

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI  
**FAKULTA STROJNÍ**

Studijní program: N2301 Strojní inženýrství  
Studijní obor: Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie

**DIPLOMOVÁ PRÁCE**

Odpady z konzumace kávy a čaje jako zdroj porézního uhlíku

Autor: **Bc. Jana FOREJTOVÁ**

Vedoucí práce: **Doc. Ing. Petr DUCHEK, CSc.**

Akademický rok 2019/2020

## **Prohlášení o autorství**

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

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

V Plzni dne: 22.7. 2020

.....  
podpis autora

## ANOTAČNÍ LIST DIPLOMOVÉ PRÁCE

<b>AUTOR</b>	Forejtová		Jana	
<b>STUDIJNÍ OBOR</b>	3911T016 - Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie			
<b>VEDOUcí PRÁCE</b>	Doc. Ing. Duchek, CSc.		Petr	
<b>PRACOVISTĚ</b>	ZČU - FST - KMM			
<b>DRUH PRÁCE</b>	<b>DIPLOMOVÁ</b>	<del><b>BAKALÁŘSKÁ</b></del>	<b>Nehodící se škrtněte</b>	
<b>NÁZEV PRÁCE</b>	Odpady z konzumace kávy a čaje jako zdroj porézního uhlíku			

<b>FAKULTA</b>	strojní	<b>KATEDRA</b>	KMM	<b>ROK ODEVZD.</b>	2020
----------------	---------	----------------	-----	------------------------	------

### POČET STRAN (A4 a ekvivalentů A4)

<b>CELKEM</b>	75	<b>TEXTOVÁ ČÁST</b>	51	<b>GRAFICKÁ ČÁST</b>	11
---------------	----	---------------------	----	--------------------------	----

<b>STRUČNÝ POPIS ZAMĚŘENÍ, TÉMA, CÍL POZNATKY A PŘÍNOSY</b>	Diplomová práce obsahuje popis přípravy porézního uhlíku z kávové sedliny, charakterizaci výsledného produktu pomocí analytických metod a zhodnocení vlivu chemicko-fyzikální aktivace na parametry porézního produktu.
<b>KLÍČOVÁ SLOVA</b>	Porézní uhlík, aktivace, kávová sedlina, zhodnocování odpadů

## Poděkování

Děkuji Doc. Ing. Petru Duchkovi, CSc. za odborné vedení mé práce, cenné poznámky a konzultace. Děkuji také všem pracovníkům laboratoří ZČU, kteří se podíleli na zhotovení nezbytných analýz, jejich vyhodnocení a dokumentace – Ing. V. Vavruňková, Ph.D., Ing. R. Čerstvý, Ph.D., M. Pola, Ing. D. Bricín, Ph.D., Doc. Ing. L. Kučerová, Ph.D., celému oddělení Chemických procesů a biomateriálů NTC pod vedením Ing. Tomáše Kovářika, Ph.D., za umožnění výpalu vzorků a provedení termické analýzy. Dále děkuji za cenné informace a pomoc svému konzultantovi Ing. Stanislavu Šabatovi a za provedení nezbytných analýz textury povrchu, XPS, Augerovy spektroskopie, EDX a porozimetrie Ing. Haně Šnajdaufové a RNDr. Radku Fajgarovi, CSc. z Ústavu chemických procesů AV ČR.

V neposlední řadě bych chtěla poděkovat své rodině, bez které bych tuto práci nemohla dokončit, zejména své babičce, za její pomoc při opatřování vstupního materiálu pro experimentální část.

Diplomová práce vznikla na základě řešení studentského projektu SGS – 2018-051 „Aplikace nových postupů úpravy a testování povrchu i objemových materiálů za účelem zvýšení uplatnitelnosti konstrukčního celku nebo pracovního nástroje v průmyslové praxi“.

## Obsah

1. Úvod.....	7
2. Odpady a jejich zhodnocování.....	8
2.1. Nakládání s odpady .....	8
2.2. Využití (bio)odpadu.....	8
2.2.1 Energetické zhodnocení .....	8
2.2.2 Bionafta .....	9
2.2.3 Biomasa.....	9
2.2.4 Bioplyn.....	9
2.2.5 Bioplasty .....	9
3. Kávová zrna jako zdroj uhlíku.....	11
3.1. Využití kávové sedliny .....	12
3.1.1 Kávová biopaliva .....	12
3.1.2 Šálky z kávové sedliny .....	12
3.2. Využití rostlinné lignocelulózy .....	13
3.1.3 Celulóza, hemicelulóza, lignin.....	13
4. Uhlík .....	15
4.1. Grafit.....	15
4.2. Grafen .....	16
4.3. Pyrolytický uhlík .....	16
4.4. Skelný uhlík.....	17
4.5. Aktivní uhlík.....	18
4.5.1 Aktivní uhlí .....	19
4.6. Amorfni uhlík .....	19
5. Měření a identifikace materiálových struktur .....	21
5.1. Ramanova spektroskopie .....	21
4.5.2 Popis zařízení .....	23
4.5.3 Tangenciální režim (G-pásmo) .....	24
4.5.4 D-pásmo indukované poruchou .....	25
5.2. Infračervená spektroskopie.....	27
4.5.5 Srovnání Ramanovy and Infračervené Spektroskopie .....	28
5.3. Rentgenová difrakce - XRD .....	29
4.5.6 Braggova rovnice .....	29
5.4. EDX – energeticky disperzní rentgenová spektroskopie.....	30
5.5. XPS – rentgenová fotoelektronová spektroskopie .....	31

4.5.7	Augerova spektra .....	31
5.6.	Rtuťová porozimetrie a heliová pyknometrie.....	31
6.	Popis experimentu.....	33
7.	Příprava vzorků.....	34
8.	Charakterizace vzorků před kalcinací.....	35
8.1.	Výchozí pozorování.....	35
8.2.	Termogravimetrie .....	38
9.	Charakterizace produktů .....	40
9.1.	Vizuální pozorování .....	40
9.2.	Ramanova spektroskopie.....	41
9.3.	EDX spektroskopie.....	42
9.4.	XPS a Augerova spektra.....	46
9.5.	Rentgenová difrakční analýza - XRD.....	50
9.6.	Infračervená spektroskopie.....	51
9.7.	Porozimetrie .....	52
12.7.1	Heliová pyknometrie, rtuťová porozimetrie.....	52
9.8.	Velikost a distribuce pórů.....	53
9.9.	Test absorpce vzdušné vlhkosti .....	57
10.	Diskuze výsledků .....	58
11.	Závěr .....	60
13	Zdroje .....	61
13.	Přílohová část.....	64
13.1.	Příloha 1: Fotografie SEM.....	64
13.2.	Příloha 2: Křivky termogravimetrie.....	66
13.3.	Příloha 3: Grafy distribuce velikosti pórů.....	67
13.4.	Příloha 4: Ramanova spektra .....	70
13.5.	Příloha 5: XRD difraktogram.....	72
13.6.	Příloha 6: Spektra XPS a Augerova spektra .....	72

## 1. Úvod

Změnou v systému nakládání s organickým odpadním materiálem, lze tento druh odpadů využít k přeměně na hodnotnější produkt. Jako velmi slibné se jeví organické materiály rostlinného původu (biomasa). Hlavní stavební složka rostlinných pletiv, lignocelulóza, je zdrojem neza-  
nedbatelného množství uhlíku, který je možné fyzikálně-chemickým procesem izolovat a dále využít.

Pro tento projekt byla jako experimentální surovina vybrána kávová sedlina (dále jen lógr), ze které byl v praktické části diplomové práce izolován uhlík. V univerzitní laboratoři byly připraveny vzorky pro pozdější zpracování a měření, které byly následně aktivovány pomocí mikro-  
vln. Po vysušení byly vzniklé vzorky nejprve podrobeny vizuální kontrole a následně kalcinová-  
vány v inertní atmosféře. Po výpalu byly vzorky podrobeny dalšímu zkoumání v laboratořích  
NTC ZČU a Ústavu chemických procesů Akademie věd ČR k charakterizaci produktů vznik-  
lých při aktivaci a výpalu.

Cílem práce bylo připravit porézní uhlíkatý produkt z odpadního materiálu, charakterizovat  
jeho fyzikálně-chemické vlastnosti a posoudit vliv zvoleného postupu výroby.

## 2. Odpady a jejich zhodnocování

Produkce odpadu každý rok stoupá. Některé oblasti na planetě jsou již odpadem zahlceny natolik, že dochází k poškození ekosystémů a životního prostředí (znečištění oceánů, globální oteplování). Uváženějším nakládáním s produkovaným odpadem, by bylo možné přinejmenším výrazně zpomalit, ne-li zcela eliminovat, další negativní dopady. Pomocí již známých nástrojů a technologií je možné vzniklé odpady opětovně využít, a tím zabránit plýtvání zdroji (mýcení pralesů, znečišťování pitné vody, apod.).

### 2.1. Nakládání s odpady

Ročně se nyní vytěží ze zemského povrchu kolem 70 miliard tun nových surovin. Ke snížení tohoto množství je potřeba vytěžené suroviny nejen zpracovat ve výrobě, ale vytvořené produkty účelně využít i po skončení životnosti. Běžnou praxí je využití odpadů, např. ve spalovnách nebo k recyklaci. Snaha nejen vzniklý odpad využívat, ale hlavně předcházet vzniku nových odpadů dala vzniknout mnoha hnutím s projektům, nejznámější je pravděpodobně myšlenka 3R – Reduce (redukovat), Reuse (zvozy použít), Recycle (recyklovat). Tyto postupy se snaží o snížení spotřeby energií, surovin (obaly a tašky na více použití), opětovné používání daného produktu nebo zpracování odpadů takovým způsobem, že výsledkem je materiál, stejný nebo velmi podobný vstupnímu materiálu. Nejmodernějšími metodami ve zpracování odpadu jsou tzv. upcycling (upcycling) a remanufacturing. Upcycling se oproti recyklaci snaží získat materiál nejméně stejně kvalitní, spíše hodnotnější než materiál vstupní. Remanufacturing využívá produkty určené k likvidaci, které pomocí úprav přetváří k jinému než původnímu účelu a umožňuje jejich další využívání. [1]

Dle statistik za rok 2018 aktivně třídí odpad 73 % Čechů. Průměr na obyvatele byl v tomto roce 49 kg vytríděného odpadu (2010 - 36,6 kg, 2017 – 47 kg). Nejlépe je na tom ČR s tříděním „tradičních“ surovin – papír, plast a sklo. V recyklaci kovů je dosahováno zatím jen 60% efektivit, v případě nápojových kartonů pouze 25 %. Správným tříděním lze nezanedbatelně šetřit primární, např. tříděním papírového odpadu v roce 2018 bylo zachráněno 2 228 978 stromů, které ročně vyrobí dostatek kyslíku pro 20 373 osob. [2], [3]

Celosvětově způsobuje nadprodukce a nesprávné třídění odpadů výrazné škody, zejména v oblasti znečištění vod. Ročně se do oceánu dostane více než 8 milionů tun odpadu, z 80 % tvořeného plasty, které zůstávají v přírodě mnoho let beze změny. Mezi nejohroženější oblasti patří Bengálský a Mexický záliv, moře v okolí Číny a Severní brazilský šelf. Naprostá většina původců znečištění moře pochází z činnosti na pevnině. Znečištění se dostává do oceánů převážně s odpady odhozenými v přírodě, odpadní vodou z měst, chemicky ošetřovaných zemědělských ploch a tankerů převážejících ropu. [3], [4]

### 2.2. Využití (bio)odpadu

Odpady není nutné pouze odkládat na skládky. Je možné (a dle dostupných dat i vhodné) je využít jinými způsoby. Ať už z hlediska možné toxicity při rozkladu, extrémního množství ke skladování, nebo příliš pomalého rozkladu přirozenou cestou, je žádoucí zabývat se novými způsoby, jak odpadní materiál využít k lidskému prospěchu.

#### 2.2.1 Energetické zhodnocení

Pojem energetické zhodnocení odpadu by se dalo volně popsat jako proces spálení odpadního materiálu za účelem produkce tepla či energie. Z veškerého svezeneho komunálního odpadu tvoří přibližně 2/3 směsný komunální odpad, který je určen k energetickému využití - výroba elektřiny, tepla, ohřev teplé vody pro domácnosti v okolí spaloven. Asi 1/3 svozu tvoří tříděný



odpad. Všechny procesy ve spalovnách se neustále monitorují, aby nedocházelo k úniku nebezpečných látek. Po spálení odpadu zbývá tzv. „škvára“, což je inertní nespalitelný materiál, který se dále využívá k technickému zabezpečení podloží skládek nebo ve stavebnictví. Spálením je hmotnost odpadu redukována na 25 %, objem pak na 10 % původního množství. [5]

### 2.2.2 Bionafta

K výrobě bionafty se využívá velké množství tuků a olejů. Biopaliva mohou využívat např. zbylý fritovací olej z restaurací a fastfoodových řetězců. Proces výroby bionafty je náročný na skladování a likvidaci vedlejších produktů, zejména surového glycerinu, který je často k výrobě bionafty používán. Purifikace glycerinu pro bionaftu je vcelku nákladná, což negativně ovlivňuje ekonomickou stránku věci. Řešením je použít surový glycerin jako alternativní palivo, což ale komplikují specifické vlastnosti glycerinu, například vznik toxického akroleinu při nedokonalém spalování (lze eliminovat přidáním kyslíku). [6], [7]

### 2.2.3 Biomasa

Biologický odpad je evropskou i českou legislativou definován jako: odpad ze zahrad nebo parků, který je biologicky rozložitelný, potravinářský odpad z domácností a restaurací, případně dalších stravovacích a maloobchodních zařízení a odpad z potravinářských podniků. Biomasa a další biologicky rozložitelný odpad se řadí mezi tzv. obnovitelné zdroje a lze ho snadno zpracovat technologií aerobního a anaerobního rozkladu, resp. kompostováním a fermentací. Při obou těchto procesech vzniká bioplyn. [2]

Pojem obnovitelný zdroj je v souvislosti s organickými materiály možné použít pouze, pokud se biologický materiál bude dostávat znovu do koloběhu živin ve formě kompostu a bude sloužit k obnovení vlastností půdy. Výjimkou je odpad, který je pouze odložen na svozové místo bez dalšího užitku, kdy metan jako součást vznikajícího bioplynu uniká volně do atmosféry a podílí se na změně klimatu. Bioodpad navíc nemusí končit jen v kompostárnách, ale může být i vstupním materiálem pro bioplynové stanice. Z jediné tuny vytríděného bioodpadu lze vyrobit až 100 krychlových metrů bioplynu, ze kterého lze vyprodukovat kolem 200 kWh elektrické a 350 kWh tepelné energie. Ve velkých městech a obcích tak lze velké množství bioodpadu využít pro zvýšení energetické nezávislosti území. [2], [7]

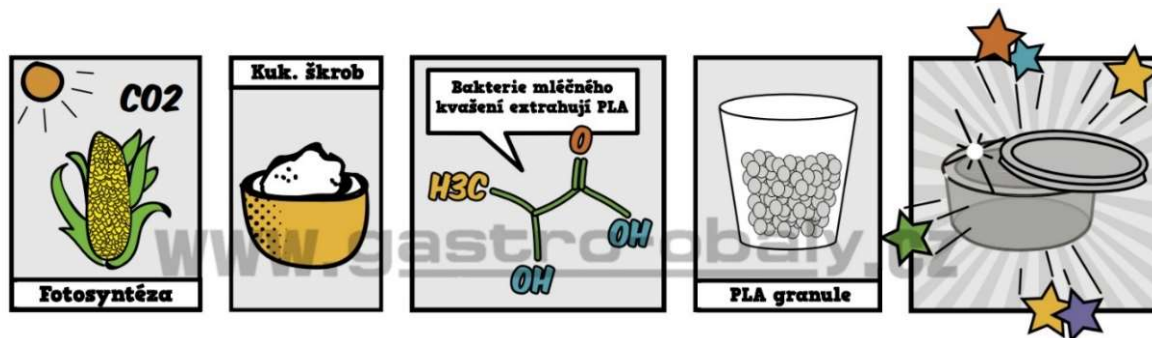
### 2.2.4 Bioplyn

Z tuny bioodpadu lze vyrobit v bioplynové stanici cca 74 m<sup>3</sup> biometanu. Biometan je identický se zemním plynem, pouze jeho původ je jiný. Vlhký bioodpad na skládce napomáhá průsakům nebezpečných látek a při jeho rozkladu vzniká metan, který v ovzduší působí jako skleníkový plyn. Ve spalovně vlhkost vnesená s bioodpady snižuje výhřevnost směsného odpadu. Při správném zpracování bioodpadu v bioplynových stanicích v ČR vzniká tolik biometanu, že by mohl pohánět několik tisíc autobusů nebo osobní a nákladní vozidla nyní jezdící na zemní plyn. Případné zbytky ze zpracování plynu lze uplatnit ekologické hnojivo. [8]

### 2.2.5 Bioplasty

Bioplast je materiál vyráběný z přírodních zdrojů, který je na pohled stejný jako běžné plasty vyrobené z ropy. Dosahuje stejných fyzikálních vlastností (pružnost, tvrdost, barva, je ohebný a průhledný). Základní surovinou pro výrobu bioplastu jsou zemědělské rostliny, např. kukuřice, obiloviny, brambory, cukrová třtina, řepa, sója nebo tabák. Bioplast se obvykle vyrábí ze škrobů těchto rostlin. K přeměně škrobu na bioplast je potřeba vystavit jej vysokým teplotám a izolovat glukózu. Kvašením se z glukózy získá kyselina mléčná, ta se mění na kyselinu polyléčnou (PLA), ze které lze následně vyrobit jakýkoliv obalový materiál. Produkce bioplastů nevyužívá ropu, chemické příměsi, změkčovadla ani syntetická činidla a je zároveň až o 2/3

méně energeticky náročná. Bioplast je specifický nejen svým způsobem zpracování, ale i biologickou odbouratelností, lze jej zkompostovat a přeměnit v biomasu. Rozklad bioplastu nepředstavuje ekologickou zátěž pro přírodu. [9], [10], [11]



Obrázek 1 Přeměna kukuřičného škroby na PLA [10]

PLA v kompostárně během několika týdnů až měsíců kompletně degraduje na jednoduché přírodní složky (oxid uhličitý a vodu). Z bioplastu se vyrábějí tašky, kelímky, misky, trvanlivé krabičky na jídlo a další výrobky, které plně nahradí běžné plastové výrobky. Mechanické vlastnosti bioplastů jsou srovnatelné s běžnými plasty, nosnost tašky ze škrobu je přes 7 kg. Bioplasty je vhodné použít v případech, kdy je požadavek na jednorázový produkt nebo zdravotní nezávadnost – nemocnice, přímý kontakt s potravinami (přístroje v prodejnách rychlého občerstvení, na festivalech). Bioplasty jsou odolné teplu, vodě, UV záření, chuťově neutrální, vhodné ke skladování v mrazácích a lednicích, hypoalergenní (kukuřičný alergen „profilin“ se při výrobě zničí), neškodí zvířatům. Jsou celosvětově uznány a certifikovány pro použití v potravinářském průmyslu, navíc je garantována zdravotní nezávadnost. Masovému rozšíření prozatím bránila vysoká cena oproti syntetickým plastům z ropy. [10], [11]

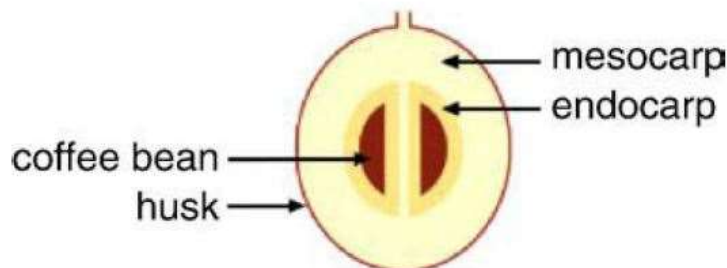
## Výrobky z kukuřičného bioplastu PLA



Obrázek 2 Výrobky z PLA [11]

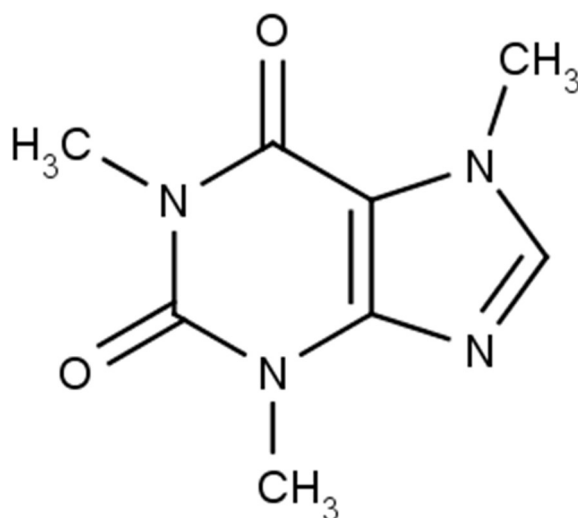
### 3. Kávová zrna jako zdroj uhlíku

Jako káva je obvykle označován horký nápoj z upražených a rozemletých semen kávovníku. Kromě nápoje se jako káva označují i semena kávovníku. Čistý kávový nápoj má charakteristické silné aroma, černou barvou a obsahuje alkaloid kofein. [13]



Obrázek 3 Schéma kávového zrna [32]

Káva je po ropě druhou nejvýdělečnější komoditou na světě. Je nedílnou součástí moderní kultury. Rostlina kávovník pochází z Etiopie a první informace pocházejí již z 6. století. [12]



Obrázek 4 Chemický vzorec kofeinu [34]

Pití kávy je spojeno s mnoha pozitivními účinky na lidské zdraví – prevence kardiovaskulárních a nádorových onemocnění, diabetu, dny, Parkinsonovy a Alzheimerovy choroby a klinické deprese. Obecně není dostatek důkazů o negativních účincích kávy s výjimkou vyšší konzumace v těhotenství. Pro zajímavost lze uvést, že kávu využívaly i československé legie za 1. světové války jako první pomoc raněným. V České republice podle statistik konzumuje kávu přibližně 75 % populace. Měsíčně je pak do Česka dovezeno kolem pěti tun kávy (celosvětově se jedná o miliardy tun ročně). Během zpracování kávy se hromadí odpad (dužina, sedlina) obsahující kofein, taniny a polyfenoly, jejichž toxicita je v tak vysokém množství problematická pro životní prostředí a není možné tento materiál nechat volně zetlít v přírodě. Na výzkumu jeho dalšího využití pracují firmy z mnoha vyspělých zemí. [13], [16]

### 3.1. Využití kávové sedliny

Kávová sedlina se v menším množství často využívá v domácnostech. To však není možné provádět ve velkém množství. Nejčastěji se používá jako hnojivo na domácí kompost, do záhonů a k pokojovým rostlinám nebo k odpuzování slimáků a koček ze zahrad. Dále je možné využít abrazivních zrn jako čistícího prostředku na mastné nádoby nebo v kosmetice. Někdy se použítá sedlina využívá k neutralizaci pachů nebo barvení tkanin. Poměrně velkou novinkou je trend využívání kávové sedliny k pěstování jedlých hub. [15], [16], [17]

#### 3.1.1 Kávová biopaliva

Z kávové sedliny je možné extrahovat olej, který slouží k výrobě pohonných hmot. Jedním z nejnovějších projektů v této oblasti jsou Londýnské doubledeckery poháněné hybridním palivem. Velká Británie sama vyprodukuje přes 200 tisíc tun kávové sedliny ročně. Toto množství odpadu by během rozkladu vyprodukovalo ročně přibližně 126 000 000 kg CO<sub>2</sub>. Společnost Bio-bean ve spolupráci s firmou Shell v rámci pilotního projektu vyprodukovaly 6000 litrů kávového oleje, což je množství postačující pro provoz jednoho autobusu na celý rok. Společnost sbírá použitou sedlinu z restaurací a kaváren, z té je následně extrahován olej, který se smíchá s palivy a vznikne tak pohonná hmota prodávaná pod názvem B20 - 20 % směsi tvoří kávový olej. Vzniklou směs oleje a paliva je možné rovnou využít bez další úpravy. [18], [19], [20]

#### 3.1.2 Šálky z kávové sedliny

Berlínský start-up Kaffeeform se rozhodl využívat odpadní kávovou sedlinu k výrobě znovupoužitelných šálek a cestovních hrnků. [14]



Obrázek 5 100% biologicky rozložitelné kelímky, obsahují 40 % kávové sedliny [14]

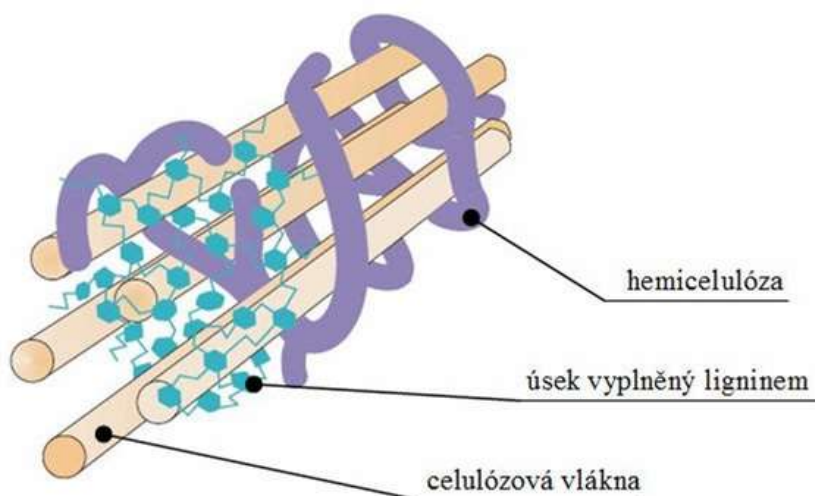
Zaměstnanci denně shromáždí až 50 kg kávové sedliny, která je následně vyčištěna, vysušena, smíchána s dalšími přísadami (rostlinná vlákna, přírodní pryskyřice) a silným tlakem a teplem komprimována na finální produkt. Šálek je 100% biologicky rozložitelný a obsahuje 40 % kávové sedliny. [14]

## 3.2. Využití rostlinné lignocelulózy

Lignocelulózové materiály jsou založeny na bázi celulózy. Do této kategorie patří zemědělské odpady (sláma, štěpky, piliny), odpadní papír a komunální odpad. Jelikož jde hlavně o odpadní materiály a části rostlin bez potravinářského využití, jsou zdroje lignocelulózy obnovitelné a jejich cena je velmi nízká, mohly by tak být ideální surovinou pro další biotechnologické procesy. Hlavní překážkou v masivním využívání odpadní rostlinné biomasy (fytomasy) je složitá stavba materiálu, který kromě celulózy tvoří také hemicelulóza a lignin, které jsou vzájemně pevně vázány v komplexní matici. V malém množství se ve struktuře rostlin vyskytují také bílkoviny, pektiny, minerální látky a tuky. [21]

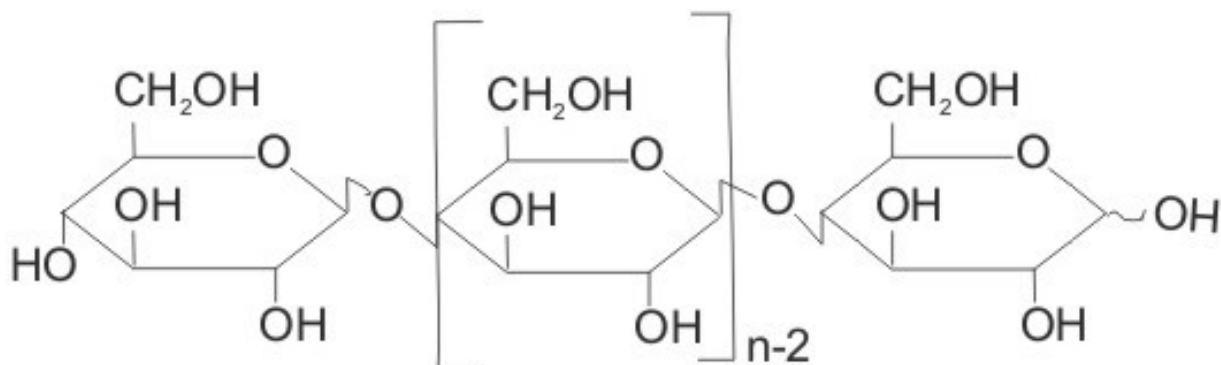
### 3.1.3 Celulóza, hemicelulóza, lignin

Nejvýznamnější složkou fytomasy je celulóza. V rostlinách se vyskytuje zejména v krystalické podobě, v menší míře pak v amorfnní formě. Vlákna celulózy jsou uspořádána do fibril, které jsou zpevněny vodíkovými vazbami a pomocí hemicelulózy spojeny s dalšími polymerními strukturami. Lignin je amorfnní heteropolymer tvořící prostorovou strukturu odolnou oxidací a mikrobiálnímu rozkladu. Právě lignin je díky své odolnosti hlavní překážkou rozkladu rostlinného materiálu. Proto je třeba strukturu fytomasy během zpracování mechanicky, fyzikálně i chemicky narušit. Mezi nejčastější způsoby předúpravy rostlinných materiálů patří kyselá nebo alkalická hydrolyza, parní exploze a ozonolyza. Proces přípravy lignocelulózových materiálů je relativně komplikovaný a nákladný, což brání širšímu využití fytomasy. Předúprava materiálu je však nutná, jelikož narušení matrice vede k vyšším výtěžkům. [21]



Obrázek 6 Struktura lignocelulózového materiálu [21]

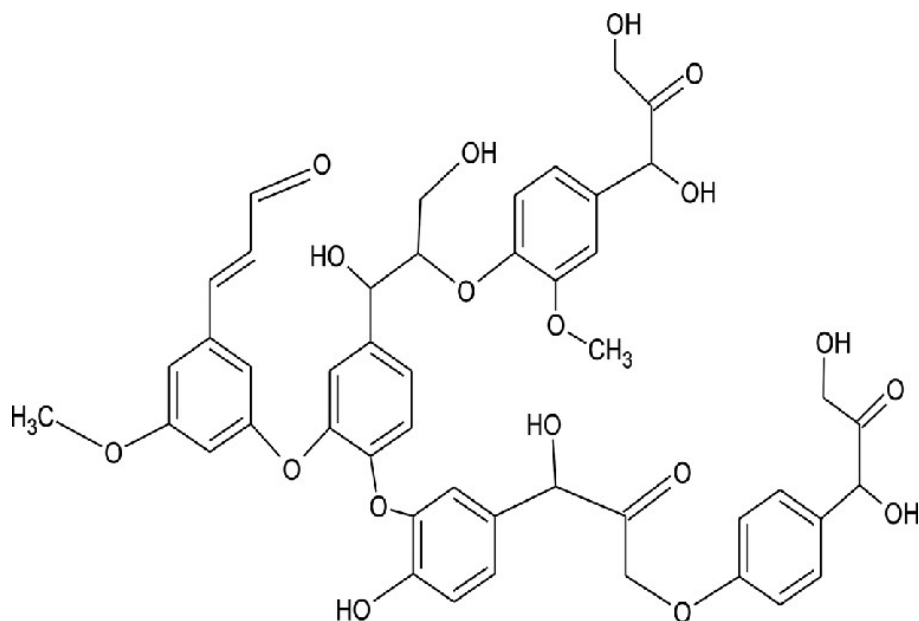
Celulóza je důležitou složkou ve stavbě buněčné stěny. Jde o nejrozšířenější biologický polymerní materiál na Zemi. Tvoří až 50 % hmotnosti sušiny fytomasy. Řetězce celulózy jsou vzájemně spojeny do vláken vodíkovými můstky a Van der Waalsovými silami. Dle strukturního uspořádání lze rozlišit krystalickou a amorfnní celulózu. Krystalinita celulózy ovlivňuje její degradabilitu. Amorfnní celulóza je náchylnější k degradaci. [22] [23]



Obrázek 7 Chemický vzorec celulózy [25]

Další nezanedbatelnou složkou rostlinné buněčné stěny je hemicelulóza, která se dohromady s celulózou podílí na vytvoření strukturální opory buňky. Hemicelulóza tvoří přibližně pětinu hmotnosti fytohmoty. Jde o heteropolymer. [22]

Lignin tvoří přibližně 20 % rostlinné lignocelulózy (30 % sušiny), jde o nejrozšířenější přirozeně se vyskytující aromatický heteropolymer a rovněž druhý nejčastější polymer v biosféře. Lignin vytváří mechanickou oporu rostliny a zároveň ji chrání před mikrobiální degradací. Oproti celulóze a hemicelulóze je degradace ligninu pomalá a složitá. Schopnost degradovat lignin byla pozorována u dřevokazných hub a později i u některých bakterií. [22], [23], [24]



Obrázek 8 Chemický vzorec ligninu [24]

## 4. Uhlík

Uhlík je prvek ležící ve IV. A skupině PSP a jeho atom je obvykle v chemii brán jako čtyřvazný (4 nespárované vazebné elektrony). Uhlík se může vyskytovat v různých hybridních stavech, dle energetického sjednocení orbitalů, konkrétně  $sp$  ( $CO_2$ ),  $sp^2$  (grafit, grafen) a  $sp^3$  (metan, diamant). Uhlíkové atomy vytvářejí kovalentní vazby. Charakteristickou vlastností uhlíku je vytváření řetězců díky velké pevnosti vazeb mezi jednotlivými atomy uhlíku. S násobností vazby klesá meziatomová vzdálenost atomů uhlíku a zároveň roste pevnost dané vazby, např. C-C: 1,542 Å,  $E=341,6$  kJ/mol; C=C: 1,204 Å,  $E=804,3$  kJ/mol. [30]

V přírodě je uhlík velmi rozšířeným prvkem, který se vyskytuje jak v elementárním stavu (diamant, grafit), tak ve formě různých anorganických a organických sloučenin. Je základní složkou živých organismů a rostlin, v litosféře je součástí minerálů (vápenec, uhlí, ropa), je přítomen i v atmosféře jako  $CO_2$ . Uhlíkaté materiály lze rozdělit na 2 skupiny: krystalické a amorfní. Krystalické látky se vyznačují uspořádaností základních jednotek (atomy, molekuly) na dlouhou vzdálenost (vykazují symetrii v rámci základní stavební jednotky i vzájemně mezi jednotkami). Amorfní látky si zachovávají uspořádání pouze na krátkou vzdálenost. [30]

Mezi krystalické formy uhlíku je možné zařadit i jeho alotropické modifikace – uspořádání s odlišnou strukturou a fyzikálními vlastnostmi, která se však z hlediska chemie chovají obdobně. Nejznámější alotropické modifikace uhlíku jsou grafit (grafenové šesterečné vrstvy vázané mezi sebou slabými silami), diamant (tetraedrické uspořádání atomů), fullerén (60 atomů uhlíku uspořádaných do samostatné kulovité molekuly) a uměle připravené nanotrubičky (válcovitá struktura tvořena stočenými grafenovými vrstvami). [26], [30]

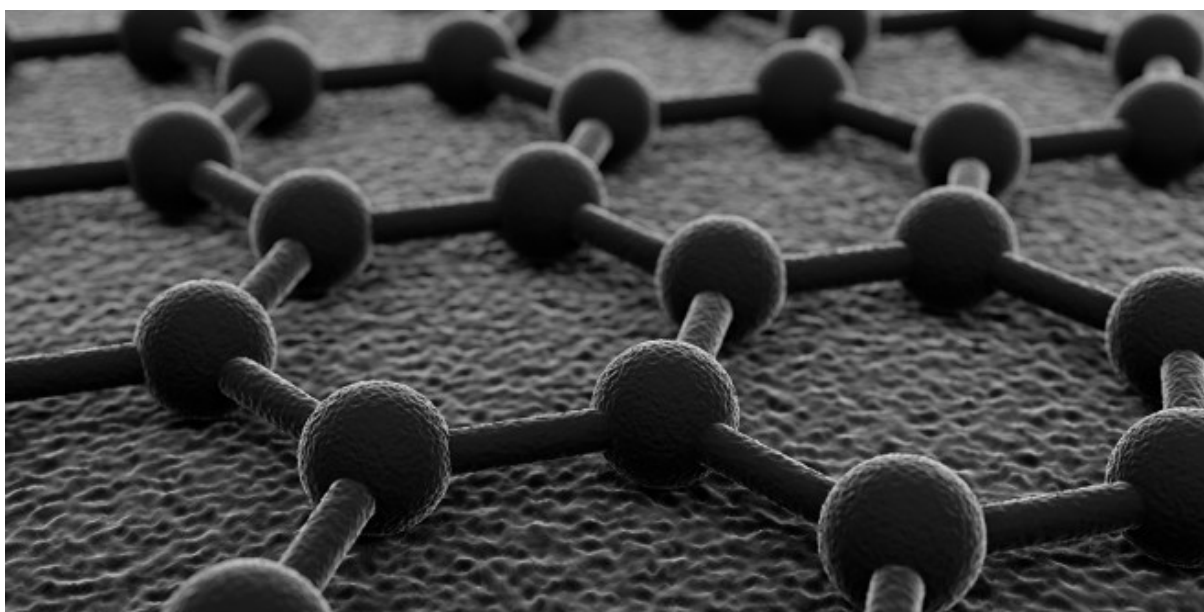
Amorfní formy uhlíku reprezentují lesklý (skelný), pyrolytický, aktivní uhlík a saze. V jejich uspořádání není preferován žádný krystalografický směr a orientace jejich základních jednotek je velmi nahodilá. Někde mezi krystalickými a amorfními formami uhlíku se vyskytují i tzv. částečně uspořádané struktury, které obsahují určité „domény“ dvojrozměrně uspořádaných vrstev, které jsou ale vzájemně náhodně posunuty ve směru kolmém na tyto vrstvy. U některých typů uhlíku je možné převést částečně uspořádanou strukturu na uspořádanou, např. tepelnou úpravou při 2500-3300 K, jedná se o tzv. uhlíkové grafitizovatelné materiály. Opakem jsou tzv. negrafitizovatelné materiály, jejichž strukturu není možné převést na uspořádanou. [30]

### 4.1. Grafit

Grafit je šesterečný nekovový minerál. Ložiska grafitu vznikají ze zbytků organických látek a tvoří čočkovitá tělesa v přeměněných horninách, pigment ve vápencích a jílovitých břidlicích. Krystaly grafitu se v přírodě vyskytují minimálně, obvykle se vyskytuje ve tvaru hexagonálních tabulek. Grafit je velmi měkký (Mohsova stupnice 1) - otírá se, lze jím psát na papír, na dotek je mastný. Dosahuje hustoty přes 2 g/cm<sup>3</sup>, je dokonale štěpný podle {0001}, bod tání se pohybuje kolem 3 000 °C. Dobře vede elektrický proud, má černou až ocelově šedou barvu a kovově lesklý až matný vzhled. Grafit je tvořen hlavně uhlíkem (zvrstvený grafen) s příměsími H, N,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $SiO_2$ , je nerozpustný v kyselinách, reaguje pouze s horkou  $HNO_3$ . Používá se k výrobě tužek, jako moderátor v jaderných reaktorech, pro svoji značnou tepelnou odolnost se používá k výrobě tavicích kelímků, vyzdívek vysokých pecí, elektrod do obloukových pecí, k vymazávání slévarenských forem, je součástí suchých i olejových maziv a hlavní součástí záporných elektrod lithium-iontových baterií. Největší naleziště grafitu se nacházejí v Číně (68% světové těžby), Brazílii, Kanadě, Indii, na Ukrajině, v Německu, východním pobřeží USA a Rusku. V Česku lze grafit nalézt v Českém Krumlově, Bližné, Černé v Pošumaví a Velké Tresné. [26]

## 4.2. Grafen

Grafen je průhledný materiál strukturou velmi podobný grafitu. Jedná se o supertenkou formu uhlíku a druhý nejpevnější známý materiál. Dosahuje výšky pouze jednoho jediného atomu. Jeho struktura by se dala de facto označit za 2D, díky čemuž vykazuje některé neobvyklé fyzikální vlastnosti. Vrstva atomů uhlíku je uspořádána do šestiúhelníků propojených pomocí  $sp^2$  vazeb. Elektrony nacházející se v grafenu mají také odlišné vlastnosti, chovají se jako nehmotné částice pohybující se rychlostí velmi blízké rychlosti světla. Grafen je zároveň propustný světlu, takže ho lze použít k výrobě elektronických displejů a fotovoltaických článků, kdy nahrazuje aktuálně používaná zařízení z tenkých vrstev oxidů kovů. Díky polovodivosti a malé tloušťce lze z grafenu vyrobit velmi výkonné tranzistory schopné fungovat do frekvencí kolem 1 THz. V budoucnu se počítá s aplikací grafenu v počítačových mikroprocesorech a pamětech. [35]



Obrázek 9 Struktura grafenu [36]

## 4.3. Pyrolytický uhlík

Pyrolytický uhlík je druh uhlíku, který vzniká z plynného prekurzoru procesem chemické depozice par (CVD), jejíž podstatou je dekompozice (pyrolýza) uhlovodíkových plynů. Vzniklý uhlík se používá k vytváření povlaků a povrchových vrstev. Nejčastějším prekurzorem je metan, který se za teploty 1100 °C a tlaku 100-105 kPa rozkládá na uhlík a vodík ( $CH_4 \rightarrow C + 2H_2$ ). Kromě metanu lze využít i ethan nebo acetylen. Během rozkladu plynu lze na stěnách reaktoru pozorovat vznik vedlejších produktů (naftalen, pyren) ve formě sazí. [30], [33]

Struktura pyrolytického uhlíku obsahuje zprohýbané grafenové vrstvy. Krystality dosahují ve směru kolmém na rovinu grafenu velikosti až stovek Å a při vzájemně rovnoběžné poloze se vlastnosti pyrolytického uhlíku blíží krystalickému grafitu. Mikrostruktura vytvořených povlaků je v závislosti na depozičních podmínkách sloupcovitá, laminární nebo izotropní. Sloupcovitá struktura je orientována kolmo k povrchu podložky. Nukleace je buď jednoduchá (přímo na substrátu) nebo průběžná (sloupce rostou na již vzniklé vrstvě). Velikost zrn roste s tloušťkou filmu, mohutná struktura však není žádoucí vzhledem k možné difúzi nečistot podél hranic zrn. Laminární struktura je tvořena paralelními vrstvami, často je deponována na vláknech. Izotropní struktura je tvořena malými zrny bez upřednostněné orientace. Sloupcovitou a laminární strukturu lze grafitizovat zahřátím na teplotu 2500 °C po dobu 90 minut. Při této teplotě dochází k uspořádání grafenových vrstev, krystalové poruchy zanikají a poloha difrakce 002 se



přibližuje krystalickému grafitu. Při teplotě 2700 °C a tlaku několika atmosfér dochází k výraznému uspořádání struktury a vzniku „vysoce orientovaného pyrolytického grafitu“. Jedná se o měkký materiál, strukturně podobný ideálnímu krystalu grafitu. Izotropní struktura prakticky negrafitizuje, lze pozorovat pouze mírnou redukci mezirovinné vzdálenosti. Mechanické vlastnosti sloupcovitého a laminárního grafitu se podobají vlastnostem krystalického grafitu. Pevnost narůstá s teplotou, nad 2600 °C pak ostře klesá. Izotropní modifikace pyrolytického uhlíku je výrazně pevnější, odpovídá křehčím keramickým materiálům. Je dobře tepelně vodivý ve směrech *ab*, ve směru *c* je dobrý tepelný izolant. Tepelná roztažnost je také anizotropní, ve směrech *ab* je výrazně nižší než ve směru *c*, což může vést k delaminaci vrstev. To samé platí pro elektrickou vodivost. Izotropní modifikace je výrazně tvrdší než sloupcovitá nebo laminární, což je způsobeno strukturou tvořenou malými zrny s náhodnou orientací. Pyrolytický uhlík je používán k výrobě tepelně odolných obalů, pevných biokompatibilních aplikací, ochranných povlaků anorganických vláken (SiC, AlC) a zpevnění matric žáruvzdorných kompozitů. Izotropní modifikace je díky své odolnosti mechanické korozi za vysokých teplot (3200 °C) využívána v konstrukci raketových trysek. [30]

#### 4.4. Skelný uhlík

Lesklý uhlík je někdy také milně nazýván skelný, kvůli své vizuální podobnosti s amorfními materiály. Jedná se o negrafitizující materiál s homogenní strukturou a velmi dobrou izotropií fyzikálních vlastností. Je málo propustný kapalinám i plynům, je tvrdý, tepelně vodivý, chemicky odolný, biokompatibilní a rozměrově stálý i za vyšších teplot. Vyrábí se kontrolovaným rozkladem polymerů za velmi vysokých teplot (přes 900 °C). Vlastnosti závisí na druhu prekurzoru a technologickém postupu výroby. [30]

Lesklý uhlík je velmi pevný, tvrdý, míra uspořádanosti struktury je velice nízká. Nanostruktura se podobá zmeti grafitických vláken širokých asi 30 Å a dlouhých cca 100 Å, která jsou tvořena vrstveným grafenem. Lesklý uhlík díky své stavbě negrafitizuje, nedochází ani k uspořádání struktury nad 3000°C. Změť vláken je zesíťovaná kovalentními  $sp^2$  a  $sp^3$  vazbami mezi atomy uhlíku. Toto uspořádání je typické pro negrafitizující materiály, tvořící přechod mezi amorfni a krystalickou formou uhlíkatých materiálů. Lesklý uhlík má velmi nízkou hustotu a vysokou poróznost, póry jsou často uzavřené. O malé velikosti pórů (až 2,5 Å) svědčí extrémně nízká permeabilita. Takto malé póry jsou nedosažitelné i pro atomy prvků, například helium. [30]

Oproti jiným uhlíkatým materiálům má lepší mechanické vlastnosti a nižší teplotní vodivost. Lesklý uhlík lze vyrábět s vysokou čistotou, kdy je vysoce odolný působení chemikálií (výrazně odolnější než např. pyrolytický uhlík), proto se používá k výrobě chemických nádob. Lesklý uhlík však reaguje s taveninami kovů IV.-VI. A skupiny (W, Ti, Zr, Nb), tvoří s nimi karbidy. S jinými kovy nereaguje, proto se používá k výrobě tavicích kelímků pro tavení ušlechtilých kovů. Odolnost teplotním šokům umožňuje využití pro velký počet ohřívacích cyklů. [30]

Jako prekurzory k výrobě se využívají organické polymery splňující tyto parametry: struktura musí být prostorově zesíťovaná, ke karbonizaci musí dojít v pevné fázi a jejím výsledkem je tzv. “char” (izotropní produkt rozkladu organického materiálu). Molekulární hmotnost prekurzoru musí být vysoká, stejně jako stupeň aromaticity, aby byl výnos uhlíku dostatečně vysoký. Nejčastějšími prekurzory jsou polyfurfurylalkohol, fenoly, polyimidy nebo aromatické epoxidy. Prekurzor se smíchá s dalšími látkami (např. rozpouštědly), čímž se dosáhne požadovaných karbonizačních charakteristik. Směs se poté zahřívá a tvaruje do požadovaných rozměrů s ohledem na velké smrštění při karbonizaci. Během karbonizace se výrobek pomalu ohřívá v redukční či inertní atmosféře, aby nedocházelo ke vzniku strukturních poruch. Čím mohutnější je výrobek, tím pomalejší je ohřev. Výrobky se v závislosti na tloušťce ohřívají po dobu až několika dnů, proto se tloušťka výrobků limituje nejčastěji na 4 mm. [30], [31]

Difúze těkavých látek ( $H_2$ ,  $CO$ ,  $H_2O$ ) probíhá jen do  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  a výsledkem je téměř čistý uhlík, bez zpřetrhaných polymerních řetězců. Při karbonizaci dochází k rozkladu neuhlíkových složek, ztráta hmotnosti je od 40 % výš. Výtěžek uhlíku je vysoký (80+ %). U lesklého uhlíku lze docílit uspořádané grafitické struktury při ošetření vysokým tlakem během ohřevu. Uspořádání probíhá při ohřevu na teploty  $1200\text{--}1400\text{ }^\circ\text{C}$  při tlaku přibližně 5 GPa. Částice prášku mění svoji morfologii z kulovitěho tvaru na polyedrický. Lesklý uhlík je nejčastěji vyráběn ve 3 typech s odlišnou mikrostrukturou. Tyto formy se označují jako lesklý uhlík pevný, pěnový a sférický. Čtvrtá, méně častá forma, je takzvaná uhlíková pěna, kdy se vstupní materiál před karbonizací napění. Tato pěna snadno oxiduje vlivem svého velkého povrchu, je chemicky inertní a je vynikající teplotní izolant v neoxidačním prostředí. Dále lze použít k adsorpci plynů, v aktivované podobě jí lze nahradit uhlíkové granule. [30], [31]

#### 4.5. Aktivní uhlík

Jako aktivní uhlík lze označit celou řadu pórovitých uhlíkatých materiálů. Aktivní uhlík má obvykle pórovitou strukturu, ve které jsou vázány heteroatomy (nejčastěji O, OH) a různé formy obsahují až 20 % minerálních látek. Nejčastěji je možné se setkat s formou práškovou (<0,18 mm), granulovanou a vláknitou (tkaninovou). Všechny tyto formy jsou produktem reakce plynů s pevnými organickými látkami a následné karbonizace, před/během níž se přidává chemické činidlo za účelem zvýšení poróznosti. Struktura aktivního uhlíku obsahuje zprohýbané a propletené grafenové pásy, které svojí neuspořádaností vytvářejí požadovanou pórovitou strukturu. Míra neuspořádanosti struktury závisí na výchozím materiálu a způsobu zpracování, v určitých případech na sebe může být v složen menší počet grafenových vrstev do částečně uspořádané struktury. Aktivní uhlík lze zařadit k negrafitizovatelným materiálům, uspořádané struktury nelze docílit ani zahřátím nad 3000 K. [30] [32]

Pórovitá struktura je hlavní charakteristikou aktivního uhlíku. Obsahuje 3 typy pórů:

Mikropóry – do 2 nm (velikost = vzdálenost vrstev), příčina vysoké absorpční schopnosti  
Mezopóry – 2-50 nm, zde může kondenzovat absorbovat za současné formace menisků  
Makropóry – větší než 50 nm, nezaplňují se kondenzující kapalinou

Makro a mezopóry vytváří přístup k mikropórům. Některé speciální druhy aktivního uhlíku, tzv. molekulární síta, umožňují selektivně jímat molekuly určité velikosti. Výsledná porézní struktura (velikost aktivního povrchu, distribuce pórů) závisí na druhu prekurzoru a způsobu aktivace. Díky své vysoké poróznosti, vzniklé během procesu karbonizace a velké ploše má aktivní uhlík velkou adsorpční schopnost. [30] [31]

Aktivovaný uhlík je vyráběn procesem fyzikální anebo chemické aktivace za použití plynů a chemických sloučenin. Vstupní materiál je nejčastěji získáván ze surovin tvořených uhlíkatými nebo rostlinnými materiály. Výhoda použití rostlinných odpadních materiálů (kávová sedlina, čajové lístky, ořechové skořápky, zeleninové slupky, dřevěné štěpky a piliny) spočívá v tom, že jakožto odpadní produkt jsou snadno dostupné a levné, tudíž jsou jako vstupní surovina ekonomicky výhodné. Důležité je, aby měl vstupní materiál vysoký obsah uhlíku, málo anorganického podílu a byl snadno aktivovatelný. [30]

Fyzikální aktivace probíhá ve dvou krocích. V prvním kroku je (aktivovaný) vstupní materiál karbonizován při teplotě až  $850\text{ }^\circ\text{C}$ , jsou odstraněny bezuhlíkaté látky a položen základ budoucí pórové struktury. Dochází k mísení uhlíku s vodní parou nebo  $CO_2$  za vzniku oxidu uhelnatého a vodíku. Čím nižší je teplota aktivace, tím pomalejší je proces, a i horší kvalita pórové struktury. Výsledná struktura produktu je ovlivněna způsobem aktivace (druhý krok) a základní strukturou vzniklou karbonizací. Během druhého kroku dochází k aktivaci za použití vodní páry,  $CO_2$  nebo jejich směsi, za teploty  $600\text{ až }1000\text{ }^\circ\text{C}$ . Během chemické aktivace je vstupní

materiál impregnován chemickými činidly, např. KOH (extrémně porózní produkt), NaOH, chloridem zinečnatým (opouští se kvůli znečištění ŽP), kyselinou sírovou nebo fosforečnou. Čím více je vzorek impregnovaný, tím větší póry obsahuje konečný produkt. Chemická činidla působí jako oxidanty a napomáhají dehydrataci vzorku. Následně je vzorek vysušen a pyrolyzován za vyšších teplot (400-700 °C) v inertní atmosféře. Poté je vzorek propláchnut, aby došlo k odstranění chemických činidel a dalších nečistot. [30], [31]

Podíl anorganického obsahu závisí na výchozí surovině, v případě uhlí tvoří anorganický podíl (popel) i přes 10 %, v případě dřeva pouze 1-3 %. Největší část anorganické ho podílu je tvořena aluminosilikáty, následují Ca, Mg, Fe, K, Zn, Pb, Cu, V. Důležitou vlastností anorganických prvků aktivního uhlíku je, že katalyzují aktivační procesy. Aktivní uhlík se tradičně využívá při čištění vzduchu a vody, separaci a uchovávání plynů (vodík, metan), regeneraci rozpouštědel, funguje jako katalyzátor nebo se využívá v medicíně. V elektrotechnice nachází porézní uhlík uplatnění při výrobě dvouvrstevných kapacitorů, jejíž výkon se zvyšuje s hustotou pórů. Při čištění vody je aktivní uhlík nejčastěji používán k desalinaci a odstraňování chloru. V medicíně se uplatňuje jako orální absorbent, při otravách, v antibakteriálních obvazech nebo při čištění krve v mimotělním oběhu. [30], [31], [33]

#### 4.5.1 Aktivní uhlí

Aktivní uhlí je produkt s pórovitou strukturou, nejčastěji vyráběný z rostlinných materiálů, např. dřeva, kokosových skořápek nebo uhlí. Někdy bývá zaměňováno s tzv. živočišným uhlím, které je ale vyráběno ze zvířecích kostí procesem pyrolýzy. Dalším rozdílem je, že živočišné uhlí pohlcuje látky na principu absorpce (rozpuštění jedné látky ve druhé, např. plynu v kapalině), ale aktivní uhlí cizí látky adsorbuje (hromadění cizích částic na povrchu účinkem mezipovrchových přitažlivých sil; fyzikální adsorpce – Van der Waalsovy síly, chemisorpce – pevnější, tvořena chemickými vazbami). Aktivní uhlí je dnes jedním z nejbezpečnějších léčiv trávicích obtíží. [42]

Struktura aktivního uhlí je podobná struktuře grafitových destiček o šířce několika atomů. Jednotlivé částice tvoří stěny molekulárních otvorů (pórů) aktivního uhlí. Hexagonální cyklické útvary tvořené uhlíkovými atomy jsou často neúplné, což umožňuje reakce v místech těchto nepravidelností. Při pozorování pod mikroskopem s přibližně třistanásobným zvětšením lze u aktivního uhlí vyrobeného z kokosových ořechů rozeznat strukturu původního organického materiálu. Největší část porézní struktury aktivního uhlí tvoří mikropóry. Aktivní uhlí je nejčastěji vyráběno ve formě tabletek, válečků, kuliček nebo prachu. [42]

#### 4.6. Amorfní uhlík

Tato forma je jednou z alotropických modifikací uhlíku bez pravidelně uspořádané krystalické struktury. Atomy amorfního uhlíku jsou charakterizovány kombinací hybridizací  $sp^2$  (vazba se třemi okolními atomy) a  $sp^3$  (vazba se čtyřmi okolními atomy). Matrici amorfního uhlíku tvoří šestičlenné amorfni cykly a nanokrystalické grafitické struktury. Mezi základní vlastnosti amorfni formy patří drolivost a matný vzhled. V praxi se jedná například o saze, kde se průměr základní částice pohybuje kolem 10–100 nm, nebo karbonátové usazeniny v přírodě (ropa, uhlí), které jsou tvořeny směsí grafitických a amorfni forem. [43]

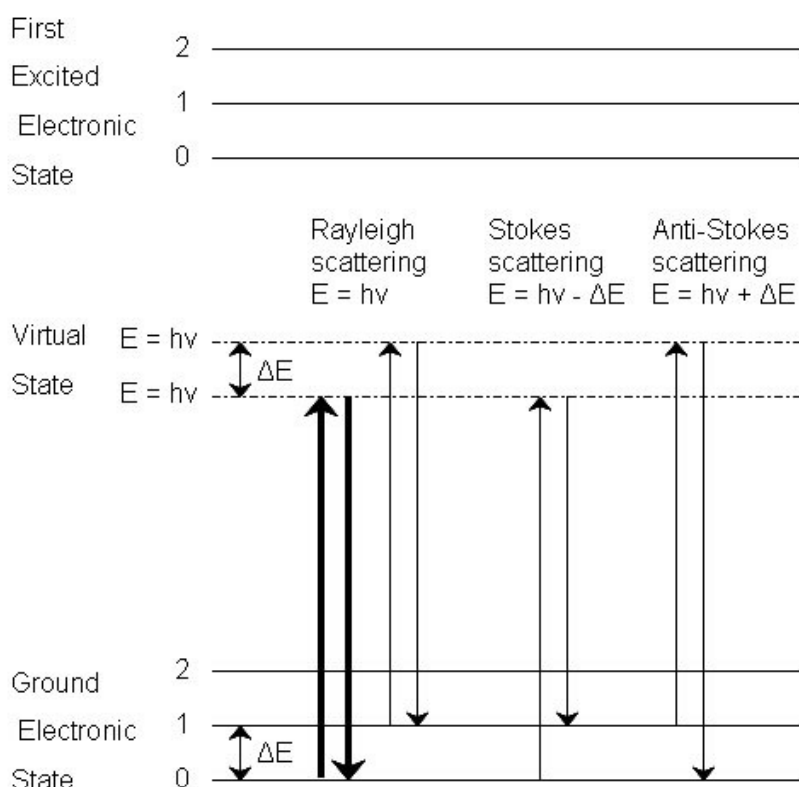
Hybridizace  $sp^2$  je charakterizována pórovitou strukturou, velkým měrným povrchem a využívá se k výrobě adsorbentů, katalyzátorů, elektrod nebo jako základ pro přípravu aktivního uhlí. Formy uhlíku s hybridizací  $sp^3$  jsou tvrdé a fungují jako izolanty, díky čemuž nacházejí uplatnění v elektronice a oblasti ochranných filmů. [43]

Další skupinou amorfního uhlíku jsou tzv. uhlíkové klastry, kde většinu atomů zaujímá hybridizaci  $sp^3$  a vykazují některé vlastnosti typické pro diamant. Tuto modifikaci lze nalézt pod zkratkou DLC – diamond-like carbon (diamantu podobný uhlík). Využívá se zejména při skladování dat, piva nebo jako biokompatibilní film využívaný při výrobě protéz. Amorfni uhlík tvoří mimo jiné také základ pro výrobu umělé krystalické formy uhlíku, tzv. Q-uhlík, který kombinuje hybridizaci  $sp^2$  a  $sp^3$  a dosahuje vyšší tvrdosti a jasnosti než přírodní diamant. [43]

## 5. Měření a identifikace materiálových struktur

### 5.1. Ramanova spektroskopie

Ramanova spektroskopie slouží k určování chemických prvků, sledované veličiny registruje na základě interakce světla s hmotou testovaného vzorku. Tato technika zejména využívá existenci Stokesova a Anti-Stokesova rozptylu ke zkoumání molekulární struktury vzorku. Když záření (blízké infračervenému záření (NIR) nebo ze spektra viditelného světla) interaguje s molekulou, může nastat několik typů rozptylu. Tři z nich lze vidět v diagramu na Obrázku 13. U všech třech typů rozptylu zvyšuje dopadající foton energii  $h\nu$  molekuly z vibračního stavu do jednoho z nekonečného počtu možných virtuálních stavů mezi základním a první elektronický stav. Typ pozorovaného rozptylu závisí na tom, jaké množství energie molekula po excitaci uvolní. [27]



Obrázek 10 Tři typy rozptylu molekuly excitované fotonem s energií  $E = h\nu$ . Nejčastější přechod je vyznačen tučně [27]

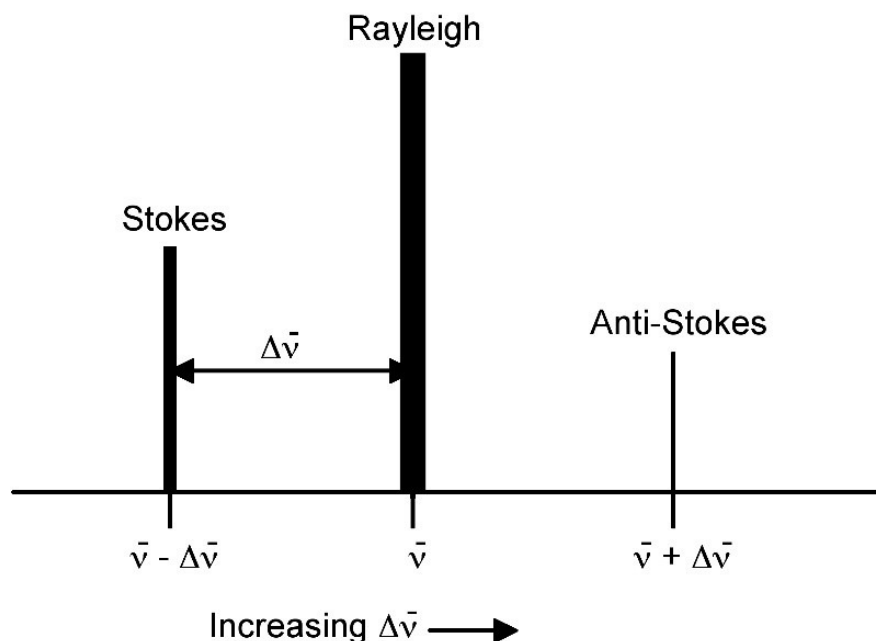
Rayleighův rozptyl - molekula je excitována do jakéhokoli virtuálního stavu a uvolní se zpět do svého původního stavu. Foton je pružně rozptýlen a ponechává si svou původní energii.

Stokesův rozptyl - molekula je excitována do jakéhokoli virtuálního stavu, ale uvolňuje se zpět do vyššího vibračního stavu, než v jakém se nacházela původně. Foton si ponechává energii  $h\nu - \Delta E$  a je rozptýlen inelasticky.

Anti-Stokesův rozptyl - molekula začíná ve vibračním stavu a je excitována do jakéhokoli virtuálního stavu. Molekula se uvolňuje zpět do nižšího vibračního stavu, než v jakém byla původně. Foton získává energii  $h\nu + \Delta E$  a je superelasticky rozptýlen.

Rayleighův rozptyl je zdaleka nejběžnějším způsobem přechodu molekul, vzhledem k tomu, že ve vibračním stavu molekuly nedochází ke změnám. Anti-Stokesův přechod je nejméně častý, jelikož vyžaduje, aby molekula již byla ve vibračním excitovaném stavu, než na ni dopadne foton. Kvůli nedostatečné intenzitě anti-Stokesova signálu a požadavkům na filtraci signálu,

kteřá eliminuje fotony s dopadovou energií a vyšší, se obecně používá při Ramanově spektroskopii pouze Stokesův rozptyl. [27]



Obrázek 11 Poloha a relativní intenzita (označená výškou a šířkou píku) Stokesova a anti-Stokesova rozptylu vzhledem k Rayleighovu rozptylu. [27]

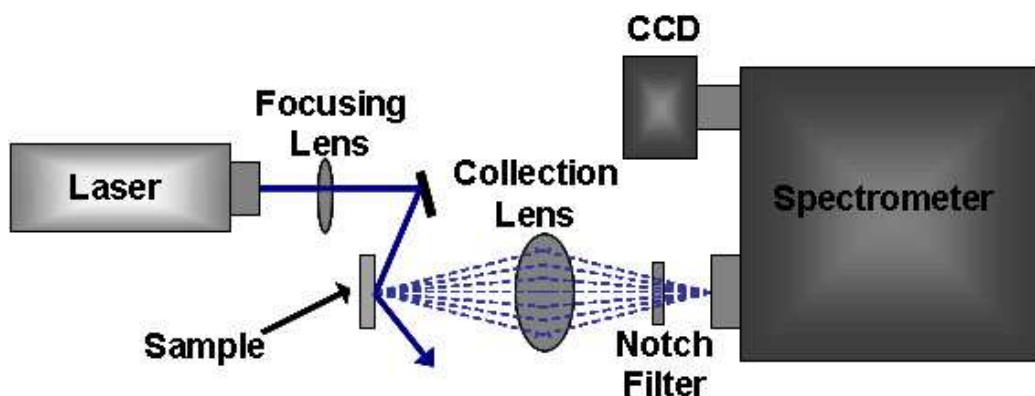
Ramanova spektroskopie sleduje změnu energie mezi dopadajícími a rozptýlenými fotony související se Stokesovými a anti-Stokesovými přechody. Obvykle se měří změna vlnového čísla ( $\text{cm}^{-1}$ ) od dopadajícího světelného zdroje. Protože Raman měří změnu vlnového čísla, lze měření provádět pomocí zdroje o jakékoli vlnové délce. Běžně se však používá blízko-infrachervené a viditelné záření. Bylo by možné použít i fotony s vlnovými délkami v oblasti ultrafialového záření, ty ale mají sklon způsobovat fotodekompozici vzorku. [27]

Ramanova aktivita závisí na polarizovatelnosti vazby. To je míra deformovatelnosti vazby v elektrickém poli. Tento faktor v podstatě závisí na tom, jak snadné je přemístit elektrony ve vazbě, což vyvolá dočasný dipól. Když je ve vazbě velká koncentrace volně držených elektronů, je také velká polarizace a skupina nebo molekula budou mít intenzivní Ramanův signál. Z tohoto důvodu je Raman obvykle citlivější na molekulární strukturu molekuly než na specifickou funkční skupinu jako v IR. Toto by nemělo být zaměňováno s polaritou molekuly, což je míra oddělení elektrického náboje v molekule. Polární molekuly mají často velmi slabé Ramanovy signály, protože elektronegativní atomy drží elektrony velmi těsně. [27]

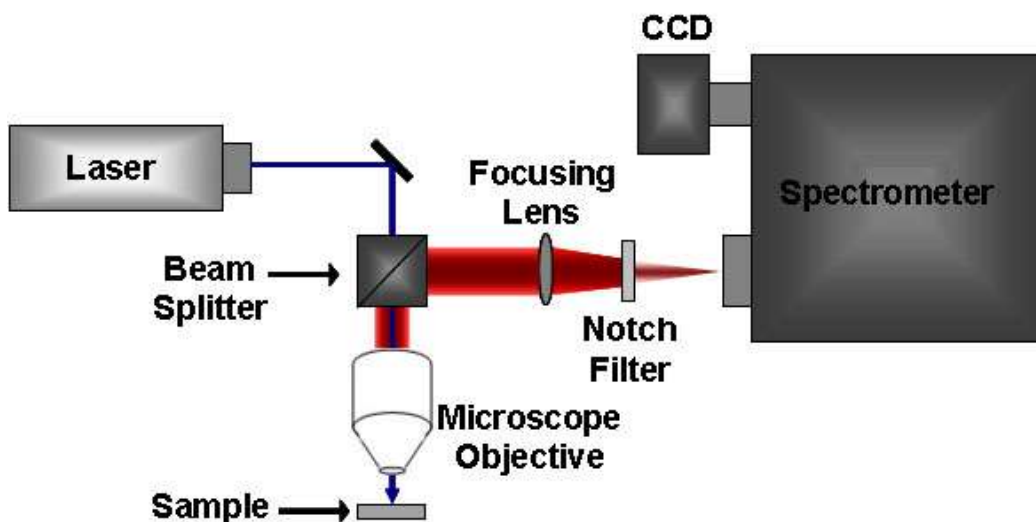
Ramanova spektroskopie může poskytnout informace o anorganických i organických chemických sloučeninách. Mnoho atomů, jako například kovy v koordinačních sloučeninách, má sklon mít velké množství elektronů volně vázaných, a proto bývají Ramanovsky aktivní. Ramanova spektroskopie může poskytnout informace o vazbě kovového ligandu, což vede k poznání složení, struktury a stability těchto komplexů. To může být zvláště užitečné ve sloučeninách kovů, které mají nízkou vibrační absorpci frekvencí v IR. Ramanova spektroskopie je také velmi užitečná pro stanovení funkčních skupin a specifických znaků organických molekul. Ramanovy vibrace jsou často charakteristické pro určitou molekulu díky vibracím dané molekuly jakožto celku, nikoliv v lokalizovaných skupinách. Skupiny, které se objevují v Ramanově spektru, mají vibrace, které jsou do značné míry lokalizovány ve skupině, a často obsahují vícenásobné vazby. [27]

#### 4.5.2 Popis zařízení

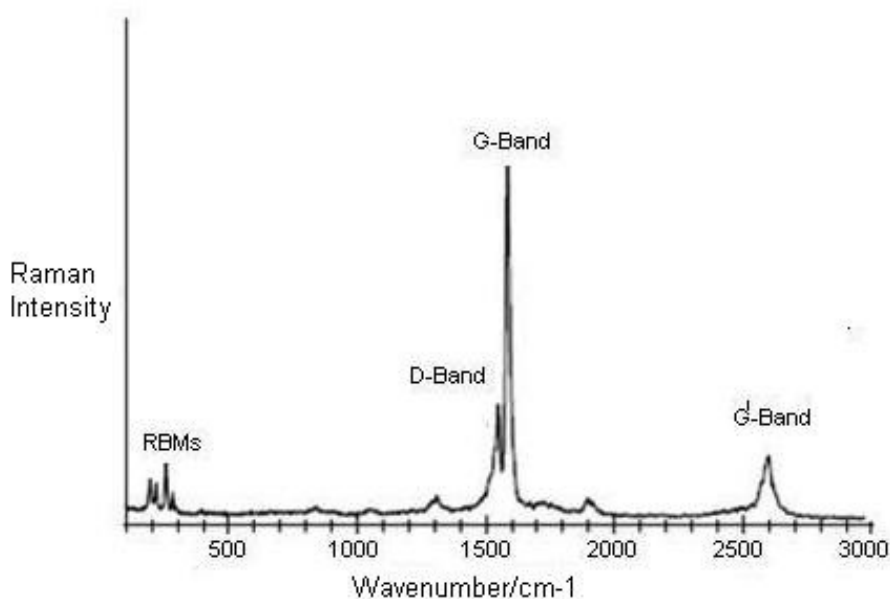
Běžný Ramanův spektroskop se skládá ze tří hlavních komponent. Za prvé musí mít přístroj osvětlovací systém, ten se obvykle skládá z jednoho a více laserů. Hlavním omezením osvětlovacího systému je, že dopadová frekvence světla nesmí být absorbována vzorkem nebo rozpuštědlem. Další důležitou komponentou je osvětlovací systém používaný k osvětlení vzorku. Ten se může lišit v závislosti na specifikách nástroje, včetně toho, zda se jedná o standardní makro-Ramanův nebo mikro-Ramanův přístroj. Osvětlovací systém určí fázi zkoumaného materiálu. Poslední částí systému je samotný spektrometr. Ten je obvykle umístěn v úhlu  $90^\circ$  od dopadajícího světla a může obsahovat řadu filtrů nebo například monochromátor. Makro-Ramanův spektrometr má prostorové rozlišení od  $100\ \mu\text{m}$  do 1 milimetru, zatímco mikro-Ramanův spektrometr využívá mikroskop ke zvětšení svého prostorového rozlišení. [27]



Obrázek 12 Schématické zobrazení macro-Ramanova spektrometru. [27]



Obrázek 13 Schématické zobrazení micro-Ramanova spektrometru [27]



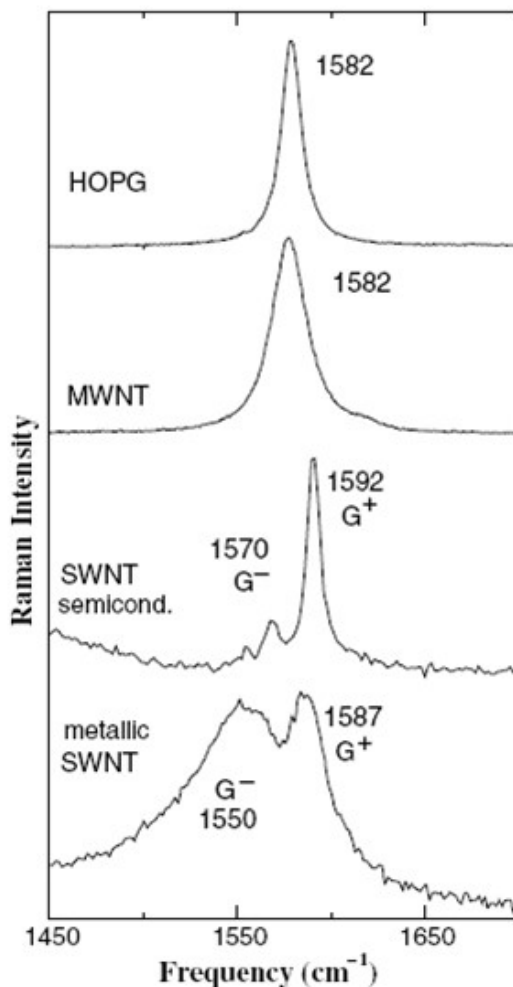
Obrázek 14 Ramanovo spektrum SWNT produkovaných katalytickým rozkladem CO<sub>2</sub> za pomoci laseru s vlnovou délkou  $\lambda_{exc} = 633 \text{ nm}$ . [27]

Dva dominantní Ramanovy rysy jsou režim radiálního dýchání (RBM) při nízkých frekvencích a tangenciální (pásmo G) při vyšších frekvencích. Jsou také ukázány další slabé rysy, jako je D-pásmo indukované poruchou a G 'pásmo (režim podtónu). [27]

#### 4.5.3 Tangenciální režim (G-pásmo)

Tangenciální režim je nejintenzivnější vysokoenergetický režim, který vytváří takzvané G-pásmo, které je obvykle pozorováno při odchylce přibližně  $1600 \text{ cm}^{-1}$ . V tomto režimu dochází k atomovým posunům po obvodu. Spektra v této frekvenci mohou být použita pro charakterizaci vzorku, nezávisle na pozorování RB režimu. Tento vícerozměrný znak může být použit pro charakterizaci průměru, ačkoli poskytnuté informace jsou méně přesné než v režimu RB a poskytují informaci o kovovém charakteru vzorku v rezonanci s laserovou čarou. [27]





Obrázek 15 G-pásma pro vysoce uspořádaný pyrolytický grafit (HOPG), svazky nanotubic, izolovanou polovodivou nanotubicí a izolovanou kovovou nanotubicí. Funkce multi-peak G-pásma není pro svazky názorná kvůli velkému rozměru tubic. [27]

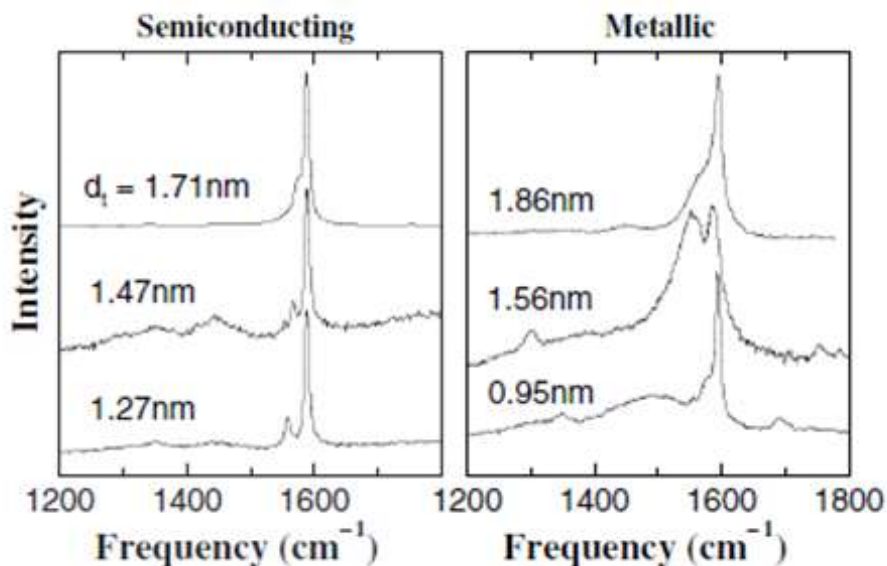
#### 4.5.4 D-pásma indukované poruchou

Jeden z nejvíce diskutovaných režimů pro charakterizaci funkcionalizovaných i nefunkcionalizovaných nanotubic. Je pozorován při 1300-1400  $\text{cm}^{-1}$ . Asi 50 % Ramanových spekter izolovaných nanotubic vykazuje pozorovatelné signály D-pásma se slabou intenzitou. Velký D-pík ve srovnání s G-píkem obvykle znamená špatný rezonanční stav, který poukazuje na přítomnost amorfního uhlíku. Vzhled D-píku může být interpretován díky porušení pravidla k-výběru, závisí také na energii laseru a průměru nanotubic. Toto chování je interpretováno jako efekt dvojitě rezonance, kde rezonančním procesem není pouze jeden z přímých elektronových přechodů, ale také emise fononu. Na rozdíl od jednotného rezonančního Ramanova rozptylu, kde jsou vybudeny pouze fonony kolem středu Brillouinovy zóny ( $q = 0$ ), mají fonony, které vybudí D-pás, výraznější  $q$  vektor. V několika případech je podtón D-pásma známého jako  $G'$ -pásma (nebo  $D^*$ -pásma) pozorován při 2600-2800  $\text{cm}^{-1}$  a nevyžaduje poruchový rozptyl, jelikož jsou excitovány 2 fonony s  $q$  a  $-q$ . Tento režim je proto pozorován nezávisle na koncentraci defektů. [27]

Přítomnost D-pásma nemůže být spojována s přítomností různých defektů (jako jsou heteroatomy, vakance nebo dokonce přítomnost nečistot). Dvě hlavní charakteristiky D-pásma nalezeného v uhlíkových nanotubičkách jsou:

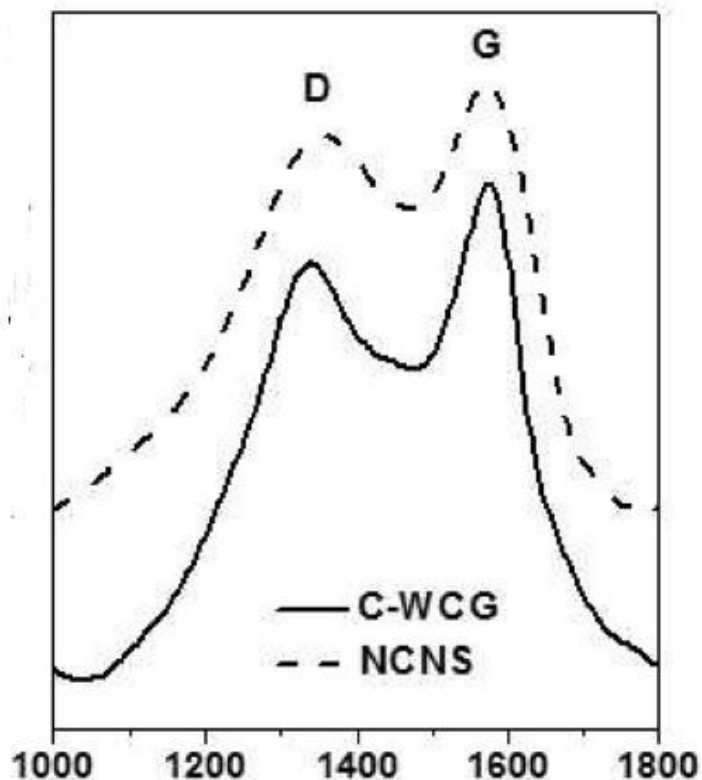
Malé šířky pásma: Hodnoty  $\Gamma_D$  pro nanotubice se pohybují od 40  $\text{cm}^{-1}$  do 7  $\text{cm}^{-1}$ .

Nižší frekvence D-pásma, než je frekvence uhlíků na bázi  $sp^2$ , tento pokles frekvence ukazuje závislost  $1/d$ . [27]



Obrázek 16 Ramanův signál tří izolovaných polovodičových a tří izolovaných kovových nanotrubic zobrazujících profily G a D pásma. Nanotrubičky v dobré rezonanci (silný signál s nízkým podílem šumu) nevykazují prakticky žádné pásmo D. [27]

V praktické části práce budou při Ramanově spektroskopii sledovány zejména 2 hodnoty frekvencí - D pásmo při  $1353 \text{ cm}^{-1}$  znázorňující amorfni strukturu uhlíku a G pásmo při  $1573 \text{ cm}^{-1}$  indikující hexagonální strukturu uhlíku. Výraznými píky v těchto oblastech bude indikována přítomnost nanouhlíku ve výsledném vzorku. [32]



Obrázek 17 Ramanova spektroskopie aktivovaných kávoových zrn (plná čára) v porovnání s uhlíkovými nanotrubicemi (přerušovaná čára) [33]

## 5.2. Infračervená spektroskopie

Nejprve je nutné definovat základní vztah mezi energií  $E$ , vlnovou délkou  $\lambda$  a vlnočtem  $\nu$  v kvant elektromagnetického záření. Vlnočť je vhodné používat, protože narozdíl od vlnové délky  $\lambda$  je přímo úměrný energii.

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} = hc \nu$$

Obrázek 18 Vzorec pro energii [28]

Spektroskopické metody studují množství pohlceného záření, a to buď v závislosti na vlnové délce záření nebo jeho vlnočtu. Množství pohlceného světla je vyjádřeno transmitancí ( $T$ ), resp. absorbcí ( $A$ ), kde platí, že transmitance je určena poměrem intenzit prošlého a původního paprsku  $I/I_0$ .

$$T = \frac{I}{I_0}$$

$$A = -\log T$$

Obrázek 19 Závislost pohlceného světla na transmitanci a absorbcí [28]

Infračervená spektra sledují rotační a vibrační přechody v molekulách. Je-li změna vibračních a rotačních stavů spojena také se změnou dipólových momentů, dojde k absorpci záření. Ta je vždy charakteristická pro vazbu v dané molekule. U identifikace organických sloučenin má největší význam oblast spektra o vlnočtech  $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ . V této oblasti mají organické sloučeniny největší počet absorpčních pásů. Oblast v rozmezí  $650\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$  je typická pro jakoukoliv organickou látku. Neexistují žádné dvě organické sloučeniny, které by měly stejný spektrální projev v této oblasti. Výhodou infračervené spektroskopie je schopnost měření vzorků o všech skupenských stavech – pevných, kapalných i plyných. Při měření pevné fáze se obvykle používá technika tablet bromidu draselného: malý vzorek ( $1\text{--}10\text{ mg}$ ) se rozdrtí a homogenizuje spolu s  $300\text{--}400\text{ mg}$  KBr. Tlakem kolem  $200\text{ kPa}$  se slisuje tableta, při tom se vytvoří „sklovitá modifikace“ KBr, u které průchodem IČ záření dochází jen k nepatrným ztrátám intenzity záření vlivem odrazu. K kvalitní tabletě je třeba dodržet následující pravidla: vzorek se homogenizuje s KBr obvykle 3 minuty, aparát pro tvorbu tablety plnit maximálně do poloviny - jinak je tableta moc silná, vzorek v aparátu rozmístit rovnoměrně, aby tableta při lisování nepraskala, při lisování nepoužívat vyšší než uvedený tlak. Stále častěji se lze setkat s technikou nazvanou KBr difusní reflektance. Při té je nadrcený vzorek s KBr umístěn do malé kovové misky a je registrováno odražené záření. Difusní reflektance potřebuje menší množství vzorku, je rychlejší a poskytuje vyšší reprodukovatelnost spekter. Kromě technik KBr lze IČ spektra pevných látek měřit také v suspenzi parafínového oleje (Fluorolube, Nujol). Měří-li se vzorek v kapalně fázi, používají se kyvety z halogenidů I.A skupiny (KBr, NaCl). Ty je nutné po použití uchovávat v suchém prostředí. Stejně tak používané rozpouštědlo nesmí obsahovat vodu. Koncentrace měřených roztoků obvykle nepřesahuje 10%. [28]

IČ spektroskopie pomáhá určit, zda jsou v molekule organické látky přítomny jednotlivé funkční skupiny. Při interpretaci je třeba se držet určitých základních pravidel:

- U vlnočtů postupovat od nejvyšších k nejnižším
- U každého pásu zhodnotit jeho polohu, intenzitu, symetrii a tvar
- nelze přiřadit veškeré absorpční pásy k jednotlivým částem molekuly

Oblast vlnočtů, kde organické látky absorbují IČ záření lze zhruba rozdělit na 2 části:

1. **oblast valenčních vibrací** (4000–1500 cm<sup>-1</sup>)

2. **oblast deformačních vibrací** (1500–500 cm<sup>-1</sup>)

Toto rozdělení nelze považovat za striktní, obě oblasti se spolu vzájemně překrývají. Vlnočty absorbujících funkčních skupin bývají poměrně specifické, na zbytku molekuly už závisí jen málo. U organických látek připadají v úvahu vazby N-H, O-H a C-H. Vazba O-H může absorbovat při nejvyšších vlnočtech kolem 3600 cm<sup>-1</sup>. Projevuje se zejména u kapalných vzorků. V pevných vzorcích je projev O-H skupiny přehlušen absorbcí vody vázané v KBr. Jde-li o hydroxyl, který je vázaný vodíkovou vazbou, posouvá se vlnočet níže a pás se stane intenzivnějším a širším. Vlnočet a relativní intenzita se u intramolekulárně vázaného hydroxylu posouvá se snižující se koncentrací k vyšším hodnotám a pás se zužuje. Signály N-H a O-H vazeb se mohou spolu vzájemně překrývat, ale N-H pásy nebývají tolik intenzivní a jsou ostřejší, protože nevytváří silné vodíkové vazby. Signály u C-H vazeb lze nalézt v oblasti 3300–2700 cm<sup>-1</sup> (alkiny 3300 cm<sup>-1</sup>, alkeny těsně nad 3300 cm<sup>-1</sup>, alkany pod 3000 cm<sup>-1</sup>, aromatické C-H vazby často překryté 3100 – 3000 cm<sup>-1</sup>). Nejintenzivnější pásy zde mají karbonylové skupiny v rozsahu 1800–1600 cm<sup>-1</sup>. [28]

V oblasti 1500–500 cm<sup>-1</sup> se nachází projevy deformačních vibrací. Tuto oblast pro danou sloučeninu lze jen těžko přesně interpretovat, jelikož zde dochází k spřažení vibrací. Malá změna struktury matečné sloučeniny silně ovlivní soubor frekvencí této oblasti. Velmi často se tato oblast spektra pojmenovává „oblast otisku palce“, jelikož soubor frekvencí v ní nalezený je naprosto charakteristický pro každou sloučeninu a je možné jej využít k identifikaci neznámé látky, a to na základě porovnání s katalogem spekter. Kromě deformačních vibrací je zde možné nalézt také projevy valenčních vibrací, kde mezi nejdůležitější patří vazby C-halogen (jejich vlnočet klesá postupně v pořadí C-F, -Cl, -Br, -I). Do oblasti 1250 – 1400 cm<sup>-1</sup> spadá i valenční vibrace pro vazbu C-O u alkoholů a fenolů. [28]

#### 4.5.5 Srovnání Ramanovy and Infračervené Spektroskopie

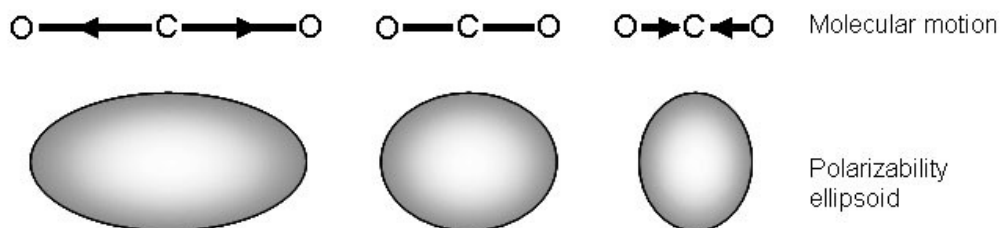
Název Ramanova spektroskopie zní velmi podobně jako infračervená (IR) spektroskopie. IR spektroskopie však zkoumá vlnové číslo (vlnočet), při kterém má funkční skupina molekuly vibrační režim, zatímco Ramanova spektroskopie sleduje posun vibrací od zdroje dopadajícího záření. Ramanův frekvenční posun je shodný s Infračervenou maximální frekvencí pro danou molekulu nebo funkční skupinu. Jak je uvedeno výše, tento posun je nezávislý na excitační vlnové délce, což dává univerzálnost designu i použitelnosti přístrojů využívajících Ramanovu spektroskopii. Příčina vibrací je mezi IR a Ramanem také mechanicky odlišná. Důvodem je, že tyto dva fungují na základě různých pravidel výběru. Absorpce IR vyžaduje, aby byl k vibračnímu režimu přiřazen dipólový moment nebo změna distribuce náboje. Teprve potom mohou fotony o stejné energii jako je vibrační stav molekuly interagovat. [28]



Obrázek 20 Změna v dipólovém momentu je vyžadována k „Infračervené“ aktivaci vibračního módu [27]

Ramanovy signály se naopak, v důsledku rozptylu, vyskytují z důvodu polarizace molekuly. Mnoho molekul, které jsou v IR neaktivní nebo slabé, mohou mít při Ramanově spektroskopii

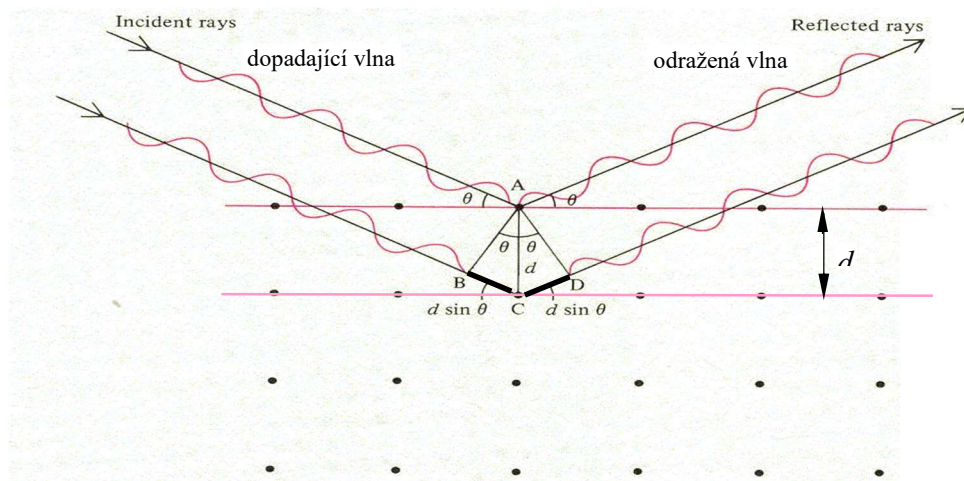
velmi intenzivní signály. Výsledkem jsou často vzájemně se doplňující zobrazovací techniky. [28]



Obrázek 21 Změna polarizace vazby je vyžadována, aby byl vibrační mód „Ramanovsky“ aktivní.

### 5.3. Rentgenová difrakce - XRD

Jakmile projde elektromagnetické (primární) záření látkami, dostanou se atomy (ionty, molekuly) do proměnlivého elektrického pole. Tím se v nich indukuje proměnlivý dipólový moment, který rozesílá do prostoru sekundární elektromagnetické záření se stejnou frekvencí, jakou má primární záření. V prostředí tzv. opticky homogenním (částice jsou zde rozloženy zcela pravidelně) se pomocí sekundární interference záření vyruší ve všech směrech s výjimkou původního. Záření tudíž prochází nerozptýleno. V opticky nehomogenním prostředí, není sekundární záření vyrušeno, a kromě záření ve směru původního paprsku se objeví i záření rozptýlené do všech ostatních směrů – dochází k difrakci (rozptýlu) záření. [29]



Obrázek 22 Schéma odrazu záření [29]

#### 4.5.6 Braggova rovnice

Dvě roviny krystalů jsou rovnoběžné a dopadá na ně RTG záření, dopadající paprsky mají stejnou fázi. Horní paprsek dopadne na první rovinu a dolní paprsek dopadá na dolní rovinu, kde jsou rozptýleny. Jsou-li paprsky ve fázi, interferují spolu a zesilují se. Aby i po odrazu byly oba paprsky ve stejné fázi, musí být vzdálenost uražená dolním paprskem oproti hornímu, rovna celému násobku vlnové délky dopadajícího záření:

$$BC + CD = n\lambda = 2d \sin \theta$$

$\theta$  - úhel dopadu paprsků na rovinu krystalu (Braggův úhel),  $d$  - mezivrstevná vzdálenost sousedních vrstev krystalu

Intenzita rozptýleného záření vzrůstá s poklesem vlnové délky primárního záření. K rozptylu dochází, je-li vlnová délka záření blízká velikosti částic interagující látky. Vlnová délka RTG záření je blízká meziatomovým vzdálenostem v krystalech ( $10^{-10}$ - $10^{-9}$  m), což umožňuje použít RTG záření k popisu krystalových struktur i u přirozených krystalových rovin. [29]

Pro RTG difrakci se používá monochromatické záření vlnové délky 0,05–0,25 nm. Toto záření vzniká nejčastěji srážkou vysoce urychlených elektronů s atomy hmoty v tzv. rentgenkách. Jde o skleněné evakuované trubice s dvěma zatavenými elektrodami, mezi kterými je vysoké napětí (až 60 kV). Katodou je wolframové vlákno žhavené na vysokou teplotu produkující elektrony, ty jsou následně v elektrickém poli urychlovány a s vysokou energií dopadají na anodu. Kinetická energie letících elektronů se během dopadu mění částečně na teplo a pouze cca 1 % energie se použije na emisi RTG záření. Nárazy na elektronový obal atomů anody způsobí excitaci elektronů, které při návratu atomů do původních neexcitovaných stavů vyzařují příslušné RTG záření. Nově se prosazuje snímání RTG záření pomocí soustav detektorů jako alternativa k foťofilmům, kvůli kratší expoziční době, většímu rozlišení a automatickému převodu záznamu do digitální podoby. Získané údaje o poloze (resp. úhlu) a intenzitě linie jsou zpracovány počítačem do tzv. difraktogramů, což jsou grafy závislosti difrakčního úhlu  $\Theta$  (přesněji jeho dvojnásobku  $2\Theta$ ) na intenzitě registrovaného RTG záření. U moderních zařízení se běžně zaznamenává přímo intenzita difraktovaného záření jednotlivých bodů vzorku. [29]

Difrakční píky na difraktogramu se označují pomocí Millerových indexů. Značení spočívá v přesném určení difrakčních indexů u osnov rovin určujících jednu čáru. Jednu difrakční čáru určují všechny osnovy rovin, které mají stejnou mezirovinnou vzdálenost. Každá čára je tedy superpozicí reflexí všech symetricky odpovídajících rovin a všech osnov rovin, které mají stejné nebo alespoň přibližně stejné mezirovinné vzdálenosti. U doposud neznámé struktury se provádí indexování čar zároveň s hledáním odpovídající krystalové soustavy (prostorové grupy) v závislosti na úhlovém rozložení čar (píků). Zároveň se analyzují přibližné hodnoty mřížkových parametrů na základě vzdálenosti mezi píky a vypočítávají se mezirovinné vzdálenosti. Tento proces se opakuje, než dojde k souladu mezi početně určenou krystalovou soustavou, včetně hodnot mřížkových parametrů, a rozložením a intenzitou jednotlivých píků na difraktogramu. Platí, že se vzrůstající symetrii krystalové mříže klesá počet čar na difrakčním snímku a tím méně mřížkových parametrů je potřeba určit (např. kubická mřížka potřebuje pouze hranu krychle). Chemický vzorec látky udává počet atomů molekuly dané látky. Hmotná báze je pak složena z celého násobku těchto molekul, zaručující identičnost všech uzlových bodů. Polohy uzlových bodů umožňují poskládat atomy hmotné báze do dané elementární buňky tak, aby toto uspořádání vyhovovalo požadavkům symetrie dané prostorové grupy. Přesná znalost rozložení atomů v elementární buňce umožňuje určit vlastnosti krystalu (koncentrace nosičů náboje (elektronů, děr), vliv příměsí, měrné teplo, tepelnou vodivost). [29]

#### 5.4. EDX – energeticky disperzní rentgenová spektroskopie

EDX spektroskopie se řadí mezi analytické metody používané k analýze chemického složení vzorku. Základem metody je detekce charakteristického RTG záření, které vysílají atomy vzorku vybuzené dopadem svazku elektronů s energií v jednotkách až stovkách keV. Jedná se o objemovou metodu. Pro tuto metodu je charakteristické použití křemíkových detektorů, uvnitř kterých dopad emitovaného fotonu vyvolá vznik párů elektron-díra. Počet těchto párů a od toho odvozená výška pulzu je úměrná energii emitovaného fotonu. Výsledkem zpracováním zesílených pulzů je EDS spektrum. Podle tohoto spektra lze identifikovat prvky, které jsou těžší než Be a jsou ve vzorku přítomné v koncentraci 1000-3000 ppm. Vedle bodové analýzy, kdy je signál integrován z malé oblasti, lze provádět sken i po přímce nebo po plošně a pro každý pixel

snímat signál vybraného prvku. Takto lze vytvořit chemické skeny nebo mapy povrchu o rozlišení 1 – 5 um (lehké prvky, resp. 0,2 – 1 um u těžkých prvků). [36]

Na základě chemického složení kávoových zrn je předpokládán vysoký obsah uhlíku v konečném produktu, dále je očekávána přítomnosti kyslíku, dusíku minerálů a stopových prvků. [44]

## 5.5. XPS – rentgenová fotoelektronová spektroskopie

Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (X-ray photoelectron spectroscopy) je metoda využívaná k určení chemického složení povrchu pevných látek. Základem je měření energií elektronů emitovaných povrchem vzorku vlivem fotoelektrického jevu.

K emisi elektronů se používá rentgenové záření, jehož nejčastějším zdrojem jsou rentgenky. Ty vydávají charakteristické záření, vlnová délka tohoto záření závisí na materiálu anody - hliníková anoda ( $h\nu = 1486,6 \text{ eV}$ ,  $\lambda = 0,83 \text{ nm}$ ), hořčíková anoda ( $h\nu = 1253,6 \text{ eV}$ ,  $\lambda = 0,99 \text{ nm}$ ). Velikost těchto energií postačí k emisi elektronů z vnitřních hladin elektronového obalu

Dopadající elektromagnetické záření zdroje o energii  $h\nu$  předá svoji energii elektronům v některé z vrchních slupek atomu, který se nachází na povrchu vzorku. Pokud je energie dopadajícího záření dostatečná, je elektron emitován. Elektromagnetické záření proniká ve vzorku do hloubky řádově několika  $\mu\text{m}$ . Povrchový charakter metody je dán transportem elektronů v látce, kdy mohou být elektrony cestou k povrchu ovlivněny různými interakcemi a pro XPS jsou pak využitelné pouze ty, které neztratily žádnou energii. Pravděpodobnost nepružné interakce (a tedy i ztráty energie) udává střední neelastická volná dráha elektronu v látce (v řádu několika nm). Fotoelektrony, které prodělaly nepružnou interakci, ztratí část své energie, což se na výsledném grafu závislosti intenzity na vazebné energii projeví nárůstem pozadí. [37]

### 4.5.7 Augerova spektra

Ve výsledném XPS spektru se mimo maxim vyznačujících vazebné energie elektronů vzorku zobrazují i linie odpovídající tzv. Augerovým elektronům. Tyto linie vznikají, je-li díra, ze které se uvolnil vyražený elektron, zaplněna elektronem z vyšší vrstvy. Nadbytečnou energii takového elektronu přijme jiný elektron z vyšší slupky. Ten je následně emitován z atomu. Augerovy elektrony je možné ve spektru poměrně snadno rozeznat, jelikož jejich energie závisí jen na třech zúčastněných hladinách, nikoliv na budícím zařízení. [37]

Při vyražení elektronu z vnitřní vrstvy elektronového obalu atomu vznikne v této vrstvě nezaplněná slupka (energetická hladina) a následně se elektron z vnější vrstvy obalu přesune do této nezaplněné slupky. Energie uvolněná při přechodu elektronu je vyzářena ve formě fotonu nebo je předána některému elektronu v některé z vnějších slupek. Tento vnější elektron tak dostatek energie k opuštění atomu a excitační energie atomu je odnesena tímto vyraženým elektronem (Augerův elektron). Zda bude uvolněná energie vyzářena ve formě fotonu jako RTG záření nebo pomocí Augerových elektronů, závisí na atomovém čísle daného prvku, jehož atom se děje účastní. Augerovy elektrony se výrazněji projevují u lehčích prvků.

Augerův jev je základem metody Augerovy elektronové spektroskopie (AES), která se používá pro analýzu povrchových vrstev. Jedná se o velmi citlivou metodu využívanou pro kvantitativní a kvalitativní analýzu lehkých prvků, např. uhlík, dusík, bor. Je však možné detekovat veškeré prvky těžší než helium. [38]

## 5.6. Rtuťová porozimetrie a heliová pyknometrie

Rtuťová porozimetrie slouží ke zjištění informací o struktuře materiálů (porozitě, velikosti aktivního povrchu, distribuci a velikosti pórů) a s ní spojenými vlastnostmi těchto látek, např. aktivita katalyzátorů, sorpční kapacita. Rtuťovou porozimetrií je možné stanovovat makropóry,

různé hustoty (sypné, skeletální) a porozity látek, není však možné měřit mikropóry. Jedná se o destruktivní metodu, po měření zůstává v pórech rtuť a během měření je vyvíjen na vzorek tlak i přes 400 MPa, který ničí původní strukturu. Metoda se zakládá na postupném zvyšování tlaku nesmáčivé kapaliny a zaplňování pórů od největších k nejmenším. Nejprve se vzorek evakuuje, postupně se při nízkém tlaku začíná zaplňovat intruzní kapalinou a pokračuje přes atmosférický tlak do 3 až 4 atmosfér. Následně se vzorek přemístí do vysokotlaké části, kde se opeřuje s tlakem mezi atmosférickým a maximální hodnotou 414 MPa. V současnosti je metoda limitována velikostí pórů přibližně 1 mm, vlivem vysoké hustoty rtuti a jejím hydrostatickým tlakem. Nejmenší měřitelné póry jsou o rozměrech 3 nm, díky čemuž je tato metoda schopna stanovit celé spektrum makro- a mezopórů. [40]

Distribuce velikosti pórů se určuje podle rovnice  $d = -4\gamma\cos\theta/p$  z objemu vtlačené kapaliny při daném tlaku, v závislosti na průměru póru ( $d$ ), působícím tlaku ( $p$ ), povrchovém napětí rtuti ( $\gamma$ ) a kontaktním úhlu ( $\theta$ ). Hustota materiálu se určí podle hmotnosti vzorku, objemu penetrometru a hmotnosti vtlačené rtuti po nízkotlakém měření. Sypná hustota ( $\rho_{\text{bulk}}$ ) se určí z hmotnosti a objemu vzorku po úvodním zaplnění cely rtutí. Z objemu vtlačené rtuti při maximálním tlaku lze stanovit zdánlivou skeletální hustotu (někdy značená jako rtuťová hustota  $\rho_{\text{Hg}}$ ), která je rovna heliové (skeletální) hustotě ( $\rho_{\text{He}}$ ), pokud vzorek neobsahuje žádné další nezaplňené otevřené póry. Celková porozita vzorku udávaná v procentech se stanoví ze vzorce  $\varepsilon = 100 * (1 - \rho_{\text{bulk}}/\rho_{\text{He}})$ . Takto lze stanovit i „mikroporozitu“ vzorku, kdy se ve vzorci zamění zdánlivá skeletální hustota za sypnou hustotu. [40]

Heliová pyknometrie se využívá ke stanovení porozity materiálů. Tato metoda stanoví objem plynu vytlačeného za určitých podmínek práškem o předem známé hmotnosti. Ze změřených údajů se vypočítá pyknometrická hustota daného prášku. [41]

Pyknometr je připojen ke zdroji měřicího plynu, kterým je nejčastěji helium. Teplota pyknometru se pohybuje mezi 15 °C a 30 °C a nesmí se v průběhu měření změnit o více než 2 °C. Zařízení se následně zkalibruje pomocí ocelových kuliček s přesností 0,0001 cm<sup>3</sup>. Objemy  $V_c$  a  $V_r$  se vypočítají pomocí rovnice pro objem vzorku (při první zkoušce je objem rovný nule – prázdná nádobka). Zvážená zkušební nádobka se naplní práškem zkoušené látky a neprodyšně se uzavře, umístí se do pyknometru vedle referenční nádobky. Z manometru se odečte referenční tlak ( $P_r$ ), ventil mezi referenční a zkušební nádobkou se uzavře, čímž se nádobky oddělí. Zkušební nádobka se následně zaplní plynem do počátečního tlaku ( $P_i$ ), následně se otevře ventil spojující obě nádobky a odečte se konečný tlak ( $P_f$ ). Postup se pro stejný vzorek opakuje, dokud se po sobě jdoucí vypočítané objemy vzorku ( $V_s$ ) se neliší o hodnotu větší než 0,5 %. Zkušební nádobka se vyprázdní, konečná hmotnost prášku ( $m$ ) je vyjádřena v gramech. Objem vzorku je vyjádřen v cm<sup>3</sup>. [41]



## 6. Popis experimentu

V univerzitní laboratoři byly připraveny vzorky pro pozdější zpracování a měření. Vzorky vznikly smícháním kávové sedliny s aktivačním činidlem a vodou, následně byly chemicko-fyzikálně aktivovány pomocí ohřevu v mikrovlnné troubě a vysušeny při teplotě 110 °C po dobu 24 hodin. Po vysušení byly vzniklé vzorky nejprve podrobeny vizuální kontrole a pozorování v elektronovém mikroskopu. Vzorky byly následně kalcinovány v inertní atmosféře. Po výpalu byly vzorky podrobeny dalšímu zkoumání v laboratořích NTC ZČU a Ústavu chemických procesů Akademie věd ČR k charakterizaci produktů vzniklých při aktivaci a výpalu.

## 7. Příprava vzorků

V laboratoři byly připraveny vzorky následujícím postupem. Odvážená kávová sedlina (dále pouze lógr) byla smíchán s odpovídajícím množstvím aktivačního činidla a vody a následovala aktivace ohřevem v mikrovlnné troubě. K chemické aktivaci byla použita dvě kyselá ( $H_3PO_4$ ,  $ZnCl_2$ ) a dvě zásaditá činidla (KOH,  $Na_2CO_3$ ). Výsledkem byly 4 různé vzorky s aktivačním činidlem. Později byl připraveny ještě dva další vzorky pro vizuální porovnání struktury v SEM – CG a CG-MW. Tyto vzorky neobsahovaly žádné aktivační činidlo. Vzorek CG byl tvořen pouze lógrem, vzorek CG-MW byl smíchán s vodou a prošel ohřevem v mikrovlnné troubě.

Tabulka 1 Složení zkušebních vzorků a parametry aktivace

Vzorek	Káva	Činidlo	H <sub>2</sub> O [ml]	MW [výkon/čas]
ZnCl <sub>2</sub>	10 g	30 g ZnCl <sub>2</sub>	150	600 W/20 min.
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	10 g	12 g H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	160	600 W/1 min. 400 W/1 min. 270 W/2 min.
KOH	10 g	30 g KOH	153	250 W/5 min. 270 W/5 min. 440 W/5 min.
soda	10 g	20 g Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	150	440 W/20 min.
CG	10 g	-	-	-
CG-MW	10 g	-	150	440 W/10 min. 270 W/10 min.

Využití aktivace pomocí mikrovln bylo zvoleno na základě předpokladu, že mikrovlny napomáhají rychlejšímu průběhu aktivační reakce a produkci menších pórů než běžné postupy. Například v oblasti vývoje materiálů typu MOF (Metal-Organic Framework) bylo prokázáno, že využití mikrovln výrazně urychluje nukleaci zrn MOF z roztoku, tzv. “mikrovlnně-asistovaná syntéza”, a dokáže tak produkovat krystaly o rozměru několika mikrometrů v řádu několika minut. Obvyklé postupy při snaze o výrobu aktivovaného uhlíku z rostlinných prekurzorů operují s výrazně delšími časy při ohřevu v horkovzdušné troubě nebo ponechávají reakci bez dodatečného ohřevu. [2] [3] [39]

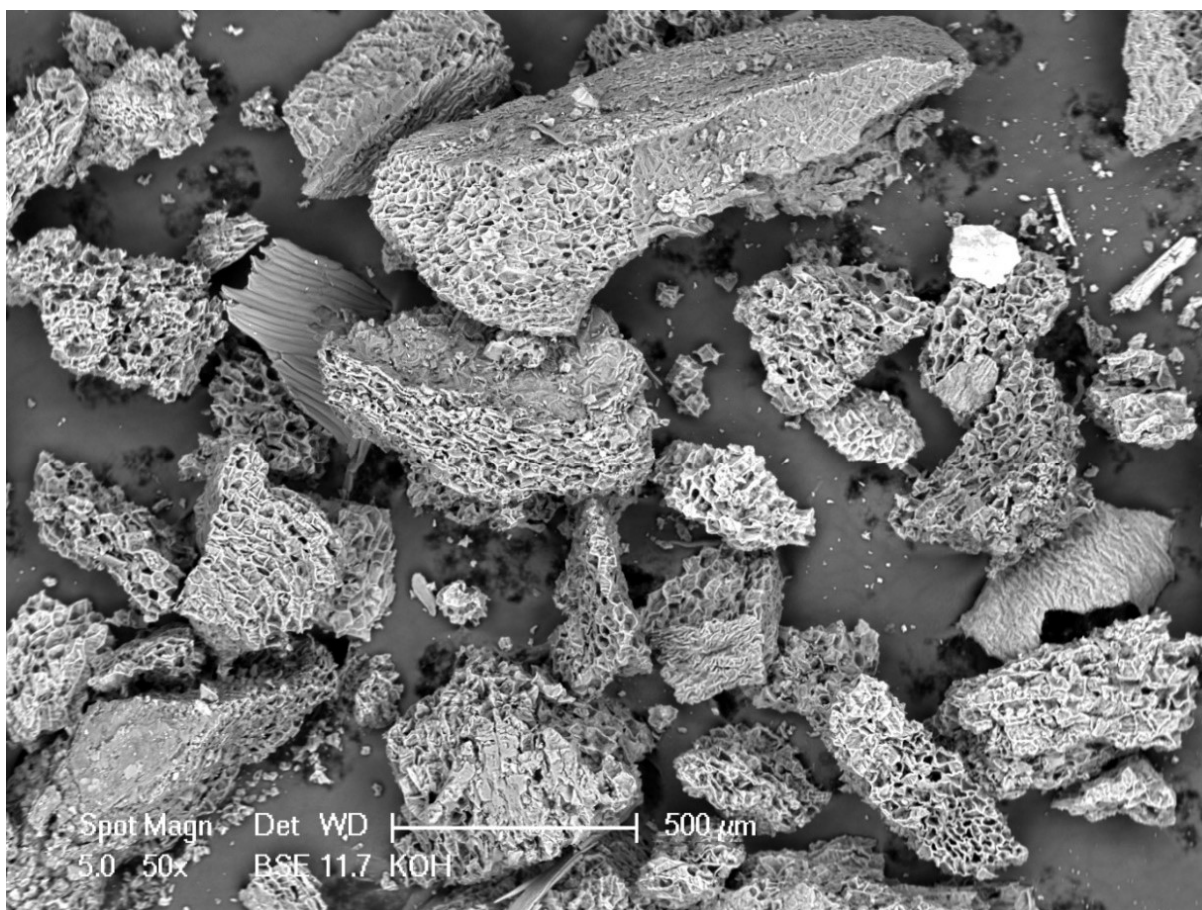
Intenzita mikrovln byla v průběhu ohřevu regulována v závislosti na chování vzorku. Vzorky aktivované ZnCl<sub>2</sub> a Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> nevykazovaly během varu žádné další reakce. U vzorků aktivovaných KOH a H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> probíhala exotermní reakce již po smíchání s vodou, i přes vložení varného kamene a použití chladicí aparatury docházelo k bouřlivému varu a bylo nutné ohřev regulovat. Oproti očekáváním bylo nutné mírně regulovat i ohřev vzorku bez aktivačního činidla, kde docházelo k aglomeraci větších částic lógru a je jejich vzhledu z baňky do chladicí aparatury.

## 8. Charakterizace vzorků před kalcinací

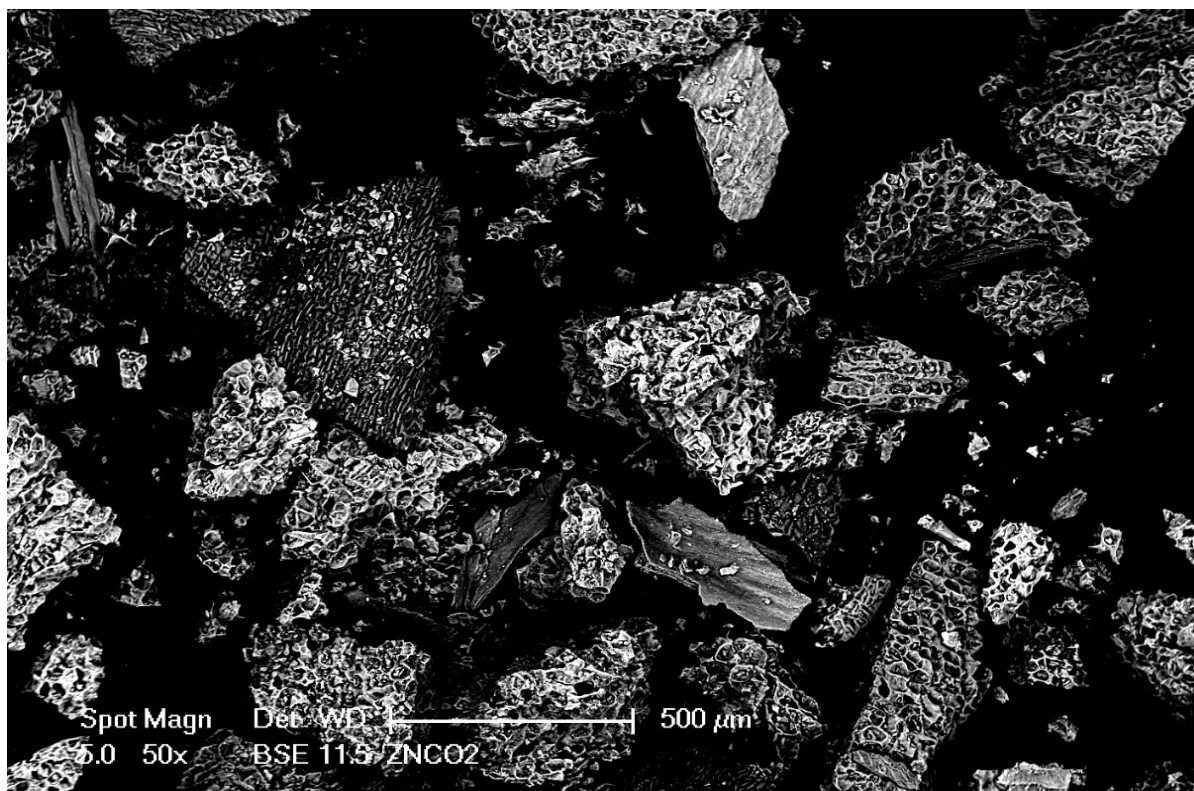
Po aktivaci a vysušení byly vzorky pozorovány k získání vstupní informace o struktuře a vizuálnímu zhodnocení přítomnosti a velikosti pórů. Zároveň byla provedena termogravimetrie k získání informace o hmotnostním úbytku během výpalu.

### 8.1. Výchozí pozorování

Vzorky byly po aktivaci před výpalem pozorovány v elektronovém mikroskopu. Všechny vzorky vykazovaly viditelnou pórovitost vzniklou během aktivace. Vzorek aktivovaný KOH vykazuje kromě pórů také vláknitou strukturu viditelnou na bocích částic (Obrázek 23). Vzorky aktivované  $ZnCl_2$  a  $Na_2CO_3$  byly obtížně pozorovatelné, jelikož docházelo k jejich nabíjení elektrony a tím i pohybu během pořizování snímků, které pak nedosahovaly optimální ostrosti a kontrastu (Obrázek 24). Vzorky aktivované KOH a  $ZnCl_2$  se při vizuálním pozorování jeví již po aktivaci bez kalcinace jako značně porézní a je možné pozorovat hluboké kruhové a oválné póry.



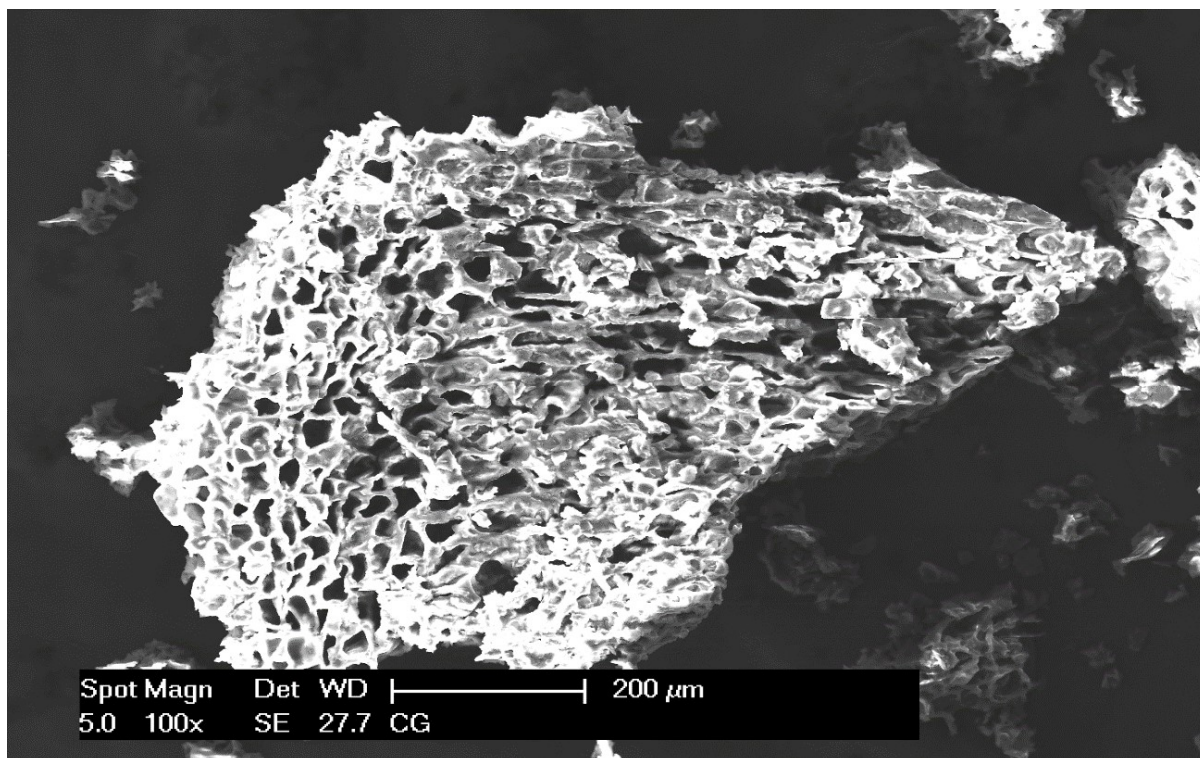
Obrázek 23 Vzorek aktivovaný KOH (pozorováno v elektronovém mikroskopu, zvětšeno 50x)



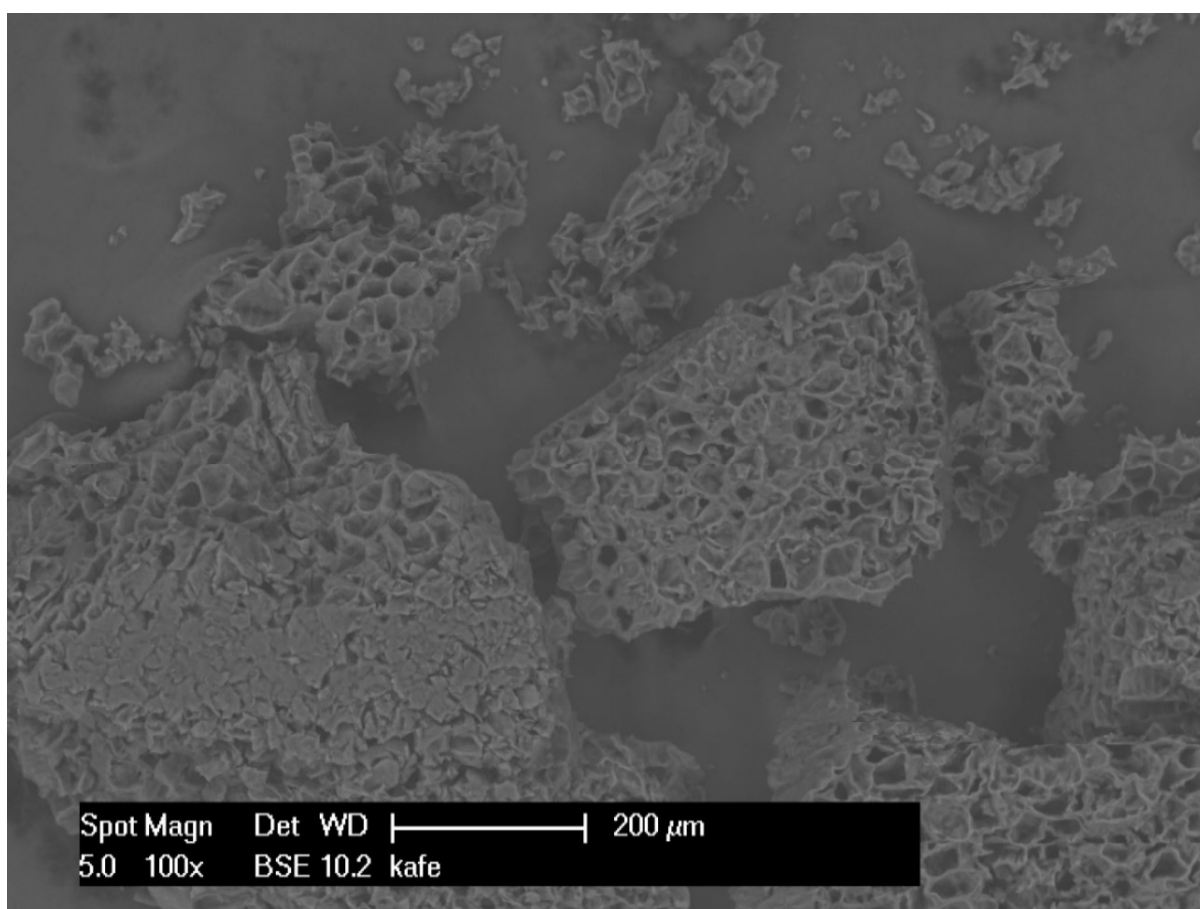
Obrázek 24 Nabíjecí se vzorek aktivovaný  $ZnCl_2$  (pozorováno v elektronovém mikroskopu, zvětšeno 50x)

Pro porovnání byly pozorovány ještě další dva referenční vzorky. První referencí byl čistý lógr bez aktivace i činidla, druhou referencí byl lógr bez činidla, navíc však aktivovaný v mikrovlnné troubě jako ostatní vzorky. Při pozorování bylo zjištěno, že i samotná namletá kávová zrna bez aktivace vykazují nezanedbatelnou porozitu na povrchu částic (Obrázek 25). Velikost pórů na povrchu prvního referenčního vzorku vykazovala velký rozptyl, bylo možné pozorovat velmi malé i velké póry. Pórovitost byla oproti aktivovaným vzorkům nepravidelná, některé póry byly zborcené. I po přiblížení není výrazná stavba vnitřních pórů nebo jsou póry slepé.

Na druhém referenčním vzorku bylo možné pozorovat vliv aktivace v mikrovlnné troubě (Obrázek 26). Póry mají pravidelnější tvar, jejich velikost vykazuje menší rozptyl a ve vzorku se vyskytuje pouze minimum deformovaných pórů. V detailním snímku lze sledovat i porézní strukturu uvnitř částic, která u vzorku, který neprošel mikrovlnnou aktivací, není pozorovatelná.



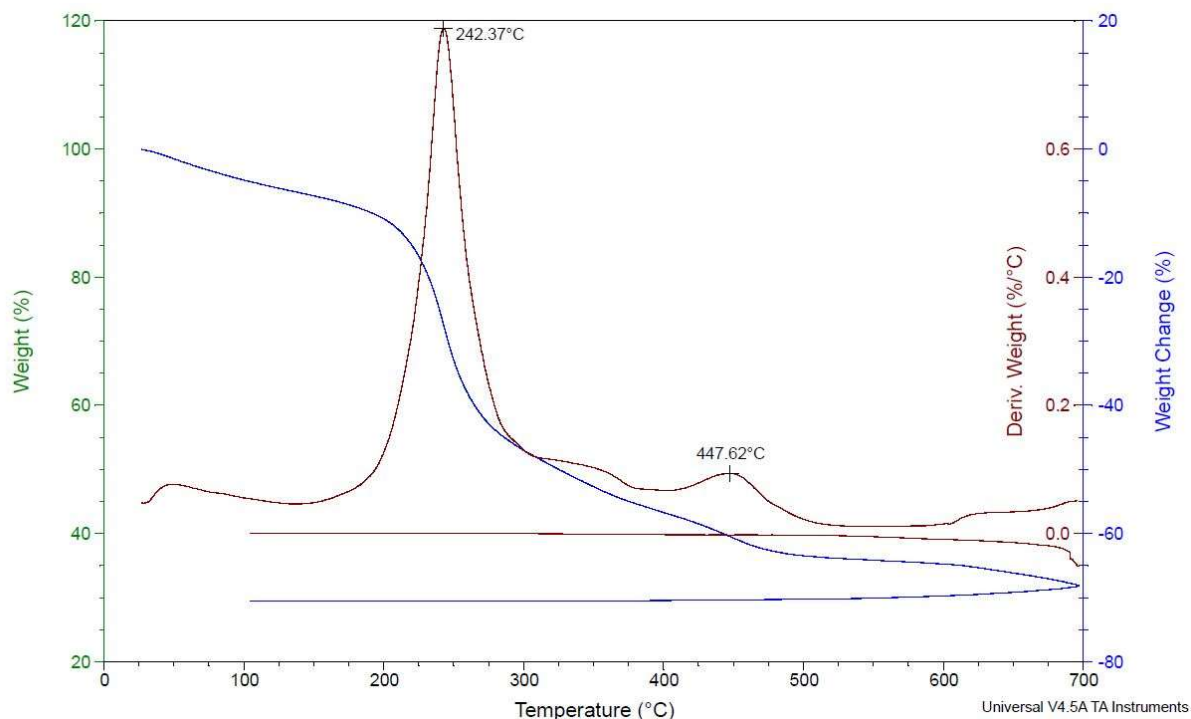
Obrázek 25 Vzorek kávového lógru pozorovaný v SEM - zvětšeno 100x



Obrázek 26 Vzorek kávového lógru po mikrovlnné aktivaci pozorovaný v SEM - zvětšeno 100x

## 8.2. Termogravimetrie

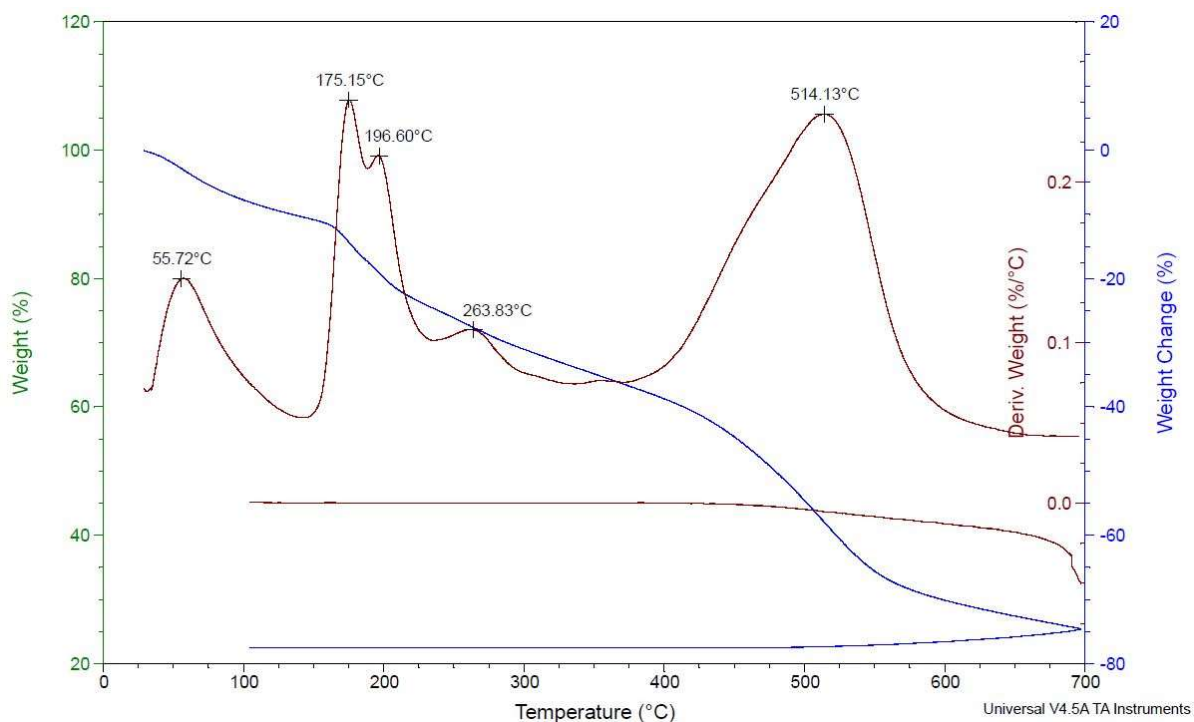
U aktivovaných a vysušených vzorků byl sledován úbytek hmotnosti v závislosti na teplotě. Teplotní program sestával z ohřevu v inertní atmosféře (N<sub>2</sub>) z laboratorní teploty na 700 °C s krokem 10 °C/min.



Obrázek 27 Tg-křivka vzorku aktivovaného KOH

V oblasti do cca 200 °C je možné sledovat pouze mírný úbytek hmotnosti v důsledku dodatečného vysoušení vzorku. V rozmezí 200 °C až 450 °C (Obrázek 27) je možné sledovat postupné ubývání hmotnosti v důsledku rozkladu jednotlivých komponent rostlinné hmoty (hemicelulóza, celulóza, lignin). Při vyšších teplotách dochází opět pouze k mírnému úbytku hmotnosti v důsledku formace výsledných uhlíkatých struktur. U vzorku H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> lze na křivce také pozorovat rozklad zbytků činidla za teploty 250 °C.

Specifický je průběh u vzorku ZnCl<sub>2</sub> (Obrázek 28), kdy je ztráta hmotnosti pozvolnější než u ostatních vzorků a k masivnějšímu úbytku dochází při teplotě nad 500 °C, kdy dochází k rozkladu zbytků aktivačního činidla (rozklad ZnCl<sub>2</sub> za vzniku ZnOHCl + HCl).



Obrázek 28 Tg-křivka vzorku aktivovaného ZnCl<sub>2</sub>

Z grafů je patrné, že na konci měření přetrvává pouze 20-30 % původní hmotnosti vzorku. Tento údaj lze dále využít pro přípravu vstupní suroviny pro konkrétní požadované množství kalcinovaného produktu.

## 9. Charakterizace produktů

Připravené vzorky prošly procesem kalcinace v inertní atmosféře ( $N_2$  nebo vakuum). Tento proces sestával z řízeného ohřevu na  $800\text{ }^\circ\text{C}$  a pomalého ochlazování. Po kalcinaci byly vzorky podrobeny detailnímu analytickému zkoumání několika metodami, které sloužily k získání informací o množství získaného uhlíku, jeho modifikacích, vazbách mezi atomy prvků, velikosti pórů a porositě výsledného produktu.

### 9.1. Vizuální pozorování

Jevem, který byl pozorovatelný lidským okem, byla změna barvy vzorků po aktivaci i po výpalu (Obrázek 29). Vstupní surovina (směs lógru, vody a činidla) měla ve všech případech stejnou barvu – tmavě hnědá. Změna barvy po aktivaci proběhla vlivem chemické reakce při ohřevu v mikrovlnné troubě (Tabulka 2). Po výpalu měly všechny vzorky tmavou barvu.

Tabulka 2 Změna barvy po aktivaci a výpalu

Vzorek	Původní barva	Barva po aktivaci	Barva po výpalu
KOH	tmavě hnědá	kaštanově hnědá	matná černá
soda	tmavě hnědá	hnědo-šedá	matná černá
$H_3PO_4$	tmavě hnědá	tmavě hnědá	Grafitová
$ZnCl_2$	tmavě hnědá	hnědo-černá	lesklá černá



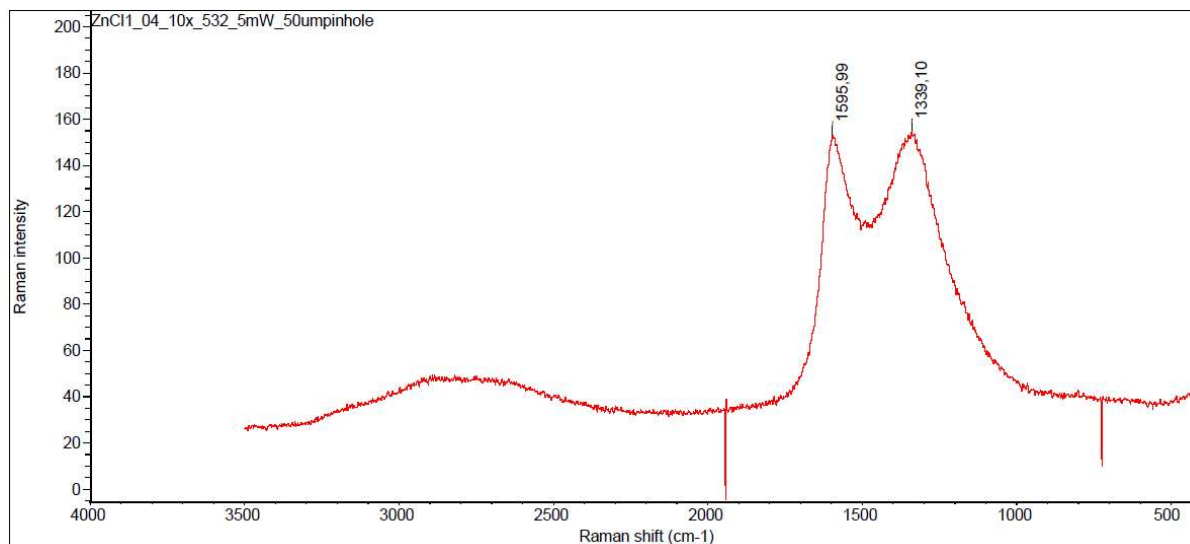
Obrázek 29 Změna barvy vzorku aktivovaného  $Na_2CO_3$  po aktivaci (šedá) a po výpalu (černá)

Odstín černé barvy u všech vzorků po výpalu naznačuje úspěšnost procesu kalcinace, kdy nedošlo k oxidaci materiálu a výsledkem je vyšší podíl uhlíku ve výsledném produktu.



## 9.2. Ramanova spektroskopie

U všech vzorků byla při Ramanově spektroskopii prokázána přítomnost obou důležitých pásem pro charakterizaci uhlíku. V diagramu (Obrázek 30) lze pozorovat vysoké intenzity signálu v okolí vlnočtů  $1573\text{ cm}^{-1}$  a  $1353\text{ cm}^{-1}$ .

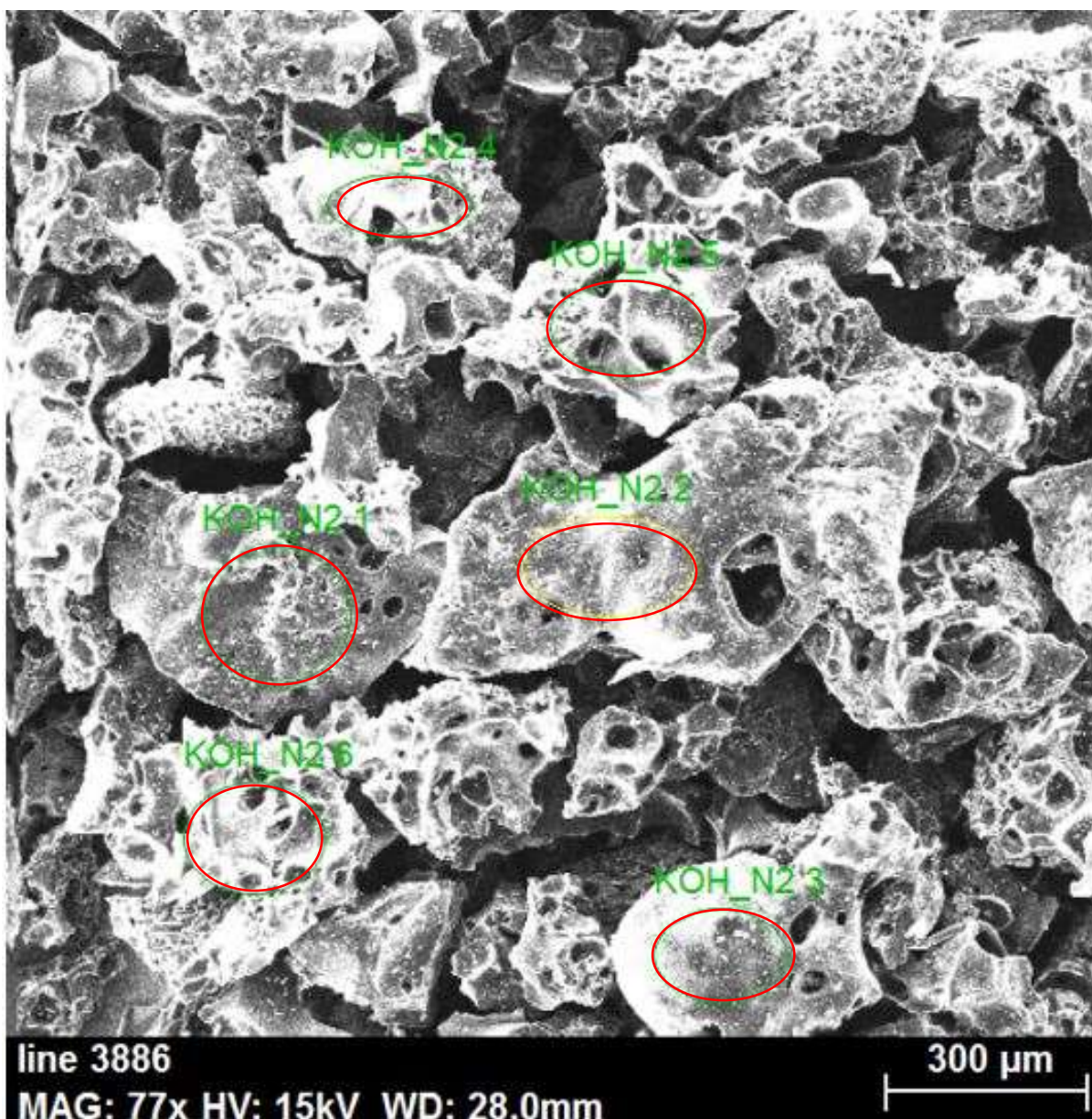


Obrázek 30 Ramanova spektra vzorku aktivovaného  $\text{ZnCl}_2$  a vypáleného v atmosféře  $\text{N}_2$

Tyto vlnočty odpovídají přítomnosti amorfního uhlíku (D-pásmo,  $1353\text{ cm}^{-1}$ ) i uspořádané hexagonální struktury (G-pásmo,  $1573\text{ cm}^{-1}$ ). Vzorky aktivované zásaditými činidly KOH a  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  vykazovaly větší množství uspořádané struktury, zatímco vzorky aktivované kyselými činidly  $\text{ZnCl}_2$  a  $\text{H}_3\text{PO}_4$  vykazovaly vyšší podíl amorfni struktury.

### 9.3. EDX spektroskopie

Měření bylo provedeno v Ústavu chemických procesů AV ČR. Bylo prozkoumáno a porovnáno chemické složení jednotlivých vzorků. Každý vzorek byl pro přehlednost analyzován na několika místech (Obrázek 31) k získání co nejpřesnějšího přehledu o prvkovém složení produktů. Výstupem každého měření bylo prvkové složení daného místa vzorku a jejich hmotnostní a atomový podíl (Obrázek 32). Následně bylo možné porovnat složení všech zkoumaných vzorků a vliv jednotlivých činidel.



Obrázek 31 Rozvržení měřených míst - vzorek aktivovaný KOH

Atomic percent (%)

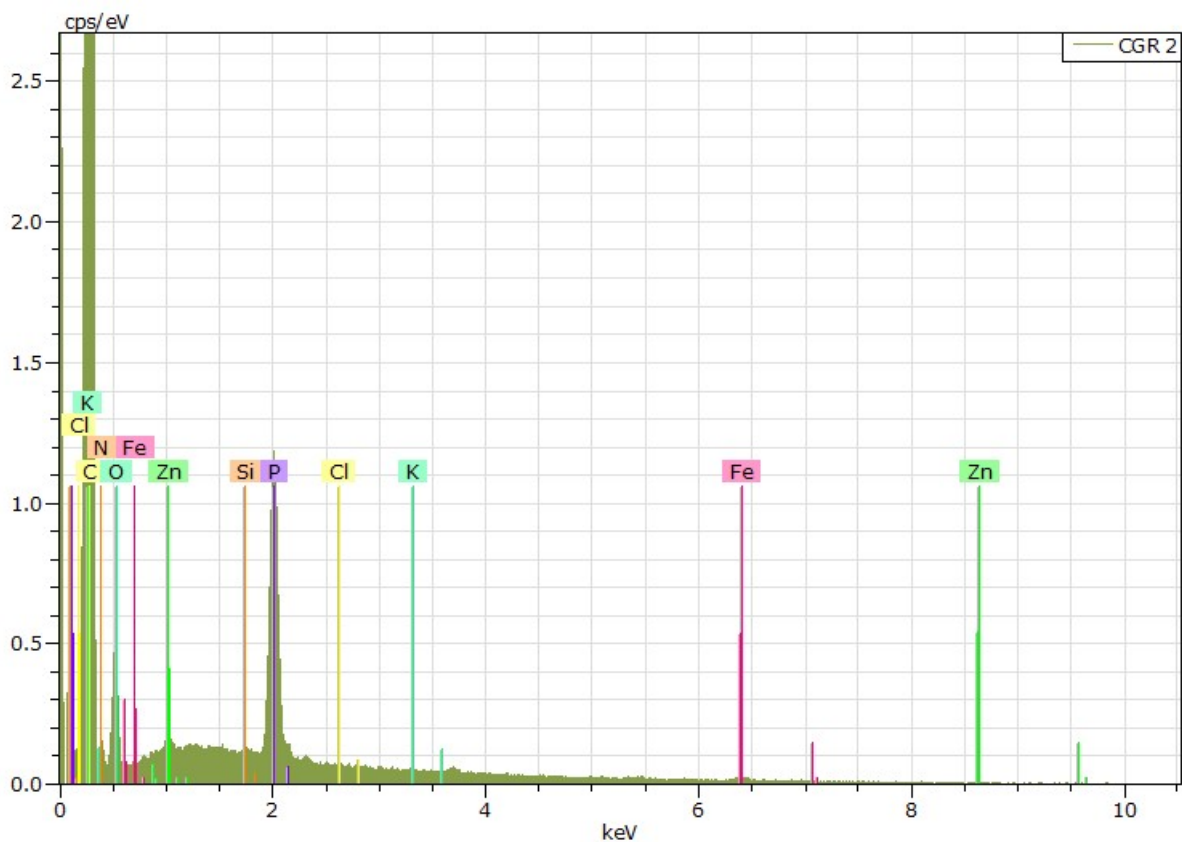
Spectrum	C	O	Na	Mg	K	Ca
KOH_N2 6	84.00	13.66	0.45	0.14	1.10	0.65
KOH_N2 5	83.18	14.77	0.30	0.14	0.89	0.72
KOH_N2 4	81.44	15.94	0.80	0.15	1.02	0.65
KOH_N2 3	87.22	11.31	0.27	0.13	0.60	0.47
KOH_N2 2	84.96	13.10	0.61	0.10	0.74	0.49
KOH_N2 1	84.91	12.36	0.81	0.12	1.15	0.66

Mass percent (%)

Spectrum	C	O	Na	Mg	K	Ca
KOH_N2 6	76.99	16.68	0.79	0.26	3.28	2.00
KOH_N2 5	76.30	18.05	0.52	0.25	2.66	2.21
KOH_N2 4	74.03	19.31	1.39	0.28	3.02	1.97
KOH_N2 3	81.83	14.14	0.49	0.25	1.82	1.47
KOH_N2 2	78.80	16.18	1.08	0.19	2.23	1.52
KOH_N2 1	77.84	15.09	1.41	0.22	3.42	2.02

Obrázek 32 Zobrazení naměřených hodnot - vzorek aktivovaný KOH – atomová a hmotnostní procenta

Na obrázku 33 lze pozorovat grafické znázornění obsahu jednotlivých prvků ve vzorku v závislosti na intenzitě jejich odezvy během zkoumání EDX spektroskopii.



Obrázek 33 Hmotnostní procenta  $H_3PO_4$  - vac – EDX spektroskopie

Při pohledu do tabulky hmotnostních procent (Tabulka 3) je zřejmé, že vyšší procento uhlíku obsahují vzorky aktivované kyselými činidly -  $H_3PO_4$  a  $ZnCl_2$ , nad 80 %. Obdobně velké množství uhlíku lze získat při výpalu ve vakuu i pod dusíkem.

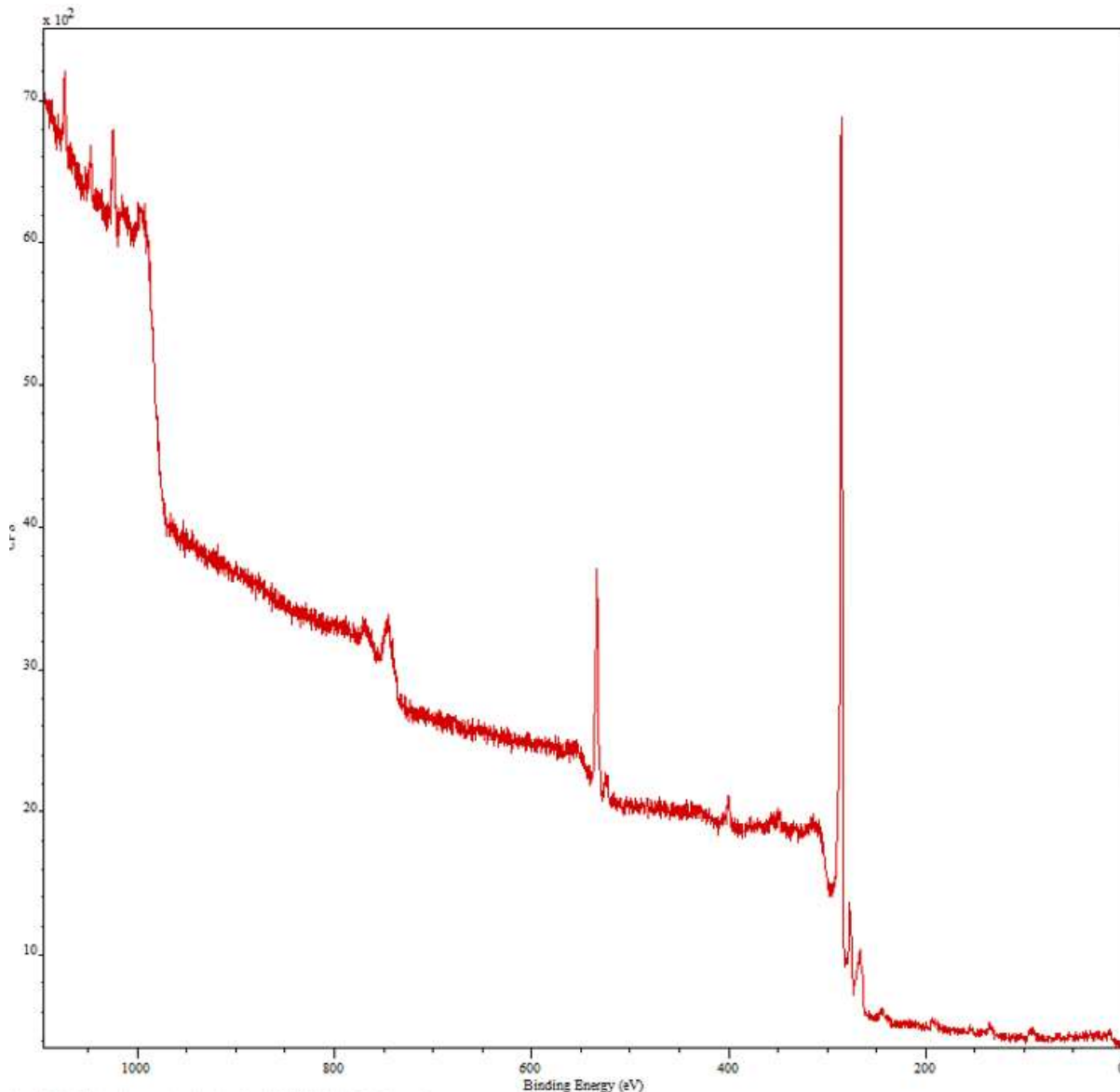
Ve výsledném složení všech vzorků lze vždy nalézt velké množství uhlíku, prvky aktivačních činidel a stopové prvky vyskytující se v rostlinné masě kávových zrn. Vzorek  $H_3PO_4$  ( $N_2$ ) obsahuje neočekávaně větší množství zinku. Jelikož byl prováděn výpal více vzorků současně, došlo pravděpodobně ke kontaminaci činidlem jiného vzorku. Vzorek  $H_3PO_4$  (vac) překvapivě vykazuje oproti ostatním podíl dusíku. To může být způsobeno kombinací použitého aktivačního činidla a kalcinační atmosféry, které reagují s dusíkem obsaženým v kávovém lógru za vzniku sloučeniny, která neodvádí dusík ze vzorku.

Tabulka 3 Hmotnostní spektra jednotlivých vzorků

vzorek	místo			hmot. %								
<b>KOH (N<sub>2</sub>)</b>		<b>C</b>	<b>O</b>	<b>Na</b>	<b>Mg</b>	<b>K</b>	<b>Ca</b>					
	1	77,84	15,09	1,41	0,22	3,42	2,02					
	2	78,80	16,18	1,08	0,19	2,23	1,52					
	3	81,83	14,14	0,49	0,25	1,82	1,47					
	4	74,03	19,31	1,39	0,28	3,02	1,97					
	5	76,30	18,05	0,52	0,25	2,66	2,21					
	6	76,99	16,68	0,79	0,26	3,28	2,00					
<b>soda (N<sub>2</sub>)</b>		<b>C</b>	<b>O</b>	<b>Na</b>	<b>Mg</b>	<b>Si</b>	<b>S</b>	<b>K</b>	<b>Ca</b>			
	1	79,33	16,96	0,48	0,28	0,12	0,08	0,42	2,34			
	2	77,60	18,27	0,19	0,97	0,14	0,20	0,16	2,47			
	3	79,79	15,86	0,00	0,53	0,18	0,16	0,12	3,35			
	4	78,04	16,68	0,80	0,47	0,17	0,41	0,40	3,03			
	5	83,60	12,83	0,17	0,27	0,12	0,14	0,18	2,69			
	6	83,41	13,23	0,48	0,16	0,13	0,05	0,60	1,93			
<b>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (N<sub>2</sub>)</b>		<b>C</b>	<b>O</b>	<b>P</b>	<b>K</b>	<b>Ca</b>	<b>Zn</b>					
	1	83,15	11,69	3,02	0,08	0,05	2,01					
	2	23,42	39,60	13,35	0,74	1,02	21,88					
	3	85,10	10,70	2,36	1,06	0,36	0,42					
<b>ZnCl<sub>2</sub> (N<sub>2</sub>)</b>		<b>C</b>	<b>O</b>	<b>S</b>	<b>Cl</b>	<b>Zn</b>						
	1	85,41	5,83	0,27	0,27	8,22						
	2	78,97	7,92	0,39	0,24	12,49						
	3	56,77	11,07	0,21	0,25	31,7						
	4	44,06	10,89	0,63	0,68	43,73						
<b>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (vac)</b>		<b>C</b>	<b>N</b>	<b>O</b>	<b>Si</b>	<b>P</b>	<b>K</b>	<b>Fe</b>	<b>Zn</b>			
	1	84,02	5,68	6,37	0,02	3,44	0,03	0,25	0,18			
	2	84,79	5,87	6,17	0,02	2,69	0,02	0,24	0,19			
	3	84,33	5,81	6,77	0,02	2,13	0,49	0,27	0,18			
<b>ZnCl<sub>2</sub> (vac)</b>		<b>C</b>	<b>O</b>	<b>Na</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Cl</b>	<b>K</b>	<b>Ca</b>	<b>Ti</b>	<b>Fe</b>	<b>Zn</b>
	1	87,19	4,00	1,05	0,07	0,45	2,85	1,23	0,23	0,07	0,33	2,50
	2	84,83	4,40	0,88	0,08	0,57	3,42	1,72	0,35	0,23	0,48	3,01
	3	82,33	6,03	1,31	0,15	0,39	4,16	2,09	0,51	0,09	0,30	2,63

#### 9.4. XPS a Augerova spektra

Toto měření bylo stejně jako některá další provedeno v Ústavu chemických procesů AV ČR. Při rentgenové fotoelektronové spektroskopii bylo charakterizováno prvkové složení vzorků vzhledem k vazbám mezi jednotlivými atomy. Každý vzorek byl skenován v pásmu vazebných energií 0-110 eV (Obrázek 34).



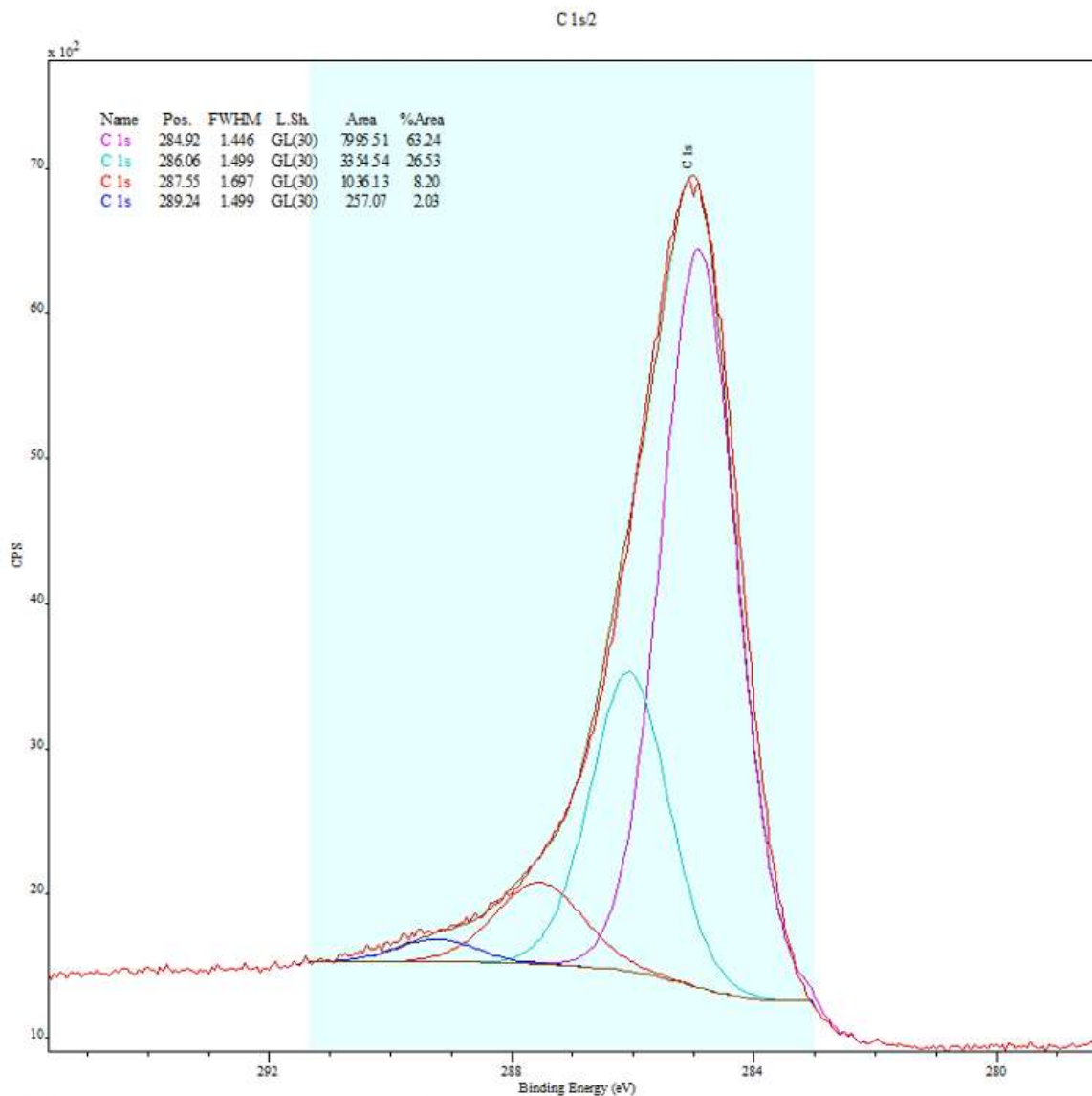
Obrázek 34 Celkový snímek fotoelektronových spekter vzorku aktivovaného  $H_3PO_4$  a vypáleného v atmosféře  $N_2$

Pro účely práce bylo nutné zaměřit se zejména na přítomnost uhlíku a jeho vazby s dalšími prvky.

U vzorku aktivovaného  $H_3PO_4$  (Obrázek 35) byl uhlík přítomen ve vazebných kombinacích: C-C a C-H (284,9 eV), C-OH a C-O-C (286,1 eV), C=O (287,6 eV a 535,1 eV), O-C=O (289,2 eV) a C-O (532,9 eV).

Dále byly analyzovány vazby atomů fosforu - fosfáty (135,1 eV), pyrofosfáty (133,2 eV) a metafosfáty (131,2 eV) a kyslíku - Zn-O (531,6 eV), C-O (532,9 eV), C=O (534,1 eV) a adsorbovaná voda (535,5 eV).

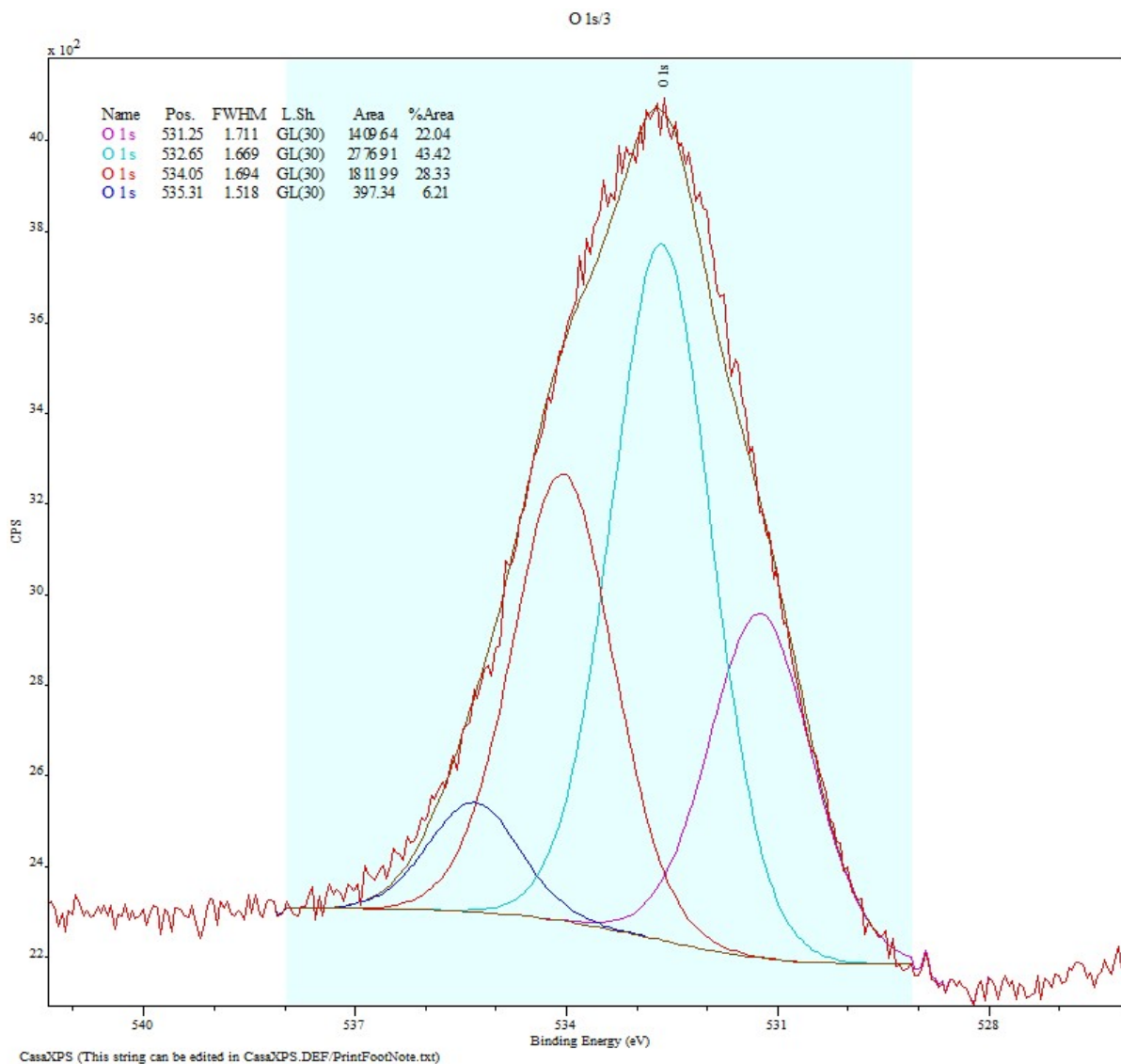
Ve vzorku aktivovaném KOH byly přítomny vazby atomů uhlíku: C-C a C-H (284,8 eV), C-OH a C-O-C (286,0 eV), C-O (532,8 eV), C=O (287,5 a 534,1 eV), O-C=O (289,4 eV). Další nalezené vazby byly velmi slabé vazby atomů draslíku - K 2p 3/2 (293,8 eV) a K2p 1/2 (není vidět, signál je extrémně slabý); kyslíku kov-O (531,5 eV), C-O (532,8 eV), C=O (534,1 eV) a adsorbovaná voda (535,2 eV), dusíku (400,0 eV) a vápníku (350,0 eV).



Obrázek 35 Fotoelektronová spektra vazeb uhlíku ve vzorku aktivovaném  $H_3PO_4$  a vypáleném v atmosféře  $N_2$

Ve vzorku aktivovaném  $Na_2CO_3$  byly zjištěny vazby uhlíku C-C a C-H (284,8 eV), C-OH a C-O-C (285,9 eV), C-O (532,7 eV), C=O (287,3 eV a 534,0 eV) a O-C=O (289,0 eV). Kromě uhlíku byly přítomny ještě vazby kyslíku: kov-O (531,3 eV), C-O (532,7 eV), C=O (534,0 eV) a adsorbovaná voda (535,3 eV) (Obrázek 36).

Vzorek aktivovaný  $ZnCl_2$  stejně jako ostatní vzorky obsahoval vazby uhlíku C-C a C-H (284,8 eV), C-OH a C-O-C (286,1 eV), C-O (532,7 eV), C=O (287,7 a 533,8 eV), O-C=O (289,3 eV). Dále pak vazby atomů zinku Zn-O a Zn-OH (1022,6 eV), malé koncentrace Zn-Cl a Zn-S; kyslíku Zn-O (531,5 eV), C-O (532,7 eV), C=O (533,8 eV) a adsorbovaná voda (534,9 eV) a chlóru.

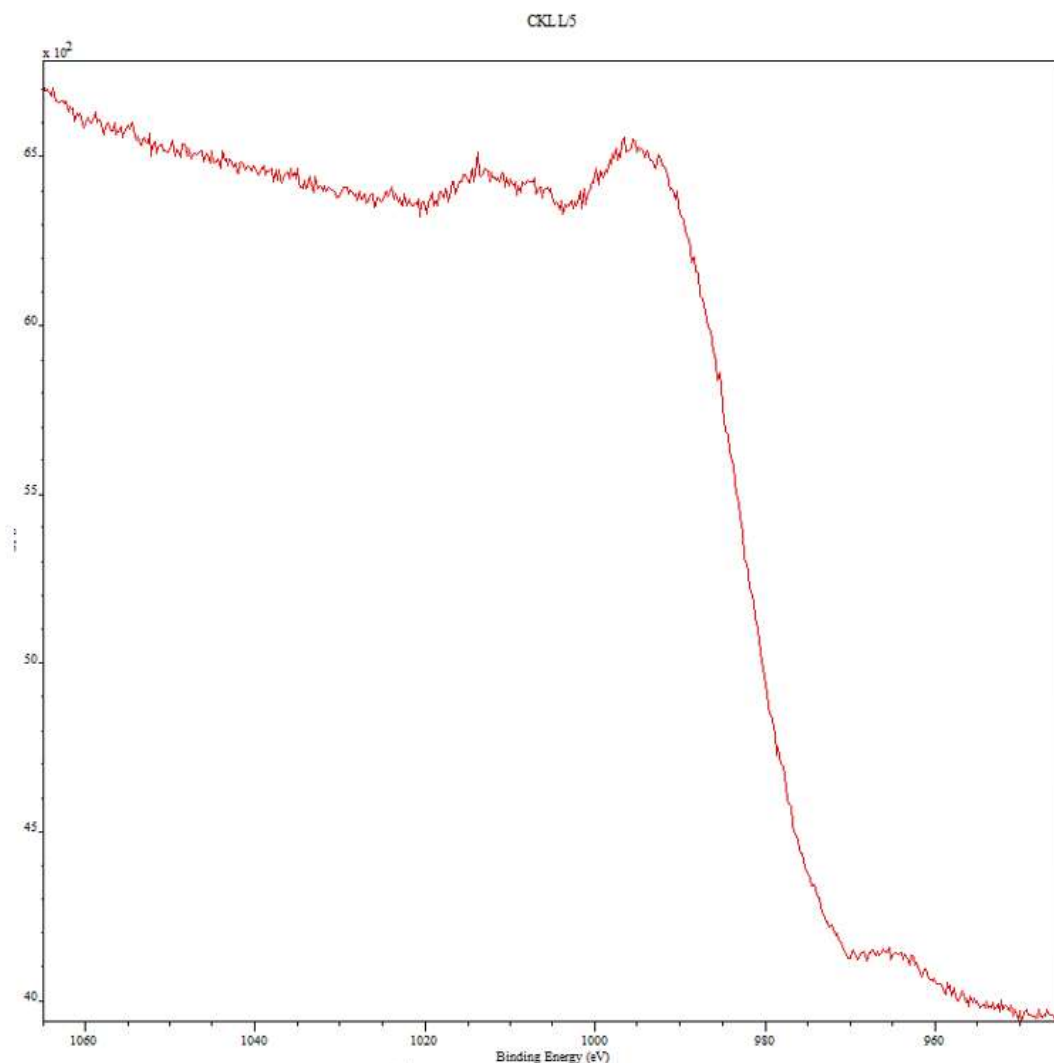


Obrázek 36 Graf XPS vazeb kyslíku ve vzorku aktivovaní  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  a vypáleném v atmosféře  $\text{N}_2$

Přítomnost uhlíku v povrchové vrstvě vzorku byla ověřena Augerovou spektroskopií, která mapovala uvolněnou energii při přechodu elektronů ve valenčních slupkách atomů uhlíku (Obrázek 37).

U vzorků aktivovaných  $\text{H}_3\text{PO}_4$  a  $\text{ZnCl}_2$  se Augerova spektra uhlíku C KLL překrývala se spektry Zn 2p. U ostatních dvou vzorků Augerova spektroskopie potvrdila přítomnost uhlíku v povrchu.





Obrázek 37 Augerova spektra uhlíku ve vzorku aktivovaného KOH a vypáleného v atmosféře N<sub>2</sub>

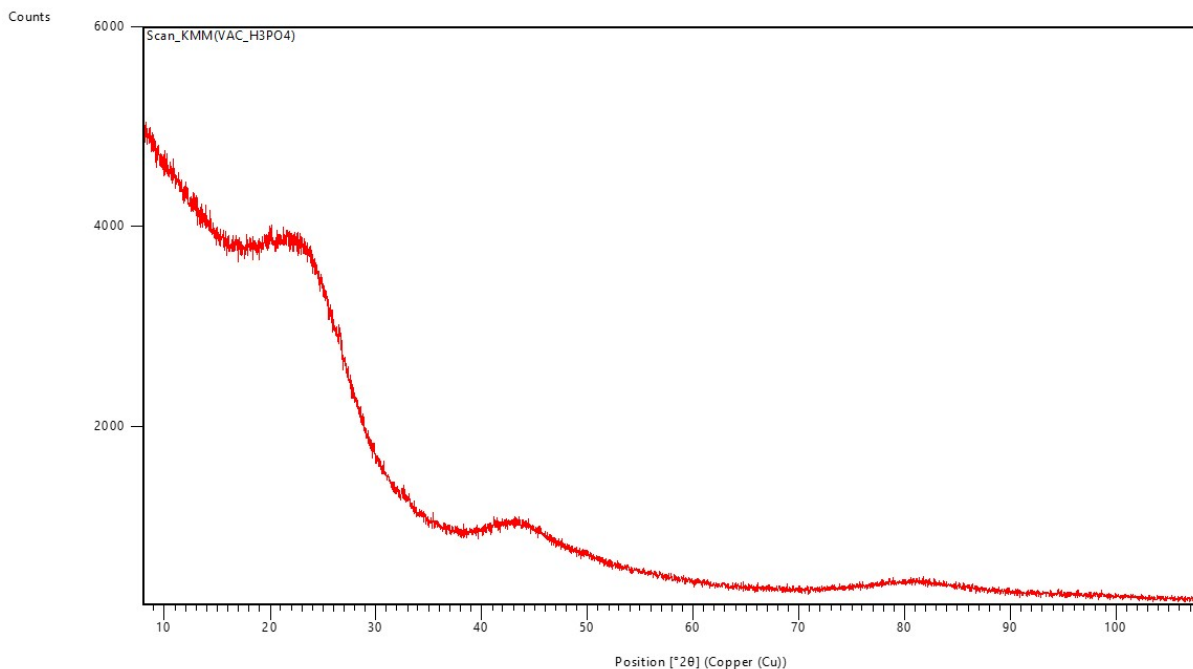
Spolu s vazbami byla analyzována i stechiometrie povrchu vzorků (Tabulka 4). Chemické složení povrchu vzorků odpovídá chemickému složení vzorků, které bylo určeno metodou EDX (Tabulka 3).

Tabulka 4 Stechiometrie povrchu vzorků

Vzorek	O 1s	C 1s	N 1s	P 2p	Zn 2p	Na 1s	Ca 2p	K 2p	Cl 2p
<b>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> - N<sub>2</sub></b>	0,104	0,851	0,02	0,02	0,006	-	-	-	-
<b>KOH - N<sub>2</sub></b>	0,133	0,836	0,017	-	-	0,001	0,009	0,003	-
<b>soda - N<sub>2</sub></b>	0,106	0,868	0,018	-	-	0,003	0,005	-	-
<b>ZnCl<sub>2</sub> - N<sub>2</sub></b>	0,084	0,879	0,017	-	0,017	-	-	-	0,003

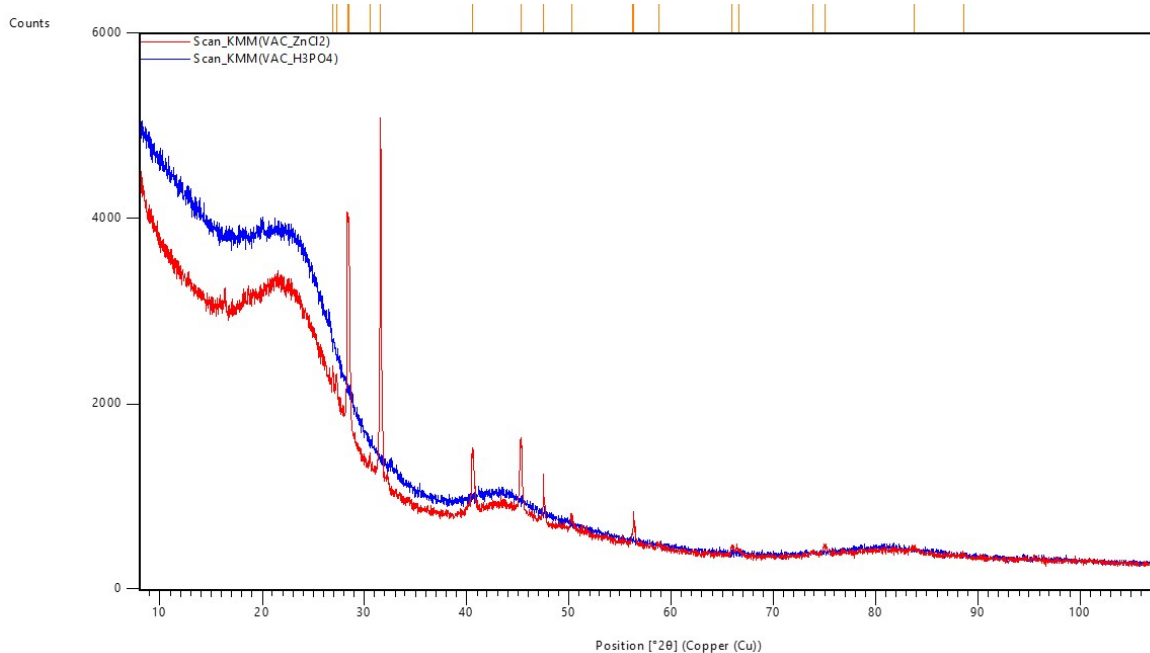
## 9.5. Rentgenová difrakční analýza - XRD

Výsledek rentgenové difrakční analýzy potvrzuje přítomnost uhlíku. Na difraktogramu vzorku aktivovaném  $H_3PO_4$  (Obrázek 38) jsou názorně vidět píky v oblasti odpovídající krystalografickým rovinám (002) při  $23,3^\circ$  a (100) při  $43,3^\circ$ . Rovina (002) odpovídá přítomnosti grafenu a rovina (100) značí přítomnost grafitu – uspořádané hexagonální struktury.



Obrázek 38 Difraktogram vzorku aktivovaného  $H_3PO_4$  a vypáleného ve vakuu

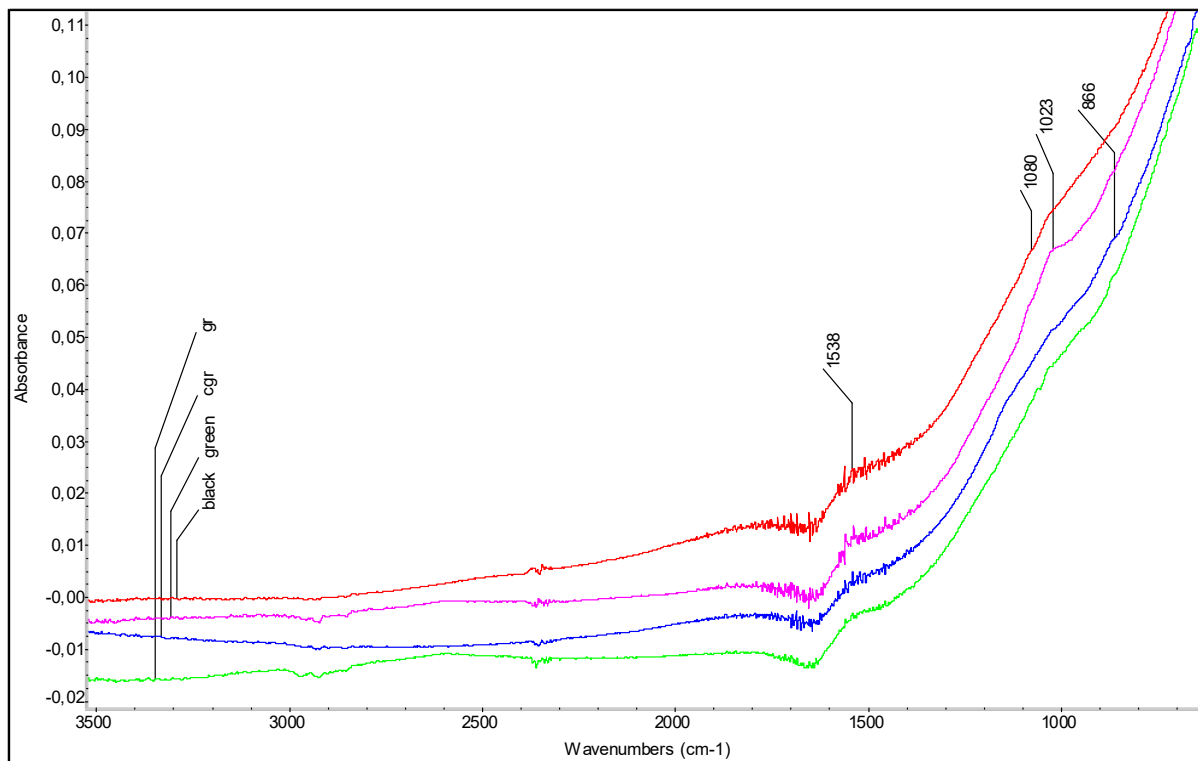
Při porovnání difraktogramů vzorků aktivovaných  $ZnCl_2$  a  $H_3PO_4$  (Obrázek 39) je vidět přítomnost rovin (002) i (100) u obou vzorků, což dokazuje přítomnost grafenu i grafitu. Z interpretace difraktogramu vyplývá, že míra uspořádanosti je nižší u vzorku aktivovaného  $H_3PO_4$ . U vzorku aktivovaného  $ZnCl_2$  je možné pozorovat vyšší míru uspořádanosti a zároveň difrakci sloučenin vzniklých reakcí aktivačního činidla –  $KCl$ ,  $NaCl$ ,  $ZnS$ .



Obrázek 39 Porovnání difraktogramů vzorků aktivovaných  $H_3PO_4$  a  $ZnCl_2$

## 9.6. Infračervená spektroskopie

Také toto měření proběhlo v Ústavu chemických procesů AV ČR. Vzorčky aktivované  $H_3PO_4$  (cgr) a  $ZnCl_2$  (gr) vypálené ve vakuu byly zkoumány společně se vzorky černého a zeleného čaje, které jsou v současné době analyzovány v rámci bakalářské práce na KMM (Obrázek 40). Výsledky jsou platné pro obě vstupní suroviny. [45]



Obrázek 40 Infračervené spektrum vzorků kávy a čaje

V oblasti kolem 3200 až 3600  $cm^{-1}$  není vidět pás valenční vibrace O-H vazby

V oblasti fingerprint vzorků u vlnočtů 1700-1760  $cm^{-1}$  nebyla vidět valenční C=O, což spolu s absencí O-H dokazuje nepřítomnost karboxylové skupiny. Kolem 1538  $cm^{-1}$  lze rozeznat dvojnou vazbu C=C, dále u nižších vlnočtů lze rozpoznat pouze vibrace a deformace C-O-C (1023 a 1080  $cm^{-1}$ ), a slabou deformaci C-C u 866  $cm^{-1}$ .

Tyto výsledky potvrzují přítomnost čistého uhlíku a dále pak přítomnost sloučenin uhlíku a kyslíku vázaného ve struktuře původních kávových zrn tvořených polysacharidy vycházejících ze základní stavební jednotky s chemickým vzorcem  $C_6H_{12}O_6$ .

## 9.7. Porozimetrie

Nejprve byly vzorky vysušeny při 105 °C a následně proběhlo měření vzorků metodou rtuťové porozimetrie a heliové pyknometrie v laboratořích Akademie věd ČR.

### 12.7.1 Heliová pyknometrie, rtuťová porozimetrie

Měření bylo provedeno na přístroji Accupyc II 1340 (výrobce Micromeritics, USA) a byla zjištěna skeletální hustota jednotlivých vzorků ( $\rho_{He}$ ).

Rtuťová porozimetrie byla provedena pomocí přístroje AUTOPORE III (výrobce Micromeritics, USA) a byla zjištěna zdánlivá hustota vzorků ( $\rho_{Hg}$ ) a distribuce pórů ve vzorcích.

Porozita byla vypočtena ze vztahu  $\varepsilon = 1 - (\rho_{Hg} / \rho_{He})$ .

Tabulka 5 Výsledky porozimetrie vzorků vypálených v inertní atmosféře N<sub>2</sub>

Vzorek	V <sub>intr</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	$\rho_{Hg}$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_{He}$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\varepsilon$ (-)
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /N <sub>2</sub>	1,38	0,48	1,71	0,72
ZnCl <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	1,38	0,46	1,90	0,76
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /vac.	1,31	0,49	1,70	0,71
ZnCl <sub>2</sub> /vac.	1,33	0,46	1,78	0,74

V<sub>intr</sub> - Specifický intruzní objem stanovený rtuťovou porozimetrií,  $\rho_{Hg}$  - Zdánlivá hustota stanovená rtuťovou porozimetrií,  $\rho_{He}$  - Skeletální hustota stanovená heliovou pyknometrií,  $\varepsilon$  - Porozita

Heliová pyknometrie k určení porozity byla interpretována pouze na vzorcích s kyselým aktivačním činidlem (Tabulka 5). Byl sledován především vliv kalcinační atmosféry na výslednou porozitu.

Z tabulky lze vyčíst, že kalcinační atmosféra nemá na porozitu zásadní vliv. Všechny vzorky vykazují porozitu přes 70 % a obdobnou skeletální hustotu (1,7-1,9 g/cm<sup>3</sup>).

Vzorky aktivované zásaditými činidly byly pro nepřesnost měření vlivem nedostatečného množství vzorku aktivovaného KOH z přehledu vyřazeny, avšak ověření jejich porozity by mohlo být pro další výzkum přínosné. Vzorek s aktivačním činidlem Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> dosahoval porozity 85 %, což v souvislosti s velkou průměrnou velikostí pórů (Tabulka 7) a velmi malou skeletální hustotou nabízí zajímavé možnosti uplatnění.

## 9.8. Velikost a distribuce pórů

Velikost pórů na povrchu aktivovaných vzorků (Tabulka 6) byla určena ze snímků struktury z SEM (Obrázek 41). Pro neaktivované vzorky byla velikost povrchových pórů určena dle měřítka na vstupních snímcích struktury (Obrázky 23, 24, 25, 26).

Tabulka 6 Mezní velikosti pórů před a po výpalu

vzorek	atmosféra	min. velikost pórů [μm]	max. velikost pórů [μm]
<b>KOH</b>	-	10	40
<b>soda</b>	-	10	30
<b>H3PO4</b>	-	20	50
<b>ZnCl2</b>	-	5	40
<b>coffee</b>	-	5	70
<b>Coffee-MW</b>	-	10	30
<b>KOH</b>	vakuum	3,051	8,685
<b>soda</b>	vakuum	5,119	20,330
<b>H3PO4</b>	vakuum	3,201	29,020
<b>KOH</b>	N2	2,168	38,170
<b>H3PO4</b>	N2	4,290	22,810
<b>ZnCl2</b>	N2	6,063	35,270

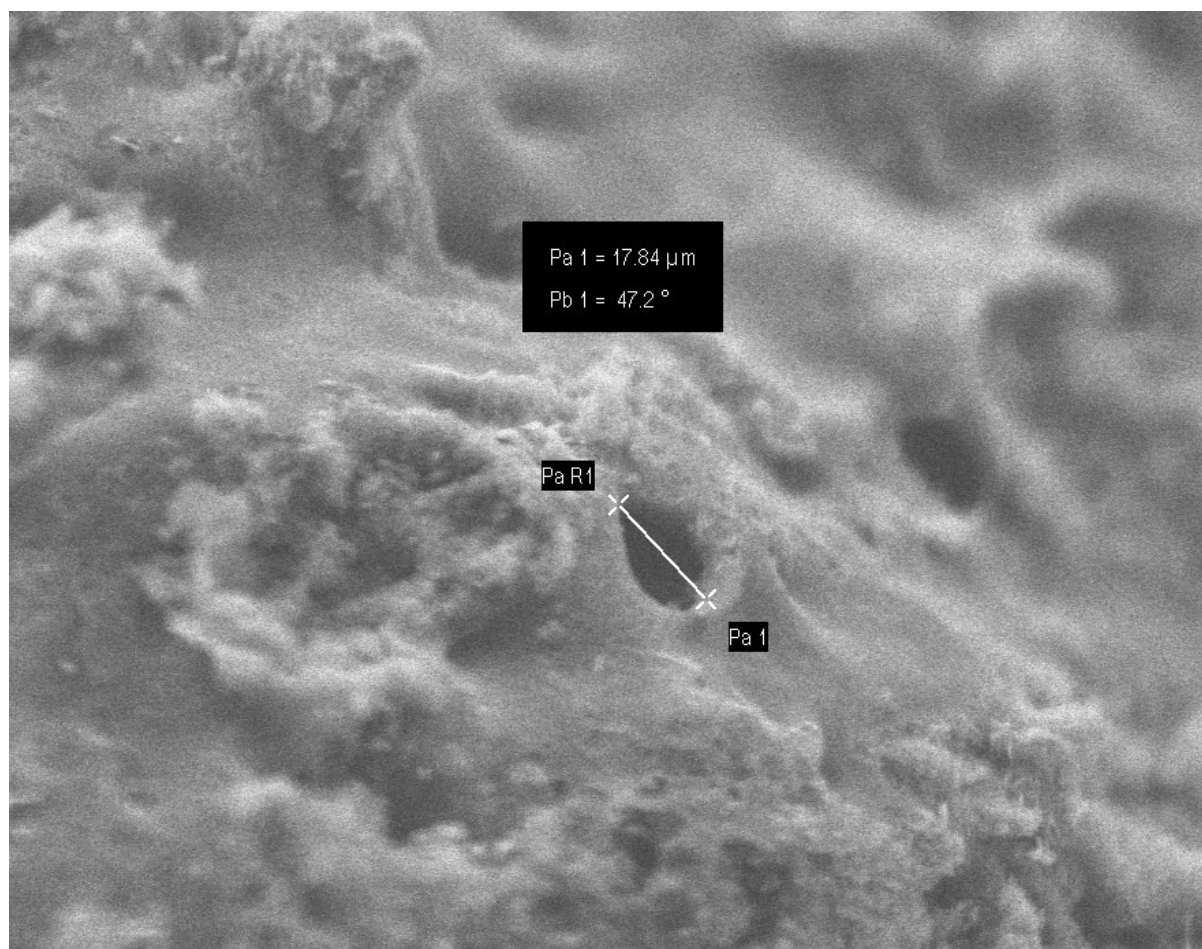
Vzorky vypalované ve vakuu vykazují širší spektrum velikostí pórů na povrchu částic. Informace o vnitřní porositě vzorků byla získána z výsledků rtuťové porozimetrie. Výsledky tohoto měření (Tabulka 6, Tabulka 7) dávají představu o velikosti pórů i distribuci pórů různé velikosti uvnitř částic (Obrázek 43). Nejmenší průměrné velikosti pórů dosahovaly vzorky aktivované kyselými činidly, jejichž průměrná velikost byla násobně menší než u vzorků aktivovaných zásaditými činidly. Absolutně nejmenší průměrné velikosti pórů pak dosahuje vzorek aktivovaný H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> a vypálený ve vakuu, těsně následovaný stejným vzorkem vypáleným pod dusíkem.

Velmi malé póry v povrchové vrstvě vykazoval při pozorování v SEM vzorek aktivovaný KOH, jehož struktura se lišila od ostatních vzorků. Tato struktura je vláknitá s malými póry na jednotlivých vlákních i mezi nimi (Obrázek 42). Tato struktura se při pozorování jeví jako velmi blízká tzv. sponge-like carbon (houbovitý uhlík). Přítomnosti malých pórů v tomto vzorku odpovídá i graf distribuce jejich velikosti (Obrázek 50 v příloze).

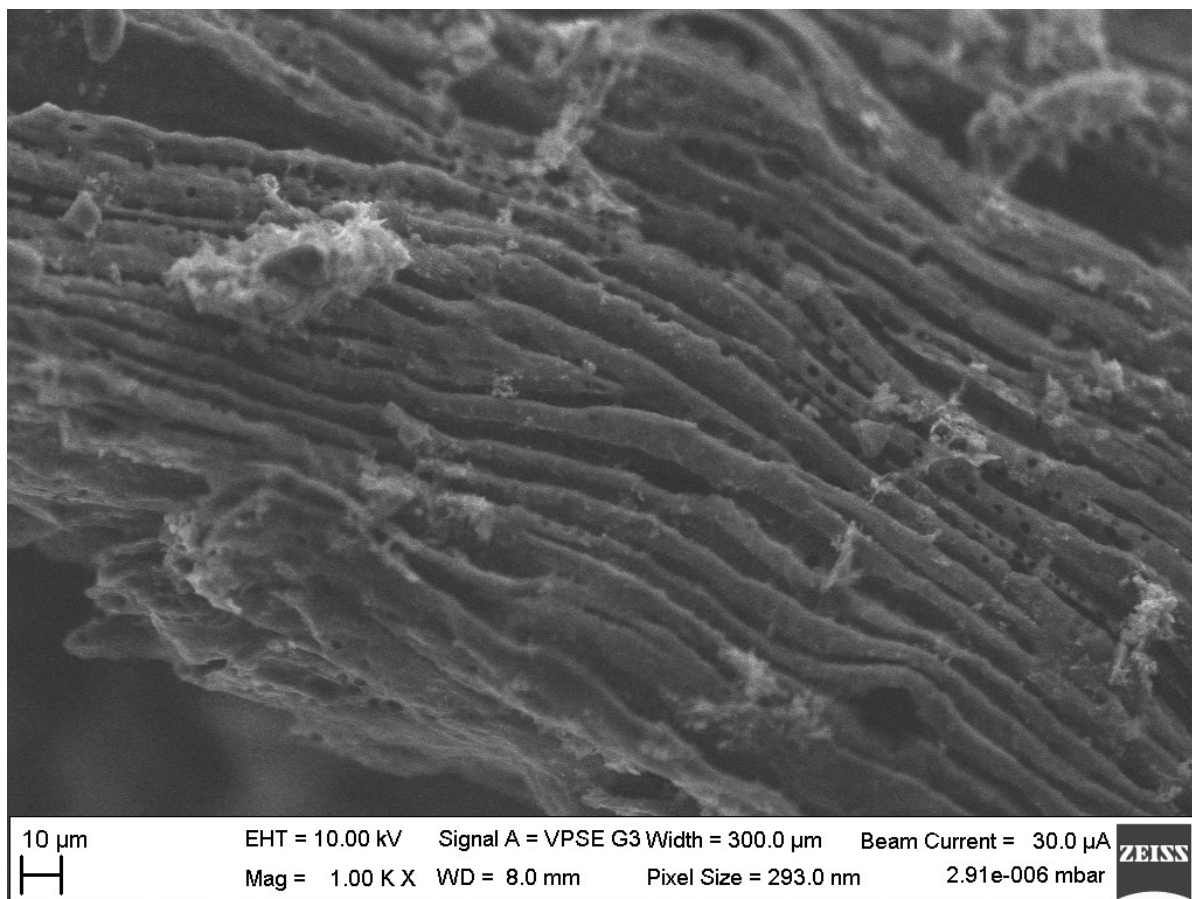
Z výsledků měření je také zřejmý vliv mikrovlnné aktivace na zrovnoměrnění velikosti povrchových pórů.

Tabulka 7 Velikost pórů stanovené rtuťovou porozimetrií

Vzorek	Atmosféra	Průměrná velikost póru [nm]
<b>KOH</b>	N2	590,8
<b>soda</b>	N2	459,0
<b>H3PO4</b>	N2	93,7
<b>ZnCl2</b>	N2	155,9
<b>H3PO4</b>	vakuum	87,4
<b>ZnCl2</b>	vakuum	112,9

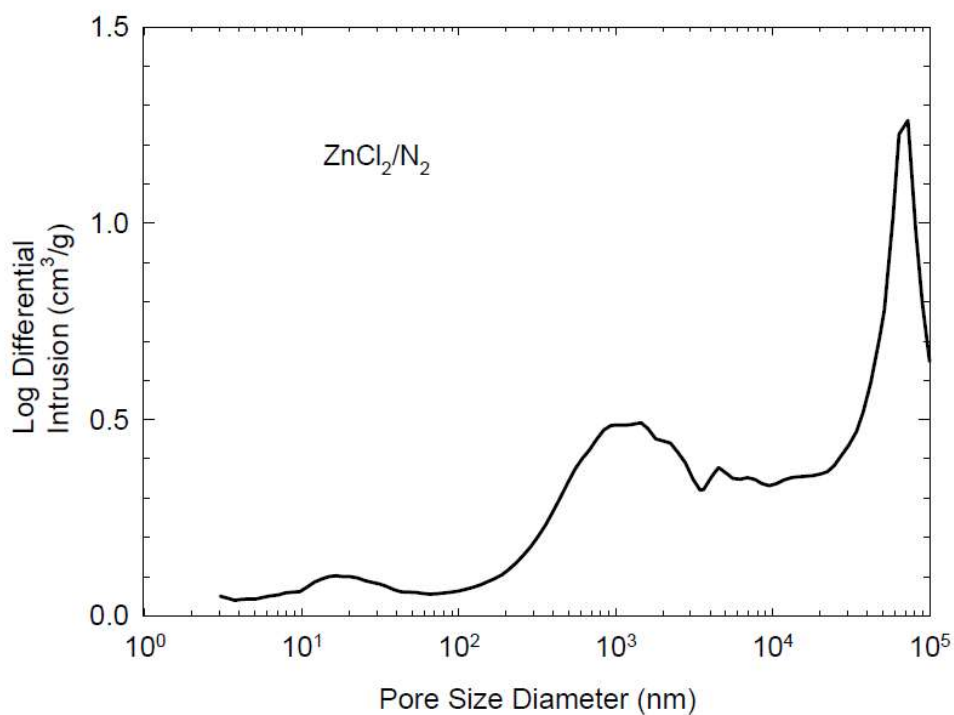


Obrázek 41 Měření velikosti pórů v SEM



Obrázek 42 Vlákenná struktura a vyřádkované velmi malé póry na vzorku aktivovaném KOH

Metodou rtuťové porozimetrie lze zjistit kromě velikosti pórů také jejich rozložení ve vzorku (Obrázek 43).



Obrázek 43 Graf distribuce velikosti pórů vzorku ZnCl<sub>2</sub> vypáleném v atmosféře N<sub>2</sub>

Po vyhodnocení grafů distribuce pórů v jednotlivých vzorcích byla zjištěna velká diverzita u jednotlivých vzorků. Vzorek aktivovaný KOH obsahuje velké množství pórů o velikosti  $10^5$  nm malý podíl pórů velikosti  $10^4$  a  $10^2$  nm.

Vzorek aktivovaný  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  neobsahoval téměř žádné póry malých rozměrů, zato velké množství pórů velikosti  $10^4$  a  $10^5$  nm a určitý podíl pórů  $10^3$  nm. Vzorky aktivované  $\text{H}_3\text{PO}_4$  dosahovaly v obou případech (kalcinované v atmosféře  $\text{N}_2$  i ve vakuu) velmi ostrých maxim v oblasti  $10^5$  nm, určitý podíl  $10^4$  nm a také podíl nejmenších pórů o velikosti  $10^1$  nm.

Vzorek aktivovaný  $\text{ZnCl}_2$  a kalcinovaný v atmosféře  $\text{N}_2$  obsahoval velký podíl pórů o velikosti  $10^5$  nm, dále i značné množství pórů o velikosti  $10^3$  nm a minimum pórů kolem  $10^1$  nm. Tentýž vzorek kalcinovaný ve vakuu obsahoval podobný poměr pórů velikosti  $10^5$  a  $10^3$  nm a malé množství pórů  $10^1$  nm.

Grafy distribuce velikostí pórů objasňují hodnoty průměrné velikosti pórů (Tabulka 7), která je výrazně menší než rozměry pórů na povrchu vzorku.



## 9.9. Test absorpce vzdušné vlhkosti

Kromě charakterizačních zkoušek a měření byl navíc proveden test absorpce vlhkosti samotného kávového lógru, který měl za úkol odhalit, zda vůbec, případně kolik vzdušné vlhkosti je lógr schopen absorbovat. Velké množství lógru bylo ponecháno několik týdnů v laboratoři v otevřené nádobě. Před zahájením pokusu bylo odebráno 5 různých vzorků, které byly zváženy. Následně se vzorky umístily do sušárny, kde setrvaly 24 hodin při teplotě 110 °C, aby došlo k vyvázání vzdušné vlhkosti. Po této době byly vzorky vyndány na vzduch, kde byly ponechány několik minut. Po vychladnutí byly vzorky převáženy a hodnoty zaznamenány do tabulky (Tabulka 8). Poté byly vzorky ponechány 24-48 hodin za vzduchu, znovu zváženy při pokojové teplotě (měření označená (c)) a opět vráceny do sušárny k dalšímu cyklu sušení, po kterém následovalo další převážení (měření označená (w)). Celý proces se opakoval čtyřikrát.

Tabulka 8 Hmotnosti jednotlivých vzorků před a po sušení

Vzorek	$m_0$ [g]	1	$\Delta m_0$ [%]	2 (c)	$\Delta m_0$ [%]	2 (w)	$\Delta m_1$ [%]	3 (c)	$\Delta m_0$ [%]	3 (w)	$\Delta m_1$ [%]	4 (c)	$\Delta m_0$ [%]	4 (w)	$\Delta m_1$ [%]
1	<b>3,60</b>	<b>3,37</b>	-6,39	<b>3,44</b>	1,94	<b>3,35</b>	-0,56	<b>3,47</b>	3,33	<b>3,35</b>	-0,56	<b>3,45</b>	2,78	<b>3,36</b>	-0,28
2	<b>4,21</b>	<b>4,00</b>	-4,99	<b>4,09</b>	2,14	<b>4,01</b>	0,24	<b>4,15</b>	3,33	<b>4,01</b>	0,24	<b>4,13</b>	2,85	<b>4,00</b>	0,00
3	<b>6,06</b>	<b>5,68</b>	-6,27	<b>5,82</b>	2,31	<b>5,67</b>	-0,17	<b>5,85</b>	2,97	<b>5,66</b>	-0,33	<b>5,77</b>	1,82	<b>5,66</b>	-0,33
4	<b>7,41</b>	<b>6,90</b>	-6,88	<b>7,06</b>	2,16	<b>6,90</b>	0,00	<b>7,10</b>	2,70	<b>6,87</b>	-0,40	<b>7,08</b>	2,83	<b>6,86</b>	-0,54
5	<b>5,62</b>	<b>5,24</b>	-6,76	<b>5,39</b>	2,67	<b>5,25</b>	0,18	<b>5,41</b>	2,85	<b>5,23</b>	-0,18	<b>5,39</b>	2,85	<b>5,25</b>	0,18

Z tabulky je patrné, že k největšímu úbytku hmotnosti došlo po prvním vysušení, kterému předcházela dlouhodobá přítomnost vzorků v laboratorních podmínkách. Při následujících cyklech vždy vzorek během pobytu v laboratoři absorboval vlhkost odpovídající 2-3 % své původní hmotnosti ( $\Delta m_0$ ) a po vysušení se hmotnost opět blížila hodnotám po prvním sušení ( $\Delta m_1$ ). Výsledky tohoto pokusu dokazují, že i samotný lógr bez aktivčního činidla je schopen opakovaně absorbovat do svých pórů cizí molekuly. S ohledem na výsledky dalších měření existuje předpoklad, že aktivované a vypálené vzorky budou mít jímací schopnost zdatně vyšší a budou schopny zachytit menší částice.

## 10. Diskuze výsledků

V laboratoři byly připraveny vzorky kávového lógru, které prošly procesem chemicko-fyzikální aktivace za pomoci chemických činidel a ohřevu v mikrovlnné troubě. Poté byly vzorky karbonizovány v inertní atmosféře dusíku nebo vakua a následovala charakterizace výsledných produktů.

Při vizuálním pozorování byl patrný vliv mikrovln na strukturu a rozložení pórů ve vzorku, chemicko-fyzikální aktivace napomohla vzniku menších pórů uvnitř vzorku.

Termogravimetrie teploty rozkladu jednotlivých složek vstupní suroviny včetně chemických činidel zjištěných v literatuře. Měření dává zároveň přibližnou představu množství vzniklého produktu po kalcinaci.

Po kalcinaci následovala charakterizace vzniklých produktů. Nejprve došlo k vizuálnímu pozorování, kdy byla zkoumána změna barvy vzorků mezi aktivací a kalcinací. Veškeré vzorky získaly během kalcinace tmavou barvu, což svědčí o velkém podílu uhlíku v produktu.

Ramanova spektroskopie prokázala přítomnost amorfní i hexagonální struktury uhlíku u všech vzorků. Vzorky, u kterých byla použita zásaditá činidla obsahovaly větší podíl hexagonálního uhlíku. Naopak při použití kyselých aktivačních činidel obsahuje výsledný produkt více amorfního uhlíku.

EDX spektroskopie určila chemické složení produktů a podíl jednotlivých prvků ve vzorku. Největší část všech vzorků tvořil uhlík. Dále byly přítomny prvky aktivačních činidel a stopové prvky z rostlinné hmoty. Vzorky aktivované kyselými činidly vykazovaly mírně vyšší podíl uhlíku.

Při rentgenové fotoelektronové spektroskopii byly charakterizovány chemické vazby přítomné mezi různými atomy vzorků. Důraz byl kladen zejména na vazby uhlíku s dalšími prvky. Ve vzorcích byly nalezeny jak uhlíkaté řetězce C-C, tak vazby uhlíku s vodíkem C-H a několik vazeb uhlíku s kyslíkem, konkrétně C-OH, C-O-C, C=O, O-C=O a C-O. Dále byly přítomny vazby kyslíku a prvků činidel. Pro podporu charakterizace přítomnosti uhlíku byla využita také Augerova spektra. Povrchová stechiometrie vzorků, která byla analyzována v rámci XPS odpovídá výsledkům získaným EDX spektroskopii.

Rentgenová difrakční analýza provedená na dvou vzorcích kalcinovaných ve vakuu potvrdila přítomnosti amorfního i hexagonálního uhlíku ve struktuře obou vzorků. Dle výsledků měření vykazuje vzorek s aktivačním činidlem  $ZnCl_2$  vyšší míru uspořádanosti než při použití  $H_3PO_4$ , zároveň však tvoří další krystalické sloučeniny s jinými prvky vzorku.

Infračervená spektroskopie ověřila přítomnost vazeb ve vzorcích kalcinovaných pod vakuem. Výsledky dokázaly nepřítomnost karboxylové skupiny -COOH, přítomnost jednoduché C-C a dvojně vazby C=C a vazbu C-O-C.

Heliová pyknometrie potvrdila vysokou porozitu vzorků, přes 70 %. Zároveň nebyl potvrzen výraznější vliv kalcinační atmosféry na výslednou porozitu vzorku.

Dle snímků pořízených v SEM bylo možné určit velikost povrchových pórů jednotlivých vzorků. Z výsledků vyplývá, že samotná mikrovlnná aktivace má vliv na velikost povrchových pórů a použití chemických činidel zmenšuje velikost pórů a napomáhá výstavbě vnitřní struktury. **Nejmenší průměrné velikosti pórů dosahují vzorky aktivované kyselými činidly, které vykazují i podíl pórů o velikosti desítek nanometrů. Vzorky aktivované zásaditými činidly mají průměrnou velikost pórů výrazně vyšší, obsahují minimum malých pórů.**

Na závěr byl proveden test absorpce vzdušné vlhkosti, kdy bylo prokázáno, že samotný kávový lógr bez aktivace je po vysušení schopen opakovaně jímat vzdušnou vlhkost, což poskytuje možnost využít produkty vzniklé z kávového lógru jako sorpční prvky, např. jednoduché filtry, bez výrazných úprav. Vzhledem k výsledkům experimentu lze uvažovat o využití mikrovlnně aktivovaného kávového lógru, případně vzniklého porézního uhlíkového produktu k sorpci i velmi malých částic.

## 11. Závěr

Vzhledem k celosvětové snaze o recyklaci a využívání odpadních materiálů se izolace uhlíku z kávové sedliny jeví jako jedna ze slibných variant. Ve prospěch tohoto experimentu mluví snadná dostupnost a nízká cena vstupního materiálu, celosvětové rozšíření kávové sedliny ve světě, výsledky prvních studií využití lignocelulóзовých materiálů, snadná proveditelnost experimentu a možnost jednoznačné interpretace výsledků měření.

Experimentální část práce potvrdila očekávání vzniklá na základě provedených literárních rešerší. Měření prokázala přítomnost porézního uhlíku ve vzniklém produktu a při jeho charakterizaci byla dokázána přítomnost amorfni i krystalické struktury. Výsledky experimentu, celkové i dílčích měření, dokazují možnosti přípravy porézního uhlíku z kávových zrn a zároveň poskytují prostor pro navazující výzkumy v tomto směru.

Nejvýznamnějším zjištěním vyplývajícím z výsledků je vliv použití mikrovlnné aktivity a chemických činidel na velikost a výstavbu porézní struktury. Významný je zejména vliv povahy činidel na vznik vysoce porézního sorbentu s velmi malým rozměrem pórů.

## 13 Zdroje

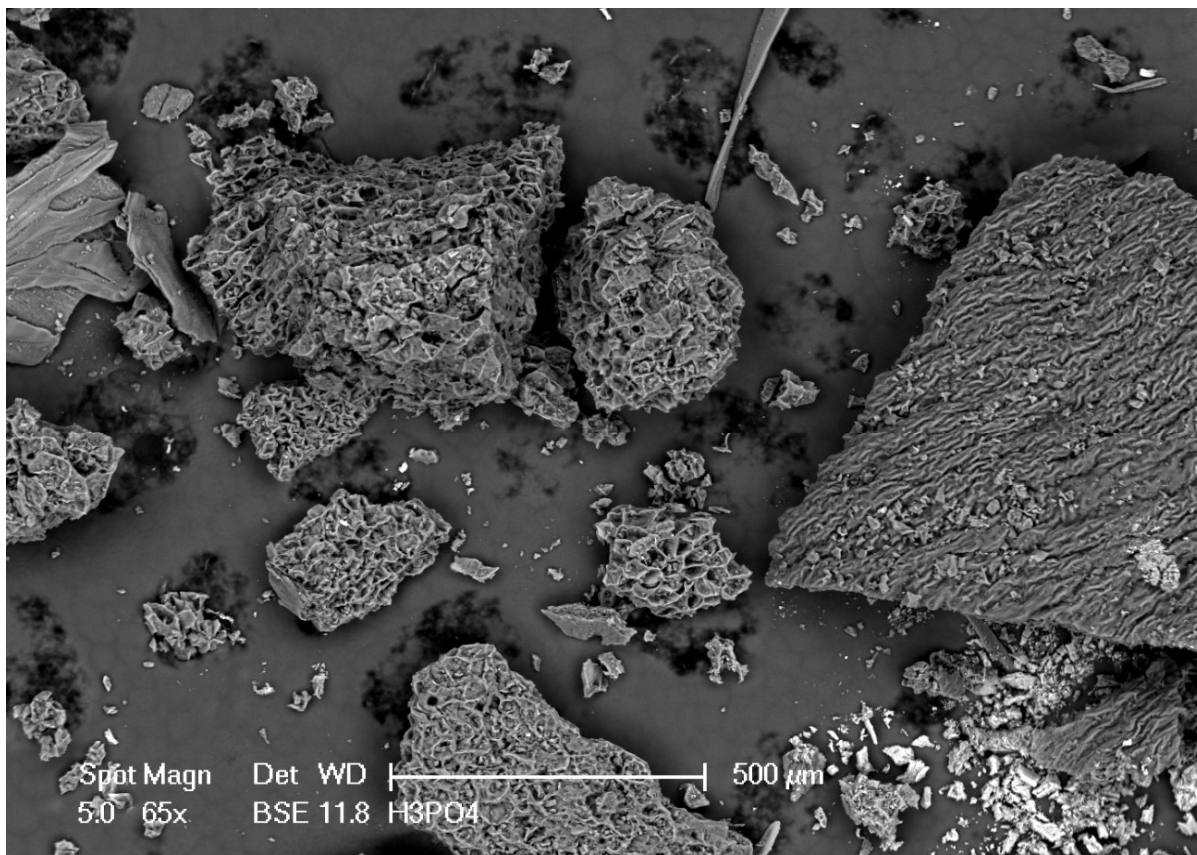
- [1] Úvodní strana webových stránek vid. online [15. 10. 2019], dostupné online z: <https://www.trideniodpadu.cz/uvod>
- [2] Časopis BIOM 2/2015, vid. online [17. 10. 2019], dostupné online z: [https://biom.cz/upload/6e01d6d4c4835ec93cda508772f3bf6e/casopis\\_biom\\_2015\\_02\\_v2\\_web.pdf](https://biom.cz/upload/6e01d6d4c4835ec93cda508772f3bf6e/casopis_biom_2015_02_v2_web.pdf)
- [3] VÝSLEDKY TRÍDĚNÍ A RECYKLACE ODPADU ZA ROK 2018, vid. online [18. 10. 2019], dostupné online z: <https://www.samosebou.cz/2019/05/26/vysledky-trideni-a-recyklace-odpadu-za-rok-2018/>
- [4] OSN, Fakta o znečištění moří a oceánů, vid. online [18. 10. 2019], dostupné online z: <https://www.osn.cz/fakta-o-znecistenim-mori-a-oceanu/>
- [5] Jenom recyklace nás nespasí, vid. online [21. 10. 2019], dostupné online z: <https://ekolist.cz/cz/publicistika/rozhovory/jenom-recyklace-nas-nespasi-nevyhneme-se-nutnosti-odpady-spalovat-rika-martin-drozd>
- [6] Bionafta - Hoření glycerinového vedlejšího produktu, vid. online [22. 10. 2019], dostupné online z: <http://www.airproducts.cz/Industries/Energy/Bioenergy/Biodiesel/product-list/combustion-of-glycerol-byproduct-biodiesel.aspx?itmId=1E05373EC7F541D5B797341BEF9BB861>
- [7] Ve využívání bioodpadu Česko pokulhává, i když se čísla zlepšují, vid. online [27. 10. 2019], dostupné online z: <https://euractiv.cz/section/energetika/news/ve-vyuzivani-bioodpadu-cesko-pokulhava-i-kdyz-se-cisla-zlepsuji/>
- [8] Úvodní strana webových stránek Biometan – jak nastavit podporu, aby byl nastartován zdravý rozvoj?, vid. online [27. 10. 2019], dostupné online z: <https://incien.org/tag/odpad-zdrojem/>
- [9] Ekologické jednorázové biologicky rozložitelné kukuřičné škrabkové přístroje, vid. online [30. 10. 2019], dostupné online z: <http://cz.dxcutlery-ar.com/biodegradable-cutlery/eco-friendly-disposable-biodegradable-corn.html>
- [10] Kukuřičný škrab aneb PLA, vid. online [31. 10. 2019], dostupné online z: <https://www.gastro-obaly.cz/bio-materialy/kukuricny-skrob>
- [11] Informace o bioplastu PLA, vid. online [31. 10. 2019], dostupné online z: <https://www.eko-plasty.cz/bioplasty-pla/>
- [12] Káva a její historie, vid. online [31. 10. 2019], dostupné online z: <https://www.vybor-nakava.cz/2011/kava-a-jeji-historie/>
- [13] Káva, vid. online [31. 10. 2019], dostupné online z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/K%C3%A1va>
- [14] Berlínská společnost vyrábí z kávové sedliny znovupoužitelné kelímky, vid. online [31. 10. 2019], dostupné online z: <http://www.spolecenskaodpovednostfirem.cz/obsah/1157/berlinska-spolecnost-vyrabi-z-kavove-sedliny-znovupouzitelne-kelimky/>
- [15] Netradiční využití kávové sedliny, vid. online [31. 10. 2019], dostupné online z: <https://bydleni.instory.cz/772-netradicni-vyuziti-kavove-sedliny.html>
- [16] Pěstování jedlých hub na kávové sedlině, vid. online [31. 10. 2019], dostupné online z: <http://www.gate2biotech.cz/pestovani-jedlych-hub-na-kavove-sedline/>

- [17] 20 možností, jak využít kávovou sedlinu, vid. online [31. 10. 2019], dostupné online z: <https://bylinkydnes.cz/20-moznosti-jak-vyuzit-kavovou-sedlinu/>
- [18] Londýnské autobusy budou jezdit na kávu. Pokusí se tím snížit emise, vid. online [5. 11. 2019], dostupné online z: [https://www.idnes.cz/zpravy/zahranicni/autobusy-kava-londyn-ekologie-bipalivo.A171120\\_154239\\_zahranicni\\_linv](https://www.idnes.cz/zpravy/zahranicni/autobusy-kava-londyn-ekologie-bipalivo.A171120_154239_zahranicni_linv)
- [19] Londýnske autobusy bude poháňat' netradičné palivo. Použitá káva, vid. online [5. 11. 2019], dostupné online z: <https://www.odpady-portal.sk/Dokument/103845/londynske-autobusy-bude-pohanat-netradicne-palivo-pouzita-kava.aspx>
- [20] Londýnské autobusy pojedou na kávu. Na nápad extrahovat olej ze sedliny přišel anglický start-up, vid. online [5. 11. 2019], dostupné online z: <https://magazin.aktualne.cz/londynske-autobusy-pojedou-na-kavu-na-napad-extrahovat-olej/r~117e5fb4ce9f11e79704ac1f6b220ee8/>
- [21] Využití odpadních materiálů na bázi lignocelulózy jako suroviny pro výrobu bioetanolu, vid. online [10. 11. 2019], dostupné online z: <https://biom.cz/cz/odborne-clanky/vyuziti-odpadnich-materialu-na-bazi-lignocelulozy-jako-suroviny-pro-vyrobu-bioetanolu>
- [22] Význam půdních mikroorganismů pro produkční a mimoprodukční funkce půdy, vid. online [10. 11. 2019], dostupné online z: [http://web2.mendelu.cz/af\\_291\\_projekty2/vseo/print.php?page=4009&typ=html](http://web2.mendelu.cz/af_291_projekty2/vseo/print.php?page=4009&typ=html)
- [23] Řezníčková J., ANAEROBNÍ DEGRADACE ROSTLINNÉHO MATERIÁLU S VYSOKÝM OBSAHEM LIGNINU A JEJÍ VYUŽITÍ PŘI BIOPLYNOVÝCH TRANSFORMACÍCH, Bakalářská práce, Brno 2018, vid. online [10. 11. 2019], dostupné online z: <https://is.muni.cz/th/eyjsjf/Reznickova.pdf>
- [24] Chemical structure of lignin, vid. online [10. 11. 2019], dostupné online z: [https://www.researchgate.net/figure/Chemical-structure-of-lignin\\_fig1\\_323923688](https://www.researchgate.net/figure/Chemical-structure-of-lignin_fig1_323923688)
- [25] FyzWeb – Článek: Co se s látkou při žehlení děje, vid. online [10. 11. 2019], dostupné online z: [http://fyzweb.cz/clanky/index.php?id=45&id\\_casti=22](http://fyzweb.cz/clanky/index.php?id=45&id_casti=22)
- [26] Grafit vid. online [15. 11. 2019], dostupné online z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Grafit>
- [27] Raman and Surface-Enhanced Raman Spectroscopy, vid. online [15. 11. 2019], dostupné online z: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical\\_Chemistry/Book%3A\\_Physical\\_Methods\\_in\\_Chemistry\\_and\\_Nano\\_Science\\_\(Barron\)/04%3A\\_Chemical\\_Specialization/04.3%3A\\_Raman\\_Spectroscopy](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Book%3A_Physical_Methods_in_Chemistry_and_Nano_Science_(Barron)/04%3A_Chemical_Specialization/04.3%3A_Raman_Spectroscopy)
- [28] Infračervená spektroskopie, vid. online [15. 11. 2019], dostupné online z: [https://fch.upol.cz/skripta/zfcm/ir/ir\\_teorie.htm](https://fch.upol.cz/skripta/zfcm/ir/ir_teorie.htm)
- [29] Rentgenová difrakce, podklady ke studiu TU Liberec, vid. online [15. 11. 2019], dostupné online z: <https://nanoed.tul.cz/mod/resource/view>
- [30] Weiss Z., Simha-Martynková G., Šustai O.: Nanostruktura uhlíkatých materiálů. VŠB-Technická univerzita Ostrava 2005. ISBN 80-7329-083-9.
- [31] Alnassar F. A.: Preparation and Characterization of Activated Carbon from Coffee Wastes. vid. online (15.12.2019), dostupné online z: <https://units.imamu.edu.sa/colleges/science/Admission/SiteAssets/Lists/LinksDescription/AllItems/PREPARATION%20AND%20CHARACTERIZATION%20OF%20ACTIVATED%20CARBON%20FROM%20COFFEE%20WASTES%20%D8%A7%D9%84%D9%86%D8%B3%D8%AE%D8%A9%20%D8%A7%D9%84%D8%A3%D8%AE%D9%8A%D8%B1%D8%A9.pdf>

- [32] Aznar J. S.: Characterization of activated carbon produced from coffee residues by chemical and physical activation, vid. online (15.12.2019), dostupné z: <http://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:414291/FULLTEXT01.pdf>
- [33] Park M. H. et al.: Waste coffee grounds-derived nanoporous carbon nanosheets for supercapacitors. Carbon Letters 19, 66-71 (2016).
- [34] Pozitivní kofein, vid. online [30. 11. 2019], dostupné online z: <https://www.akademion.cz/Article/Detail?name=Pozitivni%20kofein&source=1112>
- [35] Grafen, vid. online [21. 4. 2020], dostupné online z: <https://www.webchemie.cz/grafen.html>
- [35] Čistý grafen vykazuje silnou fotoodezvu, vid. online [27. 4. 2020], dostupné online z: <https://sciencemag.cz/cisty-grafen-vykazuje-silnou-fotoodezvu/>
- [36] EDS, vid. online [17. 3. 2020], dostupné online z: <http://enpedie.cz/wiki/EDS>
- [37] Fotoelektronová spektroskopie, vid. online [18. 3. 2020], dostupné online z: [https://cs.wikipedia.org/wiki/Fotoelektronov%C3%A1\\_spektroskopie](https://cs.wikipedia.org/wiki/Fotoelektronov%C3%A1_spektroskopie)
- [38] Augerův jev, vid. online [15. 3. 2020], dostupné online z: [https://cs.wikipedia.org/wiki/Auger%C5%AFv\\_jev](https://cs.wikipedia.org/wiki/Auger%C5%AFv_jev)
- [39] Metal–organic framework, vid. online (24. 3. 2020) dostupné z: [https://en.wikipedia.org/wiki/Metal%E2%80%93organic\\_framework](https://en.wikipedia.org/wiki/Metal%E2%80%93organic_framework)
- [40] Rtuťová porozimetrie Michal Dudák, Marek Václavík, vid. online (24. 3. 2020) dostupné z: <https://fchi.vscht.cz/files/uzel/0010367/RP.pdf?redirected>
- [41] Pyknometrické stanovení hustoty tuhých látek (Český lékopis 1998), vid. online (24. 3. 2020) dostupné z: [http://www.lekopis.cz/Kap\\_2\\_9\\_23.htm](http://www.lekopis.cz/Kap_2_9_23.htm)
- [42] Aktivní uhlí, vid. online (13. 6. 2020) dostupné z: [https://cs.wikipedia.org/wiki/Aktivn%C3%AD\\_uhl%C3%AD](https://cs.wikipedia.org/wiki/Aktivn%C3%AD_uhl%C3%AD)
- [43] Amorfní uhlík, vid. online (13. 6. 2020) dostupné z: [https://cs.wikipedia.org/wiki/Amorfn%C3%AD\\_uhl%C3%ADk](https://cs.wikipedia.org/wiki/Amorfn%C3%AD_uhl%C3%ADk)
- [44] Production, Composition, and Application of Coffee and Its Industrial Residues, vid. online (13. 6. 2020) dostupné z: [https://www.researchgate.net/publication/225402675\\_Production\\_Composition\\_and\\_Application\\_of\\_Coffee\\_and\\_Its\\_Industrial\\_Residues](https://www.researchgate.net/publication/225402675_Production_Composition_and_Application_of_Coffee_and_Its_Industrial_Residues)
- [45] JANKOVÁ M., osobní sdělení; BAKALÁŘSKÁ PRÁCE, ZČU FST 2020

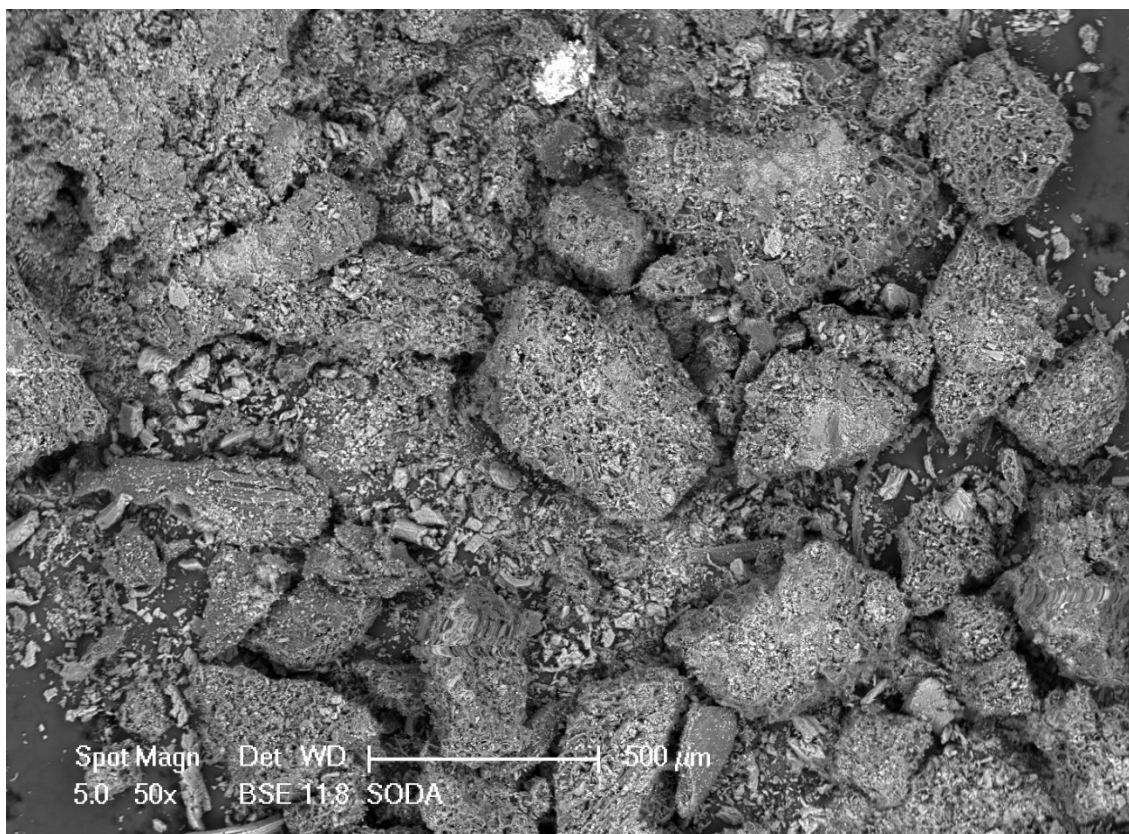
## 13. Přílohová část

### 13.1. Příloha 1: Fotografie SEM

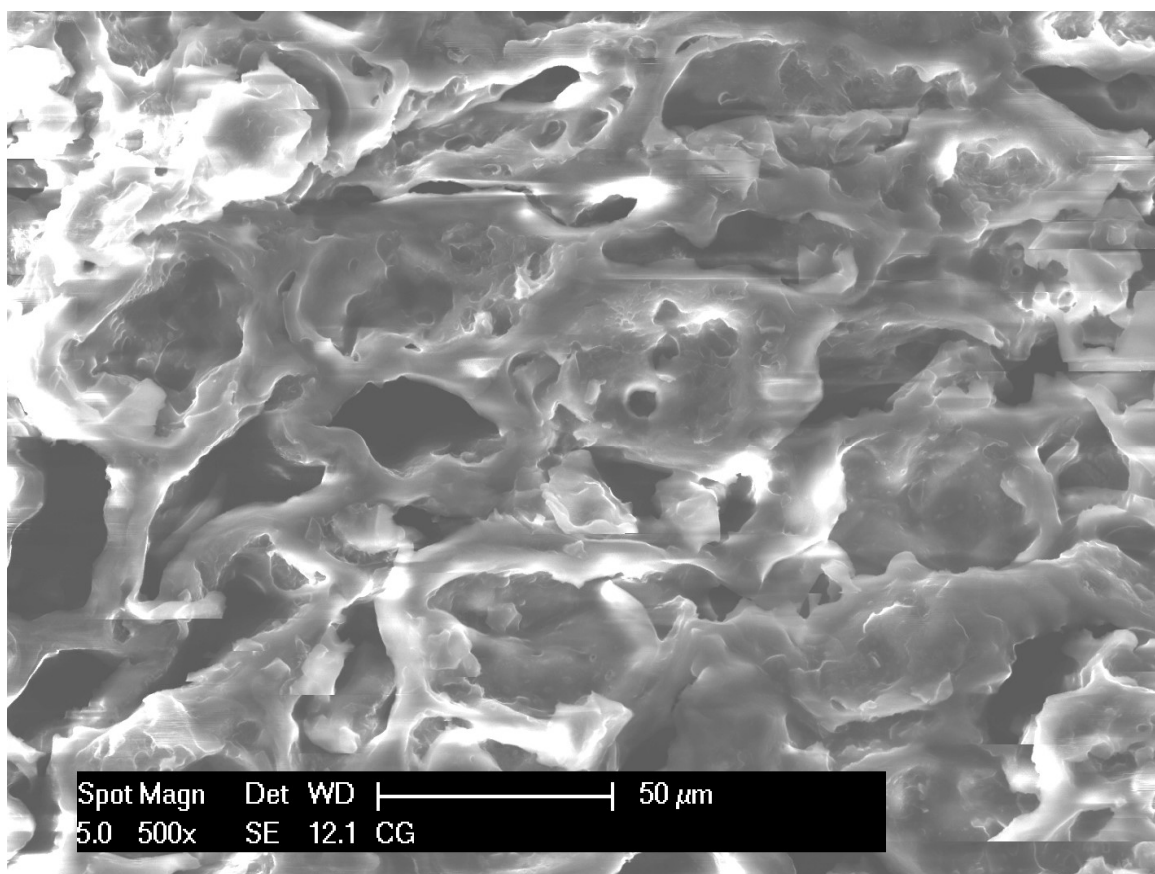


Obrázek 44 Vzorek aktivovaný  $H_3PO_4$  (pozorováno v elektronovém mikroskopu, zvětšeno 50x)

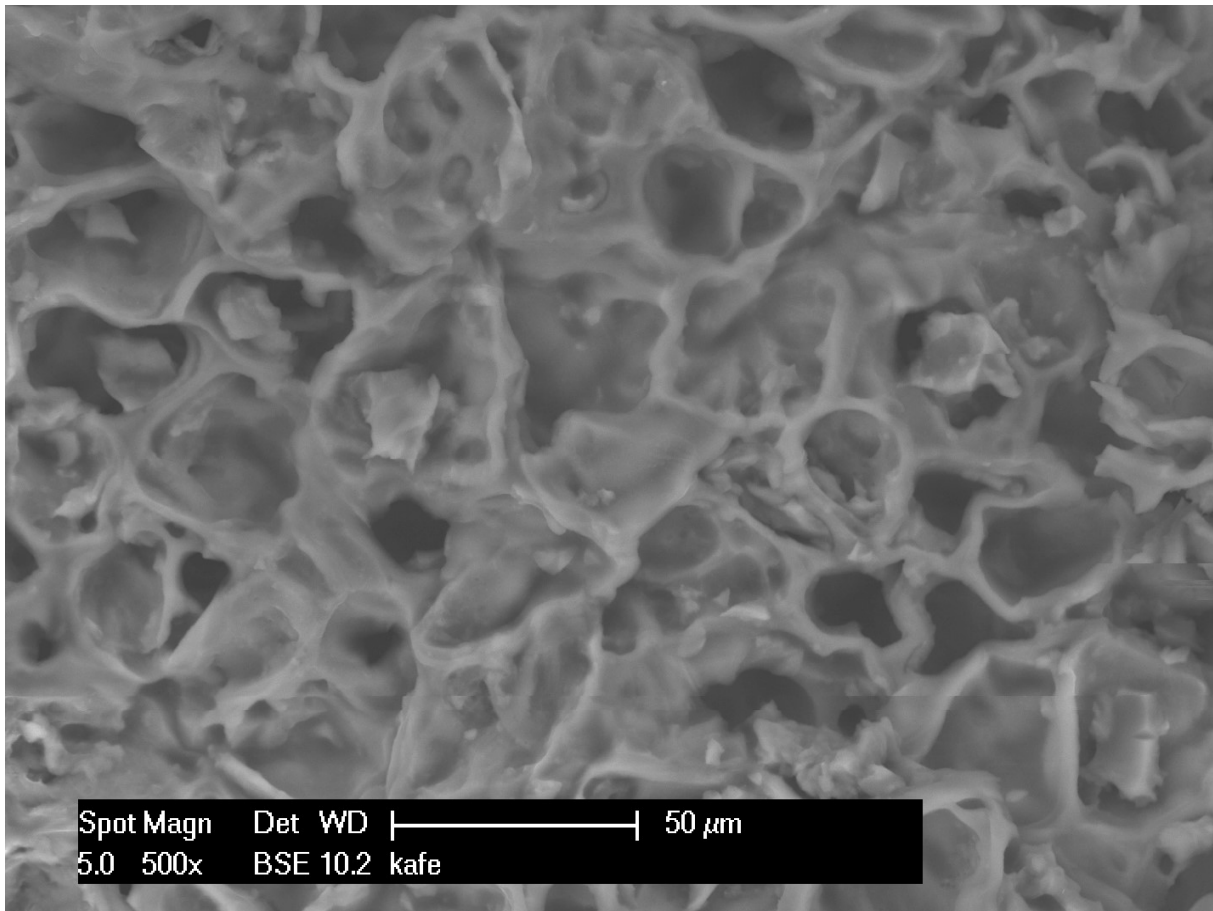




Obrázek 45 Vzorek aktivovaný  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (pozorováno v elektronovém mikroskopu, zvětšeno 50x)

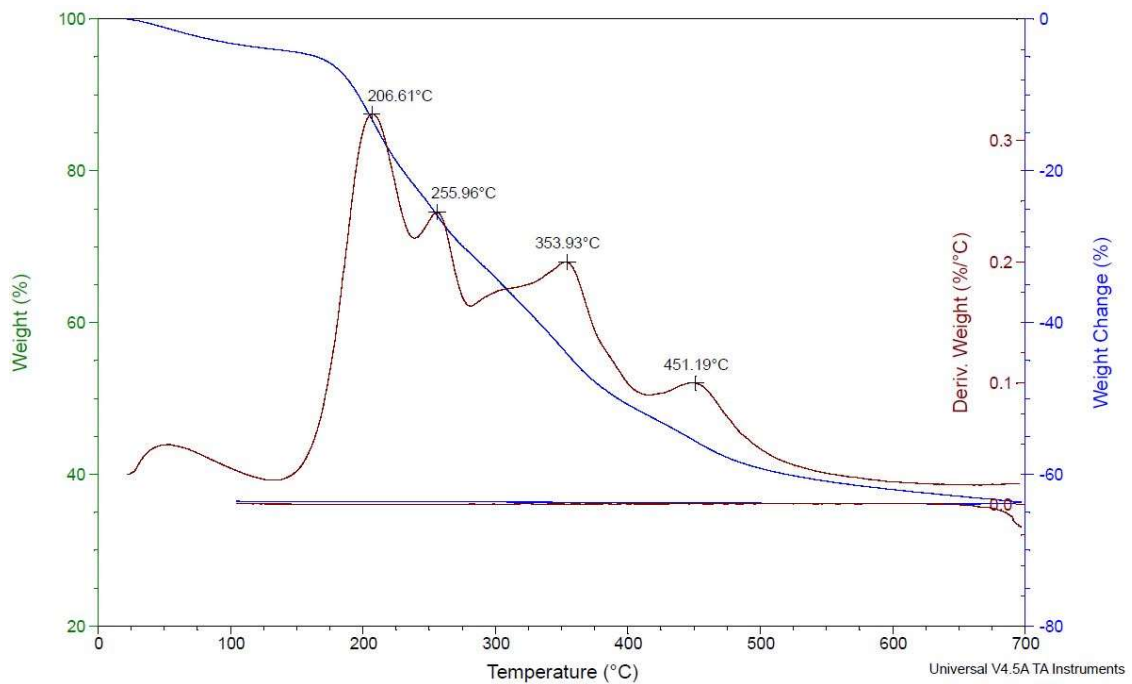


Obrázek 46 Detail porézní struktury referenčního vzorku – lóg

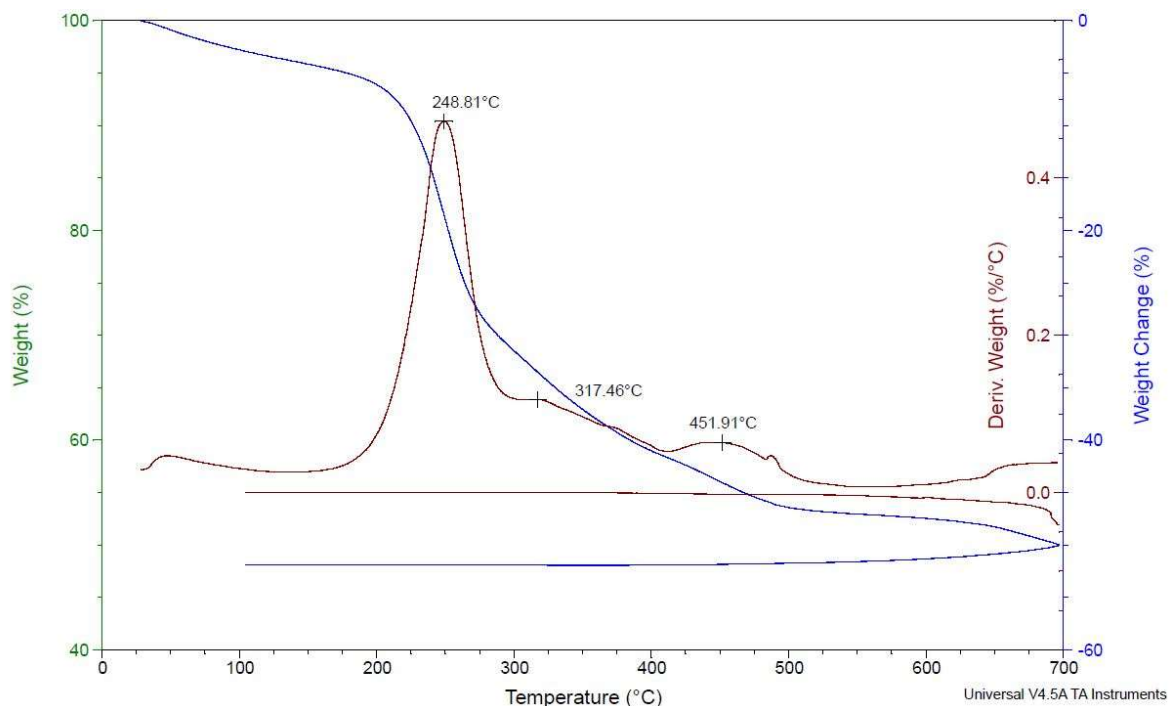


Obrázek 47 Detail porézní struktury referenčního vzorku – lógr po aktivaci v mikrovlnné troubě

### 13.2. Příloha 2: Křivky termogravimetrie

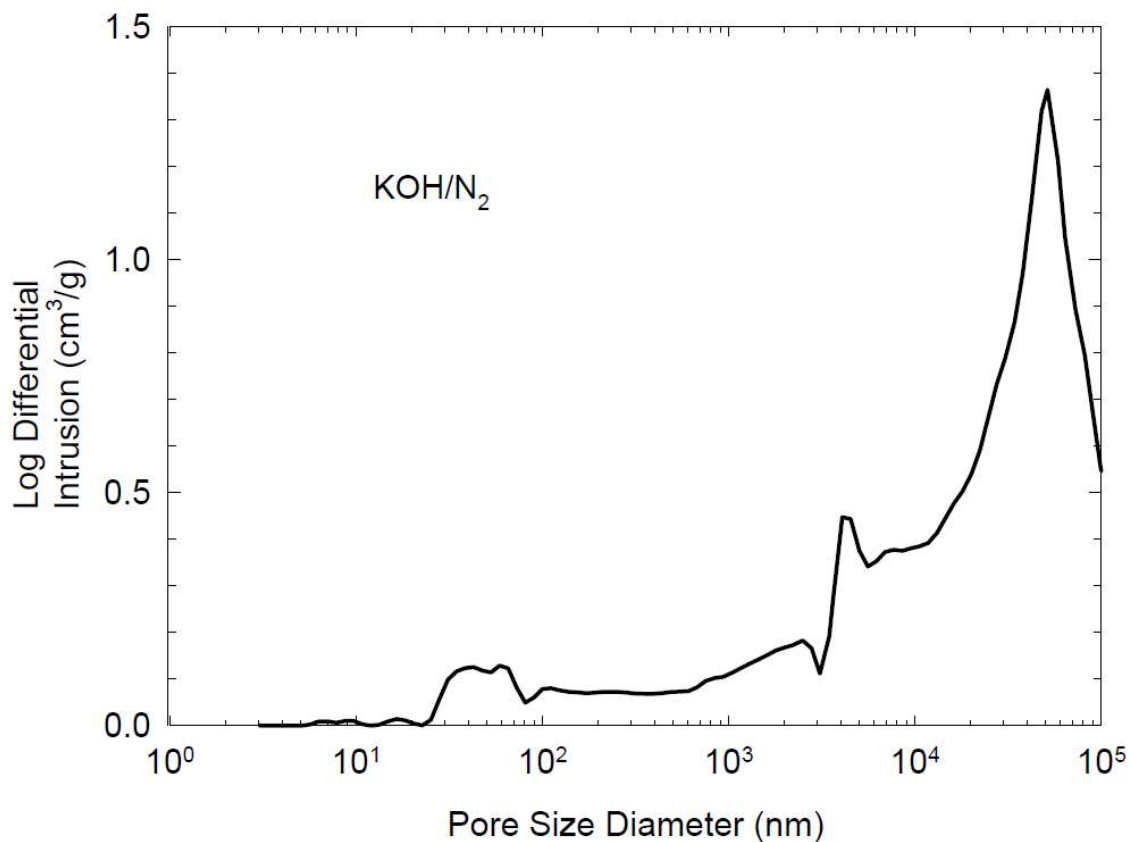


Obrázek 48 Tg-křivka vzorku  $H_3PO_4$

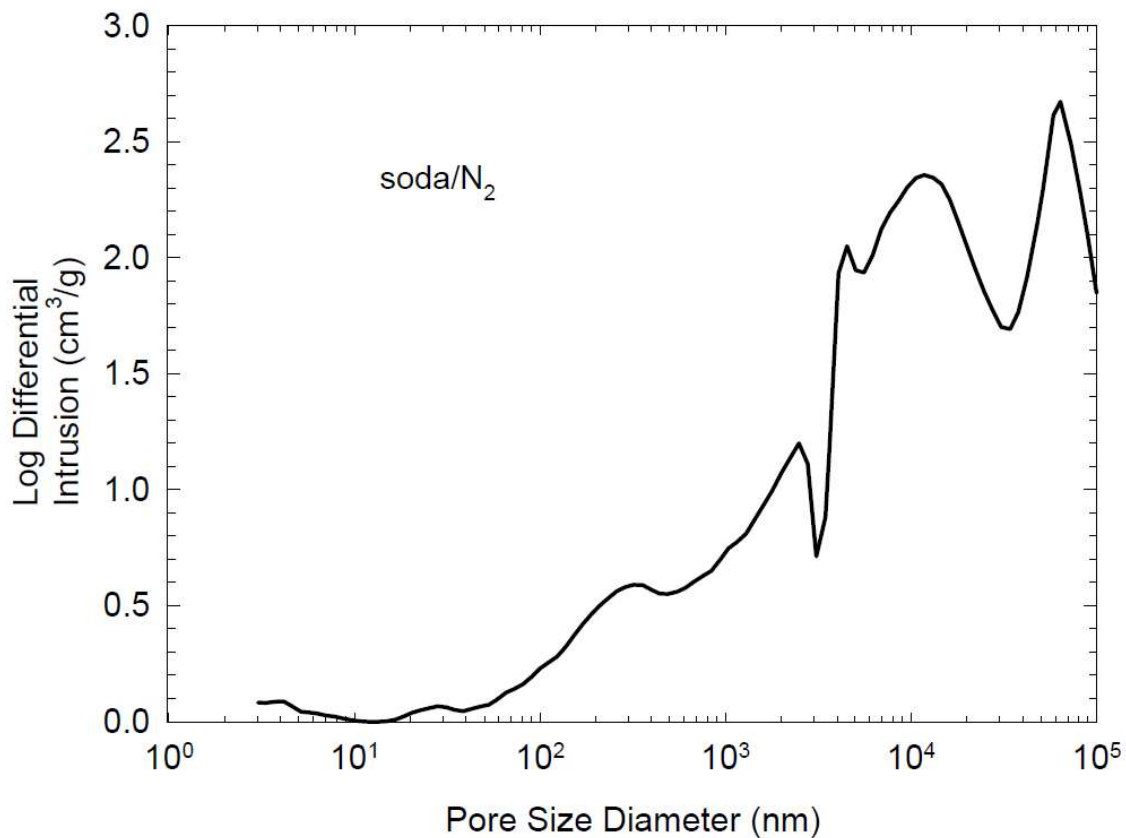


Obrázek 49 Tg-křivka vzorku  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

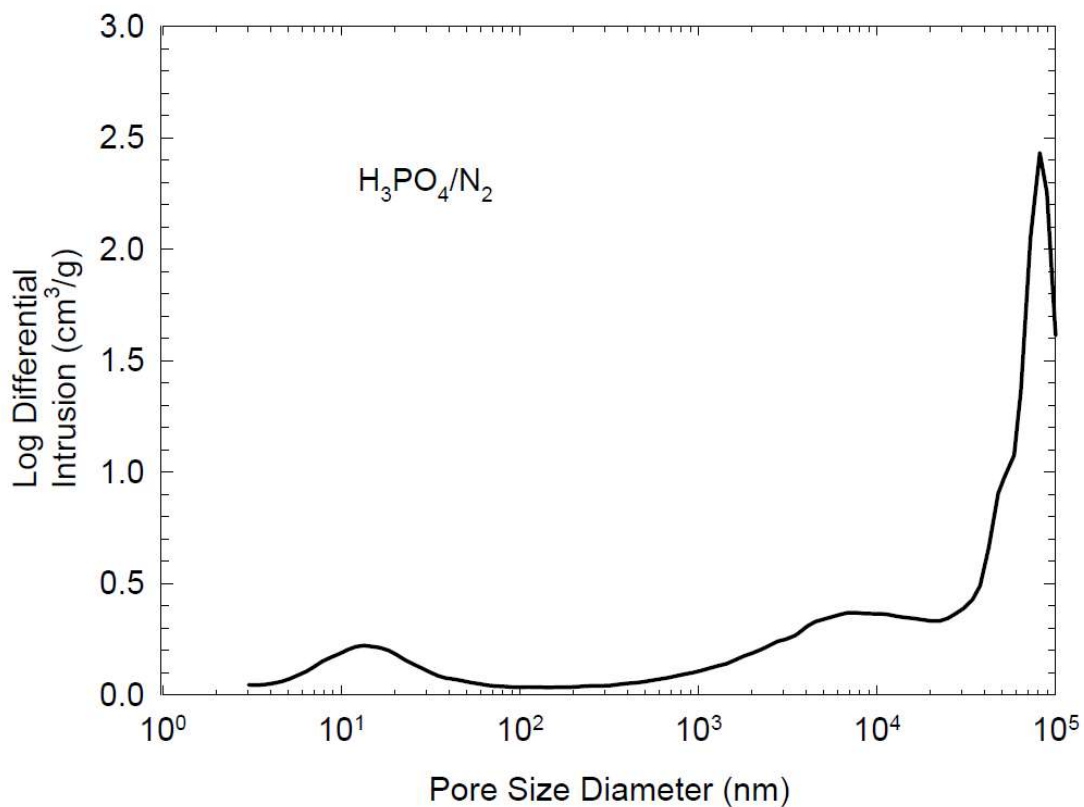
### 13.3. Příloha 3: Grafy distribuce velikosti pórů



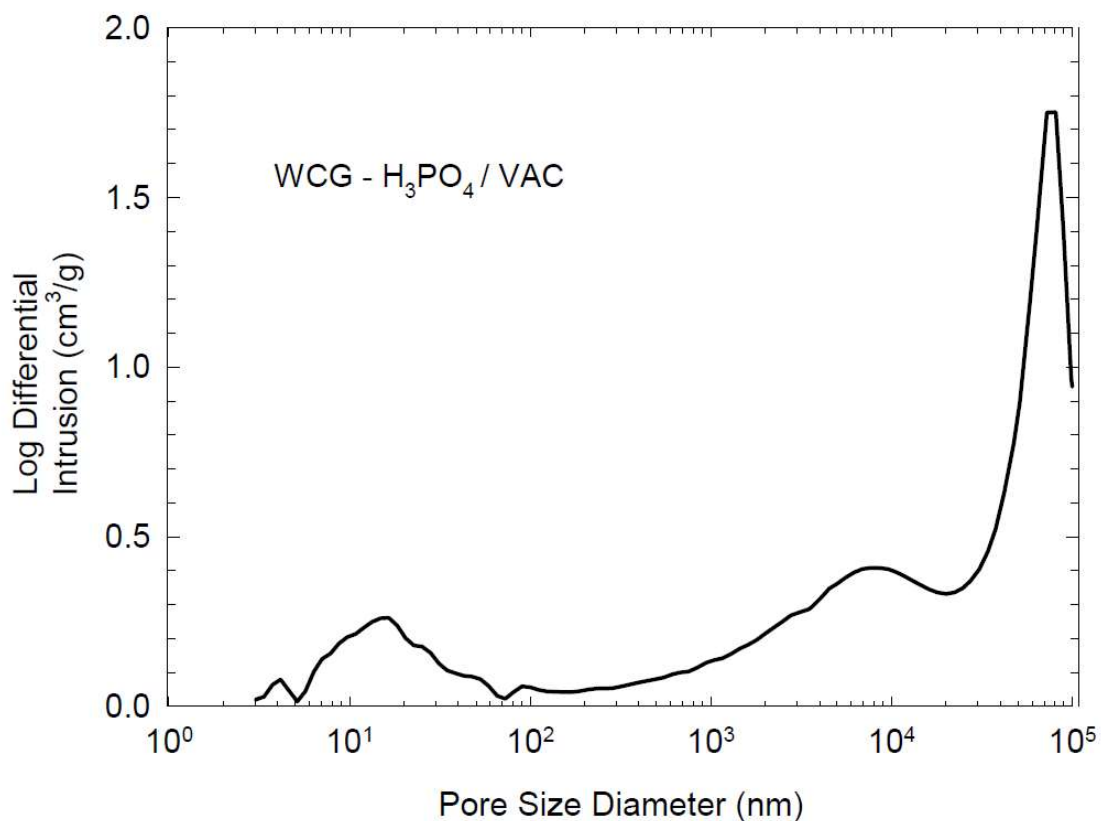
Obrázek 50 Graf distribuce velikosti pórů ve vzorku aktivovaném KOH a vypáleném v atmosféře  $\text{N}_2$



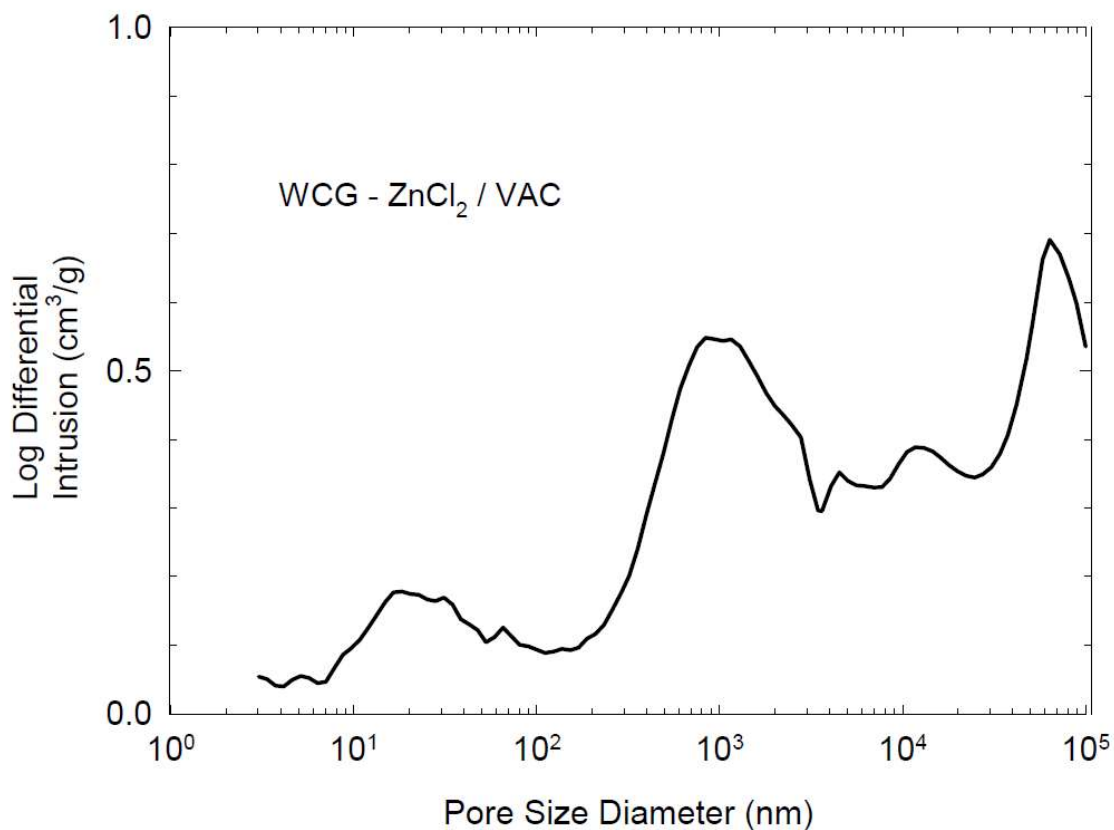
Obrázek 51 Distribuce pórů ve vzorku aktivovaném  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  a vypáleném v atmosféře  $\text{N}_2$



Obrázek 52 Distribuce pórů ve vzorku aktivovaném  $\text{H}_3\text{PO}_4$  a vypáleném v atmosféře  $\text{N}_2$

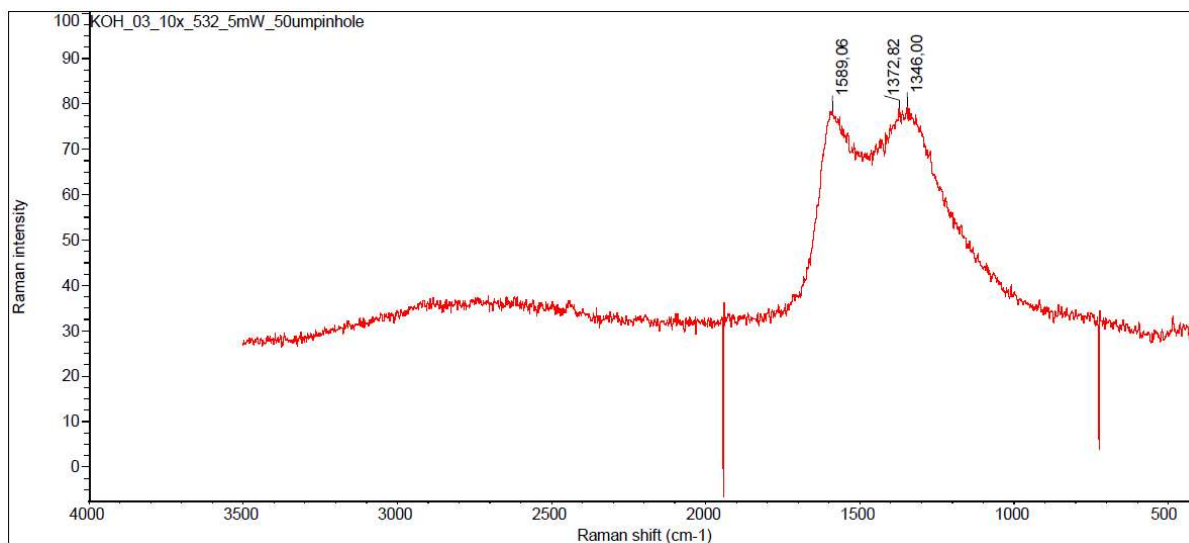


Obrázek 53 Distribuce pórů ve vzorku aktivovaném H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> a vypáleném ve vakuu

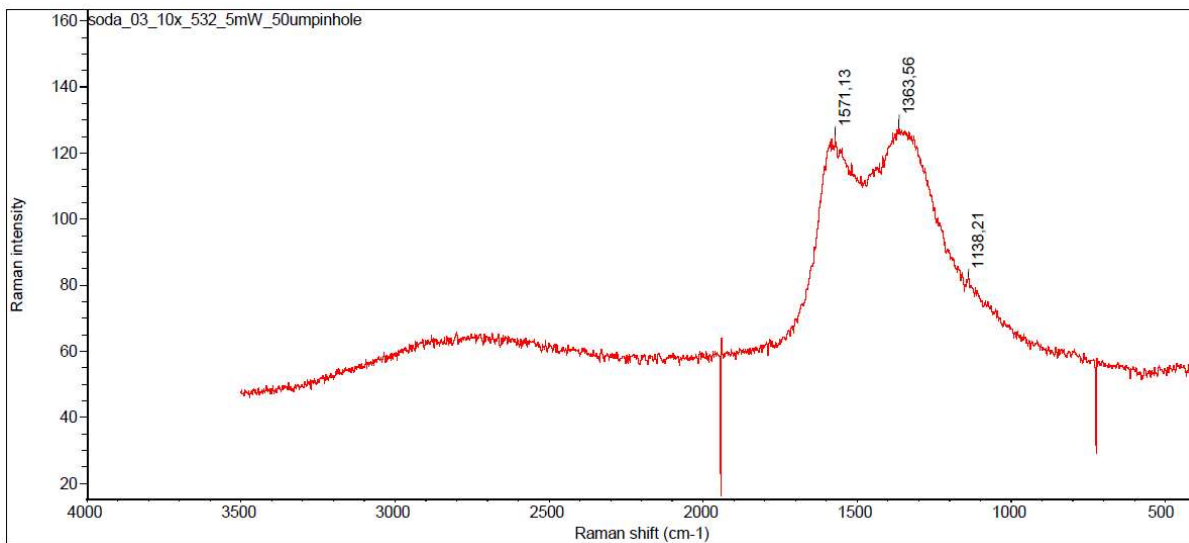


Obrázek 54 Graf distribuce velikosti pórů vzorku aktivovaného ZnCl<sub>2</sub> a vypáleného ve vakuu

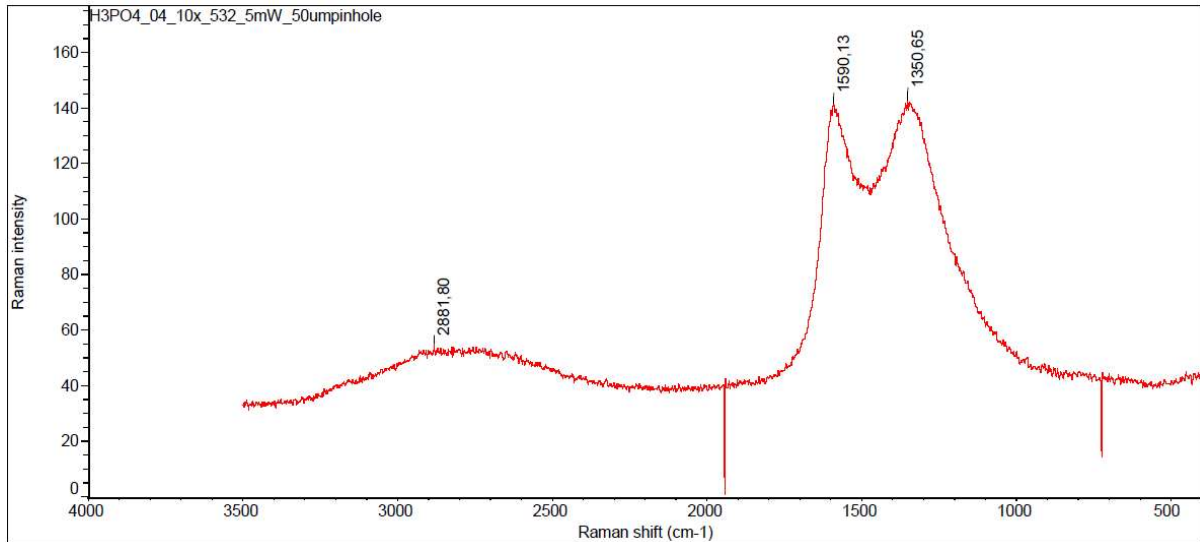
### 13.4. Příloha 4: Ramanova spektra



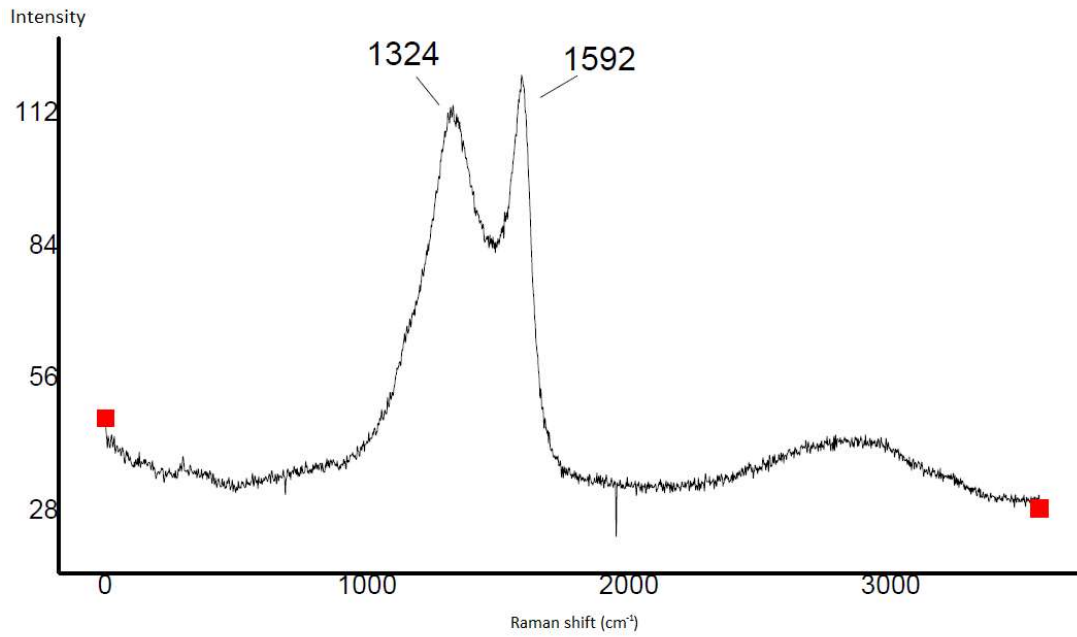
Obrázek 55 Ramanova spektroskopie vzorku aktivovaného KOH a vypáleného v atmosféře N<sub>2</sub>



Obrázek 56 Ramanova spektra vzorku aktivovaného Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a vypáleného v atmosféře N<sub>2</sub>

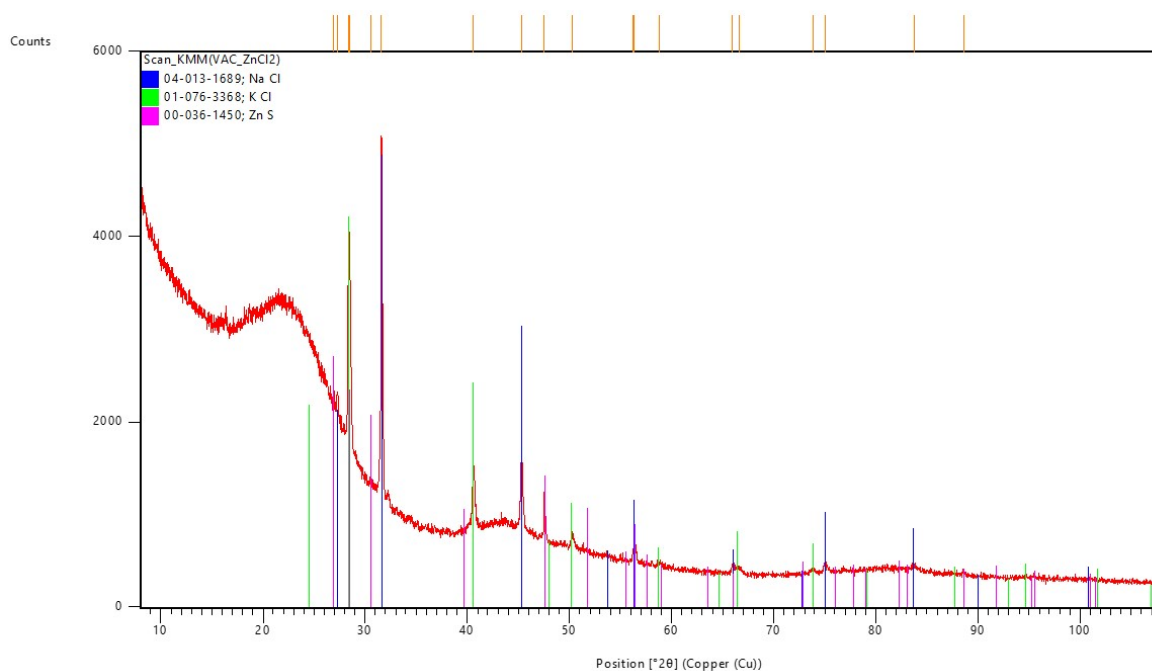


Obrázek 57 Ramanova spektra vzorku aktivovaného  $H_3PO_4$  a vypáleného v atmosféře  $N_2$



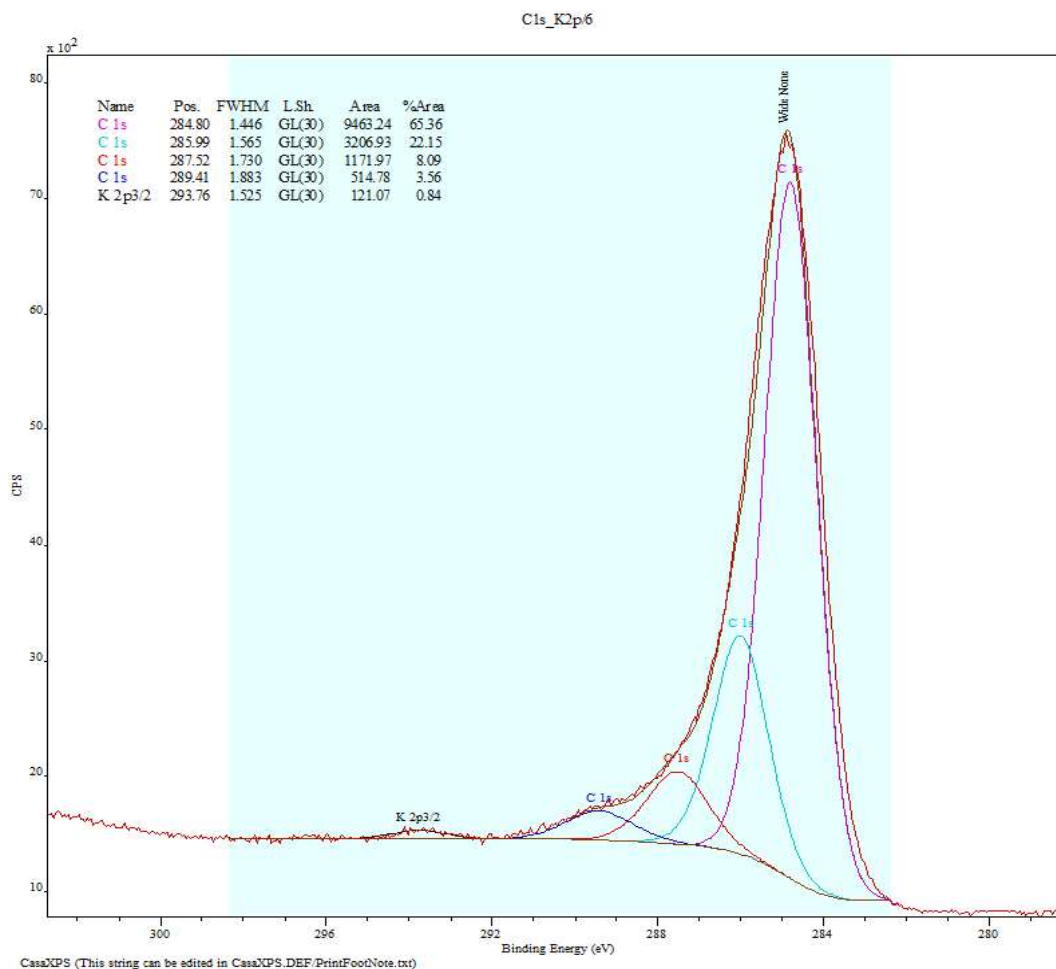
Obrázek 58 Ramanova spektra vzorku aktivovaného  $ZnCl_2$  a vypáleného ve vakuu

### 13.5. Příloha 5: XRD difraktogram



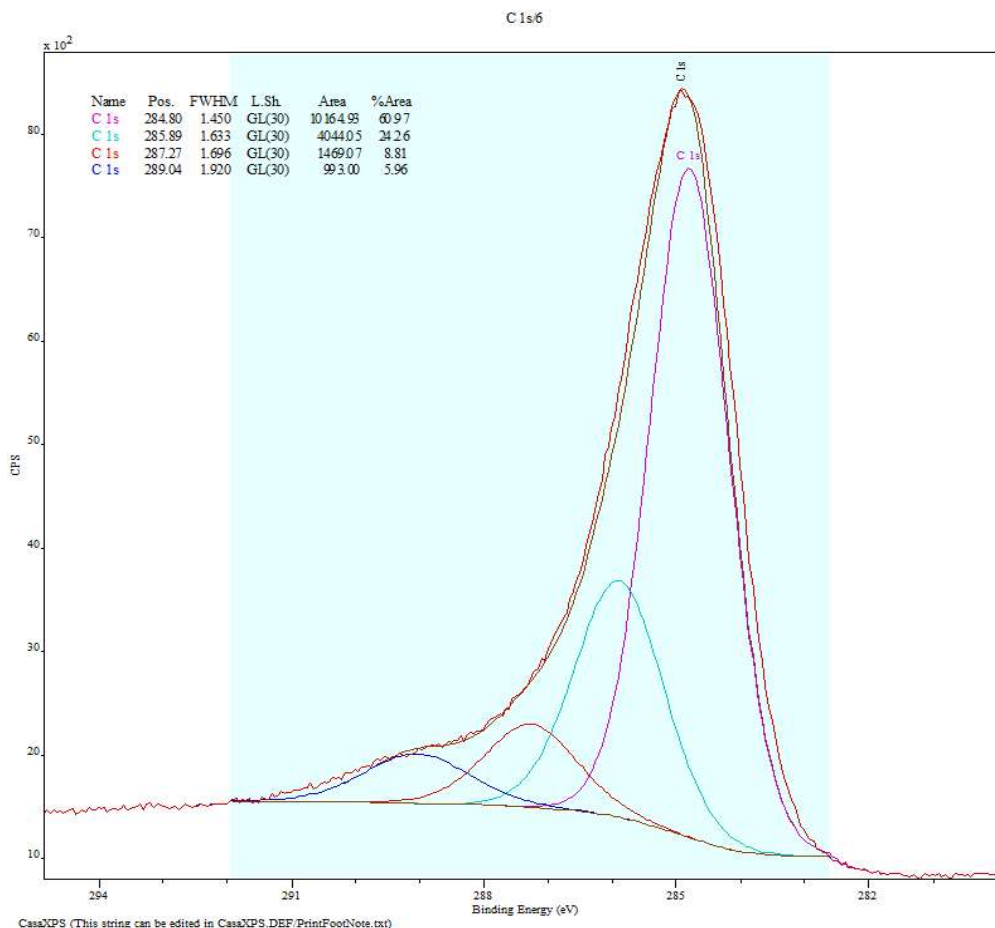
Obrázek 59 Rentgenový difraktogram vzorku aktivovaného  $ZnCl_2$  a vypáleného ve vakuu

### 13.6. Příloha 6: Spektra XPS a Augerova spektra

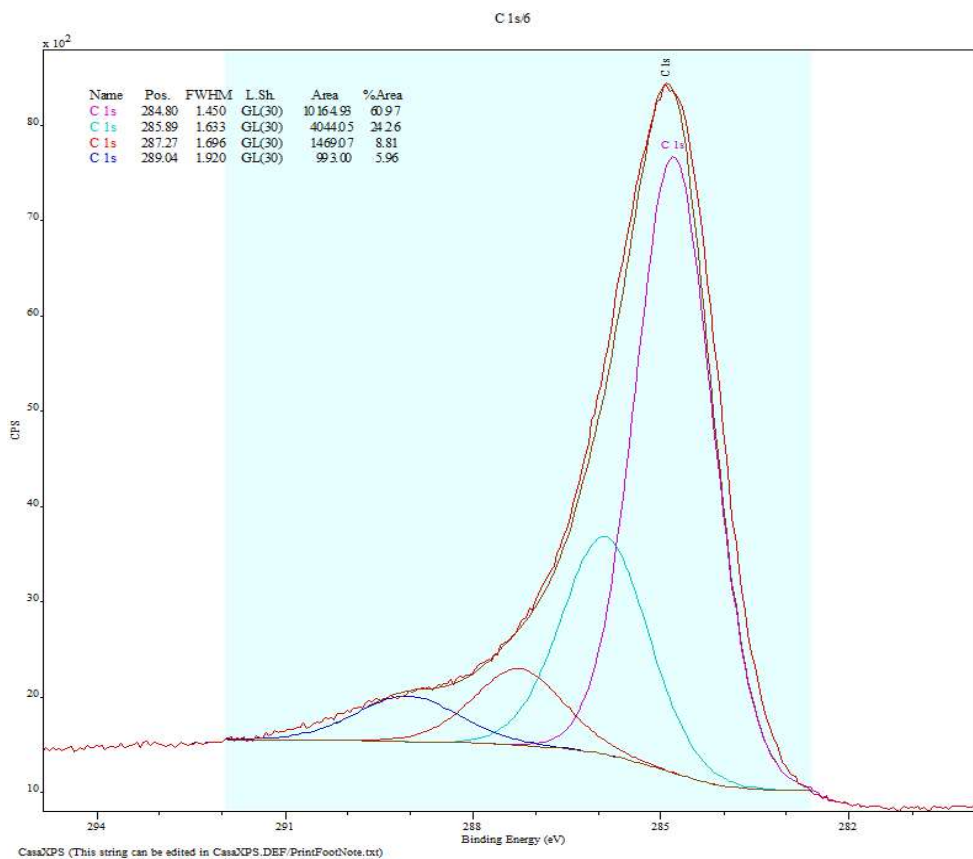


Obrázek 60 Diagram XPS vazeb uhlíku a draslíku vzorku aktivovaného KOH a vypáleného ve vakuu

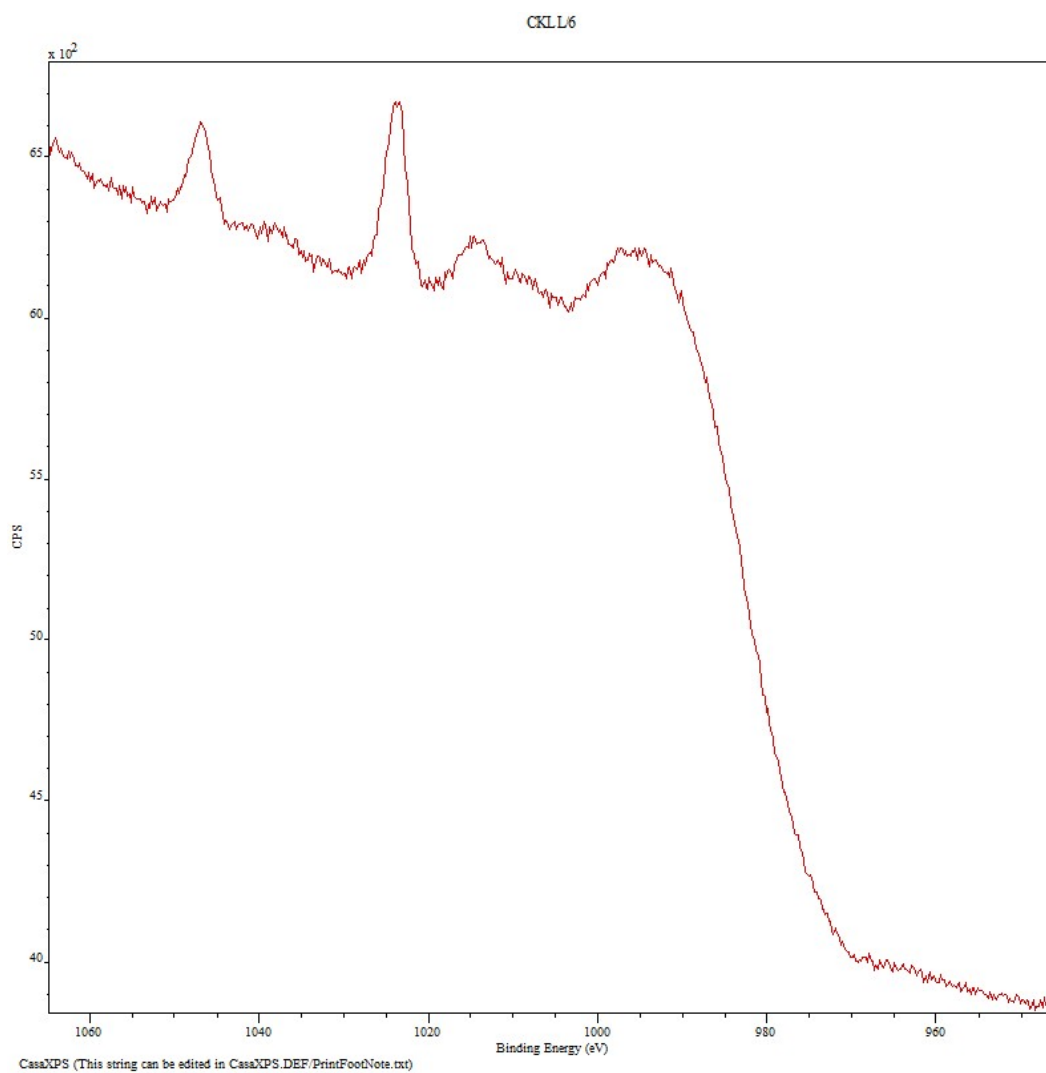




Obrázek 61 Diagram XPS vazeb uhlíku vzorku aktivovaného  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  a vypáleného ve vakuu



Obrázek 62 Diagram XPS vazeb uhlíku vzorku aktivovaného  $\text{ZnCl}_2$  a vypáleného ve vakuu



Obrázek 63 Augerova spektra vzorku aktivovaného  $H_3PO_4$  a vypáleného ve vakuu

