

**ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI**  
**FAKULTA STROJNÍ**

**Studijní program:** N0715A270014 - Materiálové inženýrství a výrobní technologie

**Studijní specializace:** Bez specializace

**DIPLOMOVÁ PRÁCE**

**Sol-gel kompozit vyztužený dvourozměrnými anorganickými MXenes částicemi**

**Autor:** Bc. Jiří MIKESKA

**Vedoucí práce:** doc. Ing. Tomáš Kovářík, Ph. D.

Akademický rok 2023/2024

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

Fakulta strojní

Akademický rok: 2023/2024

# ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Jiří MIKESKA**  
Osobní číslo: **S22N0050P**  
Studijní program: **N0715A270014 Materiálové inženýrství a výrobní technologie**  
Téma práce: **Sol-gel kompozit vyztužen dvourozměrnými anorganickými MXenes částicemi**  
Zadávající katedra: **Katedra materiálu a strojírenské metalurgie**

## Zásady pro vypracování

- Úvod do přípravy sol-gel skel
- MXenes: příprava a vlastnosti
- Popis MXenes kompozitů
- Motivace experimentálního programu
- Popis experimentu
- Výsledky a diskuze
- Závěr

Rozsah diplomové práce: **50-70 stran**  
Rozsah grafických prací: **fotodokumentace, obrázky**  
Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**

Seznam doporučené literatury:

DESHMUKH, Kalim, et al. Recent advances and future perspectives of sol–gel derived porous bioactive glasses: a review. RSC Adv. 2020, 10, 33782–33835. <https://doi.org/10.1039/D0RA04287K>.

BAINO, Francesco, et al. Bioactive glass-based materials with hierarchical porosity for medical applications: Review of recent advances. Acta Biomaterialia. 2016, 42, 18–32. <http://dx.doi.org/10.1016/j.actbio.2016.06.033>.

SINA A., et. al. Perspectives on solution processing of two-dimensional MXenes. Materials Today 48, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2021.02.010>.

Vedoucí diplomové práce: **Doc. Ing. Tomáš Kovářík, Ph.D.**  
Katedra materiálu a strojírenské metalurgie

Konzultant diplomové práce: **Dr. Kalim Abdul Rashid Deshmukh**  
Nové technologie – výzkumné centrum

Datum zadání diplomové práce: **16. října 2023**  
Termín odevzdání diplomové práce: **24. května 2024**

L.S.

---

**Doc. Ing. Vladimír Duchek, Ph.D.**  
děkan

---

**Prof. Ing. Ludmila Kučerová, Ph.D.**  
vedoucí katedry

## **Prohlášení o autorství**

Předkládám tímto k posouzení a obhajobě diplomovou práci zpracovanou na závěr studia na Fakultě strojní Západočeské univerzity v Plzni.

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval samostatně, s použitím odborné literatury a pramenů uvedených v seznamu, který je součástí této diplomové práce.

V Plzni dne: .....

.....

podpis autora

## ANOTAČNÍ LIST DIPLOMOVÉ PRÁCE

<b>AUTOR</b>	<b>Příjmení</b> Mikeska	<b>Jméno</b> Jiří	
<b>STUDIJNÍ PROGRAM</b>	N0715A270014 – Materiálové inženýrství a výrobní technologie		
<b>VEDOUcí PRÁCE</b>	<b>Příjmení (včetně titulů)</b> Doc. Ing. Kovářík Ph.D.	<b>Jméno</b> Tomáš	
<b>PRACOVISTĚ</b>	ZČU - FST - KMM		
<b>DRUH PRÁCE</b>	<b>DIPLOMOVÁ</b>	<b>BAKALÁŘSKÁ</b>	<b>Nehodící se škrtněte</b>
<b>NÁZEV PRÁCE</b>	Sol-gel kompozit vyztužený dvourozměrnými anorganickými MXenes částicemi		

<b>FAKULTA</b>	strojní	<b>KATEDRA</b>	KMM	<b>ROK ODEVZD.</b>	2024
----------------	---------	----------------	-----	--------------------	------

### POČET STRAN (A4 a ekvivalentů A4)

<b>CELKEM</b>	69	<b>TEXTOVÁ ČÁST</b>	69	<b>GRAFICKÁ ČÁST</b>	0
---------------	----	---------------------	----	----------------------	---

<b>STRUČNÝ POPIS ZAMĚŘENÍ, TÉMA, CÍL POZNATKY A PŘÍNOSY</b>	Tato diplomová práce se zabývá přípravou silika gelu metodou sol-gel a možnostmi modifikace křemičité matrice pomocí povrchově aktivní látky a mikročástic $Ti_3C_2$ . Tato práce je inspirována současnými trendy v oblasti přípravy multifunkčních sol-gel systémů s možným použitím v biomedicině. Cílem práce je popis termických, termomechanických a mikrostrukturních vlastností připravených mikrokompozitů v závislosti na parametrech přípravy.
<b>KLÍČOVÁ SLOVA</b>	Kompozit, sol-gel, biosklo, MXenes, karbid titanu, TMA, TGA, DSC, SEM, XRD, porézní struktura

## SUMMARY OF DIPLOMA SHEET

<b>AUTHOR</b>	<b>Surname</b> Mikeska	<b>Name</b> Jiří	
<b>STUDY PROGRAMME</b>	N0715A270014 – Material Science and Manufacturing Technology		
<b>SUPERVISOR</b>	<b>Surname (Inclusive of Degrees)</b> Doc. Ing. Kovářik Ph. D.	<b>Name</b> Tomáš	
<b>INSTITUTION</b>	ZČU - FST - KMM		
<b>TYPE OF WORK</b>	<b>DIPLOMA</b>	<b>BACHELOR</b>	<b>Delete when not applicable</b>
<b>TITLE OF THE WORK</b>	Sol-gel composite reinforced with two-dimensional inorganic MXenes particles		

<b>FACULTY</b>	Mechanical Engineering	<b>DEPARTMENT</b>	KMM	<b>SUBMITTED IN</b>	2024
----------------	------------------------	-------------------	-----	---------------------	------

### NUMBER OF PAGES (A4 and eq. A4)

<b>TOTALLY</b>	69	<b>TEXT PART</b>	69	<b>GRAPHICAL PART</b>	0
----------------	----	------------------	----	-----------------------	---

<b>BRIEF DESCRIPTION TOPIC, GOAL, RESULTS AND CONTRIBUTIONS</b>	This diploma thesis deals with the preparation of silica gel by sol-gel method and the possibilities of modification of silica gel matrix by surfactant and Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> microparticles. This thesis is inspired by current trends in the preparation of multifunctional sol-gel systems with potential applications in biomedicine. The aim of this work is to describe the thermal, thermomechanical and microstructural properties of prepared microcomposites depending on the preparation parameters.
<b>KEY WORDS</b>	Composite, sol-gel, bioglass, MXenes, titanium carbide, TMA, TGA, DSC, SEM, XRD, porous structure

## Poděkování

Touto cestou bych chtěl poděkovat panu doc. Ing. Tomáši Kováříkovi Ph.D. za cenné rady a pomoc při vypracování této diplomové práce. Jsem velmi vděčný za jeho trpělivost, čas a postřehy při řešení experimentální části této diplomové práce. Dále bych chtěl tímto poděkovat panu Ing. Zdeňku Jansovi Ph.D. za pomoc s XRD analýzou, paní Ing. Štěpánce Jansové Ph.D. za pomoc se SEM snímky, panu Michalu Polovi za vstřícný přístup při vyhotovení vzorků a jejich analýzách a zaměstnancům RTI ZČU za pomoc s EDS analýzou.

V neposlední řadě bych rád poděkoval celé rodině, všem svým přátelům a spolužákům za podporu jak během celého studia, tak i během psaní této práce.

## Obsah

Přehled použitých zkratk a symbolů.....	11
Seznam obrázků .....	12
Seznam tabulek .....	14
1. Úvod .....	15
2. Úvod do přípravy sol-gel skel .....	16
2.1. Technologie přípravy.....	16
2.1.1. Sol-gel syntéza pomocí mikroemulzí.....	16
2.1.2. Sol-gel syntéza s kyselinou/zásadou jako katalyzátorem.....	17
2.1.3. Příklady tvorby sol-gel skel.....	17
2.2. Vlastnosti sol-gel skel.....	18
2.2.1. Chemické složení .....	18
2.2.2. Mechanické vlastnosti .....	19
2.2.3. Tvar a velikost.....	19
2.2.4. Povrchové vlastnosti .....	20
2.3. Druhy sol-gel skel.....	21
2.3.1. Křemičitá bioskla .....	21
2.3.2. Fosfátová bioskla.....	22
2.3.3. Křemičito-titanová bioskla.....	22
3. MXenes částice .....	24
3.1. Metody příprav MXenes.....	24
3.1.1. Syntéza metodou top-down.....	24
3.1.2. Syntéza metodou bottom-up.....	26
3.2. Charakteristika MXenes .....	27
3.2.1. Atomová struktura a morfologie .....	27
3.2.2. Elektrické vlastnosti .....	28
3.2.3. Optické vlastnosti .....	28
3.2.4. Magnetické vlastnosti.....	29
3.2.5. Oxidační stabilita.....	29
4. MXenes kompozity .....	31
4.1. Oblasti použití MXenes kompozitů .....	33
4.1.1. Regenerativní medicína.....	33
4.1.2. Biosenzory.....	34
4.1.3. Obnova kostní tkáně.....	35
5. Motivace experimentální části.....	37



6.	Analytické metody v diplomové práci .....	38
6.1.	Skenovací elektronová mikroskopie (SEM).....	38
6.2.	Rentgenová difrakce (XRD).....	38
6.3.	Rentgenová fluorescenční spektroskopie (XRF).....	39
6.4.	Zeta potenciál .....	39
6.5.	Termomechanická analýza (TMA).....	39
6.6.	Termogravimetrická analýza (TGA) .....	39
6.7.	Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC) .....	40
6.8.	Energiově disperzní spektroskopie (EDS).....	40
7.	Popis experimentu .....	41
7.1.	Vstupní suroviny a chemikálie .....	41
7.1.1.	Tetrahydrát dusičnanu vápenatého [Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O] .....	41
7.1.2.	Polyethylenglykol.....	42
7.1.3.	Tetraethylortosilikát [TEOS – Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ] .....	42
7.1.4.	Triethyl-fosfát [(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ] .....	42
7.1.5.	TritonX-100.....	42
7.1.6.	MXenes částice – Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> .....	43
7.2.	Příprava vzorků.....	43
7.2.1.	Disperze Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> MXenes částic .....	43
7.2.1.1.	Koncentrace Mxenes v roztoku .....	43
7.2.1.2.	Zeta potenciál .....	44
7.2.1.3.	Rentgenová difrakce .....	45
7.2.1.4.	Energiově disperzní spektroskopie.....	45
7.2.1.5.	Skenovací elektronová mikroskopie.....	46
7.2.1.6.	Termogravimetrická analýza .....	47
7.2.2.	Příprava sol-gel kompozitů .....	48
8.	Výsledky a diskuze.....	51
8.1.	TMA .....	51
8.2.	TGA a DSC .....	52
8.3.	Výpal vzorků .....	55
8.4.	SEM.....	55
8.5.	EDS.....	60
8.6.	XRF .....	61
8.7.	XRD.....	62
9.	Diskuze výsledků .....	63

10.	Závěr.....	65
11.	Použitá literatura a internetové zdroje.....	66

## Přehled použitých zkratk a symbolů

H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Kyselina sírová
HNO <sub>3</sub>	Kyselina dusičná
HCl	Kyselina chlorovodíková
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	Kyselina citronová
HA	Hydroxyapatit
CTAB	Cetyltrimetylamoniumbromid
TEOS	Tetraethyl ortosilikát
TEP	Triethyl fosfát
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Tetrahydrát dusičnanu vápenatého
MPa	Megapascal
TMOS	Tetramethyl ortosilikát
APTES	3-aminopropyltriethoxysilan
BO	Bridging oxygen (přemost'ující kyslík)
NBO	Non-bridging oxygen (nepřemost'ující kyslík)
TIP	Isopropoxid titaničitý
TiCl <sub>4</sub>	Chlorid titaničitý
Ti(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Síran titaničitý
HF	Kyselina fluorovodíková
CVD	Chemical vapor deposition (chemická depozice vrstev)
PECVD	Plasma-enhanced chemical vapor deposition (plasmou zesílená chemická depozice vrstev)
PLD	Pulsed laser deposition (pulzní laserová depozice)
PEPLD	Plasma-enhanced pulsed laser deposition (plasmou zesílené pulzní laserová depozice)
FCC	Kubická plošně centrovaná mřížka
SEM	Skenovací elektronová mikroskopie
XRD	Rentgenová difrakce
XRF	Rentgenová fluorescenční spektroskopie
TMA	Termomechanická analýza
DSC	Diferenční skenovací kalorimetrie
TGA	Temogravimetrická analýza
EDS	Energiově disperzní spektroskopie
RTG	Rentgenové záření
SDS	Sulfát dodecyl sodný

## Seznam obrázků

Obrázek 2.1 – Mechanismus vzniku dutých mezoporézních bioskel [1].....	17
Obrázek 2.2 - TEM snímky prokazují vliv CTAB na tvar dutých MBGs částic [1] .....	18
Obrázek 2.3– Schéma úrovně a možné organizace porézních struktur [5] [6] .....	20
Obrázek 2.4– Schéma tetraedrických sítí v silikátových sklech [1] .....	21
Obrázek 2.5– 2D Schéma sítě tvořící strukturu křemičitých bioskel [1] .....	21
Obrázek 2.6– Schéma tetraedrických sítí ve fosfátových sklech [1] .....	22
Obrázek 2.7– SEM snímky mikrostruktury sol-gel skel na bázi Si-Ti při použití prekurzorů $TiCl_4$ (a, b) a $Ti(SO_4)_2$ (c, d). Hmotnostní koncentrace Ti: 7,5 wt% (Obr. 1.7a, Obr. 1.7c), 14,7 wt% (Obr. 1.7b) a 18,2 wt% (Obr.1.7d). [1] .....	23
Obrázek 2.8 – TGA křivky vzorků s $TiO_2$ (0-7,5 mol%) [7] .....	23
Obrázek 3.1– Prvky v periodické tabulce, které tvoří MAX fáze/MXenes fáze [10].....	24
Obrázek 3.2 - Schéma selektivního leptání MAX fází [11] .....	25
Obrázek 3.3 – SEM snímky $Ti_3C_2$ prášku A) před leptáním pomocí HF, B) po procesu leptání [11] .....	26
Obrázek 3.4 – Schéma nanášení tenkých $Mo_2C$ vrstev [14] .....	26
Obrázek 3.5– A) Vrchní a boční pohled na $M_2X$ MXenes s A a B konfigurací. B) Vrchní a boční pohled na $M_2X$ MXenes s funkční skupinou nad M atomy. C) Vrchní a boční pohled na $M_2X$ MXenes s funkčními skupinami nad X atomy [15].....	27
Obrázek 3.6– SEM snímek typického tvaru MXenes vrstvy [15] .....	28
Obrázek 3.7– Protikorozní ochrana MXenes. Na vrchním snímku je MXene vrstva ochráněna polyanionickou solí. Na spodním snímku je MXene bez ochrany vrstvy se segregovaným $TiO_2$ na krajích vrstvy. [16] .....	30
Obrázek 4.1– Příklady možných MXenes kompozitů [17].....	31
Obrázek 4.2 – Schéma přípravy MXenes/PLLA-PHA nanovláken [18] .....	32
Obrázek 4.3 – Kompozitní nanovlákná na bázi chitosan/MXenes [19].....	32
Obrázek 4.4 – Schéma přípravy MXenes hydrogelu [20].....	33
Obrázek 4.5 – Proces léčby kožních ran pomocí hydrogelu [20] .....	34
Obrázek 4.6– 3D tištěná bioskla s různým obsahem MXenes (a1 – 0 mg/ml, b1 – 1,0 mg/ml, c1 – 1,5 mg/ml, d1 – 2,0 mg/ml), měřítko 3 mm. SEM snímky struktury $Ti_3C_2$ dopovaných bioskel (a2-d2 – měřítko 500 $\mu m$ ; a3-d3 – měřítko 5 $\mu m$ ; a4-d4 – měřítko 1 $\mu m$ ). [21] .....	35
Obrázek 4.7 – Příklad použití 3D tištěného bioskla s implementovanými $Nb_2C$ MXenes částicemi pro podporu dorůstání kostí a ablaci rakovinotvorných buněk [17] .....	36
Obrázek 6.1– Grafické znázornění Braggovy rovnice [24] .....	38
Obrázek 7.1– a) Tetrahydrát dusičnanu vápenatého, b) Polyethylenglykol.....	42
Obrázek 7.2– Vialky s vrstvou Mxenes po vysušení .....	43
Obrázek 7.3– Zeta potenciál $Ti_3C_2$ MXenes s a bez přidané povrchově aktivní látky. ....	44
Obrázek 7.4– Difraktogram $Ti_3C_2$ .....	45

Obrázek 7.5 – Výsledky EDS analýzy $Ti_3C_2$ MXenes částic .....	46
Obrázek 7.6 – SEM snímek $Ti_3C_2$ MXenes při zvětšení 1000x.....	46
Obrázek 7.7– SEM snímek $Ti_3C_2$ MXenes při zvětšení 8000x.....	47
Obrázek 7.8 – SEM snímek $Ti_3C_2$ MXenes při zvětšení 10000x.....	47
Obrázek 7.9 - TGA analýza vzorků MXenes $Ti_3C_2$ částic s a bez použité povrchově aktivní látky .....	48
Obrázek 7.10 - Schéma přípravy vzorků.....	49
Obrázek 7.11 - Oddělené míchání složek vzorku.....	49
Obrázek 7.12– Vzorky pro experiment: a) Vzorek bez MXenes částic po umíchání, b) Vzorek s MXenes částicemi po umíchání, c) Vzorek po kompletním procesu gelace .....	50
Obrázek 7.13– Vysušené vzorky pro experiment: a) Celistvý vzorek po vyjmutí ze sušárny, b) Vzorky připravené pro následné zkoušení .....	50
Obrázek 8.1 - TMA diagram .....	51
Obrázek 8.2 - TGA diagram.....	52
Obrázek 8.3 - TGA a DSC křivky vzorku BG_T_0,05.....	53
Obrázek 8.4 - Detail průběhu DSC křivek u připravených vzorků.....	54
Obrázek 8.5 - Vzorky před výpalem .....	55
Obrázek 8.6 - SEM snímky vzorku BG při zvětšení a) 250x, b) 2000x .....	56
Obrázek 8.7 - SEM snímky vzorku BG_T_0,05 při zvětšení a) 250x, b) 2000x .....	56
Obrázek 8.8 - SEM snímky vzorku BG_T_0,2 při zvětšení a) 250x, b) 2000x .....	56
Obrázek 8.9 - SEM snímky vzorku BG_T_0,5 při zvětšení a) 250x, b) 2000x .....	57
Obrázek 8.10 - SEM snímky vzorku BG_T_0,05_MX při zvětšení a) 250x, b) 2000x .....	57
Obrázek 8.11 - SEM snímky vzorku BG_T_0,2_MX při zvětšení a) 250x, b) 2000x .....	58
Obrázek 8.12 - SEM snímky vzorku BG_T_0,5_MX při zvětšení a) 250x, b) 2000x .....	58
Obrázek 8.13 - SEM snímek vzorku BG.....	59
Obrázek 8.14 - EDS snímky vzorku BG_T_0,5_MX .....	60
Obrázek 8.15 - Difraktogram z měření vzorků BG a BG_T_0,5 pomocí XRD.....	62

## Seznam tabulek

Tabulka 1– Složení vzorků pro experiment .....	41
Tabulka 2– Hmotnostní podíl Mxenes v roztoku.....	44
Tabulka 3– Chemické složení vzorků .....	48
Tabulka 4 – Charakterizace peaků z DSC měření vzorku BG_T_0,05 [42] [43] .....	53
Tabulka 5– Chemické složení vzorku BG.....	61
Tabulka 6 – Chemické složení vzorku BG_T_0,5_MX.....	61

## 1. Úvod

Tato diplomová práce se zabývá přípravou a charakterizací křemičitých sol-gel skel modifikovaných povrchově aktivní látkou a částicemi  $Ti_3C_2$  v podobě MXenes fáze. Záměrem je definovat podmínky přípravy a výsledné chemicko-fyzikální vlastnosti kompozitů, s přihlédnutím k jejich využití jako zajímavého biomateriálu.

Tato práce je zaměřena na stanovení a verifikaci podmínek přípravy sol-gel systémů, na popis možností modifikace základní receptury a vlivu inkorporace MXenes částic do sol-gel matrice.

Teoretická část je rozdělena do tří kapitol, ve kterých jsou popsány základní principy této problematiky. V první kapitole je rozebrána metoda přípravy bioskel pomocí metody sol-gel. Dále jsou zmíněny vlastnosti těchto materiálů a typy sol-gel skel, které se v současnosti nejvíce rozvíjejí. Druhá kapitola teoretické části se zaměřuje na MXenes částice, a to konkrétně na různé způsoby přípravy a jejich unikátní vlastnosti. V závěrečné kapitole teoretické části jsou popsány druhy MXenes kompozitů, technologie jejich přípravy a možnosti potenciálního použití.

V první kapitole praktické části jsou nejprve popsány analytické metody, které byly při experimentu použity. Dále je v praktické části popsán průběh experimentu od vstupních surovin až po dokončení přípravy vzorků pro experiment. V této části jsou také pomocí analytických metod změřeny vlastnosti MXenes částic použitých pro experiment. Třetí kapitola experimentální části se věnuje analýze připravených sol-gel skel, konkrétně popisu jejich termických vlastností, mikrostruktury, chemického složení a schopnosti inkorporace MXenes částic do sol-gel matrice. V poslední kapitole jsou výsledky analýzy zhodnoceny a porovnány se současnými trendy v této oblasti.

## 2. Úvod do přípravy sol-gel skel

Technologie přípravy metodou sol-gel (z anglického solution-gelation) získala v posledních letech mnoho pozornosti napříč mnoha vědeckými obory, a to především díky širokému spektru materiálů, pro které je tato metoda použitelná. Sol-gel metoda je jednou z nejdynamičtěji se rozvíjejících, spolehlivých a k životnímu prostředí přívětivých metod bottom-up syntéz materiálů, která si získala popularitu v oblastech nanotechnologií, biotechnologií, polovodičů, biomedicíny a elektroniky. [1]

Obecně se jedná o chemický proces syntézy, který nabízí možnost tvorby inovativních a prakticky využitelných materiálů jako jsou sklo, keramika, organické i neorganické hybridní materiály. Tato syntéza obecně probíhá za nízkých reakčních teplot a za velmi mírných chemických podmínek. Mezi další přednosti této metody patří jednoduchost, nízká cena a velké množství různých druhů materiálů, které lze syntetizovat jako např. monolity, nanočástice, pěny, vlákna, tenké filmy atd. Ideální kombinací vstupních parametrů reakcí v sol-gel procesech je možné syntetizovat homogenní materiály s dobrou chemickou i tepelnou stabilitou, vhodnou průhledností nebo kontrolovanou porozitou. Pro výstupní produkty sol-gel procesů jsou typické materiály s různým stupněm porozity. [1] [2]

### 2.1. Technologie přípravy

Průběh sol-gel procesů se dá zpravidla rozdělit na dvě fáze solution (roztok) a gelation (gelovatění). V první části dochází k převedení prekurzorů, jimiž jsou zpravidla malé molekuly, v koloidní roztok. Koloidní roztoky vznikají kontrolovanou hydrolýzou a kondenzací kovových alkoxidů nebo organických/anorganických solí. V druhé fázi probíhá polykondenzační reakce, při které se formuje tuhá a vysoce propojená 3D síť. Celý tento proces je ovlivněn mnoha faktory, jako je například pH roztoku, teplota, koncentrace vstupních látek atd. [1] [2]

#### 2.1.1. Sol-gel syntéza pomocí mikroemulzí

Od objevu mikroemulzí se jejich použití velmi rozvinulo, jak na akademické, tak na průmyslové úrovni. Je tomu tak především díky jejich vhodným vlastnostem, jako je například velmi malé mezifázové pnutí, velká oblast mezifázových rozhraní, velká teplotní stabilita a možnost stabilizovat za normálních podmínek nemísitelné tekutiny. Mikroemulze jsou obecně známé jako izotropické, homogenní a termodynamicky stabilní kapalné sloučeniny, tradičně obsahující více různých složek (zpravidla voda, olej a surfaktant). [1] [2]

Olejová složka je obecně tvořena dlouhými řetězci uhlovodíků, kdežto surfaktanty jsou tvořeny dlouhými řetězci organických molekul, které mají jeden konec řetězce hydrofilní a druhý konec lipofilní. Na mikroskopické úrovni tvoří surfaktanty mezifázové rozhraní, které odděluje vodní a olejovou složku. Vzhledem k různým postupům je možné rozdělit mikroemulze do 3 různých skupin: 1. olejová složka dispergovaná ve vodě, 2. voda dispergovaná v oleji a 3. meziprodukt emulze, který může přecházet mezi typem 1 a typem 2. [1]

Pro syntézu mikroemulzí v sol-gel procesech se vodní složka skládá z prekurzorů v podobě silikátu a iontů kovů. Silikátový prekurzor během reakce s vodou prochází hydrolýzou a následnou kondenzací. Molekuly vody by se během reakcí mohly spojovat ve větší molekuly, kvůli čemuž je v reakci přítomna olejová složka, která tvoří bariéru, aby ke spojování nedocházelo. [1]



### 2.1.2. Sol-gel syntéza s kyselinou/zásadou jako katalyzátorem

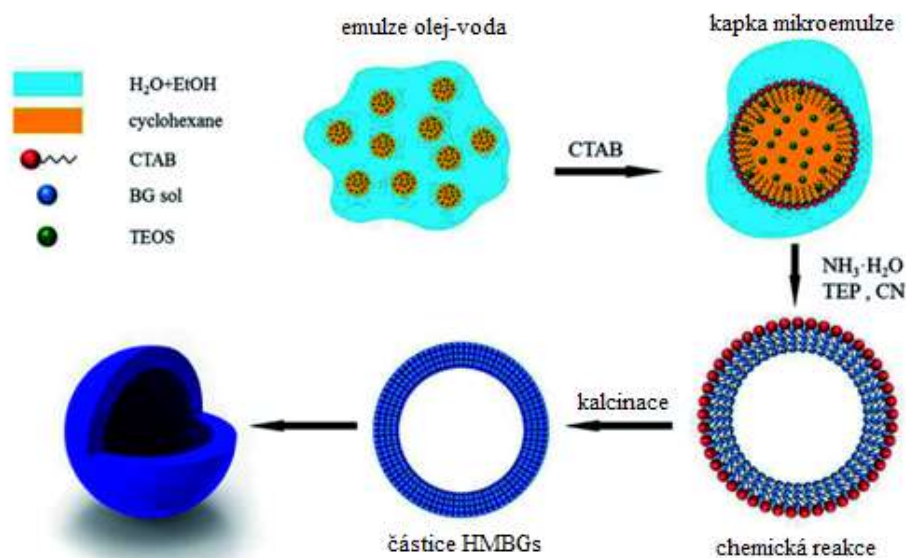
Jednou z možností postupu při sol-gel syntéze je použití zásaditého nebo kyselého prostředí, což může vést k možnosti řízení stupně porozity, průhlednosti a struktury výsledného materiálu. Ze studií vyplývá, že hydrolyzační a kondenzační reakce závisí nejen na typu katalyzátoru, ale jsou také ovlivněny výsledným pH roztoku. Z důvodu zrychleného rozběhnutí procesu hydrolyzy jsou proto používány anorganické kyseliny jako například kyselina sírová ( $H_2SO_4$ ), kyselina dusičná ( $HNO_3$ ) a kyselina chlorovodíková ( $HCl$ ). Mezi další, již ne tak silné kyseliny, se řadí kyselina citronová ( $C_6H_8O_7$ ). [1]

Mimo kyseliny lze jako katalyzátor použít i zásady. Použitím zásaditých katalyzátorů dochází k napomáhání tvorby částic v roztoku a nedochází tak k tvorbě objemných gelových struktur. [1]

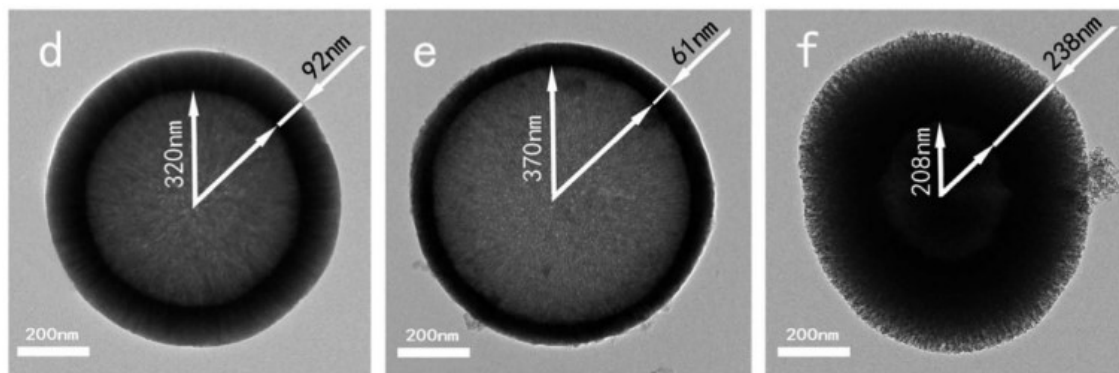
### 2.1.3. Příklady tvorby sol-gel skel

Mezi oblasti s širokým použitím sol-gel syntetizovaných skel patří především biomedicína. Cílem mnoha studií bylo tedy vytvoření vysoce porézních bioskel, které budou vykazovat dobrou osteokonduktivitu, budou biodegradabilní a použitelné např. pro regeneraci kostní tkáně. Základním požadavkem na tyto bioaktivní skla je především tvorba hydroxyapatitu (HA) na povrchu používaného kostního implantátu a uvolňováním Si, Ca, P a Na iontů stimulace průběhu tvorby kostní tkáně. Jedním z posledních typů zkoumaných sol-gel skel jsou takzvané mikro-/mezoporézní bioaktivní skla. [1] [2]

Současný výzkumný trend směřuje k použití CTAB (cetyltrimetylamoniumbromid) jako surfaktantu (povrchově aktivní látka), který v těchto sklech slouží k ideální tvorbě pórů. Experimenty jsou obvykle založeny na principu rozpuštění tetraethyl ortosilikátu (TEOS) v cyklohexanu a následným smícháním s triethyl fosfátem (TEP) a tetrahydrátem dusičnanu vápenatého (CN). Hydrolyza a kondenzace roztoku je navíc urychlena přidávkou  $HNO_3$ . Mechanismus je graficky popsán na Obr. 2.1. Výsledkem výzkumů je poznatek, že se zvyšujícím se množstvím CTAB se zároveň zvyšuje tloušťka stěny jednotlivých částic (Obr. 2.2). [1] [3]



Obrázek 2.1 – Mechanismus vzniku dutých mezoporézních bioskel [1]



Obrázek 2.2 - TEM snímky prokazují vliv CTAB na tvar dutých MBGs částic [1]

## 2.2. Vlastnosti sol-gel skel

### 2.2.1. Chemické složení

Chemické složení sol-gel skel je jedním z nejdůležitějších faktorů, jelikož předurčuje jejich následné vlastnosti. Zároveň je jedním z hlavních parametrů, co se týče použití v biomedicině. Díky sol-gel metodám je možné dosáhnout velmi širokého spektra amorfních a semikrystalických materiálů a porézních skel než u běžných metod výroby skel. Obecně lze tedy složení sol-gel skel snadno pozměnit, čímž může být dosaženo speciálních vlastností materiálu, který může poté plnit požadované vlastnosti v biomedicínských aplikacích. [1] [2]

Sol-gel procesy výrazně zvyšují různorodost chemického složení bioaktivních skel. Bylo prokázáno, že na syntézu 45S5 skla metodou sol-gel má vliv změna katalyzátoru, konkrétně nahrazení kyseliny dusičné kyselinou citronovou. Zajímavým výsledkem tohoto výzkumu bylo snížení potřebného množství kyseliny ke katalyzování hydrolytické reakce TEOS a TEP. Další výhodou tohoto postupu bylo dosažení zvýšené bioaktivity sol-gel skla, než tomu tak je u komerčního Bioglass®. Bylo zjištěno, že klíčovými faktory pro zlepšení bioaktivity vytvořeného skla, bylo zvýšení porozity materiálu a zvětšení měrného povrchu. [1] [4]

V posledních letech se navíc rozvíjí výzkum sol-gel skel s obsahem fosforu. Jedná se například o křemičité sklo  $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5$ , které splňuje kritéria pro podporu růstu kostní tkáně. Složky CaO a  $\text{P}_2\text{O}_5$  (konkrétně jejich ionty  $\text{Ca}^+$  a  $\text{PO}_4^{3+}$ ) jsou efektivně schopny tvořit vrstvu hydroxyapatitu. Čím větší je ve skle procentuální zastoupení těchto dvou iontů, tím rychleji se utvoří vrstva hydroxyapatitu. [1]

Mimo výše zmíněných případů se do křemičitých sol-gel skel mohou dále přidávat další oxidy jako např.  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ZnO,  $\text{TiO}_2$ , BaO,  $\text{Li}_2\text{O}$ , CuO, CoO atd. Mimo jiné může být CaO nahrazen MgO nebo  $\text{CaF}_2$  při zachování velmi dobrých vlastností. Literatura popisuje pak také nahrazení  $\text{Na}_2\text{O}$  pomocí  $\text{K}_2\text{O}$  bez vlivu na kvalitu spojení na úrovni sklo-kost. Jako perspektivní byla prokázána i modifikace sol-gel skel prvky Ag, Cu a Ga, kdy u všech těchto modifikací byly evidovány velmi dobré antimikrobiální vlastnosti. [1] [2]

### 2.2.2. Mechanické vlastnosti

Sol-gel skla se zpravidla vyznačují nízkými hodnotami mechanických vlastností, než je tomu tak u konvenčně vyráběných skel, a to především kvůli jejich vysoké porozitě. Mez pevnosti v ohybu u sol-gel skel s 95 % porozitou se pohybuje kolem 0,02 MPa, což je přibližně 0,05% meze pevnosti v ohybu tuhého skla (40 MPa). [1]

Je obecně známo, že kosti vykazují dobré mechanické vlastnosti díky jejich uspořádané stavbě. Sol-gel skla oproti lidským kostem vykazují menší houževnatost a pevnost. Studie prokázaly, že mechanické vlastnosti sol-gel skel mohou být ovlivněny změnou parametrů, jako např. typ prekurzoru, molární podíl vody a prekurzoru a pH. Typ prekurzoru použitý pro syntézu sol-gel skel ovlivňuje chemické reakce a zásadně ovlivňuje mechanické vlastnosti výstupního materiálu. Bylo například prokázáno, že sol-gel skla na bázi TEOS a tetramethyl ortosilikát (TMOS) se stejnou porozitou mají o 50 % odlišné mechanické vlastnosti. I přes zvýšenou mez pevnosti je ale stále velkým omezením sol-gel skel jejich vysoká křehkost. [1] [2]

Další možností pro zlepšení mechanických vlastností sol-gel systémů jsou přídavky jiných prvků. Ke zlepšení může dojít například nahrazením složek obsahujících Si nebo O v sol-gel sklech jinými složkami. Byl dokázán pozitivní vliv příměsí MgO, TiO<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub> na mechanické vlastnosti pomocí substituce iontů Mg<sup>2+</sup> a Ti<sup>4+</sup> za Ca<sup>2+</sup> nebo F<sup>-</sup> za O<sup>2-</sup>. Důvodem ke zvýšení pevnosti při substituci iontů Ti<sup>4+</sup> za Ca<sup>2+</sup> je skutečnost, že ion Ti<sup>4+</sup> dokáže navázat čtyři ionty O<sup>2-</sup>, oproti dvěma iontům v případě Ca<sup>2+</sup>. Při použití iontů Ti<sup>4+</sup> a Mg<sup>2+</sup> obecně dojde ke zvýšení tvrdosti, pevnosti v ohybu a lomové houževnatosti oproti sol-gel sklům, kde tyto ionty použity nejsou. Mezi prvky, které zlepšují mechanické vlastnosti lze na základě výzkumů zařadit také Al a Ba. [1] [2]

### 2.2.3. Tvar a velikost

Syntézou pomocí sol-gel metody je možné dosáhnout velkého množství modifikací materiálů jak na mikro, tak na makro úrovni, jako např. tenké vrstvy, tuhá skla, porózní pěny, vlákna, mikrogranule, nanočástice atd. Mezoporézní skla se vyznačují vysokým měrným povrchem a zároveň jsou schopny rychlé produkce hydroxyapatitu. Velikost částic bioaktivních skel je přímo ovlivněna koncentrací prekurzorů a dobou, po jaké jsou prekurzory vpraveny do procesu syntézy. Během syntézy sol-gel skel je možné ovlivnit velikost částic také změnou koncentrace katalyzátoru.

Částice vytvořené těmito procesy jsou zpravidla sférické (Obr. 2.3). Mimo kulovité částice lze ale dosáhnout i jiných tvarů, které mohou být pro dané aplikace vhodnější, jako například vlákna a tyčovitě částice. Tyčovité částice a vlákna navíc dokáží vykazovat lepší mechanické vlastnosti než částice kulovité. [1] [2]

V posledních letech se objevily také pokusy o syntézu 3D pěnových skeletů pomocí sol-gel metody, které vytvářejí novou a velmi zajímavou skupinu materiálů pro použití v biomedicíně. Tyto struktury mohou být tvořeny makro i mezopóry, které mohou být velmi podobné různým typům kostní tkáně. Velikou výhodou těchto materiálů je kombinace vlastností konvenčních skleněných skeletů a jedinečných vlastností mezoporézních materiálů. [1]



Obrázek 2.3– Schéma úrovně a možné organizace porézních struktur [5] [6]

#### 2.2.4. Povrchové vlastnosti

Fyzikální i chemické vlastnosti sol-gel skel mohou být dále zlepšeny modifikacemi vlastností povrchových vrstev materiálu. Vlastnosti povrchu jsou velmi úzce spjaty se schopností materiálu interagovat s okolní tkání. Správná funkčnost povrchu má důležitý vliv na fungování celého systému, a i proto je kladen stále větší důraz na zlepšení vlastností původního povrchu na vlastnosti více žádoucí pro použití materiálu v biomedicíně. Použitím různých postupů může být reaktivita povrchu jednoduše zlepšena, aby celý systém fungoval např. jako antibakteriální nebo antioxidační. [1]

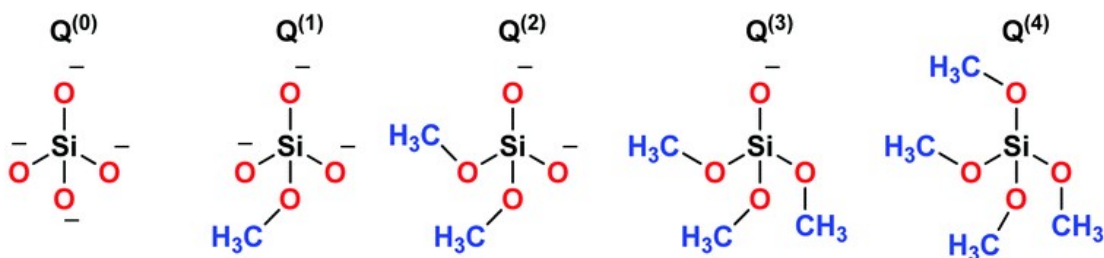
Mezi mnoha odlišnými postupy je nejefektivnější a nejrozšířenější metodou pro modifikaci bioaktivních skelných povrchů tzv. silanizace. Hlavním principem silanizace je vytvoření vazby mezi povrchy anorganických a organických molekul pro dosažení reakce s kostní tkání. Nejčastěji používaným silanem pro povrchové úpravy sol-gel skel je 3-aminopropyltriethoxysilan (APTES). [1]

## 2.3. Druhy sol-gel skel

Bioaktivní skla připravená metodou sol-gel byla objevena během 90. let minulého století. Od té doby jsou tyto materiály detailně zkoumány a jsou navrhovány další možnosti jejich modifikací. Nejčastějším typem bioskel ale stále zůstávají křemičitá bioskla. Dalšími typy jsou například fosfátová bioskla, křemičito-titanová bioskla a hybridní bioskla. [1]

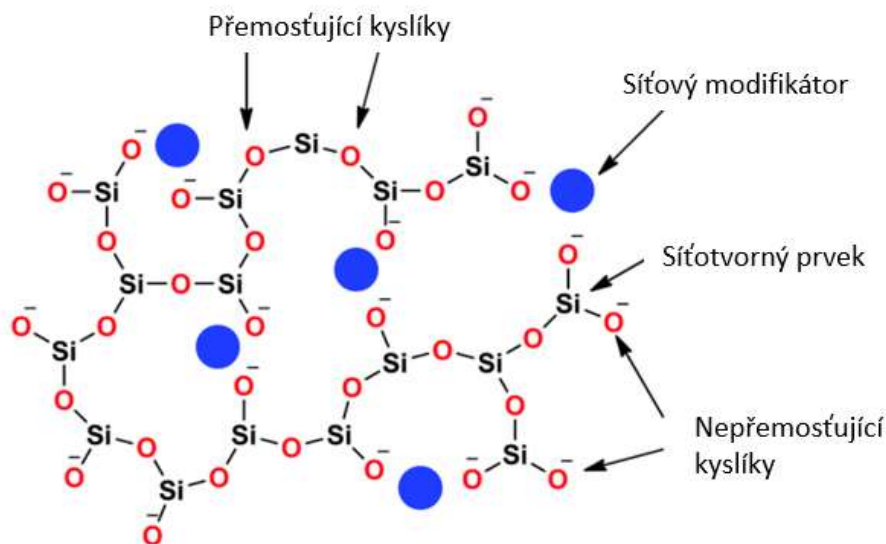
### 2.3.1. Křemičitá bioskla

Bioaktivní křemičitá skla jsou amorfni pevné látky, které jsou charakteristické svojí 3D síťovou strukturou. Tato struktura se skládá z  $\text{SiO}_4$  tetraedrů, které se mohou vázat až se čtyřmi dalšími sousedními  $\text{SiO}_4$  tetraedry pomocí kovalentní Si-O-Si vazby. Kyslík v této kovalentní vazbě je nazýván jako tzv. přemostující kyslík (z angl. Bridging oxygen – BO). Tetraedrické skupiny jsou pak označovány  $Q^n$ , kde n představuje počet BO, které jsou vázány k jednomu tetraedru. Bioskla jsou zpravidla tvořena především  $Q^2$  a  $Q^3$  skupinami. Schéma  $\text{SiO}_4$  tetraedrických sítí v křemičitých sklech je zobrazeno na Obr. 2.4. [1]



Obrázek 2.4– Schéma tetraedrických sítí v silikátových sklech [1]

Změny struktury sol-gel skla může být dosaženo použitím síťových modifikátorů, mění strukturu skla tím, že z BO dělají NBO (nepřemostující kyslík). Vlastnosti silikátových bioskel pak do značné míry závisí na množství NBO atomů. Síťovými modifikátory jsou zpravidla alkalické kovy nebo kovy alkalických zemin jako například Na, K, Ca, Mg. Vazba mezi NBO a modifikátorem je iontová, zatímco vazba mezi Si a BO je kovalentní. Na Obr. 1.5 je vidět 2D schéma zastoupení síťotvorných tetraedrů a síťových modifikátorů. [1]



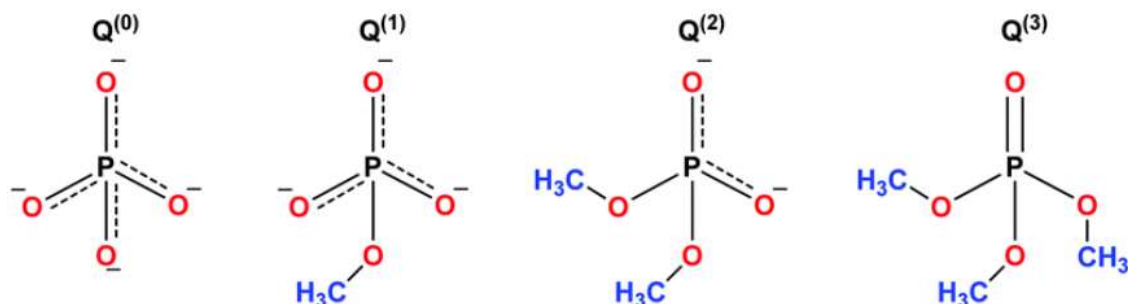
Obrázek 2.5– 2D Schéma sítě tvořící strukturu křemičitých bioskel [1]



Další složkou bioskel mohou být přechodné oxidy (ZnO, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ...), které slouží buď jako modifikátory nebo se mohou podílet na tvorbě sítě bioskla. [1]

### 2.3.2. Fosfátová bioskla

Sol-gel syntéza fosfátových skel je podstatně náročnější než syntéza silikátových skel. Skla na bázi fosfátů jsou anorganické polymery, které se skládají z vysoce degradujícího tetraedrického fosforečného aniontu (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) a z kationtů kovů, které stabilizují fosfátové řetězce. Základním stavebním prvkem fosfátových bioskel je analogicky ke křemičitým biosklům tetraedr PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>. Tyto tetraedry jsou ve struktuře bioskla propojeny kovalentními vazbami za vzniku různých fosfátových aniontů (Obr. 2.6). [1]



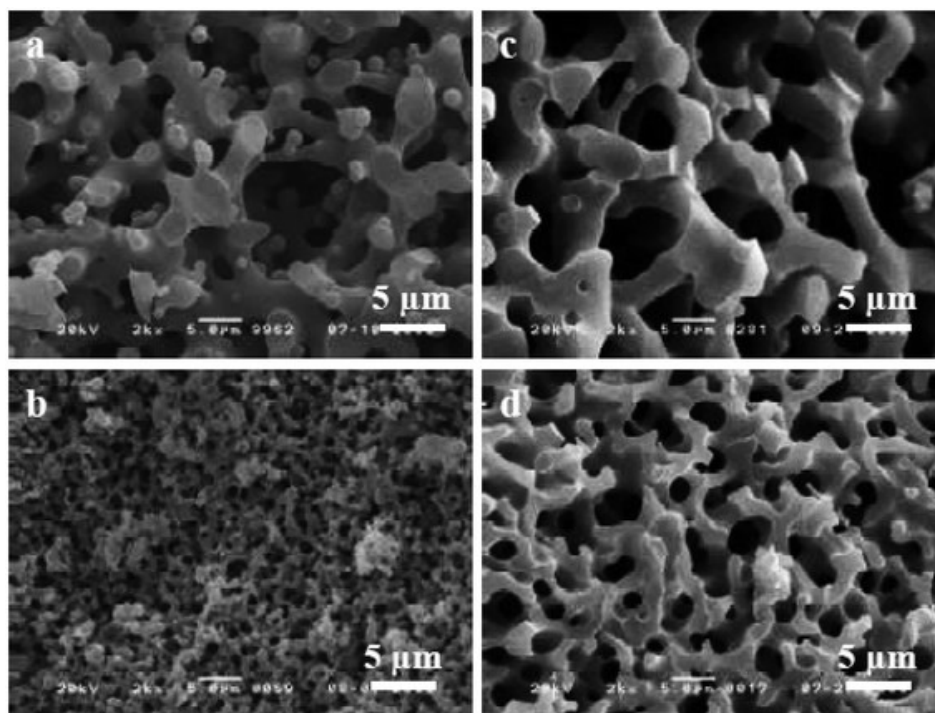
Obrázek 2.6– Schéma tetraedrických sítí ve fosfátových sklech [1]

Skla na bázi fosfátů jsou založena především na oxidu fosforečném (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), který je chemicky nestabilní a inkorporace oxidů kovů zvyšuje jeho stabilitu. Pro různé aplikace se připravují bioskla obsahující oxid titaničitý (TiO<sub>2</sub>), oxid železitý (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), oxid měďnatý (CuO), oxid zinečnatý (ZnO) a oxid hlinitý (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Nejčastěji používanými oxidy jsou ale oxidy sodíku (Na<sub>2</sub>O) a vápníku (CaO), které se používají v určitém molárním poměru pro syntézu biologicky aktivních skel. [1]

### 2.3.3. Křemičito-titanová bioskla

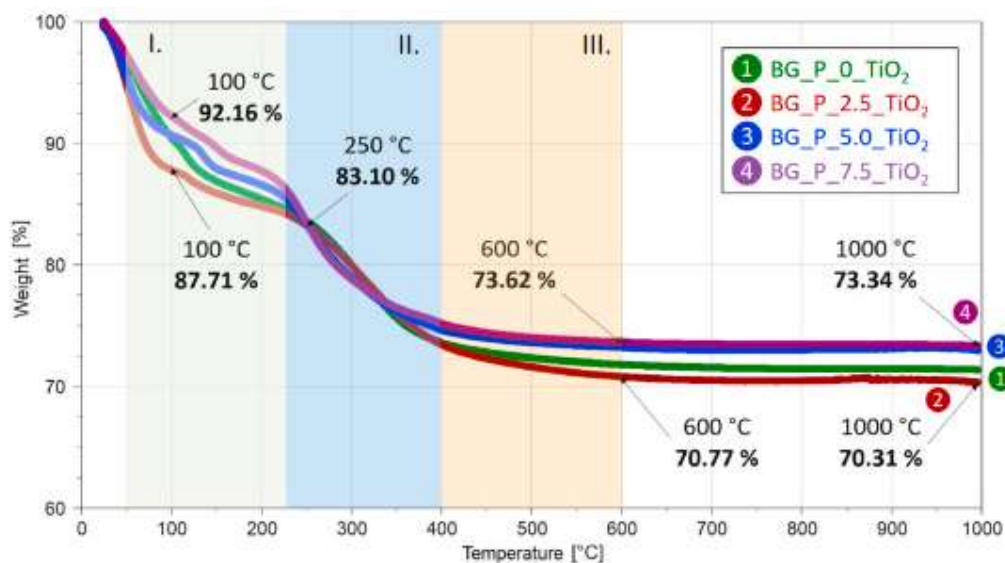
Jak už bylo zmíněno dříve v této kapitole, křemičitá skla jsou nejčastěji připravovanými systémy pomocí metody sol-gel. Bioskla na bázi binárního systému Si-Ti jsou oproti tomu zatím málo prozkoumanou oblastí. Díky použití různých titanových sloučenin je ale možné dosáhnout lepší teplotní stability, mechanických vlastností a nižší teplotní roztažnosti. Pro přípravu sol-gel skel na bázi Si-Ti je pro získání homogenní struktury nutná kontrola hydrolýzy a kondenzace, a to z důvodu, že rychlost obou těchto reakcí je pro titaničité alkokidy podstatně vyšší než pro křemičité alkokidy v důsledku nízké elektronegativity titanu. [1]

V současnosti jsou k přípravě sol-gel skel na bázi Si-Ti používány různé titanové prekurzory. Jedná se například o isopropoxid titaničitý (TTIP), chlorid titaničitý (TiCl<sub>4</sub>) a síran titaničitý (Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>). SEM snímky mikrostruktury různých modifikací sol-gel skel na bázi Si-Ti jsou zobrazeny na Obr. 2.7. [1]



Obrázek 2.7– SEM snímky mikrostruktury sol-gel skel na bázi Si-Ti při použití prekurzorů TiCl<sub>4</sub> (a, b) a Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (c, d). Hmotnostní koncentrace Ti: 7,5 wt% (Obr. 1.7a, Obr. 1.7c), 14,7 wt% (Obr. 1.7b) a 18,2 wt% (Obr.1.7d). [1]

Literatura uvádí, že molární zastoupení TiO<sub>2</sub> do 7,5 mol% v křemičito-fosforečných sol-gel sklech má výrazný vliv na velikost a organizaci porozity sol-gel matric. Chemické složení také výrazně ovlivňuje teplotní stabilitu a výsledný typ mikrostruktury. Výsledky TGA přináší informaci o kinetice kalcinačního režimu, který je pro sledované systémy zvolen (Obr. 2.8). [7]



Obrázek 2.8 – TGA křivky vzorků s TiO<sub>2</sub> (0-7,5 mol%) [7]

### 3. MXenes částice

V posledních letech se do skupiny dvou dimenzionálních (2D) nanomateriálů dostal nových druh materiálu, tzv. MXenes, neboli 2D karbidy, nitridy a karbonitridy přechodných prvků (Obr. 3.1), zpravidla o tloušťce jen pár atomů. MXenes se vyznačují skvělými vlastnostmi, konkrétně vysokými hodnotami elektrické a tepelné vodivosti, dobrými mechanickými vlastnostmi a díky své 2D struktuře také hydrofilní povahou. MXenes jsou tradičně syntetizovány selektivním leptáním A-vrstvy MAX fází, kde M označuje přechodný kov, A zpravidla prvky Al, Si, Ga, S a X zastupuje složku C nebo N. V současné době je možné z MAX fází syntetizovat až 30 různých odvozených složení MXenes. Vzorec pro zápis MXenes sloučenin je  $M_{n+1}X_nT_x$ , kde M je přechodný kov, X je uhlík nebo dusík, u kterého písmeno n vyjadřuje hodnoty 1 - 3, T jsou povrchové koncové skupiny -O, -F nebo -OH. MXenes se obecně vyskytují ve 4 různých modifikacích:  $M_{1,33}XT_x$ ,  $M_2XT_x$ ,  $M_3X_2T_x$  a  $M_4X_3T_x$ . [8] [9]

		M Přechodné kovy										A Prvky A skupiny					X C, N	Tx Koncové skupiny				
H																					He	
Li	Be												B	C	N	O	F				Ne	
Na	Mg												Al	Si	P	S	Cl				Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br					Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I					Xe	
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At					Rn	
Fr	Ra		Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts					Og	

Obrázek 3.1– Prvky v periodické tabulce, které tvoří MAX fáze/MXenes fáze [10]

#### 3.1. Metody příprav MXenes

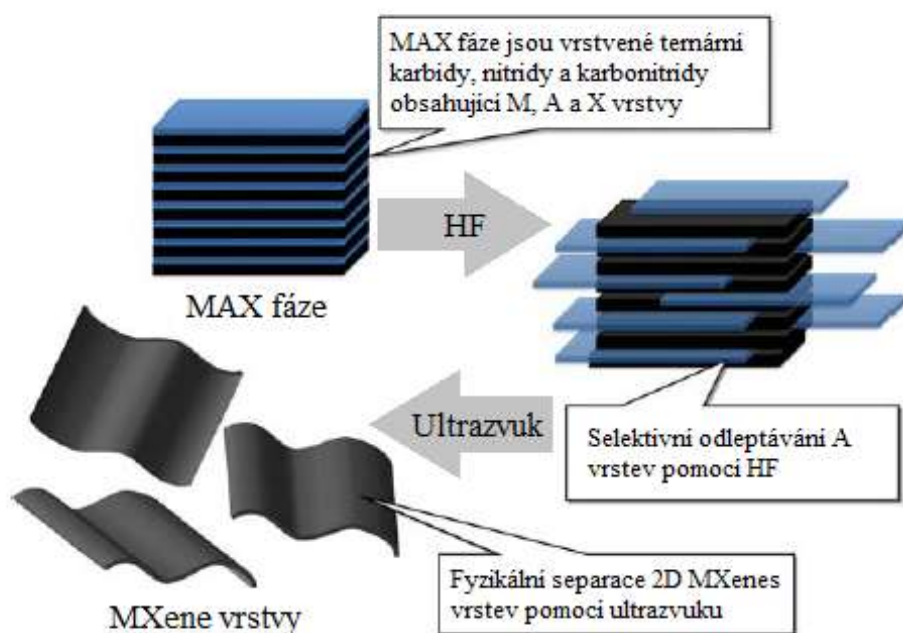
Dvěma základními způsoby přípravy MXenes částic jsou metody top-down a bottom-up. Během top-down metody dochází k exfoliaci větších krystalů do jednovrstvých MXenes listů, kdežto u bottom-up metody dochází k postupnému růstu MXenes vrstev pomocí kontrolovaného růstu atomů a molekul. [8]

##### 3.1.1. Syntéza metodou top-down

V rámci syntézy MXenes se objevilo již mnoho různých metod, počínaje selektivním leptáním MAX fází pomocí kyseliny fluorovodíkové (HF) v roce 2011. Mezi nové metody patří tepelné zpracování nebo chlorace za zvýšených teplot. Tyto metody ovšem mají svá úskalí. Například během tepelného zpracování dochází ke zhoršování vrstvené struktury a k strukturální transformaci, což brání uplatnění této metody. U chlorace naopak dochází k odstraňování jak A vrstvy, tak i vrstvy M kovů, což vede ke vzniku porézních karbidů. Proto je nejpoužívanější metodou odstraňování A vrstvy z MAX fází selektivní leptání kyselinou fluorovodíkovou s přesně daným časem leptání a koncentrací leptadla (Obr. 3.2). Proces leptání závisí na mnoha parametrech, mezi které patří kvalita MAX fází, velikost částic, doba leptání, teplota leptání a druh leptadla. Všechny tyto parametry následně ovlivňují výtěžnost a kvalitu výsledných MXenes. Pro odstranění zbytkové kyseliny a reakčních



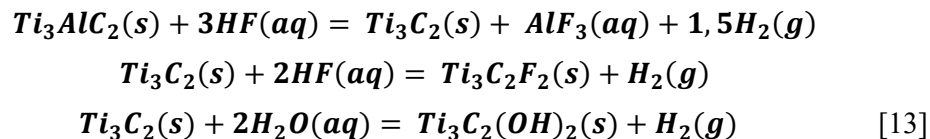
produktů následuje zpravidla po procesu leptání opakované odstředování a filtrace. Pomocí ultrazvuku můžou být následně několikavrstvé MXenes rozděleny na jednotlivé vrstvy. [8]

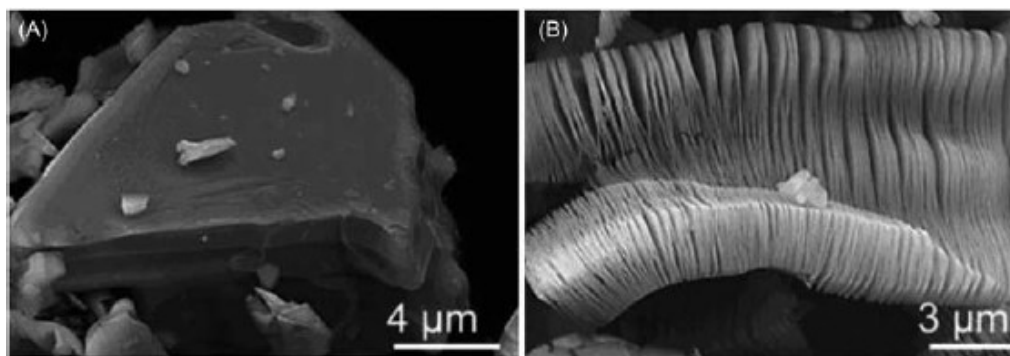


Obrázek 3.2 - Schéma selektivního leptání MAX fází [11]

U MAX fází je vazba M – X silnější než vazba M – A. M – X vykazuje kovové vlastnosti, ale vazba je kovalentní. Proto během leptání pomocí fluoridových leptadel dochází ke vzniku 2D MXenes vrstev, které jsou mezi sebou spojeny vodíkovými můstky a van der Waalsovými silami. [12]

Prvními syntetizovanými, nejznámějšími a nejčastěji používanými MXenes částicemi jsou částice  $Ti_3C_2$ .  $Ti_3C_2$  prášek se získává smáčením jemného prášku  $Ti_3AlC_2$  v HF (Obr. 3.3). Tradičně je během procesu leptání MAX fází přidán do 10 ml 50% koncentrované HF 1 g  $Ti_3AlC_3$  s následným mícháním po dobu 2 hodin při pokojové teplotě. Proces probíhá podle následujících reakcí:



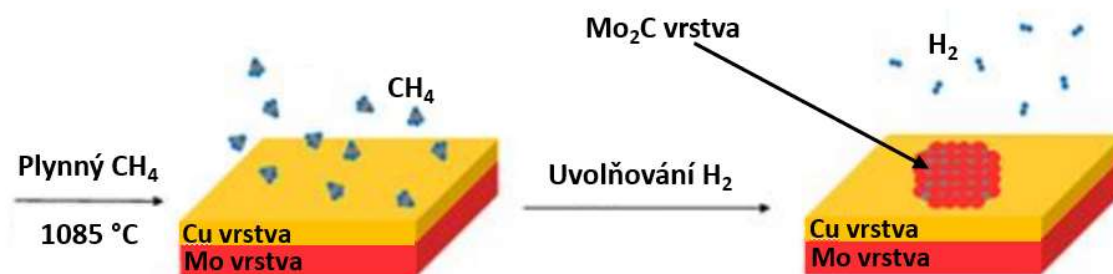


Obrázek 3.3 – SEM snímky Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> prášku A) před leptáním pomocí HF, B) po procesu leptání [11]

### 3.1.2. Syntéza metodou bottom-up

Jak již bylo zmíněno v Kapitole 3.1.1., top-down metody pomocí selektivního leptání jsou velmi efektivní a velmi často praktikované v produkci MXenes částic. To ale přináší do produkce MXenes některé problémy. S použitím leptadel přichází i proces jejich likvidace, který znečišťuje životní prostředí a produkty mohou být toxické pro lidské tělo. Mimo jiné dochází k ovlivnění vlastností výsledných produktů funkčními skupinami (-O, -OH, -F) a k tvorbě početných vad. Tyto faktory mohou vést ke zhoršení funkčních vlastností. Odstředování a ultrazvuk může mít například vliv na tvoření dalších vad. Existuje tedy mnoho jevů, které mohou negativně ovlivnit funkci MXenes a jejich následné použití. Těmto jevům se snaží předcházet tzv. bottom-up metody. Mezi ně lze zařadit chemické depozice vrstev (z anglického Chemical vapor deposition – CVD) a plazmou zesílenou pulzní laserovou depozicí (z anglického Plasma-enhanced pulsed laser deposition – PEPLD). Díky těmto metodám je možné syntetizovat větší a kvalitnější MXenes materiály, navíc bez nežádoucích funkčních skupin. Navíc je možné pomocí bottom-up metod syntetizovat 2D karbidy a nitridy přechodných kovů (WC, TaC a TaN), které top-down metodou vytvořit nelze. [14]

Pomocí CVD se v roce 2015 povedlo syntetizovat vysoce kvalitní, ultratenké  $\alpha$ -Mo<sub>2</sub>C krystaly. Depozice probíhala na tenkých vrstvách Mo překrytých tenkou vrstvou Cu, kdy jako zdroj uhlíku sloužila methanová atmosféra. Experiment probíhal zahřátím Cu/Mo vrstev na teplotu 1085 °C. Následně docházelo k růstu velmi tenkých vrstev  $\alpha$ -Mo<sub>2</sub>C na povrchu tekutého Cu díky pomalému toku CH<sub>4</sub> (Obr. 3.4). Velikost, tloušťka a počet zárodků může být navíc dále ovlivněn procesními podmínkami, jako je např. doba růstu a teplota. Tento proces je navíc možné aplikovat také pro syntézu tenkých vrstev hexagonálního WC. Dále bylo dokázáno, že je možné vytvořit tenké vrstvy TaC, TaN a TaB pomocí dvojvrstvy Cu – Ta a použití příslušného prekursoru (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, práškového B a amoniaku-NH<sub>3</sub>). [14]



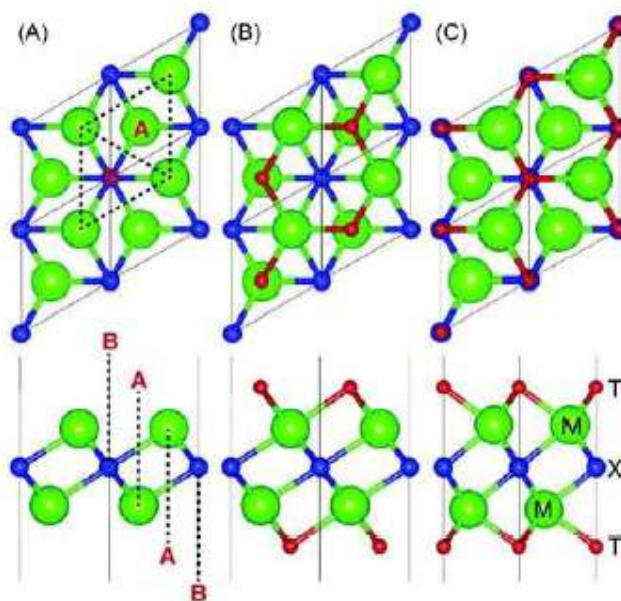
Obrázek 3.4 – Schéma nanášení tenkých Mo<sub>2</sub>C vrstev [14]

Pomocí PEPLD metody je možné syntetizovat velkoplošné (~100  $\mu\text{m}$ ) tenké vrstvy  $\text{Mo}_2\text{C}$ . Tato nová metoda kombinuje vlastnosti plasmou zesílené CVD (PECVD) a pulzní laserové depozice (PLD). Plasmou dopovaný  $\text{CH}_4$ , sloužící jako zdroj uhlíku, reaguje s laserově generovaným plynným Mo. Touto reakcí vznikají tenké, rovnoměrné a hladké vrstvy plošně středěného kubického (FCC)  $\text{Mo}_2\text{C}$  s dosud největší zaznamenanou plochou. Tloušťka vrstvy navíc může být ovlivněna pulzním výkonem laseru. PEPLD metoda je slibná i pro syntetizaci dalších karbidů a nitridů přechodných kovů. [14]

## 3.2. Charakteristika MXenes

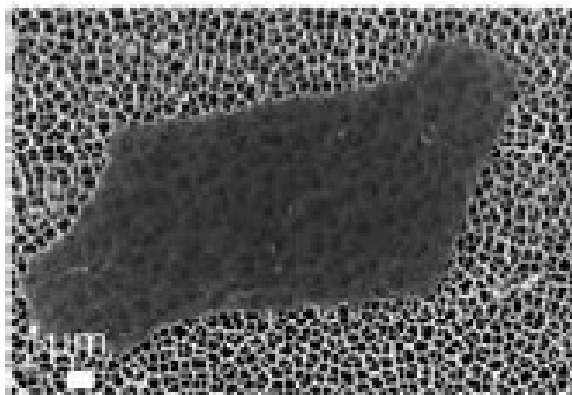
### 3.2.1. Atomová struktura a morfologie

Jednovrstvé MXenes (Obr. 3.6) mají hexagonální mřížku s šestinasobnou symetrií a jsou tvořeny třemi vrstvami; 2 vrstvy M přechodných prvků, které mezi sebou mají 1 X vrstvu. Větší MXenes, jako například  $\text{M}_3\text{X}_2$  ( $\text{Ti}_3\text{C}_2$ ) mají jednu další vrstvu X, následovanou další vrstvou M, s tím, že X vrstva je vždy mezi dvěma M vrstvami. Výpočtovými metodami bylo dokázáno, že přechodný kov M je v MXenes chemickými vazbami spojen s 6 nejbližšími X atomy, což je dáno typickým oktaedrickým systémem, podle kterého se přechodné kovy obvykle chovají. Díky této specifické geometrii je možný vznik  $\text{M}_2\text{XT}_2$  struktur. To znamená, že funkční skupiny MXenes mohou obsazovat 2 různé polohy (Obr. 3.5 A). Výsledkem jednoho scénáře je, že se funkční skupiny nacházejí nad M atomy jiné vrstvy (Obr. 3.5 B). Toto uskupení lze označit jako konfigurace A. V druhém scénáři se naopak funkční skupiny dostávají do pozic nad X atomy, konfigurace B (Obr. 3.5 C). Konfigurace A funguje jako ochrana proti vniku jiných atomů do X vrstvy, ale u konfigurace B funkční skupiny neblokují oblast X vrstvy a atomy se tak mohou volně putovat do MXenes anebo naopak ven. [15]



Obrázek 3.5– A) Vrchní a boční pohled na  $\text{M}_2\text{X}$  MXenes s A a B konfigurací. B) Vrchní a boční pohled na  $\text{M}_2\text{X}$  MXenes s funkční skupinou nad M atomy. C) Vrchní a boční pohled na  $\text{M}_2\text{X}$  MXenes s funkčními skupinami nad X atomy [15]

Při nanášení na hladký povrch vykazují MXenes typicky vločkovou strukturu. Tloušťka jedné vrstvy MXenes je přibližně 2,7 nm. Bylo prokázáno, že pokud jsou vrstvy naskládány na sebe, je mezera mezi nimi přibližně 1,5 nm. Pro studium morfologie jsou nejčastěji používány elektronové mikroskopy a pro krystalovou strukturu se používá rentgenová difrakce (XRD). Pozorování funkčních skupin je poněkud složitější, ovšem Ramanova spektroskopie a FTIR spektroskopie dokáže kvantitativně vyjádřit poměr funkčních skupin MXenes. [15]



Obrázek 3.6– SEM snímek typického tvaru MXenes vrstvy [15]

### 3.2.2. Elektrické vlastnosti

Jednou z excelentních vlastností, kterými MXenes disponují, je jejich kovový charakter s vysokou elektronovou hustotou, čímž se vyznačují i MAX fáze, ze kterých jsou syntetizovány. Elektrické vlastnosti jde navíc dále zlepšovat změnou složení a povrchových vlastností MXenes například použitím různých leptadel a řízením struktury povrchu, mezivrstevných vzdáleností, defektů a hranic zrn. Žiháním MXenes ve vakuu nebo v ochranné atmosféře inertního plynu je dále možné odstranit molekuly vody, které se nachází mezi sousedními vrstvami, čímž lze dosáhnout většího pohybu elektronů a podstatně vyšší elektrické vodivosti. Interkalací iontů ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) je také možné zvýšit elektrickou vodivost materiálu, zároveň ale může dojít k nežádoucímu přechodu z kovu na polovodič v důsledku zvětšení mezivrstevných vzdáleností a potlačení přeskokování elektronů mezi jednotlivými vrstvami. [13]

Elektrická vodivost MXenes závisí také na morfologii. Například velmi tenké vrstvy s vysokou mírou uspořádanosti vykazují velmi dobrou elektrickou vodivost. Dále může elektrickou vodivost negativně ovlivnit také způsob leptání. Čím silnější leptadlo je použito, tím více se v materiálu vyskytuje defektů, takže například MXenes leptané HF vykazuje pouze slabé hodnoty elektrické vodivosti. [13]

### 3.2.3. Optické vlastnosti

Při vytvoření koloidního roztoku pomocí delaminovaných MXenes částic ve vodě je možné pozorovat Tyndallův efekt. Při zkoumání tenké vrstvy MXenes pomocí ultrafialovově viditelné spektroskopie je možné dosáhnout až 97 % propustnosti světla, z čehož lze vyvodit, že dochází pouze k 3 % ztrátě propustnosti. Jedná se o hodnotu velmi podobnou propustnosti grafenu (2,3 % ztráta na jednu vrstvu), což je vzhledem ke čtyřnásobné tloušťce jedné MXenes vrstvy oproti tloušťce jedné vrstvy grafenu velmi dobrý poměr. Při zmenšení tloušťky MXenes vrstvy (<3 nm) je možné pozorovat dokonce jev fotoluminiscence. Tyto

vlastnosti vyzařování světla MXenes částicemi mohou být použity v biomedicině pro zobrazovací metody. [13]

#### 3.2.4. Magnetické vlastnosti

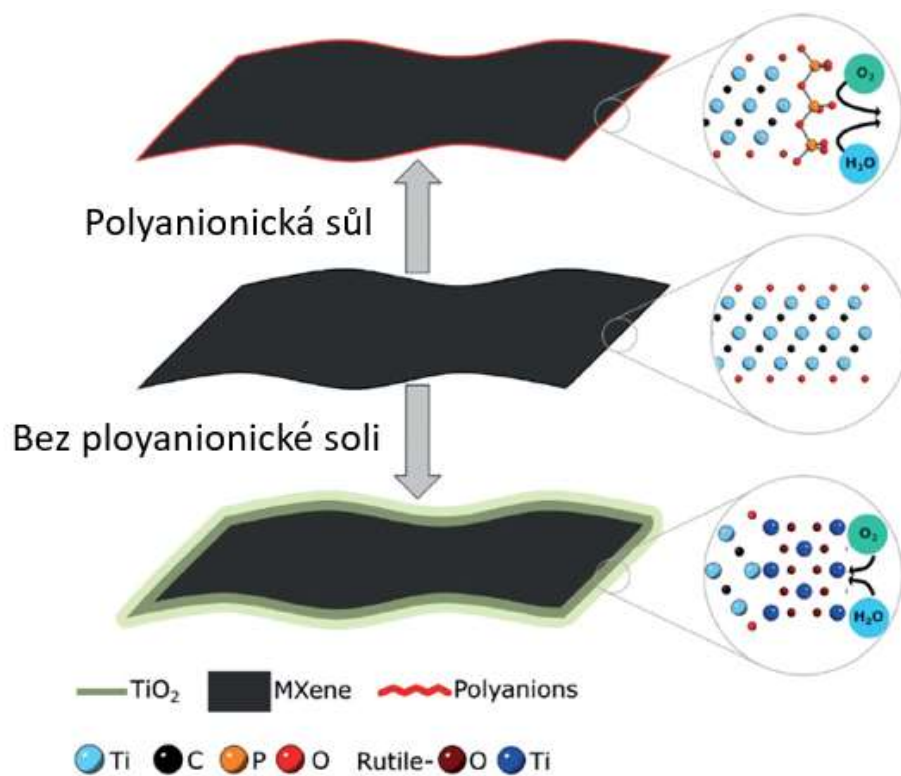
Narozdíl od optických a elektrických vlastností, jsou magnetické vlastnosti MXenes méně prozkoumanou oblastí. Dochází zde k velkým rozdílům mezi teoretickými předpoklady a experimentálními výsledky. Většina MXenes s magnetickými předpoklady je založena na použití magnetických přechodných kovů (Cr, V, Mn, Fe, Co, Ni) nebo na jejich kombinaci.  $Ti_2C$  a  $Ti_2N$  MXenes vykazují téměř feromagnetickou povahu, naopak  $Mn_2C$  má povahu diamagnetickou. Čisté MXenes se podle teoretických předpokladů mají chovat jako feromagnetika, ovšem leptané MXenes jsou vždy ukončeny funkční skupinou (-F, -Cl, -O, -OH), takže se v praxi chovají odlišně oproti teoretickým předpokladům. [13]

#### 3.2.5. Oxidační stabilita

Oxidační stabilita MXenes je především v suspenzích velmi důležitou vlastností. I když je v některých oblastech použití MXenes oxidace žádaná (jednorázová elektronika, senzory), v aplikacích, kde je požadovaná elektrická vodivost, je důležité se oxidací vyhnout. Důlky a jiné defekty, které se při syntéze vytvářejí, značně urychlují oxidaci a tím i životnost MXenes. Voda a okolní přítomný kyslík hrají v oxidaci MXenes hlavní roli. Například skladováním MXenes ve vodném roztoku a v argonem plněných vialkách za nízkých teplot může jejich skladovací čas prodloužit. Ochrany MXenes před oxidací až na dva roky lze docílit zmrazením jejich vodných roztoků pod teplotu  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Při oxidaci  $Ti_3C_2T_x$  disperzí dochází k produkci methanu ( $CH_4$ ), pro  $Ti_3CNT_x$  platí, že produktem oxidace je amoniak. Při obou těchto reakcích dochází k úniku plynů a k segregaci oxidů titanu na dně roztoku. [13]

Oxidační stabilita je také ovlivněna počtem defektů a velikostí MXenes částic. Vyšší hustota vad a menší rozměry MXenes vedou k urychlení oxidačního procesu. Jelikož se oxidace nejvíce projevuje na hranicích, jsou často používány polyanionické soli (polyfosfáty, polykřemičitany a polyboráty), které dokáží značně prodloužit životnost MXenes a zajistit jim ochranu před oxidací (Obr. 3.7). Přestože je tato technika velmi efektivní, následné odstranění solí velmi komplikuje celý proces. [13] [16]

Disperzí MXenes v bezvodých polárních rozpouštědlech, jako například v ethanolu, dimethylsulfoxidu atd. je možné zamezit jejich kontaktu s vodou a rozpuštěným kyslíkem a tím zajistit jejich vyšší životnost. Ideálním prostředím pro uchování MXenes jsou například rozpouštědla s vysokým povrchovým napětím a vysokou teplotou varu. [13]

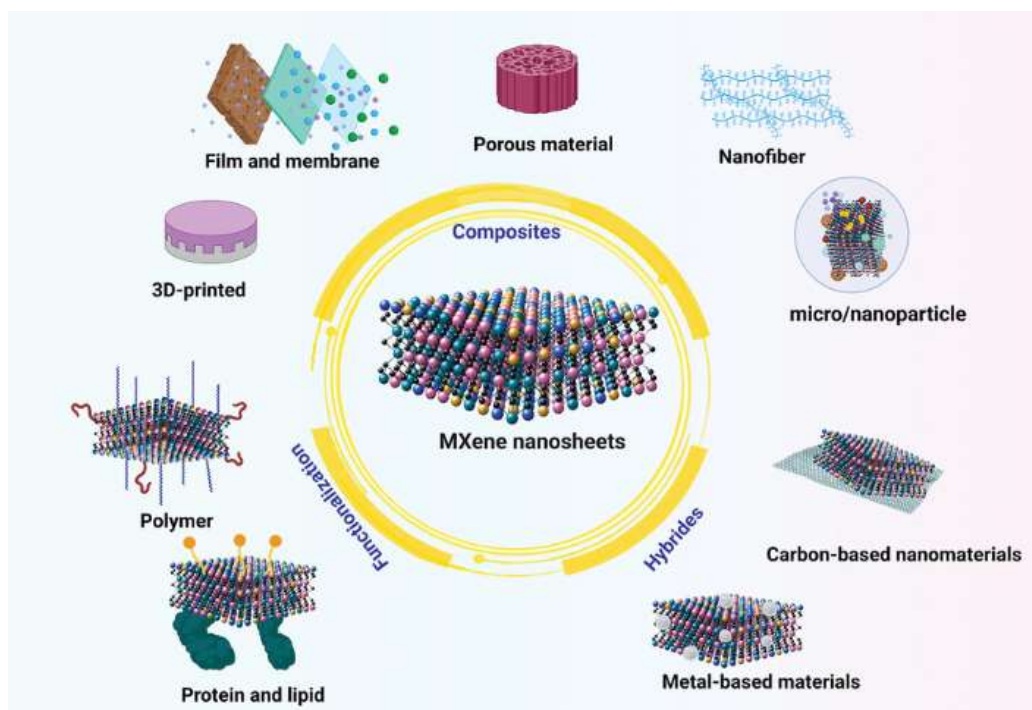


Obrázek 3.7– Protikorozní ochrana MXenes. Na vrchním snímku je MXene vrstva ochráněna polyanionickou solí. Na spodním snímku je MXene bez ochranné vrstvy se segregovaným TiO<sub>2</sub> na krajích vrstvy. [16]



## 4. MXenes kompozity

MXenes jsou ideálním materiálem pro široké použití v mnoha oborech, a to především díky jejich unikátním schopnostem, jako je např. vodivost, vysoký měrný povrch, 2D geometrie, fototermika a hydrofilie. Díky těmto vlastnostem se zároveň dostaly do popředí v tvorbě nanohybridů a nanokompozitů. Povrch MXenes nanovrstev se stal ideálním podkladem pro růst a depozici široké škály organických i anorganických sloučenin ve formě molekul, řetězců a nanočástic. Pro další zlepšení vlastností MXenes byly použity organické sloučeniny jako např. fosfolipidy, polyvinyl alkohol, polyethylen glykol a anorganické nanočástice ve formě zlata, oxidu železa a oxidu manganu, což vedlo ke zlepšení fotosenzitivity a fototermiky. Zároveň je možné vytvořit hybridy s nanovrstvami oxidu grafenu pro zdokonalení teplotních vlastností. MXenes je dále možné začlenit do bioskel, což také přináší zlepšení vlastností výsledného kompozitu. [17]

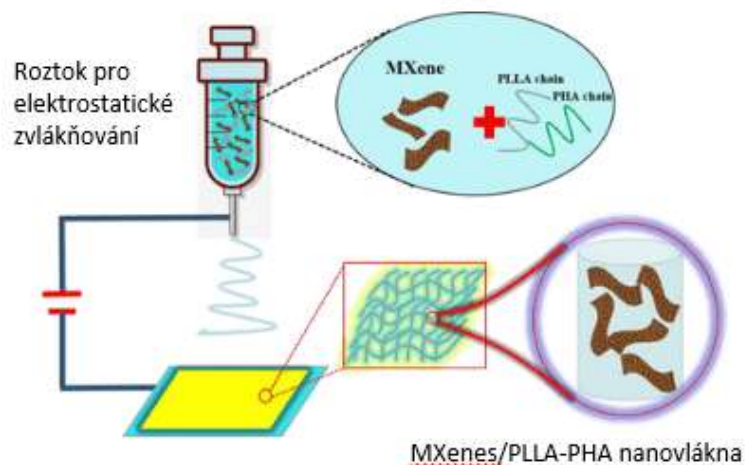


Obrázek 4.1– Příklady možných MXenes kompozitů [17]

Z výše uvedeného obrázku je zřetelné široké množství matic, které je možné použít pro tvorbu MXenes kompozitů. MXenes kompozity mohou být 3D tištěné, mohou tvořit tenké filmy a membrány. MXenes částice mohou být dále inkorporovány do porézních materiálů a do nanovláken, nebo mohou tvořit kompozity spojením s jinými mikro-/nanočásticemi. Dále mohou MXenes částice tvořit hybridní materiály na bázi kovů nebo uhlíku.

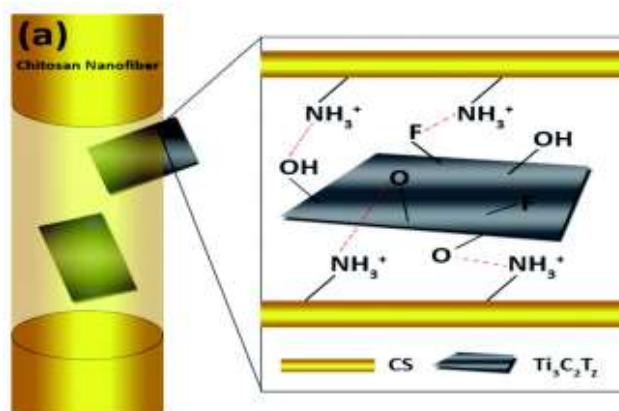
Mezi moderní materiály patří také MXenes kompozity na bázi nanovláken. Tyto kompozity jsou zatím velmi málo prozkoumanou oblastí, avšak současné studie ukazují velmi vysoký potenciál v použití pro ukládání energie, superkapacity nebo v oblasti regenerativní medicíny. Výhodou je, že tyto typy kompozitů jsou navíc vysoce hydrofilní a vykazují tak výbornou biokompatibilitu. [18]

Jedním z příkladů výroby nanovláken bylo smíchání koloidního roztoku obsahujícího MXenes částice s nanovláknem z kyseliny polymléčné (PLLA) a z polyhydroxyalkanoátů (PHA). Samotný proces výroby vláken pak probíhal elektrostatickým zvlákňováním, čímž došlo k tvorbě kompozitních nanovláken (Obr. 4.2). [18]



Obrázek 4.2 – Schéma přípravy MXenes/PLLA-PHA nanovláken [18]

Mezi další kompozitní nanovlákná obsahující MXenes částice patří také chitosanová nanovlákná. I u nich byla prokázána možnost inkorporace  $Ti_3C_2$  MXenes částic (Obr. 4.3). Studiemi bylo ověřeno, že inkorporace MXenes částic do chitosanových vláken nemá vliv na mechanické vlastnosti vláken a vlákna navíc vykazovala skvělou biokompatibilitu a vysokou antibakteriální aktivitu. [19]



Obrázek 4.3 – Kompozitní nanovlákná na bázi chitosan/MXenes [19]



Dalšími MXenes kompozity s výbornými vlastnostmi jsou také hydrogely. Z hlediska struktury se jedná o síť polymerních řetězců s vysokou absorpční vlastností. To znamená, že po vložení do vodného prostředí je schopen absorbovat množství vody (zpravidla několikanásobně přesahující jeho hmotnost v suchém stavu) a bobtnat, přičemž objem absorbované vody zůstává zachován v polymerní síti. [20]



Obrázek 4.4 – Schéma přípravy MXenes hydrogelu [20]

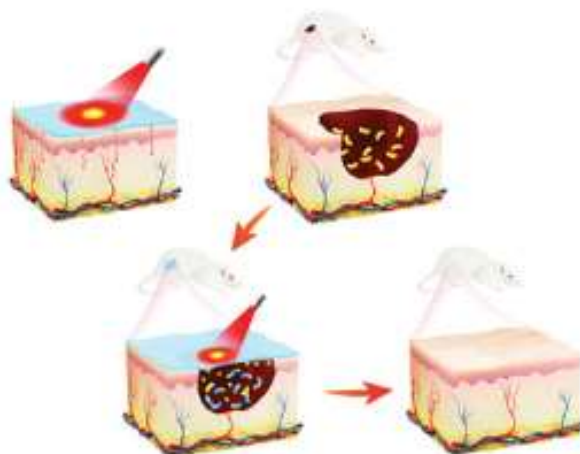
V příkladě uvedeném na Obr. 4.4 byl hydrogel vytvořen na bázi vláken z polyvinylalkoholu a agaru (přírodní lineární polymer galaktózy). Jako plnivo matrice byly v tomto případě použity  $Ti_3C_2$  MXenes částice.

## 4.1. Oblasti použití MXenes kompozitů

### 4.1.1. Regenerativní medicína

V důsledku nemocí nebo úrazů může dojít k selhání orgánů a poškození tkání, což má každoročně za následek miliony úmrtí na celém světě. Z tohoto důvodu se používají biomateriály, které podporují obnovu nebo zlepšení funkce tkání a orgánů. Nejčastěji používaným materiálem v oblasti tkáňového inženýrství jsou hydrogely, které jsou v zájmu pozornosti především díky jejich adaptabilitě, biokompatibilitě a biodegradabilitě a také díky schopnosti vytvořit ideální prostředí pro podporu činnosti buněk. Pro zlepšení jejich vlastností se často používají MXenes. Studie ukázaly, že MXenes v biomateriálech mohou působit protizánětlivě, což umožňuje jejich použití v lékařských oborech. [10] [17]

Hojení kožních ran je jednou z mnoha odvětví regenerativní medicíny, kde se používají hydrogely. Správný obvaz pro hojení ran by měl zajišťovat konstantní teplotu a mít antimikrobiální vlastnosti. Obvazy na bázi hydrogelů mají mnoho výhod, včetně udržování vlhkého prostředí, dobré přilnavosti, napodobování biologického mikroprostředí a dobrou propustnost pro kyslík, což napomáhá hojení ran. Bylo prokázáno, že hydrogelový obvaz s přidanými MXenes částicemi, který je vystaven vnější elektrické stimulaci, urychluje proces hojení. Tyto hydrogel zároveň vykazovaly tvorbu většího množství nových buněk než hydrogely bez MXenes částic. Použití PVA-agar/MXenes hydrogelu z předchozí kapitoly je znázorněno na Obr. 4.5.[17]



Obrázek 4.5 – Proces léčby kožních ran pomocí hydrogelu [20]

Podobný trend jako u kožních ošetření se objevuje také u ošetření srdeční tkáně. Jednou ze slibných strategií pro zlepšení regenerace srdeční tkáně jsou vodivé srdeční náplasti. Mnoho vodivých polymerů a částic, jako jsou uhlíkové nanotrubičky, grafen a MXenes, bylo integrováno do hydrogelu za účelem zlepšení elektrofyziologických vlastností pro aplikaci v kardiologii. [17]

#### 4.1.2. Biosenzory

Oproti konvenčním biosenzorům vykazují nové materiály jako například grafen a MXenes částice mnoho výhod v oblasti senzorů. MXenes částice si získávají pozornost ve vývoji senzorů díky skvělým vlastnostem, jako jsou strukturní vlastnosti, biokompatibilita a výborná elektrická vodivost. Jako vysoce výkonné receptory mají nízkou mez detekce, vysokou citlivost, krátkou dobu odezvy a širokou škálu možných použití. [10]

Elektrochemické biosenzory fungují na principu změny elektrických vlastností měřeného materiálu nebo roztoku, jako je jeho vodivost, potenciál, elektrický proud v průběhu měření. Tyto změny jsou detekovatelné ampérmetry, potenciometry a voltmetry. Doposud byly pro tyto biosenzory zkoumány MXenes částice různých prvků, ale pro elektrochemické biosenzory byla popsána pouze aplikace  $Ti_3C_2$  MXenes. [10]

V současnosti se hojně rozvíjejí vysoce citlivé plynové senzory a biosenzory na bázi  $Ti_2C$  a  $Ti_3C_2$  MXenes kompozitů. Mezi široce prozkoumané možnosti patří  $Ti_3C_2$  nanokompozity schopné detekovat některé látky způsobující rakovinu (HPV-18). Tato detekce funguje na principu fluorescence a je možné zachycovat již velmi malé koncentrace s vysokou rozlišovací schopností. Mezi další velmi rozšířené biosenzory patří senzory pro detekci množství laktózy a glukózy z potu člověka. [10]

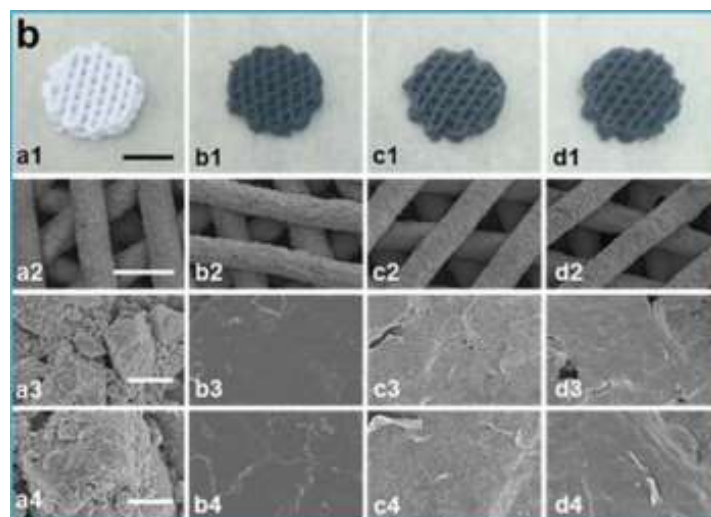
Dalším použitím biosenzorů na bázi MXenes kompozitu bylo zaznamenáno v diagnostice zubních onemocnění. Jedná se o kompozit z 3D porézní celulózy a  $Ti_3C_2$  MXenes. Tento senzor vykazuje vynikající mechanické vlastnosti, je navíc citlivý na tlak a plyný amoniak, což zajišťuje sledování zdraví ústní dutiny. Senzor je navíc jednoduše odstranitelný a biokompatibilní. [10]

### 4.1.3. Obnova kostní tkáně

Kostní tkáň se skládá z organických materiálů, anorganických materiálů a buněk. Schopnost samoléčby je jedním z největších problémů v medicíně. Většina současně vyvíjených materiálů má největší obtíže se získáním adekvátní pojivové tkáně. Jako alternativa jsou vyvíjeny biomateriály schopné tvořit kostní náhrady se schopností rekonstruovat kostní defekty a regenerovat kostní tkáň. Jedním z klíčových požadavků na tyto biomateriály je návrh materiálu, který bude co nejpodobnější struktuře kosti. [17]

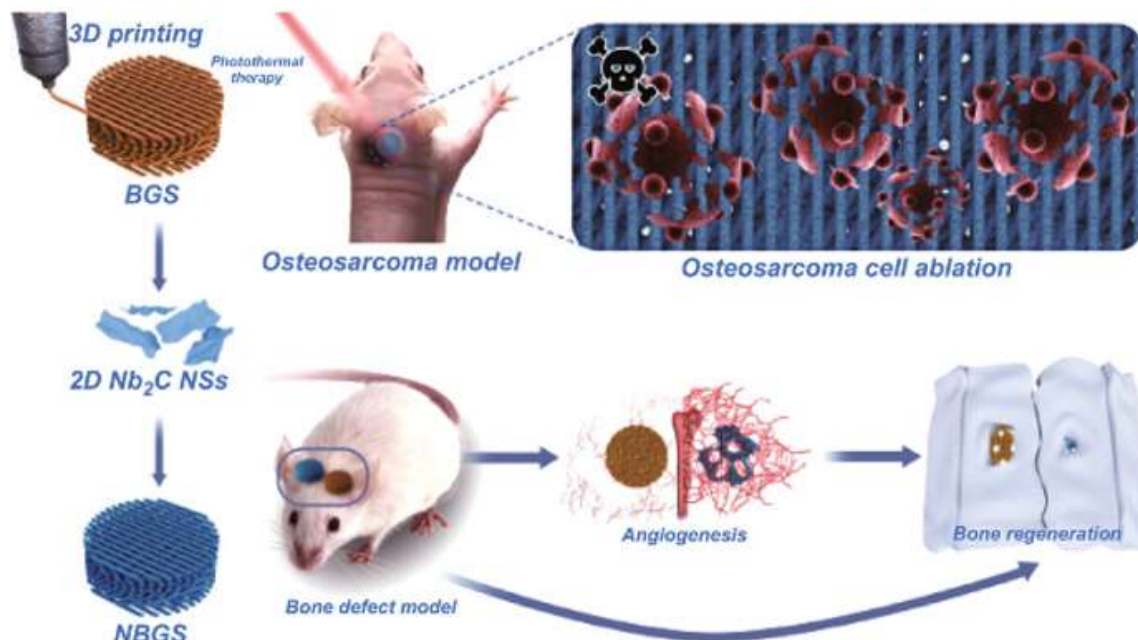
V současnosti je nejčastějším materiálem testovaným pro taková použití bioskelo, často doplněné MXenes částicemi. Tento materiál byl mnoha studiemi prokázán jako materiál, který podporuje růst kostní tkáně, tak jako prostředek pro léčbu rakoviny. [17]

Velmi častým způsobem přípravy MXenes kompozitů pro obnovu kostní tkáně je 3D tisk (Obr. 4.6). Mnoho studií prokázalo pozitivní vliv MXenes na povrchové vlastnosti bioskel. Výsledky experimentu s přidáním  $Ti_3C_2$  do struktury bioskla v různých množstvích (1,0, 1,5, 2,0, mg/ml) je ukázáno na Obr. 4.6. Vyhodnocením experimentu se dospělo k závěru, že struktura bioskel bez příměsí  $Ti_3C_2$  MXenes je drsná a obsahuje prázdná místa, zatímco bioskla s příměsí  $Ti_3C_2$  vykazovala celistvou a relativně hladkou strukturu. [21]



Obrázek 4.6– 3D tištěná bioskla s různým obsahem MXenes (a1 – 0 mg/ml, b1 – 1,0 mg/ml, c1 – 1,5 mg/ml, d1 – 2,0 mg/ml), měřítko 3 mm. SEM snímky struktury  $Ti_3C_2$  dopovaných bioskel (a2-d2 – měřítko 500  $\mu$ m; a3-d3 – měřítko 5  $\mu$ m; a4-d4 – měřítko 1  $\mu$ m). [21]

Jedním z konkrétních použití kompozitu na bázi bioskla a MXenes částic bylo vytvoření 3D tištěných bioskel s přidávanými  $Nb_2C$  částicemi. Tato bioskla byla použita při laboratorním testování na myších, kdy byl porovnáván vliv  $Nb_2C$  částic na průběh hojení kostní tkáně a ablaci rakovinotvorných buněk. Podpora růstu kosti je podporována vápenatými a fosforečnými ionty, které se uvolňují během degradace použitého bioskla. Ablace rakovinotvorných buněk je založena na fototermické aktivitě  $Nb_2C$  MXenes částicích. Zjednodušené schéma této studie je zobrazeno na Obr. 4.7. [17]



Obrázek 4.7 – Příklad použití 3D tištěného bioskela s implementovanými Nb<sub>2</sub>C MXenes částicemi pro podporu dorůstání kostí a ablací rakovinných buněk [17]

Na Obr. 4.7 je zobrazena aplikace 3D tištěných bioskel, které byly testovány na myších. Z výsledků naznačených ve schématu je vidět lepší degradace bioskela s použitými MXenes částicemi a zároveň lepší obnova tkáně a kosti.

## 5. Motivace experimentální části

Motivací diplomové práce je studium chemicko-fyzikálních vlastností sol-gel bioskel modifikovaných MXenes částicemi, konkrétně  $Ti_3C_2$ . Záměrem práce je popis termických, termomechanických a mikrostrukturních vlastností připravených mikrokompozitů.

Cílem práce je příprava modifikovaného silika gelu metodou sol-gel a objasnění parametrizace přípravy s ohledem na poměr vstupních složek, tj. různé koncentrace povrchově aktivní látky.

Záměrem experimentální části diplomové práce je dále studium vlivu neionické povrchově aktivní látky TritonX-100 na stabilitu MXenes disperzí a jejich schopnosti inkorporace a stabilizace v sol-gel maticích.

Analytická část je zaměřena na popis vstupních surovin a chemikálií včetně popisu termických vlastností výsledných kompozitů.

Stanovení vhodného kalcinačního režimu připravených kompozitů a to na základě výsledků termických analýz. Dále je cílem definovat chemicko-fyzikální charakteristiky kalcinovaných kompozitních silika gelů.

Výsledky práce budou interpretovány a srovnány se současnými trendy.

## 6. Analytické metody v diplomové práci

V rámci experimentální části diplomové práce byly použity různé metody zkoumání či pozorování materiálu. V této kapitole budou popsány teoretické základy těchto metod.

### 6.1. Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

Skenovací (řádkovací) elektronový mikroskop používá oproti běžnému světelnému mikroskopu jako zdroj záření fokusovaný paprsek elektronů a místo skleněných čoček využívá čočky elektromagnetické. Obraz je tvořen detekcí sekundárních elektronů, které vznikají při interakci materiálu se svazkem elektronů emitovaných zdrojem v mikroskopu. Primární (vycházející z mikroskopu) elektronový svazek i vzorek jsou ve vakuu, aby nedocházelo k interakci elektronů s vnější atmosférou.

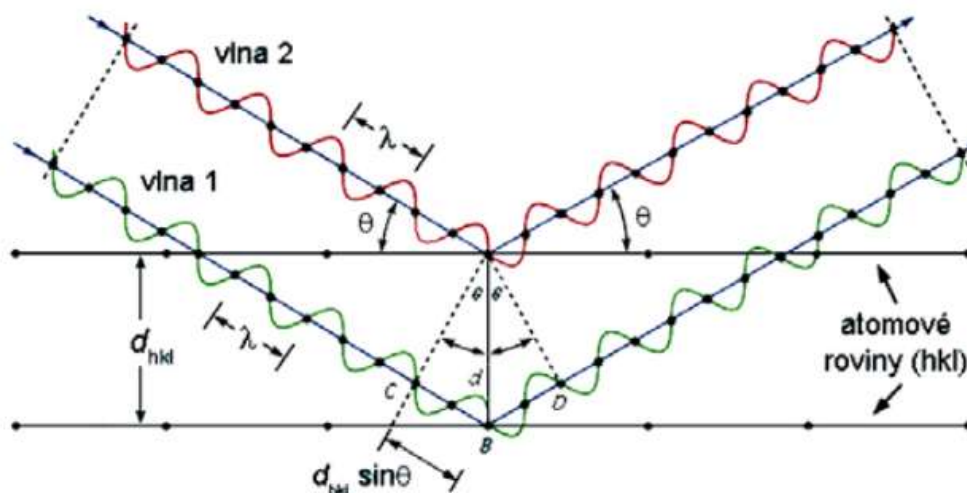
### 6.2. Rentgenová difrakce (XRD)

Rentgenová difrakce je jednou z nedestruktivních analytických metod, která se používá pro určování fází materiálu ve formě prášku. Využívá krátkovlnné elektromagnetické záření o vlnové délce  $10^{-11}$  až  $10^{-8}$  m ke studiu uspořádání částic v pevných látkách. Vlnová délka tohoto ionizujícího záření, tzv. rentgenové záření, je shodné s meziatomovými vzdálenostmi ve většině pevných látek, a tak dochází při jeho dopadu k difrakci na elektronech jednotlivých atomů. Analýzou tohoto difraktovaného (ohnutého) záření je možné stanovit strukturní charakteristiky v krystalové mřížce pozorované pevné látky. [22]

RTG difraktometry jsou postaveny na principu Braggovy rovnice (Obr. 6.1),

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta$$

kde  $n$  je celé číslo,  $\lambda$  je vlnová délka dopadajícího rentgenového záření,  $d$  je vzdálenost difrakčních rovin a  $\theta$  je úhel dopadu rentgenového záření. Braggova rovnice říká, že ke konstruktivní interferenci paprsků dojde pouze ve směrech, kde je rozdíl délky cesty paprsků  $2d \cdot \sin\theta$  roven celočíselnému násobku vlnové délky použitého záření. [23]



Obrázek 6.1– Grafické znázornění Braggovy rovnice [24]

Výstupem z rentgenové difrakce je difraktogram, který slouží k identifikaci nebo ověření zkoumaného materiálu.



### 6.3. Rentgenová fluorescenční spektroskopie (XRF)

Tato nedestruktivní spektroskopická metoda se používá nejčastěji k identifikaci prvků v látce a k určení jejich množství. Prvek je pak identifikována pomocí charakteristické emise záření určené jeho vlnovou délkou ( $\lambda$ ) nebo energií ( $E$ ). Množství přítomného prvku je určeno měřením intenzity jeho charakteristické vlnové energie. [25]

Během měření narazí primární foton rentgenového záření s vysokou energií do vzorku. Foton má dostatečně vysokou energii, čímž způsobí excitaci elektronu na vyšší orbital. Tímto jevem se atom dostane do nestabilního stavu. Dle fyzikálních principů, kdy je ale přirozenější stabilní stav, se elektron ale opět přesune zpět na nižší orbital, při čemž emituje energii ve formě fotonu sekundárního rentgenového záření. Tento jev se nazývá fluorescence a produkované fluorescenční záření je poté charakteristické pro jednotlivé prvky. [25]

### 6.4. Zeta potenciál

Zeta potenciál je označení pro elektrokinetický potenciál v koloidních systémech, působící na rozhraní mezi kapalinou a v ní dispergovanými částicemi. Hodnota zeta potenciálu se běžně pohybuje mezi 0-200 mV, přičemž jsou možné kladné i záporné hodnoty. Pomocí hodnoty zeta potenciálu se určuje stabilita koloidního roztoku, kdy hranice stability je v kladných i záporných hodnotách potenciálu přibližně hodnota 30 mV. Jako stabilní se tedy dají označit roztoky s hodnotou zeta potenciálu menší než -30 mV nebo větší než 30 mV. [26]

### 6.5. Termomechanická analýza (TMA)

Principem termomechanické analýzy je měření deformace zkušební vzorku v závislosti na teplotě, čase a zatížení. Mimo sledování roztažnosti zkušebních vzorků je také možné sledovat proces krystalizace a stanovení krystalického podílu, teplotu tání, průběh koeficientu tepelné roztažnosti v závislosti na teplotě a teplotu skelného přechodu. [27]

Během zkoušení je vzorek umístěn v ochranném obalu, který je umístěn v peci, ve které je udržován předepsaný teplotní režim pomocí termočlánku, který je umístěn v bezprostřední blízkosti vzorku. K měření se nejčastěji používají válcové nebo čtverhranné zkušební vzorky. Dle použitého zatížení lze zkoušku dělit na statickou a dynamickou. U statické zkoušky se velikost zatížení v čase nemění, u dynamické zkoušky dochází ke změně zatížení buď periodicky nebo neperiodicky. [27]

### 6.6. Termogravimetrická analýza (TGA)

Základním principem této metody je měření změny hmotnosti zkoumaného vzorku při jeho plynulém zahřívání nebo ochlazování. Tyto změny hmotnosti odpovídají odpařování, rozkladu nebo chemickým reakcím probíhajícím důsledkem změn teplot. Ke snížení hmotnosti materiálu dochází v důsledku uvolnění plynné složky dle rovnice:

$$m_{AB}(s) = m_A(s) + m_B(g)$$

K nárůstu hmotnosti pak dochází reakcí materiálu s plynnou fází dle rovnice:

$$m_A(s) + m_B(g) = m_{AB}(s)$$

[27]

Ve spojení s infračervenou spektroskopií je možná velmi přesná identifikaci materiálu. Mimo jiné se tato metoda používá také pro určení oxidační stability, účinnosti přísad, obsahu plniva a plynové exhalace. [26]

Nejdůležitější součástí zařízení pro TGA jsou velmi přesné váhy, které jsou schopné měřit v širokém rozsahu teplot. Na vahách jsou umístěny mističky se vzorky, které jsou umístěny do pece, kde probíhá ohřev zpravidla rychlostí několika stupňů za minutu. [27]

### **6.7. Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC)**

DSC analýza spočívá v měření rozdílu tepelného toku mezi měřeným vzorkem a referenčním vzorkem, který na zvyšování teploty nereaguje. Jakákoliv změna, která proběhne ve vzorku vyvolá tepelný tok, kdežto referenční vzorek změny nevykazuje. Kalorimetr měří teplotu a tepelný tok a poskytuje kvalitativní a kvantitativní informace o chemických a fyzikálních přeměnách ve vzorku (exotermické a endotermické reakce). [28]

### **6.8. Energiově disperzní spektroskopie (EDS)**

Energiově disperzní spektroskopie (z angl. Energy dispersive spectroscopy – EDS) využívá při měření speciální senzor, který při kontinuálním dopadu rentgenového záření na vzorek generuje elektrické pulsy, ze kterých je následně sestaveno spektrum prvků obsažených v materiálu. Detektor se nachází uvnitř komory mikroskopu a skládá se z elektronové pasti, kolimátoru, okénka, senzoru, FET (Field Effect Transistoru) a chladiče detektoru. Senzor je polovodičové zařízení, které převádí RTG záření na elektrický náboj o odpovídající energii. Jedná se o polovodičovou součástku, kdy nejčastěji používanou je detektor Si(Li<sup>+</sup>). [29]



## 7. Popis experimentu

Pro experiment byly připraveny různé modifikace bioskel s proměnným množstvím povrchově aktivní látky a s/bez použití MXenes částic. Pro všechny vzorky byla použita deionizovaná voda, aby během přípravy vzorků nedošlo ke vnesení dalších nežádoucích iontů. Celkem bylo připraveno 7 vzorků, které jsou zobrazeny v [Tabulce 1](#).

Vzorky pro experiment	Složení vzorku	Množství použité povrchově aktivní látky [hmot %]	Mxenes částice
BG	H <sub>2</sub> O + PEG + Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O + TEOS + (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + HNO <sub>3</sub>	0g	✗
BG_T_0,05		0,092	✗
BG_T_0,2		0,367	✗
BG_T_0,5		0,92	✗
BG_T_0,05_MX		0,092	●
BG_T_0,2_MX		0,367	●
BG_T_0,5_MX		0,92	●

Tabulka 1– Složení vzorků pro experiment

### 7.1. Vstupní suroviny a chemikálie

Pro přípravu vzorků pro experiment byly použity vstupní suroviny již zmíněné v [Tabulce 1](#). V této kapitole budou tyto látky blíže specifikované.

#### 7.1.1. Tetrahydrát dusičnanu vápenatého [Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O]

Dusičnan vápenatý je bezbarvá sůl ([Obr. 7.1a](#)), která pohlcuje vlhkost ze vzduchu, a proto se často vyskytuje jako tetrahydrát. Běžně se používá jako hnojivo nebo složka cementů, ale má také užití v medicíně, kde se používá pro výrobu léků. Jedná se o látku ve vodě dobře rozpustnou s hustotou 1,86 g/cm<sup>3</sup>. [30]



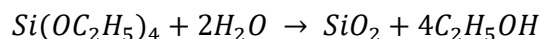
Obrázek 7.1– a) Tetrahydrát dusičnanu vápenatého, b) Polyethylenglykol

### 7.1.2. Polyethylenglykol

Polyethylenglykol je syntetický polymer, který je vytvořený z opakovaných jednotek ethylenoxidu. Tvoří voskové vločky bílé až světle žluté barvy (Obr. 7.1b), které mají neomezenou rozpustnost ve vodě. Používá se jako surfaktant, emulgátor a solubilizátor (látko umožňující rozptýlení esenciálních olejů ve vodě). Používá se v potravinářství, kosmetice a ve farmaceutickém průmyslu, kde funguje jako prostředek pro podávání léčiv. [31]

### 7.1.3. Tetraethylortosilikát [TEOS – Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]

TEOS je bezbarvá organická kapalina, která se ve vodě rozkládá dle následující rovnice:



Uvedená rovnice je idealizovaná, ve skutečnosti je vzniklý oxid křemičitý hydratovaný. Tato hydrolyza je příkladem sol-gelového procesu, kde jako vedlejší produkt vzniká ethanol. Reakce probíhá sérií kondenzačních reakcí, které rozkladem molekuly TEOS vytvářejí pevnou látku podobnou minerálu. Rychlost této reakce závisí na přítomnosti kyselin a zásad, které fungují jako katalyzátory. Dle Störberova procesu tak vzniká monodisperzní a mezoporézní oxid křemičitý. [32] [33]

### 7.1.4. Triethyl-fosfát [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>]

Jedná se o bezbarvou žiravinu, která se pomalu rozkládá ve vodě. Používá se jako průmyslový katalyzátor, modifikátor polymerních pryskyřic a změkčovadlo. [34]

### 7.1.5. TritonX-100

TritonX-100 je neionická povrchově aktivní látka a emulgátor s dobrou rozpustností ve vodě, který se často používá v biochemických aplikacích. V této práci byl použit jako surfaktant v různém množství, ve kterém sloužil k ideální tvorbě pórů. [35]

### 7.1.6. MXenes částice – $Ti_3C_2$

MXenes jsou 2D karbidy, nitridy a karbonitridy přechodných prvků, zpravidla o tloušťce jen pár atomů (více k tomuto tématu bylo zmíněno v Kapitole 2). Pro potřeby této práce byl použit konkrétně karbid titanu ( $Ti_3C_2$ ), který patří mezi nejpoužívanějších MXenes částice.

## 7.2. Příprava vzorků

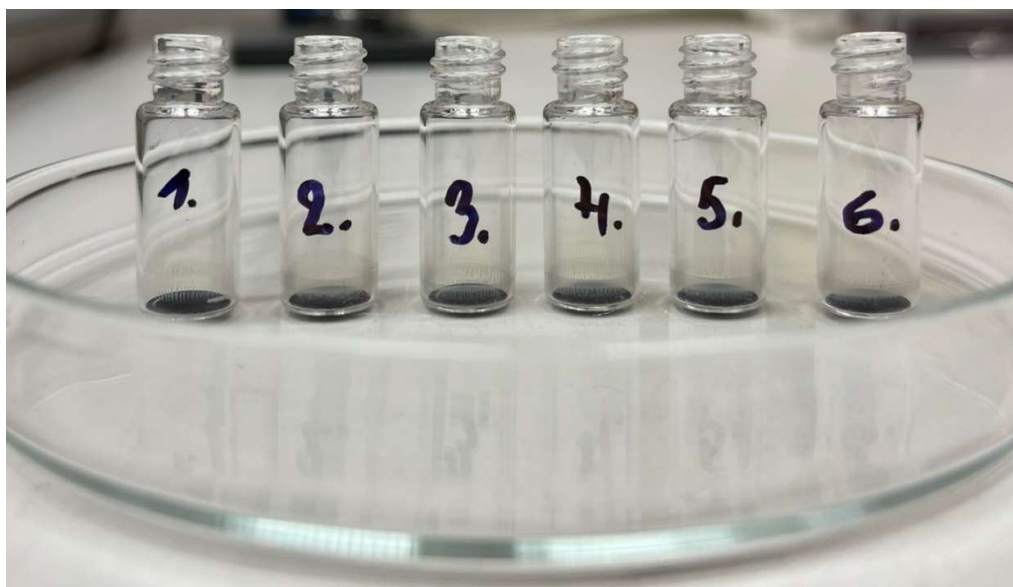
### 7.2.1. Disperze $Ti_3C_2$ MXenes částic

$Ti_3C_2$  MXenes částice byly zakoupeny jako komerční produkt od Laizhou Kai Kai Ceramic Materials Co. (ČLR). Fázová čistota je uvedena výrobcem v rozsahu  $\geq 98\%$ . Práškový vzorek byl dodán v ne-delaminované podobě s velikostí částic  $\sim 400 \mu m$ .

Disperze byla připravena v deionizované vodě o koncentraci MXenes částic 2 mg/ml. Pro zajištění lepší dispergace v médiu byla přidána povrchově aktivní látka SDS v koncentraci 1 mg/ml. Pro delaminaci byla použita ultrazvuková sonda ze slitiny titanu (Ti-Al6-V4) s pracovní frekvencí 20 kHz a přeměnou energie  $\sim 200$  kJ.

#### 7.2.1.1. Koncentrace Mxenes v roztoku

Koncentrace Mxenes částic v roztoku, který byl použit při míchání vzorků, byla měřena pomocí 6 různých vialek, které byly z poloviny naplněny mikrodisperzí  $Ti_3C_2$ . Následně byly tyto vialky vysušeny a byl změřen rozdíl hmotností prázdných vialek a vialek s usazenou vrstvou Mxenes (Obr. 7.2). Poté byla spočtena poměrná hmotnost Mxenes oproti hmotnosti roztoku před vysušením (Tabulka 2).



Obrázek 7.2– Vialky s vrstvou Mxenes po vysušení

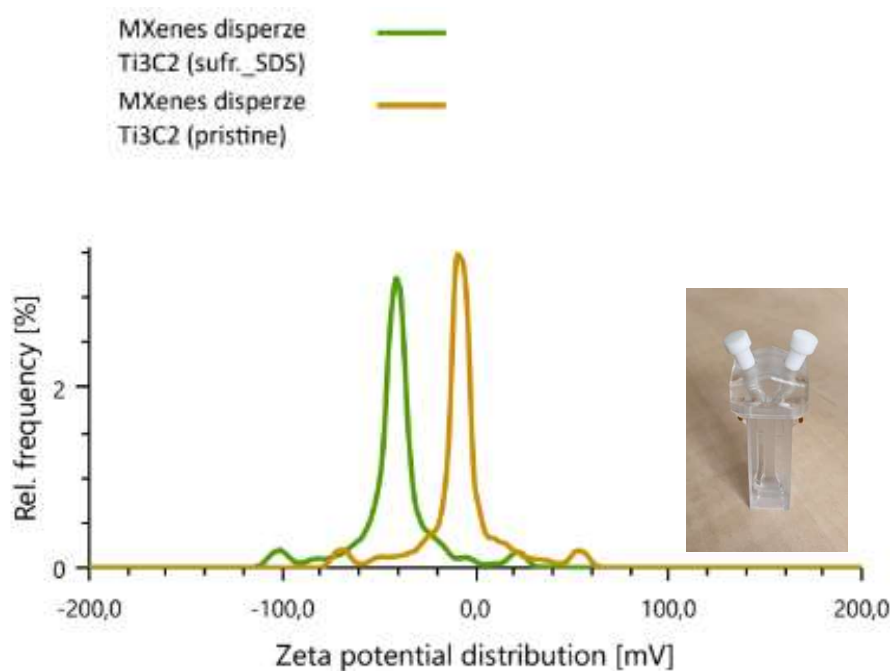
Číslo vzorku	Hmotnost prázdné vialky [g]	Hmotnost vialky s roztokem [g]	Hmotnost roztoku [g]	Hmotnost vialky po vysušení [g]	Hmotnost Mxenes [g]	Koncentrace Mxenes v roztoku [hmot %]
1	2,076093	2,775906	0,699813	2,077334	0,001241	0,1773
2	2,076541	2,929122	0,852581	2,078161	0,00162	0,1900
3	2,092663	2,745618	0,652955	2,093867	0,001204	0,1844
4	2,08343	2,793946	0,710516	2,085015	0,001585	0,2231
5	2,068138	2,831359	0,763221	2,069891	0,001753	0,2297
6	2,082161	2,885948	0,803787	2,083831	0,00167	0,2078
Průměrná hmotnostní koncentrace						0,2020

Tabulka 2– Hmotnostní podíl Mxenes v roztoku

Z Tabulky 2 tedy vyplývá, že hmotnostní koncentrace Mxenes ve vodním roztoku je 0,202 hmot.%, čímž došlo k ověření úspěšného postupu přípravy mikrodisperze.

### 7.2.1.2. Zeta potenciál

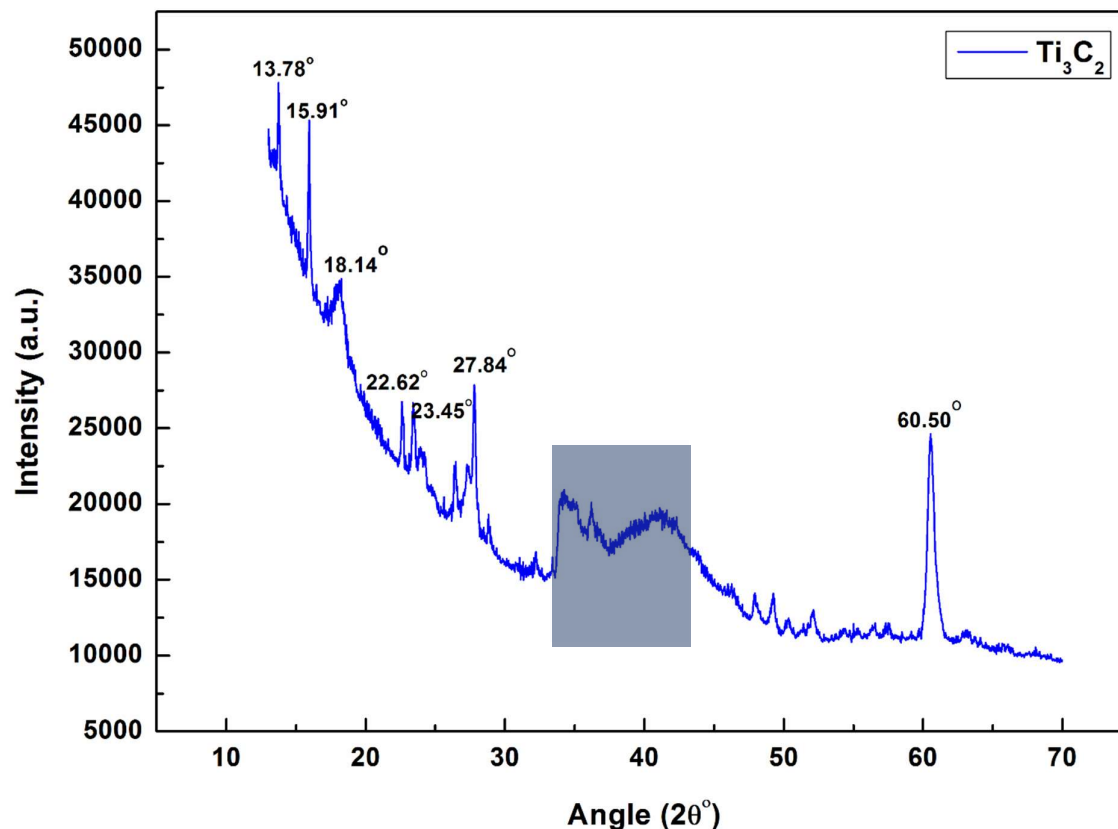
Z Obr. 7.3 je zřetelný vliv povrchově aktivní látky (SDS – angl. Sodium dodecyl sulfate) na stabilitu roztoku s  $Ti_3C_2$  MXenes. Hodnota zeta potenciálu u koloidního roztoku  $Ti_3C_2$  v čisté vodě byla -8,3, což znamená, že roztok není stabilní. Naopak u roztoku s SDS byla naměřena hodnota zeta potenciálu -42,9, což znamená, že s přidáním surfaktantem se z nestabilního roztoku stává roztok stabilní. Z měření vyplynulo, že přidání povrchově aktivní látky má také vliv na vodivost roztoku.



Obrázek 7.3– Zeta potenciál  $Ti_3C_2$  MXenes s a bez přidání povrchově aktivní látky.

### 7.2.1.3. Rentgenová difrakce

Difraktogram i se specifickými peaky (vrcholy) lze vidět na Obr. 7.4.



Obrázek 7.4– Difraktogram  $Ti_3C_2$

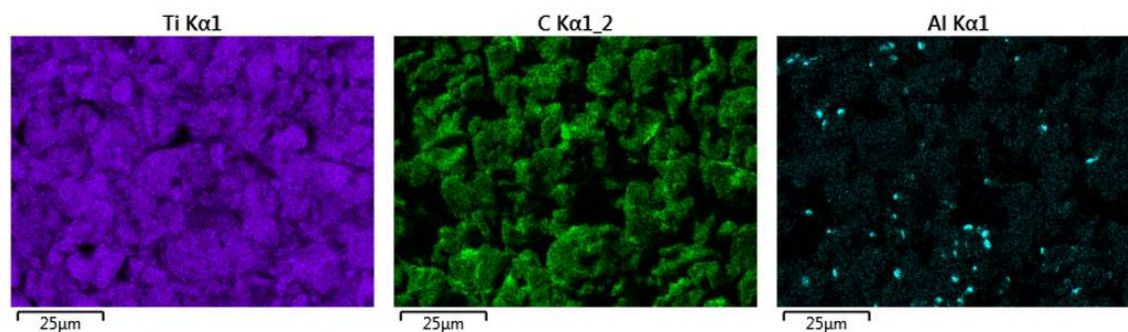
Na výše zobrazeném difraktogramu (Obr. 7.4) lze vidět hned několik peaků, které jsou specifické pro  $Ti_3C_2$ . Vrcholy, které jsou pro  $Ti_3C_2$  typickými, se nachází na difraktogramu pod úhly  $2\theta = 15,91^\circ$ ,  $18,14^\circ$ ,  $27,84^\circ$  a  $60,50^\circ$  a odpovídají krystalografickým rovinám (004), (006), (0010) a (110). Dalším typickým znakem u  $Ti_3C_2$  je také oblast, která je vyznačena v obrázku modrým obdélníkem. Chemickým složením se jedná o  $Ti_7O_{13}$ , tedy o trojklonný oxid titaničitý (oxid titaničitý se běžně vyskytuje ve čtverečné – rutil nebo v kosočtverečné – brookit krystalografické mřížce). [36] [37]

V difraktogramu se také vyskytují další peaky, které ovšem nejsou tradiční u  $Ti_3C_2$  MXenes částic. Peak odpovídající úhlu  $2\theta = 13,78^\circ$  pravděpodobně náleží fázi  $Ti_2AlC$  a peaky odpovídající úhlům  $2\theta = 22,62^\circ$  a  $23,45^\circ$  náleží fázím  $TiAl$ , respektive  $TiAl_2$ . Výskyt těchto fází v difraktogramu lze přisoudit nedokonalému procesu leptání při výrobě MXenes ze strany dodavatele. [38] [39]

### 7.2.1.4. Energiově disperzní spektroskopie

Pro ověření chemického složení a čistoty  $Ti_3C_2$  MXenes prášku použitého pro přípravu mikrodisperze pro experiment byla dále provedena EDS analýza. Výsledky tohoto měření jsou zobrazeny na Obr. 7.5.





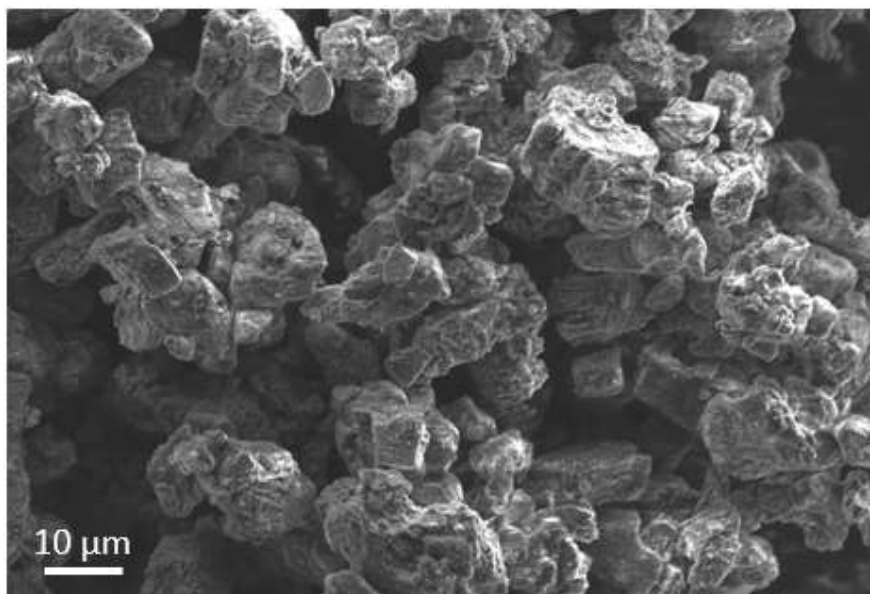
Obrázek 7.5 – Výsledky EDS analýzy  $Ti_3C_2$  MXenes částic

Z výsledku EDS analýzy  $Ti_3C_2$  prášku (Obr. 7.5) je viditelná přítomnost i jiných prvků než které lze přiřadit k této MXenes fázi. Analýza prokázala také přítomnost hliníku, což odpovídá i výsledkům rentgenové difrakce provedené na stejném  $Ti_3C_2$  prášku (Kapitola 7.2.1.3). Přítomnost hliníkových sloučenin snižuje čistotu prášku, což může omezovat použití pro aplikace v biomedicině.

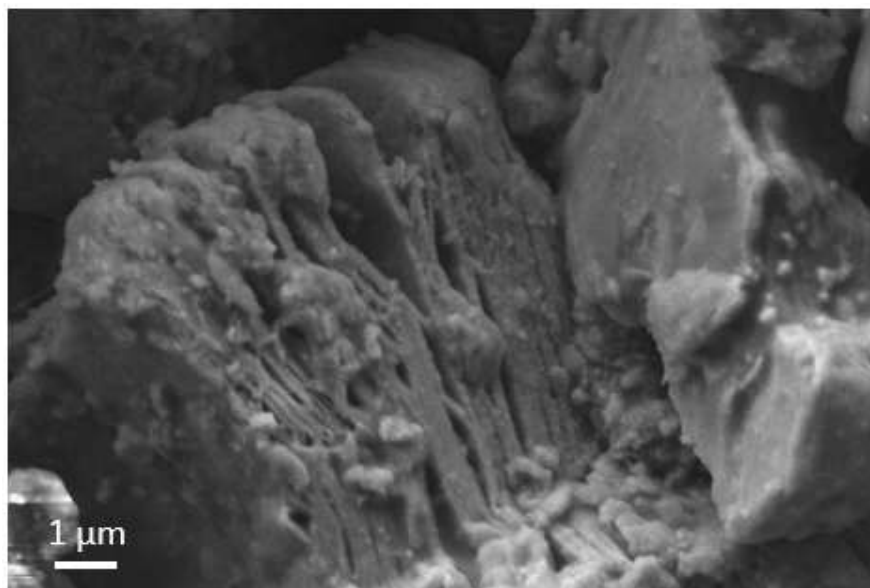
#### 7.2.1.5. Skenovací elektronová mikroskopie

Cílem této části experimentu je pozorování připravených disperzí a popis morfologie nano-/mikročástic. Z Obr. 7.6 je patrný výskyt ostrohranných částic v průměru o velikosti několika mikronů.

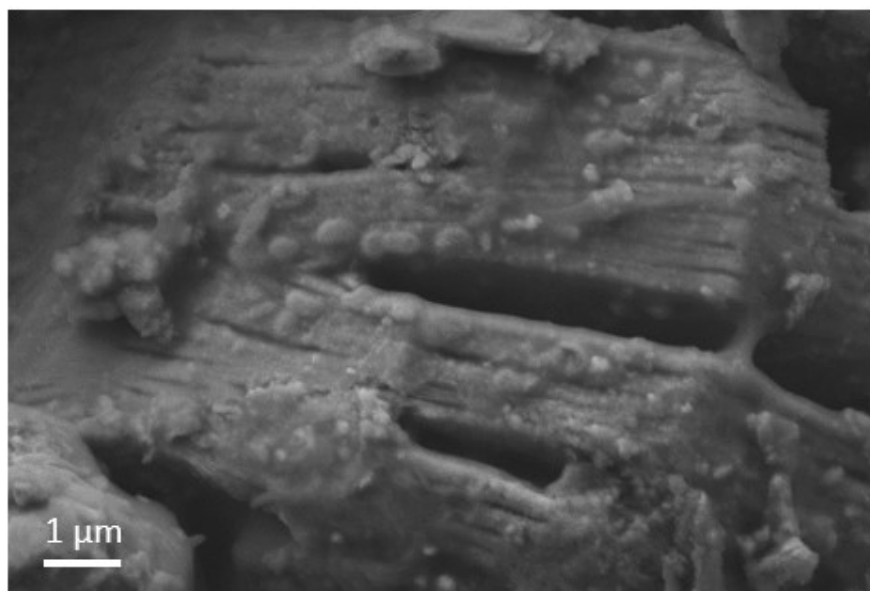
Tento stav lze přičíst procesu rozdužení částic, který proběhl před využitím disperze pro sol-gel syntézu. Naproti tomu podmínky dispergace definované v Kapitole 7.2.1 se jeví jako nedostatečné pro kompletní delaminaci částic (Obr. 7.6). Oproti studii, která se zabývala přípravou a delaminací MXenes částic (Obr. 3.3), nebylo dosaženo dostatečné delaminace. Na níže uvedeném Obr. 7.7 je ovšem vidět alespoň počátek delaminace připravených částic. [10]



Obrázek 7.6 – SEM snímek  $Ti_3C_2$  MXenes při zvětšení 1000x



Obrázek 7.7– SEM snímek Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXenes při zvětšení 8000x

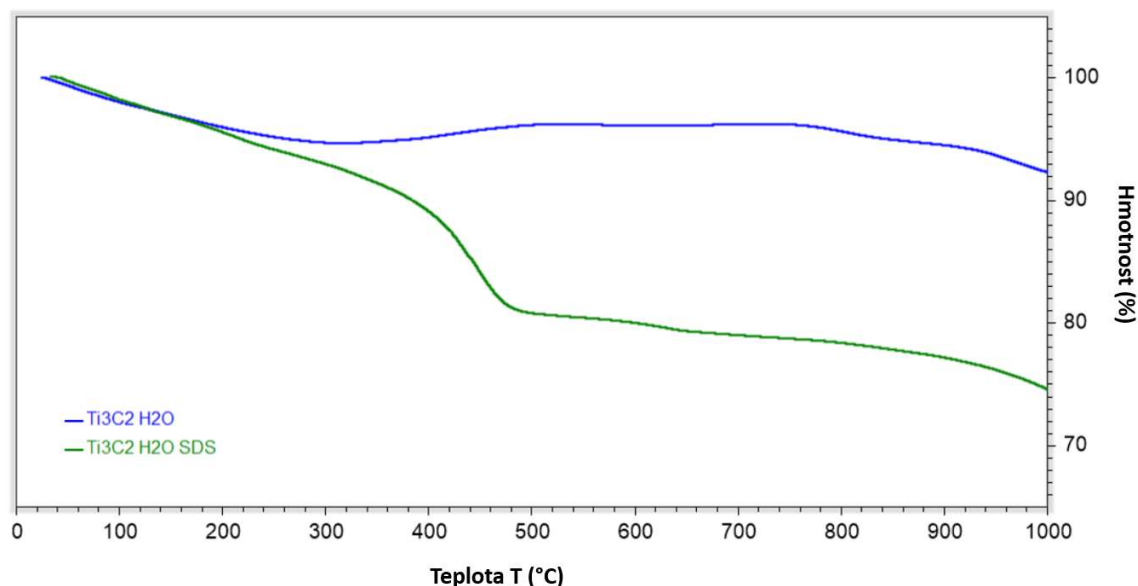


Obrázek 7.8 – SEM snímek Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXenes při zvětšení 10000x

Při zvětšení 8000x (Obr. 7.7) a 10000x (Obr. 7.8) lze na povrchu MXenes částic vidět velké množství nečistot, které na částicích mohly ulpět během skladování či během měření. Může se také jednat o zbytky povrchově aktivní látky SDS, která byla použita pro vytvoření mikrodisperze.

#### 7.2.1.6. Termogravimetrická analýza

Cílem tohoto měření bylo porovnat 2 roztoky obsahující MXenes částice, kdy v jednom vzorku byly částice dispergovány pouze v deionizované vodě a v druhém byly dispergovány v deionizované vodě s přidavkem povrchově aktivní látky SDS (1 mg/ml). Oba roztoky byly vysušeny při teplotě 100 °C a poté byly podrobeny TGA analýze při teplotě 0-1000 °C. Výsledky termogravimetrické analýzy jsou zobrazeny na Obr. 7.9.



Obrázek 7.9 - TGA analýza vzorků MXenes  $Ti_3C_2$  částic s a bez použité povrchově aktivní látky

Z výsledků TGA analýzy (Obr. 7.9) je evidentní vliv povrchově aktivní látky na celkový hmotnostní úbytek. Z obou vzorků nejprve odchází fyzikálně vázaná voda, což odpovídá úbytku v rozptěti teplot 50-200 °C. Z literatury, které se zabývaly vlivem povrchově aktivních látek na průběh TGA křivek, vyplývá, že tepelná degradace SDS se pohybuje v rozmezí teplot od 160-380 °C. Studie ovšem nevyklučuje výrazný hmotnostní úbytek i při vyšších teplotách spojený s přítomností SDS v závislosti na množství této povrchově aktivní látky. Z Obr. 7.9 pak vyplývá, že k nejvýraznějšímu hmotnostnímu úbytku došlo v rozmezí teplot 250-500 °C. [40]

Oproti tomu vzorek bez přidané povrchově aktivní látky vykazuje celkově malý úbytek hmotnosti, kdy nad teplotou 300 °C navíc dochází k nárůstu hmotnosti v důsledku částečné oxidace  $Ti_3C_2$  částic, případně oxidaci kovových sloučenin, které byly identifikovány jako inkluze a nečistoty (viz. XRD, Kapitola 7.2.1.3).

### 7.2.2. Příprava sol-gel kompozitů

Vzorky byly připravovány mícháním v kádinkách, kdy se nejdříve rozděleně míchala složka A a B, viz. Tabulka 3.

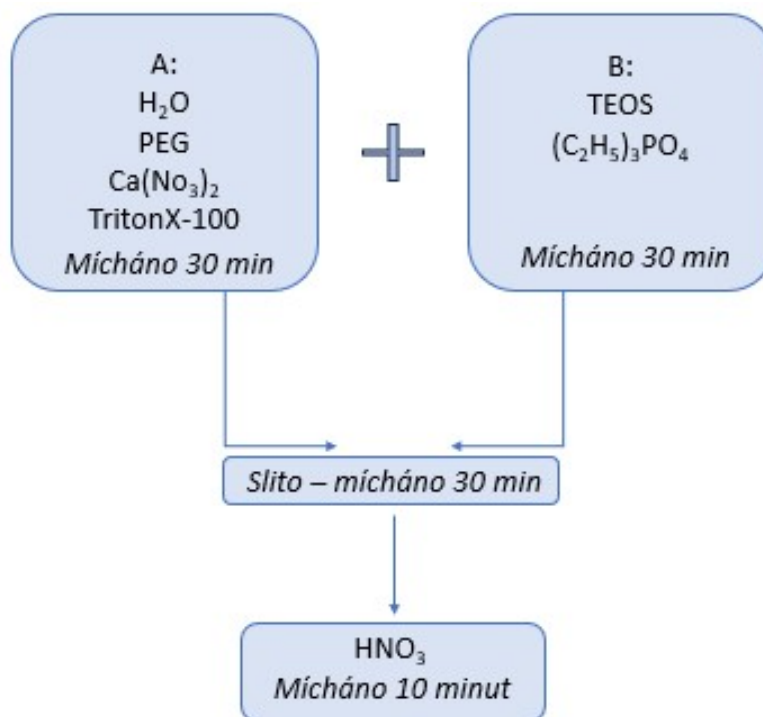
Složení složky A		
H <sub>2</sub> O	PEG	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O
20g	1,5g	5g
Složení složky B		
TEOS	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	
20g	2g	

Tabulka 3– Chemické složení vzorků

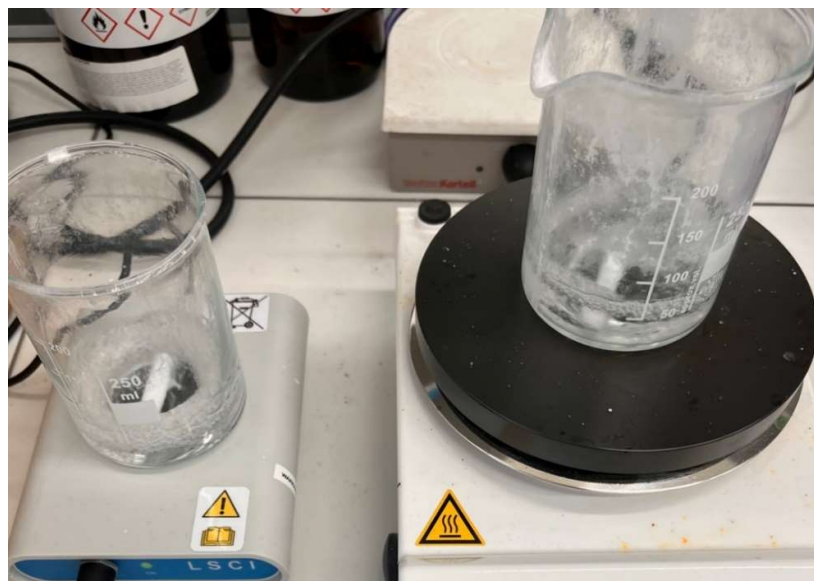
Obě složky roztoku byly míchány po dobu 30 minut, poté byly obě složky smíchány a opět byl roztok míchán po dobu 30 minut. Po této době došlo k přidání 6g HNO<sub>3</sub>, které vedlo



k výraznému snížení pH roztoku, což mělo za důsledek rychlejší iniciaci gelace připraveného roztoku. Kompletní průběh přípravy je uveden ve schématu (Obr. 7.10).



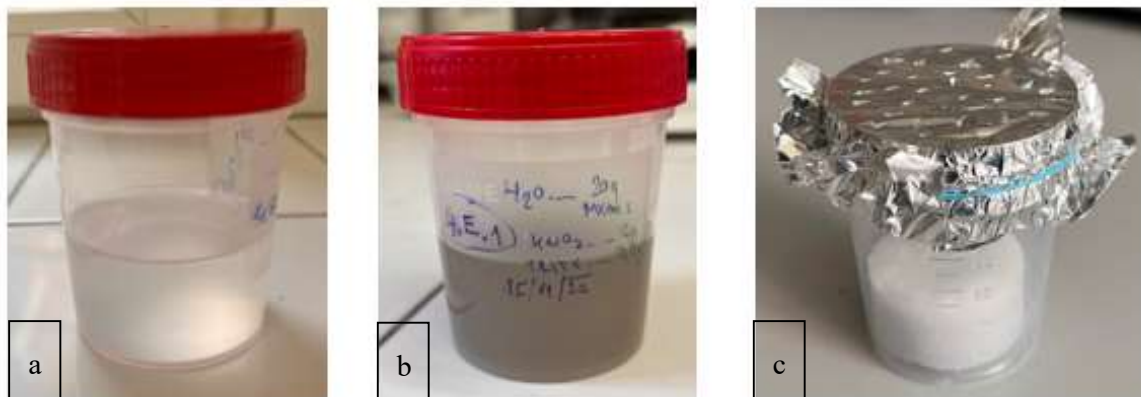
Obrázek 7.10 - Schéma přípravy vzorků



Obrázek 7.11 - Oddělené míchání složek vzorku

Na Obr. 7.11 lze také vidět výraznější napěnění směsi v levé kádince, což je způsobeno přidáním povrchově aktivní látky TritonX-100.

Po umíchání vzorků dle výše uvedeného schématu byly tyto vzorky přelity do vzorkovnic, kde začala probíhat gelace (Obr. 7.12a).

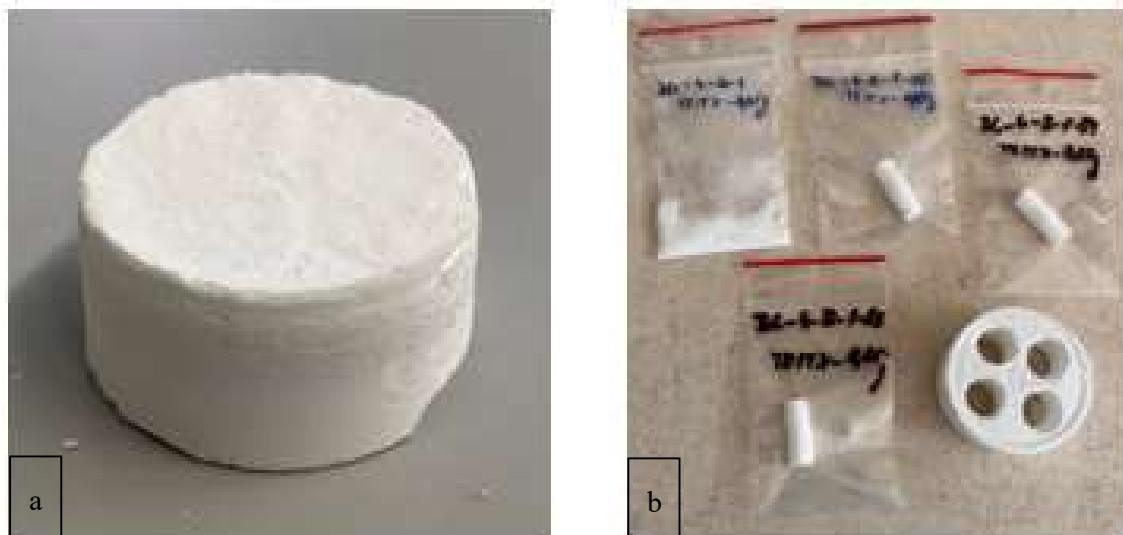


Obrázek 7.12– Vzorky pro experiment: a) Vzorek bez MXenes částic po umíchání, b) Vzorek s MXenes částicemi po umíchání, c) Vzorek po kompletním procesu gelace

Na Obr. 7.12 a,b je pak zřetelně vidět rozdíl mezi vzorky v závislosti na přidání MXenes částic. Dispergované částice  $Ti_3C_2$  měly za důsledek změnu barvy roztoku z průhledné/bílé na šedou (Obr. 7.12b).

Vzorky byly ponechány procesu gelace po dobu 7-10 dní, po kterých byla vzorkovnice překryta hliníkovou fólií s uměle vytvořenými otvory pro postupné schnutí vzorků (Obr. 7.12c).

Po částečném proschnutí vzorků byly vzorky promyty v deionizované vodě a umístěny do sušárny, kde při teplotě  $100\text{ }^\circ\text{C}$  došlo k jejich úplnému vysušení. Takto bylo dosaženo vhodného stavu (Obr. 7.13a) pro další experimentální činnost.



Obrázek 7.13– Vysušené vzorky pro experiment: a) Celistvý vzorek po vyjmutí ze sušárny, b) Vzorky připravené pro následné zkoušení

Dalším krokem v přípravě bioskel pro zkoumání jejich vlastností bylo připravení jednotlivých vzorků pro následné zkoumání (TGA, TMA, EDX, SEM, ...), kdy byly z vysušených bioskel vyvrtány válečky a nadrcen prášek (Obr. 7.13b).

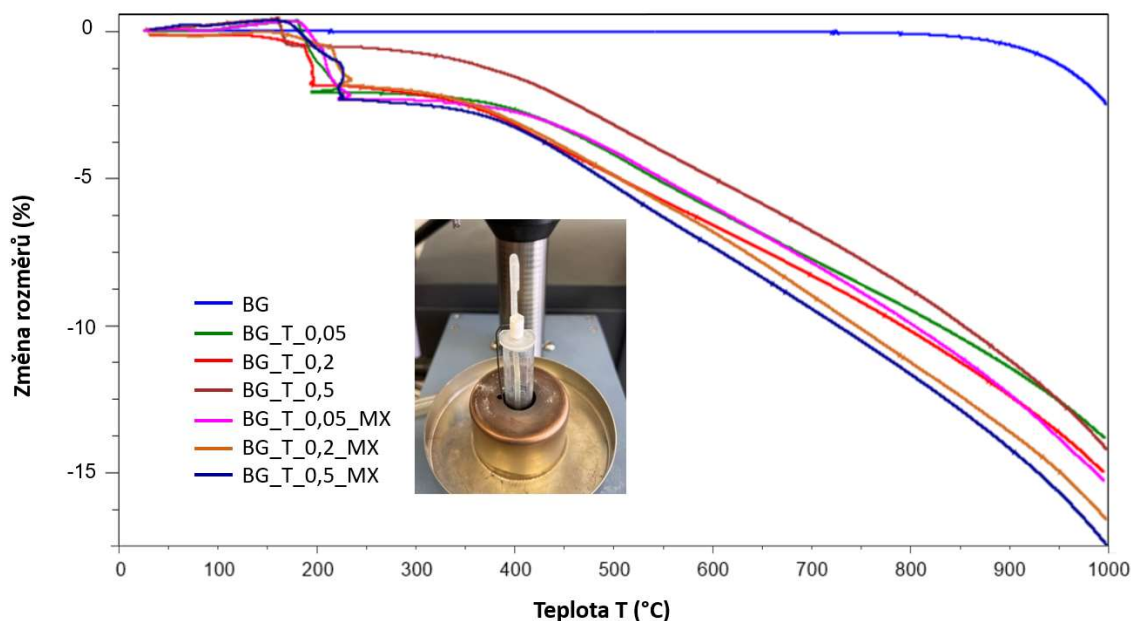
## 8. Výsledky a diskuze

V této části diplomové práce byly pomocí experimentálních metod zkoumány vlastnosti připravených bioskel. Metody měření, které byly na vzorcích provedeny se liší podle toho, zda byly prováděny na vzorcích před výpalem nebo po výpalu:

- Měření prováděná na vzorcích před výpalem
  - Termomechanická analýza – TMA
  - Termogravimetrická analýza – TGA
  - Diferenční skenovací kalorimetrie – DSC
- Měření provedené na vzorcích po výpalu
  - Skenovací elektronová mikroskopie – SEM
  - Energiově disperzní spektroskopie – EDS
  - Rentgenová fluorescenční spektroskopie – XRF
  - Rentgenová difrakce – XRD

### 8.1. TMA

Pro tento experiment byly použity vzorky ve tvaru válečku (Obr. 7.13b), u kterých byla před experimentem změřena výška. Následně byly vzorky vloženy do pece, která se ohřívala rychlostí 3 °C/min. Zkouška byla prováděna staticky se stálým zatížením 0,1 N. Výsledný graf lze vidět na Obr. 8.1, kde je vyjádřena změna velikosti válečku v závislosti na narůstající teplotě.



Obrázek 8.1 - TMA diagram

Na grafu lze vidět velmi podobný průběh u všech vzorků s přidanou povrchově aktivní látkou. U těchto vzorků nejprve proběhla skoková změna velikosti při teplotě přibližně 200 °C. To bylo pravděpodobně způsobeno částečnou dekompozicí povrchově aktivní látky obsažené ve vzorcích. Od této teploty se rozměr vzorků postupně zmenšoval, a to až do teploty 1000 °C, kdy byl experiment ukončen z důvodu dosažení maximální teploty, kterou měřicí přístroj umožňuje.

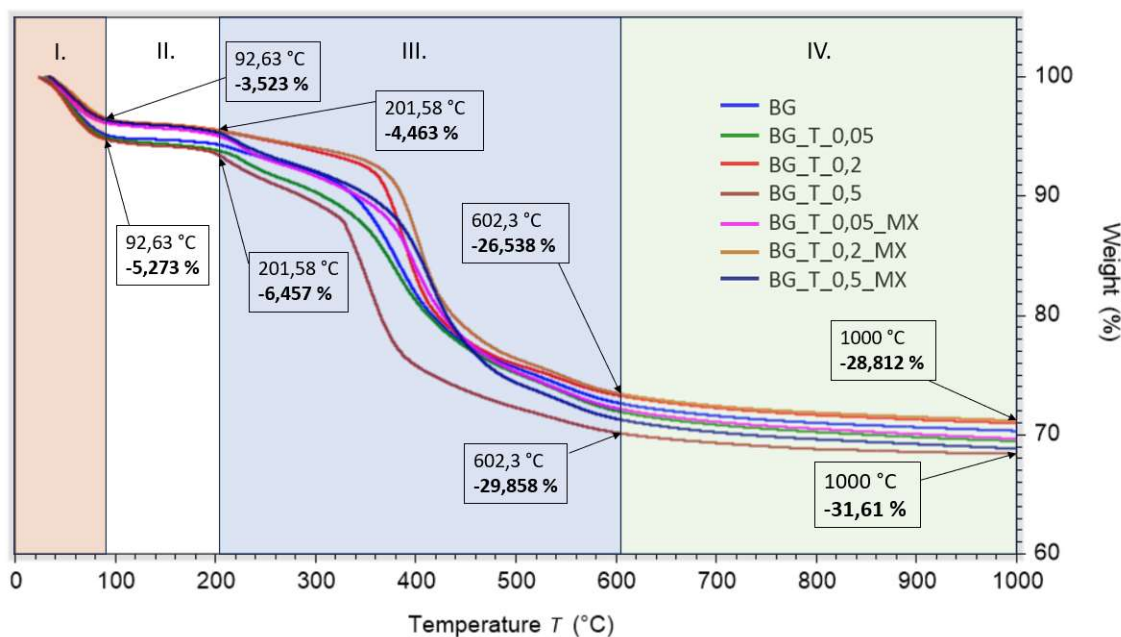
Zcela odlišný průběh ale vykazuje výchozí stav bez přidané povrchově aktivní látky, kde nedošlo k výrazné změně velikosti až do teploty cca 800 °C. Připravené sol-gel sklo v základním stavu tedy vykazuje velmi dobrou teplotní stabilitu. Nad teplotou 800 °C začala i u tohoto vzorku změna rozměrů, což bylo považováno za počátek kalcinace vzorku.

Toto měření bylo dále použito k určení teploty výpalu vzorků pro další pozorování. Teplota výpalu byla stanovena na 820 °C. Nad touto teplotou už podle výsledků TMA začalo docházet ke kalcinaci vzorků, a aby nedošlo během výpalu k dekompozici sol-gel skla, ztrátě porézní struktury a ke spečení vzorků, byla určena již zmíněná teplota 820 °C.

## 8.2. TGA a DSC

Cílem této analýzy bylo zjistit teplotní stabilitu bioskel v závislosti na množství přidané povrchově aktivní látky a přítomnosti MXenes částic.

Vzorky v podobě prášku byly odebrány z připravených bioskel a byly umístěny do předem zvážených platinových mistichek. Následně byly vloženy do žíhací cely, která byla postupně rychlostí 10 °C/min zahřívána až na teplotu 1200°C. Kvůli potřebám experimentu byla použita data jen do 1000 °C. Výsledné křivky s příslušnou změnou hmotnosti jsou uvedeny na Obr. 8.2.

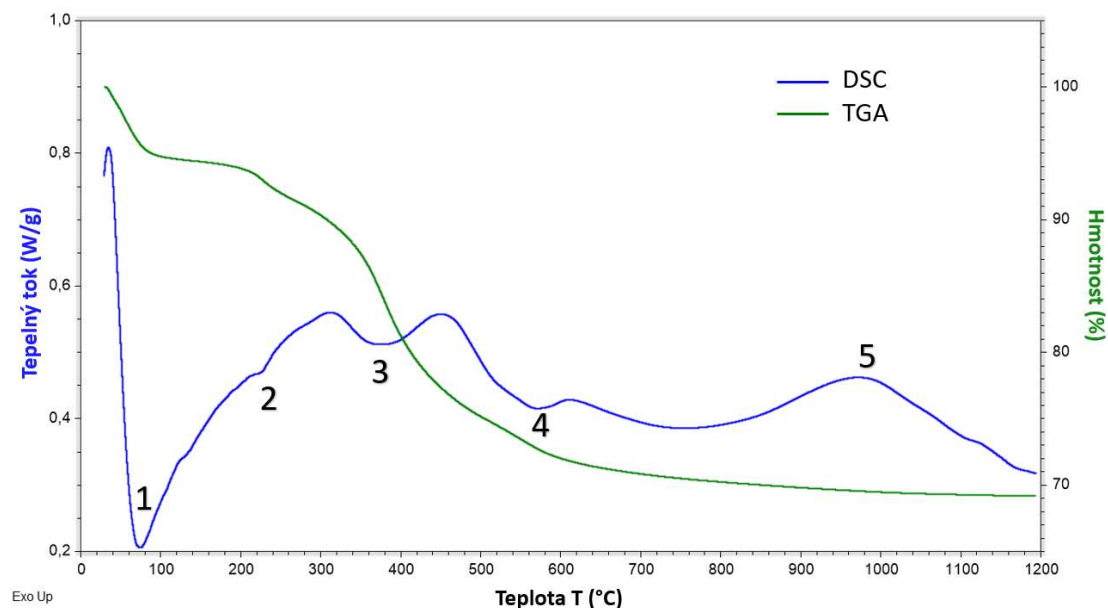


Obrázek 8.2 - TGA diagram

Z Obr. 8.2 lze vyvodit, že všechna bioskla připravená metodou sol-gel vykazují kontinuální hmotnostní úbytek v rozmezí teplot od 30 do 600 °C. V oblasti označené I. dochází k úbytku hmotnosti vlivem odpaření zbytkové vody ze vzorků, kdy je celkový hmotnostní úbytek u všech vzorků velmi podobný a pohybuje se v mezích od 3 do 5 hm%. Mezi teplotami 100 °C až 200 °C dochází k prodlevě, která je vymezena oblastí s označením II. Od teploty 200 °C dochází postupně k výraznému úbytku hmotnosti. Ten je nejprve způsoben ztrátou vody absorbované do gelové matrice během kondenzačního procesu a rozkladu organických molekul. K největšímu úbytku hmotnosti dochází mezi teplotami 350 a 450 °C, a to kvůli rozkladu ethylenových skupin (TEOS, TEP) a následně degradaci PEG a Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Oblast označená římskou číslicí III. poté končí u teploty cca 600 °C. V oblasti IV. dochází už pouze k malé změně hmotnosti. [7] [40] [41]

Celkové hmotnostní úbytky při teplotě 1000 °C se liší jen v jednotkách procent, ale z výsledků TGA lze vyvodit spojitost mezi vzorky se stejným množstvím povrchově aktivní látky v závislosti na přítomnosti MXenes částic. Všechny vzorky bez MXenes částic vykazují o něco menší teplotní stabilitu než vzorky obsahující MXenes částice při stejných koncentracích povrchově aktivní látky.

Popis termických vlastností studovaných vzorků je doplněn o interpretaci kalorimetrických křivek, které zpřesňují kinetiku termického chování vzorků a pomáhají pochopit strukturní vlastnosti kompozitů. Na Obr. 8.3 je uveden reprezentativní stav BG\_T\_0,05. Charakterizace jednotlivých vrcholů je uvedena v Tabulce 4.

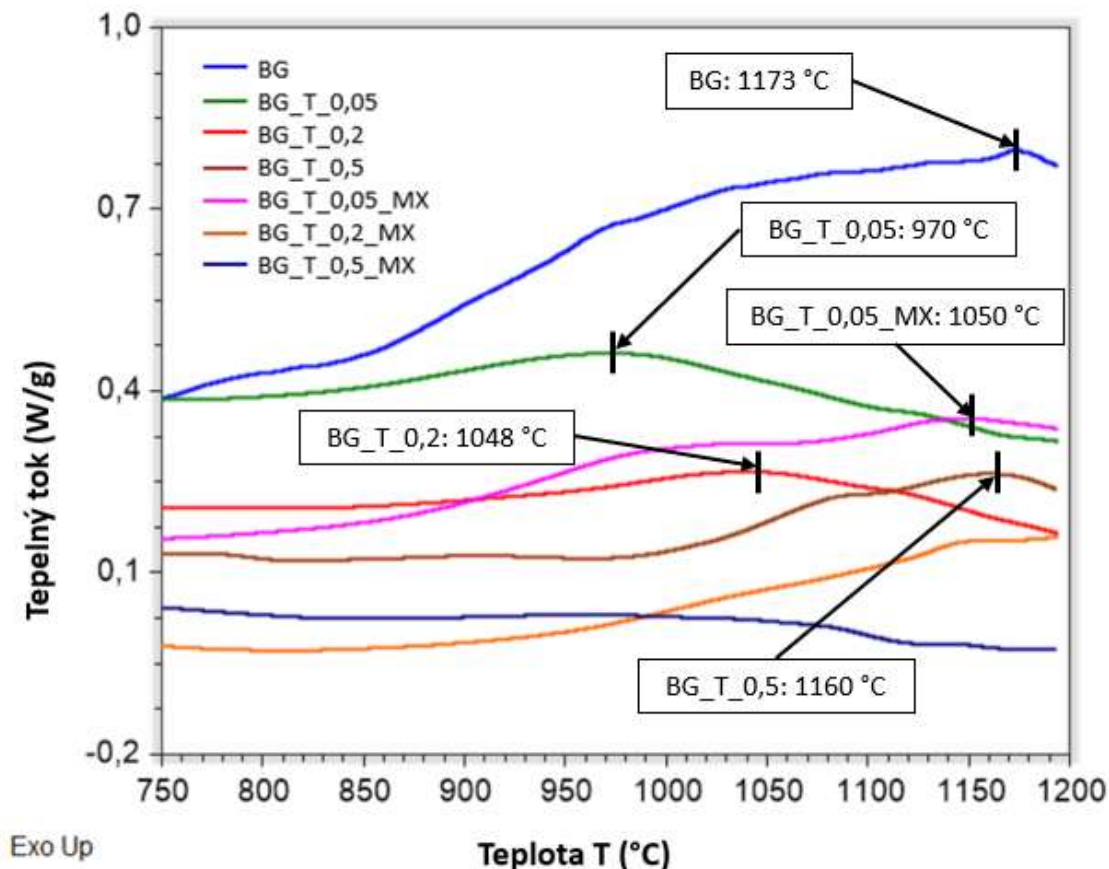


Obrázek 8.3 - TGA a DSC křivky vzorku BG\_T\_0,05

Označení peaku	Teplota peaku [°C]	Druh peaku	Důsledek změny
1	73	Endotermický	Odpaření fyzikálně vázané vody a dekompozice alkoholových skupin
2	227	Endotermický	Proběhne kondenzační reakce Si-OH vazeb, formují se BO vazby (Si-O-Si) a dochází ke ztrátě vody absorbované v gelové matici
3	393	Endotermický	Rozklad ethylenových skupin a HNO <sub>3</sub> obsažené v gelové matici, degradace PEG
4	574	Endotermický	Dekompozice dusičnanu vápenatého
5	976	Exotermický	Krystalizace nových fází v materiálu

Tabulka 4 – Charakterizace peaků z DSC měření vzorku BG\_T\_0,05 [42] [43]





Obrázek 8.4 - Detail průběhu DSC křivek u připravených vzorků

Z interpretace DSC křivek ve sledovaném intervalu teplot nad 750 °C vyplývá měnící se teplota krystalizace jednotlivých sol-gel systémů. Teplota krystalizace u DSC křivek je interpretována jako výrazný exotermický peak. Pro bližší interpretaci těchto teplot jsou na Obr. 8.4 zobrazeny DSC křivky v rozmezí teplot 750-1200 °C.

Z Obr. 8.4 lze vyčíst počáteční teplotu krystalizace jednotlivých vzorků. Pro základní stav BG se objevuje peak při teplotě 1173 °C. Pro vzorky BG\_T\_0,05, BG\_T\_0,2 a BG\_T\_0,5 je peak exotermické reakce při teplotě 970 °C, 1048 °C a 1160 °C. Z tohoto stoupajícího trendu je možné vyvodit závislost teploty krystalizace křemičitých skel připravených metodou sol-gel na množství přidané povrchově aktivní látky, kdy s vyšším množstvím povrchově aktivní látky se zvedá také krystalizační teplota. Tento vývoj je možné vysvětlit např. změnou porozity křemičitých gelů, a tedy i rozdílným přestupem tepla u měřených vzorků. Tento jev by se mohl projevit na rozdílném intervalu a stupni krystalizace sledovaných vzorků. Tento závěr by však musely potvrdit další analýzy, což je nad rámec diplomové práce.

U vzorků s přidanými MXenes částicemi je viditelný pouze nevýrazný exotermní efekt. DSC křivka vzorku s nejmenším množstvím povrchově aktivní látky (BG\_T\_0,05\_MX) obsahuje peak při teplotě 1150 °C. U dalších dvou vzorků (BG\_T\_0,2\_MX a BG\_T\_0,5\_MX) není možné peak věrohodně stanovit. Jednoznačná interpretace těchto vysokoteplotních jevů by mohla být objasněna dalším studiem vzorků po teplotní expozici. Rentgenová difrakce na kalcinovaných vzorcích by mohla odhalit i možnost teplotní stability MXenes fází a přítomných nečistot.

### 8.3. Výpal vzorků

Před pozorováním vzorků pomocí dalších metod byly vzorky vypáleny na teplotu 820 °C bez výdrže. Cílem výpalu bylo dosažení kalcinace připravených vzorků. Teplota výpalu byla zvolena v návaznosti na výsledky TMA měření, jelikož u vzorku BG dochází nad touto teplotou ke změně velikosti, což se dá interpretovat jako začátek probíhající kalcinace. Během výpalu byly vzorky umístěny v keramických kelímcích (Obr. 8.5).



Obrázek 8.5 - Vzorky před výpalem

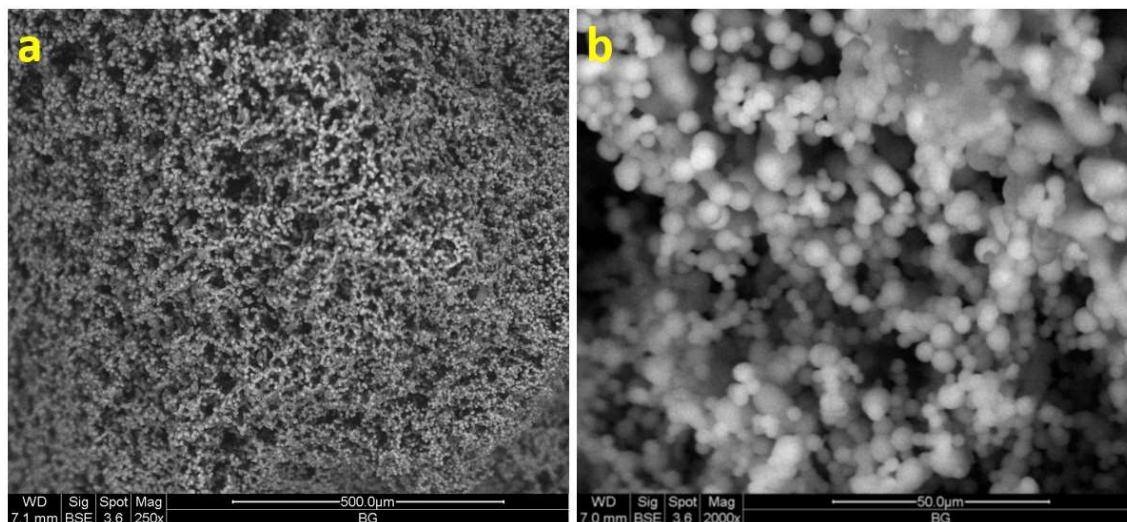
### 8.4. SEM

Vzorky byly pozorovány pomocí SEM při zvětšení 250x, 2000x, 4000x a 5000x. Elektrické napětí použité při pozorování bylo 30kV. Jelikož se jedná o nevodivé vzorky, byly vzorky při pozorování umístěny na vodivé uhlíkové pásky.

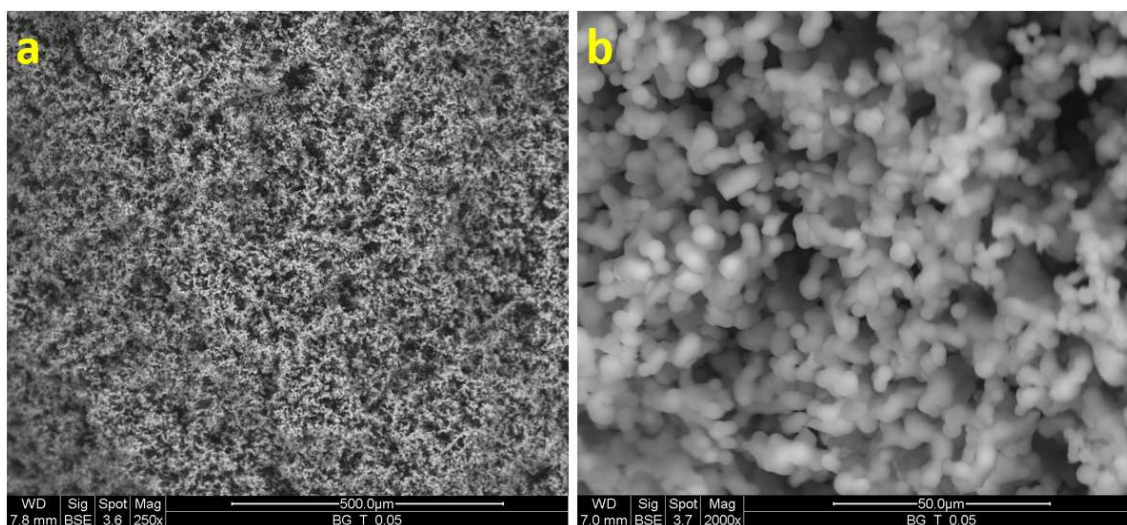
Na vzorcích při zvětšení 250x je velmi zřetelně vidět porézní struktura složená z globulárních částic (Obr. 8.6-12a). Již při tomto zvětšení je evidentní vliv povrchově aktivní látky TritonX-100, kdy vzorky, u kterých byla tato látka, mají strukturu výrazně hustší a porézní částice mají zpravidla menší průměr.

Při zvětšení 2000x (Obr. 8.6-12b) je pak vidět detailní morfologie připravených sol-gel systémů. Z Obr. 8.6-9b lze vidět rozdíl mezi vzorky s a bez přidané povrchově aktivní látky. U vzorků s přidanou povrchově aktivní látkou (Obr. 8.7-9b) je možné pozorovat hustější strukturu s pravidelnějšími tvary globulí.

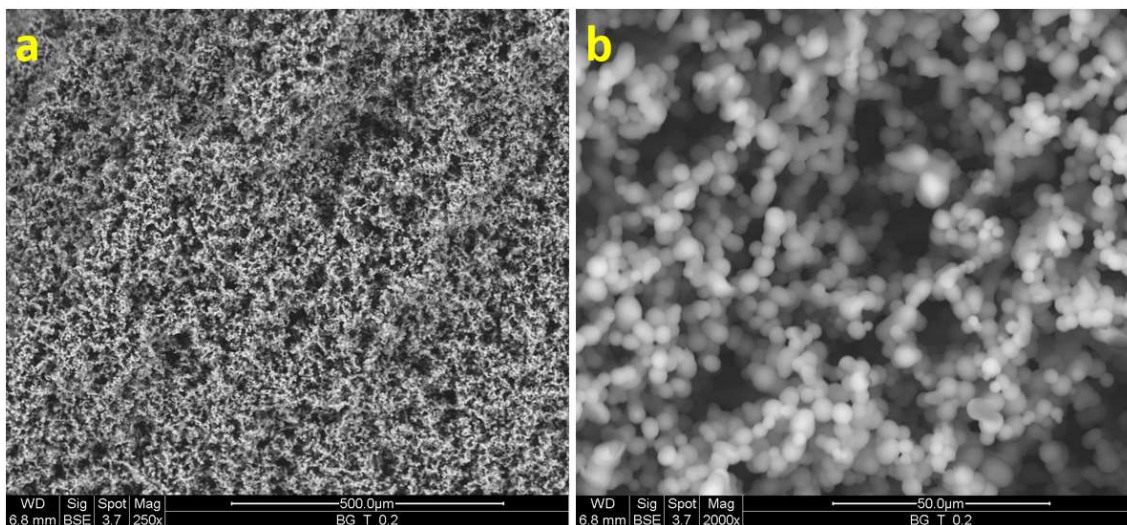
U vzorků s přidanou povrchově aktivní látkou a  $Ti_3C_2$  Mxenes částicemi (Obr. 8.10-12b) nebyla pomocí SEM potvrzena přítomnost MXenes částic ve vzorku.



Obrázek 8.6 - SEM snímky vzorku BG při zvětšení a) 250x, b) 2000x

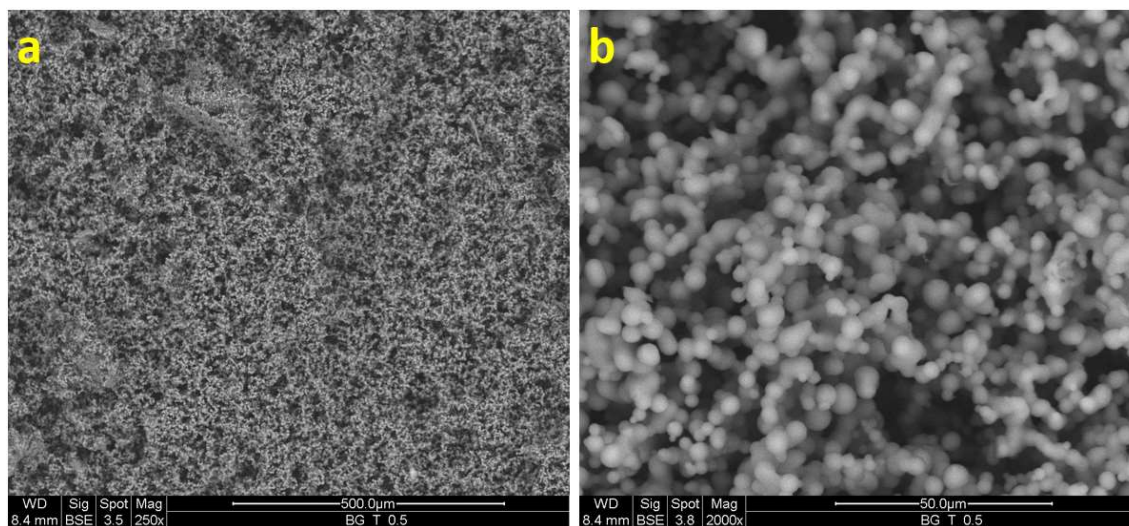


Obrázek 8.7 - SEM snímky vzorku BG\_T\_0,05 při zvětšení a) 250x, b) 2000x

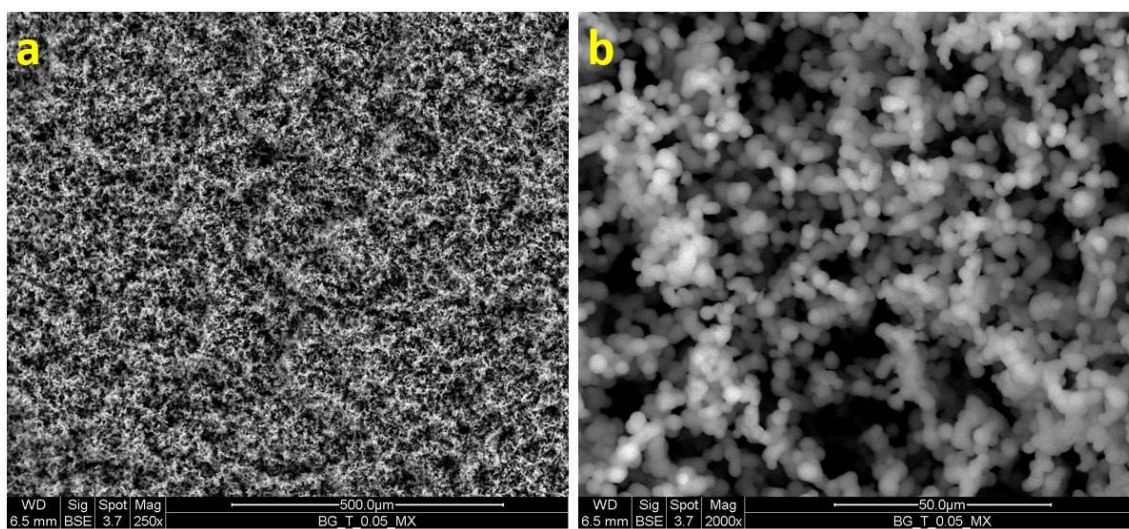


Obrázek 8.8 - SEM snímky vzorku BG\_T\_0,2 při zvětšení a) 250x, b) 2000x

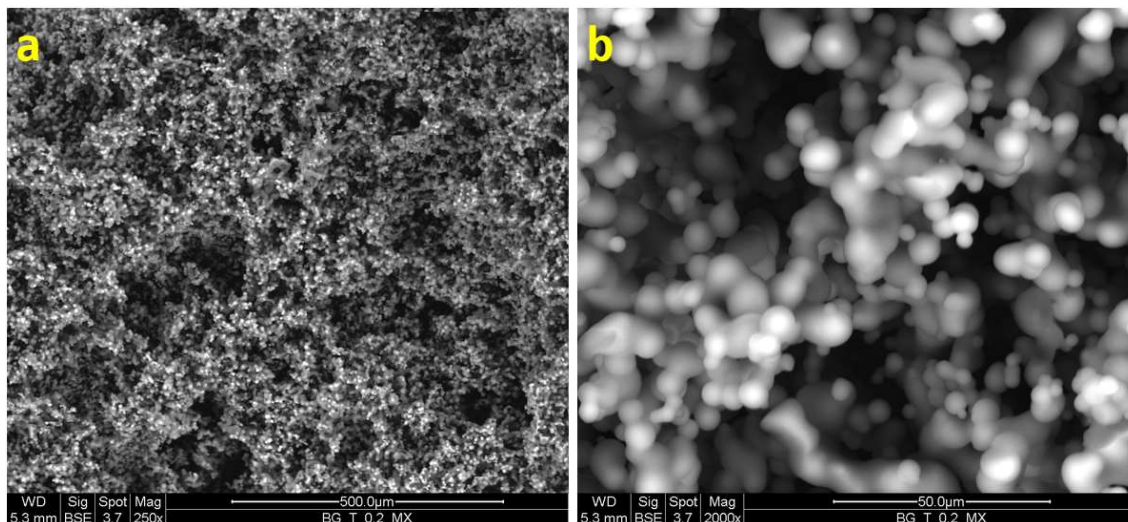




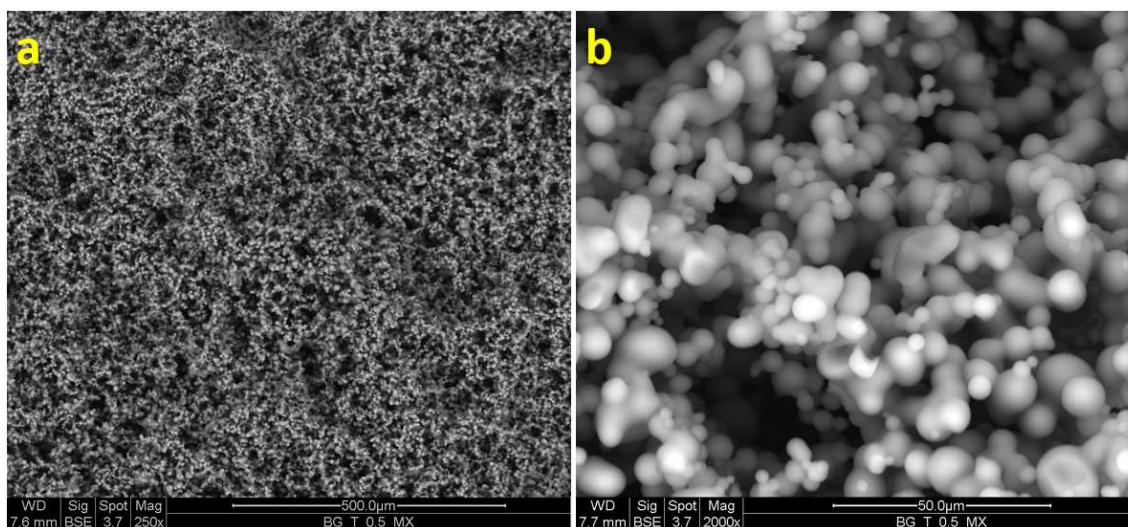
Obrázek 8.9 - SEM snímky vzorku BG\_T\_0,5 při zvětšení a) 250x, b) 2000x



Obrázek 8.10 - SEM snímky vzorku BG\_T\_0,05\_MX při zvětšení a) 250x, b) 2000x



Obrázek 8.11 - SEM snímky vzorku BG\_T\_0,2\_MX při zvětšení a) 250x, b) 2000x



Obrázek 8.12 - SEM snímky vzorku BG\_T\_0,5\_MX při zvětšení a) 250x, b) 2000x



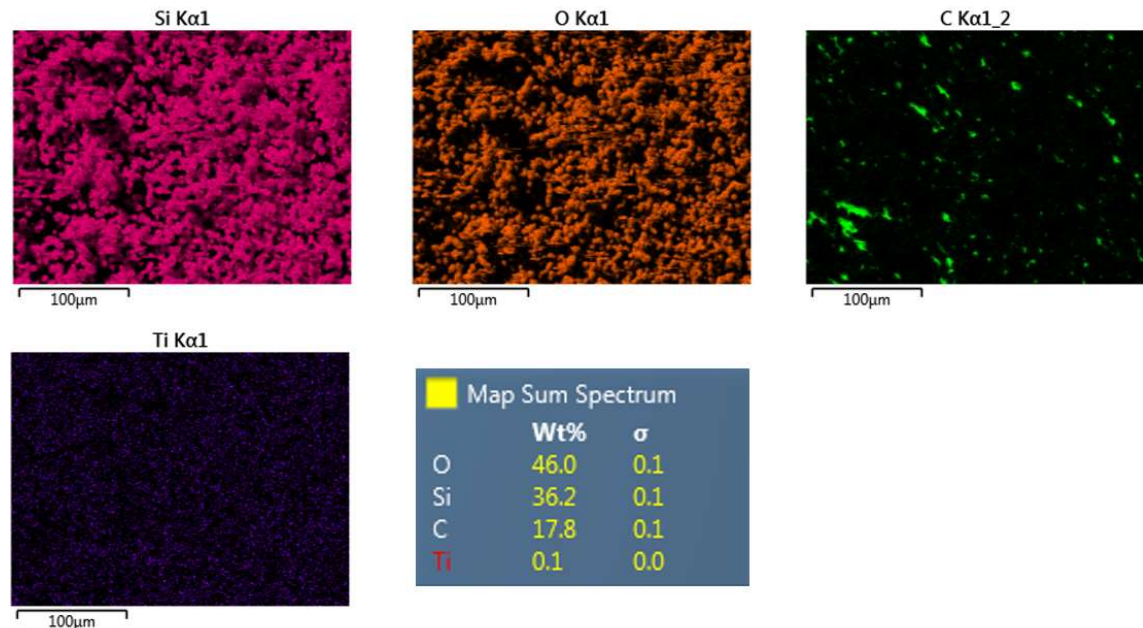
Obrázek 8.13 - SEM snímek vzorku BG

Na Obr. 8.13 jsou zřetelně vidět natavené globulární částice, které tvoří spojitou skeletální strukturu připravených sol-gel skel. Červeně vyznačená místa na obrázku vyznačují hustší koncentraci matrice v místě natavení jednotlivých křemičitých globulí. Na snímku se tyto natavené části kvůli obohacení oxidem křemičitým jeví světleji.



## 8.5. EDS

Cílem tohoto experimentu bylo dokázat přítomnost  $Ti_3C_2$  MXenes částic v připravených biosklech. EDS analýza byla proto prováděna jen na vzorcích obsahujících MXenes částice. Výsledky měření provedeného na vzorku BG\_T\_0,5\_MX jsou zobrazeny na Obr. 8.14.



Obrázek 8.14 - EDS snímky vzorku BG\_T\_0,5\_MX

Na Obr. 8.14 lze vidět, že struktura bioskel je tvořena především oxidem křemičitým ( $SiO_2$ ), který je pro tuto strukturu typický. Vysoký obsah tohoto oxidu zároveň vysvětluje vysokou teplotní stabilitu připravených vzorků, která byla ověřena pomocí TMA a TGA měření. Dále bylo zjištěno stopové množství Ti, které je ovšem velmi nízké a předpoklad o homogenní dispergaci  $Ti_3C_2$  nebyl přímo prokázán. Z tohoto důvodu byla provedena ještě Rentgenová fluorescenční spektroskopie (XRF), jejíž výsledky jsou prezentovány v následujících podkapitolách.

## 8.6. XRF

XRF analýza byla provedena na vzorcích BG a BG\_T\_0,5\_MX XRF spektroskopie. Jejím cílem bylo pro vzorky se stejným množstvím použité povrchově aktivní látky zjistit látkové složení a ověřit přítomnost  $Ti_3C_2$  MXenes částic v připravených biosklech.

Vzorky byly během měření umístěny v držáku na práškové vzorky s víčkem z polyethylenové (PE) fólie. Měření probíhalo v režimu dlouhého semi-kvantitativního sběru neznámého vzorku. Měření bylo provedeno na spektrometru Supermini200 od výrobce Rigaku. Výsledky měření jsou prezentovány v [Tabulce 5](#) a [Tabulce 6](#).

BG	
Složka	Podíl složky [wt %]
SiO <sub>2</sub>	98,843
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,768
CaO	0,389

Tabulka 5– Chemické složení vzorku BG

BG_T_0,5_MX	
Složka	Podíl složky [wt %]
SiO <sub>2</sub>	98,812
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,765
CaO	0,392
TiO <sub>2</sub>	0,031

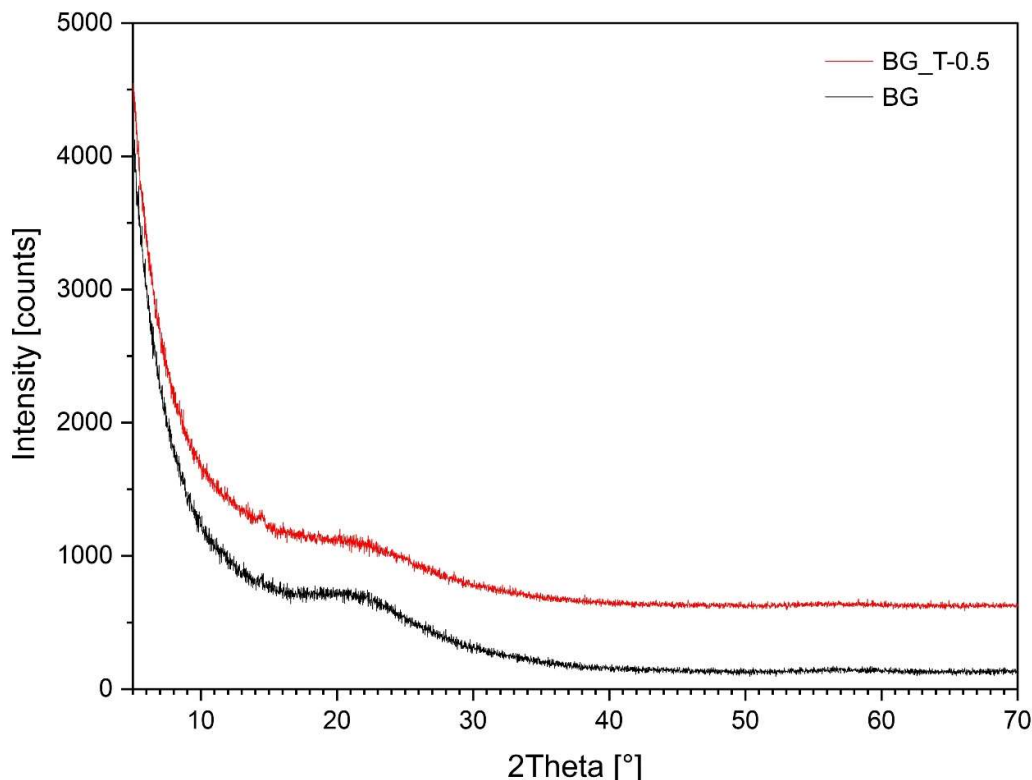
Tabulka 6 – Chemické složení vzorku BG\_T\_0,5\_MX

Z výsledků měření pomocí XRF spektroskopie lze vidět malý rozdíl v hmotnostním podílu oxidu křemičitého (SiO<sub>2</sub>) obou vzorků. U vzorku BG\_T\_0,5\_MX, kde byly přidány  $Ti_3C_2$  MXenes částice, je hmotnostní podíl SiO<sub>2</sub> nižší v důsledku přítomného titanu. Podíl oxidu fosforečného (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) a oxidu vápenatého (CaO) je u obou vzorků téměř totožný.

Z dat prezentovaných v [Tabulce 5](#) je stejně jako u měření pomocí EDS zřetelný vysoký podíl SiO<sub>2</sub>, což opět souvisí s vysokou teplotní stabilitou těchto křemičitých sol-gel skel.

## 8.7. XRD

Pro sol-gel skla je typická amorfní struktura, které mělo být dosaženo i tímto experimentem, až do teploty kalcinace. Pro ověření struktury materiálu byly vzorky, které byly vypáleny na 820 °C, změřeny pomocí rentgenové difrakce. Výsledky tohoto měření pro vzorky BG a BG\_T\_0,5 jsou zobrazeny na Obr. 8.15.



Obrázek 8.15 - Difraktogram z měření vzorků BG a BG\_T\_0,5 pomocí XRD

Z výše uvedeného obrázku vyplývá, že vypálené vzorky sol-gel skel neobsahují krystalické fáze a jsou amorfní. Tento výsledek se shoduje s měřením pomocí TMA/DSC, ze kterého bylo vyvozeno, že krystalické fáze by v materiálu vznikaly až při přesažení teploty cca 950 °C.

## 9. Diskuze výsledků

Koncentrace  $Ti_3C_2$  MXenes částic v připravené disperzi byla na základě rešeršní části stanovena na 2mg/ml. Disperze mikročástic byla úspěšně připravena a měřením byla ověřena definovaná koncentrace.

Měřením zeta potenciálu připravených mikrodisperzí lze zhodnotit, že přidání povrchově aktivní látky do mikrodisperze zvyšuje stabilitu roztoku. Hodnota zeta potenciálu disperze s přidanou povrchově aktivní látkou byla -42,9 mV. Disperze bez přidané povrchově aktivní látky měla hodnotu zeta potenciálu -8,3 mV. Vliv na stabilitu disperze mělo také rozdužení dodaných částic (~ 400  $\mu m$ ) pomocí sonifikace na menší částice (5-10  $\mu m$ ).

Pomocí RTG difrakce bylo zjištěno, že dodané částice od dodavatele, tj. ve výchozím stavu, obsahují i další nečistoty a nesplňují parametry garantované dodavatelem.

Byla zjištěna přítomnost jiných kovových, konkrétně hliníkových fází, které snižují čistotu MXenes fáze. Nedostatečná čistota  $Ti_3C_2$  prášku byla zjištěna také při charakterizaci metodou EDS. Měřením byla potvrzena přítomnost hliníku, stejně tak, jako tomu bylo u výsledků rentgenové difrakce, kde byly identifikovány fáze  $TiAl$ ,  $TiAl_2$  a  $TiAlC_2$ .

Tento stav  $Ti_3C_2$  se tak jeví jako nedostatečný pro využití částic u biokompatibilních kompozitů, zejména při aplikaci vyšších koncentrací.

Přítomnost nečistot potvrdily také snímky pořízené pomocí SEM. Bylo potvrzeno, že nastavené parametry delaminačního procesu nebyly dostatečné a došlo pouze k částečné dispergaci elementárních lamelárních částic.

Z výsledků termogravimetrické analýzy byl určen vliv povrchově aktivní látky na teplotní stabilitu připravených mikrodisperzí. U vzorku s přidanou povrchově aktivní látkou docházelo k výraznému úbytku hmotnosti nad teplotou 200 °C, kdy začalo docházet k rozkladu povrchově aktivní látky. Naopak u vzorku bez povrchově aktivní látky docházelo nad teplotou 400 °C k nárůstu hmotnosti vlivem částečné oxidace kovových prvků/sloučenin přítomných ve formě MXenes fáze nebo nečistota.

Termomechanická analýza připravených vzorků prokázala vysokou teplotní stabilitu sol-gel systémů. Vzorek bez přidané povrchově aktivní látky vykazoval velmi dobrou rozměrovou stabilitu až do teploty 800 °C. Nad touto teplotou začalo docházet k postupnému smrštění vzorku a tím ke změně rozměrů. U všech modifikací sol-gel systémů s povrchově aktivní látkou docházelo nad teplotou 200 °C k průběžné změně rozměrů. V návaznosti na toto měření byla stanovena teplota výpalu vzorků na 820 °C. Důvodem pro volbu této teploty byla identifikace počátku smršťování vzorku u výchozího stavu BG a pokračující sintrování vzorku vedoucí k densifikaci sol-gel matrice.

Pomocí termogravimetrické analýzy a diferenční skenovací kalorimetrie byl popsán vliv povrchově aktivní látky a přítomnosti MXenes částic na teplotní stabilitu sol-gel systémů. Průběh TGA křivek byl definován dvěma hlavními hmotnostními úbytky v rozmezí teplot 30-90 °C a 200-600 °C. První úbytek byl způsoben ztrátou fyzikálně vázané vody a ethanolových skupin, druhý výrazný úbytek byl zapříčiněn dekompozicí prekurzorů. V rozmezí teplot 90-200 °C a nad teplotou 600 °C nedocházelo k výrazné změně hmotnosti. Přítomnost MXenes částic prokázala pozitivní vliv na teplotní stabilitu vzorků, kdy vzorky obsahující  $Ti_3C_2$  MXenes částice vykazovaly mírně zvýšenou teplotní stabilitu oproti vzorkům bez této fáze. Celkový hmotnostní úbytek všech vzorků se pohyboval v rozmezí 28,8-31,6 %. Pomocí DSC byly navíc určeny chemicko-fyzikální přeměny, které během ohřevu probíhaly. Zároveň byla pomocí této metody zjištěna přibližná teplota krystalizace sol-gel skel, která ovšem byla u všech vzorků vyšší než teplota výpalu.



Skenovací elektronovou mikroskopií byla ověřena mikrostruktura připravených sol-gel skel. Struktura byla tvořena globulárními částicemi a hustota struktury se měnila v závislosti na množství povrchově aktivní látky. U pozorovaných vzorků bylo dále pozorováno natavení globulárních částic způsobené výpalem, které vedlo ke zhutnění materiálu.

Pomocí SEM se nepodařilo ověřit stupeň inkorporace  $Ti_3C_2$  MXenes částic do křemičité matrice. Důvodem byla pravděpodobně nízká koncentrace disperze MXenes v roztoku, který byl použit během přípravy vzorků, případně agregace shluků do částí kompozitních pěn, které nebyly foceny.

EDS analýzou byl prokázán vysoký podíl oxidu křemičitého v matrici. Vysoký podíl  $SiO_2$  zároveň vysvětluje vysokou teplotní stabilitu připravených vzorků. Ani touto metodou nebyla prokazatelně ověřena přítomnost  $Ti_3C_2$  MXenes částic v sol-gel matrici. Výsledky měření nasvědčovaly výskytu MXenes částic, ale pouze ve velmi nízké koncentraci.

Prokázání inkorporace MXenes částic do sol-gel křemičité matrice prokázala až rentgenová fluorescenční spektroskopie. Touto metodou byl navíc opět ověřen vysoký podíl  $SiO_2$ . Zároveň byl potvrzen výskyt oxidu fosforečného a oxidu vápenatého jako dalších složek sol-gel matrice. Hmotnostní podíl  $SiO_2$  u základního stavu BG byl 98,8 hmot%.

Výsledky rentgenové difrakce kalcinovaných vzorků na teplotu 820 °C potvrdily, že vzorky jsou zcela amorfní. Tento stav byl podpořen i výsledky DSC analýzy. Amorfní struktura vzorků začala krystalizovat až nad teplotou 950 °C. Tato teplota se u jednotlivých vzorků lišila a stoupala s rostoucím podílem povrchově aktivní látky.

## 10. Závěr

V teoretické části diplomové práce byly představeny základní principy sol-gel procesů a současné trendy v jejich přípravě. Dále byly specifikovány MXenes částice, jejich příprava a vlastnosti. V teoretickém úvodu této práce byly navíc popsány MXenes kompozity a blíže určené různé možnosti použití v biomedicínských aplikacích.

V praktické části této diplomové práce byly specifikovány vstupní suroviny použité pro přípravu vzorků a konkrétní postup přípravy, který vychází ze současných trendů v oblasti přípravy křemičitých systémů metodou sol-gel.

Z důvodu nízkého stupně delaminace MXenes částic by v dalším výzkumu mělo dojít ke změně dispergačního cyklu. Ke zlepšení dispergace MXenes by v budoucích experimentech mohl posloužit delší sonifikační cyklus za zvýšené teploty, případně variace pH prostředí. Další možností pro přípravy disperze by mohlo být využití nepolárních rozpouštědel.

Koncentrace připravených MXenes mikrodisperzí se nakonec ukázala jako nedostatečná, jelikož se při použité koncentraci, oproti současné literatuře, nepodařilo ověřit inkorporaci  $Ti_3C_2$  částic v celém objemu připravených sol-gel systémů.

Metodou sol-gel se podařilo připravit modifikovaný silika gel a byly tak objasněny parametry přípravy s ohledem na poměr vstupních složek, konkrétně pak povrchově aktivní látky TritonX-100.

Při dalším výzkumu těchto materiálů by mělo dojít ke změně poměrného množství prekurzorů, aby došlo ke zvýšení množství oxidů fosforu a vápníku. Nižší koncentrace těchto složek by mohla vést k pomalejší tvorbě hydroxyapatitu, což by při použití v biomedicínských aplikacích nebylo žádoucí.

Detailní analýza pomocí termických vlastností přinesla zajímavé informace o vlivu povrchově aktivní látky na průběh teplotních křivek. Pro ověření stavů materiálů po kalcinaci by v budoucích experimentech mohly být provedeny XRD a SEM měření.

Z hlediska morfologie se u připravených sol-gel systémů podařilo dosáhnout otevřené pórovité skeletální struktury, která je důležitou vlastností pro využití v oblasti biomateriálů.

Diplomová práce představila možnosti modifikace sol-gel křemičité matrice pomocí povrchově aktivní látky a mikročástic  $Ti_3C_2$ . Práce prokázala základní koncept práce s těmito materiály a experimentálně potvrdila možnosti přípravy kompozitů s křemičitou sol-gel maticí.

## 11. Použitá literatura a internetové zdroje

- [1] – DESHMUKH, Kalim; KOVÁŘÍK, Tomáš; KŘENEK, Tomáš; DOCHEVA, Denitsa; STICH, Theresia et al. *Recent advances and future perspectives of sol-gel derived porous bioactive glasses: a review*. Online. RSC Advances. 2020, roč. 10, č. 56, s. 33782-33835. ISSN 2046-2069. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/D0RA04287K>. [cit. 2023-12-08].
- [2] – BAINO, Francesco; FIUME, Elisa; MIOLA, Marta a VERNÉ, Enrica. *Bioactive sol-gel glasses: Processing, properties, and applications*. Online. International Journal of Applied Ceramic Technology. 2018, roč. 15, č. 4, s. 841-860. ISSN 1546-542X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1111/ijac.12873>. [cit. 2023-12-08].
- [3] - WANG, Yudong a CHEN, Xiaofeng. *Facile synthesis of hollow mesoporous bioactive glasses with tunable shell thickness and good monodispersity by micro-emulsion method*. Online. Materials Letters. 2017, roč. 189, s. 325-328. ISSN 0167577X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.12.004>. [cit. 2023-12-08].
- [4] – FAURE, Joël.; DREVET, Richard.; LEMELLE, Arnaud.; BEN JABER, Nader.; TARA, Ahmed. et al. *A new sol-gel synthesis of 45S5 bioactive glass using an organic acid as catalyst*. Online. Materials Science and Engineering: 2015, roč. 47, s. 407-412. ISSN 09284931. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2014.11.045>. [cit. 2023-12-08].
- [5] – SHARMA, Ankur; VAGHASIYA, Kalpesh a VERMA, Rahul Kumar. *Inhalable microspheres with hierarchical pore size for tuning the release of biotherapeutics in lungs*. Online. Microporous and Mesoporous Materials. 2016, roč. 235, s. 195-203. ISSN 13871811. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.08.009>. [cit. 2023-12-08].
- [6] – ZHAO, Tiancong; ELZATAHRY, Ahmed; LI, Xiaomin a ZHAO, Dongyuan. *Single-micelle-directed synthesis of mesoporous materials*. Online. Nature Reviews Materials. 2019, roč. 4, č. 12, s. 775-791. ISSN 2058-8437. Dostupné z: <https://doi.org/10.1038/s41578-019-0144-x>. [cit. 2023-12-08].
- [7] – KOVÁŘÍK, Tomáš; BĚLSKÝ, Petr; KŘENEK, Tomáš; DESHMUKH, Kalim; FOREJTOVÁ, Jana et al. *Sol-gel derived silicate-phosphate glass SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CaO-TiO<sub>2</sub>: The effect of titanium isopropoxide on porosity and thermomechanical stability*. Online. Microporous and Mesoporous Materials. 2024, roč. 374. ISSN 13871811. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2024.113138>. [cit. 2024-05-23]
- [8] – VASYUKOVA, Inna A.; ZAKHAROVA, Olga V.; KUZNETSOV, Denis V. a GUSEV, Alexander A. *Synthesis, Toxicity Assessment, Environmental and Biomedical Applications of MXenes: A Review*. Online. Nanomaterials. 2022, roč. 12, č. 11. ISSN 2079-4991. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/nano12111797>. [cit. 2023-12-08].
- [9] – DESHMUKH, Kalim; MUZAFFAR, Aqib; KOVÁŘÍK, Tomáš; AHAMED, M. Basheer a PASHA, S.K. Khadheer. *Introduction to 2D MXenes: fundamental aspects, MAX phases and MXene derivatives, current challenges, and future prospects*. Online. In: *Mxenes and their Composites*. Elsevier, 2022, s. 1-47. ISBN 9780128233610. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823361-0.00009-5>. [cit. 2023-12-08].
- [10] – LI, Hui; FAN, Rangrang; ZOU, Bingwen; YAN, Jiazhen; SHI, Qiwu et al. *Roles of MXenes in biomedical applications: recent developments and prospects*. Online. Journal of Nanobiotechnology. 2023, roč. 21, č. 1. ISSN 1477-3155. Dostupné z: <https://doi.org/10.1186/s12951-023-01809-2>. [cit. 2023-12-08].

- [11] – NAGUIB, Michael; MASHTALIR, Olha; CARLE, Joshua; PRESSER, Volker; LU, Jun et al. *Two-Dimensional Transition Metal Carbides*. Online. ACS Nano. 2012, roč. 6, č. 2, s. 1322-1331. ISSN 1936-0851. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/nn204153h>. [cit. 2023-12-08].
- [12] – WYATT, Brian C.; ROSENKRANZ, Andreas a ANASORI, Babak. *2D MXenes: Tunable Mechanical and Tribological Properties*. Online. Advanced Materials. 2021, roč. 33, č. 17. ISSN 0935-9648. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/adma.202007973>. [cit. 2023-12-08].
- [13] – ABDOLHOSSEINZADEH, Sina; JIANG, Xiantao; ZHANG, Han; QIU, Jieshan a ZHANG, Chuanfang (John). *Perspectives on solution processing of two-dimensional MXenes*. Online. Materials Today. 2021, roč. 48, s. 214-240. ISSN 13697021. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2021.02.010>. [cit. 2023-12-08].
- [14] – YU, Yadong; ZHOU, Jian a SUN, Zhimei. *Synthesis methods and surface chemistry/functionalization of MXene*. Online. In: *Mxenes and their Composites*. Elsevier, 2022, s. 49-89. ISBN 9780128233610. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823361-0.00003-4>. [cit. 2023-12-08].
- [15] – WANG, D.; JOHNSON, M.; SCHORNACK, A.M. a ZHANG, Q. *Optical and mechanical properties of MXenes*. Online. In: *Mxenes and their Composites*. Elsevier, 2022, s. 131-169. ISBN 9780128233610. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823361-0.00004-6>. [cit. 2023-12-08].
- [16] – NATU, Varun; HART, James L.; SOKOL, Maxim; CHIANG, Helen; TAHERI, Mitra L. et al. *Edge Capping of 2D-MXene Sheets with Poly-anionic Salts To Mitigate Oxidation in Aqueous Colloidal Suspensions*. Online. Angewandte Chemie International Edition. 2019, roč. 58, č. 36, s. 12655-12660. ISSN 1433-7851. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/anie.201906138>. [cit. 2023-12-08].
- [17] – MALEKI, Aziz; GHOMI, Matineh; NIKFARJAM, Nasser; AKBARI, Mahsa; SHARIFI, Esmaeel et al. *Biomedical Applications of MXene-Integrated Composites: Regenerative Medicine, Infection Therapy, Cancer Treatment, and Biosensing*. Online. Advanced Functional Materials. 2022, roč. 32, č. 34. ISSN 1616-301X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/adfm.202203430>. [cit. 2023-12-08].
- [18] – HUANG, Rongkang; CHEN, Xing; DONG, Yuqing; ZHANG, Xingcai; WEI, Yingqi et al. *MXene Composite Nanofibers for Cell Culture and Tissue Engineering*. Online. ACS Applied Bio Materials. 2020, roč. 3, č. 4, s. 2125-2131. ISSN 2576-6422. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/acsabm.0c00007>. [cit. 2024-05-23].
- [19] – HADA, Vaishnavi; MALVI, Deeksha; MILI, Medha; KHAN, Manal M; CHATURVEDI, Gaurav et al. *MXenes: promising 2D materials for wound dressing applications – a perspective review*. Online. Materials Advances. 2022, roč. 3, č. 20, s. 7445-7462. ISSN 2633-5409. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/D1MA01199E>. [cit. 2024-05-23].
- [20] – ZHANG, Yunfei; XU, Zhishan; YUAN, Yue; LIU, Chaoyong; ZHANG, Ming et al. *Flexible Antiswelling Photothermal-Therapy MXene Hydrogel-Based Epidermal Sensor for Intelligent Human–Machine Interfacing*. Online. Advanced Functional Materials. 2023, roč. 33, č. 21. ISSN 1616-301X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/adfm.202300299>. [cit. 2024-05-23].
- [21] – PAN, Shanshan; YIN, Junhui; YU, Luodan; ZHANG, Changqing; ZHU, Yufang et al. *2D MXene-Integrated 3D-Printing Scaffolds for Augmented Osteosarcoma Phototherapy and*

*Accelerated Tissue Reconstruction*. Online. Advanced Science. 2020, roč. 7, č. 2. ISSN 2198-3844. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/advs.201901511>. [cit. 2023-12-08].

[22] – KHAN, Hayat; YARREAMILLI, Aditya S.; D'OLIVEIRA, Adrien; ALFORD, Terry L. et al. *Experimental methods in chemical engineering: X-ray diffraction spectroscopy—XRD*. Online. The Canadian Journal of chemical engineering. 2020, roč. 6, č. 98, s. 1237-1440. ISSN: 0008-4034. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/cjce.23747>. [cit. 2024-05-23].

[23] – ULLMANN, Vojtěch. *Ionizující záření v medicínské diagnostice, v materiálové analýze a v radioterapii nádorových onemocnění*. Online. In: *astronuklfyzika.cz*. Dostupné z: <http://astronuklfyzika.cz/JadRadMetody.htm#2> [cit. 2024-05-23]

[24] – HALLIDAY, David; RESNICK, Robert a WALKER, Jearl. *Fyzika: vysokoškolská učebnice obecné fyziky*. Brno: VUTIUM, 2000. ISBN 80-214-1868-0.

[25] – BAS Rudice s.r.o. *Rentgenové spektrometry ED-XRF – princip*. Online. In: *bas.cz*. Dostupné z: <https://www.bas.cz/rentgenove-spektrometry/xrf-rentgenove-spektrometry.php>. [cit. 2024-05-23]

[26] – HONARY, S a ZAHIR, F. *Effect of Zeta Potential on the Properties of Nano-Drug Delivery Systems - A Review (Part 1)*. Online. Tropical Journal of Pharmaceutical Research. 2013, roč. 12, č. 2, s. 255-264. ISSN 1596-9827. Dostupné z: <https://doi.org/10.4314/tjpr.v12i2.19>. [cit. 2024-05-23].

[27] – UTB VE ZLÍNĚ, FAKULTA TECHNOLOGICKÁ. *Kontrolní a zkušební metody. Kapitola 6 – Termické analýzy*. Online. Dostupné z: [https://ufmi.ft.utb.cz/texty/kzm/KZM\\_06.pdf](https://ufmi.ft.utb.cz/texty/kzm/KZM_06.pdf). [cit. 2024-05-23].

[28] – O'NEILL, M. J. *The Analysis of a Temperature-Controlled Scanning Calorimeter*. Online. Analytical Chemistry. 1964, roč. 36, č. 7, s. 1238-1245. ISSN 0003-2700. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/ac60213a020>. [cit. 2024-05-23].

[29] – OXFORD INSTRUMENTS. *Silicon Drift Detectors Explained*. Online. In: *exinst.com*. Dostupné z: <https://engineering.temple.edu/sites/engineering/files/Oxford%20EDS-%20Silicon%20Drift%20Detectors%20Explained.pdf>. [cit. 2024-05-23].

[30] – PUBCHEM. *PubChem Compound Summary for CID 16211656, Calcium nitrate tetrahydrate*. Online. In: National Library of Medicine. Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Calcium-nitrate-tetrahydrate>. [cit. 2024-05-23].

[31] – PUBCHEM. *PubChem Compound Summary for , Polyethylene Glycol*. Online. In: National Library of Medicine. Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Polyethylene-Glycol>. [cit. 2024-05-23]

[32] – KONG, Eric S.W. *Nanomaterials, Polymers, and Devices*. Online. Wiley Online Library, 2015. ISBN 9780470048061. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/9781118867204>. [cit. 2024-05-23].

[33] – LEVY, David; ZAYAT, Marcos. *Nanoparticles and Composites*. Online. The Sol-Gel Handbook. Wiley Online Library. 2015, roč. 16, č. 7, s. 225-244. ISBN 9783527334865. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/9783527670819>. [cit. 2024-05-23].

[34] – PUBCHEM. *PubChem Compound Summary for CID 6535, Triethyl phosphate*. Online. In: National Library of Medicine. Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Triethyl-phosphate>. [cit. 2024-05-23]

- [35] – PUBCHEM. *PubChem Compound Summary for CID 5590, Triton X-100*. Online. In: National Library of Medicine. Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Triton-X-301>. [cit. 2024-05-23].
- [36] – GAO, Yupeng; WANG, Libo; ZHOU, Aiguo; LI, Zhengyang; CHEN, Jingkuo et al. *Hydrothermal synthesis of TiO<sub>2</sub>/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> nanocomposites with enhanced photocatalytic activity*. Online. *Materials Letters*. 2015, roč. 150, s. 62-64. ISSN 0167577X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.02.135>. [cit. 2024-05-23].
- [37] – LI, Yuan; XU, Donghui; ZHANG, Dehang; WEI, Yuanchi; ZHANG, Ruinan et al. *Study on MnO<sub>2</sub>/MXene-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> composite materials as cathode materials for magnesium batteries*. Online. *RSC Advances*. 2019, roč. 9, č. 58, s. 33572-33577. ISSN 2046-2069. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/C9RA07652B>. [cit. 2024-05-23].
- [38] – MAGNE, Damien; MAUCHAMP, Vincent; CÉLÉRIER, Stéphane; CHARTIER, Patrick a CABIOC'H, Thierry. *Site-projected electronic structure of two-dimensional Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXene: the role of the surface functionalization groups*. Online. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2016, roč. 18, č. 45, s. 30946-30953. ISSN 1463-9076. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/C6CP05985F>. [cit. 2024-05-23].
- [39] – MAHMOUDI, Zahra; TABAIAN, Seyed Hadi; REZAIE, Hamid Reza; MAHBOUBI, Farzad a GHAZALI, Mariyam Jameelah. *Synthesis of Ti<sub>2</sub>AlC & Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> MAX phases by Arc-PVD using Ti-Al target in C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/Ar gas mixture and subsequent annealing*. Online. *Ceramics International*. 2020, roč. 46, č. 4, s. 4968-4975. ISSN 02728842. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.10.235>. [cit. 2024-05-23].
- [40] – RAMIMOGHADAM, Donya; HUSSEIN, Mohd a TAUFIQ-YAP, Yun. *The Effect of Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) and Cetyltrimethylammonium Bromide (CTAB) on the Properties of ZnO Synthesized by Hydrothermal Method*. Online. *International Journal of Molecular Sciences*. 2012, roč. 13, č. 12, s. 13275-13293. ISSN 1422-0067. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/ijms131013275>. [cit. 2024-05-23].
- [41] – DURGALAKSHMI, D.; SUBHATHIRAI, S.P. a BALAKUMAR, S. *Nano-bioglass: A Versatile Antidote for Bone Tissue Engineering Problems*. Online. *Procedia Engineering*. 2014, roč. 92, s. 2-8. ISSN 18777058. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2013.08.288>. [cit. 2024-05-23].
- [42] – BORGES, Roger; OLIVEIRA, Juliana S.S.; QUEIROZ, Antônia P.; ZAMBANINI, Telma; HANASHIRO, Akiko M. et al. *On the structure of Ag-containing sol-gel bioactive glasses: A surface crystal growth of metallic silver removes its network modifier role in the glass structure*. Online. *Open Ceramics*. 2023, roč. 16. ISSN 26665395. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.oceram.2023.100449>. [cit. 2024-05-23].
- [43] – DEY, Pinki; PAL, Sumit Kumar; BANERJEE, Indranil a SARKAR, Ritwik. *Effect of addition of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to the sol-gel synthesized 45S5 bioglass*. Online. *Journal of the Australian Ceramic Society*. 2020, roč. 56, č. 4, s. 1309-1322. ISSN 2510-1560. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s41779-020-00476-y>. [cit. 2024-05-23].