

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
FAKULTA STROJNÍ

Studijní program: B0715A270013 – Strojní inženýrství

Studijní specializace: Strojírenské materiály a technologie

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Syntéza a charakterizace grafitových a grafenových nanodisperzí

Autor: Michal Viktora

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

Akademický rok 2022/2023

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

Fakulta strojní

Akademický rok: 2022/2023

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Michal VIKTORA**
Osobní číslo: **S22B0012P**
Studijní program: **B0715A270013 Strojní inženýrství**
Specializace: **Strojírenské materiály a technologie**
Téma práce: **Syntéza a charakterizace uhlíkových nanodisperzí**
Zadávající katedra: **Katedra materiálu a strojírenské metalurgie**

Zásady pro vypracování

1. Úvod
2. Teoretická část
 - 2.1 Uhlíkové nanomateriály
 - 2.2 Grafit a grafen
 - 2.3 Metody přípravy disperzí
3. Motivace
4. Praktická část
 - 4.1 Chemikálie a vstupní suroviny
 - 4.2 Experiment
 - 4.3 Charakterizace
5. Závěr a diskuze

Rozsah bakalářské práce: **30-40 stran**
Rozsah grafických prací: **fotodokumentace, obrázky**
Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná/elektronická**

Seznam doporučené literatury:

NASIR, Salisu, et al. Carbon-Based Nanomaterials/Allotropes: A Glimpse of Their Synthesis, Properties and Some Applications. Materials. 2018, 11(2), 295. <https://doi.org/10.3390/ma11020295>.

XIN JIAT, Lee, et al. Review on graphene and its derivatives: Synthesis methods and potential industrial implementation. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. 2019, 98, 163-180. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2018.10.028>.

CHEHREH CHELGANI, Saeed et al. A Review of Graphite Beneficiation Techniques, Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review. 2016, 37:1, 58-68. <https://doi.org/10.1080/08827508.2015.1115992>.

WEISS, Zdeněk, SIMHA MARTYNKOVA, Gražyna, ŠUSTAL, Ondřej. Nanotechnologie a nanomateriály. Nanostruktura uhlíkatých materiálů. 2005. ISBN 80-732-083-9.

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

Konzultant bakalářské práce: **Ing. Tomáš Kovářík, Ph.D.**
Katedra materiálu a strojírenské metalurgie

Datum zadání bakalářské práce: **17. října 2022**
Termín odevzdání bakalářské práce: **26. května 2023**

L.S.

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

Doc. Ing. Josef Odehnal, Ph.D.
vedoucí katedry

Prohlášení o autorství

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

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

V Plzni dne:

.....
podpis autora

ANOTAČNÍ LIST BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

AUTOR	Viktora	Michal
STUDIJNÍ PROGRAM	B2301 „Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie“	
VEDOUcí PRÁCE	Ing. Kovářík, Ph.D.	Tomáš
PRACOVISŤE	ZČU - NTC	
DRUH PRÁCE	DIPLOMOVÁ	BAKALÁŘSKÁ Nehodící se škrtněte
NÁZEV PRÁCE	Syntéza a charakterizace grafitových a grafenových nanodisperzí	

FAKULTA	strojní	KATEDRA	KMM	ROK ODEVZD.	2023
----------------	---------	----------------	-----	--------------------	------

POČET STRAN

CELKEM	48	TEXTOVÁ ČÁST	46	GRAFICKÁ ČÁST	2
---------------	----	---------------------	----	----------------------	---

STRUČNÝ POPIS (MAX 10 ŘÁDEK) ZAMĚŘENÍ, TÉMA, CÍL POZNATKY A PŘÍNOSY	Záměrem této práce je ověření možnosti přípravy nanodisperzí z práškového prekurzoru ve vodném prostředí, s a bez povrchově aktivní látky, za pomoci technik sonifikace a centrifugace. Cílem práce je porovnání účinků povrchově aktivní látky na vlastnosti disperzí a popis jejich vlastností.
KLÍČOVÁ SLOVA ZPRAVIDLA JEDNOSLOVNÉ POJMY, KTERÉ VYSTIHUJÍ PODSTATU PRÁCE	Nanodisperze, disperze, grafit, grafen, syntéza, sonifikace, povrchově aktivní látka, dynamický rozptyl světla.

SUMMARY OF BACHELOR SHEET

AUTHOR	Viktora	Michal
STUDY PROGRAMME	B2301 “Materials Engineering and Engineering Metallurgy“	
SUPERVISOR	Ing. Kovářík, Ph.D.	Tomáš
INSTITUTION	ZČU - NTC	
TYPE OF WORK	DIPLOMA	BACHELOR
TITLE OF THE WORK	Delete when not applicable	
TITLE OF THE WORK	Synthesis and characterization of graphite and graphene nanodispersions	

FACULTY	Mechanical Engineering	DEPARTMENT	KMM	SUBMITTED IN	2023
----------------	------------------------	-------------------	-----	---------------------	------

NUMBER OF PAGES

TOTALLY	48	TEXT PART	46	GRAPHICAL PART	2
----------------	----	------------------	----	-----------------------	---

BRIEF DESCRIPTION TOPIC, GOAL, RESULTS AND CONTRIBUTIONS	The aim of this work is to verify the possibility of preparing nanodispersions from powder precursor in aqueous media, with and without surfactant, using sonification and centrifugation techniques. The goal of this work is to compare the effects of surfactant on the properties of the dispersions and to describe their properties.
KEY WORDS	Nanodispersion, dispersion, graphit, graphene, synthesis, sonification, surfactant, dynamic light scattering.

Poděkování

Rád bych poděkoval svému vedoucímu bakalářské práce Ing. Tomáši Kovářikovi, Ph.D. za pomoc a vřelý přístup při tvorbě této práce, a Ing. Rostislavu Medlínovi, Ph.D. za pořízení snímků vzorků pomocí transmisní elektronové mikroskopie.

Obsah

Seznam obrázků	10
Seznam grafů.....	11
Seznam tabulek	11
Přehled použitých zkratk a symbolů.....	12
ABSTRAKT.....	14
1 Úvod.....	14
2 Uhlík a jeho alotropické modifikace.....	15
2.1 Grafit.....	15
2.2 Nanografít	15
2.3 Amorfñí uhlík (aktivní uhlí).....	16
2.4 Grafen	16
2.5 Fullereny, ‘‘Buckyballs‘‘ a skupiny uhlíkových nanotrubic	17
3 Využití uhlíkových nanomateriálů	18
4 Metody syntézy grafenu a jeho derivátů.....	19
4.1 Mechanická exfoliace	19
4.2 Obloukový výboj.....	19
4.3 Oxidačně exfoliační redukce.....	20
4.4 Exfoliace z kapalné (LPF)	21
4.5 Rozbalování uhlíkových nanotrubic (CNT)	21
4.6 Chemická depozice z plynné fáze (CVD)	22
4.7 Epitaxiální růst	22
4.8 Syntéza grafenu z plynné fáze bez substrátu (SFGP).....	22
4.9 Úplná organická syntéza.....	22
5 Uhlíkové prekurzory	23
6 Potencionální industriální implementace metod syntézy grafitu.....	25
7 Metody přípravy nanodisperzí na bázi grafenu	26
7.1 Ultrasonifikace	27
7.2 Odstředování (Nanomletí).....	28
8 Aplikace a využití nanodisperzí	29
9 Metody charakterizace nanouhlíku a jeho derivátů.....	29
10 Praktická část.....	31
10.1 Motivace experimentálního programu	31
11 Experimentální program	32
11.1 Vstupní suroviny a chemikálie	32

11.2	Vstupní chemikálie	32
11.1	Simultánní termická analýza (TGA/DSC)	33
11.2	Příprava nanodisperzí.....	35
11.2.1	Ultrasonifikace	35
11.2.2	Centrifugace	35
11.3	Výchozí stav vzorků	36
11.4	Nanodisperze	37
11.5	Výsledky a diskuze	38
11.5.1	Grafit.....	38
11.5.2	Grafit + SDBS.....	39
11.5.3	Grafen	40
11.5.4	Grafen + SDBS	41
12	Závěr	43
13	Seznam použitých zdrojů	44
Příloha 1	<i>I.</i>
Příloha 2	<i>II.</i>

Seznam obrázků

Obr. 1 - morfologie vločkového grafitu

Obr. 2 - struktury fullerenů, nanotubic, grafenu, grafitu

Obr. 3 - různé druhy aplikací uhlíkových nanomateriálů

Obr. 4 - Světová produkce grafitu v letech 1900–2015

Obr. 5 - uhlíkové prekursory grafenu a jeho derivát

Obr. 6 - Příklady nízkomolekulárních dispergačních činidel.

Obr. 7 - Polymery používané pro elektrostatickou stabilizaci.

Obr. 8 - Změna molární hmotnosti (M_n) a molekulové hmotnosti (M_w) působením ultrazvuku (20 kHz, 50 W) na roztok polystyrenu v toluenu.

Obr. 9 - Schéma vylepšené Hummersovy metody přípravy oxidu grafenu

Obr. 10 - práškové prekurzory

Obr. 11 - Povrchově aktivní látka (SDBS)

Obr. 12 - Simultánní termický analyzátor SDT 650

Obr. 13 - Sonifikační zařízení BANDELIN SONOPULSHD 3200

Obr. 14 - Centrifuga SIGMA 3-30KS

Obr. 15 a) výchozí stav nanodisperze grafenu

b) výchozí stav nanodisperze grafitu

Obr. 16 a) výchozí stav nanodisperze grafitu

b) nanodisperze grafitu

Obr. 17 a) výchozí stav grafenu

b) nanodisperze grafenu

c) nanodisperze grafenu s SDBS

Seznam grafů

- Graf 1* - Grafický záznam průběhu měření pomocí simultánní termické analýzy
- Graf 2* - Overlay velikostí částic naměřený pomocí DLS (VS)
- Graf 3* - Overlay naměřených zetapotenciálů pomocí DLS (VS)
- Graf 4* - Overlay velikostí částic naměřený pomocí DLS [a), b), c)] (Grafit)
- Graf 5* - Overlay naměřených zetapotenciálů pomocí DLS [a), b), c)] (Grafit)
- Graf 6* - Overlay velikostí částic naměřený pomocí DLS [a), b), c)] (Grafit + SDBS)
- Graf 7* - Overlay velikostí částic naměřený pomocí DLS [a), b), c)] (Grafit + SDBS)
- Graf 8* - Overlay velikostí částic naměřený pomocí DLS [a), b), c)] (Grafen)
- Graf 9* - Overlay velikostí částic naměřený pomocí DLS [a), b), c)] (Grafen)
- Graf 10* - Overlay velikostí částic naměřený pomocí DLS [a), b), c)] (Grafen + SDBS)
- Graf 11* - Overlay velikostí částic naměřený pomocí DLS [a), b), c)] (Grafit + SDBS)

Seznam tabulek

- Tab. 1* –Fyzikální vlastnosti uhlíkových alotropií
- Tab. 2* – parametry vstupního stavu vzorků
- Tab. 3* –Výsledky měření vstupních vzorků pomocí DLS
- Tab. 4* –Parametry přípravy nanodisperzí
- Tab. 5 a)* – Naměřené hodnoty nanodisperze grafitu
- Tab. 5 b)* – Naměřené hodnoty nanodisperze grafitu (zetapotencionál)
- Tab. 6 a)* – Naměřené hodnoty nanodisperze grafitu + SDBS
- Tab. 6 b)* – Naměřené hodnoty nanodisperze grafitu + SDBS (zetapotencionál)
- Tab. 7 a)* – Naměřené hodnoty nanodisperze grafenu
- Tab. 7 b)* – Naměřené hodnoty nanodisperze grafenu (zetapotencionál)
- Tab. 8 a)* – Naměřené hodnoty nanodisperze grafenu + SDBS
- Tab. 8 b)* – Naměřené hodnoty nanodisperze grafitu + SDBS (zetapotencionál)

Přehled použitých zkratk a symbolů

AFM	-Atom-force microscopy (Mikroskopie atomárních sil)
BET	-Brunauer-Emmett-Teller analýza povrchu
C ₂ H ₂	-Ethyne
C ₂ H ₄	-Ethen
C ₂ H ₅ OH	-Ethanol
C ₆₀ , C ₇₀ , C ₅₄₀	-Fullerény
C ₆ H ₁₄	-Hexan
ClO ₂	-Oxid chloričitý
CNT	-Carbon nanotubes (Uhlíkové nanotrubičky)
CVD	-Chemical Vapor Deposition (Chemická depozice z plynné fáze)
DLS	-Dynamic light scattering (Dynamický rozptyl světla)
E	-Youngův modul v tahu
FTIR	-Fourier transform infrared spectroscopy (Infračervená spektroskopie Fourierovou transformací)
H ₂ SO ₄	-Kyselina sírová
hm.%	-Hmotnostní procento
HNO ₃	-Kyselina dusičná
HNO ₃	-Kyselina dusičná
HRTEM	-High-resolution transmission electron microscopy (Transmisní elektronová mikroskopie s vysokým rozlišením)
CH ₄	-Methan
KClO ₃	-Chloristan draselný
KClO ₄	-Chloristan draselný
KMnO ₄	-Manganistan draselný
KOH	-Hydroxid draselný
LGO	-Large graphite oxide (Velké oxidy grafenu)
LPF	-Liquid phase exfoliation (Exfoliace z plynné fáze)
Mn	-Molární hmotnost
Mw	-Molekulární hmotnost
MWNTs	-Multi walls nanotubes (Více stěnné nanotrubičky)
N ₂ H ₄	-Hydrazin

N_2O_4	-Oxid dusičitý
$NaNO_3$	-Dusičnan sodný
NO_2	-Oxid dusičitý
NT	-Nanotubes (Nanotrubicice)
PAHs	-Skupina polyaromatických uhlovodíků
PE	-Polyethylen
PMMA	-Polymethylmethakrylát
PS	-Polyester
PVC	-Polyvinylchlorid
SDBS	-Dodecylbenzensulfonát sodný
SEM	-Scanning electron microscop (Rastrovací elektronový mikroskop)
SGO	-Small graphite oxide (Malé oxidy grafenu)
SLS	-Static light scattering (Statický rozptyl světla)
SPGF	-Syntéza z plynné fáze bez substrátu
SWNT	-Single wall nanotubes (Jednostěnné nanotrubicice)
TEM	-Transmission electron microscopy (Transmisní elektronová mikroskopie)
VS	-Vstupní stav
W/mK	-Watt na metr a kelvin
XPS	-X-ray photo-electronic spectroscopy (Rentgenová foto-elektronická spektroskopie)
XRD	-X-ray diffraction (Rentgenová kristalografie)

ABSTRAKT

Hlavním cílem této bakalářské práce je popsat alotropické modifikace uhlíku, jejich syntézu a vlastnosti, a také způsoby přípravy nanodisperzí na bázi grafitu a grafenu, které se budou připravovat pomocí dvou technik a to ultrazvukem (tzv. ultrasonifikace) a odstředěním. Záměrem je osvětlit pojmy týkající se syntézy uhlíkových nanodisperzí. Teoretická část je věnovaná představení materiálů, které jsou použity ve výše zmíněných nanodisperzích, to je především grafit a grafen. Dále se zabývá dalšími uhlíkovými alotropiemi, jako jsou uhlíkové nanotrubičky, amorfni uhlík, fullereny a v neposlední řadě diamant, a jejich vlastnostmi, v porovnání s konvenčně používanými materiály a jejich možným využitím v metalurgii, v leteckém, vesmírném, vojenském, ale i biochemickém a medicínském průmyslu. Podstatná část práce je věnovaná metodám syntézy grafitu, jako je mechanická exfoliace, metoda za pomoci obloukového výboje, oxidačně exfoliační redukce, epitaxiální růst, syntéza grafenu z plynné fáze bez substrátu, úplná organická syntéza a jejich porovnání (z hlediska ekonomické výhodnosti, ale i z hlediska jednoduchosti, dostatku či nedostatku prekurzorů a podobně), jelikož tyto metody velkým dílem ovlivňují ekonomickou konkurenceschopnost ve srovnání s ostatními konvenčně používanými materiály.

1 Úvod

Uhlík je jedinečný a nepostradatelný prvek na našem světě. Je to šestý nejčastější prvek ve vesmíru, čtvrtý nejčastější prvek v našem solárním systému a sedmáctý nejčastější prvek v zemské kůře. Je to také druhý nejčastější prvek v lidském těle hned po kyslíku (O), a tvoří přibližně 18 % váhy lidského těla [1].

Přestože elementární uhlík je v zemské kůře obsažen zřídka (0.2 hm.% Země), jeho funkce je naprosto nepostradatelná, a to díky jeho schopnosti tvořit chemické vazby s ostatními lehkými prvky i sám se sebou. Studium uhlíku je v poslední době velice populární v oborech nanomateriálů a materiálového inženýrství. Uhlíkové nanostruktury obsahují množství nízkodimenzionálních alotropií uhlíku jako je grafen, amorfni uhlík, uhlíkové nanotrubičky, skupinu fullerenů (tzv. buckyballs) a např. skupiny polyaromatických molekul. Je známo že, rozvoj nanotechnologií a nanomateriálů v oblasti strukturních modifikací uhlíku přináší výjimečný soubor vlastností jako je specifická organizace atomů uhlíku, vysoký měrný povrch, náboj na povrchu, stabilita a flexibilita, a to za různých podmínek [1].

V současnosti se dají syntézy grafenu rozdělit do dvou skupin: Top-Down a Bottom-Up. Metoda Top-Down vychází ze strukturálního rozpadu prekurzoru (grafit) následovaného mezivrstevní separací pro vytvoření grafenové vrstvy. Některé přístupy této metody využívají syntézy, jako je mechanická exfoliace, redukce oxidu grafenu, exfoliace z tekuté fáze nebo využití obloukového výboje. Metody Bottom-Up, jako je chemická depozice par, epitaxiální růst a úplná organická syntéza, využívají plyny s obsahem uhlíku k syntéze grafenu na substrátu [1].

2 Uhlík a jeho alotropické modifikace

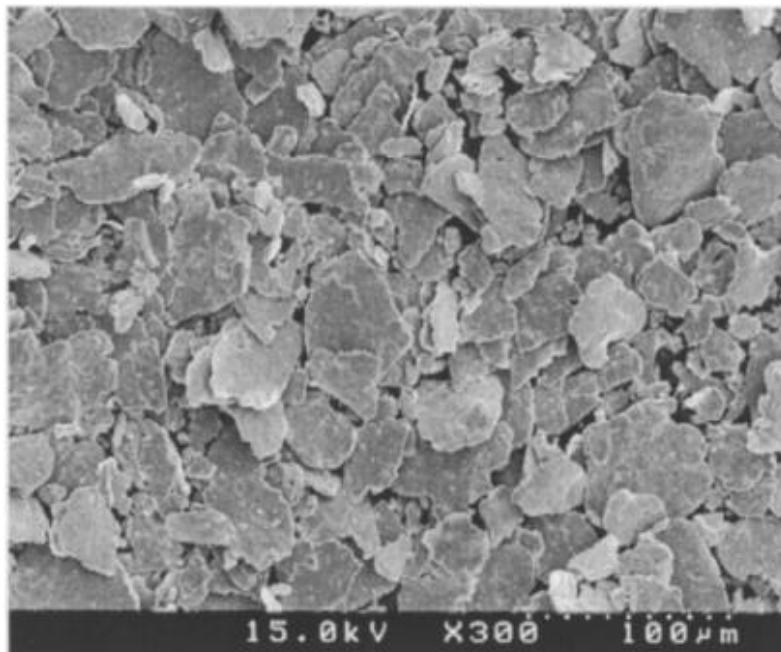
2.1 Grafit

Grafit byl pojmenován Abrahamem Gollobem Wernerem v roce 1789. Obsahuje uhlíkové atomy spojené do plochých vrstev poskládaných na sebe. Tato alotropie uhlíku je skvělý vodič, což z něj dělá vhodný materiál pro výrobu elektrod (oblouková lampa, baterie atd.). Schopnost vodit elektrický proud je způsobena dislokací π -elektronů uhlíkových atomů v grafitu. Za standardních podmínek je grafit nejstabilnější fází uhlíku [2].

Grafit je charakteristický černým leskem a bylo zjištěno, že je velmi flexibilní. Uhlíkové atomy v mřížce jsou uspořádány hexagonálně v rovině kondenzovaném prstencovém systému. Hexagonální vrstvy jsou mezi sebou provázány Van der Waalsovými vazbami, které jsou velmi slabé, a proto se po sobě vrstvy mohou posouvat. To je důvod pro měkké a kluzné vlastnosti grafitu, což z něj dělá také dobrý lubrikant pro použití například v dynamech nebo elektromotorech. Grafit se většinou nachází ve vločkové morfologii [2].

2.2 Nanografit

I přes obtížnost přípravy grafitových nanočástic a nanovrstev, byl v roce 2002 úspěšně vytvořen nový proces, který byl použit pro vytvoření nanovrstev grafitu exfoliací z přírodních vloček grafitu. Nanovrstvy měly tloušťku mezi 30-80 nm. Posun ve výzkumu alotropií uhlíku byl primárně spojen se schopnostmi a všestranností Ramanovy spektroskopie. Tato analytická metoda je užitečná pro rozlišování různých strukturních uspořádání uhlíku. Tato technologie může být například využita k jednoduchému rozlišení grafitu od grafenu [1].



Obr. 1 – morfologie vločkového grafitu [1]

2.3 Amorfni uhlík (aktivní uhlí)

Jedná se o jednu z neznámějších ustálených alotropií uhlíku vytvořených z obnovitelných zdrojů. Z chemického hlediska je to uhlík, který byl chemicky upraven do mikropórovité struktury. Tato vlastnost propůjčuje amorfni uhlíku schopnost absorbovat různé chemické látky a prvky. Je známý pro svůj vysoký poměr měrného povrchu a objemu, což z něj dělá výborný absorbent [3].

Amorfni uhlík je většinou produkovan z biomasy, jako je dřevo, slupky kokosových ořechů a obecně z celulózových materiálů, a dále z různých druhů uhlí a ostatních zdrojů uhlíku [3].

Mnoho vlastností, jako je variabilita ve vstupní surovině, odlišná metoda aktivace uhlíku a podmínky, ve kterých se aktivace provádí, může vytvořit materiál se širokou škálou povrchových vlastností. Tyto vlastnosti jsou přímo spojeny s velikostí pórů a jejich distribucí [3].

2.4 Grafen

Tvoří jej rovinná síť jedné vrstvy atomů uhlíku uspořádaných do hexagonálního tvaru spojených pomocí sp^2 vazeb. Grafen je jedním z nejzkoumanějších materiálů za poslední desetiletí z důvodu výjimečné kombinace jeho vlastností, které jsou nedosažitelné u konvenčních materiálů. To vedlo k jeho aplikaci ve velkém množství odvětví [1].

Mnoho důležitých uhlíkových materiálů obsahuje grafen jako primární stavební kámen jejich struktury. Například vrstvený grafen tvoří grafit a svinuté grafenové plátky vytváří uhlíkové nanotrubičky. Bylo dokázáno, že kvalita grafenu přímo souvisí s jeho elektronickými a optickými vlastnostmi [4].

Grafen je strukturně charakteristický jednou vrstvou o tloušťce jednoho atomu s hexagonálním uspořádáním spojených vazbou uhlík-uhlík sigma (σ). Díky tomu má grafen unikátní vlastnosti, a to vysoký měrný povrch (až $2630 \text{ cm}^2/\text{g}$), vysokou mobilitu a koncentraci volných nosičů náboje (10^{11} - 10^{12} cm^{-2}) Youngův modul v tahu (E) (až 1TPa), vysokou tepelnou vodivost (až 5000 W/mK), optickou propustnost (až 97,7 %) a chemickou stabilitu. Grafen je proto přibližně 200x pevnější než ocel ($E=210 \text{ GPa}$), což z něj dělá jeden z nejhouževnatějších materiálů, které byly doposud testovány. Díky těmto vlastnostem je grafen využíván ve velkém množství aplikací. Mezi tyto vědní obory patří fotonika, elektrotechnický průmysl, energetika, biomedicína, biochemie, biosenzorika. Dále se grafen používá jako funkční plnivo polymerních nanokompozitů a absorbentů [5]. Z důvodu dobrých absorpčních vlastností byl například úspěšně testován pro dekontaminaci těžkých kovů [6].

V tab. 1 je uvedena část vlastností vybraných uhlíkových nanomateriálů. Unikátnost uhlíkových nanostruktur je přímo spojená s jeho Youngovým modulem pevnosti v tahu, která překonala mnoho ostatních materiálů [7].

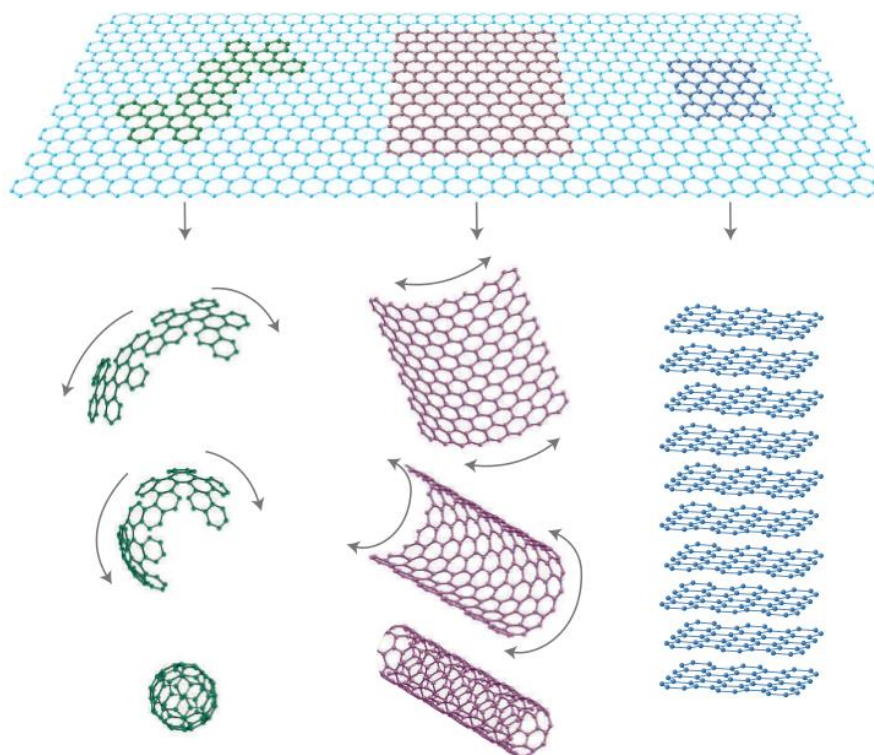
Tab. 1 – Fyzikální vlastnosti uhlíkových alotropií [8]

Uhlíkové alotropie	Rozměr	Hybridizace	Měrný povrch [m^2/g]	Tepelná vodivost	Elektrická vodivost	Houževnatost	Pevnost
Grafit	3	sp^2	10-20	1500-200	$2-4 \cdot 10^4$	Neelastický	Vysoká
Grafen	2	sp^2	1500	4840-5300	2000	Elastický	Nejvyšší
Uhlíkové nanotrubičky	1	Především sp^2	1300	3500	V závislosti na struktuře	Elastický	Vysoká
Fullereny	0	sp^2	80-90	0,4	10^{-10}	Elastický	Vysoká

2.5 Fullereny, “Buckyballs“ a skupiny uhlíkových nanotubic

Objev fullerenů (C_{60} , C_{70} , C_{540} ...) byl představen v roce 1985 Harrym Krotem a Richardem Smalleyem z Univerzity v Sussexu a Rice Univerzity. Jedná se o molekulu tvořenou pláštvi z 5 nebo 6 atomů uhlíku, která je prostorově svinuta do kulového nebo elipsoidního tvaru. Fullereny byly studovány ve spojitosti s uhlíkovými nanotubicemi (viz, obr. 2), a to umožnilo vznik nových oblastí výzkumu a technologií v oboru nanomateriálů dávno před příchodem grafenu v roce 2004. Fullereny a uhlíkové nanotubice jsou považovány za 0 a/nebo jednodimenzionální molekuly/struktury [1].

Uhlíkové nanotubice, zařazené do skupiny fullerenů, se rozdělují do dvou skupin, a to do jedностěnných nanotubic (Single Wall Nano Tubes – SWNTs) a víceštěnných nanotubic (Multi Wall Nano Tubes – MWNTs). Vlákna z nanotubic se považují za nejtužší a nejpevnější vlákna, která kdy byla vyrobena [1]. V průběhu experimentu byl naměřen Youngův modul v tahu až 1000 GPa, což je asi 5krát vyšší oproti oceli. V kombinaci s jejich nízkou hustotou jde o unikátní vlastnost [9].



Obr. 2 – struktury fullerenů, nanotubic, grafenu, grafitu [1]

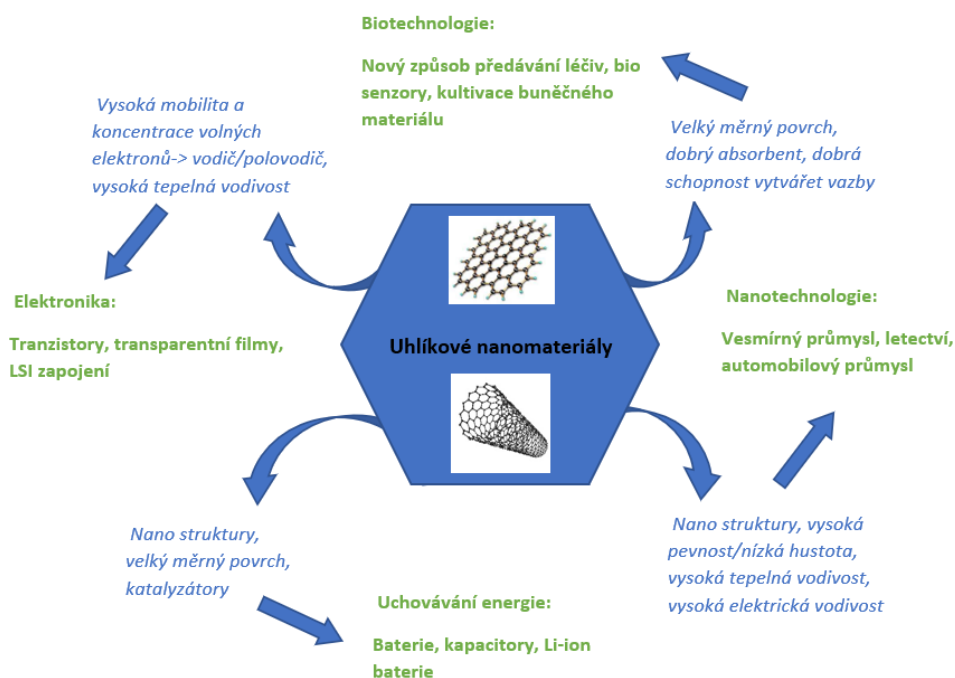
3 Využití uhlíkových nanomateriálů

Oblasti materiálového inženýrství a nanotechnologií zaznamenaly za posledních několik let značnou expanzi. Tato skutečnost je dána především řadou velmi specifických vlastností, které konvenční materiály nemohou nabídnout. Aplikační oblasti jsou shrnuté na *obr. 3* a jde např. o: lékařské odvětví, letectví a kosmonautiku, automobilový a vojenský průmysl nebo energetický průmysl. Aplikace uhlíkových nanomateriálů na světové energetické scéně je téma, které v nedávné době získalo vysokou pozornost [10]. Díky velmi vysokému měrnému povrchu ($2630 \text{ m}^2/\text{g}$), hybridizaci sp^2 a tedy schopnosti navázat na sebe různé látky v atomární nebo molekulární podobě, jsou uhlíkové nanočástice, testovány jako efektivní nosič řady léčiv. Naproti tomu, používání nanotubic prokázalo karcinogenní účinky, což bylo prokázáno zejména u disperzí o vysokých koncentracích a je to v přímém rozporu s využitím v medicíně [11].

Nanotechnologie mají potencionál pro dosažení vyšší účinnosti a redukci ceny v mnoha oborech energetického průmyslu. Aplikace nanotechnologií je klíčový faktor pro dosažení vyšší účinnosti solárních panelů nebo lithium ionových článků.

Studie superkapacitorů, které využívají uhlíkový aerogel jako elektrodu, prokázaly vysokou vhodnost těchto materiálů, zejména díky vysokému měrnému povrchu a elektronové mobilitě.

V leteckém a vesmírném průmyslu mají nanotechnologie využívající uhlík uplatnění především ve vývoji nových kompozitních materiálů, které svými vlastnostmi překonávají konvenčně využívané materiály. Dále napomáhají vývoji nových izolačních povlaků povrchů letadel či vesmírných raket. To je umožněno díky vysoké teplotní stabilitě a velmi dobrým kluzným vlastnostem grafenu [10].



Obr. 3 – druhy aplikací uhlíkových nanomateriálů [1]

4 Metody syntézy grafenu a jeho derivátů

Pro úspěšnou aplikaci v průmyslu, grafen musí být produkován za cenu, která bude konkurenční ostatním současně využívaných materiálů. Největší výzvou je vytvořit postup, který bude splňovat následující atributy: cenová konkurenceschopnost, vysoká spolehlivost a dostatečná produkce na základě množství požadovaného produktu, vysoká výnosnost a kvalita [12].

Bottom-Up metody produkují grafen a jeho deriváty využívají jiné zdroje uhlíku, než je grafit. Mezi metody Bottom-Up patří chemická depozice z plynné fáze (CVD), epitaxní růst, syntéza z plynné fáze bez substrátu (SFGP) a úplná organická syntéza. Přestože metody Bottom-Up produkují téměř bezchybný grafen s vysokou měrnou plochou, mají vysokou produkční cenu a potřebují vysoce sofistikované vybavení [12].

4.1 Mechanická exfoliace

Mechanická exfoliace může být kategorizovaná na základě vektorů normálové a střížné síly. Jedna z nedávných studií syntézy za pomoci normálové síly je loupání grafenu za využití velmi ostrých jedнокrystalových diamantových klínů. Tato metoda eliminuje potřebu manuálních operací, a tím snižuje cenu. Další metoda využívá tříválcového mlýnu (technologie ustálená v gumárenském průmyslu) k produkci grafenu o velikosti 1,13-1,41 nm. Největší nevýhodou této metody je cena adheziv jako je polyvinyl chlorid (PVC) a čištění grafenu z adheziva. Odstraňování PVC bylo dosaženo ohřevem v peci na teplotu 500 °C po dobu 3 hodin. Tento proces vede k vysoké spotřebě energie a tedy k vysoké ceně [12]. Jedna z dalších metod aplikující smykové síly/deformace je technika využití kulového mlýna

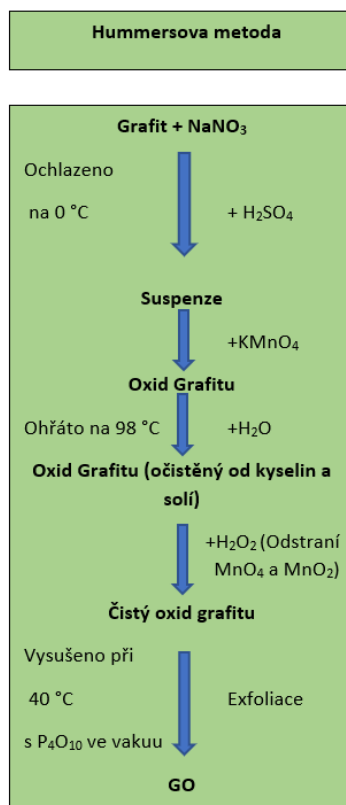
Kulový mlýn se běžně používá ke mletí minerálů, keramiky, cementů a hnojiv. Využívá mlecí medium ve formě koulí pro generaci mechanické síly dopadem a atrakcí exfoluje grafen z grafitových vloček [12].

4.2 Obloukový výboj

Obloukový výboj je konvenční metoda pro přípravu fullerenu a CNT. Byla shledána jako vysoce adaptabilní pro syntézu grafenu. Reakční komora obsahuje anodu (uhlíkový prekursor) a katodu (grafitová tyč), které jsou kompletně ponořené buď to v plynném nebo tekutém mediu. Aplikovaný elektrický proud disociuje medium do stavu vysokoteplotní plazmy, která dosahuje teplot v rozmezí 3727 °C-5727 °C, které jsou dostačující k sublimaci prekursoru. Syntéza grafenu byla zkoumána v prostředích různých inertních plynů, které jsou obecně drahé z důvodu používání vakuového vybavení. Jako řešení tohoto problému byla vyrobena levnější varianta grafenu za použití vzduchu jako média pro obloukový výboj namísto vodíku (H₂) nebo helia (He). Produkce grafenu dosáhla několika desítek gramů za den a produkt měl několik vrstev v rozmezí od 2 do 10 nanovrstev. Tato metoda vyžaduje přesný a vysoký tlak vzduchu pro zajištění růstu grafenu. Pokus o snížení ceny produkce grafenu byl demonstrován při experimentu, kde byl asfalt použit jako prekursor a voda jako medium pro obloukový výboj. Tato metoda byla považována za cenově výhodnou z důvodu ekonomičnosti jak média pro obloukový výboj, tak grafenového prekursoru [12].

4.3 Oxidačně exfoliační redukce

Většina oxidů grafitu jsou syntezovány oxidativní exfoliací grafitu redukcí na grafenové vrstvy nebo na redukované oxidy grafitu. Existují 4 hlavní cesty pro syntézu oxidu grafitu. Jsou to metody podle Brodieho, Staudenmaiera, Hofmanna a doposud nejpoužívanější metoda podle Hummerse [12].



Obr. 9 - Schéma vylepšené Hummersovy metody přípravy oxidu grafitu[12]

Relativně nízká teplota syntézy je žádoucí pro udržení nízké produkční ceny, nicméně, při této metodě jsou uvolňovány toxické plyny jako oxid dusičitý (NO₂), (N₂O₄). Proto se musí brát na vědomí environmentální dopady v případě zvýšení produkce grafitu těmito metodami. Metoda podle Hummerse je široce využívána pro syntézu oxidů grafitu, díky její relativní rychlosti a bezpečnosti. Na rozdíl od ostatních postupů, tato metoda negeneruje výbušné plyny, jako je oxid chloričitý (ClO₂) a kyselá pára, a to kvůli použití manganistanu draselného (KMnO₄) a dusičnanu draselného (NaNO₃) namísto chlorečnanu draselného (KClO₃) a kyseliny dusičné (HNO₃) [13]. V průběhu let byly představeny různé modifikace Hummersovy metody, které přináší ekologičtější přístup pro výrobu oxidů grafitu. Vylepšená Hummersova metoda eliminovala použití NaNO₃, a tím snížila jak produkční cenu, tak i environmentální dopad metody [13]. Oxidace grafitu zvýšila vzdálenost mezi grafenovými vrstvami z 0,335 nm na 0,625 nm. Díky tomu jsou oslabeny vnitřní Van der Waalovi vazby, a proto může tato metoda produkovat dobře rozptýlitelné jedno, dvou a několikavrstvé oxidy grafitu. Díky tomu mohou být rozptýleny v různých roztocích jako je voda, ethylenglycol, metylpyrolidon a tetrahydrofuran. Kompletní redukce oxidu grafitu pro produkci čistého grafitu stále není možná [12].

V chemické redukci oxidu grafenu se běžně používá hydrazin (N_2H_4) k redukci obsahu kyslíku. Hydrazin je ale relativně drahý a toxický – limituje velkoprodukční aplikaci. Ve snaze nahradit hydrazin byla v experimentech použita řada redukčních činidel jako je hydrid bóru, hydrid hlinitý, halogen-vodíková kyselina, reaktanty na bázi síry, dusíku, kyslíku, alkalické kovy, amino kyseliny, rostlinné extrakty, mikroorganismy, proteiny a hormony. Chemická redukce generuje vysoký poměr C/O, což přispívá k produkci redukovaného oxidu grafitu vyšší kvality. Za předpokladu uplatnění této metody pro velkoprodukční výrobu, musí se brát v úvahu bezpečnostní obavy, ceny chemikálií, environmentální zátěž a zdlouhavý proces syntézy. Z toho důvodu se začaly zkoumat alternativní metody jako je termální redukce a hydrotermální redukce oxidu grafenu. Hlavní problém asociován s termální redukcí zajištění vysokých teplot, které vyvozují vysoké náklady a způsobují uvolňování CO_2 (jeden ze skleníkových plynů). Použití hydrotermální redukce pro redukci oxidu grafenu na redukovaný oxid grafenu umožňuje použití nižších teplot, a proto je ekonomicky výhodnější. Elektrochemická redukce oxidu grafenu získala pozornost z důvodů rychlé redukce oxidu grafenu, relativně nízké ceny a malé ekologické zátěže. Tato metoda využívá méně toxické reductanty v porovnání s chemickou redukcí. Následující metody redukce oxidu grafenu obsažené v literatuře jsou: mikrovlnná, fototermická, fotokatalytická, sono-chemická a procesy za pomoci laserů nebo plazmy [14].

Syntéza oxidu grafitu oxidickou exfoliací grafitu a následná redukce na redukovaný oxid grafenu jsou asociovány s nízkou produkční cenou a vysokým výnosem. Redukovaný oxid grafenu má relativně nízký měrný povrch, slabou elektrickou vodivost, nízkou rozpustnost a nevratné složení vrstev, kvůli Van der Waalsovým vazbám [12].

4.4 Exfoliace z kapalné (LPF)

LPF, jedna z nejrozšířenějších metod pro produkci grafenu, byla poprvé představena v roce 2008. Jelikož LPF exfoluje grafen pomocí překonávání Van der Waalsových vazeb, výběr vhodného roztoku záleží na jeho vlastnostech, jako je měrná povrchová energie, měrné povrchové napětí, Hildebrantova rozpustnost a Hansenova rozpustnost. Vodní a ostatní roztoky s měrným povrchovým napětím v rozmezí $40-50 \text{ mJ/m}^2$ nebo s povrchovou energií v rozmezí $70-80 \text{ mJ/m}^2$ jsou ideální pro exfoliaci grafenu [15]. Je to díky podobné povrchové energii jako má grafit, což vyvozuje menší rozdíl entalpie, a proto umožňuje jednodušší exfoliační proces. Existuje přes 40 různých roztoků vhodných pro LPF. Hernandezem získané informace nemusí vést jen k produkci vysoce koncentrovaného grafenového produktu ve velmi malém objemu roztoku, ale i zvýšit objem procesu výběrem levnějšího a více stabilního roztoku pro disperzi grafenu. Nízkofrekvenční ultrazvuk ($20-100 \text{ kHz}$) způsobuje modifikace grafitu, jako je fragmentační efekt. I když je LPF slibná metoda pro syntézu grafenu, několik studií indikovalo ultrasonifikaci jako potenciální problém z důvodu produkce defektů na krajích a bazálních rovinách. Defektům v grafenovém produktu by se mohlo vyvarovat optimalizací podmínek ultrasonifikace, jako je čas, teplota a intenzita. Tato data jsou nezbytná pro design ultrasonifikace [15]. Přestože LPF vykazuje určité nevýhody, je to velmi všestranná metoda v syntéze produktu a produkuje vysoce kvalitní grafen [12].

4.5 Rozbalování uhlíkových nanotrubic (CNT)

Rozbalování nebo rozdělování nanotrubic (CNT) obsahuje dělení cylindrických struktur ke složení plochých uhlíkových vrstev do jedno, dvou, nebo více vrstev grafenu. CNT vyžaduje vysoké namáhání ($10^{8\sim 10}/s$) k rozdělení C-C vazeb jak v axiálním, tak v podélném směru [16]. CNT začíná ošetřením kyselinou sírovou (H_2SO_4) a pokračuje oxidací pomocí $KMnO_4$ pro zlomení C-C pouta v axiálním směru [17]. Výnosnost této

metody je relativně nízká kvůli zničení velké části prekursoru [18]. Při plazmovém CNT jsou nanotrubičky obalené v polymerním filmu, jako je PMMA. Matrice PMMA/NT je dále rozdělena v KOH před vystavením argonové plazmě. Tato metoda produkuje grafen s hladkým okrajem a přímou distribucí (10-20 nm). Nadále tato metoda nevyužívá agresivní oxidanty, jako jsou KMnO_4 , KClO_4 , H_2SO_4 , a HNO_3 [12].

4.6 Chemická depozice z plynné fáze (CVD)

CVD rozkládá metan (CH_4), acetylen (C_2H_2), etylen (C_2H_4), hexan (C_6H_{14}) a další uhlovodíkové plyny k růstu grafenových vrstev na kovových katalyzátorech (Cu a Ni folie) při zvýšených teplotách (650 - 1000 °C). CVD může produkovat velmi kvalitní grafen s nízkým výskytem vad a vysoce spojitou strukturu s vysokým měrným povrchem. Mezi nevýhody patří vysoká výrobní cena způsobená dalším čištěním za účelem odstranění chemických katalyzátorů. Pro překonání těchto nevýhod se mnoho výzkumných týmů zaměřilo na optimalizování podmínek syntézy (snížení teploty, tlaku) bez snižování požadavků na kvalitu grafenu [19].

4.7 Epitaxiální růst

Grafen je možné také připravit za pomoci tepelné dekompozice karbidu křemíku ve vakuu nebo v inertní atmosféře. Vysoká teplota (1200 - 1600 °C) zapříčiní sublimaci křemíku (Si); (teplota tavení ≈ 1100 °C) a ponechá osamostatnělé atomy uhlíku (C) aglomerovat a vytvořit sp^2 hybridní síť, která zahrnuje i růst grafenu. Tato metoda je známá jako epitaxiální růst grafenu z karbidu křemíku. Grafen vytvořený touto metodou postrádá homogenitu. Na základě současných podmínek syntézy, epitaxiální růst grafenu není ekonomicky vhodný pro průmyslovou výrobu, je energeticky náročný a je limitovaný velikostí substrátu karbidu křemíku [12].

4.8 Syntéza grafenu z plynné fáze bez substrátu (SFGP)

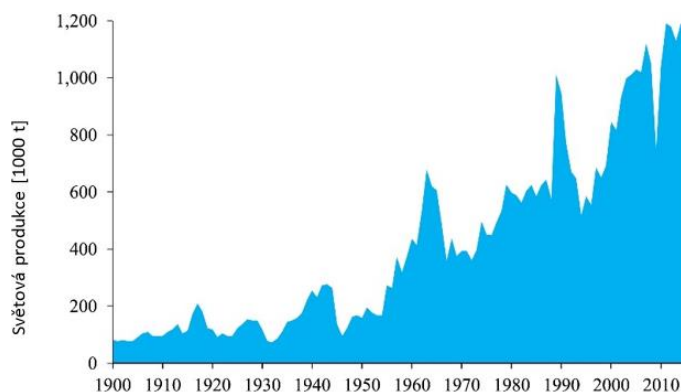
SFGP je relativně nová metoda pro syntézu grafenu z plynné fáze bez přítomnosti substrátu. Aerosolová směs tekutého etanolu ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) a argonu (Ar) je, za atmosférických podmínek, přesunuta do mikrovlnně indukované plazmy. Grafen se začne formovat v okamžiku, kdy se vypaří kapičky etanolu a disociují do plazmy. Tímto procesem bylo vyprodukováno přibližně 2mg/min grafenu ze 164 mg etanolu. Dále se jako prekursor využívá isopropyl alkohol a dimetylexer. Metoda postrádá obsáhlejší parametrické studie, a je potřeba více informací pro přesné stanovení mechanismu SFGP. SFGP má velký potenciál pro komercializaci – může produkovat čistý a velmi kvalitní grafen s relativně malými náklady [12].

4.9 Úplná organická syntéza

Při úplné organické syntéze je grafen vyroben na základě unikátních vlastností polycyklických aromatických uhlovodíků (PAHs). PAHs jsou většinou popisovány jako 2D grafenové segmenty složené ze sp^2 uhlíků kvůli jejich struktuře a velikosti, která je mezi molekulární a makromolekulární fází. PAHs mohou být jednoduše upraveny vhodnými alifatickými řetězci k přizpůsobení jejich rozpustnosti. Klíčem pro tuto metodu je vybrat vhodný prekursor pro vysokou výnosnost a vysokou kvalitu produktu. Kvalita grafenu je ovlivněna limitovanou velikostí PHAs, a to snižuje rozpustnost grafenu [12].

5 Uhlíkové prekurzory

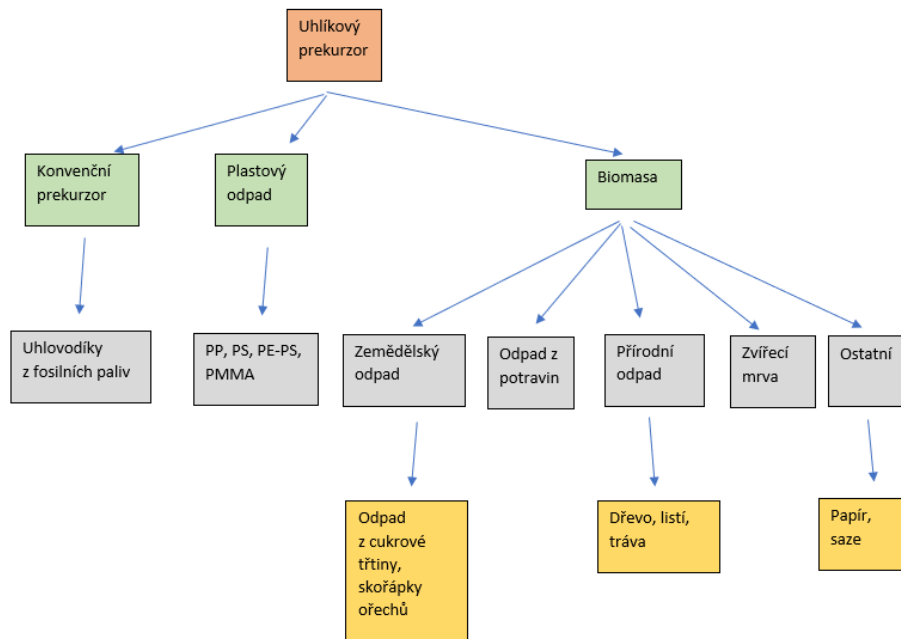
Druh vstupní suroviny ovlivňuje ekonomickou výhodnost syntézy grafenu a jeho derivátů. Pro syntézu v komerčním měřítku je třeba dodávat uhlíkový prekurzor nepřetržitě a v dostatečném množství. Grafit je nejběžnější vstupní surovina pro Top-Down syntézu grafenu. Obr. 5 ilustruje poptávku po grafitu od roku 1900 do roku 2015, s celosvětovou produkcí dosahující 1190 tisíců tun v roce 2015. Předpokládá se, že potřeba grafitu se v budoucnosti ještě zvýší z důvodu výroby baterií [20].



Obr. 4 – Světová produkce grafitu v letech 1900–2015 [20]

Třída grafitu se odvíjí od velikosti grafitových vloček a od obsahu uhlíku v grafitu. Cenový rozsah podle *U.S. Geological Survey* tvoří: amorfni prášek v rozsahu 80 % - 85 % obsahu uhlíku (\$430-480/t), jemná krystalická forma o obsahu uhlíku 90 % (\$750-800/t), středně velké krystaly grafitu s obsahem uhlíku 90 % (\$950-1000/t), velké krystaly grafitu o obsahu 90 % uhlíku (\$1150-1200/t) a syntetická forma grafitu s obsahem uhlíku 99.95 % (\$7000-20 000/t). S ohledem na nízké objemy a koncentrace, lze očekávat, že potřeba grafitu pro syntézu grafenu bude mít malý dopad na tržní cenu grafitu a výrobní náklady. Budoucí vývoj grafenu s použitím metod Top-Down nebude ovlivněn dostupností a cenou grafitu [20].

Další zdroje uhlíku byly testovány v oblasti surovin z obnovitelných zdrojů, např. biomasa (dřevo, listí, bagasa – odpad po zpracování cukrové třtiny, ovoce, odpadní papír, kosti, a mrva hospodářských zvířat) byla použita jako náhrada vysoce kvalitního grafitu, který je běžně používán v oxidativním exfoliačně-redukčním procesu. Biomasa musí projít procesem nedokonalého hoření po dobu ≈ 5 dní, následovaného ohřátím produktu na teplotu 450 °C po dobu 5 hodin. Takto vzniklý zuhelnatělý prekurzor je následně grafitizován. Následně se produkt může používat v oxidačně exfoliační redukci. Příprava prekursoru byla časově náročná a vyžadovala přesnou kontrolu parametrů. Tato metoda představuje vhodnou variantu pro přípravu oxidů grafenu a redukováného oxidu grafenu [20].



Obr. 5 – uhlíkové prekursory grafenu a jeho derivátů[20]

CVD využívá pro syntézu grafenu fosilní uhlovodíky, jako je benzen, xylen, toluen, metanol a etanol. Alternativním zdrojem prekursoru je například agrikulturní nebo potravinářský odpad. Agrikulturní a potravinářské prekursory se zpracovávaly za teploty 1050 °C při průtoku Ar: H₂ v poměru 5:1 a za použití Cu folie jako substrátu. Podařilo se takto vytvořit přímo grafen bez dalšího následného čištění.

Další zdroje prekursorů mohou být různé druhy plastů. Plastový odpad získaný z obalového průmyslu by mohl být možný prekurzor. Obsahuje totiž hlavně polyethylen (PE) a polyester (PS) což jsou materiály bohaté na uhlík. Hexagonální grafen o šířce 0,5 nm byl tak úspěšně vyroben na polykrystalické Cu folii za použití pevného plastového odpadu jako prekursoru. Je zřejmé, že využití obnovitelných zdrojů, tak i prekursorů z průmyslového odpadu, může v budoucnu značně snížit produkční cenu grafenu [20].

6 Potencionální industriální implementace metod syntézy grafitu

Za poslední 2 desetiletí se mnoho studií věnovalo vyhodnocení různých cest syntézy grafenu pro hromadnou produkci. Každá metoda syntézy má své výhody a nevýhody a generuje grafenový produkt s odlišnými specifickými vlastnostmi. Komerční produkce grafenu je ovlivněna podmínkami syntézy, dostupností a cenou vstupní suroviny a mnoha dalšími faktory. Na metody syntézy bylo použito několik metodologií hodnocení pro určení jejich výkonnosti. Mezi instituce, které prováděly měření patří *Global Reportive Initiative*, *American Institute of Chemical Engineers Sustainability Index* (index udržitelnosti), *Institute of Chemical Engineers Sustainable Development progreses Metrics (IChemE SDPM)* a *Green Chemistry*. *IChemE SDPM* definuje tři důležité aspekty použité jako hlavní indikátory v procesu evaluace: sociální, ekonomický a ekologický. Ekologický indikátor se zaměřuje na používání zdrojů (energie, prekursor, voda, půda) a jejich dopad na životní prostředí (znečištění atmosféry, vody, půdy) kvůli emisím a odpadu, které jsou během procesu vyprodukovány. Ekonomický indikátor pokrývá profit, přidanou hodnotu, zaplacené daně a celkovou rentabilitu metody. Sociální indikátor bere v potaz situaci zaměstnanosti, nezávadnosti, bezpečnosti práce a dopad na společnost. Na základě příručky instituce *IChemE* bylo určeno šest hlavních indikátorů pro současnou situaci syntézy grafenu [20].

- (I) cena (cena prekursoru a operační cena)
- (II) potenciál (pro hromadnou výrobu)
- (III) kvalita (produktu)
- (IV) podmínky procesu (bezpečnost, komplexnost)
- (V) výnos
- (VI) ekologičnost (používání nebezpečných chemikálií)

Mechanická exfoliace se ukázala jako relativně levná díky jednoduchosti operací a levné vstupní suroviny (grafit). Nicméně pracovní náročnost této metody pro přípravu jednovrstvého grafenu je vcelku vysoká a výnosnost je naopak velmi nízká, proto se pro přípravu jednovrstvého grafenu nehodí. Je potřeba dalšího vývoje této metody pro její komercializaci [20].

SFGP je schopno průběžně produkovat vysoce kvalitní grafen, proto má nejvyšší skóre pro potenciální hromadnou výrobu. Nicméně není stále vhodná pro komercializaci z důvodu nedostatku parametrických studií. Dále je u této metody obtížné kontrolovat počet vrstev a vícevrstvý grafen není preferovaný pro aplikaci v průmyslu [20].

Úplná organická syntéza je velmi všestranná v produkci vysokého výnosu grafenu, má ale několik omezení, které nejsou v souladu s hromadnou produkcí grafenu. Především nutnost přesné kontroly procesu přípravy prekursoru tj. náročný způsob výroby přispívají k nízkému ekonomickému skóre a celkově nízkému skóre procesu [20]. CNT - uhlíkové nanotrubic, relativně drahý prekursor je nevýhodný z důvodu dělení uhlíkových nanotrubic v procesu hromadné výroby. Navíc, kvalita grafenu vytvořeného touto metodou je závislá na druhu prekursoru (SWCNT, MWCNT) [20].

Metoda využívající princip obloukového výboje vyžaduje vysoké napětí k dosažení vysoké teploty, tj. k provedení syntézy grafenu. Toto není v souladu s bezpečnostními předpoklady a zapříčiňuje to vysokou cenu v porovnání s ostatními metodami syntézy grafenu. Z toho vyplývá i nízké skóre ekonomických a výrobních kritérií [20].

Potenciální aplikace epitaxiálního růstu v průmyslu je obecně limitována striktními podmínkami a využíváním speciálních podmínek, jako je vysoká teplota, definovaný tlak – vakuum a inertní atmosféra [20].

7 Metody přípravy nanodisperzí na bázi grafenu

Většina nanočástic, které jsou pro modifikaci používány, má práškovou formu a je ve formě agregátů primárních částic. Je tedy zapotřebí vhodným dodáním energie tyto útvary rozbít zpět na primární částice. Po dispergaci je nutné nově vzniklé částice stabilizovat vhodným způsobem, aby nedocházelo k jejich zpětné aglomeraci. Pro tento účel jsou nejčastěji používány speciální polymery, tzv. povrchově aktivní látky. Jedná se o polymery, které na svém řetězci obsahují vhodné funkční skupiny, které interagují se skupinami vyskytujícími se na povrchu částice. Průběh dispergace má tři fáze. První fází je smáčení povrchu materiálu a odstranění vzduchových bublin v pórech částic. K usnadnění tohoto procesu se používají smáčedla, popřípadě multifunkční dispergační činidla viz, obr. 6 a 7 [12].

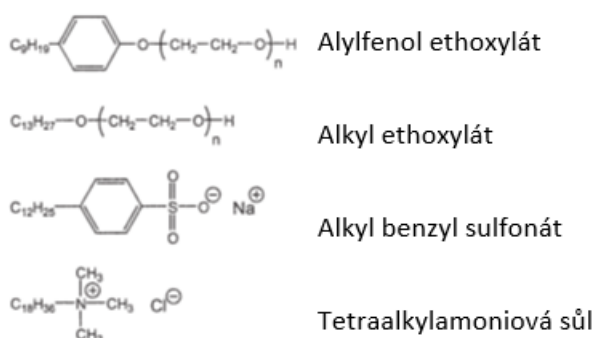
Například Alkylfenol ethoxylát je účinnou látkou ve velkém množství dezinfekčních a čistících prostředcích. Vyskytuje se také v některých fungicidech, herbicidech, a baktericidních prostředcích, kde zvyšují účinnost hlavních složek. Z důvodu prokázaných estrogenních vlivů je používání této látky v řadě zemí zakázáno[21].

V práci *Preparation of finely dispersed nanographite* [22] nejlepší výsledky prokázalo použití dodekylbenzensulfonátu sodného (SDBS), jako povrchově aktivní látky, jelikož zajišťuje nejvyšší stabilitu nanodisperze, oproti ostatním povrchově aktivním látkám.

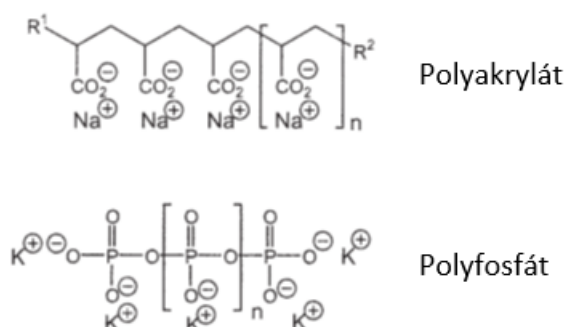
Druhou fází je samotné rozdužení aglomerátů na primární částice. V tomto procesu je nutná rychlá stabilizace nově vzniklého povrchu, aby nedocházelo ke zpětné aglomeraci primárních částic. Výběr vhodné povrchově aktivní látky je závislý na povaze částic a prostředí, ve kterém jsou dispergovány. Množství použitého činidla musí být voleno v závislosti na velikosti nově vzniklého povrchu. Nedostatečným dávkováním dochází k rychlému spojování primárních částic zpět do aglomerátů. Použitím příliš velkého množství dochází ke zhoršení vlastnosti polymerní matrice v důsledku volné povrchově aktivní látky.

V praxi se používá několik základních typů povrchově aktivních látek. Jedná se o nízkomolekulární a vysokomolekulární polymery s řízenou strukturou a typem funkčních skupin [12].

Poslední fází je trvalá stabilizace částic proti aglomeraci. Této stabilizace je většinou dosaženo již ve druhé fázi dispergačního procesu. Nejvhodnější metodou pro hodnocení stability během skladování je měření viskozity a měření velikosti částic [12].



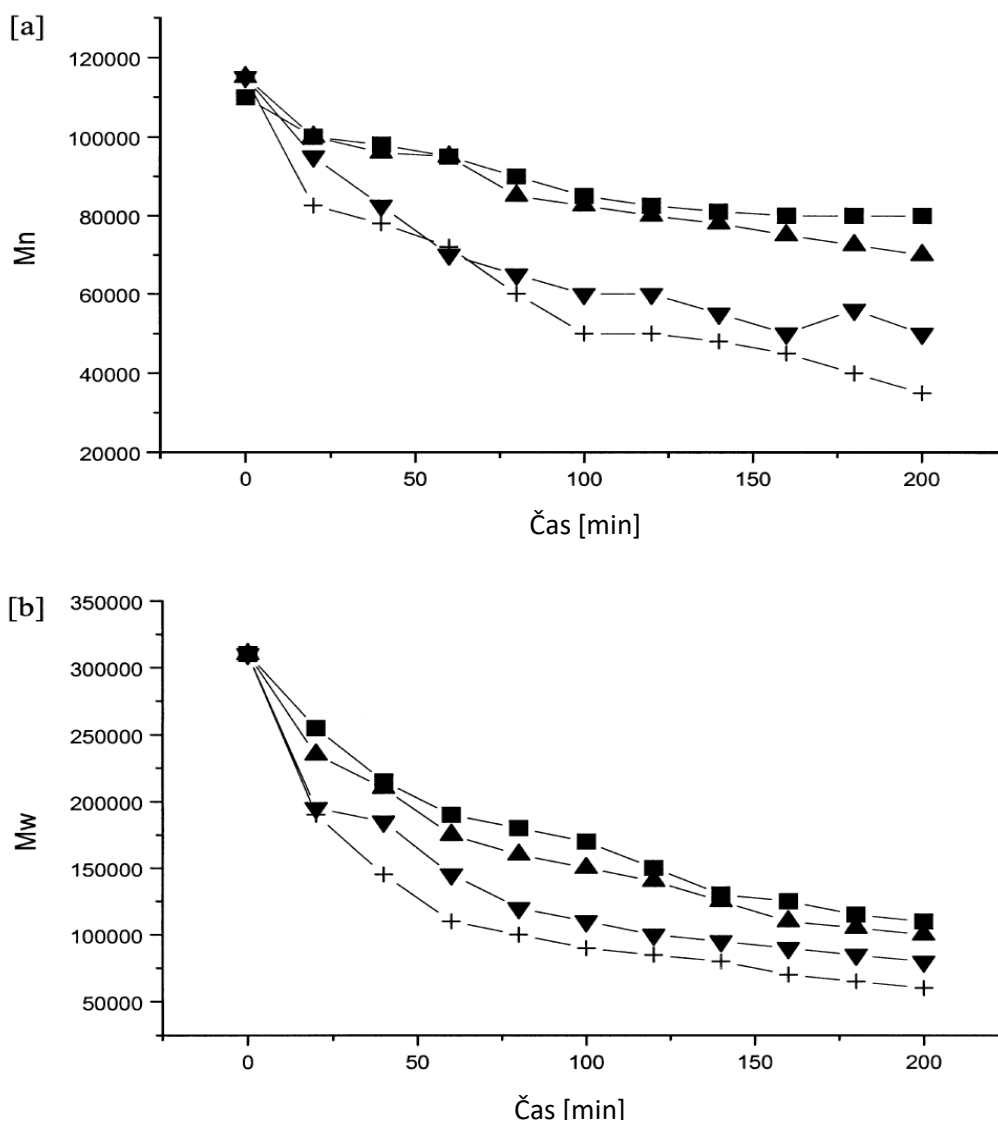
Obr. 6 – Příklady dispergačních činidel [14]



Obr. 7 - Polymery používané pro elektrostatickou stabilizaci [14]

7.1 Ultrasonifikace

Problémem při použití ultrasonifikace pro rozduřování aglomerátů je degradace polymerů používaných jako dispergační a stabilizační činidla a samotné polymerní matrice. Intenzita degradace je přímo závislá na molekulové délce matrice, intenzitě a času, po který je polymer vystaven působení ultrazvuku. Účinkem ultrazvuku dochází ke snížení molekulové délky, což je velký problém například u blokových kopolymerů používaných jako dispergační činidla. Pro stabilizaci částic je tedy nutné použití nízkomolekulárních látek a rozduřování provádět bez přítomnosti polymerní matrice [21].



Obr. 8 - Změna molární hmotnosti (Mn) a molekulové hmotnosti (Mw) působením ultrazvuku (20 kHz, 50 W) na roztok polystyrenu v toluenu [21]

Jak vyplývá z obr. 8, dochází k degradaci polymeru již při výkonech okolo 50 W. Běžně používané průmyslové ultrazvukové generátory pro přípravu nanočástic dosahují výkonů až 10 kW. Při těchto výkonech dochází k degradaci polymeru v řádu sekund. Je tedy nutné volit dispergační činidla s nízkou molekulovou hmotností, u kterých není degradace ultrazvukem tak rychlá. Při ultrazvukové dispergaci je také vhodné vytvořit matici disperzí, pokud možno bez použití polymerní matrice, popřípadě ji do systému dodat až po provedení samotného, rozdužování aglomerátů [21].

7.2 Odstřed'ování (Nanomletí)

Nanomlýn je zařízení, které využívá mlecí médium (kuličky) ve válcové nádobě za účelem mletí nebo dispergování drobných částic v suspenzi. Kuličkový mlýn je používán na širokou škálu aplikací, jako je mletí relativně velkých částic až po re-dispergaci nanočástic. Částice o velikosti mikrometrů jsou tak účinně redukovány na jemnější, až do rozměru desítek nanometrů. Hlavním faktorem nanomletí je velikost použitých kuliček. Mlecí kuličky o velikostech 0,5 mm a více, jsou primárně používány pro mletí mikronových částic na submikronové. Pro nanomletí jsou pak používány kuličky s velikostí 0,3 mm a menší. S klesající velikostí klesá i kinetická energie kuličky, ale zároveň roste jejich počet, a tím se zvyšuje množství účinných srážek. Velikost kuliček musí korespondovat s velikostí mletého materiálu, v případě použití malých kuliček se snižuje i velikost otvorů separátoru v mlynu. Při nevhodném poměru velikostí mletého materiálu a mlecích kuliček může docházet k ucpání separátoru, a tedy zastavení celého procesu mletí. Z tohoto důvodu se nejčastěji provádí mletí tak, že se postupně zmenšuje průměr kuliček v závislosti na velikosti částic suspenze. Důležitým faktorem je také materiál kuliček. Je nutné, aby jeho hmotnost a tvrdost byla co nejvyšší. Vysoká hmotnost zajišťuje velkou hybnost, a tedy lepší přenos energie, zatímco vysoká tvrdost zajišťuje pomalé opotřebení materiálu a snížení kontaminace mleté disperze materiálem mlecích kuliček. Nejčastější materiál pro výrobu mlecích kuliček je oxid zirkoničitý, který splňuje obě kritéria. Velmi časté je také použití kuliček s odlišným jádrem a obalem. Příkladem může být povrchová úprava oxidu zirkoničitého oxidu yttria [23].

Prakticky je mletí prováděno cyklicky. Mletý materiál prochází opakovaně mlecím procesem, a velikost částic je pak funkcí mlecího času. Mlecí účinnost klesá přímo úměrně velikostí částic. Pokud je velikost částic materiálu menší nebo rovna velikosti prostoru mezi mlecími kuličkami, podstatně se snižuje pravděpodobnost efektivních srážek. Dalším mletím dochází pouze k zúžení distribuce velikostí částic [23].

8 Aplikace a využití nanodisperzí

Trendem posledních let je nahrazování klasických vícevrstvých nátěrů pouze jediným za účelem snížení počtu technologických kroků a ceny povrchové úpravy. Je tedy nutné dosáhnout bariérových a estetických vlastností pouze v jedné vrstvě, což s použitím klasických plniv a pigmentů není snadná úloha. Například je velmi obtížné zajistit vysokou antikoroziční účinnost nátěru a zároveň zachovat jeho lesk z důvodu nutnosti vysokého plnění antikorozičními pigmenty. Použitím nanočástic v nátěrech je možné zlepšit mechanické vlastnosti nátěrové hmoty, chemickou odolnost a odolnost vůči korozi. Díky nanočásticím lze dosáhnout i vlastností zcela nových, jako je elektrická a teplotní vodivost, transmitance nebo absorpce záření o různých vlnových délkách nebo fotokatalytických vlastností. Dále také odolnosti vůči bakteriím a plísním, a podobně [23].

Dále se nanodisperze v současné době využívají v elektrotechnickém, leteckém, chemickém i optickém průmyslu.

9 Metody charakterizace nanouhlíku a jeho derivátů

Snímání elektronovým mikroskopem (SEM) je technika používaná pro zkoumání morfologie grafenu a jeho derivátů. V této analýze se využívají vysoce energetické elektrony k vytvoření SEM obrazu vzorku. Grafenový vzorek je uložen na silikonové podložce specifické tloušťky pro SEM. Počet vrstev může být určen na základě barevného spektra obrazu [19].

Mikroskopie atomárních sil (AFM) může být použita k měření tloušťky, drsnosti povrchu a ostatních morfologických vlastností grafenu a jeho derivátů. Velikostní distribuce velkých oxidů grafenu (LGO) a malých oxidů grafenu (SGO) byly naměřeny v rozmezí 2-5 až 0.1-0.3 μm . Dle AFM, LGO a SGO sdílejí podobné tloušťky 1-2 nm, což odpovídá ostatním informacím z literatury. Měřená tloušťka samostatné vrstvy grafenu pomocí metody AFM se pohybovala mezi 0.4-1.7 nm, což se podstatně liší od teoretické tloušťky 0.34 nm. Tento rozdíl vzniká kvůli povrchovým interakcím, nastavení zpětného obrazu a povrchové chemii [12].

Transmisní elektronová mikroskopie (TEM) se běžně používá k analyzování grafenu, díky jeho schopnosti zobrazovat materiál na atomární úrovni. TEM se používá především k identifikaci defektů, vakancí a dislokací. TEM ve vysokém rozlišení (HRTEM) může být použita pro určení tloušťky, počtu vrstev a pro průřezový pohled složených grafenových vrstev v různých lokacích. V obraze TEM je jednovrstvý grafen zobrazen jako transparentní vrstva a vícevrstvý grafen je zobrazen jako několik tmavých linek, když jsou vrstvy složeného grafenu situovány paralelně k elektronovému paprsku [24].

Krystalická mřížka, atomové uspořádání a velikost krystalů může být vyšetřena pomocí rentgenové difrakce (XRD) nebo pomocí rentgenové krystalografie [12].

Ramanova spektroskopie je zásadní analytickou technikou pro charakterizaci grafenu. Uhlíkové materiály mají osobité Ramanovy vrcholy známé jako D, G, 2D vrcholy v hodnotách přibližně 1350 cm^{-1} , 1580 cm^{-1} , 2700 cm^{-1} . Obecně G-vrchol referuje o tangenciálním natahování (E_{2g}) způsobu vysoce orientovaného pyrolytického grafenu. D-vrchol prezentuje neuspořádání v sp² hybridizované vrstvě uhlíkových atomů (mřížková distorze) a 2D vrchol je ve druhém řádu Ramanovo rozptylovacích procesů. Intenzita D–a G – vrcholu (ID, IG) může být použita k určení stupně neuspořádání v uhlíkovém vzorku [12].

Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR) je metoda používaná pro určení funkčních chemických skupin v grafenu a jeho derivátech. Typicky grafen má charakteristický vrchol na 3430 cm⁻¹ a 1610 cm⁻¹ korespondující s odtržením O-H vazby absorbované vody [12].

Rentgenová foto-elektronická spektroskopie (XPS) je obecně používaná k určení relativního obsahu uhlíku (C), kyslíku (O) a ostatních prvků funkčních skupin, které se vyskytují v grafenovém materiálu. Tato metoda je relativně přesná pro určování obsahu C a O v grafenovém vzorku, konkrétně oxidu grafenu, z důvodu relativní složitosti dokonale dehydrovaných oxidů grafenu [12].

Brunauer-Emmett-Teller (BET) analýza povrchu je vyspělá technika využívaná pro určení měrného povrchu a velikosti distribuce pórů grafenu a jeho derivátů. Grafen má větší teoretický měrný povrch, který poskytuje povrchovou interakci mezi grafenem a ostatními materiály. Měrný povrch grafenu byl rozsáhle vyšetřován a experimentální výsledky se pohybovaly mezi 300-1000 m²/g. Rozsah může být přikládán určitým strukturám a vrstvám grafenových nanovrstev syntetizovaných různými metodami [25].

Grafen produkovaný termální exfoliací za vysokých teplot obsahuje jednovrstvé a vícevrstvé struktury, které vykazují měrný povrch 940 m²/g a grafen připravený chemickou modifikací vykázaly povrchovou plochu 705 m²/g [12].

Technika dynamického rozptylu světla (DLS) měří pohyb optickým záznamem rozptýleného světelného signálu pod pevným úhlem. Částice jsou osvětleny monochromatickým, koherentním zdrojem světla (laserem) a je zaznamenáno světlo rozptýlené částicemi. Zde je důležité časové kolísání rozptýleného světelného signálu, protože obsahuje informace o pohybu částic. Výkyvy jsou způsobeny skutečností, že částice rozptylující světlo se vzájemně pohybují, což má za následek neustále se měnící interference v celkovém rozptýleném světle. Světlo rozptýlené částicemi tedy obsahuje mírné frekvenční posuny způsobené časově závislou polohou nebo rychlostí částic. Měřeno v průběhu času způsobí pohyb rozdělení frekvenčních posunů. Tyto posunovací frekvence lze určit porovnáním s koherentní optickou referencí. V dynamickém rozptylu světla jsou frekvence posunu na stupnici od 1 Hz do 100 kHz, což lze snadno měřit.

Statický rozptyl světla (SLS) je technika, která se používá k určení velikosti molekul v roztocích. Princip SLS spočívá v tom, že světelný paprsek se dopadá na roztok a interaguje s molekulami v něm. Pokud jsou molekuly v roztoku větší než vlnová délka světla, dochází k rozptylu světla v různých směrech. Rozptyl světla se měří pomocí detektoru a poskytuje informace o velikosti molekul v roztoku. SLS se používá v různých oblastech, jako jsou biochemie, polymerová chemie, potravinářství a farmacie, a umožňuje měřit velikost molekul v rozmezí od několika nanometrů až po několik set nanometrů.

10 Praktická část

10.1 Motivace experimentálního programu

Experimentální činnost je zaměřena na techniku hydrodynamického a mechanického rozduřování jemných uhlíkových prášků ve vodném prostředí a jejich charakterizace vhodnými metodami. Záměrem experimentálního programu je ověření možnosti přípravy nanodisperzí z práškového prekursoru ve vodném prostředí, s a bez přítomnosti povrchově aktivní látky.

Motivací experimentálního programu je:

- Využití metody sonifikace a centrifugace, tj. hlavní metody přípravy nanodisperzí, pro dispergaci práškových prekursorů nanografitu a nanografenu

-Příprava nanodisperzí o nízké hmotnostní koncentraci 0,1 g/l

-Aplikace experimentálních podmínek, jako je krátká doba sonifikace a centrifugace.

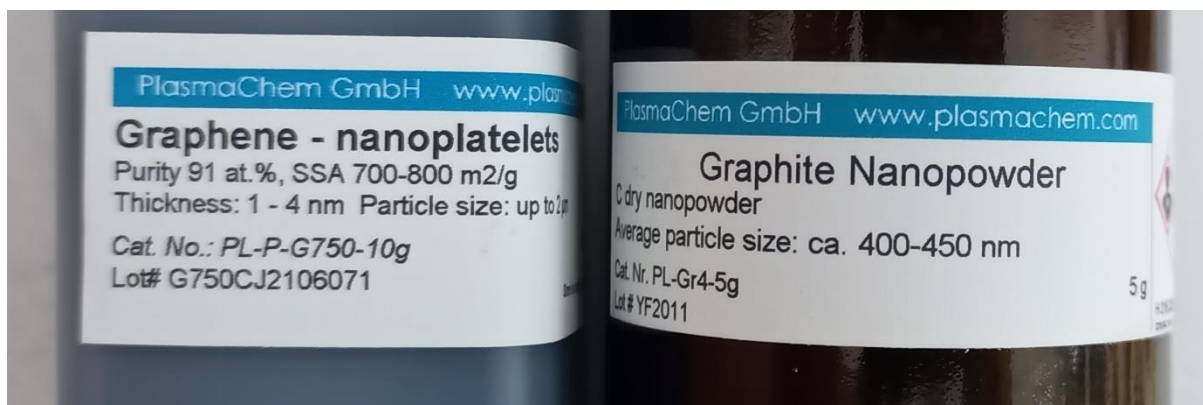
-Studium vlastních nanodisperzí pomocí metody dynamického rozptylu světla (DLS) s ohledem na přítomnost povrchově aktivní látky SDBS.

11 Experimentální program

11.1 Vstupní suroviny

Pro experiment byly vybrány 2 prekurzory, a to nanografít a grafen, obě od výrobce PlasmaChem GmbH. Výrobce uvádí základní parametry u obou prekurzorů.

Pro prášek nanografitu je uvedena pouze garantovaná průměrná velikost částic a to 400-450 nm. Pro grafen je uvedena průměrná velikost částic až 200 nm, tloušťka částice v rozmezí 1-4 nm, čistota prekurzoru 91 % a měrný povrch v rozmezí 700 – 800 m²/g. Všechny parametry jsou uvedeny na etiketě viz, obr.10.

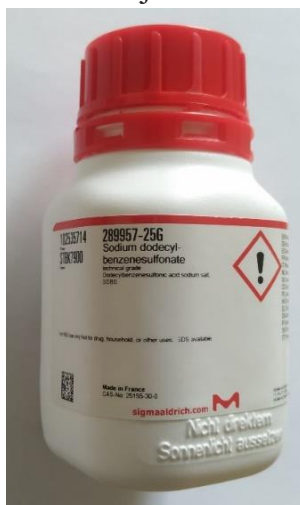


Obr. 10 - práškové prekurzory

11.2 Vstupní chemikálie

Jako povrchově aktivní látka byl vybrán dodecylbenzensulfonát sodný z důvodu nejlepších výsledků v práci *Preparation of finely dispersed nanographite* [22].

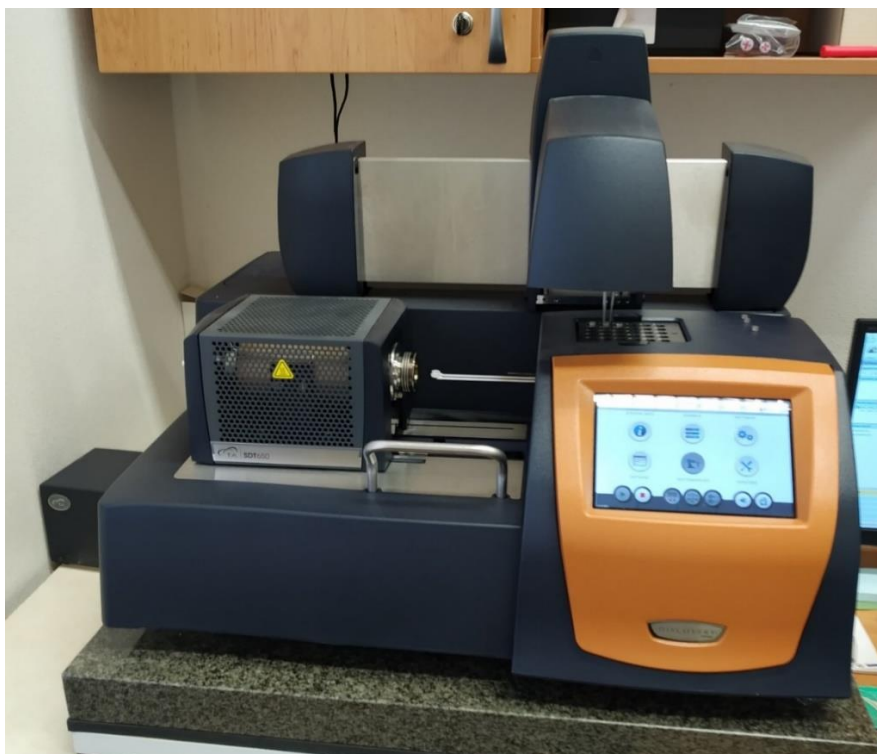
Dodecylbenzensulfonát sodný (SDBS) viz, obr. 11, je vysoce biologicky odbouratelný, málo toxický, neškodný pro kůži a má vysokou detergentní schopnost. Dodecylbenzensulfonát sodný je sloučenina, která kombinuje unikátní funkční povrchově aktivní látku a změkčovací činidlo, přičemž složka nahrazuje tradičně používaný alkylbenzensulfonát sodný, čímž se eliminuje vliv benzenu v alkylbenzensulfonátu sodném.



Obr.11 – Povrchově aktivní látka (SDBS)

11.1 Simultánní termická analýza (TGA/DSC)

Termogravimetrická analýza detekuje procesy, při kterých dochází ke změně hmotnosti vzorku v závislosti na teplotě a čase. Pomocí TGA lze studovat procesy jako jsou odpaření, sublimace, desorpce, termální dekompozice nebo depolymerizace, oxidace/redukce. Výstupní záznam představuje křivka zobrazující teplotní rozsah daného procesu a příslušný hmotnostní rozdíl vzorku [26]. Vzorky byly připraveny do platinových pánviček a umístěny do přístroje SDT 650 (viz, obr. 12) spolu s prázdnou referenční pánvičkou, kde se žíhaly z pokojové teploty do 1000 °C s teplotním přírůstkem 20 °C/min.



Obr.12 – Simultánní termický analyzátor SDT 650

Z grafu č.1 je patrné, že u nanografitu došlo přibližně do teploty 250°C k hmotnostnímu úbytku přibližně 10 hmot. %. Takový hmotnostní úbytek vypovídá o odpaření volné a fyzikálně vázané vody ze vzorku. Mezi 700 °C a 850 °C došlo k výraznému hmotnostnímu úbytku přibližně 95 hmoz. %. U vzorku dochází k dekompozici (zjednodušeně $C(s) \rightarrow CO_2(g)$) a zbyly jen nespalitelné oxidy, případně nečistoty.

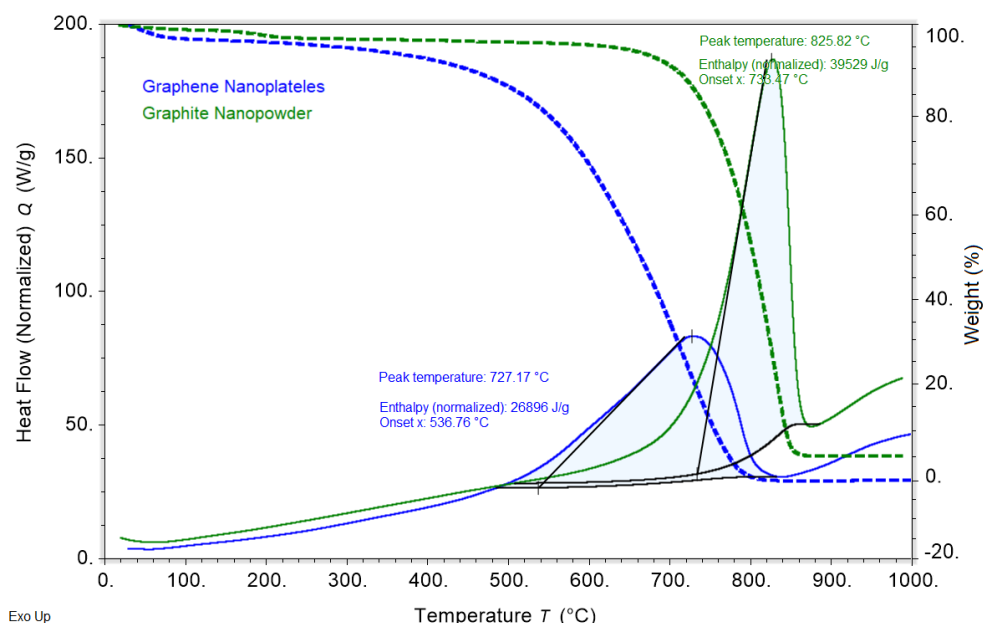
U grafenu dochází k podobnému chování. Mezi teplotami 50 °C a 450 °C došlo k odpaření absorbované vlhkosti (přibližně 15hmot %). Mezi teplotami 450 °C a 800 °C došlo k vyhoření vzorku bezzbytkem.

Grafit prokazuje vyšší teplotní stabilitu, což lze přisoudit i odlišné morfologii částic ve výchozím stavu, tj. kulové částice (vločky) u grafitu a tenké desky (destičky) u grafenu. Z výsledku je zřejmá vyšší čistota prekurzoru grafenu.

Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC) je experimentální metoda, pomocí níž lze studovat tepelné projevy fyzikálních dějů probíhajících v materiálu. Tyto tepelné procesy mohou být studovány v závislosti na teplotě nebo v tomto případě v čase během definovaného teplotního programu. Mnoho fázových změn v materiálech je doprovázeno buď uvolňováním (exotermická reakce) nebo spotřebováváním tepla (endotermická reakce). Tento typ procesu nazýváme fázovou transformací I. druhu a v DSC experimentu detekujeme jako pík. V DSC

experimentu se měří rozdíly mezi množstvím tepla dodaného vzorku a referenci během předdefinovaného teplotního programu. Jako reference byla použita prázdná pánvička z titanu [27].

Křivka tvořená plnou čarou vypovídá o rychlosti a o maximální dosažené teplotě před kompletní fázovou proměnou. Pro nanografit tedy platí, že k fázové změně při exotermní reakci došlo dle DSC při 825,82 °C a v grafenu při 727,17 °C. Z této křivky je také zřejmé, že grafit prošel fázovou transformací (dekompozicí) mnohem rychleji a za vyšší teploty než grafen.



Graf 1 – Grafický záznam průběhu měření pomocí simultánní termické analýzy

11.2 Příprava nanodisperzí

11.2.1 Ultrasonifikace

Pro přípravu nanodisperzí byla zvolena sonifikační metoda. Pro sonifikaci vzorků v této bakalářské práci byl použit sonifikátor BANDELIN SONOPULSHD 3200 o maximálním výkonu 200 W, s amplitudou 10-100 % a použitelností pro objemy 20-900 ml. Pro přípravu vzorků byl sonifikátor vybaven titanovou sondou KE-76 s plochým hrotem. Sonifikátor byl pro experiment nastaven s amplitudou 20 %.



Obr.13– Sonifikační zařízení BANDELIN SONOPULSHD 3200

11.2.2 Centrifugace

Všechny vzorky byly umístěny do centrifugy z důvodu oddělení hmotnějších nerozdispergovaných částic od nanodisperze. Tento krok je nutný pro následující měření dynamickým rozptylem světla DLS, jelikož velké aglomeráty by znehodnotili vypovídající hodnotu měření. Všechny vzorky (kromě výchozích stavů disperze) byly centrifugovány po dobu 20 minut s přetížením 10000 G.



Obr. 14 – Centrifuga SIGMA 3-30KS

11.3 Výchozí stav vzorků

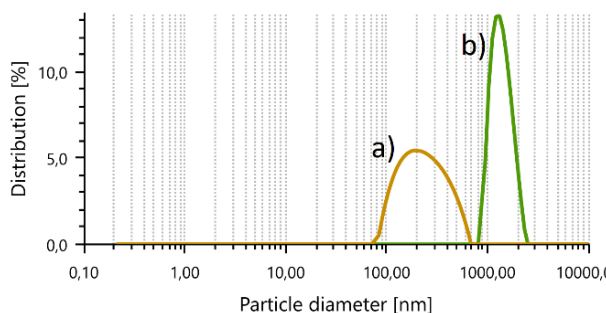
Oba vstupní vzorky byly připraveny za stejných podmínek. Prekurzory byly rozdispergovány pomocí sonifikace ve vodném prostředí bez povrchově aktivní. Pro zjištění vlastností prekurzorů byla provedena měření pomocí metody DLS. V tab. 2 je uveden výčet parametrů přípravy měřených nanodisperzí. V tab. 3 jsou uvedeny výsledky měření vstupních vzorků pomocí DLS pro určení počátečních vlastností neupravených nanodisperzí. Na grafech 1 a 2 je zobrazeno porovnání výsledků měření obou vzorků.

Tab. 2 – parametry vstupního stavu vzorků

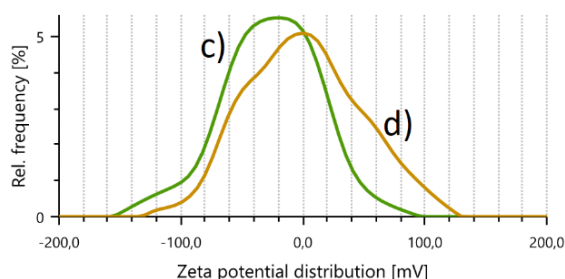
Prekurzor	Hydrodynamický průměr [nm]	Sonifikace
VS-nanografít	H ₂ O	20% /5min
VS - grafen	H ₂ O	20% /5min

Tab. 3 – Výsledky měření vstupních vzorků pomocí DLS

Prekurzor/H ₂ O	Hydrodynamický průměr [nm]	Polydisperzní index [%]	Peak 1 [nm]	Zetapotenciál [mV]
Nanografít / H ₂ O	2055	27,7	b) 1406,1	c) -24,6
Grafen / H ₂ O	221,9	26	a) 253,8	d) -21,1



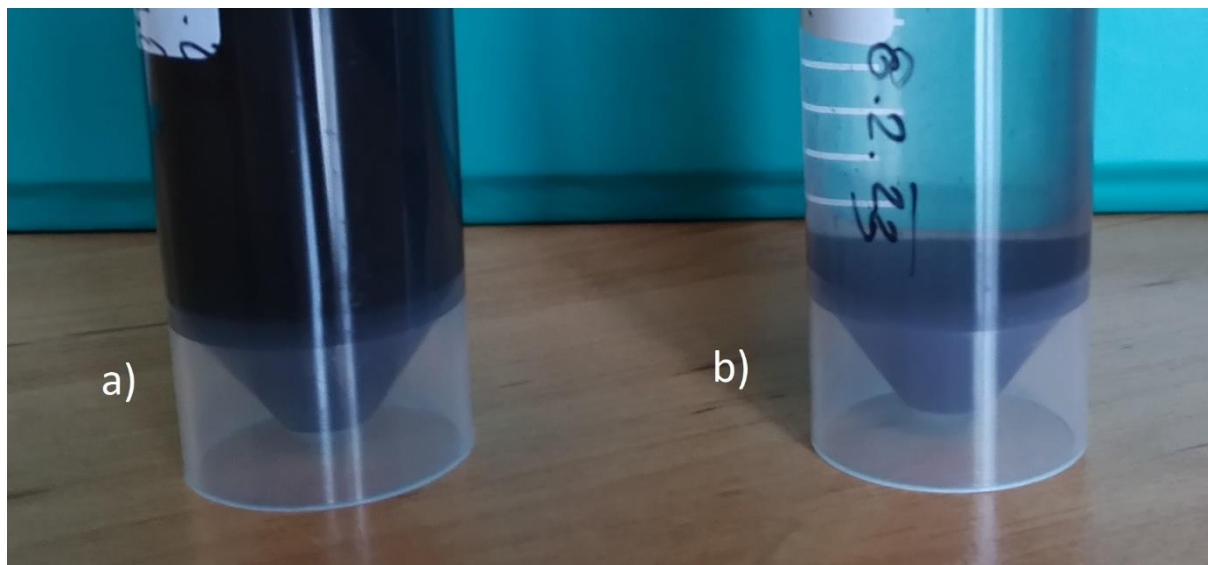
Graf 2 – Overlay velikostí částic naměřených pomocí DLS (VS)



Graf 3 - Overlay naměřených zeta potenciálů pomocí DLS (VS)

Z grafu 1 je patrné že, největší procentuální část ve výchozím vzorku grafen/H₂O zabírají částice o velikosti 253,8 nm. U výchozího vzorku nanografít/H₂O největší část zabírají částice o velikosti 1406,1 nm. Polydisperzní index u obou měření byl změřen pod 30 % což vypovídá o relativní důvěryhodnosti výsledků. Velikost částic v roztoku vypovídá o velké snaze obou prekurzorů aglomerovat, jelikož garantovaná velikost částic grafenu dle výrobce má být 1 – 4 nm a pro grafít je uvedena velikost částic 350 – 400 nm viz, obr. 15.

Zeta potenciál obou měřených vstupních vzorků (graf 2) se pohyboval okolo -20 mV což vypovídá o nízké stabilitě vzorků, a vysoké snaze částic se opět aglomerovat. Na obr.č.15 jsou vyobrazeny oba vstupní vzorky. Z obr. 15 b) je pouhým okem patrné, že grafít má kvůli své velikosti mnohem větší snahu aglomerovat a sedimentovat oproti grafenu.



Obr. 15 a) - výchozí stav nanodisperze grafenu
b) - výchozí stav nanodisperze grafitu

11.4 Nanodisperze

Všechny nanodisperze byly připraveny za stejných podmínek sonifikace a centrifugace, od obou prekurzorů byly připraveny vždy 2 nanodisperze, jedna složená pouze z prekurzoru a rozpouštědla a druhá s příměsí dispergačního činidla (0,01 wt. % SDBS). Všechny vzorky byly následně změřeny pomocí dynamického rozptylu světla pro zjištění velikosti částic v roztoku a zate potencionálu nanodisperze, viz, tab. 4.

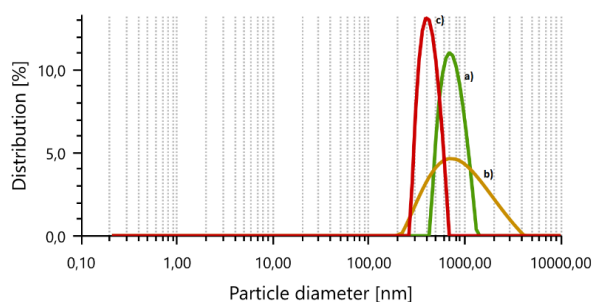
Tab. 4 – parametry přípravy nanodisperzí

Prekurzor	Rozpoštědlo	Disp. činidlo	Sonifikace	Centrifugace
Nanografít	100ml H ₂ O	-	20%/20min	20min/10kG
Nanografít	100ml H ₂ O	0,01g SDBS	20%/20min	20min/10kG
Grafen	100ml H ₂ O	-	20%/20min	20min/10kG
Grafen	100ml H ₂ O	0,01g SDBS	20%/20min	20min/10kG

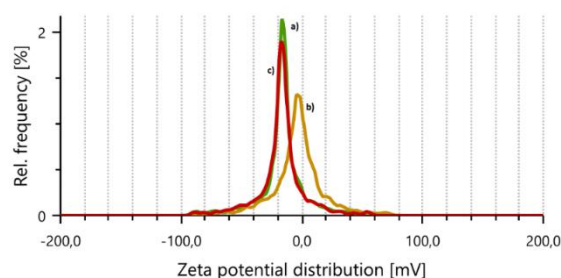
11.5 Výsledky a diskuze

11.5.1 Grafit

Na grafu 3 a 4 je vyobrazen překryv měření velikostí částic. Každé měření vyhodnotilo převažující velikost částic jinak, z čehož se dá usuzovat, že připravená nanodisperze obsahuje velké množství různě velkých částic s podobným procentuálním zastoupením. V tabulce č. 5 a), b) jsou uvedeny výsledky měření. Obdobně jako u měření velikosti částic byla provedena vždy 3 měření zeta potenciálu.



Graf 4 - Overlay velikostí částic naměřených pomocí DLS [a), b), c)] (Grafit)



Graf 5 - Overlay naměřených zetapotenciálů pomocí DLS [a), b), c)] (Grafit)

Na grafu 4 je vyobrazen překryv křivek naměřených velikostí částic nanodisperze grafitu a na grafu 5 překryv křivek naměřených zetapotenciálů. V tabulce 5a), 5b) jsou uvedeny výsledky měření.

Tab. 5 a) – Naměřené hodnoty nanodisperze grafitu

	Hydrodynamický průměr [nm]	Polydisperzní index [%]	Peak [nm]
a)	716	52,8	757,6
b)	635,7	12,4	1018,8
c)	485,3	172,1	427,7

Tab. 5 b) – Naměřené hodnoty nanodisperze grafitu (zetapotenciál)

	Zeta potenciál [mV]	Distribuční peak [mV]	Elektronová mobilita [$\mu\text{m}^2\text{cm/Vs}$]	Vodivost [mS/cm]
a)	-15,4	-16,1	-1,2011	-0,01
b)	-5,6	-2,5	-0,4396	-0,01
c)	-17,9	-16,7	-1,3945	-0,01

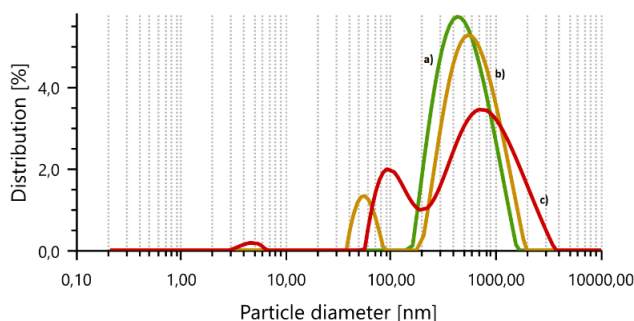
Hodnoty zetapotenciálu získané tímto měřením vypovídají o velmi nízké stabilitě vzorku.

Z hodnot polydisperzního indexu v Tab.5 a) je možné usoudit, že disperze není homogenní a velký rozptyl hodnot indikuje přítomnost různě velkých agregátů o velikosti stovek nm až jednotek μm . Z měření vyplývá možnost nižší důvěryhodnosti výsledků ve středních hodnotách.

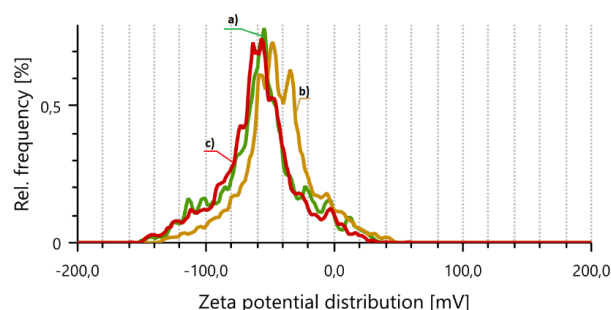
11.5.2 Grafit + SDBS

Z U tohoto měření můžeme pozorovat 3 velikostní skupiny (peaky) zastoupené v této nanodisperzi. Za pomoci dispergačního činidla se hydrodynamický průměr stabilizoval v rozmezí 300 - 350 nm, a to vypovídá o jeho vlivu na potlačení grafitu aglomerovat. Dispergační činidlo napomohlo také stabilizovat částice o velikosti v řádech desítek nm. Hodnoty polydisperzního indexu se ustálily okolo hodnoty 30 % (viz, tab 6 a) což naznačuje zlepšenou stabilitu disperzí, způsobenou nižší četností agregátů a přítomností elementárních částic grafitu.

Při porovnání výsledků naměřeného zeta potenciálu u vzorku bez dispergačního činidla vidíme u vzorku s SDBS nárůst zeta potenciálu téměř ve všech případech o -40 mV (viz, tab 6 b)). Tato hodnota se dá považovat za relativně vysokou. Nanodisperze tak vykazuje stabilnější chování a je zde prokázán pozitivní vliv povrchově aktivní látky. Tento vývoj lze přisoudit aniontové stabilizaci povrchu jednotlivých částic, (viz, graf 4 a 5).



Graf 6 - Overlay velikostí částic naměřených pomocí DLS [a), b), c)] (Grafit + SDBS)



Graf 7 - Overlay velikostí částic naměřených pomocí DLS [a), b), c)] (Grafit + SDBS)

Tab. 6 a) - Naměřené hodnoty nanodisperze grafitu + SDBS

	Hydrodynamický průměr [nm]	Polydisperzní index [%]	Peak 1 [nm]	Peak 2 [nm]	Peak 3 [nm]
a)	353	19,3	533,9	-	-
b)	344,3	30,4	56,75	661,0	-
c)	315,1	34,4	4,6	111,12	934,1

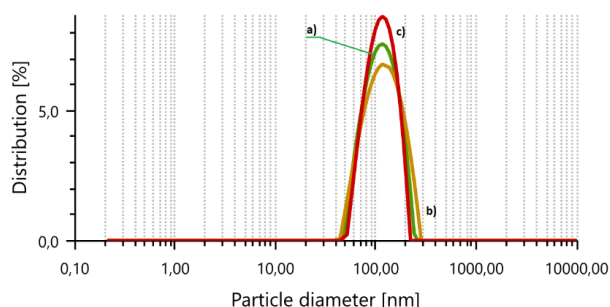
Tab. 6 b) - Naměřené hodnoty nanodisperze grafitu + SDBS (zetapotencionál)

	Zeta potenciál[mV]	Distribuční peak[mV]	Elektronová mobilita[$\mu\text{m}^*\text{cm}/\text{Vs}$]	Vodivost [mS/cm]
a)	-52,3	-54,3	-4,0786	0,292
b)	-52,1	-48	-4,0612	0,294
c)	-57,2	-56,6	-4,4618	0,294

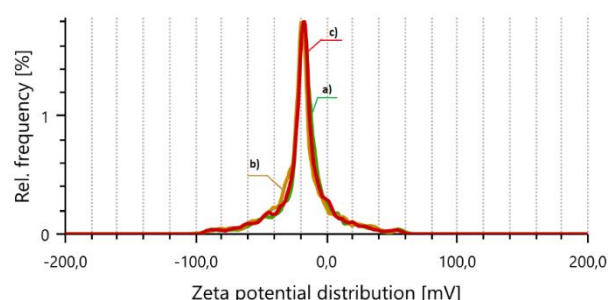
11.5.3 Grafen

Hydrodynamický průměr naměřený u grafenu se pohybuje ve všech měření okolo 115 nm (viz, graf 7 a 8) a to vypovídá o vlastnosti grafenu aglomerovat stejně jako grafit. Na rozdíl ale od grafitu, grafen nemá tendenci dále aglomerovat do větších částic. Hodnota polydisperzního indexu se pohybuje ve všech měření okolo 20 % (viz tab.7 a)), a proto můžeme výsledek považovat za důvěryhodné.

Zetapotenciál u této disperze grafenu bez SDBS se pohybuje okolo -19 mV (viz tab.7 b)). To vypovídá o relativně nízké stabilitě oproti nanodisperzi grafitu bez dispergačního činidla. To můžeme přisuzovat prekurzoru díky jeho sjednocenější velikosti částic.



Graf 8 - Overlay velikostí částic naměřených pomocí DLS [a), b), c)] (Grafen)



Graf 9 - Overlay velikostí částic naměřených pomocí DLS [a), b), c)] (Grafen)

Tab. 7 a) - Naměřené hodnoty nanodisperze grafenu

	Hydrodynamický průměr [nm]	Polydisperzní index [%]	Peak 1 [nm]
a)	114,67	23	118,25
b)	114,64	19,7	125,66
c)	115,74	19,9	116,38

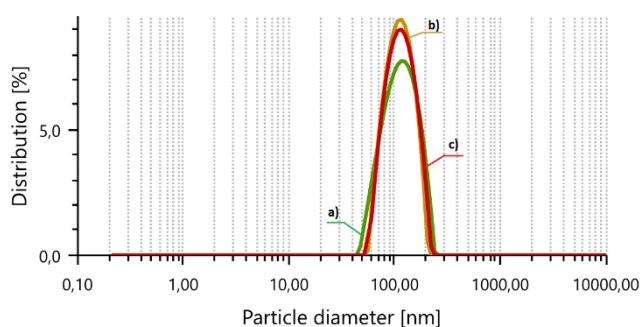
Tab. 7 b) – Naměřené hodnoty nanodisperze grafenu (zetapotenciál)

	Zeta potenciál [mV]	Distribuční peak [mV]	Elektronová mobilita [$\mu\text{m}^2\text{cm/Vs}$]	Vodivost [mS/cm]
a)	-19,5	-18,5	-1,5162	0,009
b)	-19,1	-19,4	-1,4887	0,01
c)	-19,3	-17,2	-1,5065	0,01

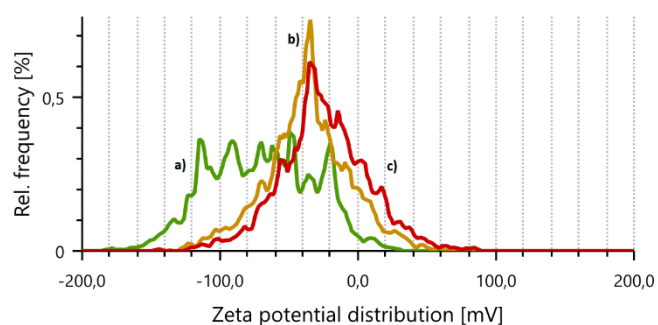
11.5.4 Grafen + SDBS

Stejně jako u měření nanodisperze grafenu bez dispergačního činidla se hydrodynamický průměr pohybuje okolo 115 nm (viz, graf 9 a 10). Polydisperní index, se ale v průměru snížil na 15,8 % a to vypovídá o vysoké Spolehlivosti výsledků měření vzorku (viz tab. 8a)).

Zetapotenciál u vzorků s dispergačním činidlem je opět zvýšil, v tomto případě o průměrně -15 mV vůči nanodisperzi bez dispergačního činidla (viz, tab 8b)).



Graf 10 - Overlay velikostí částic naměřených pomocí DLS [a), b), c)] (Grafit + SDBS)



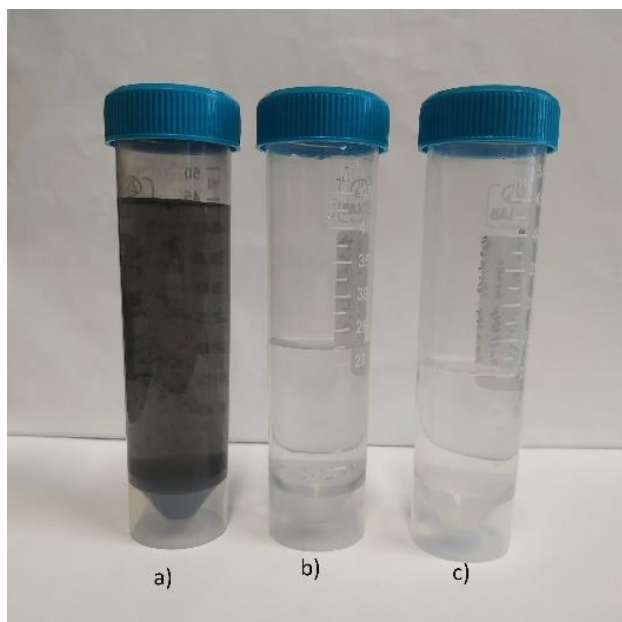
Graf 11 - Overlay velikostí částic naměřených pomocí DLS [a), b), c)] (Grafit + SDBS)

Tab. 8 a) - Naměřené hodnoty nanodisperze graenu + SDBS

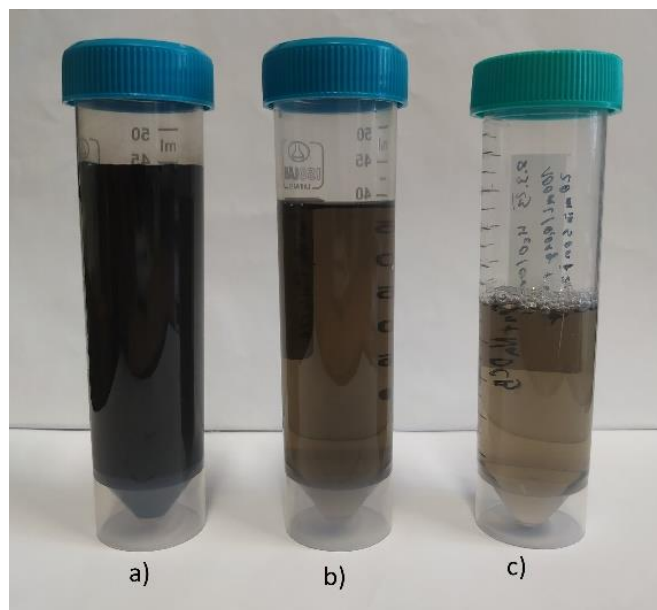
	Zeta potenciál [mV]	Distribuční peak [mV]	Elektronová mobilita [$\mu\text{m}^2\text{cm/Vs}$]	Vodivost [mS/cm]
a)	-44,1	-47,7	-3,4365	0,264
b)	-33,7	-34,4	-2,6252	0,264
c)	-27,2	-34,4	-2,1189	0,265

	Hydrodynamický průměr [nm]	Polydisperní index [%]	Peak [nm]
a)	116,68	18	119,31
b)	114,76	15,3	115,13
c)	116,37	14,2	118,71

Tab. 8 b) - Naměřené hodnoty nanodisperze grafenu + SDBS (zetapotencionál)



Obr. 16 a) výchozí stav nanodisperze grafitu
b) nanodisperze grafitu
c) nanodisperze grafitu s SDBS



Obr. 17 a) výchozí stav grafenu
b) nanodisperze grafenu
c) nanodisperze grafenu s SDBS

V závěru experimentu byly nanodisperze grafenu a grafitu podrobeny transmisní elektronové mikroskopii (TEM) na mikroskopu JEM-2200FS pro lepší vizualizace výsledků a pro porovnání výsledků velikosti částic z DLS (viz příloha 1 a 2).

12 Závěr

Uhlíkové nanomateriály vykazují rozmanité chemicko-fyzikální vlastnosti spočívající v unikátní organizaci atomů uhlíku a vykazují tak řadu nevšedních alotropických modifikací.

Bakalářská práce představila soubor strukturních vlastností těchto modifikací s ohledem na řadu postupů a technik jejich přípravy. Metody syntézy byly posouzeny řadou kritérií a zhodnoceny z pohledu efektivity procesů výroby. Techniky byly posuzovány z pohledu hromadné výroby a schopnosti dosažení požadovaných vlastností (čistoty) uhlíkových prekurzorů.

Bakalářská práce se věnovala přípravě disperzí grafenu a grafitu z práškového prekurzoru, formou sonifikace a centrifugace. Vzniklé disperze ve vodném prostředí byly charakterizovány pomocí difrakční laserové spektroskopie (DLS). Pomocí DLS byla změřena především velikost částic a zeta potenciál nanodisperzí. Vliv povrchové aktivní látky byl posuzován s ohledem na změnu zeta potenciálu a distribuce částic. Měření nanodisperzí s povrchově aktivní látkou, v našem případě SDBS, prokázalo, že použití povrchově aktivní látky zásadně ovlivní zeta potenciál (v řádech desítek eV). To úzce souvisí s distribucí částic, které měly díky povrchově aktivní látce menší tendenci se opět aglomerovat a tím povrchově aktivní látka napomáhala udržet nanodisperzi více stabilní.

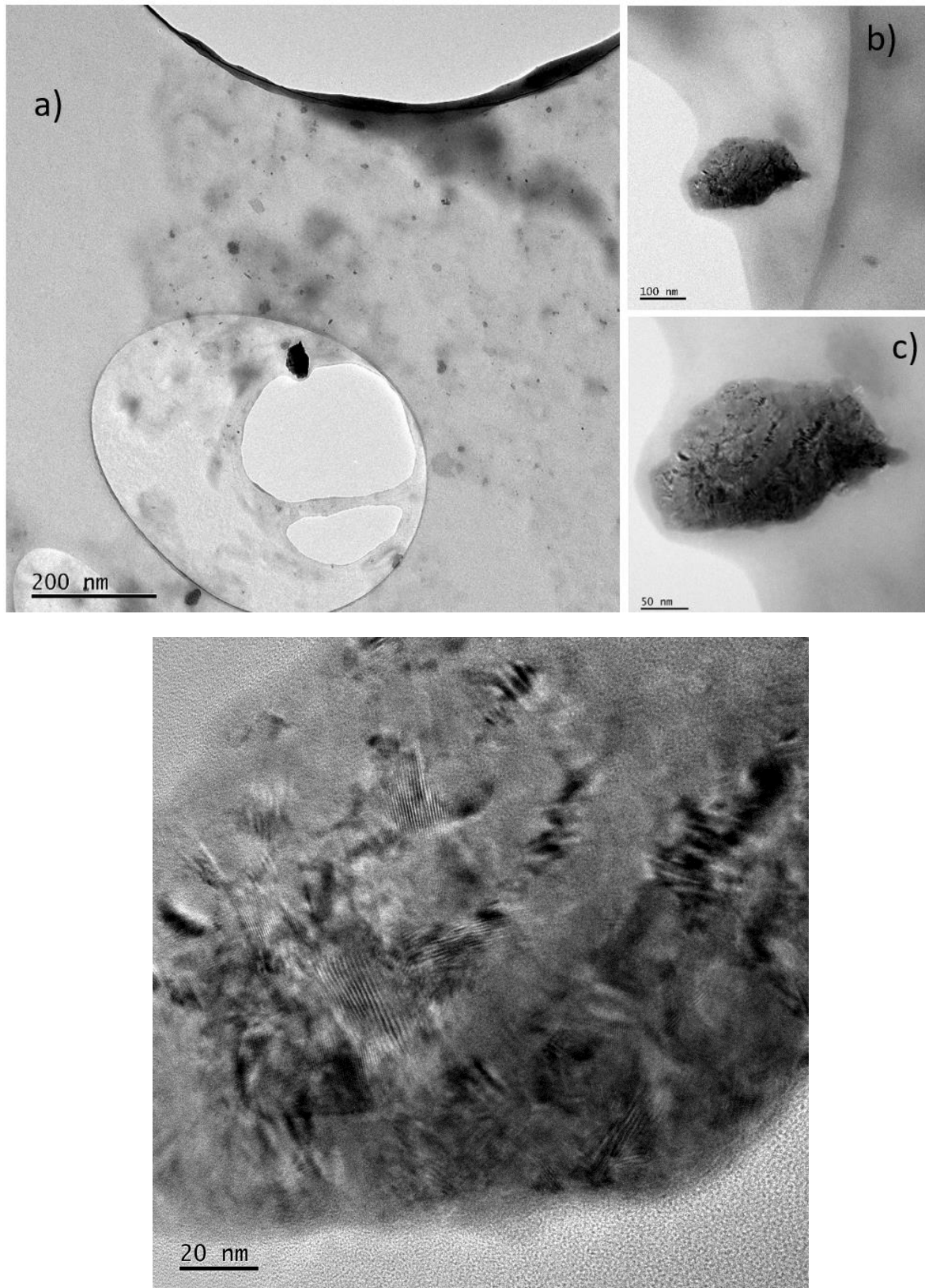
13 Seznam použitých zdrojů

- [1] NASIR, HUSSEIN, ZAINAL a YUSOF. *Carbon-Based Nanomaterials/Allotropes: A Glimpse of Their Synthesis, Properties and Some Applications* [online]. B.m., 2018 [vid. 2023-02-09]. b.n. Dostupné z: <http://www.mdpi.com/1996-1944/11/2/295>
- [2] DEPRez, a MCLACHLAN. *The analysis of the electrical conductivity of graphite conductivity of graphite powders during compaction* [online]. B.m., 1988 [vid. 2023-02-09]. b.n. Dostupné z: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0022-3727/21/1/015>
- [3] FALCO, MARCO-LOZAR, SALINAS-TORRES, MORALLÓN, CAZORLA-AMORÓS, TITIRICI a LOZANO-CASTELLÓ. *Tailoring the porosity of chemically activated hydrothermal carbons: Influence of the precursor and hydrothermal carbonization temperature* [online]. B.m., 2013 [vid. 2023-02-09]. b.n. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S000862231300523X>
- [4] MATTEVI, EDA, AGNOLI, MILLER, MKHOYAN, CELIK, MASTROGIOVANNI, GRANOZZI, GARFUNKEL a CHHOWALLA. *Evolution of Electrical, Chemical, and Structural Properties of Transparent and Conducting Chemically Derived Graphene Thin Films* [online]. B.m., 2009 [vid. 2023-02-09]. b.n. Dostupné z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adfm.200900166>
- [5] AMIRI, NARAGHI, AHMADI, SOLEYMANIHA a SHANBEDI. A review on liquid-phase exfoliation for scalable production of pure graphene, wrinkled, crumpled and functionalized graphene and challenges. *FlatChem* [online]. 2018, **8**, 40–71 [vid. 2023-02-16]. ISSN 24522627. Dostupné z: [doi:10.1016/j.flatc.2018.03.004](https://doi.org/10.1016/j.flatc.2018.03.004)
- [6] JING, LIU, PAN, SILBERSCHMIDT, LI a DONG. *Chemical functionalization of graphene oxide for improving mechanical and thermal properties of polyurethane composites* [online]. B.m., 2015 [vid. 2023-02-09]. b.n. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S026412751530174X>
- [7] KING, JOHNSON, ENGELBERG, LUDWIG a MARROW. *Observations of Intergranular Stress Corrosion Cracking in a Grain-Mapped Polycrystal* [online]. B.m., 2008 [vid. 2023-02-09]. b.n. Dostupné z: <https://www.science.org/doi/10.1126/science.1156211>
- [8] DRESSELHAUS, DRESSELHAUS a AVOURIS. *Carbon Nanotubes*.
- [9] DENG, YOU, SAHAJWALLA a JOSHI. *Transforming waste into carbon-based nanomaterials* [online]. B.m., 2016 [vid. 2023-02-09]. b.n. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622315302529>
- [10] THEISSEN. Application of Nanotechnologies in the Energy Sector. nedatováno.
- [11] ZHU, MURALI, CAI, LI, SUK, POTTS a RUOFF. Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications. *Advanced Materials* [online]. 2010, **22**(35), 3906–3924 [vid. 2023-02-15]. ISSN 09359648. Dostupné z: [doi:10.1002/adma.201001068](https://doi.org/10.1002/adma.201001068)
- [12] LEE, HIEW, LAI, LEE, GAN, THANGALAZHY-GOPAKUMAR a RIGBY. *Review on graphene and its derivatives: Synthesis methods and potential industrial implementation* [online]. B.m., 2019 [vid. 2023-02-09]. b.n. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1876107018306060>

- [13] CHEN, YAO, LI a SHI. An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide. *Carbon* [online]. 2013, **64**, 225–229 [vid. 2023-02-16]. ISSN 00086223. Dostupné z: doi:10.1016/j.carbon.2013.07.055
- [14] VOIRY, YANG, KUPFERBERG, FULLON, LEE, JEONG, SHIN a CHHOWALLA. High-quality graphene via microwave reduction of solution-exfoliated graphene oxide. *Science* [online]. 2016, **353**(6306), 1413–1416 [vid. 2023-02-15]. ISSN 0036-8075, 1095-9203. Dostupné z: doi:10.1126/science.aah3398
- [15] YI, SHEN. A review on mechanical exfoliation for the scalable production of graphene. *Journal of Materials Chemistry A* [online]. 2015, **3**(22), 11700–11715 [vid. 2023-02-15]. ISSN 2050-7488, 2050-7496. Dostupné z: doi:10.1039/C5TA00252D
- [16] TIWARY, JAVVAJI, KUMAR, MAHAPATRA, OZDEN, AJAYAN a CHATTOPADHYAY. Chemical-free graphene by unzipping carbon nanotubes using cryo-milling. *Carbon* [online]. 2015, **89**, 217–224 [vid. 2023-02-16]. ISSN 00086223. Dostupné z: doi:10.1016/j.carbon.2015.03.036
- [17] KOSYNKIN, HIGGINBOTHAM, SINITSKII, LOMEDA, DIMIEV, PRICE a TOUR. Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons. *Nature* [online]. 2009, **458**(7240), 872–876 [vid. 2023-02-16]. ISSN 0028-0836, 1476-4687. Dostupné z: doi:10.1038/nature07872
- [18] LIU, KIM, XUE, KIM, BAEK, DURSTOCK a DAI. Graphene Oxide Nanoribbon as Hole Extraction Layer to Enhance Efficiency and Stability of Polymer Solar Cells. *Advanced Materials* [online]. 2014, **26**(5), 786–790 [vid. 2023-02-16]. ISSN 09359648. Dostupné z: doi:10.1002/adma.201302987
- [19] SUDHAKAR. Synthesis and Characterization of Graphene.
- [20] CHELGANI, RUDOLPH, KRATZSCH, SANDMANN a GUTZMER. *A Review of Graphite Beneficiation Techniques* [online]. B.m., 2016 [vid. 2023-02-09]. b.n. Dostupné z: <http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/08827508.2015.1115992>
- [21] KANWAL, LIGGAT a PETHRICK. Ultrasonic degradation of polystyrene solutions. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2000, **68**(3), 445–449 [vid. 2023-02-15]. ISSN 01413910. Dostupné z: doi:10.1016/S0141-3910(00)00034-3
- [22] IONI, TKACHEV, BULYCHEV a GUBIN. *Preparation of finely dispersed nanographite* [online]. B.m., 2011 [vid. 2023-02-09]. b.n. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1134/S0020168511060100>
- [23] NAVRÁTIL. *Použití funkčních nanočástic v polymerních matricích*. B.m.
- [24] SINGH, KAUSHAL, SINGH a SHARMA. *Boron doped graphene oxide with enhanced photocatalytic activity for organic pollutants*. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* [online]. 2018, **364**, 130–139 [vid. 2023-02-15]. ISSN 10106030. Dostupné z: doi:10.1016/j.jphotochem.2018.06.002
- [25] DAI, WANG, MA a WU. *Surface properties of graphene: relationship to graphene-polymer composites*. *polymer composites*.

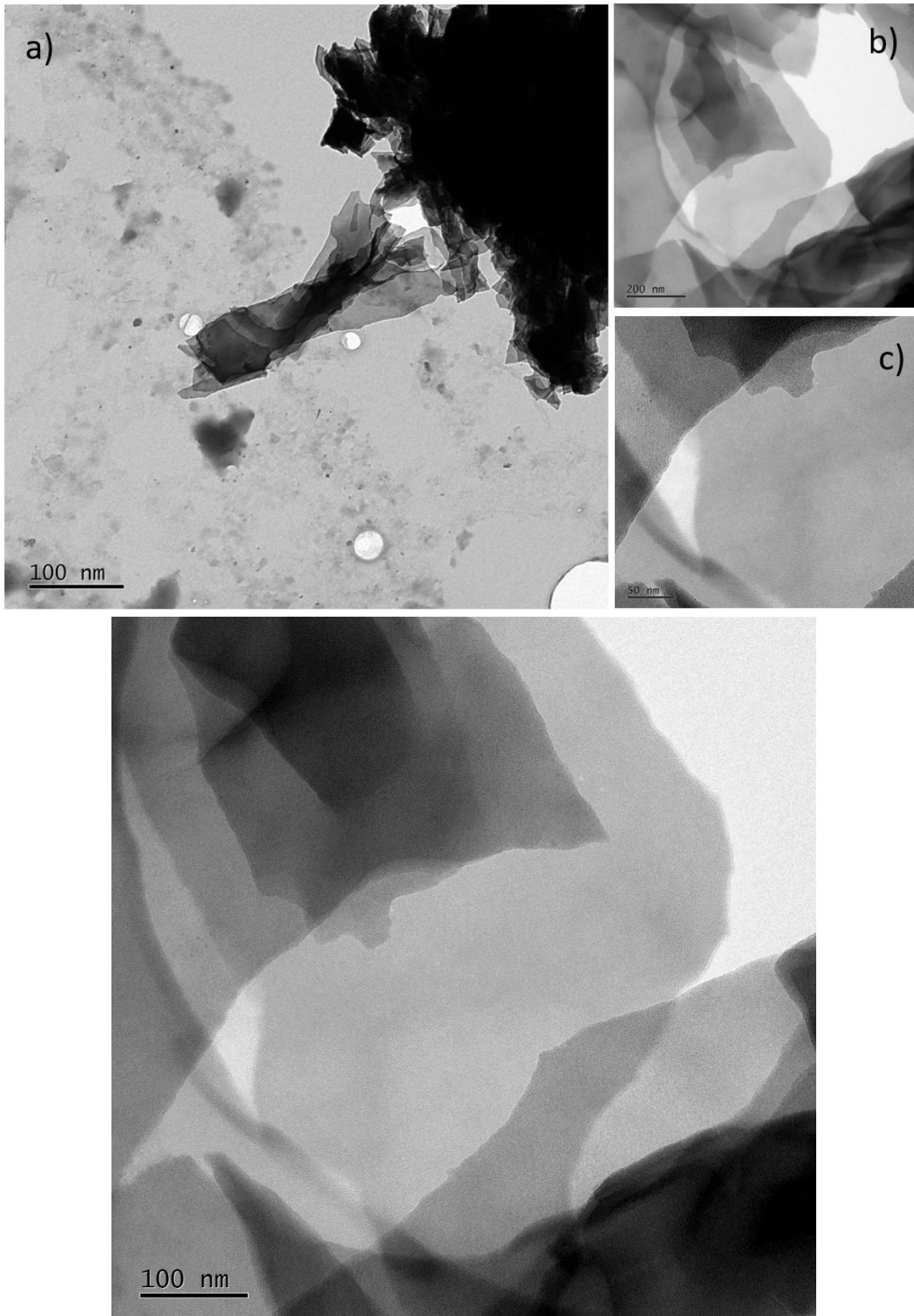
- [26] Termogravimetrická analýza (TGA) s možností hmotové detekce. *Vysoká škola technická a ekonomická v Českých Budějovicích* [online]. Dostupné z: <https://www.vstecb.cz/termogravimetricka-analyza-tga-s-moznosti-hmotove-detekce/>
- [27] ŠMILAUEROVÁ. *Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC)*. Katedra fyziky materiálu, matematicko-fyzikální fakulta, Univerzita Karlova [online]. Dostupné z: <https://www.mff.cuni.cz/cs/kfm/experimentalni-vybaveni/diferencni-skenovaci-kalorimetrie-dsc>

Příloha 1



Soubor snímků částice nanografitu z TEM

Příloha 2



Soubor snímků částice grafenu z TEM