



Diplomová práce

Uhlíková vlákna na bázi ligninu s obsahem katalytických nanočástic

Studijní program:

N0719A270001 Nanotechnologie

Autor práce:

Bc. Filip Komers

Vedoucí práce:

doc. Ing. Petr Mikeš, Ph.D.

Katedra fyziky

Liberec 2024



Zadání diplomové práce

Uhlíková vlákna na bázi ligninu s obsahem katalytických nanočástic

Jméno a příjmení:

Bc. Filip Komers

Osobní číslo:

M21000192

Studijní program:

N0719A270001 Nanotechnologie

Zadávací katedra:

Katedra fyziky

Akademický rok:

2021/2022

Zásady pro vypracování:

1. Vypracujte rešerši na dané téma
2. Navrhněte experimenty pro přípravu ligninových nanovláken
3. Inkorporujte katalytické nanočástice do/na nanovlákná
4. Analyzujte vyrobené vrstvy pomocí dostupných metod
5. Vyhodnoťte dosažené výsledky

Rozsah grafických prací: dle potřeby dokumentace
Rozsah pracovní zprávy: 50 stran
Forma zpracování práce: tištěná/elektronická
Jazyk práce: Čeština

Seznam odborné literatury:

- [1] FANG, Wei, Sheng YANG, Xi-Luan WANG, Tong-Qi YUAN a Run-Cang SUN. Manufacture and application of lignin-based carbon fibers (LCFs) and lignin-based carbon nanofibers (LCNFs). *Green Chemistry* [online]. 2017, **19**(8), 1794–1827. ISSN 1463-9270. Dostupné z: doi:10.1039/C6GC03206K
- [2] Kumar M, Hietala M and Oksman K (2019) Lignin-Based Electrospun Carbon Nanofibers. *Front. Mater.* 6:62. doi: 10.3389/fmats.2019.00062
- [3] SVINTERIKOS, Efstratios, Ioannis ZUBURTIKUDIS a Mohamed AL-MARZOUQI. Electrospun Lignin-Derived Carbon Micro-and Nanofibers: A Review on Precursors, Properties, and Applications. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* [online]. 2020, **8**(37), 13868–13893. Dostupné z: doi:10.1021/acssuschemeng.0c03246
- [4] MCMURRY, John. Organická Chemie. 1. vyd. Brno: VUTIUM, VŠCHT Praha, 2015. 1200 s. ISBN 978-80-214-4769-1.

Vedoucí práce: doc. Ing. Petr Mikeš, Ph.D.
Katedra fyziky

Datum zadání práce: 8. února 2022
Předpokládaný termín odevzdání: 5. ledna 2024

L.S.

prof. Ing. Zdeněk Plíva, Ph.D.
děkan

prof. Mgr. Jiří Erhart, Ph.D.
vedoucí katedry

V Liberci dne 11. dubna 2022

Prohlášení

Prohlašuji, že svou diplomovou práci jsem vypracoval samostatně jako původní dílo s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé diplomové práce a konzultantem.

Jsem si vědom toho, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

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

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

Současně čestně prohlašuji, že text elektronické podoby práce vložený do IS/STAG se shoduje s textem tištěné podoby práce.

Beru na vědomí, že má diplomová práce bude zveřejněna Technickou univerzitou v Liberci v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů.

Jsem si vědom následků, které podle zákona o vysokých školách mohou vyplývat z porušení tohoto prohlášení.

15. května 2023

Bc. Filip Komers

Poděkování

První a největší poděkování patří mému vedoucímu diplomové práce, doc. Ing. Janu Petru Mikešovi Ph.D. za skvělé profesionální vedení, spoustu skvělých nápadů, nekonečnou trpělivost a také za to, že byl kdykoliv ochoten mi s čímkoliv pomoci nebo zodpovědět můj dotaz.

Zároveň bych chtěl poděkovat všem svým kamarádům, zejména Pavlu Šimonovi, který mi pomáhal s měřeními pro tuto diplomovou práci a to zejména v situaci, kdy jsem měl zlomenou ruku. Děkuji také všem svým spolužákům za podporu během studia a při vypracování této práce.

V neposlední řadě děkuji svým rodičům za trpělivost a podporu během celého studia.

Abstrakt

Cílem této diplomové práce bylo připravit uhlíková nanovláknna na bázi ligninu s obsahem katalytických nanočástic a následná analýza připravených vláken pomocí vybraných metod. Zvlákňování bylo provedeno metodou střídavého elektrospinningu z polymerního roztoku ligninu. Část experimentů byla provedena s katalytickými nanočásticemi ve zvlákňovacím roztoku a v ostatních experimentech byly nanočástice nanoseny až na vyrobená vlákna pomocí piezoelektrického měniče. Polymerní roztoky s katalytickými nanočásticemi se zvláknit nepodařilo, nanovláknenné vrstvy s nanosenými nanočásticemi byly připraveny úspěšně. Výsledné vrstvy byly morfologicky analyzovány pomocí skenovací elektronové mikroskopie a následně byl měřen jejich průměr. Následně byla prováděna karbonizace připravených materiálů.

Klíčová slova:

Lignin, uhlíková vlákna, katalytické nanočástice, elektrické zvlákňování, karbonizace

Abstract

The goal of this thesis was to prepare lignin based carbon nanofibers with catalytic nanoparticles and their analysis with selected methods. Nanofibers were made using AC electrospinning method from polymer solution of lignin. Part of experiments was done with catalytic nanoparticles inside the spinning solution and in the other experiments, nanoparticles were added onto created fibers using piezoelectric transducer. Polymer solutions with catalytic nanoparticles in it were not able to turn into nanofibers, nanofiber layers with nanoparticles added after electrospinning, were created successfully. Final fibers were morphologically analyzed using scanning electron microscopy, and then their diameter was measured. Finally, carbonization of created materials was done.

Keywords:

Lignin, carbon nanofibers, catalytic nanoparticles, electrospinning, carbonization

Obsah

1. Úvod.....	13
2. Teoretická část	14
2.1 Palivové články	14
2.1.1 Historie	14
2.1.2 Princip.....	14
2.1.3 Rozdělení palivových článků.....	15
2.2 Lignin	20
2.2.1 Struktura.....	20
2.2.2 Příprava	21
2.3 Uhlíková vlákna na bázi ligninu	22
2.3.1 Výroba ligninových vláken	22
2.3.2 Tepelné zpracování ligninových vláken.....	23
2.3.3 Vlastnosti a využití ligninových vláken	25
2.4 Katalytické nanočástice	25
2.4.1 Výroba katalytických nanočástic	25
2.4.2 Příklady katalytických nanočástic.....	29
3. Praktická část	30
3.1 Použité materiály	30
3.1.1 Lignin	30
3.1.2 Nanočástice platiny	31
3.1.3 Chemikálie	31
3.2 Příprava roztoků	31
3.3 Zvláknění.....	33
3.4 Přidávání nanočástic do vláken	34
3.5 Tepelná úprava vláken	36
3.5.1 Stabilizace.....	36
3.5.2 Karbonizace	36
3.6 Charakterizace.....	39
3.6.1 Skenovací elektronová mikroskopie	39
3.6.2 Infračervená spektroskopie	39
3.6.3 Rentgenová fluorescenční spektroskopie	39
4. Výsledky a jejich diskuse	40
4.1 Připravené vrstvy.....	40

4.1.1	Příprava vrstev ligninu bez nanočástic	40
4.1.2	Příprava vrstev s nanočásticemi	41
4.2	Tepelná úprava vrstev	42
4.2.1	Stabilizace	42
4.2.2	Karbonizace	43
4.3	Úbytek hmotnosti	44
4.4	Nanášení nanočástic platiny	44
4.5	Skenovací elektronová mikroskopie	45
4.6	Energiově disperzní spektroskopie	48
4.7	Měření průměru vláken	49
4.8	Infračervená spektroskopie	52
4.9	Rentgenová fluorescenční spektroskopie	54
5.	Závěr	55
6.	Reference	56

Seznam obrázků

Obrázek 1- Princip palivového článku	15
Obrázek 2- <i>Struktura ligninu a jeho základní složky</i>	20
Obrázek 3- <i>Snímek ligninových vláken ze skenovací elektronové mikroskopie</i>	22
Obrázek 4- Princip stejnosměrného zvlákňování z jehly	23
Obrázek 5- Příklad stabilizace uhlíkových vláken z polyakrylonitrilu (PAN)	24
Obrázek 6- Karbonizace uhlíkových vláken	24
Obrázek 7- Chemická depozice plynné fáze tepelným rozkladem látky	26
Obrázek 8- Sprejová pyrolýza	27
Obrázek 9- <i>Metoda sol-gel</i>	27
Obrázek 10- Laserová ablace	28
Obrázek 11- Použitý frakcionovaný lignin	30
Obrázek 12- Připravený zvlákňovací roztok ligninu bez nanočástic míchaný křížovým magnetickým míchadlem	31
Obrázek 13- Příprava zvlákňovacího roztoku	32
Obrázek 14- Zvlákňovací aparatura	33
Obrázek 15- Schéma zvlákňovací aparatury	34
Obrázek 16- Princip nanášení nanočástic pomocí metody „dip coating“	35
Obrázek 17- Princip nanášení nanočástic platiny či niklu pomocí piezoelektrického měniče	35
Obrázek 18- Příklad zesíťování řetězce při tepelné stabilizaci vláken	36
Obrázek 19- Použitá karbonizační pec	38
Obrázek 20- Nadýchanější připravená vrstva ligninových vláken	40
Obrázek 21- Tenčí připravená vrstva ligninových vláken	41
Obrázek 22- Pokus o přípravu vrstvy ligninu s nanočásticemi platiny ve zvlákňovacím roztoku	41
Obrázek 23- Připravená a stabilizovaná ligninová vrstva vláken	42
Obrázek 24- Karbonizovaná vrstva ligninových vláken	43
Obrázek 25- Nanášení platinových nanočástic pomocí piezoelektrického měniče	45
Obrázek 26- Snímky nestabilizovaných, stabilizovaných a karbonizovaných ligninových vláken bez obsahu nanočástic	46
Obrázek 27- Snímky ligninových vláken s obsahem platinových nanočástic ze skenovacího elektronového mikroskopu	47
Obrázek 28- Energiově disperzní spektroskopie karbonizované vrstvy	48
Obrázek 29- Měření průměru nestabilizovaných stabilizovaných a karbonizovaných vláken	49
Obrázek 30- Infračervená spektroskopie nestabilizovaných, stabilizovaných bez částic s nanočásticemi platiny a karbonizovaných vláken	53
Obrázek 31- Spektrum z Rentgenové fluorescenční spektroskopie	54

Seznam tabulek

Tabulka 1- Přehled palivových článků	19
Tabulka 2- Příprava 5 gramů zvláňovacích roztoků s různým obsahem nanočástic:	32
Tabulka 3- Úbytek hmotnosti vzorku při karbonizaci:.....	44
Tabulka 4- Výsledky naměřených průměrů ligninových vláken:	49

Seznam grafů

Graf 1- Histogram průměrů nestabilizovaných vláken:	50
Graf 2- Histogram průměrů stabilizovaných vláken:.....	50
Graf 3- Histogram průměrů karbonizovaných vláken:.....	51
Graf 4- Krabicový graf naměřených průměrů vláken	51

Seznam zkratek a symbolů

H_2	Molekula vodíku
H^+	Vodíkový kationt
O_2	Molekula kyslíku
e^-	Elektron
Pt	Platina
H_2O	Voda
H_2O_2	Peroxid vodíku
CO_2	Oxid uhličitý
CO_3^{-2}	Uhličitanový aniont
H_3PO_4	Kyselina trihydrogenfosforečná
$NaOH$	Hydroxid sodný
KOH	Hydroxid draselný
PAN	Polyakrylonitril
CVD	Depozice z plynné fáze
$-C \equiv N$	Nitrilová funkční skupina
$-CH_3$	Methylová funkční skupina
DMA	Dimethylacetamid
SEM	Skenovací elektronová mikroskopie

1. Úvod

V poslední době jsou čím dál více rozšířené nanomateriály, které jsou výjimečné svými malými rozměry, které způsobují jejich velký účinným povrch a tím také i velmi vysokou efektivitu. Mezi takové materiály patří právě uhlíková vlákna, která se současnosti využívají stále více, především kvůli jejich malé hmotnosti, vysoké mechanické a tepelné odolnosti a také dobré vodivosti. Uplatnění nachází například v elektronice, při výrobě senzorů, součástek do aut, letadel, rámu na jízdní kola nebo při konstrukci raket. Až 80 % uhlíkových vláken se vyrábí z polyakrylonitrilu, což je polymer, získávaný z ropy nebo z černého uhlí. Je tedy snaha nalézt náhradní zdroj, který by byl levný, dostupný, a také více šetrný k životnímu prostředí. Takovým materiálem by mohl být lignin, což je druhý nejrozšířenější přírodní polymer na Zemi, obsažený ve všech rostlinách a dřevinách, a který je zároveň odpadním produktem při výrobě papíru.

Jednou z možných aplikací uhlíkových vláken jsou vodíkové palivové články, které slouží pro efektivní uchování elektrické energie, jejíž spotřeba se za poslední dobu značně zvedá. S tím souvisí také snaha zefektivnit její výrobu a uchování. V tomto odvětví je také čím dál více kladen důraz na využívání obnovitelných zdrojů, které jsou schopné vyprodukovat dostatečné množství elektrické energie na to, aby pokryly její celosvětovou spotřebu. Hlavním problémem je ovšem jejich nestálost. Za příznivých podmínek vyrábí obnovitelné zdroje mnohonásobně více energie, než je spotřebováno a za nepříznivých podmínek produkují málo, či vůbec. Přebytkovou energii nemáme v současné době jak uchovat. Jedním z řešení by mohly být vodíkové palivové články, které využívají vodík pro výrobu energie s velmi vysokou efektivitou. Přebytková energie z obnovitelných zdrojů by se tedy mohla využít pro výrobu vodíku, který by byl následně v době nedostatku přiváděn do palivového článku, který by jej znovu převáděl na elektrickou energii.

Hlavní nevýhodou palivových článků je ovšem jejich pracovní teplota, která bývá příliš vysoká. Proto byly během posledních let zkoumány palivové články obsahující vlákennou membránu z uhlíkových vláken o průměrech v řádu mikrometrů až nanometrů. Uhlíková vlákna jsou velmi lehká, mechanicky a tepelně odolná a vodivá. Mají proto velký potenciál pro výrobu palivových článků, které by mohly pracovat při nižších teplotách. Jejich účinnost může být ještě zesílena použitím katalytických nanočástic.

2. Teoretická část

V teoretické části jsou podrobně rozebrány palivové články, jejich druhy, rozdělení a reakce, které v nich probíhají. Dále je popsán lignin, jeho výroba, struktura a vlastnosti. Následně jsou popsána uhlíková vlákna na bázi ligninu, včetně jejich výroby, vlastností a využití. Na konci jsou popsány katalytické nanočástice, jejich vlastnosti a výroba.

2.1 Palivové články

Mezi jedno z hlavních využití uhlíkových vláken na bázi ligninu patří palivové články. Jedná se o elektrochemické zařízení, které je schopné převádět chemickou energii na energii elektrickou. Hlavním cílem palivových článků je efektivnější využívání obnovitelných zdrojů elektrické energie a tím zamezit používání fosilních paliv. Problém obnovitelných zdrojů je, že neprodukují elektrickou energii konzistentně. Princip lepšího využití obnovitelných zdrojů je ten, že přebytek vyrobené elektrické energie se využije na výrobu paliva pro palivové články. To se poté během nedostatečné produkce obnovitelných zdrojů převede zpět na elektrickou energii v palivových člancích. [1] [2]

2.1.1 Historie

První zmínka o palivových člancích pochází z první poloviny 19. století. Není doposud jasné, kdo s touto myšlenkou přišel jako první. Některé zdroje uvádí, že se jednalo německého chemika Christiana Friedricha Schönbeina, který provedl první experiment týkající se řady elektrochemických reakcí, které byly později využity v palivových člancích. Tyto experimenty publikoval v časopise Philosophical Magazine roku 1839. Jiné zdroje zas připisují tuto zásluhu Siru Williamu Robertu Grovovi, který jako první přišel s konceptem vodíkového článku, který se skládal z platinových elektrod, přičemž jedna byla v roztoku kyseliny sírové a druhá v uzavřené nádobě s vodíkem. Tento objev nazval „vodíková baterie“, což lze považovat za předchůdce vodíkového palivového článku. Princip tohoto palivového článku ovšem nebyl schopen Grove objasnit. S vysvětlením přišel až Friedrich Wilhelm Ostwald roku 1893. [3]

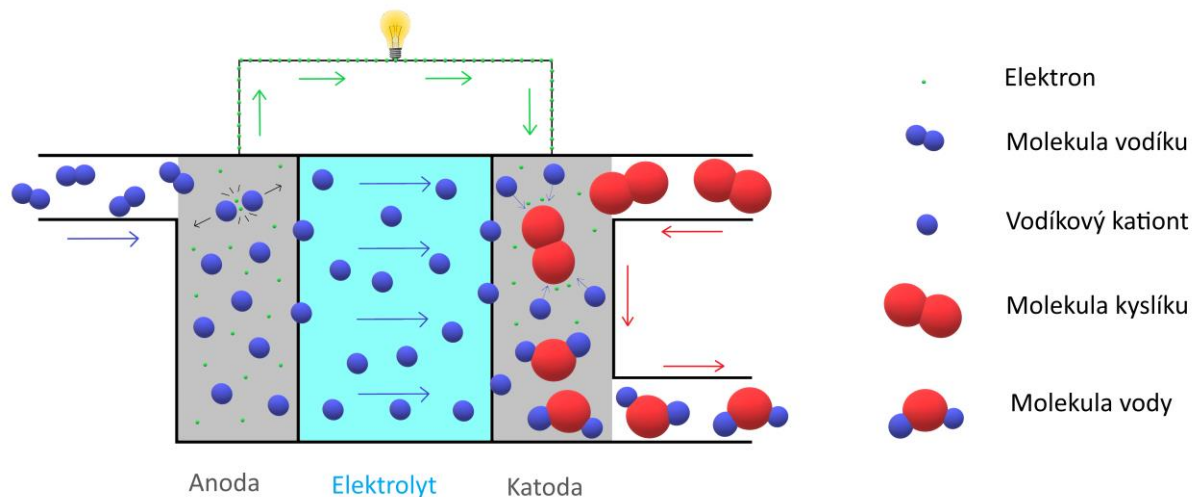
Další významnou osobností při vývoji palivových článků se stal americký vědec Thomas Francis Bacon, který roku 1933 vytvořil první palivový článek s praktickým využitím, jenž přímo z paliva (vodík a kyslík) vytvářel elektrickou energii. Bacon také začal jako první experimentovat se zásaditými palivovými články. Během druhé světové války Bacon vyvíjel palivové články, které měly sloužit jako zdroj energie pro ponorky amerického námořnictva. Roku 1958 představil zásadité palivové články, které byly sice velmi drahé, ale jejich spolehlivost vyústila v odkoupení tohoto patentu pro vesmírné raketoplány Apollo. [3] [4]

2.1.2 Princip

Palivové články jsou zařízení schopné měnit chemickou energii na energii elektrickou, čehož je dosaženo pomocí elektrolýzy. Základem každého palivového článku je kladná elektroda (anoda) na které dochází k oxidaci a záporná elektroda (katoda), na které dochází k redukci. Obě tyto elektrody jsou propojeny elektrolytem, který zajišťuje přenos kationtů. Na anodu je přiváděno palivo, kterým obvykle bývá buď čistý vodík nebo methanol či lehké uhlovodíky. Palivo je na anodě redukováno na vodíkové kationty za přítomnosti katalyzátoru, kterým často bývá platina (viz reakce 1). Elektrony, které vznikají při redukci vodíku, jsou převáděny na katodu vodičem 1. řádu a tvoří tak elektrický proud (viz Obrázek 1). [1] [2]



Vodíkové kationty jsou dále převáděny pomocí elektrolytu ke katodě, na které bývá kyslík, kde dochází k jejich oxidaci opět s platinovým katalyzátorem. Podle počtu přiváděných elektronů může docházet buď k úplné oxidaci kyslíku až na vodu (viz reakce 2 a Obrázek 1) nebo pouze k částečné oxidaci pouze na peroxid vodíku (viz reakce 3). Preferována je spíše úplná oxidace kyslíku až na vodu, jelikož peroxid vodíku je silné oxidační i redukční činidlo a mohl by tak poškodit samotné elektrody či elektrolyt. Peroxid vodíku je ovšem také poměrně hodnotná chemikálie, která se používá například v čisticích prostředcích a tak byly v poslední době navrženy palivové články, které vyrábí elektrický proud a zároveň i peroxid vodíku. [2] [5]



Obrázek 1- Princip palivového článku

2.1.3 Rozdělení palivových článků

Základní rozdělení palivových článků je podle teploty na nízkoteplotní a vysokoteplotní, jelikož teplota je jedním z klíčových parametrů pro fungování palivových článků. Nízkoteplotní palivové články potřebují teploty zhruba do 250 °C, přičemž nižší teploty zajišťují pohotovější začátky a jsou vhodnější pro aplikace, kde je zapotřebí časté přemístování. Vysokoteplotní články mají obvykle teploty vyšší než 600 °C a jejich hlavní výhodou je, že nezáleží tolik na použitém typu paliva či na katalyzátoru. [5]

Dalším častým rozdělením palivových článků je podle typu elektrolytu, který byl použitý. Mezi hlavní typy elektrolytů patří zásaditý roztok (zásaditý palivový článek), kyselina fosforečná (fosforečný palivový článek), polymerní membrána schopná přenášet protony (membránový palivový článek),

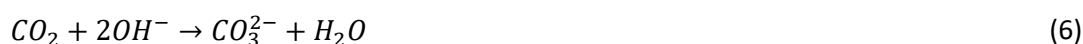
roztavené uhličitany (uhličitanový palivový článek) a keramika složená z oxidů v pevné fázi (keramický palivový článek). Každý z těchto palivových článků má svůj vlastní princip, výhody a nevýhody, které jsou popsány v následujících kapitolách: [6]

Zásadité palivové články

Zásadité palivové články používají jako elektrolyt 30-35 % vodný roztok hydroxidu sodného nebo draselného. Elektrody, které jsou v roztoku ponořeny, bývají porézní. Na zadní část anody je přiváděn vodík, který v zásaditém prostředí reaguje za vzniku vody (viz reakce 4) a na katodu je přiváděn kyslík, který spolu s vodou vytváří OH^- ionty, které se následně pomocí elektrolytu přenášejí zpět na anodu (viz reakce 5). [7] [8]



Hlavní výhodou zásaditých palivových článků je jejich schopnost fungovat při relativně nízkých teplotách v rozmezí 20-90 °C. Mezi nevýhody patří relativně nízká životnost, která se pohybuje v řádu několika tisíc hodin, přičemž na běžné aplikace je zapotřebí alespoň 4 000 hodin a na použití v elektrárnách až 40 000 hodin. Další nevýhodou je také nutná izolace před vzduchem, jelikož za přístupu vzduchu mají OH^- ionty tendenci reagovat s oxidem uhličitým za vzniku uhličitanu sodného nebo vápenatého, který poté tvoří usazeniny (viz reakce 6). [7] [8]



Fosforečný palivový článek

Fosforečné články, někdy také nazývané kyselinové články, jsou nejvíce prozkoumané palivové články. Jsou již nainstalované ve více než 500 elektrárnách na světě. Mezi fosforečné palivové články patří i dosud největší vyrobený palivový článek na světě použitý v elektrárně v Tokiu mezi lety 1991 a 1997, jehož kapacita dosahovala 11 MW. [9]

Kyselina trihydrogenfosforečná (H_3PO_4) se jako elektrolyt využívá díky své velmi dobré chemické a elektrochemické stabilitě. Zároveň nereaguje s oxidem uhličitým, tudíž lze udržovat článek v provozu za přístupu vzduchu na rozdíl od zásaditých palivových článků. V minulosti se používaly slabší, zředěné roztoky této kyseliny kvůli časté korozi elektrod. V dnešní době již máme odolnější elektrody a je tak možné využít 100 % roztok H_3PO_4 , pro vyšší efektivitu článků. Elektrody, kterými je přiváděn vodík na anodu (viz reakce 7) a vzduch na katodu (viz reakce 8), jsou vyráběny z hydrofobního materiálu, aby nedocházelo k reakci s vodou, která vzniká jako produkt. Příkladem materiálu pro výrobu elektrod může být například uhlík, obohacený platinou pro katalýzu a s hydrofobní vrstvou, která zvyšuje odolnost. Elektrolyt je zde přenášen protony ve formě H^+ iontů, a elektrony tvořící proud jsou převáděny vodičem. [1] [9]



Výhodou fosforečných palivových článků je jejich relativně, velká životnost a také relativně nízké teploty (v porovnání s jinými palivovými články) mezi 150-200 °C. Zásadní nevýhoda je ovšem jejich cena, kvůli které jsou v poslední době nahrazovány jinými, cenově dostupnějšími variantami. [9]

Membránový palivový článek

Membránové články, někdy také nazývané palivové články s polymerní membránou, patří mezi novější typy palivových článků, které se teprve nedávno začaly aplikovat v praxi. Dosud je nejvíce používaná polymerní membrána obchodně nazývaná Nafion, kterou tvoří sulfonovaný tetrafluorethylen. V posledních letech ovšem bylo zjištěno, že lze dosáhnout lepších vlastností, efektivity či nižších cen s jinými membránami, dosud je však velmi málo z nich komerčně využíváno. [10]

Membrány, nahrazující elektrolyt palivových článků, mají obvykle více vrstev nebo složek, přičemž každá z nich má jinou funkci. První vrstva odděluje reaktanty a zabraňuje jejich okamžitému smíchání, dále je obvykle přítomna difúzní vrstva, která odvádí vzniklou vodu pomocí difúze a katalytická vrstva pomáhající rozkladu reaktantů. Celková membrána musí být schopná převádět vodíkové kationty H^+ , a elektrony jsou poté vedeny pomocí vnějšího vodiče. Na elektrodách probíhají obdobné reakce jako u fosforečného palivového článku (viz reakce 7 a 8). [11]

Membránové články se ještě dále dělí v závislosti na teplotě, při které pracují. První možností je rozmezí teplot 40-80 °C, což se dá považovat za nízké teploty. Výhodou těchto článků je jejich nízká hmotnost, rychlé nastartování a snadná manipulace kvůli malým rozměrům. Tyto články mají potenciál pro využití v automobilovém průmyslu nebo u mikroelektronických zařízení. [12]

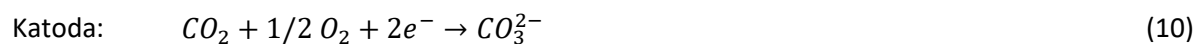
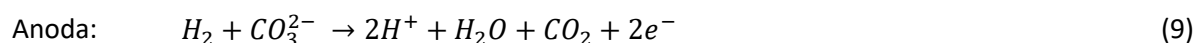
Bylo však také zjištěno, že za vyšších teplot 120-150 °C získávají tyto články některé výhody. Mezi tyto výhody patří například lepší efektivita, v důsledku lepší reakční kinetiky, způsobené vyššími teplotami. To umožňuje, aby reakce probíhala i bez přítomnosti platinového katalyzátoru. Další výhodou je lepší nakládání s odpadním teplem a to tak že, odpadní teplo je spotřebováno na převedení vody na vodní páru, která může být znovu použita k zahřívání systému. Zásadními nevýhodami těchto článků pracujících za vyšších teplot, je jejich menší životnost způsobená rychlejším opotřebením materiálu a mnohem větší rozměry a hmotnost, vzhledem k potřebnému chlazení. Tento typ článku se hodí na příklad do elektráren. [11]

Uhličitanový palivový článek

Dalším druhem palivového článku, jehož elektrolyt je (za pokojové teploty) v pevném skupenství, je uhličitanový článek. Na rozdíl od membránových článků, je zde ovšem elektrolyt v podobě taveniny. Podobně jako membránové články i uhličitanový článek se začal využívat v praxi až relativně nedávno. U uhličitanových článků to souvisí s klimatickými změnami, které jsou v poslední době velmi žhavým tématem. Uhličitanový článek je totiž schopný zachytávat oxid uhličitý (CO_2) a využívat ho jako palivo. Aplikací těchto článků v elektrárnách či jiných továrnách produkujících CO_2 se sníží celkové emise tohoto skleníkového plynu, což zároveň poskytne efektivní zdroj energie. [13]

Uhličitanové články se skládají ze dvou elektrod, elektrolytu v podobě taveniny a vnějšího vodiče, který zajišťuje přenos elektronů mezi elektrodami. Kladná elektroda (anoda) je obvykle tvořena porézní slitinou niklu s chromem nebo s hliníkem. Záporná elektroda je obvykle složená z oxidů lithia a niklu. Elektrolyt tvoří uhličitan lithný nebo draselný obklopený matricí z oxidu hlinito-lithného ($LiAlO_2$). Na katodu je přiváděn vzduch (například ze spalín), který obsahuje oxid uhličitý. Ten reaguje kyslíkem za vzniku CO_3^{2-} iontů (viz reakce 10), které jsou následně pomocí elektrolytu přenášeny na anodu,

kde reagují s vodíkem za vzniku oxidu uhličitého a vody (viz reakce 9). Směs vodní páry s oxidem uhličitým je poté z článku odváděna a pomocí kondenzace vodní páry je oddělen a zachycen oxid uhličitý. [14]

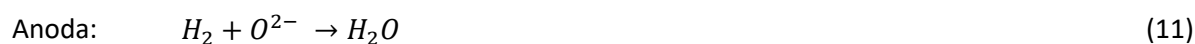


Podobně jako jiné palivové články se i uhličitanové články řadí mezi velmi efektivní a účinné zdroje energie. Jejich hlavní výhodou oproti jiným je však jejich schopnost zachytávat ze vzduchu nebo ze spalin CO_2 . Účinnost záchytu CO_2 dosahuje až 85 %, což je velmi vysoká hodnota v porovnání s klasickými čističkami vzduchu, které jsou schopné zachytit zhruba 60 % oxidu uhličitého. Tyto články pracují při velmi vysokých teplotách dosahujících až 650 °C, což je jejich hlavní nevýhoda. Další nevýhodou je jejich velký rozměr způsobený i složitým pomocným zařízením na udržování stálé teploty, tudíž nejsou vhodné na přenosné aplikace. Ačkoliv jsou tyto články již aplikovány v 10 elektrárnách v Jižní Koreji, jinde po světě zatím moc rozšířené nejsou. Vyčkává se spíše na další výzkum, který by je dále zdokonalil, popřípadě udělal levnější a tím i finančně dostupnější. [15] [16]

Keramický článek

Keramický článek patří mezi palivové články s nejvyšší efektivitou a to až 90 %. Této vysoké efektivitě je dosaženo především pomocí velmi vysokých teplot dosahujících až 1000 °C, které zároveň umožňují používat paliva, která nejsou zcela čistá a také zde není potřeba platinového či jiného katalyzátoru. Elektrolyt keramických palivových článků je nahrazen oxidy, které zůstávají v pevném stavu i po dosažení vysokých teplot (proto jsou také nazývány jako palivové články pevných oxidů). Keramické články se zatím v praxi příliš nevyužívají, kvůli jejich složité konstrukci, optimalizaci a také ceně, avšak poslední dobou je velká snaha keramické články více komercializovat. [17] [18]

Elektrolyt keramických článků se skládá z oxidů, které mají velmi vysoké teploty tání. Obvykle se jedná o oxidy yterbia, ceru, zirkonu nebo bismutu. Elektrolyt zde slouží jako přenašeč záporných iontů kyslíku O^{2-} , které se pohybují po krystalové mřížce díky defektům, které jsou v ní způsobeny vysokou teplotou. Vodivost elektrolytu pro kyslíkové anionty je závislá na materiálu, ze kterého je elektrolyt složen. Elektrody jsou zpravidla tvořeny každá z jiného materiálu, přizpůsobeného přiváděnému plynu o vysoké teplotě. Anoda se nejčastěji skládá ze směsi niklu a keramiky z oxidu zirkoničitého stabilizovaného yttriem (yttria-stabilized zirconia), kdežto pro katodu se nejčastěji používá lanthan-stroncium-manganit. Na katodu je přiváděn kyslík, který se vlivem vysokých teplot rozkládá na ionty O^{2-} (viz reakce 12), které následně putují na anodu, kde reagují s přiváděným vodíkem za vzniku vody (viz reakce 11). Vodík není nutné přivádět v čisté podobě, obvykle je využívána směs plynů obsahující vodík, tudíž mohou vznikat i jiné produkty, například CO_2 . [19] [20]



Tabulka 1- Přehled palivových článků [21] [22]:

Rozdělení palivových článků					
	Zásaditý	Fosforečný	Membránový	Uhlíkatý	Keramický
Elektrolyt	NaOH/KOH	H_3PO_4	Polymerní membrána	K_2CO_3/Li_2CO_3	Oxidy yterbia, ceru, zirkonu nebo bismutu
Elektrody	Platinové	Uhlíkové	Uhlíkové	Slitiny niklu, hliníku nebo chromu	lanthan-stroncium-manganit
Pracovní teplota	20-90 °C	150-200 °C	40-80 °C	650 °C	600-1000 °C
Přenašeč náboje	OH^-	H^+	H^+	CO_3^{2-}	O^{2-}
Katalyzátor	Pt/Ru	Pt	Pt	NiO	Ni
Průměrná efektivita (%)	60-70%	40-55%	43-68%	55-65%	70-90%
Výhody	Nízká pracovní teplota	Nízká pracovní teplota	Nízká pracovní teplota	Relativně vysoká efektivita	Velmi vysoká účinnost
	Vysoká efektivita	Vysoká životnost	Malé rozměry, nízká hmotnost	Záchyt oxidu uhličitého z okolí	
Nevýhody	Nízká životnost	Cena	Nižší efektivita za těchto nižších teplot	Vysoká pracovní teplota	Vysoká pracovní teplota
	Nutná izolace před vzduchem	Nebezpečné chemikálie		Velké rozměry	Velké rozměry
Využití	Nebezpečné chemikálie	Zásobárna energie v elektrárnách	Přenosné zdroje energie	Zásobárna energie v elektrárnách	Vysoká cena
	Přenosné zdroje energie		Baterie do elektrických automobilů		Zásobárna energie v elektrárnách

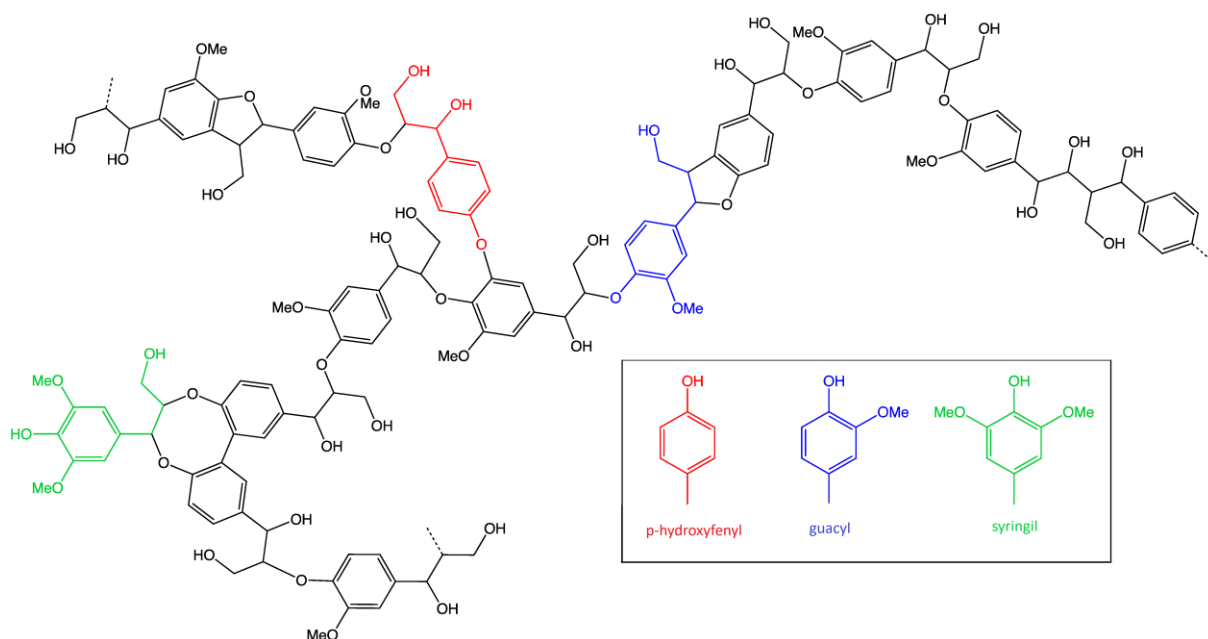
Pozn. Průměrná efektivita udává efektivitu prvního řádu, což je efektivita bez započítaných ztrát. Výsledná efektivita bude tudíž menší.

2.2 Lignin

Lignin je druhým nejrozšířenějším přírodním polymerem na Zemi po celulóze. Vyskytuje se převážně v dřevinách, kde tvoří kolem 30 %. Jeho hlavní funkce je zpevnění celkové struktury, a také zabraňuje pronikání molekul enzymů nebo jiných látek do dřeva. Lignin se také zdá být nejlepším obnovitelným zdrojem uhlíku v přírodě. V současné době je lignin nejčastěji získáván jako vedlejší produkt při výrobě papíru. Odstraňování ligninu se provádí pomocí chemikálií (kyseliny nebo zásady) za zvýšené teploty či tlaku. Za těchto podmínek přechází lignin do roztoku a zůstává celulóza. [21]

2.2.1 Struktura

Molekula ligninu má velmi složitou a rozvětvenou strukturu, která je také označována jako amorfní. Lignin vzniká polymerací tří základních monomerů a to guaiacylu, syringylu a p-hydroxyphenylu (viz Obrázek 2). Tyto tři základní složky bývají v některých případech označovány písmeny (G), (S) a (H). Podle typu dřeva, ze kterého je lignin získán se také liší poměr jednotlivých monomerů. Například u jehličnatých stromů převládá složka guaiacylu, kdežto listnaté stromy obsahují podobná množství guaiacylu a syringylu oproti p-hydroxyphenolu, který se v nich téměř nevyskytuje. Složení ligninu se také liší i s různou tvrdostí dřeva. Lignin obsažený v měkkých dřevích se skládá převážně z guaiacylu, kdežto lignin získaný z tvrdších dřev má i velký obsah syringylu. Lignin z tvrdších dřev má také více lineární strukturu v porovnání s ligninem z měkkých dřev, který je více zesíťovaný. [22] [23]



Obrázek 2- Struktura ligninu a jeho základní složky [24]

2.2.2 Příprava

Lignin se obvykle získává z lignocelulózové biomasy, která je obsažená v buněčné stěně rostlinných buněk. Zde je lignin obsažen ve směsi s celulózą a je nutno jej oddělit, což se průmyslově dělá jeho rozpouštěním. Podle způsobu výroby se lignin dělí na několik základních druhů- kraft lignin, lignosulfát, soda lignin a organosolv lignin. [22]

Kraft lignin

Kraft lignin se vyrábí Kraftovým procesem, což je nejčastější způsob výroby ligninu, který činí zhruba 85 % jeho celkové průmyslové výroby. Tento proces obvykle probíhá za vysokých teplot kolem 140 - 180 °C a velmi zásaditého pH 13-14, dosaženého pomocí vodného roztoku směsi hydroxidu sodného a sulfidu sodného, která se také nazývá „white liquor“. Následuje přidání kyseliny, která sníží hodnotu pH a oddělí tak lignin od zbylého roztoku. Výsledný kraft lignin obsahuje velké množství $-OH$ skupin a také vazeb uhlík-uhlík. Pro zlepšení vlastností se také někdy přidává polyethylenoxid, který dodává ligninu plastické vlastnosti, a také zlepšuje jeho tepelnou vodivost. Kraft lignin se vyznačuje vysokou čistotou a špatnou rozpustností ve vodě. Je chemicky téměř nereaktivní, rozpouští se pouze v organických rozpouštědlech v zásaditém prostředí. Relativní molekulová hmotnost kraft ligninu se pohybuje v rozmezí 1 000 - 15 000. Aby byl kraft lignin více reaktivní, je nutné ho chemicky upravit například navázáním reaktivnějších funkčních skupin. [25] [23]

Lignosulfonát

Lignosulfonát se vyrábí reakcí ligninu se zahřátým vodným roztokem siřičitanů či hydrogensířičitanů spolu s některými kovy (sodík, hořčík nebo vápník) a někdy také s oxidem siřičitým. Reakce probíhá za zvýšené teploty 120 - 180 °C po dobu až pěti hodin. Lignosulfonát se vyznačuje především navázanými skupinami SO_3^{2-} , které mohou být dále modifikovány. Lignosulfonáty obsahují menší množství $-OH$ skupin a tvoří tudíž tolik vodíkové můstky, které mohou být překážkou při zvlákňování. Lignosulfát má také velké rozmezí relativní molekulové hmotnosti 5 000 - 50 000, které je velmi závislé na výchozím ligninu a také na detailech přípravy. Hlavní výhodou lignosulfonátu je jeho rozpustnost ve vodě. Na druhou stranu lignosulfonáty mají obvykle mnohem menší čistotu než Kraft lignin. [22] [23]

Organosolv lignin

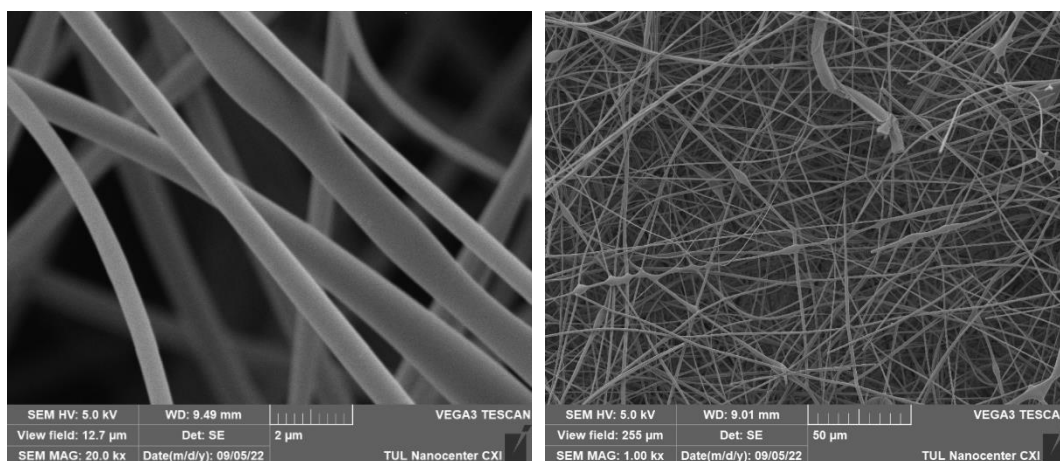
Organosolv lignin je dalším druhem ligninu s velmi vysokou čistotou. Jeho výroba spočívá v rozpouštění lignocelulózové biomasy pomocí organických rozpouštědel, kterými mohou být například methanol, ethanol, aceton či ethylenglykol. Obvykle se využívá kyselého či zásaditého katalyzátoru, pro získání ligninu s vyšší čistotou. Výsledný lignin má vysokou čistotu, neobsahuje skupiny síry a má menší relativní molekulovou hmotnost v rozmezí 500 - 5 000. Nevýhodou tohoto druhu ligninu je především vysoká cena jeho výroby (především organických rozpouštědel) a častá koroze vybavení potřebného pro jeho výrobu. [22] [25]

Soda lignin

Soda lignin se vyrábí z lignocelulózové biomasy, získané z nedřevnatých rostlin, jako například ze slámy, trávy, cukrové třtiny, lnu, sena a jiných. Podobně jako Kraft lignin se vyrábí pomocí vodného roztoku hydroxidu sodného za zvýšené teploty v rozmezí 140 - 170 °C, katalyzátorem obvykle bývá antrachinon. Výsledný soda lignin má obvykle nízkou relativní molekulovou hmotnost v rozmezí 1 000 - 3 000 a neobsahuje síru. [22] [25]

2.3 Uhlíková vlákna na bázi ligninu

Uhlíková vlákna jsou žhavým tématem ve vědě posledního století. Jedná se o jednodimenzionální vláknenné struktury, které mají vysoký obsah uhlíku. Průměr takových vláken se může pohybovat od desítek nanometrů do desítek mikrometrů (viz Obrázek 3). [26] Dříve se uhlíková vlákna vyráběla převážně z polyakrylonitrilu (PAN) a mezofázové smoly, která se získává z černého uhlí nebo z ropy. Získávání těchto materiálů je velmi drahé, a nešetrné k životnímu prostředí. Proto se v poslední době čím dál více studií zaměřuje na výrobu uhlíkových vláken z ligninu, který patří mezi přírodní relativně levné polymery. [27]



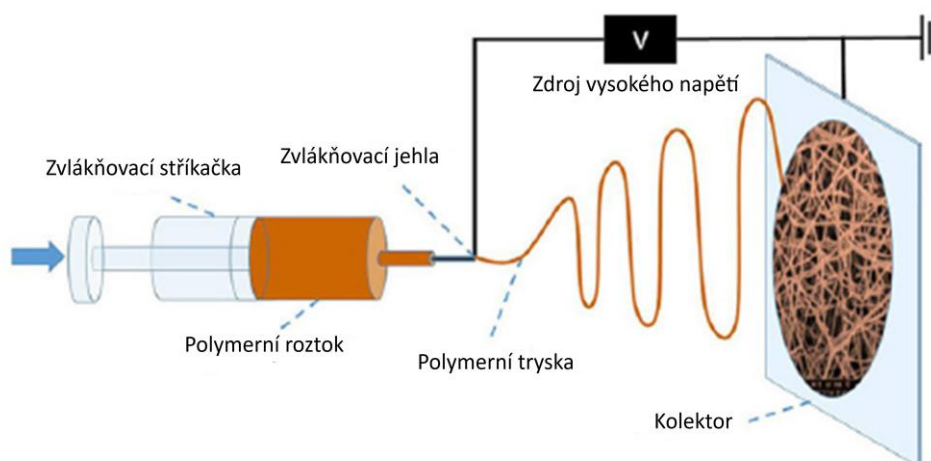
Obrázek 3- Snímky ligninových vláken ze skenovací elektronové mikroskopie
zvětšený 20 000x (vlevo) a 1 000x (vpravo)

2.3.1 Výroba ligninových vláken

Polymerní vlákna lze obecně vyrábět mnoha způsoby. Uhlíková vlákna z ligninu se nejčastěji vyrábí metodou elektrospinningu a depozicí z plynné fáze (CVD). Poté existují ještě další metody jako například syntéza přes šablonu, ale ty nejsou u ligninových vláken tak časté. [22]

Elektrospinning

Elektrospinning, neboli elektrostatické zvlákňování pomocí vysokého napětí, funguje na principu destabilizace hladiny polymerního roztoku pomocí elektrického pole. Pokud hodnota napětí překročí kritickou hodnotu (obvykle to bývají desítky kV), elektrické síly v roztoku převýší síly kapilární a dojde ke vzniku jednoho nebo více kuželovitých útvarů na povrchu hladiny. Těmito kuželovitým útvarům se říká Taylorovy kužely. Ze špičky těchto kuželů je poté formováno vlákno, které je nabitě a je tudíž přitahováno k opačně nabitému kolektoru (viz Obrázek 4). Vzdálenost kolektoru musí být nastavena tak, aby se během „letu“ vlákna směrem ke kolektoru stačilo odpařit používané rozpouštědlo. [28]



Obrázek 4- Princip stejnosměrného zvláknování z jehly [26]

Elektrostatické zvláknování se dělí na jehlové a bezjehlové. U jehlového zvláknování je polymerní roztok či tavenina uvnitř injekční jehly, kdežto u bezjehlového zvláknování je polymerní roztok na povrchu rotujícího válce nebo struny. Dále lze elektrospinning rozdělit na stejnosměrný (DC) a střídavý (AC) podle typu napětí, které využívá. Střídavé zvláknování má větší produktivitu a není u něj zapotřebí nabitý kolektor (vlákna jsou neutrální v důsledku střídání náboje).[29]

Depozice z plynné fáze (CVD)

Depozice z plynné fáze neboli „Chemical vapor deposition“ je založená na reakci výchozích látek (prekurzorů) v plynné podobě, které reagují mezi sebou nebo se tepelně rozkládají a přisedají na substrát. Celý proces probíhá ve speciálních reaktorech za vysoké teploty. V případě výroby uhlíkových vláken se jedná o pyrolýzu (tepelný rozklad) základních uhlovodíků (methan, ethan, propan atd.) za katalýzy kovy při teplotě až 1 500 °C. [30]

Syntéza přes šablonu

Syntéza přes šablonu patří mezi méně časté způsoby výroby uhlíkových vláken. Principem této metody je „protlačování“ polymerního roztoku či taveniny membránou s otvory o velikosti průměru výsledných vláken. Membrána bývá například z polykarbonátu. Výhoda této metody je, že výsledná vlákna mají přesně šablonou definovaný průměr. Tato metoda je ovšem pomalá a poměrně drahá. [31]

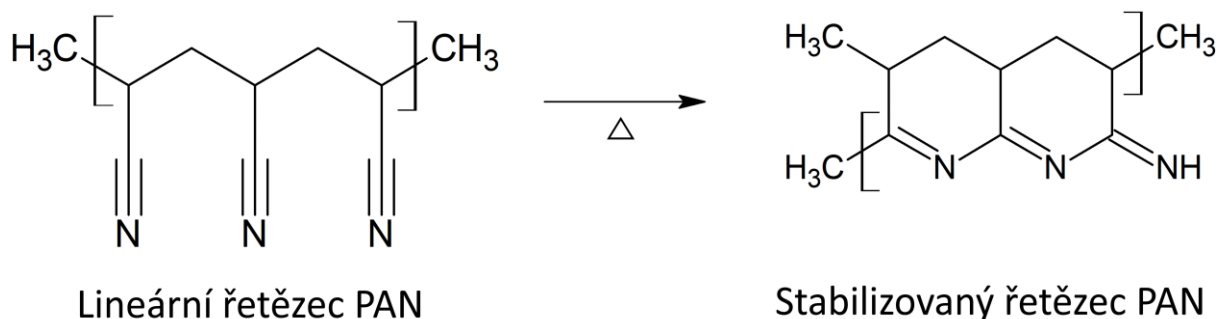
2.3.2 Tepelné zpracování ligninových vláken

Aby ligninová vlákna dosáhla požadovaných vlastností, jako jsou třeba vysoká pevnost nebo vodivost, je nutné vlákna po zvláknění tepelně upravit. Aby nedošlo k poškození vláken vlivem vysokých teplot, provádí se tepelná úprava těchto vláken obvykle ve dvou krocích, které se označují jako stabilizace a karbonizace. [32]

Stabilizace

Stabilizace bývá obvykle prvním krokem tepelné úpravy uhlíkových vláken. Proces stabilizace je předpřípravou uhlíkových vláken pro následující krok, kterým je karbonizace. Stabilizace se provádí za relativně nízkých teplot kolem 200-300 °C, kterých je dosaženo pozvolným zahříváním.

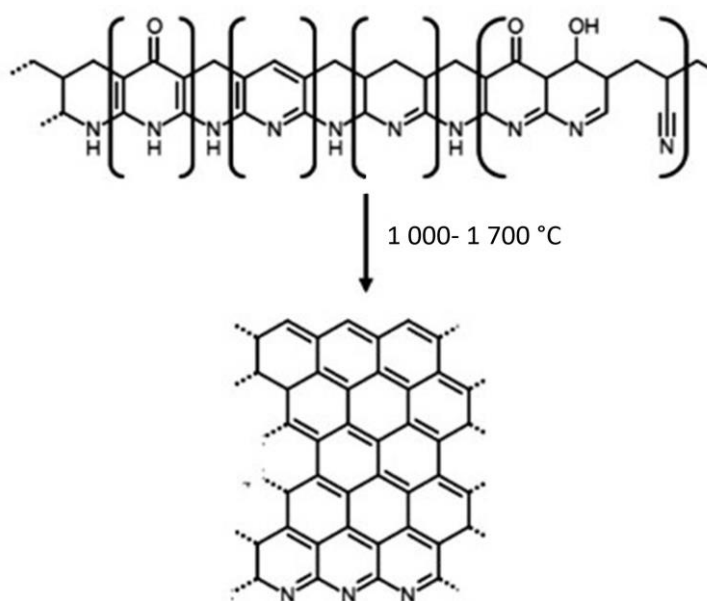
Cílem tohoto procesu je přeuspořádání jednotlivých vláken a jejich vzájemné provázání (viz Obrázek 5). V některých případech může být použita inertní atmosféra, pro vyšší rychlost stabilizace, ale výsledná vlákna mají poté horší mechanické vlastnosti. Obvykle se ale využívá kyslíkové atmosféry (vzduchu), protože oxidace celkovému provázání molekuly ligninu, a zároveň přítomnost funkčních skupin obsahujících kyslík strukturu více stabilizuje. [32]



Obrázek 5- Příklad stabilizace uhlíkových vláken z polyakrylonitrilu (PAN) [32]

Karbonizace

Karbonizace je proces, kdy se stabilizovaná vlákna vystavují vysokým teplotám v inertní atmosféře. Karbonizační teplota je obvykle v rozmezí 1 000 - 1 700°C, v některých případech karbonizační teplota může dosáhnout až 3 000°C. Vysoká teplota má za následek odstranění všech prvků z polymerních vláken až na uhlík. Dochází také k uspořádání uhlíkových řetězců do pravidelných rovinných útvarů (viz Obrázek 6). Výsledná uhlíková vlákna mají poté mnohem vyšší pevnost, odolnost a zároveň mají vyšší elektrickou vodivost. [33]



Obrázek 6- Karbonizace uhlíkových vláken [33]

2.3.3 Vlastnosti a využití ligninových vláken

Mezi hlavní výhody uhlíkových vláken na bázi ligninu patří zejména jejich vysoký účinný povrch, velká porozita, elektrická vodivost a dobré mechanické vlastnosti, jako například vysoká teplotní odolnost a odolnost vůči oxidaci. Velkou výhodou je také to, že lignin je přírodní polymer a tudíž tato vlákna neškodí životnímu prostředí. Uhlíková vlákna nacházejí uplatnění v energetice při uchovávání energie na výrobu superkapacitorů a palivových článků, a to díky své vodivosti, velkému účinnému povrchu, vysoké mechanické odolnosti, rychlému nabíjení, a také pomalému opotřebení. [25]

Uhlíková vlákna mají také velký potenciál pro využití v automobilovém průmyslu. V dnešní době využívají elektrické automobily lithiové baterie, které se skládají z grafitové anody a katody z lithia. Tyto baterie mají relativně malou kapacitu a v jednom automobilu je jich zapojeno až tisíc do série. Pokud bychom ovšem nahradili grafitovou anodu uhlíkovými vlákny s velkým účinným povrchem, měly by baterie větší kapacitu, rychleji by se nabíjely a zároveň by se mohla snížit i jejich výrobní cena. [22]

Ligninová vlákna se dále používají v kombinaci s jinými polymery pro zlepšení vlastností nebo usnadnění procesu zvláknování. Například kopolymer ligninových vláken s vlákny kyseliny polymléčné má antioxidační účinky a má potenciál pro využití v medicíně na ochranu buněk před oxidačním stresem [34], nebo vlákna polykaprolaktonu spolu s vlákny ligninu mohou být využita pro růst nervových buněk. [35]

2.4 Katalytické nanočástice

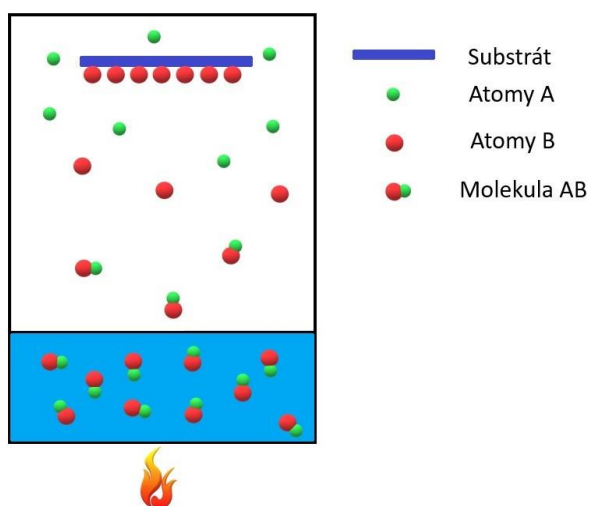
Mezi katalyzátory řadíme látky, které vstupují do chemických reakcí, mění jejich průběh a rychlost, a poté v nezměněné podobě z reakcí vystupují. Katalyzátory se obvykle váží na jeden reaktant, se kterým vytváří komplex, který následně reaguje s druhým reaktantem za opětovného uvolnění katalyzátoru. Výhodou je, že ke katalyzované reakci je zapotřebí mnohem méně energie, a tudíž reakce proběhne za stejných podmínek rychleji. Jako katalyzátory se obvykle používají některé kovy jako například zlato, platina či nikl. V poslední době bývají ovšem tyto kovy nahrazovány kovovými nanočásticemi, které jsou levnější a efektivnější variantou. Důvodem jejich vyšší efektivity je velký účinný povrch, způsobený jejich malým rozměrem. Kvůli jejich vysoké efektivitě postačí mnohem menší množství.

2.4.1 Výroba katalytických nanočástic

Výroba nanočástic se obvykle rozděluje na dvě základní skupiny a to „bottom-up“ a „top-down“. Základem metod bottom-up je sestavování nanočástic z menších celků, kterými jsou samotné atomy či molekuly. Opakem jsou metody top-down, kde se nanočástice získávají rozbíjením větších celků. Metody bottom-up probíhají většinou pomocí chemické reakce a jsou často schopny vytvořit nanočástice menších rozměrů. Příklady bottom-up metod jsou depozice par z plynné fáze, sprejová pyrolýza nebo metoda sol-gel. Top-down metody využívají spíše fyzikální prostředky, jako například teplotu, tlak nebo mechanickou sílu pro vytvoření částic. Patří sem například mechanické mletí, laserová ablace nebo příprava za pomoci ultrazvuku. V poslední době se v rámci „Green chemistry“ rozmohla také výroba nanočástic pomocí bakterií, hub, řas a jiných přírodních organismů [36] Některé z těchto metod výroby nanočástic jsou popsány v následujících kapitolách.

Depozice z plynné fáze

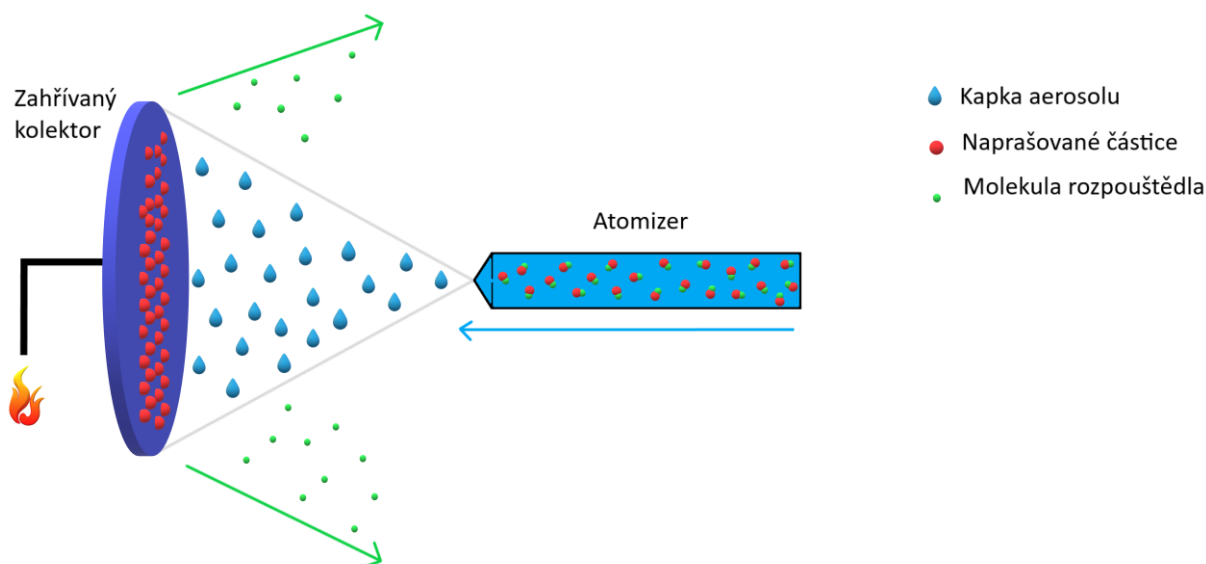
Depozice z plynné fáze je bottom-up metodou, při které požadovaná látka v plynné fázi vytváří na substrátu tenkou vrstvu. Existují dva základní druhy depozice z plynné fáze: Při první z nich je daná látka převedena do plynné fáze pomocí zvýšené teploty (někdy také za sníženého tlaku) a následně je tepelně rozložena. Jedna ze složek rozložené látky kondenzuje na připraveném substrátu, kdežto zbylá část reaktantu je odváděna pryč v plynné fázi (viz Obrázek 7). Druhým druhem depozice v plynné fázi je reakce dvou plynů, při které obvykle dochází k redukci jednoho z nich, přičemž druhý vytvoří na substrátu tenkou vrstvu. Hlavní výhodou této metody je vytvoření homogenní velmi tenké a ultra čisté vrstvy nanočástic na povrchu substrátu. Nevýhodou ovšem je, že takto vytvořené nanočástice velmi rychle agregují, a pro zachování jejich malého rozměru je potřeba agregaci zabránit například pomocí ionizace reagujících plynů (stejně nabitě atomy se odpuzují a nedochází tak k jejich agregaci). Depozici z plynné fáze lze ještě dále rozdělit na fyzikální a chemickou, přičemž při chemické depozici se vychází z kapaliny (viz Obrázek 7), kdežto při fyzikální depozici je výchozí látka v pevném skupenství. [37] [38]



Obrázek 7- Chemická depozice plynné fáze tepelným rozkladem látky

Sprejová pyrolýza

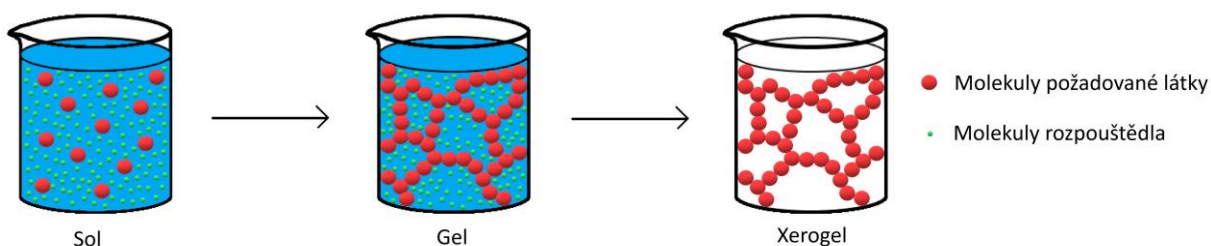
Další bottom-up metodou je sprejová pyrolýza, která je považována za jednu z nejlehčích a nejdostupnějších metod, která je schopná vytvářet tenké vrstvy nebo částice určených velikostí, tvarů či morfologie. Ke sprejové pyrolýze je zapotřebí pouze atomizér, zahřívaná deska sloužící jako kolektor a daná látka v roztoku. Atomizér je vytváří z kapalné látky aerosol, neboli plynnou směs malých kapiček nebo částíček. Existuje více druhů atomizérů, rozdělených podle principu na jakém fungují. Nejčastěji využívají proud vzduchu („air blast“), vysokofrekvenční ultrazvukové záření nebo vysoké napětí. To následně rozpráší připravený roztok na malé kapičky, které poté dopadají na rozehřátý kolektor, který díky své teplotě odpaří rozpouštědlo a zanechá pouze požadované částice (viz Obrázek 8). Hlavní nevýhodou sprejové pyrolýzy je větší rozměr částic, který se pohybuje v řádu mikrometrů. To je způsobeno chováním kapiček v atmosférických podmínkách. [39] [40]



Obrázek 8- Sprejová pyrolýza

Metoda sol-gel

Častou metodou přípravy nanočástic ze skupiny bottom-up metod je metoda sol-gel. Pomocí této metody lze vytvořit jak tenké vrstvy tak i nanočástice o rozměrech až několika desítek nanometrů. Metoda sol-gel je hojně využívána i v průmyslu, jelikož je snadno reprodukovatelná a všechny vyrobené vrstvy či částice mají velmi podobné velikosti. Touto metodou je možné vyrobit i několik druhů nanočástic zároveň. Metoda sol-gel vychází z koloidního roztoku požadované látky (koloidní roztok znamená roztok s částicemi o velikosti v rozmezí 1-100 nanometrů rovnoměrně rozptýlenými v rozpouštědle), který jen nazývá sol. V solu časem dochází k prostorovému provázání jednotlivých molekul látky do řetězců (buď samovolně nebo změnou podmínek jako například teploty či pH). Tento proces je nazýván gelace. Výsledkem je prudký nárůst viskozity roztoku, který výrazně ztuhne. Takto ztuhlý roztok je nazýván gel. Pro výrobu nanočástic je třeba gel zbavit rozpouštědla, čehož je dosaženo pomalým sušením, jelikož při rychlém sušení dochází k jeho popraskání. Opatrným odpařováním rozpouštědla vzniká vysoce porézní struktura, která je nazývána xerogel (viz Obrázek 9). Z xerogelu se následně vyrábějí nanočástice. [41] [42]



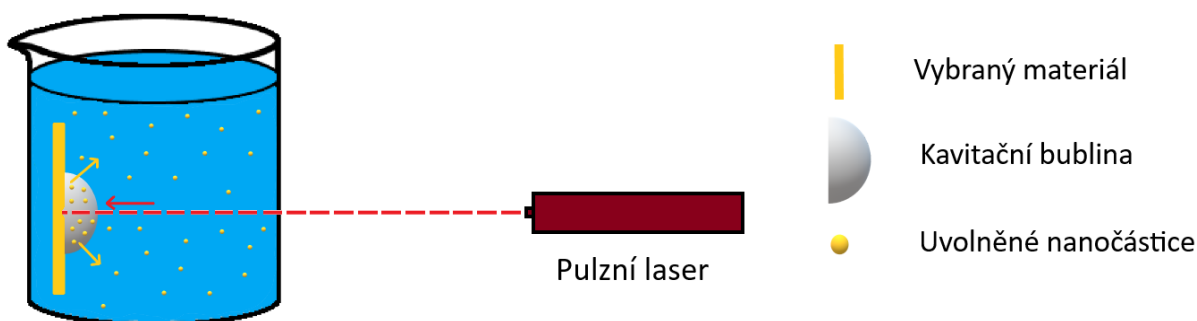
Obrázek 9- Metoda sol-gel

Mechanické mletí

Mechanické mletí je řazeno mezi metody top-down, jelikož jsou částice získávány z větších celků mechanickou silou. Mechanické mletí je obvykle prováděno v mlýnech, které obsahují kuličky z pevného a tvrdého materiálu jako je například nerezová ocel nebo wolfram. Mlýn většinou vyvolává pohyb kuliček, které poté mechanickými nárazy drtí potřebný materiál. Obvykle platí, že čím menší kuličky, tím je jemnější i výsledný produkt. Jemnost výsledného produktu závisí také na dalších parametrech, například na teplotě, rychlosti otáčení nebo na materiálu ze kterého jsou vyrobeny mlecí kuličky. Rozlišujeme také více druhů mechanických mlýnů. Mezi nejčastější patří mlýny válcové, kdy kuličky jsou ve válci, který se otáčí, třecí, kde v nádobě s kuličkami rotuje rameno nebo planetové, které obsahují více nádob, umístěných na otáčejícím se kotouči, přičemž se samy otáčejí opačným směrem. Mezi výhody mechanického mletí patří snadná obsluha, dobrá reprodukovatelnost a u lepších mlýnů také uniformní rozměry částic. Nevýhodou může být cena samotného mlýnu i mlecích kuliček, dlouhá doba mletí (proces může trvat až několik desítek hodin), relativně velké rozměry výsledných částic (u lepších mlýnů jsou pouze kolem $1\ \mu\text{m}$) nebo také kontaminace částic prachem z mlecích kuliček. [43] [44]

Laserová ablace

Laserová ablace je jednou z nejvíce používaných top-down metod, kvůli velmi dobré reprodukovatelnosti. Princip laserové ablace je vytrhávání jednotlivých atomů z krystalové mřížky dané látky pomocí laseru. Pro tyto účely se obvykle využívá pulzní laser, který emituje fotony o vysoké energii v krátkých pulzech. Čím kratší pulzy, tím větší mají energii a tím jsou efektivnější. Nejvíce efektivní (ale zároveň nejdražší) jsou femtosekundové lasery. Po nárazu vysokoenergetických fotonů z laseru na vzorek dojde jednak k uvolnění několika atomů, ale zároveň také k uvolnění plazmatu, které se skládá z elektronů, iontů či jiných nabitých částic. Plasma, které má teplotu kolem $10\ 000\ \text{K}$ a tlak několik desítek GPa, vytvoří kolem místa zásahu laserem oblast, která se nazývá kavitační bublina (viz Obrázek 10). Tato kavitační bublina rychle roste, až nakonec praskne a její obsah spolu s nanočásticemi se uvolní do okolí. Její doba existence se pohybuje v řádu pouze několika desítek nanosekund. Laserová ablace se dá provádět buď v plynném prostředí (či ve vakuu) nebo v kapalinách. Pokud ablace probíhá v plynném prostředí, musí být v izolovaném prostoru a zároveň je zapotřebí daný prostor chladit. Výhodou kapalného prostředí je, že nanočástice se uvolňují přímo do kapaliny, vytvoří tak koloidní roztok. Zároveň je zapotřebí další chlazení, dojde vždy pouze k odpaření části kapaliny. Touto metodou lze připravit nanočástice velmi malých rozměrů (až několik desítek nanometrů). Zároveň je však tato metoda relativně drahá a náročná. [45] [46]



Obrázek 10- Laserová ablace

Biologické metody

V poslední době je čím dál více pozornosti směřováno na výrobu nanočástic pomocí mikroorganismů, jako jsou například bakterie, viry, houby nebo řasy. Tato výroba nanočástic patří do kategorie „Green chemistry“, ve které se vědci snaží vyvarovat toxických chemikálií nebo rozpouštědel a místo toho využívat přírodní látky. Výroba nanočástic pomocí mikroorganismů nebo rostlinných buněk je založena na principu redukce nebo srážení molekul těžkých kovů (nebo jejich oxidů) pomocí enzymů, proteinů, aminů, alkaloidů, fenolických sloučenin nebo jiných látek produkovaných rostlinnými buňkami. Mikroorganismy se snaží tyto těžké kovy redukovat, vysrážet nebo jinak změnit na méně toxické látky. Obecně jsou rozeznávány dva druhy výroby nanočástic pomocí mikroorganismů, a to extramolekulární a intramolekulární. V případě extramolekulární výroby nanočástic probíhá proces srážení či redukce uvnitř molekul mikroorganismů, kdežto u intramolekulární výroby probíhají reakce mimo tyto molekuly. Extramolekulární způsob výroby má vyšší efektivitu, a je vhodnější pro komerční výrobu. Intramolekulární výroba je schopná dosáhnout částic specifických tvarů a velikostí. Oběma způsoby je možné vyrobit nanočástice o velikosti desítek nanometrů. Ani jedna z metod však není příliš efektivní kvůli velké časové náročnosti, nutné kultivaci buněk, a také výsledné částice mají různě rozměry a někdy i tvary. K plné komerční výrobě je nutný ještě další výzkum a optimalizace procesu. [47] [48]

2.4.2 Příklady katalytických nanočástic

Nanočástice platiny

Platina byla vždy hojně využívána ke katalýze nejrůznějších chemických reakcí. Hlavní nevýhoda platiny byla vždy její velmi vysoká cena. Proto je již dlouho snaha ji nahradit něčím levnějším se stejnými katalytickými účinky. S postupným výzkumem nanotechnologií bylo zjištěno, že platinové nanočástice jsou mnohem efektivnějším katalyzátorem kvůli svému vysokému účinnému povrchu. Proto má velmi malé množství těchto nanočástic podobné katalytické účinky jako platinový plíšek. Platinové nanočástice se dnes využívají ke katalýze zcela běžně. Lze je vyrobit mnohými metodami, jak fyzikálními (top-down), tak také chemickými (bottom-up), přičemž způsob výroby ovlivňuje jak jejich velikost (od desítek nanometrů do jednotek mikrometrů), tak i tvar (kulový, čtvercový, obdélníkový, trojúhelníkový nebo osmiúhelníkový). Kromě katalýzy se platinové nanočástice využívají také v medicíně, například při léčbě rakoviny chemoterapií na potlačení vedlejších účinků léčby. Další vlastností platinových nanočástic jsou jejich antibakteriální účinky. Velmi také záleží na zdroji, ze kterého jsou nanočástice vyrobeny a na způsobu jejich přípravy, jelikož některé druhy platinových nanočástic mohou být i toxické. Funkcionalizované platinové nanočástice se také využívají pro cílenou dopravu léčiv. [49] [50]

Nanočástice niklu

Nanočástice niklu patří mezi jedny z mála katalytických nanočástic s magnetickými vlastnostmi. Podobně jako nanočástice platiny i niklové nanočástice se dnes hojně využívají ke katalýze nejrůznějších chemických reakcí. Nevýhodou těchto nanočástic je jejich náročnější výroba, jelikož mají tendenci oxidovat za přístupu vzduchu na NiO , NiO_2 , $Ni(OH)_2$ nebo také na $NiOOH$. Navíc kvůli jejich magnetickým vlastnostem mají také tendenci se shlukovat a tvořit agregáty. Jejich výroba proto bývá komplikovanější a obvykle je nutné připravovat nanočástice přímo v roztoku nebo za přítomnosti nějakého stabilizátoru. Nanočástice niklu jsou vodivé, tudíž nacházejí uplatnění v elektronice při výrobě solárních senzorů nebo supravodičů. Niklové nanočástice jsou také schopny absorbovat chemická barviva, čehož se využívá v čističkách odpadních vod, jelikož barviva jsou jeden z hlavních kontaminantů. [51] [52]

3. Praktická část

Praktická část je zaměřena na výrobu ligninových vláken s obsahem katalytických nanočástic platiny, pro potenciální využití v polymerních palivových článkách. Pro výrobu vláken byla použita metoda střídavého elektrického zvlákňování (elektrospinning) z jehly. Byly vyzkoušeny dva způsoby výroby vláken s nanočásticemi. V prvním z nich byly nanočástice platiny přimíchány do roztoku ligninu před samotným zvlákňováním. Druhý způsob spočíval v naprášení nanočástic na vyrobená vlákna. Vyrobena vlákna byla také tepelně upravena, a to stabilizací a následně také karbonizací

3.1 Použité materiály

Pro tuto diplomovou práci bylo použito několik základních materiálů, které jsou popsány v následujících kapitolách. Jedná se o lignin, nanočástice platiny a komerční chemikálie.

3.1.1 Lignin

Pro přípravu vrstev ligninových vláken byl použit frakcionovaný lignin ve formě černého prášku (viz obrázek 11), vyrobený kraftovým procesem, který se provádí přidáním hydroxidu sodného za zvýšené teploty kolem 140 – 180 °C (viz kapitola 2.2.2). Lignin připravený tímto způsobem má obvykle velké množství řetězců, které mají různou délku, a tudíž i různou molekulovou hmotnost. Rozdělení ligninu podle molekulových hmotností se nazývá frakcionace. Dělí se na dva druhy, a to fyzikální a chemickou. Chemická frakcionace je založená na rozdílné rozpustnosti řetězců ligninu v závislosti na jejich molekulové hmotnosti. Řetězce s nejmenší molekulovou hmotností mohou být rozpuštěny v metanolu, na rozpuštění větších řetězců se využívají silnější organická rozpouštědla jako například trichlormethan nebo dimethylacetamid (DMA). V této práci byla použita vysokomolekulární frakce získaná chemickou frakcionací. Použitý lignin obsahoval velké množství $-OH$ skupin a nebyl rozpustný ve vodě. Jako rozpouštědlo byl použit rozpouštědlový systém metanolu a dimethylacetamidu. [53] [54] [55]



Obrázek 11- Použitý frakcionovaný lignin

3.1.2 Nanočástice platiny

Použité platinové nanočástice byly připraveny na Technické Univerzitě v Liberci pomocí laserové ablace, kterou řadíme mezi top-down metody (viz kapitola 2.3.3). Laserová ablace probíhala pomocí pulzního femtosekundového laseru Onefive Origami XP-S, s maximálním výstupním výkonem 5,1 W, délkou pulzu pod 400 femtosekund a opakovací frekvencí 1MHz. Příprava nanočástic započala vložením platinového plíšku do metanolu, ve skleněné nádobě. Následně byl plíšek ostřelován tak dlouho, než byla koncentrace nanočástic dostatečná. Disperze s nanočásticemi byla následně umístěna do malých centrifugačních zkumavek typu eppendorf ve kterých byly nanočástice čištěny pomocí centrifugy odstředěním. Po odstředění byla opatrně odsáta vrchní vrstva metanolu tak, aby nebyly odsáty i nanočástice. Tento proces čištění byl několikrát opakován. Následně byly vytvořeny stejným způsobem také nanočástice platiny ve vodě pro další experimenty, zahrnující nanášení nanočástic na již vyrobená ligninová vlákna. Výsledné nanočástice platiny měly rozměr asi několika desítek nanometrů. Krátce před použitím byly nanočástice dispergovány pomocí ultrazvuku, jelikož postupem času docházelo k jejich agregaci.

3.1.3 Chemikálie

Pro tyto experimenty byly chemikálie využívány především k přípravě roztoků pro elektrické zvlákňování. Byly použity dva druhy chemikálií a to metanol a dimethylacetamid (DMA) od firmy Penta. DMA byl využit primárně jako rozpouštědlo a metanol byl přidán jako aditivum, aby bylo možné roztok elektricky zvlákňovat.

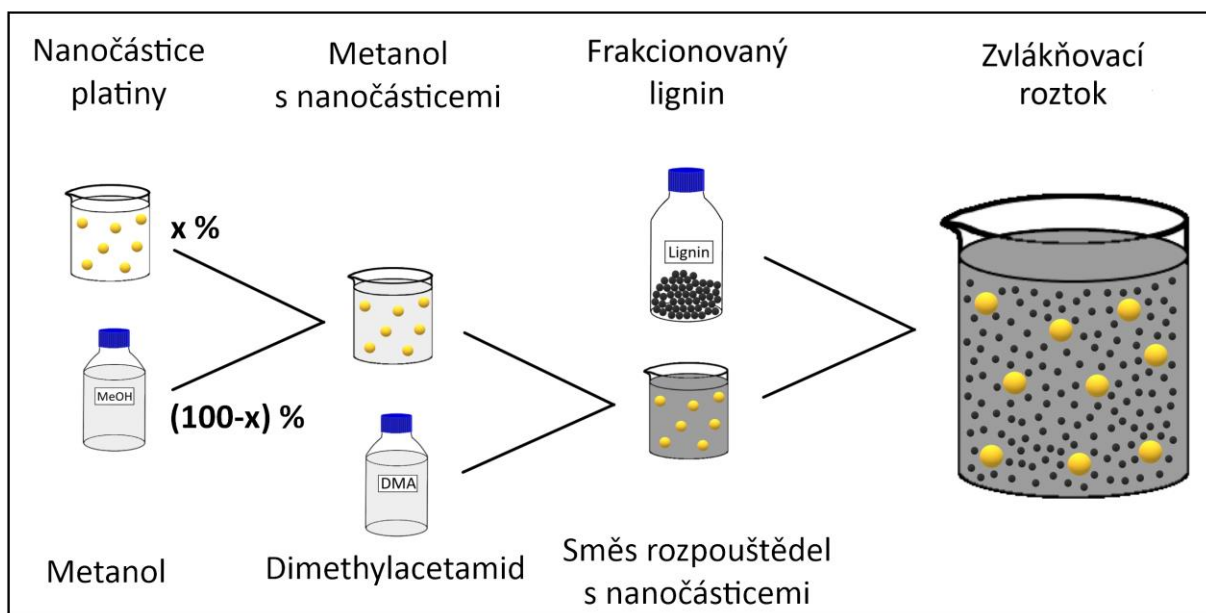
3.2 Příprava roztoků

Roztoky připravené pro elektrospinning obsahovaly 45 hmotnostních procent (dále jen 45 %) frakcionovaného ligninu a zbylých 55 % směsi rozpouštědel, kterou tvořilo 80 % DMA a 20 % metanolu (viz obrázek 12). DMA byl použit jako rozpouštědlo pro lignin a metanol byl přidán pro lepší zvlákňovací vlastnosti.



Obrázek 12- Připravený zvlákňovací roztok ligninu bez nanočástic míchaný křížovým magnetickým míchadlem

Pro některé pokusy obsahoval finální roztok ještě nanočástice platiny v množstvích 50 %, 25 % a 10 % hmotnosti metanolu. Připravené roztoky bylo nutno před použitím míchat magnetickým míchadlem minimálně 24 hodin při pokojové teplotě, popřípadě zahřát na teplotu 50 °C kvůli vysoké viskozitě.



Obrázek 13- Schéma přípravy zvláknovacího roztoku s obsahem nanočástic platiny, kde x je 10, 25 a 50 hm. %

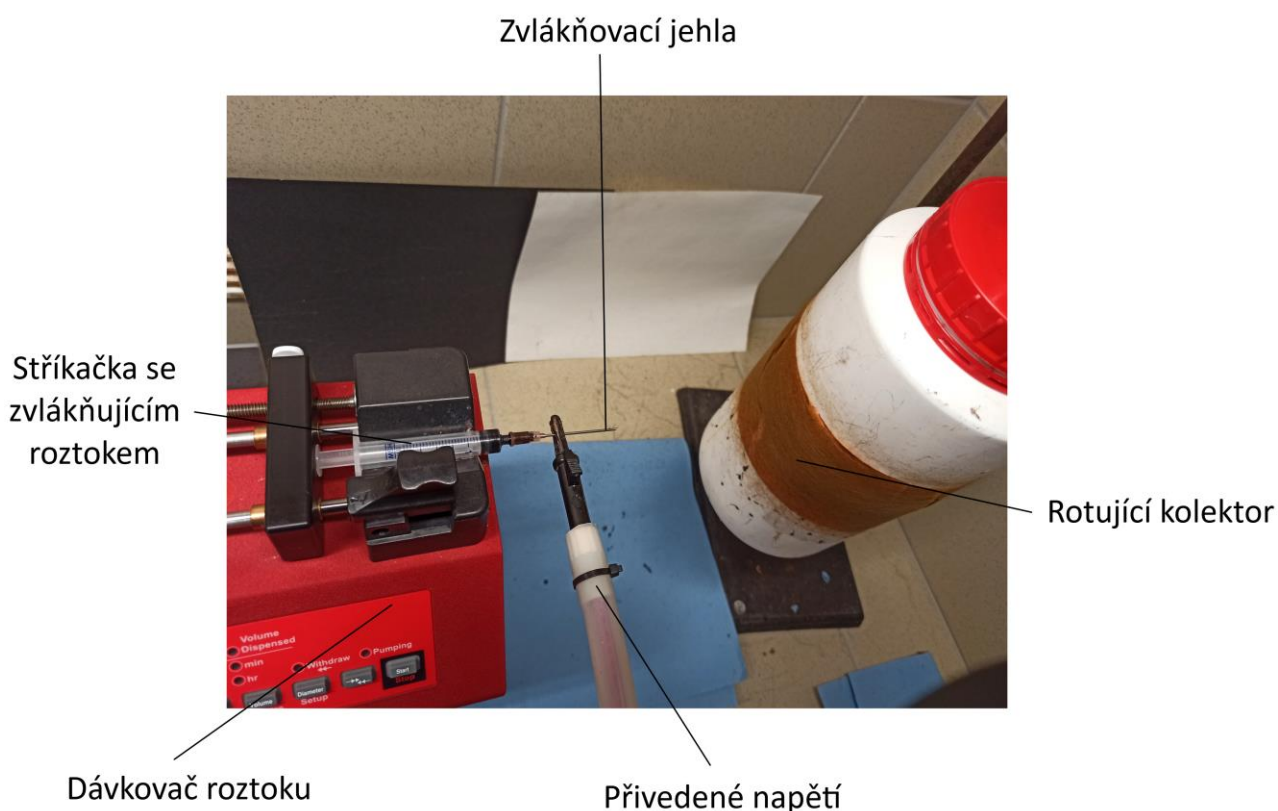
Finální zvláknovací roztoky byly připraveny (postup viz Obrázek 13) za pokojové teploty pouze v množství několika gramů ve skleněných uzavřených nádobách válcového tvaru tak, aby je bylo možno zpracovat během 3 – 5 dní. Pokud bylo třeba, byla nejprve do nádoby navážena předem připravená disperze platinových nanočástic v metanolu. Pro celková množství 5 g tří zvláknovacích roztoků bylo naváženo 0,055 , 0,1375 a 0,275 g disperze nanočástic, tj. 10, 25 a 50 % metanolové směsi. Poté byla tato disperze doplněna takovým množstvím metanolu, aby celková hmotnost finální směsi činila 0,55 g. Do takové směsi bylo odváženo 2,2 g dimethylacetamidu a přidán frakcionovaný lignin o hmotnosti 2,35 g (viz Tab. 2). Lignin byl přidáván po malých dávkách (asi 0,5 g) za stálého míchání roztoku přičemž mezi jednotlivými dávkami byl asi hodinový rozestup.

Tabulka 2- Příprava 5 gramů zvláknovacích roztoků s různým obsahem nanočástic:

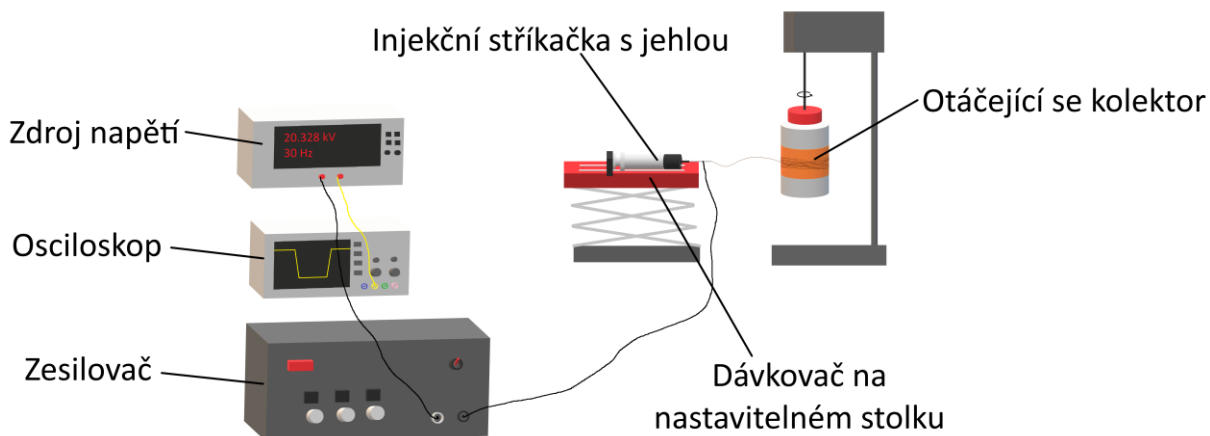
	Roztok 1	Roztok 2	Roztok 3
Lignin	2,250g	2,250g	2,250g
DMA	2,200g	2,200g	2,200g
Methanol	0,495g	0,275g	0,138g
Disperze nanočástic v methanolu	0,055g	0,275g	0,412g

3.3 Zvlákňování

Připravený roztok ligninu byl nabrán do plastové injekční stříkačky o objemu 20 ml. Následně byla na konec injekční stříkačky nasazena kovová jehla o průměru 0,9 mm a injekční stříkačka i s jehlou byla vložena do dávkovače, umístěného na pohyblivém držáku. Na špičku zvlákňovací jehly bylo přivedeno střídavé napětí o velikosti 20 kV peak to peak. Střídavé napětí bylo dodáváno zdrojem GW Instek-MFG-2160 MF. Ke zdroji byl zároveň připojen také zesilovač TREK Model 50/12, a osciloskop RIGOL DS 1704 na kterém byl nastaven průběh signálu na obdélníkový, a také hodnota frekvence 30 Hz. Vlákna byla zachycena na kolektor, který tvořila měděná páska, nalepená na otáčející se plastové nádobě (viz Obrázek 14 a 15). Ze začátku byla na dávkovači nastavena maximální rychlost dávkování, aby byl roztok ligninu protlačen až na špičku jehly. Poté byl zapnut zdroj napětí a na dávkovači nastavena taková rychlost dávkování, aby se vlákna vytvářela plynule bez přerušení. Tato dávkovací rychlost obvykle odpovídala 1,5 ml za hodinu, byla ovšem v průběhu měněna tak, aby docházelo k co možná nejvíce spojitému vytváření vláken. V průběhu zvlákňování byla také měněna výška pohyblivého podstavce, na kterém byla zvlákňovací jehla umístěna, aby bylo dosaženo co nejvíce rovnoměrné vrstvy vláken po celé měděné pásce. Zvlákňování probíhalo vždy po dobu několika hodin, dokud nebyla vytvořena vrstva vláken dostatečně silná.



Obrázek 14- Zvlákňovací aparatura

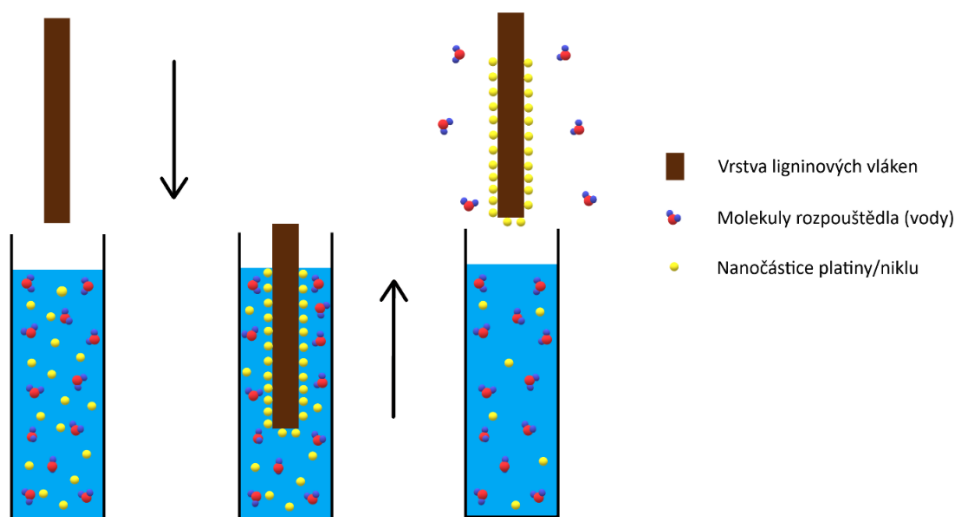


Obrázek 15- Schéma zvlákňovací aparatury

3.4 Přidávání nanočástic do vláken

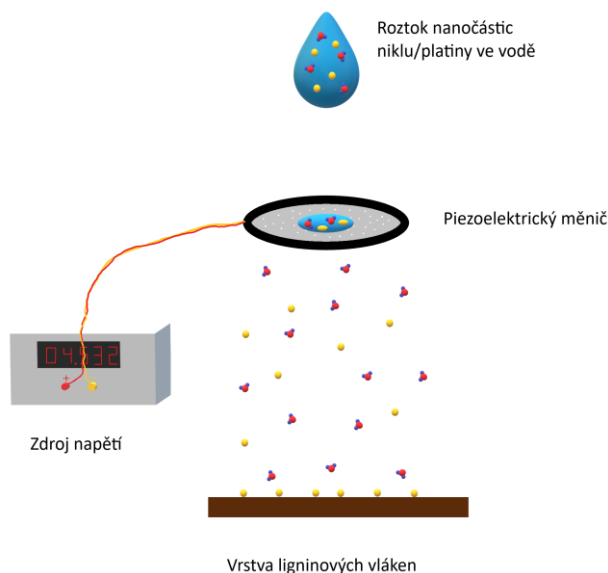
Nanočástice byly přidávány pro zlepšení vlastností vláken. Jejich hlavní výhodou je jejich malý rozměr, a tudíž velký účinný povrch. Další výhodou inkorporace nanočástic spočívá ve vzniku nových vlastností, které samotná vlákna nemají. Příkladem takových vlastností je například vodivost, pevnost, antimikrobiální účinky, nebo schopnost odstínění ionizujícího záření. Existuje více způsobů, přidávání nanočástic do vláken, obecně je však lze rozdělit do dvou skupin. První z nich je přidání nanočástic do polymerního roztoku ještě před zvlákňováním. Do druhé skupiny spadají metody, které se snaží nanést nanočástice na již vyrobená vlákna. Hlavním rozdílem mezi těmito dvěma metodami je, že v prvním případě polymerní vlákno nanočástice obalí, kdežto v druhém případě nanočástice zůstávají pouze na povrchu a je tedy nutné zajistit, aby na vláknech zůstaly. [56]

V této práci byly vyzkoušeny oba typy přidávání nanočástic do ligninových vláken. Byly použity nanočástice platiny připravené laserovou ablací ve vodě (viz kapitola 3.1.2.), a také v metanolu. Nanočástice suspendované v metanolu byly přidávány do zvlákňovacího polymerního roztoku (viz Obrázek 13). Nanočástice suspendované ve vodě byly nanášeny na vrstvu ligninových vláken až po dokončení zvlákňování. Nanášení těchto nanočástic bylo nejprve plánováno udělat metodou „dip coating“, což je metoda, při které se vzorek opakovaně namáčí do nanočásticové suspenze (viz Obrázek 16). Tato metoda se obvykle využívá pro vytváření tenkých vrstev nebo ochranných nátěrů. Metoda „dip coating“ je také často využívána ve spojení s metodou sol-gel, kdy je vzorek namáčen do tekutého solu, čímž vzniká na povrchu vzorku tenká vrstvička, ze které se velmi rychle odpařuje rozpouštědlo a dochází tak k její gelaci. [57]



Obrázek 16- Princip nanášení nanočástic pomocí metody „dip coating“

Tato metoda však nebyla realizována z technických důvodů: K dispozici bylo pouze malé množství nanočásticové suspenze, a také docházelo k trhání relativně tenké vrstvy vláken při namáčení. Místo toho byly nanočástice nanášeny pomocí piezoelektrického měniče ve tvaru kroužku, který mění elektrický signál na mechanický a naopak. Piezoelektrický měnič byl tvořen mřížkou s velmi malými otvory, na kterou byla pomalu kapána disperze nanočástic platiny ve vodě. Piezoelektrický měnič byl zapojen ke zdroji střídavého napětí GW Intek MFG-2260 MFA. Při napětí 60 V prolétala kapalná disperze nanočástic mřížkou a tvořila přitom mlhu obsahujících nanočástice zvanou aerosol. Tento aerosol dopadal na vrstvu ligninových vláken umístěných pod piezoelektrickým měničem. Z aerosolu se rychle vypařila voda a na povrchu vláken zbyly více či méně rovnoměrně rozptýlené platinové nanočástice. (viz Obrázek 17). [58]



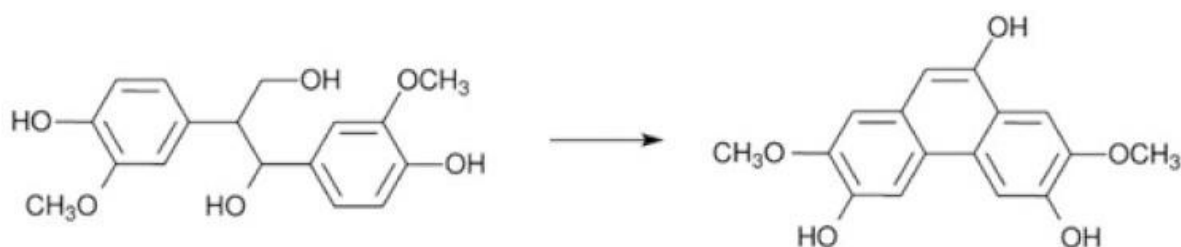
Obrázek 17- Princip nanášení nanočástic platiny či niklu pomocí piezoelektrického měniče

3.5 Tepelná úprava vláken

Vyrobená vlákna byla tepelně upravena a to ve dvou krocích- stabilizace a karbonizace. Stabilizací byla zajištěna mechanická stálost vláken a odolnost vůči vnějším vlivům. Karbonizace má za cíl dosáhnout požadovaných vlastností vláken, jakými jsou například jejich vodivost, pevnost nebo mechanická či chemická odolnost.

3.5.1 Stabilizace

Stabilizace (zajištění stálosti vláken na vzduchu) byla provedena jejich pozvolným zahříváním za přístupu vzduchu, čímž dochází k oxidaci a dehydrogenaci. Stabilizace je nutným krokem před karbonizací, jelikož při karbonizaci nestabilizovaných vláken dochází k jejich tavení v důsledku přítomnosti méně stabilních funkčních skupin například karbonylové skupiny $-C \equiv N$ v případě vláken z polyakrylonitrilu (PAN je v současné době nejpoužívanějším materiálem na výrobu uhlíkových vláken) nebo $-CH_2-$ v případě ligninu. Při tepelné stabilizaci v rozmezí teplot 180 - 300 °C se tyto funkční skupiny rozpadají, přičemž z karbonylové skupiny $-C \equiv N$ se stává mnohem stabilnější funkční skupina $-CH = N$ nebo dochází k její oxidaci a přechodu na skupinu $-CH = O$. Funkční skupina $-CH_2-$ je nahrazena vazbou $=CH-H$. Dehydrogenace má za následek vznik dvojných vazeb $-C = C-$ a v některých případech i vznik aromatických struktur. Během stabilizace dochází také k propojení již existujících aromatických struktur pevnými vazbami $C-C$, což má za následek zesíťování celé struktury (viz Obrázek 18). [59] [60]



Obrázek 18- Příklad zesíťování řetězce při tepelné stabilizaci vláken [61]

V této práci byla stabilizace vláken provedena ihned po dokončení elektrického zvlákňování (viz kapitola 3.3), aby nedošlo k destabilizaci nebo k degradaci vytvořené vrstvy. Vlákna byla stabilizována ve stabilizační peci Memmert SF30 pozvolným zahříváním vláken rychlostí 10 °C/minutu až na cílovou teplotu 250 °C. Tato cílová teplota byla udržována po dobu 30 minut, aby stačila stabilizace zcela proběhnout. Po dosažení cílové byla vlákna ve stabilizační peci ponechána dalších 30 minut při této teplotě pro úplné dokončení stabilizace. Poté byla vrstva vláken ponechána na vzduchu, dokud nevychladla na pokojovou teplotu.

3.5.2 Karbonizace

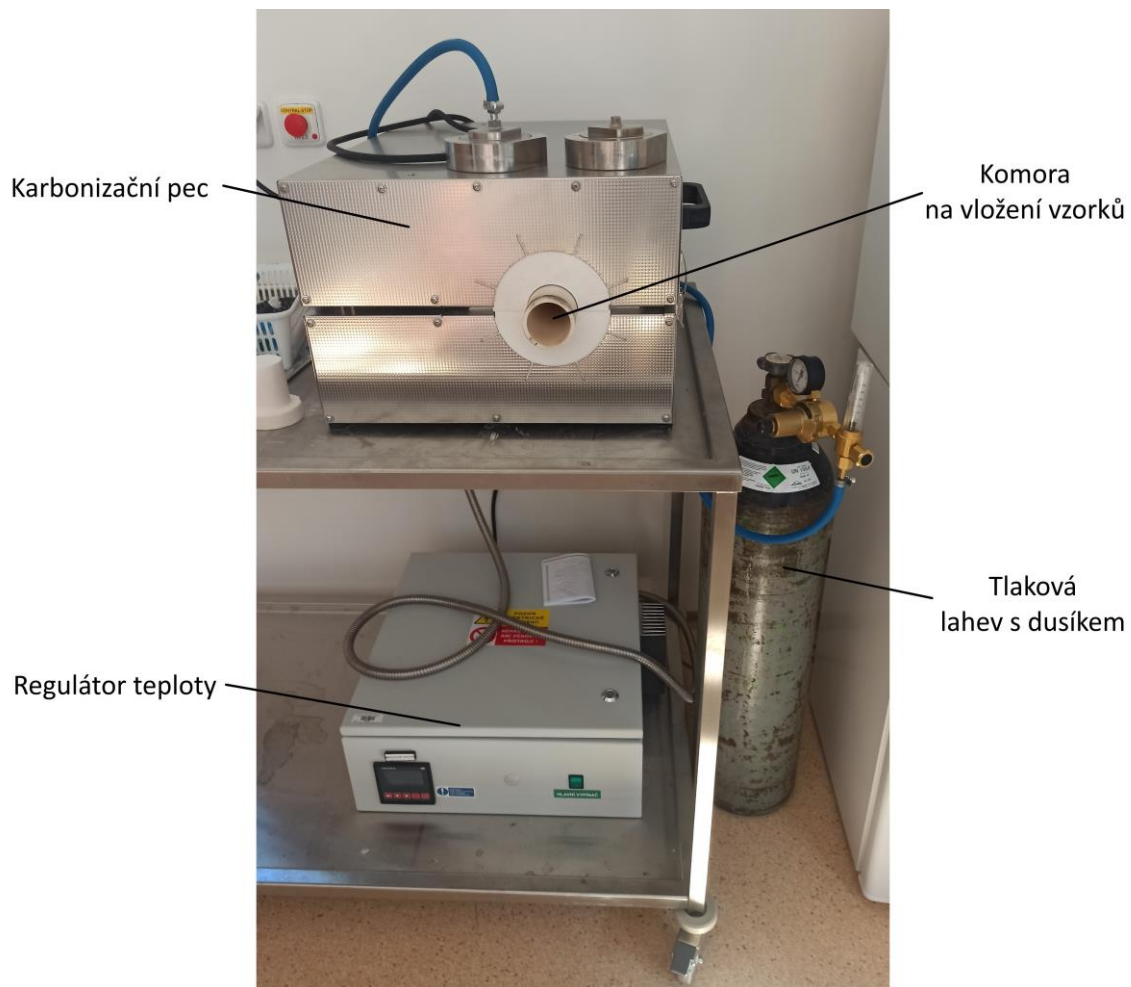
Karbonizace vláken je složitý proces, který závisí na mnoha faktorech, například na jejich složení, způsobu výroby, rychlosti zahřívání nebo cílové teplotě. Důležité je také složení samotného ligninu před zvlákňováním, jelikož různé druhy ligninu mají odlišné funkční skupiny a jejich množství (viz kapitola 2.2). V našem případě byl použit frakcionovaný lignin, vyrobený kraftovým způsobem který je charakteristický velkým množstvím funkčních skupin $-OH$ (viz kapitola 3.1.1).

Karbonizaci lze obecně rozdělit na čtyři fáze podle zvolených teplotních rozmezí. První část se nazývá sušení a jedná se o teploty do 200 °C až 300°C. V této fázi se odpařuje zbytkové rozpouštědlo, a také větší nestálé molekuly jako fenoly nebo aromatické kyseliny. Druhá fáze se nazývá pyrolýza neboli tepelný rozklad, a probíhá v rozmezí teplot 200 – 500°C. Během této fáze dochází k odštěpení

mnoha funkčních skupin jako například karbonylových ($-\text{CHO}$), methoxylových ($-\text{OCH}_3$), methylenových ($-\text{CH}_2-$) nebo alkoholových ($-\text{OH}$). To vyvolává velké uvolnění plynů jako CO_2 , CO , CH_4 a jiných uhlovodíků. V této fázi také dochází k největšímu úbytku celkové hmotnosti, a to až o jednu třetinu. Ve třetí fázi dochází k přeměně celkové struktury molekul ligninu za teplot v rozmezí 500 - 900 °C. Při těchto teplotách se začínají rozkládat i některé stabilnější funkční skupiny jako například fenyl a dochází k jejich přeuspořádání do ještě více stabilních aromatických struktur. Tato fáze se nazývá amorfní uhlíková fáze, jelikož vlákna mají amorfní strukturu a začínají se tvořit stabilní provázané aromatické cykly. Při této fázi se uvolňuje pouze malé množství oxidu uhelnatého (CO), jako pozůstatek některých funkčních skupin. Poslední fáze je obnovení struktury uhlíku a nastává při teplotách vyšších než 900 °C. V této fázi se amorfní uhlík mění na pevné aromatické struktury, které bývají většinou pravidelné a provázané mezi sebou. [62] [63]

Každá fáze karbonizace trvá jinak dlouho a je třeba jiné rychlosti zahřívání. Po dosažení určité teploty se navíc obvykle nechává daná teplota působit po určitou dobu beze změny, aby stačila celá přeměna v dané fázi proběhnout. Celkový proces je tedy časově náročný a probíhá až zhruba 6 hodin. Velmi důležitá je inertní atmosféra během procesu (stačí od druhé fáze), jelikož i velmi krátký kontakt s kyslíkem způsobí shoření vzorku. Pro tuto diplomovou práci byly zvoleny relativně vysoké rychlosti zahřívání, čímž se celková doba karbonizace snížila na dobu několika hodin.

V této diplomové práci byly vlákenné vrstvy karbonizovány pomocí trubkové karbonizační pece LAC LT 50/300/13 (viz Obrázek 19). Před začátkem karbonizace byla na karbonizační peci nastavena cílová teplota a rychlosti zahřívání i doby, během kterých zůstávala teplota konstantní. V této práci byl proces zahřívání rozdělen na tři fáze. V první fázi byla nastavena cílová teplota 250°C a rychlost zahřívání 20 °C za minutu. Tato teplota byla nastaveným programem udržována po dobu 5 minut. Ve druhé fázi se teplota zvyšovala až na hodnotu 600°C rychlostí 3 °C/min. Tato teplota byla také udržována po dobu 5 minut. V poslední fázi, bylo plánováno dosáhnout teploty 1 000°C zahřívací rychlostí 10 °C/min, a tuto teplotu udržovat po dobu 15 minut. Teploty 1 000 °C ale nebylo možné dosáhnout z technických důvodů, a proto byla finální teplota nastavena na 900 °C a byla udržována 30 minut místo původních 15. Po celou dobu karbonizace byla zachovávána inertní atmosféra pomocí tlakové dusíkové lahve napojené na karbonizační pec, tak aby dusík celou dobu protékal rychlostí 2 litry za minutu.



Obrázek 19- Použitá karbonizační pec firmy LAC model LT 50/300/13

3.6 Charakterizace

Na připravených vlákenných vrstvách byla provedena jejich charakterizace pomocí skenovací elektronové mikroskopie (SEM), elektronové mikroanalýzy, infračervené spektroskopie a rentgenfluorescenční spektroskopie. Charakterizace pomocí těchto metod jsou rozepsány v následujících kapitolách.

3.6.1 Skenovací elektronová mikroskopie

Pro tuto diplomovou práci byl využit elektronový mikroskop Tescan Mira 3, který byl vybaven detektorem sekundárních elektronů, zpětně odražených elektronů, a také detektorem charakteristického rentgenova záření. Před začátkem pozorování bylo nutné upevnit vzorky o velikosti přibližně 2x2 centimetry na malý kulatý terčík pomocí oboustranné lepicí pásky. Takto připravené vzorky byly následně pozlaceny, aby byly vodivé. Pro pozorování vláken obsahující nanočástice bylo použito malé urychlovací napětí 5 kV, protože vyšší hodnoty napětí zkreslovaly výsledný obraz z důvodu nabíjení vodivých nanočástic. Zbylé vzorky vláken bez nanočástic byly pozorovány při urychlovacím napětí 10 kV. U karbonizovaných vzorků s obsahem nanočástic platiny byla provedena elektronová mikroanalýza pro zjištění prvkového obsahu. Výstup této analýzy je ve formě energiově disperzního spektra.

SEM poskytuje informace převážně o povrchu daného vzorku, čehož bylo využito pro pořízení snímků připravených vláken při různém zvětšení, ze kterých byl následně měřen průměr vláken pomocí počítačového programu ImageJ. Takto byly pořízeny snímky nestabilizovaných, stabilizovaných a následně také karbonizovaných vláken. Snímky nestabilizovaných vláken byly pořízeny v co možná nejkratší době po samotné výrobě vrstvy, jinak by došlo k jejich degradaci. U karbonizovaných vzorků byla také dodatečně provedena elektronová mikroanalýza pro zjištění obsahu uhlíku, popřípadě jiných prvků, ve výsledném vzorku.

3.6.2 Infračervená spektroskopie

Mezi provedené analýzy se řadí i infračervená spektroskopie, která byla provedena pomocí přístroje Nicolet iZ10 (Thermo Fisher Scientific), s ATR technikou na krystalu z diamantu. Tato metoda byla použita pro lepší popis procesu stabilizovaného a následně také karbonizovaného vzorku. Jelikož lignin má velmi složitou molekulu, která se navíc liší nejen na základě použitého druhu ligninu, ale také v jednotlivých místech roztoku nebo připravené vrstvy, není prakticky možné tyto výsledky nijak kvantifikovat. Nicméně byl alespoň porovnán nestabilizovaný, stabilizovaný a karbonizovaný vzorek, ve kterých byly rozdíly v množství některých vazeb či funkčních skupin, které odpovídaly použité literatuře (viz kapitola 2.3.2).

3.6.3 Rentgenová fluorescenční spektroskopie

Další použitou charakterizační metodou byla rentgenová fluorescenční spektroskopie. Tato metoda byla použita na analýzu připravených vrstev obsahujících nanočástice platiny, pro prokázání jejich přítomnosti. Pro měření touto metodou byl připraven vzorek o velikosti přibližně 1 cm², který byl do přístroje vložen a následně byl ozařován rentgenovým zářením. Energie zachyceného záření je poté přesně daná pro každý prvek.

4. Výsledky a jejich diskuse

V následujících kapitolách jsou popsány výsledky této diplomové práce. Nejprve jsou zobrazeny připravené vrstvy ligninových vláken, jejich následná tepelná úprava. Dále je popsáno nanášení platinových nanočástic na tato vlákna a analýza vytvořených vzorků pomocí skenovací elektronové mikroskopie, infračervené spektroskopie a rentgenové fluorescence.

4.1 Připravené vrstvy

Byly připraveny vrstvy vláken z frakcionovaného ligninu, pomocí elektrospinningu se střídavým napětím. První část experimentů byla zaměřena na přípravu čistých ligninových vrstev bez nanočástic, ve druhé části experimentů byly přidávány do zvláknovacího roztoku nanočástice platiny.

4.1.1 Příprava vrstev ligninu bez nanočástic

Zvláknování bylo provedeno pomocí zvláknovací jehly (viz kapitola 3.3), na kterou bylo přivedeno napětí o hodnotě 20 kV. Celý zvláknovací proces probíhal několik hodin, dokud nebyla vrstva vláken dostatečně silná. Výsledné vrstvy měly světle hnědou barvu a při bližším pohledu byla viditelná velmi jemná vlákna (viz Obrázek 20). Světle hnědá barva vláken je pravděpodobně způsobena jejich délkou a také slabším vzájemným provázáním jednotlivých molekul. Zvláknovací roztok, a použitý frakcionovaný lignin, měly černou barvu, což je způsobeno hlavně strukturou molekul ligninu, které se skládaly ze základních jednotek, které jsou velmi dobře vzájemně provázány a zesíťovány. Takto provázaná síť molekul je schopná zachytit všechny viditelné vlnové délky světla, což pravděpodobně způsobuje černý vzhled samotného ligninu i zvláknovacího roztoku. Naproti tomu, vytvořená vrstva vláken nemá tak provázanou strukturu a navíc je zbavena směsi rozpouštědel, což způsobuje její světlejší barvu.



Obrázek 20- Nadýchanější připravená vrstva ligninových vláken



Obrázek 21- Tenčí připravená vrstva ligninových vláken

Připravené vrstvy vláken měly různé tloušťky. Některé byly silnější, ale „nadýchané“ s větší pórovitostí (viz Obrázek 20), jiné byly tenčí (viz Obrázek 21). To mohlo být způsobeno délkou zvláknovacího procesu, jelikož některé vrstvy byly zvláknovány o něco déle, nebo nepatrně odlišným složením zvláknovacích roztoků. Vliv také mohla mít měnící se vlhkost vzduchu. Vyšší vlhkost vzduchu znamená pomalejší odpařování rozpouštědla během letu vlákna ze zvláknovací trysky na kolektor, a tím vznik tenčí a hustší vrstvy, obsahující ještě stopy zbytkového rozpouštědla.

4.1.2 Příprava vrstev s nanočásticemi

Pomocí stejné metody byla připravena vlákna s nanočásticemi platiny rozptýlenými do zvláknovacích roztoků. Zvláknění bylo provedeno se třemi koncentracemi částic platiny (10, 25 a 50 % vůči metanolu, viz kapitola 3.2). V ani jednom případě se však zvláknění nepodařilo. Místo vláken se na kolektoru vytvořily pouze kapičky zvláknovacího roztoku (viz Obrázek 22). Další snižování koncentrace nanočástic ve zvláknovacím roztoku nemělo smysl, jelikož by poté ztratily katalytický účinek v připravené vrstvě. Možné důvody tohoto nezdaru mohou na základě provedených experimentů být: 1) Nevhodná velikost a/nebo tvar použitých částic Pt. 2) Interakce kovových částic s molekulami ligninu. 3) Elektrické nabíjení vysoce vodivých částic Pt aplikací střídavého napětí při zvláknování, vedoucí k rozpadu tvořících se vláken. Uvedené důvody jsou však pouhou spekulací a je třeba je pokusně ověřit.



Obrázek 22- Pokus o přípravu vrstvy ligninu s nanočásticemi platiny ve zvláknovacím roztoku

V literatuře je příprava uhlíkových vláken z ligninu dopovaných nanočásticemi kovů studována málo. Byly nalezeny dvě práce, ve kterých se podařilo taková vlákna připravit:

Publikace [64] se zabývá přípravou uhlíkových vláken na bázi ligninu, dopovaných nanočásticemi železa pro výrobu superkapacitorů. Úspěšný výsledek spočívá pravděpodobně v použití stejnosměrného místo střídavého napětí na zvlákňovací jehle, bez údaje jeho velikosti. Zvlákňovací roztok obsahoval 45 % ligninu, jako rozpouštědlo byl použit dimethylacetát a nanočástice železa byly dispergovány místo v metanolu v polyethylenoxidu. Také záměna metanolu za polyethylenoxid mohla mít na zvlákňování značný vliv. Jako kolektor byla použita hliníková místo měděné folie. Zbýlý postup zvlákňování byl podobný našemu.

Ve studii [65] se podařilo zvláknit roztok ligninu se stříbrnými nanočásticemi. V této studii byl lignin spolu se stříbrnými nanočásticemi zvlákněn pomocí metody stejnosměrného elektrospiningu. Zvlákňovací roztok byl v tomto případě vytvořen ze směsi ligninu s polyvinylalkoholem v poměru 1:9, který byl dále rozpuštěn v metanolu s vodou v poměru 6:4. Tento roztok byl umístěn do zvlákňovací stříkačky s jehlou, na kterou byl přiveden zdroj střídavého vysokého napětí. Po dokončení zvlákňování byl vzorek místo stabilizace na 250°C pouze vysušen v peci na 80°C pro odstranění zbytkového rozpouštědla. Výsledná vlákna se stříbrnými nanočásticemi měla průměr několik stovek nanometrů.

4.2 Tepelná úprava vrstev

První provedenou tepelnou úpravou je stabilizace, která má za cíl ochránit vyrobenou vrstvu před degradací vlivem okolního prostředí. Další tepelnou úpravou byla karbonizace, pro vytvoření vodivých a ještě více odolných vláken.

4.2.1 Stabilizace

Vyrobené vrstvy ligninových vláken byly ihned po vyrobení stabilizovány zahříváním na cílovou teplotu 250°C rychlostí 10 °C za minutu. Cílová teplota byla udržována po dobu 30 minut. Výsledná vlákna byla z pece vyndána a ponechána při pokojové teplotě, dokud nevychladla. Stabilizovaná vlákna měla znatelně tmavší hnědou barvu než vlákna před stabilizací (viz Obrázek 23). Tmavší barva stabilizovaných vrstev potvrzuje vzájemné provázání struktur vlivem dehydrogenace, při které se funkční skupiny $-CH_2-$ pravděpodobně změnily na skupiny $=CH-$ nebo $=CH-CH=$. Došlo pravděpodobně i k zacyklení těchto vazeb a k utvoření velmi stabilních aromatických cyklů, které dodaly výsledným vláknům vyšší stabilitu. Vlivem vyšších teplot také pravděpodobně zanikly methylové funkční skupiny $-CH_3$, které jsou za normálních podmínek náchylné k oxidaci na vzduchu.



Obrázek 23- Připravená a stabilizovaná ligninová vrstva vláken

4.2.2 Karbonizace

Byla provedena karbonizace připravených vzorků čistých ligninových vláken a ligninových vláken s platinovými nanočásticemi, a to postupným zahříváním v karbonizační peci (Obrázek 19), rozděleným do tří fází. V první fázi byly vzorky zahřívány rychlostí 20 °C za minutu až na teplotu 250 °C, která byla udržována po dobu 5 minut. Poté byla teplota zvyšována rychlostí 3 °C za minutu, než bylo dosaženo teploty 600 °C. Tato teplota byla také udržována po dobu 5 minut. V posledním kroku rostla teplota o 10 °C za minutu, až na konečnou teplotu 900 °C, při které proběhla karbonizace. Výsledná vrstva vláken měla po karbonizaci černou barvu (viz Obrázek 24).



Obrázek 24- Karbonizovaná vrstva ligninových vláken

Ze začátku se karbonizace nedařila a vzorky vždy shořely. Důvodem tohoto nezdaru byl pravděpodobně nízký tlak dusíku a tím nedokonalá inertní atmosféra nebo netěsnící karbonizační pec. Nejprve byla inertní atmosféra řízená objemovou průtokovou rychlostí dusíku, která byla nastavená na 2 litry za minutu. Po neúspěchu karbonizace byl tlak dusíku v karbonizační peci vytvořen pomocí vodního sloupce a to jeden metr (1 metr vodního sloupce = 0,1 atmosféry). Tento tlak byl regulován pomocí 1 metr vysokého skleněného válce naplněného vodou, kterým dusík po průchodu karbonizační peci probublával. Karbonizační pec byla také lépe utěsněna, zejména novou komorou na vzorky (viz Obrázek 19), která byla z původní keramické nahrazena skleněnou z křemenného skla. Originální keramická komora mohla obsahovat póry, kterými by opět byla narušena inertní atmosféra, a došlo by tím ke shoření vzorků. Po těchto úpravách karbonizační pece inertní atmosféry se karbonizace zdařila.

4.3 Úbytek hmotnosti

Před začátkem karbonizace bylo vystřiženo pět různých tvarů vzorků o různé velikosti. Tyto vzorky byly zváženy analytickými váhami a následně karbonizovány. Po karbonizaci byly opět zváženy na analytických vahách. Výsledné hodnoty jsou zaznamenány v následující tabulce:

Tabulka 3- Úbytek hmotnosti vzorku při karbonizaci:

Hmotnost před (g)	Hmotnost po (g)	Úbytek (%)
0,052	0,026	49,43
0,060	0,028	53,28
0,050	0,021	58,65
0,048	0,019	59,37
0,046	0,018	61,09

Z tabulky jsou vidět úbytky hmotnosti jednotlivých vzorků po karbonizaci. Z těchto úbytků byl vypočítán aritmetický průměr, který činí 56,36 %. K této hodnotě byla také vypočtena nejistota pomocí studentova součinitele pro interval spolehlivosti 95 %. Výsledná průměrná hodnota je **56,36 ± 12,41 %**. Nejistota je relativně velká, což je dáno především malým počtem měření. Poté byla ze zdrojů [23] a [66] vybrána část molekuly ligninu z tvrdých dřev, část molekuly ligninu z měkkých dřev a část molekuly ligninu neuvedeného původu. Z těchto částí molekul byl vypočítán obsah molekul kyslíku, uhlíku a vodíku pomocí aritmetického průměru. Průměrná hodnota obsahu uhlíku byla 44 %, kyslíku 17 % a vodíku 39 %. Z toho vyplývá, že vodík a kyslík tvoří přibližně 56 % kyslíku a vodíku daných molekul, což odpovídá úbytku hmotnosti, který byl naměřen.

4.4 Nanášení nanočástic platiny

Na ligninová vlákna byly nanášeny nanočástice platiny o velikosti několika desítek nanometrů pomocí piezoelektrického měniče (viz kapitola 3.4). Nanášení probíhalo kapáním disperze nanočástic platiny ve vodě pomocí plastové pipety na piezoelektrický měnič ve tvaru kroužku. Ten byl připojený ke zdroji napětí, které způsobilo přeměnu vodní disperze platinových nanočástic na aerosol, jenž dopadal na vlákna ligninu (viz Obrázek 25). Piezoelektrickým měničem bylo pohybováno tak, aby rozprostření nanočástic po vzorku bylo pokud možno rovnoměrné. Celkové množství nanášené disperze činilo 5 ml na vzorek o velikosti přibližně 5x20 centimetrů.

Nejprve byly platinové nanočástice tímto způsobem nanášeny na ligninová vlákna před stabilizací. Ligninová vrstva spolu s nanočásticemi však nevydržela následnou stabilizaci s cílovou teplotou 250°C a došlo k její roztavení. Tento efekt zřejmě nastal vlivem nanočástic, jelikož platina je dobrým vodičem tepla a při zahřívání její částice dosáhly rychleji vyšší teploty než uhlíková vlákna. To způsobilo horká místa neboli „hot spots“, která měla za následek roztavení ligninových vláken a tím ztratila svou

vláknou strukturu. Aby nedocházelo k roztavení ligninových vláken, byla v dalších experimentech vrstva ligninových vláken nejprve stabilizována a až poté na ni byly naneseny platinové nanočástice. Po jejich nanesení byla tato vlákná vrstva s nanočásticemi znovu bez problému stabilizována za stejných podmínek, aby bylo zjištěno, zda je stabilizace vláken s nanočásticemi možná bez roztavení vláken vlivem hot spotů. Stabilizace proběhla úspěšně, vlákná vrstva s nanočásticemi teplotu 250°C vydržela.

Okem nebyl mezi vzhledem výsledné vrstvy s platinovými nanočásticemi a stabilizovanou vrstvou vláken bez částic velký rozdíl. Při pohledu na vrstvu s nanočásticemi optickým mikroskopem byly však vidět drobné skvrny, které patřily větším shlukům nanočástic platiny (viz dále).



Obrázek 25- Nanášení platinových nanočástic pomocí piezoelektrického měniče

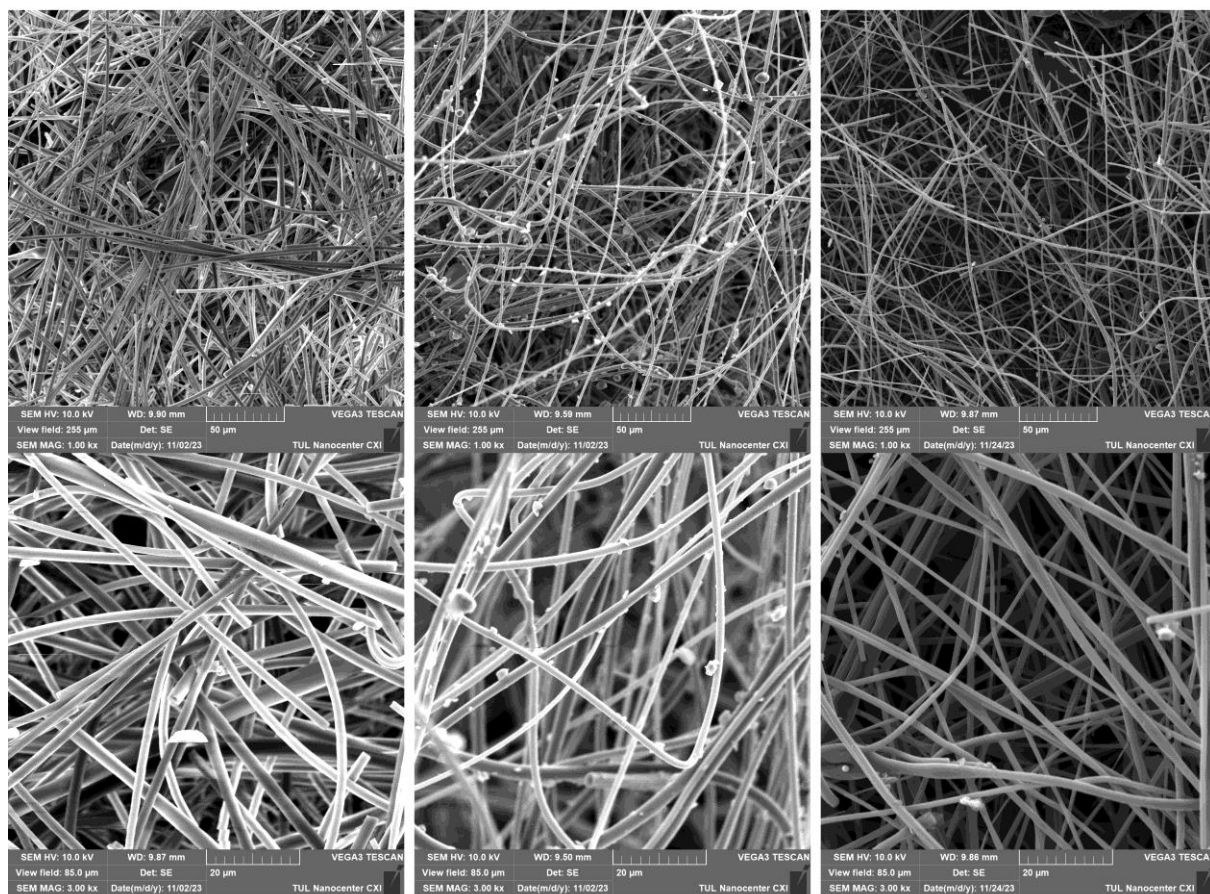
4.5 Skenovací elektronová mikroskopie

První charakterizační metodou připravených vrstev ligninových vláken byla zvolena skenovací elektronová mikroskopie. Byl použit elektronový mikroskop firmy Tescan, model MIRA 3. Vzorky musely být před pozorováním pozlacené, aby byly vodivé. Při pozorování vzorků obsahujících platinové nanočástice bylo použito pouze nízké urychlovací napětí 5 kV, jelikož vyšší urychlovací napětí způsobovalo nabíjení platinových nanočástic a tím zkreslovalo výsledný obraz. Nestabilizované, stabilizované a karbonizované vzorky vláken neobsahující platinové nanočástice byly pozorovány při urychlovacím napětí 10 kV (viz Kapitola 3.6.1). Byly pořízeny snímky při různých zvětšeních (500x, 1 000x, 3 000x a 5 000x), pro další analytické účely byly však použity snímky při zvětšení 1 000x a 3000x (viz Obrázek 26).

Nestabilizovaná vlákna

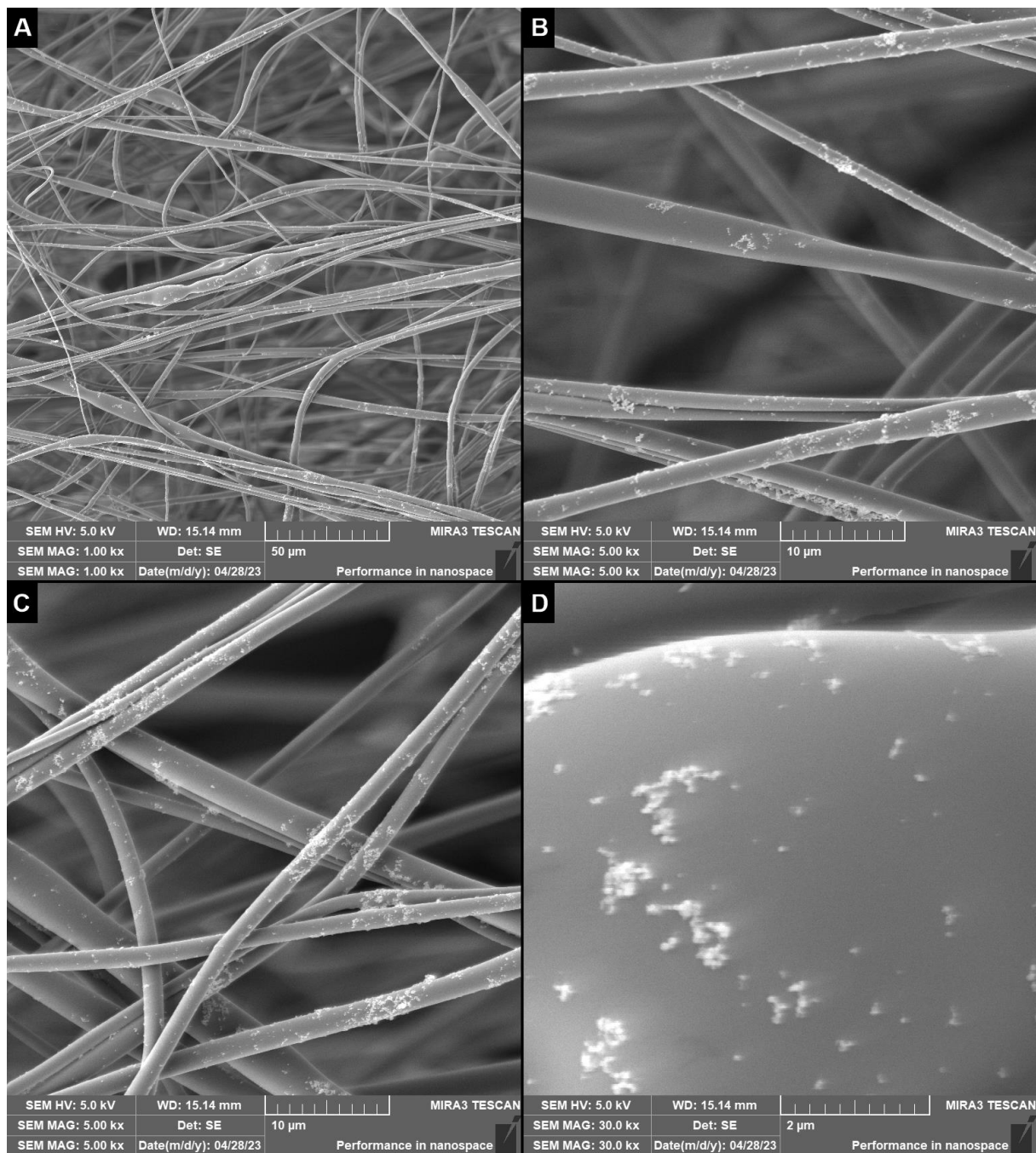
Stabilizovaná vlákna

Karbonizovaná vlákna



Obrázek 26- Snímky nestabilizovaných, stabilizovaných a karbonizovaných ligninových vláken bez obsahu nanočástic při zvětšení 1 000x a 3000x

Na Obrázku 26 je vidět porovnání nestabilizovaných, stabilizovaných a karbonizovaných vláken. Z těchto je zřejmé, že všechna vlákna mají průměr přibližně $1 \mu m$ nebo méně. Podle literatury by měla mít největší průměry vlákna nestabilizovaná a nejmenší vlákna karbonizovaná (viz Kapitola 3.5). Ze snímků plyne, že rozložení vláken v prostoru je relativně rovnoměrné. U stabilizovaných vláken lze vidět menší shluky, které se objevily až po procesu stabilizace. Je pravděpodobné, že tyto shluky způsobila nová stabilizační pec Memmert SF30 s cirkulací vzduchu (stará stabilizační pec Classic cirkulaci vzduchu neměla a shluky se na vláknech netvořily). Tyto shluky se vytvořily pouze na povrchu vláken a zřejmě nebyly příliš pevně vázány, jelikož při karbonizaci opět zmizely.



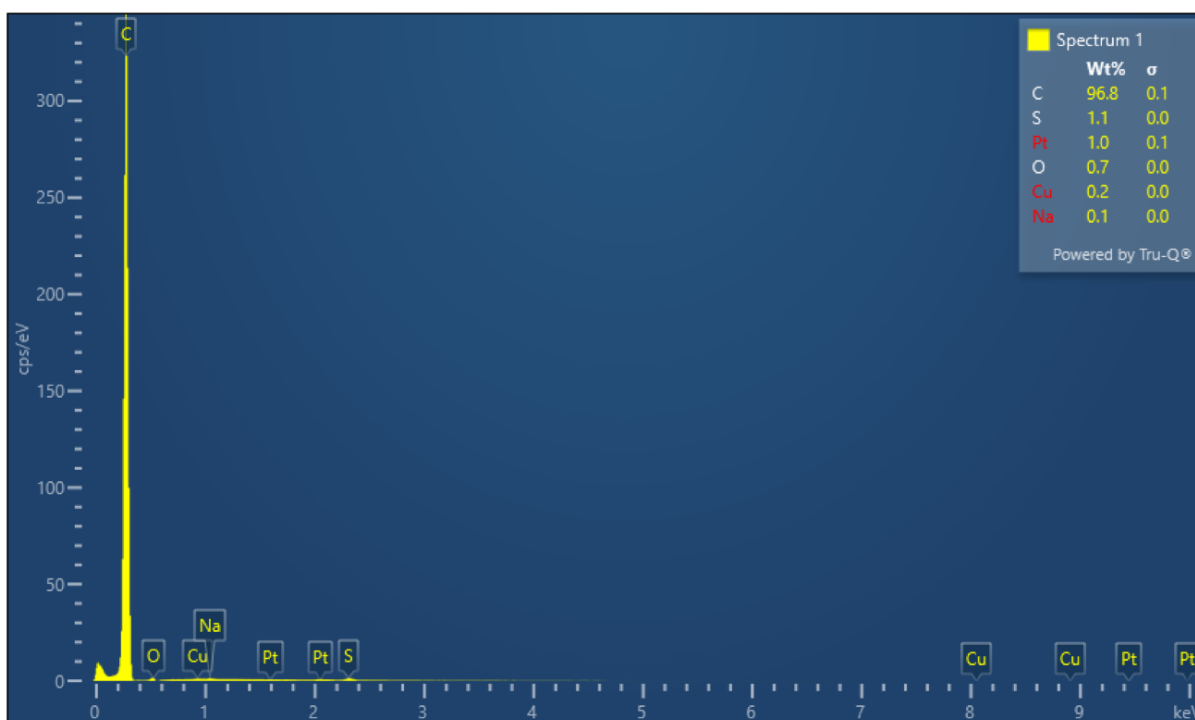
Obrázek 27- Snímky ligninových vláken s obsahem platinových nanočástic ze skenovacího elektronového mikroskopu při zvětšení 1 000x (A), 5 000x (B), (C) a 30 000x (D)

Z Obrázku 27 plyne, že se podařilo namést platinové nanočástice na povrch vláken. Na všech snímcích (A-D) jsou vidět platinové nanočástice jako světlé tečky, viditelné v důsledku jejich nabíjení elektrony. Ze snímků je dále zřejmé, že distribuce nanočástic není rovnoměrná (viz Obrázek 27, část B). Na snímcích je také vidět, že nanočástice tvoří na řadě míst shluky. Tyto shluky mohou být důsledkem nedostatečné dispergace nanočástic před zvláknováním (byly dispergovány ultrazvukem po dobu asi 15 minut). Nebo je to důsledek metody použité k nanášení nanočástic platiny: Piezoelektrickým měničem bylo totiž při nanášení nanočástic pohybováno nahodile. Velikost těchto shluků se pohybuje v řádu mikrometrů (viz Obrázek 27, snímek D). Pro pozorování těchto vzorků byla použito pouze zobrazení pomocí sekundárních elektronů, jelikož bylo předpokládáno, že nanočástice jsou převážně na povrchu vláken vzhledem k metodě jejich inkorporace. Ze snímků (obzvláště ze snímku D) je vidět,

že některé nanočástice svítí více a jiné méně. Možným vysvětlením je, že silněji svítící částice tvoří větší shluky a slaběji svítící jsou shluky menší.

4.6 Energiově disperzní spektroskopie

Na skenovacím elektronovém mikroskopu byla také provedena elektronová mikroanalýza pro určení složení karbonizovaných vláken s přítomností nanočástic platiny. Cílem bylo zjistit, zda karbonizovaná vlákna obsahují i jiné prvky než uhlík a platinu, popřípadě jak velký je obsah platinových nanočástic ve vzorku. Výsledkem je energiově disperzní spektrum (viz Obrázek 28), ze kterého je vidět, že 96,8 % zkoumaného karbonizovaného vzorku tvoří uhlík, 1% platina ve formě nanočástic a 1,1% náleží síře, která je v nepatrném množství přítomná v samotné molekule ligninu. K její odstranění by bylo zapotřebí dosažení vyšší teploty při karbonizaci. Množství platiny je v každém případě velmi malé a pro průmyslovou aplikaci by bylo potřeba jej zvýšit.

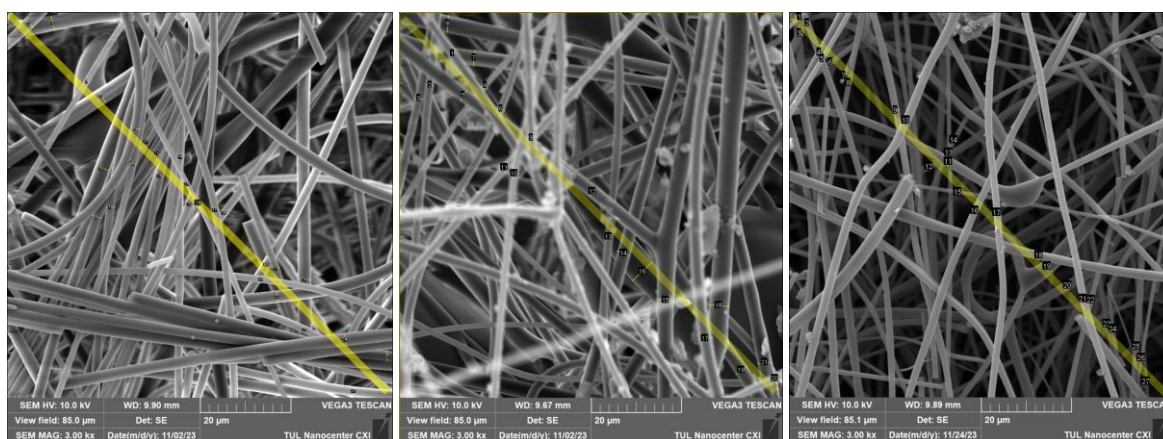


Obrázek 28- Energiově disperzní spektroskopie karbonizované vrstvy

4.7 Měření průměru vláken

Z vybraných snímků pořízených pomocí skenovací elektronové mikroskopie byl také změřen průměr vyrobených vláken pomocí počítačového programu ImageJ (viz Obrázek 29). Pro tuto analýzu bylo vybráno celkem pět snímků stabilizovaných vláken a čtyři snímky vláken nestabilizovaných a karbonizovaných. Tyto snímky byly nahrány do programu ImageJ, kde bylo nejprve nastaveno měřítko podle rozlišení obrázku. Následně byla vyznačena úhlopříčka, podél které byl průměr vláken měřen. Poté bylo změřeno každé vlákno, které úhlopříčku protíná. Průměr byl měřen vždy kolmo na dané vlákno v místě co nejbližšímu ke zmíněné úhlopříčce pro minimalizaci vlastního vlivu na měření (viz Obrázek 29). Měření bylo provedeno na snímcích při zvětšení 3 000x, při kterém byla vlákna dostatečně zaostřená, aby mohla být změřena. Z každého snímku bylo změřeno přibližně 20 – 25 průměrů vláken, tudíž pro proměření 100 průměrů vláken bylo využito 4 – 5 takových snímků.

Pozn. Nezaostřená vlákna byla z měření vynechána



Obrázek 29- Měření průměru nestabilizovaných (vlevo) stabilizovaných (uprostřed) a karbonizovaných (vpravo) vláken pomocí programu ImageJ

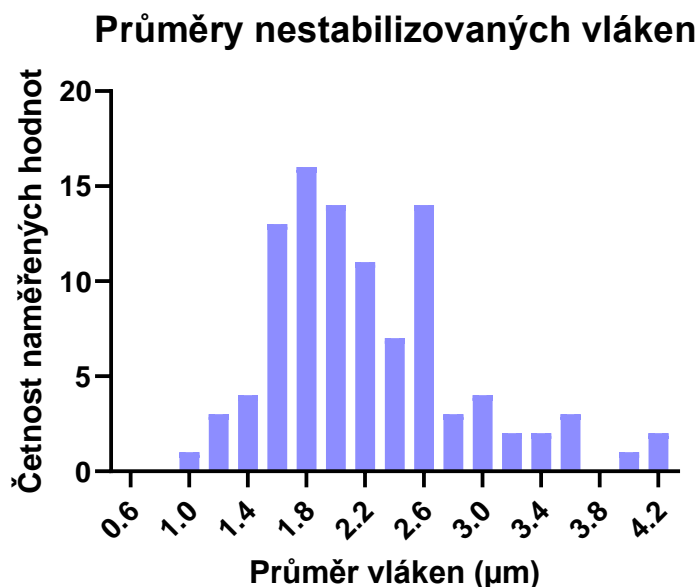
Z naměřených a vypočtených hodnot byla vytvořena Tabulka 3, histogramy (Graf 1 až Graf 3) a souhrnný krabicový graf (Graf 4). Z těchto výsledků vyplývá, že většina vláken (asi 75 %) má průměr v intervalu 1 – 3 mikrometry, což dokazuje, že se nejedná o nanovlákna, ale o mikrovlákna. Průměry polymerních vláken obvykle nebývají menší než několik stovek nanometrů a tato vytvořená vlákna s průměry v řádu jednotek mikrometrů jsou považována za malá.

Tabulka 4- Zpracování 100 naměřených průměrů nestabilizovaných, 100 stabilizovaných a 100 karbonizovaných vláken:

	Nestabilizovaná vlákna	Stabilizovaná vlákna	Karbonizovaná vlákna
Průměrná hodnota	2,21	2,28	1,56
Směrodatná odchylka	0,65	0,83	0,67
Medián	2,04	2,06	1,40
Minimální hodnota	1,05	1,16	0,62
Maximální hodnota	4,25	6,19	3,73

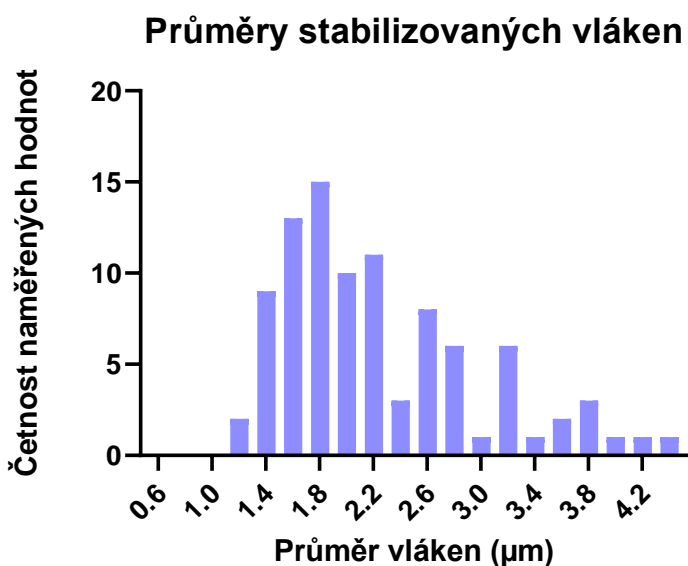
Z Tabulky 3 vyplývá, že karbonizovaná vlákna mají podle naměřených hodnot nejmenší průměr a to až o 60 %. To potvrzuje průměrná hodnota, medián i nejnižší rozpětí mezi minimální a maximální hodnotou. To je v souladu s literaturou (viz Kapitola 3.5.2), jelikož při karbonizaci dochází k eliminaci většiny prvků až na uhlík. S tím souvisí také úbytek hmotnosti.

Graf 1- Histogram průměrů nestabilizovaných vláken:



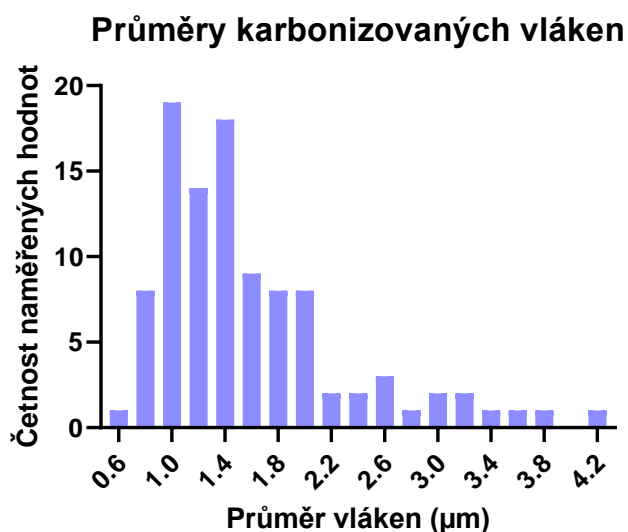
Z Grafu 1 lze vidět rozložení průměrů nestabilizovaných vláken. Celkem bylo naměřeno přibližně 100 průměrů vláken. Z Grafu 1 vyplývá, že většina naměřených hodnot spadá do rozmezí 1,4 – 2,6 μm, což je relativně malé rozmezí, které nám dokazuje, že většina vytvořených vláken má podobné rozměry. Výsledný histogram svým tvarem připomíná Gaussovu křivku, nicméně o Gaussovu křivku nejde, protože naměřená data nepochází z normálního rozdělení.

Graf 2- Histogram průměrů stabilizovaných vláken:



Graf 2 zobrazuje naměřené průměry vláken po stabilizaci na teplotu 250 °C po dobu 30 minut. Z histogramu lze vidět, že průměry vláken se nejčastěji pohybují opět v rozmezí 1,4 – 2,6 μm, což je stejné rozmezí, jako u předchozího histogramu (viz Graf 1). Průměry stabilizovaných ligninových vláken bez nanočástic a s nanočásticemi jsou téměř totožné, což bylo očekáváno, jelikož byly nanočástice nanášeny až po vyrobení samotných vláken.

Graf 3- Histogram průměrů karbonizovaných vláken:

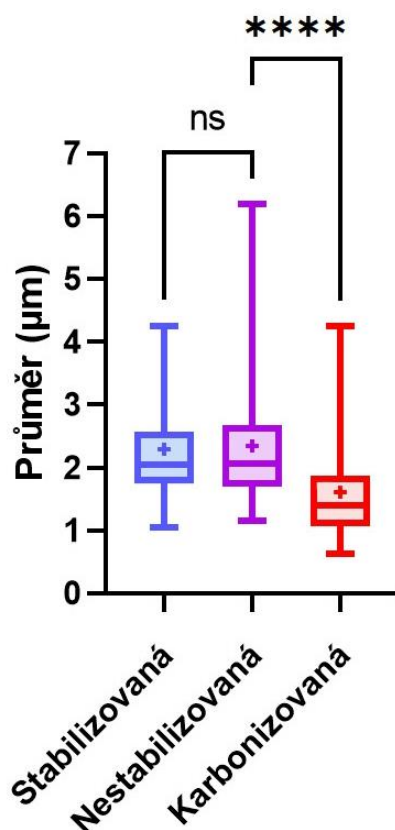


Z Grafu 3 lze vidět průměry karbonizovaných vláken. I v tomto případě bylo z několika různých snímků změřeno přibližně 100 průměrů vláken. Z naměřených výsledků je patrné, že průměry karbonizovaných vláken jsou menší než u vláken stabilizovaných a nestabilizovaných. Nejčastěji se pohybují v rozmezí 1 – 1,4 μm. Zmenšení průměrů vláken je důsledkem karbonizace, při které došlo k odstranění všech prvků až na uhlík z celkové struktury. V porovnání s Grafy 1 a 2, je vidět, že průměr je menší zhruba o polovinu, což odpovídá přibližně 50 % obsahu uhlíku v ligninu.

V krabicovém Grafu 4 je vidět celkové srovnání všech naměřených průměrů vláken. Z krabicového grafu můžeme vidět medián, minimální a maximální hodnotu všech měřených hodnot, a také střední hodnotu, označenou symbolem +. Zároveň jsou uvedeny horní a dolní kvartily naměřených hodnot, které značí 50 % naměřených hodnot (viz Graf 4). Mezi horním kvartilem a mediánem se nachází 25 % hodnot stejně jako mezi mediánem a spodním kvartilem. Pro porovnání byly také použity testy statistické významnosti, aby bylo zjištěno, zda jsou výsledky statisticky významné či nikoliv. V tomto případě byl použit Kruskal-Wallisův test, který je obdobou Anova testu pro data, která nepochází z normálního rozdělení. Výsledkem tohoto testu je, že rozdíl průměrů nestabilizovaných a stabilizovaných vláken je statisticky nevýznamný (označeno ns) a rozdíl průměrů nestabilizovaných i stabilizovaných vláken oproti průměrům karbonizovaných vláken je statisticky velmi významný (označeno ****, kde více hvězdiček značí větší statistickou významnost). Pro ověření byl použit i Mann-Whitneyho test, který je schopný porovnat pouze 2 hodnoty a i ten vyšel stejně.

Graf 4- Krabicový graf naměřených průměrů vláken

Průměry ligninových vláken

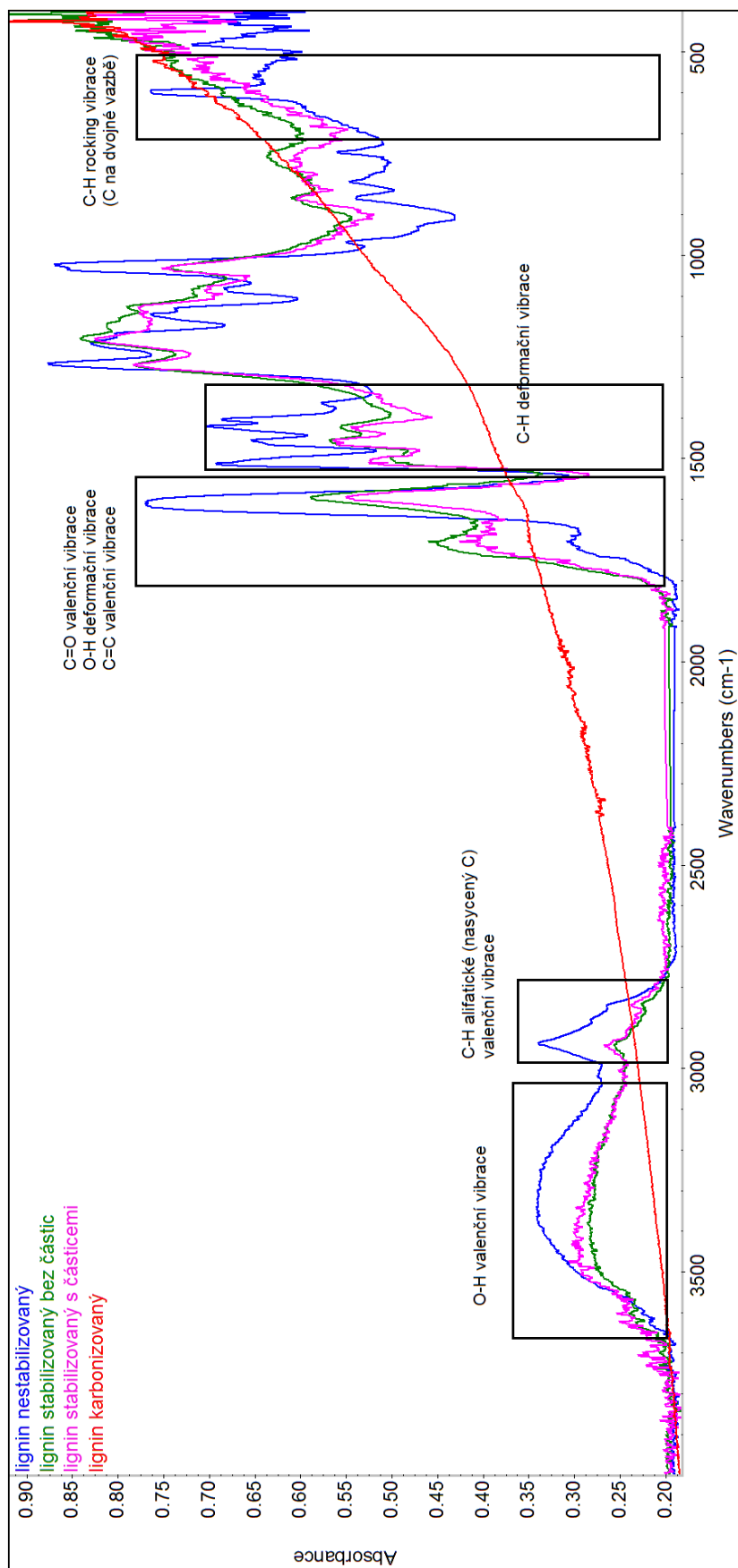


4.8 Infračervená spektroskopie

Vyrobená vlákna byla analyzována pomocí infračervené spektroskopie s cílem dokázat úbytek některých vazeb či funkčních skupin po stabilizaci a karbonizaci. Z výsledného měření (viz Obrázek 30) je vidět, že při stabilizaci došlo k poklesu $-OH$ skupin (v rozmezí vlnových délek $3\ 000$ a $3\ 500\ cm^{-1}$), které pravděpodobně přešly na vazby $-O-$, čímž došlo k zesíťování struktury. Při vlnové délce kolem $1\ 600\ cm^{-1}$ je také zřejmý pokles počtu dvojných vazeb $-C=C-$, ze kterých se pravděpodobně staly vazby jednoduché, jenž opět strukturu zesíťovaly. Na vlnové délce kolem $2\ 700\ cm^{-1}$ a $1\ 400\ cm^{-1}$ je vidět úbytek vazeb $C-H$, což může nasvědčovat zániku methylových funkčních skupin $-CH_3$, které nejspíše v přítomnosti vzduchu přešly oxidací na skupiny $-OH$ nebo se z nich staly vazby $-CH_2-$, jenž opět strukturu více propojily.

Z Obrázku 30 také plyne, že spektrum vláknenné vrstvy s platinovými nanočásticemi (růžové) vypadá velmi podobně jako spektrum bez částic (zelené). Ani tato spektra však nejsou úplně totožná, což je dáno složitou strukturou ligninu, která je velmi nepravidelná a chaotická. U ligninu se vždy mírně liší i spektra ze stejného vzorku, ale měřená z jiného místa. Různé druhy ligninu mají také různé složení a tudíž i různé spektrum, které také závisí na způsobu výroby ligninu (viz Kapitola 2.2.1). Proto není žádné spektrum ligninu definované a není ho tak s čím porovnat.

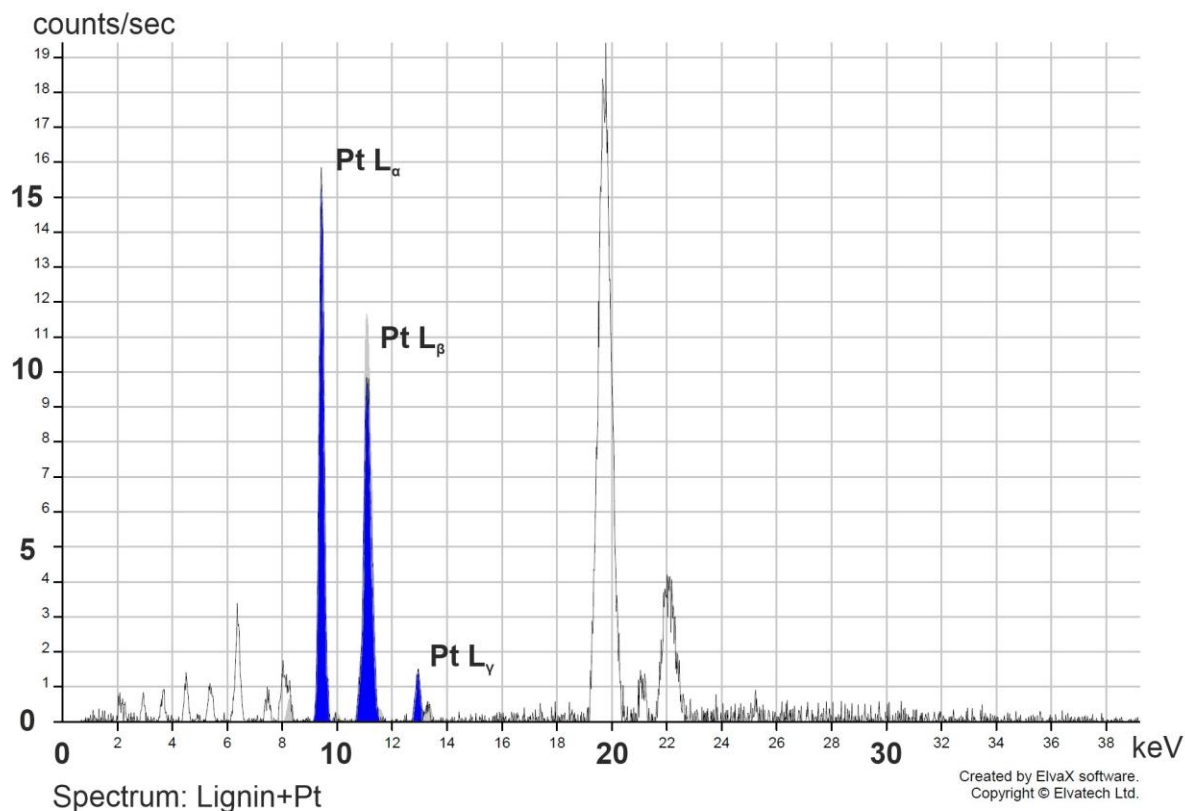
Obrázek 30 obsahuje také spektrum karbonizovaného ligninu (červené), jenž dokazuje, že karbonizovaná vrstva obsahovala výhradně čistý uhlík. Další důvod, proč není na spektru vidět žádný pík vazeb, může být velmi silné provázání struktury, ve kterém není možné rozlišit záření z jednotlivých vazeb.



Obrázek 30- Infračervená spektroskopie nestabilizovaných (modrá), stabilizovaných bez částic (zelená) s nanočásticemi platiny (růžová) a karbonizovaných vláken (červená)

4.9 Rentgenová fluorescenční spektroskopie

Rentgenová fluorescence byla provedena na důkaz platinových nanočástic v připravených stabilizovaných vlákenných vrstvách. Z Obrázku 31 jsou vidět tři píky L_α , L_β a L_γ (modrá) na hodnotách 9,5 , 11 a 13 keV, které odpovídají platině. Kromě těchto píků jsou také na obrázku vidět píky na hodnotách 20 a 22 keV, které podle tabulek odpovídají Rhodiu, jenž tvoří elektrodu samotného přístroje.



Obrázek 31- Spektrum z Rentgenové fluorescenční spektroskopie

5. Závěr

Cílem této práce bylo připravit uhlíková vlákna na bázi ligninu s obsahem katalytických nanočástic. Ligninová vlákna byla vyrobena pomocí metody střídavého elektrického zvlákňování z roztoku frakcionovaného ligninu, rozpuštěného ve směsi dimethylacetamidu s metanolem.

Nejprve byly do zvlákňovacích roztoků přidávány katalytické nanočástice platiny (připravené na Technické Univerzitě Liberec) dispergované v metanolu. Tyto disperze se ale bohužel nepodařilo zvláknit. Důvodem byla pravděpodobně interakce nanočástic platiny s molekulami ligninu, nebo pro tuto disperzi nevhodná rozpouštědlová soustava, technika a podmínky zvlákňování.

Z roztoku samotného frakcionovaného ligninu rozpuštěného ve směsi dimethylacetamidu a metanolu se podařilo vytvořit vrstvy vláken, které byly následně stabilizovány na 250 °C ve stabilizační peci. Na tyto vlákenné vrstvy byly pak nanášeny nanočástice platiny (ve formě vodní disperze) pomocí piezoelektrického měniče. Tato metoda nanášení nanočástic byla úspěšná a na vlákennou vrstvu o velikosti přibližně 100 cm² bylo nanášeno 5 ml disperze nanočástic. Vytvořené vrstvy ligninových vláken obsahujících katalytické nanočástice platiny byly následně studovány pomocí skenovací elektronové mikroskopie. Bylo zjištěno, že nanočástice platiny jsou ve vláknech rozloženy v malých shlucích, což bylo pravděpodobně způsobeno nepravidelným ručním nanášením. Přítomnost nanočástic platiny byla také potvrzena pomocí rentgenové fluorescenční spektroskopie.

Připravené a stabilizované vrstvy ligninových vláken bez i s platinovými nanočásticemi byly dále karbonizovány. Karbonizace byla prováděna v karbonizační peci postupným zahříváním se třemi fázemi na cílovou teplotu 900 °C. Tato teplota byla následně udržována po dobu 30 minut. Výsledné karbonizované vzorky tvořil téměř čistý uhlík, což bylo potvrzeno nejprve infračervenou spektroskopií a následně také energiově disperzní spektroskopií. Průměrný hmotnostní úbytek během karbonizace činil $56,36 \pm 12,41$ %, což je v souladu s obsahem uhlíku, jenž byl vypočten z náhodně vybraných částí několika různých molekul ligninu. Vypočtený obsah uhlíku činil 44 %. Při karbonizaci také došlo k výraznému zmenšení průměrů vláken a to přibližně o 40 %. Tyto průměry byly naměřeny ze snímků ze skenovacího elektronového mikroskopu. V porovnání se stabilizovanými a nestabilizovanými vlákny je tento rozdíl statisticky významný podle Kruskal-Wallisova testu.

V dnešní době jsou ligninová vlákna velkým trendem, jelikož lignin je přírodní, snadno dostupný a relativně levný materiál s vysokým obsahem uhlíku. Lignin má velký potenciál při výrobě vodivých vrstev, které mohou konkurovat grafenu. Hlavní uplatnění ligninových vrstev je především v palivových článcích, které by do budoucna mohly sloužit jako hlavní zdroj energie v elektrických automobilech nebo jako zásobník energie pro obnovitelné zdroje energie. Palivové články s membránami z ligninových vláken mají vysokou efektivitu, která může být ještě navýšena přidáním katalytických nanočástic. Pro aplikaci v palivových článcích je ovšem použita koncentrace platinových nanočástic příliš malá. Příprava vlákenných vrstev obsahujících katalytické nanočástice je však teprve v počátcích. Je zapotřebí především nalezení efektivního způsobu jejich výroby, který bude reprodukovatelný a také materiálově a cenově dostupný. Důležitým krokem je také optimalizovat vodivost a efektivitu výsledných vyrobených vláken.

6. Reference

- [1] LUCIA, Umberto. Overview on fuel cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [online]. 2014, **30**, 164–169. ISSN 1364-0321. Dostupné z: doi:10.1016/j.rser.2013.09.025
- [2] CARRETTE, Linda, K. Andreas FRIEDRICH a Ulrich STIMMING. Fuel Cells: Principles, Types, Fuels, and Applications. *ChemPhysChem* [online]. 2000, **1**(4), 162–193. ISSN 1439-7641. Dostupné z: doi:10.1002/1439-7641(20001215)1:4<162::AID-CPHC162>3.0.CO;2-Z
- [3] ANDÚJAR, J. M. a F. SEGURA. Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [online]. 2009, **13**(9), 2309–2322. ISSN 1364-0321. Dostupné z: doi:10.1016/j.rser.2009.03.015
- [4] ORTIZ-RIVERA, Eduardo I., Angel L. REYES-HERNANDEZ a Rey A. FEBO. Understanding the history of fuel cells. In: *2007 IEEE Conference on the History of Electric Power: 2007 IEEE Conference on the History of Electric Power* [online]. 2007, s. 117–122. Dostupné z: doi:10.1109/HEP.2007.4510259
- [5] ESCRIBANO, María Escudero. *Electrocatalysis and surface nanostructuring: atomic ensemble effects and non-covalent interactions*. Madrid, 2011. Diplomová práce. Universidad Autónoma de Madrid.
- [6] LI, Xianguo. *Principles of Fuel Cells* [online]. Boca Raton: CRC Press, 2005. ISBN 978-0-203-94233-8. Dostupné z: doi:10.1201/9780203942338
- [7] GÜLZOW, E. Alkaline Fuel Cells. *Fuel Cells* [online]. 2004, **4**(4), 251–255. ISSN 1615-6854. Dostupné z: doi:10.1002/fuce.200400042
- [8] MERLE, Géraldine, Matthias WESSLING a Kitty NIJMEIJER. Anion exchange membranes for alkaline fuel cells: A review. *Journal of Membrane Science* [online]. 2011, **377**(1), 1–35. ISSN 0376-7388. Dostupné z: doi:10.1016/j.memsci.2011.04.043
- [9] SAMMES, Nigel, Roberto BOVE a Knut STAHL. Phosphoric acid fuel cells: Fundamentals and applications. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* [online]. 2004, **8**(5), 372–378. ISSN 1359-0286. Dostupné z: doi:10.1016/j.cossms.2005.01.001
- [10] HICKNER, M. A. a B. S. PIVOVAR. The Chemical and Structural Nature of Proton Exchange Membrane Fuel Cell Properties. *Fuel Cells* [online]. 2005, **5**(2), 213–229. ISSN 1615-6854. Dostupné z: doi:10.1002/fuce.200400064
- [11] SHAO, Yuyan, Geping YIN, Zhenbo WANG a Yunzhi GAO. Proton exchange membrane fuel cell from low temperature to high temperature: Material challenges. *Journal of Power Sources* [online]. 2007, **167**(2), 235–242. ISSN 0378-7753. Dostupné z: doi:10.1016/j.jpowsour.2007.02.065
- [12] WEE, Jung-Ho. Applications of proton exchange membrane fuel cell systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [online]. 2007, **11**(8), 1720–1738. ISSN 1364-0321. Dostupné z: doi:10.1016/j.rser.2006.01.005
- [13] WEE, Jung-Ho. Carbon dioxide emission reduction using molten carbonate fuel cell systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [online]. 2014, **32**, 178–191. ISSN 1364-0321. Dostupné z: doi:10.1016/j.rser.2014.01.034

- [14] ABDOLLAHIPOUR, Armin a Hoseyn SAYYAADI. Thermal energy recovery of molten carbonate fuel cells by thermally regenerative electrochemical cycles. *Energy* [online]. 2021, **227**, 120489. ISSN 0360-5442. Dostupné z: doi:10.1016/j.energy.2021.120489
- [15] TOMCZYK, Piotr. MCFC versus other fuel cells—Characteristics, technologies and prospects. *Journal of Power Sources* [online]. 2006, **160**(2), Special issue including selected papers presented at the International Workshop on Molten Carbonate Fuel Cells and Related Science and Technology 2005 together with regular papers, 858–862. ISSN 0378-7753. Dostupné z: doi:10.1016/j.jpowsour.2006.04.071
- [16] DUAN, Liqiang, Long YUE, Wanjun QU a Yongping YANG. Study on CO₂ capture from molten carbonate fuel cell hybrid system integrated with oxygen ion transfer membrane. *Energy* [online]. 2015, **93**, 20–30. ISSN 0360-5442. Dostupné z: doi:10.1016/j.energy.2015.07.137
- [17] MINH, Nguyen Q. Solid oxide fuel cell technology—features and applications. *Solid State Ionics* [online]. 2004, **174**(1), Solid State Ionics Dokiya Memorial Special Issue, 271–277. ISSN 0167-2738. Dostupné z: doi:10.1016/j.ssi.2004.07.042
- [18] HUANG, K. a J. B. GOODENOUGH. *Solid Oxide Fuel Cell Technology: Principles, Performance and Operations*. B.m.: Elsevier, 2009. ISBN 978-1-84569-651-1.
- [19] SINGHAL, S. C. Advances in solid oxide fuel cell technology. *Solid State Ionics* [online]. 2000, **135**(1), Proceedings of the 12th International Conference on Solid State, 305–313. ISSN 0167-2738. Dostupné z: doi:10.1016/S0167-2738(00)00452-5
- [20] FERGUS, Jeffrey, Rob HUI, Xianguo LI, David P. WILKINSON a JiuJun ZHANG, ed. *Solid Oxide Fuel Cells: Materials Properties and Performance* [online]. Boca Raton: CRC Press, 2008. ISBN 978-0-429-14364-9. Dostupné z: doi:10.1201/9781420088847
- [21] *Elektronická učebnice - ELUC* [online]. [vid. 2022-11-16]. Dostupné z: <https://eluc.ikap.cz/verejne/lekce/1774>
- [22] SVINTERIKOS, Efstratios, Ioannis ZUBURTIKUDIS a Mohamed AL-MARZOUQI. Electrospun Lignin-Derived Carbon Micro- and Nanofibers: A Review on Precursors, Properties, and Applications. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* [online]. 2020, **8**(37), 13868–13893. Dostupné z: doi:10.1021/acssuschemeng.0c03246
- [23] FANG, Wei, Sheng YANG, Xi-Luan WANG, Tong-Qi YUAN a Run-Cang SUN. Manufacture and application of lignin-based carbon fibers (LCFs) and lignin-based carbon nanofibers (LCNFs). *Green Chemistry* [online]. 2017, **19**(8), 1794–1827. ISSN 1463-9270. Dostupné z: doi:10.1039/C6GC03206K
- [24] *6.2d Lignin | EGEE 439: Alternative Fuels from Biomass Sources* [online]. [vid. 2023-03-29]. Dostupné z: <https://www.e-education.psu.edu/egee439/node/665>
- [25] TANG, Qianqian, Yong QIAN, Dongjie YANG, Xueqing QIU, Yanlin QIN a Mingsong ZHOU. Lignin-Based Nanoparticles: A Review on Their Preparations and Applications. *Polymers* [online]. 2020, **12**(11), 2471. ISSN 2073-4360. Dostupné z: doi:10.3390/polym12112471
- [26] KUMAR, Manish, Maiju HIETALA a Kristiina OKSMAN. Lignin-Based Electrospun Carbon Nanofibers. *Frontiers in Materials* [online]. 2019, **6** [vid. 2022-06-05]. ISSN 2296-8016. Dostupné z: <https://www.frontiersin.org/article/10.3389/fmats.2019.00062>

- [27] BAKER, Darren A. a Timothy G. RIALS. Recent advances in low-cost carbon fiber manufacture from lignin. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2013, **130**(2), 713–728. ISSN 1097-4628. Dostupné z: doi:10.1002/app.39273
- [28] BHARDWAJ, Nandana a Subhas C. KUNDU. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology Advances* [online]. 2010, **28**(3), 325–347. ISSN 0734-9750. Dostupné z: doi:10.1016/j.biotechadv.2010.01.004
- [29] SARKAR, Soumayajit, Seetharama DEEVI a Gary TEPPER. Biased AC Electrospinning of Aligned Polymer Nanofibers. *Macromolecular Rapid Communications* [online]. 2007, **28**(9), 1034–1039. ISSN 1521-3927. Dostupné z: doi:10.1002/marc.200700053
- [30] DELHAES, P. Chemical vapor deposition and infiltration processes of carbon materials. *Carbon* [online]. 2002, **40**(5), 641–657. ISSN 0008-6223. Dostupné z: doi:10.1016/S0008-6223(01)00195-6
- [31] WADE, Travis a J.-E WEGROWE. Template synthesis of nanomaterials. *The European Physical Journal Applied Physics* [online]. 2005, **29**, 3–22. Dostupné z: doi:10.1051/epjap:2005001
- [32] BAJAJ, P. a A. K. ROOPANWAL. Thermal Stabilization of Acrylic Precursors for the Production of Carbon Fibers: An Overview. *Journal of Macromolecular Science, Part C* [online]. 1997, **37**(1), 97–147. ISSN 1532-1797. Dostupné z: doi:10.1080/15321799708014734
- [33] NEWCOMB, Bradley A. Processing, structure, and properties of carbon fibers. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* [online]. 2016, **91**, 262–282. ISSN 1359-835X. Dostupné z: doi:10.1016/j.compositesa.2016.10.018
- [34] KAI, Dan, Wei REN, Lingling TIAN, Pei Lin CHEE, Ye LIU, Seeram RAMAKRISHNA a Xian Jun LOH. Engineering Poly(lactide)–Lignin Nanofibers with Antioxidant Activity for Biomedical Application. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* [online]. 2016, **4**(10), 5268–5276. Dostupné z: doi:10.1021/acssuschemeng.6b00478
- [35] WANG, Jing, Lingling TIAN, Baiwen LUO, Seeram RAMAKRISHNA, Dan KAI, Xian Jun LOH, In Hong YANG, G. Roshan DEEN a Xiumei MO. Engineering PCL/lignin nanofibers as an antioxidant scaffold for the growth of neuron and Schwann cell. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* [online]. 2018, **169**, 356–365. ISSN 0927-7765. Dostupné z: doi:10.1016/j.colsurfb.2018.05.021
- [36] JAMKHANDE, Prasad Govindrao, Namrata W. GHULE, Abdul Haque BAMER a Mohan G. KALASKAR. Metal nanoparticles synthesis: An overview on methods of preparation, advantages and disadvantages, and applications. *Journal of Drug Delivery Science and Technology* [online]. 2019, **53**, 101174. ISSN 1773-2247. Dostupné z: doi:10.1016/j.jddst.2019.101174
- [37] BRYANT, W. A. The fundamentals of chemical vapour deposition. *Journal of Materials Science* [online]. 1977, **12**(7), 1285–1306. ISSN 1573-4803. Dostupné z: doi:10.1007/BF00540843
- [38] ZHAO, Xinhe, Chao WEI, Zuoqi GAI, Shaoxuan YU a Xiaojie REN. Chemical vapor deposition and its application in surface modification of nanoparticles. *Chemical Papers* [online]. 2020, **74**(3), 767–778. ISSN 1336-9075. Dostupné z: doi:10.1007/s11696-019-00963-y
- [39] WANG, Wei-Ning, I. Wuled LENGGORO, Yoshitake TERASHI, Tae Oh KIM a Kikuo OKUYAMA. One-step synthesis of titanium oxide nanoparticles by spray pyrolysis of organic precursors. *Materials Science and Engineering: B* [online]. 2005, **123**(3), 194–202. ISSN 0921-5107. Dostupné z: doi:10.1016/j.mseb.2005.08.006

- [40] PEREDNIS, Dainius a Ludwig J. GAUCKLER. Thin Film Deposition Using Spray Pyrolysis. *Journal of Electroceramics* [online]. 2005, **14**(2), 103–111. ISSN 1573-8663. Dostupné z: doi:10.1007/s10832-005-0870-x
- [41] BOKOV, Dmitry, Abduladheem TURKI JALIL, Supat CHUPRADIT, Wanich SUKSATAN, Mohammad JAVED ANSARI, Iman H. SHEWAEEL, Gabdrakhman H. VALIEV a Ehsan KIANFAR. Nanomaterial by Sol-Gel Method: Synthesis and Application. *Advances in Materials Science and Engineering* [online]. 2021, **2021**, e5102014. ISSN 1687-8434. Dostupné z: doi:10.1155/2021/5102014
- [42] PIERRE, Alain C. *Introduction to Sol-Gel Processing*. B.m.: Springer Nature, 2020. ISBN 978-3-030-38144-8.
- [43] *Přehled nanotechnologií a nanomateriálů - PDF Stažení zdarma* [online]. [vid. 2023-04-15]. Dostupné z: <https://docplayer.cz/8705547-Prehled-nanotechnologii-a-nanomaterialu.html>
- [44] YADAV, Thakur Prasad, Ram Manohar YADAV a Dinesh Pratap SINGH. Mechanical Milling: a Top Down Approach for the Synthesis of Nanomaterials and Nanocomposites. *Nanoscience and Nanotechnology*. 2012, **2**(3), 22–48. ISSN 2163-2588.
- [45] YANG, G. W. Laser ablation in liquids: Applications in the synthesis of nanocrystals. *Progress in Materials Science* [online]. 2007, **52**(4), 648–698. ISSN 0079-6425. Dostupné z: doi:10.1016/j.pmatsci.2006.10.016
- [46] SEMALTIANOS, N. G. Nanoparticles by Laser Ablation. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* [online]. 2010, **35**(2), 105–124. ISSN 1040-8436. Dostupné z: doi:10.1080/10408431003788233
- [47] NARAYANAN, Kannan Badri a Natarajan SAKTHIVEL. Biological synthesis of metal nanoparticles by microbes. *Advances in Colloid and Interface Science* [online]. 2010, **156**(1), 1–13. ISSN 0001-8686. Dostupné z: doi:10.1016/j.cis.2010.02.001
- [48] THAKKAR, Kaushik N., Snehit S. MHATRE a Rasesh Y. PARIKH. Biological synthesis of metallic nanoparticles. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine* [online]. 2010, **6**(2), 257–262. ISSN 1549-9634. Dostupné z: doi:10.1016/j.nano.2009.07.002
- [49] KHAN, Md. Abu Rayhan, Muhammad Shamim Al MAMUN a Mosummath Hosna ARA. Review on platinum nanoparticles: Synthesis, characterization, and applications. *Microchemical Journal* [online]. 2021, **171**, 106840. ISSN 0026-265X. Dostupné z: doi:10.1016/j.microc.2021.106840
- [50] JEYARAJ, Muniyandi, Sangiliyandi GURUNATHAN, Muhammad QASIM, Min-Hee KANG a Jin-Hoi KIM. A Comprehensive Review on the Synthesis, Characterization, and Biomedical Application of Platinum Nanoparticles. *Nanomaterials* [online]. 2019, **9**(12), 1719. ISSN 2079-4991. Dostupné z: doi:10.3390/nano9121719
- [51] AHGHARI, Mohammad Reza, Vahhab SOLTANINEJAD a Ali MALEKI. Synthesis of nickel nanoparticles by a green and convenient method as a magnetic mirror with antibacterial activities. *Scientific Reports* [online]. 2020, **10**(1), 12627. ISSN 2045-2322. Dostupné z: doi:10.1038/s41598-020-69679-4
- [52] JAJI, Nuru-Deen, Hooi Ling LEE, Mohd Hazwan HUSSIN, Hazizan Md AKIL, Muhammad Razlan ZAKARIA a Muhammad Bisyrul Hafi OTHMAN. Advanced nickel nanoparticles technology: From synthesis to applications. *Nanotechnology Reviews* [online]. 2020, **9**(1), 1456–1480. ISSN 2191-9097. Dostupné z: doi:10.1515/ntrev-2020-0109

- [53] FANG, Wei, Sheng YANG, Xi-Luan WANG, Tong-Qi YUAN a Run-Cang SUN. Manufacture and application of lignin-based carbon fibers (LCFs) and lignin-based carbon nanofibers (LCNFs). *Green Chemistry* [online]. 2017, **19**(8), 1794–1827. ISSN 1463-9270. Dostupné z: doi:10.1039/C6GC03206K
- [54] CHAKAR, Fadi S. a Arthur J. RAGAUSKAS. Review of current and future softwood kraft lignin process chemistry. *Industrial Crops and Products* [online]. 2004, **20**(2), 6th International Lignin Institute conference, 131–141. ISSN 0926-6690. Dostupné z: doi:10.1016/j.indcrop.2004.04.016
- [55] GELLERSTEDT, Göran. Softwood kraft lignin: Raw material for the future. *Industrial Crops and Products* [online]. 2015, **77**, 845–854. ISSN 0926-6690. Dostupné z: doi:10.1016/j.indcrop.2015.09.040
- [56] VILLARREAL-GÓMEZ, Luis Jesús, Graciela Lizeth PÉREZ-GONZÁLEZ, Nina BOGDANCHIKOVA, Alexey PESTRYAKOV, Vadim NIMAIEV, Anastasiya SOLOVEVA, José Manuel CORNEJO-BRAVO a Yanis TOLEDAÑO-MAGAÑA. Antimicrobial Effect of Electrospun Nanofibers Loaded with Silver Nanoparticles: Influence of Ag Incorporation Method. *Journal of Nanomaterials* [online]. 2021, **2021**, e9920755. ISSN 1687-4110. Dostupné z: doi:10.1155/2021/9920755
- [57] WU, Lu, Dejiang YANG, Lixun FEI, Yue HUANG, Fang WU, Yiling SUN, Jiayuan SHI a Yong XIANG. Dip-Coating Process Engineering and Performance Optimization for Three-State Electrochromic Devices. *Nanoscale Research Letters* [online]. 2017, **12**(1), 390. ISSN 1556-276X. Dostupné z: doi:10.1186/s11671-017-2163-0
- [58] *What Is A Piezo Transducer?* [online]. [vid. 2023-05-12]. Dostupné z: <https://www.americanpiezo.com/piezo-theory/whats-a-transducer.html>
- [59] ISMAR, Ezgi, Matej MICUSIK, Ilknur GERGIN, Maria OMASTOVA a A. Sezai SARAC. Thermal stabilization of poly(acrylonitrile-co-itaconic acid) nanofibers as carbon nanofiber precursor. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2020, **175**, 109142. ISSN 0141-3910. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymdegradstab.2020.109142
- [60] ESRAFILZADEH, D., M. MORSHED a H. TAVANAI. An investigation on the stabilization of special polyacrylonitrile nanofibers as carbon or activated carbon nanofiber precursor. *Synthetic Metals* [online]. 2009, **159**(3), 267–272. ISSN 0379-6779. Dostupné z: doi:10.1016/j.synthmet.2008.09.014
- [61] AKPAN, Emmanuel Isaac a Samson Oluropo ADEOSUN, ed. *Sustainable Lignin for Carbon Fibers: Principles, Techniques, and Applications* [online]. Cham: Springer International Publishing, 2019 [vid. 2023-12-08]. ISBN 978-3-030-18791-0. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-030-18792-7
- [62] CAO, Jun, Gang XIAO, Xiao XU, DeKui SHEN a Baosheng JIN. Study on carbonization of lignin by TG-FTIR and high-temperature carbonization reactor. *Fuel Processing Technology* [online]. 2013, **106**, 41–47. ISSN 0378-3820. Dostupné z: doi:10.1016/j.fuproc.2012.06.016
- [63] SALLEH, W. N. W. a A. F. ISMAIL. Effects of carbonization heating rate on CO₂ separation of derived carbon membranes. *Separation and Purification Technology* [online]. 2012, **88**, 174–183. ISSN 1383-5866. Dostupné z: doi:10.1016/j.seppur.2011.12.019
- [64] BUTNOI, Pichitchai, Autchara PANGON, Rüdiger BERGER, Hans-Jürgen BUTT a Varol INTASANTA. Electrospun nanocomposite fibers from lignin and iron oxide as supercapacitor material. *Journal of Materials Research and Technology* [online]. 2021, **12**, 2153–2167. ISSN 2238-7854. Dostupné z: doi:10.1016/j.jmrt.2021.04.017

- [65] AADIL, Keshaw Ram, Solange I. MUSSATTO a Harit JHA. Synthesis and characterization of silver nanoparticles loaded poly(vinyl alcohol)-lignin electrospun nanofibers and their antimicrobial activity. *International Journal of Biological Macromolecules* [online]. 2018, **120**, 763–767. ISSN 0141-8130. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijbiomac.2018.08.109
- [66] MAHMOOD, Zahed, Muhammad YAMEEN, Muhammad JAHANGEER, Muhammad RIAZ, Abdul GHAFFAR a Irum JAVID. Lignin as Natural Antioxidant Capacity. In: [online]. 2018. ISBN 978-953-51-3901-0. Dostupné z: doi:10.5772/intechopen.73284