UNIVERZITA PARDUBICE

FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLIGICKÁ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2023 Sandra Hladíková

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Modifikace uhlíkových nanotrubic a jiných uhlíkových struktur pro zvýšení jejich dispergovatelnosti do bioskel

Bakalářská práce

2023 Sandra Hladíková

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2021/2022

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení:	**Sandra Hladíková**
Osobní číslo:	**C19177**
Studijní program:	**B0512A130006 Analýza biologických materiálů**
Téma práce:	**Modifikace CNT a jiných uhlíkových struktur pro zvýšení jejich dispergovatelnosti do bioskel**
Téma práce anglicky:	**Modification Of CNTs And Other Carbon Structures To Increase Their Dispersibility In Bioglasses**
Zadávající katedra:	**Katedra biologických a biochemických věd**

Zásady pro vypracování

— proveďte rešerši prací věnovaných oxidaci uhlíkových nano-trubic a jiných uhlíkových struktur a jejich inkorporaci do skel;
— proveďte modifikaci komerčních CNT ozonizací a optimalizujte podmínky přípravy;
— charakterizujte připravené materiály se zaměřením na stupeň oxidace a zobrazení jednotlivých CNT vláken.

Rozsah pracovní zprávy: **25 s.**
Rozsah grafických prací: **dle potřeby**
Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:

Podle pokynů vedoucího bakalářské práce.

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Petr Knotek, Ph.D.**
Katedra obecné a anorganické chemie

Konzultant bakalářské práce: **Ing. Jiří Schwarz, Ph.D.**
Katedra obecné a anorganické chemie

Datum zadání bakalářské práce: **18. prosince 2021**
Termín odevzdání bakalářské práce: **1. července 2022**

L.S.

prof. Ing. Petr Kalenda, CSc. v.r.
děkan

prof. Mgr. Roman Kanďár, Ph.D. v.r.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2022

Prohlašuji:

Práci s názvem *Modifikace uhlíkových nanotrubic a jiných uhlíkových struktur pro zvýšení jejich dispergovatelnosti do bioskel* jsem vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že 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, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 20. 06. 2023

Sandra Hladíková v.r.

PODĚKOVÁNÍ

V první řadě velmi děkuji vedoucímu mé bakalářské práce Ing. Petru Knotkovi, Ph.D., a konzultantovi Ing. Jiřímu Schwarzovi, Ph.D., za kvalitní vedení, trpělivost, užitečné rady i poznámky a za jejich čas, který se mnou strávili při provádění experimentu a konzultacích. Dále bych chtěla poděkovat Ing. Janu Svobodovi za umožnění změření elementární analýzy. V neposlední řadě děkuji své rodině a svým přátelům za trpělivost a podporu nejen při psaní bakalářské práce, ale i během celého studia.

ANOTACE

Bakalářská práce je věnována oxidaci uhlíkatých materiálů (zejména vícevrstvých nanotrubic) synergického účinku pomocí ozonu a teploty. Na úvod v teoretické části byla popsána struktura a vlastnosti uhlíkatých materiálů, možnosti jejich modifikací a způsob charakterizace. Dále v experimentální části byla provedena oxidace použitých materiálů s využitím O_3. Nakonec v části věnované charakterizaci byl porovnán stupeň oxidace nanotrubic za různých teplot a časů.

KLÍČOVÁ SLOVA

Uhlíkaté materiály, nanotrubky, ozonizace, Ramanova spektroskopie.

TITLE

Modification of carbon nanotubes and other carbon structures to increase their dispersibility into bio glasses.

ANNOTATION

The bachelor thesis is devoted to oxidation of carbon materials (especially multi-layer nanotubes) synergistic effect using ozone and temperature. At the beginning in the theoretical part, the structure and properties of carbon materials, the possibilities of their modifications and the way of characterization were described. Next, in the experimental part, oxidation of the materials used was carried out in using O_3. Finally, in the section devoted to the characterization, the degree of oxidation of nanotubes at different temperatures and times was compared.

KEYWORDS

Carbon materials, nanotubes, ozonation, Raman spectroscopy.

OBSAH

SEZNAM ZKRATEK 10
ÚVOD 11
1 TEORETICKÁ ČÁST 12
1.1 Uhlíkaté materiály 12
1.1.1 Uhlíkové nano-trubky 12
1.1.1.1 Geometrie 13
1.1.1.2 Vlastnosti 14
1.1.2 Aktivní uhlí 15
1.1.2.1 Struktura aktivního uhlí 15
1.2 Modifikace 16
1.2.1 Oxidace 17
1.2.1.1 Ozonizace 18
1.3 Ramanova spektroskopie 19
1.4 Bioaktivní sklo 20
1.5 Dispergace CNT do skla 22
1.5.1 Povlaky CNT na skleněných substrátech 22
1.5.2 CNT/SiO_2 filmy 22
1.5.3 Mechanická výztuž scaffolds na bázi Bioglass® 22
1.5.4. Využití CNT k posílení scaffolds na bázi biosklа 45S5 pro aplikace tkáňového inženýrství 23
1.5.5 Scaffolds na bázi Bioglass® s povrchovou úpravou CNT pro tkáňové inženýrství 23
1.5.6 45S5 Bioglass®-MWCNT kompozit 23
1.5.7 Biosklo s povlaky z CNT jako lešení v tkáňovém inženýrství 24
Cíle bakalářské práce 24
2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST 25
2.1 Oxidace 25
2.2 Podmínky vyhodnocování 27
3 VÝSLEDKY A DISKUZE 28
3.1 Oxidace 29
3.2 Ramanova spektroskopie 29
3.3 Elementární analýza 34
ZÁVĚR 36

SEZNAM ILUSTRACÍ A TABULEK

Obrázek 1: Zobrazení různých druhů CNT 12
Obrázek 2: Modely SWCNT 13
Obrázek 3: Modely MWCNT 13
Obrázek 4: Schematický obrázek růstu CNT 14
Obrázek 5: Struktura aktivního uhlí 16
Obrázek 6: Schematické znázornění různých typů modifikace 16
Obrázek 7: Absorpční diagram kyslíku v VUV oblasti 19
Obrázek 8: Poločas rozpadu ozonu 19
Obrázek 9: Schéma Ramanova záření s energetickými přechody 20
Obrázek 10: Fázový diagram bioskla 21
Obrázek 11: Aparatura 25
Obrázek 12: Umístění reaktoru ve sklářské peci 26
Tabulka 1: Hodnoty teplot 26
Tabulka 2: Hodnoty výtěžnosti v závislosti na teplotě 28
Obrázek 13: Termograf CNT a aktivního uhlí 28
Obrázek 14: Test přítomnosti O_3 29
Obrázek 15: Rozložení Ramanových pásů pro CNT 30
Obrázek 16: Ramanova spektra pro oxidované CNT 31
Tabulka 3: Hodnoty CNT pro různé teploty 31
Obrázek 17: Graf závislosti poměru ploch pásů na teplotě 32
Obrázek 18: Graf závislosti poměru intenzit pásů na teplotě 32
Tabulka 4: Hodnoty CNT pro různé doby expozice 33
Obrázek 19: Graf závislosti poměru ploch pásů na čase expozice 33
Obrázek 20: Graf závislosti poměru intenzit pásů na čase expozice 34
Tabulka 5: Hodnoty slepého pokusu 34
Obrázek 21: Kalibrace přístroje Eager300 35
Tabulka 6: Naměřených hodnot na přístroji Eager300 35

SEZNAM ZKRATEK

A	plocha pásu
A_D	plocha deformačního pásu v Ramanově spektru
A_G	plocha grafenového pásu v Ramanově spektru
Bioskla	bioaktivní skla
CNT	uhlíkové nanotrubky (z angl. carbon nanotubes)
DWCNT	dvoustěnné uhlíkové nanotrubky
I	intenzita
I_D	intenzita deformačního pásu v Ramanově spektru
I_G	intenzita grafenového pásu v Ramanově spektru
MWCNT	vícestěnné uhlíkové nanotrubky
NT	nanotrubky
SWCNT	jednostěnné uhlíkové nanotrubky
T_{PEC}	teplota kalibrace sklářské pece
T_R	teplota ve sklářské peci
T_{VZ}	teplota vzorku
UV	ultraviolet (ultrafialový/á/é)
VdW	Van der Waals
PVA	polyvinylalkohol
MFC	mikrofibrilovaná celulóza

ÚVOD

V současné době se uhlíkaté nanomateriály hojně zkoumají za různými účely, např. dispergace nanotrubic do polymerních i skelných matric pro zpevnění materiálu či umožnění jeho elektrické vodivosti.

V oblasti biomedicíny se zkoumá rovnoměrná dispergace uhlíkových nanotrubic do bioaktivních skel. Bioaktivní sklo je používáno kvůli schopnosti adaptace organismu na tento cizí materiál vpravený do těla. Uhlíkové nanotrubice jsou zde využívány pro zpevnění materiálu. Kombinace bioaktivního skla a uhlíkových nanotrubic by se v budoucnu mohla využít jako náhrada nosných kostí. Nicméně se vyskytuje problém s homogenní dispergací uhlíkových nanotrubic do skloviny, neboť sklo je hydrofilní a uhlíkové nanotrubice hydrofobní materiál. Snížení hydrofobicity uhlíkových nanotrubic je jednou z cest, jak snížit tyto problémy.

Ozonizace je nejvhodnější a nejlevnější metoda oxidování nanotrubic, jelikož zde není potřeba žádného přečištění nečistot způsobených běžnými technikami oxidací.

K určení stupně a míry oxidace je možno využít Ramanovu spektroskopii, která má velikou výhodu v tom, že k měření není třeba velké množství vzorkového materiálu.

1 TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Uhlíkaté materiály

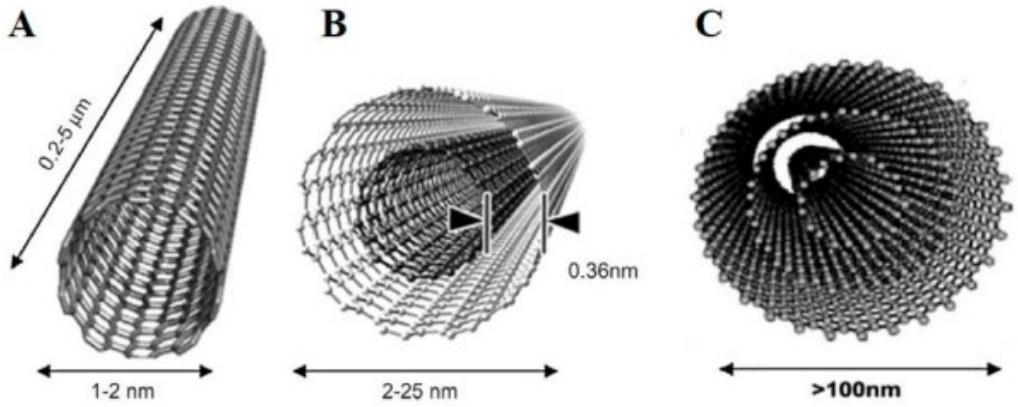
V současné době jsou uhlíkaté materiály v nano-rozměrech hojně studovány. Uhlík se vyskytuje v mnoha formách, např. jsou to uhlíkaté nanomateriály, grafit, aktivní uhlí. Mezi nanomateriály řadíme: grafen, nanotrubky a fullereny (uhlíky jsou uspořádány v pěti a šesti úhelnících do koule – podobá se např. fotbalovému míči). [1]

1.1.1 Uhlíkové nano-trubky

Uhlíkaté nano-trubky (CNT) byly objeveny v roce 1991. Jedná se o pláty grafenu stočené do cyklické formy s hybridizací atomů uhlíku sp^2. Tvoří vlákna typicky o délce 0,2-5 μm a o průměru 1,5–100 nm. [1]

Nejběžnější uspořádání atomů uhlíku v CNT je sp^2 hybridizace. V menším množství se u atomů uhlíku objevuje hybridizace sp^3, především u pentagonů a hexagonů na koncích vláken nebo u defektů v povrchu trubky. Defekty vznikají různými způsoby, např. přechody mezi uspořádáním, nečistotou, ohýbáním nebo zkroucením vláken či vakancí ve stěnách CNT. [1]

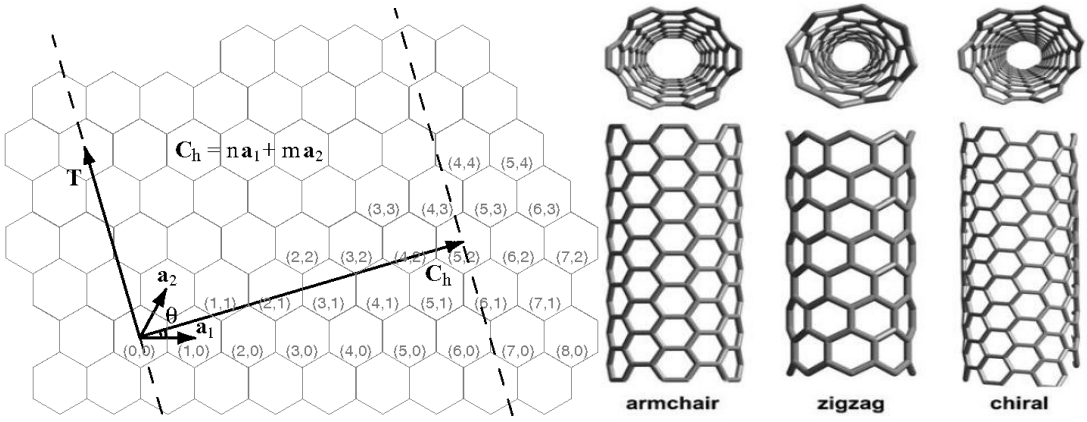
Mezi vlastnosti CNT patří velký měrný povrch, vysoká elektrická a tepelná vodivost, mechanická pevnost (a pružnost), kovový charakter a nízká povrchová energie. CNT jsou díky svým neobvyklým vlastnostem využívány např. v oblasti optiky, v nanotechnologiích či v elektronice. Rozlišuje se více typů CNT, a to podle počtu vrstev, konkrétně jednostěnné (SWCNT), dvoustěnné (DWCNT) a vícestěnné (MWCNT) trubice (obrázek 1). [1]



Obrázek 1: Zobrazení různých druhů CNT ukazující délku, šířku a mezivrstvou vzdálenost grafenových plátů a) SWCNT, b) DWCNT, c) MWCNT [1]

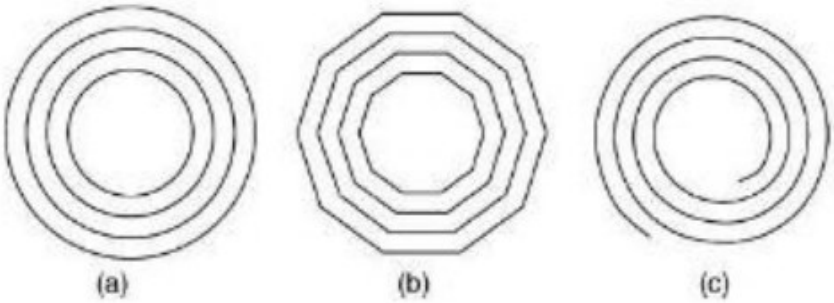
1.1.1.1 Geometrie

Geometrie nanotrubek (NT) udává, jakým způsobem byly sbaleny grafenové pláty do podoby trubek, to je popsáno dvojicí indexů (n, m), které označují směr vektoru. Pokud je m = 0, NT se označují zig-zag. NT s n = m se nazývají armchair. Posledním typem NT jsou chirální (obrázek 2). NT mohou být např. silikátové a uhličité. Tato bakalářská práce je zaměřena pouze na uhlíkové nanotrubky. Většina vlastností CNT se mění s hodnotami indexů. Největší změna postihuje elektrickou vodivost, kdy trubka může vykazovat polovodičové (zig-zag, chirální), či kovové (armchair) chování. [1]



Obrázek 2: Modely SWCNT mají různou geometrii: diagram grafenového plátu s vektory; armchair, zig-zag a chirální struktura [1]

SWCNT se od vícestěnných trubek liší především průměrem vláken. Podle uspořádání vrstev se dále MWCNT člení na soustředěné (koaxiální) a rolované (obrázek 3). Pro geometrii MWCNT je důležitá i vzdálenost jednotlivých vrstev. Vlastnostmi se MWCNT podobají grafitu a vzhledem k nižším výrobním nákladům a je jejich produkce je nejvyšší. [1]



Obrázek 3: Modely MWCNT: a) koaxiálně cylindrický, b) koaxiálně polygonální, c) rolovaný [1]

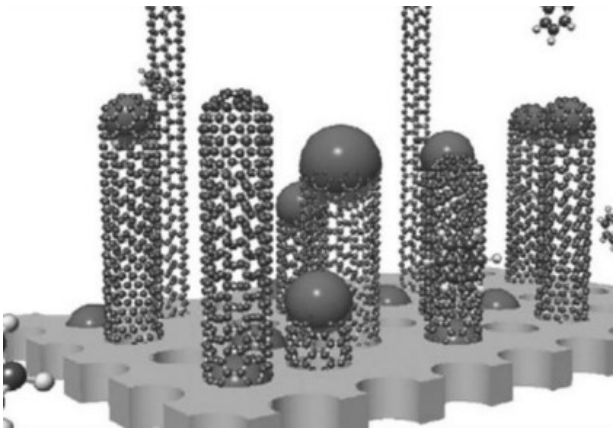
1.1.1.2 Vlastnosti

SWCNT jsou nejtužším a nejsilnějším materiálem, jaký byl doposud objeven. Pevnost v tahu CNT je 1 000 GPa, kdežto pevnost v tahu oceli se pohybuje kolem 300 – 1 000 MPa. Vysoká pevnost a tuhost je způsobena majoritním zastoupením kovalentních planárních sp^2 vazeb mezi atomy uhlíku. Elasticita CNT dosahuje prodloužení až o 18 %. Slabé Van der Waalsovy (VdW) síly ovlivňují interakce mezi jednotlivými vrstvami vícevrstvých CNT. VdW síly mají podíl na elektrických vlastnostech CNT. Mechanické vlastnosti CNT jsou způsobeny kombinací pevných sp^2 vazeb a slabých VdW sil. [1,2,3]

CNT vedou elektrický proud, ale delokalizovaným elektronům se musí dodat energie ve formě světla nebo elektrického pole. CNT dokážou změnit elektrický odpor v přítomnosti některých molekul. Tato vlastnost je využívána ve vývoji senzorů detekujících chemické látky. [1]

Tepelná vodivost není závislá na jejich vnitřní geometrii. SWCNT jsou ve směru podélné osy velmi dobré tepelné vodiče. V radiálním směru jsou CNT dobré tepelné izolátory. Ve vakuu jsou CNT teplotně stabilní do teplot okolo 2 800 °C, kdežto na vzduchu dochází k oxidaci od 750 °C. [1]

Všechny zmíněné vlastnosti závisí na metodě a podmínkách přípravy jednotlivých CNT, které ovlivňují typ, kvalitu a strukturu CNT i množství nečistot v nich. Mezi nejpoužívanější metody přípravy CNT patří: vypařování laserem, obloukový výboj na uhlíkových elektrodách a rozklad uhlíkatých materiálů na kovovém katalyzátoru (obrázek 4). [1]



Obrázek 4: Schematický obrázek růstu CNT [1]

Díky svým vlastnostem mají CNT mnoho potenciálních aplikací: tlakové a chemické senzory, zásobárna vodíku, baterie (povrch nanotrubic je přístupný pro elektrolyt), kompozitní materiály (výstužná lana), LCD displeje atd. [1]

Teoreticky lze získat další zajímavé vlastnosti, které naleznou využití v různých aplikacích, zakomponováním CNT např. do skla. Uhlíkové nanomateriály jsou obecně špatně dispergovatelné, což je způsobeno vysokou viskozitou, pórovitostí a tvorbou aglomerátů. Bez patřičné modifikace je nelze dispergovat téměř v žádném polárním rozpouštědle. Pro správné využití je nutné připravit kvalitní homogenní disperzi, čehož lze dosáhnout kovalentní nebo nekovalentní modifikací nanomateriálů. [1]

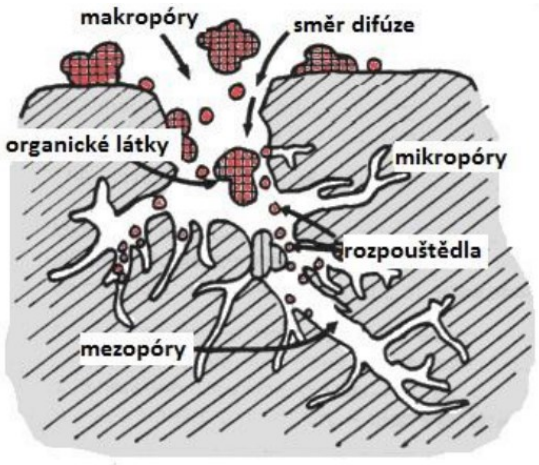
1.1.2 Aktivní uhlí

V této bakalářské práci bylo použito práškové aktivní uhlí jako srovnávací materiál pro své podobné vlastnosti. Aktivní uhlí je pórovité s velkým vnitřním povrchem. Může být přírodního, ale i syntetického původu. Aktivní uhlí má velkou adsorpční kapacitu, díky tomu je výborný adsorbent. Je pevné, chemická povaha povrchu podporuje jeho stabilitu. Aktivní uhlí je nejužívanějším prostředkem k adsorpci plynů a kapalin, a to zejména z důvodu dostupnosti výchozích surovin (nízké pořizovací ceny). Aktivní uhlí je dostupné v práškové (průměr částic 0,18 mm), granulované (průměr částic 0,8–8 mm) či zrněné (průměr částic 0,2–5 mm) formě. [4]

Aktivní uhlí v práškové konzistenci se využívá i na čištění látek v plynném skupenství, kde zachycuje například i rtuť. Výroba práškového aktivního uhlí probíhá buď aktivací (např. kyselinou fosforečnou) pomleté suroviny (dřevěné piliny) ve fluidní vrstvě, nebo rozemletím už aktivního kusového materiálu. Tvar a velikost částic jsou dány druhem mletí, což ovlivňuje i vlastnosti prášku. [4,5]

1.1.2.1 Struktura aktivního uhlí

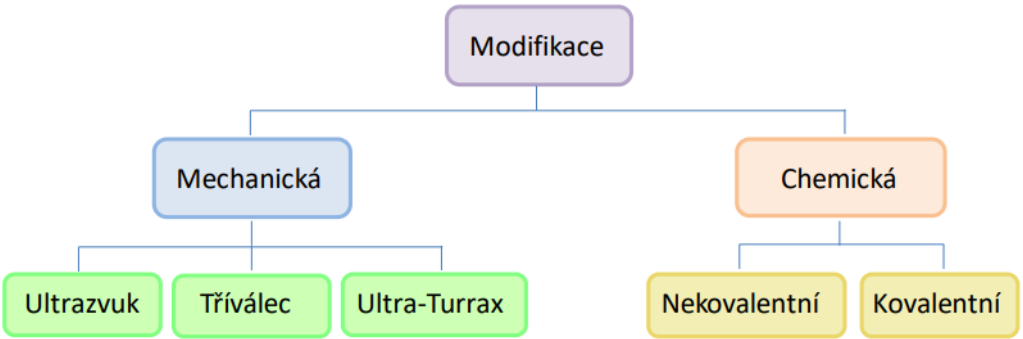
Aktivní uhlí je látka svou strukturou velice podobná grafitu. Jedná se o krystalickou formu uhlíku, která je tvořena rovnoběžnými vrstvami atomů uhlíku, poskládaných do pravidelné šestiúhelníkové sítě, kde působí kovalentní vazba. Jednotlivé vrstvy jsou spojeny VdW vazbou (energie 0,1 eV, vzdálenost 0,34 nm), která je slabší než vazba kovalentní (energie 6 eV, vzdálenost 0,14 nm), a proto se od sebe vrstvy lehce oddělují. Struktura aktivního uhlí tvoří stěny molekulárních otvorů, tzv. pórů. Póry aktivního uhlí se člení do více typů, podle průměru rozeznáváme: makropóry (poloměr je větší než 25 nm), mezopóry (poloměr 1–25 nm) a mikropóry (s poloměrem menším než 1 nm). Nejčastěji jsou ve struktuře zastoupeny právě mikropóry. [4, 6]



Obrázek 5: Struktura aktivního uhlí [4]

1.2 Modifikace

Nanomateriály mají obecně tendenci aglomerovat a sedimentovat v rozpouštědlových systémech a polymerních matricích. Povrch CNT je silně hydrofobní, dochází navíc k propletení vláken, v důsledku čehož je dispergace ještě náročnější. Při vmíchání nanomateriálů do polymerních matric pak vlivem rozsáhlé agregace dochází ke zhoršení některých vlastností, např. pevnosti v tahu. Z tohoto důvodu je v poslední době kladen důraz na zajištění kompatibility s cílovým systémem, toho lze dosáhnout mechanickou nebo chemickou modifikací výchozích nanomateriálů (obrázek 6). Chemické modifikace lze rozdělit na kovalentní a nekovalentní. U nekovalentní modifikace je homogenita zajištěna vzájemnou interakcí látek v daném systému, ale nemění se uspořádání uhlíkových nanomateriálů. Kovalentní modifikace je založena na vlivu funkčních skupin zavedených do uhlíkatého materiálu. [1]



Obrázek 6: Schematické znázornění různých typů modifikace [1]

Přidáním aditiva je dosaženo lepší dispergovatelnosti uhlíkových materiálů. Aditiva fungují na principu VdW nebo π-π interakce mezi materiálem a adsorbovanou složkou. Aditiva mohou

být funkciované polynukleární aromatické sloučeniny (např. naftalen), neiontové povrchově aktivní látky (např. nonylfenol-ethoxylát), aniontové povrchově aktivní látky (např. dodecylsulfát sodný), či kationtové povrchově aktivní látky (např. etyltrimethylamonium 4-vinylbenzoát). Dají se použít polymerní řetězce obsahující aromáty, biomolekuly nebo molekuly s více funkčními skupinami. Na jednom konci jsou funkční skupiny (amino, karboxyl nebo thiol), druhý konec tvoří polyaromatické skupiny, které jsou schopny π-π interakce. Účinnost fyzikální adsorpce povrchů nanomateriálů závisí na vlastnostech použitých povrchově aktivních látek a polymerních matric a na povrchu nanomateriálů. Zavedení funkčních skupin do skeletu uhlíkatého nanomateriálu se říká kovalentní modifikace. U CNT dochází k funkcionalizaci na boku nebo konci vláken, jelikož jsou reaktivnější. [1]

1.2.1 Oxidace

Oxidace je nejrozšířenější kovalentní modifikací u CNT. Zavedení kyslíkaté skupiny (hydroxylové nebo karboxylové) na povrch CNT je nejpoužívanější metodou pro zlepšení jejich dispergovatelnosti a zakomponování do matrice. Dochází k vzniku záporného náboje na povrchu nanomateriálů a tím pádem i k oddálení jednotlivých částic. Takové oddálení se dále stabilizuje nábojem. Zabraňuje se tím tvorbě aglomerátů. [1]

Při oxidaci do vysokého stupně dochází k porušení konjugovaného elektronového systému na stěnách CNT, v důsledku čehož materiál ztrácí některé své vlastnosti (el. vodivost, pevnost, vláknitý charakter). Pro zachování vlastností je vhodné oxidovat povrch CNT na nižší stupeň oxidace. [1]

Mezi nejběžnější oxidační činidla užívaná pro oxidaci CNT patří: kyselina sírová, dusičná, směs kyseliny sírové s dusičnou, peroxid vodíku, peroxosírová kyselina. Často se využívá i manganistan draselný nebo chlorečnan draselný. Z dostupné publikace je zřejmé, že stejné oxidační činidlo může poskytnout odlišný výsledek v závislosti na teplotě, reakční době a způsobu míchání. [1]

Míra oxidace záleží i na druhu a způsobu výroby CNT. Při mírnější oxidaci dochází nejprve k odstranění nečistot a oxidaci amorfního uhlíku až poté k oxidaci CNT. Kyslíkaté skupiny se zavádí preferenčně na již vytvořené defekty nebo na konce vláken, ale nevytváří se nové defekty ve vláknité struktuře. Silnější oxidace vytváří nová defektní místa, což způsobuje krácení vláken vede až k jejich fragmentaci, a umožňuje tak navázat mnohem více kyslíkatých skupin. [1]

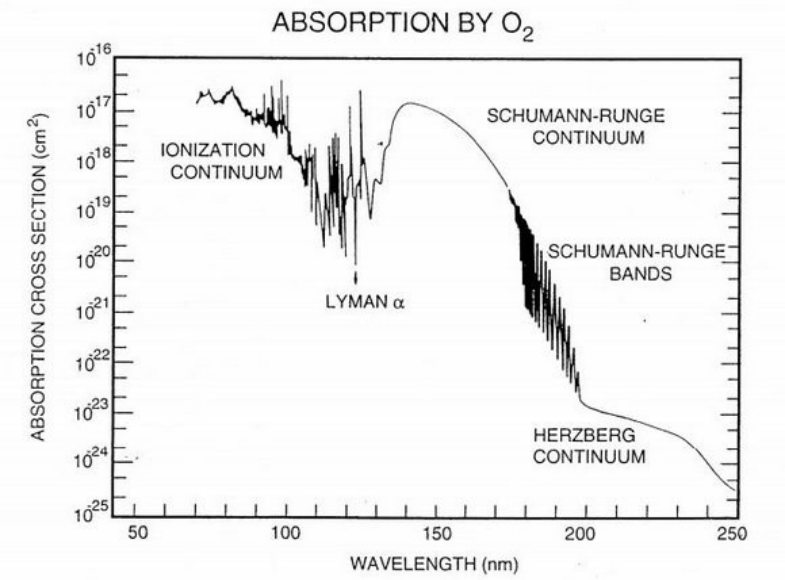
Manganistan v kyselém prostředí byl původně používán k odstranění kovových nečistot po syntéze CNT, ale již po prvních pokusech přečištění CNT se zjistilo, že dochází k navázání hydroxylové nebo karboxylové skupiny na povrch CNT. Nyní se k odstranění nečistot používá nejčastěji kyselina chlorovodíková či dusičná. Při působení oxidačního roztoku nejprve dochází k odstranění kovových nečistot a amorfních grafitových vrstev, poté jsou již oxidována defektní místa. Když je oxidační činidlo dostatečně silné, oxiduje hydroxylové skupiny na karboxylové a také vytváří nová aktivní místa. [1]

Oxidace probíhá na vláknech s otevřenými konci nebo zakončených „čepičkami“, které jsou díky velkému pnutí nejreaktivnějším místem na CNT. U každého oxidačního činidla se sleduje, zda vytváří nové defekty ve struktuře CNT, kam zavádí funkční skupiny (na konce nebo na stěny vláken), a jakou měrou celkově poškozuje vlákna (jedná se hlavně o krácení). Častá fragmentace CNT a tvorba defektů v jejich struktuře jsou nevýhodou oxidace. Při aplikování mírnějších oxidačních podmínek k dosažení potřebné funkcionalizace je třeba při oxidaci použít ultrazvuk, který uvolňuje jednotlivá vlákna z klubek. Neustále však hrozí riziko nakrácení nebo poškození vláken. Při vhodně zvolených podmínkách (s ohledem na typ CNT) můžeme získat disperzi CNT stabilní po několik měsíců. [1]

Méně časté techniky oxidace: fotooxidace, oxidace v plynné fázi ozonem nebo vzduchem, oxidace plazmou a elektrochemická oxidace. Zmíněné metody většinou poškozují CNT pouze minimálně, avšak jsou buď technicky obtížně proveditelné, nebo jsou jejich oxidační schopnosti příliš slabé na zavedení většího množství kyslíkatých skupin. [1]

1.2.1.1 Ozonizace

Ozon se v menší míře vyskytuje v atmosféře (ozonová vrstva je asi 3-4 % široká vrstva atmosféry) díky UV záření, ale je možné ho vytvořit uměle tím, že se vzdušný kyslík přemění na ozon díky použití UV lampy. Absorpční spektrum kyslíku ve VUV oblasti ilustruje obrázek 7, kde jsou vidět absorpční pásy různých linií, které umožní plnou absorpci VUV záření pro vlnové délky menší než 200 nm. [7]



Obrázek 7: Absorpční diagram kyslíku v VUV oblasti [7]

ve vzduchu		*ve vodě*	
teplota [°C]	**poločas rozpadu**	**teplota [°C]**	**poločas rozpadu**
–50	3 měsíce	15	30 minut
–35	18 dní	20	20 minut
–25	8 dní	25	15 minut
20	3 dny	30	12 minut
120	1,5 hodiny	35	8 minut

Obrázek 8: Poločas rozpadu ozonu je ve vzduchu delší než ve vodě. Při laboratorní teplotě se ozon ve vzduchu rozpadne přibližně za 3 dny. [8]

Fotochemická reakce způsobí homolytické rozštěpení molekuly kyslíku na dva radikály kyslíku, které poté reagují s molekulami kyslíku, čímž vzniká ozon. Fotochemická reakce probíhá podle rovnic: [7]

$$O_2 + UV \rightarrow O + O \qquad [6]$$

$$O + O_2 \rightarrow O_3 \qquad [6]$$

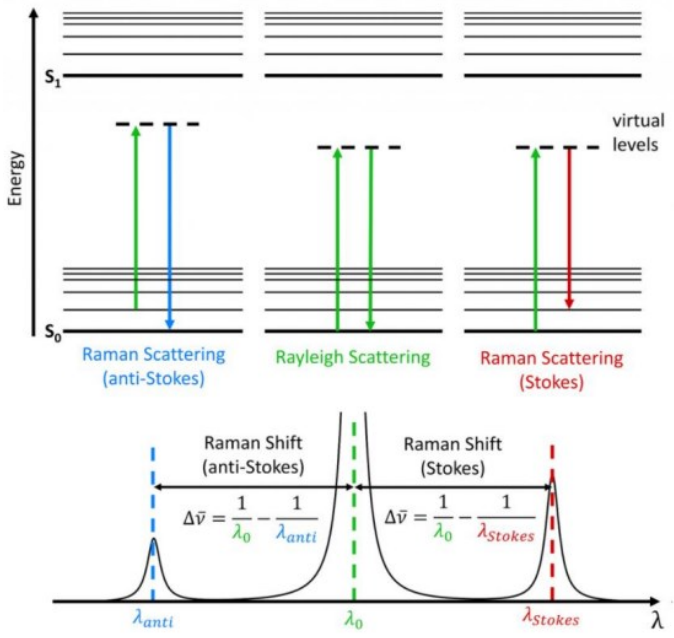
Ozonizace je oxidace exponovaného materiálu za použití ozonu jako oxidačního činidla. Výhodou při ozonizaci není třeba žádné promývání nebo jiné přečištění produktu, kdežto při oxidaci kyselinami je potřeba přečištění velkým množstvím vody.

1.3 Ramanova spektroskopie

Pro zkoumání struktury materiálu se dají využít různé spektroskopie. Jednou z často používaných metod je Ramanova spektroskopie, která je nejběžněji užívanou neinvazivní metodou pro zjištění stupně oxidace CNT. Mezi její výhody patří možnost měřit i velmi malé

množství zkoumaného materiálu. Při střetu monochromatického záření se vzorkem dochází k rozptylu záření. Srážky záření se vzorkem lze rozdělit na elastické a neelastické. Převažují srážky elastické, přičemž při těchto srážkách dochází k vzniku Rayleighova rozptylu, který nemá vliv na rotačně-vibrační stav molekul, tudíž je pro analýzu nevyužitelný. [9]

Pouze jeden z 10^8 fotonů je rozptýlen vlivem Ramanova efektu (Stokesův posun – obrázek 9), jenž vzniká díky neelastickým srážkám. Tento rozptyl způsobuje vznik záření o jiných vlnových délkách, než jakými disponuje působící záření, a je zodpovědný za změnu rotačních a vibračních stavů molekul. Neelastické srážky se dělí podle důsledného efektu. Buď dojde k interakci fotonu s elektrony ve vyšším vibračním stavu tím, že si foton odebere část vibračně-rotační energie z molekuly, nebo dojde účinkem fotonu k vybuzení elektronu na vyšší energetickou hladinu, což je doprovázeno zvýšením vibračně-rotační energie molekuly a ztrátou části energie fotonu, a dochází k vzniku záření s vyšší vlnovou délkou. Následuje deexcitace elektronu z vyšší vibrační hladiny na hladinu nižší, přičemž vzniklé záření má nižší vlnovou délku. Schopnost polarizovatelnosti molekuly udává intenzitu vznikajících pásů. Nejintenzivnější pásy přísluší vibracím nepolárních vazeb. [9]



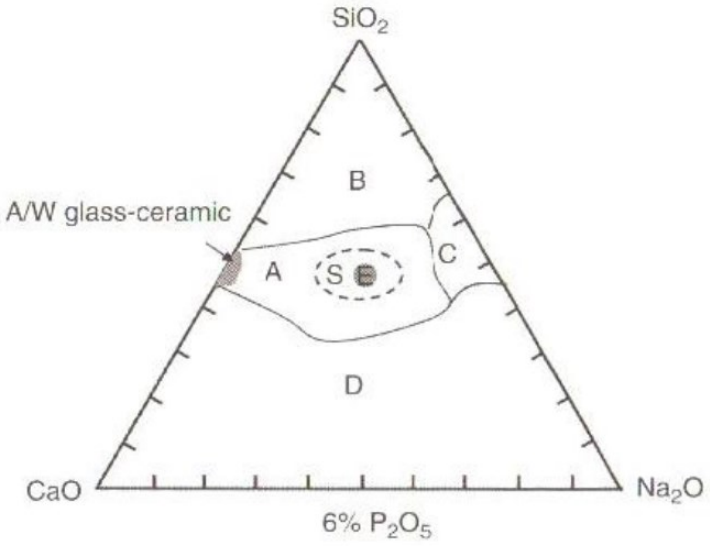
Obrázek 9: Schéma Ramanova záření s energetickými přechody [9]

1.4 Bioaktivní sklo

Sklo je amorfní materiál nejčastěji vyráběný ochlazením taveniny. Rychlost chlazení má důležitou roli, pomalé chlazení může vést až ke krystalizaci materiálu. Pro své vlastnosti

je používáno pro ochranu před vnějšími vlivy, může mít podobu např. okenních tabulí či obalového materiálu. Bioaktivní sklo (biosklo) se využívá zejména v bio vědě, např. jako náhrada kostí. [10]

Existují různé druhy bioskla. Skla vhodná pro implantaci jsou založena především na bázi SiO_2 s malým množstvím dalších příměsí. Nejúspěšnější aplikací je Bioglass®. Sklo Bioglass® je založeno na systému CaO-P_2O_5-SiO_2-Na_2O (obrázek 10). Vývoj bioskla začal již v roce 1971. Vzhledem ke své povrchové bioaktivitě a křehkosti bylo biosklo použito v nenosných aplikacích, např. jako umělá kost středního ucha. [10]



Obrázek 10: Fázový diagram bioskla systému CaO-P_2O_5-SiO_2-Na_2O [10]

Obrázek 10 odlišuje oblasti s rozdílnou interakcí bioskla s kostí. Oblast A je oblast složení, kdy materiál s kostí srůstá. Složení v oblasti B vede ke vzniku vazivového pouzdra, složení v oblasti C jsou resorbovatelná. Složení v oblasti D neodpovídá původnímu složení skla. Oblast S odpovídá srůstu materiálu s měkkými tkáněmi a oblast E označuje původní složení Bioglass® (složení: SiO_2 45,0%, Na_2O 24,5%, CaO 24,5% a P_2O_5 6,0%). [10, 11]

Materiály používané na výrobu bioskel jsou vysoce čistý oxid křemičitý, oxid vápenatý, uhličitan sodný a oxid fosforečný. Do základní matrice se mohou vnést i další prvky, jako jsou hořčík, hliník, zirkonium či jejich oxidy a soli. Formy, do kterých se sklo odlévá, udávají výsledný tvar odlitku. K výrobě bioskla lze použít metodu sol-gel, díky které vznikne mikroporézní materiál s velkým povrchem. Nevýhodou bioskel je jejich křehkost, komplikované napojení bioskla na původní kost a změna složení bioskla uvnitř těla. [10, 12]

1.5 Dispergace CNT do skla

Dispergace CNT jsou v současné době z různých důvodů hojně zkoumány, např. za účelem zpevnění materiálu.

1.5.1 Povlaky CNT na skleněných substrátech

Jedním ze způsobů zpevnění skel je aplikace CNT do vnitřní struktury skel, tak jak bylo prokázáno na borosilikátových sklech. Průhledné povlaky z CNT se nanášely na borosilikátové sklo namáčením. Ke zjištění optické propustnosti a povrchového odporu a pro účely zkoušky dispergace bylo použito UV-Vis spektrum. Transmise byla změřena na 70–98 %. Bylo prokázáno, že změny v elektrických a optických vlastnostech povlaků jsou funkcemi počtu ponořovacích cyklů. Povrchová odolnost skel potažených CNT se snížila, ale na průhlednost materiálu to téměř nemělo vliv. Statická měření kontaktního úhlu se ukázala jako účinný prostředek pro hodnocení povrchové morfologie. Trvanlivost povlaků z CNT na skleněném podkladu byla mnohem lepší než u jiných povlaků v teplotním rozmezí od −150 °C do +150 °C. [13]

1.5.2 CNT/SiO_2 filmy

Kompozitní povlaky z CNT/SiO_2 byly připraveny elektroforetickou kodepozicí. CNT byly efektivně smíchány s nanočásticemi SiO_2 a vytvořily síťovou strukturu. Vrstvené porézní kompozity CNT/SiO_2 byly získány elektroforetickým nanášením, kde se střídalo ukládání CNT a SiO_2. Struktura filmů byla zkoumána skenováním pomocí elektronové mikroskopie. Možné aplikace těchto filmů jsou porézní nátěry v oblasti biomedicíny. [14]

1.5.3 Mechanická výztuž „scaffold“ na bázi Bioglass®

Biosklo vykazuje jedinečné vlastnosti jako materiál pro tkáňové inženýrství. Jejich aplikace pro opravu kostních defektů je omezena nízkou mechanickou pevností a lomovou houževnatostí. Posílení křehkého porézního „scaffold“ na bázi Bioglass® (zlepšení mechanických vlastností). „Scaffold“ byla potažena kompozitním povlakem tvořeným polyvinylalkoholem (PVA) a mikrofibrilovanou celulózou (MFC). Přidání povlaku PVA/MFC vedlo k desetinásobnému zvýšení pevnosti v tlaku a dvacetinásobnému zvýšení pevnosti v tahu ve srovnání s nepotaženým „scaffold“. Rastrovací elektronová mikroskopie prokázala změny na povrchu kompozitního povlaku, který byl připsán lomům na fibrilách celulózy. Měření kontaktního úhlu a lineární viskozity roztoků PVA/MFC ukázalo, že MFC způsobuje zmenšení kontaktního úhlu a drastický nárůst viskozity, což naznačuje, že je nutné dosáhnout rovnováhy

mezi těmito protichůdnými účinky. Fraktografická analýza vyhodnotila průhyb trhliny jako hlavní zpevňující mechanismy působící v celém Bioglass®. [15]

1.5.4. Využití CNT k posílení „scaffold“ na bázi bioskla 45S5 pro aplikace tkáňového inženýrství

Biosklo se používá jako výplňový materiál kostních tkání, ale jeho nízká mechanická pevnost omezuje jeho použití, tudíž nemůže být použito v nosných kostech. CNT má díky své mechanické pevnosti potenciál zpevnit biosklo, aniž by se omezila jeho bioaktivita. Proto bylo připraveno MWCNT/45S5 biosklo kompozitní „scaffold“ pomocí odlévání. Biosklo 45S5 bylo syntetizováno metodou sol-gelu. Produkt byl charakterizován rentgenovou práškovou difrakcí. Byly měřeny mechanické vlastnosti „scaffold“ jako je pevnost a elasticita. Ve srovnání s „scaffold“ připraveným ze 100 % prášků z bioskla a s přidáním 0,25 % MWCNT, se zvýšila tlaková pevnost a elasticita lešení 45S5 bioklo z 2,08 na 4,56 MPa (nárůst o 119 %). [16]

1.5.5 „Scaffold“ na bázi Bioglass® s povrchovou úpravou CNT pro tkáňové inženýrství

Vysoce porézní pěnová „scaffold“ na bázi 45S5 Bioglass® byla potažena MWCNT technikou elektroforetického nanášení. Umístěním „scaffold“ mezi dvě elektrody, elektroforetickým nanášením na povrch trojrozměrné matrice byl získán povlak CNT o tloušťce až 1 μm. Byla použita vodná suspenze CNT o obsahu 0,5 hm. %. Elektroforetické nanášení bylo provedeno při 2,8 V po dobu 10 min. Kompresní síla kompozitu CNT/Bioglass®. „Scaffold“ má díky vysoké bioaktivitě, elektrické vodivosti, kterou dodá přidání CNT, potenciál pro uplatnění v tkáňovém inženýrství. [17]

1.5.6 45S5 Bioglass®-MWCNT kompozit

Kompozit MWCNT/biosklo byl vyroben škálovatelnou koloidní metodou bez použití povrchově aktivních látek následnou konsolidací slinováním jiskrová plasma. Jednotlivé MWCNT byly zpočátku rovnoměrně rozptýleny ve vodě a poté zcela znehybněny na částicích bioskla během koloidního zpracování, čímž se vyhnuly jejich společné aglomeraci při odstraňování a sušení vody, což zaručovalo jejich rovnoměrnou disperzi v husté bioskelné matrici po konsolidačním procesu. Elektrická vodivost bioskla se zvýšila o 8 řádů s přidáním 6,35 % MWCNT ve srovnání s čistým biosklem. [18]

1.5.7 Biosklo s povlaky z CNT jako „scaffold“ v tkáňovém inženýrství

Byla zkoumána povrchová úprava vysoce porézních trojrozměrných „scaffold“ na bázi Bioglass® s MWCNT. Pěna jako Bioglass® „scaffold“ byla vyrobena technikou replikace a elektroforetická depozice byla použita k ukládání homogenních vrstev CNT v celé konstrukci pórů „scaffold“. Vodná suspenze CNT s přidanou povrchově aktivní látkou a jódem byla zkoumána 20 min při napětí 15 V. Konstrukce pórů „scaffold“ zůstala i po přidání povlaku CNT nezměněná. Dle skenovací elektronové mikroskopické analýzy začlenění CNT vyvolalo nanostrukturovaný vnitřní povrch pórů, což je považováno za prospěšné pro uchycení a proliferaci osteoblastových buněk. [19]

Cíle bakalářské práce

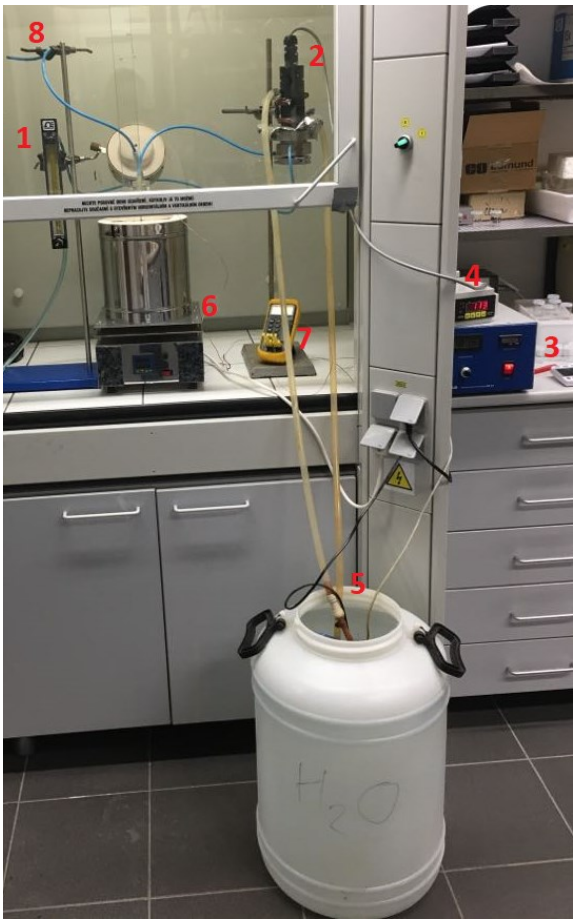
Cílem bakalářské práce bylo připravit aparaturu pro tvorbu O_3 ze vzduchu, provést oxidaci CNT vznikajícím ozonem, vnést kyslíkaté funkční skupiny do zkoumaného materiálu (pro umožnění lepší dispergace v koloidu nanokompozitu) a porovnat vliv teploty a času na stupeň oxidace, detekovaný pomocí Ramanovy spektroskopie.

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Oxidovány byly 2 typy materiálu. Hlavním zkoumaným materiálem byly modifikované CNT MW – 1000 (Glonatech). Srovnávacím materiálem bylo práškové aktivní uhlí p.a. (Penta).

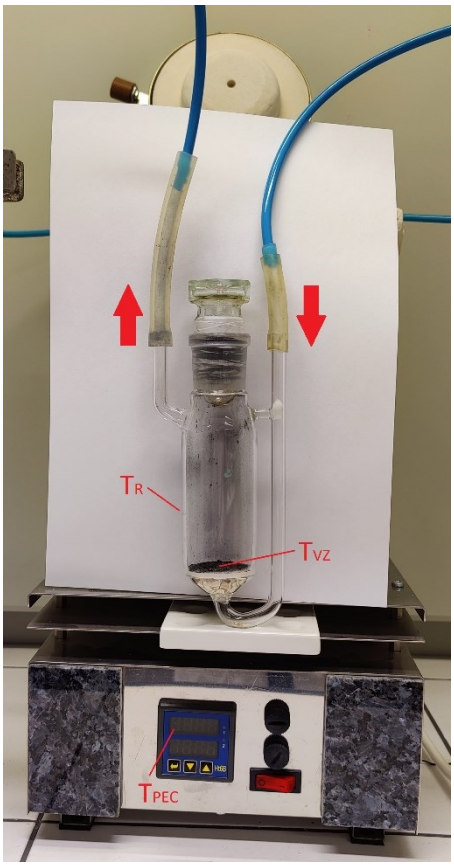
2.1 Oxidace

K oxidaci byla použita metoda ozonizace v sestavené aparatuře (obrázek 11). Ozon byl produkován ze vzdušného kyslíku pomocí UV lampy (Heraeus Noblelight GmbH D 200). Průtok vzduchu byl 250 ml/min a optická délka reaktoru byla 5 cm. Průtok vzduchu byl měřen průtokoměrem FL-3804ST-HRV s trubicí 092-04 a kuličkou ST stainless steel.



Obrázek 11: Aparatura – 1) přívod vzduchu s průtokoměrem, 2) UV lampa, 3) zdroj UV lampy, 4) průtokoměr chladicí vody, 5) zásobník chladicího okruhu pro UV lampu, 6) sklářská pec a reaktor, 7) termometr, 8) odvod reakčních plynů do digestoře

Vzniklý ozon byl veden do reaktoru se vzorkem (obrázek 12).



Obrázek 12: Umístění reaktoru ve sklářské peci, šipky znázorňují proudění reakčních plynů; T_R je teplota mezi reaktorem a pláštěm sklářské pece, T_{VZ} je teplota uvnitř reaktoru, T_{PEC} je teplota nastavená na regulátoru sklářské pece

Reaktor byl vložen do sklářské pece (001KP kelímková pec), aby bylo možno docílit reakcí za různých teplot. V průběhu práce se rozlišovaly teploty nastavené na regulátoru pece (T_{PEC}), teploty ve středu pece (T_R) a na vzorku (T_{VZ}) (tabulka 1).

Tabulka 1: Hodnoty teplot

T_{PEC} [°C]	T_R [°C]	T_{VZ} [°C]
25	25	25
100	91	80
200	189	171
300	278	248
325	305	275
400	391	365
450	423	377
520	474	450

Na sklářské peci byla nastavena vhodná teplota a počkalo se na její ustálení (přibližně 30 min). Naváželo se 40 mg vzorku a vzorek se vložil do reaktoru, poté se připojila trubice se vznikajícím ozonem a začal vlastní proces oxidace. Po uplynutí určené doby oxidace se oxidovaný vzorek

nechal zchladit na laboratorní teplotu a poté zvážil a spočítala se výtěžnost tím, že se výtěžek vydělil navážkou.

Byla měřena jak teplotní závislost, tzn. každá oxidace trvala dvě hodiny a měnila se pouze teplota, tak kinetická závislost, tzn. zvolila se teplota, při které byla oxidace nejúčinnější, a měnila se doba expozice v rozmezí 10–120 min.

2.2 Podmínky vyhodnocování

Vyhodnocovalo se pomocí Ramanova spektroskopu (Lambda Solution, USA), který pracuje na 532 nm. Každý vzorek se měřil 5krát při 26 mW po dobu 5 s.

Pro potvrzení výsledků z Ramanovy spektroskopie byly vzorky dále změřeny elementární analýzou. Elementární analýza byla měřena na přístroji na přístroji Eager300, který je založený na katalytickém spalování s GC analýzou. Z každého vzorku byl odebrán 1 mg a měřen 3krát 1 min. V průběhu měření se vzorek rozdělí na CO_2, N_2 a H_2O.

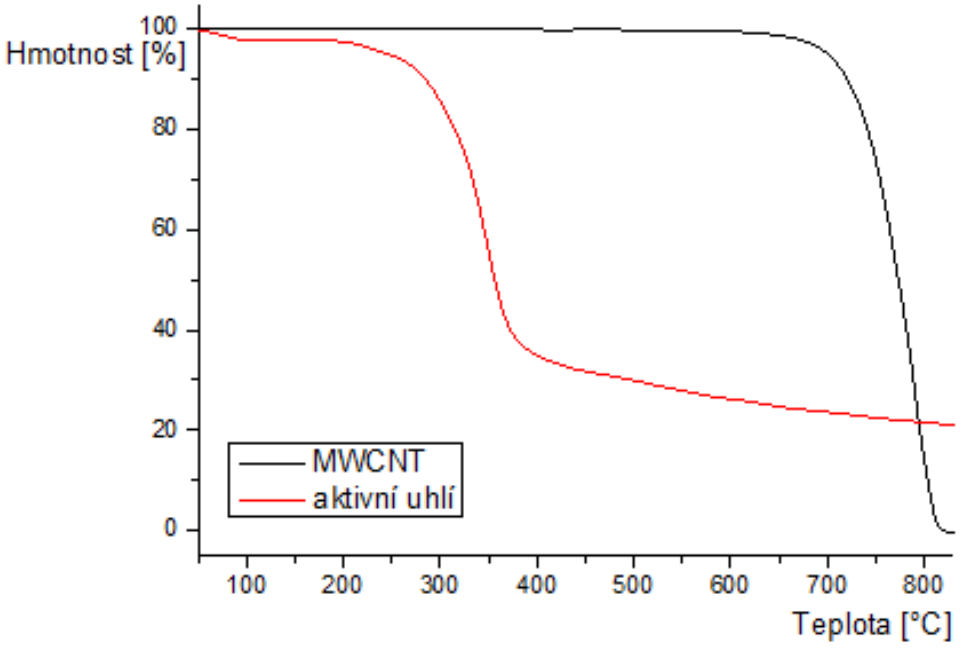
3 VÝSLEDKY A DISKUZE

Charakterizovány byly pouze CNT, jelikož již při oxidaci bylo patrné, že aktivní uhlí podléhá vnějším vlivům a samovolné oxidaci indukované zvýšením teploty za přístupu oxidovadla (tabulka 2 a obrázek 13).

Tabulka 2: Hodnoty výtěžnosti v závislosti na teplotě (x – neměřeno)

		CNT	Aktivní uhlí
T_{PEC} [°C]	T_{VZ} [°C]	výtěžnost [%]	výtěžnost [%]
25	25	94,3	89,9
100	80	89,7	76,4
200	171	94,2	99,5
300	248	99,3	x
325	275	x	88,6
400	365	97,2	x
450	377	97,0	62,5
520	450	94,3	11,6

Podle tabulky 2 je možné určit, který materiál je teplotně stabilnější. Jako teplotně stabilnější se projevily CNT. Naproti tomu aktivní uhlí v souladu s již publikovanými daty znázorněnými na obrázku 13 při oxidaci při vyšších teplotách zoxidovalo až na CO_2/CO, což zapříčinilo nízký výtěžek, a tím se aktivní uhlí stalo nezajímavé pro další vyhodnocování.



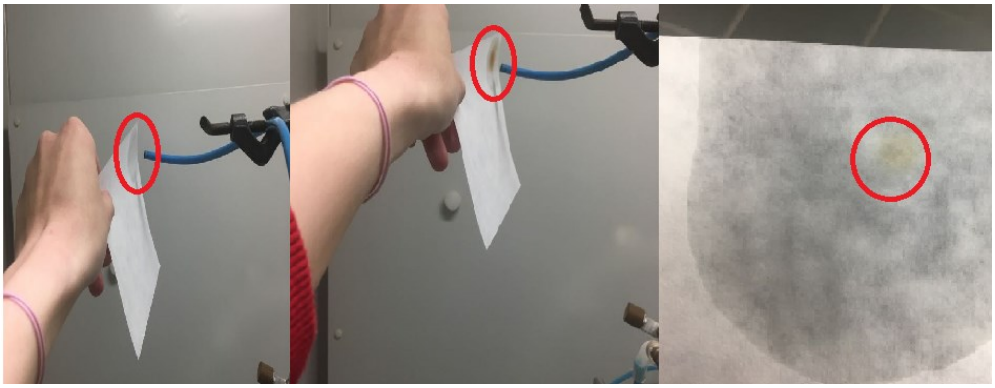
Obrázek 13: Termograf CNT a aktivního uhlí [20, 21]

3.1 Oxidace

Před samotnou oxidací CNT byl proveden experiment dokazující přítomnost O_3 na výstupu reaktoru. To bylo prokázáno kápnutím okyseleného roztoku jodidu draselného na filtrační papír. Filtrační papír byl umístěn hned za hadičkou, kterou byl odváděn přebytečný ozon. Reakce probíhala dle rovnice:

$$2\ KI + O_3 + 2\ H^+ \rightarrow I_2 + 2\ K^+ + O_2 + H_2O$$

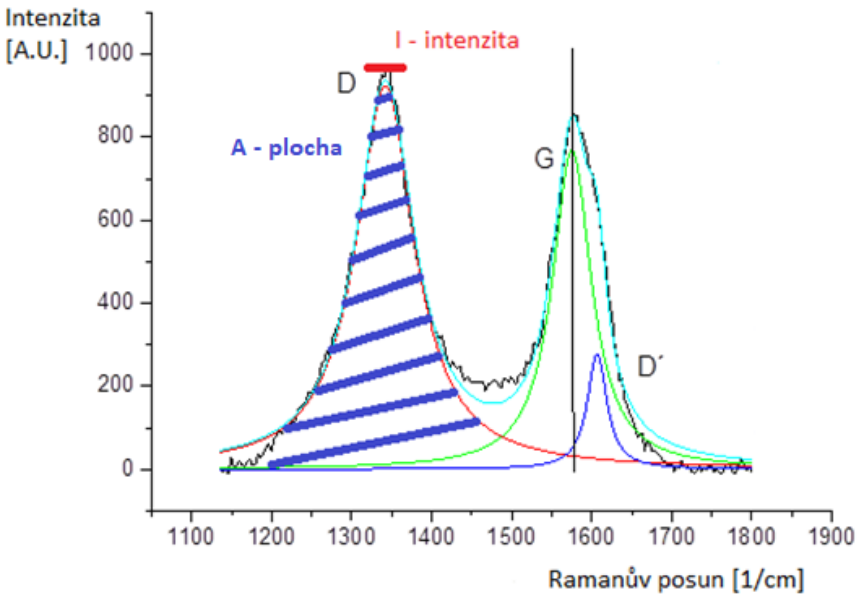
Při vzniku hnědé skvrny bylo usouzeno, že se jedná o jod, který vznikl oxidací jodidu draselného. Alternativně by se mohlo jednat o znečištění filtračního papíru částečkami CNT nebo aktivního uhlí, které se tam mohlo dostat vlivem cirkulace vzduchu. Taková možnost ale byla vyloučena, když se tento pokus zopakoval při vyšších teplotách, kde všechen O_3 zreagoval (poločas rozpadu ozonu je při teplotě 20 °C 3 dny, se zvyšující se teplotou se poločas rozpadu snižuje, viz obrázek 8).



Obrázek 14: Test přítomnosti O_3 – levý snímek znázorňuje provedení testu, prostředním snímkem je ukázka vzniku KI_3 a pravý snímek zachycuje výsledek pokusu při vyšších teplotách

3.2 Ramanova spektroskopie

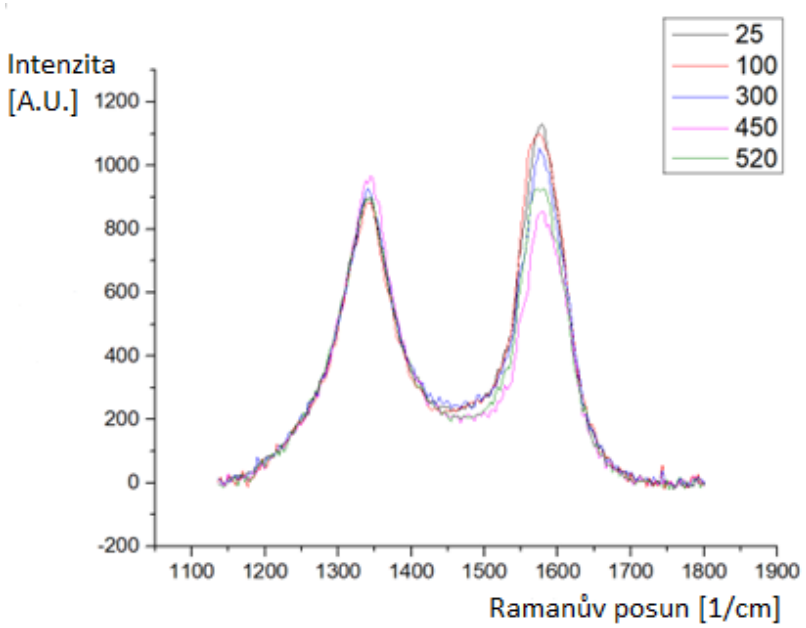
Jak již bylo zmíněno, Ramanovou spektroskopií se měří odezva základních strukturních jednotek. V případě CNT se používá i ke změření stupně oxidace. [8]



Obrázek 15: Rozložení Ramanových pásů pro CNT oxidované 2 h při 450 °C (nastavených na regulátoru sklářské pece)

Na první pohled jsou na spektru vidět 2 pásy. První se nachází přibližně na 1330 1/cm a druhý je přibližně na 1590 1/cm. Podle dostupné literatury je možné Ramanovo spektrum rozdělit do 3 pásů – D, G a D´ (obrázek 15). Pás D, tj. deformační pás, je aktivován rozptylem záření u sp^3 uhlíků prvního řádu přítomností v rovině substitučních heteroatomů, vakancí, hranic zrn nebo jiných defektů. Pás G, tj. grafenový pás, znázorňuje tangenciální smykový režim atomů uhlíku, který odpovídá natahování v grafitové rovině. Pás D´ s nízkou intenzitou, tj. pás na vyšších frekvencích je rysem dvojité rezonance vyvolané poruchou a defekty. [22, 23]

Při porovnání Ramanových spekter (jedno z těchto spekter zachycuje obrázek 15) lze pozorovat, jak se deformační a grafenové pásy pohybovaly v závislosti na teplotě v reaktoru. Se vzrůstající teplotou docházelo k poklesu plochy pásu na 1590 1/cm a to až do 450 °C nastavených na regulátoru sklářské pece (reálná teplota na vzorku byla 377 °C). Při zvýšení teploty nad tuto hranici se došlo k otočení trendu a plocha narostla. Vzhledem k tomu, že Ramanovská spektroskopie je poměrová technika, bylo nutné obalovou křivku rozložit na jednotlivé pásy.



Obrázek 16: Ramanova spektra pro oxidované CNT při teplotách 25–520 °C nastavených na regulátoru sklářské pece (2 hod. oxidace)

K rozložení obalové křivky na jednotlivé pásy byl použit software Origin a jednotlivé pásy byly prokládány funkcí Lorentz, kde se každá hodnota musela ručně upravit, protože pás D´ má nízkou intenzitu. Pro pásy G a D byla z každého měření odečtena hodnota A, což představuje plochu pásu, a hodnota I, což značí intenzitu pásu v maximu.

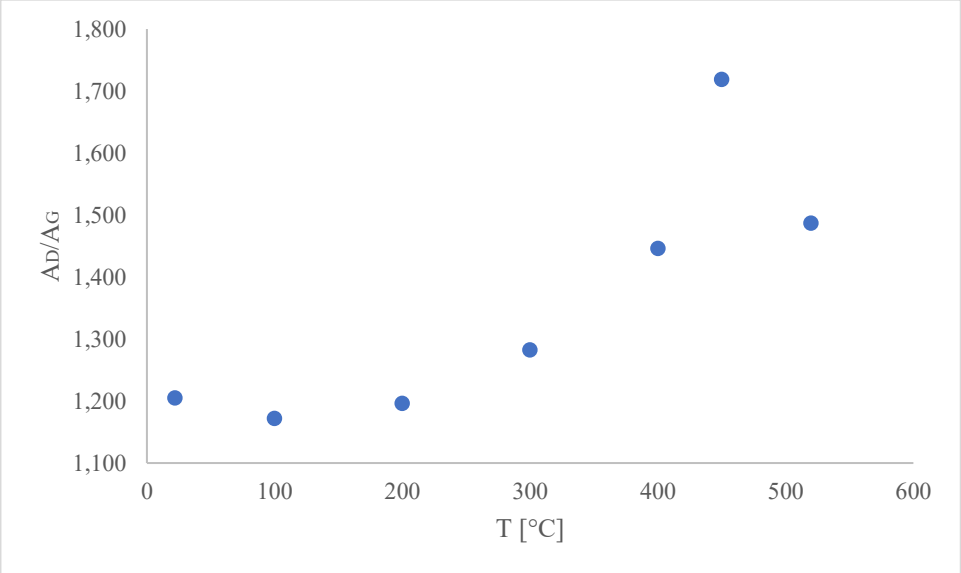
Tabulka 3: Hodnoty CNT pro různé teploty udržované po dobu 2 h

T_{PEC} [°C]	T_{VZ} [°C]	I_G	I_D	I_D/I_G	A_G	A_D	A_D/A_G
25	25	1131	898	0,794	93588	112787	1,205
100	80	1103	883	0,801	91957	107771	1,172
200	171	1108	915	0,826	95704	114505	1,196
300	248	1054	928	0,881	89076	114251	1,283
400	365	964	933	0,968	79999	115694	1,446
450	377	859	958	1,115	67813	116540	1,719
520	450	928	900	0,969	76131	113200	1,487

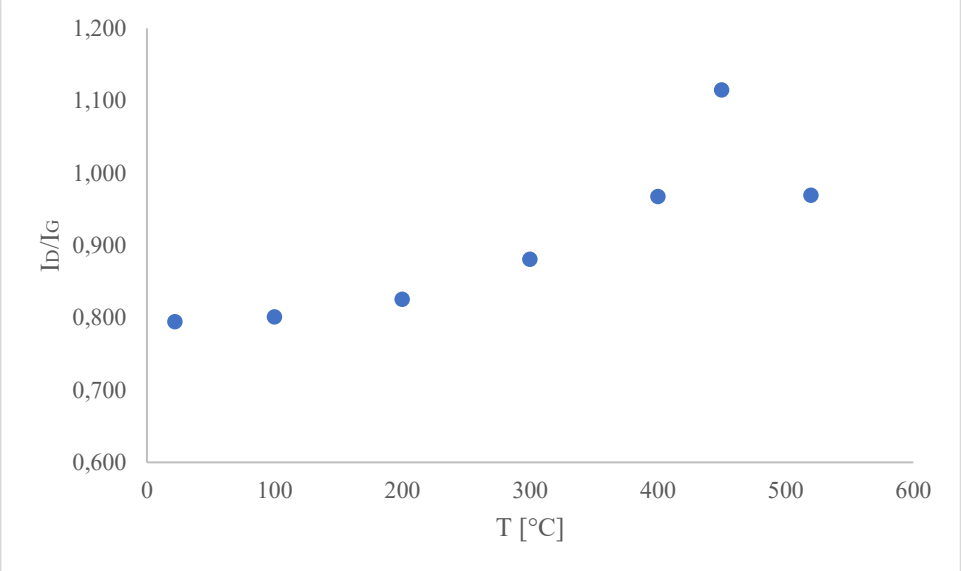
Podíly ploch deformačního pásu ku grafenovému pásu se pohybují od 1,17 do 1,72. Podíly intenzit deformačního pásu vůči grafenového pásu se pohybují od 0,79 do 1,12. Při opakovaném měření bylo zjištěno, že vhodnějším ukazatelem jsou hodnoty A, jelikož hodnoty I nebyly dostatečně přesné. Teplotní závislost u obou podílů (intenzit i ploch) vykazuje maximum u oxidace 2 hod. při 450 °C nastavených na regulátoru sklářské pece (obrázky 17 a 18). Z obrázků grafů je patrné, že při nižších teplotách hodnoty stoupaly současně s ohřevem, avšak při teplotě 450 °C došlo ke zlomu a hodnota naměřená pro 520 °C již byla nižší. Toto je

spojeno se snadnější aktivací při vyšších teplotách obecně, ale při vyšších teplotách je samotný O_3 tak nestabilní (obrázky 8 a 14), že se rozkládá samovolně bez užitečné oxidace CNT.

Na obrázcích 17 a 18 je znázorněna teplotní závislost ozonizace CNT detekovaná pomocí Ramanových spekter.



Obrázek 17: Graf závislosti poměru ploch pásů na teplotě



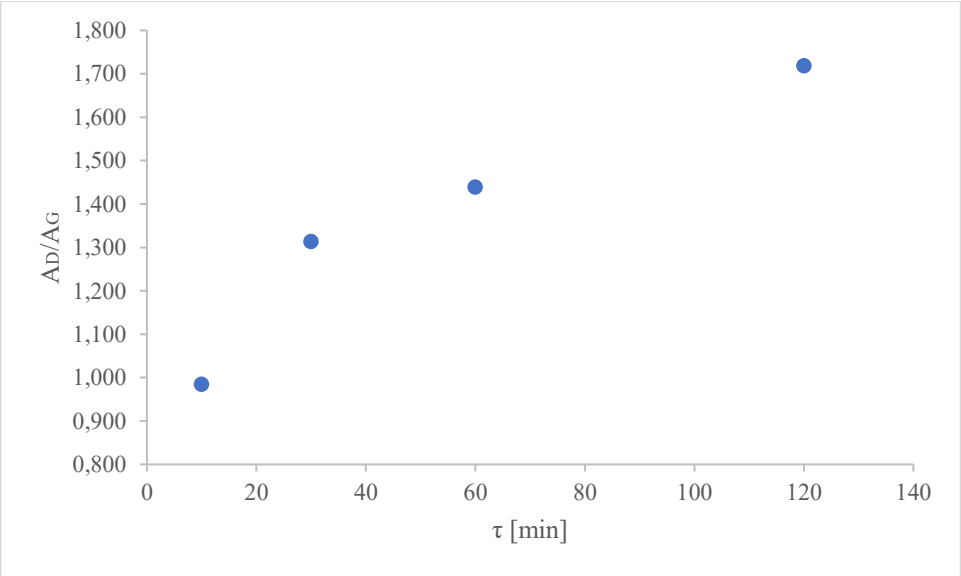
Obrázek 18: Graf závislosti poměru intenzit pásů na teplotě

Tabulka 4: Hodnoty CNT pro různé doby expozice při teplotě 450 °C nastavené na regulátoru sklářské pece

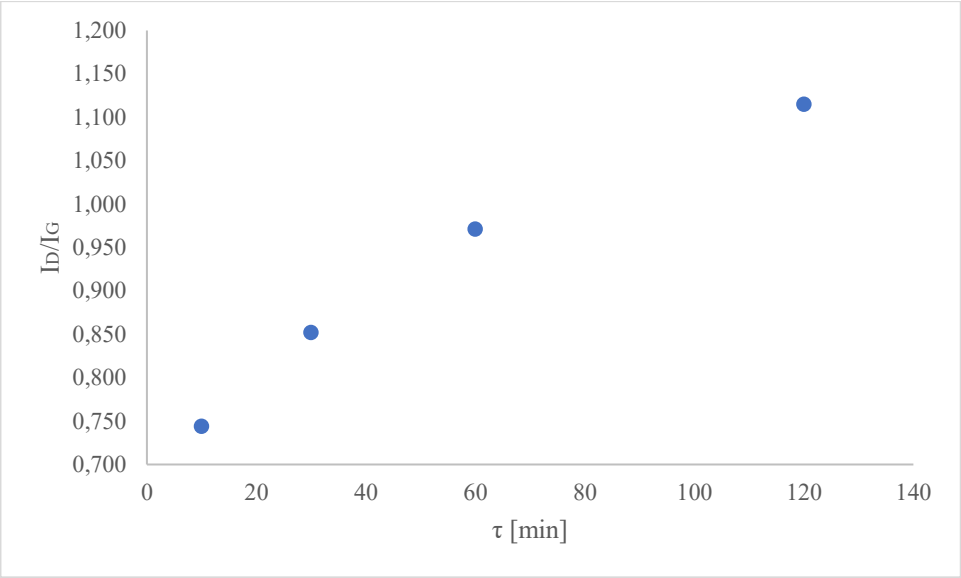
τ [min]	I_G	I_D	I_D/I_G	A_G	A_D	A_D/A_G
120	859	958	1,115	67813	116540	1,719
60	928	901	0,971	77297	111251	1,439
30	1000	852	0,852	84610	111161	1,314
10	1118	832	0,744	96726	95248	0,985

Podíly ploch u deformačního pásu ku grafenovému pásu se pohybují od 0,99 do 1,72. Podíly intenzit deformačního pásu ve vztahu k intenzitám grafenového pásu se pohybují od 0,74 do 1,12. Časová závislost u obou podílů (intenzit a ploch) vykazuje maximum při dvouhodinové oxidaci při 450 °C nastavených na regulátoru sklářské pece (obrázky 19 a 20). Z grafů je patrné, že hodnoty stoupaly v závislosti na době expozice při teplotě 450 °C. Nejvhodnější délkou expozice při teplotě 450 °C jsou 2 hodiny.

Na obrázcích 19 a 20 je znázorněna časová závislost ozonizace CNT detekovaná pomocí Ramanových spekter.



Obrázek 19: Graf závislosti poměru ploch pásů na čase expozice



Obrázek 20: Graf závislosti poměru intenzit pásů na čase expozice

Tabulka 5: Hodnoty slepého pokusu

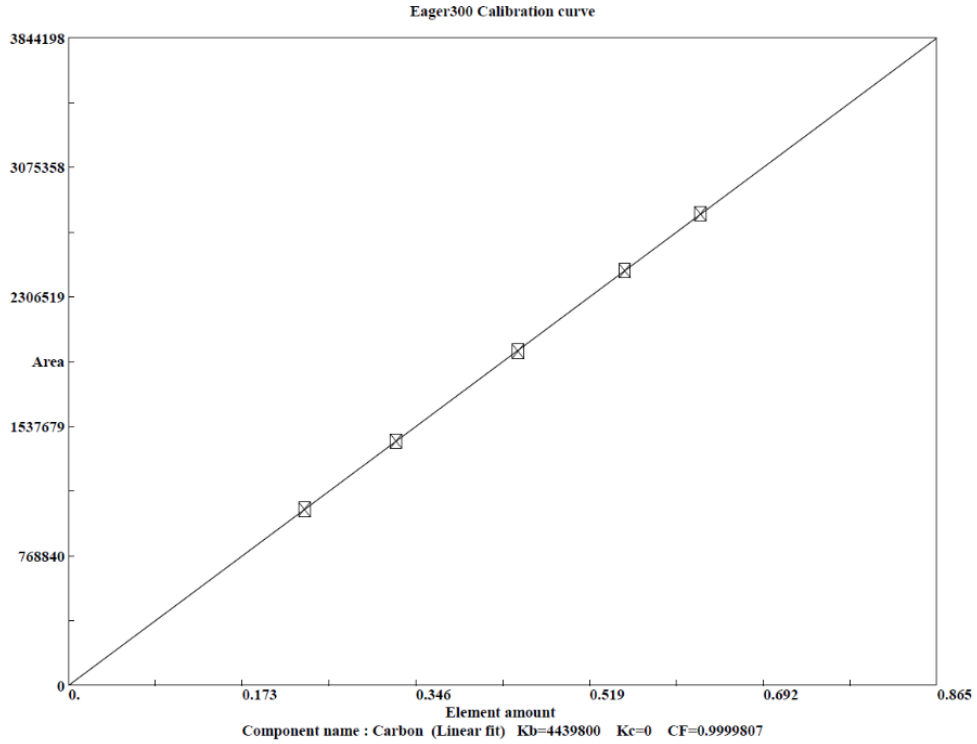
Bez O_3							
T_{PEC} [°C]	T_{VZ} [°C]	I_G	I_D	I_D/I_G	A_G	A_D	A_D/A_G
520	450	1129	866	0,767	99757	106310	1,066

Pro důkaz účinnosti oxidace na zvýšení optické aktivity byl proveden slepý pokus. U slepého pokusu byl použit stejný postup jako u ostatních experimentů, jediný rozdíl spočíval v tom, že do reaktoru se vzorkem nebyl přiveden ozon (UV lampa nebyla zapnuta).

Z naměřených hodnot je patrné, že při samotném zvýšení teploty vzorku na 450°C v proudu vzduchu nedojde ke zvýšení poměru intenzity deformačního pásu ku grafenového pásu (původní materiál 0,794, slepý pokus bez O_3 0,794 a nejvíce naoxidovaný materiál při 450 °C/2 hod. 1,115). Tento výsledek dokládá, že pro oxidaci MWCNT je potřeba současného působení tepla i ozonu.

3.3 Elementární analýza

Ramanova spektroskopie potvrdila a optimalizovala oxidaci uhlíkových nano-trubek, ale nebylo možné zjistit, kolik kyslíku se podařilo nanést. Proto byla provedena elementární analýza na Katedře organické chemie na přístroji Eager300, který je založený na katalytickém spalování s plynovou chromatografickou analýzou. Výsledkem této analýzy bylo zjištění, že vzorek ozonizovaný 2 h při 377°C naměřených na vzorku obsahoval 7,3 hm.% O v různých skupinách (tabulka 6).



Obrázek 21: Kalibrace přístroje Eager300 na C

Tabulka 6: Naměřených hodnot na přístroji Eager300 (teploty uvedené v tabulce jsou T_{PEC}).

Elementární analýza hm.%	C	H	O	A_D/A_G
původní	99,396	0,374	0,230	1,07
ozonizace 450°C/30min	98,130	0,323	1,547	1,31
ozonizace 450°C/120min	91,619	1,115	7,266	1,72
ozanizace 520°C/120 min	94,570	0,662	4,768	1,49

Tabulka 6 potvrzuje, že 120 minutová ozonizace, kdy na regulátoru sklářské pece bylo nastavenou 450 °C, je největší obsah navázaného kyslíku na vzorku.

ZÁVĚR

V rámci této bakalářské práce byla testována možnost oxidace MWCNT pomocí O_3 za zvýšené teploty. Byla sestavena vhodná aparatura pro vznik ozonu ze vzduchu založená na UV lampě emitující na 160 nm a následně byl prokázán vznik ozonu.

Oxidováno bylo aktivní uhlí a CNT, ale aktivní uhlí se projevilo jako teplotně nestabilní materiál a při vyšších teplotách docházelo k výraznému snížení výtěžku zapříčiněnému úplnou oxidací aktivního uhlí až na oxid uhličitý a oxid uhelný. Z tohoto důvodu byla pozornost zaměřena na ozonizaci MWCNT.

Následná charakterizace pomocí Ramanovy spektroskopie potvrdila růst pásu odpovídající vnesení funkčních skupin, v literatuře přiřazený oxidaci. Z teplotní a časové závislosti bylo zjištěno, že oxidace CNT je nejúčinnější, pokud trvá 2 hodiny při 450 °C nastavených na regulátoru sklářské pece, resp. při 377 °C naměřených na vzorku. Při vyšších teplotách dochází k mírnému shoření vzorku a tím pádem i k nedostatečné oxidaci.

Ramanovou spektroskopií byla potvrzena i vhodná doba expozice, což se ukázalo jako 120 min.

Na tuto bakalářskou práci bude navazovat diplomová práce, kde budou oxidované CNT dispergovány do bioskla a bude zkoumán vliv přídavku CNT na sklo, na změnu jeho optických a mechanických vlastností, a bude rovněž zjišťována toxicita takto upraveného skla.

ZDROJE

[1] M. BOHÁČOVÁ. *Modifikace uhlíkatých nanomateriálů a jejich polymerní kompozity pro průmyslové aplikace*. Praha, 2021. Disertační práce. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze.

[2] Mechanické vlastnosti ocelí, 2009 - 2015. *T-PROM s.r.o.* [online]. Pardubice: T-PROM [cit. 2023-06-05]. Dostupné z: http://www.tprom.cz/mechanicke-vlastnosti-oceli

[3] M. PŮLPÁN, 2016. Co to je CNT?. *SCOTT VELOSERVIS* [online]. Pardubice [cit. 2023-06-05]. Dostupné z: https://www.scottmtb.cz/news/co-to-je-cnt--1032/

[4] B. VOSTRUHOVÁ. *Využití aktivního uhlí k odstranění složek nátěrových hmot na bázi halogenovaných barviv*. Pardubice, 2018. Diplomová práce. Univerzita Pardubice.

[5] PRÁŠKOVÉ AKTIVNÍ UHLÍ. *RESORBENT, s.r.o.* [online]. Ostrava: RESORBENT [cit. 2023-06-07]. Dostupné z: https://www.resorbent.cz/praskova

[6] A. R. WEST. Solid State Chemistry and Its Applications. Wiley, 2007

[7] P. RŮŽIČKOVÁ. *UV foto-indukce skelných materiálů*. Pardubice, 2016. Diplomová práce. Univerzita Pardubice.

[8] L. BARTOVSKÁ. *Chemická kinetika*. Praha: VŠCHT, 2008. ISBN 978-80-7080-

670-8.

[9] V. ZEMANOVÁ. *Studium oxidačně redukčních podmínek přípravy skel*. Pardubice, 2021. Bakalářská práce. Univerzita Pardubice.

[10] Š. HOLASOVÁ. *Výroba biokeramiky*. Pardubice, 2012. Bakalářská práce. Univerzita Pardubice.

[11] D. ROHANOVÁ, D. HORKAVCOVÁ, A. R. BOCCACCINI, P. BEZDIČKA, M. CASTORALOVÁ, P. HELEBRANT a P. BOZDĚCHOVÁ, 2014. Is non-buffered DMEM solution a suitable medium for in vitro bioactivity tests?. *Journal of Materials Chemistry B* [online]. 01.2011, 9 [cit. 2023-06-05]. Dostupné z: doi:10.1039/C4TB00187G

[12] L. L. HENCH a J. R. JONES, 2015. Bioactive Glasses: Frontiers and Challenges. *Sec. Biomaterials* [online]. **3**(194) [cit. 2023-06-07]. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.3389/fbioe.2015.00194

[13] Z.-J. WANG, D.-J. KNOW, G.-Y. GU, K. LAWRENCE DEVRIES a J.-M. PARK, 2012. Surface control and cryogenic durability of transparent CNT coatings on dip-coated glass substrates. *Journal of Colloid and Interface Science*. **386**(1), 415-420.

[14] F. CHICATÚN, J. CHO, S. SCHAAB, G. BRUSATIN, P. COLOMBO, J.A. ROETHER a A. R. BOCCACCINI, 2013. Carbon nanotube deposits and CNT/SiO_2 composite coatings by electrophoretic deposition. *Advances in Applied Ceramics*. **106**(4), 186-195.

[15] Ing. L. BERTOLLA. *Mechanical Reinforcement of Bioglass® -Based Scaffolds* [online]. Brno, 2015 [cit. 2023-02-24]. Dostupné z: https://www.vut.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=111169. Doctoral thesis. Brno University of Technology. Vedoucí práce Prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.

[16] F. MOZTARZADECH, Z. SADEGHIAN, D. BIZARI, M. TAHRIRI a M. MOZAFARI, 2013. The Use of Carbon Nanotubes to Reinforce 45S5 Bioglass-Based Scaffolds for Tissue Engineering Applications. *Hindawi Research Article* [online]. (465086) [cit. 2023-02-24]. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1155/2013/465086

[17] D. MENG, J. IOANNOU a A. R. BOCCACCINI, 2009. Bioglass®-based scaffolds with carbon nanotube coating for bone tissue engineering. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine volume* [online]. **20**, 2139–2144 [cit. 2023-02-24]. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1007/s10856-009-3770-9

[18] H. PORWAL, M. ESTILI, A. GRÜNEWALD, et al., 2015. 45S5 Bioglass®–MWCNT composite: processing and bioactivity. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine volume* [online]. **26**(199) [cit. 2023-02-24]. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1007/s10856-015-5529-9

[19] A. R. BOCCACCINI, F. CHICATUN, J. CHO, O. BRETCANU, J. A. ROETHER, S. NOVAK a Q. Z. CHEN, 2007. Carbon Nanotube Coatings on Bioglass-Based Tissue Engineering Scaffolds. *Advanced Functional Materials* [online]. **15**(17), 2815-2822 [cit. 2023-02-24]. ISSN 1616-301X. Dostupné z: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adfm.200600887

[20] M. TERRONES, W.-K. HSU, H. W. KROTO a D. R. M. WALTON, 1999. Nanotubes: A Revolution in Materials Science and Electronics. *Topics in Current Chemistry*. (199), 203. Dostupné z: doi:10.1007/3-540-68117-5_6

[21] I. KARIIM, A. S. ABDULKAREEM a O. K. ABUBAKRE, 2020. Development and characterization of MWCNTs from activated carbon as adsorbent for metronidazole and levofloxacin sorption from pharmaceutical wastewater: Kinetics, isotherms and thermodynamic studies. *Scientific African*. (7), 3. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.sciaf.2019.e00242

[22] V. DATSYUK, M. KALYVA, K. PAPAGELIS, J. PARTHENIOS, D. TASIS, A. SIOKOU, I. KALLITSIS a C. GALIOTIS, 2008. Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes. *Carbon* [online]. **6**(46), 833-840 [cit. 2023-06-22]. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.02.012

[23] I. D. ROSCA, F. WATARI, M. UO a T. AKASAKA, 2005. Oxidation of multiwalled carbon nanotubes by nitric acid. *Carbon* [online]. **15**(43), 3124-3131 [cit. 2023-06-22]. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.06.019