



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

# Inkorporace oxidů těžkých kovů do polymerních nanovláken

## Diplomová práce

*Studijní program:* N3942 – Nanotechnologie

*Studijní obor:* 3942T002 – Nanomateriály

*Autor práce:* **Bc. Stanislav Nevyhoštěný**

*Vedoucí práce:* Ing. Jan Grégr





TECHNICAL UNIVERSITY OF LIBEREC  
Faculty of Mechatronics, Informatics  
and Interdisciplinary Studies ■

# The incorporation of heavy metals oxides into polymeric nanofibres

## Diploma thesis

*Study programme:* N3942 – Nanotechnology  
*Study branch:* 3942T002 – Nanomaterials

*Author:* **Bc. Stanislav Nevyhoštěný**  
*Supervisor:* Ing. Jan Grégr



## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Stanislav Nevyhoštěný**  
Osobní číslo: **M14000218**  
Studijní program: **N3942 Nanotechnologie**  
Studijní obor: **Nanomateriály**  
Název tématu: **Inkorporace oxidů těžkých kovů do polymerních nanovláken**  
Zadávající katedra: **Katedra chemie**

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

1. Rešerše přípravy nano- a mikro-částic oxidů těžkých kovů a technologií elektrospinningu.
2. Experimenty inkorporace oxidů těžkých kovů do polymerních nanovláken.
3. Charakterizace získaných produktů.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

- **BARAKAT, N. A. M. Et al: Polymeric nanofibers containing solid nanoparticles prepared by electrospinning and their applications. Chemical Engineering Journal. 156, 2. 487-495 (2010).**
- **BARAKAT, Nasser A. M., M. F. ABADIR, Faheem A. SHEIKH, Muzafar A. KANJWAL, Soo Jin PARK a Hak Yong KIM, 2010. Polymeric nanofibers containing solid nanoparticles prepared by electrospinning and their applications. Chemical Engineering Journal [online]. 15.1., roč. 156, č. 2, s. 487495 [vid. 24. duben 2014]. ISSN 1385-8947. Dostupné z: doi:10.1016/j.cej.2009.11.018**
- **KOSTAKOVA, E., MESZAROS, L., GREGR, J. Composite nanofibers produced by modified needleless electrospinning. Material letters, Vol. 63, Issue 28, 2009, page 2419-2422.**
- **DENIZ, A.E., CELEBIOGLU, A., KAYACI, F., UYAR, T. Electrospun polymeric nonfibrous composites containing TiO2 short nanofibers. Material Chemistry and Physics. 126, 3, 701-704 (2011)**

Vedoucí diplomové práce:

**Ing. Jan Grégr**

Katedra chemie

Konzultant diplomové práce:

**doc. Ing. Eva Košťáková, Ph.D.**

Katedra netkaných textilií a nanovláknenných materiálů

Ostatní konzultanti:

**Ing. Jiří Chvojka, Ph.D.**

Katedra netkaných textilií a nanovláknenných materiálů

Datum zadání diplomové práce:


**1. října 2015**

Termín odevzdání diplomové práce:

**16. května 2016**

  
prof. Ing. Václav Kopecký, CSc.  
děkan



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

V Liberci dne 1. října 2015

## Prohlášení

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

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

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

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

Současně čestně prohlašuji, že tištěná verze práce se shoduje s elektronickou verzí, vloženou do IS STAG.

Datum: 14.5.2016

Podpis:

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Mylar', written in a cursive style.

## Poděkování

Rád bych na tomto místě poděkoval lidem, bez jejichž spolupráce a kladného přístupu by pro mne bylo dokončení této práce nemyslitelné.

Na prvním místě patří můj vděk vedoucímu práce, panu **Ing. Janu Grégrovi**, za přátelský přístup, rady a podporu všech nápadů.

Děkuji také zaměstnancům katedry netkaných textilií (FT TUL) **Doc. Ing. Evě Košťákové, Ph.D**, **Ing. Jiřímu Chvojkovi, Ph.D**, **Ing. Julii Soukupové**, **Ing. Tomáši Kalousovi**, **Ing. Pavlu Pokornému, Ph.D.** a **Bc. Filipu Sanetrníkovi** za ochotu, spolupráci a konzultace.

Nemalý dík patří také dalším zaměstnancům katedry chemie (FP TUL) **Mgr. Martinu Slavíkovi, PhD**, **Marcele Krejčíkové** a **Haně Šalovské** za asistenci a přátelský přístup při častých návštěvách laboratoře.

Za možnost využití elektronového mikroskopu pro charakterizaci vzorků prášků a vláken děkuji panu **Ing. Pavlu Kejzlarovi, Ph.D** a **Ing. Janě Grabmüllerové**.

Za zapůjčení sady Gamabeta děkuji **Mgr. Jaroslavu Vyskočilovi** ze ZŠ Husova.

Za spolupráci a umožnění experimentů s vizualizací zeslabení ionizujícího záření v reálných podmínkách děkuji **MUDr. Sergii Aksonovovi**.

Nemalý dík patří také mé rodině a přátelům.

## Anotace

V předchozím výzkumu byla potvrzena abnormální efektivita nano a mikro částic sloučenin těžkých kovů pro zeslabení ionizujícího (gamma a rentgenového) záření. Tato práce se proto zabývá vývojem dalších materiálů vhodných pro stejnou aplikaci a zdokonalováním procesu výroby těchto materiálů. Pro tyto účely byly vybrány oxidy prvků z řady lanthanoidů, konkrétně lanthanu, praseodymu, neodymu, gadolinia, holmia, erbia, thulia a lutecia. Tyto oxidy jsou pak doplněny sloučeninami jódu, hafnia, wolframu a bismutu. Materiály jsou vybírány tak, aby dostatečně zeslabovaly ionizující záření až do energie 100 keV. Částice byly produkovány tepelným rozkladem citrátových prekurzorů. Částice, které nebylo možno vyrobit tímto procesem, byly podrobeny mletí v kulovém mlýnku. Pro lepší kontrolu rozměrů anorganických částic byly také provedeny experimenty s produkcí anorganických nanovláken z oxidů lanthanoidů. Částice sloučenin těžkých kovů byly pomocí bezjehlového elektrostatického zvlákňování inkorporovány do nanovláken poly(vinylbutyralu). Vzorky byly charakterizovány pomocí rastrovací elektronové mikroskopie, termální gravimetrické analýzy, energiově disperzní rentgenové spektroskopie a rentgenové fluorescenční analýzy. V závěru bylo provedeno měření zeslabení gamma záření ze vzorku  $^{241}\text{Am}$  (cca 14, 18 a 60 keV fotony).

**Klíčová slova:** radiační ochrana, bezolovnaté materiály, elektrospinning, lanthanoidy, těžké kovy, nanočástice, nanovlákná, nanokompozity

## Abstract

In our previous research, abnormal effectivity of nano and micro particles of heavy metal compounds for ionizing radiation (gamma and x-ray) attenuation was confirmed. The aim of this work is to develop new materials suitable for this application and to perfect the production process. For this purpose, oxides of several elements of lanthanides series were selected – lanthanum, praseodymium, neodymium, gadolinium, holmium, erbium, thulium and lutetium. These oxides are accompanied by compounds of iodine, hafnium, tungsten and bismuth. The materials were selected to sufficiently attenuate ionizing radiation up to the energy of 100 keV. Particles were produced by thermal decomposition of citrate precursors. Particles that can not be produced by this method were ground in a ball mill. For better control of particle dimensions, experiments with production and use of inorganic lanthanide oxides nanofibers were performed. Particles of heavy metal compounds were incorporated into poly(vinylbutyral) nanofibers using a process of needleless electrospinning. Samples were analyzed using scanning electron microscopy, thermal gravimetric analysis, energy dispersive x-ray spectroscopy and x-ray fluorescence analysis. In the end, radiation attenuation experiments were performed, using a gamma radiation from  $^{241}\text{Am}$  sample (about 14, 18 and 60 keV photons).

**Keywords:** radiation protection, lead-free materials, electrospinning, lanthanoides, heavy metals, nanoparticles, nanofibers, nanocomposites



# Obsah

## Table of Contents

1 Úvod.....	10
2 Teoretická část.....	11
2.1 Rentgenovo záření a ochranné prvky.....	11
2.2 Elektrospinning a kompozitní nanomateriály.....	15
2.2.1 Kompozitní nanovlákná.....	15
2.2.2 Radiační chemie polymerů.....	18
2.3 Syntéza anorganických nanočástic.....	21
2.3.1 Sedimentace.....	21
2.3.2 Plasmová modifikace.....	22
2.3.3 Termický rozklad citrátů.....	22
3 Experimentální část.....	24
3.1 Materiál – vybrané sloučeniny.....	24
3.2 Materiál – Příprava nanočástic.....	26
3.2.1 Sedimentace.....	27
3.2.2 Plasmová modifikace.....	27
3.2.3 Tepelný rozklad citrátů.....	29
3.2.4 Elektrospinning.....	33
3.2.5 Jiné zpracování.....	43
3.3 Inkorporace částic do polymerních nanovláken.....	44
3.4 Zeslabení gamma záření při průchodu kompozitní vrstvou.....	48
3.5 Diskuze výsledků.....	55
4 Závěr.....	59
5 Seznam literatury.....	61

# 1 Úvod

Nanomateriály jsou důležitou technologií současné doby. Ačkoli v přírodě byly nanomateriály vždy přítomné, lidstvo se teprve v posledních několika desetiletích postupně učí tyto materiály cíleně vyrábět a využívat pro požadované aplikace. Dobrým příkladem je takzvaný „lotosový efekt“ - hydrofobita povrchu lotosových listů díky nanostruktúře. Stejně pozoruhodný je jev zbarvení motýlých křídel pomocí interference světla. S nanomateriály přicházíme do styku nedobrovolně každý den – v ovzduší se nachází velké množství jemných uhlíkatých nebo oxidických částic vzniklých vulkanickou činností nebo rozsáhlými požáry. Často jsou také vedlejším produktem lidské činnosti (nedokonalé spalování fosilních paliv, průmyslová produkce, uvolňování z jiných materiálů atd.).

V posledních desetiletích se nanomateriálům dostává velké pozornosti a nacházejí použití prakticky ve všech technických disciplínách. Lze je najít v mikro a nano elektronice, polymerních biomateriálech, cílené dopravě léčiv, palivových článcích, polymerních filmech, nanovláčkách, litografii, ochanných pomůckách a mnohých dalších aplikacích. Nejlepších vlastností je však v mnoha případech dosaženo kombinací nanomateriálů s materiály konvenčními, ve většině případů jako maticí pro nanostruktury.

Výzkumy ukazují, že většina kritických změn vlastností materiálu se projeví pod hranicí přibližně 100 nm. Pod tímto rozměrem částic rychle stoupá poměr množství částic na povrchu a uvnitř materiálů. Objevují se tak materiálové vlastnosti, které nejsou pro danou látku typické, jako je vodivost, izolační schopnosti, zvýšení pevnosti nebo elasticity, zlepšení chemické odolnosti nebo zvýšení reaktivity.

Nanokompozity jsou kompozitní materiály, kde alespoň jedna z fází je v řádu nanometrů. Tyto materiály vykazují neobvyklé kombinace vlastností a unikátní možnosti designu nových aplikací. Již v roce 2011 existovalo v tomto oboru přes 18 000 článků a patentů. V dnešní době je již toto číslo přinejmenším pětinasobné.

Nanovlákněné membrány s inkorporovanými nanočásticemi jsou pak extrémním případem, kdy jsou v nanoměřítku matrice i disperzní podíl. Tím získávají tyto textilie vlastnosti, kterých není možné dosáhnout jinou cestou. Tato práce je proto zaměřena na přípravu těchto materiálů pomocí elektrospinningu s nanočásticemi sloučenin těžkých kovů, které dávají výslednému produktu schopnost zeslabení ionizujícího záření. Možné

aplikace těchto materiálů pak jsou radiologické ochranné prvky jako zástěry, pláště, vesty či lokální chrániče. Uplatnění mohou materiály nalézt taktéž při výrobě uniform pro letecký personál, který je pravidelně vystavován zvýšeným dávkám záření.

## 2 Teoretická část

Teoretická část je rozdělena na tři kapitoly. V první kapitole jsou popsány vlastnosti rentgenova a gamma záření a používané ochranné prvky. Druhá kapitola je věnována kompozitním nanovláknovým strukturám a přehledu radiační chemie polymerů. Třetí kapitola je věnována výběru vhodných materiálů a syntéze nanočástic.

### 2.1 Rentgenovo záření a ochranné prvky

Rentgenové paprsky jsou formou elektromagnetického záření stejně jako viditelné světlo, ale s některými rozdílnými charakteristikami. Nejdůležitějším rozdílem je schopnost rentgenových paprsků procházet skrz materiály a zobrazovat tak jejich vnitřní strukturu. Nacházejí tak využití ve zdravotnictví, krystalografii nebo letištním zabezpečení.

Stejně jako v případě záření viditelného, také vlastnosti záření rentgenova jsou dány jeho vlnovou délkou a jí odpovídající frekvenci a přenášené energii. Energie rentgenova záření se typicky pohybuje v rozmezí od 0,1 keV do 100 keV, což odpovídá vlnovým délkám 0,1 až 10 nm. Vlnové délky rentgenova záření jsou kratší než u záření ultra-fialového a většinou delší než u záření gamma. V případě nízkenergetického gamma záření a vysokenergetického rentgenova záření



Obrázek 1: Snímek ruky Roentgenovy manželky, převzato z [www.life.com](http://www.life.com)

může docházet k překryvu spekter a tedy nejasné hranici (z hlediska energie). Rentgenovo i gamma záření jsou tvořena fotony o vlnové délce kratší a energii výrazně vyšší než má viditelné světlo a nejpodstatnější rozdíl mezi těmito dvěma formami ionizujícího záření spočívá v jejich původu. Rentgenové záření je produkováno z katodové trubice za použití vysokého napětí, zatímco gamma záření je vedlejším produktem radioaktivního rozpadu izotopů.

Když byly na konci devatenáctého století rentgenovo záření a radioaktivita objeveny, vědci, lékaři ani domácí kutilové a nadšenci si nijak nelámali hlavu s možnými negativními dopady těchto neviditelných zázraků na lidské zdraví a světlo světa tak spatřily všemožné vynálezy a obskurní použití zmiňovaných záření. Mimo vědeckou a lékařskou sféru bylo záření využíváno například k léčení zhoubných i banálních nemocí, závislostí a impotence, odstraňování nežádoucího ochlupení, tvorbě uměleckých radiogramů nebo v přístrojích pro výběr správné velikosti bot [3]. Trvalo ale takřka dvacet let, než byla British Roentgen Society vydána první (značně benevolentní) pravidla



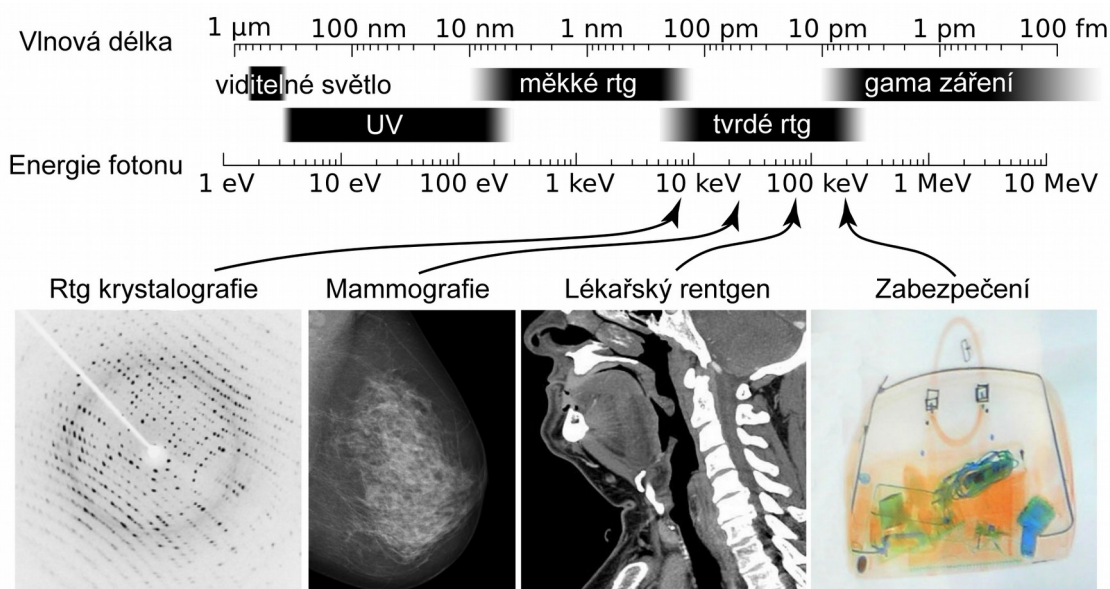
*Obrázek 2: Přístroj pro výběr velikosti bot, převzato z [www.museumofquackery.com](http://www.museumofquackery.com)*

pro práci s tímto zářením, která přijala o několik let později i American Roentgen Ray Society. V dalších letech pak byl vydán první oficiální dokument obsahující standardy pro manipulaci s rentgenovým zářením založené na vědeckých poznatcích.

První ochranné pomůcky pro práci s rentgenovým zářením byly vytvořené z olověných plátů. Tento materiál byl, a dodnes je, levný a efektivní. Jeho použití má však i svá úskalí. Dvěmi hlavními nevýhodami olova jsou jeho velmi vysoká hustota a toxicita. Olověné vesty nebo dvoudílné obleky lehce dosahují hmotnosti přes deset kilogramů a celotělní ochranný oblek dosáhne hmotnosti více než dvojnásobné. V devadesátých letech dvacátého století pak byly vyvinuty obleky z bezolovnatých materiálů, které jsou zhruba o polovinu lehčí než jejich předchůdci a jejich hlavními složkami jsou obvykle sloučeniny bismutu a barya. Bylo provedeno několik studií srovnávající efektivitu bezolovnatých materiálů s olověnými pláty, které prokázaly stejnou účinnost při redukci hmotnosti zhruba o 40 % [4].

Jedním z neefektivnějších materiálů pro tuto aplikaci je v dnešní době Demron®, ze kterého jsou vyráběny obleky pro komplexní ochranu proti radiaci, ohni a chemickým a biologickým vlivům. Materiál je vyroben z polymerní matrice s obsahem sloučenin bismutu, wolframu, barya, bóru, titanu, tantalů a thoria. Jednou ze složek materiálu jsou

také uhlíkové nanotrubičky a podíl nanočástic zmiňovaných prvků. Je to právě materiál Demron®, který dobře ukazuje možnosti využití nanomateriálů a nanokompozitů v ochraně před negativními vlivy na lidské zdraví. Kombinace s polymerní matricí dává materiálu pružnost a pevnost a použití nanočástic sloučenin těžkých kovů poskytuje zvýšení efektivity zeslabení ionizujícího záření [5].



Obrázek 3: Aplikace tenzenového záření, převzato a upraveno z [www.wikipedia.org](http://www.wikipedia.org)

V posledním desetiletí se objevilo značné množství publikací, zabývajících se konstrukcí radiační ochrany z bezolovnatých materiálů. Studie jsou ale ve většině případů zaměřeny na balkový materiál ve formě plátů nebo fólií. Sonsilphong a Wongkasem publikovali v roce 2014 simulace stínění pomocí dvojvrstvy wolframu a bismutu pro záření o energii od 70 do 90 keV. Jejich výsledky ukazují, že při stejné hmotnosti jako olovo je W/Bi dvojvrstva schopna zeslabit záření mnohem lépe [6]. Při stejné efektivitě stínění jako olovo by W/Bi dvojvrstva měla být o 36% lehčí, což odpovídá vlastnostem většiny moderních, bezolovnatých, materiálů pro radiační stínění. Použitím wolframu se zabývá také studie H. M. Soylu z roku 2015 a to ve formě kompozitu polymerní matrice s disperzí ve formě karbidu wolframu [7]. Jejich výsledky ukazují vyšší stínící schopnost než olovo při nižší hmotnosti a flexibilitě materiálu.

Problematice zeslabení ionizujícího záření nanočásticemi se ale věnuje pouze malé množství publikací. Všechny studie se ale v zásadě shodují a potvrzují výrazně vyšší efektivitu nanočástic ve srovnání s balkovým materiálem nebo mikročásticemi. Jaewoo

Kim se svými kolegy publikovali v roce 2014 studii zabývající se porovnáním schopnosti zeslabit gamma záření ze vzorku  $^{133}\text{Ba}$  (356 keV fotony) pro mikro a nanočástice organických sloučenin wolframu Nano-W, ve které potvrdily až o 75% větší efektivitu nanočástic [8]. Jejich výsledky jsou navíc v dobré shodě s Monte Carlo N-Particle simulacemi. Výzkum profesora Mortazaviho z roku 2013 se taktéž věnoval srovnání zeslabujících schopností nanočástic sloučenin wolframu, tentokrát ve formě oxidu s vrstvou polyvinylchloridu. Porovnány byly nanočástice v rozměru 20 až 100 nm s mikročásticemi do 20  $\mu\text{m}$ . Testování bylo prováděno s kompozitními polymerními fóliemi s obsahem oxidu wolframu 20%, 50% a 60%. Stejně jako v předchozí zmiňované publikaci, i tento výzkum prokázal významně vyšší zeslabovací schopnost nanočástic [9].

Běžný model zeslabení ionizujícího záření v materiálu počítá s hmotnostním koeficientem zeslabení, který je přímo odvozen od chemického složení materiálu. Tato veličina popisuje účinnost zeslabení záření (obecně jakéhokoli) při průchodu látkou. Vynásobením hmotnostního koeficientu zeslabení hustotou materiálu získáme koeficient lineární, který vyjadřuje zeslabovací schopnost materiálu v závislosti na jeho síle. Samotné zeslabení záření je potom počítáno dosazením koeficientu do Beer-Lambertova zákona,  $I/I_0 = \exp[-\mu x]$ , kde  $I_0$  je počáteční intenzita záření,  $I$  intenzita prošlého záření,  $\mu$  lineární koeficient zeslabení a  $x$  síla materiálu [10]. Hodnoty hmotnostních a lineárních koeficientů zeslabení pro jednotlivé prvky a vybrané sloučeniny jsou dohledatelné v databázích Národního institutu standardů a technologií v Gaithersburgu v Marylandu [11]. Protože poskytované hodnoty nejsou experimentální, ale vypočtené, je také možné vygenerovat požadovaný koeficient pro téměř libovolnou sloučeninu [12].

Pouze velmi malé množství studií se zabývá mechanismem pozorovaného jevu u nanočástic. Nambiar a Yeow ve své studii z roku 2012 uvádí, že třemi hlavními způsoby interakcí vysokoenergetických fotonů jsou Comptonův rozptyl, fotoelektrický jev a tvorba elektron-pozitronového páru [13]. Minimální energie fotonu pro tvorbu elektron-pozitronového páru je teoreticky 1,022 MeV [14], v praxi je ale potřebná energie několikanásobně vyšší. Fotony s takto vysokou energií se ale v medicíně, analytických metodách a bezpečnostních zařízeních běžně nepoužívají a vznik elektron-pozitronového páru tedy není v dané aplikaci možným mechanismem zeslabení záření. Badawy srovnával ve své studii z roku 2015 běžné olověné stínění s kompozitním

materiálem z magnetitových nanočástic a PVA, přičemž potvrdil zvýšenou účinnost nanočástic [15]. Jako jedno z odůvodnění uvádí rozptyl na velkém množství rozhraní v materiálu, které je dané měrným povrchem nanočástic. Jedním z uváděných mechanismů zeslabení může údajně být také produkce Augerových elektronů [16]. Vzhledem k velmi malé pravděpodobnosti emise elektronů tohoto typu bude ale efekt pravděpodobně minimální nebo zanedbatelný. Předpokládá se tedy, že při nižších energiích záření bude dominantním mechanismem zeslabení Comptonův rozptyl (neelastický rozptyl na atomech) a rozptyl na velkém povrchu nanočástic.



## 2.2 Elektrospinning a kompozitní nanomateriály

Elektrospinning je metoda produkce nanovláken z polymerních roztoků nebo tavenin pomocí elektrických sil. Základní kámen k této metodě položil již v 16. století William Gilbert, který studoval deformaci kapek vody v elektrickém poli. K tomuto experimentu využíval kousek elektrostaticky nabitého jantaru.

Metoda pak zaznamenala další rozvoj až na přelomu devatenáctého a dvacátého století, kdy se také objevily první patenty a aplikace. První experimentální zařízení se typicky skládala z injekční stříkačky s jehlou připojenou ke zdroji vysokého stejnosměrného napětí a uzemněného kolektoru. V dnešní době existuje mnoho variant této metody, pomocí kterých lze získat vlákna s nepřeberným množstvím specifických vlastností.

### 2.2.1 Kompozitní nanovlákná

V posledních desetiletích zaznamenala produkce nanovláknenných struktur pomocí elektrospinningu velké pokroky. Díky jednoduchosti procesu, nepřebernému množství zvláknitelných materiálů a unikátním vlastnostem se dostává velké pozornosti jak technologii, tak výsledným produktům. Mnoho výzkumných týmů se zabývá různými modifikacemi této techniky pro dosažení vyššího množství zarovnaných vláken, jejich specifické morfologie nebo funkcionalizace. Uplatnění v této aplikaci nacházejí často anorganická aditiva, která lze přidávat ke zvlákněvanému polymeru ve formě částic (prášků) nebo roztoků (podmínkou je rozpustnost ve stejném rozpouštědle jako polymer). Obecně platí základní chemické pravidlo: podobné reaguje s podobným – přidavkem anorganických částic dostaneme částice obalené polymerem, přidavkem organometalických sloučenin dostáváme mnohem více provázanou strukturu vláken a aditiv. V případě nerozpustných částic a koloidů je možnost jejich imobilizace ve vláknenné struktuře ovlivněna zejména jejich velikostí. Menší, ale nezanedbatelný, vliv mají na proces také další fyzikální vlastnosti jako hustota a povrchové napětí.

V případě látek rozpustných ve stejném rozpouštědle jako polymer, nastávají změny zejména viskozity, povrchového napětí a vodivosti (pro disociující látky) roztoku, což významně ovlivňuje parametry elektrostatického zvláknování. Nerozpustné částice ovlivňují tyto vlastnosti typicky pouze v omezené míře oproti látkám rozpuštěným. Obecně lze říci, že s klesajícími rozměry dispergovaných částic se zvyšuje při stejné koncentraci efekt na fyzikální vlastnosti roztoku. Vodivost roztoku bude ovlivněna

zejména v případě disperze nanočástic kovů, kterými jsou velmi často zlato a stříbro.

Barakat se svým týmem vydali v roce 2010 studii zabývající se zvlákněním směsí polymerních roztoků s koloidními roztoky a disperzemi anorganických látek [18]. Zkoumána byla možnost imobilizace částic octanu stříbrného (AgAc), nitridu bóru (BN), hydroxyapatitu (HAp) a čistých kovových nanočástic (Zn, Co, Ti) do nanovláken polyvinylalkoholu (PVA), polykaprolaktonu (PCL), polylaktidu (PLLA), polyuretanu (PU) a polyvinylacetátu (PVAc). Zvláknění koloidních roztoků bylo prováděno z jehly na válcový kolektor při napětí 20 kV a vzdálenosti ke kolektoru 15 cm.

Studie ukázala, že ke zvlákněvanému polymeru lze přidat částice malých rozměrů (záleží také na hustotě materiálu částic) aniž by se výrazně měnily podmínky procesu. Množství takto přidaných částic se pro zkoumané polymery výrazně nelišilo a maximální testované množství bylo 15 hm% vzhledem k roztoku polymeru, což znamená více než 1:1 vzhledem k polymeru samotnému. Elektrostatické zvláknění nijak neovlivňuje chemické složení polymeru ani aditiv. Pro zvláknitelnost je důležité, aby si roztok s částicemi zachovával charakteristiky koloidního roztoku – zeta-potenciál by měl být záporný s co největší absolutní hodnotou.

Khanlou a jeho tým vydali v roce 2015 studii zaměřenou na produkci kompozitních vláken polymethylmethakrylátu s dispergovanými nanočásticemi oxidu železitého [21]. Průměrná velikost nanočástic byla 5 nm a jejich podíl v polymerním roztoku byl 5 %. Zvláknění bylo provedeno z jehly se vzdáleností ke kolektoru 15 cm při koncentraci polymeru 15 % v dimethylformamidu. Přídavkem nanočástic bylo dosaženo zlepšení mechanických vlastností a výsledný kompozitní materiál byl charakterizován jako paramagnetický. Magnetickým nanovláknům je věnována velká pozornost ve zdravotnictví, kde je lze použít ve zobrazovacích technikách a terapii.

Kuriózní, ale velmi zajímavou technikou výroby magnetických nanovláken je také magnetospinning, metoda představená v roce 2015 A. Tokarevem a jeho kolegy [22]. Metoda je založená na kombinaci ferrofluidu (suspenze stabilizovaných feromagnetických nanočástic v oleji) a polymeru. Tato metoda vychází z techniky drawingu – tažení vláken pomocí jehly nebo kapiláry. Kapka směsi polymeru a nanočástic je z konce jehly přitáhuta k magnetu na okraji rotujícího disku. Diagonálně naproti magnetu je umístěna cívka, na kterou jsou vznikající vlákna navijena. Polymer s ferrofluidem je od jehly odtažen k magnetu, čímž se začne vytahovat stále se ztenčující vlákno. Výhodou této metody je možnost zvláknění

polymerů nezláknitelných elektrospinningem. Typickým příkladem je Teflon® a některé biopolymery.

Častou anorganickou příměsí v polymerních nanovlákních vyrobených technologií elektrospinningu jsou částice hydroxyapatitu (HAp). Hydroxyapatit nachází díky biokompatibilitě, bioaktivitě a osteokonduktivitě široké uplatnění v medicíně. Ve svém výzkumu inkorporovali Barakat a jeho tým částice hydroxyapatitu do nanovláken poly(vinyl alkoholu) a polyuretanu (PU). Byly testovány obsahy částic od 3 do 7 % v polymerních roztocích 9 % PVA ve vodě a 10 % PU v 7:3 dimethylformamidu (DMF) s acetonem.

Venugopal se svými kolegy se ve studii z roku 2008 věnoval využití kompozitních nanovláken s hydroxyapatitem pro výrobu scaffoldů pro tkáňové inženýrství [23]. Ve svých experimentech zvláknňovali 7 % roztok polykaprolaktonu (PCL) ve směsi methanolu a chloroformu v poměru 1:3 s přidavkem 7 % nanočástic hydroxyapatitu se střední velikostí částic 32 nm. Tým testoval také zvláknňování směsi PCL, HAp s kolagenem. Zvláknňovaný roztok obsahoval 2 % PCL, 2 % HAp a 4 % kolagenu v trifluorethanolu. Směsi byly zvláknitelné z jehly při napětí 13 kV a vzdálenosti ke kolektoru 12 cm. Výzkum byl zaměřen na efekt přidání kolagenu na růst osteoblastů. Bylo zjištěno, že přidavek kolagenu podporuje růst osteoblastů ve srovnání s materiálem PCL+HAp.

Jiná z prací Barakata a kolektivu z roku 2009 se zabývala jevem „pavoučích sítí“ při zvláknňování polymerních roztoků s rozpuštěnými anorganickými solemi [24]. Testováno bylo zvláknňování 10 % polymerních roztoků PVA ve vodě, PU ve směsi 1:1 tetrahydrofuranu (THF) a DMF a Nylonu 6 ve směsi 4:1 kyseliny mravenčí a octové. Přidanými anorganickými solemi byly chlorid sodný (NaCl), bromid draselný (KBr), chlorid vápenatý (CaCl<sub>2</sub>) a kyselina hexachloroplati-ničitá. Použity byly 10 % roztoky polymerů a koncentrace anorganických solí byla volena mezi 0,5 a 2,5 %. Bylo zjištěno, že roztoky s koncentrací anorganických solí nad 1,5 % jsou již prakticky nezláknitelné. Z důvodu zvýšené vodivosti roztoků začne místo elektrospinningu docházet k elektrosprayingu – místo vláken vznikají kapénky. Všechna vyrobená vlákna byla navzdory použití polyuretanu hydrofilní.

## 2.2.2 Radiační chemie polymerů

Účinky ionizujícího záření na polymerní materiály mohou být dva: záření může polymery buď degradovat nebo naopak zlepšit jejich mechanické vlastnosti (sítování). V oblasti nukleární energie je mnoho aplikací pro plasty a je tedy žádoucí znát následky dlouhodobého vystavení polymerních materiálů ionizujícímu záření a mít k dispozici data o životnosti materiálů v těchto podmínkách. Ačkoli reakci polymerů na ionizující záření se dostalo více pozornosti než nízkomolekulárním látkám, zkoumané mechanismy reakcí jsou fundamentálně stejné. Změny ve struktuře polymerů, jakkoli malé, mají velmi výrazný efekt na vlastnosti materiálu jako celku.

Výzkumu s ionizujícím zářením se již od jeho objevu věnovala řada vědců i nadšenců. První experimenty s organickými látkami byly publikovány již ve dvacátých letech dvacátého století. Experimenty zahrnovaly jednoduché uhlovodíky jako metan, ethylen, acetylen a další. Práce byly publikovány nezávisle na sobě ve Spojených státech amerických a Belgii a jako zdroje záření (alfa) při nich bylo používáno radonu. Ve třicátých letech bylo objeveno, že rentgenové, gamma a neutronové záření může iniciovat polymeraci některých jednoduchých monomerů. Nové poznatky přineslo také ozařování polymerů elektronovým paprskem (zejména pro studium difrakce elektronů). Omezením však byla nedostupnost dostatečně silných zdrojů záření. V padesátých letech pak došlo díky lepší dostupnosti zdrojů záření k rozvoji nových vědních disciplín spojených s organickou chemií, fyzikální chemií a fyzikou pevných látek.

Díky charakteristice gamma a rentgenového záření lze jejich účinek na polymerní materiály dobře chápat a popsat. Společnou vlastností těchto záření je vysoká energie fotonů, vyšší než vazebná energie elektronu k jádru nebo sousedících atomů, ale nižší než energie potřebná k rozrušení atomového jádra.

Nejčastější reakcí vyvolanou účinky těchto záření je ionizace – proces, kdy vysokoenergetický foton vyrazí elektron z valenční vrstvy. Záření může elektrony také pouze excitovat do vyššího energetického stavu. Fotony jsou hmotou také rozptylovány a je generováno sekundární (charakteristické) rentgenové záření. Elektrony uvolněné při ionizaci mohou také mít dostatečnou energii pro vyvolání sekundární emise v sousedních atomech. Část absorbované energie se přemění v teplo. Použitím jiného vysokoenergetického záření lze vyvolat i změny v jádře atomu. Nezávisle na typu záření je však důležitá celková energie absorbovaná materiálem.

Molekuly polymerů jsou vlivem ionizace nebo excitace elektronu nestabilní, což

vede ke zvýšené reaktivitě a rekombinaci jednotlivých makromolekul nebo degradaci polymeru. Molekuly vzniklé rekombinací nestabilních molekul mohou být stejně nestabilní a způsobit tedy řadu dalších reakcí. Každý vzniklý iontový pár tedy může modifikovat velké množství molekul. Produktem většiny procesů jsou radikálové reakce. Reakce vyvolané ozařováním polymerů mohou být oxidace, halogenace, nitrace, dekarboxylace, změny v isomerii, dimerizace a degradace v závislosti na typu ozařované látky. Podle zákonů termodynamiky by pak měla všechna místa vzorku absorbovat energii rovnoměrně. Nicméně pokusy ukázaly že absorpce energie je silně selektivní a neprobíhá vždy podle očekávání. V lineárních uhlovodících dochází k rozpadu vazby C-H častěji než vazby C-C navzdory tomu, že vazba C-C má nižší energii. Důležitým jevem je ochranný efekt (sponge effect), který je dobře patrný např. u benzenu, který je velmi odolný radiaci díky rezonanční struktuře v molekule. Naopak přítomnost halogenů zvyšuje citlivost molekuly. Nejčastějšími jevy pozorovanými při ozařování polymerů jsou produkce plynů (zejména vodík), vznik dvojných vazeb, přerušení C-C vazby (vznik nízkomolekulárních organických látek) a radikálová rekombinace (vznik makromolekulárních látek s výrazně změněnými mechanickými vlastnostmi – nerozpustnost, netavitelnost).

Ačkoli reakce vyvolané působením záření na materiál nemusí být známé nebo objasněné, lze je kvantifikovat pomocí veličiny zvané radiačně chemický výtěžek, označovaný jako G hodnoty. G hodnoty vyjadřují počet změn vyvolaných v objemu materiálu v závislosti na absorbované energii – typicky počet změn na 100 eV. Použití této veličiny navíc nepředpokládá, že všechna absorbovaná energie se projeví změnou struktury materiálu a zahrnuje tedy i jevy jako tepelné ztráty. Například v případě vzduchu je ke vzniku iontového páru potřeba energie 34 eV. G hodnota pro vzduch je tedy zhruba 2,9.

Pro výběr polymeru pro použití v kompozitním materiálu pro stínění radiace je důležité znát vliv ionizujícího záření na konkrétní materiály. V ozařovaném materiálu ale nedochází pouze k jednomu z výše zmiňovaných jevů, nýbrž ke všem najednou v různých poměrech. V literatuře jsou zvláště udávány G hodnoty pro síťování ( $G_x$ ) a rozpad ( $G_s$ ) polymerních řetězců. Některé zdroje uvádějí také G hodnoty pro vznikající vedlejší produkty (plyny). G hodnoty pro vybrané polymery jsou vypsány v tabulce 1.

Polymer	$G_x$	$G_s$	$G_{\text{produkty}}$
LDPE	0,8 – 1,25	0,4 – 0,5	2,4 – 4 (H <sub>2</sub> )
LLDPE	0,7 – 2,5	0,4 – 0,5	2,4 – 4 (H <sub>2</sub> )
HDPE	0,3 – 1,25	0,4 – 0,5	2,4 – 4 (H <sub>2</sub> )
PVC	0,3 – 1,25	--	0,4 (H <sub>2</sub> ), 13 (HCl)
PP	0,9	0,6	2,5 (H <sub>2</sub> ), 0,1 (CH <sub>4</sub> )
PVAc	0,26	0,03	0,64 (H <sub>2</sub> ), 0,35 (CH <sub>4</sub> ), 0,2 (CO), 0,07 (CO <sub>2</sub> )
PS	0,02 – 0,05	0,01 – 0,02	0,025 (H <sub>2</sub> )
Nylon 6,6	0,5	0,7	-
Nylon 6,10	0,62	0,76	-
PMMA	-	1,8	2,0 (CO <sub>2</sub> , CO, H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> )
PET	2,3	0,07	0,25 (CO <sub>2</sub> , CO, H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> )

*Tabulka 1: G hodnoty pro vybrané polymery*

## 2.3 Syntéza anorganických nanočástic

Nanočástice existují stejně dlouho jako samotný vesmír. Teprve v posledních desetiletích jsou ale vyvíjeny metody pro syntézu nanočástic s kontrolovatelným tvarem, velikostí a vlastnostmi. Nanočástice lze v závislosti na materiálu vyrobit nepřeberným množstvím metod.

### 2.3.1 Sedimentace

Pravděpodobně nejjednodušší metodou přípravy nanočástic je separace pomocí unášení proudem vzduchu. Jemnější částice jsou unášeny dále a jsou tedy fyzicky odděleny ze směsi. Nanočástice lze touto metodou izolovat téměř z jakéhokoli práškového vzorku. Izolace rozptýlených nanočástic z plynu však může být velmi náročná a vyžaduje přísné dodržování bezpečnostních předpisů. Obdobou této metody je pak sedimentace částic v kapalině. Větší částice sedimentují mnohem vyšší rychlostí, jak udává Stokesova rovnice,

$$v = \frac{1}{18} \cdot \frac{(\rho_1 - \rho_2) \cdot g \cdot d^2}{\eta}$$

kde  $\rho_1$  a  $\rho_2$  jsou hustoty disperzního podílu a disperzního prostředí,  $g$  tíhové zrychlení,  $d$  průměr částice a  $\eta$  viskozita kapalné fáze. Pomocí tohoto obecného vztahu lze jednoduše spočítat, jakou rychlostí a jak dlouho budou částice kterého průměru klesat ke dnu nádoby. Ze vztahu je patrné, že s klesající velikostí částic se s druhou mocninou snižuje rychlost sedimentace. V tabulce C jsou zaznamenány vypočtené hodnoty pro oxid gadolinitý ve vodě. Hustota oxidu gadolinitého je 7,41 g/cm<sup>3</sup>.

d	v [m/s]	1 m	10 cm
100 μm	3,60E-02	28,08 seconds	2,81 seconds
10 μm	3,60E-04	46,8 minutes	4,68 minutes
1 μm	3,60E-06	78 hours	7,8 hours
100 nm	3,60E-08	10,83 months	1,08 months
10 nm	3,60E-10	90,28 years	9,03 years

Tabulka 2: Výpočet sedimentační rychlosti ze Stokesovy rovnice

Z vypočtených hodnot je vidět, že separovat nanočástice z disperze je samotnou sedimentací prakticky nemožné. Použitím centrifugy je ale možné několikasetnásobně zvýšit hodnotu tíhového zrychlení, čímž dojde k významnému zkrácení sedimentačního času. 100 nm částice budou v těchto podmínkách (20 000g; ~ 200 000 m/s) klesat

rychlostí  $7,2 \times 10^{-03}$  m/s, tedy 100 000 krát rychleji než vlivem pouze gravitačního zrychlení. Špičkové ultracentrifugy pak mohou dosahovat zrychlení až 10 000 000 m/s.

### 2.3.2 Plasmová modifikace

Povrchová modifikace pomocí plasmy je efektivní metoda modifikace povrchů, použitelná pro velké množství materiálů. Využití nachází v plasmovém leptání a naprašování, plasmové depozici, polymeraci, sprayingu a dalších. Unikátní vlastností této metody je možnost selektivně modifikovat povrch materiálu bez ovlivnění vnitřní struktury. Umožněno je tak využití současných materiálů v nových aplikacích [25].

V případě anorganických práškových materiálů snižuje modifikace povrchu pomocí atmosférické nebo kyslíkové plasmy sklon částic agregovat. Samotná modifikace práškového materiálu je ale problematická právě kvůli silné agregaci nejmenějších částic. Aby došlo k rozbití již vzniklých agregátů, musí být povrch každé z částic vystaven působení plasmy [26]. Plasmovou modifikaci práškových vzorků lze provádět v reaktoru s fluidním ložem, kde jsou částice nejprve smíseny s tekutinou pod vysokým tlakem. V tomto reaktoru pak mohou být vystaveny působení plasmy všechny částice.

### 2.3.3 Termický rozklad citrátů

Tato metoda je ve velkém množství publikací zmiňována jako relativně jednoduchá, efektivní a praktická technika pro syntézu nanostrukturovaných, homogenních oxidických materiálů. Metoda je založena na principech chemie výbušnin. Využíváno je při ní reakce tří základních složek: paliva, oxidačního činidla a zdroje kovových iontů.

Syntéza je odvozena od Pechiniho metody, což je původně metoda nanášení dielektrických vrstev titanátů a niobátů olova a kovů alkalických zemin při výrobě katalyzátorů [27]. Metoda byla později přizpůsobena pro výrobu vysoce dispergovaných oxidických částic. V původní podobě této metody jsou soli nebo alkoxydy smíchány se směsí kyseliny citronové a ethylen glykolu. Při zahřívání nad teplotu 100 °C pak iniciuje polykondenzaci a vznik citrátového polymerního gelu. Při překročení teploty 400 °C pak dojde k pyrolýze polymerní matrice. Dalším zahříváním pak dochází k formaci oxidů a odstranění zbývajících organických látek.

Ve studii, kterou publikovali v roce 2013 Rai a jeho tým, byly připraveny hexaferity dopované ionty hliníku, stroncia a lanthanoidů. Syntéza byla provedena smísením koncentrovaných roztoků dusičnanů těchto kovů s kyselinou citronovou v poměrech 2:1 až cca 20:1. Přidáním roztoku amoniaku pak bylo způsobeno samovznícení směsi



a vzniklý práškový vzorek byl kalcinován při teplotě 1100 °C po dobu 12 h pro získání čisté hexaferitové fáze. Velikost výsledných částic se pohybovala mezi 90 až 150 nm.

Studie z roku 2014 od K. C. Anjaneya se zabývá syntézou směsných oxidů lanthanoidů jako elektrolytů pro pevné palivové články [29]. Ve svých experimentech použili směs dusičnanů lanthanoidů a kyseliny citronové s poměrem kovových iontů a kyseliny citronové 1:2. Zahříváním této směsi na 80 °C pak byl získán gel, který byl při dalším ohřevu na 300 a následně až na 500 °C rozložen a zoxidován. Výsledným produktem pak byly směsné oxidy lanthanoidů s velikostí zrn 16 až 24 nm. Z prášků byly ale lisovány peletky a nelze tedy říci do jaké míry tvořily vzorek agregáty a aglomeráty.

Idrees a jeho kolegové publikovali v roce metodu přípravy oxidu železito lanthanitého s perovskitovou strukturou. Citrátový prekurzor byl připraven smícháním 0,1 M roztoků (200 ml) dusičnanů železitého a lanthanitého s 0,1 M roztokem (500 ml) kyseliny cironové. Celkový poměr kovových kationtů a kyseliny citronové byl tedy 4:5. Po vysušení byl vzniklý gel zahříván a při teplotě 150 °C bylo pozorováno samovznícení směsi a velmi intenzivní (popisovaná jako explozivní) exotermická reakce. Produkt byl následně rozdrcen ve třecí misce a byl dále zahříván až na teplotu 800 °C. Velikost zrn výsledného produktu byla od 12 do 43 nm.

Xie a jeho tým publikovali v roce 2010 svou studii teploty karbonizace na strukturu směsného oxidu zirkonia a ceru. Citrátový prekurzor byl syntetizován smícháním roztoků kyseliny citronové a dusičnanů ceritého a zirkoničitého (Ce:Zr = 4:1) tak, že poměr molárních množství kyseliny citronové a kovových iontů byl 2:1. Vysoušením při teplotě 110 °C byl pak získán práškový citrátový prekurzor. Důležitým mezikrokem v této metodě byla následná karbonizace v dusíkové atmosféře po dobu tří hodin. Poté byla provedena kalcinace vzorku na vzduchu při teplotě 400 °C. Velikost takto získaných částic byla zhruba 50 nm a vzorek byl téměř monodisperzní. Studie se věnovala také vztahu mezi teplotou karbonizace v dusíkové atmosféře a velikostí aglomerátů ve výsledném vzorku. Bylo zjištěno, že aglomeráty se tvoří převážně při nižších teplotách a s vyšší teplotou při karbonizaci se velikost aglomerátů snižuje.

### 3 Experimentální část

V experimentální části je prvním krokem výběr vhodných sloučenin dle několika kritérií. Další část je věnována přípravě těchto sloučenin ve formě nanočástic a jejich charakterizaci pomocí zetasizeru a rastrovacího elektronového mikroskopu. Vzhledem k postupu přípravy, který vyloučil výskyt jiných prvků než ve výchozích sloučeninách, nebylo nutno využívat kvalitativní analýzy jednotlivých práškových materiálů. Následně byly pomocí DC a AC elektrospinningu zvlákněny disperze připravených částic v polymerních roztocích a vzniklé vlákenné vrstvy byly podrobeny analýze rastrovací elektronovou mikroskopií, tentokrát ve spojení s energiově disperzní rentgenovou analýzou (EDS). Útlum gama záření byl u kompozitních nanovláknenných vrstev testován pomocí soupravy ČEZ Gamabeta 1995. Závěrem experimentální části je pak diskuse výsledků a návrh dalšího postupu práce.

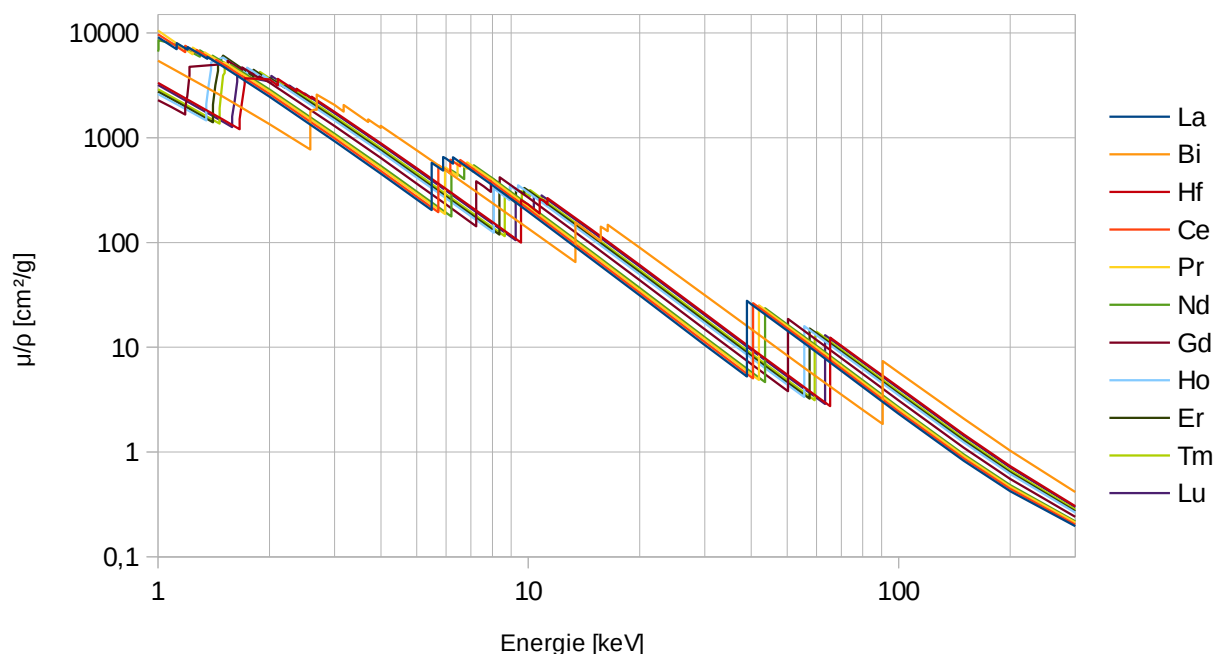
#### 3.1 Materiál – vybrané sloučeniny

Látka	hustota [g/cm <sup>3</sup> ]	cena [kč/100g]
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,51	2 000
Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	6,50	7 000
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,24	5 500
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,41	5 900
Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,41	24 000
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,64	16 800
Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,60	102 600
Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,42	248 000
HfO <sub>2</sub>	9,68	7 600
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,90	11 400

*Tabulka 3: Hustota a cena použitých sloučenin dle Sigma-Aldrich*

Při výběru materiálů částic anorganických sloučenin byly rozhodujícími faktory atomové číslo, hustota, hmotnostní koeficient zeslabení ionizujícího záření, dostupnost, cena a možnost zpracování. Atomové číslo, a tedy i od něj odvozený hmotnostní a lineární koeficient zeslabení, byly voleny tak, aby bylo dostatečně pokryto celé spektrum energií rentgenového záření až do 100 keV, jak je zobrazeno v Diagram 1. Hustota zvolených materiálů se pohybuje od 6,5 do 9,7 g/cm<sup>3</sup> (viz Tabulka 3). Ceny výchozích materiálů pro zvolené sloučeniny se taktéž pohybují ve velkém rozpětí, od zanedbatelných cen kyseliny citronové a denaturovaného ethanolu až po desetitisícové ceny za gramy oxidů lutecia a thulia.

## Hmotnostní koeficient zeslabení



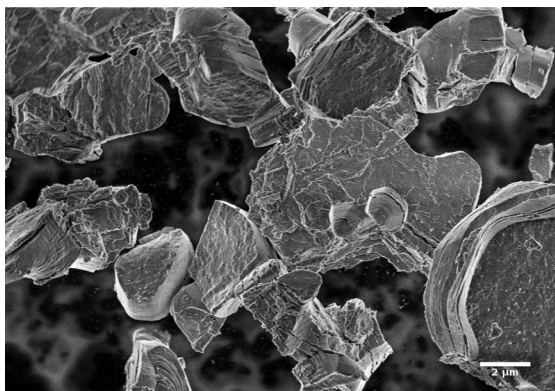
*Diagram 1: Hmotnostní koeficient zeslabení ionizujícího záření pro vybrané prvky*

Oxid hafničitý a oxid bismutitý byly zakoupeny od společnosti Sigma-Aldrich®. Oxidy lanthanoidů byly dodány firmou Crytur s.r.o., která se zabývá produkcí monokrystalů a byla tedy předpokládána vysoká čistota chemikálií, které byly dále použity bez přečišťování. Zpracovatelnost materiálů je zhruba stejná pro všechny oxidy lanthanoidů. Oxid bismutitý je zpracovatelný obdobně, nicméně vyžaduje důslednější dodržování reakčních podmínek. Oxid hafničitý je takřka nereaktivní a prakticky může být pouze pomalu rozpouštěn v kyselině fluorovodíkové. Metody zpracování byly vybrány tak, aby manipulace s látkami byla co nejjednodušší a nejbezpečnější.

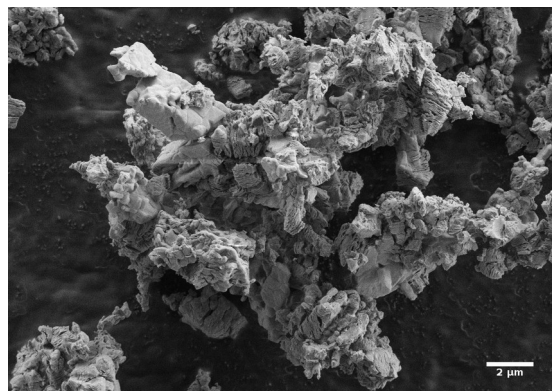
Z polymerních materiálů byly použity poly(vinyl butyral) Mowital® B60T a poly(vinyl alkohol) Mowiol®, oba od výrobce Kuraray America, Inc. Všechny ostatní použité látky byly laboratorní kvality.

## 3.2 Materiál – Příprava nanočástic

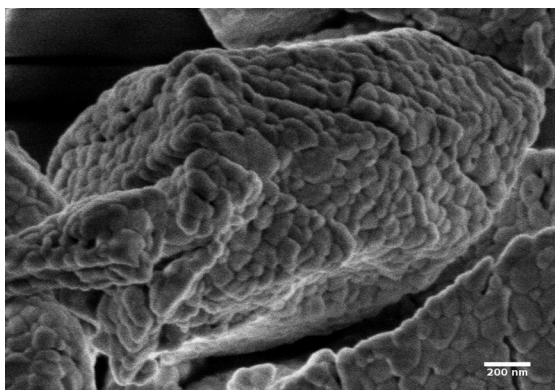
Pro výrobu nanočástic byly zvoleny metody sedimentace, plasmové modifikace a tepelný rozklad citrátových prekurzorů. Byly také provedeny experimenty s produkcí krátkých keramických nanovláken namísto nanočástic za použití experimentálních metod elektrospinningu. Všechny výchozí materiály byly v podobě částic s velikostí v řádu jednotek až desítek mikrometrů.



Obrázek 4: Částice oxidu lanthanitého



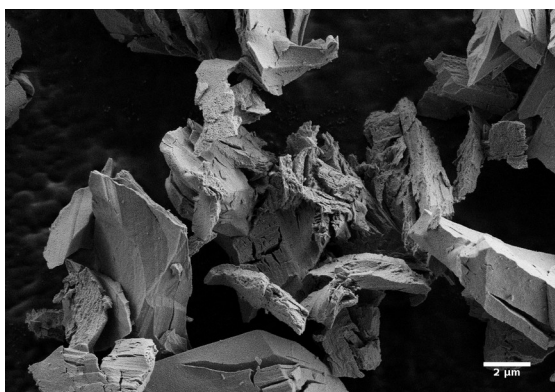
Obrázek 5: Částice oxidu neodymitého



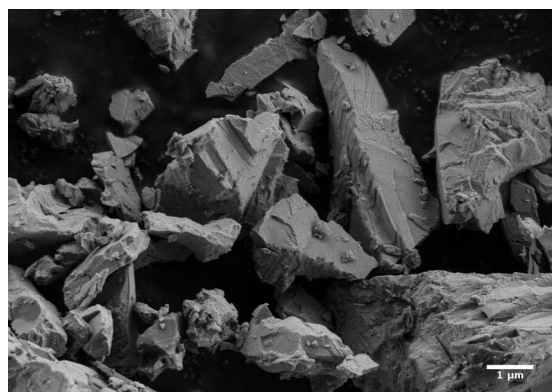
Obrázek 6: Částice oxidu gadolinitého



Obrázek 7: Částice oxidu holmitého



Obrázek 8: Částice oxidu erbitého



Obrázek 9: Částice oxidu hafničitého

### 3.2.1 Sedimentace

První zvolenou metodou produkce nanočástic byla sedimentace ve vysoké skleněné trubici o průměru 10 mm. Do této trubice bylo pomocí nálevky převedeno 60 ml disperze 0,5 g práškového vzorku v destilované vodě. Dispergace byla provedena pomocí ultrazvuku po dobu 30 sekund. Rychlost sedimentace byla odhadnuta podle Stokesova vztahu. Aparatura pak byla ponechána k sedimentaci po dostatečně dlouhou dobu tak, aby všechny částice větší než 1  $\mu\text{m}$  klesly alespoň o 30 cm (1 až 2 dny). Poté byla přítomnost částic v různých částech trubice zkoumána pomocí Tyndallova jevu. V případě přítomnosti velmi jemných částic v disperzi (resp. koloidním roztoku) v něm je zviditelněn světelný paprsek. Protože sedimentační rychlost výrazně klesá s velikostí částic, zůstávaly po třech dnech u většiny materiálů v celé délce trubice jenom částice menší než 1  $\mu\text{m}$  (určité množství částic může zůstat na stěnách trubice). Protože Stokesova rovnice platí pro sférické částice a v případě použitých materiálů o sférických částicích mluvit nelze, byla sedimentace prováděna vždy alespoň 5 dní, aby bylo odstraněno co nejvíce velkých částic. Tyndallův jev byl testován pomocí paprsku světla o vlnové délce 405 nm pro maximální difrakci a zviditelnění co nejmenších částic.

Metoda separace submikronových částic z výchozích materiálů se ukázala jako funkční a spolehlivá, nicméně velkým problémem je výtěžnost, která je velmi nízká. Ačkoli nepraktická pro produkci většího množství nanočástic (v laboratorních podmínkách), je sedimentační metoda využitelná pro jednoduchou analýzu velikosti částic v práškových vzorcích. Je-li i po delší době světelný paprsek v roztoku stále viditelný, jsou v roztoku přítomny částice s velikostí mezi 1 a 1000 nm, tedy v blízkosti viditelného světla (400 až 750 nm) [35]. Metoda je pouze orientační a neposkytuje konkrétní údaje o velikosti částic, ale velmi jednoduše potvrzuje přítomnost nanočástic ve vzorku. Sofistikovanější alternativou je použití analýzy dynamického rozptylu světla (DLS) částicemi v roztoku, která poskytuje informaci o velikosti částic. DLS metoda je ale pro analýzu použitých materiálů nepraktická kvůli vysoké hustotě látek. Částice tak většinou sedimentují rychleji než lze provést analýzu a získané výsledky jsou tak značně zkresleny.

### 3.2.2 Plasmová modifikace

Velkým záporem sedimentační metody je velmi nízká produktivita, protože částic s velikostí pod 1  $\mu\text{m}$  je v disperzi prakticky zanedbatelné množství. Tento nedostatek lze

ale do jisté míry kompenzovat plasmovou úpravou povrchu částic. Úprava atmosférickou plasmou by měla snižovat tendenci částic shlukovat se a do jisté míry by mělo být možné již existující agregáty rozbíjet. Nevýhodou plasmy v tomto ohledu je nízká efektivita v pórech a obecně na jakémkoli nano-strukturovaném povrchu a modifikace částic v agregátech tedy nebude stoprocentní. Malá množství částic byla modifikována pomocí plasmového generátoru Roplass RPS40. Atmosférická plasma je tímto přístrojem vyráběna pomocí difuzního povrchového bariérového výboje ve vrstvě 15 x 50 x 0,3 mm. Kvůli komplexní morfologii vzorku je ale prakticky nemožné pomocí tohoto přístroje povrch částic efektivně aktivovat. Vzorky je však možno modifikovat alespoň částečně, ale zároveň dostatečně na to, aby byl efekt snížení agregace částic detekovatelný. Efektivitu modifikace povrchu je možné zvýšit použitím sofistikovanějšího zařízení a vakuové komory. Vrstva plasmy generovaná přístrojem RPS40 také není celistvá, což dále snižuje efektivitu modifikace.



*Obrázek 10: Plasmová pistole RPS40, převzato z [www.roplass.cz](http://www.roplass.cz)*

Hodnocení efektu bylo provedeno pomocí sedimentační metody popsané v předchozí části. Skleněná trubice s plasmou modifikovaným vzorkem byla umístěna vedle trubice se vzorkem nemodifikovaným pro možnost rychlého vizuálního porovnání. Sedimentační aparatura pak byla sledována po dobu čtrnácti dní a byla porovnávána viditelnost světelného paprsku v obou trubicích v různých úrovních. Po této době by v disperzi měly podle Stokesovy rovnice zůstat pouze částice menší než 500 nm.

### 3.2.3 Tepelný rozklad citrátů

Metodou s podstatně větší výtěžností než předchozí zmiňované je příprava nanočástic pomocí termické dekompozice citronanů. Tato syntéza je nenáročná a spolehlivá metoda pro přípravu keramiky, katalyzátorů a nanomateriálů. Založena je na principech chemie výbušnin, kdy je tepelně iniciována reakce oxidačního činidla a paliva. Citrátová spalovací reakce je populární metodou, kde palivem je kyselina citronová a dusičnany slouží jako zdroj kovových iontů a oxidační činidlo. Metoda je velmi vhodná právě pro práci s prvky ze skupiny lanthanoidů, neboť ty snadno tvoří stabilní citrátové komplexy, které jsou navíc velmi dobře rozpustné ve vodě. Citronany byly připraveny z dusičnanů a molární poměr kyseliny citronové a dusičnanových iontů byl volen v rozmezí od 0,5 do 2. První pokusy ukázaly, že vhodný je poměr 1:1 a většina dalších pokusů byla prováděna právě s tímto poměrem. Navážky kyseliny dusičné a kyseliny citronové v jednotlivých syntézách byly vždy zaokrouhleny nahoru na jedno desetinné místo, což zajišťuje poměr dusičnanových i citrátových aniontů ku kovovým kationtům jen nepatrně vyšší než 1 (cca 1,01). Tento mírný nadbytek je jakousi pojistkou zreagování všech kovových iontů na příslušné dusičnany, respektive citronany.

Citronan lanthanitý byl připraven rozpuštěním 5 g oxidu lanthanitého v 6,5 ml 65 % kyseliny dusičné. Po úplném rozpuštění oxidu bylo k roztoku dusičnanu přidáno 7 ml 70 % roztoku kyseliny citronové. Směs byla následně míchána a zahřívána až do úplného odpaření rozpouštědla. Při odstranění dostatečného množství vody se začne rychle zvyšovat viskozita vzorku až vznikne citrátový gel, který při dalším vysoušení zkřehne a rozdrobí se na prášek. Po vysušení bylo získáno 9,46 g citronanu lanthanitého. Při vysoušení byl pozorován únik dusíkatých plynů. Z toho lze usuzovat, že lanthanité ionty jsou velmi dobře komplexovány kyselinou citronovou a dusičnanové ionty jsou zredukovány na oxid dusičitý, který z roztoku odchází jako plyn. Přítomnost  $\text{NO}_2$  byla patrná i po úplném vysoušení vzorku při teplotě  $80^\circ\text{C}$ , kdy docházelo k dalšímu uvolňování plynu při drcení ve třecí misce. Vzorek byl dále ponechán v sušárně při teplotě  $90^\circ\text{C}$  a byl periodicky znovu drcen ve třecí misce dokud se z něj nepřestal plyn uvolňovat.

Vzorek byl pak ve třecí misce smíchán s malým množstvím (jedna laboratorní lžička, cca 0,7 g) dusičnanu amonného. Ačkoli některé z citovaných publikací uváděly metodu obdobnou, málokterá uvedla odcházející dusíkaté plyny a žádná nenahrazovala nepřítomnost oxidovadla jiným způsobem. Dusičnan amonný byl proto dodatečně přidán jako oxidovadlo, zatímco citronan lanthanitý sloužil jako zdroj kovových iontů a palivo. Jemně namletá směs citrátu a dusičnanu byla poté postupně zahřívána v peci podle Diagram 2. Průběh zahřívání byl volen tak, aby se při co nejnižší možné teplotě spálilo co největší množství citronanu a následně byla teplota zvednuta nad 700°C, aby všechen zbývající uhlík a organické látky byly zoxidovány na CO<sub>2</sub> a vodu a získaný vzorek byl tedy čistý oxid lanthanitý ve formě bílého prášku. Výtěžek reakce byl 90,3 %, což odpovídá 4,56 g oxidu lanthanitého.

Diagram citrátové spalovací syntézy

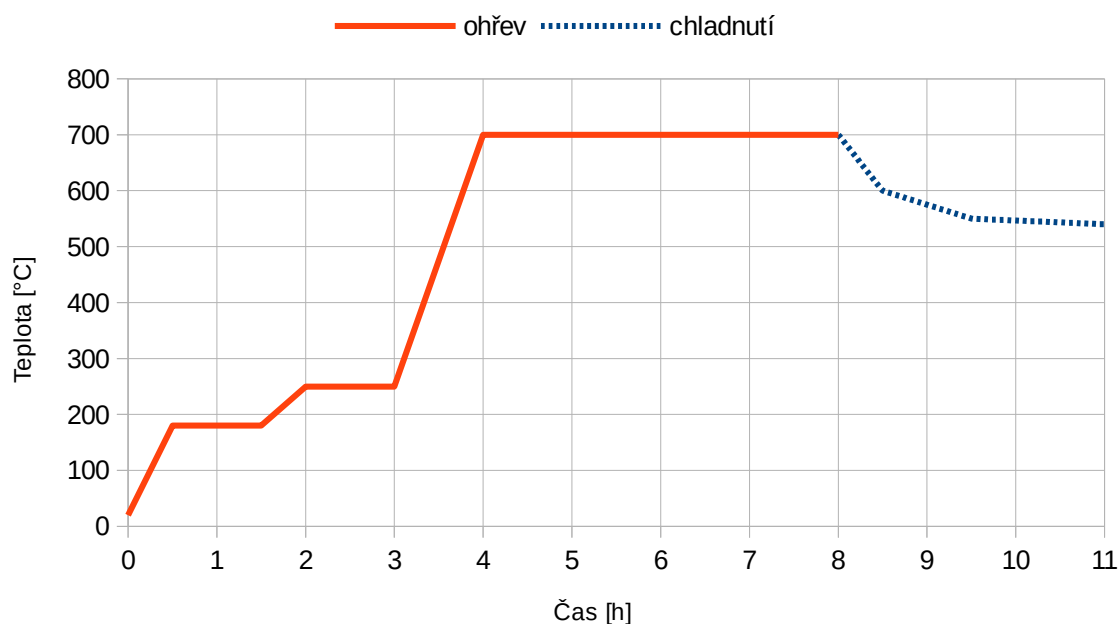


Diagram 2: Průběh teploty při citrátové spalovací syntéze

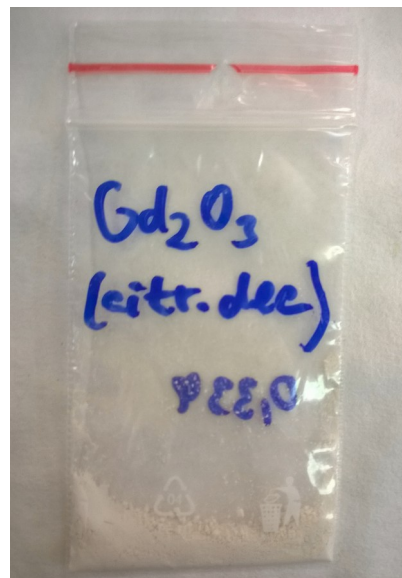
Citronan praseodymitý byl připraven obdobně jako citronan lanthanitý. 5 g oxidu praseodymito-praseodymičitého (ve vodném prostředí zaujímá převážně oxidační stav +III a počítáno je s ním proto dále jako s trojmocným) bylo rozpuštěno v 6,4 ml 65 % kyseliny dusičné. K roztoku pak bylo přidáno 6,9 ml 70 % roztoku kyseliny citronové. Po úplném odpaření rozpouštědla byl vzorek dále zahříván a drcen v krystalizační misce, dokud se nepřestaly uvolňovat dusíkaté plyny. K 9,41 g vysušeného vzorku byla poté přidána jedna laboratorní lžička dusičnanu amonného. Ve spalovací misce byl pak vzorek s malým množstvím dusičnanu amonného zahříván v peci podle Diagram 2,



dokud nebyl vŕŕechen uhlík zoxidován a odstraněn. Výsledným produktem bylo 4,51 g jemného prášku oxidu praseodymito-praseodymičitého.

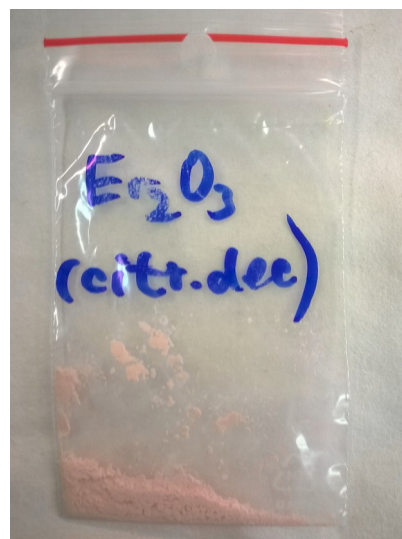
Prakticky identickým postupem byl zpracováván i oxid neodymitý. 5 g oxidu neodymitého bylo rozpuŕštĕno v 6,3 ml kyseliny dusičné a následně smícháno s 6,8 ml 70 % roztoku kyseliny citronové. Po následném vysušení vzorku a odstranění přebytečných dusíkatých plynů byl vzorek zahříván v peci se lžičkou dusičnanu amonného dle Diagram 2. Výsledným produktem bylo 4,62 g oxidu neodymitého.

Stejně byl zpracován i oxid gadolinitý. 5 g oxidu bylo rozpuŕštĕno v 6,3 ml kyseliny dusičné. Narozdíl od předchozích vzorků trvalo rozpouŕštění oxidu gadolinitého déle. Pro urychlení byl roztok během rozpouŕštění zahříván na 90°C. Poté bylo přidáno 6,8 ml 70 % roztoku kyseliny citronové a vzorek byl za stálého míchání zahříván do úplného vysušení. Se lžičkou dusičnanu amonného byl v peci vzorek zahříván stejně jako vzorky předchozí a výsledkem bylo 4,82 g oxidu gadolinitého.



Obrázek 11: Oxid gadolinitý

Oxid holmitý vyžadoval stejně jako oxid gadolinitý zvýšenou teplotu během rozpouŕštění. 5 g práškového oxidu bylo za zvýšené teploty rozpuŕštĕno v 5,6 ml 65 % kyseliny dusičné. Následně bylo k roztoku přidáno 6 ml 70 % roztoku kyseliny citronové. Po odpaření rozpouŕštĕdla a vysušení bylo získáno 8,81 g práškového citronanu holmitého. Ten byl poté v peci zahříván s malým množstvím dusičnanu amonného dle diagramu C. Po dokončení kalcinace zůstalo ve spalovací misce 4,56 g jemného prášku oxidu holmitého.



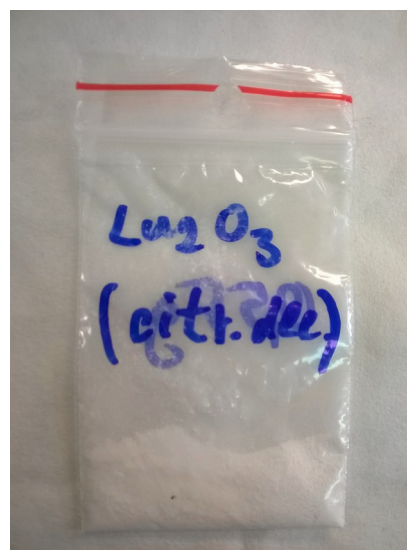
Obrázek 12: Oxid erbitý

I další vzorek, oxid erbitý, musel být rozpouŕšen při zvýšené teplotě. 5 g oxidu erbitého bylo rozpuŕštĕno v 5,6 ml 65 % kyseliny dusičné. K roztoku bylo pak za stálého míchání přidáno 5,9 ml 70 % roztoku kyseliny citronové. Po odpaření rozpouŕštĕdla a vysušení bylo získáno 8,81 g citronanu erbitého. Ten byl následně se lžičkou dusičnanu amonného žihán v peci

dle Diagram 2 a ve spalovací misce zbylo 4,51 g oxidu erbitého.

Kvůli výrazně menšímu dostupnému množství oxidu a zároveň velmi vysoké ceně bylo vzorku oxidu thulitého zpracováno menší množství než ostatních vzorků. Dva gramy oxidu thulitého byly za současného ohřevu rozpuštěny v 2,2 ml 65 % kyseliny dusičné. K roztoku pak bylo přidáno 2,4 ml 70 % roztoku kyseliny citronové. Za stálého míchání a zahřívání bylo pak odpařováno rozpouštědlo až do úplného vysušení. Výsledných 3,49 g citronanu thulitého bylo s malým množstvím dusičnanu amonného zahříváno v peci podle Diagram 2. Ve spalovací misce poté zbylo 1,87 g oxidu thulitého.

Se zvyšující se molární hmotností jednotlivých prvků v lanthanoidové sérii je potřeba stále intenzivější ohřev během rozpouštění výchozího oxidického materiálu. 5 g oxidu lutetitého bylo za intenzivního zahřívání rozpuštěno v 5,7 ml 65 % kyseliny dusičné. K roztoku bylo následně za stálého míchání přidáno 5,7 ml 70 % roztoku kyseliny citronové. Po vysušení bylo vzniklých 8,72 g citronanu lutetitého smícháno se lžičkou dusičnanu amonného a následně zahříváno v peci až do úplného rozkladu všech organických sloučenin ve vzorku. Získáno tak bylo 4,55 g oxidu lutetitého ve formě jemných částic.



Obrázek 13: Oxid lutetitý

Posledním připraveným vzorkem byl oxid bismutitý. Pro syntézu byl zvolen postup obdobný jako v případě kovů z řady lanthanoidů. Bismut je nejtěžší neradioaktivní prvek a stejně jako těžší lanthanoidy, i v tomto případě je nutné zahřívání roztoku během rozpouštění v kyselině dusičné. Kvůli již dříve ověřené efektivitě a častým citacím v souvislosti s použitím pro odstínění ionizujícího záření, bylo tohoto vzorku vyrobeno větší množství. 10 g oxidu bismutitého bylo rozpuštěno v nadbytku horké kyseliny dusičné – 9,05 ml stechiometrické množství + 5 ml nadbytek. Při prvním pokusu bylo k tomuto roztoku dusičnanu bismutitého přidáno 9,7 ml 70 % roztoku kyseliny citronové. Při kontaktu obou roztoků se však začala tvořit nerozpustná bílá sraženina – zásaditý dusičnan bismutitý,  $\text{Bi}_5\text{O}(\text{OH})_9(\text{NO}_3)_4$ . Nedošlo tedy ke komplexaci bismutitých iontů. Při dalším pokusu byl roztok kyseliny citronové nejprve zahřán na 90°C a k roztoku dusičnanu byl přidáván po kapkách. Při tomto postupu nedošlo

k vytvoření bílé sraženiny a vznikl tedy vodný roztok dusičnanu bismutitého a kyseliny citronové. Nebylo ale určeno, do jaké míry jsou bismutité ionty kyselinou citronovou komplexovány. Po odpaření rozpouštědla vznikl nerozpustný nažloutlý prášek – směs zásaditého dusičnanu bismutitého, citronanu bismutitého a kyseliny citronové. Narozdíl od ostatních vzorků nebyl tento rozpustný ve vodě – část práškového vzorku zřejmě tvořil zásaditý dusičnan bismutitý. Vzorek byl pak zahříván s malým množstvím dusičnanu amonného v peci podle Diagram 2. Po dokončení kalcinace zbylo ve spalovací misce 9,45 g jemného světle žlutého prášku oxidu bismutitého.

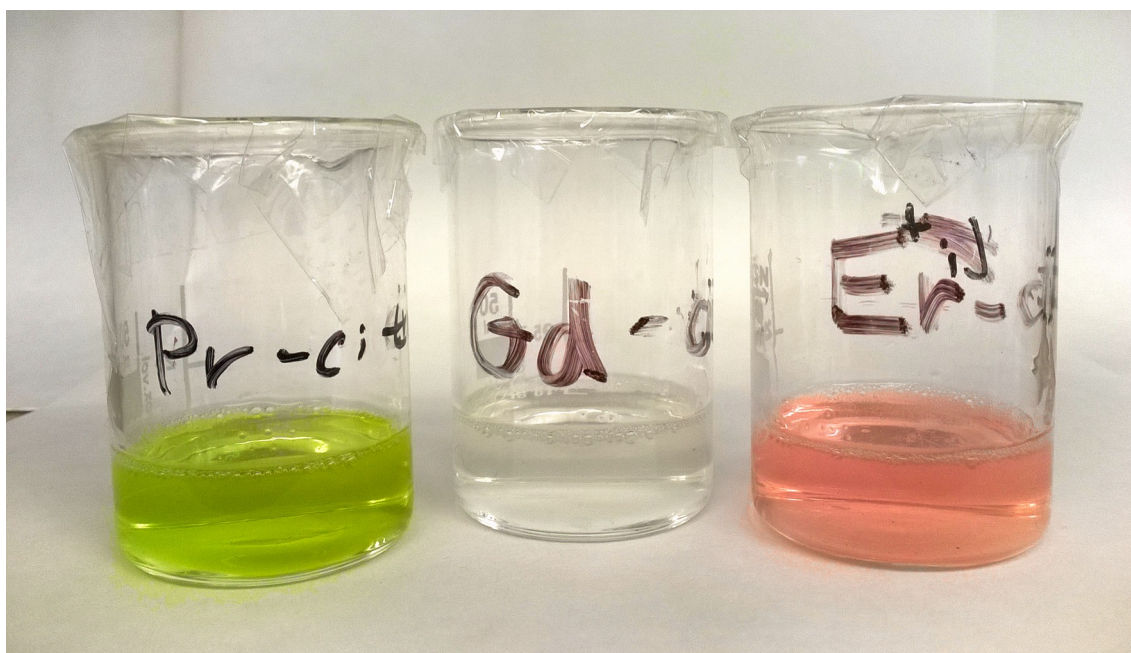
Oxidické prášky připravené termálním rozkladem citrátů se barevně lišily od výchozích materiálů, z čehož lze usuzovat na změnu velikosti částic. Změna zabarvení byla nejvíce patrná u barevných vzorků, kde barva zpracovaného materiálu byla světlejší než barva materiálů výchozích.

### **3.2.4 Elektrospinning**

Protože v případě syntéz spalováním citronanů nelze dostatečně kontrolovat velikost získaných částic a mimo nanočástic vzniká také velké množství agregátů a aglomerátů, byla jako jedna z možností výroby nanočástic použita i výroba anorganických nanovláken pomocí elektrospinningu. Výsledkem těchto metod samozřejmě nejsou samostatné částice, ale krátká vlákna s dobře kontrolovatelnými rozměry. Rozptyl velikostí vláken je navíc podstatně menší než v případě částic. Oproti syntéze spalováním citronanů jsou však tyto metody náročnější na přípravu a potřebný čas.

Citronany obecně zaujímají částečně polymerní struktury [36]. Byly proto provedeny experimenty s elektrostatickým zvlákněním vodného roztoku citronanů praseodymitého, gadolinitého a erbitého v nízké a vysoké koncentraci (10 % a 50 %). V obou případech došlo k destabilizaci hladiny roztoku v elektrickém poli, nicméně nebyl pozorován elektrospinning ani elektrospraying. Experiment s elektrostatickým zvlákněním roztoku samotné kyseliny citronové přinesl stejné výsledky jako v případě citronanů. V souvislosti s elektrospinningem nachází ale kyselina citronová využití jako síťovací činidlo [37].

Protože zvláknění roztoků samotných citronanů nebylo možné provést, byl zvolen postup smíchání sloučenin těžkých kovů s elektrostaticky zvláknitelným polymerním roztokem. Jako zdroj kovových iontů byly použity dusičnany a citronany. Protože pro výrobu anorganických vláken je dobré, aby polymer i daná anorganická látka byly dobře rozpustné ve stejném rozpouštědle, byl jako polymer zvolen poly(vinyl alkohol) (PVA), který je rozpustný ve vodě a typicky tvoří vlákna v koncentracích od 8 % [38]. Pro pokus byl použit 16 % vodný roztok PVA. Přídavkem sloučenin těžkých kovů a destilované vody pak byl tento roztok zředěn na úroveň 8 až 10 %. Obsah anorganických sloučenin ve zvláknovacích roztocích se pohyboval od 5 do 50 %. Polymerní roztoky s koncentrací sloučenin těžkých kovů nad zhruba 30 % musely být zředěny kvůli příliš vysoké viskozitě.



Obrázek 14: Roztoky citronanů praseodymitého, gadolinitého a erbitého v PVA

První experimenty ukázaly, že klasické elektrostatické zvláknování není vhodnou metodou pro zpracování připravených roztoků. Anorganické ionty výrazně mění vodivost polymerních roztoků. V elektrickém poli byly roztoky destabilizovány a po krátké době se objevila první vlákna (anorganické soli v polymerním roztoku výrazně prodlužují hydrodynamický relaxační čas). Vzniklých vláken bylo ale pouze zanedbatelné množství, na kolektor dopadala nevysušená a rychle se tedy znovu rozpouštěla. Tato metoda tedy nebyla dále testována.

Po problémech s elektrostatickým zvláknováním byly zkoumány další možné způsoby produkce nanovláken z připravených roztoků. Druhou vyzkoušenou metodou bylo odstředivé zvláknování. Ani tato metoda však nepřinesla požadované výsledky.

Vlákna zachycená na síťovém kolektoru byla velmi jemná, krátká a nevysušená a znovu se rozpouštěla. Se vzniklou vrstvou vláken nebylo možno nijak manipulovat a vlákna tedy nebyla dále zpracovávána.

Pro vyzkoušení všech možností byl nakonec proveden také experiment se zvlákňováním střídavým napětím. Kapka polymerního roztoku s citronanem neodymitým byla umístěna na kovovou elektrodu s průměrem 7 mm, připojenou k 35 kV zdroji střídavého napětí. Stejně jako v případě klasického elektrospinningu, i zde byl pozorován výrazně delší hydrodynamický relaxační čas než v případě použití roztoku samotného polymeru, který byl ale v porovnání s experimenty se stejnosměrným napětím zhruba desetkrát kratší. Při mechanickém narušení kapky zvlákňovaného roztoku na elektrodě však bylo pozorováno okamžité zvýšení množství vyrobených vláken. Opakovaným rozrušováním povrchu kapaliny pomocí dlouhé tyčky z nevodivého materiálu bylo pak možné dosáhnout vyšší produktivity téměř kontinuálně. Stejný efekt byl pozorován i při použití duté elektrody se systémem dávkování zvlákňovaného roztoku. Díky mechanickému rozrušování povrchu kapaliny bylo tak možné použít vyšší dávkování roztoku. Vlákna vzniklá tímto procesem byla téměř suchá a byla unášena elektrickým větrem vzhůru směrem od elektrody. Proud vláken tak bylo možno sbírat na rotační kolektor pro další zpracování. Navzdory dobré funkčnosti metody je její očividnou nevýhodou potřeba systému pro kontinuální rozrušování povrchu kapaliny, většinou v podobě další osoby jako asistenta.

Problém kontinuálního rozrušování povrchu kapaliny pro vyšší produkci byl vyřešen otočením elektrody s dávkovacím systémem zvlákňovaného roztoku do horizontální polohy a zvýšením dávkování. Vysoké dávkování způsobilo, že polymer začal z elektrody odkapávat, čímž se povrch kapaliny rozrušil a zvýšilo se množství vyrobených vláken. Při každém odkápnutí polymeru byly navíc strženy nevysušené svazky vzniklých vláken, které zůstaly přichyceny na elektrodě. Odkapávající roztok spolu se strženými nevysušenými vlákny byl sbírán do kádinky a mohl tak být znovu použit pro další zvlákňování. Vzniklá vlákna byla sbírána na síťový kolektor ve vzdálenosti zhruba 40 cm od elektrody. Tento systém zvlákňování byl velmi efektivní, nevyžadoval vícečlennou obsluhu a při dávkování roztoku z 25 ml injekční stříkačky bylo nutné doplňovat zvlákňovací roztok v intervalech zhruba 30 minut. Kvůli orientaci zvlákňovací elektrody byla ale ke kolektoru unášena i vlhká vlákna. V případě vertikální orientace elektrody k tomuto jevu nedocházelo, pravděpodobně proto, že



vlhká vlákna byla příliš těžká aby byla vynesena elektrickým větrem vzhůru. Tento problém byl vyřešen přidáním 450 W tepelného zářiče ke kolektoru. Proud stoupajícího teplého vzduchu vlákna efektivně vysoušel a zachycená vlákna se tak opětovně nerozpouštěla.



*Obrázek 15: Modifikovaná aparatura pro AC elektrospinning roztoků citronanů v PVA*

Velikost použitého kolektoru umožnila sběr vláken po dobu 60 až 90 minut. Po této době byla již vrstva nanovláken špatně prodyšná a vlákna unášena ke kolektoru elektrickým větrem byla rozptylována ke krajům kolektoru, kde se jich část zachytila a zbytek byl rozptýlen do okolí. Během zvláknování byly proto používány roušky proti vdechnutí ve vzduchu volně poletujících vláken a vyrobená vlákna byla sebrána vždy po 60 minutách zvláknování, aby se zabránilo jejich zbytečnému uvolňování do vzduchu ve velkém množství. Během dvou hodin bylo touto metodou vyrobeno 800 až 1000 mg nanovláken.

Vyrobena nanovlákna byla následně zahřívána v peci podle Diagram 3. Tento postup byl zvolen podle výsledků termální gravimetrické analýzy (Diagram 4). Při tomto procesu byly všechny organické látky rozloženy na oxid uhličitý a vodu a ve spalovací misce zůstala pouze oxidická vlákna. Objem vzorku se kalcinací výrazně zmenšil. Hmotnost výsledného produktu se odvíjela od koncentrace sloučenin těžkých kovů ve zvláknovaném roztoku a molárního poměru dusičnanů a kyseliny citronové při syntéze citronanů a pohybovala se mezi 25 a 50 % hmotnosti navážky.

## Diagram kalcinace polymerních vláken

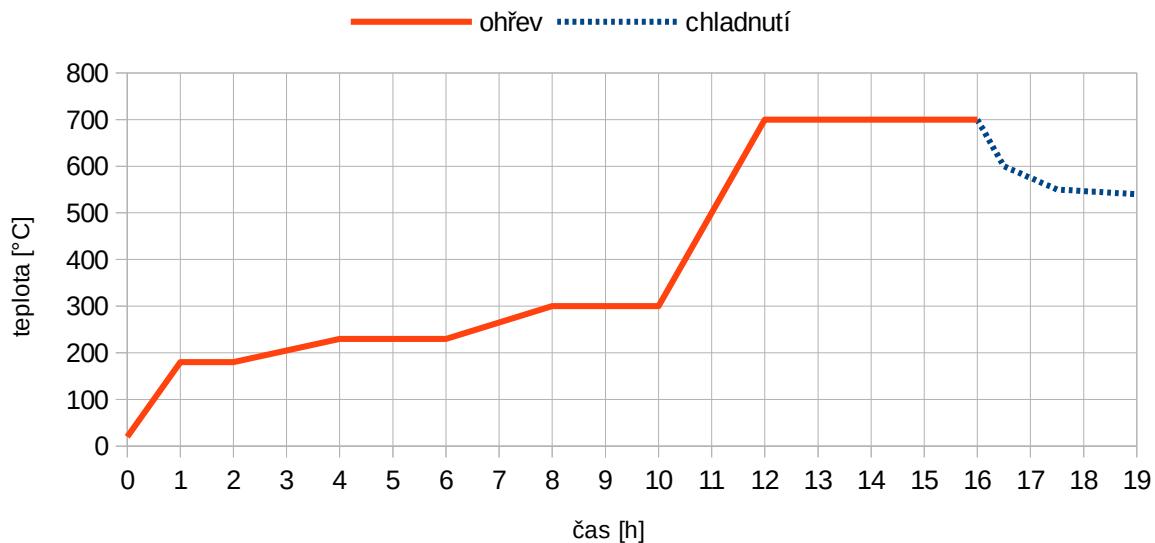


Diagram 3: Průběh kalcinace polymerních vláken s citronany těžkých kovů

Sample: PVA-LaNO<sub>3</sub> (cit)  
Size: 11.7230 mg

Directory: C:\...2015-12-17 PVA Cit\data  
Instrument: TGA Q500 V20.13 Build 39

Comment: fibers, SV 60 ml/min, 10°C/min, set 720°C

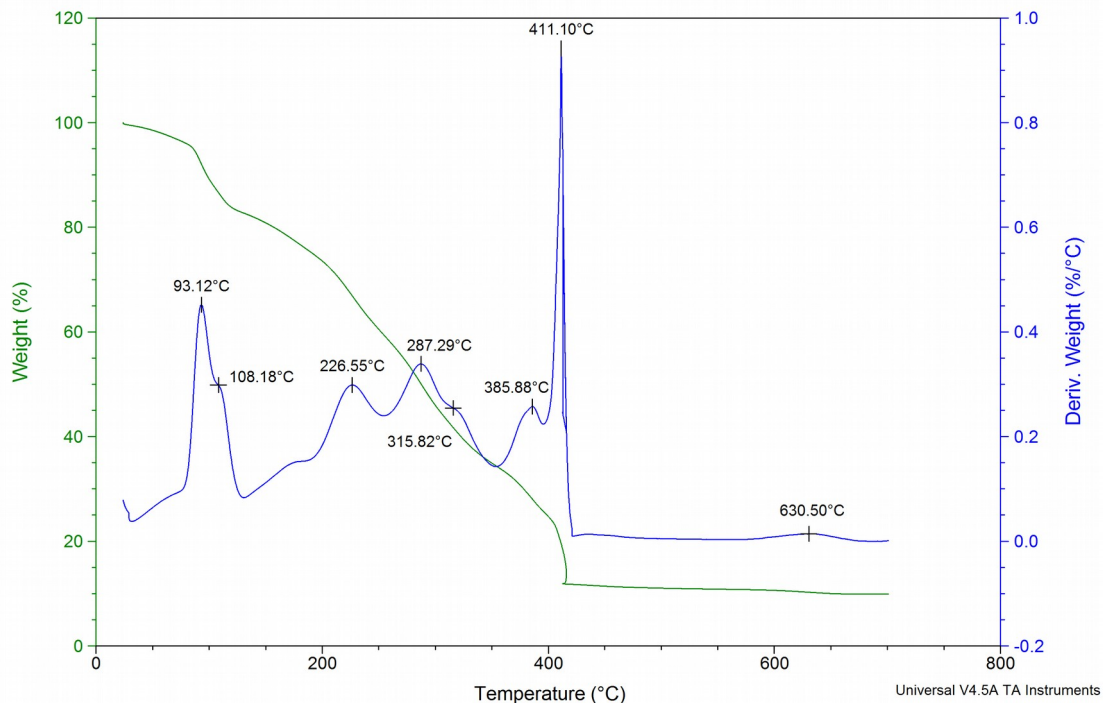
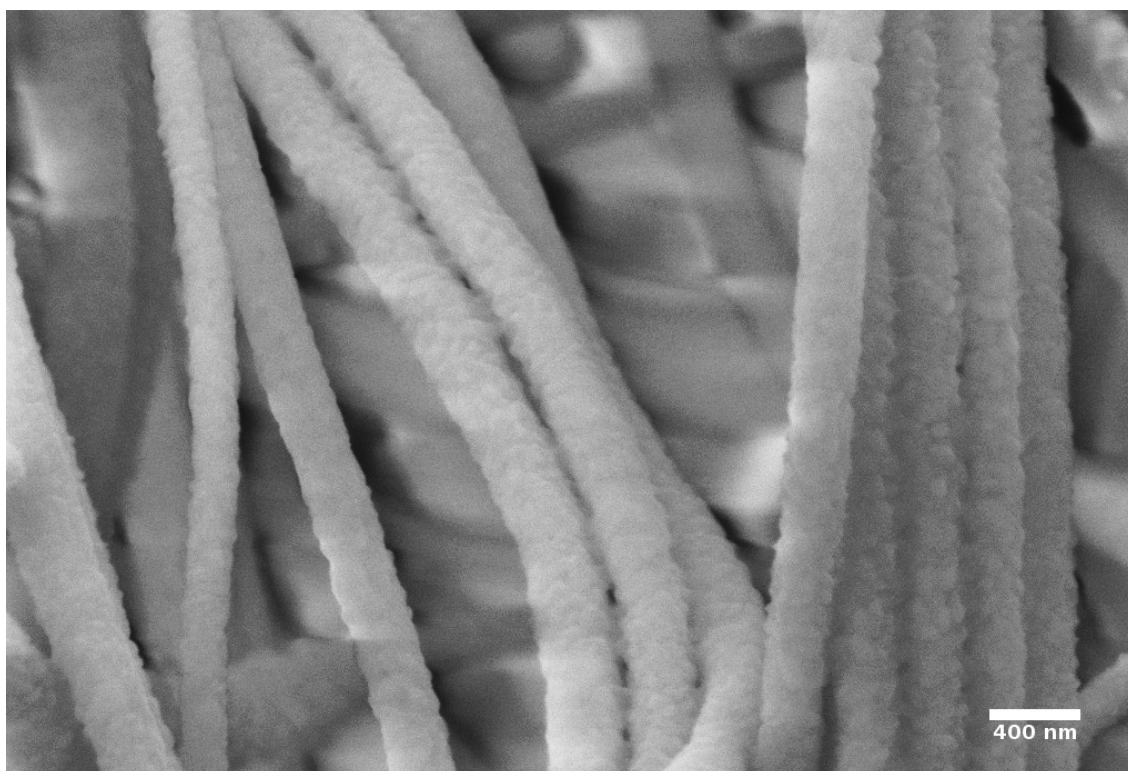


Diagram 4: Termogravimetrická analýza PVA annovláken s citronanem lanthanitým

Zdrojem kovových iontů v roztocích pro zvláknování pomocí střídavého napětí byly dusičnany a citronany těžkých kovů. Při použití dusičnanů byl povrch výsledných vláken po kalcinaci lehce zvrásněný, ale souvislý. V případě použití citronanů byl vnější rozměr vláken stejný jako u dusičnanů, ale vlákna byla silně porézní a složená z jednotlivých zrn, jejichž velikost se pohybovala v řádu desítek nanometrů. To bylo pravděpodobně způsobeno již zmiňovanou polymerní strukturou citronanů v polymerních vláknech. Ačkoli tedy samotné citronany není možné elektrostaticky zvláknit, při použití přísady polymeru jako prostředku pro zvláknitelnost roztoku lze získat vlákna těchto sloučenin.

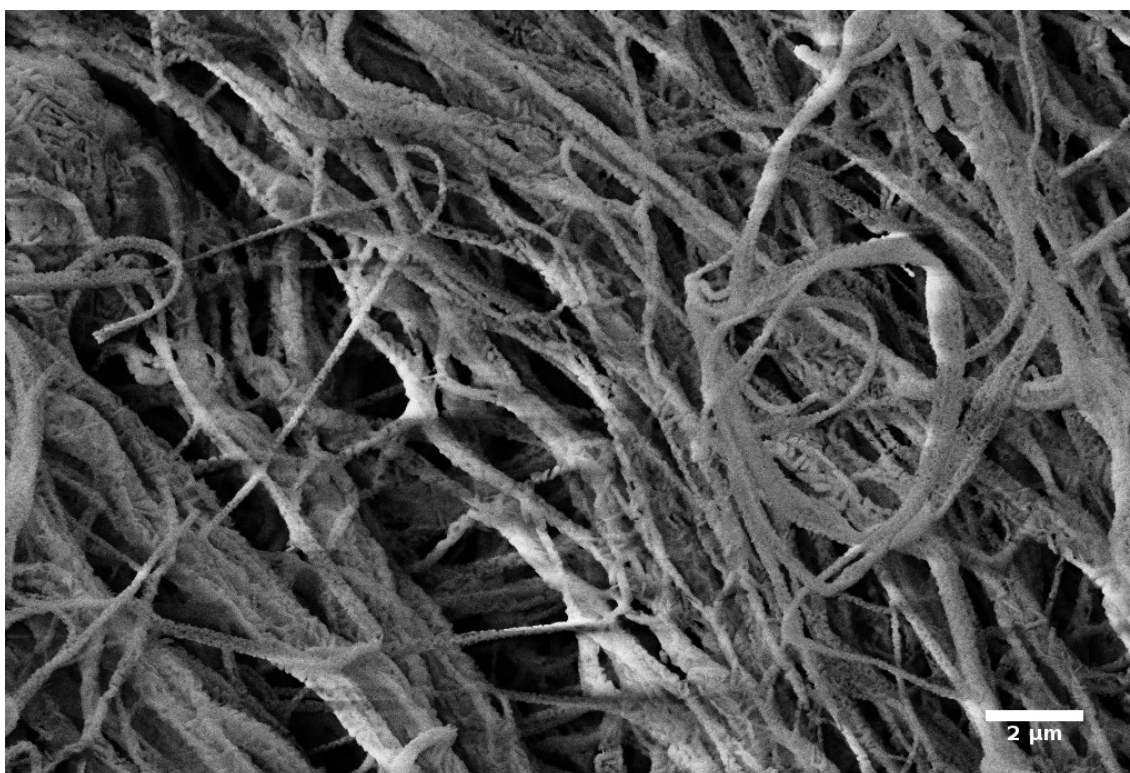


*Obrázek 16: Oxidická nanovlákna získaná kalcinací vláken PVA s dusičnanem erbitým*

První experimenty byly provedeny se zvlákněním roztoků PVA a dusičnanů erbitého, neodymitého a lanthanitého. Roztoky obsahovaly od 20 do 50 % dusičnanů a od 12 do 8 % polymeru. Již při koncentracích dusičnanů nad 30 % byla ale viskozita roztoků tak vysoká, že jejich zvláknění bylo následně velmi obtížné a vzniklá vlákna dopadala na kolektor nevysušená. Jako optimální složení roztoku, při kterém není jeho viskozita příliš vysoká a zároveň je obsah těžkých kovů co nejvyšší, bylo zvoleno 25 % dusičnanů těžkých kovů a 12 % poly(vinyl alkoholu) v destilované vodě. Průměry vláken vyrobených z tohoto roztoku se pohybovaly mezi 500 a 1000 nm a byl



pozorován efekt pavoučí sítě v mezivlákněných prostorech, který byl způsoben právě přítomností iontových sloučenin v roztoku. Zvláknění muselo být provedeno s čerstvým roztokem, protože již po několika hodinách byl z roztoku cítit zápach octa. Protože polymerní molekuly do jisté míry komplexují kovové ionty, vzniká z dusičnanových aniontů v roztoku kyselina dusičná, která polymery degraduje. Po dostatečně dlouhé době (několik dní) vznikl z roztoku drolivý gel.

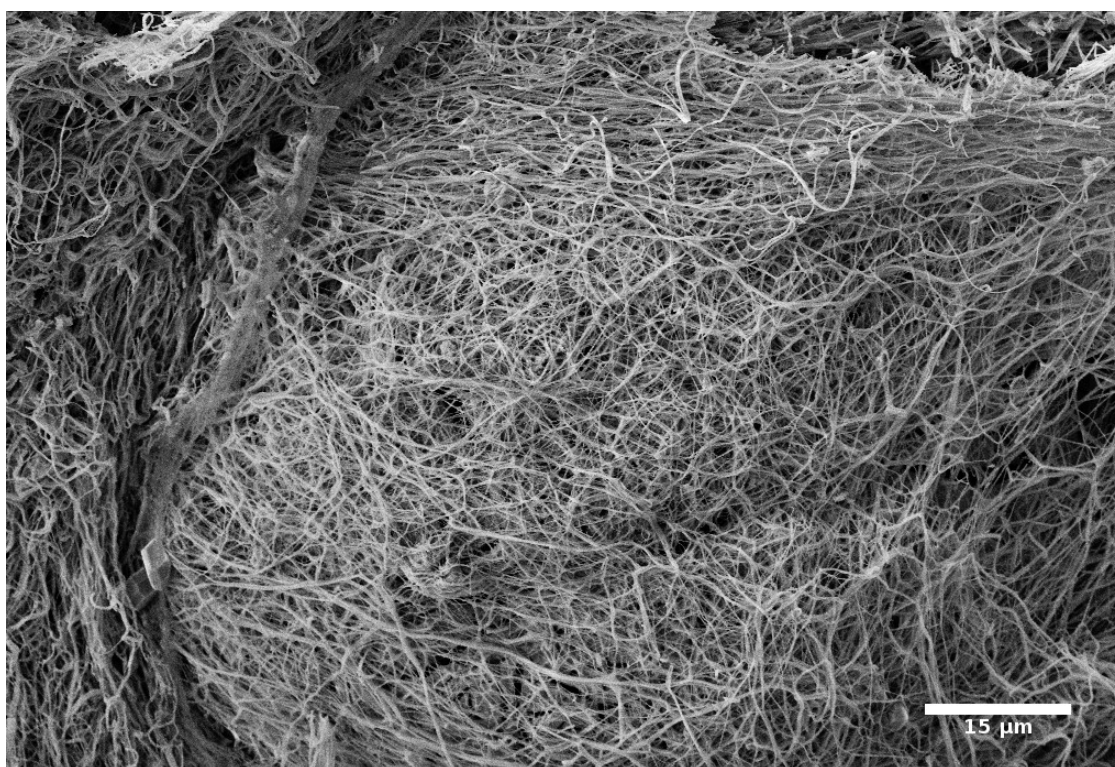


*Obrázek 17: Oxidická nanovláknna získaní kalcinací vláken PVA s citronanem lanthanitým*

Zahřívání v peci bylo nutné provádět velmi opatrně, protože teplota tání těchto dusičnanů je, podle obsahu krystalové vody, mezi 100 a 200 °C. Vzorky byly proto nejprve zahřáty na 90 °C a při této teplotě byly ponechány zhruba dvě hodiny pro odstranění přebytečné vlhkosti ze vzorků. Další ohřev byl pak proveden dle Diagram 3. Již při 90 °C byl však pozorován rozklad polymeru právě díky přítomnosti dusičnanů, které jsou výborná oxidační činidla a celá reakce byla díky tomu výrazně urychlena. Jak bylo již zmíněno, takto vzniklá oxidická vlákna měla povrch souvislý, složený z malých srostlých krystalků. Na snímcích z rastrovacího elektronového mikroskopu je také vidět, že vlákna jsou většinou ve svazcích a mohla by být srostlá. To poukazuje na fakt, že zahřívání bylo zřejmě navzdory vši opatrnosti příliš rychlé. Průměry vláken se pohybovaly okolo 200 nm. Vlákna byla také velmi křehká. Po kalcinaci zůstal ve

spalovací misce vzdušný polštářek, který se při dotyku pinzetou rozpadal na jemný prášek.

I pro odstranění problémů s degradací polymeru byly dále místo dusičnanů používány citronany. Citronany byly připraveny stejnými metodami jako pro syntézu tepelným rozkladem a po úvodních experimentech s koncentrací byl zvolen molární poměr kyseliny citronové a kovových iontů stejný jako pro předchozí metodu výroby nanočástic, tedy 1:1. Koncentrace citronanů těžkých kovů byla volena v rozmezí od 10 do 50 %. Stejně jako u dusičnanů byla ale viskozita nejkonzentrovanejších roztoků příliš vysoká a bylo nutné je před zvlákněním zředit. Jako optimální složení zvlákněvaného roztoku bylo nakonec vybráno 30 % citronanů těžkých kovů a 11 % polymeru. Takto připravené roztoky nedegradovaly a bylo je možné použít i po několika týdnech. Ve vyrobených vláknech nebyl pozorován tak silný efekt pavoučí sítě a jejich průměry se pohybovaly v užším rozmezí než u dusičnanů, 500 až 700 nm. Místy se ve struktuře vláken vyskytly i větší útvary, bylo jich ale výrazně méně než v předchozím případě.

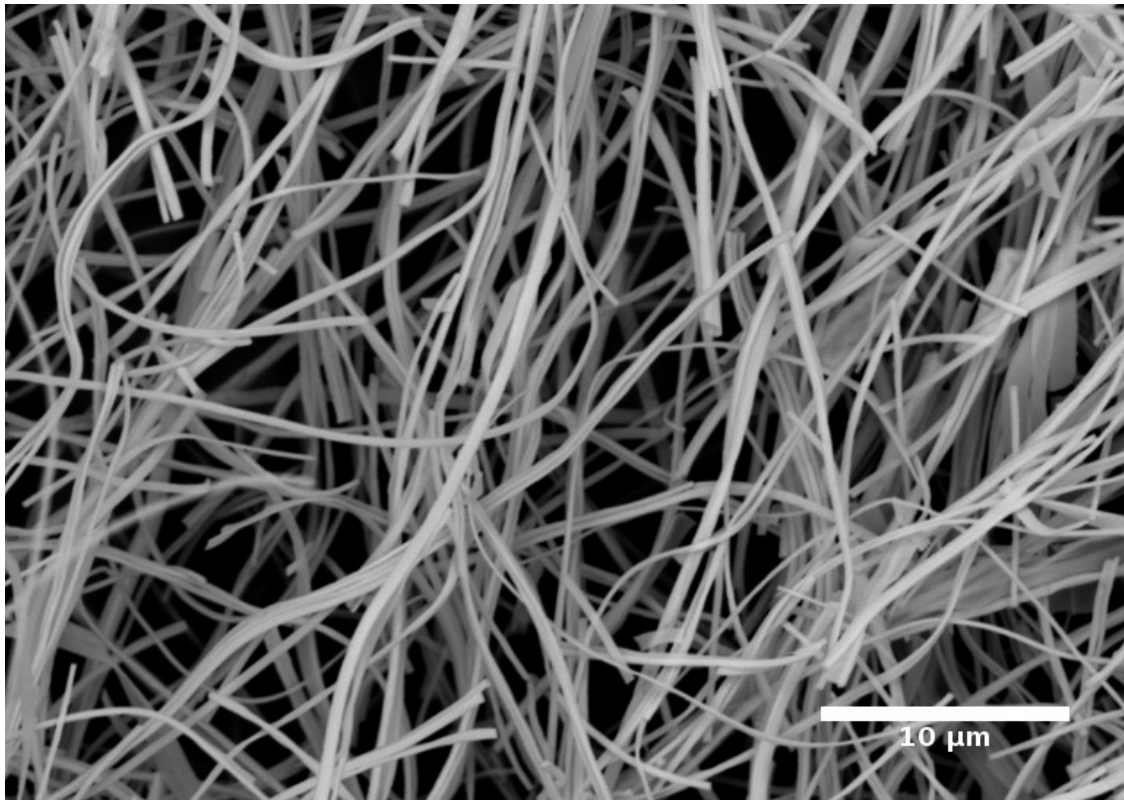


*Obrázek 18: Keramická nanovlákna oxidu lanthanitého vyrobená kalcinací vláken PVA s citronanem lanthanitým*

Při zahřívání podle Diagram 3 byly první známky rozkladu organických látek zaznamenány až při 230 °C. Struktura vláken po kalcinaci odpovídala struktuře před

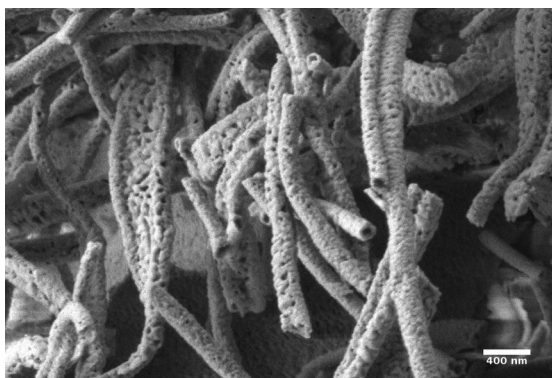
kalcinací. Vlákna byla ale tenčí a silně porézní. Místy byla vlákna tvořena spíše v různých úhlech srostlými podlouhlými krystalky, přičemž velikost jednotlivých krystalků byla od délky 200 nm a průměru 100 nm až po jehličkovité útvary tenké 10 až 50 nm. Vlákna navíc nebyla tak křehká jako při použití dusičnanů, což je pravděpodobně způsobeno menšími průměry vláken a útvarů, z nichž jsou vlákna složena. Dalším podstatným rozdílem oproti předchozím vzorkům byl fakt, že i při vyšších koncentracích citronanů ve zvlákněvaném roztoku bylo možné vlákna sbírat a následně kalcinovat. Takto získaná vlákna již ale nebyla porézní jako při nižších koncentracích. Navzdory očekávání byla ale, vezmeme-li v úvahu že jde o vlákna keramická, značně ohebná. Vzorky byly proto znovu vyžháný v peci na teplotu o 150 °C vyšší než předtím, aby tak bylo zajištěno rozložení všech možných zbývajících organických látek ve vzorcích. I po další kalcinaci si však vzorky zachovávaly deformovatelnost aniž by se rozdrolily. Výroba vláken z těchto vysoce koncentrovaných roztoků nemohla ale být provozována po delší dobu, protože roztok vysychal rychleji než jej bylo možné zvlákněvat a dále se tak zakoncentroval, čímž se zvyšovala jeho viskozita.

S použitím roztoku se složením 30 % citronanů a 11 % polymeru byla vyrobena vlákna s obsahem lanthanu, praseodymu, neodymu, gadolinia, holmia, erbia a lutecia. Podoba výsledného produktu byla pro všechny vzorky prakticky stejná, jak pro nízké, tak pro vysoké koncentrace. Metoda ale nemohla být v této podobě využita pro výrobu vláken oxidů hafničitého a bismutitého. Oxid hafničitý je téměř nerozpustný a nebylo tedy možno ho do polymerního roztoku v této formě vpravit. Řešením by mohlo být použití komerčně dostupného karboxyethylakrylátu nebo chloridu hafničitého. Tyto látky jsou však již v jiné cenové kategorii než, vcelku běžný, oxid hafničitý. Vlákna z oxidu bismutitého nemohla být touto cestou produkována kvůli nerozpustnosti citronanu bismutitého (resp. směsi citronanu, kyseliny citronové a zásaditého dusičnanu bismutitého) ve vodě. Tento problém by pravděpodobně bylo možné vyřešit smícháním čerstvě připraveného roztoku citronanu bismutitého (namísto použití vysušeného produktu) s roztokem polymeru. Dusičnan bismutitý je ale náchylný na změny teploty a míchání by tak zřejmě muselo být prováděno za horka. Pokud by se ale i tento problém podařilo překonat, bude mít na výsledný roztok zásadní vliv nadbytek kyseliny dusičné, ve kterém musí být výchozí oxid rozpouštěn. Kyselina dusičná bude polymer rychle degradovat, jak bylo pozorováno při použití dusičnanů, a zvláknitelnost vzorku by byla velmi silně ovlivněna časem.



*Obrázek 19: Keramická vlákna oxidu holmitého získaná kalcinací polymerních vláken s vysokým obsahem citronanu erbitého*

Při testování jednotlivých postupů přípravy roztoků pro zvlákňování střídavým proudem byla také objevena metoda přípravy dutých keramických nanovláken z oxidů lanthanoidů. Toho lze dosáhnout použitím většího množství kyseliny citronové a nevysoušením vzniklého citronanu. Přesný mechanismus tohoto jevu ale není jasný. Experiment byl úspěšně opakovaně vyzkoušen se sloučeninami erbia, neodymu a gadolinia.



*Obrázek 20: Dutá keramická vlákna oxidu neodymitého*



*Obrázek 21: Dutá keramická vlákna oxidu gadolinitého*

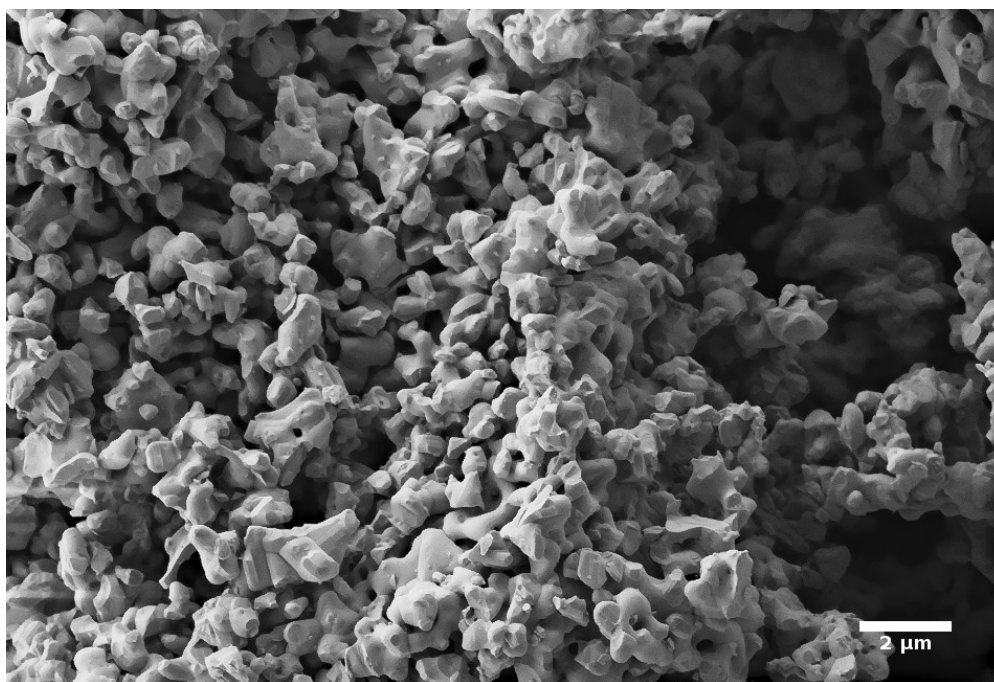
### 3.2.5 Jiné zpracování

Oxid hafničitý nelze kvůli jeho nereaktivitě zpracovat žádnou ze zmiňovaných metod. Pro tento materiál byly z toho důvodů zvoleny metody speciální a experimentální. První metodou bylo mechanické mletí. Mletí částic na velikost menší než 1  $\mu\text{m}$  je ale velice obtížné a tato hodnota byla proto brána jako limitní.

Další, experimentální metodou zpracování oxidu hafničitého bylo žíhání s dusičnanem amonným. Dusičnan amonný zde, na rozdíl od předchozích použití s citronany, nefungoval jako oxidační činidlo, protože hafnium již více zoxidovat nelze. V tomto případě se jednalo o pokus s teplotní dilatací, která by mohla způsobit rozpad částic na menší. Po žíhání při teplotě 900  $^{\circ}\text{C}$  a vychladnutí byl získán šedý prášek, který byl ale výrazně světlejší než stejný materiál získaný mechanickým mletím. Při dalším zpracovávání vypadaly takto zpracované částice jemněji než po mletí.

Materiálem, který rovněž nebylo možné dále zpracovat byl jodid bismutitý,  $\text{BiI}_3$ . Ten byl připraven reakcí zásaditého dusičnanu bismutitého s roztokem jodidu draselného za intenzivního míchání. Následně byl produkt několikrát dekantován pro odstranění draselných iontů. Po vysušení byl získaný cihlově červený prášek zahříván v peci při teplotě 400  $^{\circ}\text{C}$  po dobu 2 hodin.

Využit byl také wolframan praseodymitý vyrobený během přecházejícího výzkumu.



Obrázek 22: Částice wolframanu praseodymitého

### 3.3 Inkorporace částic do polymerních nanovláken

Vyrobené nanočástice oxidů těžkých kovů byly inkorporovány do polymerních nanovláken pomocí elektrostatického zvlákňování. Jako materiál pro výrobu vláken byl zvolen poly(vinyl butyral) (PVB) pro dobré mechanické vlastnosti, možnost použití netoxického a levného rozpouštědla, dobré smáčení povrchu anorganických nanočástic, nízkou cenu, nerozpustnost ve vodě a v neposlední řadě také dobrou odolnost proti ionizujícímu záření (až 350 kGy [39]). Vzniklá polymerní vlákna jsou tedy, na rozdíl od v předchozích krocích použitého PVA, odolnější proti mechanickým vlivům a vlhkosti. Vhodnost použití tohoto polymeru byla potvrzena již v předchozím výzkumu.

Pro zvlákňování byla zvolena koncentrace polymeru v ethanolu 10 %. Při této koncentraci vznikají vlákna s průměry mezi 200 a 600 nm (záleží na provozních podmínkách elektrostatického zvlákňování). Tato vlákna dobře zapouzdřují inkorporované částice všech velikostí a ani větší agregáty částic, které jsou ve vzorku přítomny, se tak z vlákněné struktury neuvolní. Obsah anorganických částic v roztoku se pohyboval od 5 do 30%. Zvlákňování bylo provedeno ze speciálního válečku s hroty, které snižují sedimentaci částic v polymerním roztoku kontinuálním promícháváním. Vzdálenost kolektoru od elektrody byla 140 mm a připojené stejnosměrné napětí bylo podle obsahu anorganických sloučenin v polymerním roztoku mezi 25 a 40 kV. Posuv podkladového materiálu byl nastaven na hodnotu 0,05 m/s.

V předchozí práci byly používány roztoky se složením 10 % PVB, 5 % částice sloučenin těžkých kovů a 85 % rozpouštědlo (ethanol). Tyto roztoky měly ideální viskozitu a byly dobře zvláknitelné. Pro první vytvořený materiál byly proto použity stejné parametry. Z anorganických částic byla vytvořena směs se složením podle Tabulka 4. Složení bylo voleno tak, aby maxima hmotnostního koeficientu zeslabení přítomných sloučenin co nejrovnoměrněji pokrývala spektrum rentgenového záření od 30 do 100 keV. Všechny použité sloučeniny kromě jodidu bismutitého jsou v ethanolu nerozpustné.  $\text{BiI}_3$  se v ethanolu rozpouští pouze částečně a částice tohoto materiálu tak mají ve vláknech difuzní hranici. Jód byl zvolen jako doplňující prvek k bismutu, wolframu a lanthanoidům pro polohu maxima hmotnostního koeficientu zeslabení v blízkosti 30 keV a dobré reaktivitě s bismutem, nejtěžším neradioaktivním prvkem. Částice byly nejprve rozdispergovány v ethanolu pomocí ultrazvuku po dobu 20 minut. K disperzi částic byl následně přidán práškový PVB. Disperze pak byla míchána po dobu několika hodin do úplného zmizení hrudek polymeru. Napětí použité při



zvlákňování bylo 40 kV, což odpovídalo hodnotě použité již v předchozích experimentech, kde bylo použito pouze nerozpustných oxidů a wolframanů. Přídavek BiI<sub>3</sub> tedy znatelně nezvyšuje vodivost roztoku a neovlivňuje tak parametry zvlákňování. Relativní vlhkost prostředí při zvlákňování byla 35,2 %. Získaný kompozitní materiál byl téměř bílý, ale při porovnání s vlákny samotného PVB bylo pozorováno velmi lehké zbarvení do žluta. Zbarvení vláken bylo způsobené právě částečně rozpuštěným jodidem bismutitým, který ve větších koncentracích vlákna zbarvuje do oranžova.

Látka	Množství	způsob výroby / forma
Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	0,22 g	Rozklad citrátů
Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	0,12 g	Nanovlákná
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,66 g	Rozklad citrátů
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,13 g	Nanovlákná
Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,30 g	Rozklad citrátů
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,16 g	Rozklad citrátů
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,08 g	Nanovlákná
Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,20 g	Rozklad citrátů
Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,30 g	Rozklad citrátů
Pr <sub>2</sub> (WO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0,77 g	Kalcinace
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,54 g	Rozklad citrátů
BiI <sub>3</sub>	0,49 g	Kalcinace

Tabulka 4: Složení směsi částic anorganických sloučenin

Ve směsi oxidických prášků nebyl použit oxid hafničitý. Tento materiál při prvních experimentech s inkorporací do polymerních nanovláken pomocí elektrospinningu působil značné komplikace. Pravděpodobně kvůli velmi vysoké hustotě 9,7 g/cm<sup>3</sup> a poměrně rozměrným částicím (oproti ostatním vzorkům) byla vlákna s částicemi unášena ke kolektoru velmi špatně a často docházelo k jejich slepování a vzniku nedokonalostí na vláknenné vrstvě. Po přihlédnutí k faktu, že z tohoto materiálu nebylo možné zpracovat chemickou cestou jemné částice, bylo rozhodnuto o zvláknění tohoto vzorku ve zvláštní vrstvě. Takto lze bez potíží zvláknit disperzi se směsí oxidů těžkých kovů a veškeré nedokonalosti vláken způsobené těžkými částicemi HfO<sub>2</sub> tak zůstávají v jiné vrstvě. Výslednému produktu je tak navíc dodána jistá modularita, protože vrstvy je možné skládat na sebe v libovolném pořadí.

Vrstva polymerních vláken s oxidem hafničitým byla připravena obdobným způsobem – 10 % PVB a 5 % HfO<sub>2</sub> v ethanolu. Parametry zvlákňování byly identické. Zvláště byly připraveny vrstvy s oxidem hafničitým zpracovaným mechanickým mletím

a žíháním s dusičnanem amonným. V obou případech bylo možné roztok bez větších obtíží zvláknit a výsledný produkt se barvou nelišil od vláken čistého PVB. Při zvláknění roztoku s mechanicky namletým oxidem hafničitým se ale častěji objevovaly slepené prameny vláken a při porovnání výsledných vrstev byl povrch tohoto vzorku výrazně deformovanější, zatímco u žíhaného  $\text{HfO}_2$  byla nanovlákněná vrstva hladká. Lze tedy usuzovat, že žíháním s dusičnanem amonným byly získány jemnější částice než mletím. Nicméně přesný mechanismus tohoto jevu je neznámý.

Bylo dále provedeno několik experimentů s možností zvláknění polymerních roztoků s vyšším obsahem dispergovaných anorganických částic. Experimenty byly provedeny zvlákněním z elektrody tvaru tyčky o průměru 8 mm. Pro tyto experimenty byla zachována koncentrace polymeru 10 %. Obsah anorganických částic v roztoku byl zvyšován po 5 % až do hodnoty 30 % (ve výsledných vláknech tvořily tyto částice 75 % hmotnosti). Od koncentrace 20 % byly ale disperze již velmi viskózní a pro kontinuální zvláknění je bylo nutné zředit ethanolem na požadovanou viskozitu. Napětí potřebné pro zvláknění klesalo se zvyšujícím se obsahem dispergovaných částic. Pro obsah částic 30 % bylo potřebné napětí 28 kV, tedy o celých 12 kV méně než pro 5 % disperzi při zachování stejných podmínek.





Obrázek 23: Směs práškových materiálů ( $A=Ho_2O_3$ ,  $B=Pr_6O_{11}$ ,  $C=BiI_3$ ,  $D=Pr_2(WO_4)_3$ ,  $E=Bi_2O_3$ ,  $F=Lu_2O_3$ ,  $G=Tm_2O_3$ ,  $H=Er_2O_3$ ,  $I=Gd_2O_3$ ,  $J=(Gd/Pr)_2O_3$ )

V posledním experimentu byl připraven 10 % roztok PVB s obsahem dispergovaných částic 30 %. Složení směsi je zaznamenáno v Tabulka 5. V tomto vzorku nebyla použita keramická nanovlákna z důvodu vysoké potřebné navážky a velké časové náročnosti výroby. Kvůli již zmiňované příliš vysoké viskozitě byl roztok zředěn několika mililitry ethanolu. Barva vláken vyrobených z této směsi byla hnědooranžová. Silněji se v tomto případě projevuje přítomnost  $BiI_3$ . Tmavší zbarvení než u vláken pouze s  $BiI_3$  je způsobeno pravděpodobně přítomností černého prášku oxidu praseodimického praseodymitého v disperzi.

Látka	Množství	způsob výroby / forma
$Pr_6O_{11}$	2,5 g	Rozklad citrátů
$Gd_2O_3$	4,0 g	Rozklad citrátů
$Ho_2O_3$	1,5 g	Rozklad citrátů
$Er_2O_3$	1,5 g	Rozklad citrátů
$Tm_2O_3$	0,5 g	Rozklad citrátů
$Lu_2O_3$	2,0 g	Rozklad citrátů
$Pr_2(WO_4)_3$	3,0 g	Kalcinace
$Bi_2O_3$	4,0 g	Rozklad citrátů
$BiI_3$	3,0 g	Kalcinace

Tabulka 5: Složení směsi anorganických sloučenin pro vrstvu s vyšším obsahem nerozpustných částic

### 3.4 Zeslabení gamma záření při průchodu kompozitní vrstvou

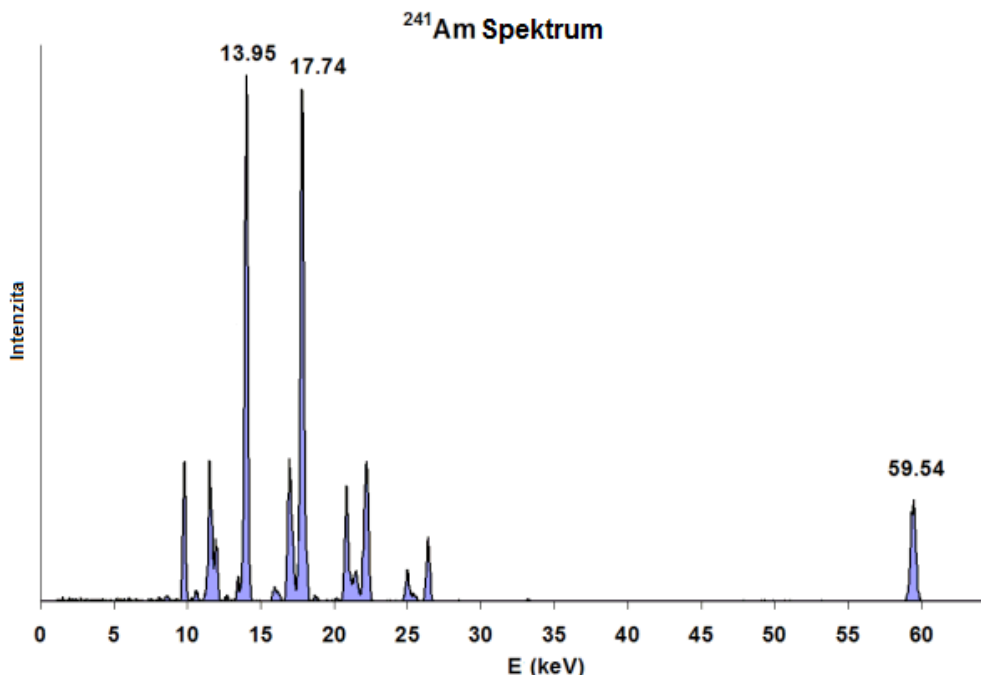


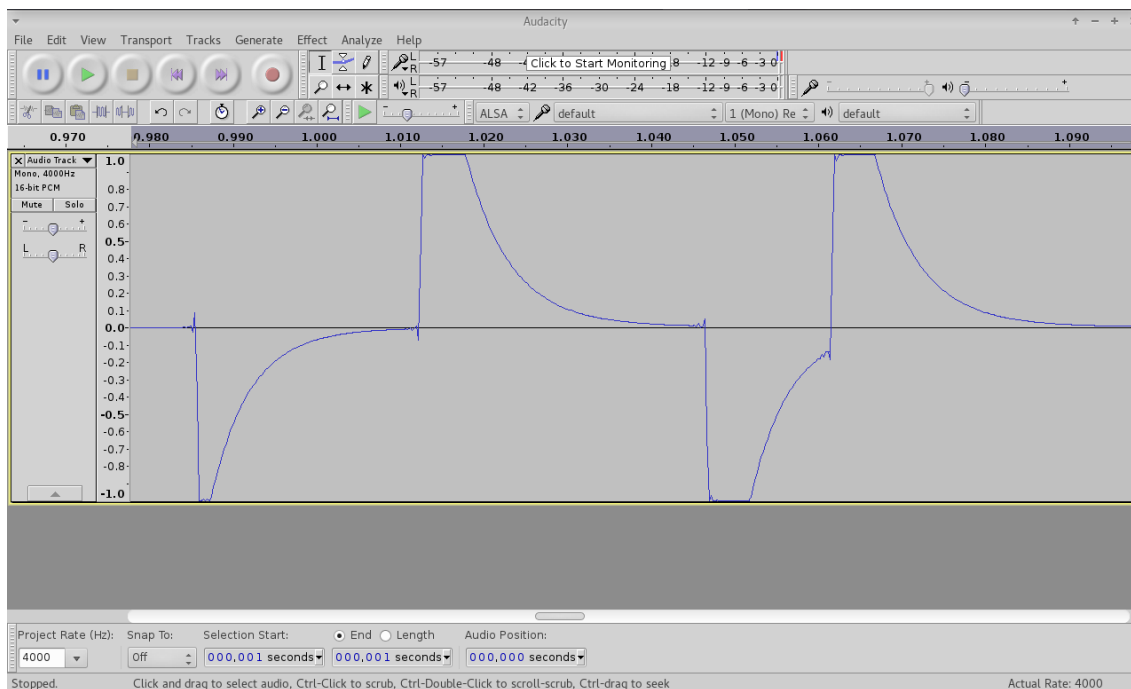
Diagram 5: Spektrum gamma záření izotopu americia

Měření zeslabení ionizujícího záření bylo provedeno pomocí soupravy ČEZ Gamabeta (1995) s diskrétním zdrojem záření <sup>241</sup>Am. Spektrum gamma záření z tohoto izotopu je zobrazeno v Diagram 5. Sada Gamabeta je primárně tvořena zdrojem záření, geiger-mullerovým čítačem a čítačem dopadů, který je pomocí mono audio kabelu připojen ke geiger-mullerovu čítači. Pomocí tohoto zařízení lze měřit počet částic ( $\beta$ -elektrony nebo  $\gamma$ -fotony) za dobu 10 nebo 100 sekund. Vzhledem k poměrně vysokým fluktuacím počtu dopadů při proměření radiačního pozadí a vzorku je ale instrumentace nevhodná. Byla proto vyvinuta nová metoda záznamu a analýzy informací o počtu detekovaných dopadů.

Díky audio výstupu z detektoru je možné jej připojit k audio vstupu kteréhokoli počítače. Pomocí programu pro zpracování a analýzu zvukového signálu je pak možné data zaznamenávat a vyhodnocovat. Pro tyto účely byl použit program s otevřeným kódem (open source) Audacity 2.1.1. na operačním systému Manjaro Linux. Vzorkování zvukového záznamu bylo nastaveno na 4000 Hz pro snížení velikosti výsledného souboru (běžně je zvuk zaznamenáván se vzorkováním minimálně 44100 Hz). S tímto vzorkováním bylo možné provádět měření po dobu několika hodin, přičemž velikost souboru zůstávala pod hranicí 100 MiB. Každý zaznamenaný dopad je

pak v diagramu reprezentován kladným a záporným maximem s prudkou náběhovou hranou a pomalejším odezníváním, jak ukazuje Obrázek 24.

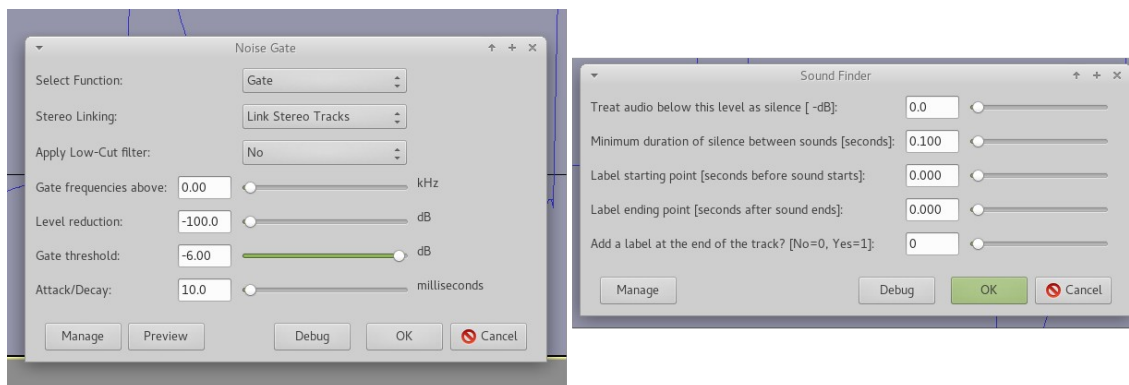
Díky faktu, že signál z detektoru není běžný audio signál a jeho intenzita je vyšší než maximální intenzita zpracovatelná počítačem, dochází při detekci záření k přebuzování, což výrazně usnadňuje zpracování záznamu Obrázek 24. Program Audacity je vybaven základními algoritmy pro analýzu záznamu, jako jsou hledání ticha a zvuku, kontrast, kreslení spektra a hledání přebuzení. Pro požadované použití se nejlépe hodí funkce hledání zvuku, která číselně označí všechny impulzy nad zadanou hranicí citlivosti. Program ale dokáže detekovat zvuky s minimálním rozestupem 0,1 sekundy. Tato citlivost je pro analýzu záznamu nedostatečná, protože v záznamu se často vyskytují signály s menší prodlevou.



Obrázek 24: Zaznamenaný impuls s přebuzením

Prvním krokem v analýze je desetinásobné zpomalení (a tedy i desetinásobné prodloužení) záznamu. Tato hodnota byla stanovena jako dostatečná pro separaci všech signálů a umožnění jejich detekovatelnosti programem. V druhém kroku jsou pak ze spektra odstraněny všechny nepřebuzené signály. Pro tuto funkci je nutné doinstalovat plug-in Nyquist Noisegate [40]. Při nastavení nejnižší citlivosti jsou tímto algoritmem označeny všechny nepřebuzené signály za šum a jsou ze záznamu odstraněny. Na takto vyčištěný diagram lze pak již aplikovat funkci hledání zvuků s nejvyšší citlivostí. Při tomto nastavení detekuje algoritmus pouze záporná maxima a výsledná hodnota tak odpovídá počtu dopadů zaznamenaných detektorem po dobu měření. Vydělením

příslušnou hodnotou lze pak získat průměrný počet dopadů za libovolnou jednotku času. Každý vzorek byl typicky proměřován po dobu jedné až dvou hodin pro kompenzaci fluktuací zaznamenaných hodnot. Výsledky získané touto metodou byly v perfektní shodě s hodnotami získanými pomocí přiloženého čítače dopadů.



Obrázek 25: Nastavení efektu Noise Gate a algoritmu Sound Finder

Úvodem bylo provedeno měření přirozeného radiačního pozadí prostředí. Na rozdíl od proměrování jednotlivých vzorků bylo toto měření prováděno po mnohem delší dobu, aby tak byla získána průměrná hodnota z co největšího množství dat. Tato hodnota pak ovlivňuje všechna další měření a je tedy žádoucí, aby byla změřena co nejpřesněji. Stejný postup je důležitý i pro měření radioaktivního vzorku  $^{241}\text{Am}$ . I zde se vyskytují nezanedbatelné fluktuace a je tedy důležité měření provádět co nejdůkladněji.

## Spektrum přirozeného radiačního pozadí

Hodnoty po 60 sekundách

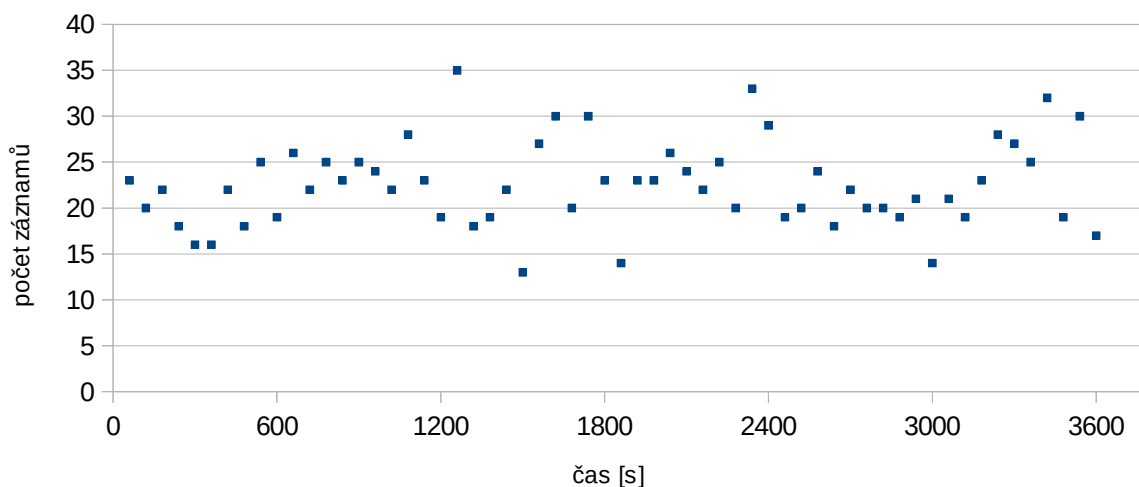
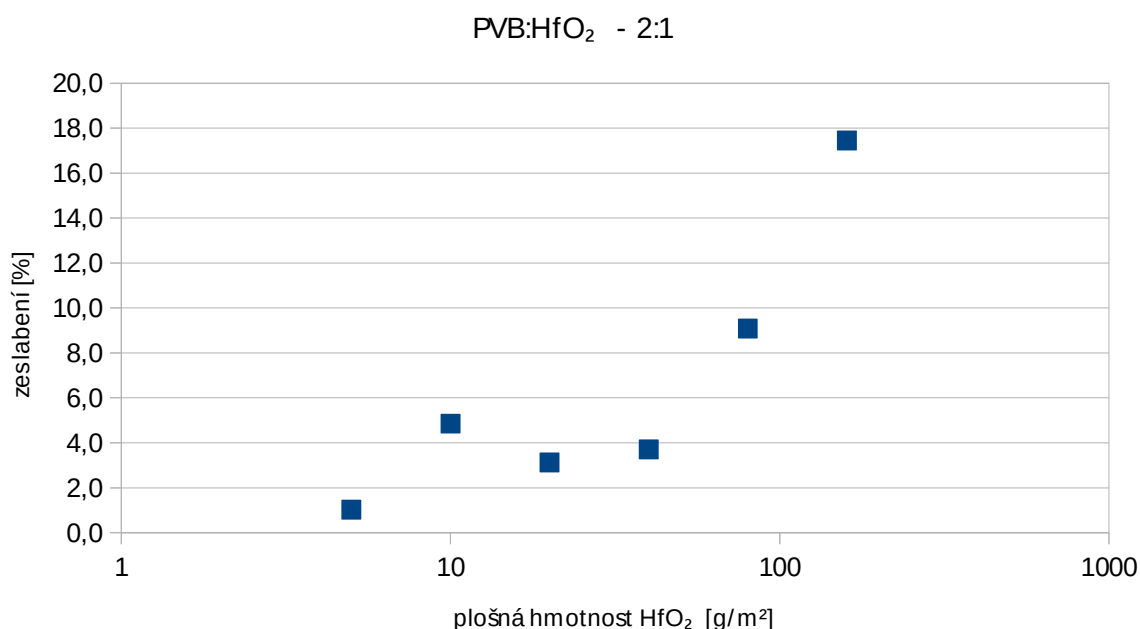


Diagram 6: Přirozená radiace přítomná v prostředí - počet zaznamenaných dopadů fotonů ionizujícího záření za minutu

Následně pak byly proměřovány jednotlivé vzorky vyrobených kompozitních materiálů. Překládáním nanovlákných vrstev pak byla zvyšována plošná hmotnost a stínící schopnosti materiálů. Prvním měřeným vzorkem byla vrstva s oxidem hafničitým, zpracovaným žiháním s dusičnanem amonným. Teoretický maximální obsah oxidu hafničitého v nanovlákně je  $5 \text{ g/m}^2$ . Skutečná hodnota je však o něco nižší, neboť částice rychle sedimentují i ve viskózním polymerním roztoku. Téměř stejné hodnoty byly naměřeny pro vrstvu s mechanicky namletým oxidem. Měření bylo provedeno s 1, 2, 4, 8, 16 a 32 vrstvami materiálu, což odpovídá plošným hmotnostem od 5 do  $160 \text{ g/m}^2$ . Maximální dosažená stínící schopnost materiálu byla 17 % při nejvyšší plošné hmotnosti.

### Zeslabení gamma záření kompozitním nanomateriálem



*Diagram 7: Zeslabení gamma záření vrstvou nanovláken PVB s 33 % obsahu HfO<sub>2</sub>*

Druhým měřeným vzorkem byla nanovláknna se směsí sloučenin těžkých kovů. Metodika měření byla stejná jako u předchozího vzorku, stejně jako teoretický maximální podíl částic ve vláknech. Protože je ale hustota těchto částic průměrně zhruba o 20 % nižší než u oxidu hafničitého, nebyla u tohoto vzorku pozorována tak silná tendence sedimentovat a obsah částic ve vláknech by tak měl být vyšší než v předchozím případě. Maximální zaznamenaná stínící schopnost tohoto materiálu byla 25 % při nejvyšší plošné hmotnosti.

## Zeslabení gamma záření kompozitním nanomateriálem

PVB:Těžké kovy - 2:1

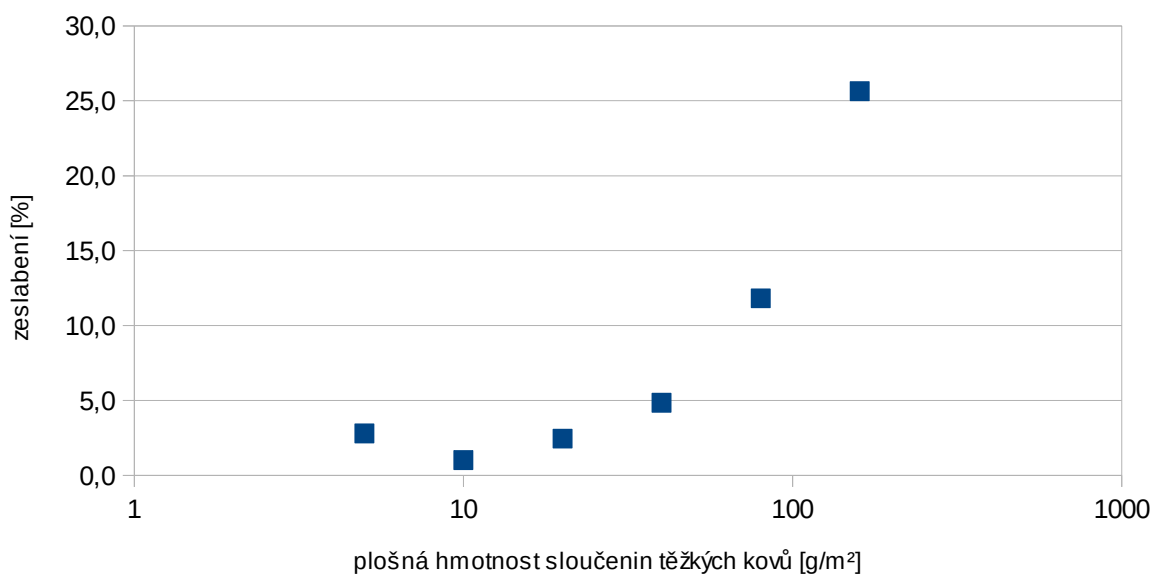


Diagram 8: Zeslabení gamma záření vrstvou nanovláken PVB s 33 % směsí anorganických částic

Třetím proměřeným materiálem byla kombinace předchozích dvou materiálů. Použito bylo nejprve 16 a následně 32 vrstev každého materiálu a plošná hmotnost sloučenin těžkých kovů byla tedy 160 g/m<sup>2</sup> a 320 g/m<sup>2</sup>. Naměřená zeslabení byla v tomto případě 14 % a 32 %.

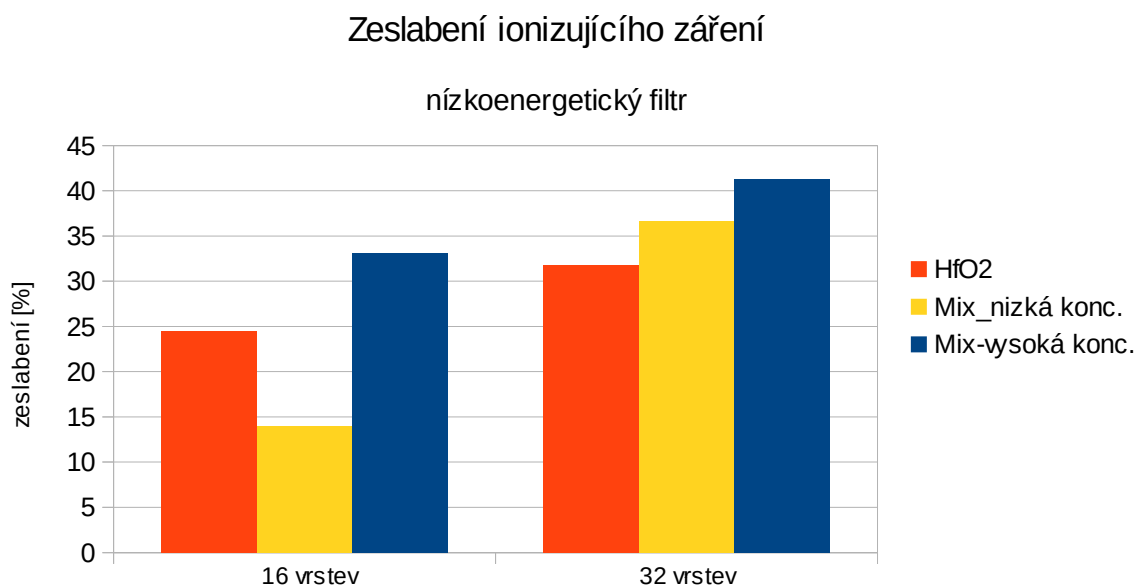
## Zeslabení gamma záření kompozitním nanomateriálem

PVB:Těžké kovy - 1:3



Diagram 9: Zeslabení gamma záření vrstvou PVB nanovláken s 75 % obsahem anorganických částic

Posledním proměřeným vzorkem byla nanovláknna s výrazně vyšší koncentrací sloučenin těžkých kovů. Každá vrstva tohoto materiálu obsahovala 30 g/m<sup>2</sup> směsi sloučenin těžkých kovů. Naměřená zeslabení byla dle očekávání výrazně vyšší. Při použití 16 vrstev bylo zeslabení 21,5 % a pro 32 vrstev materiálu se tato hodnota dostala až na 45 %.



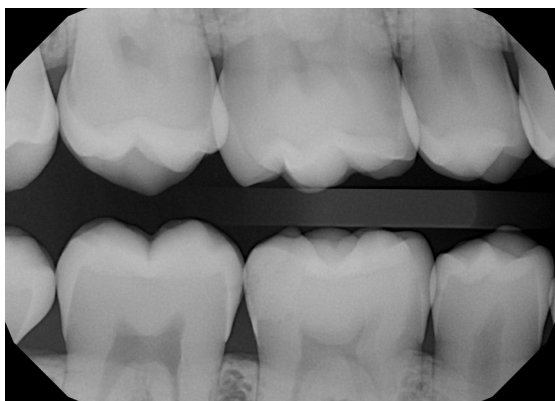
*Diagram 10: Zeslabení ionizujícího záření při použití nízkoenergetického filtru*

Je důležité poznamenat, že ačkoli většina gamma záření ze vzorku americia je o energii 60 keV, jsou ze vzorku samozřejmě emitovány i fotony o energiích nižších, nejčastěji 14 a 17 keV. Sada Gamabeta obsahuje mimo jiné i speciální stínící prvek, který odstiňuje nízkoenergetické záření. Při použití tohoto filtru je měřeno pouze zeslabení fotonů s vyšší energií. Toto měření bylo provedeno se všemi třemi vyrobenými materiály v 16 a 32 vrstvách, což znamená plošnou hmotnost 80 a 160 g/m<sup>2</sup> pro vrstvy s HfO<sub>2</sub> a směsí sloučenin těžkých kovů v nižší koncentraci a 480 a 960 g/m<sup>2</sup> v případě vrstvy s vysokým obsahem těchto sloučenin. Použití této metody ale vyžaduje naměření nových hodnot pro přirozenou radiaci a zdroje. Hodnota radiace pozadí s nízkoenergetickým filtrem se od předchozího měření lišila pouze v mezích chyby měření. Problém ale v tomto případě představuje velmi nízká intenzita ionizujícího záření ze vzorku americia, která je pouze o zhruba 10 % vyšší než z prostředí. Z tohoto důvodu je nutné provádět měření výrazně delší dobu než v případě nepoužití filtru. Každé měření bylo prováděno čtyřikrát, vždy po dobu tří hodin. Navzdory dlouhým



měření se však naměřené počty zaznamenaných dopadů částic vzájemně lišily až o 15 %. Naměřené hodnoty zeslabení byly 24 % a 32 % pro vrstvu s HfO<sub>2</sub>, 14 % a 36 % pro vrstvu s nižším obsahem směsi anorganických částic a 33 % a 45 % pro vrstvu s vysokým obsahem směsi částic. Z výsledků je patrná jistá nekonzistence a bylo by tedy vhodné provádět měření po mnohem delší dobu nebo použít silnější zdroj záření.

Na závěr byl také otestován efekt vyrobených materiálů v reálných podmínkách. Testy byly provedeny s dentálním rentgenem Gendex expert™ DC. Toto zařízení je jedním z nejlepších dostupných pro dentální radiologii. Výrobce bohužel neumožňuje přímé nastavení parametrů ozařování a není tak možné dobře porovnat efektivitu stínění, protože přístroj parametry nastavuje automaticky pro nejlepší možný výsledek. Při použití prvních dvou vyrobených materiálů (33 % anorganických sloučenin) byl pozorován lehký pokles kontrastu ve výsledném obrazu. V případě použití vrstvy s 75 % anorganických sloučenin byl výsledný obraz silně zašuměný a detaily byly nečitelné. Navzdory automatickému nastavování přístroje byly tedy materiály schopné odstínit značnou část záření.



Obrázek 26: Snímek bez stínění



Obrázek 27: Snímek se stíněním s 75 % anorganických částic



### 3.5 Diskuze výsledků

První část praktické stránky výzkumu byla zaměřena na přípravu nanočástic pomocí metod popsaných ve zveřejněných studiích i metod čistě experimentálních. První testovanou metodou přípravy nanočástic byla jejich separace z výchozích práškových vzorků pomocí sedimentace v destilované vodě. S touto metodou bylo ve všech případech dosaženo separace nanočástic. Díky použití skleněné sedimentační aparatury bylo navíc velmi jednoduché průběžně a neinvazivně kontrolovat orientačně velikost částic v disperzi pomocí Tyndalova jevu. Sedimentační rychlosti vcelku dobře odpovídaly Stokesově rovnici a bylo tedy možné jednoduše odhadnout kdy a v které sekci skleněné trubice by se již neměly nacházet nanočástice. Ačkoli byla separace nanočástic touto metodou jednoduchá a spolehlivá, produktivita této metody znemožňovala její praktické použití. Metoda je ale velmi dobře použitelná jako analytická a byla tak využita v dalších experimentech.

Druhou testovanou metodou byla redukce agregace částic ve výchozích materiálech pomocí plasmové modifikace jejich povrchu. Tato metoda nevyžaduje použití agresivních chemikálií ani speciálních reakčních podmínek. Navíc jí lze díky její jednoduchosti použít i mimo laboratorní prostředí. Pro efektivní modifikaci všech částic by ale byl třeba speciální reaktor, čímž metoda ztrácí svou univerzalitu a jednoduchost, ale drasticky se zvyšuje efektivita. Navzdory nedostatkům použité metody modifikace pomocí difuzního barierového povrchového výboje bylo dosaženo viditelných pozitivních výsledků. Úspěšnost modifikace částic byla testována pomocí sedimentační metody, zmiňované v předchozím odstavci. Při srovnání s referenčním vzorkem (výchozí, nemodifikovaný materiál) byl světelný paprsek v disperzi modifikovaných částic výrazně viditelnější ve stejném úseku sedimentačních aparatur. Stejně jako v případě samotné sedimentační metody, i zde je nutno konstatovat velmi nízkou produktivitu metody. Výtěžnost lze zvýšit použitím specializovaného reaktoru pro plasmovou úpravu práškových vzorků.

Metoda s nejlepším poměrem produktivity, náročnosti a efektivity byla tepelná dekompozice citrátových prekurzorů. Tato metoda je v souvislosti s produkcí nanočástic často zmiňována v publikovaných studiích. Nicméně pozorovaný průběh této metody se v 90 % případů zásadně liší, navzdory použití obdobných postupů. Typicky je tato metoda založena na dvou základních složkách: dusičnanu jako oxidačního činidla a zdroje kovových iontů a kyseliny citronové jako paliva. Bylo zjištěno, že přidáním

kyseliny citronové k roztoku dusičnanů lanthanoidů dochází k velmi efektivní komplexaci většiny kovových iontů a uvolnění odpovídajícího množství dusičnanových iontů, respektive kyseliny dusičné. Při vysušení vzorku tak zůstává pouze velmi malé (zanedbatelné) množství dusičnanů, které mohou při dalším zpracování fungovat jako oxidační činidlo. Ve všech dalších pokusech tak bylo nutné vzorky smísit s malým množstvím dusičnanu amonného pro doplnění dostatečného množství oxidačních činidel. Většina publikací uvádí samovznícení směsi při teplotách 200 až 300 °C. V rozporu s citovanými studiemi bylo tedy pozorováno, že je nutné dodání oxidačního činidla a citronany slouží jako palivo a zdroj kovových iontů. Postupným zahříváním v experimentálně zjištěných intervalech až na teplotu 700 °C bylo dosaženo úplného odstranění organických látek ze vzorků a výsledkem byly velmi jemné oxidické prášky. Experimentálně byly také zjištěny reakční podmínky pro syntézu citronanu bismutitého z dusičnanu a kyseliny citronové. Tato metoda je výrazně jednodušší než většina jiných publikovaných metod. Ačkoli velikost částic byla typicky menší než ve výchozích vzorcích, bylo ve vzorku přítomno velké množství agregátů a aglomerátů. Metoda byla díky velké produktivitě zvolena jako hlavní metoda produkce oxidických částic lanthanoidů a bismutu.

Částice vyrobené různými metodami měly rozdílné zbarvení. Částice připravené kalcinací polymerních vláken s anorganickými solemi byly typicky podstatně světlejší než částice připravené tepelnou dekompozicí citrátových prekurzorů. Velmi dobře patrný byl tento efekt u vzorku oxidu praseodymito praseodymičitého.



Obrázek 28: Vyrobené práškové vzorky a barevné porovnání

Významného pokroku bylo dosaženo v metodě produkce anorganických vláken pomocí elektrospinningu. Polymerní roztoky s vyšším obsahem kovových iontů nebylo možno zvláknit tradičním elektrostatickým zvláknováním, čímž byly potvrzeny údaje z citovaných publikací, kdy byla produkce vláken s obsahem solí v roztoku nad 1,5 % prakticky nemožná. Pro výrobu většího množství anorganických nanovláken je tedy tato metoda z důvodů časové náročnosti nevhodná. Řešení bylo nalezeno v podobě použití střídavého napětí namísto stejnosměrného. Pomocí této metody bylo možné bez problémů zvláknit polymerní roztoky s koncentrací rozpuštěných anorganických solí 30 % a krátkodobě až s koncentrací 50 % (z důvodu vysoké viskozity a malého množství rozpouštědla se po velmi krátké době začaly tvořit nedokonalosti na vyrobených vláknech i zvláknovací elektrodě). Rozpuštěnými anorganickými sloučeninami byly dusičnany a citronany lanthanoidů. Produktivitu metody se pak podařilo zvýšit modifikací a reorientací zvláknovací aparatury. Kalcinací vzniklých vláken pak byla získána keramická nanovláknina s průměry od 60 do zhruba 200 nm. V případě citronanů byla navíc vlákna velmi porézní a složena z malých výrůstků, namísto souvislých povrchů. Při dodržení specifického postupu při přípravě zvláknovacího roztoku byla kalcinací vyrobených vláken získána dutá oxidická nanovláknina s průměry pod 100 nm. Ve všech vzorcích kalcinovaných vláken se vyskytovaly i výrazně větší částice. Tyto částice vznikly nedostatečným vysušením vláken během elektrospinningu, slepením vláken během manipulace s nimi nebo lokálním natavením během kalcinace. Velkou výhodou metody je dobrá kontrola rozměrů vyrobených struktur. Produktivita metody je výrazně nižší než v případě tepelného rozkladu citrátů, nicméně poskytuje lepší výsledky a zároveň má vyšší výtěžnost a nižší časovou náročnost než metoda sedimentační. Objevená metoda výroby dutých keramických nanovláken pomocí elektrospinningu je navíc jednodušší, levnější, rychlejší a produktivnější než velká většina doposud publikovaných metod. Zároveň je pravděpodobné, že oxidická nanovláknina budou mít menší tendence agregovat než by tomu bylo v případě nestabilizovaných nanočástic.

Inkorporace částic do polymerních nanovláken PVB pomocí elektrostatického zvláknování pak problémů bez komplikací, vzhledem k faktu, že použité částice nemění vodivost roztoku a dostatečně malých koncentracích mají zanedbatelný vliv na jeho viskozitu. Pokus s obsahem anorganických částic ku polymeru 3:1 navíc ukázal, že je možné množství částic významně zvýšit (minimálně šestinásobně). V tomto případě ale došlo k výraznému zvýšení viskozity roztoku a při elektrostatickém zvláknování bylo

již po půl hodině patrné další zvýšení viskozity zvlákňovaného roztoku v rezervoáru z důvodu průběžného odpařování rozpouštědla. Přesto bylo ale možné zvláknit zhruba 20 ml roztoku, což odpovídá zhruba 6,5 g sloučenin těžkých kovů a 2,2 g polymeru. Poté už přestala vznikat při zachování parametrů procesu další nanovlákná. Zředěním polymerního roztoku lze dosáhnout opětovného snížení viskozity a možnosti pokračovat ve zvlákňování.

Vzhledem k omezené instrumentaci byla vytvořena nová metoda měření zeslabení ionizujícího záření při průchodu vrstvou vytvořených materiálů. Tato metoda umožnila bezobslužný sběr dat v průběhu velmi dlouhých časových úseků (v porovnání s původní instrumentací) a tedy zpřesnění měření. Zeslabení vrstvou s 33 % sloučenin těžkých kovů odpovídalo zeslabení naměřenému v předchozím výzkumu s nanovlákněným pompozitem PVB a  $\text{Pr}_2(\text{WO}_4)_3$ . Lze tedy usuzovat, že pro zeslabení záření o energii 60 keV jsou nejvhodnějším materiálem sloučeniny praseodymu. Maximum hmotnostního koeficientu zeslabení pro tento prvek je ale na úrovni zhruba 40 keV a lze tedy předpokládat, že zde hraje nezanedbatelnou roli i rozměr částic, jak je popsáno v citovaných publikacích.

Analýza složení výsledného materiálu byla provedena pomocí rentgenfluorescenční analýzy. Instrumentace této metody ale neumožňuje detekci prvků lehčích než hořčík a výsledkem analýzy je tedy poměrový obsah atomů těžkých kovů ve vláknech. Při této analýze také nebyl detekován jód. Výsledky jsou zobrazeny v Tabulka 6.

At. numb.	Element	Series	Intensity	Concentration
83	Bi	L	32096	33.490%
67	Ho	L	7892	15.971%
64	Gd	L	5050	13.970%
59	Pr	L	2737	13.036%
71	Lu	L	7181	10.005%
74	W	L	4970	7.225%
27	Co	K	1878	4.238%
28	Ni	K	693	1.122%
69	Tm	L	606	0.943%

*Tabulka 6: Složení směsi anorganických částic v polymerních nanovlákněch*

## 4 Závěr

Protože v předchozím výzkumu byla zjištěna dobrá efektivita nanočástic pro stínění ionizujícího záření, bylo v této práci pokračováno zdokonalováním jednotlivých aspektů výroby kompozitních nanomateriálů pro tyto účely. Na prvním místě byla syntéza nanočástic sloučenin těžkých kovů v co možná největším množství, ale zároveň rychle, efektivně a co nejjednodušeji. Pro tuto aplikaci se nejlépe osvědčila metoda tepelného rozkladu citrátových prekurzorů. Negativními vlastnostmi tohoto procesu je vznik velkého množství agregátů a aglomerátů a nedostatečná kontrola rozměrů vyrobených nanostruktur. Řešení tohoto problému bylo nalezeno v produkci keramických nanovláken pomocí technologie zvlákňování střídavým proudem (AC elektrospinning). Oproti klasickému elektrostatickému zvlákňování lze touto metodou zpracovat roztoky s výrazně vyšším podílem rozpuštěných anorganických solí a kalcinací získaných vláken tak vyrábět keramická nanovlákná. Při dodržení specifických postupů přípravy roztoků pro zvlákňování a podmínek procesu produkce lze navíc touto metodou vyrábět nanovlákná silně porézní nebo dutá. Obě použité metody mají své klady a zápory a ideálním řešením je tedy kombinace obou – spalování citrátových prekurzorů pro vysokou produktivitu, jednoduchost a časovou nenáročnost a elektrospinning pro dobrou kontrolu nad morfologií vzniklých nanomateriálů.

Do polymerních nanovláken z PVB byly následně inkorporovány směsi takto vyrobených nanočástic. Dominantní podíl však tvořily částice připravené spalováním citrátových prekurzorů (cca 95 %). Naměřené zeslabení ionizujícího záření touto vrstvou pak odpovídalo dříve získaným datům. Zeslabení je vyšší, než předpokládá Beer-Lambertův zákon díky velkému množství rozhraní v materiálu, na nichž je ionizující záření rozptylováno.

Perspektivách aplikací těchto kompozitních nanomateriálů je celá řada. Především jsou to ochranné radiologické prvky jako vesty, zástěry, pláště nebo chrániče štítné žlázy, které jsou výrazně lehčí než jejich olovené ekvivalenty a o více než polovinu lehčí než moderní bezolovnaté materiály. Materiály by taktéž mohly umožňovat výrobu tenkých rukavic pro použití pod klasické rukavice chirurgické. Při časově náročných operacích s rentgenovým monitorováním jsou chirurgovy ruce přímo vystavovány vysokým dávkám záření a produkce rukavic s radiačním stíněním by umožnila výrazně snížit zbytečnou expozici. V neposlední řadě je pak možné tyto materiály využít jako funkční vrstvy oblečení pro letecký personál, který je vystavován vyšším dávkám záření

dopadajícího na planetu z vesmíru. V nadmořské výšce deset kilometrů jsou dávky ionizujícího záření až čtyřicetkrát vyšší než na letištích [41]. To znamená, že během čtyřhodinového letu je posádka letadla (a samozřejmě i pasažéři) vystavena dávce záření odpovídající zhruba jednomu rentgenu zlomené ruky nebo týdnu expozice přirozené radiaci na povrchu země. Vzhledem k prodyšnosti nanovláknenných vrstev by tak tyto mohly být použity jako funkční vrstvy v uniformách.

Získané výsledky ukazují, že takto vyrobené materiály by mohly najít v požadovaných aplikacích uplatnění. Pro takovýto pokrok je ale nutné dále zdokonalit metodu přípravy nanočástic pomocí spalování citrátových prekurzorů pro lepší kontrolu nad rozměry získaných částic. Produktivitu metody výroby anorganických nanovláken pomocí AC elektrospinningu pravděpodobně nelze zvýšit přizpůsobením koncentrací zvláknovaných roztoků z důvodu příliš vysoké viskozity (možná je ale změna nosného polymeru). Vzhledem k neustálým pokrokům této technologie je ale možné nejrůznějšími způsoby modifikovat samotné zařízení – tvar a pozici elektrody a kolektoru, použitím více elektrod najednou a dalších. Podle konkrétních aplikací a energie záření, které má být odstíněno, by také bylo možné navrhnout materiály se specifickým složením pro co nejvyšší efektivitu při zachování rozumné ceny, raději než používat materiál pokrývající široké spektrum.

## 5 Seznam literatury

- [1] Purdue university Bodner research group, Ionizing radiation, Bodner research web. [online]. [vid. 12. květen 2016]. Dostupné z: <http://chemed.chem.purdue.edu/genchem/topicreview/bp/ch23/radiation.php>
- [2] NASCIMENTO, Marcio Luis Ferreira, nedatováno. Brief history of X-ray tube patents. *World Patent Information* [online]. [vid. 25. březen 2014]. ISSN 0172-2190. Dostupné z: doi:10.1016/j.wpi.2014.02.008
- [3] Museum of questionable medical devices, [online], [vid. 10. květen 2016], dostupné z: <http://www.museumofquackery.com/>
- [4] PAPADOPOULOS, N. Et al.,. Comparison of Lead-free and Conventional x-ray aprons for Diagnostic Radiology. In: Olaf DÖSSEL a Wolfgang C. SCHLEGEL, ed. *World Congress on Medical Physics and Biomedical Engineering, September 2009, Munich, Germany* [online]. s. 544–546 [vid. 20. leden 2014]. ISBN 978-3-642-03901-0, 978-3-642-03902-7. (2009) Dostupné z: [http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-642-03902-7\\_155](http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-642-03902-7_155)
- [5] DEMEO, R. J., et al., 2005. Radiation detectable and protective articles. Patent. US20050211930 A1. 29. září 2005. dostupné z: <http://patft.uspto.gov/netacgi/nph-Parser?Sect2=PTO1&Sect2=HITOFF&p=1&u=/netahtml/PTO/search-bool.html&r=1&f=G&l=50&d=PALL&RefSrch=yes&Query=PN/7476889>
- [6] SONSILPHONG, A., WONGKASEM, N.: Light-weight radiation protection by non-lead materials in x-ray regimes, 2014 International Conference on Electromagnetics in Advanced Applications, Palm Beach, Aruba, (2014), DOI: 10.1109/ICEAA.2014.6903939, dostupné z: [https://www.researchgate.net/publication/272623210\\_Light-weight\\_radiation\\_protection\\_by\\_non-lead\\_materials\\_in\\_X-ray\\_regimes](https://www.researchgate.net/publication/272623210_Light-weight_radiation_protection_by_non-lead_materials_in_X-ray_regimes)
- [7] Soyly, H.M., et al.: Gamma radiation shielding efficiency of new lead-free composite material. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 305, -2-, s. 529-534, (2015), dostupné z: <http://link.springer.com/article/10.1007%2Fs10967-015-4051-3>
- [8] KIM, J. Et al.: Nano-W Dispersed Gamma Radiation Shielding Materials, *Advanced engineering materials*, 16, -9-, s. 1083-1089, (2014), dostupné z: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adem.201400127/abstract>
- [9] MORTAZAVI, S.M.J. et al.: New challenges in moving toward nano-sized lead-free radiation shields. *The international conference on medical physics 2013*. Brighton international centre, UK. *Medical physics international journal*. (2014), dostupné z: <https://www.researchgate.net/file.PostFileLoader.html?id=53c95820d11b8bf1198b4573&assetKey=AS%3A273565989965825%401442234622458>

- [10] X-Ray Mass Attenuation Coefficients. *NIST* [online]. Dostupné z: <http://physics.nist.gov/PhysRefData/XrayMassCoef/chap2.html>
- [11] X-Ray Mass Attenuation Coefficients. *NIST* [online]. Dostupné z: <http://physics.nist.gov/PhysRefData/XrayMassCoef/tab3.html>
- [12] X-Ray Form Factor, Attenuation and Scattering Tables. *NIST* [online]. Dostupné z: <http://physics.nist.gov/PhysRefData/FFast/html/form.html>
- [13] NAMBIAR, S., YEOW, J.T.W.: Polymer-Composite Materials for Radiation Protection. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 4, -11-, s. 5717-5726, (2012), dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/am300783d>
- [14] HUBBELL, J.H.: Electron-positron pair production by photons: A historical overview. *Radiation Physics and Chemistry*. 75, -6-, s. 614-623. (2006), dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0969806X0500263X>
- [15] BADAUWY, S.M.: Magnetite nanocomposite films for radiation shielding. *Plastics research online*. [online], [vid. 11. květen 2016]. (2015). dostupné z: <http://www.4spepro.org/view.php?source=006050-2015-08-04>
- [16] PIMISKERN, MEDICH, MORTAZAVI. How can gamma radiation interact with nanoparticles and make a noticeable difference. (2014). Diskuze na: [https://www.researchgate.net/post/How\\_can\\_gamma\\_radiation\\_interact\\_with\\_nanoparticles\\_and\\_make\\_a\\_noticeable\\_difference](https://www.researchgate.net/post/How_can_gamma_radiation_interact_with_nanoparticles_and_make_a_noticeable_difference)
- [17] TUCKER, N., et al.: The history of the Science and Technology of Electrospinning from 1600 to 1995, *Journal of Engineered Fibers and Fabrics SPECIAL ISSUE*, s. 63-74, (2012), dostupné z: <http://eprints.lincoln.ac.uk/19254/1/7.2b.10N.Tucker-history.pdf>
- [18] BARAKAT, N. A. M. Et al: Polymeric nanofibers containing solid nanoparticles prepared by electrospinning and their applications. *Chemical Engineering Journal*. 156, -2-. 487-495, (2010), dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894709008006>
- [19] RAMAKRISHNA, S., et al.: An Introduction to Electrospinning and Nanofibers, World Scientific Publishing, 2005. ISBN 9789812567611, dostupné z: [http://www.worldscientific.com/doi/pdf/10.1142/9789812567611\\_bmatter](http://www.worldscientific.com/doi/pdf/10.1142/9789812567611_bmatter)
- [20] RENEKER, D. H., YARIN, A. L.: Electrospinning jets and polymer nanofibers. *Polymer* [online]. 13.5., roč. 49, č. 10, s. 2387–2425. ISSN 0032-3861. (2008), Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386108001407>
- [21] KHANLOU, H. M. Et al: A systematic study of maghemite/PMMA nanofibrous composite via an electrospinning process: Synthesis and characterization. *Measurement*. 70, 179-187,(2015), dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0263224115002079>



- [22] TOKAREV, A., et al.: Magnet spinning of Nano- and Microfibers. *Advanced Materials*. 27, -23-, s. 3560-3565, (2015), dostupné z: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adma.201500374/abstract>
- [23] VENUGOPAL, J. R. Et al: Nanobioengineered Electrospun Composite Nanofibers and Osteoblasts for Bone Regeneration. *Artificial Organs*. 32, s. 388-397,(2008), dostupné z: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18471168>
- [24] BARAKAT, N. A. M. Et al: Spider-net within the N6, PVA and PU electrospun nanofiber mats using salt addition: Novel strategy in the electrospinning process. *Polymer* 50, -18-, 4389-4396, (2009), dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386109005849>
- [25] CHU, P.K. et al.: Plasma-surface modification of biomaterials. *Materials Science and Engineering: R:Reports*. 36. -5-6-, s. 143-206. (2002), dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927796X02000049>
- [26] INAGAKI, N.: Plasma Surface Modification and Plasma Polymerization. Technomic publishing Co Inc. Lancaster. 1996. dostupné z: [https://books.google.cz/books?id=SNOKJwHqTqwC&printsec=frontcover&source=gbs\\_ge\\_summary\\_r&cad=0#v=onepage&q&f=false](https://books.google.cz/books?id=SNOKJwHqTqwC&printsec=frontcover&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false)
- [27] PETRYKIN, V.: Pechini Method. Glossary of nanotechnology and related terms. [online]. [vid. 13. květen 2016] dostupné z: <http://eng.thesaurus.rusnano.com/wiki/article2075>
- [28] RAI, B.K., et al: Synthesis and characterization of high coercivity rare-earth ion doped  $\text{Sr}_{0.9}\text{RE}_{0.1}\text{Fe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$  (RE: Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, and Gd). *Journal of Alloys and Compounds*. 550, s. 198-203, (2013). dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838812015897>
- [29] ANJANEYA, K.C., et al.: Studies on structural, morphological and electrical properties of  $\text{Ce}_{0.8}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{2-d}$  (Ln =  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  and  $\text{La}^{3+}$ ) solid solutions prepared by citrate complexation method. *Journal of Alloys and Compounds*. 585, s. 594-601, (2014). dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838813022640>
- [30] IDREES, M., et al.: The organic residue and synthesis of  $\text{LaFeO}_3$  by combustion of citrate and nitrate precursors. *Materials Chemistry and Physics*. 162, s. 652-658, (2015). dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058415301814>
- [31] XIE, G.Q., et al.: Effect of carbonization temperature on the textural properties of  $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$  solid solution by an improved citrate sol-gel method. *Journal of Alloys and Compounds*. 493,-1-2-. s. 169-174. (2010). dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838809025948>

- [32] CHARLESBY, A. Et al: Atomic Radiation and Polymers. London: Pergamon press, 1960. 533 p. International Series of Monographs on Radiation of Materials, dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/book/9781483197760>
- [33] Advances in radiation chemistry of polymers: proceedings of a technical meeting held in Notre Dame, Indiana, USA, 13-17 September 2003. Vienna: International Atomic Energy Agency, 2003. ISBN 9201125046., dostupné z: [http://www-pub.iaea.org/mtcd/publications/pdf/te\\_1420\\_web.pdf](http://www-pub.iaea.org/mtcd/publications/pdf/te_1420_web.pdf)
- [34] PARKS, L.A.: Radiation Crosslinking of Polymers. Sterigenics Advanced Applications. [online] [vid. 13. květen 2016]. (2010). dostupné z: <http://www.sterigenics.com/crosslinking/crosslinking.htm>
- [35] UC Davis ChemWiki: Tyndall Effect. [online] [vid. 12. květen 2016]. dostupné z: [http://chemwiki.ucdavis.edu/Core/Physical\\_Chemistry/Physical\\_Properties\\_of\\_Matter/Solutions\\_and\\_Mixtures/Colloid/Tyndall\\_Effect](http://chemwiki.ucdavis.edu/Core/Physical_Chemistry/Physical_Properties_of_Matter/Solutions_and_Mixtures/Colloid/Tyndall_Effect)
- [36] BAGGIO, R., PEREC, M.: Isolation and Characterization of Polymeric Lanthanum Citrate. Inorganic Chemistry. 43, -22-, s. 6965-6968, (2004). dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ic049165p>
- [37] J. J. Shi, E. L. Yang, "Green Electrospinning and Crosslinking of Polyvinyl Alcohol/Citric Acid", Journal of Nano Research, Vol. 32, pp. 32-42, 2015, dostupné z: <http://www.scientific.net/JNanoR.32.32>
- [38] KHAJAVI, R., DAMERCHELY, R.: Effect of polyvinyl alcohol concentration in spinning dope on diameter, beads and HHS of produced nanofibers. Pakistan Journal of Biological Sciences. 10, -2-. s. 314-321. (2007). dostupné z: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19070034#>
- [39] EBRAHEEM, S., et al.: Effect of Gamma Radiation on Poly(vinyl butyral) Films: Correlation and Possible Application For High-dose Radiation Dosimetry. Egyptian Society of Nuclear Sciences and Applications, Cairo (Egypt); s. 326-343; 4. radiation physics conference; Alexandria (Egypt); (1998)
- [40] DAULTON, Steve. (2010). Noise Gate (Audacity plug-in). [online] [vid. 15. květen 2016], dostupné z: <http://wiki.audacityteam.org/w/images/7/75/Noisegate.ny>
- [41] Geiger on a Plane. Twibright Labs [online] [vid 15. květen 2016] dostupné z: [http://shaddack.twibright.com/projects/experiment\\_GeigerOnAPlane/](http://shaddack.twibright.com/projects/experiment_GeigerOnAPlane/)