



UNIVERSITA KARLOVA V PRAZE

Přírodovědecká fakulta

Katedra anorganické chemie

Biologie chemie se zaměřením na vzdělávání

Povrchová modifikace oxidu křemičitého

Bakalářská práce

Školitel: RNDr. Daniel Nižňanský, Ph.D.

Zuzana Košťálová

Praha 2008

UNIVERZITA KARLOVA v Praze
Přírodovědecká fakulta
Oborová knihovna chemie
Albertov 6, 128 43 Praha 2
IČO: 00216208, DIČ: CZ00216208
UK 22

*pr.c. 10.b/08 shed
(did.ch.)*

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracovala samostatně, pod vedením školitele RNDr. Daniela Nižňanského, Ph.D., a že jsem všechny použité prameny řádně citovala.

Jsem si vědoma, že případné využití výsledků, získaných v této práci, mimo Univerzitu Karlovu v Praze, je možné pouze po písemném souhlasu této univerzity.

V Praze dne: 6. 6. 2018.....

Podpis: *Kastáška Čudová*

Zde bych ráda poděkovala svému školiteli RNDr. Danielu Nižňanskému, Ph. D. za všeestrannou trpělivost, odbornou práci a vhodné připomínky. Také bych chtěla poděkovat celému týmu laboratoře 237 za velkou podporu. V neposlední řadě i svým rodičům, kteří mi umožnili studovat.

Obsah

Obsah	- 4 -
Obecný úvod	- 5 -
1. Úvod.....	- 6 -
1.1. Historický přehled.....	- 7 -
2. Metody přípravy SiO ₂	- 9 -
2.1. Metoda sol-gel	- 9 -
2.1.1. příprava matrice	- 10 -
2.1.2. Základní schéma	- 10 -
2.2. Stöberova metoda.....	- 14 -
3. Funkcionalizace (povrchová modifikace) SiO ₂	- 16 -
3.1. Grafting (postsyntetická modifikace).....	- 17 -
3.2. Spolukondenzace	- 19 -
4. Vybrané způsoby modifikace povrchu SiO ₂	- 22 -
4.1. Příprava nanočástic s magnetickými a optickými vlastnostmi	- 22 -
4.2. Příprava nanočástic s magnetickými vlastnostmi	- 25 -
4.3. Příprava nanočástic pokrytých niklem.....	- 27 -
5. Závěr	- 29 -
6. literatura	- 30 -

Obecný úvod

Tato bakalářská práce byla vypracována na katedře anorganické chemie. Jedná se o rešeršní práci, která se zabývá povrchovými modifikacemi nanokompozitních materiálů, speciálně modifikací povrchů nanočástic oxidu křemičitého.

Práce může být použita jako doplňkový materiál pro učitele středních škol, zájemce o tento obor, či nadané žáky.

1. Úvod

V posledních letech velice vzrostl zájem o nanokompozitní materiály. Za nanomateriály se obecně označují struktury s velikostí objektů (tyčinek, vrstev či částic) řádově do 100 nm. Velký zájem o ně je hlavně proto, že by mohli mít velký význam v medicíně, optice, biologii, syntézách a materiálovém inženýrství.

Jednou z nejčastějších a pro lidskou společnost velice zajímavou je aplikace nanomateriálů v medicíně. Zde se používají magnetické nanočástice zejména při cílené dopravě léčiv, jako kontrastní činidlo pro MRI (Zobrazovací NMR) či pro hyperthermii, což je léčba nádorů metodou, která je založena na ohřívání magnetických nanočastic ve střídavém magnetickém poli. Pro velikost nanočastic je důležité, aby byla menší než průměr vlásečnic (pod cca 1 μm). Magnetické nanočástice se dopraví krevním řečištěm na místo určení(nádor). Pomocí aplikovaného vnějšího magnetického pole se částice vychytají na žádaném místě. Poté se aplikuje střídavé magnetické pole a nanočástice se zahřejí. Tím dochází k lokálnímu přehřátí tkáně a tím zničení nádorových buněk. Teplota se ovlivňuje amplitudou a frekvencí magnetického pole.

Cílená doprava léčiv je založena na podobném principu. Magnetické nanočástice zde slouží také jako transportní nosič požadovaných léčiv. Na nosič se naváže léčivo, magnetické pole se přiloží do blízkosti postiženého místa, které vyžaduje aplikaci léčiva a díky magnetizaci dojde k vychytání nanočastic s navázaným léčivem. Tím dojde k lokálnímu zvýšení koncentrace léčiva.

Jako transportní nosiče jsou nejvhodnější magnetické oxidy, protože jsou vůči živé tkáni inertní. Ze studií v této oblasti vyplývá, že nejvhodnější se zdají být oxidy železa. Např. kovy (Fe, Co), či vzácné zeminy, mohou mít redukční účinky a tím být nežádoucí pro organismus. Oxidy železa v organismu nepůsobí toxicky. Příslušné oxidy železa (Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) jsou feromagnetické a mají dostatečně velký magnetický moment, aby byly použitelné pro lékařské účely.

Funkční molekulu léčiva nelze navázat na povrch magnetických oxidů přímo - musí být použita mezivrstva, která bude dostatečně silně vázána na povrch magnetického nosiče a současně bude mít funkční skupinu se schopností léčivo vázat. Z toho vyplývá, že funkce této mezivrstvy je významná a její studium je tudíž potřebné.

Tato bakalářská práce se věnuje studiu přípravy a vlastností modifikovaných povrchů oxidu křemičitého. Jde o rešeršní práci, která si dává za cíl zmapovat syntetické přístupy a druhy funkčních skupin používané pro modifikaci povrchů.

Při modifikaci povrchů určité skupiny nanomateriálů je zapotřebí, aby měly porézní strukturu. Porozitou se jejich povrch zvětšuje a tím mají vyšší schopnost na sebe vázat větší množství funkčních skupin.

V závislosti na velikosti pórů jsou materiály klasifikovány dle IUPAC (International Union for Pure and Applied Chemistry) [1] na tři třídy: mikropory (velikost póru v průměru 0.2 – 2.0 nm), mezopory (2.0 – 50.0 nm), makropory (přes 50.0 nm). Mikroporézní a makroporézní materiály jsou široce používány jako adsorbenty, ale nejsou schopné selektivní adsorpce organických molekul. Velikost pórů mezoporézních materiálů neumožňuje přístup pro molekuly větší, než je daný průměr pórů, a zároveň je možné ovlivnit navazování větších funkčních skupin. Dobře definované mezoporézní materiály jsou žádané hlavně pro syntézy v průmyslových laboratořích, kde mají komerční využití jako katalyzátory či pro adsorpce velkých biomolekul. Pravidelné uspořádání pórů mezoporézních materiálů umožňuje ukotvování molekul do pravidelné mřížky materiálu. Praktické použití či technologie založené na takovýchto materiálech využívají tyto unikátní vlastnosti a proto se tyto materiály používají jako substráty v biologických aplikacích.

Asi nejznámějším mezoporézním materiélem je oxid křemičitý, který se díky svým unikátním vlastnostem hojně používá v nanotechnologiích. Mezoporézní oxid křemičitý má tu výhodu, že je opticky transparentní v oblasti viditelného a blízkého UV záření. Materiály s funkčními skupinami aktivními v optické oblasti jsou slibnými kandidáty pro optické aplikace zahrnující světelné filtry, čočky, lasery, solární buňky a fotokatalýzu. Oxid křemičitý nemá žádný škodlivý dopad na životní prostředí, proto se dá rovněž použít jako nosič aktivních složek pro likvidaci škodlivých látek v životním prostředí.

1.1. Historický přehled

V roce 1990 Kuroda a kol. [2] poprvé prezentovali přípravu mezoporézního SiO_2 s uniformní velikostí pórů. Příprava byla založena na interkalaci cetyltrimethylamonnéch kationtů do vrstevnatého polysilikátu $\text{NaHSi}_2\text{O}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ následovaná kalcinací pro odstranění organických složek. Materiál byl pojmenován jako FSM-16 (folded sheet materials - složený

list papíru). Tyto materiály mají velkou teplotní a hydrotermální stabilitu způsobenou vysokým stupněm kondenzace v oxidu křemičitému.

Inagaki [3] a kolektiv publikoval, že velikost pórů FSM – 16 může být řízena proměnlivou délkou alkylového řetězce surfaktantu. Významný zlom ve výzkumu mezoporézních materiálů nastal, když vědci ve firmě Mobil [4] objevili skupinu mezoporézních molekulových sít na bázi křemičitanu/hlinitokřemičitanu, kterou označili jako M41S. Jako templát pro tvorbu pórů v průběhu hydrotermální syntézy sol-gel byly použity dlouhé řetězce kationtového surfaktantu. Tyto materiály mají velké uniformní póry, velký specifický povrch a objem pórů. V závislosti na tvaru supramolekulárních templátů a příslušné výsledné struktuře pórů se dají rozlišit čtyři různé fáze: hexagonální MCM – 41, kubická MCM – 18, vrstevnatá MCM – 50 a kubický oktomer $[(\text{CTMA})\text{SiO}_{2,5}]_8$.

Bagshaw a kol. [5] publikovali syntézu neuspořádaného mezoporézního materiálu označeného jako MSU – 1 (Michigan State University), kde použili polyethylenoxid (PEO) jako činidlo řídící strukturu. MSU-1 se od dobře uspořádaného MCM-41 liší tím, že má neuspořádanou strukturu kanálů, velkou tloušťku stěn a malou velikost částic se značně texturovanou mezoporezitou. Ta vychází z důsledku tvorby pórů vytvářených mezi relativně malými částicemi.

Stucky a kol. [6] publikovali přípravu vysoce uspořádaného mezoporézního oxidu křemičitého s velkými póry, označeného jako SBA – 15 (Santa Barbara Amorphous), který měl silnější stěnu pórů a dvouozměrnou hexagonální strukturu a který se ukazuje jako slibný mezoporézní materiál. Při této přípravě použili amfifilní trojblokový kopolymer polyethylenoxidu a polypropylenoxidu $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ (Pluronic P123) jako činidlo řídící strukturu ve vysoce kyselém médiu. Protože tento materiál má ovlivnitelnou velikost pórů v rozmezí 5 – 30 nm, zdá se, že bude dobrým kandidátem pro absorpci, separaci a transformaci velkých biomolekul. Tato skupina rovněž připravila materiály typu MCF (Meso Cellular Form), kde byly jako templát použity oleje stabilizované trojblokovým kopolymerem ve vodné emulzi. Otevřený systém velkých pórů poskytuje MCF jedinečné výhody jako nosič katalyzátorů a separační médium pro procesy zahrnující velké biomolekuly.

Ryoo a kol. [7] poprvé provedli syntézu mezoporézního uhlíku CMK–1 za použití oxidu křemičitého MCM – 48 jako templátu a sacharózy jako zdroje uhlíku. Bohužel, CMK–1 nekopíroval přesně strukturu MCM – 48. První dobře uspořádaný mezoporézní uhlík CMK-3, který měl stejnou strukturu jako MCM - 48, byl syntetizován za pomocí templátu SBA-15.

2. Metody přípravy SiO₂

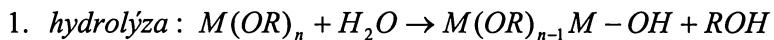
2.1. Metoda sol-gel

Ve čtyřicátých letech 19. století se poprvé objevila příprava materiálů metodou sol-gel, kdy Graham a Ebelman připravili oxid křemičitý hydrolýzou tetraethoxysilanu (TEOS). Kvůli dlouhé době sušení, která byla nutná, aby produkt nepopraskal, o tuto metodu upadl zájem. V padesátých letech 20. století zájem opět vzrostl, protože se ukazuje, že díky ní lze připravit množství keramických materiálů obsahujících titan, zirkonium, hliník či křemík.

Mezoporézní SiO₂ se připravuje v největší míře uvedenou metodou. Metoda je založena na postupné přeměně výchozího roztoku na sol, což je kapalný koloidní systém, ve kterém jsou dispergované částice (makromolekuly nebo skutečné kompaktní částice) o rozmezru 1-1000 nm, a následně na gel, což je koloidní systém charakteru pevné fáze, ve kterém dispergovaná pevná fáze tvoří souvislou, trojrozměrnou síť, která je prostoupená další fází (obvykle kapalnou). Výchozí roztok se postupně přemění na sol a následně na gel, který pak po tepelném zpracování tvoří finální produkt [8]. Jednu z největších výhod této metody je, že je možné dosáhnout homogenity na molekulární úrovni. Další výhoda spočívá v tom, že můžeme připravit materiál různých forem (vlákna, nanokompozity, tenké vrstvy, monolity, porézní gely, membrány, keramika, skla, atd.). Samozřejmě, že uvedená metoda má také své nevýhody, mezi které patří velká objemová změna v průběhu procesu, vysoká cena výchozích materiálů i větší zbytková porozita.

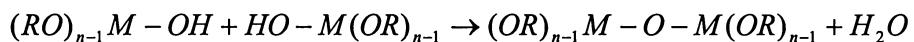
2.1.1. příprava matrice

Jako výchozí prekursory pro přípravu matrice metody sol-gel se používají alkoxidy kovů s obecným vzorcem $M(OR)_n$. Příprava matrice má přesně daný postup. Alkoxidy v průběhu procesu nejdříve hydrolyzují a následně kondenzují (rozlišujeme kondenzaci vodní a alkoholovou)

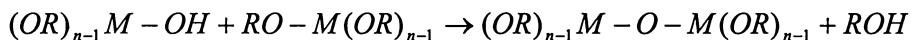


2. *kondenzace* :

vodní :



alkoholová :

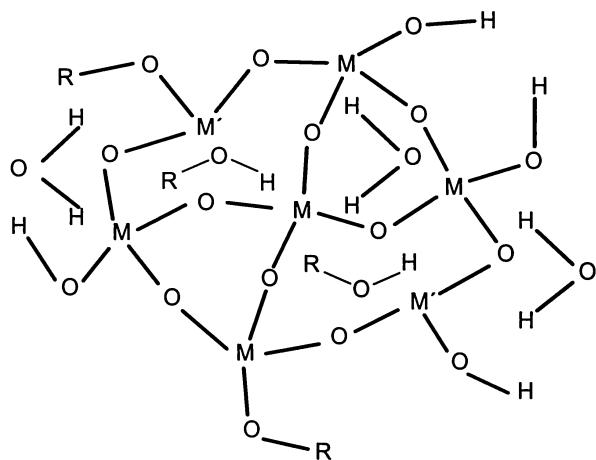


2.1.2. Základní schéma

Mezi nejznámější a nejlépe prostudované nanokompozitní systémy patří materiály založené na matrici SiO_2 . Jejich přednosti jsou snadná příprava a vhodné mechanické a optické vlastnosti. Přípravu můžeme rozdělit do několika kroků, které na sebe navazují: roztok - sol - gel - sušení - stárnutí - žíhání (obr. 3).

1. Příprava reakční směsi. Mezi nejčastěji používané prekurzory patří TEOS (tetraethoxysilan) $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, nebo TMOS (tetramethoxysilan) $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$. Vzájemně se od sebe liší alkoholem, který je při hydrolýze uvolňován (ethanol, methanol) a rychlostí hydrolýzy. Jako rozpouštědlo používá methanol či ethanol. Na katalýzu hydrolýzy se nejčastěji používá kyselina dusičná (0,03 M roztok). Hydrolýza může být katalyzovaná i bazicky (NH_3 (aq.)). Dále se přidávají různé modifikátory (např. formamid), které ovlivňují svými fyzikálními vlastnostmi (např. povrchové napětí) kinetiku gelace a tím zejména výslednou porozitu vzniklého gelu. V průběhu hydrolýzy se uvolňuje příslušný alkohol. Hydrolyzované vazby TEOSu či TMOSu spolu reagují a koncové skupiny $-OH$ spolu kondenzují za vzniku vazeb $-Si-O-Si-$ a uvolnění vody. Hydrolýza a kondenzace vzniká na mnoha

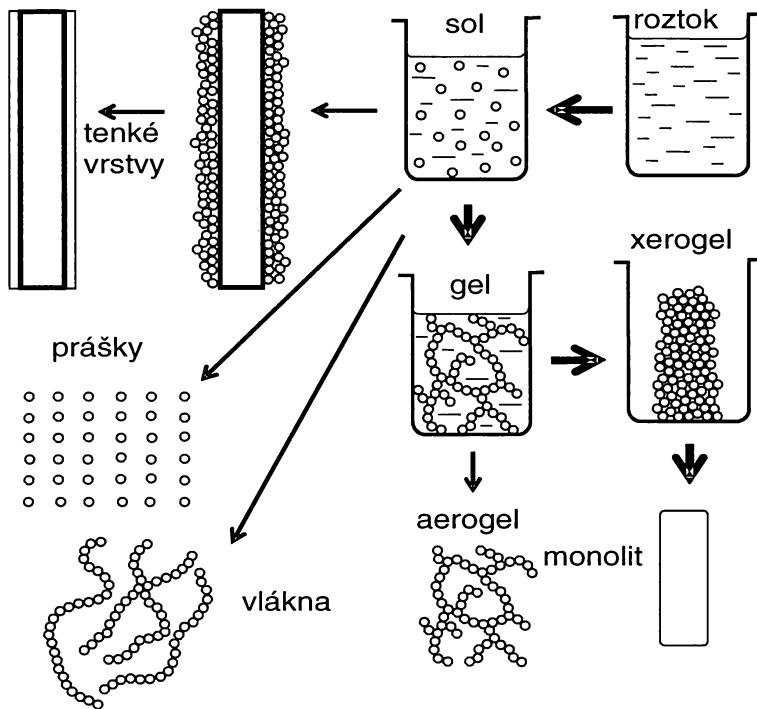
místech najednou a tak vzniká rozlehlá síť SiO_2 (obr. 1). V jejích pôrech zůstávají uväznené zbytky alkoholu, vody, prípadne i rozpoušťadla. Značnou roli ve velikosti častic solu hraje pH, tzv. hydrolytický pomér R_H ($[\text{H}_2\text{O}]/[\text{Si}(\text{OR})_4]$), typ rozpoušťadla a další faktory. Témoto reakciami vzniká z pôvodného roztoku sol.



obr. 1. vznik trojrozmerné sítě.

2. Gelace. Při přechodu solu v gel probíhá výše zmíněná hydrolyza a kondenzace. Při gelaci dochází k postupnému spojování koloidních častic a vzniká trojrozmerná síť. Při gelaci dochází k prudkému nárůstu viskozity, v tzv. bodě gelace (angl. gel point), vzniká gel.

Výchozí roztok je vhodné před gelací nalít do forem či nanášet na podklad jako vrstvu (metodou dip-coating nebo spin-coating). Po získání určité viskozity lze táhnutím tvořit různá vlákna. (obr. 2). Parametry ovlivňující tento proces jsou: pH (typ katalyzátoru), R_H pomér, typ rozpoušťadla, typ prekursoru (kov, struktura, délka -OR řetězce), přítomnost modifikátoru (obsah modifikátoru/obsah alkoxidů - R_M), teplota a koncentrace.



obr. 2. typy produktů, které lze získat metodou sol-gel

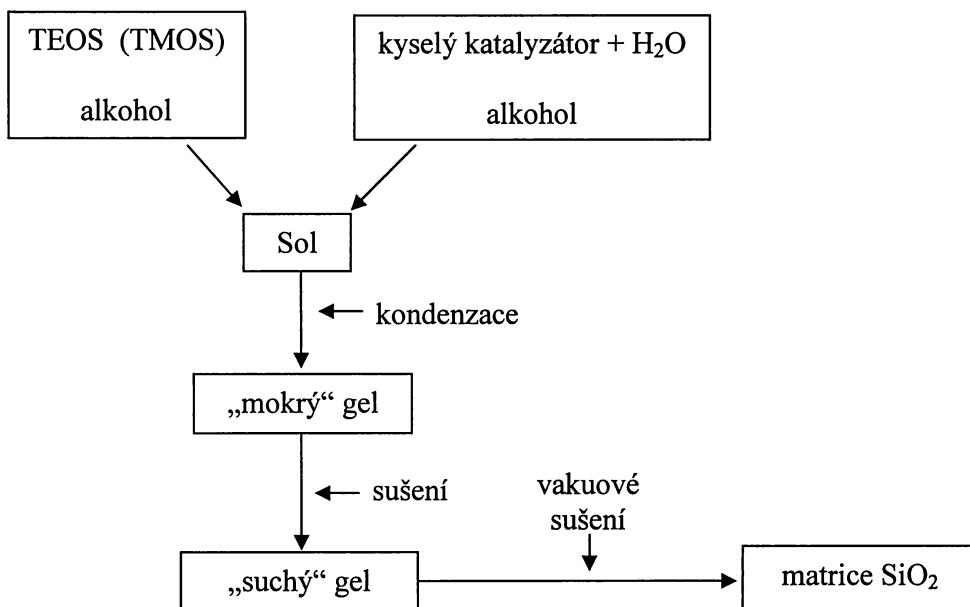
3. Stárnutí gelu. Během tohoto procesu dobíhají kondenzační reakce, dochází ke smršťování gelu a uvolňuje se mateční kapalina. Zároveň klesá porozita gelu a vzrůstá pevnost i hustota pospojovaní částic.
4. Sušení. V průběhu sušení gelu se odstraňuje zbylá kapalina z pórů i kapilár. Během těchto procesů se vzorek značně smršťuje. Produktem sušení je tzv. xerogel. Během sušení v kapilárách vzniká velký kapilární tlak, který způsobuje popraskání vzorku. Tomuto lze předejít:
 - odstraněním velmi malých pórů
 - řízeným snižováním povrchového napětí přidáváním různých surfaktantů
 - sušením za nadkritických podmínek, které odstraní fázové rozhraní mezi kapalnou a plynnou fází (v případě aerogelu, viz. níže)
 - získáním materiálu s monodisperzní velikostí pórů pomocí vhodných podmínek

Při sušení v nadkritických podmínkách, kdy se používá voda nebo oxid uhličitý, dojde k tvorbě tzv. aerogelu. Při takovýchto podmínkách dochází k vymizení rozdílu mezi kapalnou a plynnou fází tak, že nepůsobí ani kapilární tlak, který je příčinou destrukce pórů při sušení. Vzniká tedy pevná fáze, která má stejný rozměr a strukturu, jaké měla v gelu. Získá se tak velice porézní materiál, který se dá využít např. jako tepelná izolace.

5. Tepelné zpracování. Vzorek se žihá při teplotách 400 – 1400°C. Při těchto teplotách dochází ke vzniku homogeního materiálu, tzv. stabilizovanému gelu. Teplotou žihání se ovlivňuje několik faktorů: rozměry pórů, hustota zesíťování, specifický povrch atd. Při přesáhnutí určité teploty, může docházet k přechodu amorfniho SiO_2 na nějakou krystalickou formu (nejčastěji krystobalit). Při ještě vyšších teplotách zanikají póry a vzorek se přiblíží hustotou syntetickému křemeni.

U alkoxylových gelů dochází k tvorbě kompaktního materiálu (desinfikaci) již při teplotě 1000°C. Gely vytvořené metodou podle Shoupa [9] vyžadují teploty v rozsahu 1500-1720°C.

Pokud použijeme gel s monodisperzní velikostí pórů, bude mít gel výrazně vyšší homogenitu i hustotu. Takovéto materiály mohou být použity například v optických aplikacích.



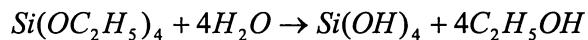
obr. 3. Celkové schéma metody sol-gel

2.2. Stöberova metoda

Další metodou přípravy nanočástic SiO_2 je Stöberova metoda. Jedná se vlastně o odnož metody sol-gel, kdy se místo silně kyselého, či silně bazického prostředí používá prostředí mírně bazické. Touto metodou se zabývali současně tři vědci, Stöber, Fink a Bohn [10], proto se také v některých publikacích objevuje jako metoda SFB.

Základní princip reakce je stejný jako u výše uvedené metody sol-gel. Jedná se o hydrolýzu tetraalkoxysilanu následovanou kondenzací skupin Si-OH za vytvoření vazeb Si-O-Si. V této metodě se však používá velice zředěných roztoků výchozích reaktantů. Díky tomu z koloidního roztoku nevzniká gelovitá síť polymerního SiO_2 , ale vznikají malá centra „krystalizace“, která na sebe nabalí zbylý SiO_2 . Tím vzniknou kuličky SiO_2 , které nejsou porézní, jako tomu je u přípravy kysele katalyzovaných gelů. Díky této vlastnosti roste zájem o přípravu nanočástic uvedenou metodou [11]. Tímto způsobem lze připravit vysoce uniformní kulovité částice řádově o velikosti 1 – 0,1 μm (obr. 4)

Hydrolýza TEOSu v bazickém roztoku amoniaku, vody a alkoholu a následná kondenzace se dá popsat uvedenými reakcemi:



U Stöberovy metody bývá molární poměr rozpouštědlo alkohol/TEOS typicky vyšší než 10:1 a pH je mírně bazické. Dalším rysem této přípravy je použití nadstechiometrického množství vody pro reakci (poměr voda/TEOS je typicky vyšší než 20/1) a vyššího pH než při kyselé hydrolýze, což jsou faktory podporující kondenzaci. Výsledná velikost částic se dá řídit koncentrací a teplotou. Nadstechiometrické množství vody se přidává proto, aby výsledné částice v roztoku byly od sebe dostatečně vzdáleny a tím bylo zamezeno jejich agregaci v gel.



obr. 4. mezoporézní kuličky SiO_2

3. Funkcionalizace (povrchová modifikace) SiO₂

Následující část tohoto přehledu bude věnována různým metodám imobilizace funkčních skupin na mezoporézním oxidu křemičitému.

Pro modifikaci mezoporézních materiálů pomocí kovalentní vazby mezi funkčními skupinami a skeletem SiO₂ se tradičně používají dva hlavní postupy – grafting a spolukondenzace.

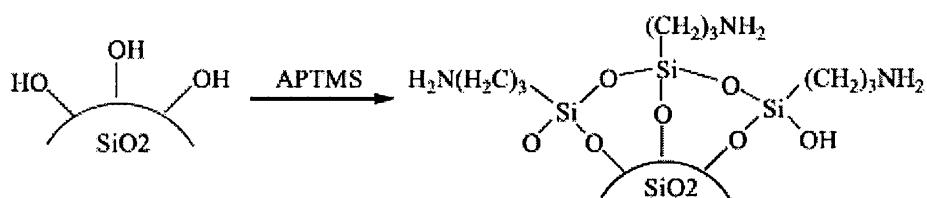
Grafting je jednou z metod modifikace pro syntetizovaný mezoporézní SiO₂. Bývá nazýván také postsyntéza. Při této metodě se může použít jeden či více níže uvedených postupů. Organické funkční skupiny mohou být zavedeny přímou syntézou organosilanů s povrchem SiO₂. Další funkční skupiny mohou být navázány na dříve zavedené funkční skupiny organosilanů pomocí kovalentních vazeb a/nebo tzv. rozpoznáváním na molekulární úrovni (molecular recognition). Tyto přidané skupiny se dají dále modifikovat na jiné funkční skupiny chemickou reakcí. Distribuce a koncentrace funkčních skupin jsou ovlivněny reaktivitou organosilanů.

Dalším hlavním přístupem k funkcionalizaci mezoporézního SiO₂ je metoda spolukondenzace, při které je organosilan hydrolyticky kondenzován spolu s běžnými zdroji SiO₂ (TEOS, TMOS). Způsob přípravy touto metodou (tzv. „one-pot“ způsob) má několik výhod, jako je například homogenní distribuce funkčních skupin a krátký čas přípravy. Organické funkční skupiny musí být vybrány s přihlédnutím k experimentálním podmínkám v procesu syntézy, k průběhu hydrotermálního zpracování a s ohledem na odstranění rozpouštědla. Takto zavedené funkční skupiny se dají rovněž přeměnit na jinou funkční skupinu. Například, se nejprve syntetizuje mezoporézní SiO₂ obsahující thiol a poté se vhodným oxidačním činidlem thiol přemění na sulfonovou kyselinu. Použitím můstkových polysiloxanů [(OR)₃Si-R'-Si(OR)₃] jako prekurzorů SiO₂ se dají přidat organické funkční skupiny do strukturní sítě bez zablokování pórů. Získané materiály jsou obecně nazývány periodické mezoporézní organosilikáty (periodic mesoporous organosilicates, PMO). Touto metodou se dá do strukturní sítě SiO₂ včlenit široké spektrum organických funkčních skupin.

3.1. Grafting (postsyntetická modifikace)

Metoda grafting se nejčastěji používá pro modifikaci mezoporézního SiO_2 a zavádění různých skupin na povrch SiO_2 , jako jsou aminové, thiolové či alkylové skupiny.

Grafting jako pojem, nemá ekvivalent v českém jazyce. Nevhodnější pojem, který se dá pro tuto metodu použít, je „navěšování“. Postup metody spočívá v tom, že se nejprve připraví základní kostra či nosič (např. SiO_2 , TiO_2 aj.), který následně reaguje s molekulami nesoucími funkční skupinu za vytvoření kovalentních vazeb. Jako typ reakce se dá použít kondenzace, substituce atd. Jako příklad může posloužit následující reakce, kdy povrch SiO_2 , který obsahuje hydroxylové skupiny, reaguje s aminopropyltrimethoxysilanem ($(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$ (APTMS)(obr. 5). Znamená to, že funkční skupiny jsou přímo kovalentně navázány na povrch SiO_2 a nelze je tudíž odstranit rozpouštěním.



obr. 5. příklad modifikace povrchů metodou grafting. Navázání aminových skupin kovalentní vazbou na povrch SiO_2 .

Pro orientaci, je zde uvedeno několik příkladů, co vše se připravilo či připravuje metodou grafting.

Walcarius a kol. [12] syntetizovali různé typy mezoporézních silikátů (MCM-41 a MCM-48 s různě velkými póry) s aminopropylovými či merkaptopropylovými skupinami pomocí graftingu a zkoumali dostupnost funkčních skupin pro vnější atomy. Pro studium dostupnosti amino skupin ve struktuře MCM-41 použili ionty Cu^{2+} a pro studium dostupnosti SH skupin použili ionty Hg^{2+} . Zachycení vnějších molekul, funkčních skupin nebo iontů (ve výše jmenovaném případě iontů Cu^{2+} a Hg^{2+}) do mezoporézních substrátů je zajímavé pro řadu praktických aplikací. Zmiňme například analytické přístroje s chemickými senzory, odstraňování chemických látek nebo katalyzátory.

Inumaru a kol. [13] zkoumali absorpci organických materiálů do vnitřních pórů hexagonálně uspořádaného SiO_2 , který byl modifikován hydrofobními skupinami pomocí graftingu s n-pentyltriethoxysilanem, n-oktyltriethoxysilanem nebo n-dodecyltriethoxysilanem. Tyto syntetizované materiály vykazovaly vysokou schopnost rozpoznat 4-n-heptylanilin a 4-nonylfenol, což jsou známé látky působící negativně na endokrinní soustavu. Předpokládá se, že je to slibný způsob pro dekontaminaci organických či anorganických látek z životního prostředí.

Mezoporézní silikáty, které obsahují organické funkční skupiny, jsou také užitečné při odstraňování molekul barevných látek, jak demonstroval Yeung a kol [14]. MCM-41 připravený graftingem s amino skupinou poskytuje kationtová místa, která efektivně pohlcují aniontové barvivo „Acid blue 25“. Na druhé straně, MCM-41 připravený graftingem s kyselou (aniontovou) skupinou COOH vykazuje vysokou afinitu ke kationtové methylenové modři. Tyto materiály mohou najít použití jako přísada do pracích prášků.

Chuang a kol. [15] zkoumali adsorpci plynného CO_2 do SBA-15 připraveného graftingem s γ -aminopropyllovou skupinou.

Graftingem modifikovaný SiO_2 se dá rovněž použít pro imobilizaci enzymů. Ackerman a kol. [16] publikovali imobilizaci enzymu na mezoporézním SiO_2 s označením FMS, který byl modifikován skupinami COOH a NH₂. FMS funkcionalizovaný skupinou COOH vykazuje výbornou schopnost imobilizovat organofosforovou hydrolázu, přičemž se rovněž zvyšuje stabilita tohoto enzymu. Publikované výsledky jsou významné, protože ukotvení proteinů v biologické buňce může tyto proteiny stabilizovat a zlepšit jejich katalytickou aktivitu.

Funkční skupina nemusí být vždy přímo navázaná pouze graftingem na mezoporézní SiO_2 . Příkladem je příprava publikovaná skupinou Chenga [17], kdy skupiny -SH na mezoporézním SiO_2 typu MCM-41, byly zavedeny graftingem 3-merkaptopropyltrimethoxysilanu a následně převedeny na $-\text{SO}_3\text{H}$ mírnou oxidací za použití H_2O_2 . Tento materiál efektivně katalyzoval kondenzační reakci fenolu a acetonu, jejímž výsledkem je bisfenol.

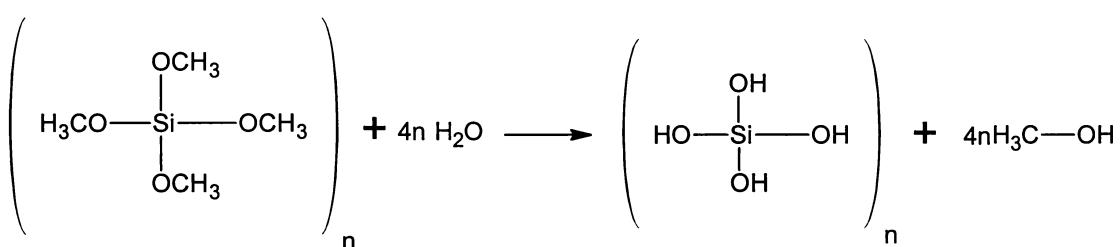
3.2. Spolukondenzace

Další metodou přípravy funkcionálizovaných materiálů je spolukondenzace (angl.co-condensation)

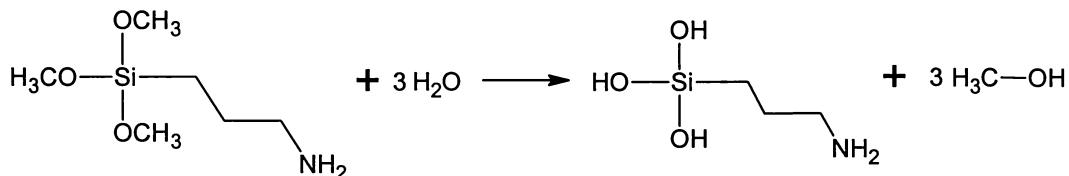
Na rozdíl od graftingu se tyto materiály nepřipravují ve dvou krocích, ale tzv. „one-pot“ přípravou (viz výše). Jedná se o postup, kdy se na začátku přípravy materiálu nechají reagovat jak výchozí látky pro stavbu nosiče, tak i molekuly nesoucí funkční skupiny. Vzájemnou reakcí vznikne materiál, který má již kovalentně navázané funkční skupiny.

Současně probíhají dvě reakce hydrolýzy.

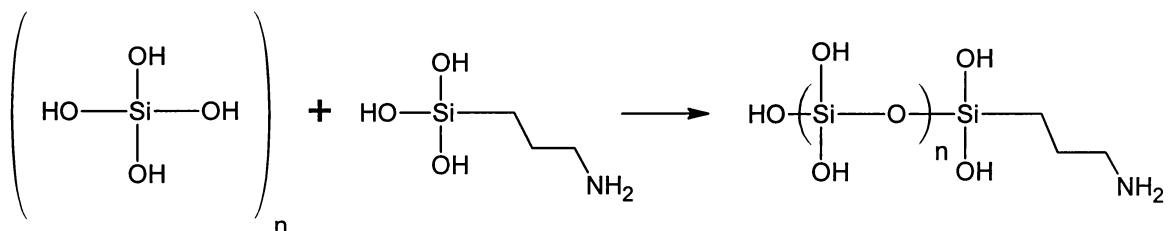
1.a) hydrolýza TMOSu:



1.b) hydrolýza APTMSu:



2. spolukondenzace Si(OH)_4 a aminopropyltrihydroxysilanu $(\text{OH})_3\text{Si(CH}_2)_3\text{NH}_2$:



Je zde uvedeno několik příkladů. Které dokazují, že zájem o tyto metody není zanedbatelný.

V metodě spolukondenzace se nejvíce používá merkaptopropyltrialkoxy silan jako funkční element při zavádění -SH skupiny na povrchy SiO₂. Maginn a kol. [18] publikovali, že silikáty funkcionalizované thiоловou skupinou jsou slibnými materiály pro vychytávání těžkých kovů, zejména toxickeho Hg²⁺, který je škodlivý pro životní prostředí.

Walcarius a Delacôte [19] syntetizovali mezoporézní silikáty, funkcionalizované thiоловou skupinou, kdy použili různý obsah thiolu a zkoumali absorpci iontu Hg²⁺. Připravované materiály měly různou adsorpční schopnost v závislosti na strukturním uspořádání funkčních skupin a na hydrofobicitě materiálu.

Shi a kol. [20] popsali další způsob, jak metodou spolukondenzace připravit SiO₂ funkcionalizovaný -SH. Jako funkční element při hydrolyze použili vedle TEOSu 4-bis(triethoxysilyl)propan tetrasulfid. Připravené materiály byly rovněž vysoce selektivní a schopné adsorpce rtuťnatých iontů.

Kumar a kol. [21] a Gauri a kol. [22] publikovali přípravu zlatých nanočástic v mezopórech. Na mezoporézní nosič se skupinami -SH byly zavedeny organické prekurzory obsahující skupinu AuCl₄⁻. Následná redukce prekurzoru vedla ke vzniku zlatých nanočástic.

Wright a kol. [23] dokázali připravit materiál se selektivní schopností adsorpce proteinu podle jeho velikosti. Ačkoli je adsorpce proteinu na nemodifikovaný SBA-15 reversibilní, při použití modifikovaného SBA-15 se adsorpce chová ireversibilně. V tomto případě může být chemisorpce (adsorpce díky vytvoření chemických vazeb) prostřednictvím disulfidické vazby spojena s běžnou fyzisorpcí (adsorpce díky fyzikálním vlastnostem - síly slabých interakcí). Tato informace by mohla být užitečná pro ukotvení proteinů při biochemických aplikacích.

V posledních letech byla věnována pozornost rozvoji heterogenních pevných kyselých katalyzátorů. Mezoporézní SiO₂ obsahující skupinu kyseliny sulfonové (-SO₃H) byl připraven jak metodou grafting, tak metodou spolukondenzace. Meziprodukt tohoto materiálu obsahoval thiоловou skupinu, která byla převedena na kyselinu sulfonovou vhodnou oxidativní reakcí. Například, Klier a kol. [24] publikovali syntézu derivátu SBA-15, kdy navázaná kyselina propansulfonová byla následně oxidována. Vznikl materiál, který vykazoval vysoké katalytické účinky. Katalyzoval reakci alkoholu na ethery s vysokou selektivitou. Například, reakce methanolu a isobutanolu za přítomnosti katalyzátoru SBA-15 vede přednostně k methylisobutyletheru, aniž by vznikalo detekovatelné množství butenů.

Mezoporézní SiO₂ funkcionálizovaný karboxylovou kyselinou byl připraven podobným postupem – zavedením CN skupiny následovaným její oxidací. Brinker a kol. [25] publikovali syntézu tenkých filmů mezoporézního SiO₂ funkcionálizovaného skupinou COOH. Nejprve vyrobili mezoporézní hybridní film SiO₂, který obsahoval kyanidovou skupinu. Pro tuto reakci použili směs 2-kyanoethyltriethoxysilanu a TEOSu s činidlem, které ovlivňuje strukturu (Brij56). Zavedená CN skupina byla převedena na skupiny COOH za použití kyseliny sírové.

Amino skupina se do mezoporézního SiO₂ často zavádí metodou spolukondenzač. Periodické mezoporézní tenké vrstvy SiO₂ funkcionálizované kvartérní ammoniovou solí byly připraveny metodou spolukondenzač Markowitzem a kol. [26]. N-((trimethoxysilyl)propyl)-N,N,N-trimethylammonium chlorid byl smíchán s TEOSem do roztoku sol-gel. Zreagovaná směs byla nanesena metodou spin-coating na povrch křemíku.

4. Vybrané způsoby modifikace povrchu SiO₂

V poslední části této práce je uvedeno několik obvyklých postupů modifikace povrchu SiO₂ včetně konkrétních příkladů.

4.1. Příprava nanočastic s magnetickými a optickými vlastnostmi

První ukázka se bude týkat přípravy složených nanočastic, kdy byla použita magnetická nanočástice jako jádro a následně byla obalena oxidem křemičitým [27]. Vznikly tak monodisperzní kuličky se zabudovanou magnetickou částicí. V druhém kroku se na kuličky oxidu křemičitého navázaly polyelektrylyty a kvantové tečky CdTe metodou LbL (viz níže). Vznikly tak částice, které byly jak magnetické, tak fotoluminiscenční. Tyto kulovité částice mají typickou velikost 220 ± 10 nm, saturační magnetizaci $1,34 \text{ emu.g}^{-1}$ při pokojové teplotě, a projevují silnou excitovanou fotoluminiscenci.

Na začátek je potřeba vysvětlit několik základních pojmu, které se budou objevovat v textu:

kvantové tečky (QD): malý krystal polovodiče o rozměru několik nm, který vykazuje jiné optické vlastnosti než velký krystal se stejným chemickým složením.

Tyto nanokrystaly mají obecně širší zakázané pásy a tím posunutou vlnovou délku luminiscence do modré oblasti (blue shift) a rovněž luminiscence bývá intenzivnější než u objemových polovodičů.

polovodiče II-VI: polovodiče, které obsahují dva prvky. Jeden je ze skupiny II B (Zn, Cd) druhý ze skupiny VI A (S, Se, Te). Tyto polovodičové krystaly se dají připravit ve formě koloidních roztoků. V případě, že částice v koloidu jsou dostatečně malé, mohou se stát kvantovými tečkami.

LbL technika (layer-by-layer): nanášení materiálu vrstva za vrstvou.

struktura core/shell: jedná se o jádro, pokryté určitou vrstvou jiného materiálu či fáze.

V posledních letech vzrostl zájem o přípravu luminiscenčních nanočastic. Jenže základní nedostatek mnoha syntéz je, že produkované částice jsou luminiscenční a fotostabilní jen v nepolárních médiích, která zamezuje průběh dalších biologických aplikací. Mnoho studií se tedy zabývá tím, jak převést tyto luminiscenční materiály do vodného (polárního) prostředí.

Fotostabilita QD ve vodných roztocích často klesá. Poklesu intenzity luminiscence se dá zabránit přidáním pufru do vodného roztoku, přičemž dojde k nahradě hydrofobního ligandu za amfiprotí molekulu.

Možné způsoby zahrnují:

- 1) výměnu ligandu za jednoduchou molekulu obsahující thiolovou skupinu
- 2) nanesení vrstvy amfifilního kopolymeru nebo vrstvy SiO₂, polymerní vrstvy anebo vrstvy amfifilního polysacharidu, na danou částici.
- 3) kombinace vrstev různých molekul, které zajišťují požadovanou stabilitu QD v koloidu. Pro syntézy ve vodě rozpustných QD byly publikovány alternativní metody.

Na přípravu uvedeného nanomateriálu byl vybrán γ -Fe₂O₃, protože je ferimagnetický a vykazuje vysokou magnetizaci. Nejdříve byly vyrobeny nanočástice magnetitu Fe₃O₄ metodou podle Parka [28]. Magnetit je nestabilní vůči oxidaci kyslíkem a oxiduje se na maghemit γ -Fe₂O₃. Maghemit je při pokojové teplotě stabilní, ale při zvýšené teplotě (cca. 400 °C) dochází k fázové přeměně na hematit α -Fe₂O₃. Pokrytím maghemitu určitou vrstvou nedochází k fázové přeměně při 400 °C, ale až při teplotách nad 1000 °C. V tomto případě byla použita vrstva SiO₂. Vrstva SiO₂ byla použita na velké množství systémů, zahrnujících zlaté a stříbrné nanočástice, tyčinky, uhlíkové nanotuby a QD. Povrchové silanolové skupiny mohou snadno reagovat s alkoholy a s molekulami, které váží silan. Ten poskytuje ideální ukotvení pro funkční skupiny obsahující kovalentní vazby. Hlavní využití magnetických nosičů je založeno na skutečnosti, že specifické ligandy (streptadivin, antičástice) mohou být kovalentně navázané k magnetickému nosiči, což umožňuje jejich navázání na různé typy cílových látek/orgánů jako jsou buňky, proteiny, nukleové kyseliny, a také provádět rozpoznaní typu protilátko-antigen.

Na připravený γ -Fe₂O₃ byla nanášena vrstva SiO₂ reakcí sestávající se z bazicky katalyzované hydrolyzy TEOSu (Stöberova metoda), která vedla k vytvoření vrstvy SiO₂ na magnetických nanočásticích (v průměru 10 nm). Protože mají povrchy oxidu železitého silnou afinitu k SiO₂, nebylo třeba žádných předběžných reakcí, aby se SiO₂ navázal na γ -Fe₂O₃. Finální částice byly spíše monodisperzní, dokonce i v případě, kdy bylo do kuličky zabudováno více než jedno jádro oxidu železa. Tloušťku vrstvy SiO₂ lze řídit množstvím přidaného TEOSu. Částice oxidů železa pokryté SiO₂, které byly v tomto případě použity pro tvorbu luminiscenčně magnetických částic, mají průměr jádra okolo 30 nm a šířku povrchové vrstvy SiO₂ cca 70 nm, což dává celkový průměr 170 nm. Oxidy železa byly charakterizovány

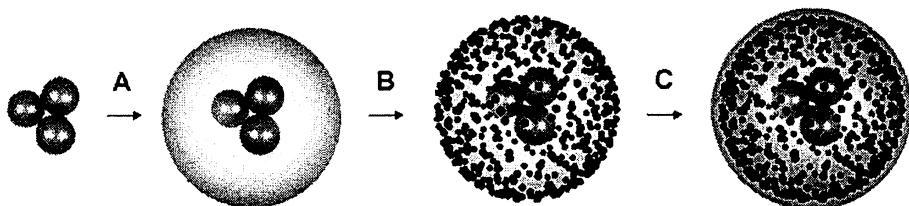
měřením magnetických vlastností, ze kterých vyplynulo, že při pokojové teplotě jsou částice superparamagnetické a při teplotě 5 K jsou feromagnetické.

Ve druhé části byly na takto modifikovaný γ -Fe₂O₃ nanášeny kvantové tečky CdTe metodou LbL. Kvantové tečky byly připraveny metodou podle Gaponika [29] reakcí chloristanu kademnatého s tellanem H₂Te. Aby částice CdTe vykazovaly luminiscenci, musí se reakční směs refluxovat spolu s thiolem (1-thioglycerol, 2-mercaptoethanol). Doba refluxu má vliv na velikost častic. Výsledné částice CdTe byly charakterizovány optickými měřeními. Byla naměřena absorpční a luminiscenční spektra, ze kterých bylo patrné, že vzorek vykazuje luminiscenci (pro zjednodušení práce zde nejsou tato spektra uvedena).

Kvantové tečky CdTe byly následně nanášeny na povrch kuliček SiO₂ metodou podle Carusa [30]. Tato metoda spočívá v nanesení funkčních mezivrstev z polyelektrylu PDADMAC/PSS/PDADMAC (PDADMAC: poly(diallyldimethylammonium chlorid); PSS: poly(sodium 4-styrenesulfonát)) na kuličky SiO₂, čímž se vytvoří uniformní povrchový náboj a usnadní se následné nanášení kvantových teček CdTe pomocí elektrostatických sil. Elektrostatická interakce spočívá v negativně nabitém povrchu CdTe a pozitivně nabité vnější vrstvě polyelektrylu PDADMAC. Kvantové tečky vytvoří na povrchu SiO₂ monovrstvu. Bylo to potvrzeno transmisní elektronovou mikroskopíí (TEM). Po nanesení CdTe na povrch kuliček SiO₂ nedošlo ke změně optických vlastností CdTe. Vzorek vykazoval skoro stejnou luminiscenci a také fotostabilitu jako samotné QD CdTe.

Pro další zlepšení chemické stability byli připravené nanokompozitní kuličky znova pokryty vrstvou SiO₂ (průměr cca 20 nm, obr. 6). I takto pokryté částice byly studovány pomocí fotoluminiscenčních spekter a opět byla potvrzena luminiscence. Ukázalo se, že nanesení další vrstvy způsobilo větší odolnost proti fotodegradaci v porovnání s nepokrytým vzorkem.

Byl tedy připraven materiál, jehož pohyb (například v živém organismu) lze směrovat pomocí vnějšího magnetického pole a současně lze tento pohyb sledovat optickými metodami.



obr. 6. Celkové schéma přípravy nanočástic s magnetickými a optickými vlastnostmi.

4.2. Příprava nanočástic s magnetickými vlastnostmi

Jako v předchozím odstavci, i zde bude řeč o řízené povrchové modifikaci SiO₂ magnetickými nanočásticemi. Zájem o tyto metody roste, protože nalézají stále více uplatnění v biologických aplikacích (magnetické přenašeče pro systémy transportu léků, jako biosenzory a bioseparace), ale i jako funkční stavební bloky pro nanozařízení (nanoscale devices) či látky vylepšující kontrast u zobrazování magnetickou rezonancí (MRI),

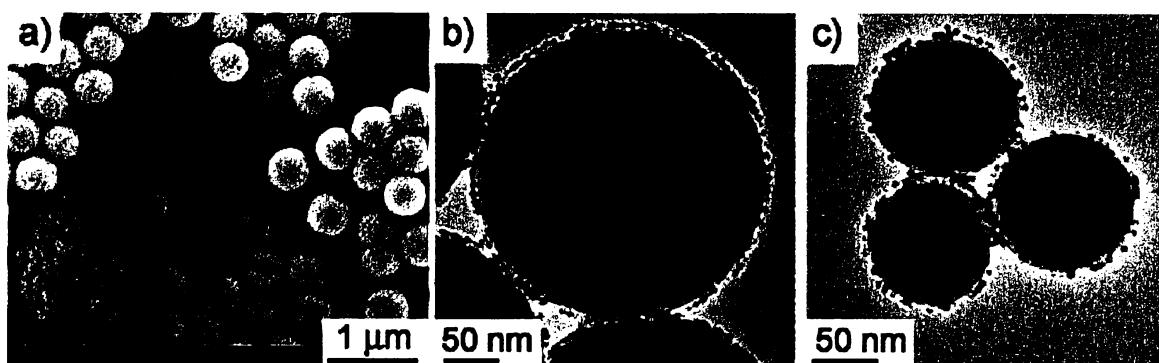
Na povrch různých kulovitých substrátů, jako jsou kuličky SiO₂ připravené pomocí Stöberovy metody a kuličky polymerního latexu, bylo již naneseno mnoho druhů nanočástic. Většinou se používá metoda LbL a metody založené na koordinaci nanočástic na aminové a thiolové funkční skupiny, které jsou již navázané na kuličkách SiO₂. Zde je představena jednoduchá metoda, kdy se dají navázat magnetické nanočástice syntetizované v organickém médiu na povrchy kuliček SiO₂ přímou kovalentní vazbou, na rozdíl od komplikovanější LbL metody, která se provádí ve vodné fázi, kde využívá elektrostatické interakce mezi magnetickými nanočásticemi a polyelektryolyty [31].

V následujících odstavcích bude popsán postup nanášení hydrofobních nanočástic magnetitu (Fe₃O₄) na kulovité částice SiO₂ prostřednictvím nukleofilní substituční reakce v organickém mediu. Poté budou popsány další modifikace různými nanočásticemi.

Všechny použité nanočástice byly dříve prostudovány a připraveny jednotlivými metodami (Fe₃O₄ [32], Au [33], CdSe/ZnS [34] a Pd [35])

Kuličky SiO₂ byly připraveny Stöberovou metodou (viz výše). Metodou grafting byly funkcionalizovány aminoskupinou za působení (3-aminopropyl)trimethoxysilanu (APTMS). Vznikly tak kuličky SiO₂ se skupinou NH₂ na povrchu.

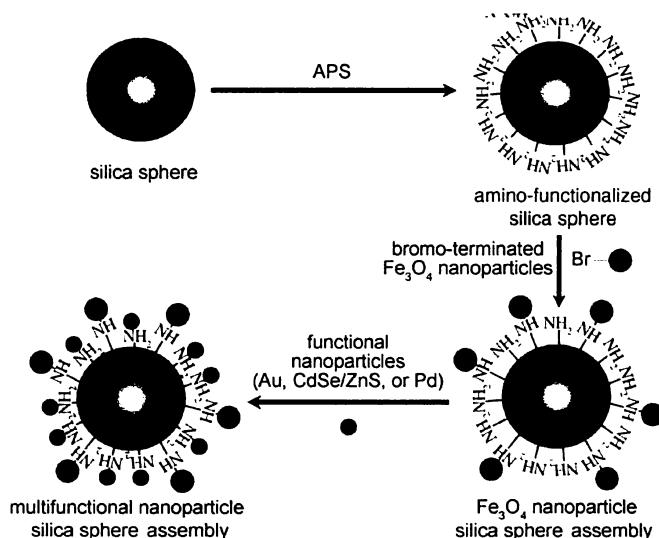
Při přípravě magnetitu se používá kyselina olejová [36]. K nanesení nanočástic Fe₃O₄ přes kovalentní vazbu na kuličky SiO₂ byly krycí (capping) ligandy kyseliny olejové z nanočástic Fe₃O₄ vyměněny za 2-bromo-2-methylpropionic acid (BMPA). Nanočástice Fe₃O₄, které byly stabilizované BMPA, byly kovalentně navázány na povrch kuliček SiO₂, funkcionalizovaných skupinou NH₂, přímou nukleofilní substitucí mezi terminálními skupinami -Br ligandu a -NH₂ skupinami na kuličkách SiO₂ v rozpouštědle THF (tetrahydrofuran, obr. 7). Nanočástice syntetizované v organické fázi jsou obecně více krystalické a uniformní než ty, které jsou připraveny ve vodné fázi. Výsledný soubor nanočástice Fe₃O₄ pokryté SiO₂ byl označen jako mag-SiO₂. Takto sestavený mag-SiO₂ vykazuje superparamagnetismus.



obr. 7. Ukazuje snímky z TEMu. a) nanočástice Fe_3O_4 o velikosti 14 nm nanesené na povrchy kuliček SiO_2 o průměrné velikosti 500 nm. b), c) nanočástice Fe_3O_4 o velikosti 7 nm na povrchu SiO_2 o průměru 300 nm a 100 nm.

Použitím mag- SiO_2 jako substrátu byly metodou LbL připraveny soubory nanočástic obsahující koordinačně navázané různé skupiny látek - Au, CdSe/ZnS nebo Pd (obr. 8). Je známo, že skupina $-\text{NH}_2$ se často používá jako stabilizující ligand pro nanočástice ušlechtilých kovů a polovodičů. Ty se váží na ligand pomocí volného elektronového páru na atomu dusíku. Byly tak vyrobeny různé nanočástice které vykazovaly magnetické i luminiscenční vlastnosti.

Provádělo se například srovnání naneseného Pd na SiO_2 přes $-\text{NH}_2$ skupinu a SiO_2 pokrytého Pd bez skupiny $-\text{NH}_2$. Srovnáním bylo zjištěno, že navázané množství částic Pd na SiO_2 přes skupinu $-\text{NH}_2$ bylo mnohem vyšší, než navázání na samotný oxid. Nanočástice CdSe/ZnS byly nanášeny jako kvantové tečky.



obr. 8. příprava mag- SiO_2 s následnou modifikací povrchu. APS = APTMS

4.3. Příprava nanočastic pokrytých niklem

V poslední části se budeme zabývat systémy, kdy se na povrchy SiO₂ nanáší kovy bez použití elektrického proudu. Starší klasická metoda nanášení kovů na podložku spočívá v galvanickém pokovování. Tato metoda má ovšem jistá omezení. Nejvýznamnější omezení je, že podložka musí být elektricky vodivá. Bezprudé nanášení tuto nevýhodu odstraňuje [37]. Bezprudé nanášení (ELD) je vhodnou metodou k získání tenkých metalických filmů na různých izolujících substrátech. Metoda používá metastabilní roztoky obsahující redukční činidlo a komplexní kovové ionty jako zdroj kovu. Přítomnost molekul tvořících komplexy zabraňuje spontánní redukci kovových iontů v roztoku, dokud substrát, aktivovaný správným katalyzátorem, není ponořen do ELD lázně. ELD začíná v katalytických místech povrchu a pokračuje autokatalytickou reakcí. Takto může být bezprudově naneseno z roztoku mnoha kovů, včetně Cu, Ag, Au, Co, Ni, a některých jejich slitin.

Tato metoda je úspěšně používána na velké povrchy, ale pro malé povrchy na submikronové úrovni se používá obtížně. Je to tím, že kuličky SiO₂ mají malou chemickou reaktivitu, velké zaoblení povrchu, hladké povrchy a malé průměry a takto nanesené katalytické nanočástice mají nízkou přilnavost k jejich povrchům. Proto je těžké na nich vyrobit souvislou vrstvu bezprudým nanášením. Takováto jádra s kovovou vrstvou se přitom využívají hlavně v optice, fotonice, katalýze a biochemii [38, 39, 40]

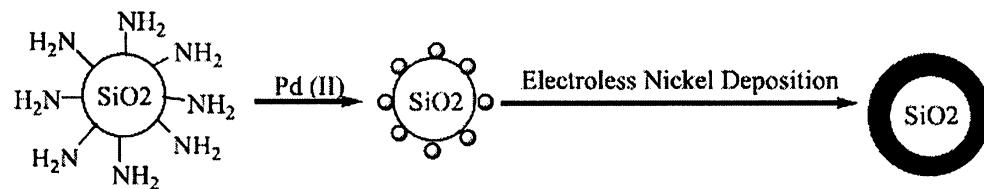
SAM (Self-assembled monolayers – samouspořádané monovrstvy) přitáhly velký vědecký zájem, protože nabízejí metodu pro tvorbu dobře definovaných povrchů s kontrolovatelnou chemickou reaktivitou. Tyto povrchy byly úspěšně použity při ELD kovů k dosažení selektivní adheze katalytických vzorků. Ale na volných skupinách Si-OH jako je SiO₂, sklo, či křemíkové povrchy adheze neproběhla. Jining a kol. [41] přišli na jednoduchou metodu nanášení niklových nanočastic na kuličky SiO₂, které byly pokryty Pd vázaným na aminoskupinách, bez použití elektrického proudu. Pd(II) chemicky váže ligandy obsahující dusík, síru a atomy fosforu.

Monodisperzní kuličky SiO₂ o průměru 240 nm byly připraveny Stöberovou metodou. Metodou grafting byla na povrch SiO₂ přidána -NH₂ skupina. Funkcionalizované kuličky SiO₂ byly ponořeny do ethanolového roztoku obsahujícího PdCl₂. Tento aktivační krok dovoluje PdCl₂ chemickou adsorpzi na funkcionálizované kuličky SiO₂. Aktivované částice

byly rozptýleny v deionizované vodě a poté byl přidán ELD roztok obsahující $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NH_4Cl , $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Hodnota pH roztoku byla 8.

Vznikly tak kuličky SiO_2 pokryté niklem (obr. 9) Výsledná velikost byla cca 260 nm.

Tento postup je velice elegantní a slibuje do budoucna velké aplikační využití v důsledku malých nákladů.



obr. 9. Celkové schéma pokovování SiO_2

5. Závěr

Uvedená práce se zaměřila na literární zpracování problematiky funkcionalizace nanočástic. Protože se jedná o velmi rozsáhlou oblast s velkým aplikačním potenciálem, nebylo možno podchytit veškerou literaturu dané oblasti. Proto je tato práce spíše rozšířeným úvodem do dané problematiky. Nebylo možno jít do složitých podrobností proto, aby text byl srozumitelný pro studenty středních škol a jejich učitele.

První část práce se věnuje metodě sol-gel. Tato metoda je stěžejní metodou v chemii SiO₂ a proto ji byl věnovaný větší prostor. V další části jsou již uvedeny konkrétní příklady modifikace povrchů SiO₂ a metod jejich příprav.

I když se nejedná o vyčerpávající monografii, může být tato práce užitečná k orientaci v moderních nanotechnologiích.

6. literatura

- [1] C. J. Brinker, G. W. Scherer, "Sol-Gel Science: The Physics et Chemistry of Sol-Gel Processing", (Academic Press, San Diego) (1990)
- [2] T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, and C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 63, 988 (1990)
- [3] S. Inagaki, Y. Fukushima, and K. Kuroda, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 680 (1993)
- [4] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, C. D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, and J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* 114, 10834 (1992)
- [5] P. T. Tanev and T. J. Pinnavaia, *Science* 267, 865 (1995)
- [6] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, *Science* 279, 548 (1998)
- [7] R. Ryoo, S. H. Joo, and S. Jun, *J. Phys. Chem. B* 103, 7743 (1999)
- [8] C. J. Brinker, G. W. Scherer, Sol-Gel Science (Academic Press: New York);(1989)
- [9] R. D. Shoup, in „Ultrasonic Processing of Advanced Ceramic“ J. D. Mackenzie, D. R. Ulrich, Eds. (Wiley: New York) 347 (1988)
- [10] W. Stöber, A. Fink, and E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.* 26, 62 – 68 (1968)
- [11] Z. Rosenzweig, L. M. Rossi, L. Shi, *Langmuir* 21, 4277-4280 (2005)
- [12] A. Walcarius, M. Etienne, and B. Lebeau, *Chem. Mater.* 15, 2161 (2003)
- [13] K. Inumaru, Y. Inoue, S. Kakii, T. Nakano, and S. Yamanaka, *Chem. Lett.* 32, 1110 (2003)
- [14] K. Y. Ho, G. McKay, and K. L. Yeung, *Langmuir* 19, 3019 (2003)
- [15] A. C. C. Chang, S. S. C. Chung, M. Gray, and Y. Soong, *Energy & Fuels* 17, 468 (2003)
- [16] C. Lei, Y. Shin, J. Liu, and E. J. Ackerman, *J. Am. Chem. Soc.* 124, 11242 (2002)
- [17] D. Das, J.-F. Lee, and S. Cheng, *Chem. Commun.* 2178 (2001)
- [18] R. I. Nooney, M. Kalyanaraman, G. Kennedy, and E.J.Maginn, *Langmuir* 17, 528 (2001)
- [19] A. Walcarius and C. Delacôte, *Chem. Mater.* 15, 4181 (2003)
- [20] W.-H. Zhang, X.-B. Liu, J.-H. Xiu, Z.-L. Hua, L.-X. Zhang, M.Robertson, J.-L.Shi, D.-S.Yan, and J. D. Holmes, *Adv. Func. Mater.* 14, 544 (2004)
- [21] A. Ghosh, C. R. Patra, P. Mukherjee, M. Sastry, and R. Kumar, *Microporous Mesoporous Mater.* 58, 201 (2003)
- [22] Y. Guari, C. Thieuleux, A. Mehdi, C. Reyé, R. J. P .Corriu, S. Gomez-Gallardo, K. Philippot, B. Chaudret, and R. Dutartre, *Chem. Commun.* 1374 (2001)
- [23] H. H. P. Yiu, C. H. Botting, N. P. Botting, and P. A. Wright, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3, 2983 (2001)
- [24] J. G. C. Shen, R. G. Herman, and K. Klier, *J. Phys. Chem. B* 106, 9975 (2002)
- [25] N. Liu, R. A. Assink, and C. J. Brinker, *Chem. Commun.* 307 (2003)
- [26] E. M. Wong, M. A. Markowitz, S. B. Qadri, S. L. Golledge, D. G. Castner, and B. P. Gaber , *Langmuir* 18, 972 (2002)
- [27] V. Salgueiriño-Maceira, M. A. Correa-Duarte, M. Spasova, L. M. Liz-Marzán, M. Farle, *Adv. Funct. Mater.* 16, 509–514 (2006)
- [28] J. Park, K. An, Y. Hwang, J.-G. Park, H.-J. Noh, J.-Y. Kim, J.-H. Park, N.-M. Hwang, T. Hyeon, *Nat. Mater.* 3, 891 (2004)
- [29] N. Gaponik, D. V. Talapin, A. L. Rogach, K. Hoppe, E. V. Shevchenko, A. Kornowski, A. Eychmüller, H. Weller, *J. Phys. Chem. B*, 106, 7177 (2002)
- [30] F. Caruso, H. Lichtenfeld, M. Giersig, H. Möhwald, *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 8523 (1998)

-
- [31] J. Kim, J. E. Lee, J. Lee, Y. Jang, S.-W. Kim, K. An, J. H. Yu, T. Hyeon, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45, 4789–4793 (2006)
 - [32] J. Park, K. An, Y. Hwang, J.-G. Park, H.-J. Noh, J.-Y. Kim, J.-H. Park, N.-M. Hwang, T. Hyeon, *Nat. Mater.* 3, 891 (2004)
 - [33] a) D. G. Duff, A. Baiker, *Langmuir*, 9, 2301 (1993); b) B. V. EnKstKn, J. Turkevich, *J. Am. Chem. Soc.* 85, 3317 (1963)
 - [34] D. V. Talapin, A. L. Rogach, A. Kornowski, M. Haase, H. Weller, *Nano Lett.* 1, 207 (2001)
 - [35] S.-W. Kim, J. Park, Y. Jang, Y. Chung, S. Hwang, T. Hyeon, *Nano Lett.* 3, 1289 (2003)
 - [36] J. Park, K. An, Y. Hwang, J.-G. Park, H.-J. Noh, J.-Y. Kim, J.-H. Park, N.-M. Hwang, T. Hyeon, *Nat. Mater.* 3, 891 (2004)
 - [37] J. Gao, F. Tang, J. Ren, *Surface & Coatings Technology* 200, 2249–2252 (2005)
 - [38] F. Caruso, *Adv. Mater.* 13, 11 (2001)
 - [39] C. Graf, A. van Blaaderen, *Langmuir* 18, 524 (2002)
 - [40] S. J. Oldenburg, R. D. Averitt, S. L. Westcott, N. J. Halas, *Chem. Phys. Lett.* 288, 243 (1998)
 - [41] S. L. Westcott, S. J. Oldenburg, T. R. Lee, N. J. Halas, *Langmuir* 14, 5396 (1998)