

**ZÁPADO ČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
FAKULTA STROJNÍ**

Studijní program: B 2301 Strojní inženýrství
Studijní zaměření: Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Syntéza částic nanodiamantu pomocí ultrasonifikace

Autor: **Tomáš Hervert**

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

Akademický rok 2017/2018

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Tomáš HERVERT**

Osobní číslo: **S14B0131P**

Studijní program: **B2301 Strojní inženýrství**

Studijní obor: **Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie**

Název tématu: **Syntéza částic nanodiamantu pomocí ultrasonifikace**

Zadávací katedra: **Katedra materiálu a strojírenské metalurgie**

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

1. Literární rešerše:

- a) Popis přípravy surových nanodiamantů.
- b) Popis základních vlastností a aplikace nanodiamantů.
- c) Možnosti funkcionalizace povrchu nanočástic.
- d) Metody charakterizace využívané pro popis distribuce velikosti částic v roztoku.

2. Praktická část:

- a) Aplikace vhodné tepelného zpracování.
- b) Měření kinetiky degradace nanočástic diamantu.
- c) Sonifikace nanočástic za různých podmínek.
- d) Charakterizace pomocí difrakčních metod.

3. Zhodnocení výsledků, diskuse, využitelnost v praxi.

4. Závěr.

Rozsah grafických prací: **fotodokumentace, obrázky**

Rozsah kvalifikační práce: **30-40 stran**

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

MOCHALIN V. N., SHENDEROVA O., GOGOTSI D. H., *The properties and applications of nanodiamonds* , *Nat. Nanotechnol.* **7 (1) (2012) 11-23.**

KRUEGER A. *Nanodiamond.* In: *Krueger A, editor. Carbon materials and nanotechnology* . Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2010. p. 329-88.

VADYM N. M., GOGOTSI Y., *Nanodiamond-polymer composites* , *Diamond & Related Materials* **58 (2015) 161-171 .**

NUNN N., TORELLI M., MCGUIRE G., SHENDEROVA O., *Nanodiamond: A high impact nanomaterial,* *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **21 (2017) 1-9**

ŠLEGEROVÁ J, CÍGLER P., *Nanodiamanty - fluorescenční a zobrazovací* , *Chem. Listy* **108, 387-393 (2014)**

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Tomáš Kovařík, Ph.D.

NTC, Nové technologie - Výzkumné centrum

Ing. Tomáš Křenek, Ph.D.

Nové technologie - výzkumné centrum

Datum zadání bakalářské práce: **20. září 2017**

Termín odevzdání bakalářské práce: **25. května 2018**



Doc. Ing. Milan Edl, Ph.D.
děkan

L.S.



Prof. Dr. Ing. Antonín Kříž
vedoucí katedry

V Plzni dne 20. září 2017

Prohlášení o autorství

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

Prohláším, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval samostatně s použitím odborné literatury a pramenů uvedených v seznamu, který je součástí této bakalářské práce.

V Plzni dne:

.....
podpis autora

Podkování

Za pomoc při vypracovávání této práce bych rád podkovoval jejímu vedoucímu panu Ing. Tomáši Kováčkovi, Ph.D. Panu Mgr. Petru Biskému, Ph.D. děkuji za provedení měření a vyhodnocení dat u metody SAXS. Dále bych rád podkovoval celému oddělení CT2 NTC za poskytnutí přístrojového zázemí a za pomoc při vyhodnocování jednotlivých analýz. V neposlední řadě patří velké podkování mé rodině a blízkým za podporu během celého studia.

ANOTA NÍ LIST BAKALÁ SKÉ PRÁCE

AUTOR	P íjmení Hervert	Jméno Tomá–	
STUDIJNÍ OBOR	B2301 šMateriálové inženýrství a strojírenská metalurgieo		
VEDOUCÍ PRÁCE	P íjmení (v etn titul) Ing. Ková ík, Ph.D.	Jméno Tomá–	
PRACOVIŠT	Z U - NTC		
DRUH PRÁCE	DIPLOMOVÁ	BAKALÁ SKÁ	Nehodící se –krtn - te
NÁZEV PRÁCE	Syntéza ástic nanodiamantu pomocí ultrasonifikace		

FAKULTA	strojní	KATEDRA	KMM	ROK ODEVZD.	2018
----------------	---------	----------------	-----	--------------------	------

PO ET STRAN (A4 a ekvivalent A4)

CELKEM	55	TEXTOVÁ ÁST	42	GRAFICKÁ ÁST	3
---------------	----	--------------------	----	---------------------	---

STRU NÝ POPIS (MAX 10 ÁDEK) ZAM ENÍ, TÉMA, CÍL POZNATKY A P ÍNOSY	<p>Zám rem této práce je ov ení moflnosti p ípravy negatívn nabitých nano ástic diamantu pomocí vhodného tepelného zpracování a sonifika ní metody. Experiment se skládá z aplikace tepelného zpracování prá-kových nano ástic a p ípravy jejich roztok v destilované vod za r zných podmínek sonifikace. Cílem práce je porovnání ú ink doby a intenzity sonifikace u jednotlivých roztok na základ m ení distribuce velikosti nanodiamantových ástic pomocí difrak níh technik. Vhodnost volby tepelného zpracování ov ují termické analýzy.</p>
KLÍ OVÁ SLOVA ZPRAVIDLA JEDNOSLOVNÉ POJMY, KTERÉ VYSTIHUJÍ PODSTATU PRÁCE	<p>nano ástice, nanodiamant, sonifikace, termická analýza, difrak ní technika</p>

SUMMARY OF BACHELOR SHEET

AUTHOR	Surname Hervert	Name Tomá–	
FIELD OF STUDY	B2301 ōMaterials Engineering and Engineering Metallurgyō		
SUPERVISOR	Surname (Inclusive of Degrees) Ing. Ková ík, Ph.D.	Name Tomá–	
INSTITUTION	Z U - NTC		
TYPE OF WORK	ĎIPLOMA	BACHELOR	Delete when not applicable
TITLE OF THE WORK	Synthesis of nanodiamond particles by ultrasonication		

FACULTY	Mechanical Engineering	DEPARTMENT	KMM	SUBMITTED IN	2018
----------------	------------------------	-------------------	-----	---------------------	------

NUMBER OF PAGES (A4 and eq. A4)

TOTALLY	55	TEXT PART	42	GRAPHICAL PART	3
----------------	----	------------------	----	-----------------------	---

BRIEF DESCRIPTION TOPIC, GOAL, RESULTS AND CONTRIBUTIONS	<p>The purpose of this work is to verify the preparation possibility of negatively charged diamond nanoparticles by suitable heat treatment and sonication method. The experiment consists of application of heat treatment of powder nanoparticles and preparation of their solutions in distilled water under different sonication conditions. The work's aim is to compare the time and intensity effects of sonication on individual solutions based on the measurement of nanodiamond particle size distribution using diffraction techniques. The heat treatment option suitability is verified by thermal analyses.</p>
KEY WORDS	nanoparticle, nanodiamond, sonication, thermal analysis, diffraction technique

SEZNAM ZKRATEK, SYMBOLŮ A JEDNOTEK

ND ó nanodiamant

C - uhlík

TGA ó termogravimetrická analýza

DSC ó diferen ní skenovací kalorimetrie

SAXS ó maloúhlový rentgenový rozptyl

USAXS ó ultra-maloúhlový rentgenový rozptyl

SLS ó statický rozptyl sv tla

DLS ó dynamický rozptyl sv tla

CNTs ó uhlíkové nanotrubic

MWNTs ó vícečet nné uhlíkové nanotrubic

SWNTs ó jednot nné uhlíkové nanotrubic

TEM ó transmisní elektronová mikroskopie

HRTEM ó vysokorozli-ovací transmisní elektronová mikroskopie

SEM ó rastrovací elektronová mikroskopie

OLC ó uhlíkové cibule (onion like carbon)

HPHT NDó high-pressure high-temperature nanodiamanty

CVD ó chemická depozice z plynné páry

DND ó detona ní nanodiamanty

PLA ó laserová ablace

PC - polykarbonát

PMMA ó polymethylmethakrylát

LDPE ó polyethylen

DB ó nanodiamantová směs, prvotní produkt detona ní syntézy obsahující i grafitické struktury (Diamond-containing Blend)

PDI ó index polydisperzity

Å - angstrom

hm% - hmotnostní procento

MPa ó megapascal

GPa - gigapascal

μm - mikrometr

nm ó nanometr

kV ó kilovolt

mA ó miliampér

R_g ó girací poloměr [Å]

phr ó počet dílů na sto dílů kaučuku (parts per hundred rubber)

OBSAH

1. ÚVOD	1
2. UHLÍK, JEHO MODIFIKACE A UHLÍKOVÉ NANO ÁSTICE	2
2.1 Uhlík	2
2.2 Grafit	2
2.3 Diamant	3
2.4 Uhlíkové nano ástice	4
2.4.1 Grafen	4
2.4.2 Uhlíkové nanotrubičky	4
2.4.3 Fullereny	5
2.4.4 Uhlíkové cibule	6
2.4.5 Nanodiamant	7
3. POPIS P ÍPRAVY SUROVÝCH NANODIAMANT	8
3.1 Detona ní syntéza	9
3.2 Laserová ablace (PLA)	10
3.3 Výroba high-pressure high-temperature nanodiamant (HPHT).....	11
4. POPIS VLASTNOSTÍ NANODIAMANT	12
4.1 Velikost a tvar nanodiamant	12
4.2 M ířkové poruchy ve struktu e nanodiamant	12
4.3 Povrchové vlastnosti.....	13
5. MOŽNOSTI FUNKCIONALIZACE POVRCHU NANO ÁSTIC	14
6. POUÍTÍ NANODIAMANT	16
6.1 Fluorescen ní zna ení, zobrazování a cílený transport lé iv do bun k	16
6.2 Nanoplivo v polymerních materiálech	17
6.2.1 Izoprenové kau uky	18
6.2.2 Styren-butadienové kau uky	18
6.2.3 Nitrilové kau uky.....	18
6.2.4 Silikonové kau uky	19
6.2.5 Polyuretany	19
6.2.6 Fluoroelastomery	19
6.2.7 Termoplasty	20
7. APLIKOVANÉ METODY A ANALÝZY	20
7.1 Metody termické analýzy	20
7.1.1 Teorie TGA.....	20
7.1.2 Teorie DSC	20

7.2 Sonifikace	21
7.3 Mikroskopické metody	21
7.4 Metody charakterizace vyuffívané pro popis distribuce velikosti částic	22
7.4.1 Teorie SLS	22
7.4.2 Teorie DLS	22
7.4.3 Teorie SAXS	23
8. MOTIVACE EXPERIMENTÁLNÍHO PROGRAMU	24
9. EXPERIMENTÁLNÍ PROGRAM	25
9.1 Aplikace vhodného tepelného zpracování	25
9.1.1 Tepelné zpracování	25
9.1.2 TGA	25
9.1.3 DSC	26
9.2 Příprava roztoků	27
9.3 Měření koncentrace roztoků	28
9.4 Charakterizace pomocí difrakčních metod	29
9.4.1 SLS	29
9.4.2 DLS	30
9.4.3 SAXS	32
9.4.4 USAXS	35
9.5 Vyhodnocení experimentálního programu	36
10. ZÁVĚR	37
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	38
SEZNAM PŘÍLOH	42

1. ÚVOD

Uhlík je jedním z nejrozšířenějších a nejvýznamnějších prvků na Zemi. Je totiž základním stavebním kamenem všech živých organismů a všech organických sloučenin. Navíc je obsažen v surovinách mimořádně rozšířených z hlediska průmyslového využití a i samotný uhlík má široké uplatnění. S rozvojem nanotechnologií v osmdesátých a devadesátých letech 20. století začal i rozsáhlý výzkum uhlíku v jeho submikronové oblasti a uhlíkových nanočástic, tedy částic s alespoň jedním rozměrem menším než 100 nm. Právě jednou z těchto nanočástic je i nanodiamant.

Diamantové nanočástice jsou v dnešní době intenzivně zkoumaným materiálem. Nabízejí totiž významné a v nichž oblastech dokonce průlomové možnosti svých aplikací. Základním předpokladem pro plánování jakékoliv aplikace nanodiamantu je jejich správná příprava a to především ve formě stabilních roztoků o určité distribuci velikosti těchto nanočástic. Zpravidla se jedná o snahu dosáhnout v roztoku co nejmenší velikosti částic. Jednou z metod získávání malých částic nanodiamantu rozrušováním jejich shluků je i sonifikace.

Součástí experimentálního programu této bakalářské práce bude v úvodní části příprava záporně nabitých částic nanodiamantu pomocí vhodného tepelného zpracování prášku nanodiamantu. Záporně nabité nanočástice se následně dispergují v roztoku destilované vody pomocí sonifikace za různých podmínek (intenzita a čas sonifikace). Po sonifikaci se vzorky odstředí a bude u nich změna hmotnostní koncentrace diamantových nanočástic. Pro výpočet velikosti distribuce těchto nanočástic se použijí difrakční techniky SLS, DLS a SAXS. Metodou SAXS a USAXS se určí jejich struktura a velikost elementárních částic nanodiamantu, kterými jsou tvořeny.

Cílem práce bude analyzovat výsledky a identifikovat distribuční křivky nanočástic získané jednotlivými technikami, porovnat je mezi sebou a popsat závislost vzhledem k podmínkám přípravy roztoků. Dalším úkolem bude ověření správnosti volby tepelného zpracování pomocí metod termické analýzy TGA a DSC. Pomocí těchto metod bude též popsán průběh tepelného zatřívání diamantových nanočástic.

2. UHLÍK, JEHO MODIFIKACE A UHLÍKOVÉ NANO- ÁSTICE

2.1 Uhlík

Uhlík (lat. Carboneum) je chemický prvek zařazený mezi nekovy, značí se velkým písmenem C a jeho protonové číslo je 6. Svými vlastnostmi je především charakterizován tvorbou široké škály sloučenin. Jedná se totiž o tvrdý prvek se střední hodnotou elektronegativity. Díky tomu je schopen tvořit silné kovalentní vazby jak mezi svými atomy, tak s atomy ostatních prvků.

V přírodě se uhlík kromě organických sloučenin, jako jsou uhlovodíky, aldehydy, ketony, karboxylové kyseliny atd., vyskytuje také ve sloučeninách anorganických. Mezi nejdominantnější anorganické sloučeniny uhlíku patří například kyselina uhličitá a její soli (uhličitany), oxid uhličitý nebo oxid uhelnatý. Uhlíkové sloučeniny jsou základem fosilních paliv, tedy uhlí, ropy a zemního plynu.

Obsažen je také v sazích, které vznikají právě nedokonalým spalováním fosilních paliv, což je neřídící zejména v komínech, i výfucích automobilů. Saze mají však i průmyslové využití. Jednak jsou obsaženy v tiskárenských inkoustech, ale hlavně jsou používány při výrobě pneumatik. [1]

V sazích se nachází tzv. černý uhlík. Ten vzniká zejména nedokonalým spalováním fosilních paliv a biomasy v redukčním prostředí. Je tvořen mikrokrystallickým grafitovým uhlíkem s velkým množstvím elektronů ve vazbách. Mobilita těchto elektronů způsobuje rozptyl a absorpci slunečního záření, čímž se černý uhlík přidá k hlavním iniciátorům způsobujícím efekt oteplování atmosféry. [2]

Mezi významné a hojně vyskytující se nerosty obsahující uhlík patří minerály 5. třídy Strunzova mineralogického systému. Jedná se mimo jiné o karbonáty kalcit (CaCO_3), magnezit (MgCO_3) a siderit (FeCO_3). Přírodní karbidy moissanit (SiC), gusongit (WC), tongbait (Cr_3C_2) a tantalkarbid (TaC) zařazující se do minerálů 1. třídy jsou naopak velmi vzácné. Celkem bylo popsáno přes 400 minerálů obsahujících uhlík. [1]

Uhlík existuje ve dvou základních modifikacích, jako grafit a jako diamant.

2.2 Grafit

Grafit (tuha) je nejrozšířenější přírodní modifikací uhlíku. [3] Podle uspořádání atomů v jedné vrstvě rozdělujeme grafit na hexagonální (hexagonální), ve kterém jsou atomy uspořádány do rovinných šestiúhelníků, a klencový (trigonální), kde osníková síla má tři osy, tři stejné dlouhé pasné osy svírají úhel 120° a tvrdá vertikální osa je na nich kolmá. [4] Oba tyto typy mají vrstevnatou krystalickou strukturu. V jednotlivých vrstvách jsou atomy uhlíku vázány pevnými kovalentními vazbami, ale vzájemně jsou tyto vrstvy spojeny pouze slabými vazbami. Grafit je proto dokonale plastický a vykazuje snadnou rovnoběžnou posunutelnost, tedy otřídění. Tomu odpovídá i tvrdost 1 v Mohsově stupnici tvrdosti. Grafit vyniká svojí elektrickou a tepelnou vodivostí a také chemickou stabilitou (v kyselinách a loužích se téměř nerozpouští). Odolává i vysokým teplotám (teplota tání je 3000°C). [5] Hustota grafitu je $2100\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. [6]

Výskyt grafitu je v t–inou vázán na nalezi–t mramor , pararul, svor a fylit . V t chto loffiscích grafit vzniká p ekrystalováním uhelných látek a slojí p vodních sediment . T flba grafitu probíhá p edev–ím v Rusku, Finsku, na Srí Lance a v USA.

Grafit se pouffívá pro výrobu fláruvzdorných tavících kelímk , k zapra–ování a nát r m slévárenských forem. Dále je známé jeho vyuffití pro výrobu tuflek, barviv, le–tidel, gumy atd. Významné je také, fe grafit slouffí jako moderátor (pohlcova neutron) v jaderných reaktorech. [3]



Obr. 1: Grafit [7]

2.3 Diamant

Diamant je dal–í významnou modifikací ístého uhlíku. Atomy uhlíku jsou v diamantu uspo ádány do plo–n centrované kubické m ífky a vzájemn spojeny pevnými kovalentními vazbami. Díky tomuto uspo ádání je diamant nejtvrd–í známou p írodní látkou (10. místo v Mohsov stupnici tvrdosti). Krom extrémní tvrdosti je pro tento minerál typická i jeho lesklost, pr zra nost, elektrická nevodivost a chemická i mechanická odolnost. Diamant se také vyzna uje svojí odolností v í vysokým teplotám. Je stálý do teploty 800 °C (poté oxiduje na CO₂) a teplota tání diamantu 3 650 °C je nejvy–í ze v–ech prvk . [8] Hustota diamantu íní 3 500 kg.m⁻³. [6]

Diamanty se pr myslov t flí v povrchových i hlubinných dolech. Nejvýznamn j–í sv - tová nalezi–t se nacházejí v Africe, Austrálii, Jifní Americe, Kanad a na Sibi í. Diamanty lze také vyrobit um le a to z grafitu za p sobení vysokých teplot a tlak .

Díky svým jedine ným vlastnostem a vzhledu mají diamanty –íroké vyuffití. Vybrou–ené p írodní diamanty se pouffívají p edev–ím ve –perka ství, syntetické potom v pr myslu jako ezny materiál, na výrobu ip a procesor v elektrotechnice a v laboratorním výzkumu. [8]



Obr. 2: Diamant [9]

2.4 Uhlíkové nano částice

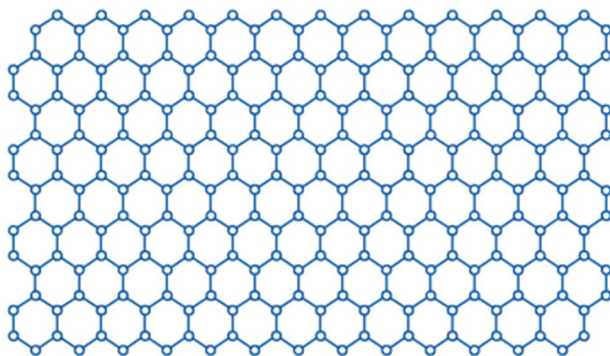
Mezi uhlíkové nano částice se řadí grafen, uhlíkové nanotrubičky, fullereny a nanodiamanty. Jednotlivé uhlíkové nanomateriály se vzájemně liší svou strukturou a svými vlastnostmi, které umožňují jejich různé speciální aplikace. Jedná se mimo jiné o využití v elektronice (palivové články), stavebnictví (nanokompozitní materiály), strojírenství (maziva), zdravotnictví (cílená doprava léků) atd. [10]

2.4.1 Grafen

Grafen je svou strukturou v podstatě jednovrstevný grafit. Tvorbí 2D destičky složené z sp^2 atomů uhlíku uspořádaných v rovinných sítích. Tento uhlíkový nanomateriál byl popsán poprvé v roce 1962 německým vědcem Hannsem-Peterem Boehmem. Avšak poprvé se jej podařilo uměle vyrobit až v roce 2004 v dílně Novoselovem a Geimem, za což v roce 2010 obdrželi Nobelovu cenu za fyziku.

Bylo zjištěno, že grafen přenáší elektrony dokonce lépe než kovy, a tak může být dokonalým vodičem elektrického proudu. Je také považován za jeden z nejpevnějších materiálů na světě a mimo to je výborným vodičem tepla (tepelná vodivost činí $5\,000\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$).

Uvedené vlastnosti předsou umožňují grafen k mnohým aplikacím. Všechny tyto možnosti využití jsou však stále ve fázi výzkumu a vývoje. Očekávají se aplikace grafenu například jako senzoru plynu, k realizaci nízkomohodných grafenových tranzistorů, k odvodu ztrátového tepla z integrovaných obvodů v elektrotechnice, k výrobě displejů u mobilních zařízení nebo ke zvýšení pevnostních charakteristik u polymerních nanokompozitů. [10]



Obr. 3: Struktura grafenu [11]

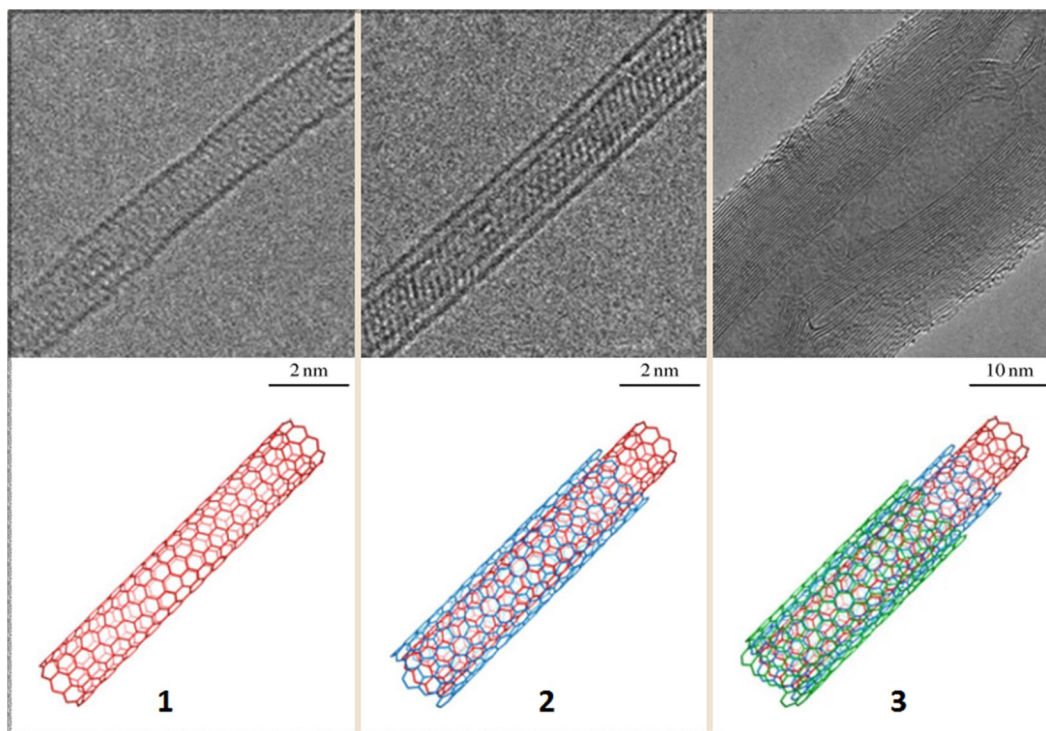
2.4.2 Uhlíkové nanotrubičky

První pozorování uhlíkových nanotrubiček (CNTs) proběhlo v roce 1952 a provedli je v dílně Radushkevich a Lukyanovich. Objev tohoto materiálu je však připisován Iijimovi, který v roce 1991 popsal výrobní proces vícevrstevných uhlíkových nanotrubiček (MWNTs). Roku 1993 pak Iijima s Ichihashim popsali první jednovrstevné uhlíkové nanotrubičky (SWNTs).

Struktura uhlíkové nanotrubičky odpovídá srolovanému listu grafenu. CNTs existují ve dvou formách, jako jednovrstevné a jako vícevrstevné. SWNTs jsou složené z jedné grafenové nanotrubičky na rozdíl od MWNTs, které jsou tvořeny několika grafenovými trubičkami vloženými do sebe.

Uhlíkové nanotrubičky mají výborné mechanické vlastnosti. Například Youngův modul pružnosti v tahu je vyšší než 100 GPa a maximální vratná deformace činí 10-30 %. Další jejich výhodami jsou autoemisní vlastnosti s nízkým prahovým napětím (několik V/mm).

Aplikace tohoto nanomateriálu je dána především jeho strukturou (počet stěn, délka, průměr), která určuje jeho specifické chování. Uhlíkové nanotrubičky lze využít například pro výrobu solárních článků, displejů, akumulátorů, separačních membrán atd. V budoucnu se uhlíkové nanotrubičky díky svému výbornému poměru mezi pevností a hmotností mohou uplatnit ve vesmírných aplikacích. [10]



Obr. 4: Snímky uhlíkových nanotrubic (HRTEM) a jejich modely [12]

1. Jednovrstvá nanotrubička, 2. Dvouvrstvá nanotrubička, 3. Vícevrstvá nanotrubička

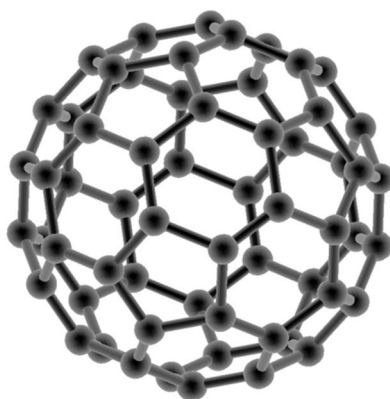
2.4.3 Fullereny

Historie fullerenů se začíná psát roku 1965, kdy byla Schulzem popsána jejich struktura. V roce 1970 Osawa předpokládal existenci fullerenu C_{60} a v roce 1973 byla provedena kvantově chemická analýza stability fullerenu C_{60} týmem prof. Buchvara. V roce 1985 skupina vedená Kroto objevila buckminsterfullerenu C_{60} . Za tento objev dostali Kroto, Curl a Smalley v roce 1996 Nobelovu cenu.

Strukturu fullerenů tvoří molekuly složené z atomů uhlíku, které jsou uspořádány do jedné grafenové vrstvy tvořené nejčastěji pěti- a šestiúhelníky. Ta je prostorově sbalena do uzavřeného sférického nebo elipsoidního tvaru. Sférickým fullerenem se říká také buckyball fullereny díky jejich podobnosti fotbalovému míči. Buckyball fullereny jsou mimořádně odolné vůči vnějším vlivům. Dosud nejstabilnější struktura, Buckyball fullerén C_{60} , je dokonce ve své krystalické formě tvrdší než diamant.

Základními vlastnostmi fulleren je jejich malá velikost (C_{60} průměr 1,1 nm), supravodivost a odolnost vůči vnějším vlivům jako jsou vysoké teploty a tlak.

V dnešní době fullereny nenacházejí tak rozsáhlá uplatnění jako ostatní uhlíkové nanomateriály. Prozatím se používají například pro zlepšení elektrických vlastností fotovoltaických článků. Polovodičové vlastnosti fulleren se využívají, stejně jako u uhlíkových nanotrubic, pro konstrukci organických tranzistorů. Největší uplatnění však nyní nalézají v lékařství, kde plní funkci nejlepších dosud známých antioxidantů zachytávajících volné radikály (schopností pojmout velký počet volných radikálů a přitom pětikrát více než dnes využívaný antioxidant vitamin E), což může v budoucnu pomoci v léčbě závažných chorob. [10]



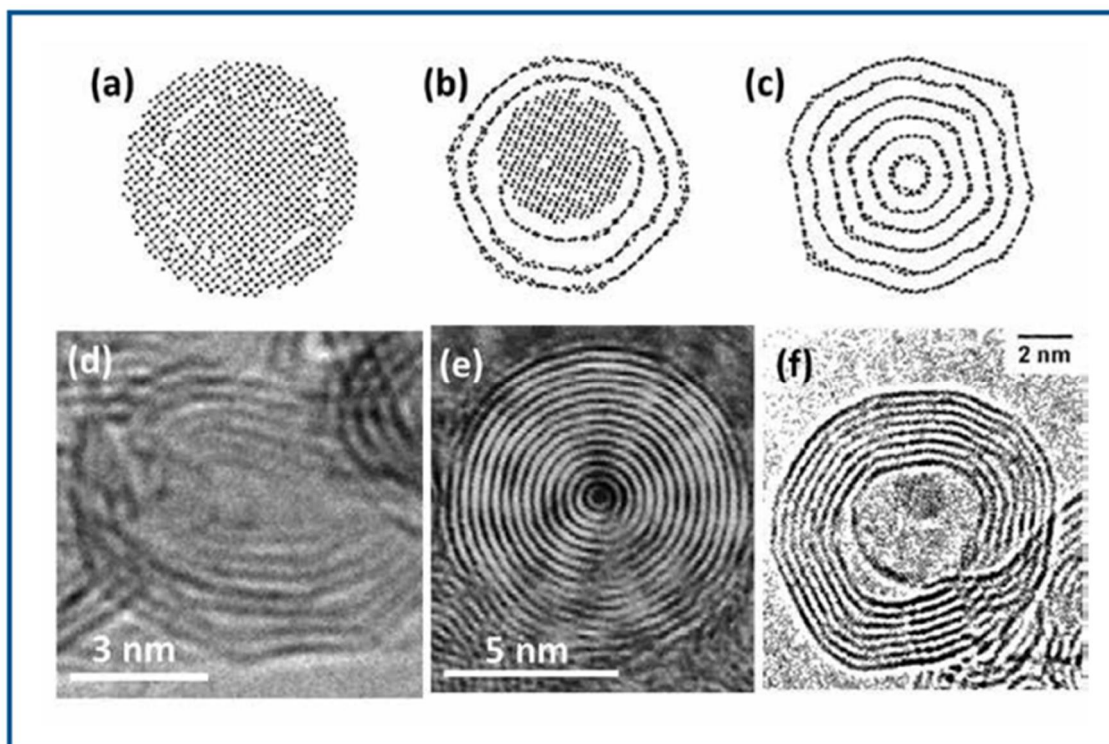
Obr. 5: Struktura fullerenu C_{60} [13]

2.4.4 Uhlíkové cibule

Strukturní základ fulleren slouží jako zárodečné centrum pro vznik tzv. uhlíkových cibulí (OLC – z anglického onion like carbon). Kolem tohoto zárodečného centra je vrstevnatý obal z dalších fullerenů. Práv podle tohoto slupkového uspořádání byl tento útvar nazván uhlíková cibule.

Uhlíkové cibule vznikají například bombardováním grafitu elektrony za vysokých teplot nebo říháním nanodiamantů. Práv v závislosti na jejich syntetizační teplotě mají uhlíkové cibule rozdílnou vzdálenost mezi jednotlivými vrstvami a rozdílné fyzikální a chemické vlastnosti. Pro porovnání například říháním nanodiamantů za teploty $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ vznikají OLC o vzdálenosti mezi vrstvami 0,21 nm s obsahem kyslíku kolem 5 % a s obsahem diamantových nanočástic v něm 90 %. Jejich hustota je $2,9\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ a konduktivita 0,25 S/cm. Naproti tomu OLC vzniklé říháním za teploty $1\text{ }700\text{ }^{\circ}\text{C}$ mají jednotlivé vrstvy ve vzdálenosti 0,34 nm, obsah kyslíku činí 1 % a obsah nanodiamantů pouze 0-5 %. Hustota těchto OLC má hodnotu $1,9\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ a konduktivita je 2-4 S/cm. [14]

Díky své vysoké vodivosti nacházejí uhlíkové cibule využití zejména v aplikacích pro uchování elektrické energie, jako jsou baterie a superkapacitory. Uhlíkové cibule se také používají jako přísada do maziv a olejů, kde zajišťují snížení tření. [15]



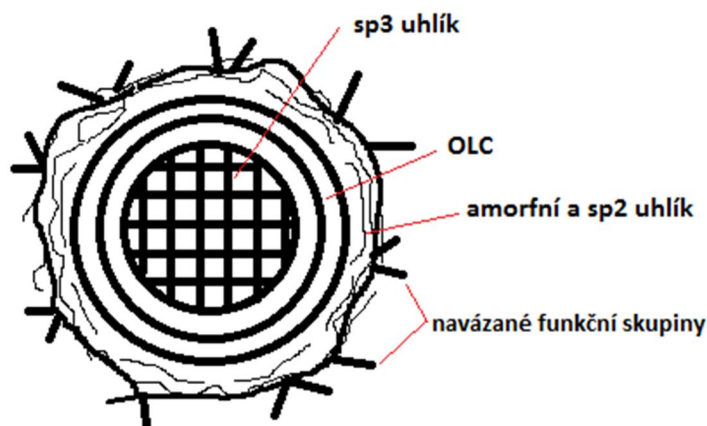
Obr. 6: Schéma vzniku uhlíkové cibule fíháním nanodiamant [16]

a) výchozí stav ND, b) fíhané ND (1 400 °C), c) fíhané ND (2 000 °C) a syntéza uhlíkových cibulí, d) OLC - obloukové výboje mezi dvíma uhlíkovými elektrodami ve vodě, e) OLC - ozáření proudem elektron

2.4.5 Nanodiamant

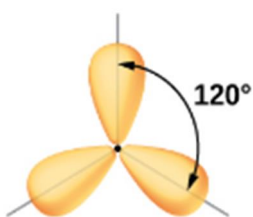
Nanodiamanty (ND) jsou dalším uhlíkovým nanomateriálem. První nano částice diamantu byly vyrobeny v SSSR v šedesátých letech 20. století. Do střední doby zájmu se však dostaly až po několika prlomových objevech na počátku let devadesátých. Prvním z nich byl objev pípravy koloidní suspenze diamantových částic o velikosti 4-5 nm. Dalším prlomem byl objev možnosti vyuffití fluorescenčních nanodiamantů jako zdravotně nezávadné alternativy k nanokrystalickým polovodičům (kvantovým tečkám) v biomedicínském zobrazování a v neposlední řadě zjištění, že povrch nanodiamantů je vysoce chemicky reaktivní. To lze vyuffit jednak k navázání léků a biomolekul a k jejich následnému transportu pomocí nano částice diamantu do cílové buňky a také k navázání atomů nebo atomových skupin za účelem zmíny n kterých vlastností nanodiamantů v závislosti na jejich vyuffití v kompozitních materiálech. Všechny tyto možnosti, které nanodiamanty nabízejí, navíc umocňuje fakt, že jsou zdravotně nezávadné a jejich výroba minimálně zatřuje životní prostředí. [17]

Krystalická struktura jádra nanodiamantů je tvořena sp³ uhlíkovými atomy a svým uspořádáním odpovídá struktuře diamantu. Díky tomu mají nanodiamanty výjimečné vlastnosti typické pro diamanty (vynikají vysokou tvrdostí, elektrochemickou inertností, nízkým koeficientem tření, odolností proti korozi a vysokou tepelnou vodivostí). [18] Kolem tohoto jádra se nachází obal OLC tvořený sp² atomy uhlíku. Povrch diamantových nano částic je tvořen amorfním uhlíkem a uhlíkem grafitickým (sp² atomy). [19]

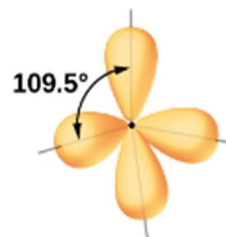


Obr. 7: Schéma struktury ND částice

Z hlediska možného použití nanodiamant je právě množství sp^2 uhlíku (grafitického uhlíku) na jejich povrchu velmi důležité. Při sp^2 hybridizaci jsou uhlíkové atomy schopny tvořit tři vazby s okolními atomy i molekulami. To vyžaduje hybridizaci dvou p orbitalů s jedním s orbitalem. U atomu uhlíku ve struktuře diamantu se naproti tomu uplatňuje sp^3 hybridizace. Při sp^3 hybridizaci dochází k hybridizaci tří p orbitalů s jedním s orbitalem. Atom uhlíku v tomto případě tvoří 4 vazby. [20]



Obr. 8: Schéma sp^2 hybridizace [21]

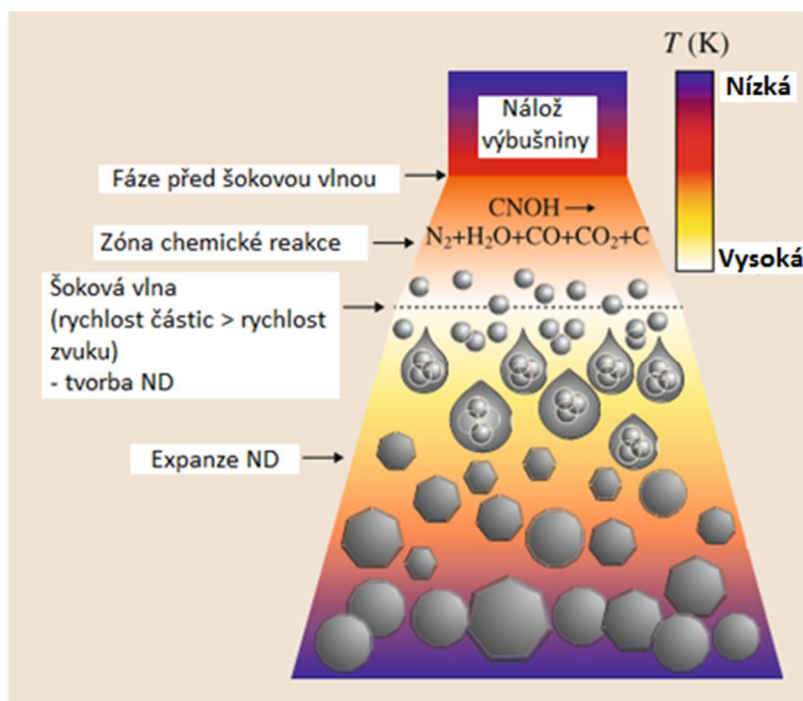


Obr. 9: Schéma sp^3 hybridizace [21]

3. POPIS PŘÍPRAVY SUROVÝCH NANODIAMANT

Částice nanodiamantu se vyskytují volně v přírodě. Bylo dokonce vypořádáno, že se nacházejí v protoplanetárním disku, na kterých typicky hvězdy. V potěbném množství z hlediska jejich průmyslového využití a výzkumu se však nanodiamanty připravují uměle. V dnešní době existuje celá řada postupů, jak nanodiamanty vyrobit. Jsou to například detonací syntéza, laserová ablace, výroba drcením tzv. high-pressure high-temperature (HPHT) diamantových mikrokrytalů, plazmou podporovaná chemická depozice z plynné páry (CVD), syntézou ze superkritické kapaliny v autoklávu, chlorací karbidů, iontovým ozáčením grafitu, elektronovým ozáčením uhlíkové cibule a ultrazvukovou kavitací. První tři metody z výše uvedených se používají při průmyslové výrobě nanodiamantů. [17]

3.1 Detonační syntéza



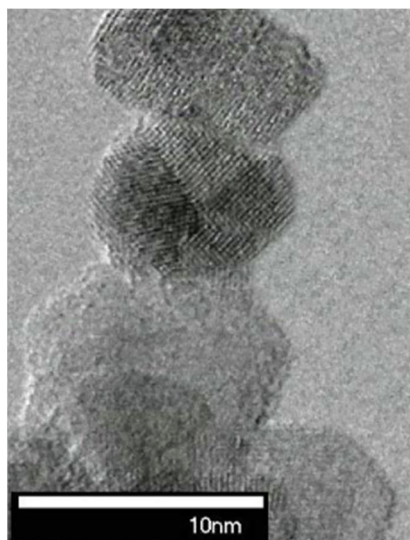
Obr. 10: Schéma detonační syntézy ND [12]

Detonační syntéza je v současnosti první metodou výroby nanodiamantu, která byla objevena v roce 1963 v SSSR. Vznikají při ní tzv. šedá detonační nanodiamanty (DND). Vztah studií o této metodě vychází z výzkumu probíhajícího na Boreskově institutu katalýzy Ruské akademie věd a na Fyzikálním technickém institutu v Petrohradu.

Podstata detonační syntézy spočívá v rozkladu výbušnin s malým obsahem kyslíku při jejich detonaci. Jedná se nejčastěji o trinitrotoluen (TNT), hexogen a dále také výbušniny obsahující oktogen (HXM) a TATB. Detonace se provádí za nepřítomnosti kyslíku, čímž se zabrání přeměně vznikajících částic diamantu na grafit, v atmosféře inertních plynů nebo ve vodě. Probíhá ve speciálních detonačních komorách o velikosti 1-20 m³. Tyto komory jsou vyrobené z vysoce legované oceli, aby odolaly extrémním podmínkám, kterým jsou při detonaci vystaveny. Po samotné detonaci následuje oddělování diamantových částic a jejich čištění. Tento proces zahrnuje magnetickou separaci, filtraci, oxidaci a vlastního čištění. Čištění se provádí především pomocí kyseliny dusičné, která zajistí odstranění nečistot, což jsou nejčastěji grafit, různé kovy, oxidy a karbidy.

V závislosti na médiu, ve kterém probíhá detonační syntéza, se rozlišují tzv. suché nanodiamanty, které vznikají v atmosféře inertních plynů, a tzv. šmokréo a šledové, které vznikají ve vodě nebo ledu. Tyto nanodiamanty se vzájemně liší ve struktuře a po tu funkčních skupin na svém povrchu. Například u syntézy probíhající v ledu je na povrchu takto vzniklých nanodiamantů větší přítomnost C-H vazeb. [22]

Pro detonační diamanty je typická velikost kolem 5 nm a sférický tvar. Díky tomuto tvaru mají velký povrch, na kterém se vyskytuje velké množství sp² uhlíku, což umožňuje další povrchové modifikace těchto nanodiamantů. [18]



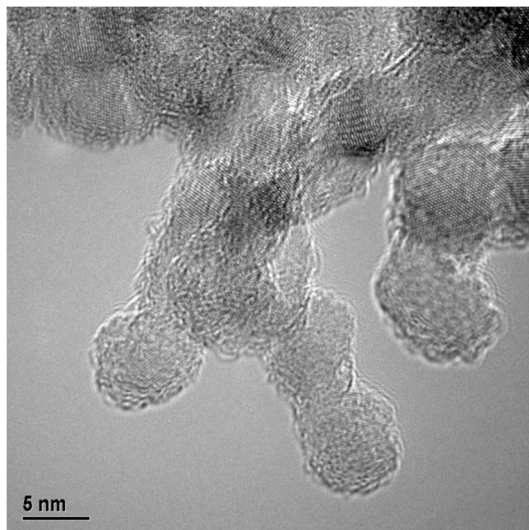
Obr. 11: Detonační ND (HRTEM) [23]

3.2 Laserová ablace (PLA)

Jedná se o další hojně využívanou metodu výroby nanodiamantů. Laserová ablace spočívá v pulsním laserovém ozařování v kapalném prostředí (PLAL), nazývaném také jako kapalná pulzní laserová ablace (LP-PLA). Nejčastěji kapalinami, které se používají při laserové ablaci, jsou voda a aceton. [22]

Při této metodě dochází k interakci laserového paprsku procházejícího kapalným prostředím s tzv. terčem (targetem). Terč je homogenní, nejčastěji jednosložkový a je připraven lisováním prášku zdrojového materiálu. Zdrojovým materiálem je v případě nanodiamantů evaň grafit. V místě interakce se hmota terče silně zahřeje a při překročení tzv. ablační prahu dojde k její sublimaci. Sublimovaná hmota terče následně vytvoří spolu s okolní kapalinou tzv. ablační oblak. Ten je složen z malého množství odpařených mikrobublin kapaliny, uvnitř kterých se nachází vysublimovaný materiál terče. Při následném působení vysokých teplot a tlaku tyto bubliny expandují, čímž se do okolí uvolní materiál terče obsažený uvnitř. Ten je rovněž podroben vysokým teplotám a tlakem, což vede ke vzniku diamantových nanočástic. [24]

V porovnání s detonační metodou výroby nanodiamantů má laserová ablace řadu výhod. Patí mezi ní možnost kontroly a zasahování do jejího průběhu a účinnost k fluidnímu prostředí. Avšak podle výsledků Yanga pouze 5 % vzniklých nanočástic o velikosti 100 nm byly nanodiamanty a zbylých 95 % byly grafitové nanočástice. Aman a kolektiv následně dosáhli výtěžku nanodiamantů 10-40 % s průměrnou velikostí 5-15 nm a díky tomu umožnili PLAL produkci nanodiamantů ve větší měřítku. [22]



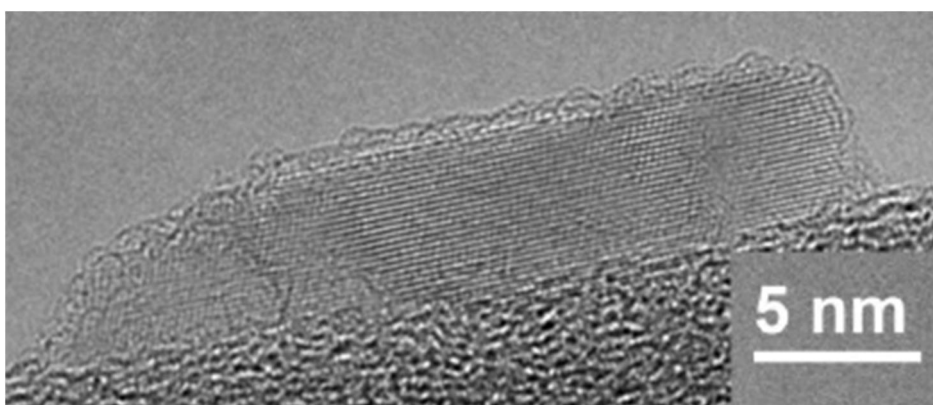
Obr. 12: ND vzniklé laserovou ablací (HRTEM) [25]

3.3 Výroba high-pressure high-temperature nanodiamant (HPHT)

Proces přípravy HPHT nanodiamantů v podstatě napodobuje proces vzniku diamantu v přírodě. Probíhá přeměnou grafitického uhlíku v hydraulickém lisu za extrémních teplot (kolem 1 500 °C) a tlaků (afln kolik GPa).

Použití prekurzorů, fullerenu nebo uhlíkových nanotrubic umožní uskutečnění tohoto procesu za podstatně nižších teplot a tlaků. Například použitím prekurzoru buckyball fullerenu je možné vyrobit HPHT nanodiamanty již za pokojové teploty. Uhlíkové nanotrubičky mohou být přeměněny v HPHT diamantové nanočástice při teplotě 1 300 °C a tlaku 4,5 GPa. [12]

HPHT nanočástice diamantu jsou v určitém množství nanodiamanty vzniklé například detonací syntézou a obsahují malé množství sp^2 uhlíku na svém povrchu. Proto je jejich případná povrchová modifikace poměrně obtížná. [18]



Obr. 13: HPHT ND (HRTEM) [26]

4. POPIS VLASTNOSTÍ NANODIAMANT

Jak již bylo zmíněno, diamanty vynikají některými svými vlastnostmi, například vysokou tvrdostí, a totéž platí i pro jejich nano částice, tedy nanodiamanty. Pro nanodiamanty z hlediska jejich možného použití je potom zásadní především jejich chemická stabilita, biokompatibilita, nízká toxicita a výjimečné optické vlastnosti. [18] Další významné vlastnosti nanodiamantů se také odvíjejí od jejich velikosti a tvaru, přítomnosti mikro- a makro- vad ve struktuře a jejich povrchových vlastností.

4.1 Velikost a tvar nanodiamant

Diamantové nano částice mají různou velikost a různý tvar v závislosti na jejich způsobu výroby a zpracování. Například pro nanodiamanty vzniklé detonací syntézou je typická velikost 4-5 nm a kulovitý tvar, což umožňuje povrchové modifikace a navázání funkčních skupin, biomolekul a také různých léků na jejich povrch a následný transport do buněk. Navíc jejich pravidelný kulovitý tvar je příhodný pro pronikání do buňky nejefektivněji a buňky tím nepoškozuje. HPHT nanodiamanty mají rozdíl od detonacími nanodiamantů nepravidelný ostrý povrch a mohou se tedy uplatnit například v genové terapii, kdy způsobují velmi rychlou penetraci buňky a tedy její minimální intoxikaci. Zaoblené nanodiamanty se pak uplatní například jako lubrikace. Spojení zaobleného tvaru a jejich mimořádných mechanických vlastností umožní nanodiamantům fungovat podobně jako miniaturní kluzná ložiska. [26]

Nanodiamanty mají tendenci se shlukovat ve větší celky (aglomeráty) o velikosti 40-400 nm, které mohou dále tvořit celky velké až 4 μm. To je samozřejmě z hlediska jejich aplikace nevhodné a je nutné tyto aglomeráty nejprve rozrušit. Jednou z metod sloužících k separaci nanodiamantových shluků je ultrasonifikace. Při ultrasonifikaci je roztok obsahující diamantové nano částice vystaven působení ultrazvukových vln, které rozruší v větší shluky. Tímto způsobem se dosáhne průměrné velikosti částic kolem 100 nm. Další a účinnější metodou je mechanické mletí suspenze nanodiamantových aglomerátů pomocí ZrO₂ kuliček. Umletím lze získat částice o průměrné velikosti pouze 4-5 nm. Problémem této metody je ale kontaminace materiálu grafitickým uhlíkem, který se mletím oddělí z povrchu nanodiamantů. Této nevýhodě je možné předejít tzv. suchým mletím například použitím mletých materiálů rozpustných ve vodě (sůl, cukr), které kontaminaci nezpůsobí. Nejúčinnějším způsobem separace je ultracentrifugace, kterou lze získat jednotlivé diamantové nano částice. Avšak množství produktu je při této metodě nízké. [8]

4.2 Mikro- a makro- vady ve struktuře nanodiamant

Stejně jako samotné uspořádání atomů uhlíku ve struktuře nanodiamantů jim v mnoha směrech zajišťuje jejich jedinečnost, tak i narušení a změna této struktury otevírá cestu k dalším unikátním vlastnostem a dalším možnostem jejich různých aplikací. Opticky aktivní poruchy se vyskytují jak u přírodních, tak u syntetických nanodiamantů, nicméně pro jejich využití je třeba jejich počet zvýšit. Dá se tak dodatečně navázat cizích atomů do krystalické mikro- a makro- vady nanodiamantu nebo jejím bombardováním ionty o vysoké energii, neutrony a elektrony za účelem vytvoření vakancí.

Právě o tvorbu stabilních poruchových center složených ze substitučních atomů dusíku (tzv. NV centra) a vakancí je v dnešní době velký technologický zájem. NV centra existují

tuji ve dvou formách a to jako záporně nabitá NV centra (NV⁻) a neutrální NV centra (NV⁰). Záporně nabitá NV centra vznikají tak, že substituční atom dusíku dodá elektron do centra poruchy, čímž vytvoří její záporný náboj. Díky tomu, že se NV centra nacházejí uvnitř krystalické mřížky nanodiamantu, jsou chráněny před okolními vlivy, jako například před silnými kyselinami, a tím nabízejí stabilní dlouhou fluorescenci (ve vodě cca 20 nanosekund) bez blikání nebo světlování. Schopnost opticky detekované magnetické rezonance a stabilní fotoluminiscence NV center je především kvůli využití pro kvantové výpočty a biomedicínské zobrazování *in vitro* i *in vivo* a zkoumá se také jejich možné využití v superrozlišovací (STED) mikroskopii.

Další velmi důležitá optická centra ve struktuře nanodiamantu jsou křemíkové vakance (SiV centra), které emitují záření v blízké infračervené oblasti (NIR) elektromagnetického spektra. NIR oblast záření se vyznačuje mírnou absorpcí a SiV centra tak mohou být užitečná pro *in vivo* zobrazování i skrz tkáň.

Pro vznik elektricky vodivých nanodiamantů se do jejich struktury dodávají atomy boru. Borem nakořovaně nanodiamanty se mohou pouštět jako tenký vodivý film v nanoelektromechanických systémech, kde by mohla být nevodivost přivodních nanodiamantů nebezpečná pro daná zařízení. Uplatnění mohou nalézt také v energetice jako nové elektrody do palivových článků, které budou vysoce odolné vůči oxidaci.

Zajímavé možnosti se nabízejí i o kování struktury nanodiamantu tritiem. Lze je opět využít pro biomedicínské zobrazování a na jejich povrch lze je lépe navázat léčivé látky a cílené proteiny. [26]

4.3 Povrchové vlastnosti

Vedle velikosti a tvaru částic jsou povrchové vlastnosti, tedy obsah sp^2 uhlíku a funkčních skupin na povrchu, určující pro možné aplikace nanodiamantu. Vzájemné působení nanočástic a okolního prostředí je zprostředkováno pomocí povrchu těchto částic, tedy chování nanodiamantu v okolním prostředí je právě dáno z velké míry složením a vzhledem jejich povrchu.

Přítomnost sp^2 uhlíku na povrchu nanodiamantu může být užitečná pro některé aplikace, ale pro jiné může být nežádoucí. Například uhlíkové cibule (OLC) se díky přítomnosti sp^2 uhlíku používají v kompozitech jako elektromagnetické stínítko. Kombinace nanodiamantu a OLC také zlepšuje mechanické vlastnosti kompozitních materiálů. Nicméně při použití nanodiamantu pro biomedicínské zobrazování velký obsah sp^2 na jejich povrchu může narušit fluorescenci a dokonce tyto nanodiamanty mohou být i toxické.

Na rozdíl od dalších uhlíkových materiálů, jako například uhlíkových nanovláken, mají nanodiamanty vysoce reaktivní povrch, pramenící z postupu jejich syntézy a následného čištění. To poskytuje základ pro jejich další úpravy a tedy i možné aplikace. Pro medicínské účely je to již zmíněný transport látek a léčiv do buněk. Mezi nejzajímavější látky, které se pomocí funkčních skupin připojí na povrch nanodiamantu, se řadí koenzymy (biotin), proteiny (streptavidin) a různé peptidické nukleové kyseliny. [26]

5. MOŽNOSTI FUNKCIONALIZACE POVRCHU NANODIAMANTŮ

Jak již bylo nastíněno v minulé kapitole, povrch diamantových nano částic nabízí velké možnosti své modifikace. Zmíněny byly též funkční skupiny vázané na povrch nanodiamantů za účelem využití pro medicínské účely, jako je transport léků a biomedicínské zobrazování. Tato kapitola bude věnována dalším možným povrchovým modifikacím a jejich aplikacím.

První úpravou, která se provádí u surových nanodiamantů, je oxidativní fláhání při teplotách kolem 400 °C. Dochází tím k odstranění sp^2 uhlíku z jejich povrchu a zároveň k jeho obohacení o kyslíkaté skupiny, nejčastěji karboxylové a hydroxylové skupiny, ketoskupiny, anhydridy a laktony. [18]

Mnoho studií se zabývá různými způsoby hydrogenace povrchu nanodiamantů jako je chemická depozice z plynné fáze (CVD) nebo mikrovlnná plazmatická CVD. Povrch lze po hydrogenaci ještě upravit pomocí fullerenu fláháním ve vakuu za vysokých teplot. Vznikne tak stabilní koloidní povrchová vrstva schopná regulovat své uspořádání podle hodnoty pH roztoku, ve kterém se nachází.

Povaha funkčních skupin vázaných na nanodiamanty závisí na metodách syntézy, podmínkách syntézy a zpracování nanodiamantových prášků. Bylo také zjištěno, že funkční skupiny ovlivňují jednak tvorbu, ale i zánik vazeb mezi povrchovými molekulami koloidu diamantových nano částic. (Koloid je označení pro disperzní soustavu obsahující částice, které svou velikostí spadají do rozmezí 1 nm až 1 000 nm, nebo se jedná o látku, která tvoří heterogenní disperzní soustavu obsahující částice o velikosti výše zmíněné. [27]). Povrch těchto částic je amfoterní, sestává z kombinace krystalického a amorfního uhlíku a je ve velké míře pokryt fenoly, pyrony a molekulami kyseliny sulfonové. Podle výpočtů prováděných různými studiemi spadá na plochu 50 nm² povrchu shluku nanodiamantů kolem 22 000 molekul fenolu, 7 000 molekul pyronu a 9 000 molekul kyseliny sulfonové. Shluk nanodiamantů má také přebytek kladného náboje, který může být kompenzován právě pomocí pyronů. [22]

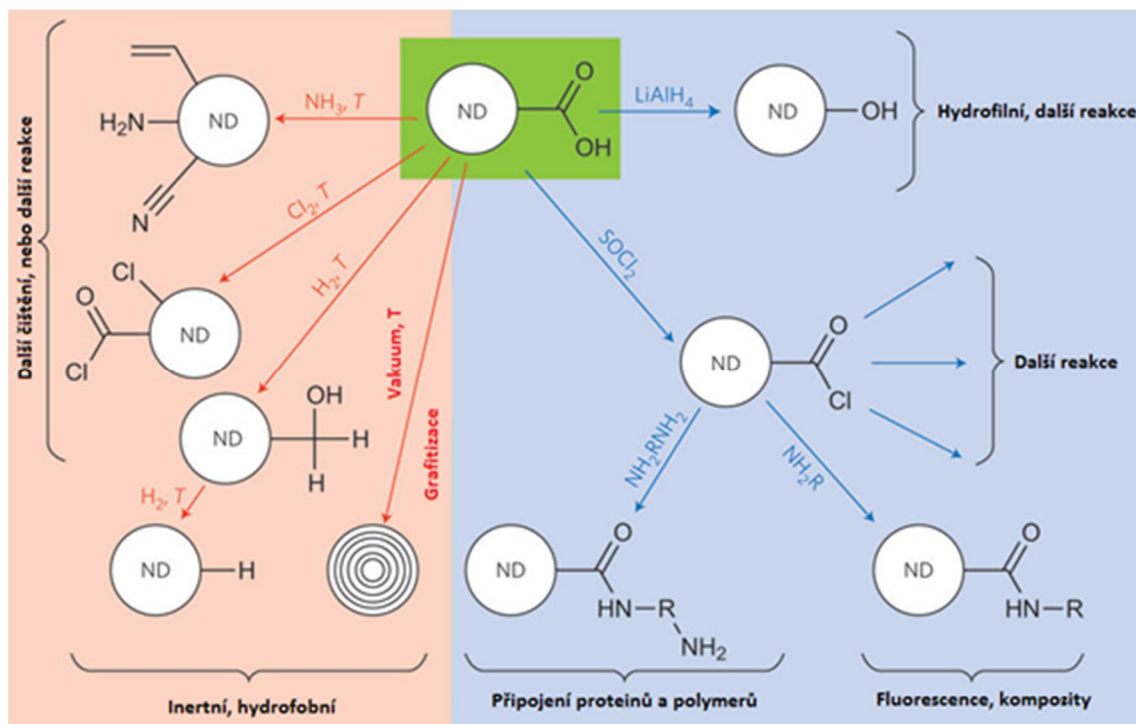
S cílem zajistit specifické vlastnosti nanodiamantů nebo ve snaze je rozptýlit, se uplatňuje řada metod chemické úpravy jejich povrchu. Je to například povrchová oxidace, rozklad molekul funkčních skupin při ohřevu, reakce mezi funkčními skupinami nebo jejich záměna, odtržení skupin obsahujících atomy uhlíku nebo o kování organickými sloučeninami. Další modifikační metody, mezi které patří navázání aminových a vinylových skupin, je možné využít u nanodiamantových vláken určených pro zlepšení mechanických vlastností u elastomerů (PC, PMMA, LDPE). [28]

Chemickou funkcionalizací povrchu, kterou lze zabránit částicím s hydrofilním povrchem shlukovat se v nepolárních rozpouštělech, je silylace (navázání k emiitan). Jedná se o metodu, při které dojde k vytvoření uhlovodíkového obalu okolo povrchu nanodiamantové částice. Nepolární molekuly k emiitan spolu s volnými protony na povrchu nanodiamantů zabrání shlukování nano částic a zvýší stabilitu nanodiamantové suspenze v nepolárním rozpouštědle. Po této modifikaci zstanou nano částice rozptýlené, jejich průměrná velikost se zmenší z 23 nm na 17,9 nm a počet částic menších než 10 nm se zvětší z 8 na 43 %. Shluky nanodiamantů jsou spojeny pomocí vodíkových můstků, které se vytvoří mezi funkčními skupinami na povrchu, a pomocí hydra-

tace vodních molekul. Silylace právě způsobí zánik těchto vodíkových mostků, a tak dojde ke změně polydisperzity (polydisperzita je termín, který charakterizuje systém obsahující částice mnoha různých velikostí a jehož kvantitativním vyjádřením je koeficient polydisperzity. [29]). Díky prostorovosti silylační reakce však mohou být modifikovány pouze uvolněné nanočástice a jejich shluky. Kromě silylační metody lze také zlepšit rozpustnost nanodiamantu ve vodě a v ethanolu funkcionalizací jejich povrchu molekulami sacharózy.

Vedle snahy rozptýlit nanočástice se chemická modifikace jejich povrchu uflívá také pro homogenizaci a cílení povrchových funkcí. Je možné toho docílit pomocí oxidací a redukčních procesů, jako je například reakce s KNO_3 . KNO_3 způsobí oxidaci grafitu, sp^2 uhlíku a odstraní kovových mostků z povrchu nanodiamantu. Dalším příkladem může být reakce povrchu diamantových nanočástic se směsí kyseliny dusičné a sírové za vzniku COOH skupiny, která může vstupovat do dalších reakcí prováděných za účelem modifikace a funkcionalizace povrchu nanodiamantu. Fluorace povrchu, pomocí níž vznikne tzv. fluoronanodiamant, umožní reakce s diaminy nebo aminokyselinami a zlepší rozpustnost fluoronanodiamantu v polárních rozpouštědlech.

Přímá funkcionalizace povrchu nanodiamantu otvírá cestu k mnoha jejím dalším využitím. Navázané amino- a karboxylové skupiny mohou být vazebným prvkem v polymerních kompozitních materiálech. Přestože přímá aminace povrchu je poměrně náročná, v současnosti se jí na ni používá celá řada metod. Například ozonování nanodiamantu UV-zářením v amoniakové atmosféře. Pro aminaci se často používají již modifikované nanodiamanty (např.: fluoronanodiamanty), u kterých dojde k substituční reakci a navázání amoniaku. [22]



Obr. 14: Schéma možných povrchových modifikací ND [17]

6. POUŽITÍ NANODIAMANT

V předchozích kapitolách v novaných vlastnostem nanodiamant a možností jejich povrchové modifikace byly k jednotlivým bodům též uvedeny možnosti využití daných vlastností a povrchových modifikací diamantových nano částic. Tato kapitola se bude v novat prohloubení těchto poznatků o použití tohoto výjimečného nanomateriálu.

6.1 Fluorescenční značení, zobrazování a cílený transport léčiv do buněk

Biokompatibilita, nízká toxicita a stabilní fotoluminiscence jsou vlastnosti, které umožňují nasazení nanodiamantů jako fluorescenčních značek.

Fluorescenční značení je metoda umožňující pozorování a zkoumání buněk, tkání a biomolekul, jejich stavby a funkce. Lze je využít například k zobrazení rakovinných buněk. Pro fluorescenční značení se v současné době používají zejména fluorescenční proteiny, organická barviva (fluoresceiny, rhodaminy) a nanokrystaly polovodičů (kvantové tečky). Zásadní nevýhodou těchto látek je však nestabilní fotoluminiscence a u kvantových teček dokonce přítomnost toxického prvku v jejich struktuře. Tyto nedostatky právě odbořávají nasazení nanodiamantů jako fluorescenčních značek.

Z hlediska toxicity jsou nano částice považovány za potenciálně nebezpečné zvláště kvůli své malé velikosti, díky které mohou vnikat do buněk a do jejich organel. Na které nano částice, například kvantové tečky, obsahují dokonce ionty toxických kovů. U nanodiamantů však toxicita zatím nebyla a jsou proto považovány za biokompatibilní materiál. V rozmezí koncentrací vhodném pro bioaplikace nevyvolávají zánětlivou nebo cytotoxickou odpověď, ani nepůsobí v buňkách morfologické změny. Detekce nanodiamantů, kvůli své malé velikosti sice ovlivňuje životnost buněk, jejich proliferaci (rozmnožování) a metabolické aktivity, nicméně v porovnání s ostatními uhlíkovými nanomateriály je jejich toxicita výrazně nižší.

Další výhodou diamantových nano částic je jejich snadný a citlivý vstup do buněk. Do buněk vstupují samovolně pasivním transportem přes buněnou membránu, nebo pomocí endozomů, vázky využívaných pro transport látek z extracelulárního do intracelulárního prostoru, tedy z vnějšího prostředí do vnitřního prostředí buňky. V případě se obsah nanodiamantů zatím nepotvrdil, což je důležité z pohledu potenciální genotoxicity, nebo-li možné neřádné změny genetické informace buněk. Nejmenší částice byly však nalezeny volně v cytoplazmě, což nabízí právě další možné využití, a to cílený transport léčiv do buněk.

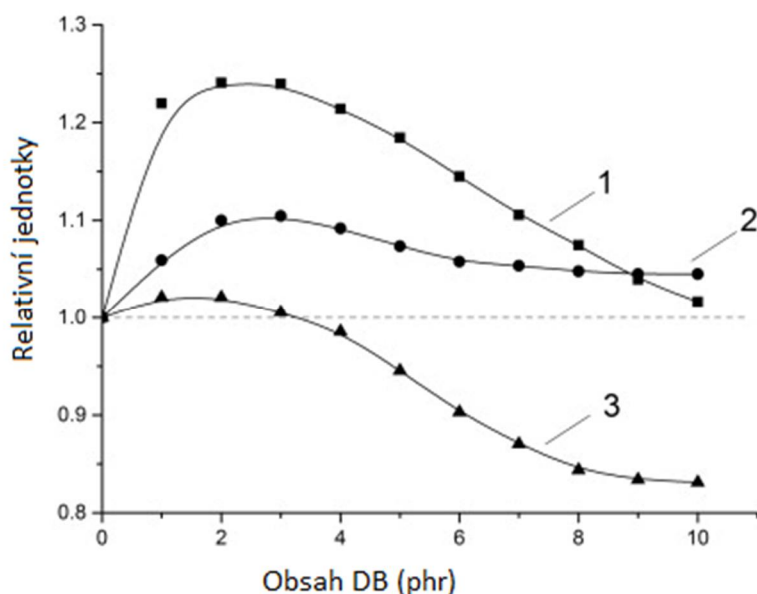
Cílený transport je umožněn tzv. cílicí molekulou, která může být připojena na povrchu nanodiamantu. Cílicí buňka zajistí afinitu nanodiamantu k cílenému místu, což může být například buňka nebo i jiná molekula. Na povrchu nanodiamantu může být navázáno více těchto cílicích molekul, čímž dojde ke zvýšení interakce. Cílený transport umožňuje přisobení léčiva přímo na postižené místo a jeho kontrolované, pomalé a dlouhotrvající uvolnění. Navíc jsou tímto způsobem potlačeny neřádné vedlejší účinky léčiva na zdravé tkáně. Velkým přínosem do budoucna je využití cíleného transportu pomocí nanodiamantů při léčbě rakovinného onemocnění, kde může být účinnější a etrnatější alternativou k dnes používaným metodám jako je chemoterapie a ozařování. [18]

6.2 Nanoplňivo v polymerních materiálech

Z hlediska materiálového inženýrství mají v dnešní době nanodiamanty největší význam jako nanoplňivo zejména v polymerních kompozitních materiálech, u kterých zlepšují především jejich mechanické vlastnosti a tím rozšiřují jejich možná využití.

K plnění polymeru nanodiamanty se používají jednakisté nanodiamanty a jednak nanodiamantová směs s DB (z anglického Diamond-containing Blend). Tato směs je prvotní produkt detonací syntézy a kromě nanodiamantů obsahuje i grafitické struktury a různé polymersy (oxidy, karbidy, atd.). DB je často vhodnějším a účinnějším plnivem nežléisté nanodiamanty, protože diamantové nanočástice si v ní zachovávají maximální disperzní stabilitu díky přítomnosti grafitického a amorfního uhlíku. Navíc výroba DB je levnější než výroba čistých nanodiamantů.

Přidáním DB do struktury elastomeru lze například redukovat pevnost v tahu tohoto elastomeru do určitého rozsahu při zachování jeho povodní schopnosti prodloužení (100-300 %). Elastomer s obsahem nanodiamantů ve své struktuře se tedy při tahu chová spíše jako tvárný materiál na rozdíl od neokovaného elastomeru, který se chová jako materiál křehký. Nanodiamanty mimo jiné zajistí také lepší odolnost elastomeru. [22]



Obr. 15: Křivky změny vlastností elastomeru v závislosti na obsahu nanodiamantové směsi [22]

1) odolnost proti prasknutí, 2) mez pevnosti v tahu, 3) maximální relativní prodloužení

Při výrobě pneumatik se využívá DB ke změně tvrdé pryžové směsi. To zajistí, aby se při válcování nebude lepit k válcům a ve výsledku bude mít hladký povrch bez bublin. Výsledná pneumatika pak má vyšší krystalinitu (podíl krystalů ve struktuře) a matný povrch. Kromě toho jsou nanodiamanty schopny zvýšit rychlost vulkanizace elastomeru. Bylo zjištěno, že přidáním 0,5 phr (parts per hundred rubber) do díla na sto dílků kaučuku [16]) se zvýší vulkanizační rychlost o 20-30 % bez ohledu na použité vulkanizační činidlo. Dolmatov uvádí, že bouchy pneumatik osobních automobilů,

u nichž bylo uplatněno o kování nanodiamanty, vykazují o 20 % vyšší životnost než běžné pneumatiky. [31]

Je však nutné dodat, že stupeň modifikace aktivity nanodiamant je závislý na typu modifikovaného elastomeru. Nyní budou podrobněji rozebrány modifikace elastomer pomocí nanodiamantů právě podle jednotlivých typů elastomerů.

6.2.1 Izoprenové kaučuky

Modifikačním efektem nanodiamantů, i DB směsí u izoprenových kaučuků se podrobně zabývaly studie ruských vědců Voznyakovského, Tsypkinové a Lyamkina. Bylo zjištěno, že izoprenové kaučuky o kované DB mají vyšší stupeň vulkanizace, vyšší pevnost a také vyšší odolnost proti únavě materiálu než nemodifikované izoprenové kaučuky. Nebyl však pozorován významný vliv na odolnost proti otáčení.

Nejlépšího modifikačního efektu bylo dosaženo přidáním 2-4 phr DB. Navíc přítomnost nediamantových uhlíkových částic v DB umožnila aplikaci nanodiamantů jako zpevnění plniva v izoprenovém kaučuku. Naopak použití neupravených nanodiamantů získaných z nanodiamantové směsi nevykazuje pozitivní výsledky modifikace izoprenových kaučuků, což je dáno nestabilitou nanodiamantové suspenze v disperzním stavu. [22]

6.2.2 Styren-butadienové kaučuky

V návaznosti na studie Dolmatova byl zkoumán vliv plnění styren-butadienových kaučuků nanodiamantovou směsí. Při přidání 2, 3 a 4 hm% DB do styren-butadienové elastomerové směsi byl u kaučuku pozorován nárůst kohezivní pevnosti a také pevnosti v tahu. U pevnosti v tahu to byl dokonce dvojnásobný nárůst oproti původnímu stavu. [31]

Lyamkin a kolektiv zkoumali vliv modifikace styren-butadienových kaučuků pomocí kombinace nanodiamantů a černého uhlíku. Oproti došlo ke zlepšení mechanických vlastností oproti nemodifikovanému kaučuku. Například pevnost v tahu se zvýšila přibližně o 30 %. [32]

6.2.3 Nitrilové kaučuky

Možnost úpravy vlastností nitrilových elastomerů, které by byly stabilní při explozivní dekompresi a použitelné v ropném průmyslu, pomocí nanodiamantů a DB, byla zkoumána Akopyanem. Cílem této studie bylo také zjistit, jaký vliv má na nitrilové kaučuky plnění nanodiamanty z hlediska sorpční kapacity, elasticity a chemické stability. [22]

Přidáním malého množství nanodiamantů (0,14-1,67 hm%) spolu s černým uhlíkem došlo k výraznému navýšení otáčivosti, což souvisí s urychlením relaxačních procesů v materiálu. Podobných výsledků (navýšení modulu pružnosti v tahu o více než 13 MPa) bylo dosaženo u hydrogenovaných nitrilových kaučuků s obsahem nanodiamantů kolem 21,1 hm%. [33]

Další možností, kterou mohou mít nanodiamanty vliv na nitrilové kaučuky, je zvýšení jejich odolnosti proti extrémnímu mrazu. To lze v kombinaci se zvýšením chemické stability a elasticity využít pro výrobu například sníhových poufletých v arktických podmínkách. Odolnost proti mrazu byla měněna pomocí koeficientu, změněného při kompresi materiálu za daných teplot. Pro teploty vyšší než -35 °C zůstal koeficient

modifikovaného nitrilového kaučuku v podstatě nezmění vzhledem k istému kaučuku. Při nižších teplotách však již byla znatelná a mezi teplotami $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ se koeficient zvýšil až o 50 %. [34]

6.2.4 Silikonové kaučuky

S ohledem na různé aplikace v mikroelektronice Kong a kolektiv zkoumali silikonové kaučuky s různým plněním a vliv tohoto plnění na teplotní rozhraní materiálu. Vzorek výsledného materiálu měl po změně vyřídil modul pružnosti v tahu, dosáhl v táního prodloužení před lomem a jeho pevnost v tahu vzrostla na dvojnásobek oproti neplněnému silikonu. Nicméně podobných výsledku bylo dosaženo o kování silikonových kaučuk pomocí nitridu boru a nitridu křemíku. Navíc u nanodiamanty modifikovaných silikonů došlo oproti ke zhoršení teplotní stability, ke kterým u modifikací nitridy nedošlo. [35]

Dále probíhal výzkum působení diamantových nano částic na tepelnou vodivost a transmitanci silikonů pro využití na výrobu obalů LED diod. Podle studie Cao a kolektivu 0,02 % čistých nanodiamantů způsobilo až dvojnásobný nárůst tepelné vodivosti silikonů a hodnota transmitance při vlnové délce 400-700 nm byla 95 %. Zvýšením množství dodaných nano částic došlo k ještě většímu navýšení tepelné vodivosti, ale zároveň k rychlému poklesu transmitance. [22]

6.2.5 Polyuretany

Nanodiamantové plnění se poufílo k modifikaci jednak litého polyuretanu a jednak polynového polyuretanu. Snahou bylo zlepšit tribologické charakteristiky a odolnost vůči namáhání. Tahová zkouška provedená na vzorku získaného polyuretanového kompozitu s obsahem 0,5 hm% nanodiamantů neukázala nárůst pevnosti v tahu a navíc došlo ke snížení molekulové uspořádanosti v materiálu. Nicméně tribologické charakteristiky se znatelně zlepšily. Ve vodou mazaném prostředí vykazoval tento polyuretan za stejných podmínek polovinu opotřebení, o polovinu se zmenšily ztráty energie způsobené třením a o 60 % narostl kontaktní tlak oproti čistému polyuretanu. [22]

6.2.6 Fluoroelastomery

Fluoroelastomery, zahrnující kopolymery s fluoroethylenovým základem a etylenové kopolymery s perfluorovanými estery (CPVE), obecně vykazují nízkou mechanickou pevnost a také nízkou otřuvzdornost. Navíc fluorované elastomery, obsahující více než dvě perfluoromethylenové skupiny, mají zvýšenou permeabilitu, což jim umožňuje využití na tvorbu ochranných vrstev materiálů.

Zkoumal se vliv krycí vrstvy DB o kovaného CPVE na odolnost ocelových desek. Při testování byly vzorky po dobu 10 dnů při $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ vystaveny působení 40% kyseliny sírové a nebyly na nich nalezeny žádné stopy koroze. Také pokusy s dalšími agresivními činidly prokázaly znatelné zvýšení odolnosti oceli. Nicméně úprava CPVE vrstvy nanodiamanty způsobila výraznější zhoršení elastických vlastností oceli po tepelné zátěži než úprava černým uhlíkem. [22]

6.2.7 Termoplasty

Ozerin a kolektiv studovali efekt působení nanodiamantů a DB na strukturu a vlastnosti polystyren-polybutadien-polystyrenu. Při přidání nanodiamantů v obsahu 8-16 hm% se zvýšila mez pevnosti v tahu z 19,6 MPa na 25 MPa, přičemž DB vykazala ještě lepší výsledky ve zlepšení vlastností materiálu. Navíc došlo k omezení deformací materiálu při napětí. Právě DB se ukázala jako efektivnější plnivo než samotné nanodiamanty díky lepšímu efektu na materiálové vlastnosti a díky své vyší míře uspořádanosti a rozptýlenosti ve struktuře elastomeru. [36]

7. APLIKOVANÉ METODY A ANALÝZY

Pro samotnou úpravu nanodiamanových částic, lepší pochopení jejich chování v různých prostředích, zkoumání jejich vlastností a možností jejich aplikace pro různé aplikace je kvůli nanometrickým rozměrům těchto částic nutné využít speciálních metod a analýz.

7.1 Metody termické analýzy

7.1.1 Teorie TGA

Termogravimetrie (TGA) je nejjednodušší metodou termické analýzy. Jedná se o metodu, v níž je vzorek (miligramy až gramy) vystaven tepelné expozici a na citlivých mikrováhách je sledována změna jeho hmotnosti. Děj probíhá v prostředí inertní atmosféry (např. dusík, nebo argon), nebo oxidací atmosféry (např. vzduch). Termogravimetrie tedy snadno a rychle stanovuje tepelnou nebo tepelnou-oxidační stabilitu vzorku. Pomocí analýzy kroků degradace materiálu je pak možno usuzovat na jeho složení, obsah vlhkosti, obsah organické hmoty a anorganické hmoty. Složitější experimenty pak umožní také odhad časové stability některých materiálů při zvolené teplotě. Měření lze od laboratorní teploty do vysokých teplot (1 000 - 1 600 °C) podle typu přístroje. Novější přístroje umožní tzv. vysoce rozlišovací termogravimetrii, při níž je rychlost ohřevu závislá na chování samotného vzorku a umožní uje efektivněji rozlišit případný průběh dvou procesů souasně. [37]

7.1.2 Teorie DSC

Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC) je další z nejrozšířenějších metod termické analýzy. V porovnání s ostatními metodami má DSC nejuniverzálnější využití, lze s ní testovat pevné i kapalně vzorky a to v širokém rozmezí teplot.

DSC je metoda, při níž jsou zkoumány tepelné vlastnosti vzorku vystaveného teplotnímu programu. Jak napovídá název, vzorek je ohříván nebo chlazen definovanou rychlostí spolu se vzorkem kontrolním, což bývá vybraný referenční materiál, nebo prázdná vzorkovnice. Signál související s fázovou změnou ve vzorku je pak zapíán momentální rozdílnou teplotou vzorku a reference, kterou se přístroj snaží okamžitě kompenzovat. Takto tedy může být vyhodnocena teplota tání, teplota skelného přechodu, krystalizace, tepelná kapacita a popis kinetiky degradace. Konkrétní aplikace nachází DSC při studiu fázových přechodů, testování kvality polymerních a biopolymerních materiálů atd. Měří se obvykle v inertní atmosféře, rozsah teplot v závislosti na typu přístroje činí od -100 °C do 650 °C. [38]

7.2 Sonifikace

Sonifikace, respektive ultrasonifikace je proces, při kterém je vzorek, v tomto případě roztok nanodiamantů v destilované vodě, podroben působení zvukových respektive ultrazvukových vln. Při působení ultrazvukových vln dochází v roztoku k tzv. akustické kavitaci. Akustická kavitace je jev, při kterém kolísáním tlaku v kapalině, způsobeným průchodem zvukových vln, vznikají a zanikají mikrobublíny. Tyto mikrobublíny spolu se smykovými silami působí na velké shluky nanočástic a rozrušují jejich vazby. Vznikají tak částice menších rozměrů. Díky působení mezifázového napětí mezi molekulami destilované vody a aglomerátů nanodiamantových částic nedojde k jejich opětovnému shlukování do větších celků a vznikne tak stabilní roztok. [39]

Prístroj určený pro sonifikaci se nazývá sonikátor. Sonikátor se skládá ze tří hlavních částí, z generátoru, konvertoru a sondy. Ultrazvukový elektronický generátor transformuje elektrickou energii ze sítě ve vysoko-frekvenční elektrickou energii. Na generátoru je též umístěn klávesnice a displej, sloužící pro ovládání sonikátoru. Generátor je propojen vysokonapíňovým kabelem s piezoelektrickým konvertorem, umístěným mezi nimi pomocí přenosu elektrické impulsů vysokým napětím. Konvertor je cylindrický přístroj, který pomocí vnitřních piezoelektrických krystalů z elektrické energie tvoří mechanické ultrazvukové vibrace. Vibrace jsou zesíleny a předány do této části sonikátoru, tedy do sondy. Sonda má na jednom konci závit, umístěný je připojena ke konvertoru. Druhým koncem, hrotem, je ponořena v sonifikovaném médiu. Během sonifikace se hrot sondy rozšiřuje a následně smršťuje v závislosti na zvolené amplitudě na generátoru, umístěné vibrace předává médiu. [40]

7.3 Mikroskopické metody

Mikroskopické metody, u nanočástic se jedná konkrétně o elektronovou mikroskopii, jsou schopny poskytnout informace mimo jiné o jejich tvaru, povrchovém uspořádání, mikrostruktuře i chemickém složení.

Elektronový mikroskop je přístroj, umožňující pozorovat zkoumané objekty o velikosti až jednotek nm. K zobrazování využívá proud elektronů procházejících skrz soustavu elektromagnetických cívek, což jsou v podstatě cívkové vytvářející tvarované magnetické pole. Na rozdíl od světelných mikroskopů, které k zobrazování využívají fotony, mají elektronové mikroskopy mnohonásobně vyšší rozlišovací schopnost. [41]

Rozlišují se hlavní dva typy elektronových mikroskopů. Jedná se jednak o skenovací elektronový mikroskop (SEM) a transmisní elektronový mikroskop (TEM).

Ufouknutí zvětšení u SEM je cca 10 000 krát, což je pro popis nanočástic nedostačující. Pro pozorování nanočástic se tedy využívá především TEM mikroskop, který disponuje zvětšením až cca 1 000 000 krát. Obraz je zde vykreslen primárním signálem elektronů procházejících skrz vzorek. Vzorky tedy musí být tenké, aby skrz ně signál prošel dostatečnou energií potřebnou pro vykreslení kvalitního obrazu. [42]

7.4 Metody charakterizace vyuffvané pro popis distribuce velikosti ástic

Velikost ástic je rozm rová vlastnost ástice v prostoru charakterizována jednotkou délky. Ideální prá–kový materiál obsahuje pouze ástice stejné velikosti. V reálném materiálu se ale ástice nacházejí v ur ítém velikostním rozp tí, a proto se v praxi pro popis velikosti pouffívá pojem distribuce velikosti ástic. Ta vyjad uje procentuální rozlofení ástic vzhledem k jejich velikosti. U nanodiamant , zejména z hlediska jejich aplikace pomocí roztok , je podstatné jejich rovnom rné rozptýlení v roztoku bez shluk a tedy metody popisující distribuci velikosti ástic jsou pro jejich zkoumání velmi d leffité. [43]

Pro popis distribuce velikosti diamantových nano ástic lze pouffít jak elektronových mikroskop , tak hlavn difrak ních metod jako jsou DLS, SLS a SAXS.

7.4.1 Teorie SLS

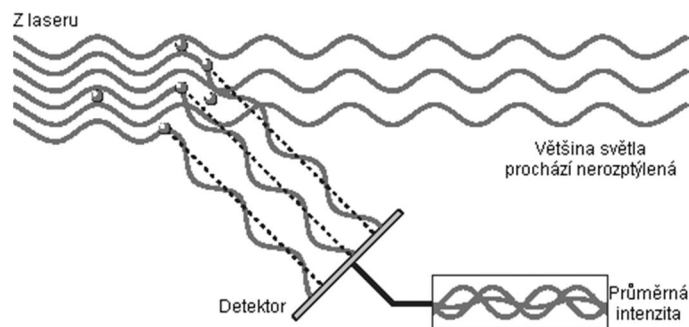
SLS (Static Light Scattering ó statický rozptyl sv tla) je optická metoda, p í které je vzorek kapalného roztoku ástic oza ován laserovým paprskem. P í dopadu paprsku na povrch ástice dojde k jeho rozptylu. Následn se m í intenzita tohoto rozptýleného sv tla v závislosti na úhlu rozptylu, p í emfl SLS vyuffívá asov zpr m rovaných hodnot t chto intenzit. Intenzita sv tla rozptýleného za ur ítou dobu (10 afl 30 sekund) se kumuluje pro ádu koncentrací vzorku. Tento as na zpr m rování odstraní inherentní fluktuace signálu. Z toho lze stanovit molekulovou hmotnost, velikost, koncentraci a 2. virtuální koeficient (A_2), cofl je vlastnost popisující sílu interakce mezi ásticemi a rozpou–t dlem. Molekulová hmotnost se stanoví m ením vzorku p í r zných koncentracích a s pouffítím Rayleighovy rovnice, popisující vztah mezi hmotností ástice, její velikostí a intenzitou sv tla rozptýleného touto ásticí v roztoku. Rayleighova teorie íká, fle men–í ástice rozptýlí mén sv tla nefl ástice velké, a proto lze p edpokládat, fle intenzita rozptýleného sv tla je úm rná molekulové hmotnosti. Pro výpo et je nejprve d leffité zm ít hodnotu Rayleighova pom ru analyzované látky, tedy pom ru rozptýleného sv tla k dopadajícímu sv tlu na vzorek v závislosti na Rayleighovo pom ru standardní kapaliny (toluenu). [44]

Pomocí SLS lze pom rn s velkou p esností stanovit vý–e uvedené hodnoty i pro ástice o velikosti v ádu jednotek nanometr . Problémem m fle být ale ov ení správnosti t chto výsledk . Navíc k výpo tu je nutné znát ádu vstupních hodnot, jako je koncentrace roztoku, vlnová délka laseru a index lomu rozpou–t dla. [45]

7.4.2 Teorie DLS

DLS (Dynamic Light Scattering ó dynamický rozptyl sv tla) je dal–í z optických metod pouffívaných pro zkoumání distribuce velikosti nano ástic rozptýlených v kapalin . Metoda vyuffívá rozptylu laserového paprsku v roztoku v r zných intenzitách a zachycení obrazu t chto fluktuací intenzity. Fluktuace intenzity rozptylu paprsku jsou zp sobeny rozdílnou rychlostí Brownova pohybu ástic v roztoku. Brown v pohyb je pohyb ástic zp sobený jejich náhodnými sráfkami s okolními molekulami kapaliny, p ítom velké ástice se pohybují pomaleji a malé rychleji. K výpo tu velikosti ástic se vyuffívá Stokes-Einsteinových rovnic, které definují vztah mezi rychlostí Brownova pohybu ástic a práv jejich velikostí. [46]

Výhodami DLS je přesné, spolehlivé a rychlé (do 2 min) změnění distribuce velikosti částic v roztoku, přičemž ze vstupních hodnot je vyřadována pouze viskozita kapaliny. Další výhodou této metody je to, že lze zkoumat dokonce i částice menší než 1 nm. Problém však nastává při změnění distribuce velikosti částic pomocí DLS u roztoků, kde se vyskytují částice o velmi rozdílné velikosti. Velké částice totiž v podstatě zastiňují ty malé, které tímto nejsou zaznamenány a výsledky analýzy jsou proto nepřesné. [47]



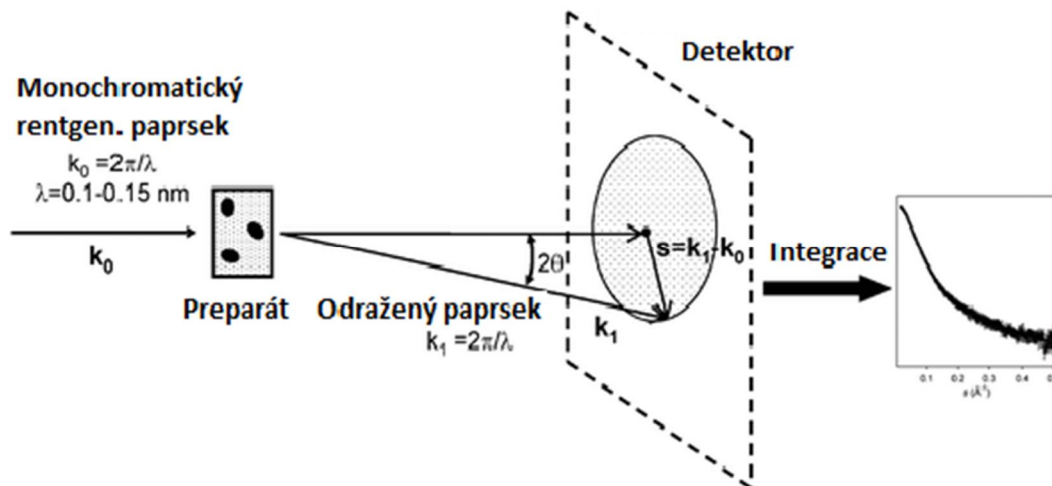
Obr. 16: Schéma rozptylu laserového paprsku (DLS) [46]

7.4.3 Teorie SAXS

SAXS (Small Angle X-ray Scattering – malouhlový rentgenový rozptyl) je další metodou, kterou lze použít pro zkoumání velikosti částic v roztocích. Metoda využívá elastický rozptyl rentgenového záření pod malými úhly. Slouží k charakterizaci amorfních i krystalických materiálů obsahujících částice i struktury o velikosti v rozmezí obvykle 1 nm až několik desítek nanometrů (horní hranice závisí na přístroji a na minimální dosažitelné hodnotě rozptylového úhlu). SAXS umožňuje stanovit kromě velikosti i tvar částic, jejich orientaci a vnitřní strukturu, periodu uspořádaných struktur, molekulovou hmotnost i specifický povrch. Lze zkoumat i fázové přeměny materiálů. Podobné informace jako ze SAXS lze získat i například pomocí TEM, proto se někdy také s elektronovou mikroskopií kombinuje. Na rozdíl od mikroskopie SAXS není zobrazovací metoda, která neposkytuje přímo obraz reálné struktury, nýbrž její difrakční obraz (podobně jako u rentgenové difrakce - XRD).

Postup přípravy vzorku pro zkoumání částic rozptýlených v roztoku vyžaduje dvě experimentální měření. Nejprve se provede měření pro tzv. šifter blanko, tedy rozpouštění bez přítomnosti zkoumaných částic, a poté měření pro celý roztok. Měření se provádí pomocí fokusovaného i kolimovaného rentgenového svazku o vlnové délce nejvýše mezi 0,07-0,2 nm. Princip metody SAXS je následující: vyslané monochromatické rentgenové záření se projde sledovaným vzorkem a záření se při průchodu rozptýlí. Rozptýlené záření je zaznamenáno na detektoru, který je umístěn za vzorkem kolmo k proudu primárního svazku záření. Primární svazek je odstíněn (polopropustnou clonou), aby jeho velká intenzita nepoškodila detektor. Velikost (výška) primárního svazku v rovině detektoru limituje minimální dosažitelný rozptylový úhel, tj. maximální dosažitelnou velikost zkoumaných struktur. Z rozptylového obrazce zaznamenaného na detektoru lze zpětně vyhodnotit strukturu zkoumaného materiálu. [48, 49]

Pro analýzu v t-ích částic se využívá metoda USAXS (Ultra-Small Angle X-Ray Scattering). U USAXS je právě úhlová šířka primárního svazku v rovině detektoru menší než u SAXS, díky čemuž lze dosáhnout výrazně menšího minimálního rozptylového úhlu. Tato metoda tím tedy obecně umožňuje zkoumání i v t-ích struktur.



Obr. 17: Schéma SAXS [50]

8. MOTIVACE EXPERIMENTÁLNÍHO PROGRAMU

Záměrem experimentálního programu je ověření možnosti přípravy stabilních roztoků negativně nabitých nano částic diamantu s destilovanou vodou pomocí vhodného tepelného zpracování a sonifikace metody.

Sonifikace je jednou z hlavních metod přípravy stabilních roztoků nanodiamantů, pomocí nichž jsou nanodiamanty nejčastěji aplikovány i jejich praktickém využití. Velikost, tvar a struktura nanodiamantových částic v těchto roztocích hraje klíčovou roli pro samotné umocnění daných aplikací a jejich účinnost. V praxi je důležitá volba co nejlépe vhodnějších parametrů sonifikace za účelem získání požadovaných roztoků i co nejvíce v těchto úsporných a nejmenších ekonomických výdajích. Tato práce se zabývá právě porovnáním výsledné velikosti a struktury nanodiamantových částic u roztoků připravených za různých podmínek sonifikace (intenzita a čas).

Před sonifikací je nejprve nutné připravit záporně nabitě nanodiamantové částice pomocí tepelného zpracování nanodiamantového prášku. Pro správnou volbu tepelného zpracování je podstatná znalost chování nanodiamantových částic v průběhu tepelného zatavení. Součástí této práce je tedy také analýza průběhu tepelného zatavení nanodiamantů a zkoumání vlivu okolní atmosféry na intenzitu a teplotní rozmezí reakcí, které u nich probíhají.

9. EXPERIMENTÁLNÍ PROGRAM

9.1 Aplikace vhodného tepelného zpracování

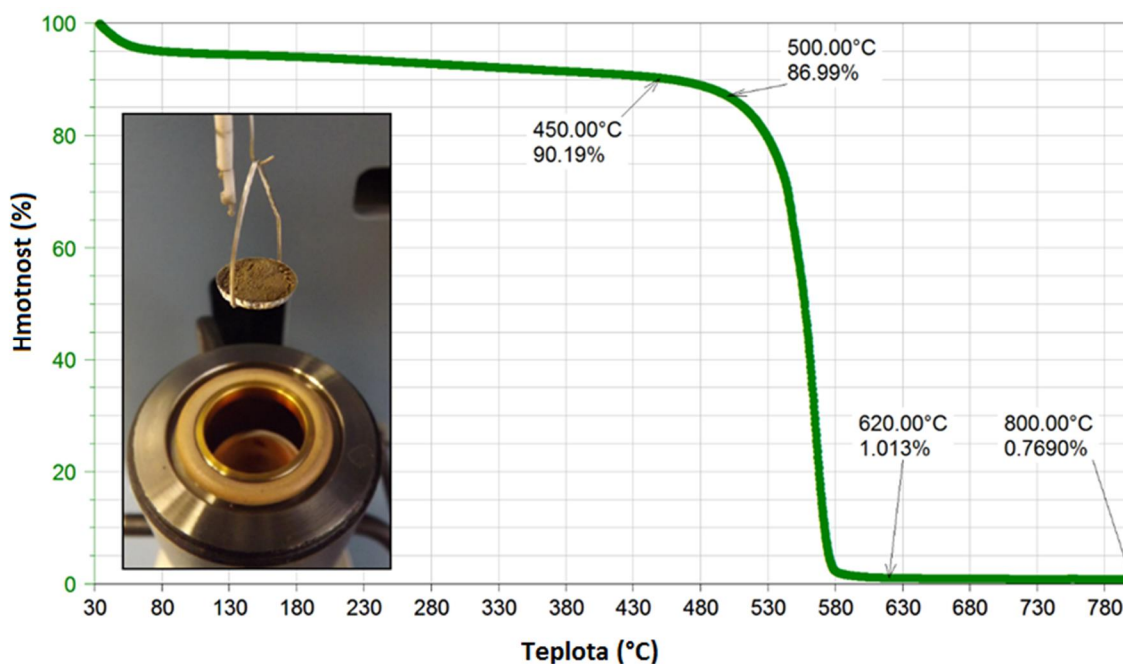
9.1.1 Tepelné zpracování

Tepelné zpracování bylo provedeno u zakoupeného prekurzoru 97% čistého nanodiamantového prášku (detonační ND). Jednalo se o oxidaci při teplotě 450 °C po dobu 5 hodin. Tento režim byl zvolen jako nejvhodnější na základě zkušeností již publikovaných výsledků. [51] Cílem tepelného zpracování bylo získat záporně nabitě diamantové nanočástice s povrchem modifikovaným hydroxylovými skupinami. Pro získání většího množství prášku použitého při sonifikacích se řízení provedlo celkem u třech navážek. Každá navážka byla rovnoměrně rozhrnuta na Petriho misku a takto umístěna do pece.

Volba tepelného zpracování byla následně ověřena pomocí výsledků jejich termogravimetrické analýzy (TGA) a diferenční skenovací kalorimetrie (DSC).

9.1.2 TGA

Při termogravimetrické analýze byl vzorek nanodiamantového prášku zahříván z pokojové teploty rychlostí 10 °C/min až na teplotu 1 000 °C.



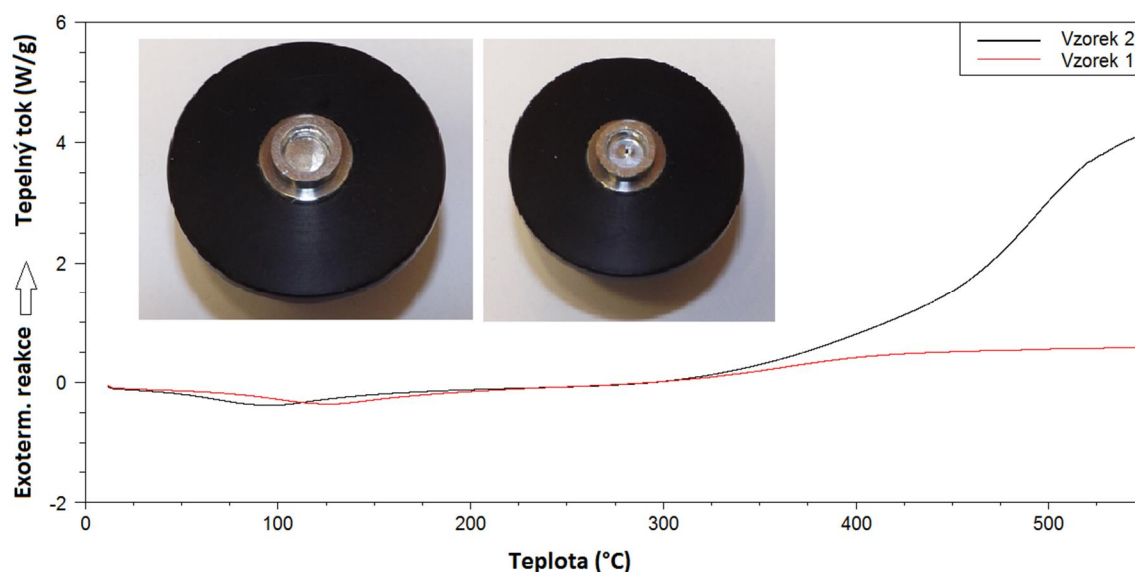
Obr 18.: Graf TGA

Výsledek TGA potvrdil vhodně zvolený režim tepelného zpracování, tedy teplotu 450 °C. Nad touto teplotou dochází k výraznému hmotnostnímu úbytku způsobenému vzdušnou oxidací povrchu uhlíkových nanočástic a jejich přeměnou na CO₂.

9.1.3 DSC

Pro DSC byly použity dva vzorky nanodiamantového prášku. První byl zalisovaný vzorek, u kterého proces probíhal za omezeného průtupu vzduchu (v grafu na obrázku 19 vzorek 1). U druhého vzorku bylo víčko propíchnuto, čímž byl umožněn průstup vzduchu (vzorek 2). Díky tomu se mohl během měření pozorovat nejen teplotní úinek na práškový ND, ale také bylo možné srovnat vliv okolní atmosféry.

Oba vzorky byly nejprve ochlazeny na teplotu 10 °C a následně zahřívány rychlostí 10 °C/min na teplotu 550 °C. Po celou dobu pokusu byl ke vzorkům přiváděn vzduch (60 ml/min).



Obr. 19: Graf DSC

Graf získaný při měření znázorňuje závislost tepelného toku mezi vzorkem a okolím, přičemž pokud má výsledná křivka směr v kladném smyslu osy tepelného toku dochází ve vzorku k exotermickým reakcím a opačně pokud má křivka směr v záporném smyslu dané osy dochází k reakcím endotermickým. Na základě tohoto faktu lze určit, k jakým reakcím u konkrétních vzorků při daných teplotách dochází.

U obou měření je na počátku patrný pokles křivky, znázorující vypařování vlhkosti obsažené v práškovém ND. Zatímco u vzorku s prodávajícím víčkem došlo k tomuto jevu kolem 80 °C, u vzorku s neprodávajícím víčkem až kolem 125 °C. Od teploty 325 °C začalo u prodávajícího vzorku docházet k exotermické reakci, konkrétně k oxidaci povrchu diamantových nanočástic. U neprodávajícího vzorku oxidace započala až kolem 400 °C a nebyla zdaleka tak intenzivní v důsledku nedostatečného průtupu vzduchu ke vzorku.

DSC měření potvrdilo vliv oxidační atmosféry na kinetiku povrchové oxidace ND a prokázalo počáteční intenzivního degradačního mechanismu ND nad teplotou 500 °C.

9.2 Příprava roztok

Pro sonifikaci vzorků v této bakalářské práci byl použit sonikátor BANDELIN SONO-PULS HD 3200 o maximálním výkonu 200 W, s amplitudou 10-100 % a použitelností pro objemy 20-900 ml. Jeho sonda má titanový plochý hrot TT 13 o průměru 13 mm. [52]



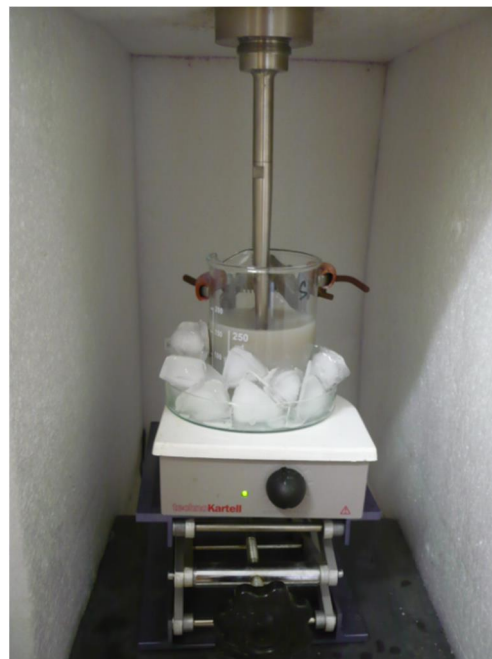
Obr. 20: Sonikátor HD 3200 [53]

Nejprve bylo naváženo 0,25 g říhaného nanodiamantového prášku. Tato navážka se následně smíchala se 150 ml destilované vody a do kádinky s tímto roztokem se ponořila sonda sonikátoru (cca $\frac{3}{4}$ hloubky roztoku). Za stálého míchání pomocí magnetické míchačky se provedla sonifikace. Při sonifikaci dochází k zahívání roztoku, proto její bylo nutné chladit. Chlazení se dělalo pomocí ledové lázně, do které byla kádinka se sonifikovaným roztokem ponořena.

Celkem bylo připraveno 9 vzorků. Jednotlivé vzorky se lišily intenzitou a dobou sonifikace. Sonifikace byla prováděna na intenzitě 20, 40 a 60 % (z max. výkonu 200 W) a pro každou intenzitu po dobu 1, 2 a 3 hodin.



Obr. 21: Displej sonikátoru



Obr. 22: Sonifikovaný roztok v ledové lázni

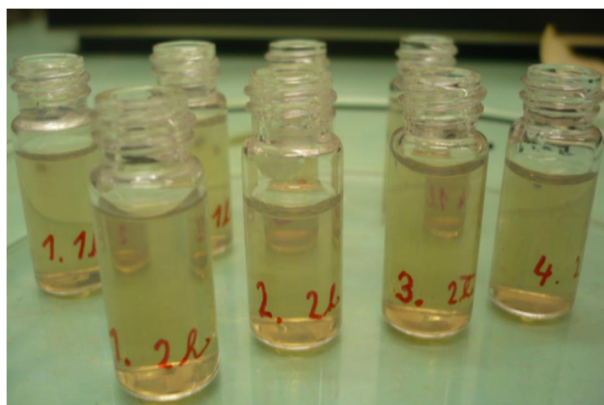
Po sonifikaci byly vzorky odstředeny v centrifuzě. Odstředění se provedlo 3krát po dobu 1 hodiny a probíhalo při 4000 ot/min. Centrifugací došlo k oddělení velkých aglomerátů obsažených v nanodiamantovém prášku a zůstal tak pouze koloidní roztok nanodiamantů v destilované vodě.

9.3 Měření koncentrace roztoků

Po vlastní přípravě byla u každého ze vzorků změněna hmotnostní koncentrace nanodiamantových částic. Z každého roztoku byly odpipetovány a zváženy 4 zkumavky, které se následně umístily do sušičky. Sušení probíhalo při teplotě 60 °C po dobu několika dní (do úplného vysušení). Zkumavky byly opět zváženy a procentuálně dopočítány hodnoty koncentrací v jednotlivých zkumavkách. Zprůměrováním těchto hodnot se získala koncentrace daného roztoku.

Sonifikovaný roztok		Koncentrace ND
Intenzita	Doba	
20 %	1 h	0,134 hm%
	2 h	0,147 hm%
	3 h	0,152 hm%
40 %	1 h	0,145 hm%
	2 h	0,175 hm%
	3 h	0,157 hm%
60 %	1 h	0,160 hm%
	2 h	0,180 hm%
	3 h	0,187 hm%

Tabulka 1: Hmot. konc. ND v roztocích



Obr. 23: Zkumavky s roztoky před sušením

Z naměřených hodnot koncentrací v tabulce 1 je zřejmé, že koncentrace jednotlivých roztoků se lišila jen nepatrně, v řádu několika setin procenta. Rovněž lze také pozorovat mírnou vzrůstající tendenci koncentrací u roztoků sonifikovaných v větší intenzitou a po delší dobu. Například: zatímco u vzorku sonifikovaného intenzitou 20 % po dobu 1 hodiny byla koncentrace 0,134 hm%, u vzorku sonifikovaného intenzitou 60 % po dobu 3 hodin byla koncentrace již 0,187 hm%.

9.4 Charakterizace pomocí difrakčních metod

U připravených roztoků nanodiamantů byly provedeny analýzy pro popis velikosti částic a její distribuce. Za tímto účelem byly využity difrakční techniky SLS, DLS a SAXS.

9.4.1 SLS

V této práci byl použit analyzátor přístroj HORIBA LA-960. Tento přístroj umožňuje měření částic o velikosti od 10 nm do 5 mm. Odchylka v přesnosti měření se pohybuje kolem $\pm 0,6\%$. [54]

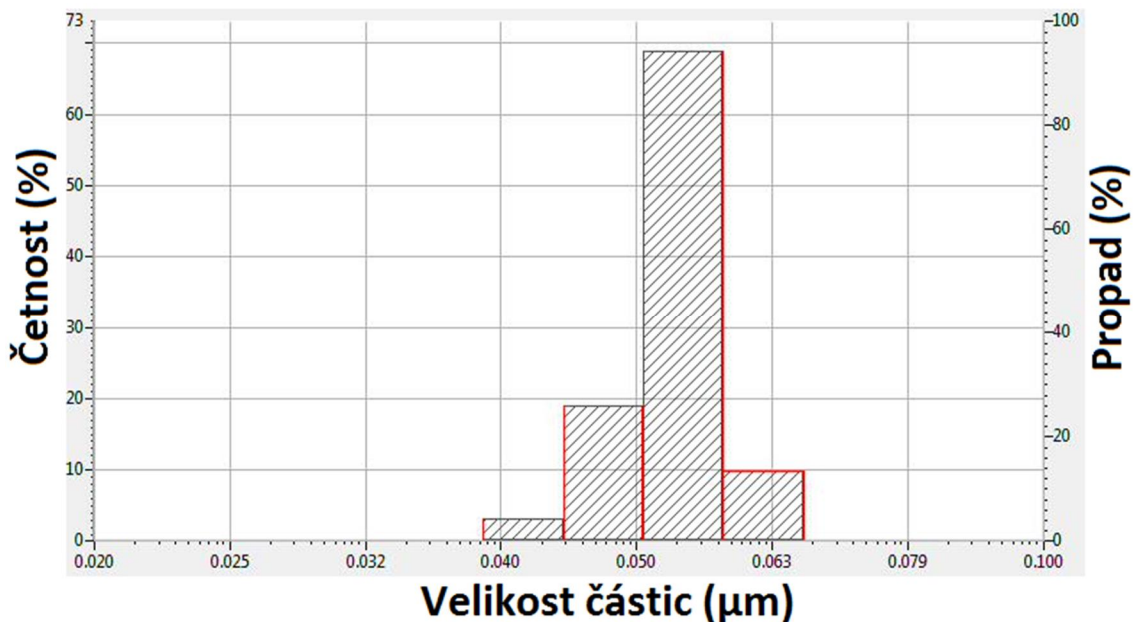


Obr. 24: HORIBA LA-960 [54]

Sonifikovaný roztok		Medián (nm)	Střední hodnota (nm)	Statistická odchylka (nm)	10 % . < (nm)	90 % . < (nm)
Intenzita	Doba					
20 %	1 h	53,54	53,22	4,3	46,5	57,9
	2 h	53,52	53,18	4,3	46,4	57,9
	3 h	53,65	53,38	4,4	46,6	58,1
40 %	1 h	53,84	53,66	4,5	46,8	59,4
	2 h	54,04	53,95	4,6	47,1	60,5
	3 h	53,66	53,39	4,4	46,6	58,1
60 %	1 h	53,83	53,66	4,5	46,8	59,3
	2 h	53,55	53,24	4,3	46,5	57,9
	3 h	53,77	53,57	4,4	46,8	58,9

Tabulka 2: Naměřené hodnoty z SLS

Výsledky získané pomocí SLS uvedené v tabulce 2 se u jednotlivých vzorků sonifikovaných roztoků lišily jen minimálně, v řádu desetin nanometru. Medián a střední hodnota velikosti nanodiamantových částic se pohybovala kolem **53 nm**. Statistická odchylka jednotlivých měření činila cca 4,5 nm. Ve zkoumaných vzorcích se nacházelo 10 % částic menších než cca 47 nm a 90 % částic menších než cca 59 nm.



Obr. 25: Graf SLS

Na obrázku 25 je ukázka grafu jednoho ze vzorků získaného měřením pomocí SLS. V grafu je znázorněna četnost (osa vlevo) výskytu částic o dané velikosti a také propad (osa vpravo). Propad lze chápat obdobně jako u klasické síťové analýzy v třídách částic.

9.4.2 DLS

Měření DLS bylo provedeno přístrojem ZETASIZER NANO ZS od firmy MALVERN. Tento přístroj je schopen měřit distribuci velikosti částic od 0,3 nm do 10 µm v roztocích o koncentraci od 0,1 ppm do 40 hm%. [55]



Obr. 26: ZETASIZER NANO ZS

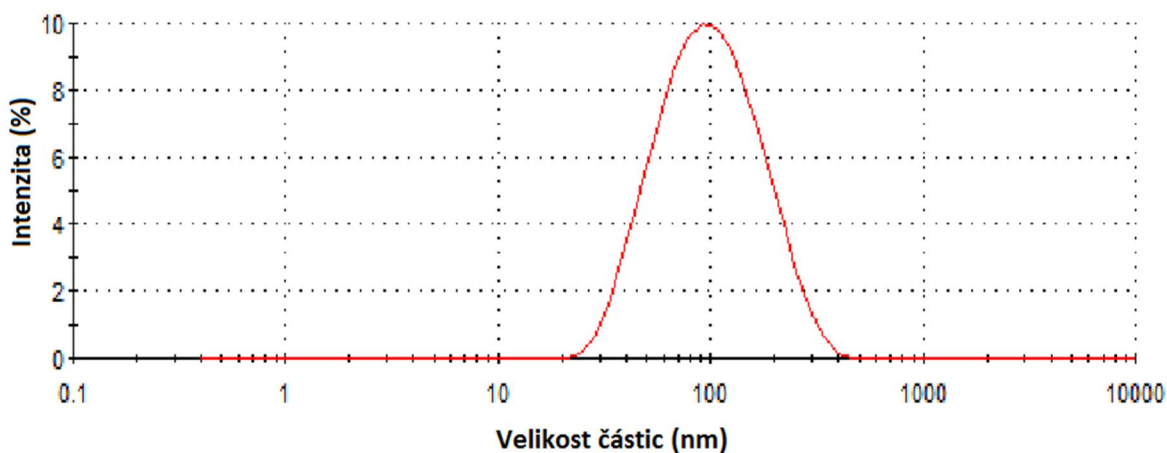


Obr. 27: Pracovní prostor Zetasizeru se vzorkem

Sonifikovaný roztok		Střední hodnota (nm)	Vrchol - graf (nm)	PDI
Intenzita	Doba			
20 %	1 h	74,66	93,15	0,191
	2 h	78,54	102,5	0,226
	3 h	75,9	99,01	0,231
40 %	1 h	82,8	105,2	0,215
	2 h	78,84	101	0,218
	3 h	76,68	99,92	0,226
60 %	1 h	77,9	101,4	0,228
	2 h	78,38	102,5	0,229
	3 h	83,15	112,9	0,262

Tabulka 3: Naměřené hodnoty z DLS

Střední hodnota velikosti diamantových nano částic uvedená v tabulce 3 se ve vzorcích sonifikovaných roztoků pohybovala v rozmezí hodnot **74-83 nm**. Velikost PDI byla přístrojem u všech vzorků vyhodnocena nižší než 0,7, což znamená, že střední hodnoty velikosti částic lze považovat za dosti ryhodné. PDI (index polydisperzity) je bezrozměrné číslo vypočtené z jednoduchých 2 parametrů, které odpovídají hodnotám korelačních dat (z analýzy kumulativních látek). Výpočty pro tyto parametry jsou definovány v normách ISO 13321: 1996 E a ISO 22412: 2008. Hodnota PDI se pohybuje v rozmezí 0-1, kdy 0 odpovídá monodisperznímu systému. Vzorky s hodnotou PDI <0,05 jsou obtížně viditelné jinak, než s pomocí vysoce monodisperzních standardů. Vzorky s PDI >0,7 naproti tomu obsahují velmi široké rozložení velikostí částic a nejsou příliš vhodné pro analýzu pomocí DLS. Různé algoritmy distribuce velikostí pracují s daty, které spadají právě mezi tyto dva extrémní. [56] U vzorků s PDI vyšší než 0,7 by se považovala za přesnější hodnotu velikosti částic hodnota získaná z grafu měření, která je znázorněna jako vrchol distribuční křivky. Tento vrchol přístroj u jednotlivých vzorků vyhodnotil v rozmezí 93-102 nm.



Obr. 29: Graf DLS

Na obrázku 29 je ukázka grafu měření jednoho ze vzorků metodou DLS. Klíčová závislost intenzity odražených paprsků na velikosti částic má patrný vrchol kolem 100 nm. To znamená, že podle grafu bylo v roztoku nejvíce právě částic o velikosti 100 nm.

9.4.3 SAXS

Analýza SAXS velikosti a struktury koloidních částic nanodiamantů byla provedena na přístroji SAXS ESS MC² od firmy ANTON PAAR. Přístroj obsahuje mikroohniskový (bodový) rentgenový zdroj GeniX s Cu anodou (50 kV, 1 mA) s vyfocněním záření Cu K α (vlnová délka 0,15418 nm), jednodrazovou rentgenovou optiku (fokusační zrcadlo) a kolimační blok. Jedná se tak o přístroj krátkého typu, což znamená, že použítá konfigurace umožní měření SAXS pouze v bodové kolimaci. [49]



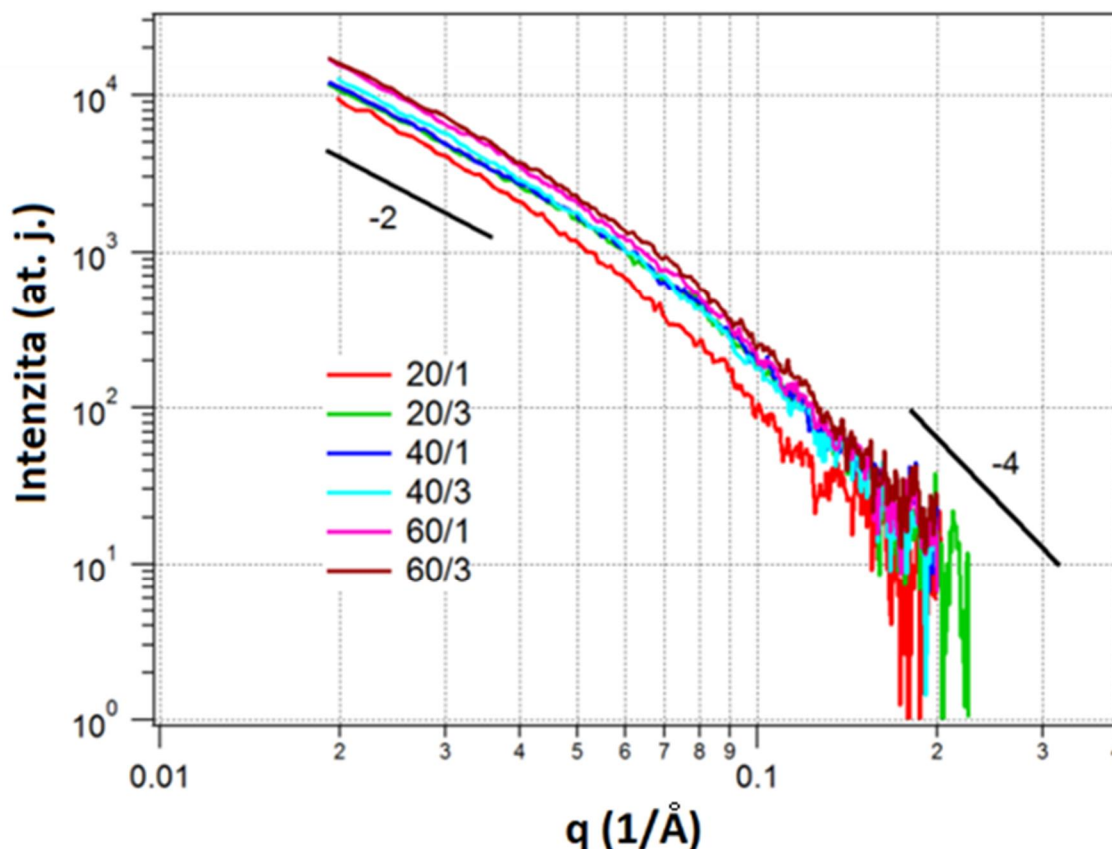
Obr. 30: Přístroj SAXS ESS MC²

K detekci záření byla použita rtg zobrazovací deska spolu s vyfocněním zařízením CYCLONEPLUS® READER (PERKIN ELMER, Inc.). Expoziční doba činila 30 min a jako pozadí byl naměřen vzorek čisté vody. Měřicí rozsah rozptylového vektoru q je 0,2-6 nm⁻¹, díky emulzi je možné stanovovat velikosti částic až do cca 25 nm.

Z naměřených 2D rozptylových obrazců byly azimutálním průměrováním vytvořeny 1D radiální profily, což bylo možné uinit vzhledem k azimutální (rotační) symetrii difrakčních obrazců. To je přitomná vždy, když je materiál izotropní (má ve všech směrech stejné vlastnosti, tedy není orientovaný), což je u kapalných vzorků splněno.



Obr. 31: Kapilára se vzorkem a pouzdro pro měření SAXS

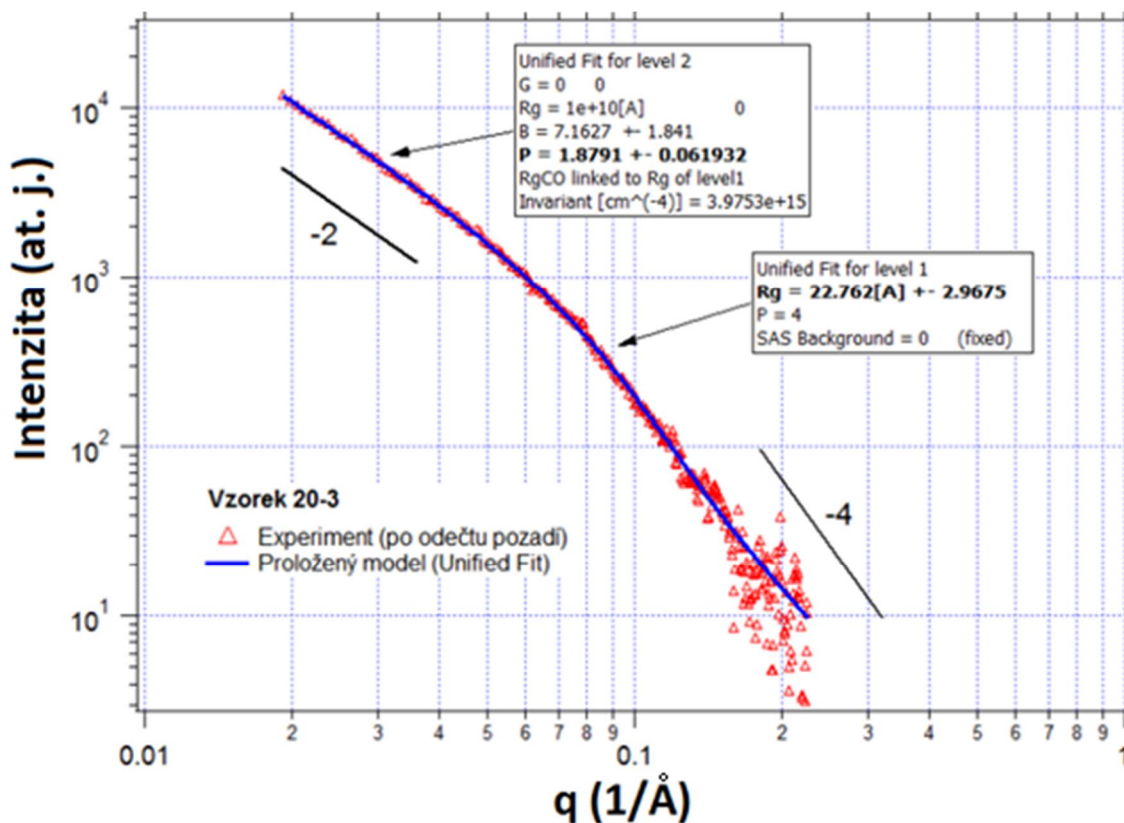


Obr. 32: Graf profilů všech vzorků SAXS (po odečtení pozadí očištěné vody)

Graf na obrázku 32 ukazuje SAXS profily vzorků 20/1, 20/3, 40/1, 40/3, 60/1 a 60/3 (intenzita/čas sonifikace). Profily jsou vyneseny v logaritmicko-logaritmickém měřítku, jak je u SAXS běžné, jelikož v průběhu SAXS se často vyskytují a jsou významně mocninné závislosti, které se v tomto měřítku zobrazí jako lineární závislost. Je patrné, že tvar průběhu křivek je velmi podobný a liší se v podstatě pouze rozptylovou intenzitou, což může být dáno odchylkami v tloušťce kapiláry.

U nižších hodnot rozptylového vektoru je přítomna přibližně mocninná závislost s exponentem -2, která u vyšších q postupně přechází na mocninnou závislost s exponentem přibližně -4. [57, 58] To lze interpretovat tak, že nanodiamant byl v suspenzích přítomen ve formě tzv. fraktálních agregátů složených ze základních kompaktních částic nanodiamantu. Exponent přibližně -4 (Porodův zákon) u vyšších q svědčí o přítomnosti ostrého fázového rozhraní mezi základními částicemi nanodiamantu a rozpouštědlem (destilovanou vodou). [49].

Z polohy kolene, tzv. Guinierovy oblasti, lze určit velikost elementárních částic nanodiamantu, které jsou kompaktní. Přechod k exponentu okolo -2 pak indikuje přítomnost fraktálních agregátů, tedy zesíťovaných a rozvětvených vnitřních a ne zcela kompaktních struktur složených ze základních nanočástic diamantu, jejichž hustota od centra agregátu k okrajům klesá.



Obr. 33: Graf profilu jednoho vzorku (20/3) spolu s proloženým modelem a jeho výsledky

Vyhodnocení pro b h bylo provedeno pomocí nástroje UNITED FIT [59] v programu IRENA [60], což jsou volně dostupná makra pro komerční program na zpracování dat IGOR od firmy WAVEMETRICS.

Graf na Obrázku 33 ukazuje experimentální profil vzorku 20/3 spolu s proloženým modelem. Hlavními výsledky jsou geometrii polom r (R_g) základních částic nanodiamantu (pro daný vzorek 22,762 Å - *angstrom*) a tzv. fraktální dimenze agregát, která je rovna absolutní hodnotě exponentu mocninné závislosti u nížích q a vyjaduje míru kompaktnosti agregátu. Velikost samotných agregátů určit nelze, k tomu by byl zapotřebí přístroj umožňující měřit k nižším hodnotám q , tedy k nižším rozptylovým úhlům.

Z geometrii polom r je možné určit reálnou velikost základních částic nanodiamantu. Pokud budeme předpokládat, že mají sférický tvar, je jejich polom r $R = (\text{odmocnina z } 5/3) * R_g$, což pro daný vzorek (20/3) vychází 29,385 Å. Jejich průměr pak je $D = 2 * R$, pro daný vzorek 58,77 Å, tedy přibližně **5,88 nm**.

V Tabulce 4 jsou shrnuty hodnoty velikosti základních částic ND a fraktální dimenze agregátů pro všechny zkoumané vzorky, které byly získány prokládáním modelu pro fraktální agregáty v nástroji Unified Fit experimentálními daty.

Sonifikovaný roztok		Velikost základních částic	Fraktální dimenze agregátů
Intenzita	Doba	ND (nm)	t (-)
20 %	1 h	7,02	1,9
	3 h	5,88	1,9
40 %	1 h	6,50	1,9
	3 h	6,63	1,9
60 %	1 h	6,37	2,0
	3 h	5,85	1,9

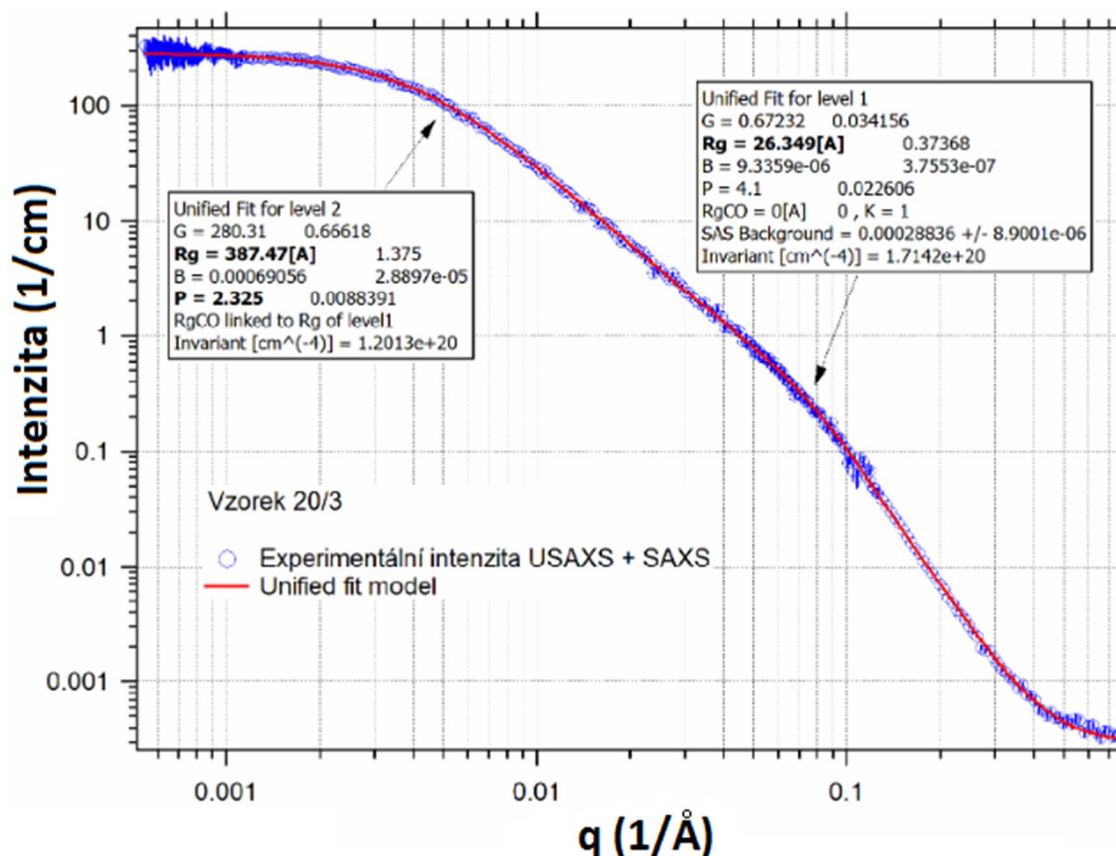
Tabulka 4: Naměřené a doporučené hodnoty α SAXS

Rozdíly v hodnotách velikosti základních částic nebyly způsobeny opravdovým rozdílem v jejich velikosti (tu metoda měření suspenzí nemůže ovlivnit), ale v nepresnosti proloženého modelu. Rozptylové intenzity pro takto nízké koncentrace jsou totiž relativně nízké a také není k dispozici šelby pro q , který by byl pro fitování modelu fraktálních agregátů zapotřebí (pro q je limitovaný nejmenším měřitelným úhlem). Standardní SAXS tak v tomto případě poskytuje pouze nepřesnou informaci, což platí i o hodnotě fraktální dimenze.

9.4.4 USAXS

Měření vzorků metodou USAXS bylo provedeno ve spolupráci s dr. Janem Ilavským na synchrotronu APS v Argonne National Laboratory, Chicago, USA. Vzorky roztoků změřené touto metodou byly vybrány stejně jako u metody SAXS, tedy 20/1, 20/3, 40/1, 40/3, 60/1 a 60/3 (intenzita/čas sonifikace).

Z měření USAXS plyne, že fraktální dimenze se pohybovala přibližně v intervalu 2,3- 2,4 a velikosti základních částic ND kolem 8 nm, tedy poněkud větší než u metody SAXS. Ukázka kombinovaného měření USAXS a SAXS (pro vzorek 20/3) je znázorněna na obrázku 34 spolu s proloženým modelem pro fraktální agregáty. Je zajímavé druhé koleno u nižších hodnot q . Poloha tohoto kolene určuje velikost agregátů, která pro daný vzorek na základě proloženého modelu vychází **78 nm**. U ostatních vzorků se velikost fraktálních agregátů pohybovala v rozmezí **60-70 nm**. Ohyb přibližně do konstantní hodnoty u nízkých q (tj. nízké intenzity směrem k nižším q jíždě dále neroste) indikuje, že vhodné velikosti částic nebo tyto agregáty se jíždě v roztoku nenacházely.



Obr. 34: Kombinovaný profil USAXS a SAXS pro vzorek 20/3 spolu s proloženým modelem

9.5 Vyhodnocení experimentálního programu

Experimentu předcházelo tepelné zpracování 97% prekurzoru práčkového ND. Bylo provedeno říhání teplotou 450 °C po dobu 5 h, jehož cílem byl získání nabitých diamantových nano částic oxidací jejich povrchu. Pomocí metod termické analýzy TGA a DSC se provedla analýza průběhu tepelného zatížení a byla ověřena správnost volby tepelného zpracování. Obě metody prokázaly nejvýš hmotnostní degradaci ND nad teplotou 450 °C. DSC navíc potvrdila významný vliv okolní atmosféry na rychlost oxidace diamantových nano částic. Tepelné zpracování při teplotě 450 °C bylo tedy zvoleno správné, jelikož se jedná o hraniční teplotu, při které dojde k požadované úpravě povrchu nano částic oxidací, ale zatím při ní nedochází k nežádoucí rychlé oxidaci (spálení) celých nano částic.

Prvním krokem experimentu byla příprava stabilních roztoků nanodiamantů v destilované vodě pomocí ultrasonifikace. Všechny roztoky byly směsí 0,25 g říhání nanodiamantového práčku a 150 ml destilované vody. Celkem bylo připraveno 9 roztoků, které se lišily dobou (1, 2 a 3 hod) a intenzitou (20, 40 a 60 % z max. výkonu přístroje 200 W) sonifikace. U všech vzorků byla změněna koncentrace diamantových nano částic, která se pohybovala v rozmezí **0,134-0,187 hm%**.

U vzorků sonifikovaných roztoků byla následně provedena analýza distribuce velikosti diamantových nano částic metodami SLS, DLS. Metoda SLS určila střední velikost částic v roztocích kolem **53 nm**. U metody DLS se velikost částic pohybovala

v rozmezí **74,66-83,15 nm**. Rozdíly ve výsledných hodnotách velikosti částic získaných pomocí metod SLS a DLS lze vysvětlit odlišným způsobem jejich analýzy a odlišným způsobem ve výpočtech i zpracování dat.

U všech vzorků sonifikovaných po dobu 1 a 3 hodin byla provedena analýza metodou SAXS. Metoda SAXS prokázala přítomnost fraktálních agregátů v roztocích. Velikost jednotlivých elementárních částic nanodiamantů, ze kterých jsou tyto agregáty slofeny, se u jednotlivých roztoků pohybovala v rozmezí **5,85-7,02 nm**. Rozdíl v hodnotách nebyl způsobený rozdílnou velikostí elementárních částic v jednotlivých roztocích, nýbrž nesrovnálostmi při vyhodnocování měření.

Vzorky sonifikované po dobu 1 a 3 hodin byly zanalyzovány ve spolupráci s dr. Ilavským metodou USAXS. USAXS stanovil velikost elementárních částic ND a také velikost jejich fraktálních agregátů. Velikost elementárních částic se pohybovala kolem **8 nm** a velikost fraktálních agregátů v rozmezí **60-78 nm**. USAXS navíc potvrdil, že fluktuace jiné částice se v roztocích nevyskytovaly.

10. ZÁVĚR

Hlavním cílem této bakalářské práce bylo porovnání výsledků analýz distribuce velikosti částic u jednotlivých sonifikovaných roztoků nanodiamantů v destilované vodě. Jednotlivé roztoky použité v experimentu se lišily dobou a intenzitou sonifikace. Analýzami použitými pro vyhodnocení distribuce velikosti a samotné velikosti částic byly difrakční techniky SLS, DLS, SAXS a USAXS. Termické analýzy TGA a DSC byly využity pro popis tepelného zpracování práškového ND.

Hlavní závěry experimentálního programu bakalářské práce jsou:

- Intenzita a doba sonifikace nemá významný vliv na výslednou velikost částic nanodiamantů v roztoku. Lze tedy usoudit, že pro získání roztoku o dané velikosti částic je postačuje sonifikovat minimální intenzitou po minimální dobu (v této práci konkrétně intenzitou 20 % po dobu 1 hodiny).
- U každého vzorku byla stanovena hmotnostní koncentrace diamantových nanočástic v rozsahu 0,134-0,187 hm%.
- S využitím difrakčních technik SLS, DLS, SAXS a USAXS byla v roztocích úspěšně prokázána přítomnost fraktálních agregátů o velikosti v rozsahu 53-83 nm (dle typu analýzy) složených z elementárních částic nanodiamantu.
- Pomocí metod SAXS a USAXS byla stanovena velikost elementárních částic ND v rozsahu 5,85-7,02 nm.
- Termické analýzy potvrdily vhodnost použitého tepelného zpracování pro přípravu negativně nabitých částic nanodiamantu. Termické analýzy navíc popsaly průběh tepelného zatavení diamantových nanočástic a vliv okolní atmosféry na intenzitu a teplotní rozmezí reakcí, které u nich probíhají.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] *Periodická tabulka - uhlík*, (2017), [online], [cit. 2017-11-8], Dostupné z: <http://www.prvky.com/6.html>
- [2] RACLAVSKÝ, K et al. *Stanovení š Black Carbonů na vybraných lokalitách Moravskoslezského kraje pro projekt AIR SILESIA*, VĚŠ ů TECHNICKÁ UNIVERZITA OSTRAVA, (2013), [cit. 2017-11-21], Dostupné z: http://www.air-silesia.eu/files/file/air_silesia/raport/6_1/black_carbon_.pdf
- [3] MATYÁŠEK, J. a M. SUK. *P ehled minerál a hornin*, Masarykova univerzita, ISMU, (2017), [online], [cit. 2017-11-8], Dostupné z: <https://is.muni.cz/>
- [4] *Fauna, flóra, mineralia a to ostatní* , (2017), [online], [cit. 2017-11-8], Dostupné z: <http://fauna-flora-mineralia.cz/krystalova-soustava/krystalova-soustava.html>
- [5] *Mineral.cz*, databáze minerál , (2017), [online], [cit. 2017-11-20], Dostupné z: <http://www.mineral.cz/minerally-grafit-mineral-nerost-1691.html>
- [6] Converter, (2017), [online], [cit. 2017-11-20], Dostupné z: <http://www.converter.cz/tabulky/hustota-pevne.htm>
- [7] Masarykova univerzita, ISMU, (2017), [online], [cit. 2017-11-20], Dostupné z: <https://is.muni.cz/do/rect/el/estud/pedf/js10/minerals/web/img/minerally/big/grafit4.jpg>
- [8] *U ebnice Chemie*, (2017), [online], [cit. 2017-10-14], Dostupné z: <http://ucebnicechemie.wz.cz/index.php?prvek=uhlik>
- [9] Minerály, (2017), [online], [cit. 2017-10-14], Dostupné z: <http://mineralogie.wz.cz/obrazky/diamant2.jpg>
- [10] PRÁŠEK, J. *Uhlíkové nano ástice: grafen, nanotrubičky, fullereny*, NANOTEAM, instruk ní a studijní materiály, Brno, (2011), [online], [cit. 2017-11-8], Dostupné z: <http://www.umel.feec.vutbr.cz/nanoteam/data/soubory/>
- [11] NANOLAB, Roma, (2017), [online], [cit. 2017-11-14], Dostupné z: <http://www.nanolab.it/uploads/vocabolario/grafene.svg>
- [12] VAJTAI, R. et al. *Springer handbook of nanomaterials*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (2013), ISBN 978-3-642-20594-1
- [13] *The nanotechnology age*, (2017), [online], [cit. 2017-11-30], Dostupné z: <http://www.thenanoage.com/images/fullerene-C60.png>
- [14] MATER, J. *Chem. A*, The Royal Society of Chemistry, 4, 3172-3196, (2016), [cit. 2017-12-1], Dostupné z: <http://tib.fiz-karlsruhe.de/>
- [15] GOGOTSI, Y. *Drexel nanomaterials group*, (2017), [online], [cit. 2017-11-30], Dostupné z: <http://nano.materials.drexel.edu/>
- [16] MCDONOUGH, J. a Y. GOGOTSKI. *Carbon Onions: Synthesis and Electrochemical Applications*, The Electrochemical Society Interface, (2013)
- [17] MOCHALIN, V. N., O. SHENDEROVA, D. HO a Y. GOGOTSKI. *The properties and applications of nanodiamonds*, Nature Nanotechnology 7, (1) (2012), str. 11623

- [18] TĚLEGEROVÁ, J. a P. CÍGLER. *Nanodiamanty o fluorescenční a zobrazovací nanosondy*, Chem. Listy 108, (2014), str. 3876393
- [19] GALLI, G. *Structure, Stability and Electronic Properties of Nanodiamonds*, Springer, (2010), Chapter 2, ISBN 978-1-4020-9717-1
- [20] UNIVERSITY OF CALGARY, ORGANIC CHEMISTRY ON.LINE LEARNING CENTER, *Chapter 2: Alkanes*, (2017), [online], [cit. 2017-12-3], Dostupné z: <http://www.chem.ucalgary.ca/>
- [21] CHEMISTRY LIBRE TEXTS, *8.2 Hybrid Atomic Orbitals*, (2017), [online], [cit. 2017-12-3], Dostupné z: <https://chem.libretexts.org/>
- [22] SHAKUN, A. et al. *Hard nanodiamonds in soft rubbers: Past, present and future - A review*, Elsevier, Composites: Part A 64, (2014), str. 49-69
- [23] LAKOUBOVSKII K., K. MITSUISHI a K. FURUYA. *High-resolution electron microscopy of detonation nanodiamond*, IOP Publishing Ltd, (2008), [online], [cit. 2017-12-3], Dostupné z: <http://cdn.iopscience.com/>
- [24] VĚŠT PRAHA, FAKULTA CHEMICKO-INGENÝRSKÁ. *Laserové depozice metody - obecná charakteristika*, [online], [cit. 2017-10-21], Dostupné z: <https://fchi.vscht.cz/files/>
- [25] LEVINSON, O. *Pure nanodiamonds produced by laser-assisted technique*, Ray Techniques Ltd, The Hebrew University of Jerusalem, (2016), [online], [cit. 2017-12-3], Dostupné z: <https://www.researchgate.net/figure/>
- [26] NUNN, N. et al. *Nanodiamond: A high impact nanomaterial*, Elsevier, Current Opinion in Solid State and Material Science 21, (2017), str. 1-9
- [27] Antibakterin colloidal silver dispersion, (2010), [online], [cit. 2017-10-24], Dostupné z: <http://www.antibakterin.cz/koloidy/>
- [28] PACI, J. T. et al. *Understanding the surfaces of nanodiamonds*, J Phys Chem C, (2013)
- [29] Centrum informací slufleb, VĚŠT Praha, (2017), [online], [cit. 2017-10-30], Dostupné z: http://147.33.74.135/knihy/uid_es-001/hesla/polydisperzita.html
- [30] MALÁ, J. *Gumárenská technologie o 4. Sm si* [online], [cit. 2017-11-21], Dostupné z: <http://www.home.karneval.cz/0323339201/text/smesi.pdf>
- [31] DOLMATOV, V. Y. *Composition materials based on elastomer and polymer matrices filled with nanodiamonds of detonation synthesis*, Nanotechnol, Russia, (2009)
- [32] LYAMKIN, A. I. et al. *Production, properties and application of detonation nanocarbon in elastomeric compounds*, Kauch Rezina, (2005)
- [33] AKOPYAN, L. A. et al. *Synthesis of explosive decompression-resistant rubbers with the use of detonation carbon*, Phys Solid State, (2004)
- [34] ADRIANOVA, O. A. et al. *Application of Ultradispersed Diamonds in modification of frost-resistant elastomers*, Kauch Rezina, (1999)
- [35] KONG, S. M. et al. *Effects of types of fillers and filler loading on the properties of silicone rubber composites*, J Reinf Plast Compos, (2011)
- [36] OZERIN, A. et al. *The structure and properties of polymer-nanodiamond composites on the base of block-copolymer polystyrene-polybutadiene-polystyrene*, Nanotechnol Russ, (2009)

- [37] KU ERÍK, J. *Termická analýza ó Termogravimetrie (TGA)*, Vysoké u ení technické v Brn , Fakulta chemická, (2011), [online], [cit. 2018-3-20], Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/kucerik-1>
- [38] KU ERÍK, J. *Termická analýza ó Diferen ní kompenza ní kalorimetrie (DSC)*, Vysoké u ení technické v Brn , Fakulta chemická, (2011), [online], [cit. 2018-3-20], Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/kucerik-2>
- [39] CIESIELSKI, A. a P. SAMORI. *Graphene via sonication assisted liquid-phase exfoliation*, Chem. Soc. Rev., (2014), [online], [cit. 2018-3-20], Dostupné z: <https://cdn.shopify.com/s/files/1/1726/3473/files/>
- [40] QSONICA. *Ultrasonic Liquid Processors*, (2013), [online], [cit. 2018-3-22], Dostupné z: https://www.ndmctsg.edu.tw/mediafile/18580037/editor_doc/
- [41] KOPECKÁ, J. *Elektronová mikroskopie*, FAKULTA CHEMICKO-INfiENÝRSKÁ, V^TCHT PRAHA, [online], [cit. 2017-11-30], Dostupné z: <https://fchi.vscht.cz/files/uzel/0010367/EM.pdf?redirected>
- [42] KUBÍNEK, R., K. ^TAFÁ OVÁ a M. V JTEK. *Elektronová mikroskopie*, Katedra experimentální fyziky a Centrum výzkumu nanomateriál , Univerzita Palackého v Olomouci, (2011), [online], [cit. 2017-11-30], Dostupné z: <https://fyzika.upol.cz/cs/system/files/download/vujtek/granty/elmikro.pdf>
- [43] ^TMEK, M., V. GRÜNVALDOVÁ a B. KRATOCHVÍL. *Sou asné metody m ení velikosti ástic farmaceutických látek a jejich omezení*, Ústav chemie pevných látek, Fakulta chemické technologie, Vysoká –kola chemicko-technologická v Praze, (2013), [online], [cit. 2017-11-30], Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2014_01_50-55.pdf
- [44] LS Instruments, (2017), [online], [cit. 2017-10-31], Dostupné z: http://www.lsinstruments.ch/technology/static_light_scattering_sls/
- [45] CZECH AND SLOVAK CRYSTALLOGRAFIC ASSOCIATION (CSCA). *Statický rozptyl sv tla*, (2017), [online], [cit. 2017-10-31], Dostupné z: <https://www.xray.cz/kfkl-osa/eng/zetasizer/sls.htm>
- [46] CZECH AND SLOVAK CRYSTALLOGRAFIC ASSOCIATION (CSCA), *Dynamický rozptyl sv tla*, (2017), [online], [cit. 2017-10-31], Dostupné z: <https://www.xray.cz/kfkl-osa/eng/zetasizer/dls.htm>
- [47] Malvern Instruments, (2017), [online], [cit. 2017-10-31], Dostupné z: <https://www.malvern.com/>
- [48] MUÑOZ, I. *Scattering Why do you want to SAXS? A practical introduction*, CNIO
- [49] GLATTER, O. et al. *Small Angle X-ray Scattering*, New York: Academic Press, (1982), ISBN 0-12-286280-5
- [50] BERNADÓ, P. a D. I. SVERGUN. *Structural analysis of intrinsically disordered proteins by small-angle X-ray scattering*, Royal Society of Chemistry, (2011), [online], [cit. 2018-4-28], Dostupné z: <http://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2012/mb/c1mb05275f>
- [51] OSSWALD, S. et al. *Control of sp²/sp³ Carbon Ratio and Surface Chemistry of Nanodiamond Powders by Selective Oxidation in Air*, American Chemical Society, (2006)

- [52] VERKON. *Homogenizátor ultrazvukový Bandelin Sonopuls*, (2018), [online], [cit. 2017-3-22], Dostupné z: <https://www.verkon.cz/homogenizator-ultrazvukovy-bandelin-sonopuls/>
- [53] VERKON. *Homogenizátor ultrazvukový Bandelin Sonopuls*, (2018), [online], [cit. 2018-3-22], Dostupné z: <https://www.verkon.cz/image/big/verkon-homogenizator-ultrazvukovy-bandelin-sonopuls-2034.jpg>
- [54] SCIENTIFIC SOLUTIONS. *LA960 Laser Particle Size Analyser*, (2018), [online], [cit. 2018-4-5], Dostupné z: <http://scisol.com.au/product/la960-laser-particle-size-analyser/>
- [55] MALVERN PANALYTICAL. *Zetasizer Nano ZS*, (2018), [online], [cit. 2018-4-9], Dostupné z: <https://www.malvernpanalytical.com/en/products/>
- [56] STETEFELD, J. et al. *Dynamic light scattering: a practical guide and applications in biomedical sciences*, Springer a Biophysical Reviews, (2016), [online], [cit. 2018-4-20], Dostupné z: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC5425802/>
- [57] SCHAEFER D. W., J. E. MARTIN, P. WILTZIUS a D. S. CANNELL. *Fractal Geometry of Colloidal Aggregates*, Phys. Rev. Lett. 52 (26), (1984), pp. 2371-2374
- [58] TOMCHUK O. V. et al. *Structural Characteristics of Aqueous Dispersions of Detonation Nanodiamond and Their Aggregate Fractions as Revealed by Small-Angle Neutron Scattering*, J. Phys. Chem. C 119(1), (2015), pp. 7946802
- [59] BEACUAGE G. *Approximations leading to a unified exponential/power-law approach to small-angle scattering*, J. Appl. Crystallogr. 28(2), (1995), pp. 492-499
- [60] ILAVSKY J. a P. R. JEMIAN. *Irena: tool suite for modeling and analysis of small-angle scattering*, J. Appl. Crystallogr. 42, (2009), pp. 347-353

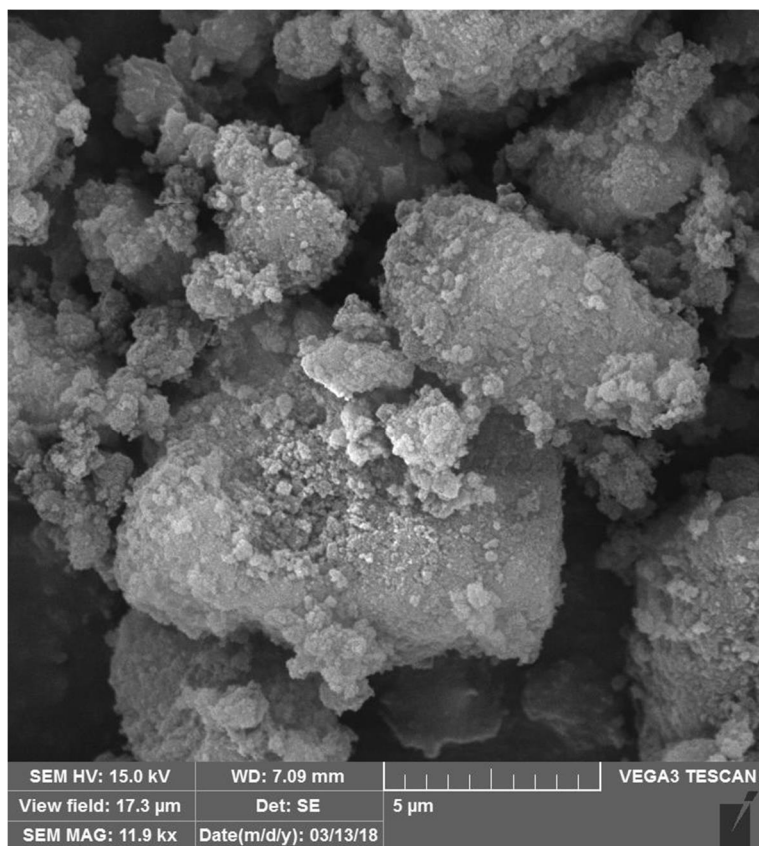
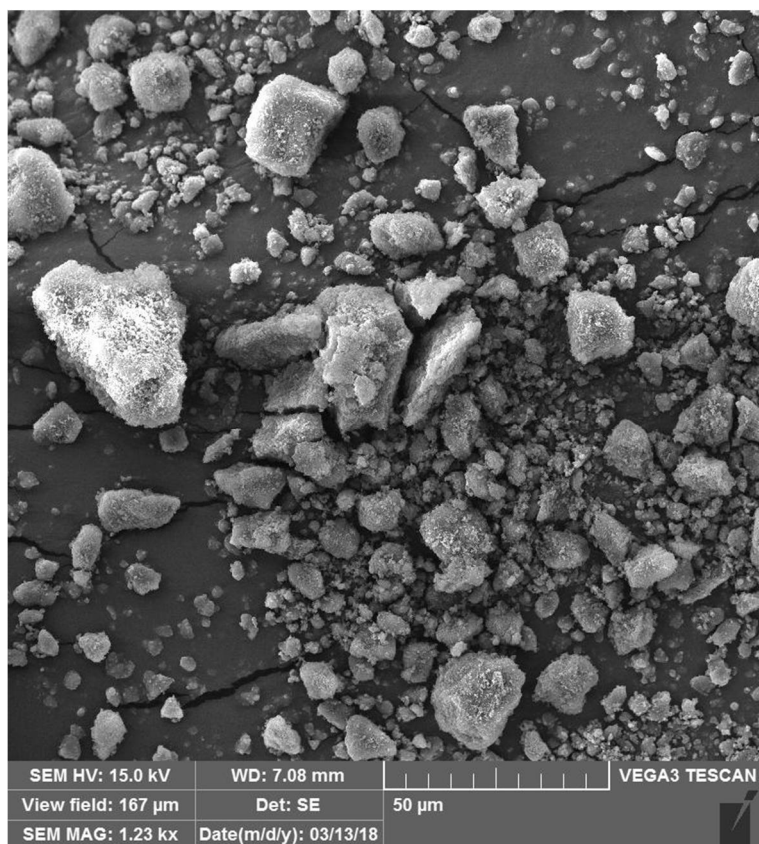
SEZNAM P ÍLOH

P íloha . 1 ó SEM snímky výchozího stavu nanodiamantového prá-ku

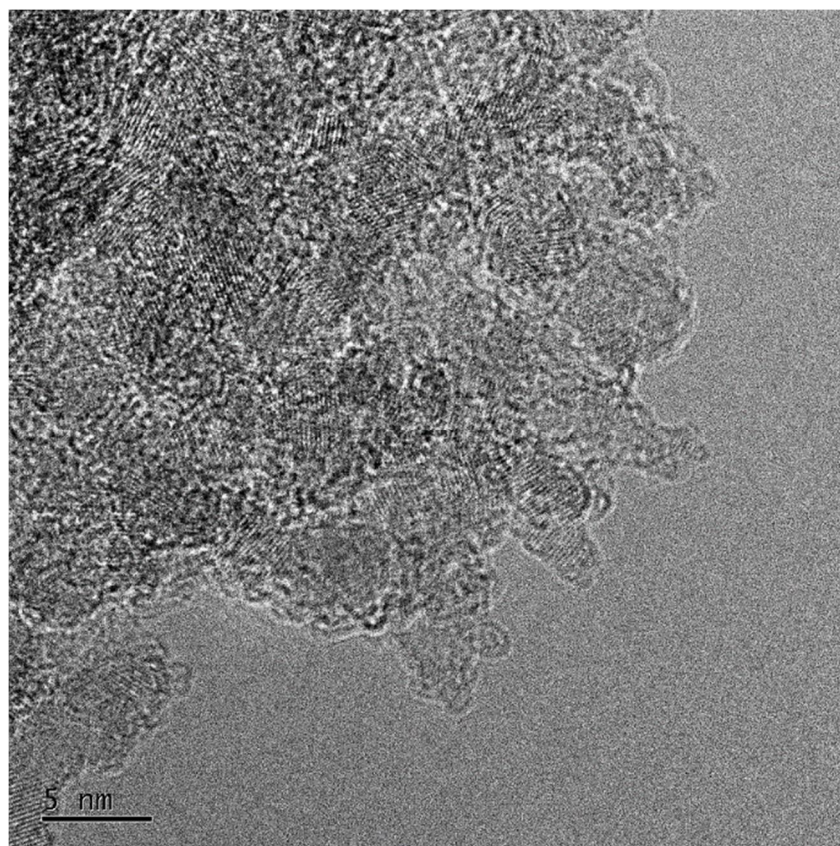
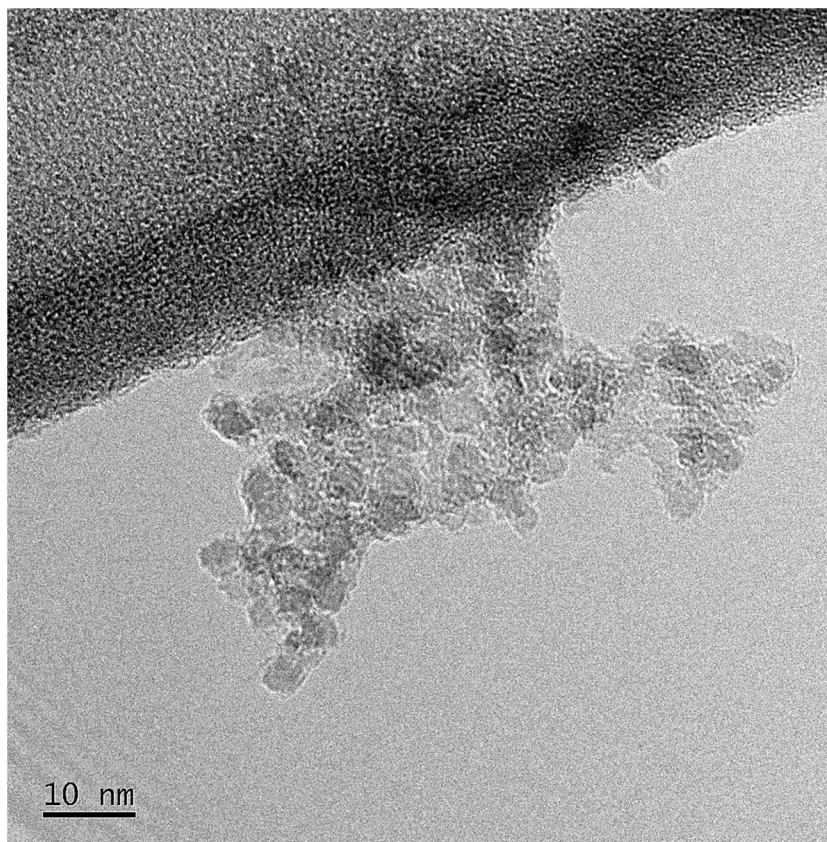
P íloha . 2 ó TEM snímky nanodiamantových ástic po sonifikaci a odst ed ní
(pro koncentraci 0,25 hm%)

P íloha . 3 ó snímek vzork v-ech 9 p ípravených roztok (zleva 20/1, 20/2, 20/3, 40/1,
40/2, 40/3, 60/1, 60/2, 60/3)

P floha . 1



P floha . 2



P íloha . 3

