



Diplomová práce

Uhlíková vlákna na bázi ligninu s obsahem katalytických nanočástic

Studijní program:

N0719A270001 Nanotechnologie

Autor práce:

Bc. Filip Komers

Vedoucí práce:

doc. Ing. Petr Mikeš, Ph.D.

Katedra fyziky

Liberec 2023



Zadání diplomové práce

Uhlíková vlákna na bázi ligninu s obsahem katalytických nanočástic

Jméno a příjmení:

Bc. Filip Komers

Osobní číslo:

M21000192

Studijní program:

N0719A270001 Nanotechnologie

Zadávací katedra:

Katedra fyziky

Akademický rok:

2021/2022

Zásady pro vypracování:

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

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

Seznam odborné literatury:

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

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

Datum zadání práce: 8. února 2022
Předpokládaný termín odevzdání: 28. dubna 2023

L.S.

prof. Ing. Zdeněk Plíva, Ph.D.
děkan

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

V Liberci dne 11. dubna 2022

Prohlášení

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

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

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

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

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

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

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

15. května 2023

Bc. Filip Komers

Poděkování

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

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

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

Abstrakt

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

Klíčová slova:

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

Abstract

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

Keywords:

Lignin, carbon nanofibers, catalytic nanoparticles, electrospinning, carbonization

Obsah

Abstrakt	2
1. Úvod	14
2. Teoretická část	15
2.1 Palivové články	15
2.1.1 Historie	15
2.1.2 Princip.....	16
2.1.3 Rozdělení palivových článků.....	17
2.2 Lignin	22
2.2.1 Struktura.....	22
2.2.2 Příprava	23
2.3 Uhlíková vlákna na bázi ligninu	24
2.3.1 Výroba ligninových vláken	24
2.3.2 Tepelné zpracování ligninových vláken	26
2.3.3 Vlastnosti a využití ligninových vláken	27
2.4 Katalytické nanočástice	28
2.4.1 Výroba katalytických nanočástic	28
2.4.2 Příklady katalytických nanočástic.....	32
3. Praktická část	33
3.1 Použité materiály	33
3.1.1 Lignin	33
3.1.2 Nanočástice platiny a niklu.....	34
3.1.3 Chemikálie	34
3.2 Příprava roztoků	35
3.3 Zvlákňování.....	37
3.4 Přidávání nanočástic do vláken	38
3.5 Tepelná úprava vláken	40
3.5.1 Stabilizace	40
3.5.2 Karbonizace	41
3.6 Charakterizace.....	42
4. Výsledky a jejich diskuse	43
4.1 Připravené vrstvy.....	43
4.1.1 Příprava vrstev ligninu bez nanočástic	43
4.1.2 Příprava vrstev s nanočásticemi.....	44

4.2	Tepelná úprava vrstev	46
4.3	Nanášení nanočástic platiny.....	46
4.4	Skenovací elektronová mikroskopie.....	47
4.5	Měření průměru vláken	50
4.6	Měření shluků nanočástic ve vláknech	53
4.7	Karbonizace.....	55
5.	Závěr.....	56
6.	Reference	57

Seznam obrázků

Obrázek 1- Princip palivového článku.....	16
Obrázek 2- <i>Struktura ligninu a jeho základní složky</i>	22
Obrázek 3- <i>Snímek ligninových vláken ze skenovací elektronové mikroskopie</i>	24
Obrázek 4- Princip stejnosměrného zvlákňování z jehly.....	25
Obrázek 5- Příklad stabilizace uhlíkových vláken z polyakrylonitrilu.....	26
Obrázek 6- Karbonizace uhlíkových vláken.....	27
Obrázek 7- Chemická depozice plynné fáze tepelným rozkladem látky.....	29
Obrázek 8- Sprejová pyrolýza	30
Obrázek 9- Metoda sol-gel.....	30
Obrázek 10- Laserová ablace	31
Obrázek 11- Použitý frakcionovaný lignin.....	34
Obrázek 12- Připravený zvlákňovací roztok ligninu bez nanočástic	35
Obrázek 13- Příprava zvlákňovacího roztoku.....	36
Obrázek 14- Zvlákňovací aparatura	37
Obrázek 15- Schéma zvlákňovací aparatury	38
Obrázek 16- Princip nanášení nanočástic pomocí metody „dip coating“	39
Obrázek 17- Princip nanášení nanočástic platiny či niklu pomocí piezoelektrického měniče.....	39
Obrázek 18- Příklad zesíťování řetězce při tepelné stabilizaci vláken	40
Obrázek 19- Použitá karbonizační pec firmy LAC model LT 50/300/13.....	42
Obrázek 20- Nadýchanější připravená vrstva ligninových vláken.....	43
Obrázek 21- Tenčí připravená vrstva ligninových vláken.....	44
Obrázek 22- Pokus o přípravu vrstvy ligninu s nanočásticemi platiny ve zvlákňovacím roztoku	45
Obrázek 23- Připravená a stabilizovaná ligninová vrstva vláken	46
Obrázek 24- Naprašování platinových nanočástic pomocí piezoelektrického měniče.....	47
Obrázek 25- Snímky čistých ligninových vláken ze skenovacího elektronového mikroskopu.....	48
Obrázek 26- Snímky ligninových vláken s obsahem platinových nanočástic ze skenovacího elektronového mikroskopu	49
Obrázek 27- Měření průměru vláken pomocí programu ImageJ.....	50
Obrázek 28- Měření velikosti shluků nanočástic platiny ve vláknech	53

Seznam tabulek

Tabulka 1- Přehled palivových článků:.....	21
Tabulka 2- Příprava 5 gramů zvláknovacích roztoků s různým obsahem nanočástic:.....	36
Tabulka 3- Výsledky měření průměru ligninových vláken:	51

Seznam grafů

Graf 1- Histogram 100 naměřených průměrů vláken bez nanočástic:	51
Graf 2- Histogram 100 naměřených průměrů vláken s obsahem nanočástic platiny:.....	52
Graf 3- Histogram 100 naměřených rozměrů shluků platinových nanočástic na vláknech:.....	54

Seznam zkratek a symbolů

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

1. Úvod

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

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

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

2. Teoretická část

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

2.1 Palivové články

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

2.1.1 Historie

První zmínka o palivových člancích pochází z první poloviny 19. století. Není doposud jasné, kdo s touto myšlenkou přišel jako první. Některé zdroje uvádí, že se jednalo německého chemika Christiana Friedricha Schönbeina, který provedl první experiment týkající se řady elektrochemických reakcí, které byly později využity v palivových člancích. Tyto experimenty publikoval v časopise Philosophical Magazine roku 1939. Jiné zdroje zas připisují tuto zásluhu Siru Williamu Robertu Grovovi, který jako první přišel s konceptem vodíkového článku, který se skládal z platinových elektrod, přičemž jedna byla v roztoku kyseliny sírové a druhá v uzavřené nádobě s vodíkem. Tento objev nazval „vodíková baterie“, což můžeme považovat za předchůdce vodíkového palivového článku. Princip tohoto palivového článku ovšem nebyl schopen Grove objasnit. S vysvětlením přišel až Friedrich Wilhelm Ostwald roku 1893. [3]

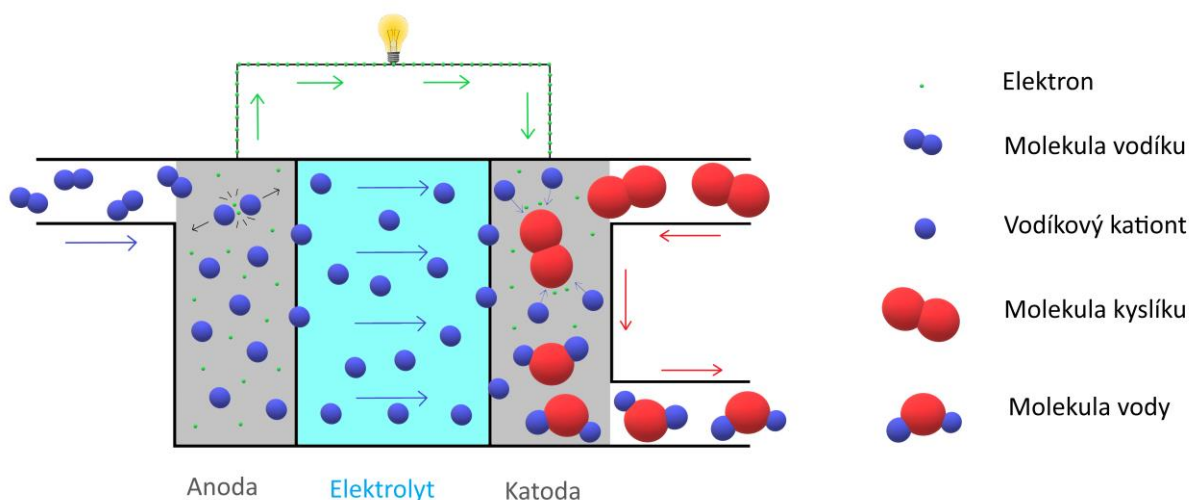
Další významnou osobností při vývoji palivových článků se stal americký vědec Thomas Francis Bacon, který roku 1933 vytvořil první palivový článek s praktickým využitím, jenž přímo z paliva (vodík a kyslík) vytvářel elektrickou energii. Bacon také začal jako první experimentovat se zásaditými palivovými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

2.1.2 Princip

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



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



Obrázek 1- Princip palivového článku

2.1.3 Rozdělení palivových článků

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

Dalším častým rozdělením palivových článků je podle typu elektrolytu, který byl použitý. Mezi hlavní typy elektrolytů patří zásaditý roztok (zásaditý palivový článek), kyselina fosforečná (fosforečný palivový článek), polymerní membrána schopná přenášet protony (membránový palivový článek), roztavené uhličitany (uhličitanový palivový článek) a keramika složená z oxidů v pevné fázi (keramický palivový článek). Každý z těchto palivových článků má svůj vlastní princip, výhody a nevýhody, které jsou rozebrány v následujících kapitolách: [6]

Zásadité palivové články

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



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



Fosforečný palivový článek

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

Kyselina trihydrogenfosforečná (H_3PO_4) se jako elektrolyt využívá díky své velmi dobré chemické a elektrochemické stabilitě. Zároveň nereaguje s oxidem uhličitým, tudíž udržovat článek v provozu za přístupu vzduchu na rozdíl od zásaditých palivových článků. V minulosti se používali slabší, zředěné roztoky této kyseliny kvůli časté korozi elektrod. V dnešní době již máme odolnější elektrody a je tak možné využít 100% roztok H_3PO_4 , pro vyšší efektivitu článků. Elektrody, kterými je přiváděn vodík na anodu (viz reakce 6) a vzduch na katodu (viz reakce 7), jsou zároveň vyráběny z hydrofobního materiálu, aby nedocházelo k reakci s vodou, která vzniká jako produkt. Příkladem materiálu pro výrobu elektrod může být například uhlík, obohacený platinou pro katalýzu a s hydrofobní vrstvou, která zvyšuje odolnost. Elektrolyt zde přenáší protony formou H^+ iontů, a elektrony tvořící proud jsou převáděny vodičem. [1] [9]



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

Membránový palivový článek

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

Membrány tvořící elektrolyt palivových článků mají obvykle více vrstev nebo složek, přičemž každá z nich má jinou funkci. První vrstva odděluje reaktanty a zabraňuje jejich okamžitému smíchání, dále je obvykle přítomna difúzní vrstva, která odvádí vzniklou vodu pomocí difúze a katalytická vrstva pomáhající rozkladu reaktantů. Celková membrána musí být ovšem schopná převádět vodíkové kationty H^+ , a také musí být také elektrický izolant, aby vzniklé elektrony mohly být přenášeny pomocí vodiče. Na elektrodách probíhají obdobné reakce jako u fosforečného palivového článku (viz reakce 5 a 6). [11]

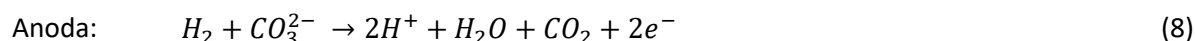
Membránové články se ještě dále dělí v závislosti na teplotě, při které pracují. První možností je rozmezí teplot 40-80 °C, což se dá považovat za nízké teploty. Výhodou těchto článků je jejich nízká hmotnost, rychlé nastartování a snadná manipulace kvůli malým rozměrům. Tyto články mají potenciál pro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

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

Uhličitanový palivový článek

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

Uhličitanové články se skládají ze dvou elektrod, elektrolytu v podobě taveniny a vnějšího vodiče, který zajišťuje přenos elektronů mezi elektrodami. Kladná elektroda (anoda) je obvykle tvořena porézní slitinou niklu s chromem nebo s hliníkem. Záporná elektroda je obvykle složená z oxidů lithia a niklu. Elektrolyt tvoří uhličitan lithný nebo draselný obklopený maticí z oxidu hlinito-lithného ($LiAlO_2$). Na katodu je přiváděn vzduch (například ze spalin), který obsahuje oxidu uhličitý. Ten reaguje kyslíkem za vzniku CO_3^{2-} iontů (viz reakce 9), které jsou následně pomocí elektrolytu přenášeny na anodu, kde reagují s vodíkem za vzniku oxidu uhličitého a vody (viz reakce 8). Směs vodní páry s oxidem uhličitým je poté z článku odváděna a pomocí kondenzace vodní páry je oddělen a zachycen oxid uhličitý. [14]



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

Keramický článek

Keramický článek patří mezi palivové články s nejvyšší efektivitou a to až 90%. Této vysoké efektivity je dosaženo především pomocí velmi vysokých teplot dosahujících až 1000 °C, které zároveň umožňují používat paliva, která nejsou zcela čistá a také zde není potřeba platinového či jiného katalyzátoru. Elektrolytem keramických palivových článků tvoří oxidy, které zůstávají v pevném stavu i po dosažení vysokých teplot (proto jsou také nazývány jako palivové články pevných oxidů). Keramické články se bohužel zatím v praxi nevyužívají, kvůli jejich složité konstrukci, optimalizaci a také ceně, avšak poslední dobou se tomuto tématu věnuje čím dál více vědců, kteří se snaží o komercializaci těchto článků, která se již zdá být na obzoru. [17] [18]

Elektrolyt keramických článků se skládá z oxidů, které mají velmi vysoké teploty tání. Obvykle se jedná o oxidy yterbia ceru zirkonu nebo bismutu. Elektrolyt zde slouží jako přenašeč záporných iontů kyslíku O^{2-} , které se pohybují po krystalové mřížce díky defektům, které jsou v ní způsobeny vysokou teplotou. Vodivost elektrolytu pro kyslíkové anionty je závislá na materiálu, ze kterého je elektrolyt složen. Elektrody jsou zpravidla tvořeny každá z jiného materiálu, přizpůsobeného patřičnému přiváděnému plynu o vysoké teplotě. Anoda se nejčastěji skládá ze směsi niklu a keramiky z oxidu zirkoničitého stabilizovaného yttriem (yttria-stabilized zirconia), kdežto pro katodu se nejčastěji používá lanthan-stroncium-manganit. Na katodu je přiváděn kyslík, který se vlivem vysokých teplot rozkládá na ionty O^{2-} (viz reakce 11), které následně putují na anodu, kde reagují s přiváděným vodíkem za vzniku vody (viz reakce 10). Vodík není nutné přivádět v čisté podobě, obvykle je využita směs plynů obsahující vodík, tudíž mohou vznikat i jiné produkty, například CO_2 . [19] [20]



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

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

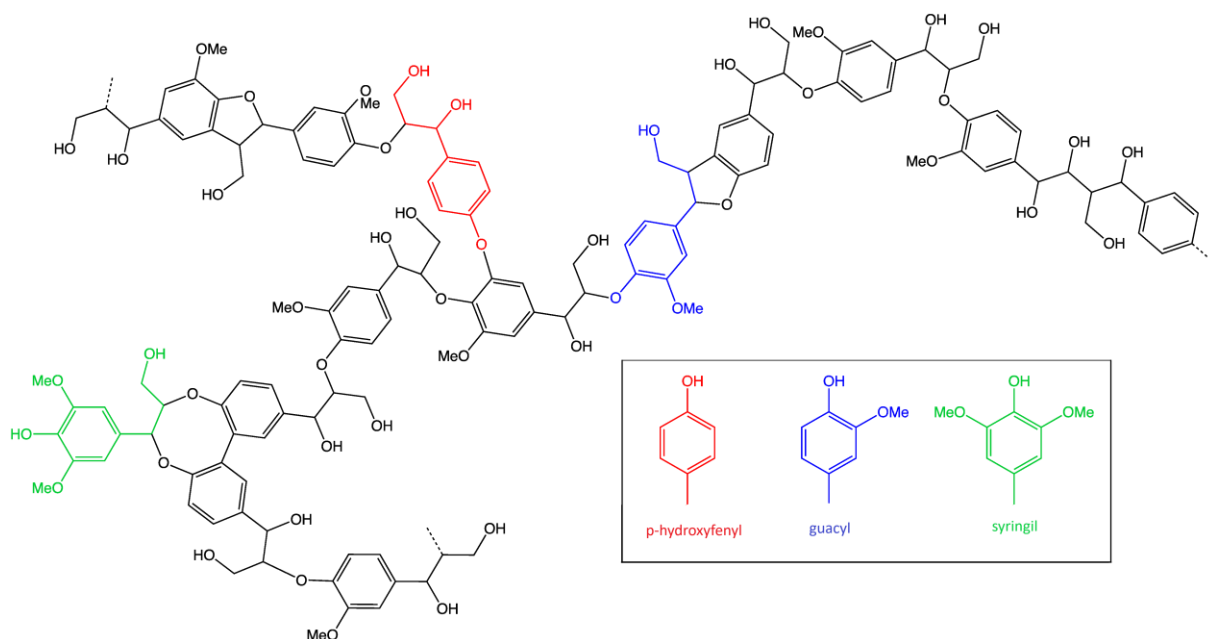
Pozn. Průměrná efektivita udává efektivitu prvního řádu, což je efektivita bez započítaných ztrát. Výsledná efektivita bude tudíž menší.

2.2 Lignin

Lignin je druhým nejrozšířenějším polymerem na Zemi po celulóze. Vyskytuje se převážně v dřevinách, kde tvoří kolem 30%. Jeho hlavní funkce je zpevnění celkové struktury, a také zabraňuje pronikání molekul enzymů nebo jiných roztoků do dřeva. Lignin se také zdá být nejlepší obnovitelný zdroj uhlíku v přírodě. V současné době se lignin nejčastěji získává při výrobě papíru, kde vzniká jako vedlejší produkt. Odstraňování ligninu se provádí pomocí chemikálií (kyseliny nebo zásady) za zvýšené teploty či tlaku. Za těchto podmínek přechází lignin do roztoku a zůstává celulóza. [23]

2.2.1 Struktura

Molekula ligninu má velmi složitou a rozvětvenou strukturu, která je také označována jako amorfni. Lignin vzniká polymerací tří základních monomerů a to guaiacylu, syringylu a p-hydroxyphenylu (viz Obrázek 2). Tyto tři základní složky bývají také označovány písmeny G, S a H. Podle typu dřeva, ze kterého je lignin získán se také liší poměr jednotlivých monomerů. Například u jehličnatých stromů převládá složka guaiacylu (G), kdežto listnaté stromy obsahují podobné množství guaiacylu (G) a syringylu (S) oproti p-hydroxyphenolu (P), který se v nich téměř nevyskytuje. Složení ligninu se také liší i s různou tvrdostí dřeva. Lignin obsažen v měkkých dřevích se skládá převážně ze složky G, kdežto lignin získaný z tvrdších dřev má i velký obsah složky S. Lignin z tvrdších dřev má také více lineární strukturu. [24] [25]



Obrázek 2- Struktura ligninu a jeho základní složky [26]

2.2.2 Příprava

Lignin se obvykle získává z lignocelulózové biomasy, která je obsažená v buněčné stěně rostlinných buněk. Zde je lignin obsažen ve směsi s celulózą a je nutno jej oddělit, což se průmyslově dělá rozpouštěním ligninu. Podle způsobu výroby se také lignin dělí na několik základních druhů- Kraft lignin, lignosulfát, soda lignin a Organosolv lignin. [24]

Kraft lignin

Kraft lignin se vyrábí Kraftovým procesem, což je nejčastější proces výroby ligninu, který činí zhruba 85% celkové průmyslové výroby. Tento proces obvykle probíhá za vysokých teplot kolem 140-180 °C a velmi zásaditého pH 13-14 dosaženého pomocí vodné směsi roztoku hydroxidu sodného a sulfidu sodného, která se také nazývá „white liquor“. Následuje přidání kyseliny, která sníží hodnotu pH a oddělí tak lignin od zbylého hydroxidu. Výsledný Kraft lignin obsahuje více -OH skupin a také vazeb uhlík-uhlík. Pro zlepšení vlastností se také někdy přidává polyethylenoxid, který dodává ligninu plastické vlastnosti, a také zlepšuje jeho tepelnou vodivost. Kraft lignin se vyznačuje vysokou čistotou a špatnou rozpustností ve vodě. Kraft lignin je chemicky téměř nereaktivní, rozpouští se pouze v organických rozpouštědlech v zásaditém prostředí. Molekulová hmotnost kraft ligninu se pohybuje v rozmezí 1 000- 15 000 Da (Da= dalton). Aby byl kraft lignin více reaktivní, je nutné ho chemicky upravit například navázáním reaktivnějších funkčních skupin. [27] [25]

Lignosulfonát

Lignosulfonát se vyrábí reakcí ligninu se zahřátým vodným roztokem siřčitanů či hydrogensířčitanů spolu s některými kovy (sodík, hořčík nebo vápník) a někdy také s oxidem siřčitým. Reakce probíhá za zvýšené teploty 120-180 °C po dobu až pěti hodin. Lignosulfonát se vyznačuje především navázanými skupinami SO_3^- , které mohou být dále modifikovány. Lignosulfonáty také obsahují menší množství -OH skupin a tvoří tudíž tolik vodíkové můstky, které mohou být překážkou při zvlákňování. Lignosulfát má také velké rozmezí molekulové hmotnosti 5 000- 50 000, které je velmi závislé na výchozím ligninu a také na detailech přípravy. Hlavní výhodou lignosulfonátu je ovšem to, že je rozpustný ve vodě. Na druhou stranu lignosulfonáty mají obvykle mnohem menší čistotu než Kraft lignin. [24] [25]

Organosolv lignin

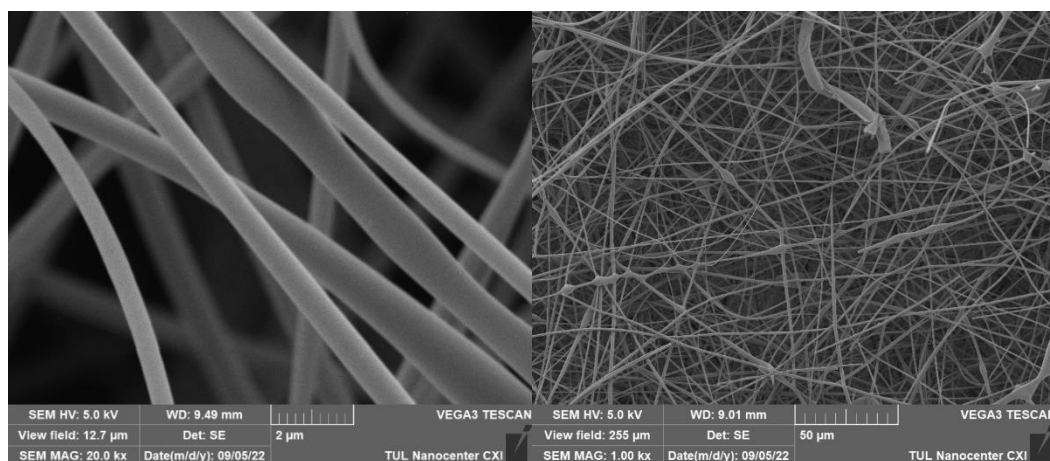
Organosolv lignin je dalším druhem ligninu s velmi vysokou čistotou. Jeho výroba spočívá v rozpouštění lignocelulózové biomasy pomocí organických rozpouštědel, kterými mohou být například methanol, ethanol, aceton, ethylen glykol či jiné. Obvykle se také využívá kyselého či zásaditého katalyzátoru, pro získání ligninu s vyšší čistotou. Výsledný lignin má vysokou čistotu, neobsahuje skupiny síry a má menší molekulovou hmotnost v rozmezí 500- 5 000. Nevýhodou tohoto ligninu je především vysoká cena jeho výroby (především organických rozpouštědel) a také častá koroze vybavení potřebného pro jeho výrobu. [24] [27]

Soda lignin

Soda lignin se vyrábí z lignocelulózové biomasy, získané z nedřevnatých rostlin jako například ze slámy, trávy, cukrové třtiny, lnu, sena a jiných. Podobně jako Kraft lignin vyrábí pomocí hydroxidu sodného za zvýšené teploty v rozmezí 140-170 °C, katalyzátorem obvykle bývá antrachinon. Výsledný soda lignin má obvykle nízkou molekulovou hmotnost v rozmezí 1 000- 3 000 Da a neobsahuje síru. [24] [27]

2.3 Uhlíková vlákna na bázi ligninu

Uhlíková vlákna jsou žhavým tématem ve vědě posledního století. Jedná se o jednodimenzionální vláknenné struktury, které mají vysoký obsah uhlíku. Průměr takových vláken se může pohybovat od desítek nanometrů až do desítek mikrometrů (viz Obrázek 3). [28] Dříve se uhlíková vlákna vyráběla převážně z polyakrylonitrilu (PAN) a mezofázové smoly, která se získává z černého uhlí nebo z ropy. Získávání těchto materiálů bylo velmi drahé, a také nebylo šetrné k životnímu prostředí. Proto se v poslední době čím dál více studií zaměřuje na výrobu uhlíkových vláken z ligninu, který patří mezi přírodní relativně levné polymery. [29]



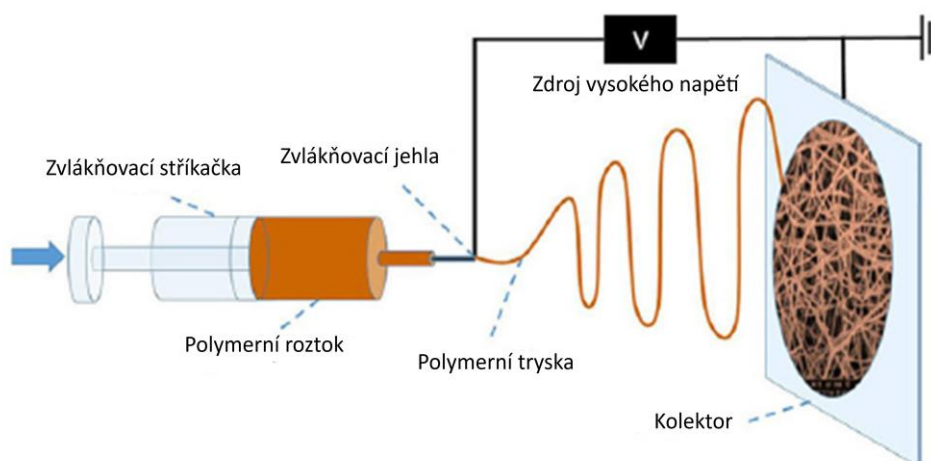
Obrázek 3- Snímek ligninových vláken ze skenovací elektronové mikroskopie
zvětšený 20 000x (vlevo) a 1 000x (vpravo)

2.3.1 Výroba ligninových vláken

Polymerní vlákna obecně lze vyrábět mnoha způsoby. Uhlíková vlákna se ovšem nejčastěji vyrábí metodou elektrospinningu a depozicí z plynné fáze (CVD). Poté existují ještě další metody jako například syntéza přes šablonu, ale ty nejsou u ligninových vláken tak časté. [24]

Elektrospinning

Elektrospinning neboli elektrostatické zvlákňování pomocí vysokého napětí funguje na principu destabilizace hladiny polymeru pomocí elektrického pole. Pokud hodnota napětí překročí kritickou hodnotu (obvykle to bývají desítky kV), elektrické síly tak převýší síly kapilární a dojde ke vzniku jednoho nebo více kuželovitých útvarů na povrchu hladiny. Těmto kuželovitým útvarům se říká Taylorovy kužely. Ze špičky těchto kuželů je poté zformováno vlákno, které je nabitě a je tudíž přitahováno k opačně nabitému kolektoru (viz Obrázek 4). Vzdálenost kolektoru musí být nastavena tak, aby se během „letu“ vlákna směrem ke kolektoru stačilo odpařit používané rozpouštědlo. [30]



Obrázek 4- Princip stejnosměrného zvlákňování z jehly [28]

Elektrostatické zvlákňování můžeme rozdělit na jehlové a bezjehlové. U jehlového zvlákňování je polymerní roztok či tavenina uvnitř injekční jehly, kdežto u bezjehlového zvlákňování je polymerní roztok na povrchu rotujícího válce nebo struny. Dále můžeme elektrospinning rozdělit na stejnosměrný (DC) a střídavý (AC) podle typu napětí, které využívá. Střídavé zvlákňování má větší produktivitu a není u něj zapotřebí nabitý kolektor (vlákna jsou neutrální v důsledku střídání náboje).[31]

Depozice z plynné fáze (CVD)

Depozice z plynné fáze neboli „Chemical vapor deposition“ je založená na reakci prekurzorů v plynné podobě, které reagují mezi sebou nebo se tepelně rozkládají a přisedají na substrát. Celý proces probíhá ve speciálních reaktorech za vysoké teploty. V případě uhlíkových vláken se jedná o pyrolýzu (tepelný rozklad) základních uhlovodíků (methan, ethan, propan atd.) za katalýzy kovů při teplotě až 1 500 °C. [32]

Syntéza přes šablonu

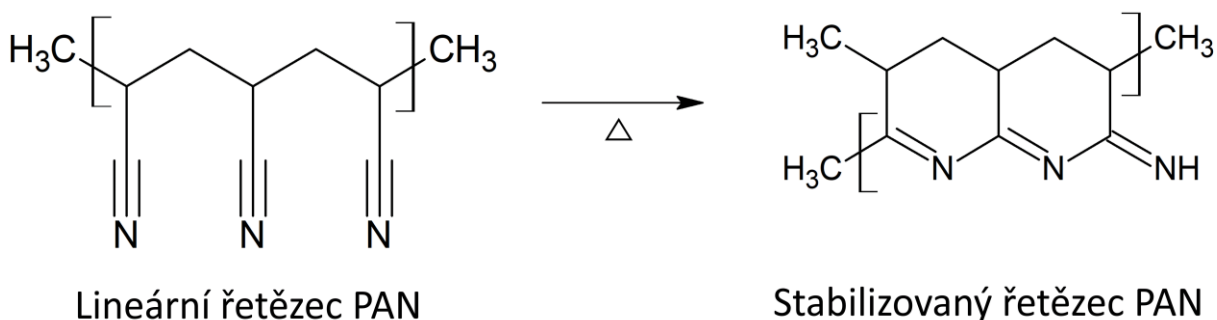
Syntéza přes šablonu patří mezi méně časté způsoby výroby uhlíkových vláken. Principem této metody je „protlačování“ polymerního roztoku či taveniny membránou s otvory o velikosti průměru výsledných vláken. Membrána bývá například z polykarbonátu. Výhoda této metody je, že výsledná vlákna mají přesně šablonou definovaný průměr. Tato metoda je ovšem pomalá a poměrně drahá. [33]

2.3.2 Tepelné zpracování ligninových vláken

Aby ligninová vlákna dosáhla požadovaných vlastností, jako třeba vysoká pevnost nebo vodivost, je nutné vlákna po zvláknění tepelně upravit. Aby nedošlo k poškození vláken vlivem vysokých teplot, provádí se tepelná úprava těchto vláken obvykle ve dvou krocích, které se označují jako stabilizace a karbonizace. [34]

Stabilizace

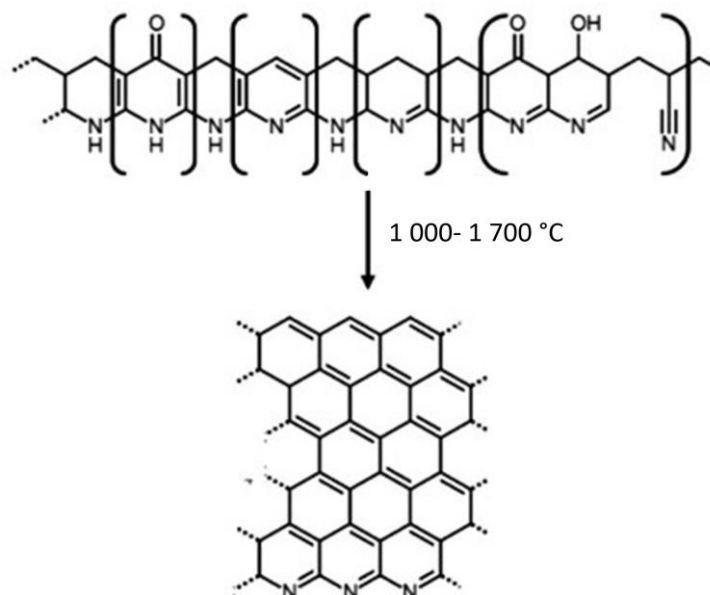
Prvním krokem v tepelné úpravě uhlíkových vláken obvykle bývá stabilizace. Proces stabilizace je takovou předpřípravou uhlíkových vláken pro následující krok, kterým je karbonizace. Stabilizace se provádí za relativně nízkých teplot kolem 200-300 °C, kterých je dosaženo pozvolným zahříváním. Cílem tohoto procesu je přeuspořádání a jednotlivých vláken a jejich vzájemné provázání (viz Obrázek 5). V některých případech může být použita inertní atmosféra, kvůli vyšší rychlosti tohoto procesu, ale výsledná vlákna mají poté horší mechanické vlastnosti. Obvykle se ale využívá kyslíkové atmosféry (vzduchu), protože oxidace napomáhá provázání jednotlivých vazeb a zároveň přítomnost funkčních skupin obsahujících kyslík napomáhá stabilitě. [34]



Obrázek 5- Příklad stabilizace uhlíkových vláken z polyakrylonitrilu (PAN) [34]

Karbonizace

Karbonizace je proces, kdy se stabilizovaná vlákna vystavují vysokým teplotám v inertní atmosféře. Karbonizační teplota se obvykle v rozmezí 1 000-1 700°C, v některých případech se ovšem karbonizace provádí za teplot kolem 3 000°C. Vysoká teplota má za následek odstranění všech prvků z polymerních vláken až na uhlík. Dochází také k uspořádání uhlíkových řetězců do pravidelných rovinných útvarů (viz Obrázek 6). Výsledná uhlíková vlákna mají poté mnohem vyšší pevnost, odolnost a zároveň jsou elektricky vodivá. [35]



Obrázek 6- Karbonizace uhlíkových vláken [35]

2.3.3 Vlastnosti a využití ligninových vláken

Mezi hlavní výhody uhlíkových vláken na bázi ligninu patří zejména jejich vysoký účinný povrch, velká porozita, elektrická vodivost a dobré mechanické vlastnosti jako například vysoká teplotní odolnost, odolnost vůči oxidaci. Velkou výhodou je také to, že lignin je přírodní polymer a tudíž tato vlákna neškodí životnímu prostředí. Tato vlákna nacházejí uplatnění při uchovávání v energetice při výrobě superkapacitorů a při uchovávání energie (palivové články), díky své vodivosti, vysokému účinnému povrchu, vysoké mechanické odolnosti, rychlému nabíjení, a také pomalému opotřebení. [27]

Uhlíková vlákna mají velký potenciál pro využití v automobilovém průmyslu. V dnešní době elektrické automobily využívají lithiové baterie, které se skládají z grafitové anody a katody z lithia. Tyto baterie mají relativně malou kapacitu a v jednom automobilu je jich zapojeno až tisíc do série. Pokud bychom ovšem nahradili grafitovou anodu uhlíkovými nanovláknými, měly by baterie větší kapacitu, rychleji by se nabíjely a zároveň by se mohla snížit i jejich výrobní cena. [24]

Ligninová vlákna se také používají v kombinaci s jinými polymery pro zlepšení vlastností nebo usnadnění procesu zvláknování. Například kopolymer ligninových vláken spolu s vláknou kyseliny polymléčné (PLA) má antioxidační účinky a má potenciál pro využití v medicíně na ochranu buněk před oxidačním stresem [36] nebo vlákna polykaprolaktonu (PCL) spolu s vláknou ligninu se mohou využít pro růst nervových buněk. [37]

2.4 Katalytické nanočástice

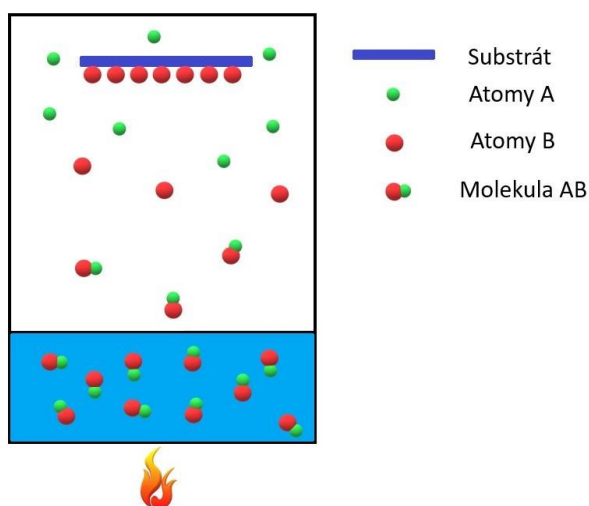
Mezi katalyzátory řadíme látky, které vstupují do chemických reakcí, mění její rychlost a poté v nezměněné podobě z reakcí vystupují. Katalyzátory se obvykle váží na jeden reaktant, se kterým vytváří komplex, který až následně reaguje s druhým reaktantem za opětovného uvolnění katalyzátoru. Výhoda takovéto reakce je, že k celé této reakci je zapotřebí mnohem méně energie, a tudíž bude reakce probíhat rychleji. Jako katalyzátory se obvykle používají vzácné kovy jako například zlato, platina či nikl. V poslední době se často místo samotných vzácných kovů využívají kovové nanočástice, které jsou levnější a efektivnější variantou. Důvodem vyšší efektivity nanočástic je jejich velký účinný povrch, způsobený jejich malým rozměrem. Kvůli jejich vysoké efektivitě postačí ke katalýze mnohem menší množství. Ke katalýze se obvykle využívají nanočástice vzácných kovů, jako například platina, nikl, zlato či stříbro.

2.4.1 Výroba katalytických nanočástic

Výroba nanočástic se obvykle rozděluje na dvě základní skupiny a to „bottom-up“ a „top-down“. Základem metod bottom-up je sestavování nanočástic z menších celků, kterými jsou samotné atomy či molekuly. Opakem jsou metody top-down, kde se nanočástice získávají rozbíjením větších celků. Metody bottom-up zahrnují většinou chemické reakce a jsou často schopny vytvořit nanočástice menších rozměrů. Příklady bottom-up metod jsou depozice par z plynné fáze, sprejová pyrolýza nebo například metoda sol-gel. Top-down metody využívají spíše fyzikální prostředky, jako například teplotu, tlak nebo mechanickou sílu pro vytvoření částic. Patří sem například mechanické mletí, laserová ablace, příprava za pomoci ultrazvuku. V poslední době se v rámci „Green chemistry“ rozmohla také výroba nanočástic pomocí bakterií, hub, řas a jiných přírodních organismů [38]

Depozice z plynné fáze

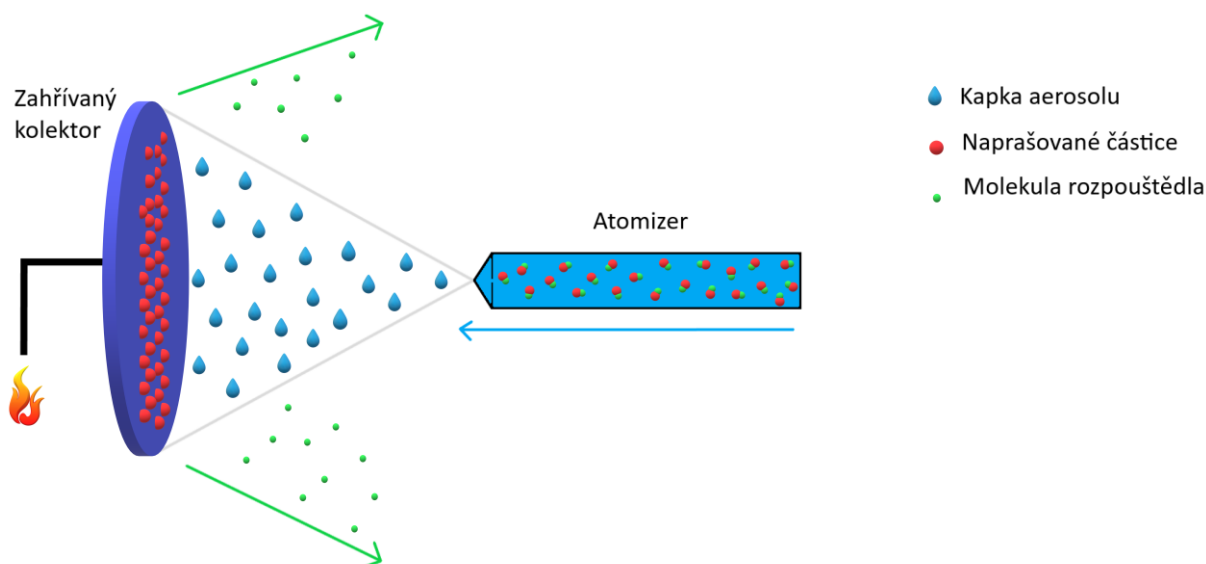
Depozice z plynné fáze je bottom-up metodou, při které požadovaná látka v plynné fázi vytváří na substrátu tenkou vrstvu. Existují dva základní druhy depozice z plynné fáze- při první z nich je daná látka přivedena do plynné fáze pomocí zvýšené teploty (někdy také za sníženého tlaku) a následně je tepelně rozložena. Jedna ze složek rozložené látky kondenzuje na připraveném substrátu, kdežto ta zbylá část reaktantu je odváděna v plynné fázi pryč (viz Obrázek 7). Druhým druhem depozice v plynné fázi je reakce dvou plynů, při které obvykle dochází k redukci jednoho prvku (nebo jedné molekuly), který opět na substrátu vytváří tenkou vrstvu. Hlavní výhodou této metody je vytvoření homogenní velmi tenké a ultra čisté vrstvy nanočástic na povrchu substrátu. Nevýhodou ovšem je, že takto vytvořené nanočástice velmi rychle agregují, a pro zachování jejich malého rozměru je potřeba agregaci dále zabránit například pomocí ionizace reagujících plynů (opačně nabité atomy se budou následně odpuzovat a nebude docházet k agregaci). Depozici z plynné fáze může ještě dále rozdělit na fyzikální a chemickou, přičemž při chemické depozici se vychází z kapaliny (viz Obrázek 5), kdežto při fyzikální depozici je výchozí látka v pevném skupenství. [39] [40]



Obrázek 7- Chemická depozice plynné fáze tepelným rozkladem látky

Sprejová pyrolýza

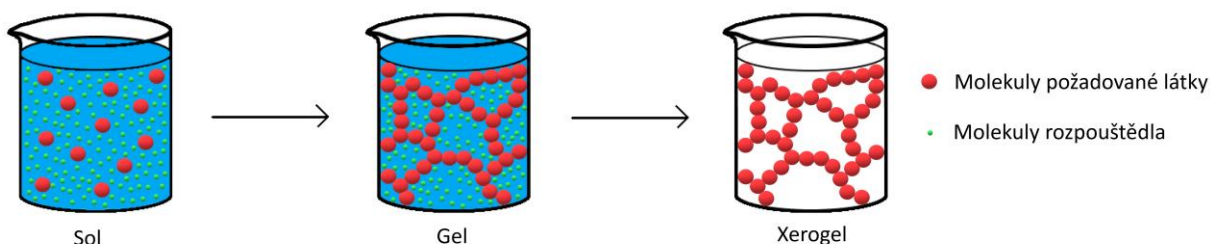
Další bottom-up metodou je sprejová pyrolýza, která je považována za jednu z nejlhčích a nejdostupnějších metod, která je schopná vytvářet tenké vrstvy nebo částice určených velikostí, tvarů či morfologie. Ke sprejové pyrolýze je zapotřebí pouze atomizér, zahřívaná deska sloužící jako kolektor a také připravená daná látka v roztoku. Atomizér je přístroj, který vytváří z kapalné látky aerosol neboli směs malých kapiček nebo částecek v plynu. Existuje více druhů atomizérů, rozdělených podle toho na jakém principu fungují. Nejčastěji atomizéry využívají proud vzduchu („air blast“), vysokofrekvenční ultrazvukové záření nebo vysoké napětí. Princip sprejové pyrolýzy je ten, že atomizér rozpráší připravený roztok na malé kapičky, které následně dopadají na rozežhátý kolektor, který díky své teplotě odpaří rozpouštědlo a zanechá pouze požadované částice (viz Obrázek 8). Hlavní nevýhoda sprejové pyrolýzy je větší rozměr částic, který se pohybuje v řádu mikrometrů. To je způsobeno chováním kapiček v atmosférických podmínkách. [41] [42]



Obrázek 8- Sprejová pyrolýza

Metoda sol-gel

Častou metodou přípravy nanočástic ze skupiny bottom-up metod je také metoda sol-gel. Metoda sol-gel je řazena mezi metody, které jsou schopné vytvářet jak tenké vrstvy tak i nanočástice v rozměrech až několika desítek nanometrů. Zároveň je také hojně využívána v průmyslu, jelikož je snadno reprodukovatelná a u vyrobené vrstvy či částice mají všechny velmi podobné velikosti. Zároveň je touto metodou možné vyrobit i několik druhů nanočástic zároveň. Metoda sol-gel vychází z koloidního roztoku z požadované látky (koloidní roztok znamená roztok, ve kterém jsou částice o velikosti v rozmezí 1-100 nanometrů rovnoměrně rozptýleny v rozpouštědle), který jen nazývá sol. V solu následně dochází k prostorovému provázání jednotlivých molekul látky do řetězců (buď samovolně nebo změnou podmínek jako například teplota či pH). Tento proces je nazýván gelace. Výsledkem je prudký nárůst viskozity roztoku, který téměř celý ztuhne. Tento ztuhlý roztok nazýváme gel. Pro výrobu nanočástic je třeba gel zbavit rozpouštědla, čehož je dosaženo pomalým sušením, jelikož při rychlém sušení by pravděpodobně došlo k popraskání. Opatrným odpařováním rozpouštědla vzniká vysoce porézní struktura, která je nazývána xerogel (viz Obrázek 9). Z xerogelu se následně vyrábí nanočástice. [43] [44]



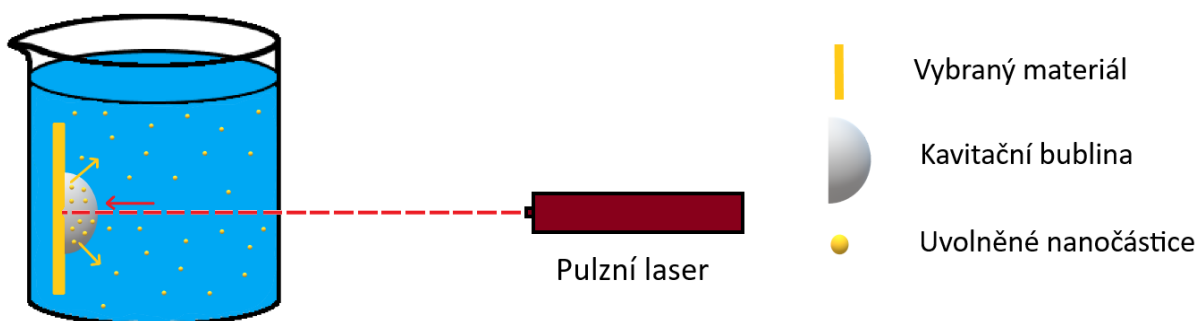
Obrázek 9- Metoda sol-gel

Mechanické mletí

Mechanické mletí je řazeno mezi metody top-down, jelikož jsou částice získávány z větších celků mechanickou silou. Mechanické mletí je obvykle prováděno v mlýnech, které obsahují kuličky z pevného a tvrdého materiálu jako je například nerezová ocel nebo wolfram. Mlýn většinou vyvolává pohyb, čímž rozhybe kuličky, které poté mechanickými nárazy drtí potřebný materiál. Obvykle platí, že čím menší kuličky, tím je jemnější i výsledný produkt. Jemnost výsledného produktu také závisí na dalších parametrech, například na teplotě, rychlosti otáčení nebo na materiálu ze kterého jsou vyrobeny mlecí kuličky. Rozlišujeme také více druhů mechanických mlýnů. Ty nejčastější jsou válcové, kdy kuličky jsou ve válci, který se otáčí, třecí, kde v nádobě s kuličkami rotuje rameno nebo planetový mlýn, který obsahuje více nádob, jsou umístěny na otáčejícím se kotouči, přičemž se sami otáčejí opačným směrem. Mezi nevýhody mechanického mletí patří cena (jak mlýnu tak mlecích kuliček), snadná obsluha, dobrá reprodukovatelnost a u lepších mlýnů také uniformní rozměry částic. Nevýhodou může být dlouhá doba mletí (pro malé částice, může proces trvat až několik desítek hodin), relativně malé rozměry částic (u lepších mlýnů mohou být kolem 1 μm) nebo také kontaminace částic prachem z mlecích kuliček. [45] [46]

Laserová ablace

Laserová ablace je považována za top-down metodu, při které dochází k vytváření nanočástic pomocí laseru. Princip laserové ablace je vytrhávání jednotlivých atomů z krystalové mřížky dané látky pomocí laseru. Pro tyto účely se obvykle využívá pulzní laser, který emituje fotony o vysoké energii v pulzech. Čím kratší pulzy to jsou, tím větší mají energii a tím jsou efektivnější. Nejvíce efektivní (ale zároveň nejvíce drahé) jsou femtosekundové lasery. Po nárazu vysokoenergetických fotonů z laseru na vzorek dojde jednak k uvolnění několika atomů, ale zároveň také k uvolnění plazmatu, které se skládá z elektronů, iontů či jiných nabitých částic. Plasma, které má teplotu kolem 10 000 K a tlak několik desítek GPa, vytvoří kolem místa zásahu laserem oblast, která se nazývá kavitační bublina (viz Obrázek 10). Tato kavitační bublina rychle roste, až nakonec praskne a její obsah spolu s nanočásticemi se uvolní do okolí. Její doba existence se pohybuje v řádu pouze několika desítek nanosekund. Laserová ablace se dá provádět buď v plynném prostředí (či ve vakuu) nebo v kapalinách. Pokud ablace probíhá v plynném prostředí, musí být v izolovaném prostoru a zároveň je zapotřebí daný prostor chladit. Výhoda kapalného prostředí je ta, že nanočástice se uvolňují přímo do roztoku a vytvoří tak koloidní roztok a není zároveň zapotřebí další chlazení, dojde vždy pouze k odpaření části roztoku. Touto metodou lze připravit nanočástice velmi malých rozměrů (až několik desítek nanometrů), zároveň je tato metoda relativně drahá a náročná. [47] [48]



Obrázek 10- Laserová ablace

Biologické metody

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

2.4.2 Příklady katalytických nanočástic

Nanočástice platiny

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

Nanočástice niklu

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

3. Praktická část

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

3.1 Použité materiály

Pro tuto diplomovou práci bylo použito několik základních materiálů, které jsou v následujících kapitolách rozebrány. Patří mezi ně především lignin a dále také nanočástice niklu a platiny nebo různé chemikálie.

3.1.1 Lignin

Pro přípravu uhlíkových vrstev byl použit frakcionovaný lignin ve formě černého prášku (viz obrázek 11), vyrobený kraftovým procesem, který se provádí přidáním hydroxidu sodného za zvýšené teploty kolem 140-170 °C (viz strana 8). Tento proces, někdy také nazývaný jako „kraft pulping“, zahrnuje dva typy chemických reakcí, kde první z nich bývají označovány jako degradační reakce, ty druhé pak jako reakce kondenzační. Degradační reakce jsou takové reakce, při kterých vlivem zásaditého prostředí a zvýšené teploty dochází k přetrhání většiny etherových vazeb, kterými jsou základní strukturní jednotky provázány. Následují kondenzační reakce, při kterých se mezi těmito základními jednotkami vytváří pevnější vazba uhlík-uhlík. Takto vytvořený lignin je následně neutralizován přidáním kyseliny. Lignin připravený tímto způsobem má obvykle velké množství řetězců, které mají různou délku, a tudíž i různou molekulovou hmotnost. Pro tuto práci byl ovšem použit lignin se specifickou molekulovou hmotností. Rozdělení ligninu podle různých molekulových hmotností se nazývá frakcionace. Frakcionaci můžeme rozdělit na dva druhy, a to fyzikální a chemickou. Chemická frakcionace je založená na rozdílné rozpustnosti řetězců ligninu v závislosti na jejich molekulové hmotnosti. Obvykle se provádí rozpuštěním řetězců s nejmenší molekulovou hmotností, které se následně odfiltrují, přičemž větší řetězce zůstanou na dně jako usazenina. Řetězce s nejmenší molekulovou hmotností mohou být rozpuštěny v methanolu, na rozpuštění větších řetězců se využívají silnější organická rozpouštědla jako například trichlormethan nebo dimethylacetamid (DMA). Fyzikální frakcionace je založena na rozdílné velikosti ligninových řetězců, kde menší řetězce jsou filtrovány a větší jsou zachyceny filtračním sítem. Takto připravený lignin obsahuje velké množství –OH skupin, ale není rozpustný ve vodě, tudíž pro jeho rozpuštění musel být použit dimethylacetamid. [53] [54] [55]



Obrázek 11- Použitý frakcionovaný lignin

3.1.2 Nanočástice platiny a niklu

Jako katalytické nanočástice byly použity nanočástice platiny a niklu, připravené na Technické Univerzitě v Liberci. Nanočástice byly připraveny pomocí laserové ablace, kterou řadíme mezi top-down metody, které spočívají v redukci větších celků (viz strana 16). Laserová ablace probíhala pomocí pulzního femtosekundového laseru Onefive Origami XP-S, s maximálním výstupním výkonem 5,1 W, délkou pulzu pod 400 femtosekund a opakovací frekvencí 1MHz. Výroba nanočástic probíhala vložením platinového či niklového plíšku do methanolu, v příslušné lahvičce, přičemž následně byl plíšek ostřelován po určitou dobu, aby byla koncentrace částic dostatečná. Roztok s nanočásticemi byl následně umístěn do malých centrifugačních zkumavek typu eppendorf ve kterých byly čištěny pomocí centrifugy. Centrifuga způsobila usazení nanočástic na dně lahvičky, kde byla opatrně odsáta vrchní vrstva methanolu tak, aby nebyly odsáty i nanočástice. Tento proces byl několikrát zopakován. Následně byly vytvořeny stejným způsobem také nanočástice platiny ve vodě pro další experimenty, zahrnující nanášení nanočástic na již vyrobená ligninová vlákna. Výsledné nanočástice měly rozměry kolem několika desítek nanometrů. Krátce před použitím byly nanočástice dispergovány pomocí ultrazvuku, jelikož postupem času docházelo k jejich agregaci.

3.1.3 Chemikálie

Pro tyto experimenty byly chemikálie využívány především k přípravě roztoků pro elektrické zvlákňování. Byly použity dva druhy chemikálií a to methanol a dimethylacetamid (DMA) od firmy Penta. DMA byl využit primárně jako rozpouštědlo a methanol byl přidán jako aditivum, aby bylo možné roztok elektricky zvláknit. Podle literatury [56] by jako rozpouštědlo mohl být použit i ethanol spolu s kyselinou trihydrogenfosforečnou nebo pro lignin rozpustný ve vodě také polyvinylalkohol, spolu s polyethylenoxidem. Mnohem častěji je jako rozpouštědlo využíváno DMA.

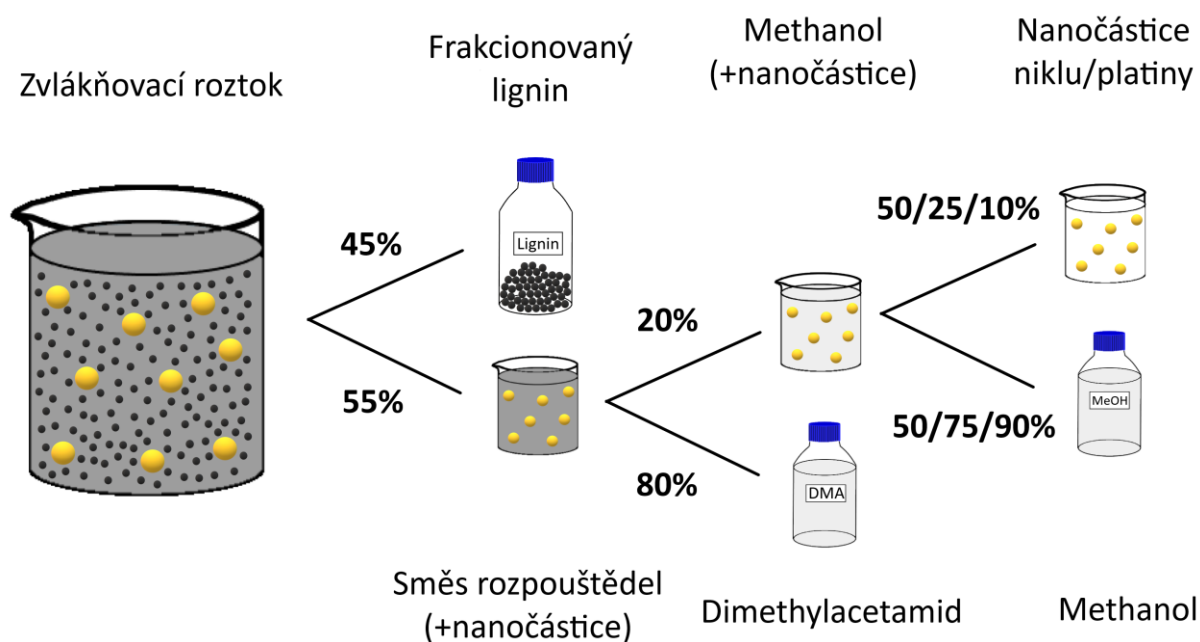
3.2 Příprava roztoků

Připravené roztoky pro elektrospinning obsahovaly 45 hmotnostních procent frakcionovaný lignin a zbylých 55% tvořila směs rozpouštědel. Směs 80% hmotnosti rozpouštědla tvořil dimethylacetamid (DMA) a zbytek (20%) byl doplněn methanolem (viz obrázek 12). DMA byl použit jako rozpouštědlo pro lignin a methanol byl přidán pro lepší zvlákňovací vlastnosti. Připravený roztok bylo nutné před použitím míchat magnetickým míchadlem minimálně po dobu 24 hodin, popřípadě zahřát na teplotu kolem 50 °C pro lepší manipulaci, kvůli velmi vysoké viskozitě.



Obrázek 12- Připravený zvlákňovací roztok ligninu bez nanočástic

Pro určitou část experimentů, obsahovala methanolová složka ještě katalytické nanočástice platiny či niklu (připravené v methanolu). Pro tyto experimenty bylo vyzkoušeno různé množství přidávaných nanočástic dispergovaných v methanolu, konkrétně 50, 25 a 10 hmotnostních procent z methanolové složky (viz Obrázek 13). I tyto roztoky s nanočásticemi bylo nutné míchat alespoň 24 hodin před začátkem zvlákňování či zahřát na vyšší teplotu kvůli lepší manipulaci.



Obrázek 13- Příprava zvlákňovacího roztoku (%=hmotnostní procenta)

Roztoky byly obvykle připravovány vždy po několika gramech, tak, aby se všechny roztok stihnul zvláknit během několika dní. Při přípravě 5 gramů roztoku bylo nejprve naváženo potřebné množství platinových nebo niklových nanočástic dispergovaných methanolu. Pro celkové množství roztoku 5g bylo na laboratorních vahách naváženo 0,055g, 0,1375g a 0,275g disperze nanočástic v methanolu (10, 25 a 50 hmotnostních procent z methanolové složky). Poté byl roztok nanočástic doplněn odpovídajícím množstvím methanolu tak, aby celková hmotnost byla 0,55g. Poté bylo opět na laboratorních vahách odváženo a přidáno do roztoku 2,2g DMA. Do připravených rozpouštědel spolu s nanočásticemi byl přidáván frakcionovaný lignin o celkové hmotnosti 2,35g (viz Tabulka 2). Lignin byl přidáván po malých dávkách za stálého míchání roztoku, přičemž mezi jednotlivými dávkami byl přibližně hodinový časový rozestup.

Tabulka 1- Příprava 5 gramů zvlákňovacích roztoků s různým obsahem nanočástic:

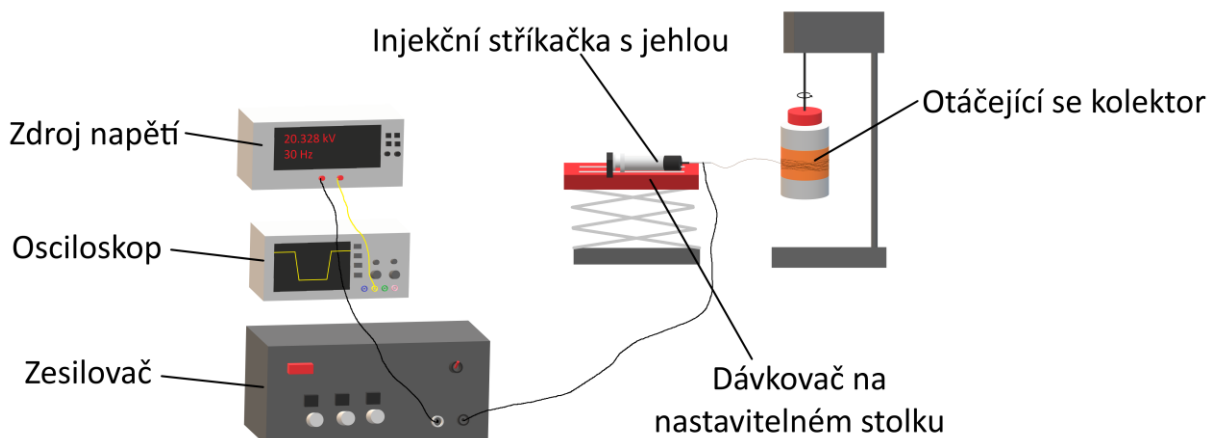
	Roztok 1	Roztok 2	Roztok 3
Lignin	2,250g	2,250g	2,250g
DMA	2,200g	2,200g	2,200g
Methanol	0,495g	0,275g	0,138g
Disperze nanočástic v methanolu	0,055g	0,275g	0,412g

3.3 Zvlákňování

Připravený roztok ligninu byl následně nabrán do injekční stříkačky. Následně byla na konec injekční stříkačky nasazena kovová jehla s průměrem 0,9 milimetru a injekční stříkačka i s jehlou byla vložena do dávkovače, umístěném na pohyblivém držáku. Na špičku zvlákňovací jehly bylo přivedeno střídavé napětí o velikosti 20 kV špička-špička (peak to peak). Střídavé napětí bylo dodáváno zdrojem GW Instek-MFG-2160 MF. Ke zdroji byl zároveň připojen také zesilovač TREK Model 50/12, a osciloskop RIGOL DS 1704 na kterém byl nastaven průběh signálu na obdélníkový, a také hodnota frekvence 30 Hz. Vlákna byla zachycena na kolektor, který tvořila měděná páska, nalepená na otáčející se plastové nádobě (viz Obrázek 14). Ze začátku byla na dávkovači nastavena maximální rychlost dávkování, dokud nebyl roztok ligninu protlačen až na špičku jehly. V tom momentě byl zapnut zdroj a na dávkovači nastavena optimální rychlost dávkování, tak aby polymerní roztok nepřetékal a zároveň aby se vlákna vytvářela plynule bez přerušování. Rychlost dávkování byla nastavena na 1,5 ml za hodinu, byla ovšem v průběhu lehce měněna tak, aby docházelo k co možná nejvíce spojitému vytváření vláken bez přerušování. Během zvlákňování docházelo občas k nahromadění zvlákňovacího roztoku na špičce jehly, čímž docházelo k jejímu ucpání, proto bylo nutné nahromaděný roztok pravidelně utírat papírovými ubrousky (na tu chvíli byl vypnutý zdroj). V průběhu zvlákňování byla také měněna výška pohyblivého podstavce, na kterém zvlákňovací jehla umístěna, aby bylo dosaženo co nejvíce rovnoměrné vrstvy po celé měděné pásce. Zvlákňování bylo vždy ponecháno po dobu několika hodin, dokud nebyla vytvořena vrstva dostatečně silná.



Obrázek 14- Zvlákňovací aparatura

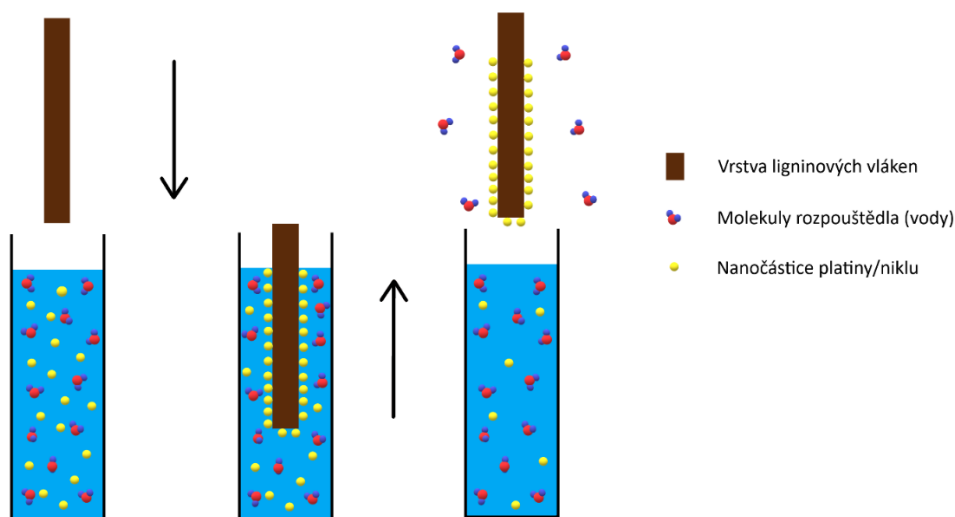


Obrázek 15- Schéma zvláknovací aparatury

3.4 Přidávání nanočástic do vláken

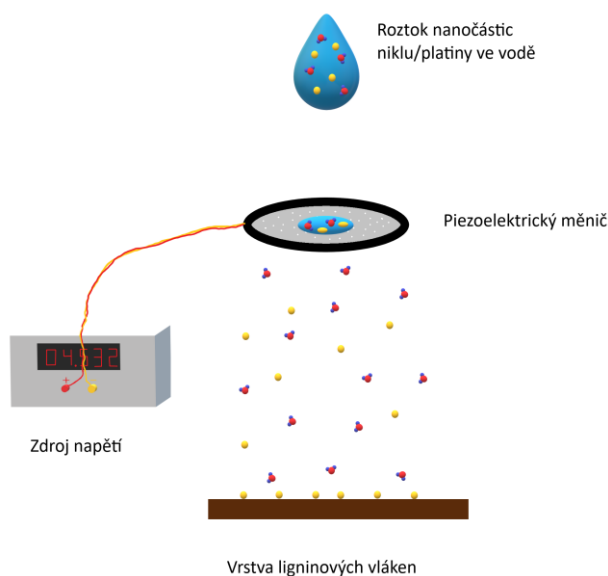
Nanočástice byly do vláken přidávány obvykle pro zlepšení jejich vlastností. Jejich hlavní výhodou je jejich malý rozměr, a tudíž velký účinný povrch. Další výhodou inkorporace nanočástic do vláken spočívá v přidání nových vlastností, které by samotná vlákna neměla. Příkladem takových vlastností může být například vodivost, pevnost, antimikrobiální účinky, nebo schopnost odstínění ionizujícího záření. Existuje více způsobů, jak dostat nanočástice do vláken, obecně je však lze rozdělit do dvou skupin. První z nich je přidání nanočástic do polymerního roztoku ještě před zvlákněním. Do druhé skupiny spadají metody, které se snaží dostat nanočástice na již vyrobená vlákna. Hlavním rozdílem mezi těmito dvěma metodami je ten, že v případě zvláknění polymerního roztoku s nanočásticemi polymerní vlákno obalí přidané nanočástice, pokud ovšem dojde k přidání nanočástic až po samotném zvláknění, nanočástice zůstávají pouze na povrchu a je tedy vhodné zajistit, aby částice na vláknech zůstaly a to například tepelnou stabilizací. [57]

V této práci byly vyzkoušeny oba typy přidávání nanočástic do ligninových vláken. Jednalo se o nanočástice platiny a niklu připravené laserovou ablací ve vodě, a také v methanolu. Nanočástice byly připraveny v methanolu, jelikož methanol byl součástí rozpouštědlového systému přípravy zvláknovacích roztoků. Nanočástice připravené v methanolu byly přidány do zvláknovacího polymerního roztoku (viz Obrázek 13). Nanočástice připravené ve vodě byly nanášeny na vrstvu ligninových vláken až po dokončení zvláknování. Nanášení těchto nanočástic bylo nejprve zamýšleno udělat metodou „dip coating“, což je metoda, při které se vzorek namáčí do roztoku a opět vytahuje (viz Obrázek 15). Tato metoda se obvykle využívá pro vytváření tenkých vrstev, ochranných nátěrů a jiných. Metoda „dip coating“ je také často využívána ve spojení s metodou sol-gel, kdy je vzorek namáčen do tekutého solu, čímž vzniká na jeho povrchu tenká vrstvička, ze které se velmi rychle odpařuje rozpouštědlo a dochází tak k její gelaci. [58]



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

Tato metoda ovšem nakonec nebyla realizována z technických důvodů spojených s malým množstvím roztoku nanočástic, a také s relativně měkkou a snadno potrhatelnou polymerní vrstvou. Nakonec byly nanočástice nanášeny pomocí piezoelektrického měniče ve tvaru kroužku, což je elektronická součástka, která mění elektrický signál na mechanický a naopak. V tomto případě byla uprostřed piezoelektrického měniče mřížka s velmi malými otvory, na kterou byla kapána disperze nanočástic platiny ve vodě po malých dávkách. Piezoelektrický měnič byl zapojen ke zdroji střídavého napětí GW Intek MFG-2260 MFA na kterém bylo nastavené napětí 60 V, které způsobilo, že nakapaná disperze nanočástic prolétla skrz mřížku piezoelektrického měniče, přičemž z kapalné disperze vytvořil mlhu složenou z malinkých kapiček obsahujících nanočástice. Tato mlha je odborně nazývána jako aerosol. Tento aerosol dopadl přímo na vrstvu ligninových vláken připravených pod piezoelektrickým měničem. Z aerosolu se relativně rychle vypařila voda a zbyly tak samotné platinové nanočástice, které byly díky této metodě relativně rovnoměrně roz distribuovány (viz Obrázek 16). [59]



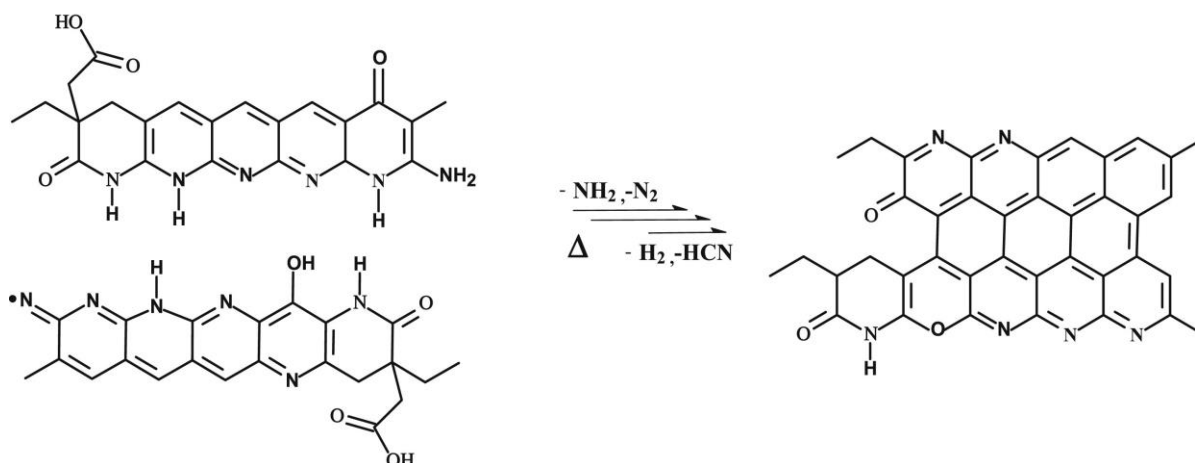
Obrázek 17- Princip nanášení nanočástic platiny či niklu pomocí piezoelektrického měniče

3.5 Tepelná úprava vláken

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

3.5.1 Stabilizace

Stabilizace byla provedena kvůli zajištění stability vyrobených vláken. Stabilizace se provádí pozvolným zahříváním za přítomnosti vzduchu, čímž dochází k oxidaci a také dehydrogenaci. Stabilizace je nutným krokem pro karbonizaci, jelikož při zahřívání nestabilizovaných vláken dochází k jejich tavení v důsledku přítomnosti méně stabilních funkčních skupin jako například karbonylová skupina $-C \equiv N$ v případě vláken z PAN (polyakrylonitril je v současné době nejpoužívanějším materiálem na výrobu uhlíkových vláken) nebo $-CH_2$ v případě ligninu. Při tepelné stabilizaci v rozmezí teplot 180-300 °C se tyto funkční skupiny rozpadají, přičemž z karbonylové skupiny $-C \equiv N$ se stává mnohem stabilnější funkční skupina $C = N$ nebo dochází k její oxidaci a přechodu na $C = O$. Funkční skupina $-CH_2$ je nahrazena vazbou $=C - H$. Zároveň dochází k dehydrogenaci, což má za následek vznik dvojných vazeb a v některých případech i vznik aromatických struktur. Během stabilizace dochází také k propojení již existujících aromatických struktur pevnými vazbami $C - C$, což má za následek zesíťování celé struktury (viz Obrázek 17). Bylo také dokázáno, že vlivem stabilizace dochází ke snížení celkové hmotnosti, a také ke zúžení vláken a to až o 20%. [60] [61]



Obrázek 18- Příklad zesíťování řetězce při tepelné stabilizaci vláken [60]

V této práci byla stabilizace provedena ihned po dokončení elektrického zvláknování, aby nedošlo k destabilizaci nebo k degradaci vytvořené vrstvy. Stabilizace byla provedena ve stabilizační peci firmy Clasic pozvolným zahříváním 6 °C/minutu až na cílovou teplotu 250 °C. Tato cílová teplota byla udržována po dobu 30 minut, aby stačila stabilizace zcela proběhnout. Jelikož byla stabilizační pec příliš malá, musel být vzorek před vložením do této pece rozdělen na dvě části. Po dosažení cílové byla vlákna ve stabilizační peci ponechána 30 minut při této teplotě pro úplné dokončení stabilizace. Po dokončení stabilizace byla vrstva vyndána ze stabilizační pece a ponechána na vzduchu dokud nevychladla na pokojovou teplotu.

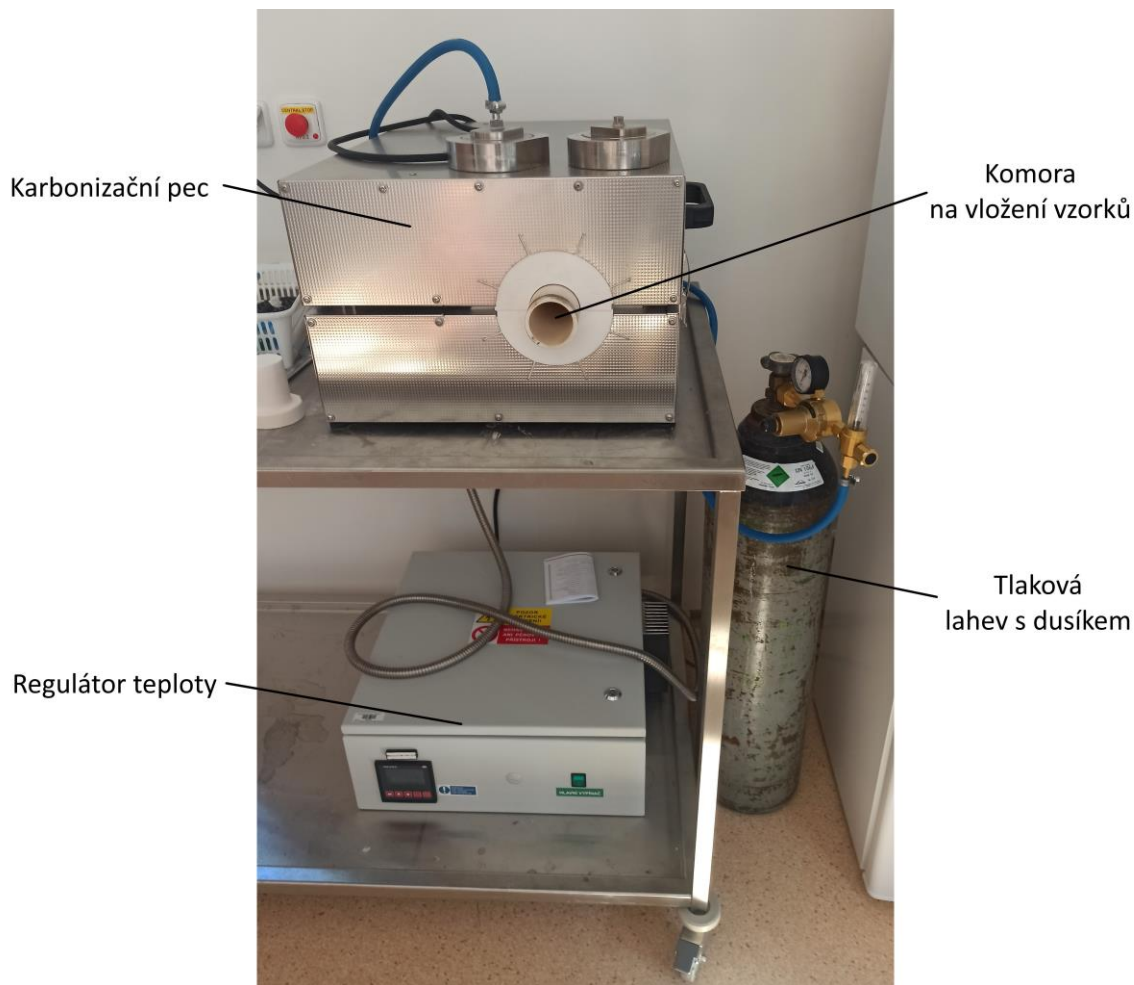
3.5.2 Karbonizace

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

Karbonizaci lze obecně rozdělit na čtyři části podle teplotních rozmezí. První část se nazývá sušení a jedná se o teploty do $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ (v některých zdrojích uváděno až $300\text{ }^{\circ}\text{C}$). V této fázi se odpařuje zbytkové rozpouštědlo, a také větší nestálé molekuly jako fenoly nebo aromatické kyseliny. Druhá fáze se nazývá pyrolýza neboli tepelný rozklad a jedná se o rozmezí $200\text{--}500\text{ }^{\circ}\text{C}$. Během této fáze dochází k odštěpení mnoha funkčních skupin jako například karbonylových ($-CHO$), methoxylových ($-OCH_3$), methylenových ($-CH_2-$) nebo alkoholových ($-OH$). To vyvolává velké uvolnění plynů jako CO_2 , CO , CH_4 , a jiných uhlovodíků. V této fázi také dochází k největšímu úbytku celkové hmotnosti a to až o jednu třetinu. Ve třetí fázi dochází k přeuspořádání celkové struktury molekul ligninu za teplot v rozmezí $500\text{--}900\text{ }^{\circ}\text{C}$. Při těchto teplotách se začínají rozkládat i některé stabilnější funkční skupiny jako například fenyl a dochází k jejich přeuspořádání do ještě více stabilních aromatických struktur. Tato fáze se nazývá amorfní uhlíková fáze, jelikož vlákna mají amorfní neboli beztvárovou strukturu a začínají tvořit stabilní provázané aromatické cykly. Při této fázi se uvolňuje pouze malé množství oxidu uhelnatého (CO), jako pozůstatek některých funkčních skupin. Poslední fáze bývá nazývána „obnovení struktury uhlíku“ a nastává při teplotách vyšších než $900\text{ }^{\circ}\text{C}$. V této fázi se amorfní (beztvarý) uhlík mění na pevné aromatické struktury, které bývají většinou pravidelné a provázané mezi sebou. [62] [63]

Každá fáze karbonizace trvá jinak dlouho a je třeba a je také zapotřebí jiné rychlosti zahřívání. Například první fáze probíhá relativně pomalu, tudíž je nutné do $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ zahřívát pomaleji. Po dosažení určité teploty se navíc obvykle nechává daná teplota po určitou dobu beze změn, aby stačila celá přeměna v dané fázi proběhnout. Celkový proces je tedy relativně časově náročný a probíhá až několik hodin. Velmi důležitá je také inertní atmosféra během procesu (stačí od druhé fáze), jelikož i velmi krátký kontakt s kyslíkem způsobí shoření vzorku.

Karbonizace v této diplomové práci probíhala pomocí trubkové karbonizační pece LAC LT 50/300/13 (viz Obrázek 18). Před začátkem samotné karbonizace byla na karbonizační peci nastavena cílová teplota a rychlosti zahřívání. V tomto případě byl proces zahřívání rozdělen na 3 kroky. V prvním kroku bylo nastaveno zahřívání na teplotu $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, rychlostí $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{minutu}$. Tato teplota byla udržována po dobu 5 minut. Ve druhé fázi se teplota zvyšovala až na hodnotu $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ rychlostí $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{minutu}$. Tato teplota byla také udržována po dobu 5 minut. V poslední fázi, bylo zamýšleno dosáhnout teploty $1\ 000\text{ }^{\circ}\text{C}$ zahříváním $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{minutu}$, a tuto teplotu udržet po dobu 15 minut, ale nakonec teploty $1\ 000\text{ }^{\circ}\text{C}$ nebylo možné dosáhnout z technických důvodů, a tak byla finální teplota nastavena na $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ a byla udržována 30 minut místo původních 15. Po celou dobu karbonizace byla zachovávána inertní atmosféra pomocí tlakové dusíkové lahve napojené na karbonizační pec, tak aby dusík celou dobu protékal rychlostí 2 litry za minutu.



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

3.6 Charakterizace

Po dokončení přípravy vrstev ligninových vláken s katalytickými nanočásticemi byla provedena jejich charakterizace pomocí skenovací elektronové mikroskopie (SEM). SEM poskytuje informace převážně o povrchu daného vzorku. Skenovací elektronová mikroskopie je metoda, která využívá pro zvětšení elektronový svazek, který bývá usměrňován pomocí elektrických či elektromagnetických čoček. Tento paprsek elektronů, vystřelovaný z elektronového děla dopadá na vzorek a vytváří tím několik signálů, které jsou následně detekovány. Pro SEM jsou podstatné převážně sekundární elektrony, což jsou elektrony vyražené z vrchní vrstvy zkoumaného vzorku, a potom také zpětně odražené elektrony. Celý proces probíhá ve vakuu, aby elektronový svazek nebyl ovlivňován molekulami vzduchu.

Pro tuto diplomovou práci byl využit elektronový mikroskop Tescan Mira 3, který byl vybaven detektorem sekundárních elektronů, zpětně odražených elektronů, a také detektorem charakteristického rentgenova záření. Před začátkem samotného pozorování bylo nutné připravit vzorky o velikosti přibližně 2x2 centimetry na malý kulatý terčík, kam byly přilepeny pomocí oboustranné lepicí pásky. Takto připravené vzorky byly následně pozlaceny pomocí zlatičky, aby byly vodivé. Pro pozorování bylo použito urychlovací napětí 5 kV, což je relativně nízká hodnota, při vyšších hodnotách by byl ovšem obraz zkreslený v důsledku nabíjení vodivých nanočástic.

4. Výsledky a jejich diskuse

Tato kapitola pojednává o dosažených výsledcích této práce. Nejprve jsou zobrazeny připravené vrstvy ligninových vláken, jejich následná tepelná úprava. Dále je popsáno nanášení platinových nanočástic a analýza vytvořených vzorků pomocí skenovací elektronové mikroskopie. V závěru je uvedeno měření průměrů vyrobených vláken, shluků nanočástic, a také je diskutována provedená karbonizace.

4.1 Připravené vrstvy

V rámci této diplomové práce byly připraveny vrstvy vláken z frakcionovaného ligninu, pomocí elektrosponingu s využitím střídavého napětí. První část experimentů byla zaměřena na přípravu čistých ligninových vrstev bez obsahu nanočástic, kdežto ve druhé části experimentů byly přidávány do zvlákňovacího roztoku nanočástice platiny a niklu.

4.1.1 Příprava vrstev ligninu bez nanočástic

Experiment byl proveden pomocí zvlákňovací jehly, na kterou bylo přivedeno napětí o hodnotě 20 kV. Celý zvlákňovací proces probíhal několik hodin, dokud nebyla vrstva dostatečně tlustá. Výsledné vrstvy měly světle hnědou barvu a při bližším pohledu byla viditelná velmi jemná vlákna, která působila jako pavučina (viz Obrázek 20). Světle hnědá barva vláken je pravděpodobně způsobena délkou vláken a také slabším vzájemným provázáním jednotlivých molekul. Zvlákňovací roztok, a také frakcionovaný lignin, který byl použit, měl černou barvu, což bylo způsobeno jednak složením, ale hlavně strukturou molekul ligninu, které se skládaly ze základních jednotek, které byly velmi dobře vzájemně provázány a zesíťovány. Takto provázaná síť molekul byla poté schopná zachytit všechny viditelné vlnové délky světla, což pravděpodobně způsobovalo černý vzhled samotného ligninu či zvlákňovacího roztoku. Oproti tomu, vytvořená vlákna nebyla tak dobře provázána, což mohlo být způsobeno jednak jejich malým rozměrem, ale také náhlým odpařením molekul rozpouštědla a jejich výsledná barva tudíž byla světlejší.



Obrázek 20- Nadýchanější připravená vrstva ligninových vláken



Obrázek 21- Tenčí připravená vrstva ligninových vláken

Některé připravené vrstvy byly spíše tenčí (viz Obrázek 21), zato jiné vrstvy působily spíše více nadýchaně (viz Obrázek 20). To mohlo být způsobeno délkou zvláknovacího procesu, jelikož některé vrstvy byly zvláknovány o něco déle nebo také mohlo být nepatrně odlišné složení zvláknovacích roztoků v důsledku nepřesného navažování. Svůj vliv na tom také mohla mít i vlhkost vzduchu, jelikož při vyšší vlhkosti vzduchu znamená horší odpařování rozpouštědla během letu vláken ze zvláknovací trysky na kolektor, což by znamenalo, že tenčí a více připlácnuté vrstvy ještě mohly obsahovat stopy zbytkového rozpouštědla. Lze ovšem předpokládat, že nadýchanější vrstvy budou mít větší pórovitost

4.1.2 Příprava vrstev s nanočásticemi

Ve druhé části byla snaha připravit vlákna pomocí stejné metody jako předtím, ale s nanočásticemi niklu a platiny přidávanými do zvláknovacích roztoků. V tomto případě se bohužel roztok zvláknit nepodařilo, místo vláken se na kolektoru vytvořily pouze kapičky zvláknovacího roztoku, které ještě navíc obsahovaly rozpouštědlo (viz Obrázek 22). Experiment byl opakován vždy s nižšími koncentracemi nanočástic, aby bylo zjištěno, zda se podaří vrstvu připravit alespoň při velmi malé koncentraci částic. Všechny tyto experimenty ovšem dopadly stejně, žádný roztok se nepodařilo zvláknit, ani ten s nejnižší koncentrací. Další snižování koncentrace nanočástic ve zvláknovacím roztoku nemělo smysl, jelikož by poté zcela ztratily svůj katalytický účinek v připravené vrstvě. Důvodem nezdaru mohla být interakce platinových částic s molekulami ligninu, která způsobila destabilizaci celého polymerního roztoku ligninu nebo pouze zabránila vzniku vláken. Na interakci platinových nanočástic s polymerním řetězcem ligninu mohly také mít značný vliv jeho funkční skupiny. Mohlo se také jednat o nabíjení vodivých částic platiny vlivem střídavého napětí, které způsobilo rozpad tvořících se vláken. Tento vliv platinových nanočástic na polymerní roztok ligninu není zatím znám a nebyl zatím objasněn. Pro další výzkum by ovšem chtělo pozorovaný jev pozorněji prozkoumat a zjistit původ a účinky interakcí platinových nanočástic a roztoku ligninu. Tento efekt bude pravděpodobně klíčový pro přípravu ligninových vrstev s katalytickými (nebo jinými) nanočásticemi uvnitř vláken.



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

Některé články ovšem ukazují, že je možné připravit uhlíková vlákna na bázi ligninu s nanočásticemi ve zvlákňovacích roztocích, jako třeba článek [64], který se zabývá přípravou uhlíkových vláken dopovaných nanočásticemi železa pro výrobu superkapacitorů. Důvodem, proč se v tomto článku podařilo polymerní vlákna s nanočásticemi vyrobit bylo nejspíše použití stejnosměrného elektrického zvlákňování místo střídavého, ačkoli autoři článku neuvádí, jaké napětí bylo pro výrobu vláken použito. V článku je pouze uvedeno, že zvlákňovací roztok, obsahoval 45 hmotnostních procent ligninu a jako rozpouštědlo dimethylacetát, v jejich případě byl ovšem místo methanolu do roztoku přidán polyethylenoxid spolu s železitými nanočásticemi. Použití polyethylenoxidu místo methanolu mohlo mít ovšem na zvlákňování také značný vliv. Zbýlý postup se zdá být podobný až na drobné rozdíly jako například použití hliníkové místo měděné fólie jak kolektoru, což ale pravděpodobně nebude mít zásadní vliv. V tomto článku [64] také výslednou vrstvu ligninových vláken stabilizovali při teplotě 250°C, a dokonce se bylo dosaženo i její karbonizace při teplotě 900°C.

Ve studii [65] se zas podařilo zvláknit roztok ligninu se stříbrnými nanočásticemi, který by mohl podle autora najít uplatnění při vodní filtraci, jelikož stříbrné nanočástice mají silné antimikrobiální účinky. V této studii byl lignin spolu se stříbrnými nanočásticemi zvlákněn opět pomocí metody střídavého elektrospiningu na přístroji firmy ESPIN NANO. Zvlákňovací roztok byl ovšem v tomto případě vytvořen ze směsi ligninu s polyvinylalkoholem (PVA) v poměru 1:9, který byl dále rozpuštěn v methanolu s vodou, přičemž poměr methanolu a vody v rozpouštědle byl 60:40. Tento roztok byl umístěn do zvlákňovací stříkačky s jehlou, na kterou byl přiveden zdroj vysokého napětí. Po dokončení zvlákňování byl vzorek místo stabilizace na 250°C pouze vysušen v peci na 80°C pro odstranění zbytkového rozpouštědla. Výsledná vlákna se stříbrnými nanočásticemi měla průměr několik stovek nanometrů a byly také dokázány antimikrobiální vlastnosti vyrobených vláken.

4.2 Tepelná úprava vrstev

Vyrobené vrstvy ligninových vláken byly krátce po vyrobení stabilizovány na teplotu 250°C. Teplota byla zvyšována rychlostí 6 °C za minutu a po dosažení cílové teploty byla udržována po dobu 30 minut. Výsledná stabilizovaná vlákna byla z pece vyndána a ponechána na okolním vzduchu, dokud nevychladla. Výsledná stabilizovaná vlákna měla zřetelně tmavší hnědou barvu než vlákna před stabilizací (viz Obrázek 23). Tmavší barva stabilizovaných vrstev potvrzuje vzájemné provázání struktur vlivem dehydrogenace, kde funkční skupiny $-CH_2-$ pravděpodobně přešly na skupiny $=CH-$, či dokonce $=CH-CH=$. V některých případech došlo pravděpodobně k zacyklení těchto vazeb a k vytvoření velmi stabilních aromatických cyklů, které tak dodaly výsledným vláknům vyšší stabilitu. Vlivem vyšších teplot také pravděpodobně došlo k zániku methylových funkčních skupin $-CH_3$, které jsou za normálních podmínek náchylné k oxidaci na vzduchu.



Obrázek 23- Připravená a stabilizovaná ligninová vrstva vláken

4.3 Nanášení nanočástic platiny

Na ligninová vlákna byly následně nanášeny nanočástice platiny o velikosti několika desítek nanometrů pomocí piezoelektrického měniče. Celý proces probíhal kapáním roztoku nanočástic platiny ve vodě pomocí plastové pipety na piezoelektrický měnič ve tvaru kroužku, který byl připojen ke zdroji napětí. Piezoelektrický měnič způsobil „rozprášení“ vodního roztoku s platinovými nanočásticemi na aerosol, který dopadal na stabilizovaná vlákna ligninu (viz Obrázek 24). Piezoelektrickým měničem bylo pohybováno tak, aby rozprostření nanočástic po vzorku bylo co možná nejvíce rovnoměrné. Celkové množství nanášeného roztoku platinových nanočástic ve vodě činilo 5ml na vzorek o velikosti přibližně 5x20 centimetrů. Výsledný vzorek byl stabilizován ve stabilizační peci na 250°C, po dobu 30 minut, aby došlo k uchycení nanočástic. Na výsledné vrstvě s platinovými nanočásticemi nebyl příliš velký viditelný rozdíl oproti stabilizované vrstvě vláken bez částic (viz Obrázek 23). Při bližším pohledu na vrstvu s nanočásticemi například pod optickým mikroskopem byly vidět drobné skvrny, které pravděpodobně patřili větším shlukům nanočástic.

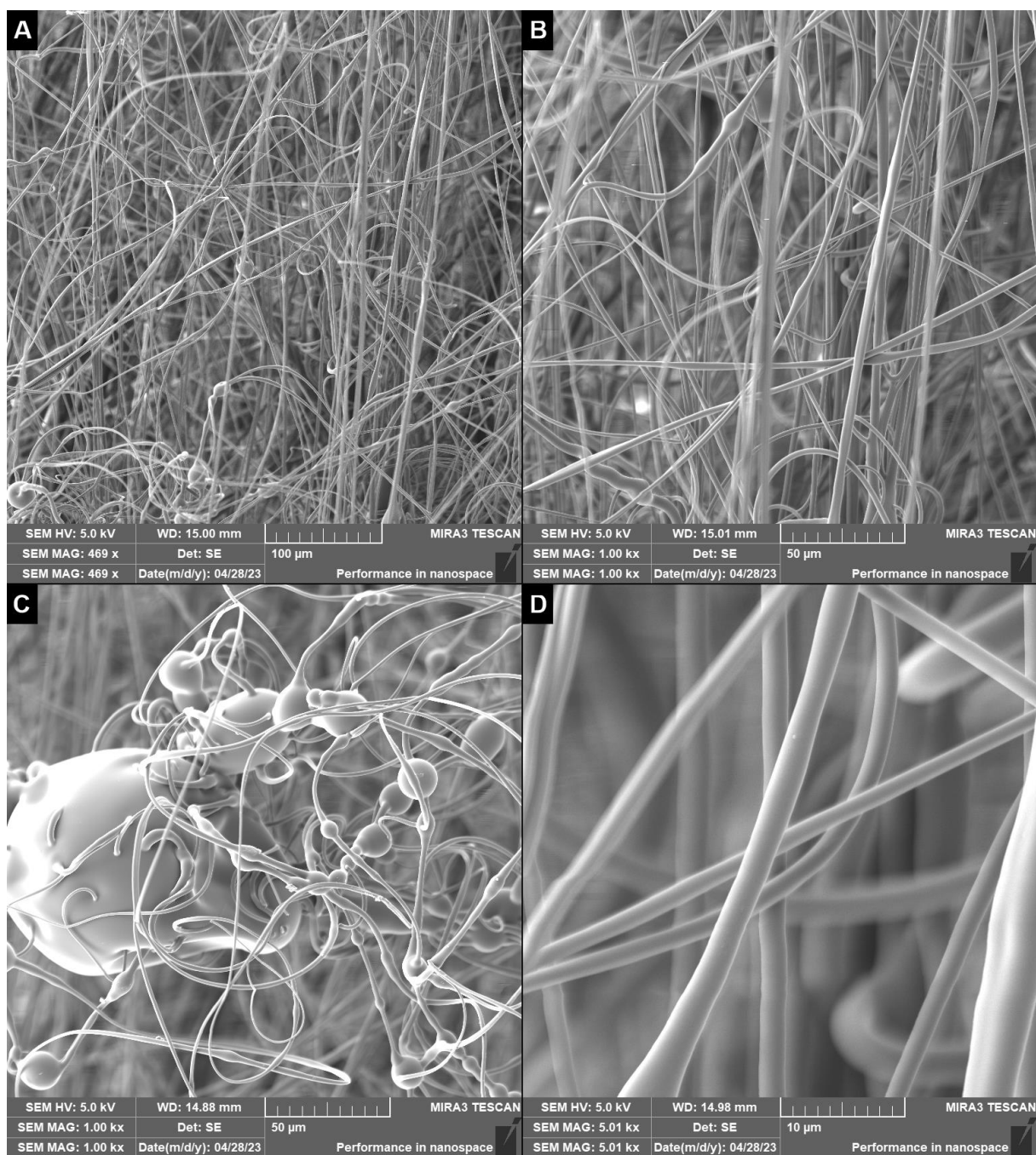
Platinové nanočástice byly tímto způsobem nanášeny nejprve na ligninová vlákna před stabilizací. Problém ovšem nastal při stabilizaci, kde ligninová vrstva spolu s nanočásticemi nevydržela cílovou teplotu 250°C a došlo k její roztavení. Tento efekt pravděpodobně nastal vlivem nanočástic, jelikož nanočástice platiny jsou dobrým vodičem tepla a při zahřívání dosáhly rychleji vyšší teploty než uhlíková vlákna. To způsobilo horká místa neboli „hot spots“, která měla za následek roztavení ligninových vláken, která tím ztratila svou vláknennou strukturu. Aby nedocházelo k roztavení ligninových vláken, byla v dalších experimentech vrstva nejprve stabilizována na 250°C po dobu 30 minut ve stabilizační peci a až poté na ni byly nanášeny platinové nanočástice. Po nanášení platinových nanočástic byla vláknenná vrstva s nanočásticemi znovu stabilizována na 250°C pro uchycení částic na vláknech. Stabilizovaná vlákna již více nahřáté nanočástice vydržela.



Obrázek 24- Naprašování platinových nanočástic pomocí piezoelektrického měniče

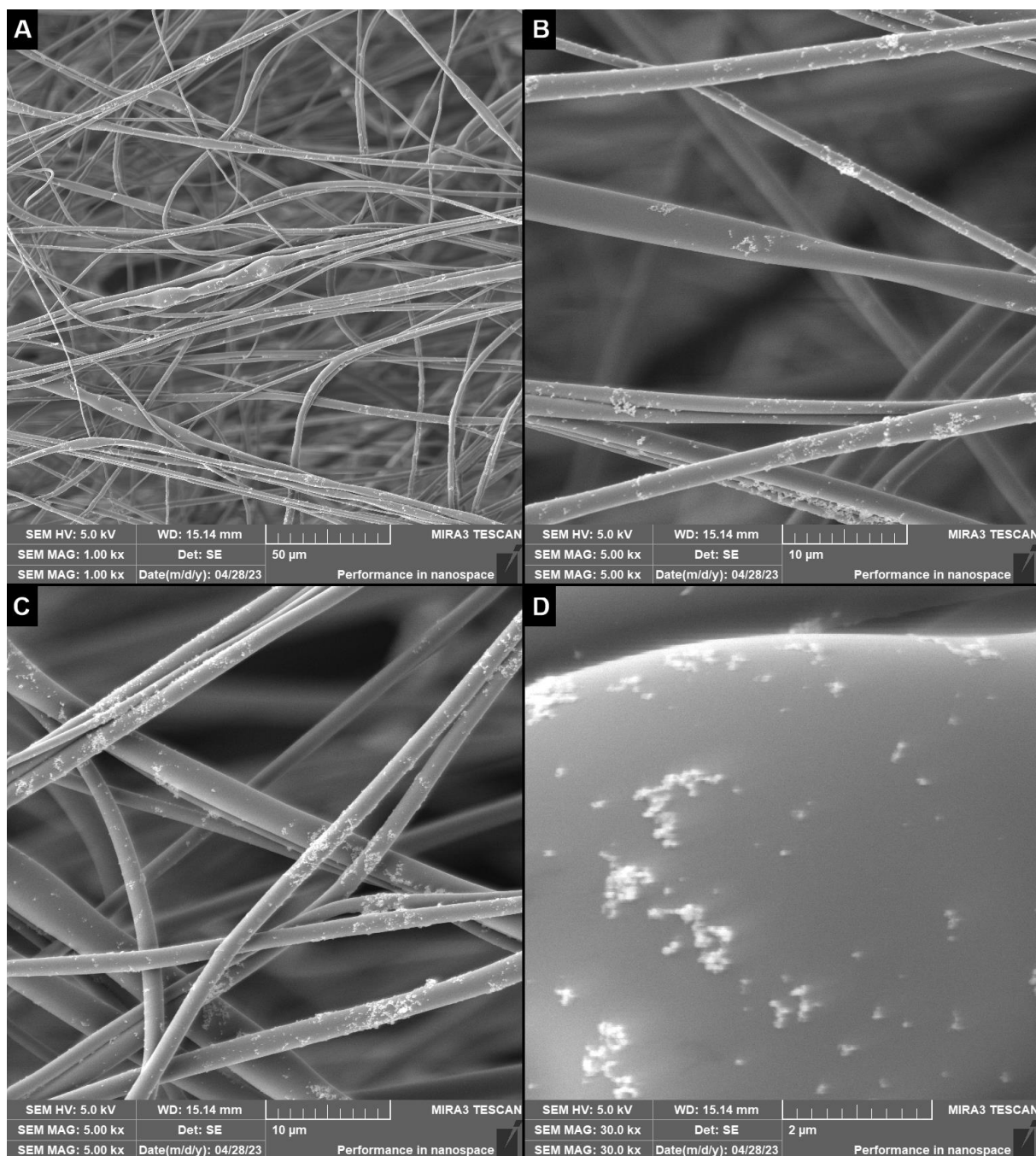
4.4 Skenovací elektronová mikroskopie

Jako charakterizační metoda pro pozorování připravených vrstev ligninových vláken s obsahem katalytických platinových nanočástic byla zvolena skenovací elektronová mikroskopie. Konkrétně byl použit elektronový mikroskop firmy Tescan model MIRA 3. Vzorky musely být před pozorováním pozlaceny, aby byly vodivé. Při pozorování bylo na mikroskopu nastaveno urychlovací napětí pouze 5kV, což je sice relativně málo, zato však zajistilo, že vzorky nebyly při pozorování poničeny a nedocházelo také ke zkreslování obrazu vlivem platinových nanočástic. Celkem byly pozorovány dva vzorky, první z nich tvořila čistá ligninová vlákna a druhý ligninová vlákna s obsahem platinových nanočástic nanášených pomocí piezoelektrického měniče. Vzorek s čistými ligninovými vlákny byl pozorován pouze při zvětšení 500x, 1 000x a 5 000x (viz Obrázek 24), kdežto vzorek s platinovými nanočásticemi byl přiblížen i 30 000x (viz Obrázek 25).



Obrázek 25- Snímky čistých ligninových vláken ze skenovacího elektronového mikroskopu při zvětšení 469x (A), 1 000x (B), (C) a 5 000x (D)

Na Obrázku 24 je vidět, že připravená vlákna mají přibližně stejné průměry kolem 1 μm nebo méně. Na některých místech je rozložení vláken relativně rovnoměrné (viz Obrázek 24, část B), zato v některých případech došlo k nahromadění větších kusů připomínající kapky (viz Obrázek 24, část C). Tyto kapky pravděpodobně vznikly při zvlákňování, kdy se občas na špičce zvlákňovací jehly nahromadil polymerní roztok, který poté v jeden moment přelétl směrem na kolektor. Jelikož bylo v takovém případě zvlákňovacího roztoku více, nestačilo se odpařit rozpouštědlo a polymer se nezformoval do tvaru vlákna. V průběhu zvlákňování k tomuto jehlu docházelo relativně pravidelně, ale většinou když byl tento jev zpozorován, byla tvořící se kapka otřena papírovým ubrouskem. V případech, kdy nedošlo ke zpozorování tohoto jevu včas, pravděpodobně vznikla takováto kapka.



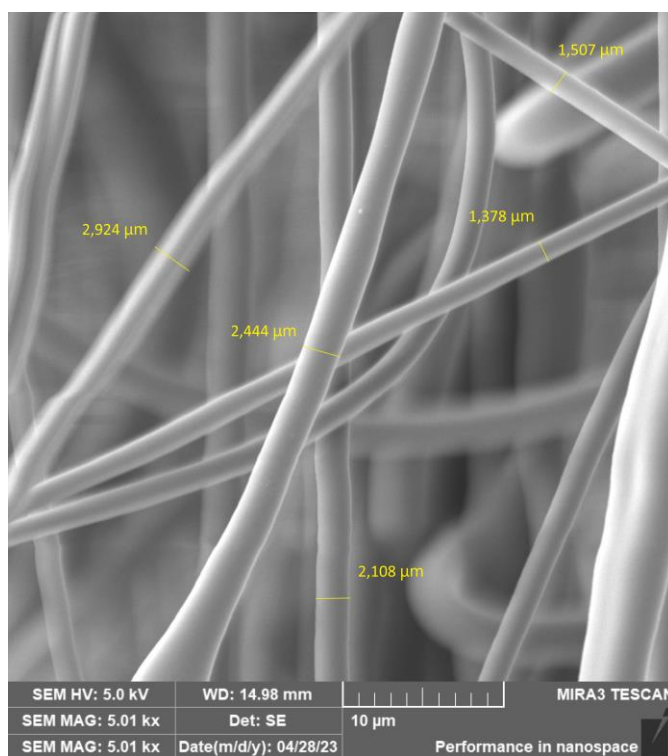
Obrázek 26- Snímky ligninových vláken s obsahem platinových nanočástic ze skenovacího elektronového mikroskopu při zvětšení 1 000x (A), 5 000x (B), (C) a 30 000x (D)

Z Obrázku 25 je vidět, že se úspěšně podařilo dostat platinové nanočástice do vláken. Na všech snímcích (A-D) jsou vidět platinové nanočástice jako světlé tečky, jelikož docházelo k jejich nabíjení vlivem elektronů vystřelovaných z elektronového děla z mikroskopu. Nabité nanočástice poté na obrázcích svítí. Z pořízených snímků je vidět, že distribuce nanočástic není zcela rovnoměrná, jelikož na některých vláknech je platinových nanočástic více a na jiných zas nanočástice nejsou téměř žádné (viz Obrázek 25, část B). Na snímcích je také vidět, že nanočástice tvořili na řadě míst shluky. Tyto shluky mohou být důsledkem buď slabé dispergace nanočástic před použitím (nanočástice byly dispergovány ultrazvukem po dobu přibližně 15 minut) nebo to může být zapříčiněno metodou použitou k nanášení

nanočástic platiny, jelikož piezoelektrickým měničem bylo při naprašování nanočástic pohybováno relativně nahodile. I přesto tyto shluky ovšem nejsou příliš veliké, jejich velikost se pohybuje pouze ve velikosti mikrometrů (viz Obrázek 25, snímek D). Pro pozorování těchto vzorků byla použito pouze zobrazení pomocí sekundárních elektronů, jelikož bylo předpokládáno, že nanočástice jsou převážně na povrchu vláken vzhledem k metodě jejich inkorporace. Ze snímků (obzvláště ze snímku D) je vidět, že některé nanočástice svítí více a jiné zas méně, což by mohlo být vysvětleno tím, že silněji svítící nanočástice byly ve větších shlucích a nebo nanočástice svítící slaběji se nachází více pod povrchem ligninových vláken. Tato hypotéza by se dalo ověřit zobrazením pomocí zpětně odražených elektronů, které je schopné rozeznat jednotlivé složky na základě jejich protonových čísel. Nicméně snímky pomocí tohoto zobrazení bohužel nebyly pořízeny.

4.5 Měření průměru vláken

Z vybraných snímků pořízených pomocí skenovací elektronové mikroskopie byl také změřen průměr vyrobených vláken pomocí počítačového programu ImageJ (viz Obrázek 26). Do tohoto programu byl nahrán snímek, na kterém bylo měření prováděno a následně bylo náhodně vybráno 100 vláken, u kterých byl změřen jejich průměr (průměr vláken byl měřen samotným programem, který dokáže pracovat i s měřítkem daného obrázku). Pro analýzu byly vybrány dva snímky, jeden s obsahem nanočástic platiny a druhém byla pouze čistá ligninová vlákna. Na obou snímcích byl změřen průměr 100 vláken.



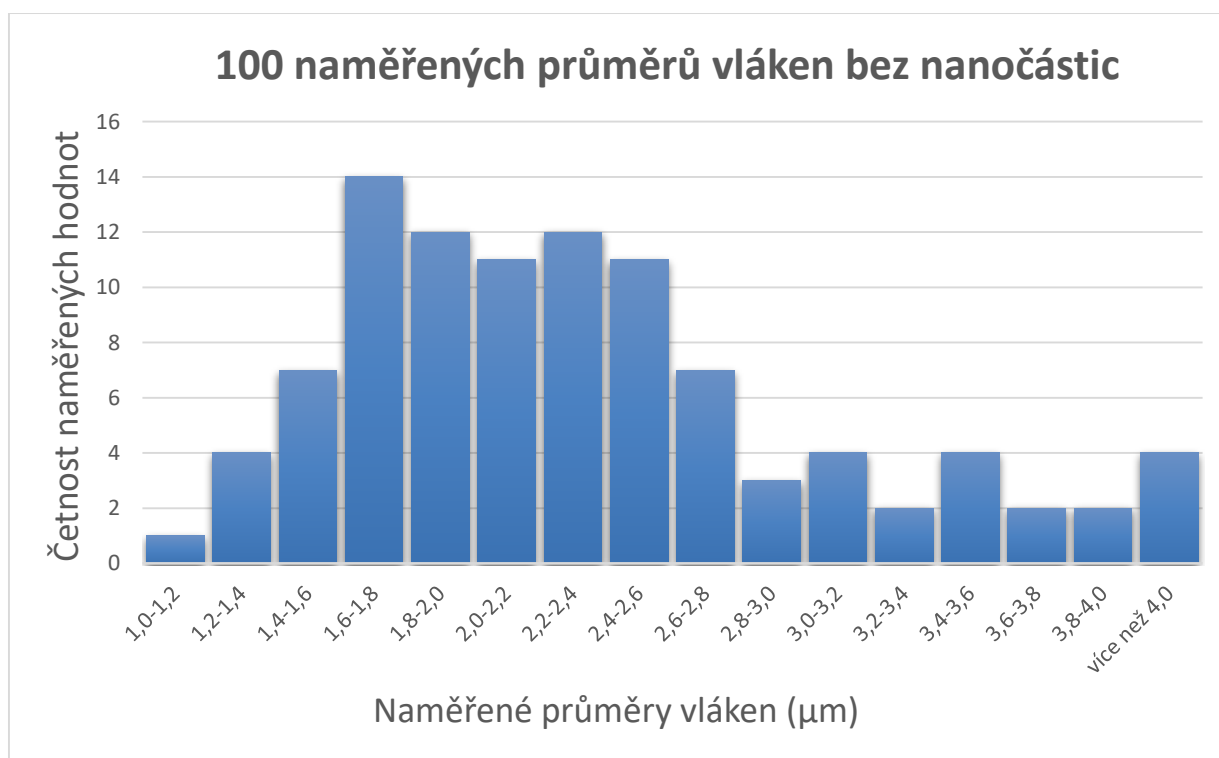
Obrázek 27- Měření průměru vláken pomocí programu ImageJ

Naměřené průměry vláken byly následně zpracovány pomocí počítačového programu Excel, ve kterém byla z těchto dat vypočítána průměrná hodnota, střední hodnota a následovně také minimální a maximální rozměr (viz Tabulka 3). Z naměřených hodnot byly vytvořeny histogramy. (viz Graf 1 a Graf 2).

Tabulka 2- Výsledky měření průměru ligninových vláken:

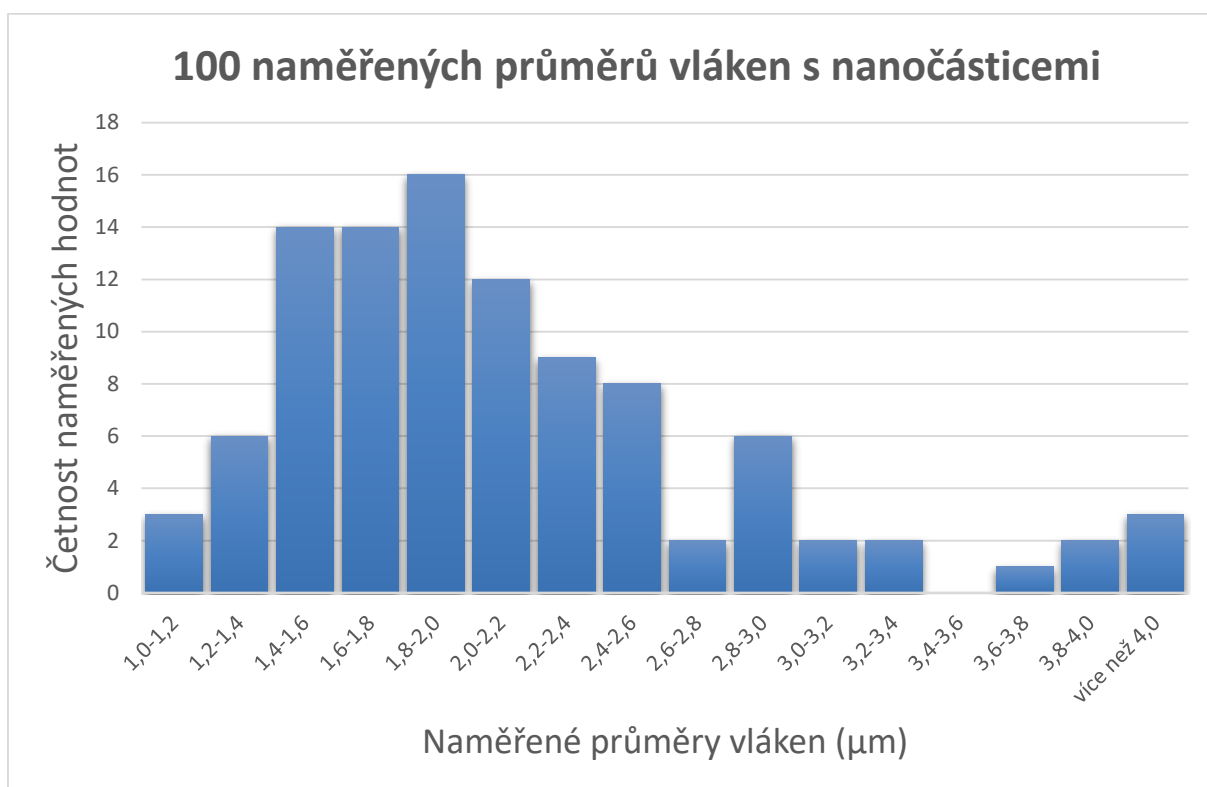
	Bez nanočástic	S nanočásticemi platiny
Průměr	2,39	2,13
Směrodatná odchylka	0,70	0,75
Minimální hodnota	1,06	1,10
Maximální hodnota	6,10	4,83

Graf 1- Histogram 100 naměřených průměrů vláken bez nanočástic:



Z Grafu 1 lze vidět rozložení průměrů vyrobených vláken bez obsahu nanočástic platiny. Z tohoto grafu vyplývá, že většina naměřených hodnot spadá do rozmezí 1,6 – 2,8 μm, což je relativně malé rozmezí, které nám dokazuje, že vytvořená vlákna byla všechna téměř stejná. Naměřené hodnoty průměrů vláken ukazují, že se nejedná o nanovlákna, ale spíše o mikrovlákna, nicméně v současné době jsou jako nanovlákna označována i vlákna s většími průměry a to v desítkách až stovkách mikrometrů. Průměry polymerních vláken obvykle nebývají menší než několik stovek nanometrů a tato vytvořená vlákna s průměry v řádu jednotek mikrometrů se dají považovat za relativně malá.

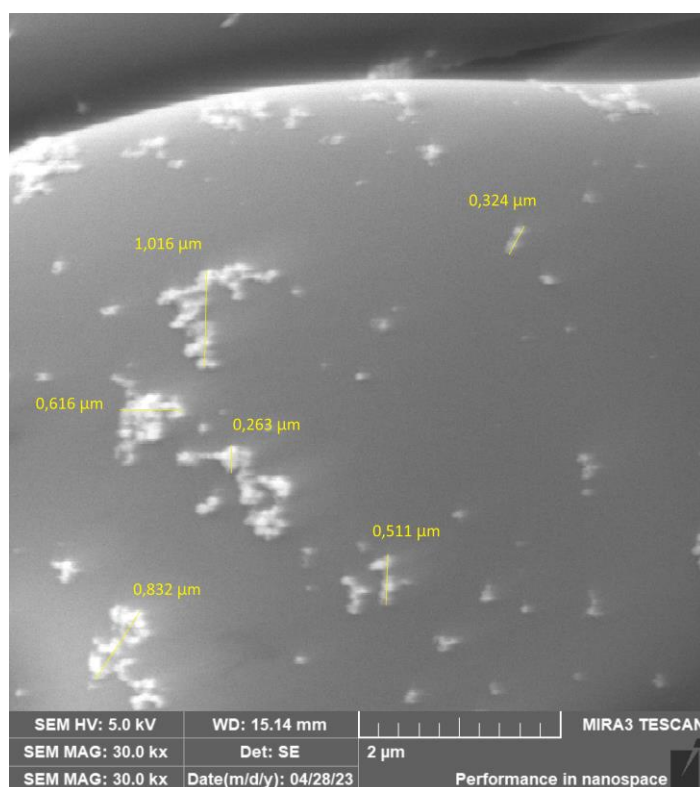
Graf 2- Histogram 100 naměřených průměrů vláken s obsahem nanočástic platiny:



Graf 2 zobrazuje rozložení naměřených průměrů vláken s obsahem nanočástic platiny. Z histogramu lze vidět, že průměry vláken se nejčastěji pohybují v rozmezí 1,4 – 2,6 μm, což je velmi podobné (ne-li stejné) rozmezí, jako u předchozího histogramu (viz Graf 1). Průměry ligninových vláken bez nanočástic a s nanočásticemi jsou téměř totožné, což bylo očekáváno, jelikož byly nanočástice nanášeny až po vyrobení samotných vláken. Vlákná s nanočásticemi platiny byla ovšem 2x tepelně stabilizována na 250°C (po zvláknění a po nanášení nanočástic), což by mohlo způsobit jejich nepatrně menší průměry, ale z výsledné tabulky a z obou histogramů, lze vidět, že tento rozdíl je zcela zanedbatelný. Celkově lze říci, že připravená vlákna mají průměr v jednotkách mikrometrů.

4.6 Měření shluků nanočástic ve vláknech

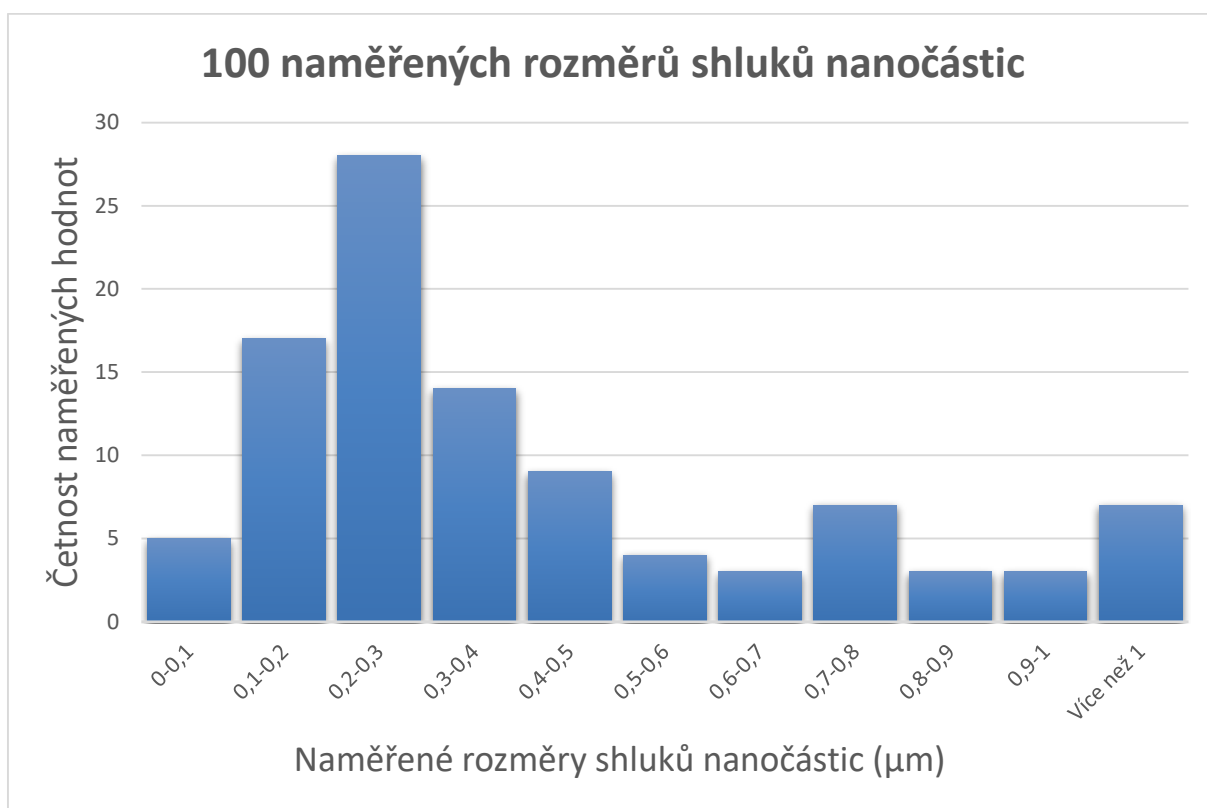
Podobně jako byly měřeny průměry vláken s nanočásticemi, byly naměřeny i velikosti shluků nanočástic ve vláknech. Rozměry byly opět měřeny pomocí programu ImageJ ze snímku z elektronového mikroskopu (viz Obrázek 27). I v tomto případě bylo měření provedeno pro 100 různých míst. Velikost shluků nanočástic ve vláknech určuje jejich účinný povrch a tím také jejich efektivitu. Je také třeba, aby byly nanесeny pokud možno rovnoměrně, což větší shluky narušují. Z naměřených hodnot byl opět v programu Excel vytvořen histogram, četnost jednotlivých naměřených rozměrů (viz Graf 3).



Obrázek 28- Měření velikosti shluků nanočástic platiny ve vláknech

Pozn. Měření velikosti shluků není příliš přesné, kvůli horšímu rozlišení snímků

Graf 3- Histogram 100 naměřených rozměrů shluků platinových nanočástic na vláknech:



Z naměřených hodnot lze v Grafu 3 vidět rozložení rozměrů shluků nanočástic a jejich četnost. Z histogramu vyplývá, že shluky nanočástic se nejčastěji pohybují v rozmezí 0,1 až 0,5 μm . Rozměry shluků platinových nanočástic však v některých případech dosahují i větších velikostí než 1 μm . Shluky platinových nanočástic o rozměrech kolem 1 μm jsou relativně velké a snižují tak zdatelně jejich účinnost. Vzniku takových shluků by se dalo zabránit například lepší dispergací nanočástic platiny před samotným použitím nebo zajištění rovnoměrnějšího nanášení částic na připravená vlákna.

4.7 Karbonizace

V závěru diplomové práce byla provedena karbonizace připravených vzorků a to jak vzorků čistých ligninových vláken, tak vzorků ligninových vláken s platinovými nanočásticemi. Jednalo se o postupné zahřívání v karbonizační peci, rozdělené do několika fází. V první z těchto fází byly vzorky zahřívány rychlostí 20°C za minutu až na teplotu 250°C, která byla udržována po dobu 5 minut. Poté byla teplota zvyšována rychlostí 3°C za minutu, než bylo dosaženo 600°C. Tato teplota byla také udržována po dobu 5 minut. V posledním kroku rostla teplota o 10°C za minutu, až na konečnou teplotu 900°C, při které měla proběhnout karbonizace. Karbonizace se ovšem nezdařila, jelikož po otevření již vychladlé pece nebyly nalezeny vzorky, které byly na začátku karbonizace do pece vloženy. To může znamenat jen jediné- vzorky vložené do karbonizační pece během procesu karbonizace shořely.

Není zcela jasné, co je příčinou toho, že vzorky během karbonizace shořely, ale s velkou pravděpodobností za shoření vzorků může nedostatečné inertní prostředí. Pro karbonizaci byla pořízena dusíková bomba, která měla inertní prostředí zajišťovat, ale během karbonizace bylo zapotřebí konstantní průtok dusíku celou pecí. Problémem ovšem bylo, že použitá dusíková lahev neměla automatický ventil, který by udržoval konstantní tlak dusíku po celou dobu zvláknování. Během karbonizace tudíž docházelo k poklesu tlaku v dusíkové lahvi a tudíž také k poklesu proudu dusíku karbonizační pecí. Během procesu karbonizace byla sice dusíková láhev hlídána a ventil byl ručně povolován pokaždé, když k poklesu tlaku došlo, pravděpodobně ale stačila i nepatrná chvílka, kdy tlak dusíku nebyl dostatečný, aby vzorek shořel.

Dalším možným vysvětlení shoření vzorků při karbonizaci by mohly být například nesprávné nastavení rychlosti karbonizace v jednotlivých fázích nebo také nesprávné nastavení cílových teplot těchto fází. Ve zdroji [62] je například uvedeno, že karbonizace ligninu je rozdělena na čtyři části místo tří (viz strana 24). Rychlejší ohřev zvláště v úvodních fázích mohl způsobit rozpad daného vzorku předtím, než se stačily zformovat pevné vazby a celková struktura. S tím také souvisí stabilizace a její provedení. Pokud stabilizace neproběhla dostatečně, mohla mít vlákna ještě nestálou strukturu a mohla také během prudkého zahřívání nastat jejich degradace a rozpad. Nicméně podle všech nalezených zdrojů stabilizace proběhla tak jak měla, čemuž nasvědčuje i tmavší barva stabilizovaných vláken. Cílová teplota stabilizace se v různých zdrojích trochu lišila, ale většinou se pohybovala v rozmezí 100-300°C, do čehož zapadá i zde použitá teplota 250°C.

Je také možné, že chyba byla v samotné karbonizační peci, která byla pro tento experiment použita poprvé. Je tedy možné, že nebyla při sestavování správně smontována či utěsněna nebo obsahovala nějakou technickou závadu již od výroby, například nějakou malou skulinu, kterou se i přes proud dusíku z dusíkové lahve dostal dovnitř vzduch z okolí a způsobil tak shoření vzorku. Dle mého názoru je ovšem nejvíce pravděpodobné, že ke shoření vzorků došlo vlivem nedostatečného proudu dusíku v důsledku absence automatického ventilu na dusíkové bombě.

5. Závěr

Cílem této práce bylo připravit uhlíková vlákna na bázi ligninu s obsahem katalytických nanočástic. Ligninová vlákna byla vyrobena pomocí metody střídavého elektrického zvláknění z roztoku frakcionovaného ligninu, rozpuštěného v dimethylacetamidu spolu s methanolem. Ze začátku byly do zvláknovacích roztoků přidávány katalytické nanočástice niklu a platiny dispergované v methanolu. Tyto roztoky ligninu spolu s katalytickými nanočásticemi se ale bohužel nepodařilo zvláknit. Důvodem byla pravděpodobně interakce nanočástic s molekulou ligninu a jejími funkčními skupinami, která způsobila její destabilizaci a následně tak destabilizaci celého roztoku. Princip interakce nanočástic dispergovaných v methanolu s ligninem nebyl zatím objasněn, vliv nanočástic nicméně zabránil vzniku vláken z polymerního roztoku. Pro příští experimenty by bylo třeba zjistit, co katalytické nanočástice niklu či platiny v roztoku způsobují nebo prozkoumat, zda stejný efekt nastává i při použití jiného rozpouštědlového systému například DMA s polyethylenoxidem.

Z roztoku samotného ligninu bez nanočástic se podařilo vytvořit vrstvy vláken, které byly následně stabilizovány na 250°C ve stabilizační peci. Na tyto vlákenné vrstvy byly následně nanášeny nanočástice platiny připravené ve vodě pomocí piezoelektrického měniče, který byl připojen ke zdroji napětí. Tato metoda nanášení nanočástic byla úspěšná a na vlákennou vrstvu o velikosti přibližně 100 cm² bylo nanášeno 5 ml roztoku nanočástic. Vytvořené vrstvy ligninových vláken obsahujících katalytické nanočástice platiny byly následně pozorovány pomocí skenovací elektronové mikroskopie, kde nanočástice platiny byly ve vláknech rozloženy v malých shlucích, což bylo pravděpodobně způsobeno nepravidelným nanášením. Aby byla distribuce nanočástic více rovnoměrná, bylo by zapotřebí proces více optimalizovat například více pravidelným dávkováním roztoku nanočástic nebo využitím pohyblivého stolku, který by s piezoelektrickým měničem pohyboval v pravidelných drahách.

Připravené a stabilizované vrstvy ligninových vláken s platinovými nanočásticemi bylo následně snaha karbonizovat. Karbonizace byla prováděna v karbonizační peci postupným zahříváním se třemi fázemi na cílovou teplotu 900°C. Tato teplota byla následně udržována po dobu 30 minut. Karbonizace se ale bohužel nevydařila, jelikož vzorky, jež měly být karbonizovány, pravděpodobně shořely během karbonizačního procesu, což bylo pravděpodobně způsobeno nedostatečným proudem dusíku, který měl tvořit inertní atmosféru. Další možnou příčinou selhání karbonizace může být také chybně nastavený růst teploty nebo špatné těsnění karbonizační pece.

V dnešní době jsou ligninová vlákna velkým trendem, jelikož se lignin je přírodní, snadno dostupný a relativně levný materiál s vysokým obsahem uhlíku, který má velký potenciál při výrobě vodivých vrstev, které mohou konkurovat grafenu, který má sice ještě lepší vlastnosti, ale je velmi drahý. Hlavní uplatnění ligninových vrstev je především v palivových článcích, které by do budoucna mohly být jako hlavní zdroj energie v elektrických automobilech nebo jako zásobárna energie pro obnovitelné zdroje energie. Palivové články z ligninových vláken mají vysokou efektivitu, která může být ještě navýšena přidáním katalytických nanočástic. Vlákenné vrstvy obsahující katalytické nanočástice jsou ovšem teprve v počátcích a je zapotřebí dalšího výzkumu, především nalezením efektivního způsobu jejich výroby, který bude reprodukovatelný, a také dostupný. Důležitým krokem do budoucna je také zvládnout karbonizaci, popřípadě vyzkoušet vodivost a efektivitu výsledných vyrobených vláken.

6. Reference

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

- [14] ABDOLLAHIPOUR, Armin a Hoseyn SAYYAADI. Thermal energy recovery of molten carbonate fuel cells by thermally regenerative electrochemical cycles. *Energy* [online]. 2021, **227**, 120489. ISSN 0360-5442. Dostupné z: doi:10.1016/j.energy.2021.120489
- [15] TOMCZYK, Piotr. MCFC versus other fuel cells—Characteristics, technologies and prospects. *Journal of Power Sources* [online]. 2006, **160**(2), Special issue including selected papers presented at the International Workshop on Molten Carbonate Fuel Cells and Related Science and Technology 2005 together with regular papers, 858–862. ISSN 0378-7753. Dostupné z: doi:10.1016/j.jpowsour.2006.04.071
- [16] DUAN, Liqiang, Long YUE, Wanjun QU a Yongping YANG. Study on CO₂ capture from molten carbonate fuel cell hybrid system integrated with oxygen ion transfer membrane. *Energy* [online]. 2015, **93**, 20–30. ISSN 0360-5442. Dostupné z: doi:10.1016/j.energy.2015.07.137
- [17] MINH, Nguyen Q. Solid oxide fuel cell technology—features and applications. *Solid State Ionics* [online]. 2004, **174**(1), Solid State Ionics Dokiya Memorial Special Issue, 271–277. ISSN 0167-2738. Dostupné z: doi:10.1016/j.ssi.2004.07.042
- [18] HUANG, K. a J. B. GOODENOUGH. *Solid Oxide Fuel Cell Technology: Principles, Performance and Operations*. B.m.: Elsevier, 2009. ISBN 978-1-84569-651-1.
- [19] SINGHAL, S. C. Advances in solid oxide fuel cell technology. *Solid State Ionics* [online]. 2000, **135**(1), Proceedings of the 12th International Conference on Solid State, 305–313. ISSN 0167-2738. Dostupné z: doi:10.1016/S0167-2738(00)00452-5
- [20] FERGUS, Jeffrey, Rob HUI, Xianguo LI, David P. WILKINSON a JiuJun ZHANG, ed. *Solid Oxide Fuel Cells: Materials Properties and Performance* [online]. Boca Raton: CRC Press, 2008. ISBN 978-0-429-14364-9. Dostupné z: doi:10.1201/9781420088847
- [21] LUCIA, Umberto. Overview on fuel cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [online]. 2014, **30**, 164–169. ISSN 1364-0321. Dostupné z: doi:10.1016/j.rser.2013.09.025
- [22] FAN, Lixin, Zhengkai TU a Siew Hwa CHAN. Recent development of hydrogen and fuel cell technologies: A review. *Energy Reports* [online]. 2021, **7**, 8421–8446. ISSN 2352-4847. Dostupné z: doi:10.1016/j.egy.2021.08.003
- [23] *Elektronická učebnice - ELUC* [online]. [vid. 2022-11-16]. Dostupné z: <https://eluc.ikap.cz/verejne/lekce/1774>
- [24] SVINTERIKOS, Efstratios, Ioannis ZUBURTIKUDIS a Mohamed AL-MARZOUQI. Electrospun Lignin-Derived Carbon Micro- and Nanofibers: A Review on Precursors, Properties, and Applications. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* [online]. 2020, **8**(37), 13868–13893. Dostupné z: doi:10.1021/acssuschemeng.0c03246
- [25] FANG, Wei, Sheng YANG, Xi-Luan WANG, Tong-Qi YUAN a Run-Cang SUN. Manufacture and application of lignin-based carbon fibers (LCFs) and lignin-based carbon nanofibers (LCNFs). *Green Chemistry* [online]. 2017, **19**(8), 1794–1827. ISSN 1463-9270. Dostupné z: doi:10.1039/C6GC03206K
- [26] *6.2d Lignin | EGEE 439: Alternative Fuels from Biomass Sources* [online]. [vid. 2023-03-29]. Dostupné z: <https://www.e-education.psu.edu/egEE439/node/665>

- [27] TANG, Qianqian, Yong QIAN, Dongjie YANG, Xueqing QIU, Yanlin QIN a Mingsong ZHOU. Lignin-Based Nanoparticles: A Review on Their Preparations and Applications. *Polymers* [online]. 2020, **12**(11), 2471. ISSN 2073-4360. Dostupné z: doi:10.3390/polym12112471
- [28] KUMAR, Manish, Maiju HIETALA a Kristiina OKSMAN. Lignin-Based Electrospun Carbon Nanofibers. *Frontiers in Materials* [online]. 2019, **6** [vid. 2022-06-05]. ISSN 2296-8016. Dostupné z: <https://www.frontiersin.org/article/10.3389/fmats.2019.00062>
- [29] BAKER, Darren A. a Timothy G. RIALS. Recent advances in low-cost carbon fiber manufacture from lignin. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2013, **130**(2), 713–728. ISSN 1097-4628. Dostupné z: doi:10.1002/app.39273
- [30] BHARDWAJ, Nandana a Subhas C. KUNDU. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology Advances* [online]. 2010, **28**(3), 325–347. ISSN 0734-9750. Dostupné z: doi:10.1016/j.biotechadv.2010.01.004
- [31] SARKAR, Soumayajit, Seetharama DEEVI a Gary TEPPER. Biased AC Electrospinning of Aligned Polymer Nanofibers. *Macromolecular Rapid Communications* [online]. 2007, **28**(9), 1034–1039. ISSN 1521-3927. Dostupné z: doi:10.1002/marc.200700053
- [32] DELHAES, P. Chemical vapor deposition and infiltration processes of carbon materials. *Carbon* [online]. 2002, **40**(5), 641–657. ISSN 0008-6223. Dostupné z: doi:10.1016/S0008-6223(01)00195-6
- [33] WADE, Travis a J.-E WEGROWE. Template synthesis of nanomaterials. *The European Physical Journal Applied Physics* [online]. 2005, **29**, 3–22. Dostupné z: doi:10.1051/epjap:2005001
- [34] BAJAJ, P. a A. K. ROOPANWAL. Thermal Stabilization of Acrylic Precursors for the Production of Carbon Fibers: An Overview. *Journal of Macromolecular Science, Part C* [online]. 1997, **37**(1), 97–147. ISSN 1532-1797. Dostupné z: doi:10.1080/15321799708014734
- [35] NEWCOMB, Bradley A. Processing, structure, and properties of carbon fibers. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* [online]. 2016, **91**, 262–282. ISSN 1359-835X. Dostupné z: doi:10.1016/j.compositesa.2016.10.018
- [36] KAI, Dan, Wei REN, Lingling TIAN, Pei Lin CHEE, Ye LIU, Seeram RAMAKRISHNA a Xian Jun LOH. Engineering Poly(lactide)–Lignin Nanofibers with Antioxidant Activity for Biomedical Application. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* [online]. 2016, **4**(10), 5268–5276. Dostupné z: doi:10.1021/acssuschemeng.6b00478
- [37] WANG, Jing, Lingling TIAN, Baiwen LUO, Seeram RAMAKRISHNA, Dan KAI, Xian Jun LOH, In Hong YANG, G. Roshan DEEN a Xiumei MO. Engineering PCL/lignin nanofibers as an antioxidant scaffold for the growth of neuron and Schwann cell. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* [online]. 2018, **169**, 356–365. ISSN 0927-7765. Dostupné z: doi:10.1016/j.colsurfb.2018.05.021
- [38] JAMKHANDI, Prasad Govindrao, Namrata W. GHULE, Abdul Haque BAMER a Mohan G. KALASKAR. Metal nanoparticles synthesis: An overview on methods of preparation, advantages and disadvantages, and applications. *Journal of Drug Delivery Science and Technology* [online]. 2019, **53**, 101174. ISSN 1773-2247. Dostupné z: doi:10.1016/j.jddst.2019.101174
- [39] BRYANT, W. A. The fundamentals of chemical vapour deposition. *Journal of Materials Science* [online]. 1977, **12**(7), 1285–1306. ISSN 1573-4803. Dostupné z: doi:10.1007/BF00540843

- [40] ZHAO, Xinhe, Chao WEI, Zuoqi GAI, Shaoxuan YU a Xiaojie REN. Chemical vapor deposition and its application in surface modification of nanoparticles. *Chemical Papers* [online]. 2020, **74**(3), 767–778. ISSN 1336-9075. Dostupné z: doi:10.1007/s11696-019-00963-y
- [41] WANG, Wei-Ning, I. Wuled LENGGORO, Yoshitake TERASHI, Tae Oh KIM a Kikuo OKUYAMA. One-step synthesis of titanium oxide nanoparticles by spray pyrolysis of organic precursors. *Materials Science and Engineering: B* [online]. 2005, **123**(3), 194–202. ISSN 0921-5107. Dostupné z: doi:10.1016/j.mseb.2005.08.006
- [42] PEREDNIS, Dainius a Ludwig J. GAUCKLER. Thin Film Deposition Using Spray Pyrolysis. *Journal of Electroceramics* [online]. 2005, **14**(2), 103–111. ISSN 1573-8663. Dostupné z: doi:10.1007/s10832-005-0870-x
- [43] BOKOV, Dmitry, Abduladheem TURKI JALIL, Supat CHUPRADIT, Wanich SUKSATAN, Mohammad JAVED ANSARI, Iman H. SHEWAEL, Gabdrakhman H. VALIEV a Ehsan KIANFAR. Nanomaterial by Sol-Gel Method: Synthesis and Application. *Advances in Materials Science and Engineering* [online]. 2021, **2021**, e5102014. ISSN 1687-8434. Dostupné z: doi:10.1155/2021/5102014
- [44] PIERRE, Alain C. *Introduction to Sol-Gel Processing*. B.m.: Springer Nature, 2020. ISBN 978-3-030-38144-8.
- [45] *Přehled nanotechnologií a nanomateriálů - PDF Stažení zdarma* [online]. [vid. 2023-04-15]. Dostupné z: <https://docplayer.cz/8705547-Prehled-nanotechnologii-a-nanomaterialu.html>
- [46] YADAV, Thakur Prasad, Ram Manohar YADAV a Dinesh Pratap SINGH. Mechanical Milling: a Top Down Approach for the Synthesis of Nanomaterials and Nanocomposites. *Nanoscience and Nanotechnology*. 2012, **2**(3), 22–48. ISSN 2163-2588.
- [47] YANG, G. W. Laser ablation in liquids: Applications in the synthesis of nanocrystals. *Progress in Materials Science* [online]. 2007, **52**(4), 648–698. ISSN 0079-6425. Dostupné z: doi:10.1016/j.pmatsci.2006.10.016
- [48] SEMALTIANOS, N. G. Nanoparticles by Laser Ablation. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* [online]. 2010, **35**(2), 105–124. ISSN 1040-8436. Dostupné z: doi:10.1080/10408431003788233
- [49] KHAN, Md. Abu Rayhan, Muhammad Shamim Al MAMUN a Mosummath Hosna ARA. Review on platinum nanoparticles: Synthesis, characterization, and applications. *Microchemical Journal* [online]. 2021, **171**, 106840. ISSN 0026-265X. Dostupné z: doi:10.1016/j.microc.2021.106840
- [50] JEYARAJ, Muniyandi, Sangiliyandi GURUNATHAN, Muhammad QASIM, Min-Hee KANG a Jin-Hoi KIM. A Comprehensive Review on the Synthesis, Characterization, and Biomedical Application of Platinum Nanoparticles. *Nanomaterials* [online]. 2019, **9**(12), 1719. ISSN 2079-4991. Dostupné z: doi:10.3390/nano9121719
- [51] AHGHARI, Mohammad Reza, Vahhab SOLTANINEJAD a Ali MALEKI. Synthesis of nickel nanoparticles by a green and convenient method as a magnetic mirror with antibacterial activities. *Scientific Reports* [online]. 2020, **10**(1), 12627. ISSN 2045-2322. Dostupné z: doi:10.1038/s41598-020-69679-4
- [52] JAJI, Nuru-Deen, Hooi Ling LEE, Mohd Hazwan HUSSIN, Hazizan Md AKIL, Muhammad Razlan ZAKARIA a Muhammad Bisyrul Hafi OTHMAN. Advanced nickel nanoparticles technology: From

synthesis to applications. *Nanotechnology Reviews* [online]. 2020, **9**(1), 1456–1480. ISSN 2191-9097. Dostupné z: doi:10.1515/ntrev-2020-0109

- [53] FANG, Wei, Sheng YANG, Xi-Luan WANG, Tong-Qi YUAN a Run-Cang SUN. Manufacture and application of lignin-based carbon fibers (LCFs) and lignin-based carbon nanofibers (LCNFs). *Green Chemistry* [online]. 2017, **19**(8), 1794–1827. ISSN 1463-9270. Dostupné z: doi:10.1039/C6GC03206K
- [54] CHAKAR, Fadi S. a Arthur J. RAGAUSKAS. Review of current and future softwood kraft lignin process chemistry. *Industrial Crops and Products* [online]. 2004, **20**(2), 6th International Lignin Institute conference, 131–141. ISSN 0926-6690. Dostupné z: doi:10.1016/j.indcrop.2004.04.016
- [55] GELLERSTEDT, Göran. Softwood kraft lignin: Raw material for the future. *Industrial Crops and Products* [online]. 2015, **77**, 845–854. ISSN 0926-6690. Dostupné z: doi:10.1016/j.indcrop.2015.09.040
- [56] KUMAR, Manish, Maiju HIETALA a Kristiina OKSMAN. Lignin-Based Electrospun Carbon Nanofibers. *Frontiers in Materials* [online]. 2019, **6** [vid. 2023-05-12]. ISSN 2296-8016. Dostupné z: <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fmats.2019.00062>
- [57] VILLARREAL-GÓMEZ, Luis Jesús, Graciela Lizeth PÉREZ-GONZÁLEZ, Nina BOGDANCHIKOVA, Alexey PESTRYAKOV, Vadim NIMAEV, Anastasiya SOLOVEVA, José Manuel CORNEJO-BRAVO a Yanis TOLEDAÑO-MAGAÑA. Antimicrobial Effect of Electrospun Nanofibers Loaded with Silver Nanoparticles: Influence of Ag Incorporation Method. *Journal of Nanomaterials* [online]. 2021, **2021**, e9920755. ISSN 1687-4110. Dostupné z: doi:10.1155/2021/9920755
- [58] WU, Lu, Dejiang YANG, Lixun FEI, Yue HUANG, Fang WU, Yiling SUN, Jiayuan SHI a Yong XIANG. Dip-Coating Process Engineering and Performance Optimization for Three-State Electrochromic Devices. *Nanoscale Research Letters* [online]. 2017, **12**(1), 390. ISSN 1556-276X. Dostupné z: doi:10.1186/s11671-017-2163-0
- [59] *What Is A Piezo Transducer?* [online]. [vid. 2023-05-12]. Dostupné z: <https://www.americanpiezo.com/piezo-theory/whats-a-transducer.html>
- [60] ISMAR, Ezgi, Matej MICUSIK, Ilknur GERGIN, Maria OMASTOVA a A. Sezai SARAC. Thermal stabilization of poly(acrylonitrile-co-itaconic acid) nanofibers as carbon nanofiber precursor. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2020, **175**, 109142. ISSN 0141-3910. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymdegradstab.2020.109142
- [61] ESRAFILZADEH, D., M. MORSHED a H. TAVANAI. An investigation on the stabilization of special polyacrylonitrile nanofibers as carbon or activated carbon nanofiber precursor. *Synthetic Metals* [online]. 2009, **159**(3), 267–272. ISSN 0379-6779. Dostupné z: doi:10.1016/j.synthmet.2008.09.014
- [62] CAO, Jun, Gang XIAO, Xiao XU, DeKui SHEN a Baosheng JIN. Study on carbonization of lignin by TG-FTIR and high-temperature carbonization reactor. *Fuel Processing Technology* [online]. 2013, **106**, 41–47. ISSN 0378-3820. Dostupné z: doi:10.1016/j.fuproc.2012.06.016
- [63] SALLEH, W. N. W. a A. F. ISMAIL. Effects of carbonization heating rate on CO₂ separation of derived carbon membranes. *Separation and Purification Technology* [online]. 2012, **88**, 174–183. ISSN 1383-5866. Dostupné z: doi:10.1016/j.seppur.2011.12.019

- [64] BUTNOI, Pichitchai, Autchara PANGON, Rüdiger BERGER, Hans-Jürgen BUTT a Varol INTASANTA. Electrospun nanocomposite fibers from lignin and iron oxide as supercapacitor material. *Journal of Materials Research and Technology* [online]. 2021, **12**, 2153–2167. ISSN 2238-7854. Dostupné z: doi:10.1016/j.jmrt.2021.04.017
- [65] AADIL, Keshaw Ram, Solange I. MUSSATTO a Harit JHA. Synthesis and characterization of silver nanoparticles loaded poly(vinyl alcohol)-lignin electrospun nanofibers and their antimicrobial activity. *International Journal of Biological Macromolecules* [online]. 2018, **120**, 763–767. ISSN 0141-8130. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijbiomac.2018.08.109