

Univerzita Palackého v Olomouci

Přírodovědecká fakulta

Katedra experimentální fyziky

Diplomová práce

Syntéza uhlíkových nanostruktur



Autor:	Michal Kořenek
Vedoucí práce:	prof. RNDr. Miroslav Mašláň, CSc.
Studijní obor:	Nanotechnologie
Forma studia:	Prezenční
Rok:	2022

Bibliografická identifikace

Jméno a příjmení autora	Michal Kořenek
Název práce	Syntéza uhlíkových nanostruktur
Typ práce	Diplomová práce
Pracoviště	Katedra experimentální fyziky
Vedoucí práce	prof. RNDr. Miroslav Mašláň, CSc.
Rok obhajoby práce	2022
Počet stran	75
Počet příloh	0
Jazyk	Český
Anotace	<p>Cílem diplomové práce je studium podmínek růstu uhlíkových vláknitých nanostruktur. Jedná se především o studium katalytického kovu v různých formách, vlivu teploty a množství použitého prekurzoru na výslednou strukturu. Pro charakterizaci připravených produktů byla použita skenovací elektronová mikroskopie, Mössbauerova spektroskopie, rentgenová difrakce a metoda sorpce plynu. V teoretické části diplomové práce jsou rozebrány vlastnosti a struktura jednotlivých uhlíkových vláknitých nanostruktur, jejich růstový mechanismus a metodika jejich přípravy. Součástí teoretické části je také krátký popis použitých charakterizačních metod. Praktická část je věnována použité metodice syntézy a charakterizaci výsledných produktů. Praktická část je dále rozdělena do tří podkapitol zahrnujících rozbor struktury, fázového složení katalytického materiálu a plochy povrchu finálního produktu. Výsledkem práce je analýza využití alternativních forem katalytického materiálu, které lze</p>

využít při syntéze uhlíkových vláknitých nanostruktur. Vzniklé uhlíkové struktury by dále mohly sloužit například k zachytu a separaci látek z vodního prostředí.

Klíčová slova

Chemická depozice z plynné fáze, uhlíkové nanostruktury, uhlíkové nanotrubičky, uhlíková nanovlákna, vertikálně orientované uhlíkové nanotrubičky

Bibliographical identification

Author's name	Michal Kořenek
Title	Synthesis of carbon nanostructures
Type of thesis	master
Department	Department of Experimental Physics
Supervisor	prof. RNDr. Miroslav Mašláň, CSc.
Year of presentation	2022
Number of pages	75
Number of appendices	0
Language	Czech
Annotation	<p>The aim of this thesis is to study the growth conditions of carbon nanostructures. It is mainly a study of the catalytic metal in different forms, the effect of temperature and the amount of precursor used on the resulting structure. Scanning electron microscopy, Mössbauer spectroscopy, X-ray diffraction and gas sorption method were used to characterize the prepared products. The theoretical part of the thesis discusses the properties and structure of individual carbon nanostructures, their growth mechanism and the methodology of their preparation. The theoretical part also includes a short description of used characterization methods. The practical part is devoted to the synthesis methodology and characterization of the resulting products. The practical part is further divided into three subsections including the analysis of the structure, phase composition of the catalytic material and surface area of the final product. As a result of the work, an application of alternative forms of catalytic material that can be used in the synthesis of</p>

carbon nanostructures is presented. Furthermore, the resulting carbon structures could be used, for example, for the capture and separation of substances from aqueous environments.

Keywords

Chemical vapor deposition, carbon nanostructures, carbon nanotubes, carbon nanofibers, vertically oriented carbon nanotubes

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem předloženou diplomovou práci vypracoval samostatně pod vedením prof. RNDr. Miroslava Mašláně, CSc., a že jsem použil zdrojů, které cituji a uvádím v seznamu použitých zdrojů.

V Olomouci dne

.....

Podpis

Poděkování

Tímto bych rád poděkoval prof. RNDr. Miroslavu Mašláňovi, CSc. za odborné vedení, konzultace a čas, který mi pro tuto práci věnoval. Dále bych chtěl poděkovat Mgr. Tomáši Ingrovi a Mgr. Vítězslavu Hegerovi za pomoc s přípravou naprášených vrstev a měřením na skenovacím elektronovém mikroskopu, Mgr. Josefu Koppovi za realizaci měření sorpce plynu a Tatianě Ivanové za pomoc při měření rentgenové difrakce. V neposlední řadě děkuji finanční podpoře z projektu vnitřní grantové soutěže IGA_PrF_2022_003.

Obsah

Úvod.....	9
Teoretická část.....	10
1 Uhlíkové nanotrubičky	10
1.1 Struktura.....	11
1.2 Vlastnosti	12
1.3 Růstový proces	14
2 Uhlíková nanovlákna a vlákna.....	15
2.1 Uhlíková nanovlákna.....	16
2.2 Uhlíková vlákna.....	17
3 Vertikálně orientované uhlíkové nanotrubičky	18
4 Katalyzátor	21
5 Charakterizační metody.....	24
5.1 Elektronová mikroskopie a energiově disperzní spektroskopie	24
5.2 Rentgenová difrakce.....	27
5.3 Mössbauerova spektroskopie.....	31
5.4 Studium plochy povrchu vzorku	34
Praktická část	38
6 Materiály, příprava a vyhodnocení.....	38
6.1 Seznam použitých materiálů a chemikálií	38
6.2 Seznam použitých přístrojů	38
6.3 Metodika přípravy	38
6.4 Studium morfologie produktu syntézy	40
6.5 Studium plochy povrchu v závislosti na struktuře a čistotě materiálu.....	40
6.6 Studium vlivu experimentálních podmínek na fázové složení katalytického materiálu	41
7 Výsledky a diskuze.....	42
7.1 Vliv morfologie katalytického materiálu na produkt	42
7.2 Studium plochy povrchu.....	56
7.3 Analýza fázového složení katalytického materiálu	59
Závěr	65
Seznam použitých zdrojů.....	67
Seznam použitých obrázků	72
Seznam tabulek.....	75

Úvod

Uhlík se může nacházet v mnoha alotropních modifikacích, ať už se jedná o modifikace volně se vyskytující v přírodě nebo uměle připravené v laboratořích. Právě uměle připravené modifikace uhlíku, např. fullereny, uhlíkové kvantové tečky nebo uhlíkové nanotrubic, jsou mnohdy specifické svými nanometrickými rozměry. Tato práce směřuje k tématu syntézy uhlíkových nanovláken či nanotubic, které nesou velký potenciál v oblasti materiálového inženýrství. Jejich využití sahá zejména přes oblast elektroniky, medicíny a životního prostředí. Motivací k této studii je vytvoření opakovatelně použitelného sorpčního materiálu. Právě uhlíková nanovlákná a nanotrubic splňují potřebné požadavky pro takový typ materiálu – vysoká stabilita a odolnost vůči okolnímu prostředí, možnost specifikace povrchu materiálu pro dané použití a relativně nízká cena vstupních materiálů. Stále přetrvávajícími nevýhodou však zůstává jejich čistota či výtěžnost.

Tato práce na téma „Syntéza uhlíkových nanostruktur“ se zaměřuje na alternativní možnosti jejich přípravy. Část této práce navazuje na nezodpovězené otázky naší předchozí studie [1], ve které jsme se zabývali syntézou magnetických Fe-C mikročástic. Zmíněná studie se zabývala nalezením vhodných podmínek přípravy a rozborem připravených struktur. Zde doplňujeme předchozí studii o některé chybějící poznatky – původ přítomnosti mnohdy rozvětvenějších uhlíkových obalů a studium stability připraveného produktu v pracovním prostředí. Hlavním cílem této práce však zůstává příprava uhlíkových nanostruktur, tentokrát s využitím alternativních katalytických materiálů na nanometrické úrovni v našich experimentálních podmínkách. Pro identifikaci a charakterizaci vzniklých struktur jsme využili skenovací elektronovou mikroskopii, rentgenovou difrakci, Mössbauerovu spektroskopii a měření plochy povrchu metodou sorpce plynu s BET analýzou.

Diplomová práce je rozdělena do dvou částí. První, teoretická část je především zaměřena na charakterizaci uhlíkových nanostruktur a jejich metodiku přípravy. Dále zahrnuje krátký rozbor použitých charakterizačních metod. Druhá, praktická část je již zaměřena na metodiku syntézy pomocí chemické depozice z plynné fáze v našich experimentálních podmínkách a charakterizaci struktury a vlastností připravených materiálů pomocí výše jmenovaných charakterizačních metod.

Teoretická část

1 Uhlíkové nanotrubic

Uhlíkové nanotrubic, z angl. carbon nanotubes (CNTs), jsou laboratorně připravené alotropní modifikace uhlíku. V podobě mnohostěnných uhlíkových nanotrubic byly poprvé identifikovány S. Iijimou v roce 1991 [2]. Se zvyšujícím se rozlišením elektronových mikroskopů došlo během následujících dvou let k objevu i jednostěnných uhlíkových nanotrubic. V návaznosti na tento objev přišel velký rozmach ve studiu uhlíkových nanostruktur a byly nalezeny i další uhlíkové struktury, např. jednovrstvý grafit, tzv. grafen¹ (2004). Během 30 let studia uhlíkových nanotrubic vznikla celá řada možností, jak je využít v praxi. Díky jejich fascinujícím vlastnostem se jim přisuzuje velký potenciál v oboru energetiky, kde jsou využitelné jako elektrody baterií [3], a dále v elektrotechnice jako můstky v nanotranzistorech, nanovodiče nebo hroty kontaktních mikroskopů (STM) [4, 5]. V medicíně vznikla úvaha, že by se uhlíkové nanotrubic mohly stát např. stavební jednotkou opravující poškození tkáně živého organismu. Jelikož se však nepotvrdila biokompatibilita uhlíkových nanotrubic, vznikla pro jejich aplikaci potřeba navázání jiných biokompatibilních molekul, které eliminují možné negativní účinky v organismu [6]. Dnes se již uhlíkové nanotrubic využívají jako nosiče léčiv, případně jako příměs kostních implantátů [7, 8].

Ačkoliv jsou uhlíkové nanotrubic známy a prozkoumávány z mnoha úhlů, jejich syntéza zůstává relativně náročná a výtěžnost pro vybraný druh nanotrubic zůstává malá [9]. Pro představu podle [10] se cena jednostěnných uhlíkových nanotrubic s čistotou 95 % pohybuje okolo 5000 Kč za gram. Jak je známo, uhlík zastává funkci hlavní stavební jednotky v mnoha rozdílných molekulárních a strukturních formách. Při vysokých teplotách se tyto struktury rozdělují a mohou vytvářet ještě další uhlíkové sloučeniny a struktury. Dokonce i při definovaných podmínkách syntézy může docházet k různým reakcím, které vedou k tvorbě rozdílných struktur. Eliminace nežádoucích reakcí bývá velmi obtížná. Totéž platí pro případ syntézy uhlíkových nanotrubic. Pro získání čistého množství specifických uhlíkových nanotrubic je nutné využít fyzikálních a chemických metod pro separaci a zvýšení čistoty [5], což zvyšuje náklady a výslednou cenu produktu.

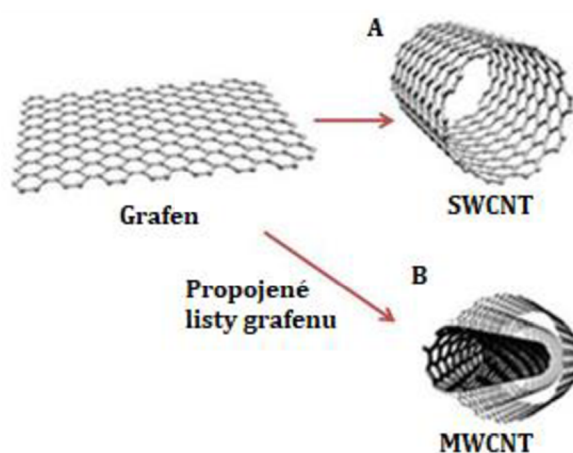
¹ Grafen tvoří hexagonální síť uhlíků s hybridizací sp².

I přes to je díky jejich výjimečným vlastnostem v mnoha směrech velmi žádané pokračovat v jejich produkci.

1.1 Struktura

Uhlíkové nanotrubičky se řadí mezi 1D nanostruktury. Strukturu si můžeme představit jako list grafenu, který byl srolován do podoby dutého válce se zakončením, které je v ideálním případě podobné tvaru fullerénového vrchlíku. Ilustračně jsou uhlíkové nanotrubičky znázorněny na Obr. 1. Předpokládá se, že atomy uhlíků podléhají hybridizaci sp^2 jako atomy v listu grafenu, avšak v zakřivené válcové struktuře může být místy přítomna i sp^3 hybridizace. sp^3 hybridizace uhlíků způsobí oslabení vazeb v radiálním směru nanotrubičky a může být zdrojem strukturních defektů [11].

Jak již bylo v úvodu kapitoly naznačeno, uhlíkové nanotrubičky se dělí podle množství vrstev. Jednostěnné uhlíkové nanotrubičky, z angl. *Single-Walled Carbon Nanotubes* (SWCNTs), jsou tvořeny pouze jednou stěnou. Průměr válce takových nanotrubiček dosahuje přibližně 1 nm. Délka uhlíkových nanotrubiček dosahuje až několika milimetrů, avšak může se významně lišit v závislosti na použité metodice přípravy. Dalším typem jsou vícevrstevné uhlíkové nanotrubičky, z angl. *Multi-Walled Carbon Nanotubes* (MWCNTs), které jak název napovídá, jsou tvořeny několika vrstvami. Průměr MWCNTs se může lišit v závislosti na množství stěn a může dosahovat až stovek nanometrů, délka potom opět závisí na použité metodice. Mezi jednotlivými stěnami působí Van der Waalsovy interakce, které tyto stěny drží pospolu. Pro analýzu vnitřní struktury uhlíkových nanotrubiček a dalších nanovláken je potřeba nadstandardního vybavení – nejčastěji se pro



Obr. 1: Ilustrace tvorby uhlíkových nanotrubiček.
Převzato z [46] a upraveno.

studium vnitřní struktury využívá transmisní elektronová mikroskopie s vysokým rozlišením (HRTEM).

Uhlíkové nanotrubic můžeme rozdělit podle způsobu orientace chirálního vektoru \mathbf{C} , který je definován jako

$$\mathbf{C} = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2, \quad (1)$$

kde \mathbf{a}_1 a \mathbf{a}_2 jsou základní vektory hexagonální buňky spojující první a třetí uhlík v hexagonu a n a m jsou celočíselné násobky těchto vektorů, tzv. chirální indexy. V anglickém jazyce jsou tyto typy nanotrubic pojmenovány jako zigzag, armchair a chiral. Situace chirálního vektoru a nástin hlavních zástupců je vyobrazen na Obr. 2.

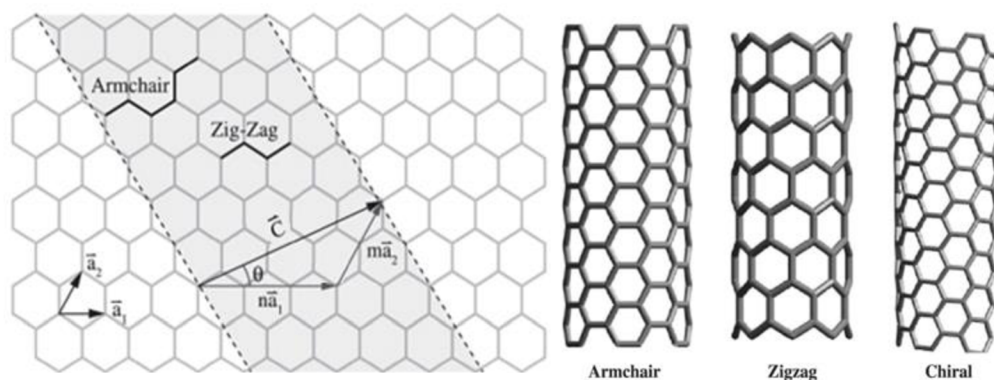
Zigzag – vzniká pro případ $n \in \mathbf{Z}$ a $m = 0$.

Armchair – vzniká pro případ $n = m$.

Chiral – zahrnuje všechny zbylé kombinace. Pro ty se zavádí chirální úhel θ , který je sevřen mezi vektorem \mathbf{a}_1 a \mathbf{C} . Jeho velikost je možné vyjádřit jako

$$\cos \theta = \frac{2n+m}{2\sqrt{n^2+nm+m^2}}. \quad (2)$$

Díky hexagonální symetrii tento úhel nabývá hodnot od 0° do 30° .



Obr. 2: Popis uhlíkových nanotrubic a jejich hlavní zástupci.
Převzato z [45] a upraveno.

1.2 Vlastnosti

Mezi zajímavé vlastnosti uhlíkových nanotrubic se řadí extrémní pevnost v tahu, elektrická vodivost, tepelná odolnost, tepelná vodivost a jejich plocha povrchu. Právě díky vazebnému uspořádání s hybridizací sp^2 získávají uhlíkové nanotrubic podél axiální osy velmi vysokou pevnost v tahu. Podle experimentálního měření [12] mnohostěnných

uhlíkových nanotrubic na nano-napětovém stolku v SEM bylo zjištěno, že pevnost v tahu dosahuje hodnot od 11 do 63 GPa. Měření probíhalo do chvíle, než došlo k prokluzu jednotlivých stěn nanotrubiček vůči sobě. Stanovená hodnota Youngova modulu se pohybovala v rozmezí 0,27 a 0,95 TPa pro vnější stěny nanotrubic. Podle dosažených výsledků by Youngův modul uhlíkových nanotrubic byl ve srovnání s běžnými ocelovými lany zhruba 5x vyšší. Toto tvrzení však platí pouze na teoretické úrovni. Vezmeme-li vlákno srovnatelné velikosti tvořené uhlíkovými nanotrubicemi, jeho pevnost bude záviset na způsobu vytvoření takového vlákna. Nejčastěji se jedná o spletenec krátkých nanotrubic, které drží pohromadě Van der Waalovy síly. Výsledná pevnost v tahu u takového vlákna bude tedy převážně záviset na styčné ploše sousedních nanotrubic. Celková pevnost v tahu se pak sníží na úroveň oceli.

Elektrická vodivost uhlíkových nanotrubic je závislá na orientaci chirálního vektoru, který je dán chirálními indexy. Pokud je rozdíl chirálních indexů roven násobkům 3 ($n - m = 3q$, kde $q = 1, 2, \dots$), je uhlíková nanotrubička vodivá. V ostatních případech ($n - m = 3q \pm 1$, kde $q = 1, 2, \dots$) se nanotrubička chová jako polovodič. Vodivost se vztahuje na jednotlivé stěny, může tedy nastat případ, že mnohostěnná nanotrubička bude mít kombinaci vodivých a polovodivých stěn. Detailní studium elektrických vlastností lze nalézt v [13, 14].

Výsledky experimentálních měření tepelné vodivosti jsou podle vlastní analýzy prací různých autorů velmi. Podle [15, 16] tepelná vodivost uhlíkových nanotrubic dosahuje 2000 až 6000 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ při pokojové teplotě, což jsou hodnoty srovnatelné a převyšující tepelnou vodivost diamantu. Podle [17, 18] je však situace jiná, zde byly naměřeny hodnoty v rozmezí 15 a 200 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ při pokojové teplotě. Přestože se v naměřených hodnotách velmi rozcházejí, v obou případech byly nižší hodnoty přisouzeny mnohostěnným uhlíkovým nanotrubicím a vzorkům s volně orientovanými nanotrubicemi. Nejvyšší hodnoty jsou potom přiřazovány pro jednostěnné axiálně orientované uhlíkové nanotrubičky.

Plocha povrchu závisí na metodice přípravy, délce uhlíkových nanotrubic, jejich agregaci a množství provedených úprav. Pro nanotrubičky připravené chemickou depozicí z plynné fáze (CVD) se plocha povrchu podle [19] pohybuje mezi 50 a 1000 m^2/g . V naší předchozí práci [1], jsme stanovili plochu povrchu uhlíkových nanovláken a nanotrubic

v rozmezí 30 až 50 m²/g. Tyto hodnoty jsou však významně ovlivněny přítomností těžkých ocelových jader a nečistotami v podobně amorfního uhlíku.

1.3 Růstový proces

Pro syntézu uhlíkových nanotrubic se využívá laserová ablace, obloukový výboj nebo chemická depozice z plynné fáze. V [2] S. Iijima připravil uhlíkové nanotrubice pomocí obloukového výboje. V naší experimentální činnosti využíváme chemickou depozici z plynné fáze (CVD). Podle dostupné literatury, např. [5, 20, 9] a naší předchozí experimentální činnosti [1], můžeme konstatovat, že pro přípravu uhlíkových nanotrubic či nanovláken je zapotřebí přítomnosti kovových částic, které stimulují růst uhlíkových nanotrubic a nanovláken. *De facto* se jedná o určitý druh katalyzátoru. Literatura není úplně jednotná, co se týče růstového mechanismu uhlíkových nanotrubic a nanovláken. Nejčastěji se opakující mechanismus bychom mohli přirovnat k vapor-liquid-solid (VLS) syntéze, jež je známa například pro růst Si a Ge nanotyčinek.

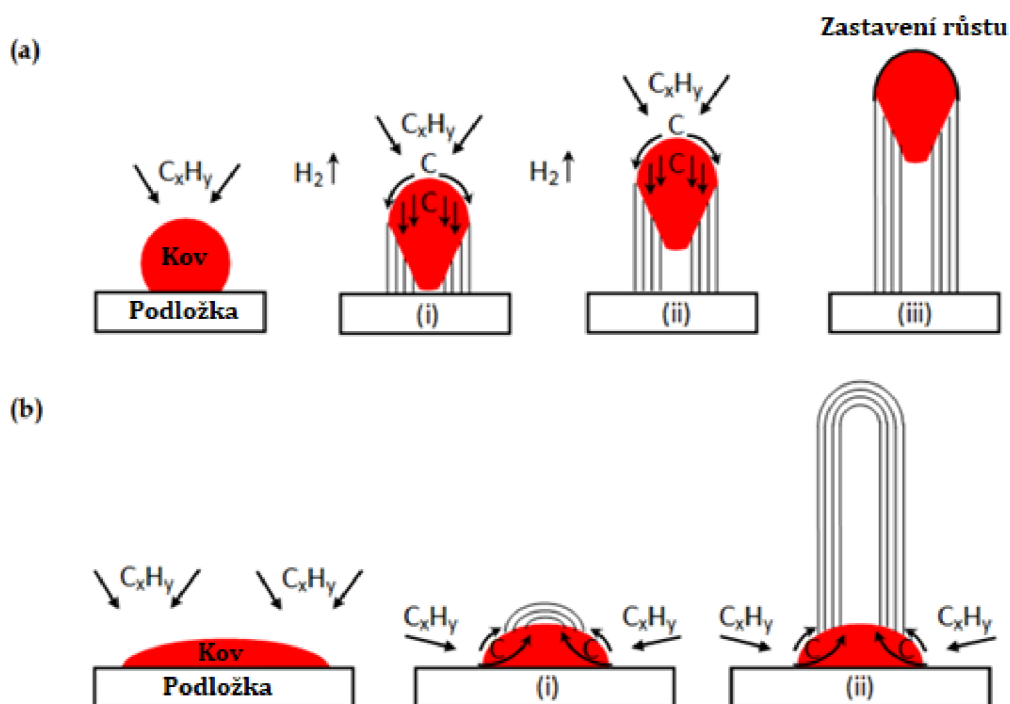
VLS mechanismus specifikovaný pro uhlíkové 1D nanostruktury je založen na interakci uhlíkového prekurzoru na povrchu katalyzátoru. Při teplotě syntézy, tj. od 600 do 1500 °C, se předpokládá, že nanometrická katalytická částice přejde do stavu podobného kapalině. Na povrchu této částice dojde k adsorpci molekuly injektovaného prekurzoru a následně k rozpuštění uhlíku v katalytické částici. Z důvodů nízké koncentrace uvnitř částice a vysoké na jejím povrchu dojde k difuzi karbidů z povrchu do nitra částice. Mezitím na povrch opět dosedají další molekuly prekurzoru, které reagují s částicí obdobným způsobem. Tím dochází ke zvyšování koncentrace uhlíku uvnitř částice. Jakmile dosáhne určité kritické hodnoty nasycení, uhlík se začne srážet. Lehké shluky atomů uhlíku jsou potom vytlačeny zpět na povrch částice. Propojováním jednotlivých shluků v okolí kulovité částice se vytvoří uhlíková hexagonální mříž, která s přibývajícimi uhlíky tlačí na kapalnou částici. Ta uhýbá do volného prostoru, kde dochází k dalšímu přísunu prekurzoru, přesycení a růstu uhlíkové struktury. Tento proces se v angl. také nazývá jako „tip-growth model“ [9]. Celý tento proces je relativně rychlý a zabere několik minut. Růst struktury je ukončen v případě, že došlo k zastavení přísunu prekurzoru, pohlcení částice narostlou uhlíkovou strukturou nebo odpadnutí částice mimo vzrůstající strukturu. Tento mechanismus byl popsán v [5, 9]. V dalších mechanismech podle [9] se předpokládá, že částice zůstává na podložce a struktura je vytlačována směrem vzhůru. Modelově jsou tyto mechanismy vyobrazeny na Obr. 3.

Prekurzor pro metodu CVD je většinou ve formě kapalného či plynného uhlovodíku. Při rozkladu molekuly prekurzoru na povrchu částice se předpokládá, že atomy uhlíku se rozpustí v katalytické částici. Oddělený vodík potom odbourává např. kyslík ze zoxidovaného povrchu katalytické částice, který se zde vytváří jako pasivační vrstva částic nebo v době před spuštěním syntézy [9].

V [1] bylo konstatováno, že proces růstu v metodě CVD je ovlivněn typem a množstvím prekurzoru a katalytických částic, teplotou syntézy a inertní atmosférou. Mezi další faktory, které by mohly ovlivnit syntézu, patří např. tlak a průtok inertního plynu, náběhová rychlost teploty nebo rychlost dávkování prekurzoru.

2 Uhlíková nanovláčna a vlákna

Jak již bylo zmíněno, uhlík tvoří mnoho různých struktur a molekul, pro které mohou být podmínky syntézy velmi podobné. Proto například v případě růstu uhlíkových

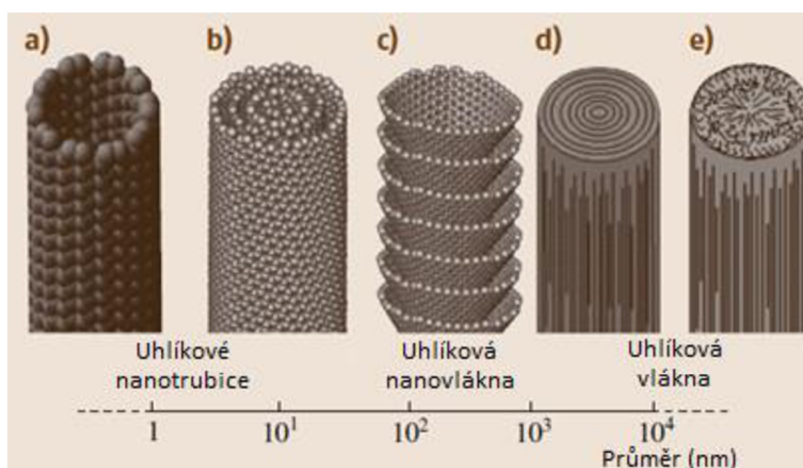


Obr. 3: Růstový model uhlíkových nanotrubic a) s pohyblivou a b) s nepohyblivou katalyzující částicí. Převzato z [9] a upraveno.

nanotrubic může docházet k syntéze uhlíkových nanovláken, vláken, fullerenu nebo uhlíkových sazí. Hlavním rozdílem mezi uhlíkovými vlákny, nanovláknem a nanotrubicemi je jejich vnitřní struktura, která není na první pohled zřejmá. Průměr uhlíkových nanovláken a vláken je zpravidla větší, avšak můžeme narazit i na vlákna, jejichž průměr činí několik desítek nanometrů. To může při prvním pohledu výrazně ztížit identifikaci

těchto struktur. Pro přesnou analýzu je zapotřebí transmisní elektronová mikroskopie. Porovnání morfologie uhlíkových struktur je znázorněno na Obr. 4.

2.1 Uhlíková nanovláčna



Obr. 4: Rozdělení uhlíkových vláknových struktur. a) a b) jednostěnná a mnohostěnná CNT, c) uhlíkové nanovláčna, d) a e) uhlíková vlákna. Převzato z [21] a upraveno.

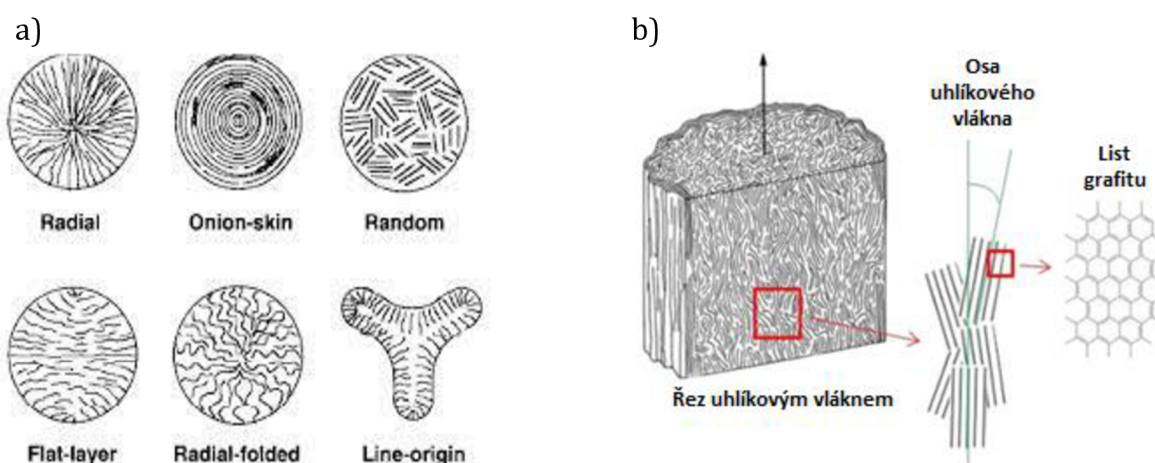
Uhlíková nanovláčna, z angl. *Carbon Nanofibers/Vapour-Grown Carbon Nanofibers* (CNFs/VG-CNFs), je možné taktéž syntetizovat metodou CVD. Velmi často vzniká jako vedlejší produkt při syntéze uhlíkových nanotrubic. Vnitřní strukturu uhlíkových nanovláken bychom mohli přirovnat ke sloupci poskládaných dutých kuželů či kornoutů tak, jak je znázorněno na Obr. 4. Stěna tohoto kornoutu je opět tvořena grafenovým listem. Struktura bývá zakončena obdobným způsobem jako uhlíková nanotrubiice. Průměr uhlíkových nanovláken bývá v rozmezí desítek nanometrů až jednotek mikrometrů. Průměr nanovláken se během syntézy může měnit (zvětšovat), a to kvůli nenasyceným vazbám na okraji kornoutu. Jinak se tyto vazby velmi často pojí s okolními kornouty a vytvářejí pevnější vazbu, přitom však mohou vznikat deformace celé struktury [21]. Uhlíky v jednom kornoutu opět převážně podléhají hybridizaci sp². Mezi jednotlivými kornouty působí mimo jiné slabé Van der Waalsovy síly, což výrazně ovlivňuje vlastnosti celého systému. Pevnost v tahu se podle [22] pohybuje okolo 3 GPa s Youngovým modulem okolo 240 GPa, což jsou hodnoty srovnatelné s ocelovými lany. Tepelná a elektrická vodivost se spíše blíží parametrům grafitového uhlíku [22].

2.2 Uhlíková vlákna

Uhlíková vlákna, z angl. *Carbon Fibers* (CFs), jsou známá již z 19. století, kdy byla použita jako první vlákna pro žárovky, které byly tvořeny žíhanou bavlnou [11]. V dnešní době se využívají uhlíkové polymery jako polyakrylonitril (PAN) nebo polyvinyl alkohol (PVA). Proces přípravy se skládá ze tří zahřívacích cyklů – oxidační (300 °C), karbonizační (1000–1400 °C) a grafitizační (2000–2400 °C). V tomto případě není potřeba přítomnosti kovových částic, které by podporovaly růst vláken. Z těchto vláken se dále vytváří uhlíková tkanina.

Vnitřní struktura uhlíkových vláken může být různá. Obecně se jedná spíše o axiálně orientovaný systém grafitových klastrů. Jejich radiální (příčná) struktura může být podobná letokruhům stromu, radiálním paprskům, orientovaným klastrům v jednom příčném směru atd. Tato uspořádání a některá další jsou znázorněna na Obr. 5 a). Jejich průměr se opět může významně lišit, a to od desítek nanometrů až po desítky mikrometrů.

Pevnost v tahu je srovnatelná s pevností uhlíkových nanovláken a oceli, avšak pevnost v tlaku v axiálním směru je mnohem menší [11]. To je způsobeno nepřesně uspořádanou strukturou grafitových klastrů. V praxi se využívá příměsí epoxydových lepidel, které zpevňují tkaninu uhlíkových vláken. Díky tvarovatelnosti tkaniny, dostatečné pevnosti i ve velkém objemu a lehkosti uhlíku je tento kompozit dále využíván pro sportovní náčiní, automobilové karoserie a některé stavební prvky. Obdobně by



Obr. 5: a) radiální a b) axiální struktura uhlíkových vláken. Převzato z [48] a [47] a upraveno.

mohla být využita i nanovlákná nebo nanotrubičky, avšak ve velkém objemu se jejich vlastnosti dostávají na úroveň uhlíkových vláken, což je při vyšší pořizovací ceně podstatně nevýhodné.

3 Vertikálně orientované uhlíkové nanotrubic

Tato kapitola je zaměřena na zajímavou metodiku růstu tzv. vertikálně orientovaných uhlíkových nanotubic, známých také jako uhlíkové lesy (z angl. *Vertically-Aligned Carbon Nanotubes/Carbon Nanotube Forests* – VACNTs). Jedná se o shluk stejnosměrně orientovaných uhlíkových nanotubic. Pro jejich syntézu se zde nevyužívají přímo katalytické nanočástice, ale tenké vrstvy naprášeného katalytického kovu, které se při vysoké teplotě transformují do klastrů a nanočástic a ty následně zprostředkovávají růst nanotubic.

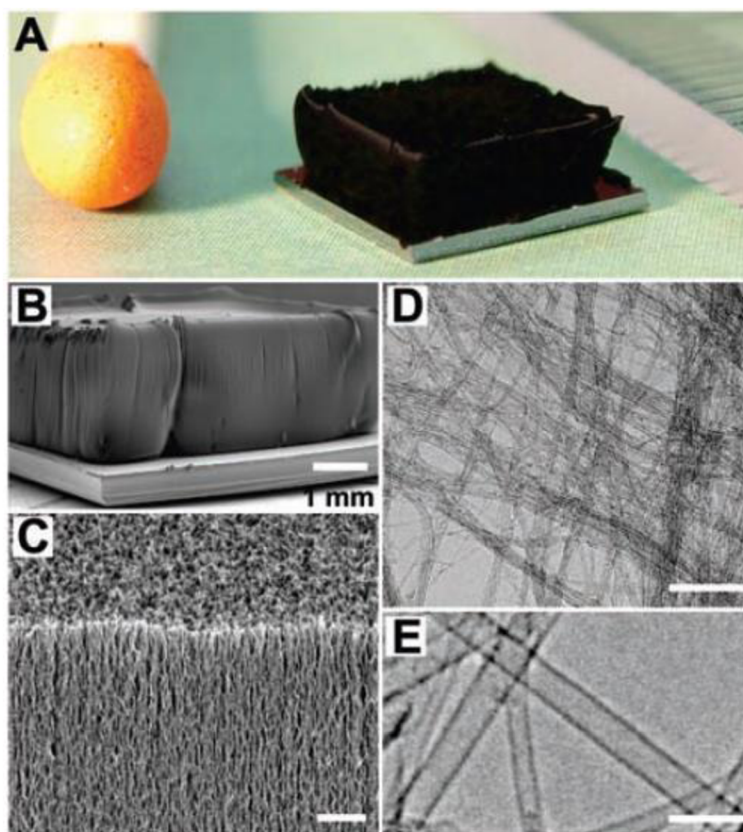
V [23, 24, 25, 26] byl využit křemíkový substrát, na který byla naprášena vrstva hliníku v tloušťce několika nanometrů, jež byla následně zoxidována žíháním při vyšší teplotě za vzduchu. Na takto připravenou vrstvu oxidu hlinitého byla následně nanесena tenká vrstva železa o různých tloušťkách v řádech jednotek nanometrů. Tenké vrstvy v [23, 25, 26] byly připraveny naprašováním, v [24] využili metodu dipcoating. V [27, 28] taktéž využili naprašování a následné přezhánění pro přípravu katalytických nanočástic na křemíkovém substrátu. V [29] využili laserové ablace terče pro přípravu Co nanočástic, které nanесли na samotný nebo s naprášenou tenkou vrstvou TiN křemíkový substrát. V [30] byly Fe nanočástice připraveny napařováním z wolframového kelímku na křemíkový substrát se zoxidovanou vrstvou SiO₂.

Jako prekurzor využili plynný ethylen [23, 24, 25, 26], cyklické sloučeniny uhlíku – ferrocen, benzen a toluen [27, 28], methan [29] a acetylen [30]. Tyto vyjmenované sloučeniny se opakují i v mnoha dalších zde neuvedených publikacích. Ferrocen je zde jediná „uhlovodíková“ sloučenina, která obsahuje v molekule ještě další prvek – železo. Předpokládá se, že přítomnost železného atomu může při syntéze tvořit další katalytické klastry a nanočástice při syntéze. Dávkovací rychlost plynných prekurzorů se pohybuje mezi 30 a 70 sccm. Pro kapalných prekurzor byly hodnoty uvedeny mezi 15 a 60 ml/h.

Ve všech syntézách byla využita inertní atmosféra Ar nebo N₂. Jako podpůrný plyn zde byl použit i vodík H₂. V [25, 26] uvedli, že H₂ byl dopředu vpuštěn do komory za účelem redukce oxidů na povrchu katalyzátoru. Obdobným způsobem v [23, 24, 25, 26] navíc využili i destilovanou vodu během syntézy, která zastává roli slabého okysličovadla, jež odbourává amorfni uhlík, ale uhlíkové nanostruktury nenarušuje. Přesný princip vlivu

vody či vodní páry v tomto případě není znám. Ve výše zmíněných publikacích využili syntézu metodou CVD. Teplota syntézy se lišila podle užitého prekurzoru. V případě použití plynných prekurzorů se teplota pohybovala mezi 600 a 800 °C. V případě kapalných aromatických prekurzorů se teplota pohybovala mezi 900 a 1400 °C.

Ve výše uvedených syntézách byli schopni připravit oblasti vertikálně orientovaných uhlíkových nanotrubic. Velmi zajímavého výsledku dospěli v [23], kde podle jejich měření došlo k syntéze nanotrubic v délce až 2,5 mm s tloušťkou mezi 1 a 3 nm. Navíc katalytické částice nebyly přítomny v dutých prostorech nanotrubic, ale předpokládá se, že zřejmě zůstaly v naprášené vrstvě. Díky tomu vznikla úvaha, že by bylo možné využít tutéž vrstvu pro další syntézy. Tato idea však dále rozvedena nebyla. Výsledné snímky ze SEM a TEM jsou znázorněny na Obr. 6. Parametry syntéz jsou zahrnuty v Tab. 1.



Obr. 6: Vertikálně orientované uhlíkové nanotrubic. A – fotografie 7 mm² Si waferu s 2,5 mm dlouhými SWCNTs, B – SEM snímek se škálou 1 mm, C – SEM snímek se škálou 1 μm, D – TEM snímek se škálou 100 nm a E – TEM snímek se škálou 5 nm. Převzato z [23].

Tabulka 1: Souhrnná tabulka CVD metodik přípravy vertikálně orientovaných nanotrubic. Dávkování kapalných prekurzorů je zaznamenáno v jednotkách ml/h, průtok a dávkování plynného media je zaznamenáno v jednotkách sccm.

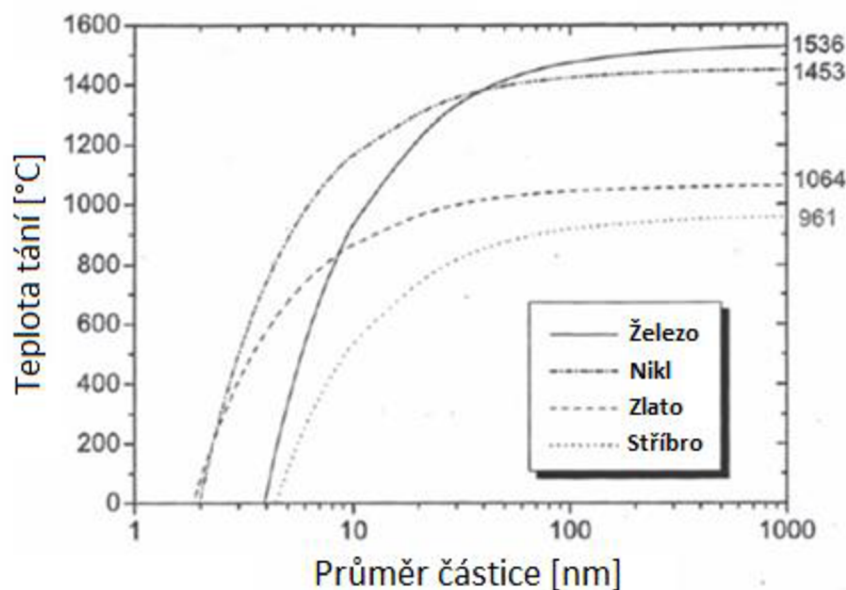
Číslo publikace v seznamu	Název	Uhlíkový prekurzor	Rychlost dávkování prekurzoru	Katalyzátor	Substrát	Atmosféra	Průtok plynu	Ostatní vstupy do syntézy	Teplota syntézy	Doba růstu
[23]	Water-Assisted Highly Efficient Synthesis of Impurity-Free SWCNTs	Ethylen	-	Fe nanočástice (FeCl ₃) nebo Fe, Al/Fe, Al ₂ O ₃ /Fe, Al ₂ O ₃ /Co nanovrstvy	Si/SiO ₂ /kovový	Ar nebo He + H ₂	-	Vodní pára	600 °C	10 min
[24]	Decoration of VACNTs with Semiconductor Nanoparticles Using Atomic Layer Deposition	Ethylen	70 sccm	Co/Fe nanovrstva	Al	N ₂ + H ₂	N ₂ 50 sccm H ₂ 100 sccm	Vodní pára	640 °C	15 min
[27]	CNT Sheet-Synthesis and Applications	Ferrocen, xylen, n-hexan	30–60 ml/h	Fe nanočástice	Si	Ar + H ₂	H ₂ 100 sccm Ar 100–2400sccm	-	1420 °C	-
[25]	CO ₂ -assisted growth of millimeter-tall SWCNT arrays and its advantage against H ₂ O for large-scale and uniform synthesis	Acetylen, ethylen	-	Fe nanovrstva tloušťka 0,8 – 5 nm	Si/SiO ₂ + oxidovaná Al vrstva tloušťka 15 nm	Ar + H ₂	-	CO ₂ , H ₂ O	800 °C	10–30 min
[28]	Control of morphology for energy dissipation in carbon nanotube forests	Ferrocen, m-xylen, toluen, benzen	16–60 ml/h	Fe nanovrstva	Si	N ₂ + H ₂	200 sccm	-	820 °C	60 min
[26]	Growth of CNT Forests on Titanium based layers, Detailed Study of Catalysts	Ethylen	70 sccm	Fe/Co nanovrstva	Ti a Ti/Al	N ₂ + H ₂	N ₂ 50 sccm H ₂ 50 sccm	Vodní pára	700 °C	30 min
[29]	Aligned Growth of SW&DW CNT Films by Control of Catalyst Preparation	Methan	50–70 sccm	Co nanočástice 5 nm průměr	Si + TiN vrstva tloušťka 20 nm	CH ₄ + H ₂	50–70 sccm	-	700–800 °C	-
[30]	Understanding the synthesis of directly spinnable carbon nanotube forests	Acetylen	34 sccm	Fe nanovrstva tloušťka 2,7 nm	Si + oxidovaná Si vrstva tloušťka 50 nm	He	450– 800 sccm	-	670 °C	20 min

4 Katalyzátor

Jak již bylo výše zmíněno, velmi podstatným pilířem syntézy uhlíkových nanotrubic a nanovláken je přítomnost kovového katalyzátoru, který zvyšuje výtěžnost těchto nanostruktur ze syntézy. Podle souhrnné publikace [9] lze pro katalytickou syntézu využít prvků jako Cu, Pt, Pd, Mn, Mo, Cr, Sn, Au, Mg i Al. Nejčastěji se však jedná o katalytické částice Fe, Co nebo Ni. Podle růstového procesu z podkapitoly 1.3 katalytické částice významně přispívají k rozkladu uhlíkového prekurzoru. Způsob, jakým se prekurzor rozkládá, zda se rozpouští či tvoří kovové karbidy, však není úplně znám. Mezi další nejasnosti se také řadí otázka, jakým způsobem a do jaké hloubky dochází k difuzi uhlíku a zda je katalytická částice v kapalně či pevné formě. Souhrnná publikace [9] představuje soubor in-situ pozorování, která se zaměřují na růstový mechanismus. Z této publikace byly také vybrány následující zajímavé doplňující body.

- Katalytické částice umožňuje rozklad uhlovodíkového prekurzoru na uhlík a vodík při teplotě nižší, než je teplota samovolného rozkladu prekurzoru.
- Vysoká rozpustnost a rychlost difuze uhlíku náleží pro kovy Fe, Co a Ni. Rozpustnost uhlíku v těchto kovech je dána podle fázového diagramu. Ušlechtilé kovy jako Au, Ag nebo Pt rozpouštějí uhlík pouze v určitých případech, kdy se tyto prvky vyskytují ve formě nanočástic o průměru menším než 5 nm.
- Teploty, při nichž probíhá syntéza, se pohybují mezi 600 a 1500 °C. Objemový kov by se při těchto teplotách měl nacházet v pevném skupenství. V případě nanočástic to však nemusí platit. Je známo, že při zmenšování velikosti částice dochází k poklesu bodu tání, čímž se může dříve dostat do kapalného stavu. Rozklad prekurzoru se navíc řadí mezi exotermické procesy, při nichž dochází k uvolnění energie ve formě tepla, což může taktéž přispět ke změně stavu katalytické částice. Pro větší částice se předpokládá, že ke zkapalnění dochází spíše na povrchu a střed částice zůstává v pevném skupenství. Průměr dutinky uhlíkové nanotrubic či nanovláken by pak měl být dán právě touto oblastí částice, která zůstala v pevném skupenství. Navíc kvůli rozdílné teplotě na povrchu a uvnitř částice dochází k vytvoření teplotního gradientu, což přispívá k difuzi uhlíku do nitra částice. Pro menší částice, velikosti několik jednotek nanometrů, by situace byla zřejmě odlišná. Taková částice je při teplotách syntézy již nejspíše v kapalném stavu a tepelný gradient na velmi malém počtu atomů by byl zřejmě

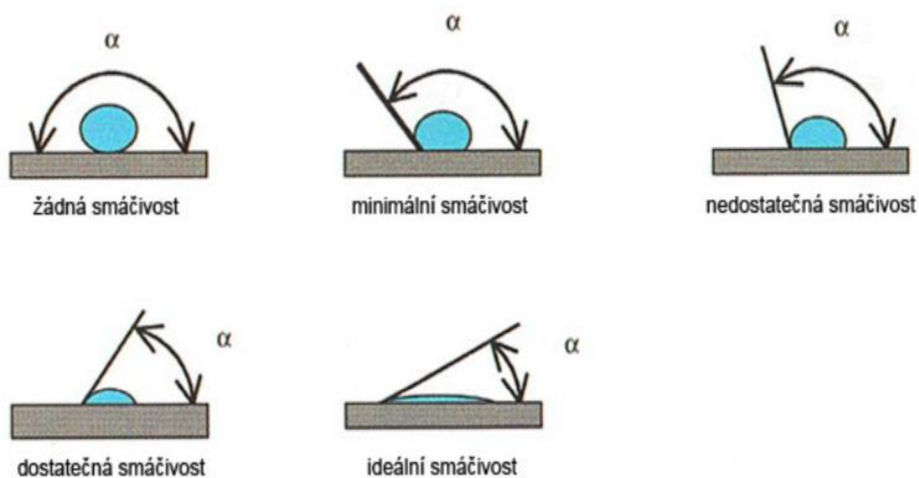
nulový. Graf teploty tání některých kovů v závislosti na velikosti částic je znázorněn na Obr. 7.



Obr. 7: Teplota tání v závislosti na velikosti částic. Převzato z [9] a upraveno.

- Vysrážením uhlíku dochází ke snížení energie, obdoba endotermického procesu. Energie uvolněná z rozkladu prekursoru je tedy částečně spotřebována zde.
- Katalytický kov se nachází ve formě nanočástic, případně ultratenké vrstvy, která se při vyšší teplotě transformuje do částicové podoby. Připravené nanočástice a tenké vrstvy velmi často podléhají oxidaci při vystavení na vzduchu. Tyto oxidy jsou odbourávány za pomoci přítomného vodíku. Ať už vodíkem, který vznikl při rozkladu prekursoru, nebo vodíkem připouštěným společně s inertním plynem.
- Podstatnou roli zde může hrát i adheze (smáčivost, viz Obr. 8) nanočástic s podkladem. V případě slabé interakce mezi částicí a povrchem (velký smáčivý úhel = „hydrofobní“ částice) dojde během syntézy k vytlačení částice do špičky nanotrubic či nanovlákn, kde pokračuje jejich růst – označeno jako „tip-growth process“. V opačném případě, kdy smáčivý úhel je malý, se částice chová jako hydrofilní a při růstu zůstává v kontaktu s podložkou, kde vytváří polokulový útvar. Formovaná nanotrubice vzrůstá zespodu – označeno jako „base-growth process“. Tyto situace jsou znázorněny na Obr. 3 v kapitole růstového procesu.
- Jestliže je smáčivý úhel velmi malý, nedochází ke shlukování částic do větších celků a nemělo by potom docházet k tvorbě širokých mnohostěnných nanotubic.

- Velikost, tvar, skupenství a rychlost růstu tak může hrát významnou roli ve formování uhlíkové struktury – při definování těchto faktorů je zřejmě možné ovlivnit růst preferované struktury.



Obr. 8: Ukázka smáčivého úhlu kapky na podložce. Převzato z [49].

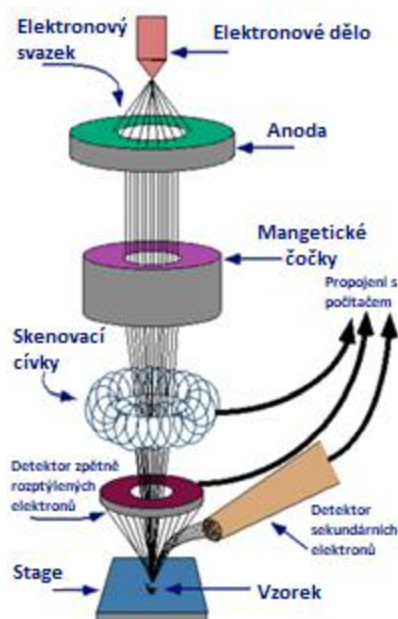
5 Charakterizační metody

5.1 Elektronová mikroskopie a energiově disperzní spektroskopie

Elektronové mikroskopie obecně jsou jedním ze standardních a velmi silných metod pozorování v materiálovém a biologickém výzkumu. S pomocí těchto přístrojů jsme schopni dokonale zmapovat lokální oblast zkoumaného vzorku. Elektronové mikroskopy nám umožňují získat nejen vizuální pohled do mikrosvěta, ale i informace o povrchové i vnitřní struktuře, chemickém složení, odhad vodivosti materiálu a další.

Elektronovou mikroskopii můžeme rozdělit na 3 základní druhy podle způsobu použití elektronů: skenovací elektronová mikroskopie, transmisní elektronová mikroskopie a skenovací tunelová mikroskopie. V krátkém popisu bychom jednotlivé mikroskopie mohli vysvětlit takto [31]:

- Skenovací elektronová mikroskopie (SEM) – mikroskopie fokusovaným svazkem urychlených elektronů s energií do 30 keV, který skenuje vzorek řádek po řádku. Vzorek by měl být odolný vůči vysokému vakuu, nehybný a dostatečně tepelně stabilní. Získané informace jsou spíše z oblasti blízké povrchu.
- Transmisní elektronová mikroskopie (TEM) – opět mikroskopie svazkem urychlených elektronů, jejichž energie však může dosahovat až 400 keV. Požadavky v tomto případě jsou přísnější než u SEM. Vzorek by navíc měl být



Obr. 9: Struktura hlavičky elektronového mikroskopu (elektronové dělo a fokusační systém). Převzato z [44] a upraveno.

velmi tenký, aby jím proud elektronů dokázal projít. Díky tomu můžeme získat i informace o vnitřní struktuře zkoumaného vzorku.

- Skenovací tunelová mikroskopie (STM) – využívá jevu kvantového tunelování elektronu (přeskok elektronu z vodivého hrotu na vzorek přes potenciální bariéru). Tato metoda umožňuje zkoumání povrchové vrstvy vzorku. Nutnou podmínkou je zde vodivost vzorku.

Zde se zaměříme na skenovací elektronovou mikroskopii, která je využita v praktické části diplomové práce. Na SEM bychom mohli identifikovat 3 hlavní části: oblast zdroje elektronů, fokusační a rastrovací systém a oblast se vzorkem a detektory. Každá z těchto částí je během měření pod vysokým vakuem. Na Obr. 9 je znázorněn řez fokusačního a rastrovacího systému s elektronovým zdrojem.

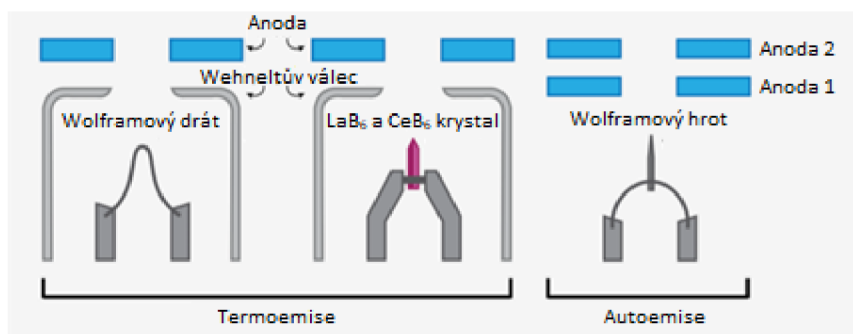
Zdroj elektronů

Elektronové dělo je katoda emitující elektrony, která se využívá jako zdroj elektronů. Náčrtek elektronového děla je znázorněn na Obr. 10. Elektrony jsou určitým způsobem vázány ve struktuře pevné látky katody. Aby došlo k emisi elektronů z katody, je potřeba překonat vazebnou energii, kterou označujeme jako výstupní energie. K tomu se v dnešní době využívají dva způsoby:

- Termoemise elektronů – materiál v podobě odporového drátu, nejčastěji z wolframu nebo krystal LaB_6 , se zahřívá až na teplotu 2800 K. Při této teplotě dochází k překonání vazebné energie a uvolnění elektronu do vakuového prostoru. Pro zvýšení účinnosti je katodový drát wolframu zakřiven do tvaru špice.
- Autoemise – využívá silného elektrického pole. Do přítomnosti autoemisní katody se přiloží silné kladné napětí, které vytrhává elektrony i při nízké teplotě. Autoemisní katoda je vyleptána do tvaru hrotu tak, aby se opět zvýšila účinnost emise elektronů. Pro tento typ katody je potřeba vysoké vakuum.

Množství uvolněných elektronů z katody je pak dáno proudem procházejícím skrze wolframový drát nebo velikostí elektrického pole v případě autoemisní katody. Emitované elektrony jsou dále primárně fokusovány na Wehneltově válci a urychlovány regulovatelným napětím na anodě. Úpravou kinetické energie elektronů můžeme získat ze vzorku různé informace. V případě nižšího urychlovacího napětí elektrony pronikají

pouze těsně pod povrchovou vrstvou a můžeme tak získat informace o povrchovém složení s využitím detektoru zpětně odražených elektronů (BS). Naopak při vyšších energiích a přítomnosti detektoru pro energiově disperzní spektroskopii (EDS) je možné získat informaci o prvkovém složení. Je však nutné podotknout, že při zvyšování urychlovacího napětí dochází k hlubšímu průniku elektronů do materiálu a získáváme informaci z většího objemu.



Obr. 10: Schéma struktury elektronového děla. Převzato z [51] a upraveno.

Fokusační a rastrovací systém

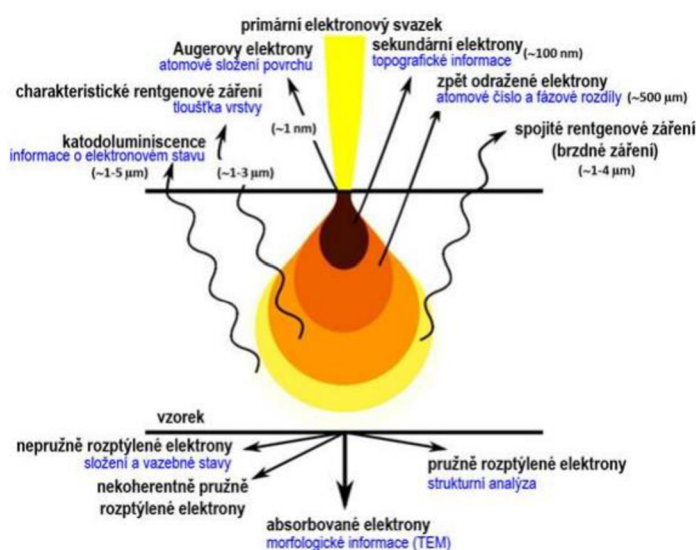
Jakmile dojde k urychlení elektronů emitovaných z katody, svazek elektronů prochází skrze soustavu magnetických čoček. Zde dochází k fokusaci svazku do velmi úzké stopy. Svazek elektronů dále prochází skrze další magnetické pole tzv. skenovacích cívek. Změnou magnetického pole těchto cívek dochází k vychylování elektronového svazku, což umožňuje skenování povrchu vzorku po řádcích.

Komora se vzorkem a detektory

Upravený svazek elektronů, který prošel fokusačním systémem, dopadá na vzorek. Zde dochází k interakci urychlených primárních elektronů s atomy vzorku. Primární elektron může interagovat s atomovým obalem, kde může vyrazit některý z elektronů ze vzorku a předat mu část své energie. Tento vyražený elektron se nazývá sekundární, jeho energie bývá menší než 50 eV.

Jestliže byl vyražen elektron z nižší energetické hladiny, může následně dojít k přeskoku některého z elektronů z vyšší energetické hladiny atomu a vyzáření fotonu o energii tohoto přechodu. Energie jednotlivých přechodů je pro každý atom specifická, hovoříme o tzv. charakteristickém rentgenovém záření. V případě, že takové záření zaregistrujeme, můžeme určit jeho energii a přiřadit ji k přechodu určitého atomu. Tímto zjednodušeným principem se řídí analýza EDS.

Další možností je detekce zpětně odražených elektronů pomocí BS detektoru. Jedná se o případ, kdy elektron interaguje s jádrem atomu. Při průletu kolem jádra je trajektorie elektronu zakřivena. Jestliže prolétá v těsné blízkosti jádra, může dojít k zakřivení trajektorie do opačného směru a elektron opět vylétá ze vzorku. Takový elektron je detekován na prstencovém BS detektoru, který je umístěn v blízkosti koncové části objektivu. Rozložení průletu elektronů a generace dalších částic a záření je znázorněno na Obr. 11.



Obr. 11: Hloubkové rozložení generovaného elektromagnetického záření a sekundárních částic ze vzorku v SEM. Převzato z [52].

5.2 Rentgenová difrakce

Difrakční analýza je zaměřena na studium především pevných krystalických látek pomocí elektromagnetického záření v oblasti rentgenového záření. Rentgenové záření o vlnových délkách srovnatelných s mřížkovými parametry látky (tj. 0,2 – 3 Å) interaguje s elektrony látky a dochází k rozptylu dopadajícího rentgenového svazku. Pro získání difrakčního záznamu (tzv. difraktogramu) je taktéž možno využít částicový svazek – elektronový nebo neutronový.

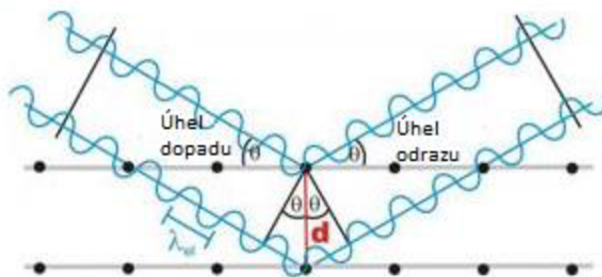
V případě elektronové difrakce se využívají nízkoenergetické elektrony. Jelikož elektrony jsou elektricky nabitě, dochází ke coulombovské interakci s látkou. Převyšující odpudivá interakce dovoluje elektronům proniknout pouze do povrchových vrstev látky. Elektronová difrakce je tedy vhodným aparátem pro studium nanomateriálů. Neutronová difrakce využívá svazku urychlených neutronů, jejichž průnik do látky je výrazně vyšší z důvodu nulového náboje neutronů. Neutrony pronikající do látky jsou ovlivněny silnými

interakcemi s jádry atomů vzorku a dále také magnetickými momenty elektronů, a proto je neutronová difrakce využívána pro studium magnetických materiálů. Obě tyto metody vyžadují práci ve vysokém vakuu, což do jisté míry může komplikovat možnosti jejich využití.

Metody difrakční analýzy můžeme odvodit podle [32] od následujících zákonů a podmínek:

- Braggův zákon – hovoří o interferenci rozptýleného svazku od krystalových rovin ve vzdálenosti d . Ke konstruktivní interferenci dochází v případě, že na stínítko dopadnou složky odraženého svazku od jednotlivých rovin ve stejné fázi. Tuto podmínku můžeme vyjádřit jako

$$2d \sin \theta = n \lambda. \quad (3)$$



Obr. 12: Grafické znázornění Braggova zákona.
Převzato a upraveno z [33].

V případě konstruktivní interference jsou jednotlivé odražené složky zpožděné o násobky vlnové délky lambda. Úhel θ značí úhel dopadu a d je vzdálenost mezi krystalovými rovinami. Situace je znázorněna na Obr. 12.

- Brillouinův zákon – využívá popisu pomocí vlnových vektorů. Při dopadu fotonu s vlnovým vektorem \mathbf{k} dojde k pružnému rozptylu. Vlnový vektor rozptýleného fotonu bude mít stejnou velikost, avšak jeho směr bude odlišný. Pro tuto relaci platí $|\mathbf{k}'| = |\mathbf{k}|$. Dosadíme-li do této rovnosti podmínku pro difrakci $\mathbf{k}' = \mathbf{k} - \mathbf{G}$, kde \mathbf{G} je libovolný vektor reciproké mřížky², získáme vztah pro Brillouinův zákon

$$k^2 - 2\mathbf{k}\mathbf{G} + G^2 = k^2 \rightarrow 2\mathbf{k}\mathbf{G} = G^2. \quad (4)$$

Tento vztah se také často zapisuje ve tvaru

$$\mathbf{k} \frac{\mathbf{G}}{2} = \left(\frac{G}{2}\right)^2. \quad (5)$$

² Reciproká mřížka úzce souvisí s rentgenovou difrakcí a rozložením elektronů v látce. \mathbf{G} je analogií posuvného mřížkového vektoru \mathbf{T} v reciproké mřížce.

- Laueho podmínky pro rozptyl – lze určit pomocí podmínky pro směr difrakce $\Delta \mathbf{k} = \mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{G}$. Skalárním násobením této podmínky s bázovými vektory mřížky \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 a \mathbf{a}_3 dostaneme řešení difrakce:

$$\mathbf{a}_1 \Delta \mathbf{k} = 2\pi h, \quad (6)$$

$$\mathbf{a}_2 \Delta \mathbf{k} = 2\pi k, \quad (7)$$

$$\mathbf{a}_3 \Delta \mathbf{k} = 2\pi l. \quad (8)$$

Experimentální difrakční metody

- Laueho metoda – vhodná pro studium monokrystalického vzorku pomocí rentgenového svazku se spojitým spektrem (proměnnou vlnovou délkou). Vzorek zůstává v klidu, zatímco dochází ke změně vlnové délky dopadajícího záření. Výsledkem je difrakční záznam směrů krystalických rovin, které splňují Laueho difrakční podmínky pro danou vlnovou délku.
- Metoda rotujícího krystalu – zde je na rozdíl od Laueho metody využito monochromatické záření s pohyblivým monokrystalickým vzorkem. Difrakční záznam je v podobě interferenčních maxim, které splňují Braggův zákon.
- Debyeova-Scherrerova metoda – využívá monochromatické záření s možností rotace práškového vzorku. Výsledkem jsou difrakční kuželové plochy s úhlem odklonu svazku do 2θ splňující Braggův zákon v náhodném směru orientace krystalu.

Experimentální sestava

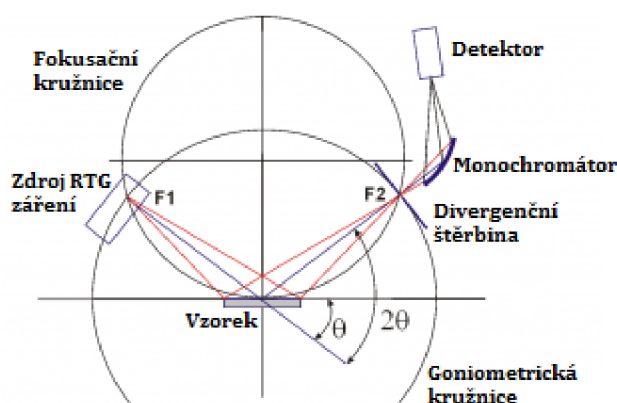
Soustava pro rentgenovou difrakci je v dnešní době velmi dobře technicky zpracovaná. Pro představu je znázorněna na Obr. 13. Základem však stále zůstává soustava zdroj-vzorek-detektor. Experimentální sestava dnešního typu je složena z následujících částí.

- Rentgenová lampa – zdroj brzděného rentgenového záření, které je generováno emisí fotonu při dopadu urychleného elektronu na Co či Cu anodu.
- Optická soustava před rentgenovou lampou – sestává se z kolimátoru v podobě Sollerovy štěrbin a divergenční štěrbin, který upravuje generované záření.
- Automatizovaný držák se vzorkem – prostor pro vzorek s možností rotace a náklonu vzorku.

- Optická soustava před detektorem – opět je tvořena Sollerovými štěrbinami, divergenční štěrbinou, odrazového monochromátoru a přijímacím okénkem detektoru.
- Detektor – mohou se využít různé typy: proporcionální, scintilační, CCD čip. Výběr detektoru závisí podle detekční plochy – bodový (0D), pásový (1D) nebo plocha (2D).

S možností pohybu všech dílů měřicí soustavy je možné provést záznam pomocí různých geometrických módů. Příkladem může být Bragg-Brentano geometrie, známá také jako parafokusační metoda [33], dosahující velmi dobrého rozlišení a možnosti využití intenzitního svazku. Jelikož dopadající svazek záření má nenulovou šířku, vytvoří na vzorku nenulovou plošnou stopu, ze které dochází k rozptylu. Zavedením této geometrie získáváme rozptýlené záření nejen z přesného úhlu zdroj-vzorek-detektor, ale také z oblasti odchýlené o $\Delta\omega$. Základem je fokusační kružnice, na které leží divergenční štěrbinu zdroje a detektoru a uprostřed ve shodné vzdálenosti vzorek. Měření pak je možné realizovat dvěma způsoby.

- Klasický Bragg-Brentano mód – rotace stolku o úhel θ a rotace detektoru o úhel 2θ , zdroj zůstává v klidu.
- θ/θ mód – zdroj a detektor se pohybují vůči sobě o úhel θ , vzorek zůstává v klidu.

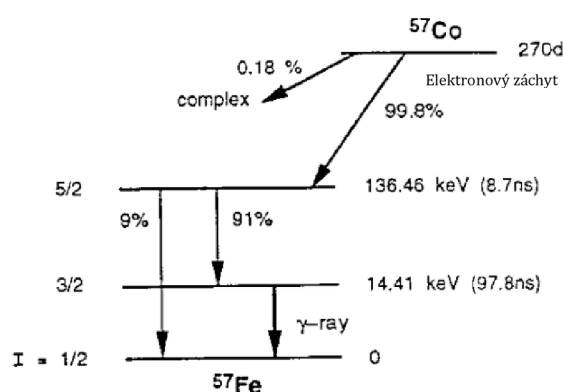


Obr. 13: Experimentální sestava v Bragg-Brentano geometrii. Převzato a upraveno z [33].

Vyhodnocení získaného difraktogramu je provedeno pomocí Rietveldovy nebo Sherrerovy metody. Z vyhodnoceného záznamu pak můžeme získat údaje o fázovém složení, poměru amorfni a krystalické fáze, mřížkové parametry a kvantitativní zastoupení fází. Pro práškové vzorky je v některých případech dokonce možné zjistit velikosti částic, případně velikost koherentních domén.

5.3 Mössbauerova spektroskopie

Mössbauerova spektroskopie je fyzikální nedestruktivní analytická metoda využívající vysokoenergetické záření gama pro analýzu pevných látek. V praxi se s touto metodou setkáváme při detailní analýze železo obsahujících vzorků. Základem Mössbauerovy spektroskopie je Mössbauerův jev, který je založen na bezodrazové absorpci a emisi záření gama [34, 35]. Jádru je schopno absorbovat foton záření gama v případě, že jeho energie odpovídá některému z jaderných přechodů. Energie těchto přechodů se pohybuje v oblasti desítek keV. Takové záření je možné generovat pomocí urychlovačů nebo vzniká při radioaktivním rozpadu určitého izotopu. V případě analýzy



Obr. 14: Rozpadové schéma ^{57}Co . Převzato z [50].

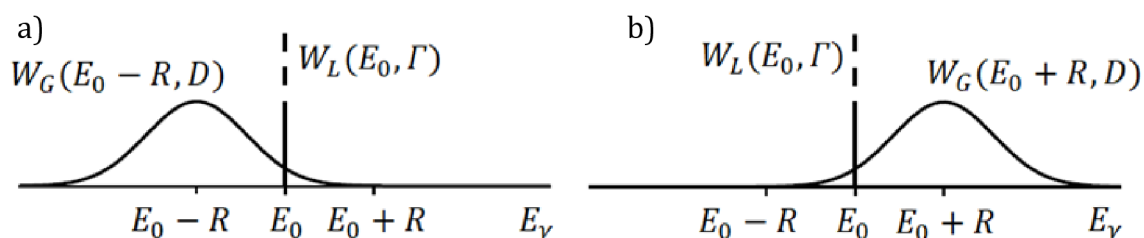
^{57}Fe se jako zdroj fotonů gama využívá radioaktivní ^{57}Co , který v 91 % generuje fotony o vhodné energii 14,41 keV³. Rozpadové schéma ^{57}Co je znázorněno na Obr. 14.

Důvod, proč je možné analyzovat pouze pevnolátkové vzorky, souvisí se ztrátami energií při emisi a absorpci záření gama. Zjednodušeně řečeno, ze zákona zachování hybnosti vyplývá, že část energie emitovaného fotonu gama je spotřebována na zpětný ráz volného jádra. Volná jádra mají tedy odlišnou emisní a absorpční čáru, což je problém u kapalných a plyných vzorků. Avšak v případě, že bude volné jádro zakomponováno do krystalové mřížky, dojde při emisi gama fotonu k rozložení zpětného rázu do celé krystalové mřížky, což redukuje energetické ztráty zpětného rázu.

Jestliže realizujeme měření za nenulových teplot (teplot vzdálených od absolutní nuly) dochází ke kmitům krystalické mřížky, kterou můžeme vyjádřit právě pomocí mřížkových fononů. Při emisi fotonu gama pak může dojít k přechodu do vyššího vibračního stavu mřížky, případně opačně – při existenci vyššího vibračního stavu může

³ Tato energie odpovídá vlnové délce 72,53 pm.

dojít k interakci fononu s emitovaným gama fotonem, což má za následek změnu jeho energie a takový foton již není schopen excitovat cílené jádro. Existuje však určitá pravděpodobnost, že nedojde k interakci fotonu s fonony mřížky a při rozpadu radioaktivního jádra vznikne foton o energii dané jaderným přechodem. Emisní spektrum jader zakomponovaných do krystalové mřížky se tedy bude skládat ze dvou částí: části odpovídající emisi bez ztráty energie a části, která je ovlivněna energiemi fononů. Emisní a absorpční spektrum je znázorněno na Obr. 15, kde W_L označuje část bez ztráty energie, tzv. bezfononová absorpce a emise, a W_G označuje část, ve které ke změně energie fotonu došlo. Jestliže se bude bezfononová část emisní čáry zářiče překrývat s toutéž částí absorpční čáry studovaného atomu, pak dojde k jevu rezonanční emise a absorpce.



Obr. 15: a) emisní a b) absorpční spektrum jaderných přechodů atomu v krystalu. W_g znázorňuje čáru Gaussova profilu, která souvisí s energií fotonu ovlivněného emisí či absorpcí fononu. W_L znázorňuje čáru Lorentzova profilu, která souvisí s bezfononovou emisí a absorpcí fotonu o energii E_0 . [35]

Velmi podstatným pilířem Mössbauerovy spektroskopie je Dopplerův jev elektromagnetického záření. Tento jev je obdobou Dopplerova jevu mechanického vlnění, při kterém dochází k modulaci frekvence v závislosti na směru pohybu vysílače vůči přijímači. Při pohybu ve směru k přijímači dochází k mírnému zvýšení frekvence záření, naopak při pohybu od přijímače dochází ke snížení frekvence.

Vzorky o různém složení mají odlišnou krystalovou konfiguraci a odlišné vazby mezi atomy. Dochází tak k různě silným interakcím mezi zkoumanými jádry ^{57}Fe a okolními elektrony či ionty, které mají za následek změnu jaderných přechodů zkoumaných jader. Tyto energetické změny popisují hyperjemné interakce. Zářič ^{57}Co , případně jádro ^{57}Fe v excitovaném stavu, má své definované přechody, které jsou zpravidla odlišné od těch ve zkoumaném vzorku. Právě díky frekvenční modulaci emitovaného záření můžeme tyto energetické odchylky kompenzovat. Modulovaná frekvence emitovaného záření tak vytváří spektrum, které je dáno kritériem rychlostí pohybu zářiče vůči vzorku. K rezonanční absorpci takového záření potom dochází pouze při určitých rychlostech, které odpovídají právě jadernému přechodu ve zkoumaném vzorku. Zářič, případně

zkoumaný vzorek, se tedy připojuje na pohybové zařízení, tzv. transducer, které umožňuje pomocí Dopplerova jevu modulovat energii emitovaného/absorbovaného záření gama.

Mezi hyperjemné interakce Mössbauerovských spekter se řadí izomerní posun, kvadrupólové štěpení a magnetické štěpení.⁴

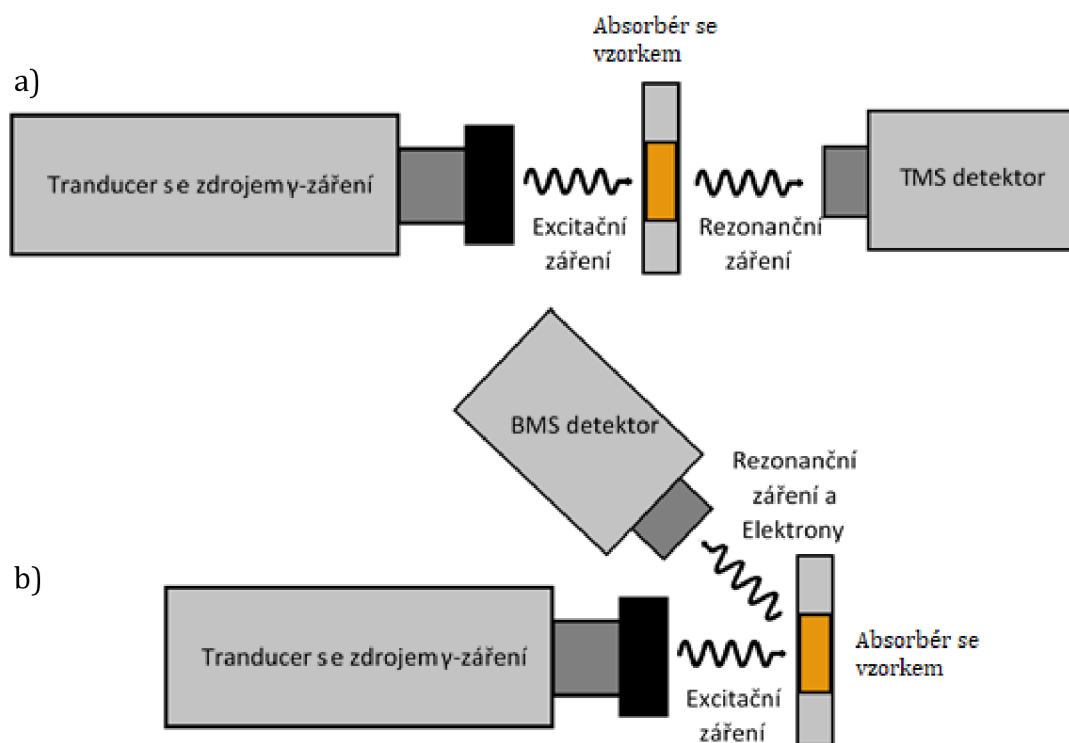
- Izomerní posun souvisí s elektrostatickou interakcí mezi jádrem a elektrony s-sloupek, která je rozdílná pro excitovaný stav jádra emitujícího fotonu a jádra v základním stavu, které foton absorbuje. Při měření Mössbauerovských spekter se projeví posunem maxima⁵ rezonanční spektrální čáry mimo nulovou hodnotu rychlosti relativního pohybu zářiče a absorberu.
- Kvadrupólové štěpení je rozštěpení spektrálních čar v důsledku sférické nesymetrie jader. Ve kvantové mechanice můžeme jádra popsat kvadrupólovým momentem Q . V případě, že je jádro sféricky symetrické, je kvadrupólový moment roven nule. Pokud tomu tak není, platí pro jádra ve stavech $I_k > \frac{1}{2}$ (celkový moment hybnosti jádra), potom je kvadrupólový moment nenulový, přičemž dochází k interakci s elektrickým polem v okolí jádra, která se projeví štěpením energetických hladin. Energetické hladiny se štěpí v závislosti na kvantových číslech energetických hladin jádra.
- Magnetické štěpení vzniká za předpokladu, že na jádro s magnetickým momentem působí stacionární magnetické pole. Podle Zeemanova jevu se rozštěpí energetické hladiny základního a excitovaného stavu. Počet hladin, na které se daný stav rozštěpí, je dán jednoduchým vztahem $2I + 1$, kde I je spin daného stavu. Dovolené energetické přechody mezi rozštěpenými hladinami jsou omezeny pouze na ty, které mají rozdíl magnetických kvantových čísel 0 nebo ± 1 . Tyto přechody jsou zaznamenány v podobě spektrálních čar. Rozdíl v intenzitách spektrálních čar je dán rozdílnou pravděpodobností příslušného přechodu.

Mössbauerovo spektrum může obsahovat kombinaci vyjmenovaných hyperjemných interakcí a situace se tak stává složitější. Z vlastností hyperjemných interakcí je možné získat informace o fázovém zastoupení, magnetických vlastnostech, chemickém složení a valenčních stavech.

⁴ Následující popis byl zformulován podle [35, 34], který byl již použit ve vlastní práci [1].

⁵ Případně minima spektrální části – záleží na experimentální sestavě.

Základem experimentální sestavy Mössbauerovy spektroskopie je trojice zářič-vzorek-detektor. Experimentální uspořádání se může měnit v závislosti na požadavcích analýzy a typu vzorku. V případě objemných vzorků nebo požadavku analýzy povrchové vrstvy je možné využít Mössbauerovu spektroskopii konverzních elektronů, která detekuje vyražené elektrony fotonem gama. Tento foton byl prvně absorbován studovaným vzorkem a následně emitován, přičemž došlo k vyražení elektronu z obalu vzorku. Maximální vzdálenost od povrchu, ze které jsou elektrony schopny opustit vzorek, je přibližně 300 nm [34]. Sestava pro MS konverzních elektronů je znázorněna na Obr. 16b). Mössbauerova spektroskopie v transmisní geometrii je klasickým lineárním uspořádáním, které je vhodné pro velmi tenké vzorky, jimiž nerezonanční záření prochází beze změny. Příkladem mohou být například práškové vzorky. MS v transmisní geometrii je taktéž znázorněna na Obr. 16a).



Obr. 16: Sestava a) transmisní Mössbauerovy spektroskopie a b) Mössbauerovy spektroskopie konverzních elektronů

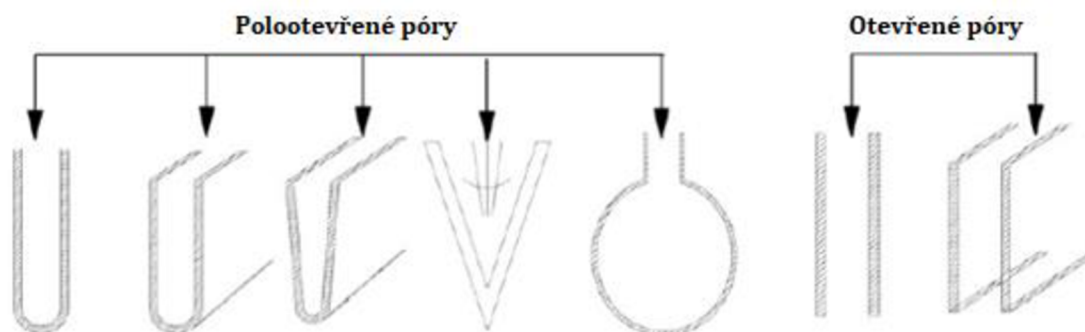
5.4 Studium plochy povrchu vzorku

Jedním z významných aspektů, který dělá částicové nanomateriály velmi atraktivními, je jejich plocha povrchu. Na rozdíl od běžných objemových materiálů je totiž jejich plocha povrchu mnohonásobně větší, což může mít za důsledek zvýšení reaktivity

nanočástic. Na studium plochy povrchu se tedy často zaměřujeme např. v případě katalytických, inhibičních nebo sorpčních materiálů.

Plocha povrchu látky je významně ovlivněna dvěma faktory – velikostí částic a jejich porozitou. U velikosti částic platí jednoduchá úměra – jestliže máme systém se stálou hmotností, zmenšováním velikosti částic narůstá celková plocha povrchu látky. Abychom mohli jednoduše srovnat různé typy a morfologie materiálů, zavádíme parametr specifické plochy povrchu. Specifická plocha povrchu (*SSP*) je vztažena na jednotku hmotnosti, tj. v jednotkách m^2/g . Ke specifické ploše povrchu dále přispívá zmíněná porozita. Póry definujeme jako povrchové nerovnosti, jejichž hloubka je významně větší než šířka. Tvar pórů se může lišit a vytvářet různé útvary od obecných baňkovitých útvarů po definované póry vakancí ve strukturách krystalů. Podle průchodnosti skrze materiál můžeme póry rozdělit na polootevřené či otevřené, což je znázorněno na Obr. 17. Podle velikosti pak dělíme póry na 3 typy:

- makropóry – póry větší než 50 nm,
- mezopóry – póry s velikostí od 2 do 50 nm,
- mikropóry – póry menší než 2 nm.



Obr. 17: Příklady pórovitých útvarů. Převzato z [53] a upraveno.

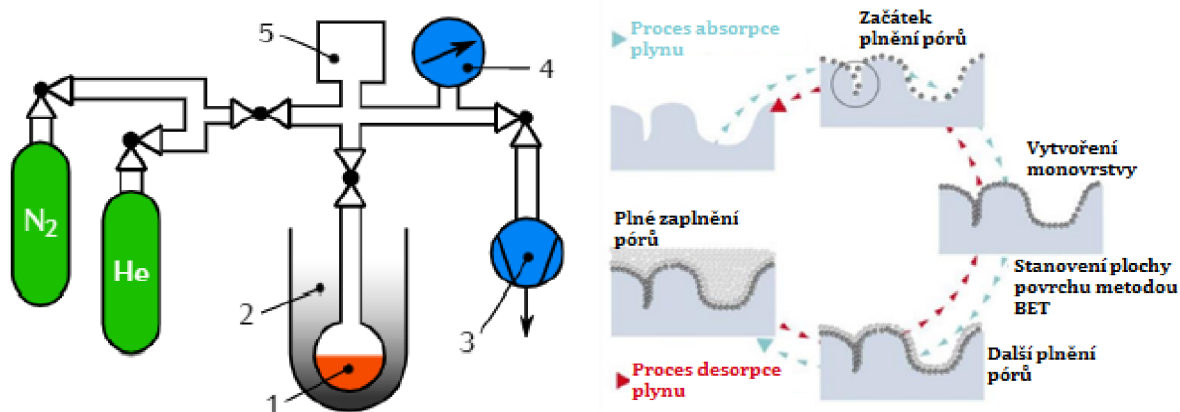
Měření plochy povrchu se zpravidla provádí nepřímým způsobem, který je založen na adsorpci a desorpci molekul inertního plynu na povrchu měřené látky. Adsorpci plynu si můžeme vyložit jako přilnutí plynu k povrchu, desorpce je potom oddělení molekuly plynu od povrchu. Důležitým aspektem měření plochy povrchu je síla vazby mezi adsorbovaným plynem⁶ a povrchem studovaného vzorku⁷. Adsorpci tak dělíme na fyzikální adsorpci plynu, tzv. fyzisorpci, při které je adsorbát slabě vázán k povrchu adsorbentu, např. pomocí Van der Waalsových sil. Hraniční hodnota vazebné energie pro

⁶ Adsorbovaný plyn na povrchu se nazývá *adsorbát*.

⁷ Studovaný vzorek, na jehož povrchu dochází k adsorpci, nazýváme *adsorbent*.

fyzisorpci je do 50 kJ/mol. Během fyzisorpce může docházet k tvorbě multivrstev, které se následně při desorpci opět oddělí od povrchu. Proces fyzisorpce je poměrně rychlý. Kvůli povrchovým poruchám a nenasyceným vazbám není možné dosáhnout dokonalé fyzisorpce. Z termodynamiky je známo, že látka se snaží minimalizovat svou energii. Jedním ze způsobů, jak snížit svou energii, je vytvoření vazby mezi atomy. Nenasycené vazby na povrchu látky jsou oblasti s velkou energií, při adsorpci plynu zde dochází k vytvoření silnějších vazeb. Tento proces je nazývá chemickou adsorpcí plynu, tzv. chemisorpcí, jejíž vazebná energie se udává v rozmezí od 50 do 400 kJ/mol. Během chemisorpce zpravidla dochází k vytvoření jedné silné vrstvy, kterou není možné oddělit tak snadno jako fyzisorpci, tj. například vystavením vakua.

Experimentální měření probíhá v uzavřeném systému, který je zpočátku pod vysokým vakuem. Oblast se vzorkem je udržována při konstantní teplotě, která je dána v závislosti na použitém adsorptivu⁸. Využívané jsou inertní plyny jako dusík, oxid uhličitý nebo vzácné plyny (argon, krypton). Nejčastěji je využíván dusík při teplotě 77 K, který je ekonomicky nejvýhodnější, a přestože dusík tvoří dvouatomové molekuly, je vhodný pro všechna měření s dobrou spolehlivostí. Proces měření pro statickou BET metodu spočívá v postupném zvyšování adsorptiva v kyvetě se vzorkem, která je udržována při konstantní teplotě. Zvýšením tlaku v kyvetě dochází k interakci mezi inertním plynem



Obr. 18: Schéma experimentální sestavy (vlevo), 1 – byreta se vzorkem, 2 – nádoba s kapalným dusíkem, 3 – vakuový systém, 4 – tlakoměr, 5 – kalibrovaný objem (manifold) a procesu adsorpce a desorpce plynu (vpravo). Převzato z [37] a upraveno.

a studovaným vzorkem. Právě v tuto chvíli dochází k adsorpci inertního plynu na povrchu vzorku a uvnitř pórů ke kapilární kondenzaci. Jakmile dojde k ustálení systému, opět zvýšíme tlak. V druhé části měření dochází k postupnému snižování tlaku a desorpci

⁸ Plynná fáze před adsorpcí na povrchu vzorku.

plynu. Pro inertní dusík se pohybujeme v rozmezí 0,05 a 0,35 jednotek relativního tlaku. Schéma aparatury a procesu adsorpce a desorpce je znázorněno na Obr. 18.

Důležitým aspektem je čistota vzorku při měření. Před samotným měřením je potřeba zbavit vzorek veškeré adsorbované vlhkosti a jiných nečistot. Čištění vzorku nejčastěji probíhá zvýšením teploty nebo vystavením vakuu. Při vyšší teplotě dojde k odpaření adsorbované vlhkosti a případně i oddělení povrchových nečistot. Zde je však nutné dbát na tepelnou stabilitu vzorku, nemělo by dojít k jeho fázové transformaci.

Specifická plocha povrchu je potom zjištěna s pomocí metody BET, která teoreticky popisuje danou situaci. Metoda BET bere v úvahu vícevrstvou fyzisorpci inertního plynu. Interakce mezi vrstvami jsou zanedbány. Jelikož pracujeme s konstantní teplotou, naměřená data lze vynést jako izotermu. BET teorie poskytuje možnost analýzy tvaru izotermy pomocí dvouparametrové rovnice

$$n_a = n_m \frac{C \frac{p}{p_0}}{\left(1 - \frac{p}{p_0}\right) \left[1 + (C-1) \frac{p}{p_0}\right]}, \quad (9)$$

kde n_a je objem adsorbovaného plynu při dané teplotě a tlaku, p a p_0 je rovnovážný a saturační tlak adsorbátu, n_m je objem plynu v monovrstvě a C je tzv. BET konstanta. Celý způsob vyhodnocení je relativně dlouhý, proto zde nebude rozebírán. Lze jej však nalézt například v [36, 37].

Praktická část

6 Materiály, příprava a vyhodnocení

6.1 Seznam použitých materiálů a chemikálií

- Toluén (Penta s.r.o.)
- Ethanol (Penta s.r.o.)
- Destilovaná voda
- Prášková ocel typu Hot-work steel 1,2709 (CL 50WS)
- NANO FER STAR (Komerční produkt povrchově modifikovaných nanočástic Fe(0) společnosti NANOIRON s.r.o.)
- Al target (Quorum Technologies Ltd)
- Fe/Cr target (Fe 83,6 %, Cr 15,72 %; Electron Microscopy – Sciences)
- Fe target (Fe 99,98 %; Electron Microscopy – Sciences)
- Žáruvzdorné lepidlo HS Flamingo Thermo Glue
- Křemíková podložka

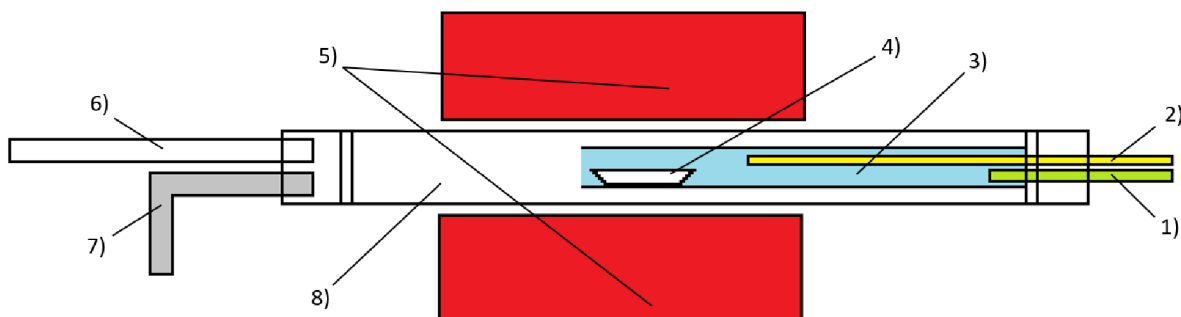
6.2 Seznam použitých přístrojů

- Pec Nabertherm furnace s injekčním dávkovačem Ne-1000, tlakoměrem IMI Norgren 18-013-989 a vakuovou vývěvou Pfeiffer Vacuum Duo Line Duo 6
- Analytické váhy Kern (model ABJ 220-4NM)
- Skenovací elektronový mikroskop VEGA3 LMU s katodou LaB₆, detektorem sekundárních elektronů Everhart-Tornley type (TESCAN) a detektorem rentgenového záření XFlash silicon drift detector 410-M (Bruker Nano GmbH)
- Adsorpční analyzátor Autosorb iQ
- RTG difraktometr Bruker D8 ADVANCE
- Mössbauerův spektrometr – Spektrometr vlastní výroby popsán v [38]
- Naprašovací systém Q150T Plus – Turbomolecular pumped coater

6.3 Metodika přípravy

Pro přípravu uhlíkových struktur byla využita metoda chemické depozice z plynné fáze. Použitá soustava je náčrtkem znázorněna na Obr. 19. V teoretické části jsme se zabývali vlivem katalytického kovu na syntézu uhlíkových nanotrubic a nanovláken.

Katalytický kov jsme využili i zde ve třech různých podobách: první podoba jako mikroskopické částice práškové oceli CL50WS s velikostí mezi 25 a 40 μm , druhá jako železné nanočástice STAR a třetí jako kombinace hliníkové a železné nanovrstvy.



Obr. 19: Experimentální sestava. 1) přívod inertního plynu, 2) kapilára s injektovaným prekurzorem, 3) křemenná polootevřená trubice, 4) keramická vanička s katalyzátorem, 5) válcová pec s dutým středem, 6) vstup pro olejovou vývěvu, 7) odvod plynů z pece a 8) nerezová trubice.

Mikročástice práškové oceli byly použity ve dvou variantách, a to buď klasicky navážené množství práškové oceli v keramické vaničce, anebo nanesením tenké vrstvy žáruvzdorného lepidla HS Flamingo Thermo Glue na Si podložku. Nanesená vrstva lepidla byla následně pokryta vrstvou těchto mikročástic. Nanočástice STAR se vyskytovaly ve větších aglomerovaných shlucích, které byly před syntézou mírně rozetřeny. Tenké vrstvy byly připraveny metodou PVD naprašování na Si podložku. V první fázi byly naprašeny vrstvy hliníku o tloušťkách od 10 do 30 nm, které byly následně žháný při 300 °C po dobu 1 h za přítomnosti vzduchu. Doba náběhu na tuto teplotu byla nastavena na 1 h. Předpokládá se, že během žhání došlo k oxidaci hliníku. Na vrstvu oxidu hlinitého byla dále naprašena vrstva železa o tloušťce 10 nm.

Syntézy probíhaly v nerezové peci s vnitřní polootevřenou křemennou trubicí, do níž byla vložena keramická vanička s katalytickým materiálem. Po vložení katalytického materiálu a uzavření pece byla reakční komora vakuována olejovou vývěvou na přibližně 100 mbar. Reakční komora byla následně napuštěna inertním plynem do tlaku 2 bar a mírným pootevřením výpustného ventilu bylo vytvořeno proudění plynu skrze reakční komoru. Následně byla pec vyhřívána na stanovenou teplotu, typicky mezi 700 a 1100 °C. Požadované teploty bylo dosaženo během 30 min. Dále byla spuštěna injekce uhlíkového prekurzoru do reakční komory. Rychlost dávkování jsme stanovili na 15 ml/h. Množství injektovaného prekurzoru se lišilo v hodnotách od 3 do 5 ml. K ukončení výhřevu pece došlo v momentě zastavení injekce prekurzoru. Inertní plyn byl zastaven po poklesu

teploty pod 750 °C. Pec chladla samovolně na pokojovou teplotu po dobu cca 6 hodin. Následně byl vzorek z pece vytažen.

6.4 Studium morfologie produktu syntézy

Morfologie připraveného materiálu byla studována pomocí skenovacího elektronového mikroskopu. Následně s pomocí přidružené energiově disperzní spektroskopie (EDS) a detektoru zpětně odražených elektronů bylo určeno prvkové rozložení ve strukturách. Získané informace o velikosti, struktuře a chemickém složení produktu syntéz jsou dále rozebrány v kapitole 7 Výsledky a diskuze.

6.5 Studium plochy povrchu v závislosti na struktuře a čistotě materiálu

Pro studium plochy povrchu byla využita metoda sorpce plynu N₂ a vyhodnocení pomocí BET analýzy. Před měřením byly vzorky zbaveny povrchových nečistot a adsorbované vzdušné vlhkosti vakuováním po dobu 12 h za pokojové teploty.

Do této kapitoly jsme taktéž zahrnuli realizaci části navrženého tématu z naší předešlé práce [1], které bylo zaměřeno na problematiku separace připravených mikročástic od nesespecifických struktur přichycených v jejich okolí. Ve studované literatuře v [1] jsme se teoreticky věnovali možnostem separace a čištění pomocí fyzikálních i chemických metod pro získání mikročástic využitelných jako magneticky aktivní sorpční materiál. Rozebírané chemické metody byly založeny na čištění pomocí koncentrovaných kyselin za zvýšené teploty. Fyzikální metody se zaměřovaly na způsob separace filtrováním či ultrazvukovým čištěním.

S ohledem na naše možnosti jsme zvolili variantu ultrazvukového čištění dispergovaných mikročástic v kapalině a následné pipetování. Tento způsob úpravy produktu probíhal ve dvou cyklech. V první části jsme dispergovali 0,6 g připravených mikročástic v 60 ml kapaliny, následně proběhlo ultrazvukové čištění po dobu 30 min. Po 5 min ustálení došlo k odpipetování asi 55 ml kapaliny se vznášejícím se uhlíkem. Tento cyklus byl poté proveden ještě jednou. Po dokončení druhého cyklu byly usazené mikročástice vysoušeny při teplotě 120 °C po dobu 45 min. Následně bylo provedeno vizuální měření pomocí SEM a měření plochy povrchu adsorpcí plynu.

Abychom mohli porovnat tyto hodnoty s dalšími uhlíkovými materiály, je nutné provést hmotnostní korekci. Přítomnost ocelových kuliček totiž v tomto případě

nepřispívá k ploše povrchu, jedná se spíše o zátěž, která může značně zkreslit výsledné hodnoty specifické plochy povrchu. Zanedbáme-li hmotnost ocelových jader, přiblížíme se k reálným hodnotám specifické plochy povrchu pro samotný uhlíkový obal. Pro tyto případy bychom mohli využít jednoduchý přepočít, kdy zanedbáme váhu ocelového jádra, známe-li, jaké množství práškové oceli bylo využito a jaká byla výsledná váha připraveného produktu. Opravenou hodnotu specifické plochy povrchu Spp_C můžeme vyhodnotit jako

$$Spp_C = \frac{SPP m_m}{m_C}, \quad (10)$$

kde SPP je původní hodnota specifické plochy povrchu, m_m je hodnota původního materiálu a m_C je hodnota materiálu po odečtení zátěže (v uvedeném příkladě – ocelová jádra).

6.6 Studium vlivu experimentálních podmínek na fázové složení katalytického materiálu

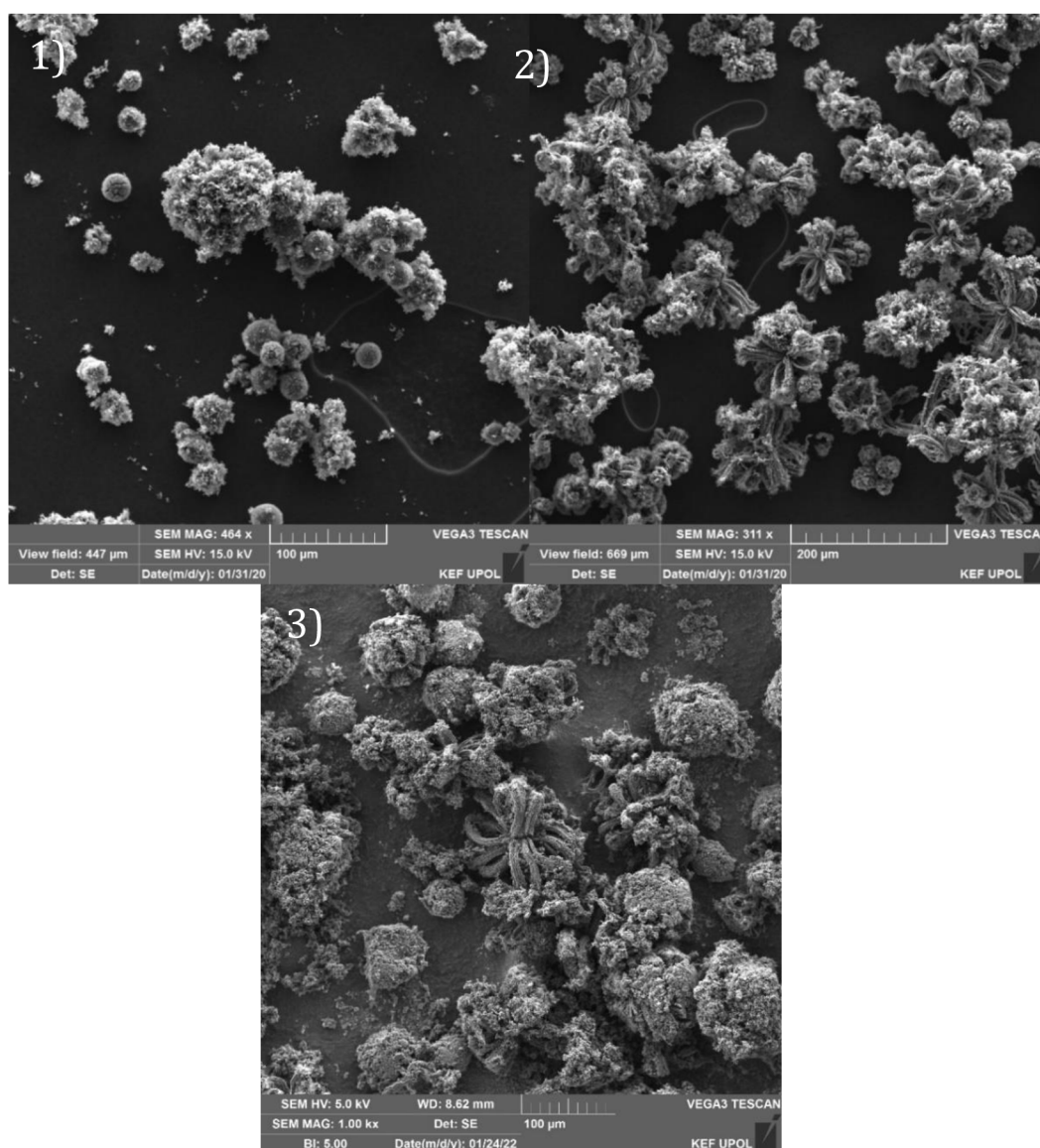
Pro studium fázového složení katalytického materiálu byla využita Mössbauerova spektroskopie a rentgenová difrakce. V této studii jsme se zaměřili na vliv teploty a interagujícího uhlíku na fázové změny nanočástic STAR. Získané informace jsou porovnány s původními nanočásticemi STAR. Analýza produktů připravených v přítomnosti oceli CL50WS pomocí Mössbauerovy spektroskopie byla detailně rozebrána v předchozí práci [1]. Připravené tenké vrstvy jsou rozebírány například v publikaci [39].

Pro analýzu připravených vzorků byla využita sestava vertikálního transmisního Mössbauerova spektrometru, která umožňuje analýzu práškových substancí bez využití uzavřených kapslí. Ke zpracování naměřených dat z Mössbauerovy spektroskopie byl využit software MossWinn 4.0. Pro kalibraci byl využit vzorek čistého α -Fe. Získané fáze byly interpretovány pomocí otevřené databáze Mosstool [40]. Zpracování dat z rentgenové difrakce bylo provedeno Reitveldovou analýzou pomocí softwaru MAUD.

7 Výsledky a diskuze

7.1 Vliv morfologie katalytického materiálu na produkt

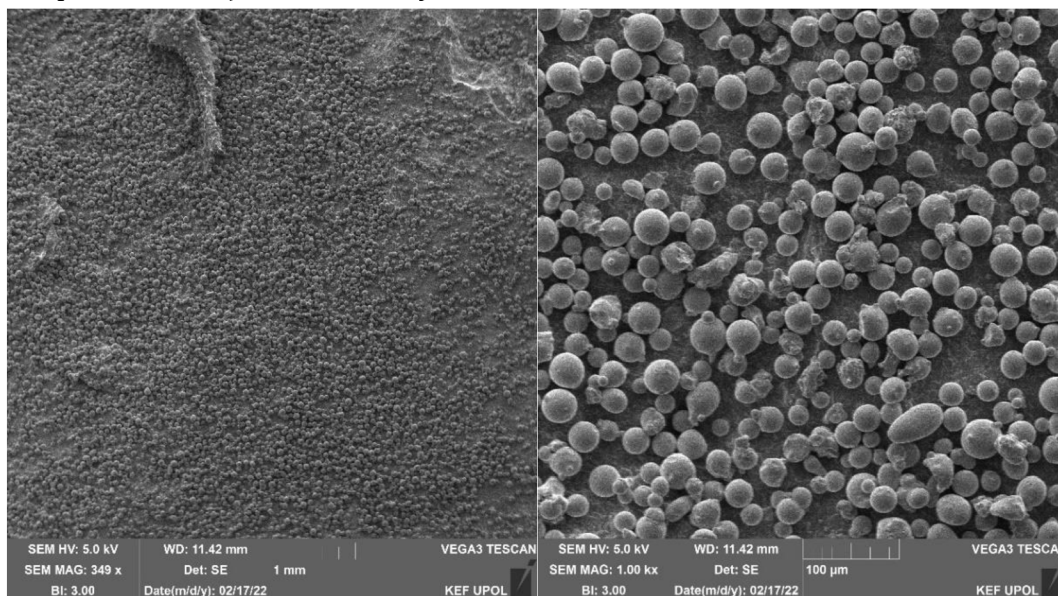
Syntéza uhlíkových nanostruktur v přítomnosti mikroskopických částic práškové oceli CL50WS proběhla při teplotě 950 °C s naváženým množstvím 0,4 g mikročástic a 5 ml injektovaného toluenu. Syntéza byla 6x zopakována, důvodem byla potřeba získu dostatečně velkého množství materiálu využitelného pro realizaci procesu separace mikročástic od dalších struktur. Tento materiál tak dále v textu označujeme jako referenční materiál.



Obr. 20: Porovnání morfologie částic. 1) částice připravené při 900 °C a 4 ml toluenu [1], 2) částice připravené při 1000 °C a 4 ml toluenu [1] a 3) nově připravené částice při 950 °C a 4 ml toluenu (reference).

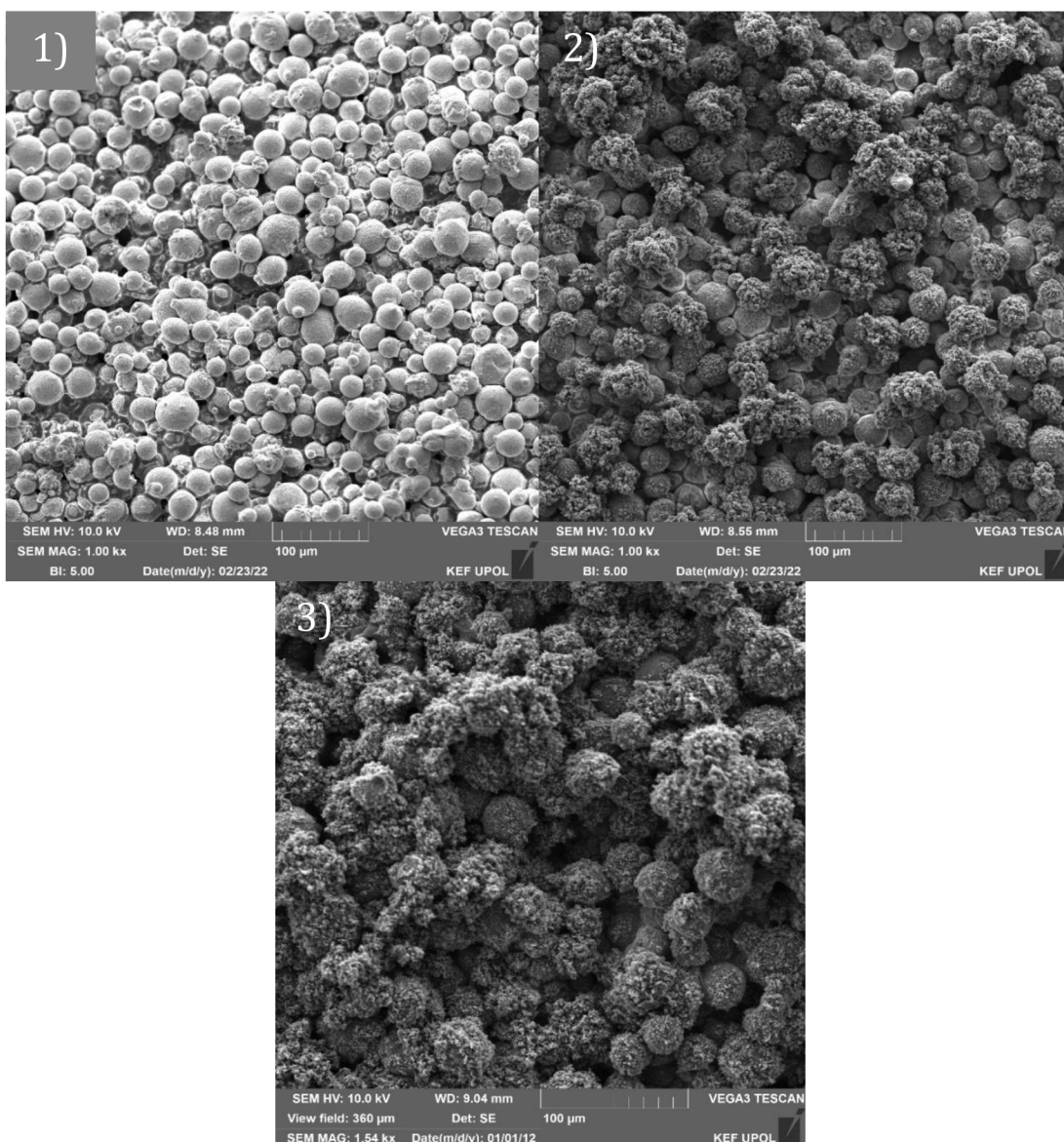
Připravené částice mají velmi podobnou strukturu jako částice připravené v předešlé práci [1]. Jejich porovnání s produkty, které byly připraveny za podobných podmínek, je znázorněno na Obr. 20. V tomto případě se tedy opět jedná o strukturní uskupení ocelové jádro-nanostrukturovaný uhlíkový obal. Na některých mikročásticích byla dobře rozeznatelná struktura tlustších vláken (označených jako primární větvení uhlíkového obalu) a tenčích vláken v zakončení (označených jako sekundární větvení). Tato morfologie je naznačena dále na Obr. 25 – 2.

Původ rozvětvenějších struktur v připraveném materiálu se nám v předešlé práci nepodařilo potvrdit. Podle naší predikce by však povrchové částice měly být více rozvětvené než ty ve spodních vrstvách, a to z důvodu většího přístupu k uhlíkovému prekurzoru. Pro potvrzení této hypotézy jsme zde připravili vzorek s jednou vrstvou mikročástic práškové oceli. K tomu jsme využili žáruvzdorné lepidlo, jehož teplotní stabilita by měla být zaručena do 1400 °C. Lepidlo bylo nanášeno v tenké vrstvě přibližně 50 µm na křemíkovou podložku s plochou 1 cm² a následně bylo zaprášeno částicemi práškové oceli. Po 10–15 min byly přebytečné částice setřepány z povrchu lepidla a připravený vzorek byl ponechán v klidu po dobu 24 h, aby došlo k úplnému vytvrzení lepidla. Lepené částice jsou zobrazeny na Obr. 21.



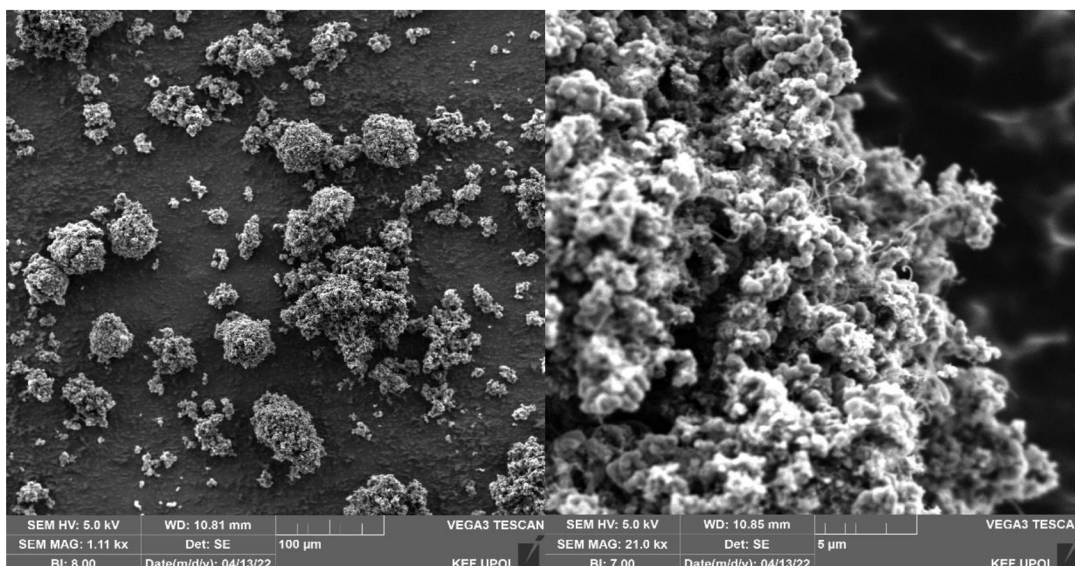
Obr. 21: Lepená prášková ocel CL50WS na Si podložce.

Jelikož jsme předpokládali, že množství použité práškové oceli je menší než u volně navážené práškové oceli referenčního vzorku, snížili jsme také množství injektovaného prekurzoru. Tento krok se však ukázal jako nevhodný, jelikož v případech injekce 2 a 3 ml toluenu nedošlo k plnému pokrytí připravené plochy. Na Obr. 22 jsou znázorněny



Obr. 22: Syntéza s lepenými částicemi s 1) 2 ml, 2) 3 ml a 3) 5 ml toluenu.

připravené částice s 2, 3 a 5 ml toluenu. Ostatní parametry syntézy byly nastaveny stejně jako u referenčního materiálu. Podle uvedených výsledků je zřejmé, že částice práškové oceli na povrchu zřejmě nejsou zdrojem rozvětvených struktur. Na základě těchto informací by tedy mělo docházet k tvorbě rozvětvenějších uhlíkových obalů v některé ze spodních vrstev volně navážené práškové oceli. Zde tedy přichází úvaha, zda při změně rychlosti injektovaného prekurzoru nedojde ke změně tvorby rozvětvenějších struktur v různých vrstvách volně naváženého prášku. Podle předešlých experimentů z [1] však tato úvaha nebyla prokázána. Závislost morfologie finálního produktu na dávkovací rychlosti nebyla prokázána při rychlostech 7,5, 15 ani 30 ml/h. K tvorbě větvených struktur tedy zřejmě dochází za velmi specifických podmínek, ve kterých nemusí hrát roli



Obr. 23: Syntéza s injekcí destilované vody před a po dávce toluenu. Snímek vlevo představuje celkovou morfologii, vpravo je potom přiblížení s místy viditelnými uhlíkovými nanotrubicemi.

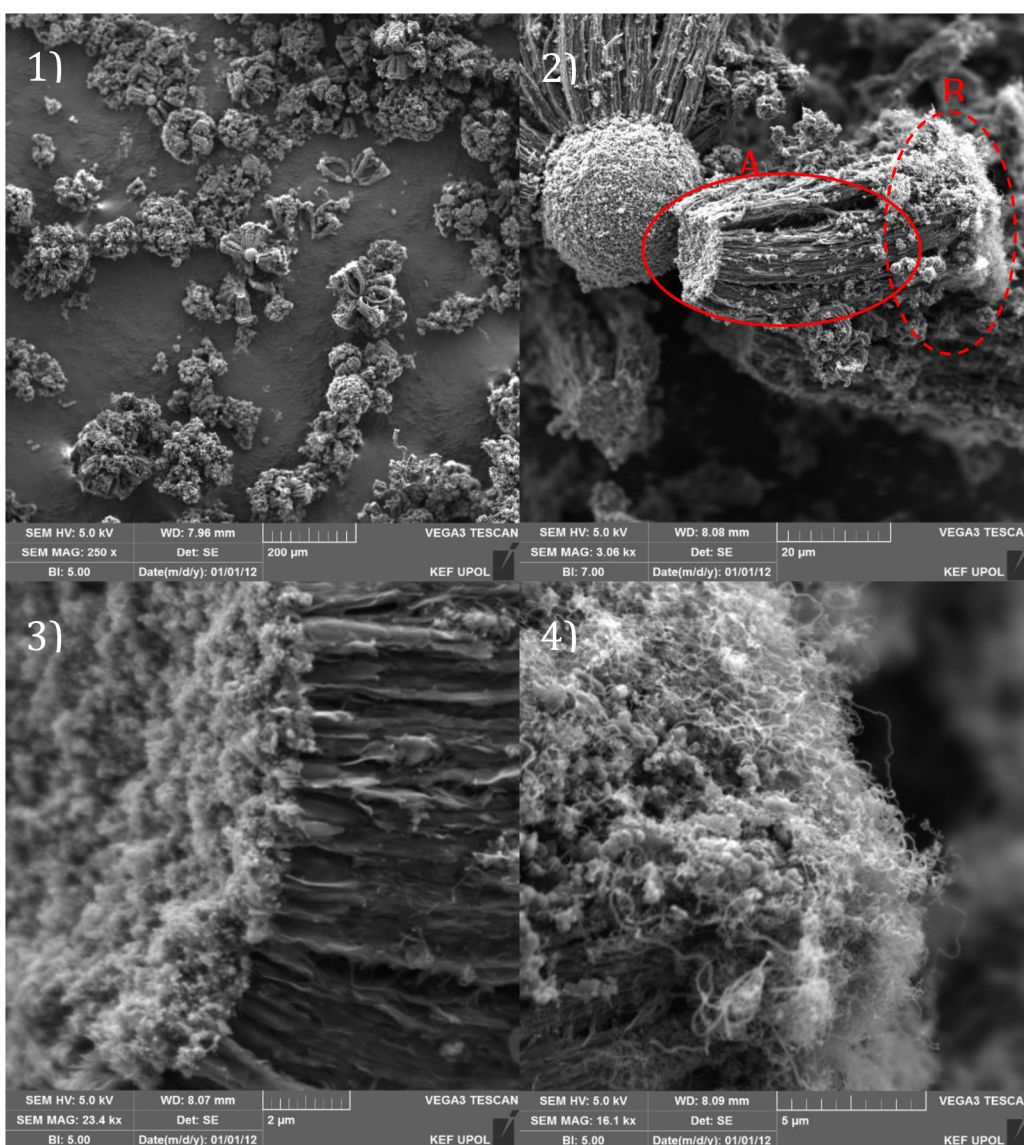
pouze rychlost přísunu prekursoru, ale také pozice jednotlivých částic práškové oceli ve vaničce a teplota v daném místě.

V kapitole 3 jsme se zabývali rešerší různých způsobů přípravy vertikálně orientovaných uhlíkových nanotrubic. Zde bylo poznamenáno využití destilované vody jakožto dalšího vstupu do syntézy, který by měl mít pozitivní vliv na čistotu, a tedy i výtěžnost vláknitých uhlíkových struktur. Právě vliv destilované vody jsme studovali na rostoucích uhlíkových obalech práškové oceli CL50WS. Jeden z rozdílů od syntéz z rešerše je způsob injekce destilované vody. Z důvodu omezeného počtu vstupních otvorů do reakční komory naší experimentální soustavy jsme zvolili následující varianty syntézy: první, kdy destilovaná voda byla injektována před i po injekci toluenu v množství 5 ml



Obr. 24: EDS mapování částice s odděleným uhlíkovým obalem.

a druhá, ve které byla destilovaná voda injektována až po injekci toluenu ve stejném množství. Podle zaznamenaných snímků ze SEM, které jsou zobrazeny na Obr. 23, můžeme konstatovat, že destilovaná voda v prvním případě ještě více omezila rozvětvení struktur. U těchto struktur nebylo identifikováno primární větvení jako u referenčního materiálu, ale pouze sekundární větvení ve formě uhlíkových nanotrubic či nanovláken s velkým obsahem amorfního uhlíku. V druhém případě, kde destilovaná voda byla injektována až po dávce toluenu, byla pozorována stejná morfologie jako u referenčního materiálu. Taktéž se zde objevila doposud nepozorovaná situace, kdy došlo k oddělení uhlíkového obalu od částic práškové oceli. Díky tomu byla zřetelně rozeznatelná celá struktura uhlíkového obalu viz Obr. 25. Na Obr. 25 – 2 je znázorněna situace dříve

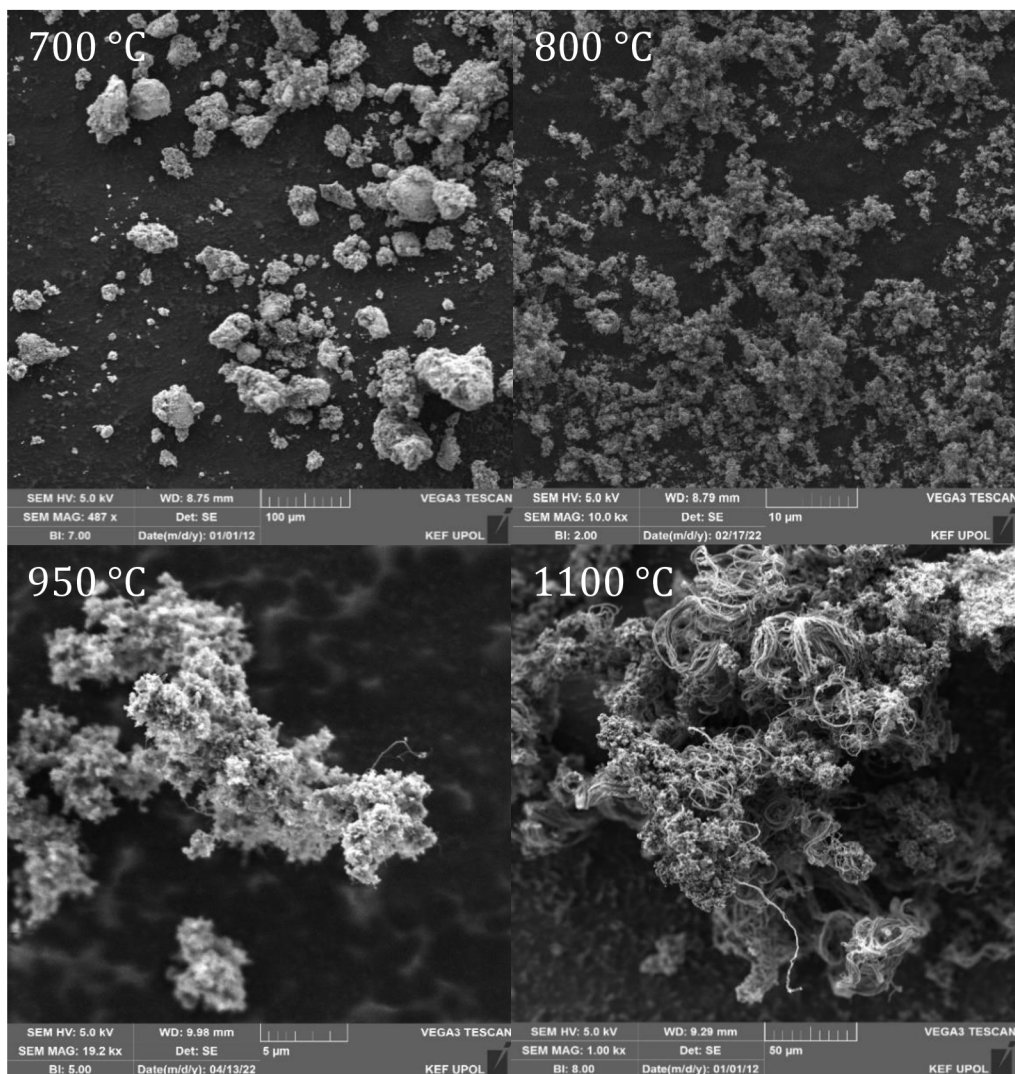


Obr. 25: Syntéza s injekcí destilované vody po dávce toluenu. 1) malé zvětšení, 2) přiblížení na částici s odděleným uhlíkovým obalem, kde A znázorňuje primární a B sekundární větvení uhlíkového obalu, 3) zvětšení na oblast, která byla v kontaktu s ocelovou částicí a 4) přiblížení na oblast sekundárního větvení.

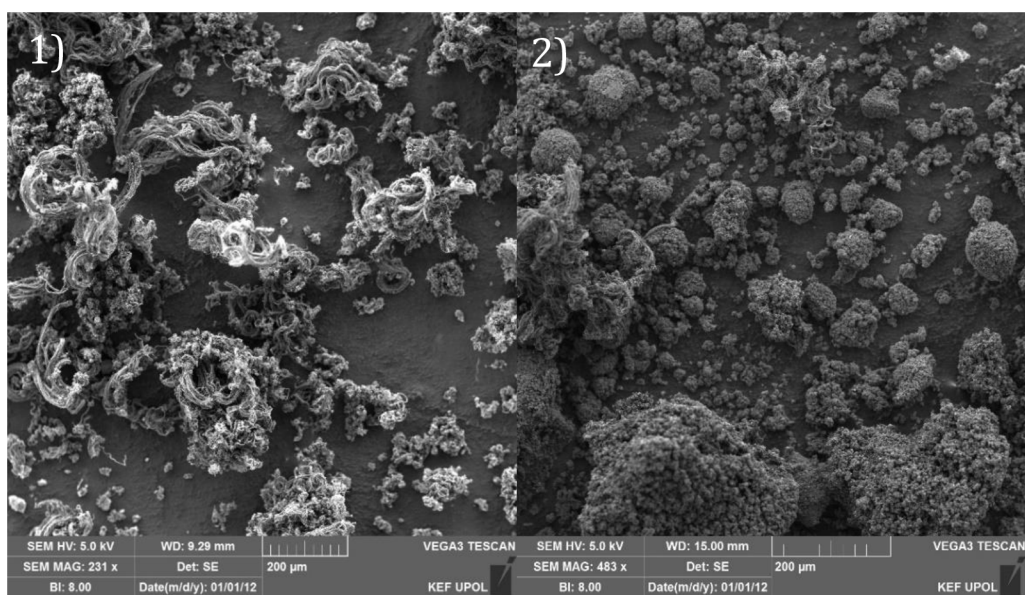
popisovaného primárního a sekundárního větvení uhlíkového obalu. Na Obr. 25 – 3 je pak znázorněna oblast jež byla v kontaktu s ocelovou částicí a Obr. 25 – 4 znázorňující sekundární větvení s uhlíkovými nanotrubicemi. Podle EDS jsme zjistili, že oblast kontaktu s ocelovou částicí obsahuje stopy katalytického materiálu a potvrdili jsme tak i morfologii ocelové jádro-uhlíkový obal. Záznam EDS mapování je znázorněn na Obr. 24. Při těchto syntézách však nebyly zřetelné změny v poměru zastoupených strukturních modifikací uhlíku. Důvodem může být právě způsob, kterým jsme destilovanou vodu přiváděli do systému.

Dalším zkoumaným zástupcem katalytického materiálu byly magnetické železné nanočástice STAR pokryté pasivační oxidickou vrstvou na jejich povrchu. Přestože se jedná o nanočástice, výchozí materiál zřejmě podlehl aglomeraci do mikrometrových částic. Z tohoto důvodu jsme částice při přípravě mírně rozetřeli po keramické vaničce, abychom dosáhli menších celků či menšího počtu velkých aglomerovaných shluků, aniž by došlo k významným fázovým změnám v jejich strukturách. Pro analýzu podmínek syntézy jsme opět využili dva parametry s největším efektem – teplotu a množství prekursoru. Provedli jsme řadu syntéz při teplotách 700, 800, 950 a 1100 °C a dále při 950 °C jsme zkoumali vývoj růstu uhlíkových struktur při dávkování 3, 4 a 5 ml toluenu. Další experimentální podmínky, rychlost dávkování prekursoru, tlak i průtok, byly zachovány podle syntézy referenčního vzorku. Pro každou syntézu bylo využito přibližně 0,1 g nanočástic STAR.

Růst uhlíkových struktur v závislosti na teplotě je zaznamenán na Obr. 26. Podle provedeného měření na SEM můžeme vytvořit závěr, že při teplotách 700, 800 a 950 °C docházelo k tvorbě spíše nespecifických struktur, případně nanostruktur, které byly pod rozlišovací schopnosti použitého mikroskopu. I přes to jsme však dokázali potvrdit přítomnost uhlíkových nanotrubic vyrůstajících ze shluků tak, jak je zaznamenáno na Obr. 26 – 950 °C. U teplot 700 a 800 °C jsme taktéž pozorovali uhlíkové nanotrubice, pro představu objemové struktury jsou zde však ukázány záznamy v menším zvětšení. Dle pozorování je možné vytvořit závěr, že při zvyšování teploty došlo k syntéze většího množství uhlíku. Tento rozdíl byl velmi znatelný mezi vzorky připravenými při 700, 950 a 1100 °C. Hmotnostní zastoupení v tomto případě však není uvedeno, jelikož část rozetřených částic zůstala v keramické vaničce, což významně zkresluje výsledné množství. Při SEM analýze produktu připraveného při 1100 °C jsme pozorovali významně

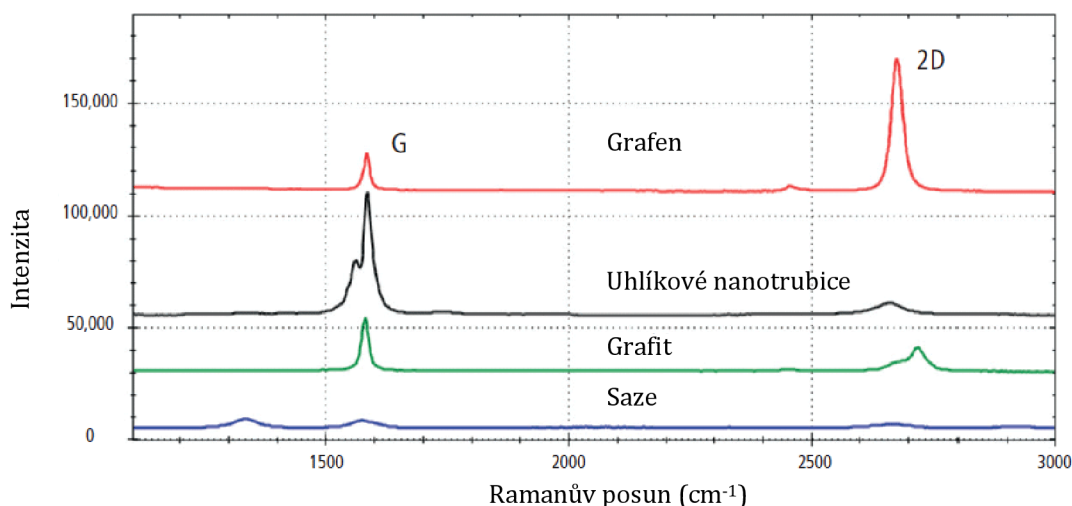


Obr. 26: Syntéza uhlíkových nanostruktur s nanočásticemi STAR při různých teplotách.



Obr. 27: Struktury vzorku připraveného při 1100 °C. 1) uhlíkové struktury mimo vaničku a 2) uhlíkové struktury z vaničky.

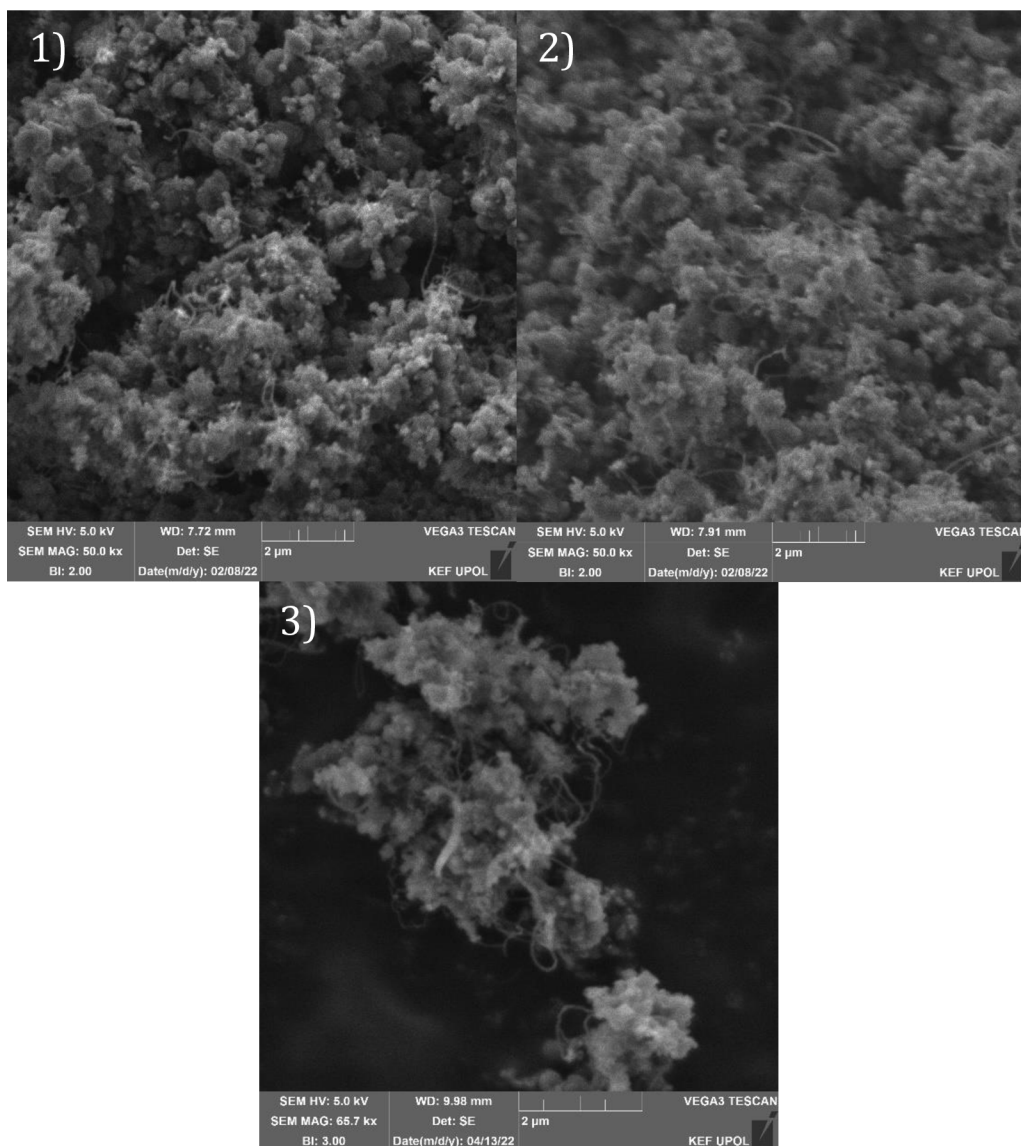
větší množství vláknitých uhlíkových struktur, které byly ve velkém množství rozprostřeny především mimo keramickou vaničku (Obr. 27 – 1). Ve vaničce zůstala pouze určitá část s větším obsahem katalytických částic. Délka těchto struktur dosahovala až k několika stovkám mikrometrů. Šířky měřených vláken se pohybovaly v submikronové oblasti. Nejspíše se tedy mohlo jednat o uhlíková nanovlákná, případně mnohostěnné uhlíkové nanotrubičky. Morfologii vláknitých uhlíkových struktur však nejsme schopni stoprocentně potvrdit bez použití transmisní elektronové mikroskopie. V úvahu přišla například metoda Ramanovy spektroskopie [41] Přestože tato metoda je schopna zaregistrovat jednotlivé uhlíkové modifikace, domníváme se, že při měření vzorku obsahujícího jejich směs dojde ke splynutí informací, které nebude možno rozlišit, a tedy nebude možné tímto způsobem potvrdit přítomnost vybraných modifikací, např. uhlíkových nanovláken. Důvodem je fakt, že uhlíkové nanotrubičky, nanovlákná, vlákná i grafitický uhlík jsou v základu tvořeny podobnou hexagonální strukturou. Situace pro porovnání jednotlivých uhlíkových modifikací Ramanovy spektroskopie je



Obr. 28: Porovnání Ramanova spektra grafenu (červeně), uhlíkových nanotrubic (černě), grafitu (zeleně) a sazí (modře). Převzato z [41] a upraveno.

znázorněna na Obr. 28. Tím pádem nám zde zůstává jediný ukazatel, kterým je tloušťka jednotlivých vláken, která však nemusí být stoprocentně spolehlivá, uvážíme-li případ, kdy uhlíková nanovlákná a mnohostěnné uhlíkové nanotrubičky mohou mít velmi podobné rozměry.

SEM analýza vzorků připravených při různém množství injektovaného prekurzoru a teplotě 950 °C neodhalila změnu struktury v závislosti na použitém množství. Ve všech třech variantách syntézy, při 3, 4 a 5 ml toluenu, došlo k vytvoření struktur obdobných jako



Obr. 29: Syntézy s 1) 3ml, 2) 4ml a 3) 5ml toluenu za použití katalytických nanočástic STAR.

u předchozího rozboru syntéz při 700, 800 a 950 °C. Na Obr. 29 jsou znázorněny struktury syntetizované při různém množství použitého prekurzoru.

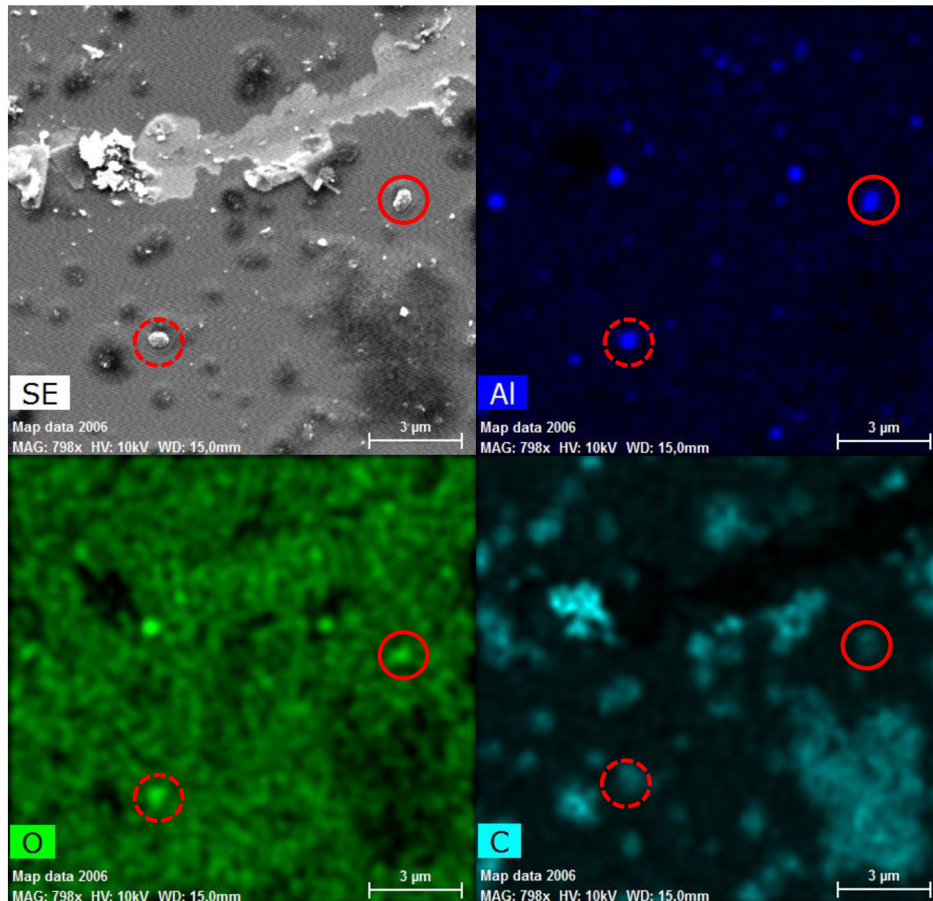
Posledním morfologicky odlišným typem katalyzátoru, na který jsme se v této práci zaměřili, je tenká katalytická vrstva železa na rovné podložce. Podle rozebrané rešerše jsme připravili variantu kombinace vrstev hliníku a železa naprášených na křemíkovou podložku. Spodní naprášená hliníková vrstva hrála roli čistého smáčivého podkladu pro svrchní železnou vrstvu. V přítomnosti hliníkové vrstvy by pak nemělo dojít ke shlukování katalytického materiálu do větších celků. Hliníkové vrstvy byly před naprašováním železa žíhány, aby došlo k vytvoření oxidického hliníku, který je tepelně stabilnější. Teplota tání čistého hliníku se totiž pohybuje okolo 660 °C, zatímco teplota tání oxidu hlinitého se posouvá až ke 2000 °C. Vrstvy železa byly připraveny ve dvou mírně odlišných sadách z důvodu vzniklých problémů při zážehu plazmy v naprašovacím systému. První sada



Obr. 30: Syntéza uhlíkových struktur při 800 °C na 10 nm Fe vrstvě. Červené znázornění označuje hliníkovou částici.

vzorků obsahovala 10nm vrstvu železa s příměsí chromu, druhá sada obsahovala 10nm vrstvu čistého železa. Na naprášených vrstvách jsme následně studovali tvorbu uhlíkových struktur v závislosti na tloušťce podkladové hliníkové vrstvy, která v rozebírané literatuře nebyla často specifikována, a závislosti tvorby uhlíkových struktur na teplotě. Syntézy uhlíkových struktur proběhly za teploty 800, 950 a 1100 °C. Ostatní experimentální podmínky byly nastaveny podle referenčního materiálu s práškovou ocelí.

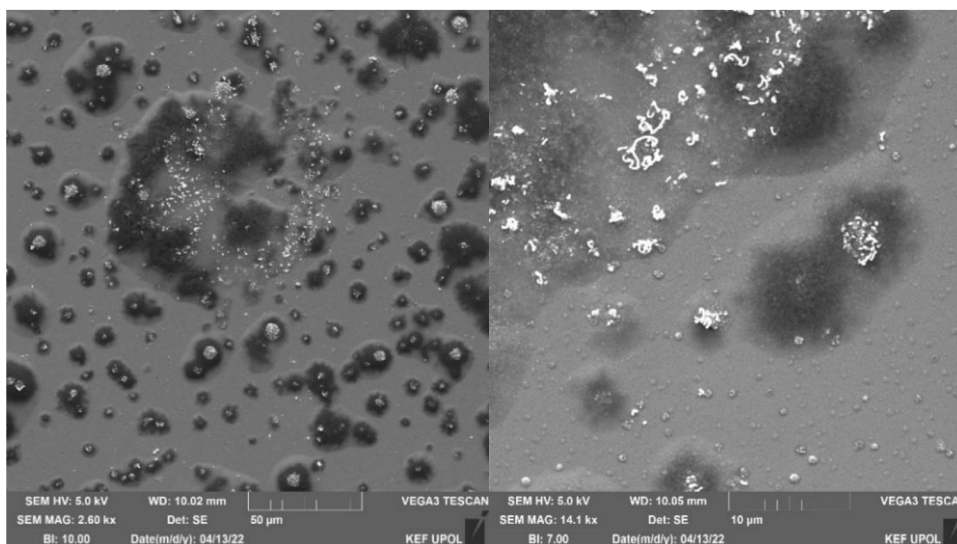
První varianta připravených vzorků s chromovou příměsí byla použita ke studiu teplotní závislosti růstu uhlíkových nanostruktur. Měřením na SEM jsme odhalili přítomnost samostatně oddělených uhlíkových nanotrubic po celé ploše vzorku připraveného při 800 °C. Situace je naznačena na Obr. 30. Rozestupy mezi jednotlivými nanotrubicemi nás přivádí k závěru, že během zahřívání došlo ke shluku železné vrstvy ve větší nanočástice. Pokud bychom vzali v úvahu, že tloušťka nanotrubic má souvislost s průměrem nanočástice, tak by vytvořené nanočástice na tomto vzorku dosahovaly velikostí do 100 nm. Vedle uhlíkových nanotrubic byly taktéž pozorovány větší mikrometrické částice. Podle EDS jsou tyto částice tvořeny kyslíkem, hliníkem a uhlíkem. Na Obr. 31 je znázorněna EDS analýza vzorku ze syntézy při 950 °C, kde se tyto částice taktéž formovaly. Před provedením syntézy ani v jednom ze studovaných vzorků nebyly tyto částice identifikovány. Vezmeme-li tedy v úvahu teplotu tání oxidu hlinitého a čistého hliníku, potom tato částice zřejmě vznikla shlukem atomů čistého hliníku, které během žíhání nezoxidovaly. K následné oxidaci částice dále mohlo dojít během fáze chladnutí



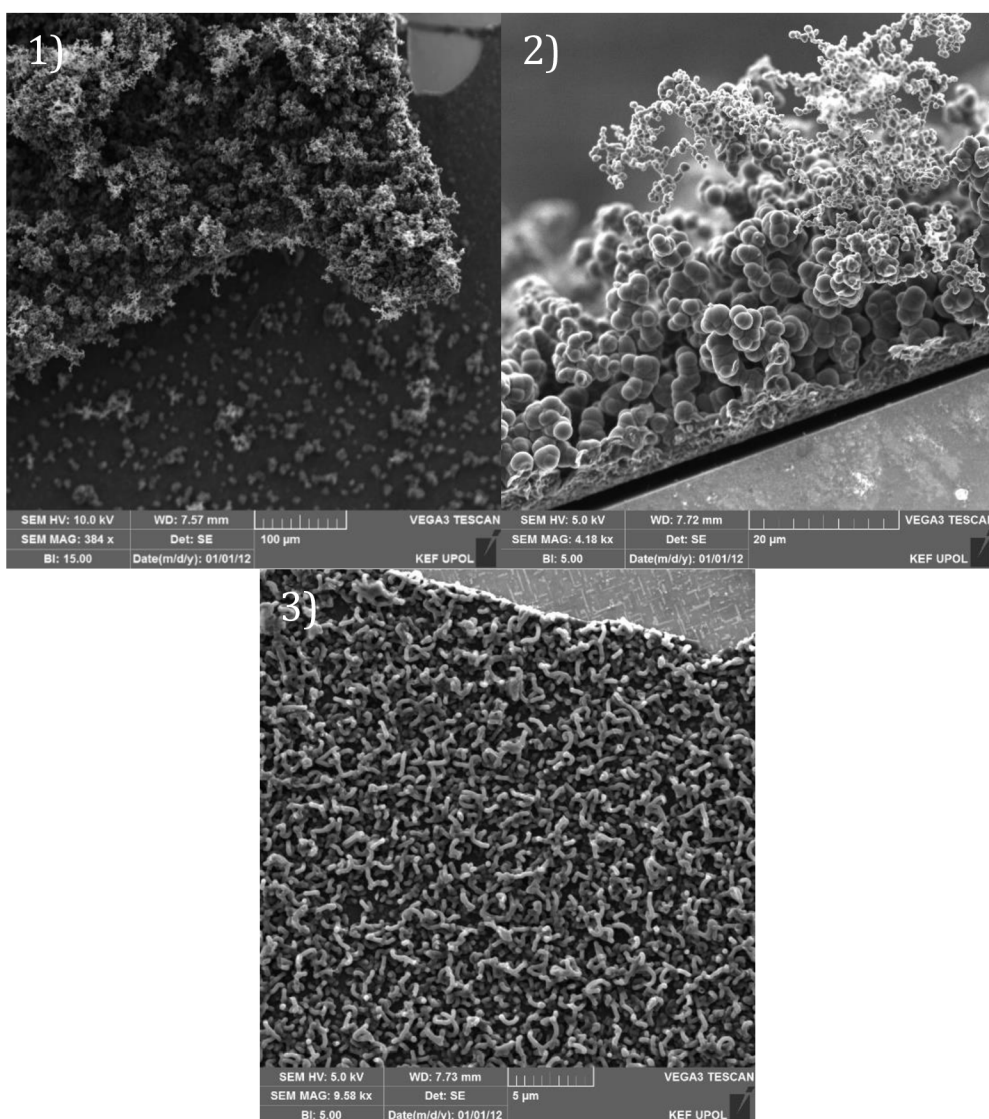
Obr. 31: EDS mapování vzorku syntetizovaného při 950 °C. Červené kroužky značí dvě hliníkové částice s obsahem kyslíku a uhlíku.

pece, případně po vytažení z pece. Při chladnutí je argonová atmosféra aktivně udržována do 750 °C, dále je přístup argonu i výpustný ventil uzavřen. Tlak plynu v reakční komoře začne pozvolna klesat a k vyrovnání tlaku s okolním dojde podle pozorování mezi 500 a 400 °C. V tu chvíli je možné, že se do systému začne dostávat kyslík, který oxiduje tuto hliníkovou částici.

Provedená syntéza při 950 °C se významně odlišovala od předchozího vzorku připraveného při 800 °C. Na tomto vzorku byly pozorovány uhlíkové nanotrubičky pouze ojediněle (Obr. 32). Vzorek se spíše sestával z tmavých nepravidelných oblastí, které jsou podle EDS znázorněného na Obr. 31 tvořeny uhlíkem. Při syntéze uhlíkových struktur za teploty 1100 °C došlo k rozpraskání a zkroucení naprášené vrstvy. S pomocí SEM se nám podařilo potvrdit pouze přítomnost řetízku uhlíkových kuliček, přítomnost uhlíkových nanotrubic se potvrdit nepodařilo. SEM záznam je zobrazen na Obr. 33. Obdobné struktury byly pozorovány u kolegyně Sedláčkové, která se zabývala vznikem uhlíkových fólií na křemenném sklíčku [42]. Jedna ze stran fólie byla taktéž pokryta podobným uskupením. Průměr kuliček řetízku se postupně zmenšuje s rostoucí



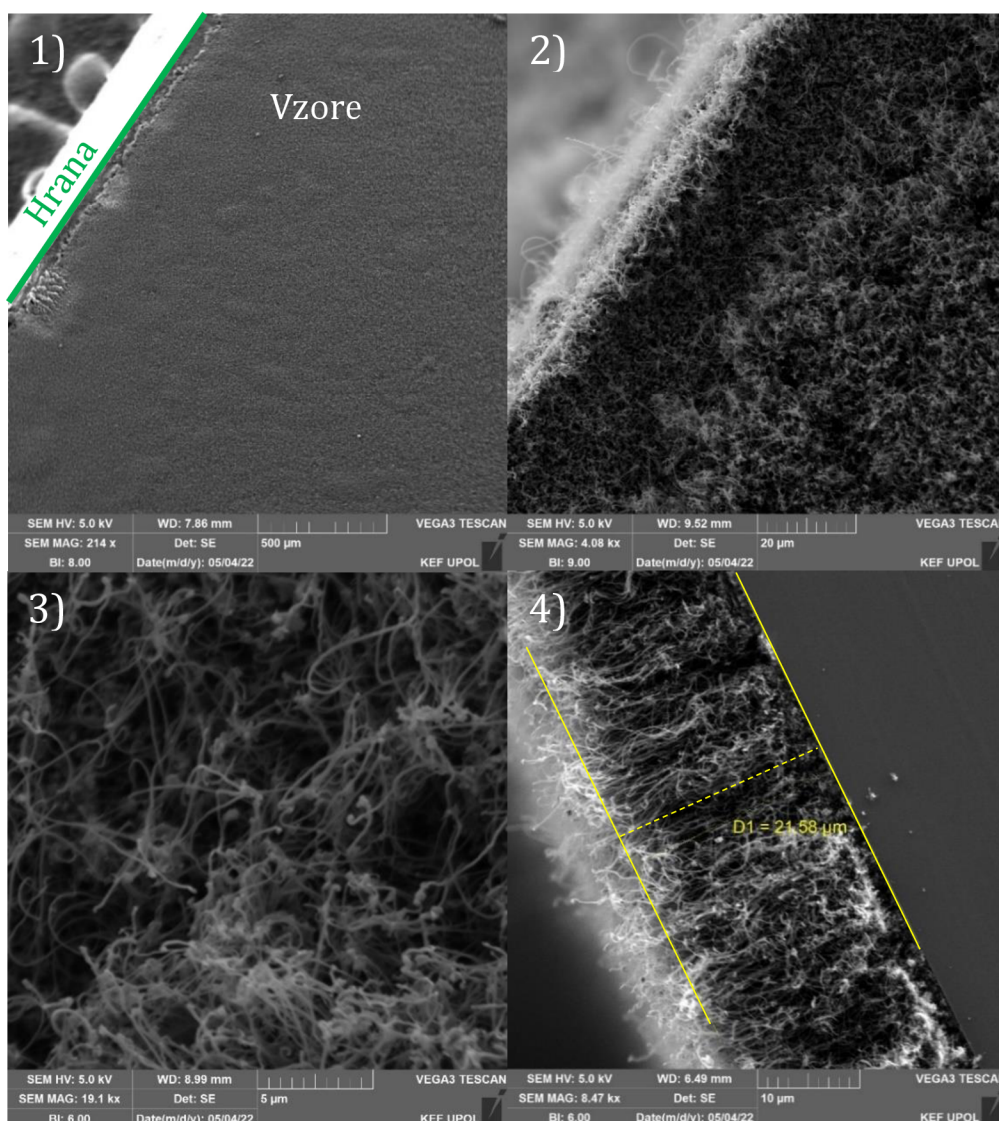
Obr. 32: Syntéza uhlíkových struktur při 950 °C na 10 nm Fe vrstvě.



Obr. 33: Syntéza uhlíkových struktur při 1100 °C na 10 nm Fe vrstvě. 1) Povrch odloupené naprášené vrstvy, 2) cross-section vrstvy a 3) struktury utvořené na Si podložce.

vzdáleností od podkladu, ze kterého vyrůstaly. Dle porovnání s další publikovanou literaturou [43] se nejspíše jedná o částice uhlíkových sazí. Pod zkroucenou vrstvou na křemíkové podložce byly pozorovány ještě další uhlíkové struktury, které jsme kvůli nedostatečnému rozlišení nebyli schopni blíže identifikovat (Obr. 33 – 3). Domníváme se, že v případě přítomnosti zbytku naprášené katalytické vrstvy pod těmito strukturami se bude jednat o krátké uhlíkové nanotrubičky s průměrem okolo 300 nm.

Při studiu tloušťky podkladové hliníkové vrstvy, která probíhala při 950 °C, jsme pozorovali výrazně odlišné výsledky v porovnání s teplotní analýzou. Ve všech třech případech, pro tloušťky 10, 20 a 30 nm, jsme pozorovali syntézu vertikálně orientovaných uhlíkových nanotrubic (Obr. 34) s průměrnou tloušťkou okolo 200 nm a délkou 20 μm,



Obr. 34: Vzorek připravených vertikálně orientovaných uhlíkových nanotrubic na tenké vrstvě. 1) pohled v malém zvětšení, 2) pohled v přiblížení, 3) uhlíkové nanotrubičky shora a 4) cross-section uprostřed vzorku.

kteřé by mohly být porovnatelné se strukturami z rešeršních publikací [23-30]. Vliv tlouštky hliníkové vrstvy v tomto případě nebyl pozorován.

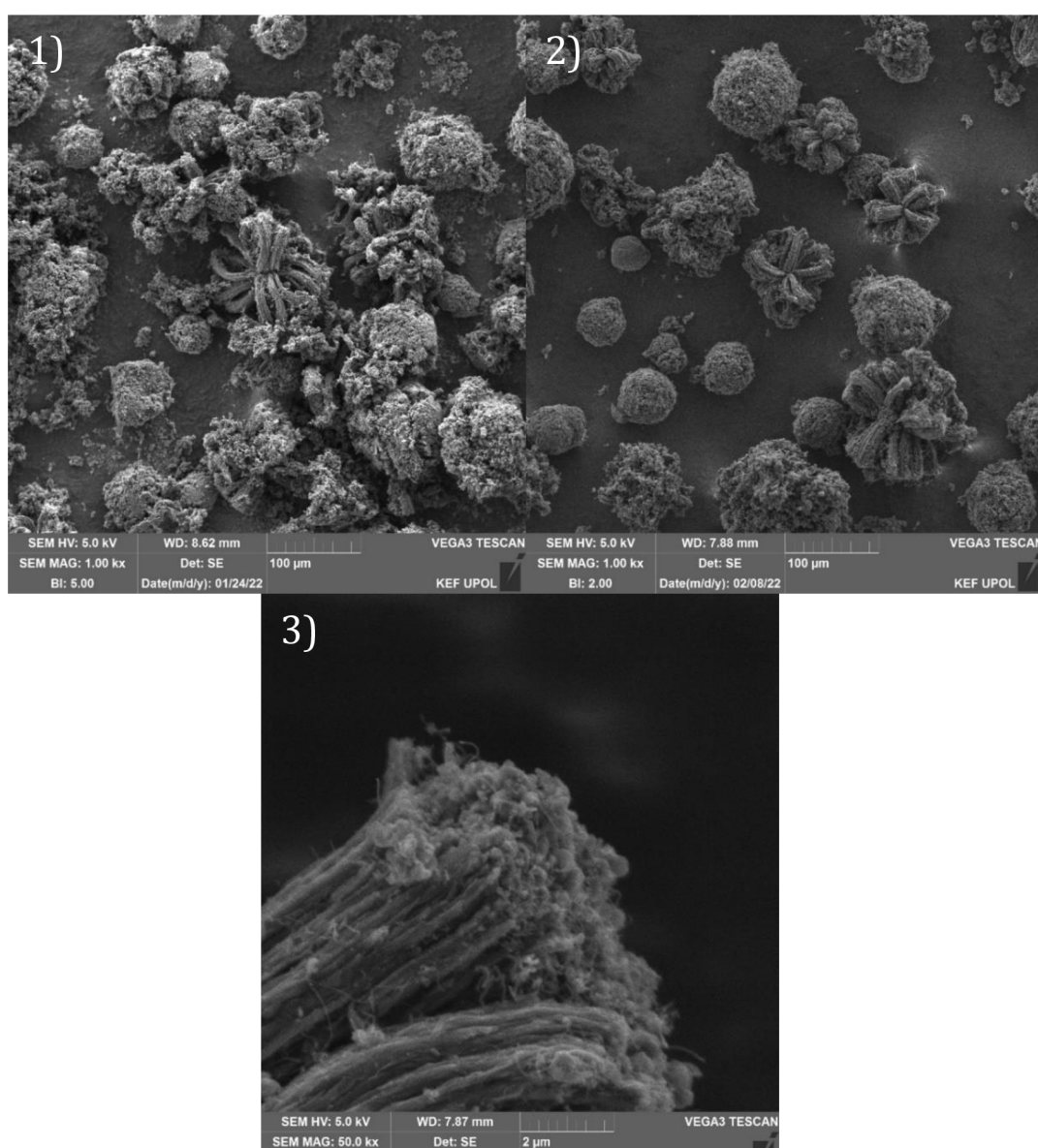
Tímto jsme tedy dokázali, že je možné připravit obdobné struktury i při našich experimentálních podmínkách. Důvod tak významného rozdílu mezi sadou teplotní analýzy a analýzy hliníkové vrstvy přisuzujeme stupni oxidace povrchu katalytického kovu. Naprášené vrstvy železa pro teplotní analýzu byly totiž ponechány přibližně po dobu 60 h na vzduchu před zahájením syntézy, přičemž došlo k významné oxidaci povrchu. Při studiu podkladové hliníkové tlouštky byly vzorky použity ihned po naprášení katalytické železné vrstvy.

Na rozdíl od literatury [23-30] jsme v naší metodice nevyužili přísunu plynného vodíku, který byl použit jako doprovodný reduktant oxidů katalytických kovů. To nás přivádí k závěru, že množství uvolněného vodíku při rozkladu toluenu není dostatečné k redukci dlouhodobě zoxidovaných katalytických povrchů. Podíváme-li se na předešlé struktury s využitými nanočásticemi STAR, je možné, že právě přítomnost pasivační oxidické vrstvy na povrchu nanočástic je příčinou tvorby spíše nespecifických uhlíkových struktur. Tyto struktury následně obklopují nanočástice a zabraňují růstu uhlíkových nanovláken a nanotrubic.

7.2 Studium plochy povrchu

Zde jsme se zaměřili na studium separovaných mikročástic od amorfních struktur uhlíku v jejich okolí a dále na měření sorpce plynu u produktu syntézy připraveného při 1100 °C s nanočásticemi STAR.

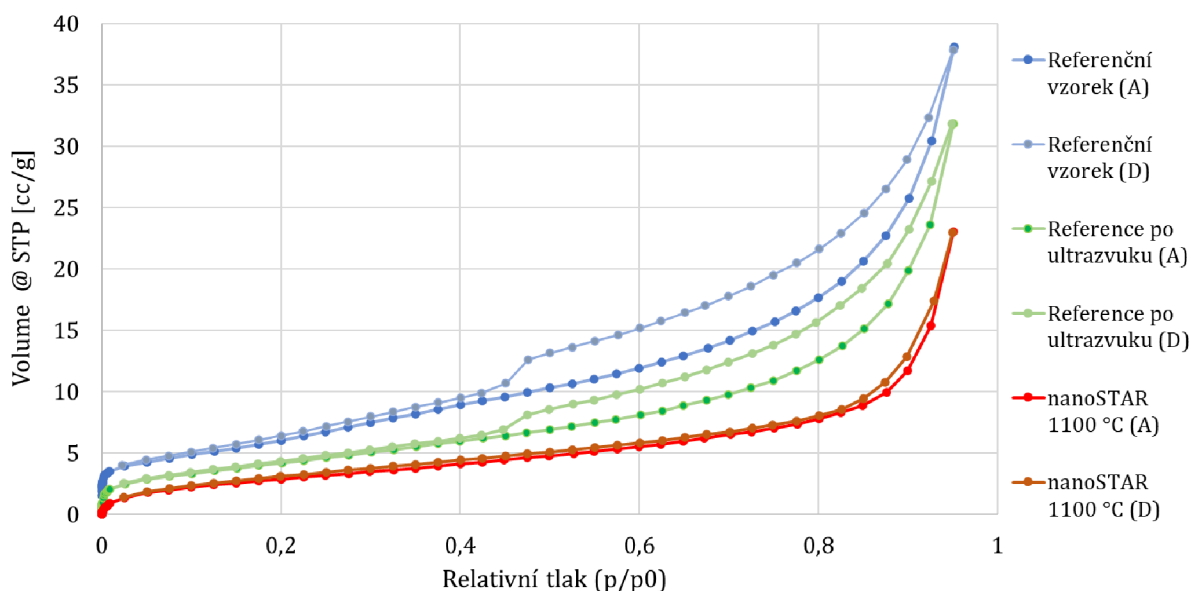
Po provedené separaci bylo pomocí SEM potvrzeno, že došlo k uvolnění velkého množství nespecifických uhlíkových struktur, které byly přichyceny v okolí mikročástic. Taktéž jsme pozorovali úbytek uhlíkových nanotrubic v sekundárním větvení uhlíkového obalu. Záznam ze SEM je znázorněn na Obr. 35. Pomocí adsorpce plynu s následnou BET analýzou jsme zjistili, že specifická plocha povrchu referenčního vzorku dosahuje



Obr. 35: Porovnání mikročástic před a po provedené separaci. 1) znázorňuje mikročástice před separací, 2) znázorňuje mikročástice po separaci a 3) znázorňuje zakončení primárního větvení ochuzené o sekundární větvení.

24,51 m²/g a konstanta C nabývá hodnoty 25,47. Pomocí vzorce (10) a celkových hodnot⁹ z Tab. 2 by specifická plocha povrchu vztažená pouze na uhlíkový obal měla činit 36,11 m²/g, což je zhruba o třetinu vyšší hodnota.

Specifická plocha povrchu referenčního vzorku po provedené separaci se snížila na 16,62 m²/g a konstanta C nabývala hodnoty 29,49. Důvod poklesu specifické plochy



Obr. 36: Porovnání naměřených sorpčních izoterm.

povrchu souvisí se separací nespecifických struktur uhlíku a slabě vázaných uhlíkových nanotubic, které zřejmě zvyšovaly plochu povrchu. Zbylé mikročástice jsou tvořeny spíše dlouhými agregovanými vlákny, které pomocí provedeného ultrazvukového čištění není možné dále rozdělit. Naměřené adsorpční izotermy jsou zaznamenány na Obr. 36, kde část izotermy v tmavší barvě označuje adsorpci (A) a ve světlejší barvě následnou desorpci (D) adsorbátu. Z jejich tvaru bychom mohli usoudit, že se jedná o typ izotermy s hysterezní smyčkou v přechodu H3 a H4 dle klasifikace IUPAC. Tento typ hysterezní smyčky je specifický pro agregované ploché částice či škvírové póry v mezoporézní oblasti.

Pro porovnání byl přidán vzorek uhlíkových struktur připravený v přítomnosti nanočástic STAR při teplotě 1100 °C. Jedná se o část vzorku, která byla seskupena z nerezové trubice reaktoru. Tento vzorek byl vybrán, jelikož se podle měření SEM nejvíce blížil ke struktuře uhlíkového obalu referenčních mikročástic. Výsledná specifická plocha

⁹ Referenční vzorek byl vytvořen spojením šesti provedených syntéz, proto byly do vzorce dosazeny celkové hmotnosti.

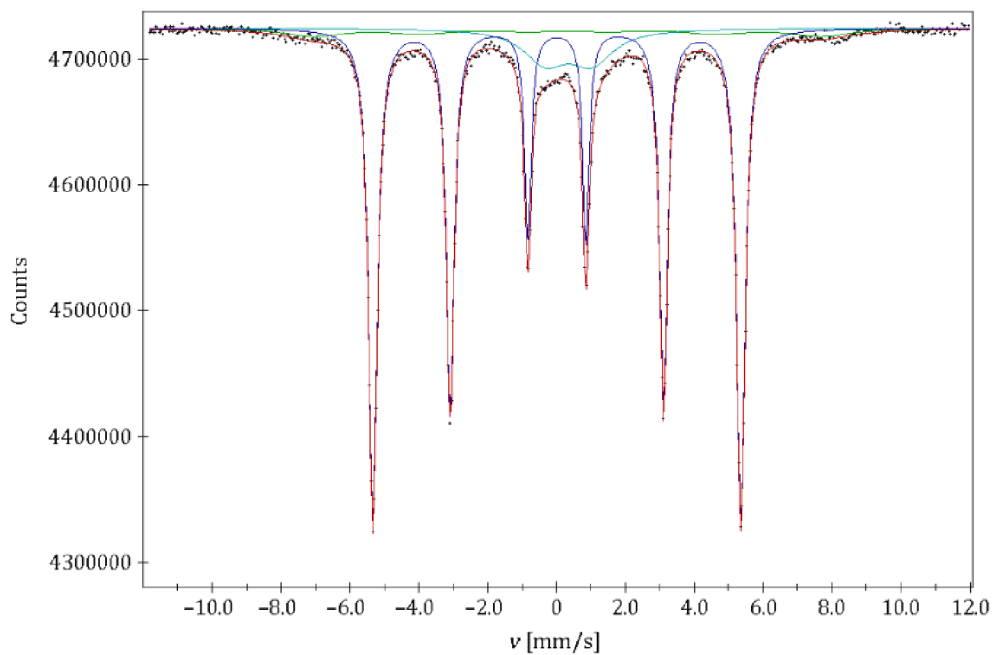
povrchu byla však stanovena na 11,55 m²/g a konstanta C nabývala hodnoty 26,28. Tvar izotermy je potom možné přirovnat k izotermě typu II dle klasifikace IUPAC, která je typická pro neporézní vzorky. Porovnání výsledků sorpce plynu a záznamů ze SEM nás přivádí k závěru, že dlouhá uhlíková vlákna jsou tvořena neporézní strukturou. Výsledné hodnoty specifické plochy povrchu jsou pak oproti využívaným sorpčním materiálům velmi nízké.

Tabulka 2: Záznam navážených hmotností práškové oceli, připravených částic a dopočítaná hodnota uhlíkového obalu.

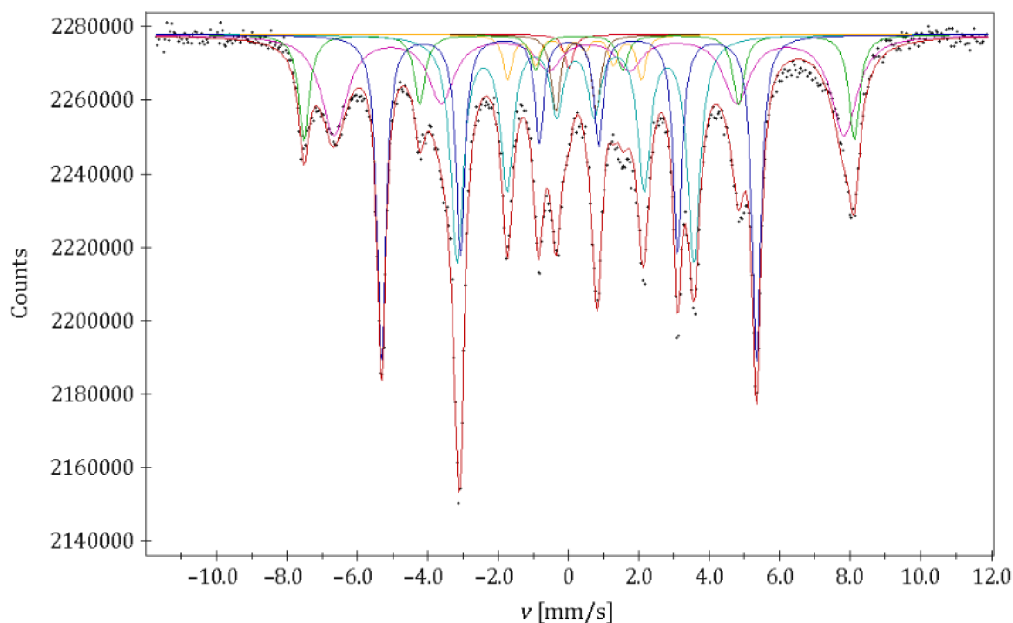
Číslo experimentu	Hmotnost práškové oceli [g]	Hmotnost připravených částic [g]	Hmotnost uhlíkového obalu [g]
1	0,413	1,305	0,892
2	0,416	1,238	0,822
3	0,408	1,263	0,855
4	0,419	1,305	0,885
5	0,407	1,267	0,860
6	0,408	1,312	0,904
Celkem	2,472	7,690	5,219

7.3 Analýza fázového složení katalytického materiálu

V této kapitole se zaměříme na rozbor fázových transformací použitých nanočástic STAR, které byly analyzovány Mössbauerovou spektroskopií a rentgenovou difrakcí. Na Obr. 37 je znázorněno Mössbauerovo spektrum původních nanočástic STAR a dále na Obr. 38–42 jsou potom znázorněna Mössbauerova spektra produktů provedených syntéz při 700, 800, 950 a 1100 °C.



Obr. 37: Mössbauerovo spektrum původních nanočástic STAR.

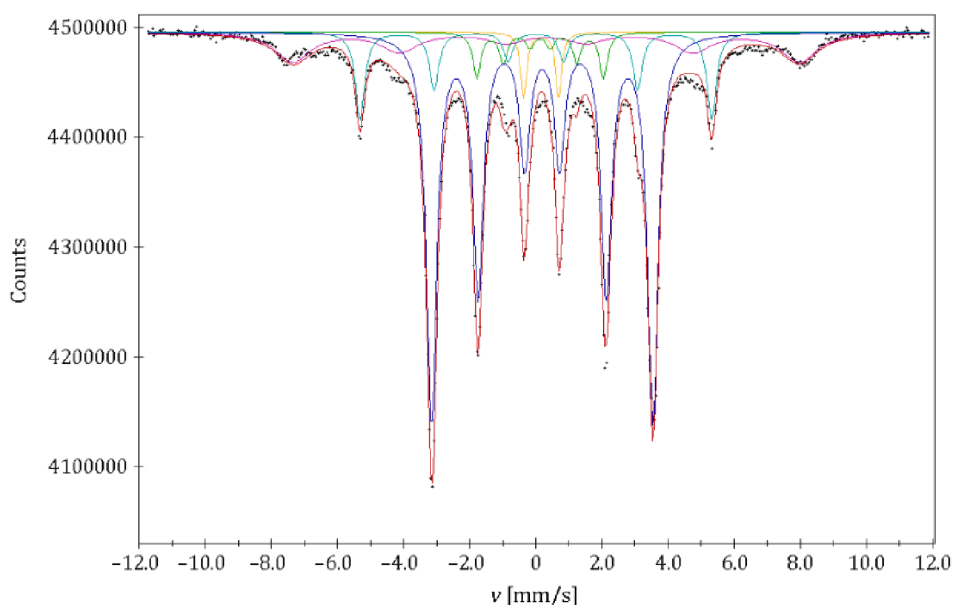


Obr. 38: Mössbauerovo spektrum produktu připraveného při 700 °C.

Původní materiál byl identifikován pomocí dvou sextetů s distribucí magnetických polí 33,2 a 45,8 T, které by měly zastávat fázi α -Fe a fázi blízkou magnetitu Fe_3O_4 . Doplnující fáze s isomerním posunem 0,34 mm/s a kvadrupólovým štěpením 1,35 mm/s nebyla přesně identifikována, avšak domníváme se, že se jedná o přechodnou fázi mezi α -Fe a oxidem Fe.

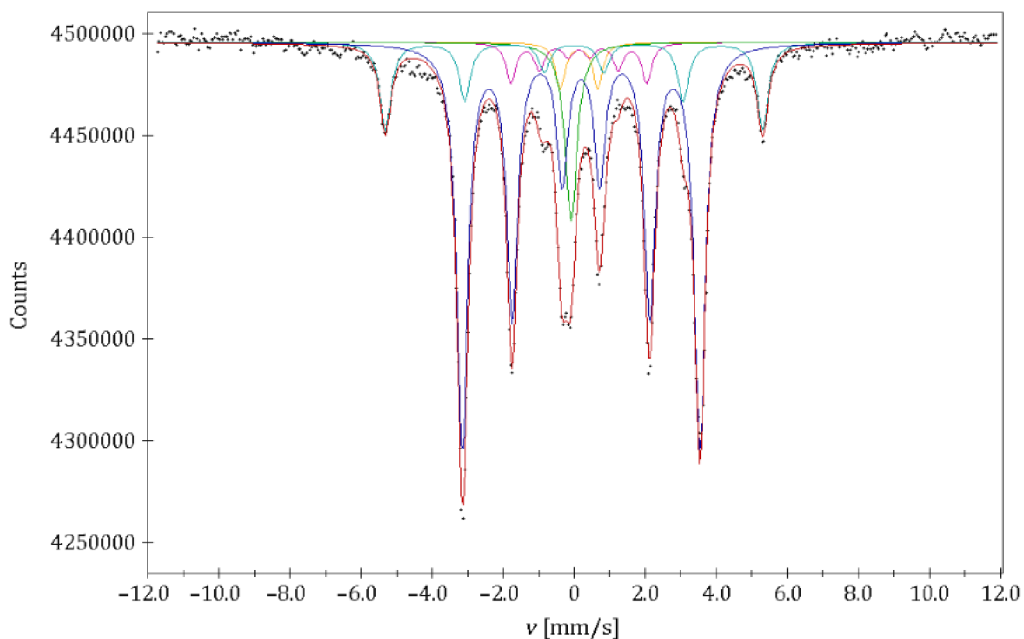
Mössbauerovo spektrum produktu připraveného při 700 °C (Obr. 38) je významně složitější. V tomto spektru jsme identifikovali dvě karbidické fáze Fe_2C a Fe_3C , fázi α -Fe a dvě fáze magnetitu – tetragonální pozici magnetit Fe_3O_4 (T) a ortogonální pozici magnetit Fe_3O_4 (O). Vyjmenované fáze tvoří asi 95 % původních nanočástic. Zbýlých 5 % zastává austenitická fáze γ -Fe a zřejmě další karbidická fáze s distribucí magnetických polí 11,8 T, která byla identifikována při syntézách o teplotách 800 a 950 °C.

Na Obr. 39 je znázorněno Mössbauerovo spektrum vzorku připraveného při 800 °C. Podle získaných informací došlo k redukci magnetitu na 16 %, původní fáze α -Fe na necelých 14 % a k významnému nárůstu podílu karbidických fází, které celkově přesahují 70 %. Hlavním zástupcem karbidické fáze je Fe_3C .



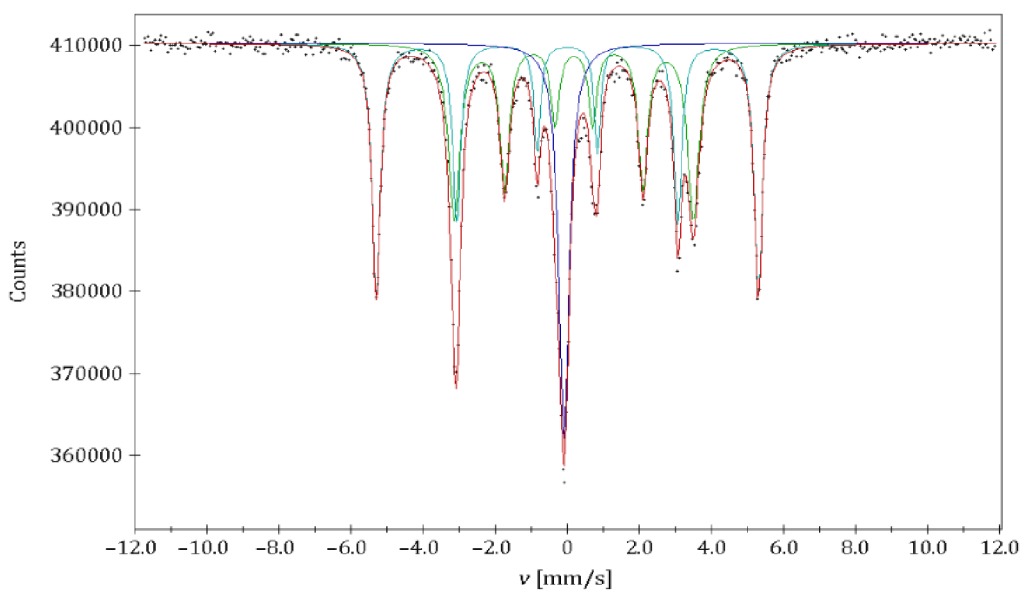
Obr. 39: Mössbauerovo spektrum produktu připraveného při 800 °C.

Ze vzorku připraveného při teplotě 950 °C (Obr. 40) bylo zjištěno zastoupení karbidických fází přesahující 75 %, kde většinu opět tvoří fáze Fe_3C . Při této syntéze již došlo k úplné redukci magnetitu. Potvrzena zde byla přítomnost původní fáze α -Fe v 15 %. Zbýlá procenta pak zastává austenitická fáze γ -Fe.



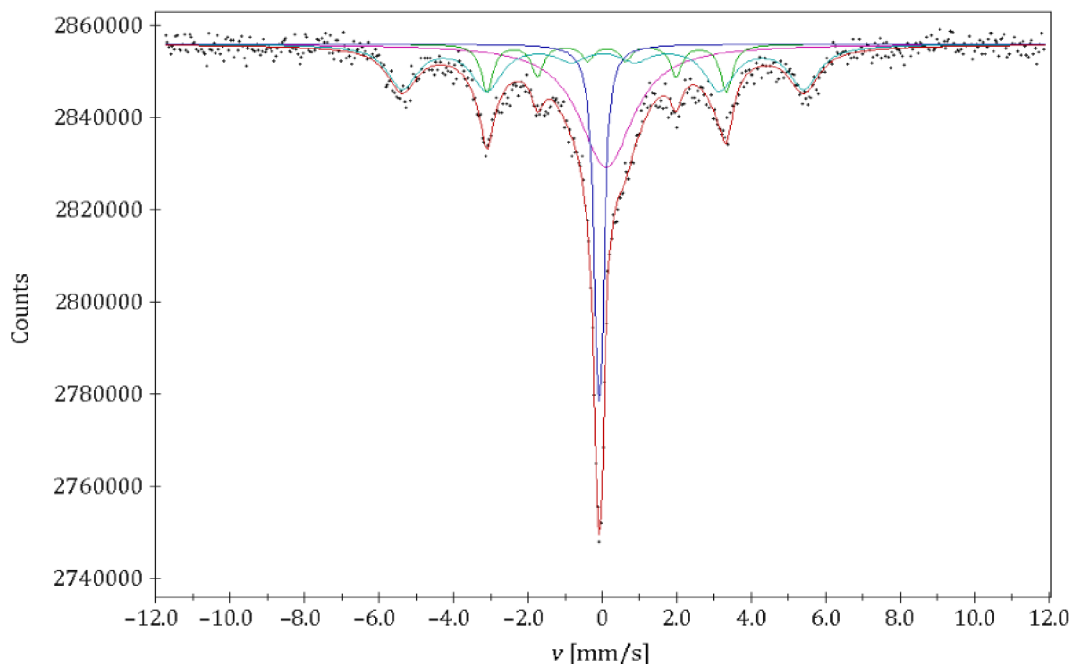
Obr. 40: Mössbauerovo spektrum produktu připraveného při 950 °C.

Jelikož v případě vzorku syntetizovaného při 1100 °C došlo k odvátí vyrůstajících uhlíkových struktur do nerezové trubky, byla naměřena dvě Mössbauerova spektra. Jedno spektrum analyzuje fáze produktu pozůstalého v keramické vaničce (Obr. 41) a druhé spektrum analyzuje získané uhlíkové struktury z nerezové trubice reakční komory (Obr. 42). V prvním spektru jsme identifikovali tři fáze – austenitickou fázi γ -Fe v zastoupení 19,79 %, fázi α -Fe v zastoupení 41,28 % a karbidickou fázi Fe_3C se zastoupením 38,93 %. V případě druhého vzorku z nerezové trubice reakční komory bylo

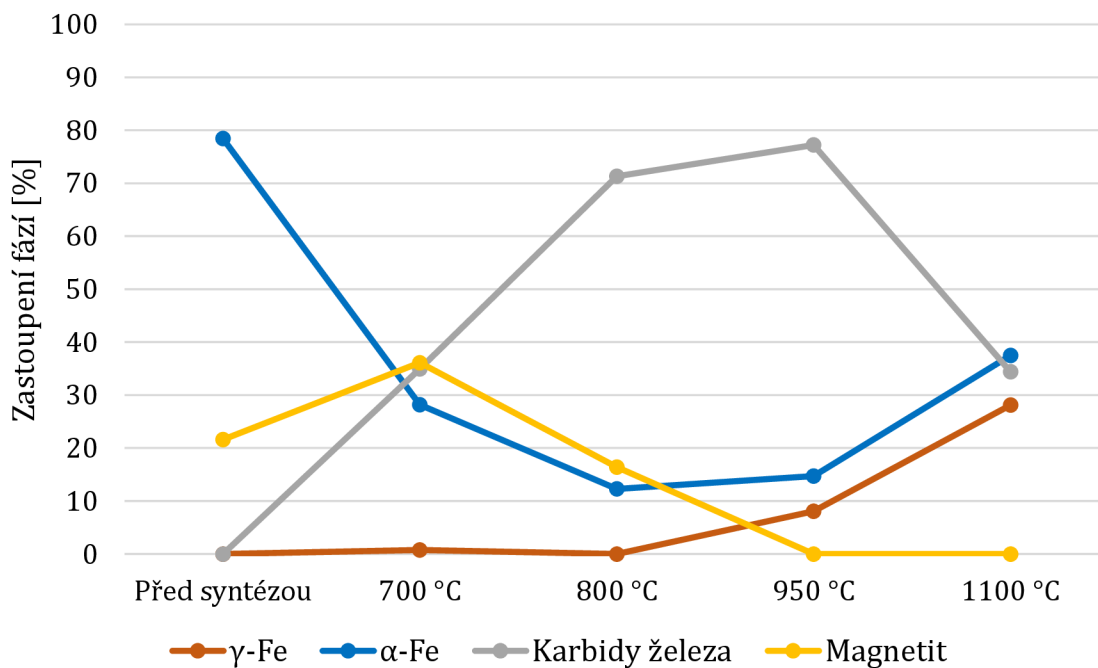


Obr. 41: Mössbauerovo spektrum produktu připraveného při 1100 °C – část z keramické vaničky.

spektrum popsáno pomocí čtyř subspekter. První singletní subspektrum se šířkou čáry 0,25 mm/s odpovídá γ -Fe v zastoupení 17,71 %. Druhé singletní subspektrum se šířkou čáry 1,76 mm/s odpovídá karbidické fázi ve struktuře γ -Fe (označeno jako γ -Fe_xC_y) v zastoupení 36,45 %. Zbylá subspektra s magnetickým štěpením odpovídají fázím α -Fe a Fe₃C. α -Fe je zastoupena 33,64 % a karbidická fáze Fe₃C je zastoupena 12,2 %.



Obr. 42: Mössbauerovo spektrum produktu připraveného při 1100 °C – část z reakční komory.



Obr. 43: Zjednodušené zastoupení fází sloučenin železa v připravených vzorcích

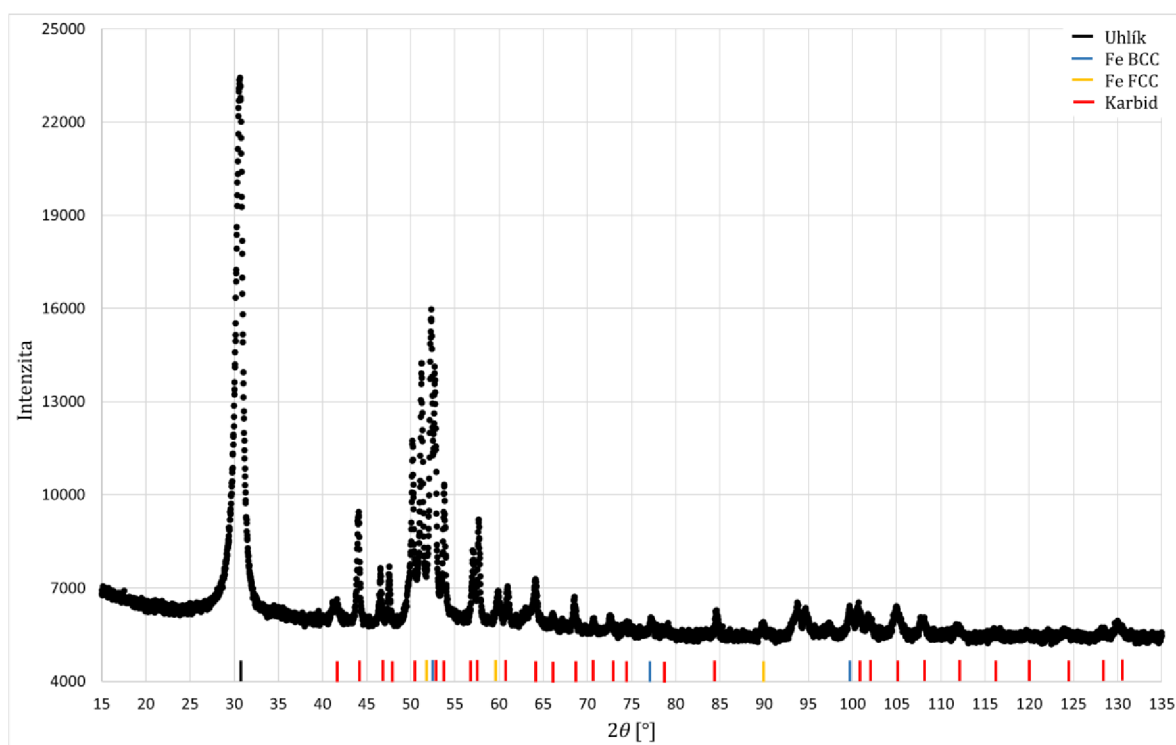
Informace získané z naměřených a vyhodnocených dat Mössbauerovy spektroskopie jsou zaznamenány v Tab. 3. Na Obr. 43 je pro přehlednost a shrnutí znázorněno zjednodušené fázové zastoupení železných sloučenin při jednotlivých syntézách. Vzorek 1100 °C je zde vyobrazen ve sloučení obou měřených spekter. Na tomto grafu je vidět významný pokles oxidických fází železa při zvyšující se teplotě syntézy. Při teplotách vyšších než 950 °C se v materiálu již nenachází oxidická fáze Fe. Předpokládáme, že zvýšení oxidické fáze magnetitu po syntéze při 700 °C souvisí se strukturálními změnami v nanočásticích. Vzorky připravené při 800 a 950 °C vykazují dominantní zastoupení karbidů železa, které poklesnou při 1100 °C. Pokles přítomnosti

Tabulka 3: Souhrn hodnot z měření Mössbauerovy spektroskopie. B představuje magnetické pole, IS isomerní posun, QC kvadrupolové štěpení a LW šířku čáry. Nejistoty měření jsou pro zastoupení fází $\pm 2\%$, pro B ± 1 T, pro IS, QC a LW $\pm 0,02$ mm/s. * označuje fixované hodnoty, ** označuje predikovanou fázi.

Vzorek	Subspektrum	Fáze	Zastoupení fází [%]	B [T]	IS [mm/s]	QC [mm/s]	LW [mm/s]
Před syntézou	Doublet	Fe _x O _y **	12,86	-	0,34	1,35	1,53
	Sextet (1)	α-Fe	78,43	33,17	0,00	-	0,26
	Sextet (2)	Fe ₃ O ₄ (T)**	8,71	45,79	0,31*	-	2,10
Syntéza při 700 °C	Singlet	γ-Fe	0,73	-	0,00	-	0,30*
	Doublet	ε-Fe ₂ C	3,28	-	0,20	1,15	0,30*
	Sextet (1)	α-Fe	28,18	33,1	0,00	-	0,30
	Sextet (2)	Fe ₃ C	27,83	20,9	0,20	-	0,43
	Sextet (3)	Fe ₃ O ₄ (T)	11,03	48,5	0,29	-	0,37
	Sextet (4)	Fe ₃ O ₄ (O)	25,10	45,0	0,57	-	0,88
Syntéza při 800 °C	Sextet (5)	Fe _x C _y **	3,84	11,8	0,16	-	0,30*
	Doublet	ε-Fe ₂ C	3,05	-	0,16	1,06	0,22
	Sextet (1)	α-Fe	12,28	33,0	0,00	-	0,33
	Sextet (2)	Fe ₃ C	62,79	20,8	0,19	-	0,38
	Sextet (3)	Fe ₃ O ₄ (T)	16,40	47,6	0,31	-	1,33
Syntéza při 950 °C	Sextet (4)	Fe _x C _y **	5,48	11,9	0,13	-	0,29
	Singlet	γ-Fe	8,07	-	-0,09	-	0,40
	Doublet	ε-Fe ₂ C	3,33	-	0,13	1,05	0,32*
	Sextet (1)	α-Fe	14,70	33,0	0,00	-	0,73
	Sextet (2)	Fe ₃ C	68,03	20,8	0,19	-	0,38
Syntéza při 1100 °C z keramické vaničky	Sextet (3)	Fe _x C _y **	5,87	11,9	0,13	-	0,33
	Singlet	γ-Fe	19,79	-	-0,09	-	0,34
	Sextet (1)	α-Fe	41,28	32,9	0,00	-	0,25
Syntéza při 1100 °C z reaktoru	Sextet (2)	Fe ₃ C	38,93	20,6	0,18	-	0,32
	Singlet	γ-Fe	17,71	-	-0,08	-	0,25
	Singlet	γ-Fe _x C _y	36,45	-	0,11	-	1,76
	Sextet (1)	α-Fe	33,64	33,5	0,02	-	0,98
	Sextet (2)	Fe ₃ C	12,2	19,99	0,12	-	0,38*

karbidů při 1100 °C zřejmě souvisí s vyšším formováním uhlíkových vláken, které je oproti předchozím vzorkům významně nižší. Při zvyšování teploty taktéž dochází ke zvyšování zastoupení austenitické fáze, která má nejvyšší zastoupení při 1100 °C.

Přítomnost karbidické fáze Fe_3C jsme zjistili pomocí difrakčního záznamu ze vzorku připraveného při 950 °C s nanočásticemi STAR. Tento difrakční záznam je zobrazen na Obr. 44. Ze záznamu jsme identifikovali čtyři hlavní fáze – uhlík, železo ve struktuře BCC (středově centrovaná kubická mřížka) a FCC (plošně centrovaná kubická mřížka) a Fe_3C (orthorombická mřížka). Uhlík je v difrakčním záznamu znázorněn velkým difrakčním maximem na pozici 31 °, který je ve vzorku zastoupen 83 hm.%. Dále karbidická fáze (v převaze zastoupena Fe_3C) je v difraktogramu zastoupena celou řadou difrakčních maxim počínaje 40 °. Ve vzorku je zastoupeno asi 12 hm.% karbidické fáze. Železo ve struktuře BCC je v difraktogramu identifikováno na pozicích 52 °, 77 ° a 98 °. Zastoupení železa v BCC struktuře je zastoupeno 3 hm.%. Železo ve struktuře FCC je taktéž zastoupeno 3 hm.% se zaznamenanými pozicemi na 51 °, 57 ° a 89 °.



Obr. 44: Difraktogram produktu syntézy při 950 °C s nanočásticemi STAR. Pod difrakčním záznamem jsou znázorněny jednotlivé píky, které odpovídají uhlíku (černá), karbidu Fe_3C (červená), železu v mříži BCC (modrá) a železu v mříži FCC (žlutá).

Závěr

Tato práce navazovala na nezodpovězené otázky a témata související se syntézou uhlíkových nanostruktur metodou chemické depozice z plynné fáze z naší předešlé práce. Hlavním úkolem práce pak bylo studium alternativních morfologií katalytických kovů, které doposud nebyly využity v našich experimentálních podmínkách. V teoretické části práce byly rozebrány možnosti přípravy uhlíkových nanostruktur, podle kterých jsme se v našich provedených syntézách inspirovali. V textu praktické části jsou rozebrány vybrané otázky podpořené realizovanou experimentální činností a experimentální činnost související s použitím dalších typů katalytických kovů.

V práci jsme analyzovali růst uhlíkových nanostruktur v závislosti na teplotě syntézy a množství použitého prekursoru v přítomnosti mikročástic práškové oceli CL50WS, nanočástic NANOFER STAR a naprášené tenké vrstvy čistého železa a železa s obsahem chromu. Ze zaznamenaných informací použitých částicových katalyzátorů jsme vyhodnotili, že při teplotě 1100 °C dochází k tvorbě uhlíkových nanovláken s délkou několika milimetrů a připravený produkt má širokou distribuci velikostí. Za nižších teplot pak dochází k syntéze spíše kratších nanovláken a nanotrubic s užší velikostní distribucí. V případě tenkých katalytických vrstev bylo zjištěno, že další velmi podstatný vliv na růst uhlíkových nanostruktur má oxidace povrchu, proto by v případě dalších experimentů bylo vhodné použít atmosféru tvořenou inertním plynem s určitým obsahem redukčního vodíku. V případě tenkých vrstev jsme však i při absenci vodíkové příměsi byli schopni připravit unimorfnní vrstvu vertikálně orientovaných uhlíkových nanotrubic na ploše 1 cm². Délka těchto nanotrubic dosahovala více jak 20 μm a šířky 200 nm.

Dále jsme provedli analýzu fázového složení doposud neprozkoumaného produktu syntézy uhlíkových struktur při použití nanočástic STAR pomocí Mössbauerovy spektroskopie a rentgenové difrakce, přičemž jsme odhalili přítomnost karbidické fáze Fe₃C ve všech provedených syntézách. Využitím metody sorpce plynu jsme zjistili, že specifická plocha povrchu produktů v přítomnosti katalytických mikro- a nanočástic dosahuje relativně nízkých hodnot v porovnání s dalšími uhlíkovými materiály. Při ultrazvukovém čištění pak došlo ještě ke snížení této plochy povrchu. Důvodem nízké plochy povrchu je zřejmě přítomnost velkých neporézních nanovláken.

Tato práce by dále mohla být dále rozvinuta o studium růstu uhlíkových nanostruktur s využitím kombinované atmosféry vodíku a inertního plynu. Další studie by se mohla přímo zabývat metodikou úpravy a využití uhlíkových nanostruktur pro oblast sorpce látek. S využitím znalostí o přípravě a vlastnostech uhlíkových nanotrubic na tenké katalytické vrstvě by se případná další studie mohla věnovat realizaci chladících mikrodestiček pro optické a elektronické systémy.

Seznam použitých zdrojů

- [1] M. Kořenek, *Syntéza magnetických Fe-C nano- a mikročástic*, Univerzita Palackého v Olomouci, 2020. Dostupné z: <https://theses.cz/id/lh8p97/>.
- [2] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon," *Nature*, 1991. DOI: 10.1038/354056a0
- [3] L. Sun, X. Wang, Y. Wang and Q. Zhang, "Roles of carbon nanotubes in novel energy storage devices," *Carbon*, 2017. DOI: 10.1016/j.carbon.2017.07.006
- [4] V. Harik, "Chapter 1 - Nanotechnology of Carbon Nanotubes: Sensors, Transistors and Nanocomposites," Academic Press, 2018. DOI: 10.1016/B978-0-12-811071-3.00001-9
- [5] P. J. F. Harris, *Carbon Nanotube Science: Synthesis, Properties and Applications*, New York: Cambridge University Press, 2009. Dostupné z: ISBN 9780511609701.
- [6] N. Kobayashi, H. Izumi and Y. Morimoto, "Review of toxicity studies of carbon nanotubes," *J Occup Health*, 2017. DOI: 10.1539/joh.17-0089-RA
- [7] B. Pei, W. Wang, N. Dunne and X. Li, "Applications of Carbon Nanotubes in Bone Tissue Regeneration and Engineering: Superiority, Concerns, Current Advancements, and Prospects," *Nanomaterials*, 2019. DOI: 10.3390/nano9101501
- [8] Z. Liu, S. Tabakman and K. e. a. Welsher, "Carbon nanotubes in biology and medicine: In vitro and in vivo detection, imaging and drug delivery," *Nano Res*, 2009. DOI: 10.1007/s12274-009-9009-8
- [9] M. Kumar, "Carbon Nanotube Synthesis and Growth Mechanism," *Carbon Nanotubes - Synthesis, Characterization, Applications*, 2011. DOI: 10.5772/19331
- [10] "Single Walled Carbon Nanotubes 95," CHEAPTUBES.COM, [Online]. Dostupné z: <https://www.cheaptubes.com/product/sw-dwnts-95/>. [Accessed 16 3 2022].
- [11] M. S. Dresselhaus and a. M. Endo, "Relation of Carbon Nanotubes to Other Carbon Materials," in *Carbon Nanotubes*, Springer, 2001, pp. 11 - 26. Dostupné z: ISBN 978-3-540-39947-6.
- [12] M.-F. YU, O. LOURIE, M. J. DYER, K. MOLONI, T. F. KELLY and R. S. RUOFF, "Strength and Breaking Mechanism of Multiwalled Carbon Nanotubes Under Tensile Load," *Science*, 2000. DOI: 10.1126/science.287.5453.637
- [13] S. G. Louie, "Electronic Properties, Junctions, and Defects," in *Carbon Nanotubes*, Springer, 2001, pp. 117 - 150. Dostupné z: ISBN 978-3-540-39947-6.

- [14] Z. Yao, C. Dekker and P. Avouris, "Electrical Transport in Single-Wall Carbon Nanotubes," in *Carbon Nanotubes*, Springer, 2001, pp. 153 - 174. Dostupné z: ISBN 978-3-540-39947-6.
- [15] S. Beber, Y. Kwon and D. Tomanek, "Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes," *Phys Rev Lett.*, 2000. DOI: 10.1103/PhysRevLett.84.4613
- [16] C. Yu, L. Shi, Z. Yao, D. Li and A. Majumdar, "Thermal conductance and thermopower of an individual single-wall carbon nanotube," *Nano Lett.*, 2005. DOI: 10.1021/nl051044e
- [17] J. Home, "Phonons and Thermal Properties of Carbon Nanotubes," in *Carbon Nanotubes*, Springer, 2001, pp. 279 - 292. Dostupné z: ISBN 978-3-540-39947-6.
- [18] D. J. Yang, Q. Zhang, G. Chen, S. F. Yoon, J. Ahn, S. G. Wang, Q. Zhou, Q. Wang and J. Q. Li, "Thermal conductivity of multiwalled carbon nanotubes," *Phys. Rev. B*, 2002. DOI: 10.1103/PhysRevB.66.165440
- [19] A. Peigney, C. Laurent, E. Flahaut, R. Bacsá and A. Rousset, "Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes," *Carbon*, 2001. DOI: 10.1016/S0008-6223(00)00155-X
- [20] H. Dai, "Nanotube Growth and Characterization," in *Carbon Nanotubes*, Springer, 2001, pp. 29 - 52. Dostupné z: ISBN 978-3-540-39947-6.
- [21] Y. A. Kim, T. Hayashi, M. Endo and M. S. Dresselhaus, "Carbon Nanofibers," *Springer Handbook of Nanomaterials*, 2013. DOI: 0.1007/978-3-642-20595-8_7
- [22] G. G. Tibbetts, M. L. Lake, K. L. Strong and B. P. Rice, "A review of the fabrication and properties of vapor-grown carbon nanofiber/polymer composites," *Composites Science and Technology*, 2007. DOI: 10.1016/j.compscitech.2006.06.015
- [23] K. Hata, F. Don N., K. Mizuno, T. Namai, M. Yumura and S. Iijima, "Water-Assisted Highly Efficient Synthesis of Impurity-Free Single-Walled Carbon Nanotubes," *Science*, 2004. DOI: 10.1126/science.1104962
- [24] A. Szabó, L. Bakos, D. Karajz, T. Gyulavári, Z.-R. Tóth, Z. Pap, I. Szilágyi, T. Igricz, B. Parditka, Z. Erdélyi and K. Hernadi, "Decoration of Vertically Aligned Carbon Nanotubes with Semiconductor Nanoparticles Using Atomic Layer Deposition," *Materials*, 2019. DOI: 10.3390/ma12071095
- [25] T. Sato, H. Sugime and S. Noda, "CO₂-assisted growth of millimeter-tall single-wall carbon nanotube arrays and its advantage against H₂O for large-scale and uniform synthesis," *Carbon*, 2018. DOI: 10.1016/j.carbon.2018.04.060
- [26] S. Anna, A. Pavao, P. Zsuzsanna, G. Tamás, N. Krisztián, H. Endre, F. László and H. Klara, "Growth of CNT Forests on Titanium Based Layers, Detailed Study of Catalysts," *Frontiers in Chemistry*, 2018. DOI: 10.3389/fchem.2018.00593

- [27] M. Chitranshi, A. Pujari, V. Ng, D. Chen, D. Chauhan, R. Hudepohl, M. Saleminik, S. Kim, A. Kubley, V. Shanov and M. Schulz, "Carbon Nanotube Sheet-Synthesis and Applications," *Nanomaterials*, 2020. DOI: 10.3390/nano10102023
- [28] M. Brenner, V. Boddu and A. Kumar, "Control of morphology for energy dissipation in carbon nanotube forests," *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 2014. DOI: 10.1007/s00339-014-8812-6
- [29] M. Hiramatsu and M. Hori, "Aligned Growth of Single-Walled and Double-Walled Carbon Nanotube Films by Control of Catalyst Preparation," *Carbon Nanotubes - Synthesis, Characterization, Applications*, 2011. DOI: 10.5772/17657 Dostupné z: <https://www.intechopen.com/chapters/16804>.
- [30] C. P. Huynh and S. C. Hawkins, "Understanding the synthesis of directly spinnable carbon nanotube forests," *Carbon*, 2010. DOI: 10.1016/j.carbon.2009.11.032
- [31] M. Vůjtek, R. Kubínek and M. Mašláň, *Nanoskopie, Univerzita Palackého v Olomouci*, 2012. Dostupné z: ISBN 978-80-244-3102-4.
- [32] J. Soubusta, *Fyzika pevných látek SLO/PL, Univerzita Palackého v Olomouci*, 2012. Dostupné z: e-ISBN 978-80-244-3096-6.
- [33] "XRD Principle," [Online]. Dostupné z: <https://ywcmatsci.yale.edu/principle-0>. [Accessed 11 3 2022].
- [34] V. Procházka, *Neobvyklá Mössbauerová spektroskopie, Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci*, 2014. Dostupné z: ISBN 978-80-244-4011-8.
- [35] M. Mašláň, *Mössbauerova spektroskopie, Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci*, 1992. Dostupné z: ISBN 80 - 7067 - 269 - 2.
- [36] S. Lowell, J. E. Shields, M. A. Thomas and M. Thommes, *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density, Kluwer Academic Publishers*, 2004. Dostupné z: ISBN: 978-1-4020-2303-3.
- [37] J. Pechoušek, *Měření plochy povrchu pevných látek a určování jejich porozity metodou sorpce plynu, Univerzita Palackého v Olomouci*, 2010.
- [38] A. a. k. Stejskal, "Mössbauer spectrometer designed for measurements of fast processes," *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research*, 2020. DOI: 10.1016/j.nima.2020.164597
- [39] H. Oshima, T. Shimazu and M. Siry, "Analysis of Fe Catalyst during Carbon Nanotube Synthesis by Mössbauer Spectroscopy," *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009. DOI: 10.1021/jp905195b
- [40] J. M. Byrne, "Mosstool," [Online]. Dostupné z: <http://mosstool.com/index.html>. [Accessed 26 4 2022].

- [41] D. Yang and K. Frano, "Portable Raman Spectroscopy for At-Line Characterization of Carbon Nanomaterials," *Spectroscopy Supplements*, 2018. Dostupné z: <https://www.spectroscopyonline.com/view/portable-raman-spectroscopy-line-characterization-carbon-nanomaterials>.
- [42] A. Sedláčková, *Syntéza uhlíkových struktur metodou CVD*, Univerzita Palackého v Olomouci, Přírodovědecká fakulta, 2021. Dostupné z: <https://theses.cz/id/nilb0o/>.
- [43] R. Tailor, Y. K. Vijay and M. Bafna, "Carbon Soot Polymer Nanocomposites (CSPNCs): Production, Surface Morphological, Glass Transition Temperature Phenomenon and Optical Properties," *IntechOpen*, 2020. DOI: 10.5772/intechopen.92389
- [44] J. Mangala and B. Amitava, *Characterization techniques for nanotechnology applications in textiles*, vol. 33, *Indian Journal of Fibre and Textile Research*, 2008, pp. 304-317.
- [45] R. Rafiee and R. Pourazizi, "Evaluating the Influence of Defects on the Young's Modulus," *Materials Research*, 2014. DOI: 10.1590/S1516-14392014005000071
- [46] M. E. David, R.-M. Ion, R. Grigorescu, L. Iancu and A.-B. Ramona, "Nanomaterials Used in Conservation and Restoration of Cultural Heritage: An Up-to-Date Overview," *Materials*, 2020. DOI: 10.3390/ma13092064
- [47] M. J. Behr, B. G. Landes, B. E. Barton and M. T. Bernius, "Structure-property model for polyethylene-derived carbon fiber," *Carbon*, 2016. DOI: 10.1016/j.carbon.2016.06.032
- [48] H. Xiaosong, "Fabrication and Properties of Carbon Fibers," *Materials*, 2009. DOI: 10.3390/ma2042369
- [49] "Adhezní síly v kompozitních materiálech," [Online]. Dostupné z: https://nanoed.tul.cz/pluginfile.php/5317/mod_resource/content/3/adheze.pdf. [Accessed 28 3 2022].
- [50] D. Ryan, "McGill Mössbauer Group," [Online]. Dostupné z: <https://www.physics.mcgill.ca/~dominic/lab/fe57moss.html>. [Accessed 10 3 2022].
- [51] A. Ilitchev, "How Do You Make an Electron Beam?," 2019. [Online]. Dostupné z: <https://www.thermofisher.com/blog/microscopy/electron-source-fundamentals/>. [Accessed 28 2 2022].
- [52] J. Reichl and M. Všetická, "Interakce elektronů se vzorkem," [Online]. Dostupné z: <http://fyzika.jreichl.com/main.article/pdf/1678-interakce-elektronu-se-vzorkem>. [Accessed 27 3 2022].
- [53] J. Yue, Z. Wang, J. Chen, M. Zheng, Q. Wang and X. Lou, "Investigation of pore structure characteristics and adsorption characteristics of coals with different

destruction types," Adsorption Science & Technology, 2019. DOI:
10.1177/0263617419868076

Seznam použitých obrázků

Obr. 1: Ilustrace tvorby uhlíkových nanotrubic. Převzato z [46] a upraveno.....	11
Obr. 2: Popis uhlíkových nanotrubic a jejich hlavní zástupci. Převzato z [45] a upraveno.	12
Obr. 3: Růstový model uhlíkových nanotrubic a) s pohyblivou a b) s nepohyblivou katalyzující částicí. Převzato z [9] a upraveno.....	15
Obr. 4: Rozdělení uhlíkových vláknových struktur. a) a b) jednotěnná a mnohostěnná CNT, c) uhlíkové nanovláknko, d) a e) uhlíková vlákna. Převzato z [21] a upraveno.	16
Obr. 5: a) radiální a b) axiální struktura uhlíkových vláken. Převzato z [47] a [46] a upraveno.....	17
Obr. 6: Vertikálně orientované uhlíkové nanotrubic. A – fotografie 7 mm ² Si waferu s 2,5 mm dlouhými SWCNTs, B – SEM snímek se škálou 1 mm, C – SEM snímek se škálou 1 μm, D – TEM snímek se škálou 100 nm a E – TEM snímek se škálou 5 nm. Převzato z [23].	19
Obr. 7: Teplota tání v závislosti na velikosti částic. Převzato z [9] a upraveno.....	22
Obr. 8: Ukázka smáčivého úhlu kapky na podložce. Převzato z [49].	23
Obr. 9: Struktura hlavice elektronového mikroskopu (elektronové dělo a fokusační systém). Převzato z [43] a upraveno.	24
Obr. 10: Schéma struktury elektronového děla. Převzato z [51] a upraveno.	26
Obr. 11: Hloubkové rozložení generovaného elektromagnetického záření a sekundárních částic ze vzorku v SEM. Převzato z [52].	27
Obr. 12: Grafické znázornění Braggova zákona. Převzato a upraveno z [33].	28
Obr. 13: Experimentální sestava v Bragg-Brentano geometrii. Převzato a upraveno z [33].	30
Obr. 14: Rozpadové schéma ⁵⁷ Co. Převzato z [50].	31
Obr. 15: a) emisní a b) absorpční spektrum jaderných přechodů atomu v krystalu. W_g znázorňuje čáru Gaussova profilu, která souvisí s energií fotonu ovlivněného emisí či absorpcí fononu. W_L znázorňuje čáru Lorentzova profilu, která souvisí s bezfononovou emisí a absorpcí fotonu o energii E_0 . [35]	32
Obr. 16: Sestava a) transmisní Mössbauerovy spektroskopie a b) Mössbauerovy spektroskopie konverzních elektronů	34
Obr. 17: Příklady pórovitých útvarů. Převzato z [53] a upraveno.....	35
Obr. 18: Schéma experimentální sestavy (vlevo), 1 – byreta se vzorkem, 2 – nádoba s kapalným dusíkem, 3 – vakuový systém, 4 – tlakoměr, 5 – kalibrovaný objem (manifold) a procesu adsorpce a desorpce plynu (vpravo). Převzato z [37] a upraveno.....	36

Obr. 19: Experimentální sestava. 1) přívod inertního plynu, 2) kapilára s injektovaným prekurzorem, 3) křemenná polootevřená trubice, 4) keramická vanička s katalyzátorem, 5) válcová pec s dutým středem, 6) vstup pro olejovou vývěvu, 7) odvod plynů z pece a 8) nerezová trubice.	39
Obr. 20: Porovnání morfologie částic. 1) částice připravené při 900 °C a 4 ml toluenu [1], 2) částice připravené při 1000 °C a 4 ml toluenu [1] a 3) nově připravené částice při 950 °C a 4 ml toluenu (reference).....	42
Obr. 21: Lepená prášková ocel CL50WS na Si podložce.	43
Obr. 22: Syntéza s lepenými částicemi s 1) 2 ml, 2) 3 ml a 3) 5 ml toluenu.....	44
Obr. 23: Syntéza s injekcí destilované vody před a po dávce toluenu. Snímek vlevo představuje celkovou morfologii, vpravo je potom přiblížení s místy viditelnými uhlíkovými nanotrubicemi.	45
Obr. 24: EDS mapování částice s odděleným uhlíkovým obalem.	45
Obr. 25: Syntéza s injekcí destilované vody po dávce toluenu. 1) malé zvětšení, 2) přiblížení na částici s odděleným uhlíkovým obalem, kde A znázorňuje primární a B sekundární větvení uhlíkového obalu, 3) zvětšení na oblast, která byla v kontaktu s ocelovou částicí a 4) přiblížení na oblast sekundárního větvení.....	46
Obr. 26: Syntéza uhlíkových nanostruktur s nanočásticemi STAR při různých teplotách.	48
Obr. 27: Struktury vzorku připraveného při 1100 °C. 1) uhlíkové struktury mimo vaničku a 2) uhlíkové struktury z vaničky.	48
Obr. 28: Porovnání Ramanova spektra grafenu (červeně), uhlíkových nanotrubic (černě), grafitu (zeleně) a sazí (modře). Převzato z [48] a upraveno.....	49
Obr. 29: Syntézy s 1) 3ml, 2) 4ml a 3) 5ml toluenu za použití katalytických nanočástic STAR.	50
Obr. 30: Syntéza uhlíkových struktur při 800 °C na 10 nm Fe vrstvě. Červené znázornění označuje hliníkovou částici.....	51
Obr. 31: EDS mapování vzorku syntetizovaného při 950 °C. Červené kroužky značí dvě hliníkové částice s obsahem kyslíku a uhlíku.....	52
Obr. 32: Syntéza uhlíkových struktur při 950 °C na 10 nm Fe vrstvě.	53
Obr. 33: Syntéza uhlíkových struktur při 1100 °C na 10 nm Fe vrstvě. 1) Povrch odloupené naprášené vrstvy, 2) cross-section vrstvy a 3) struktury utvořené na Si podložce.....	53
Obr. 34: Vzorek připravených vertikálně orientovaných uhlíkových nanotrubic na tenké vrstvě. 1) pohled v malém zvětšení, 2) pohled v přiblížení, 3) uhlíkové nanotrubice shora a 4) cross-section uprostřed vzorku.	54
Obr. 35: Porovnání mikročástic před a po provedené separaci. 1) znázorňuje mikročástice před separací, 2) znázorňuje mikročástice po separaci a 3) znázorňuje zakončení primárního větvení ochuzené o sekundární větvení.	56

Obr. 36: Porovnání naměřených sorpčních izoterem.....	57
Obr. 37: Mössbauerovo spektrum původních nanočástic STAR.....	59
Obr. 38: Mössbauerovo spektrum produktu připraveného při 700 °C.....	59
Obr. 39: Mössbauerovo spektrum produktu připraveného při 800 °C.....	60
Obr. 40: Mössbauerovo spektrum produktu připraveného při 950 °C.....	61
Obr. 41: Mössbauerovo spektrum produktu připraveného při 1100 °C – část z keramické vaničky.....	61
Obr. 42: Mössbauerovo spektrum produktu připraveného při 1100 °C – část z reakční komory.	62
Obr. 43: Zjednodušené zastoupení fází sloučenin železa v připravených vzorcích	62
Obr. 44: Difraktogram produktu syntézy při 950 °C s nanočásticemi STAR. Pod difrakčním záznamem jsou znázorněny jednotlivé píky, které odpovídají uhlíku (černá), karbidu Fe ₃ C (červená), železu v mříži BCC (modrá) a železu v mříži FCC (žlutá).....	64

Seznam tabulek

Tabulka 1: Souhrnná tabulka CVD metodik přípravy vertikálně orientovaných nanotubic. Dávkování kapalných prekurzorů je zaznamenáno v jednotkách ml/h, průtok a dávkování plynného media je zaznamenáno v jednotkách sccm.....	20
Tabulka 2: Záznam navážených hmotností práškové oceli, připravených částic a dopočítaná hodnota uhlíkového obalu.	58
Tabulka 3: Souhrn hodnot z měření Mössbauerovy spektroskopie. B představuje magnetické pole, IS isomerní posun, QC kvadrupolové štěpení a LW šířku čáry. Nejistoty měření jsou pro zastoupení fází $\pm 2\%$, pro B ± 1 T, pro IS, QC a LW $\pm 0,02$ mm/s. * označuje fixované hodnoty, **označuje predikovanou fázi.....	63