.

Při uspořádání laboratorní aparatury pro koprecipitaci musel být dávkovač vyvýšen (obrázek 6), aby vyústění teflonové trubičky vedoucí z injekční stříkačky mohlo končit nad reaktorem. Z trubičky odkapával roztok hydroxidu ve stejně velkých dávkách (velikost kapičky byla určena kapilárními silami na konci trubičky), ale v různě dlouhých intervalech (dáno rychlostí přídávku).



Obrázek 6: koprecipitační aparatura

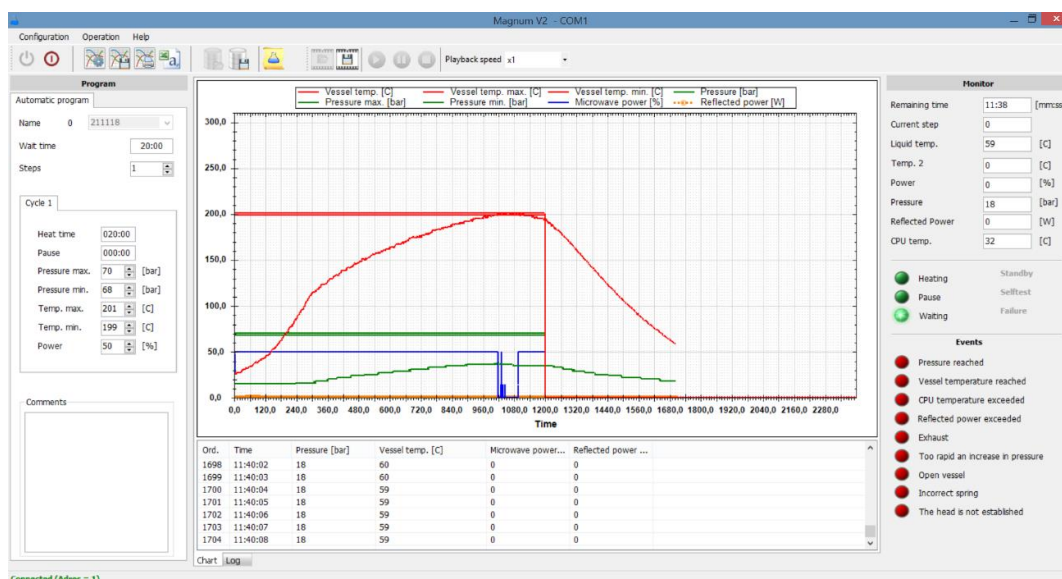
Další součástí syntézy spolu se zavedením používání injekčního dávkovače bylo použití ultrazvuku. Při promývání produktů syntéz, při kterých byl prvně používán injekční dávkovač docházelo k zabarvování roztoku do oranžova uvolněním přítomného hematitu. Pro zamezení jeho vzniku byl roztok spolu s koprecipitátem po doplnění na objem 20 ml umístěn na 5 minut do ultrazvukové lázně. Až poté byl uzavřen a přenesen k ohřevu.

2.5.2 Proces ohřevu

Přeměna koprecipitátu ve vodném prostředí na magnetické částice kobalt-feritu probíhala v mikrovlnném mineralizátoru Magnum II od firmy Ertec. Jedná se o jedno reaktorové zařízení se zabudovaným teploměrem, barometrem a měřením odraženého záření. Vodní chlazení zajistilo bezpečný chod celého systému a významně urychlilo snížení teploty po skončení ohřevu.

Ovládání a nastavování procesu ohřevu se provádělo přes připojený počítač a aplikaci Magnum V2 (viz obrázek 7). V aplikaci bylo možno vytvořit automatický program, rozdělit

proces ohřevu i chlazení do několika po sobě následujících kroků. Po spuštění procesu se všechna data (teplota, tlak, výkon, odražený výkon, čas) zaznamenávala do grafického přehledu.



Obrázek 7: aplikace ovládající mikrovlnný mineralizátor

Ohřev byl optimalizován s reaktorem naplněným pouze čistou UDV. Jako vhodná teplota pro dehydrataci koprecipitátu byla zvolena hranice 200 °C. Protože se v případě ohřevu pomocí mikrovln jedná o rychlý proces, byla doba ohřevu pevně nastavena na 20 minut s následným chlazením.

Vzhledem k relativně nízkému výkonu zařízení 600 W a vysoké cílové teplotě nebylo možno optimalizovat výkon ohřevu v celé šířce nastavení. Při použití nastavení o vysokém výkonu docházelo k výrazným a nestabilním překmitům cílové teploty, které bránily reprodukovatelnosti příprav. Při provádění více syntéz v jeden den, docházelo k ohřevu magnetronu a tím ke snižování jeho účinnosti. Na základě těchto úvah a experimentálních poznatků byl vybrán jako dostatečný výkon hodnota 50 %.

2.5.3 Modifikace magnetických částic zlatem

Před započítím modifikací magnetických částic zlatem bylo nejprve potřeba zoptimalizovat výrobní proces magnetických částic. Následně byla otestována různá redukční činidla (NaBH₄ [48], citrát sodný [43], glukóza [49], kyselina askorbová[42], olejamin [50]). Pro použití při modifikacích byl následně vybrán citrát sodný a kyselina askorbová, protože oba patří k nejčastěji používaným redukčním činidlům a jsou velice snadno dostupná.

Prováděné modifikace částic zlatem je možno rozdělit na dvě velké skupiny, a to na dvoukrokovou přípravu zlatem modifikovaných magnetických částic a jednokrokovou. Dvoukroková syntéza spočívala v tom, že nejdříve byly připraveny magnetické částice výše uvedeným postupem a ty byly následně modifikovány zlatem dodáním kyseliny chlorozlatité a redukčního činidla.

Při jednokrokové syntéze zlatem modifikovaných částic bylo v průběhu koprecipitace do roztoku přidáno požadované množství redukčního činidla a kyseliny chlorozlatité. Tento roztok obsahující koprecipitát Co^{2+} a Fe^{3+} iontů navíc obsahující i prekurzory pro přípravu zlatých nanočástic byl následně mikrovlnně ohříván.

Za úspěšně provedenou modifikaci byla syntéza považována v okamžiku, kdy i po ohřevu s prekurzory zlatých nanočástic částice byly stále magnetické, a navíc byl roztok po vyjmutí z mikrovlnného mineralizátoru čirý. Pokud by obsahoval větší množství volných zlatých nanočástic měl by na základě interakce se světlem vykazovat určité zabarvení dané velikostí zlatých částic. [51, 52]

2.6 Čištění produktu

Zpracování produktů po skončení syntézy se ukázalo jako naprosto zásadní pro správné vyhodnocení výsledků. Vždy po zchladnutí byl roztok spolu s magnetickými částicemi převeden do polypropylenové 50ml kónické zkumavky. Ve zkumavce byl produkt následně několikrát promyt UDV. Promýváním byl odstraněn nezreagovaný KOH, zbytky chloridů a v případě zlatem modifikovaných magnetických částic i zbytky redukčních činidel. Kvůli odstranění maximálního množství nežádoucích látek z produktu bylo při promývání využito dispergace v ultrazvukové lázni s následnou magnetickou dekantací. Promytý produkt byl následně převeden a uchován v 5ml skleněné vialce s teflonovým septem.

2.7 Příprava produktů na charakterizaci

Pro zjištění distribuce částic na diskové centrifuze (DC) byly všechny částice daného produktu nejprve 5 minut dispergovány v ultrazvukové lázni uvnitř 5ml vialky. Z ní bylo následně odpipetováno 200 μl koloidního roztoku do menší vialky o objemu 1,4 ml obsahující 1 ml UDV. Tento roztok s výrazně nižší koncentrací částic (kvůli zpomalení agregace) byl znovu 5 minut dispergován a následně ihned měřen na DC.

Pro získání spekter při měření na Ramanově mikroskopu bylo přeneseno 5 μl vzorku na hliníkovou destičku. Destička se vzorky byla následně vložena do sušárny vyhřáté na teplotu 50 °C.

Vzorky pro měření na SEM-EDX byly nejprve dispergovány po dobu 10 minut v ultrazvukové lázni. Následně bylo odpipetováno 10 μl koloidu na ethanolem očištěné křemíkové wafrы připevněné na terčík s uhlíkovou páskou. Ta zajistila dostatečnou vodivost při elektronové mikroskopii. Terčíky s koloidem byly umístěny do hlubokomrazícího boxu s teplotou $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Po zmražení byly vyjmuty a vloženy do lyofilizátoru, kde při tlaku 0,140 mbar a teplotě $-52\text{ }^{\circ}\text{C}$ došlo sublimací k odstranění vody.

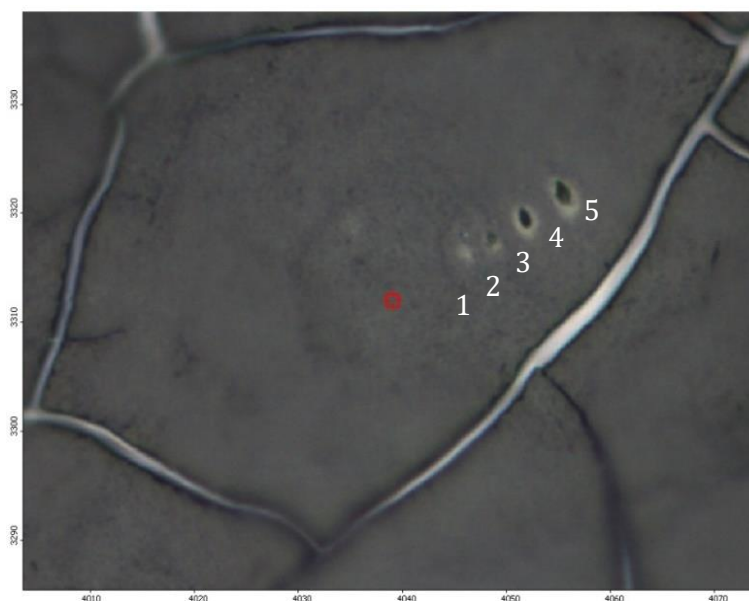
U vzorků pro měření magnetických vlastností na magnetometru byl zredukován objem koloidu. Částice byly magnetem fixovány u dna vialky a přebytečná voda byla odsáta. Následně byly umístěny do hlubokomrazícího boxu s teplotou $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Po vymražení byl led odstraněn v lyofilizátoru.

3 Výsledky a diskuse

Na základě dat získaných z analytických metod (Ramanova spektroskopie, DC, SEM-EDX) byla provedena optimalizace vybraných reakčních podmínek a sledování jejich vlivu na přípravu magnetických částic (MNPs) a zlatem modifikovaných magnetických částic (Au@MNPs). Při vyhodnocování výsledků bylo nutné uvažovat možné zdroje chyb měření a další vlivy, které mohly tyto výsledky ovlivnit.

Magnetické chování připravených částic (nemodifikovaných i zlatem modifikovaných) bylo laboratorně ověřeno přiložením neodymového magnetu k reakční nádobě. Po procesu čištění byla ke kvalitativnímu ověření jejich struktury použita Ramanova spektroskopie. Modifikace magnetických částic zlatem byla považována za úspěšnou v okamžiku, kdy po mikrovlnném ohřevu byl roztok nad produktem, usazeným na dně reakční nádoby, čirý bez přítomnosti volných zlatých nanočástic. Jejich případný výskyt v roztoku by byl doprovázen charakteristickým typem zbarvení, které se odvíjí od jejich velikosti. [53]

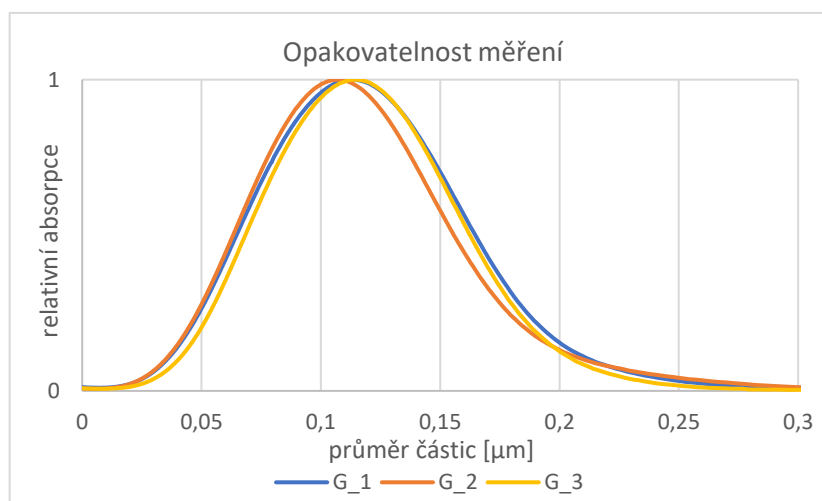
Získaná ramanova spektra vykazují nízký odstup signálu od šumu viditelné na obrázek 11, které je způsobeno použitím nižšího výkonu excitačního laseru. Výkony vyšší než 1 mW způsobovaly ohřev studovaného vzorku, což mohlo způsobit změnu jejich chemické struktury a ovlivnit tak i výsledky měření. Obrázek 8 dokumentuje efekt použití různých výkonů excitačního laseru na analyzované částice (zleva: 1, 2, 3, 4 a 5 mW).



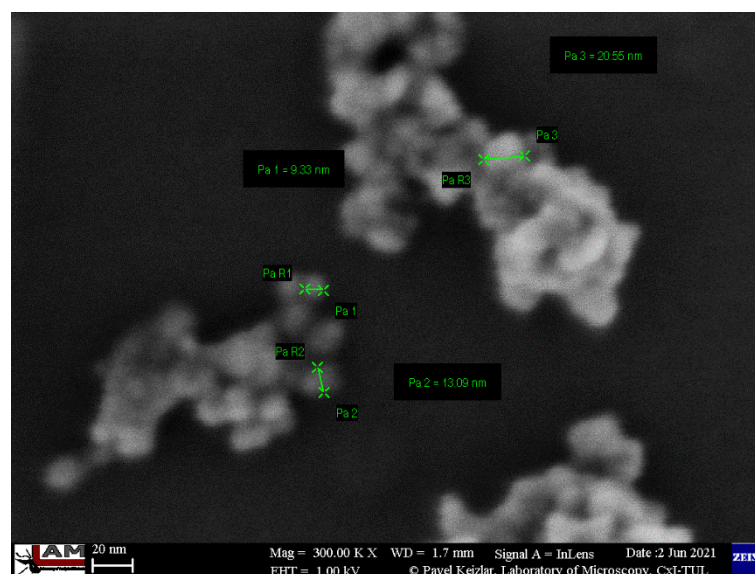
Obrázek 8: snímek povrchu jednoho ze vzorků z Ramanova mikroskopu

Měření prováděná na DC poskytovala informace o distribuci velikostí částic (relativní zastoupení velikostí), míře polydisperzity a pološířce (interval, ve kterém relativní zastoupení částic nabývá více než polovinu své maximální hodnoty). Tato měření byla pravděpodobně nejvíce ze všech prováděných analytických měření citlivá na stáří a aglomeraci částic produktů. Získané výsledky mohly být zkresleny i dalšími vlivy jako je například nevyváženost rotujícího disku. Z těchto důvodů byla provedena opakovatelnost měření na vzorku G (jeho příprava viz 3.3) ve třech po sobě následujících dnech.

Graf 1: distribuční křivky opakovatelnosti měření na DC

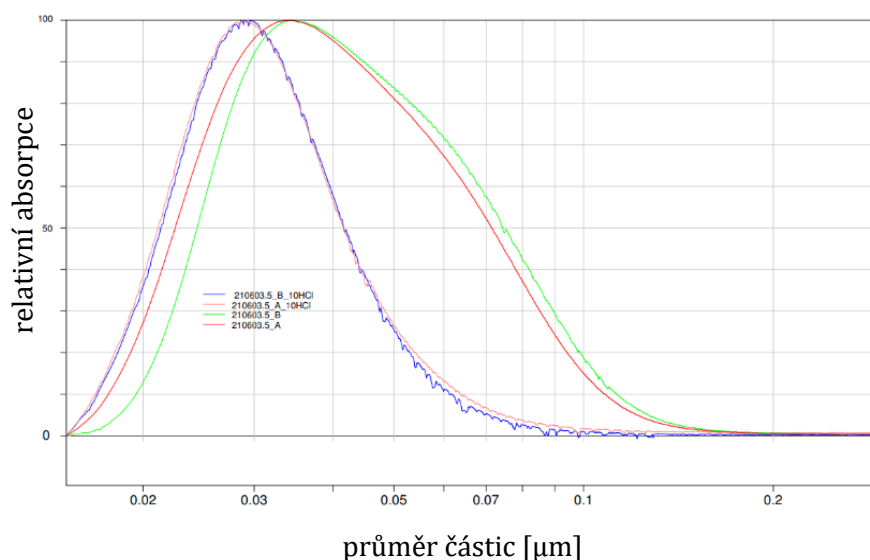


Distribuční křivky (graf 1) získané ze tří opakovaných měření jsou si průběhem, polohou maxim i pološířkami velice podobné. Vzájemné odchylky mezi nimi tak nejsou nikterak zásadní, aby mohly výrazně negativně ovlivnit vyhodnocení výsledků měření.



Obrázek 9: znázornění odlišené velikosti jednotlivých částic a shluků částic

Při porovnání výsledků z DC s elektronovými snímky (např.: obrázek 9) bylo zjištěno, že vzniklé produkty nejsou tvořeny pouze samostatnými částicemi, ale i jejich shluky stabilními ve vodném prostředí. Tato skutečnost ovlivnila přístup k vyhodnocování dat poskytnutých DC. Zvýšení povrchového náboje částic by dle literatury [13] mělo zpomalit jejich agregaci a vyvolat rozpad shluků, čímž by mělo být dosaženo i přidavkem kyseliny chlorovodíkové. Tento efekt byl odzkoušen na připravených kobalt feritových částicích. [13] Dva identické vzorky 210603.5_A a 210603.5_B každý o objemu 1,2 ml byly po změření na DC okyseleny přidavkem 10 μ l HCl o koncentraci 270 mmol/l. Následně byly znovu změřeny.



Obrázek 10: srovnání distribučních křivek vzorků před a po přidavku HCl

U okyselených vzorků došlo k zúžení distribucí a polohy maxim se posunuly k nižším hodnotám velikostí částic, což dokumentuje obrázek 10. Dle literatury [13] by pro úplné zastavení aglomerace bylo nutné dosáhnout extrémních podmínek v prostředí, a to buď velice nízké nebo naopak vysoké hodnoty pH. Přesné určení optimálního přidavku HCl je však velmi obtížné, protože při vyšších koncentracích HCl bude docházet k postupnému rozpouštění kobalt feritových částic. Stabilizace částic v alkalickém prostředí by byla možná, avšak vysoká koncentrace přítomného hydroxidu by značně komplikovala následné analýzy elektronovou mikroskopií, a i případné využití samotných částic. Tyto důvody vedly k tomu, že veškeré připravené produkty byly uchovávány v „neutrálním“ prostředí UDV, i přestože v nich docházelo ke vzniku shluků.

Výsledky velikosti částic určené ze snímků ze skenovacího elektronového mikroskopu (SEM) byly též do jisté míry ovlivněny. Zejména do nich promlouval rozkmit elektronového svazku, jehož velikost se kolikrát blížila rozměrům nejmenších částic tvořící shluky. Energeticky disperzní rentgenová analýza (EDX) poskytla informace o prvkovém složení částic. Zjištěný stechiometrický poměr prvků je vždy ve výsledcích vztažen na dva atomy železa.

3.1 Vliv koncentrace prekursoru

Přesně daná hodnota koncentrace prekursoru v reakčním prostředí je zásadní při reprodukovatelné syntéze částic. Při srážení vede vyšší koncentrace iontů v rozpouštědle ke vzniku většího množství sraženiny. S vyšší koncentrací iontů kovů přítomných v reakčním prostředí před započítím koprecipitace by mělo docházet k nárůstu velikostí vznikajících částic. [54, 55] Tento jev ale neplatí, pokud se koncentrace rozpuštěných látek blíží hranici jejich rozpustnosti. [56]

Z důvodů uvedených v předchozím odstavci a na základě experimentů obsažených v bakalářské práci [41] byl tento parametr syntézy vybrán k prostudování jako první. Pro dosažení různých koncentrací iontů v reakčním médiu byla koprecipitace prováděna v různých objemech UDV při zachování stejné dávky prekursoru. Kvůli ohřevu konstantního objemu, byly roztoky s koprecipitátem před ohřevem shodně doplněny na 60 ml.

Tabulka 5: reakční podmínky vzorků z odlišné koncentrace prekursoru

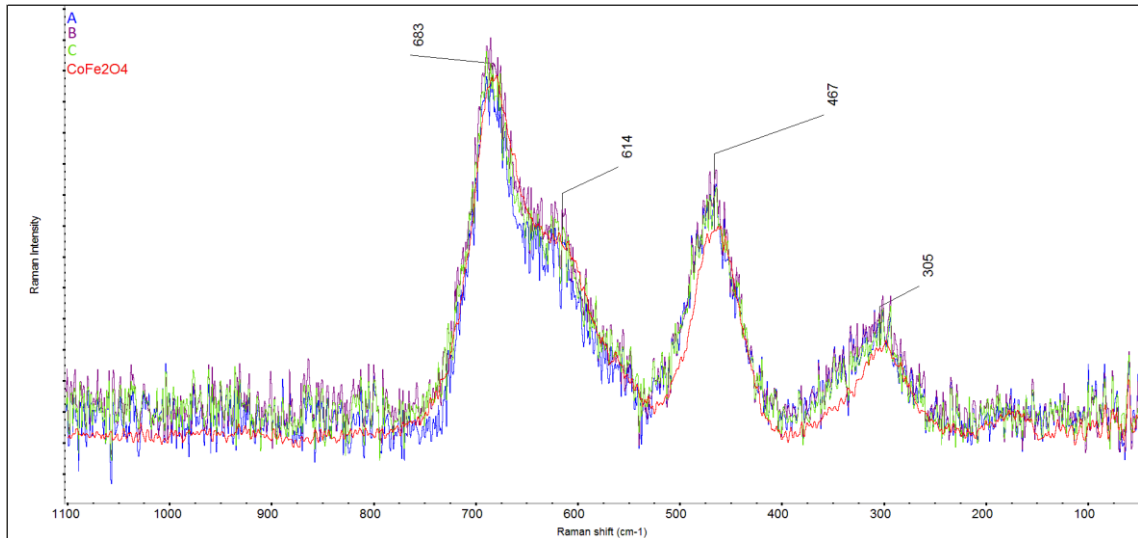
označení vzorku		A	B	C
koprecipitace	V (UDV) [ml]	10	30	50
	V (HCl) [μ l]	2 · 200	2 · 200	2 · 200
	V (prekursoru) [μ l]	2 · 200	2 · 200	2 · 200
	V (KOH) [μ l]	1300	1300	1300
mikrovlnný ohřev	ohřívání V [ml]	60	60	60
	výkon [%]	100	100	100
	t_{\max} [$^{\circ}$ C]	215	212	212
	p_{\max} [bar]	49	51	51

Tabulka 6: koncentrace iontů kovů v reakčním médiu před zahájením koprecipitace

koncentrace před koprecipitací		A	B	C
c (Co ²⁺)	[mmol/l]	1,972	0,691	0,419
c (Fe ³⁺)	[mmol/l]	3,896	1,366	0,828

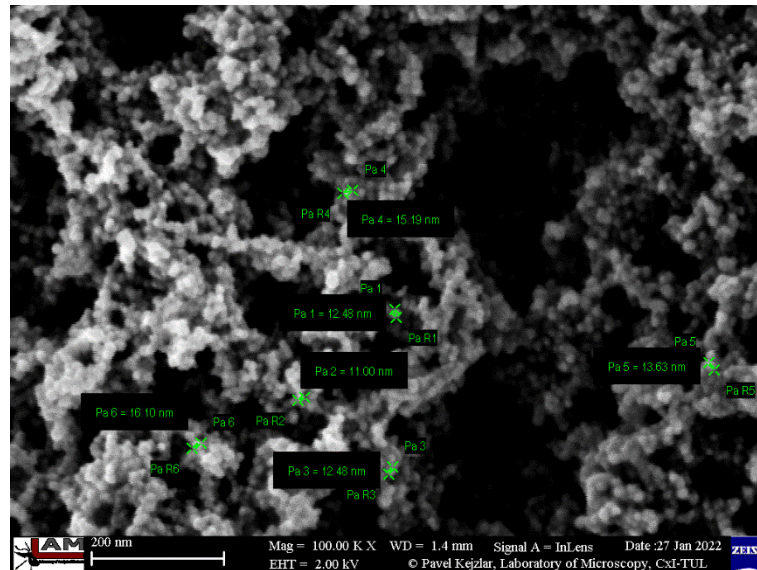
Při přípravě částic používaných pro srovnání vlivu koncentrace bylo k ohřevu použito nastavení s maximálním možným výkonem mikrovlnného ohřevu. Toto nastavení bylo zvoleno kvůli výrazně vyššímu ohřívání objemu (60 ml, standardně 20 ml) roztoku

obsahujícího koprecipitát. Pokud by byl použit nižší výkon, roztok by při ohřevu nedosáhl požadované teploty a syntéza by nebyla reprodukovatelná.



Obrázek 11: ramanova spektra produktů A, B, C a referenční spektrum kobalt feritu

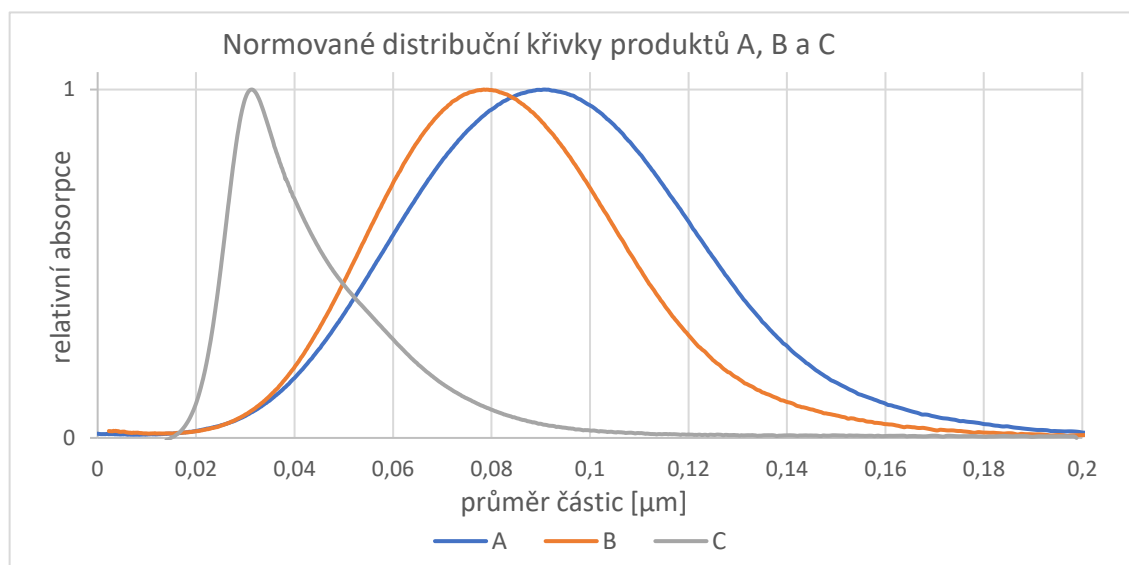
Změřením Ramanových spekter jednotlivých produktů a jejich porovnáním s referenčním spektrem kobalt feritu, bylo potvrzeno, že částice všech vzorků mají shodnou inverzní spinelovou strukturu. Ve všech případech byly připraveny částice kobalt feritu.



Obrázek 12: SEM snímek částic vzorku A

Na snímcích z SEM (obrázek 12 a příloha b) je patrné, že drobné částice kobalt feritu vytváří shluky. Velikost těchto shluků může být až ve vyšších stovkách nanometrů a nejedná se tedy o shluky, které by částice tvořily samy v roztoku. Jedná se ale o důsledek přípravy vzorků pro zobrazení na SEM.

Graf 2: srovnání normovaných distribučních křivek produktů A, B a C



Tabulka 7: výsledky z měření vzorků A, B a C na DC a SEM

označení		A	B	C	
DC	maximum peak	[nm]	90,8	78,5	31,3
	pološířka	[nm]	68,6	54,7	16,2
	medián	[nm]	96,8	83,1	35,5
	index polydisperzity		1,56	1,52	1,28
SEM	velikost částic	[nm]	13 ± 4 ^x	11 ± 3 ^y	10 ± 2 ^x

x: n=6, δ=2; y: n= 5, δ=2

Výsledky měření velikostí a distribucí velikostí částic jednotlivých vzorků oběma analytickými metodami, DC a ze snímků SEM (obrázek 12 a příloha c), potvrzují původní teoretický předpoklad o zásadním vlivu koncentrace iontů na velikost částic. S rostoucí koncentrací rozpuštěných iontů (hluboko pod hranicí rozpustnosti) dochází ke vzniku částic s většími rozměry a zároveň dochází ke vzniku i větších shluků částic. Z hodnot příslušných pološířek peaků, indexů polydisperzity a tvaru distribučních křivek vyplývá, že s rostoucí koncentrací prekursoru roste i polydisperzita částic ve vznikajícím koloidním roztoku.

3.2 Nastavení výkonu mikrovlnného ohřevu

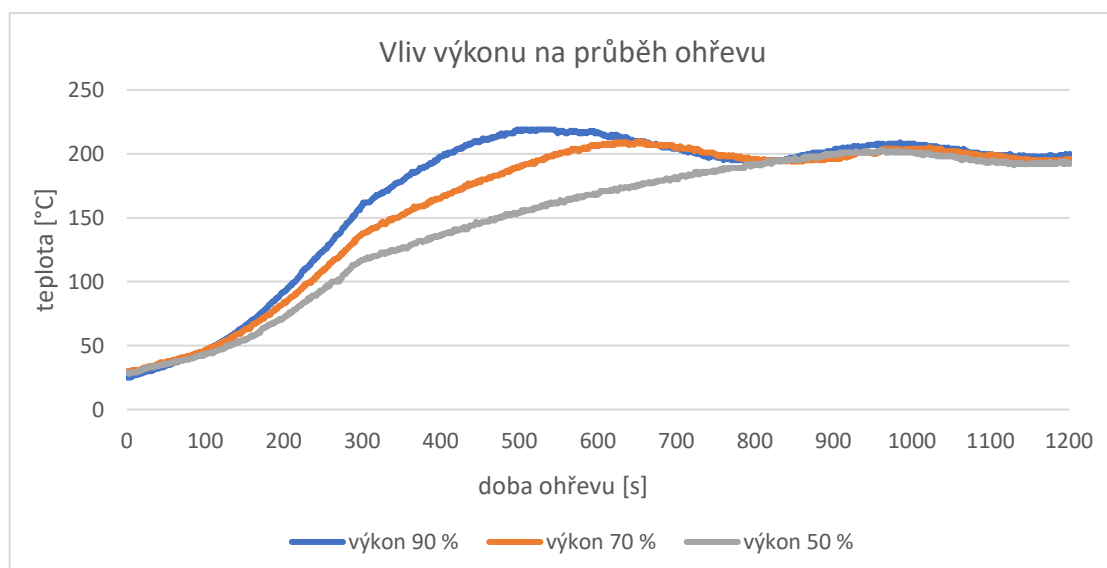
Výkon mikrovlnného reakčního zařízení je přímo souvislý s rychlostí nárůstu teploty reakčního média. Zkoumáním tohoto vlivu se ve svých člancích zabývali již Wojnarowicz a spol. [6]. Ti měli k dispozici výrazně výkonnější zařízení (používali výkon až 3 kW). Z výsledků měření rentgenové krystalografie nebyl pozorován žádný vliv výkonu na velikost vznikajících krystalů. Při studiu produktů pomocí dynamického rozptylu světla (DLS) byl pozorován

jev, kdy produkt vytvořený syntézou s použitím nižšího výkonu obsahoval aglomeráty větších velikostí. [6] Na základě tohoto článku byl studován i vliv výkonu mikrovlnného ohřevu na vznikající částice. Přestože byl pro většinu syntéz zaveden standardizovaný způsob ohřevu s omezením výkonu na 50 %, při těchto syntézách byl cíleně navýšen.

Tabulka 8: reakční podmínky vzorků pro různá nastavení výkonu

označení vzorku		D	E	F
koprecipitace	V (UDV) [ml]	10	10	10
	V (HCl) [μ l]	2 · 200	2 · 200	2 · 200
	V (prekurzoru) [μ l]	2 · 200	2 · 200	2 · 200
	V (KOH) [μ l]	1300	1300	1300
mikrovlnný ohřev	ohřívání V [ml]	20	20	20
	výkon [%]	90	70	50
	t_{\max} [°C]	219	210	203
	p_{\max} [bar]	53	47	38

Graf 3: vývoj teploty v čase pro různá nastavení výkonu ohřevu



Na grafu vykreslující závislost růstu teploty reakčního média v závislosti na čase ohřevu pro různá nastavení výkonu, je jasně patrné, že vliv výkonu na rychlost ohřevu není zanedbatelný.

Tabulka 9: výsledky z DC pro produkty D, E a F

označení		D	E	F
DC	maximum peak [nm]	106,1	113,1	117,2
	pološířka [nm]	107,4	103,8	98,7
	medián [nm]	123,2	121,5	120,4
	index polydisperzity	1,34	1,41	1,40

Data získaná z měření vzorků D, E a F provedených na DC jsou si u všech vzorků velice blízká. Při podrobné analýze z hodnot mediánu a indexu polydisperzity je možno usuzovat, že rozdílný výkon, který v absolutních hodnotách odpovídá rozdílu 60 W, nemá žádný významný vliv na velikost vznikajících částic, což se shoduje se závěry článku Wojnarowicze a spol., kteří také neobjevili žádnou souvislost mezi mikrovlnným výkonem s efektem na průměrnou velikost částic. [6] Při srovnání poloh maxim peaků jednotlivých křivek a jejich pološířek se zjistilo, že snižující se výkon způsobuje posun maxima peaku směrem k větším rozměrům částic (či shluků částic) a současně se podílí na zmenšení pološířky peaku. Toto zjištění potvrdilo vhodnost používání nastavení omezení výkonu na 50 %.

3.3 Vliv přítomnosti KCl v reakčním prostředí

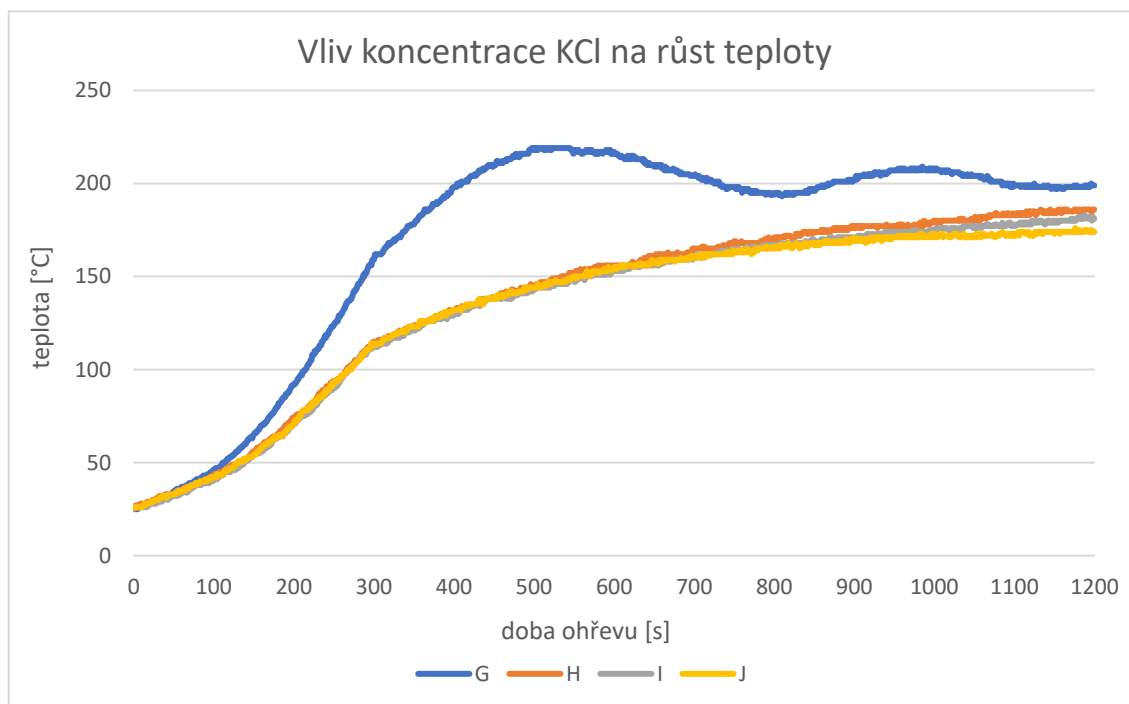
Literatura [57] uvádí, že velikost částic může být ovlivněna přítomností látek, které zvyšují iontovou sílu média v roztoku. Při prováděných syntézách magnetických částic během koprecipitace docházelo ke vzniku vedlejšího produktu chloridu draselného. Jeho množství odpovídá přídavku kyseliny chlorovodíkové použité pro okyselení UDV a přídavku prekurzoru (obsahuje kovové chloridy a malé množství kyseliny chlorovodíkové). Přítomnost KCl v reakčním prostředí by tak mohla vést ke vzniku větších částic.

Ke zjištění vlivu přítomnosti KCl na vznikající částice byly použity roztoky o koncentracích 0; 0,5; 1 a 2 mol/l, které byly připraveny rozpuštěním chloridu draselného v UDV. Ty sloužily jako reakční prostředí během koprecipitace a v průběhu dehydratace mikrovlnným ohřevem. Roztoky byly použity i pro doplnění objemu na 20 ml po provedené koprecipitaci.

Tabulka 10: uvedení reakčních podmínek vzorků s KCl v reakčním prostředí

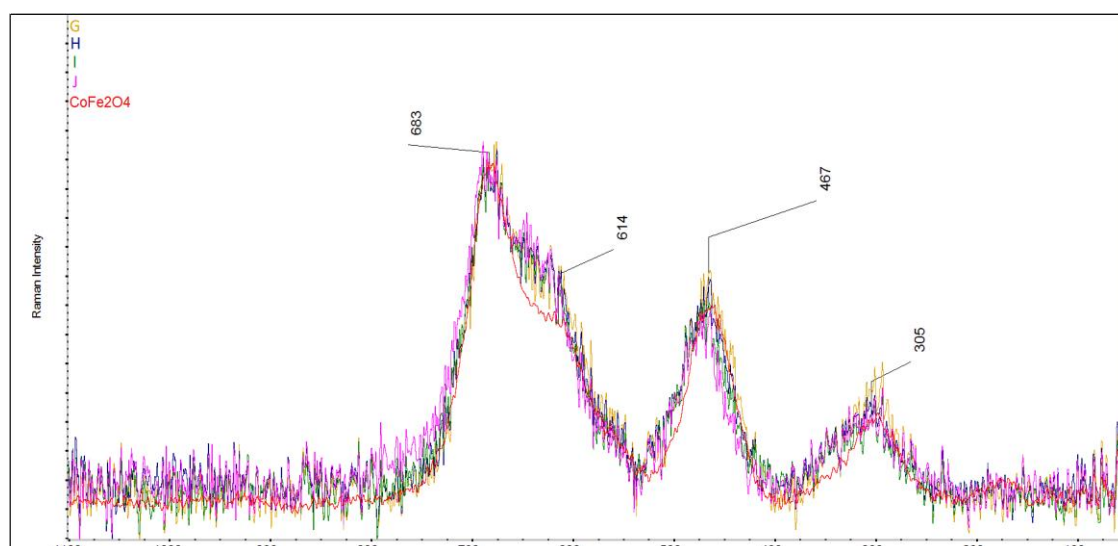
označení vzorku		G	H	I	J
koprecipitace	V (roztok KCl) [ml]	10	10	10	10
	c (KCl) [mol/l]	0	0,5	1	2
	V (HCl) [μl]	2 · 200	2 · 200	2 · 200	2 · 200
	V (prekurzoru) [μl]	2 · 200	2 · 200	2 · 200	2 · 200
	V (KOH) [μl]	1300	1300	1300	1300
	ultrazvuk [min]	5	5	5	5
mikrovlnný ohřev	ohřívání V [ml]	20	20	20	20
	výkon [%]	50	50	50	50
	t _{max} [°C]	203	186	183	176
	p _{max} [bar]	35	29	27	24

Graf 4: vliv koncentrace KCl na růst teploty



Ze záznamu vývoje (graf 4) teploty při mikrovlnném ohřevu je patrné, že přítomnost KCl v reakčním médiu negativně ovlivňuje proces ohřevu. Nárůst teploty je zpomalen tak výrazně, že při syntéze nebyla dosažena teplota 200 °C. Toto chování je v souladu se zjištěními

Mingose a Baghursta, kteří snížení ohřevu demonstrovali na roztocích chloridu sodného. [58] Ionty v rozpouštědle interagují s vnějším magnetickým polem a dochází tak k jejich přeorientování. Rychlost zarovnávání má vliv na ohřev. [19] Přítomnost elektrolytů nemá vliv na relativní permitivitu, ale zvyšuje dielektrický ztrátový koeficient, který by měl růst s rostoucí koncentrací. [58] S tím je spojena ztráta schopnosti materiálu dobře převádět mikrovlny na teplo. [59]



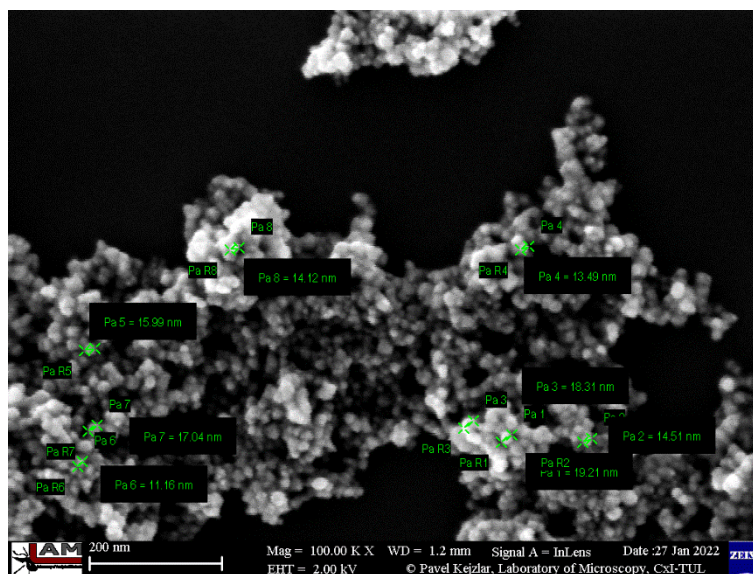
Obrázek 13: ramanova spektra produktů G, H, I a J a referenčního kobalt feritu

Změřením ramanových spekter produktů G, H, I a J a jejich srovnáním s referenčním spektrem kobalt feritu (obrázek 13) bylo potvrzeno, že ve všech případech byly připraveny částice s chemickou strukturou kobalt feritu. K tomu došlo i přes to, že při dehydrataci koprecipitátů v roztocích s KCl nebylo dosaženo požadované teploty 200 °C. Znovu se tak potvrzují zjištění z bakalářské práce [41], že pro přeměnu koprecipitátu na strukturu kobalt feritu postačuje i výrazně nižší teplota.

Tabulka 11: výsledky z měření vzorků G, H, I a J na DC a SEM

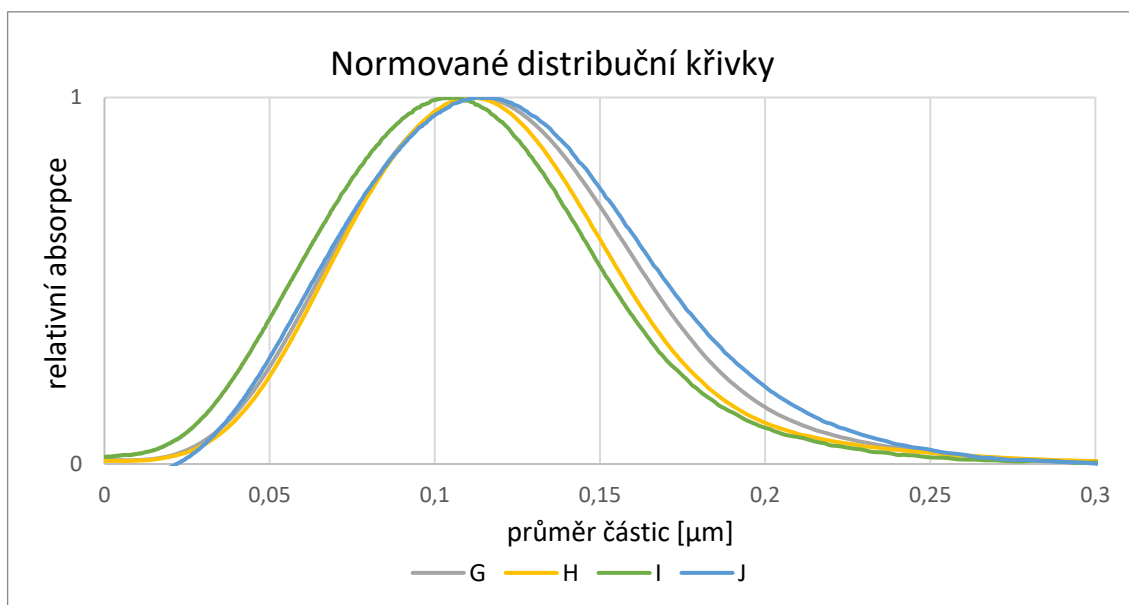
označení		G	H	I	J	
DC	maximum peak	[nm]	113,9	111,3	105,4	113,4
	pološířka	[nm]	92,1	91,7	98,6	101,3
	medián	[nm]	121,3	119,4	113,0	128,1
	index polydisperzity		1,61	1,62	2,08	1,33
SEM	velikost částic	[nm]	15 ± 5 ^w	14 ± 3 ^x	10 ± 4 ^y	14 ± 4 ^z

w: n=8, δ=2; x: n= 7, δ=2; y: n=5, δ=2; z: n=6, δ=2



Obrázek 14: elektronový snímek částic vzorku G

Graf 5: porovnání normovaných distribučních křivek produktů G, H, I a J



Z hodnot získaných z měření velikosti částic ze snímků ze SEM (obrázek 14 a viz příloha c) a z měření distribuce částic na DC nebyl zjištěn žádný prokazatelný trend ve velikosti vznikajících částic za přítomnosti chloridu draselného v reakčním prostředí. Hodnoty maxim, pološířek i mediánů jsi si velice blízké obdobně jako u velikosti částic zjištěných ze snímků z elektronového mikroskopu.

3.4 Efekt dávkování KOH

Průběh koprecipitace zásadně ovlivňuje charakter vznikajících částic. [47] Pro zajištění úzké distribuce vznikajících částic je potřeba dosáhnout stavu, kdy jednotlivé fáze koprecipitace (nukleace, růst a Oswaldovo zrání) probíhají u všech částic současně. Na velikosti částic se nejvýznamněji projevuje fáze růstu a Oswaldova zrání. Jedním ze způsobů, jak kontrolovat průběh koprecipitace, je právě způsob dávkování KOH. Ovlivněním koprecipitace se zabýval Chinnasama a spol. [60]. Ve své práci teoreticky zmiňují, že po překonání koncentrace kovových iontů, pod kterou již není možno, aby docházelo ke vzniku nové nukleace, rostou již existující zárodky a zvětšuje se i počet větších částic. Pomalejší přídavek srážedla způsobuje rozšíření distribuce (není monodisperzní). [60]

Ve velké části dostupné vědecké literatury zabývající se přípravou magnetických částic kobalt feritu pomocí koprecipitace se dávkování srážedla autoři téměř nevěnují nebo ji neuvádí. [1–3, 5, 61–63] Rychlost dávkování srážedla však ve svých publikacích uvedli Babes [64], který při rychlosti dávkování 50-800 ml/min nepozoruje žádný prokazatelný trend na velikosti částic a Thapa [55] (1 ml/min). Thapa zmiňuje, že rychlost (míra) srážení je jedním z důležitých faktorů, kterými lze ovlivnit velikost vznikajících částic.

V bakalářské práci [41] bylo srážedlo (KOH) dávkováno pomocí pipety. V této práci byl proces modifikován o stabilní přidávání srážedla s pomocí injekčního dávkovače. Bylo provedeno studium vlivu způsobů přidávání srážedla na velikost, distribuci a složení částic. Celkový objem potřebný pro koprecipitaci (1300 μ l) byl aplikován těmito postupy: dávkování malých objemů pipetou, jednorázová dávka pipetou, rozdílná rychlost dávkování injekčním dávkovačem a kombinace jednorázové dávky části potřebného objemu srážedla pipetou s doplněním zbytku objemu injekčním dávkovačem.

Tabulka 12: uvedení reakčních podmínek pro jednotlivé způsoby dávkování KOH

označení vzorku		K	L	M	N	O	P
V (UDV)	[ml]	10	10	10	10	10	10
V (HCl)	[μ l]	2 · 200	2 · 200	2 · 200	2 · 200	2 · 200	2 · 200
V (prekurzor)	[μ l]	2 · 200	2 · 200	2 · 200	2 · 200	2 · 200	2 · 200
V (KOH)	[μ l]	1300	1300	1300	1300	1300	1300
způsob dávkování		postupně pipetou, 6 · 200 + 100 μ l	jedna dávka pipetou	dávkovač, rychlost 0,05 ml/min	dávkovač, rychlost 0,2 ml/min	dávkovač, rychlost 0,6 ml/min	jedna dávka pipetou 800 μ l, dávkovačem 500 μ l rychlostí 0,2 ml/min
Ultrazvuk	[min]	5	5	5	5	5	5
V (ohříváný)	[ml]	20	20	20	20	20	20
Výkon	[%]	50	50	50	50	50	50
T _{max}	[°C]	202	203	202	201	201	202
P _{max}	[bar]	38	36	38	38	36	35
koprecipitace				mikrovlnný ohřev			

Postup dávkování KOH během koprecipitace při přípravě vzorku P byl optimalizován na základě poznatků z práce [41] a literatury. Cílem bylo překročit kritickou část nukleace tak, aby došlo k rychlému vzniku zárodků částic obsahující kombinaci atomů železa a kobaltu. Z literatury je známo, že hydroxid-oxid železitý se z roztoku železité soli sráží v intervalu pH mezi 6,5 a 8 [18] a hydroxid kobaltnatý se sráží v oblasti hodnot pH 6 až 10 [65], což je dáno jejich součiny rozpustnosti. Tento uváděný rozsah hodnot pH byl ověřen v bakalářské práci [41], kde bylo provedeno srážení iontů Fe^{3+} , které se nejvýrazněji projevilo při pH 5,86. Tato hodnota byla zjištěna z měření závislosti vodivosti na pH. Pro aktuálně studovaný systém obsahující 400 μl směsného prekurzoru v reakčním prostředí ($[\text{Co}^{2+}] = 2,0 \text{ mmol/l}$ a $[\text{Fe}^{3+}] = 3,9 \text{ mmol/l}$) je pro dosažení obdobné hodnoty pH pro srážení Fe^{3+} potřebný objem používaného srážedla 800 μl . Zbytek objemu 500 μl byl dávkován injekčním dávkovačem s rychlostí 0,2 ml/min.

Tabulka 13: výsledky z měření vzorků K, L, M, N, O a P na DC

označení		K	L	M	N	O	P	
DC	maximum peak	[nm]	101,3	110,6	52,3	75,4	66,0	105,7
	pološířka	[nm]	91,2	89,6	47,2	101,3	51,1	79,5
	medián	[nm]	111,2	118,4	66,5	90,9	65,2	112,1
	index polydisperzity		1,47	1,82	1,63	1,73	1,64	1,47

Produkty K a P vykazovaly z měřených magnetických částic nejnižší indexy polydisperzity, avšak z těchto dvou vzorků byla užší pološířka u částic vzorku P. Částice s těmito parametry se jeví jako vhodné pro následnou modifikaci jejich povrchu zlatem. Z tohoto důvodu byla pro produkt P ověřena reprodukovatelnost přípravy.

Pro ověření reprodukovatelnosti syntézy P byla tato příprava ještě 4 zopakována. Výsledky těchto opakovaných syntéz jsou shrnuty v tabulce níže.

Tabulka 14: výsledky testu opakovatelnosti přípravy vzorku P

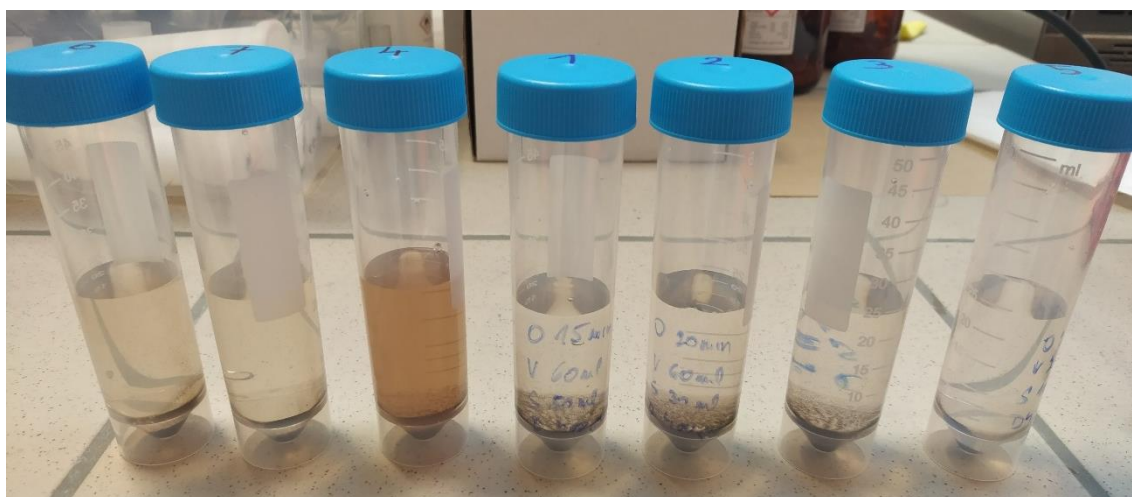
označení		P	P_2	P_3	P_4	P_5	průměr*	
DC	maximum peak	[nm]	105,7	111,0	111,8	93,6	103,8	105,2 \pm 13,1
	pološířka	[nm]	79,5	81,0	81,2	74,9	78,8	79,1 \pm 4,6
	medián	[nm]	112,1	116,4	118,9	99,8	108,7	111,2 \pm 13,4
	index polydisperzity		1,47	2,18	1,80	1,48	1,66	1,72 \pm 0,5

* $n = 5$; $\delta = 2$

Částice vzorků připravených pro srovnání (P až P_5) mají velice podobnou distribuci. Pološířky jednotlivých peaků jsou téměř identické a hodnoty jejich maxim jsou si také velmi blízké. Širší distribuce velikostí pravděpodobně způsobuje, že rozptyl indexů polydisperzity je relativně vysoký. Kombinací poznatků z literatury, jejich experimentálního ověření na studovaném systému a z výsledků reprodukovatelnosti přípravy částic byl jako nejvhodnější způsob dávkování KOH zvolen postup, který zahrnoval dávku pipetou 800 μl KOH s následným postupným přidáváním 500 μl KOH rychlostí 0,2 ml/min dodávaným dávkovačem.

3.5 Vliv použití ultrazvuku

Laboratorní dávkovač byl používán při koprecipitaci, aby dávkování hydroxidu draselného bylo pravidelné a reprodukovatelné. Avšak jeho použití během přípravy ovlivnilo chemické složení vznikajících částic produktu, kdy kromě magnetického kobalt feritu vznikal i nemagnetický hematit. Přítomnost hematitu se projevila viditelnou změnou barvy roztoku (viz obrázek 15) při čištění produktu a magnetické separaci. Vznik hematitu byl následně potvrzen i Ramanovou spektroskopií (obrázek 16).



Obrázek 15: znázornění zabarvení roztoku hematitem

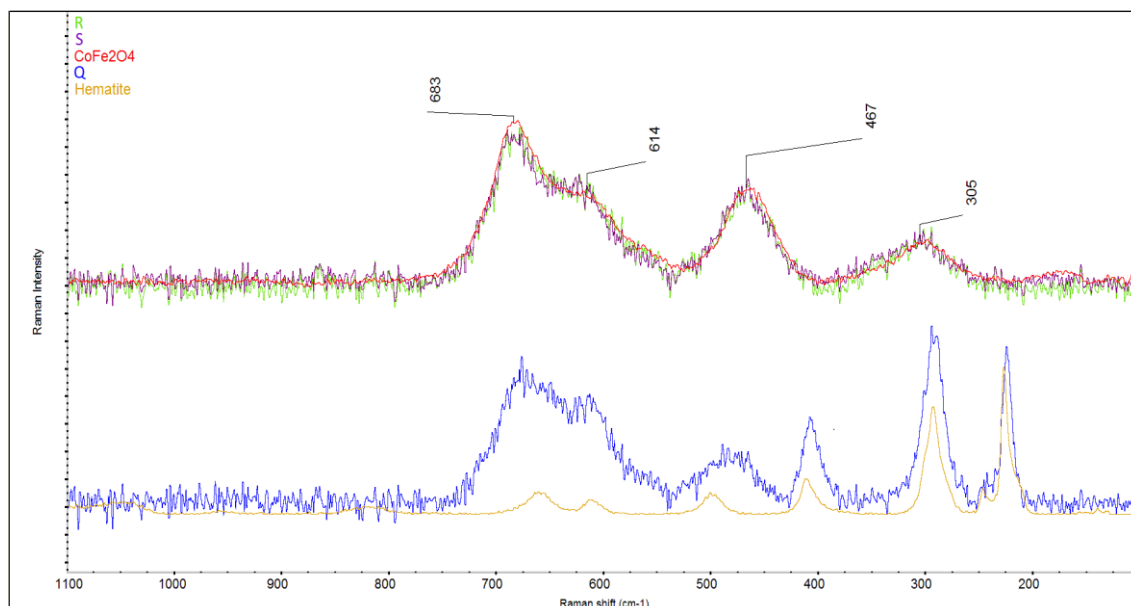
Při takto pomalu vyvolané koprecipitaci (rychlost dávkování KOH byla 0,2 ml/min) pravděpodobně nedocházelo k dokonalému spolusrážení iontů železa a kobaltu, ale uvnitř koprecipitátu zřejmě zůstal nezreagovaný $\beta\text{-FeOOH}$. Ten se při ohřevu rozkládá a rekrystalizuje v hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). [66] Při čištění produktu došlo k rozpadu shluků a uvolnění uzavřeného hematitu, což následně způsobilo zabarvení roztoku s produktem.

Cílem použití ultrazvuku po koprecipitaci bylo rozdispergovat vzniklý koprecipitát, tak aby došlo k uvolnění $\beta\text{-FeOOH}$ z koprecipitátu a vhodnému zreagování kobaltnatých a železitých iontů. Pro ověření pozitivního vlivu ultrazvuku na zamezení vzniku hematitu byly provedeny tři syntézy za rozdílného použití ultrazvukové lázně.

Tabulka 15: reakční podmínky vzorků s použitím ultrazvuku

označení vzorku		Q	R	S
koprecipitace	V (UDV) [ml]	10	10	10
	V (HCl) [μ l]	2 · 200	2 · 200	2 · 200
	V (prekurzoru) [μ l]	2 · 200	2 · 200	2 · 200
	V (KOH) [μ l]	1300	1300	1300
	ultrazvuk	bez UZ	5 min	celou dobu
mikrovlnný ohřev	ohřívání V [ml]	20	20	20
	výkon [%]	50	50	50
	t _{max} [°C]	203	202	202
	p _{max} [bar]	38	35	36

Příprava vzorků Q, R a S se lišila dobou, kterou koprecipitát podstoupil v ultrazvukové lázni. V případě vzorku Q nebyla sraženina před ohřevem vůbec ultrazvukována, při promývání produktu docházelo k výraznému zbarvení roztoku hematitem. V případě vzorku R byl koprecipitát dispergován v ultrazvukové lázni po dobu 5 minut po doplnění na objem 20 ml. V tomto případě po ohřevu nedocházelo při promývání k žádnému uvolňování hematitu. V posledním případě vzorku S byl teflonový reaktor umístěn do ultrazvukové lázně na celou dobu koprecipitace (téměř 15 minut), reakční médium nebylo v tomto případě nijak magneticky mícháno. Ani v tomto případě nedošlo při promývání k uvolnění hematitu.



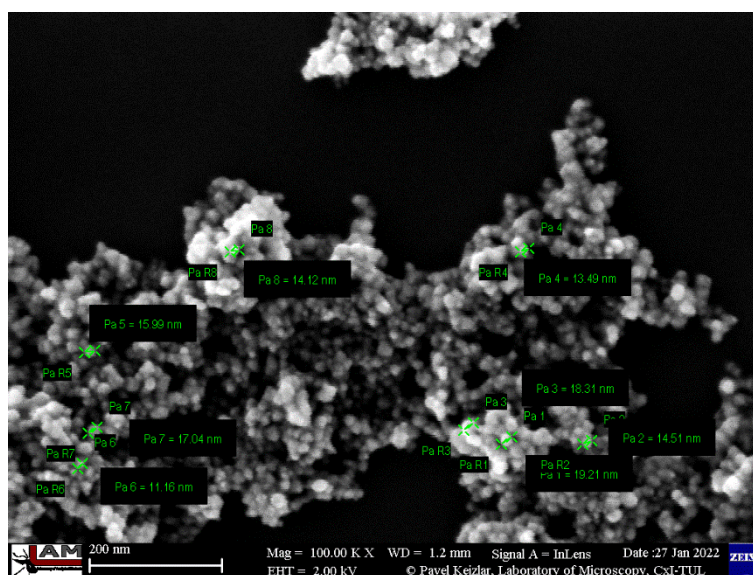
Obrázek 16: srovnání ramanových spekter produktů Q, R a S s referenčními spektry hematitu a kobalt feritu

Ze spekter vzorků Q, R a S získaných Ramanovou spektroskopií je patrné, že pouze produkt Q, připravený bez použití ultrazvuku jako jediný obsahuje kromě kobalt feritu i hematit.

Tabulka 16: výsledky z měření vzorků Q, R a S na DC

označení		Q	R	S	
DC	maximum peak	[nm]	126,1	113,9	112
	pološířka	[nm]	117,4	92,1	94,3
	medián	[nm]	120,2	121,3	123,0
	index polydisperzity		1,89	1,61	1,97
SEM	velikost částic	[nm]	15 ± 2^x	16 ± 3^y	15 ± 2^z

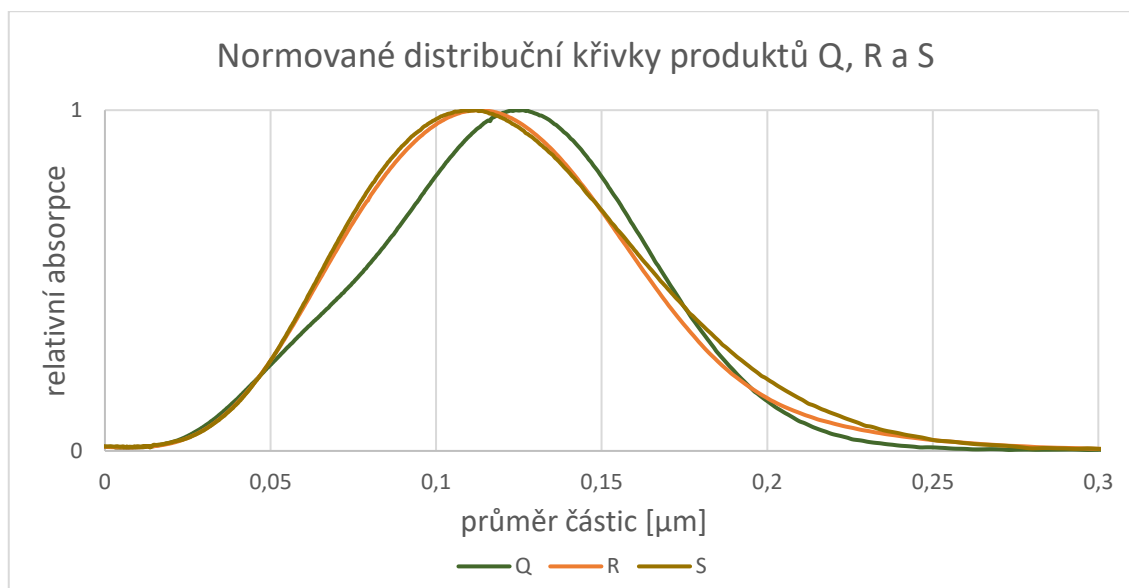
x: n=3, $\delta=2$; y: n=8, $\delta=2$; z: n=7, $\delta=2$



Obrázek 17: snímek částic vzorku R

Ze srovnání dat získaných měření na DC (tabulka 16) se skutečnými velikostmi částic naměřených na snímcích z elektronového mikroskopu (obrázek 17 a více viz příloha c) se zdá, že v případě použití ultrazvuku dochází k drobnému posunu k nižším hodnotám velikostí částic. Distribuční křivky vzorků (graf 6), u kterých byl aplikován ultrazvuk, jsou téměř identické. Pro zefektivnění a zjednodušení syntézy byl vybrán postup, kdy byl roztok s kopcipitátem vložen do ultrazvukové lázně pouze na 5 minut.

Graf 6: porovnání normovaných distribučních křivek vzorků Q, R a S

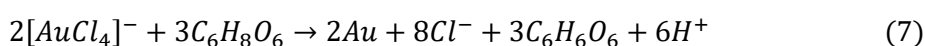
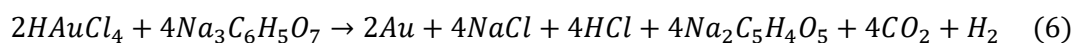


3.6 Funkcionalizace magnetických částic zlatem

Příprava a využití zlatem modifikovaných magnetických částic je i v dnešní době stále věnována značná část vědecké literatury a odborných studií. Pro funkcionizaci magnetických částic zlatem je možno používat různé postupy (přímá, nepřímá metoda), různá redukční činidla (kyselina askorbová [42], citrát sodný [43, 50], tetrahydridoboritan sodný [48], amid kyseliny olejové [44]) i různé poměry výchozích látek [7, 11, 34]. V této oblasti je největší výzvou získání kontroly nad kvalitou a tloušťkou zlaté vrstvy. [11] Pro některé aplikace jsou vhodnější částice s dokonalou core-shell strukturou (jejich konkrétní použití může být určeno morfologií zlaté povrchové vrstvy [34]) a pro jiné aplikace částice, které mají svůj povrch osázený nebo pokrytý jednotlivými částicemi zlata.

Literatura zabývající se přípravou Au@MNPs se zejména věnuje dvoukrokové syntéze, kdy v prvním kroku dojde k vytvoření magnetického jádra a ve druhém k jeho povrchové modifikaci (navázáním předem připravených částic nebo růstem vrstvy přímo na povrchu jádra). Velmi zajímavým se zdá být i méně častý přístup v podobě jednokrokové syntézy, [44, 67] kdy přímo vznikají magnetické částice se zlatým povrchem. Zde se jako zásadní jeví, že kovy musí mít výrazně rozdílný redukční potenciál, což železo, kobalt a zlato splňují. [10, 44]

Pro přípravu Au@MNPs v této práci byla jako redukční činidla vybrána citrát sodný a kyselina askorbová. V obou případech se jedná o běžně dostupná organická redukční činidla. I při redukci zlata mají podobná chování, což je patrné z chemických rovnic: [42, 68, 69]



Jako základ pro jednokrokovou i dvoukrokovou syntézu Au@MNPs byl dle předchozích výsledků použit pro přípravu magnetických částic následující postup: Do 10 ml UDV bylo přidáno 400 μ l HCl a 400 μ l směsné ho prekurzoru. Roztok byl následně srážen přidávkem KOH, nejprve dávka pipetou o objemu 800 μ l a zbývajících 500 μ l bylo dodáno dávkovačem rychlostí 0,2 ml/min. Před mikrovlnným ohřevem byl roztok s koprecipitátem doplněn na objem 20 ml a 5 minut dispergován v ultrazvukové lázni.

3.6.1 Dvoukroková syntéza Au@MNPs

V případě přípravy Au@MNPs dvoukrokovou syntézou byly v prvním kroku připraveny magnetické částice kobalt feritu s povrchem modifikovaným citrátem sodným. Před koprecipitací pomocí KOH bylo do roztoku prekurzoru dodáno 1000 μ l roztoku citrátu sodného (9 mmol/l). K odstranění přebytečného citrátu byly částice po syntéze několikanásobně promyty UDV.

Připravené magnetické částice kobalt feritu s citrátem sodným byly ve formě koloidu umístěny do teflonového reaktoru. Koloidní roztok nebyl během modifikace magneticky míchán. K částicím byl přidán roztok prekurzoru zlata, jeho objem navýšen na 20 ml a pro homogenizaci byl reaktor vložen na 5 minut do ultrazvukové lázně. Následoval druhý mikrovlnný ohřev pro vznik zlatých částic.

Tabulka 17: reakční podmínky vzorků dvoukrokové syntézy Au@MNPs

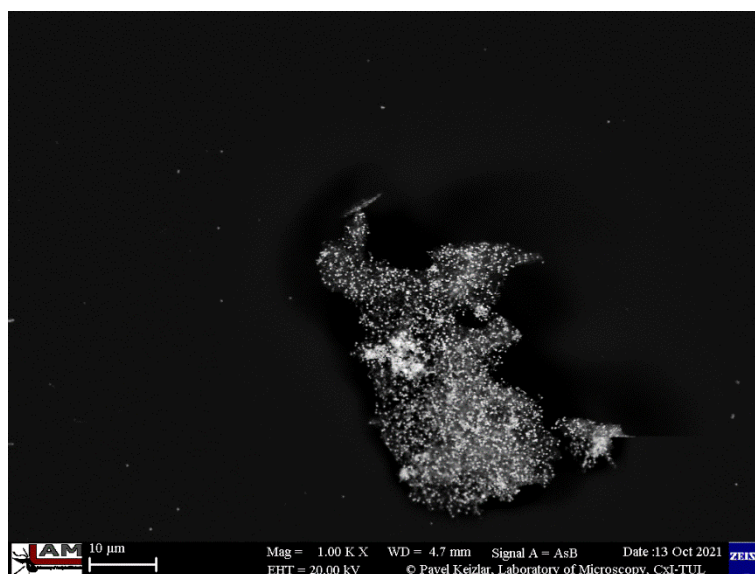
označení vzorku			ZC_A	ZC_B	ZC_C
příprava magnetických jader	V (připravených částic)	[ml]	4	4	4
	V (citrátu sodného)	[μ l]	1000	1000	1000
	V (prekurzoru zlata)	[μ l]	300	300	300
	ultrazvuk	[min]	5	5	5
mikrovlnný ohřev	ohřívání V	[ml]	20	20	20
	výkon	[%]	50	50	50
	t_{\max}	[$^{\circ}$ C]	203	203	204
	p_{\max}	[bar]	35	36	36

Tabulka 18: srovnání výsledků měření vzorků na DC před a po modifikaci zlatem

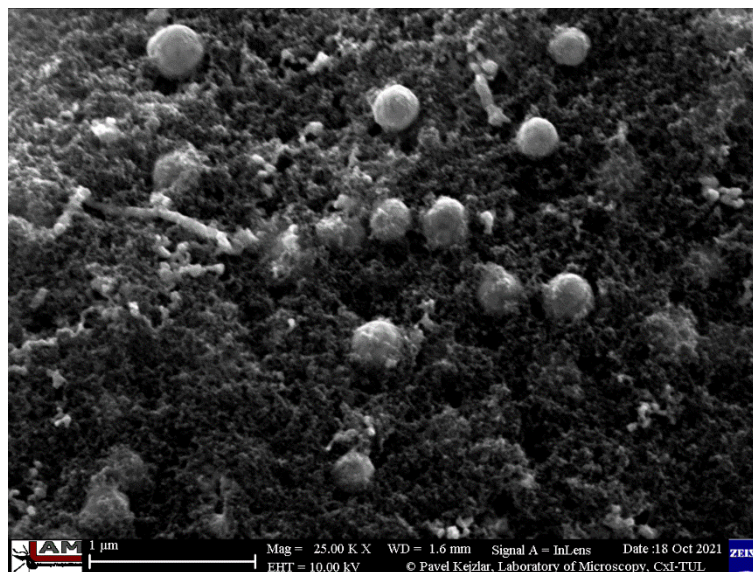
označení		ZC_A	ZC_B	ZC_C
DC před modifikací zlatem	maximum peak [nm]	94,4	96,7	108,4
	pološířka [nm]	85,5	84,1	86,5
	medián [nm]	98,7	100,4	116,3
	index polydisperzity	1,71	1,60	1,48
DC po modifikaci zlatem	maximum peak [nm]	50,5	50,9	51,4
	pološířka [nm]	42,2	35,4	30,5
	medián [nm]	50,7	53,7	55,8
	index polydisperzity	1,66	1,54	1,35

Z dat (tabulka 18) je patrné, že částice před modifikací zlatem mají určitou distribuci velikostí, která se po modifikaci zlatem posune k nižším hodnotám. Pravděpodobně dochází k tomu, že modifikace zlatem způsobí rozpad shluků a současně omezuje jejich opětovné vytvoření. Z výsledků lze také pozorovat výrazné zmenšení pološířky a indexu polydisperzity, což z pohledu případného využití Au@MNPs jsou kladná zjištění korespondující s literaturou. [11]

Na snímcích (obrázek 18 a obrázek 19) jsou zobrazeny zlatem modifikované magnetické částice. Pro zvýraznění přítomnosti zlatých nanočástic navázaných na povrchu je obrázek 18 zobrazen v chemickém kontrastu. V případě většího přiblížení (obrázek 19) můžeme na povrchu pozorovat přítomnost zbytků citrátu sodného.



Obrázek 18: elektronový snímek Au@MNPs v zobrazení chemického kontrastu



Obrázek 19: povrch zlatem modifikovaných částic

3.6.2 Jednokroková syntéza Au@MNPs

Metoda jednokrokové syntézy Au@MNPs spočívala v přidavku redukčního činidla spolu s prekurzorem zlata do roztoku ještě před vytvořením vlastních magnetických částic kobalt feritu. Následně byl celý objem směsi vystaven mikrovlnnému ohřevu pouze jednou. Ke vzniku a vazbě zlata, tak docházelo již během vzniku magnetických částic při dehydrataci koprecipitátu. Tento postup syntézy Au@MNPs byl použit pro obě redukční činidla a různý stechiometrický poměr citrátu sodného vůči prekurzoru zlata. Odkoušen byl efekt přidavku obou redukčních činidel a prekurzoru zlata před a po koprecipitaci.

3.6.2.1 Stechiometrický poměr citrátu sodného a zlata

Odborná literatura popisuje, že způsob pokryvu magnetických částic zlatem se odvíjí od poměru látkových množství mezi magnetickými jádry a prekurzorem zlata. Tento poměru také ovlivňuje tloušťku vznikající zlaté vrstvy a odráží se i na její kvalitě. [7, 11] Uvádí se, že pro vznik core-shell struktury je nejvhodnější poměr 1:4. [7, 34] Dle Zabetakise a spol. [43] a Frense [70] poměr mezi citrátem sodným a zlatem v prekurzoru by měl ovlivňovat velikost vznikajících zlatých částic.

Vzorky ZC_D, ZC_E a ZC_F byly připraveny jednokrokovou syntézou s použitím tří různých poměrů citrátu sodného (9 mmol/l) a prekurzoru zlata (9,04 mmol/l Au³⁺).

Tabulka 19: reakční podmínky vzorků Au@MNPs připravených jednokrokovou syntézou s různým poměrem citrátu sodného a prekursoru zlata

označení vzorku		ZC_D	ZC_E	ZC_F	
koprecipitace	funkcionalizace po koprecipitaci				
	V (citrátu sodného)	[μ l]	1000	300	100
	V (kyseliny askorbové)	[μ l]	0	0	0
	V (prekursor zlata)	[μ l]	300	300	300
mikrovlnný ohřev	t_{\max}	[$^{\circ}$ C]	198	201	201
	p_{\max}	[bar]	38	38	38

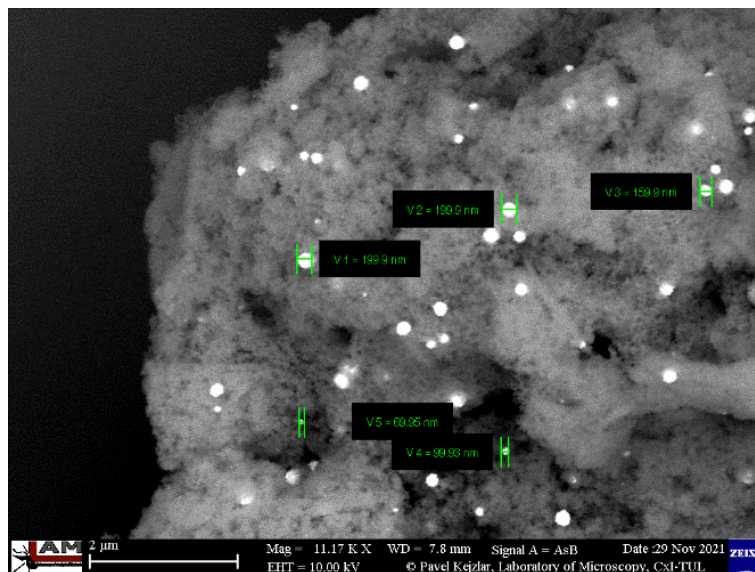
Tabulka 20: výsledky z měření vzorků ZC_D, ZC_E a ZC_F na DC

označení		ZC_D	ZC_E	ZC_F	
DC	maximum peak	[nm]	53,1	42,8	46,0
	pološířka	[nm]	52,2	45,0	38,9
	medián	[nm]	63,0	54,2	49,5
	index polydisperzity		1,51	1,76	1,54

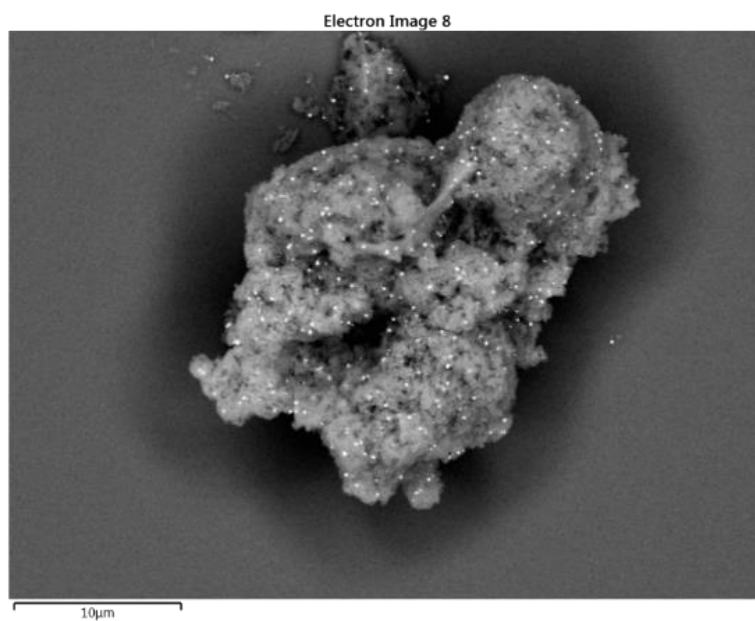
Tabulka 21: výsledky EDX vzorků ZC_D, ZC_E a ZC_F

vzorek	ZC_D		ZC_E		ZC_F	
prvek	atom. [%]	stech. poměr	atom. [%]	stech. poměr	atom. [%]	stech. poměr
O	45,27	2,57	52,98	3,49	40,13	2,01
Fe	35,20	2,00	30,32	2,00	39,89	2,00
Co	17,07	0,97	15,90	1,05	18,80	0,94
Au	2,46	0,14	0,80	0,05	1,18	0,06

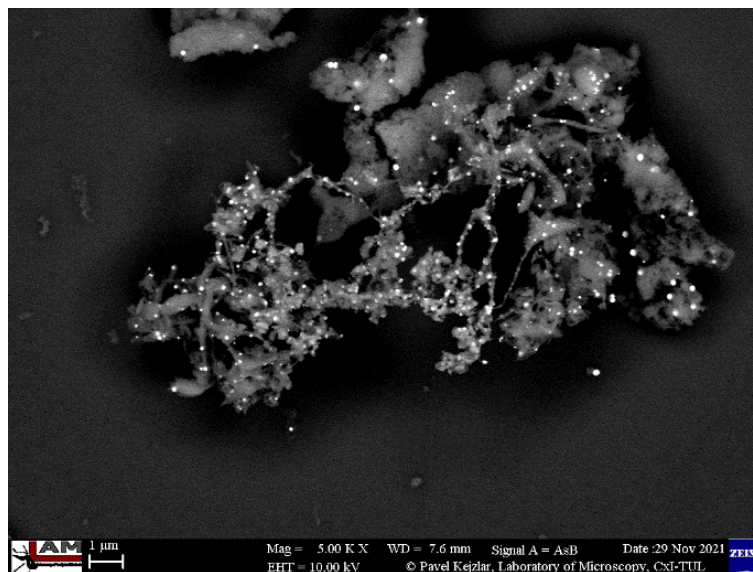
Poměr železa a kobaltu je ve všech případech velice obdobný s prokazatelnou přítomností zlata, jehož zastoupení se dle výsledků v materiálech částic mění v závislosti na použitém množství citrátu. U výsledků (EDX) je však nutné poznamenat, že rozdíl v množství přítomného zlata může být ovlivněn zvoleným místem měření. Při dosažení stechiometrického poměru citrátu sodného a zlata by mělo být navázáno nejvíce zlata na povrchu magnetických částic.



Obrázek 20: snímek Au@MNPs vzorku ZC_E s velikostmi zlatých částic



Obrázek 21: snímek shluku Au@MNPs vzorku ZC_E



Obrázek 22: snímek Au@MNPs vzorku ZC_F v zobrazení chemického kontrastu

Na přiložených elektronových snímcích (obrázek 20, obrázek 21 a obrázek 22) je zdokumentováno, že jednokroková syntéza vede ke vzniku Au@MNPs. Při srovnání parametrů distribučních křivek jako je poloha maxima, pološířka a index polydisperzity mezi vzorky připravenými dvoukrokovým způsobem (tabulka 18) a jednokrokovým způsobem (tabulka 20), bylo zjištěno, že nezávisle na způsobu vznikají produkty s obdobnými parametry. Složení materiálu částic analyzované EDX je také srovnatelné. Výsledky naznačují, že syntézy Au@MNPs dvoukrokovým i jednokrokovým postupem, jsou si rovnocenné. V takovém případě je výhodou jednokrokové syntézy její menší časová náročnost.

3.6.2.2 Porovnání redukčních činidel při jednokrokové syntéze Au@MNPs

Kromě citrátu sodného je také jedním z často používaných redukčních činidel kyselina askorbová. Na rozdíl od citrátu, u kterého redukce probíhá až za zvýšené teploty, kyselina askorbová umožňuje vznik zlatých částic i za laboratorních teplot. Pro porovnání vlivu redukčních činidel na vznik Au@MNPs byly použity dávky citrátu sodného (9 mmol/l) a kyseliny askorbové (10 mmol/l) o objemech 100 a 300 μ l.

Tabulka 22: reakční podmínky vzorků s citrátem sodným a kyselinou askorbovou

označení vzorku		ZC_G	ZC_H	ZA_I	ZA_J	
koprecipitace	funkcionalizace po koprecipitaci					
	V (citrátu sodného)	[μ l]	300	100	0	0
	V (kyseliny askorbové)	[μ l]	0	0	100	300
	V (prekurzor zlata)	[μ l]	300	300	300	300
mikrovlnný ohřev	t_{\max}	[$^{\circ}$ C]	201	201	202	202
	p_{\max}	[bar]	38	38	36	38

Tabulka 23: výsledky EDX vzorků ZC_G, ZC_H, ZA_I a ZA_J

vzorek	ZC_G		ZC_H		ZA_I		ZA_J	
prvek	atom. [%]	stech. poměr	atom. [%]	stech. poměr	atom. [%]	stech. poměr	atom. [%]	stech. poměr
O	52,98	3,49	40,13	2,01	47,26	2,76	44,44	2,52
Fe	30,32	2,00	39,89	2,00	34,23	2,00	35,30	2,00
Co	15,90	1,05	18,80	0,94	17,51	1,02	18,43	1,04
Au	0,80	0,05	1,18	0,06	0,99	0,06	1,83	0,10

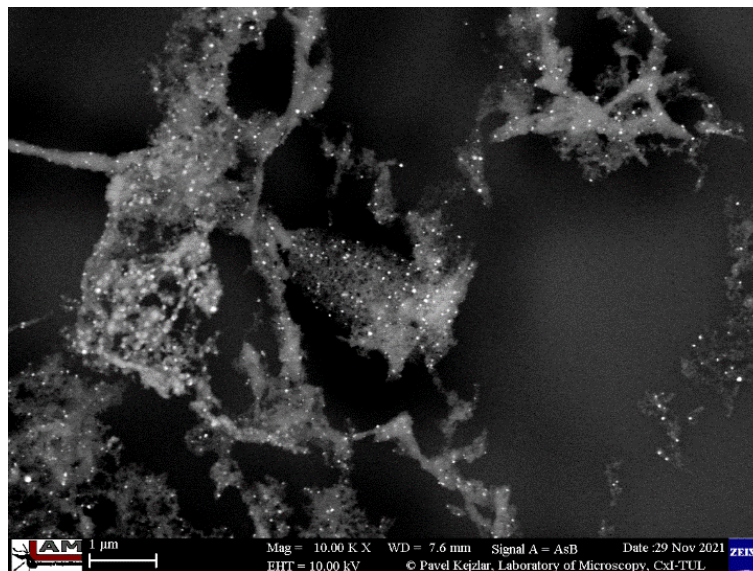
Z výsledků měření EDX je možno pozorovat, že i u těchto připravených částic zůstal zachován téměř shodný poměr kobaltu a železa jako by měl být ve struktuře kobalt feritu. Byla prokázána přítomnost zlata, jehož množství může ovlivňovat místo analýzy EDX.

Tabulka 24: výsledky měření na DC vzorků ZC_G, ZC_H, ZA_I a ZA_J

označení		ZC_G	ZC_H	ZA_I	ZA_J	
DC	maximum peak	[nm]	42,8	46,0	56,2	51,4
	pološířka	[nm]	45,0	38,9	55,5	71,0
	medián	[nm]	54,2	49,5	66,7	90,7
	index polydisperzity		1,76	1,54	1,59	2,25

Na výsledcích DC jsou pozorovatelné dva rozdílné trendy. S rostoucím množstvím použitých redukčních činidel pravděpodobně dochází ke snížení velikosti částic. Index polydisperzity a pološířka vykazují opačný trend. Jejich hodnoty se se vzrůstající koncentrací citrátu sodného a kyseliny askorbové zvyšují.

Z pořízených snímků SEM (obrázek 23 a příloha c) je pozorovatelné ovlivnění velikosti zlatých částic redukčními činidly. Projevuje se trend, kdy s rostoucí dávkou použitého činidla klesá velikost zlatých částic na povrchu MNPs. Použití obou redukčních činidel na přípravu Au@MNPs se zdá být podobné.



Obrázek 23: snímek Au@MNPs připravených pomocí kyseliny askorbové vzorku ZA_I

3.6.2.3 Záměna pořadí dávkování při přípravě Au@MNPs

Přítomnost redukčního činidla a zlatého prekursoru v reakčním prostředí před začátkem koprecipitace by mohla způsobit, že dojde k „uzavření“ těchto látek uvnitř koprecipitátu. V případě použití kyseliny askorbové proběhne vznik zlatých částic téměř okamžitě a mohlo by dojít taktéž k jejich „uzavření“ do koprecipitátu. Následný mikrovlnný ohřev by způsobil dehydrataci koprecipitátu a vznik kobalt feritových částic v obou případech modifikovaných zlatem. Z tohoto důvodu bylo odzkoušeno, jestli záměna pořadí dávkování nějakým způsobem ovlivní vznik Au@MNPs. K tomu byly použity dávky citrátu sodného (9 mmol/l), kyseliny askorbové (10 mmol/l) a prekursoru zlata (9,04 mmol/l) o objemech 300 μ l před a po koprecipitaci.

Tabulka 25: označení vzorků a reakčních podmínek pro srovnání pořadí přísad

označení vzorku		ZC_K	ZC_L	ZA_M	ZA_N	
koprecipitace	modifikace před / po koprecipitaci	po	před	po	před	
	V (citrátu sodného)	[μ l]	300	300	0	0
	V (kyseliny askorbové)	[μ l]	0	0	300	300
	V (prekurzor zlata)	[μ l]	300	300	300	300
mikrovláknový ohřev	t_{\max}	[$^{\circ}$ C]	201	201	202	201
	p_{\max}	[bar]	38	38	38	36

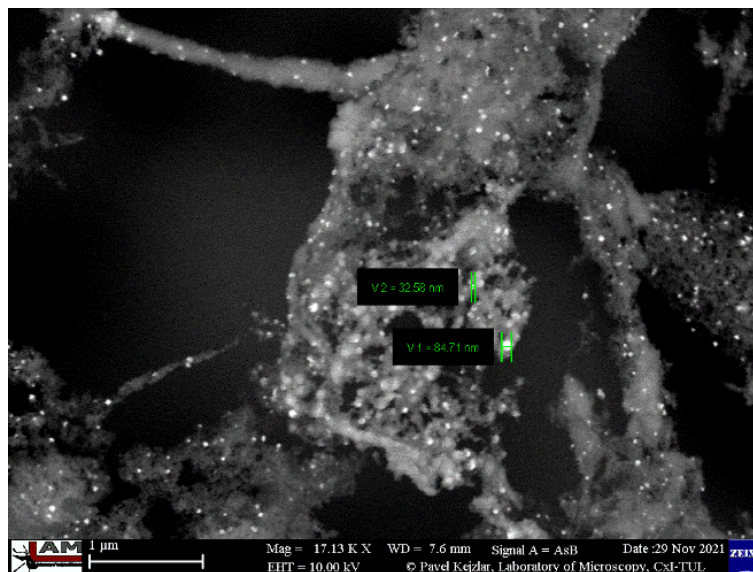
Tabulka 26: prvkové zastoupení ve vzorcích ZC_K, ZC_L, ZA_M a ZA_N

vzorek	ZC_K		ZC_L		ZA_M		ZA_N	
prvek	atom. [%]	stech. poměr	atom. [%]	stech. poměr	atom. [%]	stech. poměr	atom. [%]	stech. poměr
O	52,98	3,49	41,19	2,23	44,44	2,52	51,45	3,40
Fe	30,32	2,00	36,99	2,00	35,30	2,00	30,30	2,00
Co	15,90	1,05	19,99	1,08	18,43	1,04	16,83	1,11
Au	0,80	0,05	1,83	0,10	1,83	0,10	1,42	0,09

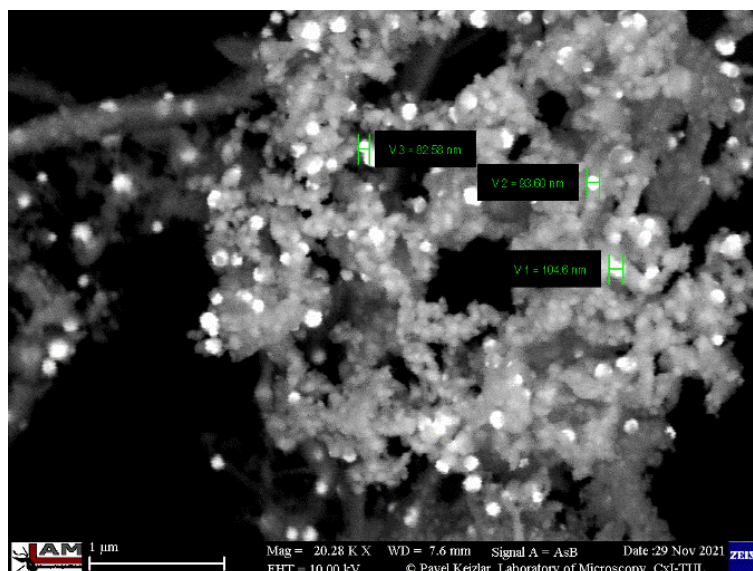
Z porovnání stechiometrických poměrů jednotlivých vzorků nejsou patrné, žádné zásadní rozdíly ani trend.

Tabulka 27: výsledky měření na DC vzorcích ZC_K, ZC_L, ZA_M a ZA_N

označení		ZC_K	ZC_L	ZA_M	ZA_N	
DC	maximum peak	[nm]	42,8	97,8	51,4	103,3
	pološířka	[nm]	45,0	104,9	71,0	112,9
	medián	[nm]	54,2	110,6	90,7	131,7
	index polydisperzity		1,76	1,58	2,25	1,95



Obrázek 25: snímek Au@MNPs vzorku ZC_L



Obrázek 24: snímek Au@MNPs vzorku ZC_L s velikostmi zlatých částic

Analýzou EDX byla opět prokázána přítomnost zlata, jehož množství může být ovlivněno vybraným místem analýzy. U připravených částic zůstal zachován téměř shodný poměr kobaltu a železa jako by měl být ve struktuře kobalt feritu.

Výsledky z DC (tabulka 27) poukazují na to, že pořadí přídavku redukčního činidla s prekurzorem zlata má vliv na vznikající Au@MNPs. Bylo-li redukční činidlo s prekurzorem zlata přidáno po koprecipitaci, došlo ke snížení velikosti částic přibližně o polovinu ve srovnání s přídavkem před koprecipitací. Obdobný trend se projevuje i u hodnot pološířky, avšak v případě indexu polydisperzity je trend opačný.

3.6.2.4 Charakterizace částic magnetometrem

Modifikace magnetických částic zlatem by se měla projevit i na jejich magnetickém chování. Přítomnost zlata, které působí diamagneticky, by měla snížit hodnotu magnetizace. Například pro core-shell strukturu by měl být tento pokles dle Nonkumwonga [61] téměř 25násobný. Zeslabení interakce Au@MNPs s vnějším magnetickým polem oproti MNPs bylo pozorováno již při magnetické separaci, kdy přitažení Au@MNPs k neodymovému magnetu během procesu čištění trvalo podstatně delší dobu. Toto srovnání však bylo neobjektivní a neurčovalo míru magnetizace částic. K objektivnímu posouzení byl použit magnetometr.

Magnetické vlastnosti byly měřeny na dvou vzorcích částic MNPs a na dvou vzorcích částic Au@MNPs, kdy jeden byl připraven s použitím citrátu sodného (9 mmol/l) a druhý s kyselinou askorbovou (10 mmol/l) o stejných dávkách 300 μ l.

Tabulka 28: reakční podmínky vzorků vybraných pro magnetometr

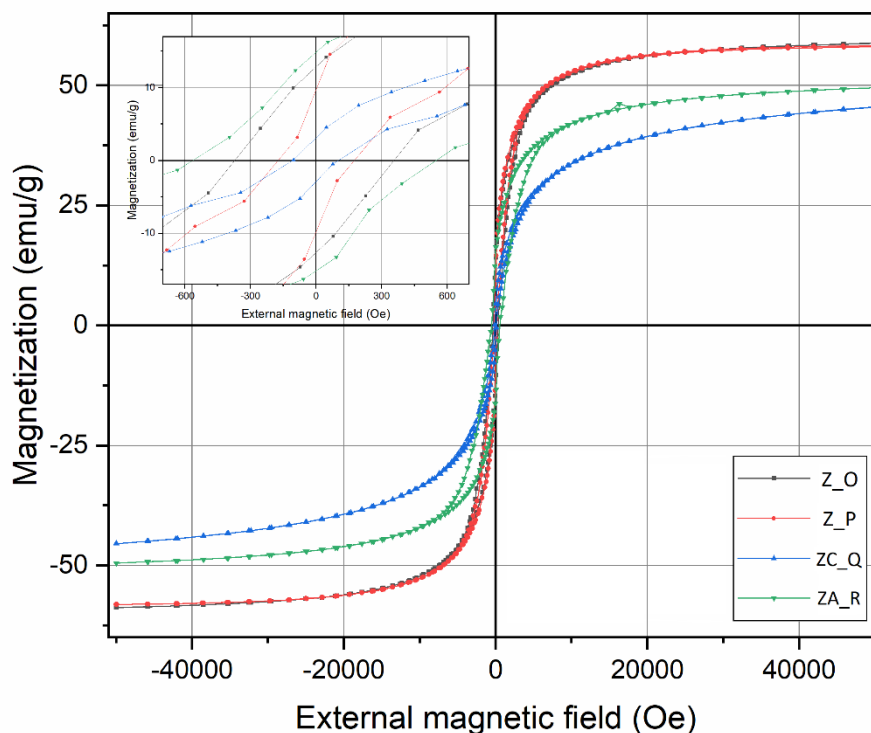
označení vzorku		Z_O	Z_P	ZC_Q	ZA_R	
koprecipitace	přidáno před / po koprecipitaci	-	-	po	po	
	V (citrátu sodného)	[μ l]	0	0	300	0
	V (kyseliny askorbové)	[μ l]	0	0	0	300
	V (prekurzoru zlata)	[μ l]	0	0	300	300
mikrovlnný ohřev	t_{\max}	[$^{\circ}$ C]	203	202	201	202
	p_{\max}	[bar]	35	36	38	38

Tabulka 29: prvkové zastoupení ve vzorcích pro magnetometr

vzorek	Z_O		Z_P		ZC_Q		ZA_R	
	atom. [%]	stech. poměr	atom. [%]	stech. poměr	atom. [%]	stech. poměr	atom. [%]	stech. poměr
O	53,17	3,59	52,00	3,23	52,98	3,49	44,44	2,52
Fe	29,58	2,00	32,18	2,00	30,32	2,00	35,3	2,00
Co	17,25	1,17	15,82	0,98	15,91	1,05	18,43	1,04
Au	0	0	0	0	0,80	0,05	1,83	0,10

Tabulka 30: výsledky měření na DC vzorků pro magnetometr

označení		Z_O	Z_P	ZC_Q	ZA_R	
DC	maximum peak	[nm]	92,5	96,7	42,8	51,4
	pološířka	[nm]	60,7	85,5	45,0	71,0
	medián	[nm]	96,5	98,7	54,2	90,7
	index polydisperzity		1,56	1,60	1,76	2,25



Obrázek 26: hysterezní křivky vzorků Z_O, Z_P, ZC_Q a ZA_R

Obrázek 26 zobrazuje zjištěné hysterezní křivky všech čtyř vzorků změřených při teplotě 300 K (26,85 °C). Hysterezní křivky vzorků Z_O a Z_P nemodifikovaného kobalt feritu se překrývají, což dohromady s výsledky z EDX (Tabulka 29: prvkové zastoupení ve vzorcích pro magnetometr) a DC (Tabulka 30) potvrzuje reprodukovatelný způsob jejich přípravy. Hodnota magnetizace je v souladu s hodnotami uváděnými v literatuře pro obdobné feritové částice [34, 45, 61]. Například dle Lin a Doonga [71] měl jimi připravený Fe_3O_4 podobný průběh hystereze. U vzorků Au@MNPs je patrný výrazný pokles magnetizace, který byl obdobně pozorován i v případě Au@ Fe_3O_4 [71]. Tím se spolu s výsledky z EDX potvrdila přítomnost zlata. K tomuto výsledku je nutné poznamenat, že na průběh hysterezní křivky má kromě množství zlata vliv i velikost kobalt feritových a zlatých částic tvořících Au@MNPs. Částice ZC_Q vykazují nižší hodnotu magnetizace než částice ZA_R, což může být připsáno jejich nižším rozměrům.

4 Závěr

Metodou koprecipitace ve vodném prostředí následovanou dehydratací koprecipitátu za použití mikrovlnného ohřevu byly připraveny magnetické částice kobalt feritu (MNPs) a zlatem modifikované částice kobalt feritu (Au@MNPs). Užití mikrovlnného ohřevu za vysokého tlaku výrazně urychlilo průběh dehydratace a přípravu částic. Jejich struktura, morfologie, složení, distribuce velikostí a magnetické vlastnosti byly charakterizovány Ramanovou spektroskopií, SEM, EDX, diskovou centrifugou a magnetometrem.

Z výsledků provedených měření bylo zjištěno, že produkty tvořily shluky jednotlivých nanočástic o velikostech 10-20 nm. Vznik shluků byl způsoben zejména jejich uchováváním v „neutrálním“ prostředí ultradeionizované vody. Shluky bylo možno částečně destabilizovat homogenizací v ultrazvuku anebo změnou jejich povrchového náboje přidávkem kyseliny chlorovodíkové.

Ukázalo se, že použitá koncentrace iontů kovů v reakčním prostředí zásadně ovlivňuje velikost vznikajících částic. To se projevilo trendem, kdy s rostoucí koncentrací iontů kovů docházelo k nárůstu velikosti, pološířky peaku a hodnoty indexu polydisperzity vznikajících částic v koloidním roztoku.

Rychlost dosažení teploty pro dehydrataci koprecipitátu byla podmíněna použitým výkonem mikrovlnného záření. Při použití nižšího výkonu byl z výsledků zaznamenán trend vzniku větších částic o užší pološířce. Malé rozdíly v naměřených hodnotách mohly být způsobeny nízkým absolutním rozdílem ve výkonu (60 W).

Přítomnost KCl v reakčním prostředí negativně ovlivnila průběh ohřevu a projevila se výrazným zpomalením dosažení reakční teploty. Z hodnot nebylo možno vypočítat žádný vliv na změnu velikosti, pološířky nebo hodnoty indexu polydisperzity. Ze získaných dat vyplývá, že v případě těchto syntéz přítomnost KCl nemá žádný přímý vliv na tvorbu kobalt feritových částic.

Z porovnání způsobů dávkování KOH při koprecipitaci se ukázalo, že bylo nezbytné jednorázovou dávkou srážedla překonat kritickou část nukleace. Pro následný růst částic bylo vhodné zbývající množství srážedla postupně přidávat do reakčního prostředí konstantní rychlostí. Avšak použití nízké rychlosti dávkování KOH ovlivnilo chemické složení vznikajících částic v produktu, kdy mimo kobalt feritu vznikaly i částice nemagnetického hematitu. Jeho vznik byl potvrzen ramanovou spektroskopií a pravděpodobně byl způsoben nezreagovaným β -FeOOH uzavřeným v koprecipitátu. Tento negativní vliv byl odstraněn použitím ultrazvukové lázně před dehydratací koprecipitátu. Touto kombinací vznikl postup, který

zajistil reprodukovatelný vznik kobalt feritových částic. Částice měly podobnou distribuci, téměř identické pološířky a velmi blízké hodnoty maxim peaků. Postup byl vyhodnocen jako vhodný pro přípravu Au@MNPs.

Zlatem modifikované magnetické částice kobalt feritu byly úspěšně připraveny dvoukrokovou syntézou, která je běžně uváděná v literatuře. Pro vznik zlatých částic byl použit jako redukční činidlo citrát sodný. Částice po modifikaci zlatem vykazují poloviční hodnoty velikostí a pološířek než částice před modifikací.

Jednokrokovou syntézou bylo možno s použitím citrátu sodného připravit Au@MNPs se srovnatelnými parametry jako dvoukrokovou syntézou. Na základě výsledků lze obě syntézy považovat za rovnocenné. Zásadní výhodou jedнокrokové syntézy byla její časová úspora. Z příprav Au@MNPs redukčními činidly citrátem sodným a kyselinou askorbovou bylo zjištěno, že stechiometrický poměr mezi redukčním činidlem a zlatem ovlivňuje distribuci velikostí částic. S rostoucí dávkou použitého činidla dochází ke snížení velikosti částic, současně se rozšiřuje jejich distribuce a také klesá i velikost zlatých částic na povrchu MNPs. Použití obou redukčních činidel na přípravu Au@MNPs se zdá být podobné. Dále bylo zjištěno, že pořadí přídavku redukčního činidla s prekurzorem zlata má také vliv na tvorbu Au@MNPs. Pokud bylo redukční činidlo spolu s prekurzorem zlata přidáno po koprecipitaci, pak se snížila velikost částic přibližně o polovinu ve srovnání s přídavkem před koprecipitací. Modifikace magnetických částic zlatem se projevila na hodnotách magnetizace. Přítomnost diamagnetického zlata v Au@MNPs způsobila v porovnání s MNPs její pokles, čímž společně s výsledky z EDX byla potvrzena přítomnost zlata.

Seznam použité literatury

- [1] PETCHAROEN, K. a A. SIRIVAT. Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles via the chemical co-precipitation method. *Materials Science and Engineering: B* [online]. 2012, **177**(5), 421–427. ISSN 09215107. Dostupné z: doi:10.1016/j.mseb.2012.01.003
- [2] HOSNI, N., K. ZEHANI, T. BARTOLI, L. BESSAIS a H. MAGHRAOUI-MEHERZI. Semi-hard magnetic properties of nanoparticles of cobalt ferrite synthesized by the co-precipitation process. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2017, **694**, 1295–1301. ISSN 09258388. Dostupné z: doi:10.1016/j.jallcom.2016.09.252
- [3] PETERNELE, Wilson Sacchi, Victoria MONGE FUENTES, Maria Luiza FASCINELLI, Jaqueline RODRIGUES DA SILVA, Renata Carvalho SILVA, Carolina Madeira LUCCI a Ricardo BENTES DE AZEVEDO. Experimental Investigation of the Coprecipitation Method: An Approach to Obtain Magnetite and Maghemite Nanoparticles with Improved Properties. *Journal of Nanomaterials* [online]. 2014, **2014**, 1–10. ISSN 1687-4110, 1687-4129. Dostupné z: doi:10.1155/2014/682985
- [4] HONG, R.Y., T.T. PAN a H.Z. LI. Microwave synthesis of magnetic Fe₃O₄ nanoparticles used as a precursor of nanocomposites and ferrofluids. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* [online]. 2006, **303**(1), 60–68. ISSN 03048853. Dostupné z: doi:10.1016/j.jmmm.2005.10.230
- [5] HOLLAND, Helber a Mitiko YAMAURA. Synthesis of Magnetite Nanoparticles by Microwave Irradiation and Characterization. 2010, 9.
- [6] WOJNAROWICZ, Jacek, Tadeusz CHUDOBA, Stanisław GIERLOTKA a Witold LOJKOWSKI. Effect of Microwave Radiation Power on the Size of Aggregates of ZnO NPs Prepared Using Microwave Solvothermal Synthesis. *Nanomaterials* [online]. 2018, **8**(5), 343. ISSN 2079-4991. Dostupné z: doi:10.3390/nano8050343
- [7] ZHU, Nan, Haining JI, Peng YU, Jiaqi NIU, M. FAROOQ, M. AKRAM, I. UDEGO, Handong LI a Xiaobin NIU. Surface Modification of Magnetic Iron Oxide Nanoparticles. *Nanomaterials* [online]. 2018, **8**(10), 810. ISSN 2079-4991. Dostupné z: doi:10.3390/nano8100810
- [8] SOLANO, Eduardo, Leonardo PEREZ-MIRABET, Fernando MARTINEZ-JULIAN, Roger GUZMÁN, Jordi ARBIOL, Teresa PUIG, Xavier OBRADORS, Ramón YAÑEZ, Alberto POMAR, Susagna RICART a Josep ROS. Facile and efficient one-pot solvothermal and microwave-assisted synthesis of stable colloidal solutions of MFe₂O₄ spinel magnetic nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research* [online]. 2012, **14**(8), 1034. ISSN 1388-0764, 1572-896X. Dostupné z: doi:10.1007/s11051-012-1034-y
- [9] GUBIN, Sergey P., ed. *Magnetic Nanoparticles* [online]. 1. vyd. B.m.: Wiley, 2009 [vid. 2021-11-20]. ISBN 978-3-527-40790-3. Dostupné z: doi:10.1002/9783527627561
- [10] GUÉNIN, Erwann. *Microwave Engineering of Materials: From Mesoscale to Nanoscale* [online]. 1st edition. New York: Jenny Stanford Publishing, 2016. ISBN 978-981-4669-42-9. Dostupné z: <https://doi.org/10.1201/b19904>
- [11] MORAES SILVA, Saimon, Roya TAVALLAIE, Lydia SANDIFORD, Richard D. TILLEY a J. Justin GOODING. Gold coated magnetic nanoparticles: from preparation to surface

- modification for analytical and biomedical applications. *Chemical Communications* [online]. 2016, **52**(48), 7528–7540. ISSN 1359-7345, 1364-548X. Dostupné z: doi:10.1039/C6CC03225G
- [12] TURTELLI, R Sato, M KRIEGISCH, M ATIF a R GRÖSSINGER. Co-ferrite – A material with interesting magnetic properties. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* [online]. 2014, **60**, 012020. ISSN 1757-8981, 1757-899X. Dostupné z: doi:10.1088/1757-899X/60/1/012020
- [13] CABUIL, Valérie. Magnetic Nanoparticles: Preparation and Properties. In: P SOMASUNDARAN, ed. *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*. 2nd Edition. B.m.: Taylor and Francis, 2006, s. 8032. ISBN 978-0-8493-9615-1.
- [14] *Superparamagnetismus – Aldebaran Glossary* [online]. [vid. 2021-11-20]. Dostupné z: <https://www.aldebaran.cz/glossary/print.php?id=1382>
- [15] LI, Hui, Zhong LU, Gang CHENG, Kaifeng RONG, Fengxi CHEN a Rong CHEN. HEPES-involved hydrothermal synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles and their biological application. *RSC Advances* [online]. 2015, **5**(7), 5059–5067. ISSN 2046-2069. Dostupné z: doi:10.1039/C4RA12536C
- [16] MORJAN, I., R. ALEXANDRESCU, F. DUMITRACHE, R. BIRJEGA, C. FLEACA, I. SOARE, C. R. LUCULESCU, G. FILOTI, V. KUNCER, L. VEKAS, N. C. POPA, G. PRODAN a V. CIUPINA. Iron Oxide-Based Nanoparticles with Different Mean Sizes Obtained by the Laser Pyrolysis: Structural and Magnetic Properties. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* [online]. 2010, **10**(2), 1223–1234. ISSN 15334880. Dostupné z: doi:10.1166/jnn.2010.1863
- [17] POLIEVKOVÁ, Evelína. *Magnetické částice jako analytický nástroj v medicíně*. Brno, 2012. bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně.
- [18] GRUNDL, Tim a Jim DELWICHE. Kinetics of ferric oxyhydroxide precipitation. *Journal of Contaminant Hydrology* [online]. 1993, **14**(1), 71–87. ISSN 01697722. Dostupné z: doi:10.1016/0169-7722(93)90042-Q
- [19] CHIKAN, Viktor a Emily MCLAURIN. Rapid Nanoparticle Synthesis by Magnetic and Microwave Heating. *Nanomaterials* [online]. 2016, **6**(5), 85. ISSN 2079-4991. Dostupné z: doi:10.3390/nano6050085
- [20] *Aerogel.org » Functionalization* [online]. [vid. 2021-11-20]. Dostupné z: <http://www.aerogel.org/?p=1918>
- [21] STÖBER, Werner, Arthur FINK a Ernst BOHN. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *Journal of Colloid and Interface Science* [online]. 1968, **26**(1), 62–69. ISSN 00219797. Dostupné z: doi:10.1016/0021-9797(68)90272-5
- [22] WANG, Jinfeng, Takuya TSUZUKI, Lu SUN a Xungai WANG. Reverse Microemulsion-Mediated Synthesis of SiO₂-Coated ZnO Composite Nanoparticles: Multiple Cores with Tunable Shell Thickness. *ACS Applied Materials & Interfaces* [online]. 2010, **2**(4), 957–960. ISSN 1944-8244, 1944-8252. Dostupné z: doi:10.1021/am100051z
- [23] JANG, Hee Dong, Hankwon CHANG, Yongjae SUH a Kikuo OKUYAMA. Synthesis of SiO₂ nanoparticles from sprayed droplets of tetraethylorthosilicate by the flame

- spray pyrolysis. *Current Applied Physics* [online]. 2006, **6**, Nano Korea 2005 Symposium, e110–e113. ISSN 1567-1739. Dostupné z: doi:10.1016/j.cap.2006.01.021
- [24] CHUN, Malik Wasim Abbas, Razium SOOMRO, Nazar KALWAR, Mehvish ZAHOOR, Ahmet AVCI, Erol PEHLIVAN, Keith HALLAM a Magnus WILLANDER. Carbon quantum dot coated Fe₃O₄ hybrid composites for sensitive electrochemical detection of uric acid. *Microchemical Journal* [online]. 2019, **146**. Dostupné z: doi:10.1016/j.microc.2019.01.034
- [25] LUO, Na, Zhengli YANG, Fenglin TANG, Dan WANG, Min FENG, Xiangjun LIAO a Xiupei YANG. Fe₃O₄/Carbon Nanodot Hybrid Nanoparticles for the Indirect Colorimetric Detection of Glutathione. *ACS Applied Nano Materials* [online]. 2019, **2**(6), 3951–3959. Dostupné z: doi:10.1021/acsanm.9b00854
- [26] WANG, Yan, Youjun GAO, Jie SHAO, Rudolf HOLZE, Zheng CHEN, Yuanxing YUN, Qunting QU a Honghe ZHENG. Ultrasmall Fe₃O₄ nanodots within N-doped carbon frameworks from MOFs uniformly anchored on carbon nanowebs for boosting Li-ion storage. *Journal of Materials Chemistry A* [online]. 2018, **6**(8), 3659–3666. ISSN 2050-7496. Dostupné z: doi:10.1039/C7TA10330A
- [27] SAFFARI, Jilla, Noshin MIR, Davood GHANBARI, Khatereh KHANDAN-BARANI, Alireza HASSANABADI a mohammad reza HOSSEINI-TABATABAEI. Sonochemical synthesis of Fe₃O₄/ZnO magnetic nanocomposites and their application in photocatalytic degradation of various organic dyes. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* [online]. 2015, **26**. Dostupné z: doi:10.1007/s10854-015-3622-y
- [28] LI, Xue-Mei, Gaojie XU a Yue LIU. Magnetic Fe₃O₄ Nanoparticles: Synthesis and Application in Water Treatment. *Nanoscience & Nanotechnology-Asia* [online]. 2011, **1**, 14–24. Dostupné z: doi:10.2174/2210682011101010014
- [29] BORGOHAIN, C a J P BORAH. CoFe₂O₄-Fe₃O₄ bimagnetic heterostructure: a versatile core-shell nanoparticle with magnetically recoverable photocatalytic and self-heating properties. *Materials Research Express* [online]. 2020, **7**(1), 016111. ISSN 2053-1591. Dostupné z: doi:10.1088/2053-1591/ab6493
- [30] SONG, Ying, Jinlei CHEN, Xiaobin YANG, De ZHANG, Yanqiu ZOU, Dejiang NI, Jiaming YE, Zhi YU, Qiang CHEN, Shangzhong JIN a Pei LIANG. Fabrication of Fe₃O₄@Ag magnetic nanoparticles for highly active SERS enhancement and paraquat detection. *Microchemical Journal* [online]. 2022, **173**, 107019. ISSN 0026-265X. Dostupné z: doi:10.1016/j.microc.2021.107019
- [31] ANDERSON, Simon D., Vanessa V. GWENIN a Christopher D. GWENIN. Magnetic Functionalized Nanoparticles for Biomedical, Drug Delivery and Imaging Applications. *Nanoscale Research Letters* [online]. 2019, **14**, 188. ISSN 1931-7573. Dostupné z: doi:10.1186/s11671-019-3019-6
- [32] STEIN, René, Bernhard FRIEDRICH, Marina MÜHLBERGER, Nadine CEBULLA, Eveline SCHREIBER, Rainer TIETZE, Iwona CICHA, Christoph ALEXIOU, Silvio DUTZ, Aldo R. BOCCACCINI a Harald UNTERWEGER. Synthesis and Characterization of Citrate-Stabilized Gold-Coated Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles for Biomedical Applications. *Molecules* [online]. 2020, **25**(19), 4425. ISSN 1420-3049. Dostupné z: doi:10.3390/molecules25194425

- [33] SMITH, McKenzie, Maureen MCKEAGUE a Maria C. DEROSA. Synthesis, transfer, and characterization of core-shell gold-coated magnetic nanoparticles. *MethodsX* [online]. 2019, **6**, 333–354. ISSN 2215-0161. Dostupné z: doi:10.1016/j.mex.2019.02.006
- [34] WANG, Junfeng, Xuezhong WU, Chongwen WANG, Zhen RONG, Hongmei DING, Hui LI, Shaohua LI, Ningsheng SHAO, Peitao DONG, Rui XIAO a Shengqi WANG. Facile Synthesis of Au-Coated Magnetic Nanoparticles and Their Application in Bacteria Detection via a SERS Method. *ACS Applied Materials & Interfaces* [online]. 2016, **8**(31), 19958–19967. ISSN 1944-8244, 1944-8252. Dostupné z: doi:10.1021/acsami.6b07528
- [35] GHORBANI, Marjan, Hamed HAMISHEHKAR, Nasser ARSALANI a Ali Akbar ENTEZAMI. A novel dual-responsive core-crosslinked magnetic-gold nanogel for triggered drug release. *Materials Science and Engineering: C* [online]. 2016, **68**, 436–444. ISSN 09284931. Dostupné z: doi:10.1016/j.msec.2016.06.007
- [36] AIVAZOGLU, E., E. METAXA a E. HRISTOFOROU. Microwave-assisted synthesis of iron oxide nanoparticles in biocompatible organic environment. *AIP Advances* [online]. 2018, **8**(4), 048201. ISSN 2158-3226. Dostupné z: doi:10.1063/1.4994057
- [37] *MFF UK: Oddělení fyziky biomolekul* [online]. [vid. 2021-12-30]. Dostupné z: <http://fu.mff.cuni.cz/biomolecules/problems/sers/>
- [38] BUCHNER, M., K. HÖFLER, B. HENNE, V. NEY a A. NEY. Tutorial: Basic principles, limits of detection, and pitfalls of highly sensitive SQUID magnetometry for nanomagnetism and spintronics. *Journal of Applied Physics* [online]. 2018, **124**(16), 161101. ISSN 0021-8979, 1089-7550. Dostupné z: doi:10.1063/1.5045299
- [39] CASAÑ-PASTOR, Nieves, Pedro GOMEZ-ROMERO a Louis C.W. BAKER. Magnetic measurements with a SQUID magnetometer: Possible artifacts induced by sample-holder off-centering. *Journal of Applied Physics* [online]. 1991, **69**(8), 5088–5090. ISSN 0021-8979, 1089-7550. Dostupné z: doi:10.1063/1.348132
- [40] BROLLO, Maria Eugênia Fortes, Sabino VEINTEMILLAS-VERDAGUER, Cesar Menor SALVÁN a Maria del Puerto MORALES. Key Parameters on the Microwave Assisted Synthesis of Magnetic Nanoparticles for MRI Contrast Agents. *Contrast Media & Molecular Imaging* [online]. 2017, **2017**, 1–13. ISSN 1555-4309, 1555-4317. Dostupné z: doi:10.1155/2017/8902424
- [41] MAŠKARINEC, Jiří. *Příprava částic feritů zinku a kobaltu mikrovlnným ohřevem* [online]. Liberec, 2019. Bakalářská práce. Technická univerzita v Liberci. Dostupné z: https://dspace.tul.cz/bitstream/handle/15240/153276/BPJ.MaskarinecPriprava_castic_feritu_zinku_a_kobaltu_mikrovlnnym_ohrevem.pdf?sequence=1&isAllowed=y
- [42] JAGMINAS, Arūnas, Kęstutis MAŽEIKA, Rokas KONDROTAS, Marija KURTINAITIENĖ, Aldona JAGMINIENĖ a Agnė MIKALAUŠKAITĖ. Functionalization of Cobalt Ferrite Nanoparticles by a Vitamin C-Assisted Covering with Gold. *Nanomaterials and Nanotechnology* [online]. 2014, **4**, 11. ISSN 1847-9804, 1847-9804. Dostupné z: doi:10.5772/58453
- [43] ZABETAKIS, Kara, William E. GHANN, Sanjeev KUMAR a Marie-Christine DANIEL. Effect of high gold salt concentrations on the size and polydispersity of gold

- nanoparticles prepared by an extended Turkevich–Frens method. *Gold Bulletin* [online]. 2012, **45**(4), 203–211. ISSN 2190-7579. Dostupné z: doi:10.1007/s13404-012-0069-2
- [44] PARITI, A, P DESAI, S K Y MADDIRALA, N ERCAL, K V KATTI, X LIANG a M NATH. Superparamagnetic Au-Fe₃O₄ nanoparticles: one-pot synthesis, biofunctionalization and toxicity evaluation. *Materials Research Express* [online]. 2014, **1**(3), 035023. ISSN 2053-1591. Dostupné z: doi:10.1088/2053-1591/1/3/035023
- [45] KOMARNENI, Sridhar, Weiwei HU, Young Dong NOH, Amanda VAN ORDEN, Shouhua FENG, Chengzhen WEI, Huan PANG, Feng GAO, Qingyi LU a Hiroaki KATSUKI. Magnetite syntheses from room temperature to 150°C with and without microwaves. *Ceramics International* [online]. 2012, **38**(3), 2563–2568. ISSN 02728842. Dostupné z: doi:10.1016/j.ceramint.2011.11.027
- [46] KOSTYUKHIN, Egor M., Vera D. NISSENBAUM, Evgeny V. ABKHALIMOV, Alexander L. KUSTOV, Boris G. ERSHOV a Leonid M. KUSTOV. Microwave-Assisted Synthesis of Water-Dispersible Humate-Coated Magnetite Nanoparticles: Relation of Coating Process Parameters to the Properties of Nanoparticles. *Nanomaterials* [online]. 2020, **10**(8), 1558. ISSN 2079-4991. Dostupné z: doi:10.3390/nano10081558
- [47] ZHANG, Bangwei. Principles, Methods, Formation Mechanisms, and Structures of Nanomaterials Prepared in the Liquid Phase. In: *Physical Fundamentals of Nanomaterials* [online]. B.m.: Elsevier, 2018 [vid. 2022-02-22], s. 71–111. ISBN 978-0-12-410417-4. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-410417-4.00003-4
- [48] DE MOURA, Edmilson M., Marco A. S. GARCIA, Renato V. GONÇALVES, Pedro K. KIYOHARA, Renato F. JARDIM a Liane M. ROSSI. Gold nanoparticles supported on magnesium ferrite and magnesium oxide for the selective oxidation of benzyl alcohol. *RSC Advances* [online]. 2015, **5**(20), 15035–15041. ISSN 2046-2069. Dostupné z: doi:10.1039/C4RA16159A
- [49] SUVARNA, Saritha, Ujjal DAS, Sunil KC, Snehasis MISHRA, Mathummal SUDARSHAN, Krishna Das SAHA, Sanjit DEY, Anindita CHAKRABORTY a Y. NARAYANA. Synthesis of a novel glucose capped gold nanoparticle as a better theranostic candidate. *PLOS ONE* [online]. 2017, **12**(6), e0178202. ISSN 1932-6203. Dostupné z: doi:10.1371/journal.pone.0178202
- [50] LEUNG, Ken Cham-Fai, Shouhu XUAN, Xiaoming ZHU, Dawei WANG, Chun-Pong CHAK, Siu-Fung LEE, Watson K.-W. HO a Berton C.-T. CHUNG. Gold and iron oxide hybrid nanocomposite materials. *Chem. Soc. Rev.* [online]. 2012, **41**(5), 1911–1928. ISSN 0306-0012, 1460-4744. Dostupné z: doi:10.1039/C1CS15213K
- [51] DREADEN, Erik C., Alaaldin M. ALKILANY, Xiaohua HUANG, Catherine J. MURPHY a Mostafa A. EL-SAYED. The golden age: gold nanoparticles for biomedicine. *Chem. Soc. Rev.* [online]. 2012, **41**(7), 2740–2779. ISSN 0306-0012, 1460-4744. Dostupné z: doi:10.1039/C1CS15237H
- [52] KVÍTEK, Ej a Petr SLEPI. NANOSTRUKTURY ZLATA: PŘÍPRAVA, VLASTNOSTI A VYBRANÉ APLIKACE. *Chem. Listy*. 2016, 9.
- [53] LIZ-MARZÁN, Luis M. Nanometals: Formation and Color*. In: Luis LIZ-MARZÁN, ed. *Colloidal Synthesis of Plasmonic Nanometals* [online]. 1. vyd. B.m.: Jenny Stanford

Publishing, 2020 [vid. 2022-02-20], s. 1–13. ISBN 978-0-429-29518-8. Dostupné z: doi:10.1201/9780429295188-1

- [54] DEHSARI, Hamed Sharifi, Anielen Halda RIBEIRO, Bora ERSÖZ, Wolfgang TREMEL, Gerhard JAKOB a Kamal ASADI. Effect of precursor concentration on size evolution of iron oxide nanoparticles. *CrystEngComm* [online]. 2017, **19**(44), 6694–6702. Dostupné z: doi:10.1039/C7CE01406F
- [55] THAPA, Deepa, V.R PALKAR, M.B KURUP a S.K MALIK. Properties of magnetite nanoparticles synthesized through a novel chemical route. *Materials Letters* [online]. 2004, **58**(21), 2692–2694. ISSN 0167577X. Dostupné z: doi:10.1016/j.matlet.2004.03.045
- [56] WILLIAMSON, Curtis B., Douglas R. NEVERS, Tobias HANRATH a Richard D. ROBINSON. Prodigious Effects of Concentration Intensification on Nanoparticle Synthesis: A High-Quality, Scalable Approach. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 2015, **137**(50), 15843–15851. ISSN 0002-7863, 1520-5126. Dostupné z: doi:10.1021/jacs.5b10006
- [57] CHOI, Wonseop, Uday MAHAJAN, Seung-Mahn LEE, Jeremiah ABIADE a Rajiv SINGH. Effect of Slurry Ionic Salts at Dielectric Silica CMP. *Journal of The Electrochemical Society - J ELECTROCHEM SOC* [online]. 2004, **151**. Dostupné z: doi:10.1149/1.1644609
- [58] MINGOS, D. Michael P. a David R. BAGHURST. Tilden Lecture. Applications of microwave dielectric heating effects to synthetic problems in chemistry. *Chemical Society Reviews* [online]. 1991, **20**(1), 1. ISSN 0306-0012, 1460-4744. Dostupné z: doi:10.1039/cs9912000001
- [59] GALEMA, Saskia A. Microwave chemistry. *Chemical Society Reviews* [online]. 1997, **26**(3), 233. ISSN 0306-0012, 1460-4744. Dostupné z: doi:10.1039/cs9972600233
- [60] CHINNASAMY, C.N., B. JEYADEVAN, O. PERALES-PEREZ, K. SHINODA, K. TOHJI a A. KASUYA. Growth dominant co-precipitation process to achieve high coercivity at room temperature in CoFe/sub 2/O/sub 4/ nanoparticles. *IEEE Transactions on Magnetics* [online]. 2002, **38**(5), 2640–2642. ISSN 0018-9464. Dostupné z: doi:10.1109/TMAG.2002.801972
- [61] NONKUMWONG, Jeeranan, Phakkhananan PAKAWANIT, Angkana WIPATANAWIN, Pongsakorn JANTARATANA, Supon ANANTA a Laongnuan SRISOMBAT. Synthesis and cytotoxicity study of magnesium ferrite-gold core-shell nanoparticles. *Materials Science and Engineering: C* [online]. 2016, **61**, 123–132. ISSN 09284931. Dostupné z: doi:10.1016/j.msec.2015.12.021
- [62] KURIAN, Manju, Smitha THANKACHAN, Divya S. NAIR, Aswathy E. K., Aswathy BABU, Arathy THOMAS a Binu KRISHNA K. T. Structural, magnetic, and acidic properties of cobalt ferrite nanoparticles synthesised by wet chemical methods. *Journal of Advanced Ceramics* [online]. 2015, **4**(3), 199–205. ISSN 2226-4108, 2227-8508. Dostupné z: doi:10.1007/s40145-015-0149-x
- [63] DE VICENTE, J., A. V. DELGADO, R. C. PLAZA, J. D. G. DURÁN a F. GONZÁLEZ-CABALLERO. Stability of Cobalt Ferrite Colloidal Particles. Effect of pH and Applied Magnetic Fields. *Langmuir* [online]. 2000, **16**(21), 7954–7961. ISSN 0743-7463, 1520-5827. Dostupné z: doi:10.1021/la0003490

- [64] BABES, Lucia, Benoît DENIZOT, Gisèle TANGUY, Jean Jacques LE JEUNE a Pierre JALLET. Synthesis of Iron Oxide Nanoparticles Used as MRI Contrast Agents: A Parametric Study. *Journal of Colloid and Interface Science* [online]. 1999, **212**(2), 474–482. ISSN 00219797. Dostupné z: doi:10.1006/jcis.1998.6053
- [65] ALREHAILY, L, Jiju JOSEPH, Mark BIESINGER, David GUZONAS a Jungsook WREN. Gamma-radiolysis-assisted cobalt oxide nanoparticle formation. *Physical chemistry chemical physics : PCCP* [online]. 2012, **15**. Dostupné z: doi:10.1039/c2cp43094k
- [66] MACKAY, A. L. β -Ferric Oxyhydroxide. *Mineralogical magazine and journal of the Mineralogical Society* [online]. 1960, **32**(250), 545–557. ISSN 0369-0148. Dostupné z: doi:10.1180/minmag.1960.032.250.04
- [67] AHRBERG, Christian D., Ji WOOK CHOI a Bong GEUN CHUNG. Automated droplet reactor for the synthesis of iron oxide/gold core-shell nanoparticles. *Scientific Reports* [online]. 2020, **10**(1), 1737. ISSN 2045-2322. Dostupné z: doi:10.1038/s41598-020-58580-9
- [68] ZHAO, Pengxiang, Na LI a Didier ASTRUC. State of the art in gold nanoparticle synthesis. *Coordination Chemistry Reviews* [online]. 2013, **257**(3–4), 638–665. ISSN 00108545. Dostupné z: doi:10.1016/j.ccr.2012.09.002
- [69] CHINH, Vu, Giorgio SPERANZA, Claudio MIGLIARESI, Nguyen CHUC, Vu MINH TAN a Phuong NGUYEN-TRI. Synthesis of Gold Nanoparticles Decorated with Multiwalled Carbon Nanotubes (Au-MWCNTs) via Cysteaminium Chloride Functionalization. *Scientific Reports* [online]. 2019, **9**. Dostupné z: doi:10.1038/s41598-019-42055-7
- [70] FRENS, G. Controlled Nucleation for the Regulation of the Particle Size in Monodisperse Gold Suspensions. *Nature Physical Science* [online]. 1973, **241**(105), 20–22. ISSN 0300-8746, 2058-1106. Dostupné z: doi:10.1038/physci241020a0
- [71] LIN, Fang Hsin a Reuy An DOONG. Synthesis of Ferrite Nanoparticle and Ferrite-Gold Heterostructures. *Advanced Materials Research* [online]. 2010, **123–125**, 251–255. ISSN 1662-8985. Dostupné z: doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.123-125.251

Seznam obrázků

Obrázek 1: znázornění krystalové struktury feritu – modré čtyřstěny odpovídají tetraedrickým a zelené osmistěny oktaedrickým pozicím, umístění kyslíku je znázorněné červeně [12].....	11
Obrázek 2: Částicová struktura: core-shell, core-satellite a dumbbell [30].....	18
Obrázek 3: schématické znázornění obou metod pokrývání nanočástic zlatem [7]	19
Obrázek 4: znázornění funkcionalizace magnetické částice zlatými částicemi [7].....	20
Obrázek 5: teflonový reaktor.....	25
Obrázek 6: koprecipitační aparatura	28
Obrázek 7: aplikace ovládající mikrovlnný mineralizátor.....	29
Obrázek 8: snímek povrchu jednoho ze vzorků z Ramanova mikroskopu.....	32
Obrázek 9: znázornění odlišené velikosti jednotlivých částic a shluků částic	33
Obrázek 10: srovnání distribučních křivek vzorků před a po přidavku HCl	34
Obrázek 11: ramanova spektra produktů A, B, C a referenční spektrum kobalt feritu.....	36
Obrázek 12: SEM snímek částic vzorku A.....	36
Obrázek 13: ramanova spektra produktů G, H, I a J a referenčního kobalt feritu.....	41
Obrázek 14: elektronový snímek částic vzorku G.....	42
Obrázek 15: znázornění zabarvení roztoku hematitem.....	46
Obrázek 16: srovnání ramanových spekter produktů Q, R a S s referenčními spektry hematitu a kobalt feritu	47
Obrázek 17: snímek částic vzorku R.....	48
Obrázek 18: elektronový snímek Au@MNPs v zobrazení chemického kontrastu	51
Obrázek 19: povrch zlatem modifikovaných částic.....	52
Obrázek 20: snímek Au@MNPs vzorku ZC_E s velikostmi zlatých částic	54
Obrázek 21: snímek shluku Au@MNPs vzorku ZC_E.....	54
Obrázek 22: snímek Au@MNPs vzorku ZC_F v zobrazení chemického kontrastu	55
Obrázek 23: snímek Au@MNPs připravených pomocí kyseliny askorbové vzorku ZA_I.....	57
Obrázek 25: snímek Au@MNPs vzorku ZC_L s velikostmi zlatých částic.....	59
Obrázek 24: snímek Au@MNPs vzorku ZC_L.....	59
Obrázek 26: hysterezní křivky vzorků Z_O, Z_P, ZC_Q a ZA_R.....	61

Seznam grafů

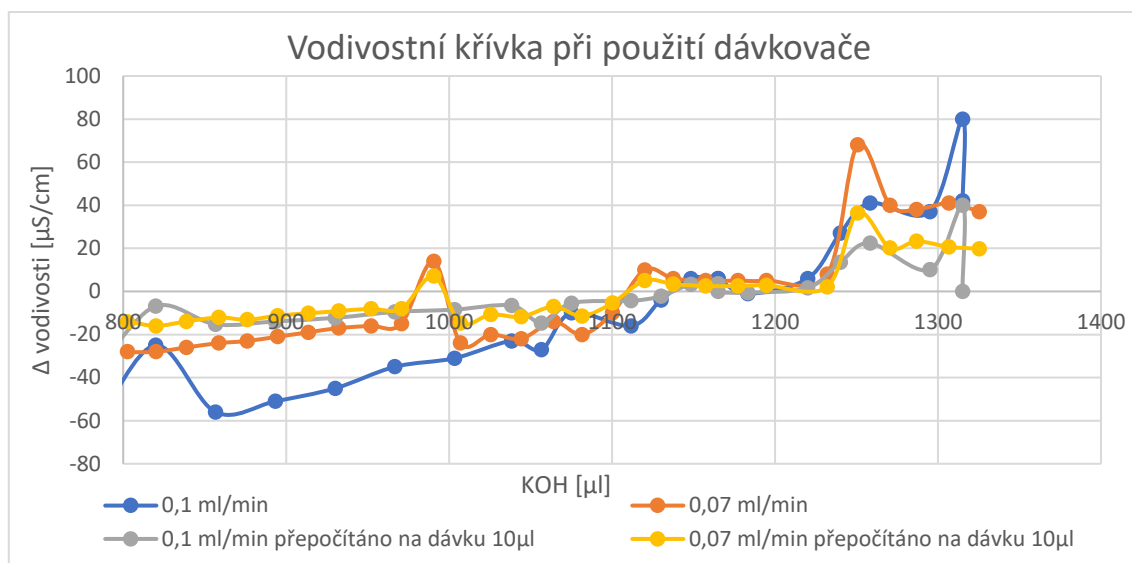
Graf 1: distribuční křivky opakovatelnosti měření na DC	33
Graf 2: srovnání normovaných distribučních křivek produktů A, B a C.....	37
Graf 3: vývoj teploty v čase pro různá nastavení výkonu ohřevu.....	38
Graf 4: vliv koncentrace KCl na růst teploty.....	40
Graf 5: porovnání normovaných distribuční křivek produktů G, H, I a J.....	42
Graf 6: porovnání normovaných distribučních křivek vzorků Q, R a S.....	49

Seznam tabulek

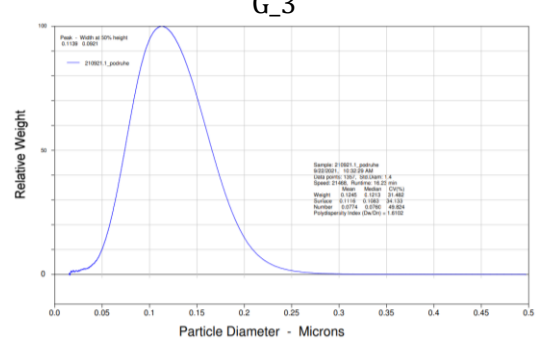
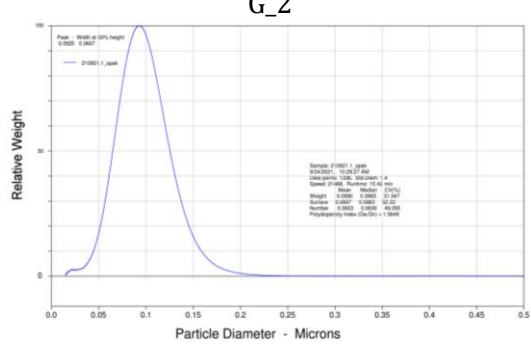
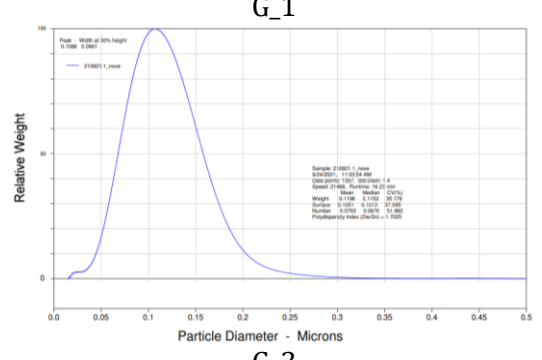
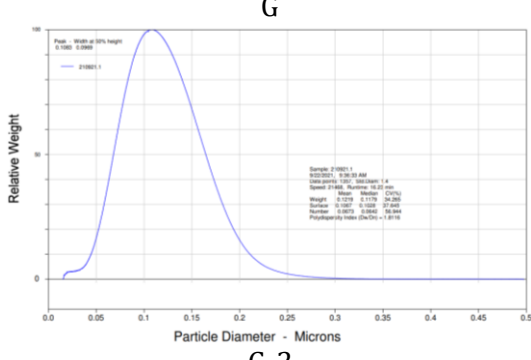
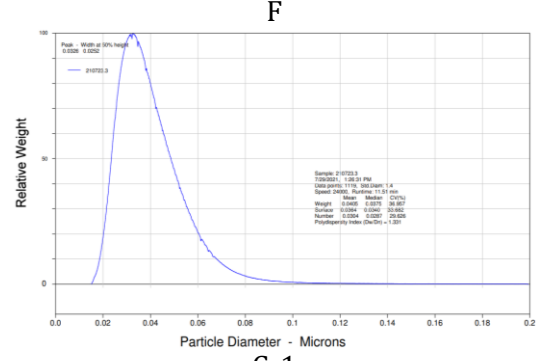
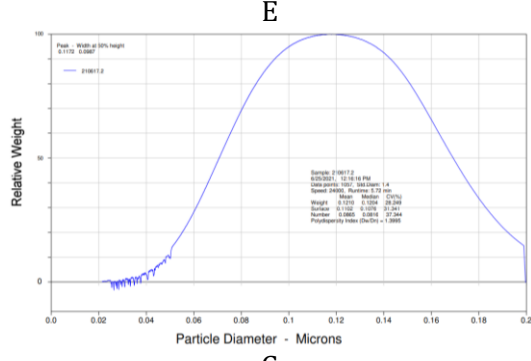
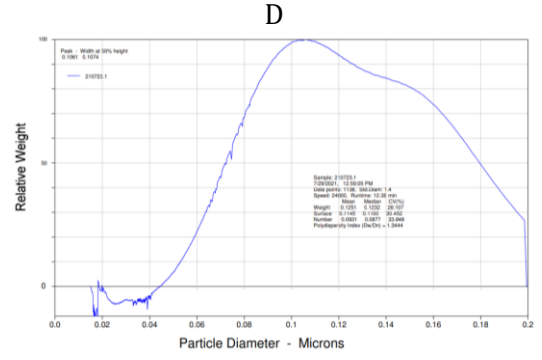
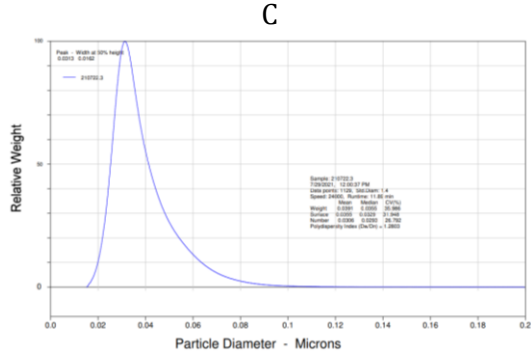
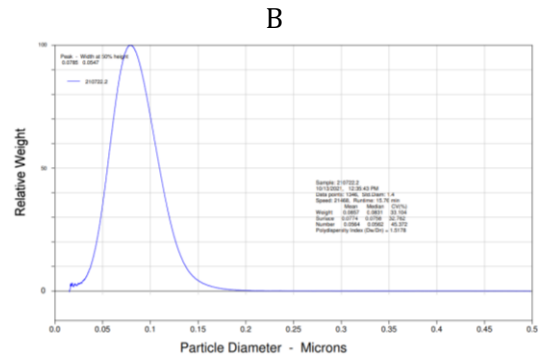
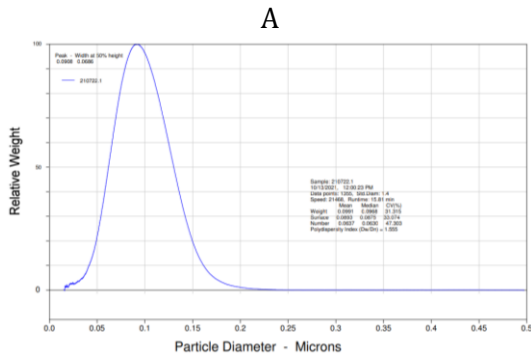
Tabulka 1: Základní metody přípravy nanočástic oxidů železa [7]	13
Tabulka 2: charakteristika výchozích látek	25
Tabulka 3: koncentrace zásobních roztoků iontů kovů	26
Tabulka 4: charakterizace prekurzoru iontů kovů	26
Tabulka 5: reakční podmínky vzorků z odlišné koncentrace prekurzoru	35
Tabulka 6: koncentrace iontů kovů v reakčním médiu před zahájením koprecipitace	35
Tabulka 7: výsledky z měření vzorků A, B a C na DC a SEM	37
Tabulka 8: reakční podmínky vzorků pro různá nastavení výkonu	38
Tabulka 9: výsledky z DC pro produkty D, E a F	39
Tabulka 10: uvedení reakčních podmínek vzorků s KCl v reakčním prostředí	40
Tabulka 11: výsledky z měření vzorků G, H, I a J na DC a SEM	41
Tabulka 12: uvedení reakčních podmínek pro jednotlivé způsoby dávkování KOH	44
Tabulka 13: výsledky z měření vzorků K, L, M, N, O a P na DC	45
Tabulka 14: výsledky testu opakovatelnosti přípravy vzorku P	45
Tabulka 15: reakční podmínky vzorků s použitím ultrazvuku	47
Tabulka 16: výsledky z měření vzorků Q, R a S na DC	48
Tabulka 17: reakční podmínky vzorků dvoukrokové syntézy Au@MNPs	50
Tabulka 18: srovnání výsledků měření vzorků na DC před a po modifikaci zlatem	51
Tabulka 19: reakční podmínky vzorků Au@MNPs připravených jednokrokovou syntézou s různým poměrem citrátu sodného a prekurzoru zlata	53
Tabulka 20: výsledky z měření vzorků ZC_D, ZC_E a ZC_F na DC	53
Tabulka 21: výsledky EDX vzorků ZC_D, ZC_E a ZC_F	53
Tabulka 22: reakční podmínky vzorků s citrátem sodným a kyselinou askorbovou	56
Tabulka 23: výsledky EDX vzorků ZC_G, ZC_H, ZA_I a ZA_J	56
Tabulka 24: výsledky měření na DC vzorků ZC_G, ZC_H, ZA_I a ZA_J	56
Tabulka 25: označení vzorků a reakčních podmínek pro srovnání pořadí přísad	58
Tabulka 26: prvkové zastoupení ve vzorcích ZC_K, ZC_L, ZA_M a ZA_N	58
Tabulka 27: výsledky měření na DC vzorků ZC_K, ZC_L, ZA_M a ZA_N	58
Tabulka 28: reakční podmínky vzorků vybraných pro magnetometr	60
Tabulka 29: prvkové zastoupení ve vzorcích pro magnetometr	60
Tabulka 30: výsledky měření na DC vzorků pro magnetometr	61

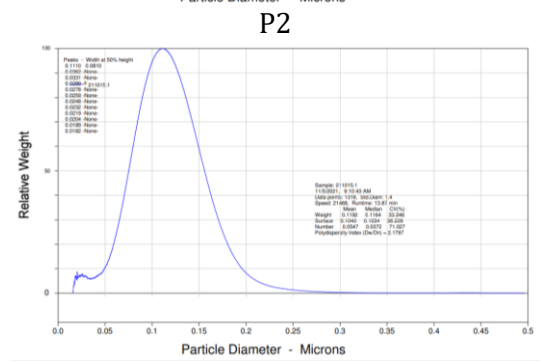
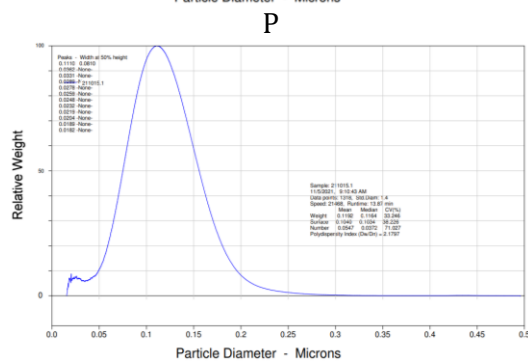
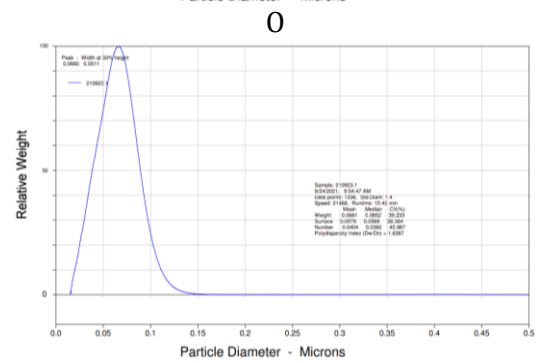
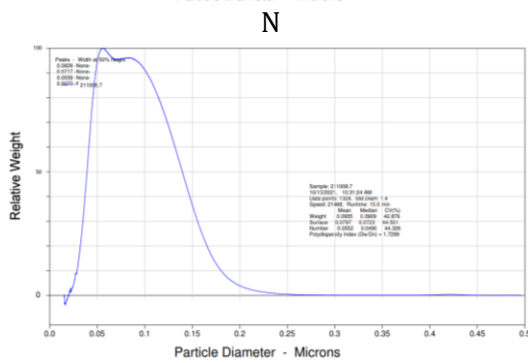
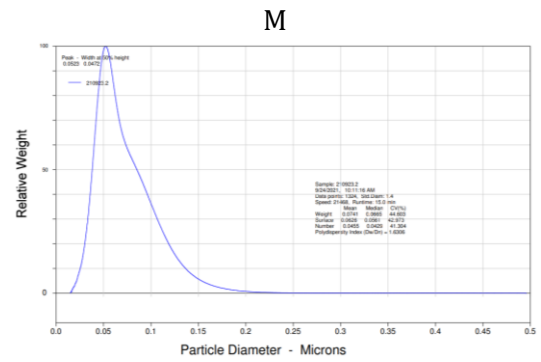
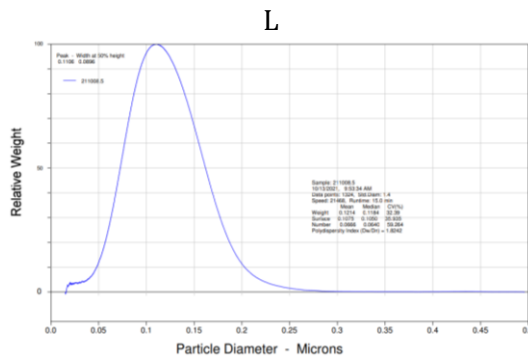
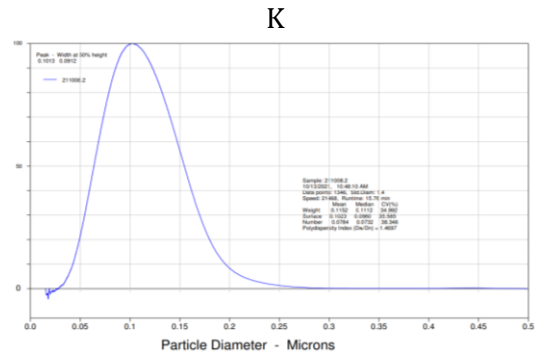
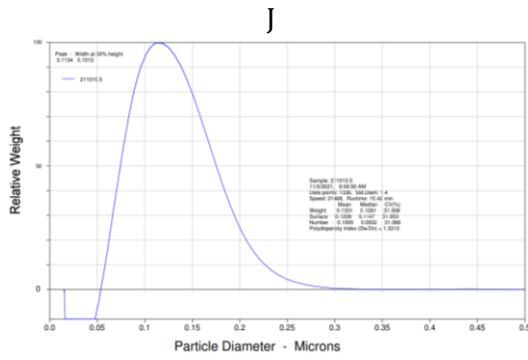
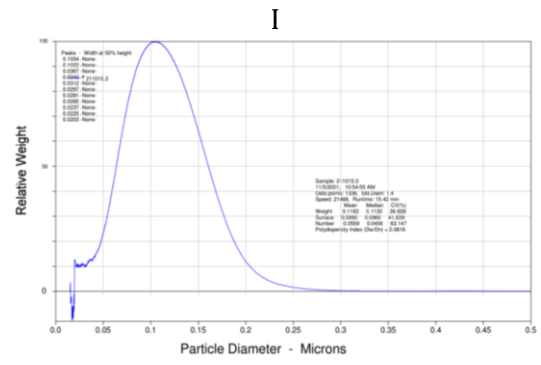
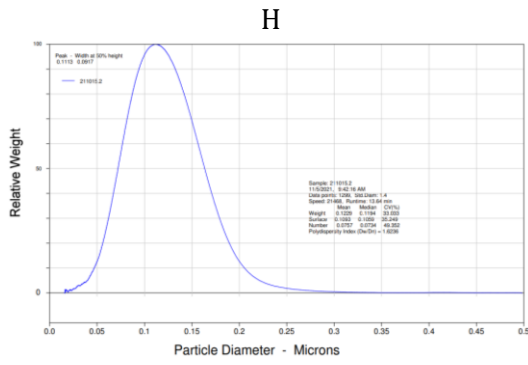
Přílohy

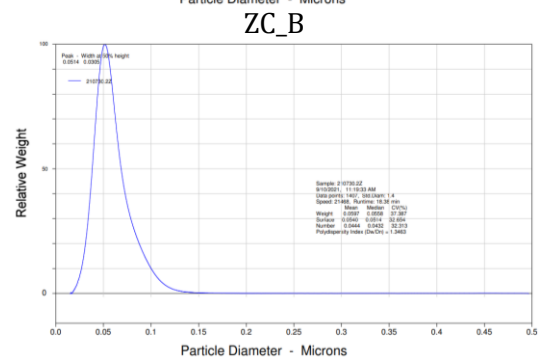
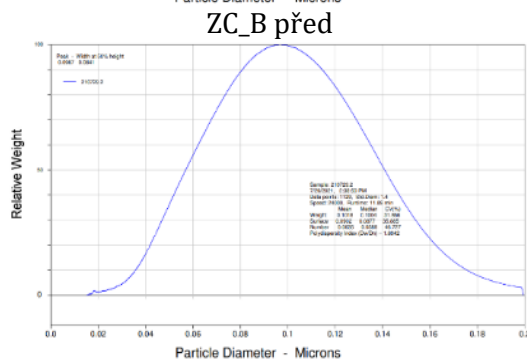
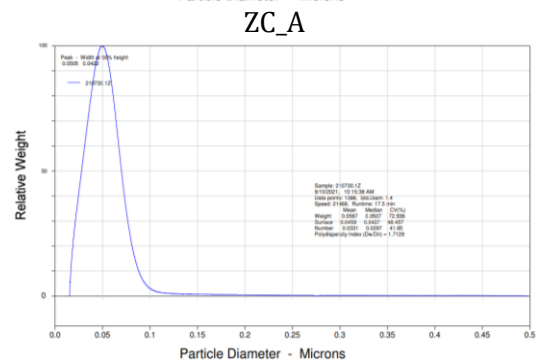
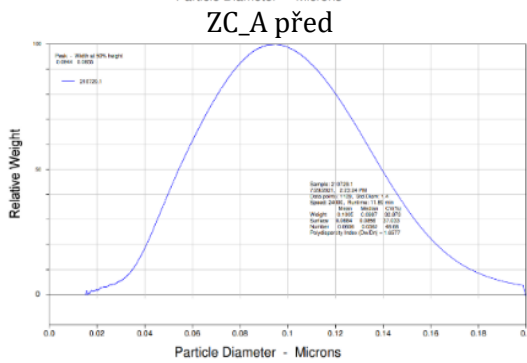
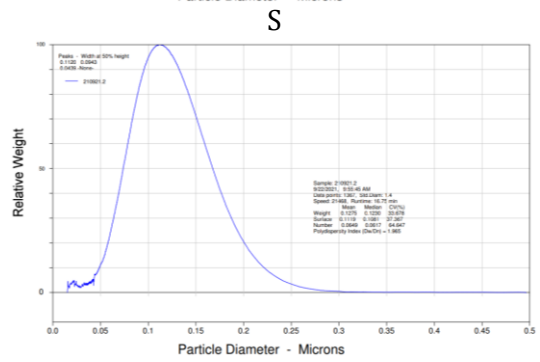
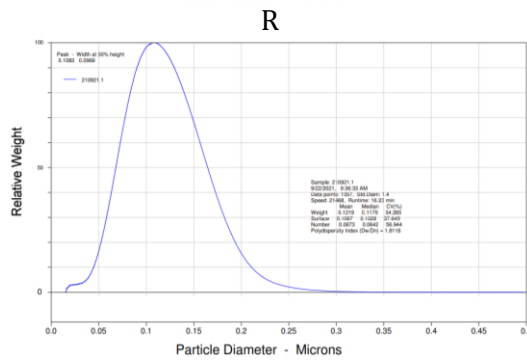
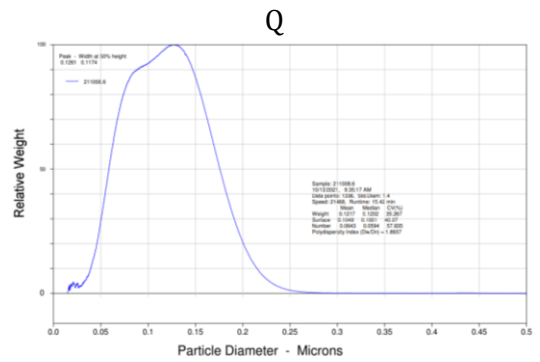
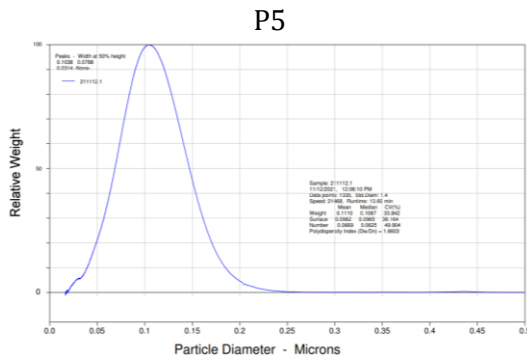
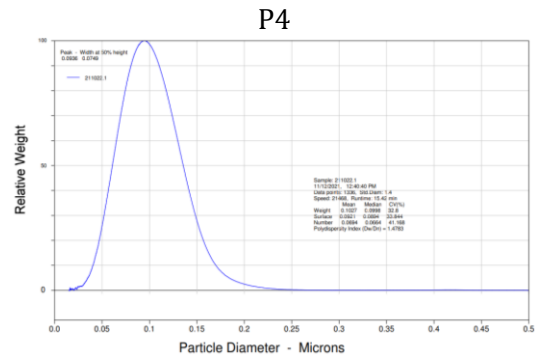
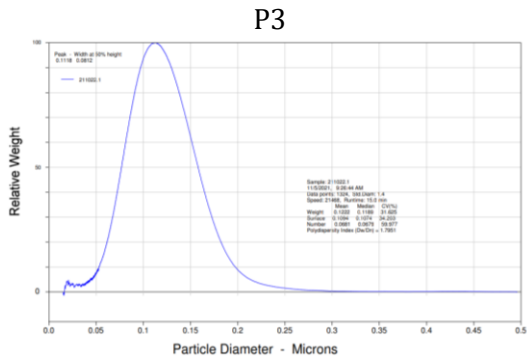
Příloha A: vodivostní křivka koprecipitačního roztoku při použití dávkovače

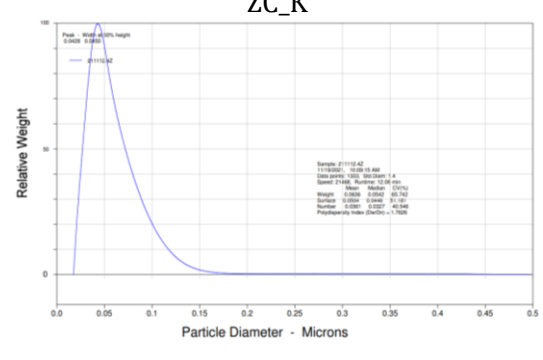
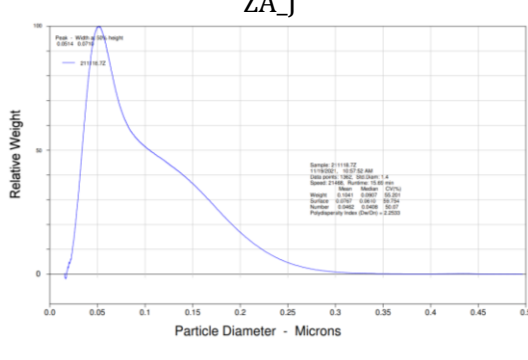
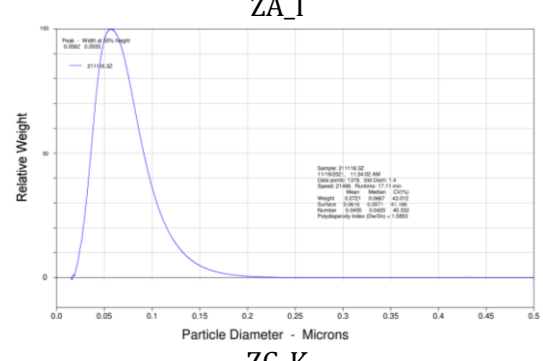
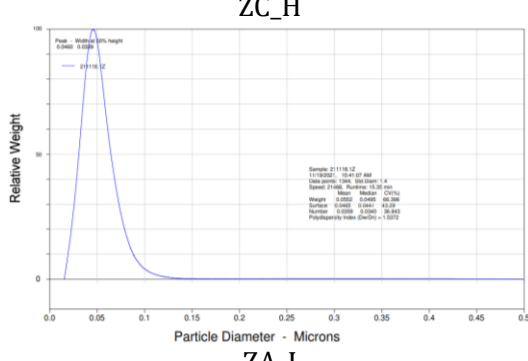
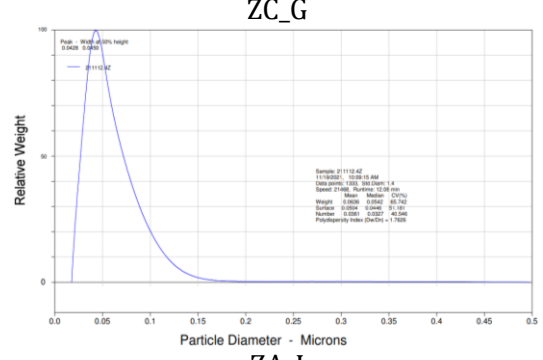
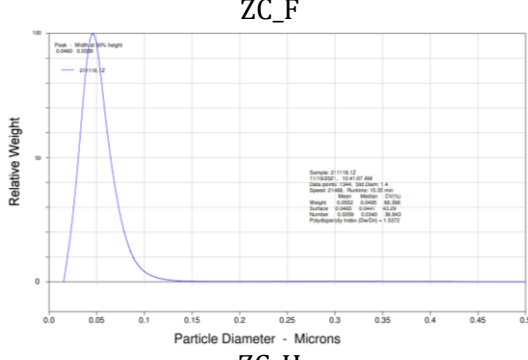
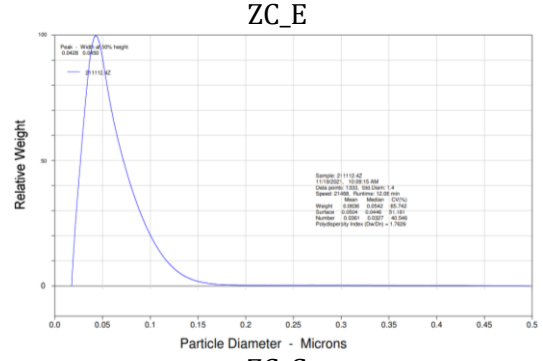
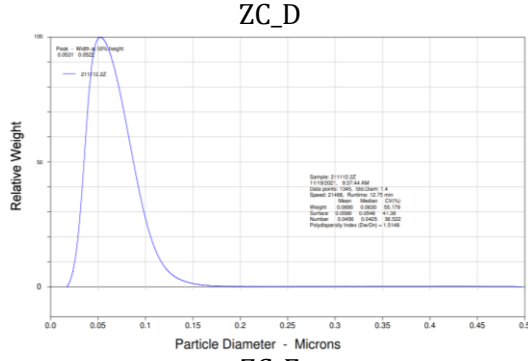
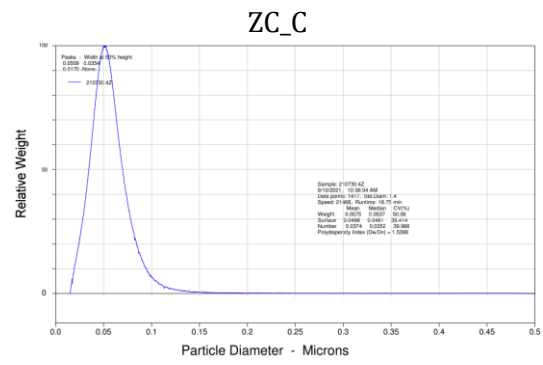
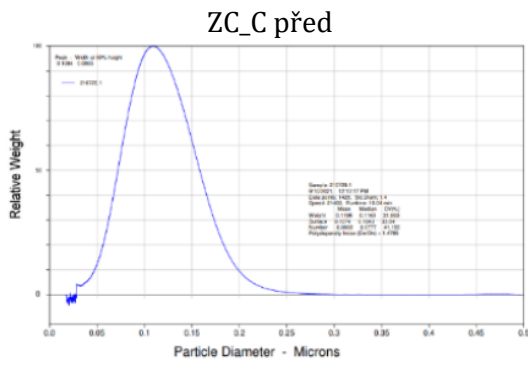


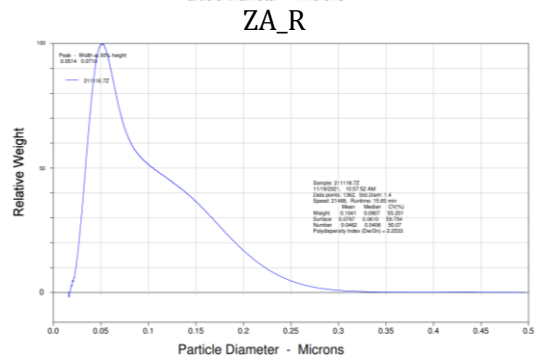
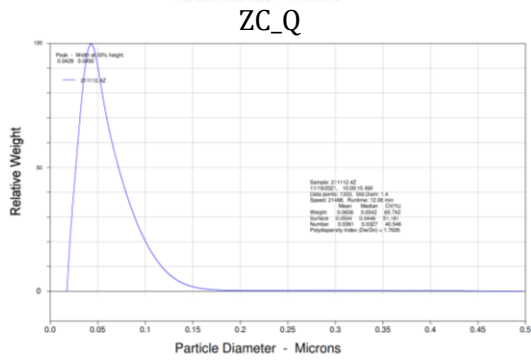
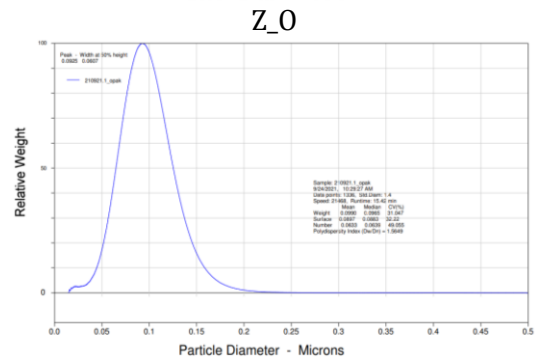
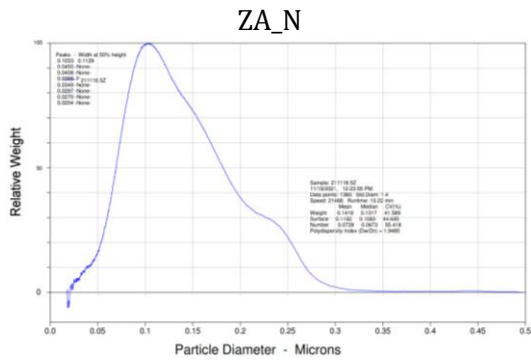
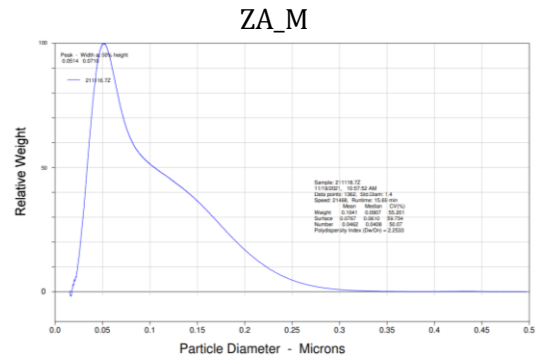
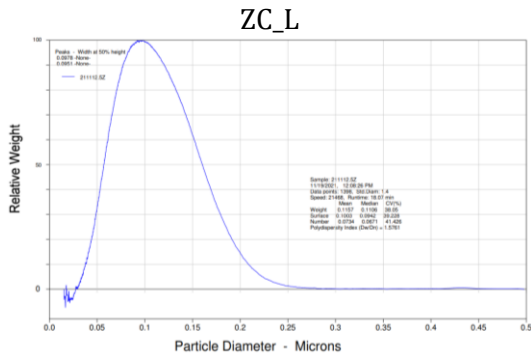
Příloha B: distribuční křivky





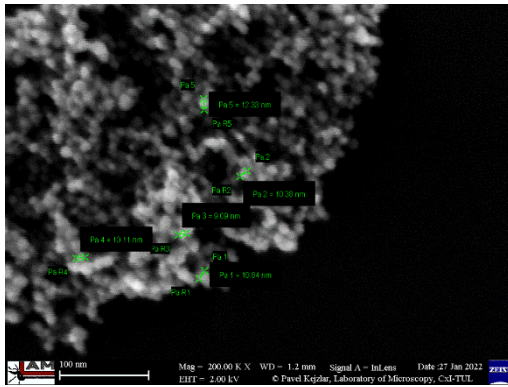




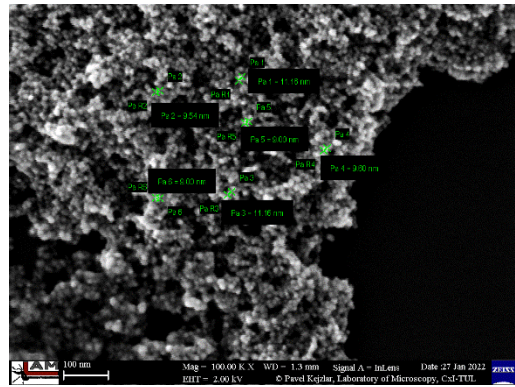


Příloha C: snímky částic ze skenovacího elektronového mikroskopu

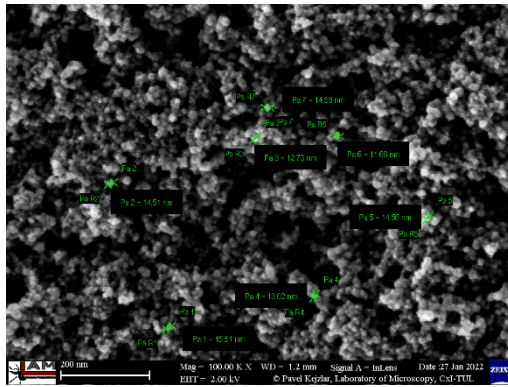
snímek částic vzorku B



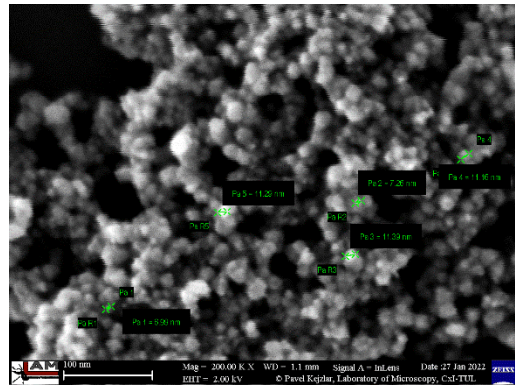
snímek částic vzorku C



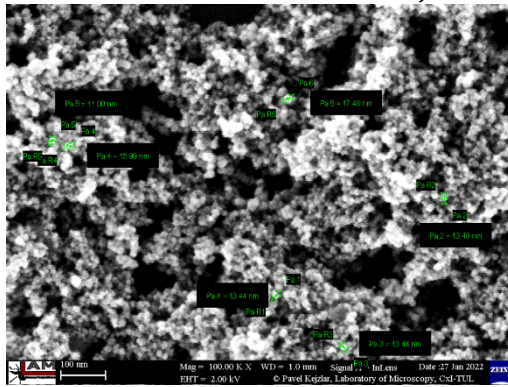
snímek částic vzorku H



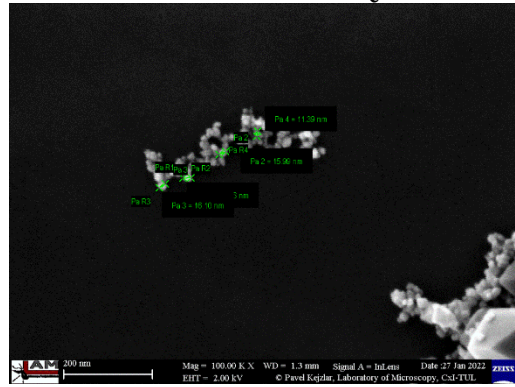
snímek částic vzorku I



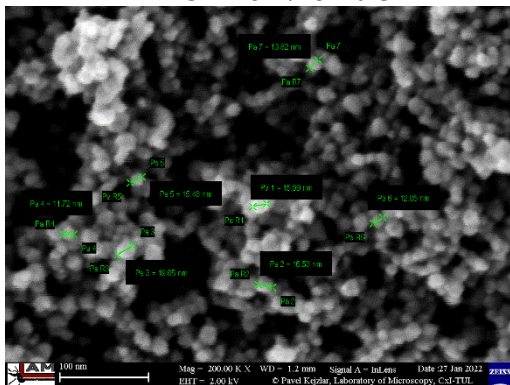
snímek částic vzorku J



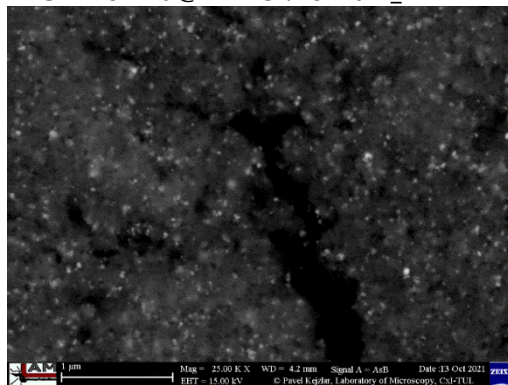
snímek částic vzorku Q



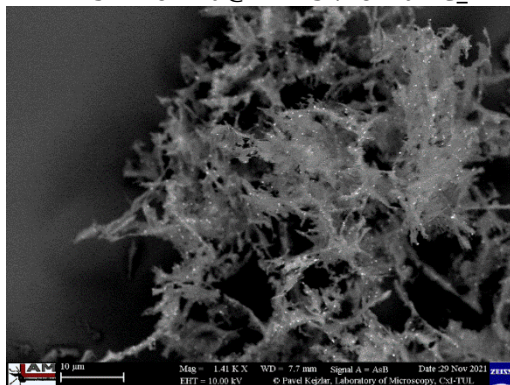
snímek vzorku S



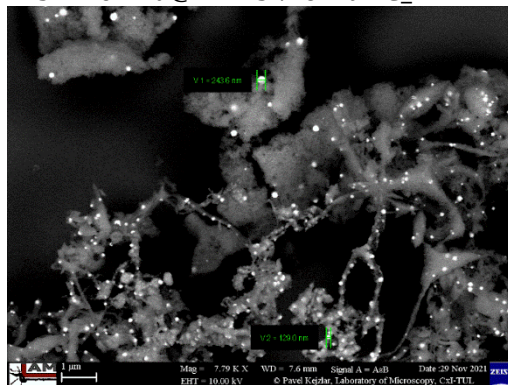
snímek Au@MNPs vzorku Z_D



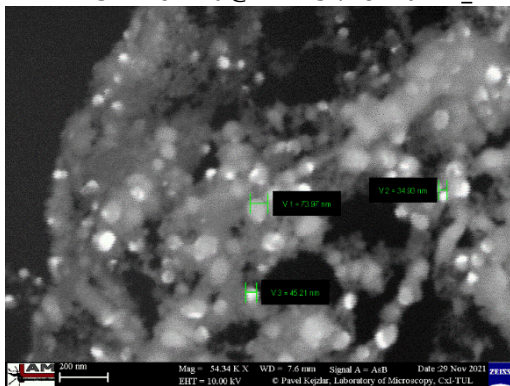
snímek Au@MNPs vzorku ZC_E



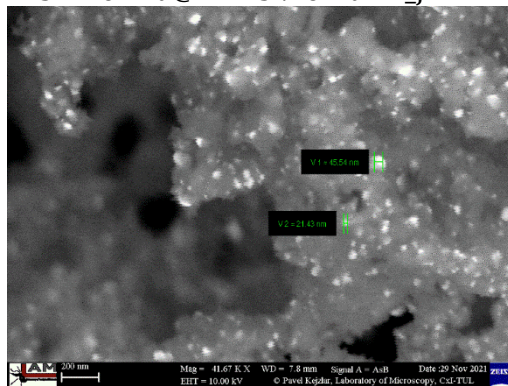
snímek Au@MNPs vzorku ZC_F



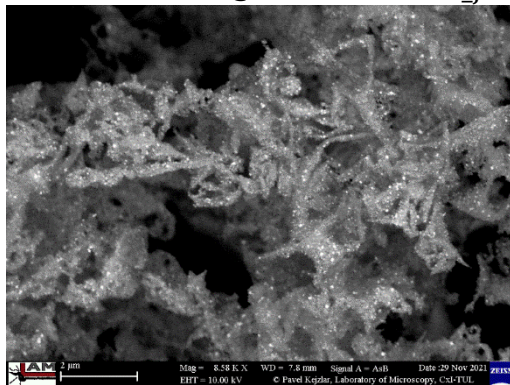
snímek Au@MNPs vzorku ZA_I



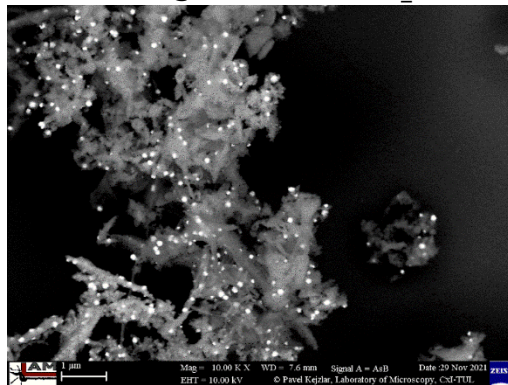
snímek Au@MNPs vzorku ZA_J



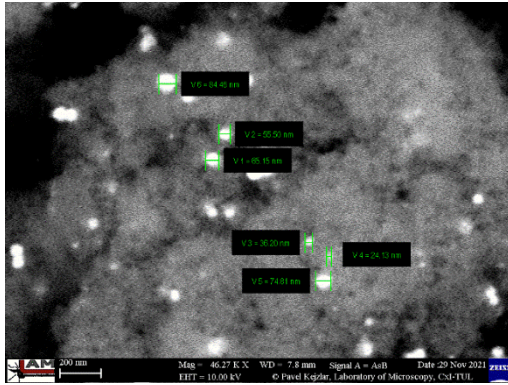
snímek Au@MNPs vzorku ZA_J



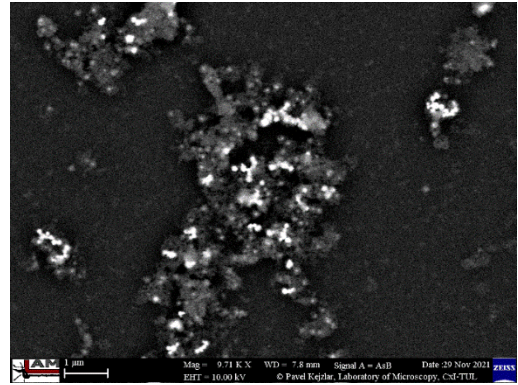
snímek Au@MNPs vzorku ZC_L



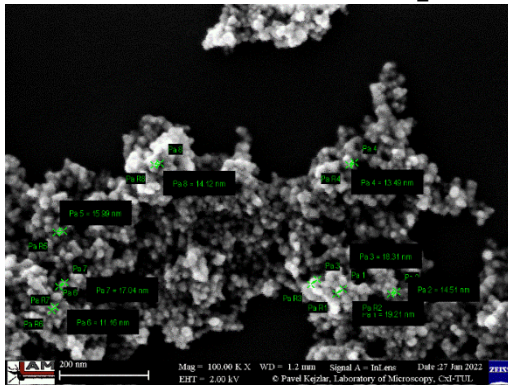
snímek Au@MNPs vzorku ZA_N



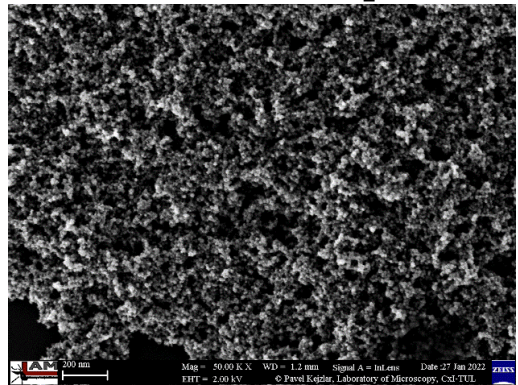
snímek Au@MNPs vzorku ZA_N



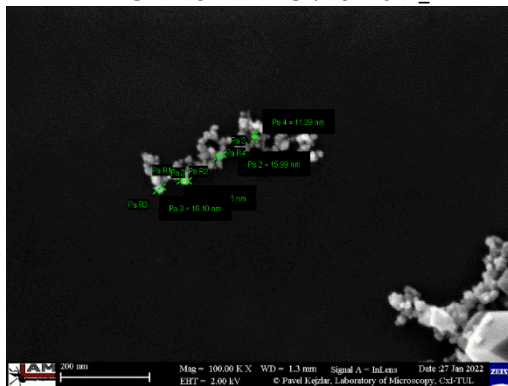
snímek MNPs vzorku Z_O



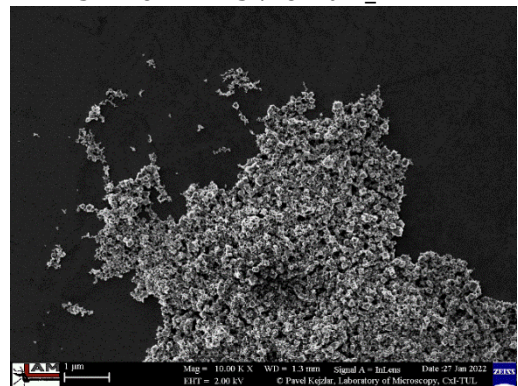
snímek MNPs vzorku Z_O



snímek MNPs vzorku Z_P



snímek MNPs vzorku Z_P



Seznam příloh

Příloha A: vodivostní křivka koprecipitačního roztoku při použití dávkovače.....	74
Příloha B: distribuční křivky.....	75
Příloha C: snímky částic ze skenovacího elektronového mikroskopu.....	80