



TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
Fakulta mechatroniky, informatiky
a mezioborových studií ■

Mechanické vlastnosti porézních grafenových struktur

Diplomová práce

Studijní program: N3942 – Nanotechnologie
Studijní obor: 3942T002 – Nanomateriály

Autor práce: **Bc. Jakub Fibich**
Vedoucí práce: prof. Ing. Petr Louda, CSc.



ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Jakub Fibich**
Osobní číslo: **M17000216**
Studijní program: **N3942 Nanotechnologie**
Studijní obor: **Nanomateriály**
Název tématu: **Mechanické vlastnosti porézních grafenových struktur**
Zadávající katedra: **Katedra materiálu**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Vypracování odborné rešerše k dané problematice s použitím zdrojů z odborné literatury (stručný úvod do grafenu a jeho fyzikálních a mechanických vlastností a rešerše přípravy porézních grafenových struktur, metod studia mechanických vlastností grafenu a možností využití porézního grafenu v praktických aplikacích).
2. Experimentální příprava porézního grafenu.
3. Měření mechanických vlastností různých vzorků porézního grafenu v závislosti na způsobu přípravy, teplotním žíhání, počtu strukturních poruch a velikosti pórů studovaných materiálů (Ramanova spektroskopie, tahová a tlaková zkouška a SEM).
4. Interpretace naměřených výsledků.
5. Zhodnocení dosažených výsledků v diplomové práci.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy: 40 - 60

Forma zpracování diplomové práce: tištěná/elektronická

Seznam odborné literatury:

- [1] Shi, Q.*et al.* 3D graphene-based hybrid materials: synthesis and applications in energy storage and conversion. *Nanoscale* 8, 15414-15447 (2016).
- [2] Ferrari, A. C. & Basko, D. M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nat. Nanotechnol.* 8, 235-246 (2013).
- [3] Qin, Z., Jung, G. S., Kang, M. J. & Buehler, M. J. The mechanics and design of a lightweight three-dimensional graphene assembly. *Sci. Adv.* 3, e1601536 (2017).
- [4] Papageorgiou, D. G., Kinloch, I. A. & Young, R. J. Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites. *Prog. Mater. Sci.* 90, 75-127 (2017).

Vedoucí diplomové práce: prof. Ing. Petr Louda, CSc.

Katedra materiálu

Datum zadání diplomové práce: 13. října 2018

Termín odevzdání diplomové práce: 30. dubna 2019


prof. Ing. Zdeněk Pliva, Ph.D.
děkan




prof. Ing. Petr Louda, CSc.
vedoucí katedry

V Liberci dne 13. října 2018

Prohlášení

Byl jsem seznámen s tím, 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 (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé diplomové práce pro vnitřní potřebu TUL.

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

Diplomovou práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé diplomové práce a konzultantem.

Současně čestně prohlašuji, že texty tištěné verze práce a elektronické verze práce vložené do IS STAG se shodují.

30. 4. 2019

Bc. Jakub Fibich

Poděkování:

Tímto bych rád poděkoval svému vedoucímu prof. Ing. Petru Loudovi, CSc. za možnost uskutečnění této spolupráce a za pomoc a vedení při tvorbě mé diplomové práce. Dále bych chtěl poděkovat mému konzultantovi Ing. Jiřímu Červenkovi, Ph.D. za cenné připomínky a nasměrování při samotném výzkumu a tvorbě mé diplomové práce. Můj dík patří také Ing. Martinu Šilhavíkovi a Zahidu Ali Zafarovi, MSc. z Fyzikálního ústavu AV ČR, v. v. i., kterým bych chtěl poděkovat za spolupráci a rady při výzkumu materiálu. Poděkování patří i Ing. Lukáši Voleskému, Ph.D. a Ing. Ladislavu Lemberkovi z Technické univerzity v Liberci za pomoc při přípravě mechanického testu. V neposlední řadě velký dík patří moji rodině a přítelkyni za trpělivost a vytrvalou podporu při mém celém studiu.

Anotace:

Tato diplomová práce je zaměřena na zkoumání mechanických vlastností žíhaných a nežíhaných 3D grafenových struktur (GF). Teoretická část pojednává o grafenu, jeho fyzikálních a mechanických vlastnostech a aplikačním využití. Dále je zde rozebrán nanoporézní grafen, 2D a 3D struktura, metody tvorby struktury se zaměřením na 3D formu a aplikační využití. Závěrem jsou zde tři kapitoly použitých technologií v experimentální části: Ramanova spektroskopie, skenovací elektronová mikroskopie (SEM) a lyofilizace. Experimentální část je zaměřena na tlakové zatížení GF a děrovanou GF (HGF) připravené hydrotermální redukcí. Struktura je charakterizována Ramanovou spektroskopií a SEM. Následuje srovnání vlivu termálního procesu na vnější zatížení. V závěru jsou z výsledků experimentu rozebrány příčiny a důsledky změn mechanických vlastností.

Klíčová slova

3D grafenová struktura, hydrotermální syntéza, tlakový test GF a HGF, žíhané a nežíhané GF a HGF

Annotation:

This diploma thesis is focus to ascertain mechanical properties of annealed and unannealed 3D grapheme framework (GF). The theoretical part deal about graphene, physical and mechanical properties and application usages. Furthermore, nanoporous graphene framework in 2D and 3D forms, methods of nanoporous formation and application usages. There are three chapters that relate to technologies used in experimental part – Raman spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM) and freeze-drying. The experimental part focus to compressive test of GF and holey GF (HGF) prepared in hydrothermal reduction. All samples are characterized by Raman spectroscopy and SEM. Furthermore, all results are compare between groups. In conclusion, the compare results of the experiments discuss the causes and consequences of changes in mechanical properties.

Key words

3D graphene framework, hydrothermal synthesis, compressive test of GF and HGF, GF and HGF of annealed and unannealed

Obsah

Seznam použitých symbolů	8
1. Úvod	13
2. Teoretická část.....	14
2.1. Grafen	14
2.2. Fyzikální vlastnosti grafenu	16
2.2.1 Mechanické vlastnosti.....	17
2.2.2 Měření mechanických vlastností.....	20
2.2.3 Elektrické vlastnosti	22
2.2.1. Tepelná vodivost.....	24
2.2.1. Optické vlastnosti.....	25
2.3. Aplikace grafenu.....	26
2.4. Skenovací elektronová mikroskopie (SEM).....	29
2.5. Ramanova spektroskopie grafenu	31
2.6. Nanoporézní grafen (NPG).....	33
2.7. Metody přípravy nanoporézního grafenu.....	35
2.7.1. Top-down metody	36
2.7.2. Bottom-up metody.....	36
2.8. Aplikační využití nanoporézního grafenu	39
2.9. Lyofilizace.....	42
3. Experimentální část.....	44
3.1. Příprava vzorku	44
3.2. Ramanova spektroskopie	50
3.2.1. HGF 0,3% H ₂ O ₂ + SŮL.....	51
3.2.2. GF + SŮL.....	53

3.3. Tlakový test	55
3.4. Charakterizace vzorků pomocí SEM	59
3.4.1. HGF 0,3% H ₂ O ₂ + SŮL	61
3.4.2. GF + SŮL	65
3.5. Vyhodnocení výsledků	69
3.5.1 Ramanova spektroskopie	69
3.5.2. Mechanická zkouška tlakem	71
3.5.3. Charakterizace pomocí SEM	74
4. Závěr	75
5. Citovaná literatura	78
6. Seznam a zdroje obrázků/grafů:	90
7. Seznam a zdroje tabulek:	99

Seznam použitých symbolů

Význam	Zkratka	Základní jednotka
Dvoudimenzionální	2D	-
Třídimenzionální	3D	-
Nanoporézní grafen	NPG	-
Uhlík (prvek)	C	-
Van der Waalsová interakce	VdW	kJ/mol
Primitivní vektor	a	-
Vazebný Diracův bod	K	-
Antivazebný Diracův bod	K'	-
Youngův modul pružnosti v tahu	E	Pa
Mikroskopie atomárních sil	AFM	-
Pevnost v tahu	σ_m	Pa
Modul pružnosti ve smyku	G	Pa
Pevnost ve smyku	T_s	Pa
Výška zvrásnění grafenu	h	Å
Poměr výšky zvrásnění/délce	ξ	1
Termodynamická teplota	T	K
Chemická depozice z plynné fáze	CVD	-
Uhlíková nanotrubička	CNT	-
Uhlíkové nanotrubičky	CNTs	-
Grafenové destičky	GPL	-
Poloměr kruhového otvoru (AFM)	a	m

Poloměr indenteru	R	m
Deformace působením indenterem	δ	m
Síla	F	N
Stejnoseměrný proud	DC	A
Elektron	e^-	-
Energie	E	eV
(kvazi -) Hybnost	p	kg·m/s
Rychlost světla ve vakuu	c	299 792 458 m/s [1]
Klidová elektronová hmotnost	m_0	$9,10938356 \cdot 10^{-31}$ kg [1]
Magnetické pole	B	T
Hallová vodivost	σ_{xy}	$4e^2/h$
Podélný odpor	ρ_{xx}	k Ω
Hustota nosičů nábojů	n	10^{12} cm ⁻²
Protonové číslo	Z	1
Výška potenciálové bariéry	V_0	eV
Tepelná vodivost	k	W/m·K
Teplota	t	°C
Transmitance	T	%
Index lomu	n	1
Grätzelové články	DSSCs	-
Účinnost foto-přeměny	PCE	%
Oxid grafenu	GO	-
Redukovaný oxid grafenu	rGO	-

Platina	Pt	-
Fluorem dopovaný oxid cínatý	FTO	-
Oxid titaničitý (titanová běloba)	TiO ₂	-
Grafenové kvantové tečky	GQD	-
Methylamin-trihalogen-olovo	(CH ₃ NH ₃)PbX ₃ (X – halogen)	-
Indiem dopovaný oxid cínatý	ITO	-
Tranzistory řízené elektrickým polem	FET	-
Organické FET	OFET	-
Elektroluminiscenční dioda	LED	-
Skenovací elektronová mikroskopie	SEM	-
Vlnová délka	λ	m
Planckova konstanta	h	$6,626070040 \cdot 10^{-34}$ J·s [1]
Elektrický náboj elektronu	e	$-1,6021766208 \cdot 10^{-19}$ C [1]
Napětí	U	V
Polovina vrcholového úhlu	α	°
Vyčerpání stimulovanou emisí	STED	-
Primární elektrony	PE	-
Sekundární elektrony	SE	-
Zpětně odražené elektrony	BSE	-
Energiově disperzní spektrometr	EDS	-
Vlnově disperzní spektrometr	WDS	-
Augerovy elektrony	AE	-
Rentgenové záření	RTG	-
Energie fotonu	f_e	eV

Počáteční frekvence částice	ν_0	Hz
Vlnové číslo (vlnčet)	ν	cm^{-1}
Intenzita 2D Ramanova signálu	I_{2D}	a.u. [cm^{-1}]
Intenzita G Ramanova signálu	I_G	a.u. [cm^{-1}]
Intenzita D Ramanova signálu	I_D	a.u. [cm^{-1}]
Molekulární dynamická simulace	MDS	-
Transmisní elektronová mikroskopie	TEM	-
Tetrafluormethan	CF_4	-
Fluoroform	CHF_3	-
Bloková kopolymerová litografie	BCL	-
Nanosférická litografie	NSL	-
Nanotiskovací litografie	NIL	-
Oxid křemičitý	SiO_2	-
Oxid hlinitý (korund)	Al_2O_3	-
Uhličitan vápenatý	CaCO_3	-
Měď	Cu	-
Nikl	Ni	-
Kyselina chlorovodíková	HCl	-
Kritická koncentrace gelace	KKG	mg/ml
Voda	H_2O	-
Polyvinylalkohol	PVA	-
Dvojmocný kationt niklu	Ni^{2+}	-
Dvojmocný kationt hořčíku	Mg^{2+}	-
Trojmocný kationt železa	Fe^{3+}	-

Železo	Fe	-
Kationt lithia	Li ⁺	-
Lithium	Li	-
Oxid železnato-železitý	Fe ₃ O ₄	-
Oxid cíničitý	SnO ₂	-
Oxid železitý	Fe ₂ O ₃	-
Disulfid molybdenu	MoS ₂	-
Křemík	Si	-
Germanium	Ge	-
Dioxid lithno-kobaltitý	LiCoO ₂	-
Fosforečnan lithno-železnatý	LiFePO ₄	-
Tetraoxid lithno-manganito-manganičitý	LiMn ₂ O ₄	-
Lithium-sírové baterie	Li-S	-
Lithium-kyslíkové baterie	Li-O	-
Peroxid vodíku	H ₂ O ₂	-
Děrovaná grafenová struktura	HGF	-
Oxid manganičitý	MnO ₂	-
Hydroxid nikelnatý	Ni(OH) ₂	-
Molybdenan kobaltnatý	CoMoO ₄	-
Oxid kobaltnato-kobaltitý	Co ₃ O ₄	-
Oxid rutheničitý	RuO ₂	-
Deoxyribonukleová kyselina	DNA	-
Sodná sůl kyseliny L-askorbové	SŮL	-

1. Úvod

Se vzrůstající poptávkou po nových technologiích jde ruku v ruce i hledání nových špičkových materiálů, které by dokázaly uspokojit potřeby naší civilizace. Jako je přechod na rychlejší elektroniku (tranzistory), nástup elektromobility a investice do obnovitelných zdrojů, které vyžadují účinnější akumulaci a rychlejší nabíjení elektrické energie. Toto je dáno potřebou zmírnění negativního dopadu na životní prostředí (klimatické změny), který je globálního charakteru.

Jedním ze zástupců futuristických materiálů je právě grafen. V roce 2004 se pomocí mechanické exfoliace podařilo separovat a následně studovat grafen vědcům Andreji Geimovi a Konstantinu Novoselovi [2]. Ti v roce 2010 získali za tento objev Nobelovu cenu za fyziku. Grafen je tvořen jednou vrstvou atomů uhlíku s dvojdimenzionálním (2D) šestiúhelníkovým uspořádáním, svými vlastnostmi předčí běžně zaběhlé materiály, jako je ocel v konstrukci nebo měď elektronice. [2] Mezi jeho zázračné vlastnosti patří zejména mechanická pevnost, tepelná a elektrická vodivost a transparentnost. Grafen by mohl otevřít dveře novým technologiím a technickým řešením v 21. století. Využit by mohl být např. pro solární články [3], skladování energie (baterie superkapacitátory) [4], terahertzové tranzistory [5], které by mohly nahradit dosavadní křemíkovou technologii. [6] V nedávné době se výzkum zaměřuje na třídímenzionální (3D) formu grafenu (gel, pěna [4], voštinová struktura). 3D grafen splňuje vnitřní povrch, nízkou hustotu [4], nízkou hmotnost a vysokou mobilitu nosičů náboje [4]. 3D grafen by byl vhodnější formou pro aplikační využití.

V první části mé diplomové práce se budu zabývat definicí grafenu, zaměřím se na jeho fyzikální vlastnosti, způsoby měření mechanických vlastností a aplikace 2D grafenu. Dále jsou popsány použité charakterizační metody pro experimentální část. Závěrem teoretické části rozeberu úvod, přípravu a aplikace nanoporézního grafenu (NPG).

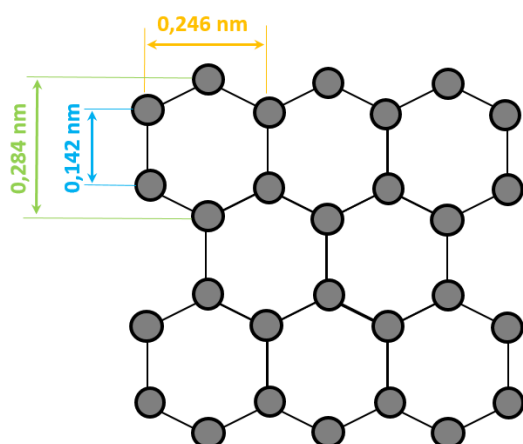
Druhá část diplomové práce bude experimentální částí, ve které bude popsána příprava vzorků následovaná měřeními mechanické vlastnosti NPG i s vlivem tepelného zpracování, strukturní vady, mírou stupně poréznosti a způsobu přípravy. V poslední části bude vyhodnocení naměřených výsledků a z nich učiněný závěr, dále je uvedena možnost následujících výzkumů.

2. Teoretická část

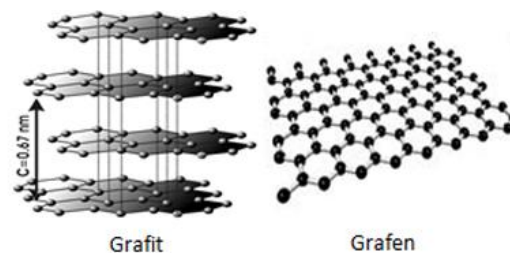
2.1. Grafen

Historie grafenu se datuje od roku 1947, v teoretické studii elektrického chování grafitu fyzika P. R. Wallace. V roce 1986 byl této modifikaci přidělen název grafen vědci H. P. Boehmem, R. Settonem a E. Stumppem. V roce 2004 byl reálně objeven vědci A. Geimem a K. Novoselovem, kteří v roce 2010 získali za objev a studii Nobelovu cenu za fyziku. Grafen byl získán pomocí mechanické exfoliace metodou zvanou “scotch-tape“, kdy byly jednotlivé vrstvy odebírány z grafitu za pomoci izolepy. [7] Tato metoda je dodnes využívána díky své jednoduchosti a získané kvalitě grafenu. Označuje se jako 2D materiál [2] a byl z celé rodiny 2D materiálů objeven jako první.

Grafen, jedna z alotropií uhlíku [2], je 2D síť krystalické struktury [7] tvořená hexagonálně rozmístěnými atomy [2]. Uhlík má v grafenu hybridizaci orbitalů sp^2 [2] (rovnostranný trojúhelník). Spojení jednotlivých atomů je tvořeno kovalentní vazbou. Atom uhlíku je čtyřvazný prvek, spojený se sousedními třemi atomy σ – vazbou [2], zbývající elektron je součástí p_z – orbitalu a tvoří π -vazbu [2]. Délky kovalentních vazeb (Obr. 1) jsou 0,142 nm, vzdálenost protilehlých atomů C je 0,284 nm a vzdálenost rovnoběžných vazeb je 0,246 nm. [8] Tloušťka grafenu je daná pouze rozměrem atomů [2], které ho tvoří (atomový poloměr C = 70 pm). Grafen je součástí grafitu, jelikož jednotlivé vrstvy grafitu jsou ve skutečnosti vrstvy grafenu (Obr. 2), které jsou spolu prostorově vázány van der Waalsovými interakcemi (VdW) [2].

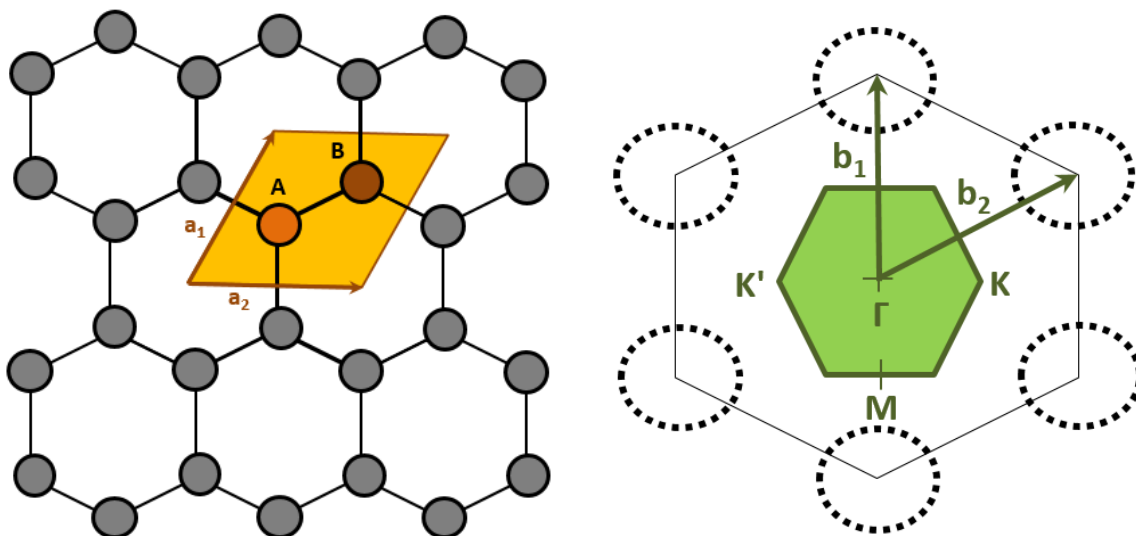


Obr. 1: Rozložení grafenové struktury s délkovou meziatomární vzdáleností. Zdroj: Vlastní



Obr. 2: Grafitická a grafenová struktura. Zdroj: Akademický bulletin - Oficiální časopis Akademie věd ČR

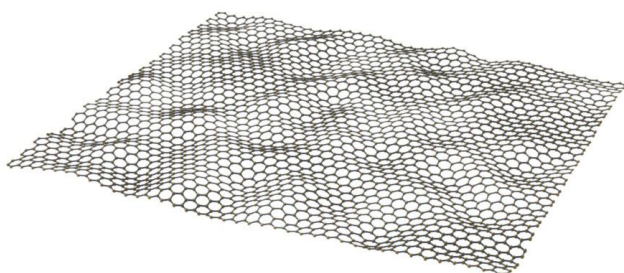
Pro určení různých vlastností grafenu, jako jsou elektrické [9] a tepelné vlastnosti, je nutné vytvořit krystalovou strukturu v reciprokém prostoru s tzv.: 1. Brillouinovu zónu (primitivní buňka). Wigner-Seitzova buňka (obr. 3) je v reálném prostoru definována primitivními vektory (a_1 a a_2) [10]. V této primitivní buňce jsou dva neidentické atomy A a B [11]. Reciproká mřížka grafenu je určena primitivními reciprokými vektory (b_1 a b_2) definovanými primitivními vektory, ze kterých získáme 1. Brillouinovu zónu [10] se středem Γ (obr. 4). Získáme také 6 Diracových bodů (vrcholy šestiúhelníku – tedy 3 vazebné (K) a 3 antivazebné (K') body. [12]



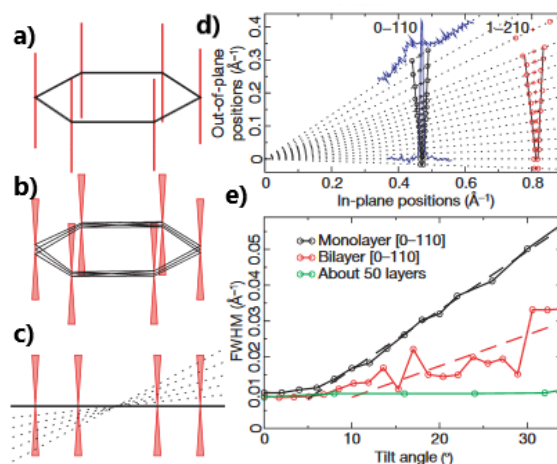
Obr. 3,4: (vlevo) Znárodnění primitivní buňky v reálném prostoru se dvěma neidentickými atomy A a B; (vpravo) 1. Brillouinová zóna, Diracovy body K_+ a K_- , b_1 a b_2 jsou primitivní vektory reciproké mřížky a se středem Γ . Zdroj: Vlastní

Před objevením grafenu existovaly hypotézy, že 2D krystaly nemohou vůbec existovat. Dnes je tato hypotéza známa jako Merminův-Wagnerův teorém popsáný v: *MERMIN, N. D. a H. WAGNER. Absence of Ferromagnetism or Antiferromagnetism in One- or Two-Dimensional Isotropic Heisenberg Models. Physical Review Letters [online]. 1966, 17(22), 1133-1136 [cit. 2019-04-09]. DOI: 10.1103/PhysRevLett.17.1133. ISSN 0031-9007. Dostupné z: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.17.1133>*. Dle tohoto teorému by došlo k porušení struktury, nebo ke sloučení do center vlivem tepelných fluktuací (rovina grafenu) působících na grafen při nenulové teplotě, systém by byl termodynamicky nestabilní. Pokud bychom vložili grafen do 3D prostoru, musíme počítat s kolmým působištem tepelných fluktuací na grafen, což by mělo za příčinu prohýbání, které by vyústilo do zabalení do sebe sama. Ale grafen a další 2D krystaly i přes to existují.

Oba tyto předpoklady jsou správné, neshoda s realitou tkví v tom, že M-W teorém počítá s 2D krystaly v 2D prostoru. Klíčem je působení obou těchto destruktivních složek v tu samou chvíli, dochází k vyrušení obou těchto negací v pozitivum v podobě stability grafenu. [13] Reálná stabilita 2D formy v 3D je pomocí prostorového zvlnění grafenu [13] viditelná na obrázku 5, kde se pohybuje přibližně ve vlnové délce ≈ 10 nm (podélná osa) a s přibližnou výškou ≈ 1 nm, úhel náklonu byl průměrně $\pm 5^\circ$ pro grafen a $\pm 2^\circ$ pro grafenovou dvojvrstvu (osa normály) [14]. Tyto údaje vycházejí z reálného pozorování na kovové mřížce (FEI titan), znázorněné na obrázku 6. [14]



Obr. 5: Vizualizace zvlněného stabilního grafenu – 2D krystalu v 3D prostoru. Zdroj: HEDBERG James.



Obr. 6: Zobrazení mřížky grafenu v recipročním prostoru; **a)** kolmé osy (červená) na nezvlněnou mřížku; **b), c)** superpozice difrakčních svazků na zvlněné mřížce; **d)** vývoj difrakčních vrcholů vůči náklonů grafenu; **e)** srovnání difrakčních vrcholů grafenu s grafenovou dvojvrstvou a grafitem. Vlastní úprava obrázku, zdroj: [14]

2.2. Fyzikální vlastnosti grafenu

Materiály na bázi uhlíku jsou velmi flexibilní při přeuspořádání a vaznosti, důkazem jsou organické sloučeniny a velké množství alotropů uhlíku [15]. Flexibilita je jedna z fyzikálních vlastností grafenu [13]. Velká část alotropů uhlíku je právě na bázi grafenu, jako je grafit, kde jsou jednotlivé roviny tvořeny grafenovými vrstvami, uhlíkové nanotrubičky, což je cylindrické přetvoření grafenové vrstvy a Fullereny, kdy je grafenová vrstva přeuspořádána do sférického tvaru, místně to jsou i pětiúhelníky z důvodu schopnosti sférického uspořádání. [15] S přibývajícím vrstvami se mění i vlastnosti grafenové struktury, lze rozlišovat na grafen (1 vrstva), grafen oxid (1 vrstva + oxidické funkční skupiny), redukovaný grafen (1 vrstva s redukcí oxidických funkčních skupin), grafenová dvojvrstva až do grafenové pěti-

vrstvy (do rozlišovací schopnosti; Ramanovy spektroskopie), dále grafénové multi-vrstvy (5 - 10 vrstev) a nakonec grafit (> 10 vrstev).

Grafen oplývá vynikajícími fyzikálními vlastnostmi [13], mezi které se řadí vysoká pevnost v tahu [16], vysoká elektrická [13] a zejména tepelná vodivost [13] a transparentnost [17], které nabízí širokou výšeč využití od materiálového, elektronického, optoelektrického (solární články [16], transparentní elektrody [2]), strojního i stavebního inženýrství (kompozitní materiály [16], senzory [16], membrány, materiály na odvod tepla [18]) a chemického průmyslu (elektrochemické články [4], bariéry [19], membrány [19]).

2.2.1 Mechanické vlastnosti

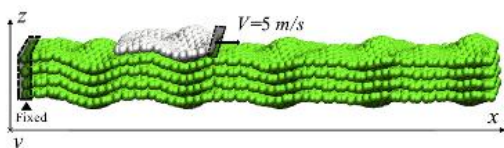
Základem výjimečných mechanických vlastností grafenu jsou jeho stabilní sp^2 vazby. [16] Atomy grafenu jsou zformovány do šestiúhelníku [16], který je základem minima energie. S touto strukturou výborně odolává vnějšímu zatížení. [16] Dalším faktem je už sama existence v 2D formě, jelikož zde mizí existence dislokace, poruchy mřížky ve třetím rozměru. Výborné vlastnosti grafenu mohou být poníženy výskytem různých typů poruch, jako jsou zvlnění [rippling], zmuchlání [crumpling], zvrásnění [wrinkling], Stone-Wales poruchy atd... [16]

Mezi impozantní vlastnosti grafenu patří jeho tuhost. Youngův modul pružnosti dosahuje závratných $E = 1,0 \pm 0,1$ [TPa] při efektivní tloušťce 0,335 nm. [16] Pouze tužším materiálem je alotrop uhlíku karbynu, s hodnotou okolo $E = 4,6$ [TPa] (více jak 12 atomů) [20]. Tato hodnota E koresponduje s experimentální i simulovanou hodnotou E druhého řádu. [16] Experimenty se vesměs provádějí pomocí nanointendancí zprostředkovanou mikroskopií atomárních sil (AFM). Nedávno vznikl nový přístup měření v podobě interferometrické profilometrie, jedná se o bezkontaktní měření. Mezi majoritní negativní aspekty v oblasti mechanické tuhosti patří poruchy zvrásnění a zmuchlání. [16]

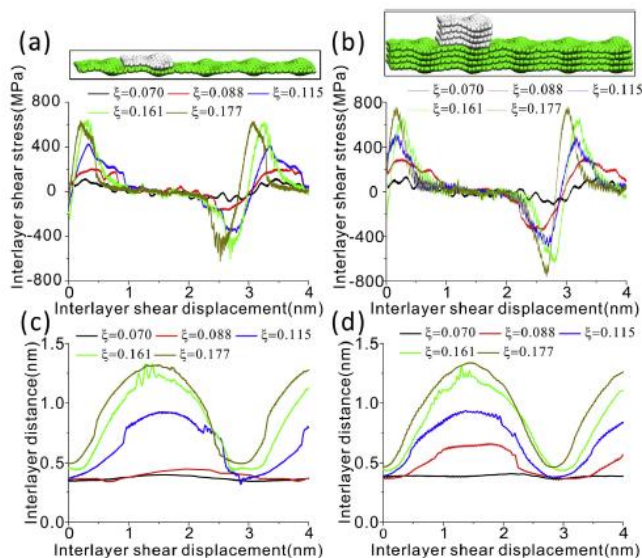
Mezi další rekordní vlastnosti grafenu patří pevnost v tahu, která činí okolo $\sigma_m = 130$ [GPa] (bezdefektní grafen) [16], i zde byl překonán přibližně dvojnásobnou pevností karbynu okolo $\sigma_m = 251$ [GPa] (při $T = 77$ K) [20]. Všeobecně vzato, defekty v grafenu snižují tyto jeho vlastnosti, v případě defektů způsobených sp^3 vazbou, která vzniká oxidací grafenu, je pevnost a tuhost zachována, ale liší se pevnost

v lomu, ta se sníží o 14 %. Pokud se ale vyskytují defekty spojené s vakancí, je pokles pevnosti výrazně vyšší. [16]

Při studii smykového zatížení zvrásněného grafenu pomocí molekulární dynamické simulace (MDS) (obr. 7) bylo zjištěno, že v případě zvrásněné grafenové čtyřvrstvy, oproti zvrásněnému grafenu, došlo k nárůstu odolnosti smykovým zatížením. To je zejména dáno sterickým “třením” zvrásněných povrchů (platí pro oba případy). Oba tyto případy si zachovaly zvrásnění. V případě zvrásněné grafenové čtyřvrstvy došlo k rozložení napětí i mezi samotnými vrstvami (obr. 8) a tedy k zlepšení mechanických vlastností ve smyku (pouze do 4 vrstev, poté dochází k ponížení vlivem VdW) [21]. Získané hodnoty ze studie pro zvrásněnou grafenovou čtyřvrstvu byly $G = 1,1$ [GPa] a $\tau_s \approx 610$ [MPa] [16] při výšce zvrásnění $h = 5.30$ Å ($\xi = 0,177$) posunu 5 [m/s] s krokem 1 [fs] a $T = 300$ K (rozdíl rychlostí měl zanedbatelný vliv na průběh smykového namáhání). [21]



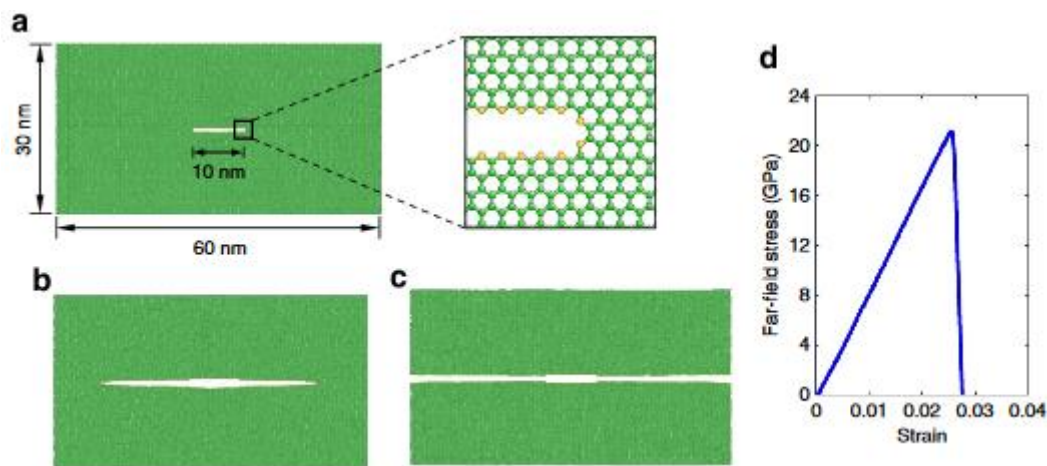
Obr. 7: Vizualizace provedení studie. Zdroj: [21]



Obr. 8: Příklad 1 vs. 1 (a,c) a případ 4 vs. 4 (b,d)) vrstvy zvrásněného grafenu; a),c) závislost smykovém napětí vůči smykovému posunutí vrstev; b),d) závislost vzdálenosti vůči smykovému posunutí vrstev. Zdroj: [21]

V rámci aplikačních použití např.: pro strojírenství je důležitá lomová houževnatost, na jejímž základě lze zjistit rozšíření trhliny v materiálu. [16] Pro grafen vytvořený metodou chemické depozice z plynné fáze (CVD) s provedeným nanoimpaktem s cik-cak hranou (obr. 9) byla zjištěna $4,0 \pm 0,6$ [MPa·√m] (měřena jako kritický faktor intenzity napětí) a kritická rychlost deformační energie ≈ 16 [J/m²] [22]. Houževnatost grafenu je analogická jako u tenké membrány, kde je v místě

nejslabšího spojení počátek narušení. Zajímavostí je, že pokud je trhlinka v polykrystalickém grafenu, dochází k většímu rozložení energie (s velikostí zrna se snižuje rychlost šíření deformační energie) a lomová houževnatost je o 20 – 30 % vyšší. V případě trhliny v blízkosti hranice zrn dochází k jejímu rozvětvení, a tím lepšímu pohlcení energie. [16]



Obr. 9: Průběh simulace molekulární dynamiky; a) počáteční nanoimpakt; b) šíření trhliny; c) přetržení nadefinovaného vzorku; d) závislost napětí na deformaci. Vlastní úprava obrázku, zdroj: [22]

Jedním ze slibného aplikačního použití grafenu je použití v oblasti konstrukce na tvorbu nanokompozitů. Výborné mechanické vlastnosti grafenu lze využít jako vyztužující disperzi v kompozitech na bázi polymerních matic. Podoba grafenu je buď ve formě uhlíkových nanotrubic (CNTs) – 1D, a nebo grafenových destiček (GPL) – 2D. [23]

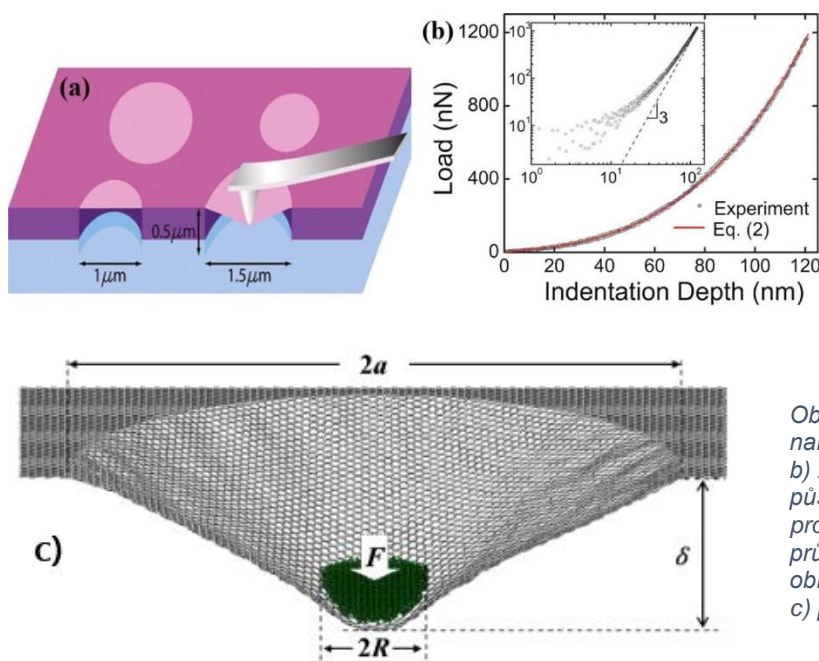
V nedávné době byl proveden výzkum nanoporézního kompozitu na bázi grafenu, který je složen z mikroporézní struktury (kov) a vyztužený GPL ~ 3D nanoporézní grafenový kompozit. Tyto struktury mají různou pórovitost v prostoru, což dodává celkové struktuře odlišné vlastnosti. Při použití kovové pěny s uzavřenými póry, která byla zesílená GPL, došlo k výraznému zvýšení mechanických vlastností celkové struktury. Se vzrůstajícím podílem GPL rostla tuhost a přirozené frekvence materiálu. Významným poznatkem studie bylo, že významnější roli měla porézní distribuce než distribuce disperze (GPL). Další závěr studie byl, že se vzrůstajícím koeficientem pórovitosti lineárně klesá hustota i tuhost struktury. Hmotnostní hustota struktury má výrazně vyšší trend poklesu vůči poklesu tuhosti struktury [24].

2.2.2 Měření mechanických vlastností

Z důvodu rozměru grafenu (atomová tloušťka), nízké výtěžnosti kvalitního grafenu (mechanická exfoliace) o obsahu několika milimetrů čtverečních, jsou prakticky všechny konvenční metody na měření pevnosti, tažnosti, houževnatosti neaplikovatelné. Mezi nejvyžívanější metody patří nanoindentace, která vychází z konvenčních metod. Druhá, poměrně nová metoda, je nelineární dynamická charakterizace, která je zároveň bezkontaktní metodou.

a) Nanoindentace (AFM)

Je běžně známá metoda na určování nanotvrdosti, kdy indenter s diamantovým hrotem vnoříme do materiálu, následný postup je analogický jako u tvrdoměru. Pro zkoumání grafenu se využívá AFM [16] (obr. 10 a)), kde je indenterem cantilever. Tímto způsobem se experimentálně určuje E , pevnost a houževnatost grafenu [16]. Grafen se nanese na substrát s definovaným otvorem ($a = 1\sim 1,5 \mu\text{m}$) a ve vnějším mezikruží otvoru se zafixuje k substrátu. Poté se vtlačuje sférický hrot cantileveru (definovaný průměr ($R > 1 \text{ nm}$) – obr. 10 c)) do grafenu v ose kruhového otvoru. Z dat působící F a δ , lze zjistit E [25] (obr. 10 b)). Existuje závislost průměru hrotu na síle protržení membrány grafenu, ale nezávislost na průměru otvoru dle [16].

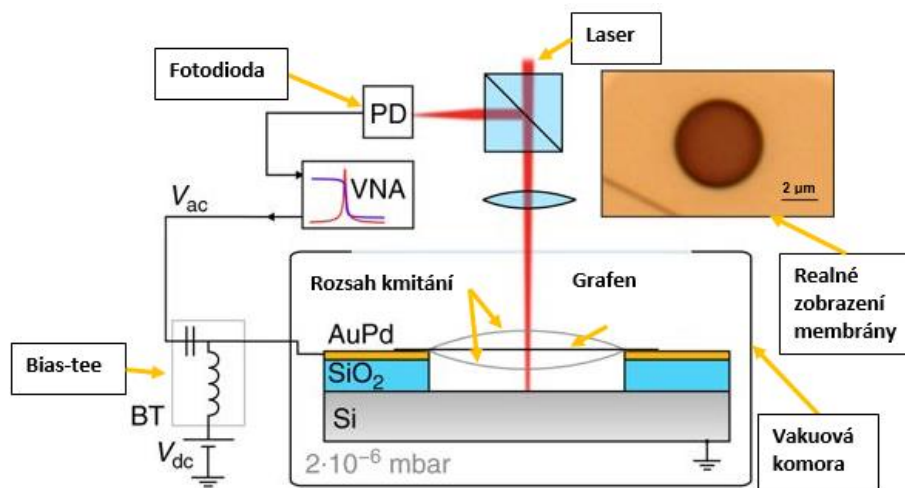


Obr. 10: Princip měření nanoindentací; a) princip měření; b) zátěžová křivka silového působení a poměrného prodloužení; c) detailní pohled průběh zatížení. Vlastní úprava obrázků, zdroj obr. a),b) [16], obr. c) [25].

b) Nelineární dynamická charakterizace

Jedná se o novou a revoluční metodu pro zjištění mechanických vlastností 2D materiálu ([26] publikována v roce 2017). Inovací této metody oproti nanoindentaci je bezkontaktní a rychlé testování [26].

Na obrázku 11 lze vidět schéma měřící aparatury. Pomocí elektrostatických sil v řádu pN dochází k rozvibrování grafenové membrány řádově v MHz (napětí DC je udržováno konstantní). Grafenová membrána je upnuta nad kruhovým otvorem substrátu (obdobně jako u nanoindentantu). Celé měření probíhá ve vakuové komoře. Měření změny tvaru membrány je založeno na laserové interferometrii. Laserový paprsek dopadne na povrch membrány, kde je odražen do fotodiody, zde dochází k převedení paprsku na elektrické signály, tyto signály jsou následně softwarově zpracovány [26].

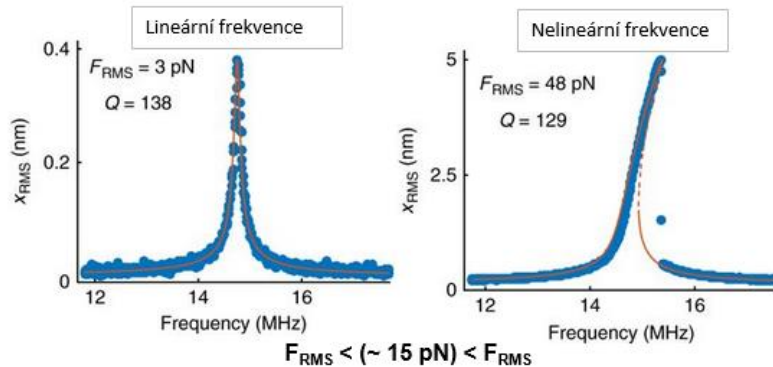


Obr. 11: Schéma metody měření nelineární dynamické charakterizace. Vlastní úprava obrázku, zdroj: [26]

Výhody této metody oproti nanoindentaci (AFM) [26]:

- Budící síla na změnu tvaru membrány je vyvolána pomocí elektrických sil, ne pomocí mechanického zatížení jako u cantileveru. Do měření nevstupují materiálové vlastnosti cantileveru.
- Snížení pravděpodobnosti poškození membrány – rozložení energie skrz celou membránu (v AFM je “bodová“ koncentrace energie)
- Oproti statickému zatížení (AFM) je snížena ovládací síla, pomocí působení dynamického zatížení.

- Vysoká rychlost měření touto metodou. Oproti statickým metodám lze měřit několik miliónů cyklů mechanických frekvencí za sekundu (deformace), díky vysokofrekvenčním rezonancím.
- Umožnění studia nelineárních frekvencí (obr. 12), které začínají při vysokých vibračních amplitudách, zejména Duffingovu nelinearitu (metoda řízení deterministického chaosu).



Obr. 12: Změna z lineární na nelineární frekvence při přechodu budící síly ≈ 15 pN. Vlastní úprava obrázku, zdroj: [26]

2.2.3 Elektrické vlastnosti

Grafen vykazuje excelentní elektrické vlastnosti oproti běžným materiálům. Jeho elektrická vodivost se pohybuje až do hodnoty $40\,000$ [$\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$] za pokojové teploty na vzduchu [11]. Tyto vlastnosti jsou dány z povahy e^- , které vykazují nulovou efektivní hmotnost. Tuto “abstraktní” vlastnost hmotnosti si lze vizualizovat v disperzní relaci (ω^2/k), což lze interpretovat i jako energii vůči kvazi-hybnosti [13]. V běžných materiálech (mimo bivalentní kovy) se nachází mezi vodivostním a valenčním pásem energetická propast tzv.: pás zakázaných energií/zakázaný pás [band gap]. V grafenu se stýkají valenční a vodivostní pásy v recipročném prostoru v bodě K a K', tyto body se nazývají Diracovy body [12] (obr. 13). Tedy v Diracově bodě mají e^- při nulové energii nulovou hybnost, lze přepsat jako [13]:

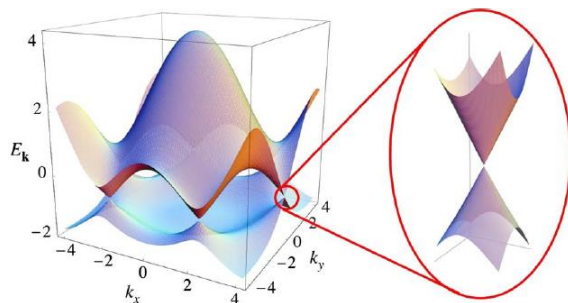
$$E^2 = p^2 \cdot c^2 + m_0^2 \cdot c^4 \quad (1)$$

vychází nám za předpokladu: $m_0 \approx 0$

$$E = \pm c|p| \quad (2)$$

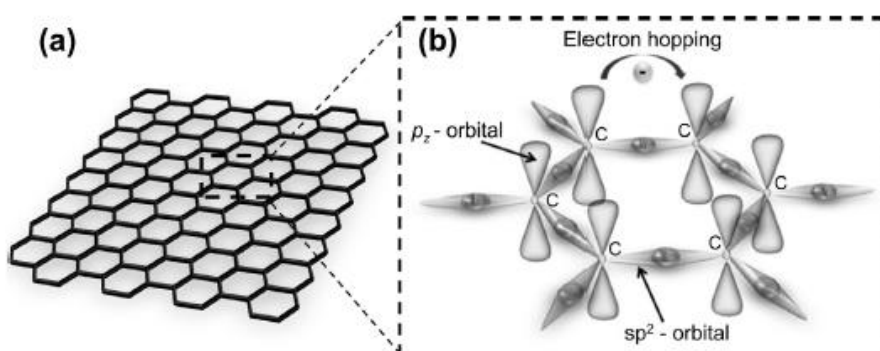
Z rovnice (2) nám vychází lineární disperzní závislost v blízkosti Diracových bodů, kde rychlost světla (vakuum) – c , je směrnici kvazi-hybnosti – p . Takové e^- se

nazývají Diracovy elektrony (nehmotné Diracovy fermiony). Diracovy elektrony mají tzv.: ultra-relativistický charakter (foton, neutrino). Ve skutečnosti se maximální rychlost e^- (Fermiho rychlost) pohybuje $\approx 1\,000\,000$ m/s (300krát méně, než c). [13]



Obr. 13: Valenčního a vodivostního pásů v recipročném prostoru, detail: spojení valenčního a vodivostního pásů v Diracových bodech s lineární směrnici E . Zdroj: [15]

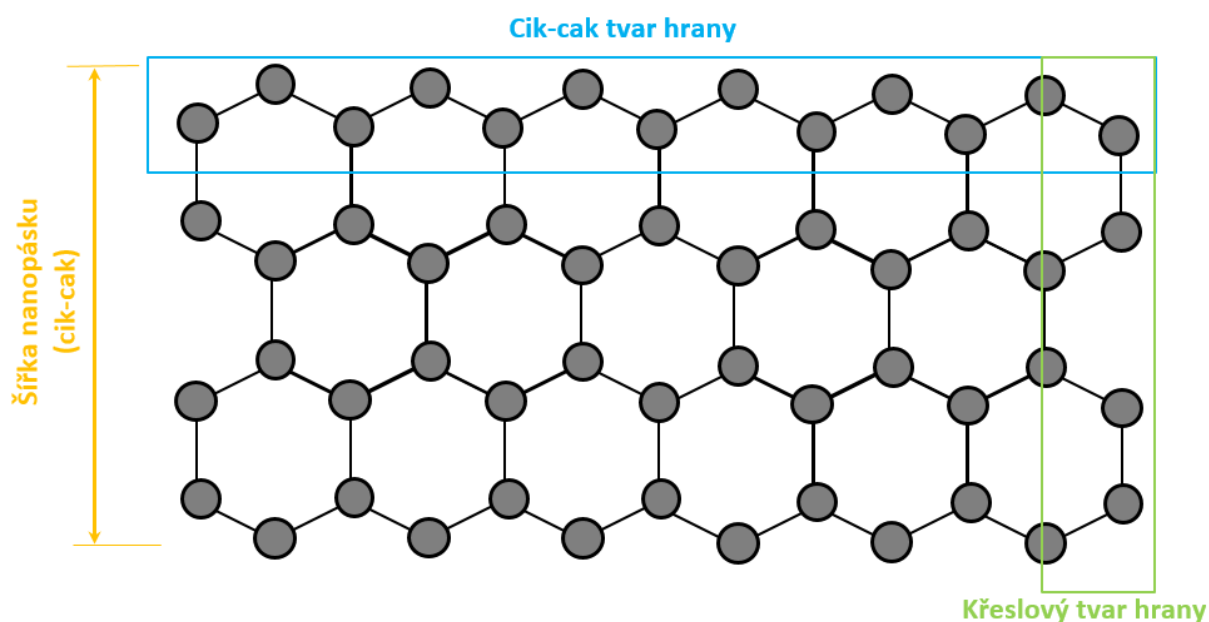
Další podstatou rychlé pohyblivosti e^- je malý počet rozptylových center, to je dáno malým počtem defektů [13] (silná kovalentní vazba mezi atomy [13], snížením četnosti díky ztrátě prostorové struktury) a malým počtem nečistot [13] (závislost na kvalitě grafenu). Nosičem náboje jsou π – elektrony z p_z – orbitalu [12] (obr. 14).



Obr. 14: a) Vizualizace grafenové mřížky, b) detail sp^2 hybridizace vazebné interakce mezi atomy C a znázorněním pohybů elektronů skrze p_z – orbitály. Zdroj: [12]

V důsledku nemožnosti zakázaného pásu, není možné vytvořit elektroniku na dnešním principu, jelikož proud by procházel přes závěrný směr (hradlová vrstva není dostatečná), nelze tedy vytvořit spínací tranzistory [13]. Tvorbou nanopásku lze otevřít zakázaný pás, kdy šířka nanopásku je nepřímo úměrná velikosti zakázaného pásu. Pro aplikační využití je nutnost mít šířku nanopásku minimálně 10 nm [12]. Odlišnost elektrických a magnetických vlastností je ovlivněna také tvarem hrany nanopásku (obr. 15) [27]. V případě cik-cak hrany je tvorba antiferomagnetické domény (vysoká míra hustoty stavu Fermiho energie, kvůli $e^- - e^-$ interakci), pokud je šířka < 7 nm, po překročení nastávají na hraně nanopásků feromagnetické domény.

Změnou domény dochází k otevření zakázaného pásu. Při feromagnetických doménách jsou okrajové polohy blízké Fermiho úrovni (nebere se v potaz $e^- - e^-$ interakce) [27]. Cik-cak hrany lze použít ve spintronice jako logické spinové brány, které lze ovlivnit vnějším elektrickým nebo magnetickým polem [28]. U křeslového tvaru hrany lze rozlišit 3 skupiny podle čísla dimerové řady příčně k šířce nanopásku na Na : $3p$; $3p+1$; $3p+2$. $3p$ a $3p+1$ mají vlastnosti podobné polovodičům, ale $3p+2$ má ryze kovový charakter. S tím souvisí i možnost míry otevření zakázaného pásu, kde má nejlepší míru otevření $3p+1$. [27]



Obr. 15: Vizualizace grafenového nanopásku se zvýrazněním cik-cak a křeslového tvaru hran. Zdroj: Vlastní

2.2.1. Tepelná vodivost

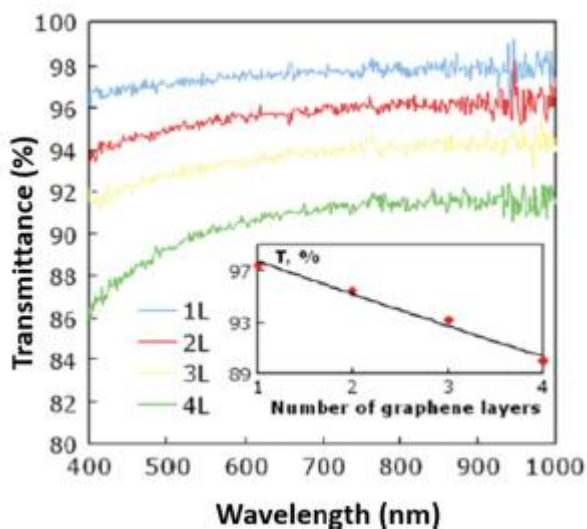
Velkým předmětem zájmu je bezpochyby tepelná vodivost grafenu. Jeho tepelná vodivost dosahuje $k = 3000 - 5000$ [W/m·K] při pokojové teplotě [18], pro porovnání diamant má $k = 1000$ [W/m·K] při $t = 25^\circ\text{C}$ [29]. Tyto hodnoty jsou pouze v rovině grafenu, v příčném směru (prostorový směr) má grafen tepelnou vodivost velice špatnou [18]. Hlavní složkou zodpovědnou za přenos tepla v grafenu jsou akustické fonony. Fonony¹ se mohou přenášet v grafenu balistickým transportem (bez rozptylu fononů) a kvazi-balistickým transportem (nízké teploty) [30]. Příčinou enormní teplotní vodivosti je nízký rozptyl elektron-fononové interakce, to je dáno velkým počtem volných elektronů (přibližně jako v kovech) [18]. Elektron-fononová

¹ Fonon (boson) – kvazičástice (kvantovaný kmit krystalové mřížky); lze reprezentovat jako pohyb kladně nabitého atomu (jádro atomu + jaderné elektrony bez valenční vrstvy), který má větší hmotnost než elektrony k němu navázané (val. elektrony) [31]

interakce (e-f interakce) je dána výměnou energie a hybnosti. Rozptyl e-f interakce je nerovnováha náboje mezi kladným (pozn.) atomem a valenčními elektrony, tyto valenční elektrony se řídí Blochovou funkcí², hybnost atomu tedy (kladný náboj) jde proti valenčnímu elektronu. Dochází k rozptylu elektronu z jednoho Blochového stavu do dalšího [31]. Velkou zvláštností je, že tepelná vodivost roste logaritmicky v rámci délky grafenu $k(L) \sim \log(L)$, tedy čím je delší grafen, tím dokáže přenést více tepla. Pro grafen by tedy neplatil Fourierův zákon (k je nezávislá na délce/geometrii). Jednou z možných hypotéz, proč tepelná vodivost logaritmicky roste v závislosti na délce, je balistický transport velmi dlouhých vlnových délek nízkofrekvenčních akustických fononů, které jsou vybuzeny v rámci délky grafenu [30].

2.2.1. Optické vlastnosti

V optických vlastnostech vyniká grafen tím, že je průhledný. Tato transmise je dána právě tenkostí materiálu [18]. Jeho transmittance se pohybuje okolo 98% (obr. 16), poté s přibývajícimi vrstvami rychle klesá - lineárně [17] (rychleji než ostatní alotropy C – diamant) [18]. Tento klesající trend je dán díky jeho pásové struktuře, kde má volné elektrony, na kterých dochází k rozptylu a absorpci [18]. Při foto-generaci párů elektron-díry v grafenu, dochází k relaxaci a rekombinaci v časovém rozmezí pikosekund. Což je dáno malou hustotou náboje v okolí Diracova bodu. Index lomu grafenu je $n = 2,0 - 1,1i$ ve viditelném spektru [17].



Obr. 16: Závislost transmittance vůči vlnové délce, kde jsou označeny v legendě různý počet vrstev grafenu; (malý graf) znázornění lineární poklesu transmittance vůči rostoucímu počtu grafenových vrstev. Vlastní úprava obrázku, zdroj: [18]

² Blochův teorém – vlnová funkce elektronu rovinné vlny (Schrödingerova rce.) v periodickém potenciálu, který je ve shodě s periodou krystalu [10]

2.3. Aplikace grafenu

• Solární články

Se vzrůstajícími požadavky na snižování emisí do ovzduší a se zvyšující se poptávkou po elektřině vzrůstá tlak na využívání levnějších a účinnějších solárních článků. Nejhojněji využívané články ve fotovoltaice jsou na křemíkové bázi. Tyto články dosahují běžně účinnosti foto-přeměny (PCE) okolo 20% [32], rekordní PCE byla dosažena na 26,3% (180,4 cm²) [33], čímž se tato hodnota přiblížila své teoreticky možné hranici PCE těchto článků 29,4% [33]. Tyto články první generace se blíží k využitelným hranicím této technologie z důvodu drahé výroby a nutnosti velmi vysoké čistoty křemíku v poměru s jejich účinností. [3]

Grätzelové články (Dye-sensitized solar cells – DSSCs)

Tyto články z třetí generace spojují nízké náklady na výrobu, ale i nízkou PCE. Dále tato generace nepracuje na principu p-n přechodu. Grätzelové články se skládají z průhledné anody, polovodičové vrstvy se senzitivním barvivem, elektrolytem a katodou. Tyto články pracují na principu excitace elektronu v barvivo po dopadu fotonu. Vybuzená energie je přenesená polovodičovou vrstvou do anody, odkud jsou elektrony přeneseny kontaktem na katodu, okruh je uzavřen rekombinací elektronů v elektrolytu [3] (redoxní reakce [34]).

Integrace grafenu (GO [34], rGO [34], 3D grafen [34], grafenové nanovločky [3], grafenové kompozity [3]) do článku lze použít jako katodu namísto Pt (8,48% - PCE), kvůli vodivosti a katalytickým vlastnostem. [34] Nejvyšší PCE dosáhl 3D grafen s 7,63% díky vnitřnímu povrchu termicky rGO s PCE 6,81%. S vyšší redukcí GO se zvyšuje PCE článku. [34] Funkční grafenové nanovločky se pohybovaly okolo 5% PCE, nejlépe si vedl grafenový kompozit se zlatem na substrátu FTO dosáhl 14,3% PCE. [3]

Další možností využití grafenu je jako součást elektrolytu, polovodičové vrstvy (TiO₂ síť s grafenem – 9,2% PCE), transparentní anoda nebo fotosenzitivní složky grafenové kvantové tečky (GQD). [3]

Perovskitové články

Jedná se o články, které by mohly v budoucnu nahradit dosavadní křemíkovou technologii solárních článků díky své účinnosti > 20% a nízké nákladové ceně. Opět se jedná o články třetí generace [3], konstrukčně se velmi podobají DSSCs [34]. Skládají se z průhledné anody, polovodičové vrstvy, vrstvy perovskitu, vrstvy průchozí pro díry a katody. [3] Perovskit je organoková trihalogenid-perovskit sloučenina $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbX}_3$ (X – halogeny). [35] Perovskitové články pracují na stejném principu jako DSSCs, jen úlohu foto-excitace přebírá perovskit a díry neputují skrz elektrolyt. Velkou nevýhodou je obsah toxického olova. [35] Absorpce vlnové délky je odlišná od křemíkových solárních článků. [35]

Použití grafenu je v podobě GQD, rGO a rGO scaffold (3D grafen). GQD se používají mezi polovodičovou vrstvou (TiO_2) a vrstvou perovskitu. Tyto GQD napomáhají rychlejšímu přesunu elektronů do polovodičové vrstvy (TiO_2). S použitím GQD bylo dosaženo 20,31% PCE. rGO, vyplňující síť mezoporézního TiO_2 , taktéž silně podporuje přechod mezi perovskitem a polovodičovou vrstvou (TiO_2) s PCE 19,54%, nebo použití 3D rGO s PCE 17,2%. [34]

Výzkum integrace grafenu je zaměřen i do dalších typů článků jako Schottkyho [3], organických [34]. Dále na tvorbu flexibilních článků a náhradu za indiem dopovaný oxid cínatý (ITO) [34].

Obecně největší nesnází v aplikačním použití grafenu v solárních člancích je nízká kvalita grafenu tj. zbavení se chemických zbytků (funkční skupiny) pro dosažení vyšších výkonů. Dalším nezbytným požadavkem je řízení defektů v grafenu, protože dopovaný grafen, nebo grafen s indukovanými defekty, vykazuje mnohem větší aktivitu. [3]

- **Odvod tepla v elektronice**

Využití tepelných vlastností grafenu nabízí aplikační využití u elektronických součástek, které jsou velmi náchylné na zvýšení teploty. Grafenové listy by pracovaly jako velmi účinný odvod tepla z okolí součástky, a tím by přispívaly ke zvýšení životnosti součástky. Účinnost grafenových listů lze zvýšit, čím je grafenový list tenčí = větší uspořádanost (tlusté listy: rozptyl fononů, vzduchové kapsy). [18]

- **Funkční jednotky v inteligentních oděvech**

Grafen nalézá i uplatnění v textilním průmyslu, zejména pro aplikace v inteligentních oděvech.

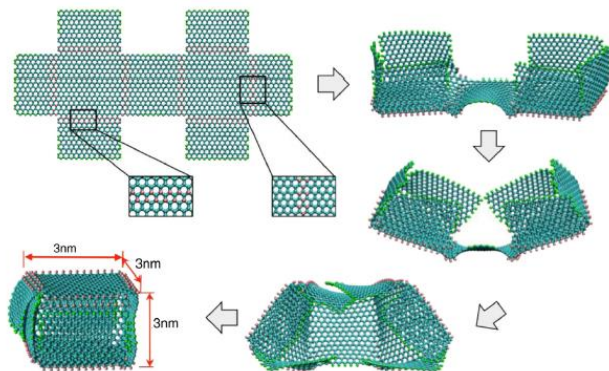
Grafen nalézá uplatnění pro tzv.: osobní tepelný management. Využití grafenových vlastností jako flexibilita (stálá stabilita přes 200 cyklů ohybu) a nízká hmotnost a pevnost (4 μ m tloušťka: $\sigma_m = 130,8 \pm 9,8$ MPa) jsou ideální mechanické vlastnosti pro součástky aplikované na textil. Vysoká vodivost elektrického proudu grafenu by posloužila jako topný systém (jednotky na bázi Joulova tepla) a vysoká tepelná vodivost jako odvod přebytečného tepla. [36]

Případné použití tenkých grafenových listů by splnilo částečnou průhlednost a tedy prostupnost barvy podkladové textilie pod touto tepelnou jednotkou, splnění i jistých estetických požadavků.

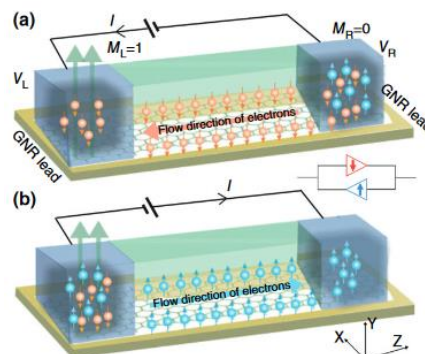
Grafenový plátek si zachová své tepelné a elektrické vlastnosti i přes 500 cyklů ohybu (ohybový rádius 5 mm). Také lze plátek ostře překládat jako tkaninu. Díky vysoké elektrické vodivosti je zapotřebí napětí pouze 2-3 V (12 V pro uhlíkové nanotrubičky) pro běžné lidské užití a s téměř okamžitým ohřátím při napětí 3,2 V z teploty okolo 18 °C na 38 °C za 8 sekund. Při porovnání bavlněné tkaniny a grafenového plátku se odvod tepla zkrátil ze 150 na 7 sekund v běžném teplotním rozmezí. [36]

Aplikační výzkum grafenu probíhá na mnoha dalších úrovních jako: nové tranzistory (v THz frekvencích [5], FET [13]/ [17], OFET [37]), molekulární elektronická zařízení [37], bariéry/ membrány/ nanokanály tekutin [18], origami a kirigami nanostruktury (nanopružiny, nanoklece - obr. 17) [38], bioelektronika (in vivo – biosnímače, buněčné membrány, materiály pro tkáňové inženýrství) [38],

nanoplňiva hybridních kompozitů, nanokompozity [16]. spinové logické brány (obr. 18) [28], průhledná a flexibilní elektronika (displeje, kontakty/obvody, smart okna, LED) [37].



Obr. 17: Samovolné sestavení nanoklece. Zdroj: [38]



Obr. 18: Schéma logické brány – spintronika. Zdroj: [28]

2.4. Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

Elektronová mikroskopie poskytuje mnohem detailnější pohled do struktury materiálů oproti optické mikroskopii. Jedná se tedy o novou generaci mikroskopů. Klíčem této schopnosti je využití vlnové podstaty elektronů. Elektrony, jakožto elementární částice, mají mnohem menší vlnovou délku než světlo. Vlnová délka elektronu je dána de Broglieho rovnicí [39]:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0eU \cdot (1 + \frac{eU}{m_0c^2})}} \approx \lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0eU}} \quad (3)$$

Z rovnice (3) je patrné, že při urychlovacím napětí okolo 10 kV (SEM) je vlnová délka elektronu ~ 0,01 nm [39]. V porovnání s vlnovou délkou světla, která se pohybuje od 390 – 790 nm [40], je rozdíl vlnových délek velmi podstatný. Míru minimálního zobrazení bodu na vzorku lze vyjádřit z Abbého difrakčního limitu. Tento limit vyjadřuje minimální vzdálenost dvou bodů, které mohou být od sebe rozeznány. Tento vztah je vyjádřený rovnicí [39]:

$$d_{min} = 0,61 \cdot \frac{\lambda}{n \cdot \sin \alpha} \quad (4)$$

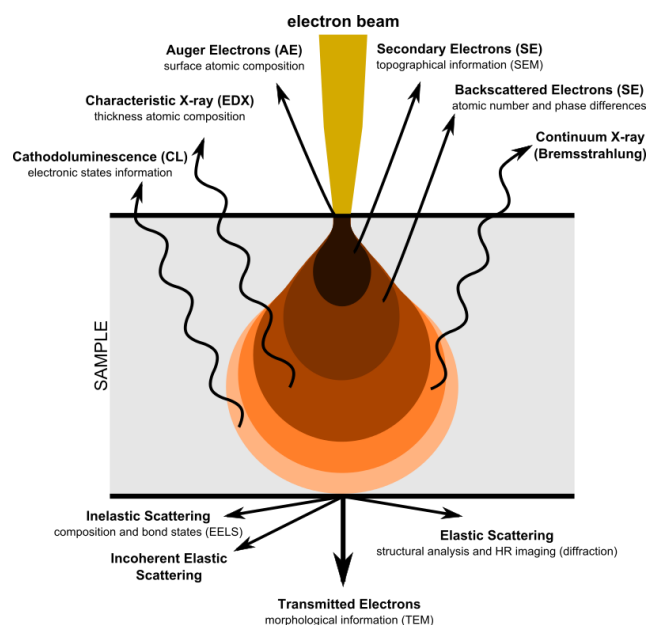
Po dosazení vlnových délek světla a elektronu do rovnice (4) a následném porovnání vyplývá, že elektronová mikroskopie má teoreticky o 5 řádů lepší rozlišovací schopnost, než dosahuje optická mikroskopie. Reálně lze dosáhnout pouze maximálně 3 řádů [39], výjimkou jsou optické superrezoluční mikroskopy,

keré dokáží zobrazit strukturu pod Abbého limitem světla [41], jako je například STED mikroskopie [42].

Jedná se o dnes velmi častý typ charakterizace materiálů. Tato technika našla uplatnění v mnohých odvětvích jako je biologie, chemie, materiálové inženýrství nebo strojírenství. Technika je poměrně nákladná [43] a náročná na konstrukci. Vývojem se zabývá mnoho významných firem jako Tescan [39] nebo Zeiss.

Elektronová mikroskopie využívá svazku urychlených elektronů a tyto elektrony se nazývají primární e^- (PE). Elektrony jsou vybuzeny z elektronového děla, dráhu letu primárních elektronů usměrňuje/koriguje soustava elektromagnetických čoček [39] (kondenzor a objektiv [43]) pomocí ne zcela homogenního magnetického pole [39], korekce dráhy elektronu je založena na působící Lorentzově síle. Primární svazek řádkováním skenuje povrch vzorku [39], čehož je docíleno pomocí skenovací cívky. Tato cívka je zpravidla umístěna mezi elektromagnetickými čočkami [43]. Celá tato soustava je umístěna v tubusu pod vakuem [39]. Vzorek se nachází v komoře, kde je při měření udržováno vakuum z důvodu možné ionizace vzduchu a zamezení srážek elektronů s molekulami vzduchu [39]. V komoře se mohou nacházet různé detektory např.: detektor sekundárních e^- (SE), detektor zpětně odražených e^- (BSE), energiově disperzní spektrometr (EDS) nebo vlnově disperzní spektrometr (WDS) atd... [43]

Po dopadu PE dochází u vzorku k pružným a nepružným rozptylům PE s atomy ve vzorku, vytváří tzv.: excitační objem – obr. 19. Tyto rozptyly vytvářejí různé typy signálů jako Augerovy e^- (AE), SE, BSE, rentgenové záření (RTG), katodoluminiscence. [39]



Obr. 19: Schéma excitačního objemu po dopadu PE (písková).
 Zdroj. Wikimedia Commons

SEM využívá AE, SE, BSE, případně RTG signály pro charakterizaci vzorku, které mají topografický nebo chemický charakter. Tvorba obrazu je dána změnami intenzity odražených signálů od vzorku a tato zpětná vazba je převedena na změnu kontrastu na obrazovce. PE díky nepružným rozptylům s jádry a “jadernými” elektrony atomů ztrácí velké množství energie a zpětná vazba vystupuje pouze ze svrchních vrstev vzorku v podobě SE a AE. Proto tyto signály nesou informaci o topografickém zobrazení. Chemický obraz je dán pružným rozptylem PE s atomy vzorku a tím vznikají BSE. Při pružném rozptylu dochází ke změně směru dráhy PE vlivem Coulombických sil od opačně nabitého jádra atomu, nedochází k výrazné ztrátě energie. Díky tomu BSE vystupují z větších hloubek excitačního objemu. Se zvětšujícím se jádrem atomu se zvyšuje Coulombická síla a tím se zvětšuje změna dráhy BSE. Tato změna dráhy dává informaci o chemickém obrazu vzorku. [39]

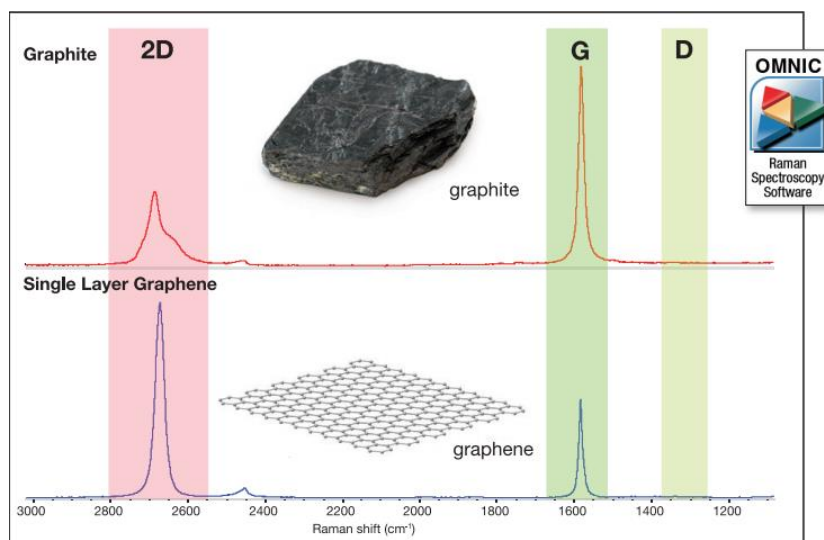
Vzorky pro SEM musí splňovat tato kritéria:

- Čistý – nečistoty mohou kontaminovat komoru, nebo zkreslit analýzu (EDS) [39]
- Vodivý – nevodivé lze pokovit těžkým kovem, nebo nanést vrstvu uhlíku [43]
- Dehydratovaný [43] – voda by při snížení tlaku sublimovala a kontaminovala by komoru mikroskopu.
- Pro případ kvantitativní analýzy (EDS) je potřeba mít vzorek velmi hladký [43] (metalografický výbrus).

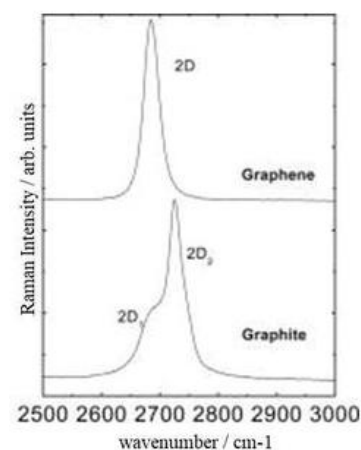
2.5. Ramanova spektroskopie grafenu

Ramanova spektroskopie využívá rozptylu světla na vázaných částicích (atomy/ molekuly). [44] Při dopadu světla na látku dochází k Rayleighovu (elastický rozptyl) a Ramanovu rozptylu (neelastický rozptyl). [45] Větší podíl pochází od Rayleighovu rozptylu [44], který se musí v Ramanově spektroskopii odfiltrovat. Při Ramanovu rozptylu dochází k absorpci energie fotonu do vibračních a rotačních stavů atomů/molekul. Ty se projeví změnou vlnové délky (frekvencí) rozptýleného světla. [45] Při Ramanovu jevu dochází k Stokesovu posuvu a anti-Stokesovu posuvu, jedná se o frekvenční posuvy (rozdíl počátečního a konečného energetického stavu). Při Stokesovu posuvu je předána část energie fotonu do rozpořívování částice, dochází k úbytku energie fotonu $f_e = \nu_0 - E_{stavu}$. Při anti-Stokesovu posuvu dochází k přesně opačnému ději, fotonu je předána část

pohybové energie částice, tedy $f_e = \nu_0 + E_{stavu}$. [46] Při změně stavu částice dochází ke změně polarizovatelnosti (přetvoření vlivem elektrického pole). [45] Vzorek se ozařuje laserovým monochromatickým světlem ve viditelné vlnové délce [45] blízké až infračervenému spektru. Pro zvýšení účinnosti detekce je fotodetektor umístěn kolmo na dopadající laserový paprsek. [45] Tato metoda se využívá pro analýzu plynného (rotační stavy), kapalného (vibrační stavy) a pevného (vibrační stavy) skupenství hmoty. Z této metody lze získat kvantitativní a kvalitativní analýzu látky. [44]



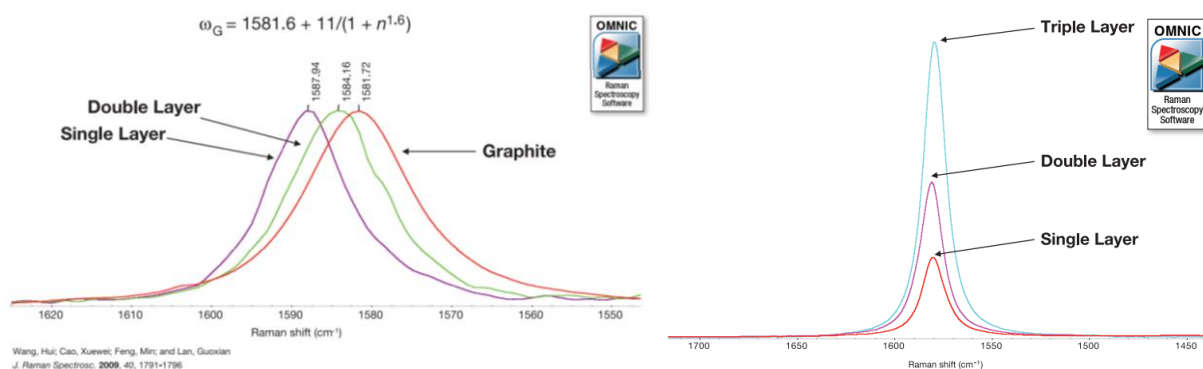
Obr. 20: Srovnání Ramanových spekter grafitu (horní) a grafenu (spodní). Excitace laserem 532 nm. Zdroj: [48]



Obr. 21: Srovnání 2D píku grafenu (horní) a grafitu (spodní) skládající se z 2D1 a 2D2. Excitace laseru 514,5 nm. Vlastní úprava obrázku, zdroj: [47]

Jednou z nejlepších charakteristických analýz alotropů uhlíku je Ramanova spektroskopie, která poskytuje velmi dobré výsledky v oblasti grafenové studie. Při popisu grafenu mají hlavní roli tzv.: G pík, 2D pík a D pík. G pík je dán vibračním stavem sp^2 vazby a tudíž je podobnost (obr. 20) mezi grafenem a grafitem (více grafenových vrstev) v Ramanově spektru. [47] Pozice G píku je na vlnočtu $\nu = 1580$ [cm^{-1}]. Dalším významným píkem je 2D ($\nu \sim 2700$ [cm^{-1}]), který je způsoben vibrací mřížky od dvou fononů, jedná se o dvojitou rezonanci a má úzkou souvislost s počtem grafenových vrstev. 2D pík také závisí na excitaci budícího laseru. Poslední je D pík ($\nu \sim 1350$ [cm^{-1}]), je vybuzen v okolí poruchy mřížky, jako jsou vakance, sp^3 hybridizace atomu [47] (oxidace – hydroxylové a epoxydové skupiny [46]) atd... U D píku dochází k odlišným vibracím, jako je tzv.: “dýchání“ vyvolaná vibrace sp^2 vazbou grafenového šestiúhelníku s návazností na vakanci, nebo hranou grafenového listu [48]. D pík má také přímou závislost na excitačním laseru. [48]

V případě grafenu jsou zastoupeny G a 2D píky v Ramanově spektru, přičemž 2D pík je velmi ostrý a mnohem užší, vyšší oproti grafitu, ten je širší a menší a je tvořen dvěma píky 2D1 a 2D2 (obr. 21) a je na vyšší frekvenci z důvodu interakcí mezi sousedními grafenovými vrstvami [47]. G pík je oproti 2D píku přibližně 4krát menší [47] a poloha G píku ukazuje množství vrstev obr. 22 – levý a intenzita píku znázorňuje celkovou tloušťku grafenu – obr. 23 pravý. [48] Počet vrstev lze zjistit pomocí 2D píku, čím je 2D1 pík menší, tím se vzrůstá počet vrstev (potíž identifikace > 5 vrstev). [47] Za kvalitní grafen se bere, když je poměr intenzit $I_{2D}/I_G = 2$. [48]



Obr. 22,23: Změna G píku s rostoucími grafenovými vrstvami, při excitaci laseru 532 nm. Posun G píku (vlevo) a rostoucí intenzita G píku (vpravo). Zdroj: [48]

2.6. Nanoporézní grafen (NPG)

Jedná se o (2D) grafen tvořící vakance (prostory s chybějícím atomem), nebo prostorovou (3D) strukturu na bázi grafenu. Mezi přednosti NPG patří zejména jehovití povrch. [49] Porézní struktura je v případě 2D NPG docílena odstraněním atomů C (sp^2 vazba) z grafenu. [19]. 3D NPG je tvořen sítí grafenu, která vytvoří 3D strukturu [49] (pěnu). Póry v případě 3D NPG jsou dané jeho prostorovým uspořádáním grafenových rovin a případně se také nacházejí přímo v grafenových rovinách. Ty se buď leptají [50], nebo se vytvoří během procesu výroby. Tyto nanopásky (prostory mezi póry) [2D NPG] [19], nebo samotná struktura 3D NPG společně s vysokou mobilitou náboje by mohly otevřít cestu k nové generaci mikroelektroniky [49] např.: nanopásky dokáží otevřít zakázaný pás [19]. Velikost pórů lze klasifikovat na mikroporézní (pod 2 nm) [19] [2D NPG], mezoporézní (2 – 50 nm) [19] [2D NPG] a makroporézní (50 nm a výše) [19] [3D NPG]. Cílem je vytvořit 3D strukturu, která si zachová své 2D vlastnosti [49] (případně některé potlačí – zakázaný pás). Tato struktura by našla mnohé aplikační využití. Pro budoucí aplikační využití jsou požadavky vysoká míra krystalinity, monolitická struktura,

otevřená pórovitost. Mezi potíže spadá samotný fakt prostorového uspořádání (3D), může dojít k neočekávanému spojení grafenových vrstev, což může vést ke zkratu nebo nekontrolovanému proudu (svodový proud), na který je jemná elektronika náchylná. Další nesnází je jednak povaha diskontinuálních vloček, které mohou mít poškozené hrany vloček, nebo hranice zrn, dále různé defekty vlivem výrobních procesů a schopnost vytvoření stejné velikosti pórů v nanoměřítku. [49]. Hlavní hlediska sledující se v NPG jsou:

- Velikost pórů [51]
- Rozložení (vzdálenost, střed 1. póru – střed 2. póru), případně periodičita pórů [51]
- Tloušťka stěn mezi póry [51]

Mezi hlavní přednosti patří vnitřní povrch [49], nízká hustota [19], chemická stabilita [49], přirozená atomová tloušťka [52].

Tvorba 3D grafenové struktury složené z grafenových vloček je dána entropií systému a VdW interakcemi. Grafenové vločky se budou snažit maximalizovat entropii systému svými náhodnými orientacemi v prostoru a uspořádáním v objemu. Na druhé straně, působení VdW interakcí mezi vločkami způsobí takové seskupení, které způsobí minimalizování energie systému. Tato rovnováha vytváří stabilní strukturu. [53]

Velmi významnou roli v nárůstu mechanických vlastností má velikost grafenových vloček tvořících 3D grafenovou strukturu. Z MD simulace vychází, že grafenové vločky ≤ 10 nm se mohou vrstvit na sebe velmi blízko k sobě, toto stohování je dáno VdW interakcemi. Struktura vykazuje vyšší hustotu a menší pórovitost s malými poloměry pórů. Při vnějším zatížení má struktura lineární elastickou deformaci, poté přechází do poddajnosti a nakonec dochází k plastické deformaci. V případě, že strukturu tvoří grafenové vločky > 10 nm, jsou poskládány ve větším rozestupu. Struktura má vyšší pórovitost a tedy nižší hustotu. Grafenové vločky mají tendenci se ohýbat při vnějším zatížení. Po vnějším zatížení struktura vykazuje nelineární deformaci s následným vytvrzením. Malé vločky dosahovaly mnohem vyšších Youngových modulů oproti velkým vločkám. [53]

3D grafenová struktura má lepší vlastnosti (směrnice = 1,5) mezi pevností a hustotou než stávající polymerní pěny s otevřenou pórovitostí (směrnice = 1).

Zásadním aspektem mechanických vlastností 3D grafenu jsou vazby mezi jednotlivými grafenovými vločkami tvořícími 3D strukturu. Polykrystalická 3D grafenová struktura má ideální mechanické vlastnosti a blíží se teoretickému modelu. To je dáno zejména absencí vodíku a funkčních skupin na grafenových vločkách. Grafenové vločky jsou spojeny pomocí kovalentní vazby C – C. Další podstatným rysem je symetrické uspořádání v prostoru a šestiúhelníkové rozložení atomů C v grafenu (vhodný tvar pro deformaci). Polykrystalické 3D grafenové struktury lze docílit pomocí CVD. Z navrženého modelu s vlastnostmi vzorků z experimentálních dat pomocí molekulární dynamické simulaci (MDS) vychází, že ve spojnicích grafenových vloček se mohou vyskytovat defekty v podobě pěti a sedmiúhelníkového rozložení atomů C (hranice zrn). Při zatížení této struktury může dojít ke vzniku deformace mimo grafenovou rovinu (snížení mechanických vlastností). Tlakové a tahové zkoušky v MDS ukázaly, že materiál dosáhl pevnosti v tahu 2,7 GPa, pevnosti v tlaku 0,6 GPa a Youngova modulu 2,8 GPa. Poissonův poměr vyšel 0,3 jak pro tah, tak i tlak. Hustota měřeného vzorku byla 366,2 mg/cm³. [54]

3D CVD grafen (vlastnosti se nejvíce blíží simulovanému vzorku) by v porovnání s ocelí, která má přibližnou pevnost v tahu 600 MPa, Youngův modul 210 GPa a hustotu 7850 mg/cm³, mohl představovat velmi perspektivní konstrukční materiál.

2.7. Metody přípravy nanoporézního grafenu

Existují dvě principiální skupiny přípravy NPG:

A. Bottom-up

B. Top-down

Skupina metod *Bottom-up* funguje na principu tvorbu struktury od nejmenších podjednotek (atomů) do větších celků (molekul, makrostruktur). Tento způsob tvorby NPG se také opírá o samočinné procesy. Pozitivum tohoto přístupu je větší přesnost a kvalita, negativem jsou menší výtěžky. Mezi tyto metody se řadí epitaxe např.: chemická depozice z plynné fáze (CVD)

Skupina metod *Top-down* je přesný opak *Bottom-up*. Tyto metody jsou snazší na realizaci (např.: TEM, SEM), některé dokáží otevřít zakázaný pás v grafenu, ale mají také mnohá úskalí. Negativum této skupiny metod je, časté využívání procesu leptání. Leptání vytváří poškození/defekty na okraji pórů, což způsobuje větší nárůst rozptylu e^- , a tím dochází ke snížení pohyblivosti e^- . Při procesu leptání může dojít k naleptání okrajů, tím dochází k rozšíření stěn mezi póry, což má za následek zmenšení zakázaného pásu (velikost zakázaného pásu je nepřímo úměrná šířce grafenu). Další negativitou je použití toxických plynů na leptání jako jsou CF_4 a CHF_3 [51]

2.7.1. Top-down metody

Metody tvorby 2D NPG jsou elektronovým mikroskopem, Blokovaná kopolymerová litografie (BCL), Nanosférická litografie (NSL) a Nanotiskovací litografie (NIL) [51].

Metoda tvrdého templátu [3D NPG]

Metoda je založena na využití periodické struktury s požadovanou tvarovou předlohou (zeolity, nanočástice atd...). Pro tuto metodu jsou vybírány termodynamicky stabilní materiály, které dokáží vydržet náročné podmínky zpracování. Jedná se zejména o stálost při tepelném žíhání, která se pohybuje více jak $1000^\circ C$ (grafitizace). Šablona (SiO_2 , Al_2O_3 , $CaCO_3$ atd...) se naplní chemickým prekurzorem, poté dojde k žíhání, a poté se chemickým leptáním získá grafenová struktura ze šablony. Velikost pórů touto metodou je v úrovni mezoporézní struktury. [49]

2.7.2. Bottom-up metody

a) Řízená bariérová chemická depozice z plynné fáze (Barrier-Guided Chemical Vapor Deposition – BG-CVD) [2D NPG]

Princip této depozice spočívá ve vytvoření periodické bariéry na substrátu v CVD (Cu). Jako bariéru lze použít oxidy hliníku (teplotně stabilní, nízká chemická reaktivnost s C a Cu). Princip je, že grafen roste pouze na substrátu, velikost bariéry = velikost póru v grafenu, prostor mezi bariérami je tedy velikost nanopásku grafenu. Nejprve necháme vyrůst ostrůvky oxidu hliníku na substrátu a posléze probíhá standardní CVD metoda. [55]

b) CVD metoda s nanoporézním kovem [3D NPG]

Cílem této metody je využít předem nanoporézní struktury jako templátu, na kterém vyroste grafenová struktura. Tato metoda vychází z *CVD metody s mikroporézním templátem*. Tato nanoporézní struktura na bázi kovu (Cu nebo Ni) dosahuje okolo ~ 10 nm a je prostorově periodická. Tyto šablony obsahují přibližně z 55 % gyroidní strukturu a z 30 % je zde zastoupena Schwarzova “D” minimální plocha. Mezi pozitiva patří zejména nanoporézní struktura, prostorová struktura (3D), velmi hladký povrch kovové šablony a tepelně stabilní struktura. Princip je následující: nanoporézní šablona je vložena do komory CVD → proběhne standardní CVD metoda → dochází k chemickému leptání (HCl) → získáme monolitický grafen s 3D strukturou a nanopóry. Pomocí této metody si zachovává NPG v oblasti e⁻ mobility 2D grafenu a velký měrný povrch, ale teď i v 3D. [49]

c) Samouspořádání z GO [3D NPG]

Tato příprava je založena na získání grafen oxidu z grafitu pomocí Hummersovy metody popsané v: *HUMMERS, William S. a Richard E. OFFEMAN. Preparation of Graphitic Oxide. Journal of the American Chemical Society [online]. 1958, 80(6), 1339-1339 [cit. 2019-04-09]. DOI: 10.1021/ja01539a017. ISSN 0002-7863. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja01539a017>. Metoda je založena na oxidaci grafitu, kdy dochází k repulzi jednotlivých grafenových vrstev vlivem funkčních skupin a tím překonání přitažlivé VdW v grafitu. [4] Existují tři hlavní přístupy tvorby 3D grafenu touto metodou [56]:*

- **Sestavení z roztoku GO**

Struktura je vytvořena ze stabilního (rovnováha repulze funkčních skupin a atrakce VdW) disperzního roztoku grafit oxidu [56] (nebo GO [57]) a odstranění rozpouštědla [56]. Ke gelaci dochází překonáním VdW interakce nad repulzními funkčními skupinami, což je dáno KKG, hodnoty jsou rozdílné: 30, 4, 0,075 mg/ml - ultrazvuk. Poté dochází v roztoku k vrstvení GO. Exfoliování částic GO ve vodě je vystavením ultrazvuku doprovázeno následnou gelací, vznik gelu. Proces sušení je na vzduchu při ~ 60°C, kde dochází k odstranění rozpouštědla (H₂O) a vzniku xerogelu. [56]

Možnost je i chemickou cestou. Změna pH nebo přidání ze síťujících činidel (narušení rovnováhy interakce a repulze) do GO roztoku, poté dochází k samovolné gelaci, vznik gelu. [57] Proces probíhá za nižší koncentrace roztoku. [56] Po vysušení vzniká xerogel.

Další možnosti formování 3D grafenové struktury jsou založeny na redukci GO:

- **Hydrotermální syntéza**

Tato metoda využívá fyzikálně-chemických procesů pro tvorbu 3D struktury. Dochází k hydrotermální redukci funkčních skupin (karboxylové) na povrchu GO, tím dochází ke snížení repulze a samouspořádání rGO prostřednictvím π - π interakce (tvorba 3D struktury). [58] Suspenze GO + voda o koncentraci 0,5 – 2 mg/ml (KKG) je vystavená teplotě 180°C + přetlaku v uzavřeném prostředí (autokláv) po dobu 12 hodin [56], vznikne gel. Následuje sušení pomocí lyofilizace, [57] vzniká aerogel.

- **Zesítnění GO pomocí polymeru**

Využívá se ze síťujícího činidla nejčastěji polymeru PVA na redukci GO povrchu. [56] Polymer má funkční skupiny (karboxylové, epoxidové, hydroxylové skupiny) [58], kterými je schopen se navázat na povrch GO a tím spustí gelaci disperzního roztoku. [56] V případě PVA jsou interakce mezi GO a PVA tvořeny vodíkovou interakcí. [58] Navázaný polymer plní také funkci sterické překážky pro stohování grafenu při procesu gelace. [56] Tento přístup je reverzibilní proces, v kyselém pH probíhá gelace a v zásaditém pH zůstává ve vodném roztoku. [58] Vzorky získávají vyšší elasticitu ~ 60% více než vzorky bez zesítnění. [56]. Existují i další činidla jako jsou: chitosan [58], glutaraldehyd [56], cyklodextrin, karboxymethylcelulóza, nebo dvojmocné Ni^{2+} , Mg^{2+} a trojmocné ionty Fe^{3+} . [58]

Tyto metody potřebují být zpravidla ukončeny procesem sušení, vznik aerogelu z gelu. Využívá se postupů lyofilizace nebo superkritického sušení. Lyofilizace vytváří zpravidla makropóry dané díky velikosti krystalů vytvořených v průběhu procesu. Velikost krystalů a tedy velikost pórů lze řídit rychlostí zamražení.

Při superkritickém sušení se vytváří morfologie vzorku v mikroporézní úrovni. Pro zlepšení mechanických a elektrických vlastností lze přidat v průběhu procesu organická a anorganická redukční činidla. Dosud nejlepším používaným redukčním činidlem je kyselina L-askorbová (Vitamín C). Výhodou oproti ostatním činidlům je, že vitamín C nevytváří vedlejší produkty, které narušují rovnoměrnost struktury. [56]

d) Hybrid CNTs s grafenem [3D NPG]

Tvorba hybridního materiálu spojující grafenové vrstvy spolu CNTs. Tvorba této struktury je založena na přípravě grafenu, poté jsou depozicí nanoseny kovové katalyzátory (Fe, Al₂O₃) v nm vrstvách, na závěr pomocí CVD metody vyrostou CNTs. Spojení mezi grafenem a CNTs je pomocí kovalentních vazeb. Tato metoda je buď jednostupňová nebo vícestupňová. Při vícestupňové přípravě je velikost CNTs distančním prvkem mezi jednotlivými grafenovými rovinami. [4] Oba tyto materiály jsou si velice podobné jak v elektrických a tepelných vlastnostech [4], tak v pevnosti, nebo struktuře.

2.8. Aplikační využití nanoporézního grafenu

1. Baterie

Trhu nejvíce dominují tzv.: Li-ion baterie, které pracují na principu transport iontů Li⁺ z katody na anodu (nabíjení) a zpět (vybití). Elektrody hrají zásadní roli v hustotě náboje, elektrické kapacitě a výkonu baterie. Anoda je nejčastěji vyrobena z grafitu, který zachycuje ionty Li mezi svými planárními (grafenovými) rovinami. V bateriích se využívá nevodného elektrolytu a dále se baterie skládá z porézního separátoru umístěného mezi elektrodami. [4] Mezi výhody patří zejména malá hmotnost, vysoký pracovní výkon a velká hustota náboje. Nevýhody jsou nízká difúze Li, cyklická stabilita a malá elektrická vodivost. [59].

Anoda

Použití grafenu jako anody nahrazující dnes využívaný grafit by přineslo větší teoretickou specifickou kapacitu (744 mAh/g). Grafen je schopen navázat 2 atomy Li na 6 atomů C díky možnosti využití obou jeho stran (grafit pouze 1 Li/6 C). K dalšímu navýšení by došlo interakcí na hranách grafenu a v pórech, které úměrně navyšují kapacitní potenciál. Dále 3D struktura napomáhá lepšímu transportu (difúze) elektronů a iontů Li, což má za následek vyšší vodivost. Prostorová struktura

napomáhá snadnějšímu přesunu iontů Li z elektrody na elektrolyt. [60] Důležitým faktorem je i případné použití GO a jeho dostatečná redukce (kvalita). Funkční skupiny na povrchu GO mohou způsobit nevratné redoxní reakce [60], ty vedou ke snížení kapacity a cyklické stability po několika cyklech. [60] Pro zvýšení kapacity lze použít „p“, nebo „n“ dopovaný grafen, který získá 2250 mAh/g (50 mA/g). [60] Další směry výzkumu jsou syntéza 3D grafenu s kovy a oxidy/sulfidy kovů (Fe_3O_4 , SnO_2 , Fe_2O_3 , MoS_2), kde 3D grafen- SnO_2 dosáhl 1340 mAh/g při 200 cyklech (500 mA/g). Další je 3D grafen kostra s Fe_2O_3 dosáhla 1129 mAh/g při 130 cyklech (0,2 A/g) a po 1200 cyklech si uchovali 98 % své kapacity (5 A/g). Nyní se hlavní směr výzkumu zaměřuje na tvorbu 3D grafenu-Si/Ge, které nabízejí mnohem lepší kapacitou (4200 – Si, 1626 – Ge mAh/g). [59]

Katoda

Dnes používané anorganické katody (LiCoO_2 , LiFePO_4 , LiMn_2O_4) jsou stabilní, ale málo vodivé. Využití vodivosti a zvýšení měrného povrchu grafenu by dopomohlo k navýšení celkového výkonu článku. Použitím 3D grafenu s naneseným LiFePO_4 a následným žíháním dosáhl 149 mAh/g ($0,1^\circ\text{C}$) a 70 mAh/g (60°C). Další možností je zmuchlaný NPG obalen CNTs vykazoval ~ 170 mAh/g, využívající redoxně aktivních funkčních skupin na grafenu. [60]

3D grafen by mohl pomoci i v ostatních bateriích jako jsou Li-S, Na-ion, Li-O. [59]

2. Superkapacitátory a pseudokapacitátory

Obě tato zařízení jsou koncipována na uvolnění vysokých výkonů v krátkém čase. Použití porézního 3D grafenu (rGO) je zásadní ve vnitřním povrchu, elektrické vodivosti [56] a chemické stabilitě. Pro obě tato zařízení je nejdůležitější složkou povrch elektrod, které jsou zodpovědné za elektrickou kapacitu zařízení. [56] Významnou roli je zvýšení smáčivosti elektrolytem na uhlíkových materiálech, které zvýší kapacitu zařízení. [59]

Superkapacitátory jsou elektrochemická zařízení uchovávající náboj na principu elektrické dvojvrstvy mezi elektrodami a elektrolytem (organický/anorganický). [56] Mezi hlavní nevýhody patří nízká kapacita náboje. [59]

Pomocí metody samouspořádání 3D grafenu lze docílit makropórů, tyto makropóry umožňují snadný průchod iontů, ale za ztráty měrného povrchu, stlačením

gelu dosáhneme opačných vlastností [59]. Řešení je tvorba makropórů ($1,030 \text{ m}^2/\text{g}$) + stlačení s následným leptáním (H_2O_2), které vytvoří nanopóry ($1,560 \text{ m}^2/\text{g}$), ty vytvářejí “zkratky“ pro difúzi iontů. [50] Tyto HGF struktury dosahovaly s gravimetrickou kapacitou 298 F/g , objemová kapacitou 212 F/cm^3 (1 A/g – organický elektrolyt); cyklická stabilita 20 000 cyklů s retencí 91% (20 A/g). Další možnosti jsou uchycení nanočástic (SnO_2), nebo nanodestiček (MnO_2 , Ni(OH)_2 , CoMoO_4) na 3D grafen (makropóry), poté je nanosen Si jako vzorový substrát pro tvorbu mezopórů, do kterých je vložen Co_3O_4 , RuO_2 , nebo uhlík. [59]

Pseudokapacitátory pracují na principu elektrochemické reakce (redoxní) s materiálem elektrody. Pro aplikační využití je grafen obohacen o přechodové kovy (Mn, V) z důvodu účasti na chemické reakci. [56] Zde je nevýhodou opakovatelnost cyklu a malé hustoty výkonu, oproti tomu nabízejí vysokou specifickou kapacitu. [59]

Zde se nabízí možnost využití 3D struktury makro/mezopórzního grafenu s uchycenými Ni(OH)_2 destičkami (popsaný viz.: superkapacitátory). Tato struktura dosahovala hodnot specifické kapacity 1247 F/g (při 5 mV/s) s cyklickou stabilitou po 2000 cyklech s 95% kapacitní retencí (při 16 A/g). Další možností je 3D grafen s vícevrstvou CNTs vytvořených na pěno-niklu pomocí CVD. [59]

Směr výzkumu se také ubírá na tvorbu flexibilní grafenových kondenzátorů, které jsou obohaceny o polymery (PVA, glukóza) [56]

3. Filtrační membrány a absorbatory plynů

Mezi možné aplikace patří čištění vody nebo vzduchu, hlavně díky jeho velkému měrnému povrchu. Porézní materiály na bázi C mají hydrofobní charakter a nízkou výrobní cenu (nelze brát NPG). Aplikační využití NPG by se lišilo v rámci velikosti pórů. [19] NPG s mikro póry lze použít na tvorbu molekulárních sítí/filtrů (membrána na reverzibilní osmózu – odsolování vody [51]) nebo na katalyzátory [19]. Pro velikost mezo- a makro pórů je eventuální využití v absorpci hydrofobních molekul, chromatografické separaci, nebo v elektrochemických kondenzátorech. [19]

4. Biosenzorika

NPG má stabilitu, dlouhou životnost a dobré mechanické vlastnosti, což jsou přednosti nanoporézních anorganických materiálů. Dále snazší na přípravu, strukturní velikost pórů (schopnost charakterizovat biologické molekuly/sekvence [např.: délka jednotlivého nukleotidové informace z DNA – tloušťka stěn pórů v anorganických materiálech přesahuje tento rozměr]) a flexibilitu, což jsou zase přednosti organických nanoporezních materiálů. NPG má možný potenciál využitelný na sekvencování DNA, díky jeho tloušťce (0,34 nm), biosenzorů, různé diagnostiky, nebo separace, které by bylo možné aplikovat v medicíně, genetickém inženýrství, biochemii, molekulární chemii atd... [61]

Další aplikační využití 3D grafenu se nachází jako nanosorbent [58], adsorpční materiál pro kontaminované vody (barviva, těžké kovy, rezidua farmacií) [58], výjimečně i adsorpce léčiv (beta-blokátory, antidepresiva) [58], tenzometrické snímače [56], aktuátory [56], elektrochemické senzory [56], materiály s tvarovou pamětí [56], palivové články/mikrobiální palivový článek [57]

2.9. Lyofilizace

Je založena na vysušení materiálu (potravin [62], farmacie [62], dezinfekce) za snížení teploty a nízkého tlaku, proto se užívá i pojem sušení mrazem. Princip této metody spočívá v zamražení látky [62], následovaném snížením tlaku pod trojný bod, při kterém dochází k sublimaci [62]. K počátku sublimace dochází okolo - 20 °C a podtlaku 1,33 mBar [62] (133 Pa). Hlavní účel je zabránění přechodu vody v látce skrz kapalnou fázi, při které by mohlo dojít k nežádoucím chemickým reakcím v látce [62]. Dalším důvodem volby této metody je zabránění vystavení látky vysokým teplotám, které by mohly mít dopad na poškození sušené látky (vitamíny). Postup metody je následující

a) Fáze přípravy [62]

V této fázi by se měl vzorek ideálně upravit (namletí, nakrájení, blanšírování), aby se snížil čas sušení a aby se případně uvolnila voda vázaná v látce (bílkoviny)

b) Fáze zamražení [63]

Jedná se o nejtěžejnější fázi, na které závisí výsledek celé lyofilizace. Cílem této fáze je dostat se pod trojný bod vody a zmrazit látku do nejnižší teploty, kdy mohou existovat tuhá a kapalná fáze vody. Teplota zamražení se pohybuje od -50 do -80°C . Zamražení se provádí co možná nejpomaleji, s cílem vytvořit velké krystaly, které snáze sublimují. Lze také využít procesu žíhání, při kterém dochází cyklicky ke zvyšování a snižování teploty. Tvorba co největších krystalů vody může způsobit poškození buněčné membrány.

c) Primární fáze sušení [63]

Zde dochází k procesu sublimace, uskutečněného snížením tlaku a přivedením určitého množství tepla (latentní), které zapříčiní změnu skupenství. Ze sublimační komory difundují molekuly vody do kondenzátoru, kde opětovně vytvoří krystalky ledu. Kondenzátor je zde proto, aby se molekuly vodní páry nedostaly do vakuového čerpadla, čímž by poklesl jeho výkon. V této fázi se odstraní okolo 95 % veškeré vody v látce.

d) Sekundární fáze sušení

Tato fáze má za cíl odstranění zbytku vody, která se neodstranila v primární fázi [63], nedokonale sublimovaný led [62]. Celý princip sušení je na bázi desorpce [62]. Dochází k navyšování teploty z důvodu odstranění fyzikálně-chemických vazeb mezi vodou a látkou [63] a na snížení tlaku na hodnotu $0,13 - 0,67$ mbar [62] ($13 - 67$ Pa). V této fázi je snaha vyhnout se poškození látky vlivem přehřátí a ponechání většího množství vody v látce [62].

e) Terminační fáze

Do lyofilizační komory se přivede suchý inertní plyn (dusík), který odstraní podtlak v komoře [62]. Inertního plynu se využívá, aby nedošlo okamžitě po vysušení do kontaktu s vlhkým vzduchem a kyslíkem v něm obsaženým [62]. V látce po této finální fázi zůstává okolo 1 – 4 % vody [63].

3. Experimentální část

3.1. Příprava vzorku

Příprava vzorků probíhala na fyzikálním ústavu AV ČR, v. v. i. (Cukrovarnická ulice) – Praha. Příprava roztoku byla provedena v laboratoři fyzikální chemie a) – c), proces hydrotermální syntézy proběhl v chemické laboratoři d) – j) a proces lyofilizace na v laboratoři přípravy materiálů. Celý proces žihání probíhal na fyzikálním ústavu AV ČR, v. v. i. (Na Slovance) – Praha. Porézní 3D grafenové vzorky byly vytvořeny z hydrogelu připraveného pomocí metody hydrotermální syntézy, které byly posléze vysušeny procesem lyofilizace. Sled Postup byl následující:

- a) Oxid grafenu (GO) prášek: XF002-2, od společnosti XFNANO Materials Tech Co. – 1g (obr. 24), se odebere na filtrační papír umístěný na váze Sartorius M-pact AX224 (obr. 25), aby případné nečistoty ulpěly na povrchu papíru (elektrostaticky). Poznámka: při odebírání GO je nutné dbát bezpečnosti, aby se nanovločky nevdechly, nebo nerozfoukly do prostoru.



Obr. 24,25: (vlevo) prášek oxid grafenu – XF002-2, (vpravo) laboratorní váha Sartorius M-pact AX224
Zdroj: Vlastní

- b) Odváží se 300 mg GO a nasype se do reagenční láhve s uzávěrem. Odlije se 150 ml deionizované vody (H_2O) pomocí odměrného válce a následně se nalije do reagenční láhve ke GO, láhev se následně pevně uzavře a víčko se utěsní parafilmem (obr. 26).



Obr. 26: Připravený roztok oxid grafenu. Zdroj: Vlastní



Obr. 27: Ultrazvukový čistič – Elmasonic P. Zdroj: Vlastní

- c) Takto připravená suspenze se protřepe a následně vloží do ultrazvukového čističe Elmasonic P (obr. 27) při teplotě 30 – 40 °C (izotermicky) a nechá se po dobu 2 hodin.
- d) Z autoklávu se vyjme teflonové jádro 50 ml (obr. 28) a opláchne se pod tekoucí vodou, poté se nechá odkapat. Odměrný válec se opláchne pod tekoucí vodou, poté se očistí propan-2-ol a následně se vypláchne vodou. Do takto očištěného odměrného válce se odlije 30 ml roztoku, případně se přidá 1 ml H₂O₂ - 0,3% do roztoku a následně se nalije do teflonového jádra (obr. 29) a uzavře se. Teflonové jádro se vloží do tlustostěnné nádoby autoklávu a následně se velice pevně uzavře, na dotažení se použije kovové tyče.



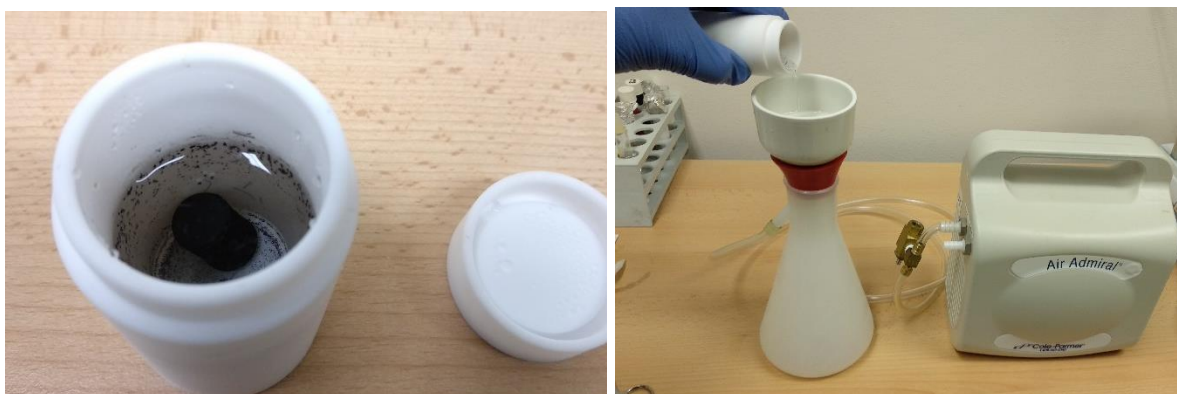
Obr. 28,29: (vlevo) Rozložený autokláv, (vpravo) přelívání suspenze oxid grafenu do silikonového jádra autoklávu. Zdroj: Vlastní

- e) Autokláv se vloží (obr. 30,31) do elektrické pece Binder ED 23 na 180 °C po dobu 6 hodin. Po 30 minutách se zkontroluje dosažená teplota a případně se upraví čas.



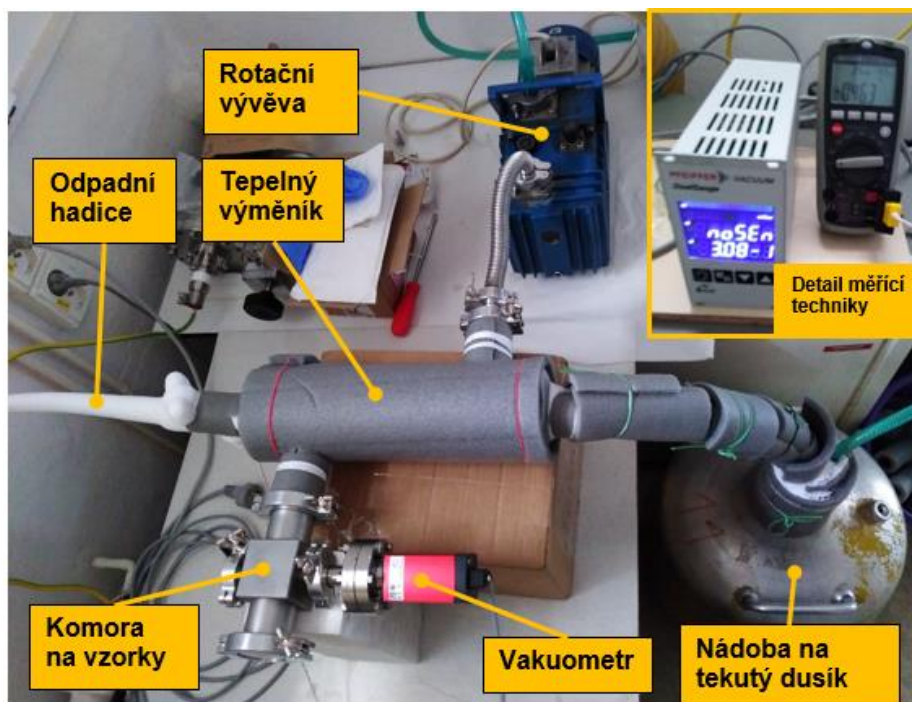
Obr. 30,31: (vlevo) Vložený autokláv v peci, (vpravo) uzavření elektrické pece Binder ED 23.
Zdroj: Vlastní

- f) Po 6 hodinách se autokláv vyjme z pece, položí se na nehořlavou podložku a nechá se při pokojové teplotě vychladit. Po 2-3 hodinách se autokláv zkontroluje. Pokape se vodou a po 10 minutách se postupně povoluje uzávěr tlustostěnné nádoby autoklávu, vždy se nechá uvolnit tlak v nádobě a poté se opětovně povolí, tímto způsobem se postupuje, dokud se nádoba neotevře.
- g) Z autoklávu se vyjme teflonové jádro, které se otevře (obr. 32). Obsah teflonového jádra se přefiltruje skrz porcelánovou Büchnerovu nálevku s filtračním papírem umístěným v plastové odsávací baňce (obr. 33). Odsávací baňka je připojena na vzduchovou pumpu Cole-Parmer, Air admiral, 79202-00 a dochází k filtraci s podtlakem.



Obr. 32,33: (vlevo) otevřené jádro autoklávu se vzorkem, (vpravo) filtrace vzorku s podtlakem pomocí vzduchové pumpy Cole-Parmer, Air admiral 79202-00. Zdroj: Vlastní

- h) Vzorek (filtrační koláč) byl vyjmut z Büchnerovy nálevky a byl vložen do kádinky s 2 M vodného roztoku sodné soli kyseliny L-askorbové (SŮL)³ ohříváné při 100°C po dobu 2 hodin
- i) Obsah teflonového jádra se přefiltruje skrz porcelánovou Büchnerovu nálevku s filtračním papírem umístěným v plastové odsávací baňce. Odsávací baňka je připojena na vzduchovou pumpu Cole-Parmer, Air admiral, 79202-00 a dochází k filtraci s podtlakem.
- j) Vzorek (filtrační koláč) se následně prolije deionizovanou vodou. Poté se vzorek vyjme a je vložen do laboratorní lahvičky, která se uzavře. Vzorek je ve formě hydrogelu.
- k) Hydrogel je vložen do kádinky. Vzorek je následně politý tekutým dusíkem a nechá se vymrznout po dobu 30 vteřin.
- l) Vzorek se vyjme z kádinky a vloží se do komory lyofilizační aparatury (obr. 34). Lyofilizace probíhá při teplotě $-52^{\circ}\text{C} \pm 6$, tlaku 308 Pa a po dobu přibližně 13-15 hodin.



Obr. 34: Schéma zapojení lyofilizační aparatury – terminace procesu. Zdroj: Vlastní

- m) Po 13-15 hodinách se lyofilizace vypne a vzorky jsou vyjmuty z komory. Poté jsou vzorky pinzetou vloženy do plastové lahvičky a popsány.

³ Nomenklaturní vzorec: (2R)-2-[(1S)-1,2-dihydroxyethyl]-4-hydroxy-5-oxo-2H-furan-3-olát sodný

- n) Každý vzorek byl následně zkontrolován pod optickým mikroskopem, jestli nemá zjevné strukturní vady.
- o) Vzorky o velikosti ~ 18 mm jsou nařezány pomocí diamantové struny – DIAMOND WireTec – 150 μm , MS-050D-D10T-C50-840L na dvě poloviny. Řez byl veden co nejrychleji, aby se zabránilo odloupenutí hran vzorků v místě řezu.

Žíhané vzorky

Žíhání vzorků bylo provedeno na průtočné peci CLASIC CZ – 4016T s regulátorem CLARE 4.

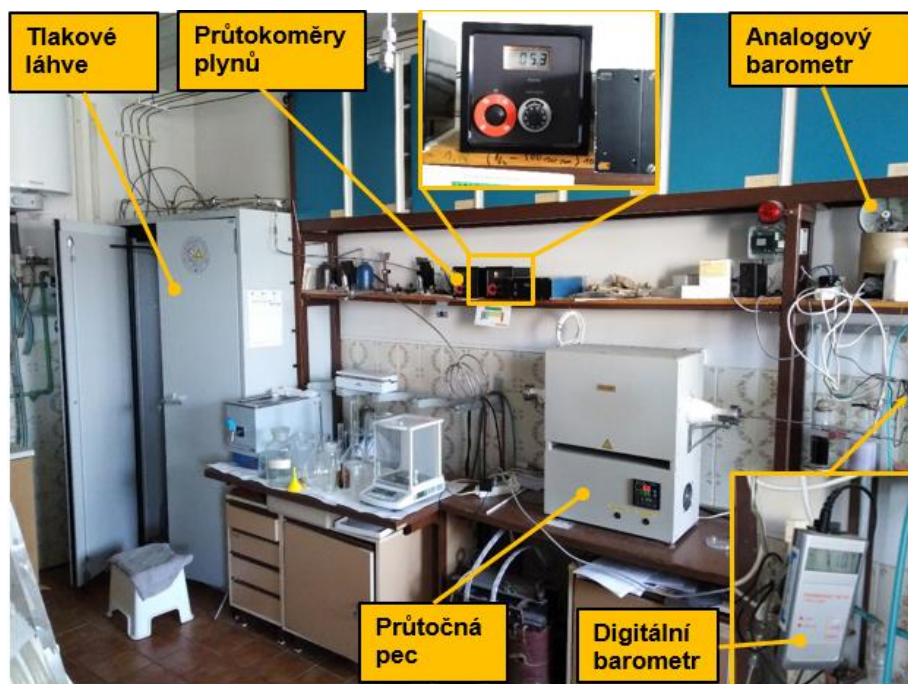
- o) Vzorky byly vloženy do keramické “lodičky“ (slinutý korund) (obr. 35) a poté byly opatrně ze strany vloženy do pece



Obr. 35: Umístění vzorků na keramické podložce. Zdroj: Vlastní

- p) Průběh čištění pece: tvorba vakua 200 mbar – 15 minut, poté průplach komory argonem – 5 minut. Tento proces byl proveden dvakrát při pokojové teplotě.
- q) Žíhání probíhalo v atmosféře argonu při teplotě 1300 °C po dobu 30 minut s rychlostí ohřevu 20 °C/minutu (obr. 36).
- r) Pec byla samovolně chlazená s dobou chlazení přibližně 10 hodin. Do teploty přibližně 200 °C, byla v peci udržována argonová atmosféra.
- s) Vzorky byly vyjmuty a uloženy do určených přepravek

Shrnutí: Celkově bylo pro experimentální část vytvořeno 12 polotovarů tj. 3 kusy každá testovací skupina (GF, GF + žíhání, HGF a HGF + žíhání). Tyto polotovary se následně rozřezaly na 24 vzorků. 12 kusů vzorků prošlo tepelnou úpravou – žíháním. Všechny vzorky byly vytvořeny ze stejné šarže práškové formy GO, aby se zabránilo niancím mezi vzorky.



Obr. 36: Schéma aparatury průtočné pece. Zdroj: Vlastní

Poznámka: Celkový čas na výrobu jednoho polotovaru (2 vzorky) je přibližně 30 hodin (2 h ultrazvuk + 6 h pec + 3 h chladnutí autoklávu + 1 h čištění + 2 h chemická stabilizace + 15 h lyofilizace + 1 h rezerva) + jednorázově (12 vzorků) žíhání 12 hodin (0,5 h čištění pece + 1 h dosažení požadované teploty + 0,5 h žíhací proces + 10 h chladnutí). První úspěšná chemická stabilizace vzorku proběhla až 22. 3. 2019 a tyto vzorky už bylo možné použít na mechanické testy. Předchozí série vzorků se bortily už při samotném transportu nebo jakoukoli manipulací.

3.2. Ramanova spektroskopie

Ramanova spektroskopie probíhala na fyzikálním ústavu AV ČR, v. v. i. (Cukrovarnická ulice) - Praha v laboratoři Ramanovy spektroskopie. Pro charakterizaci veškerých vzorků byl použit Ramanův mikroskop: Renishaw – inVia s připojeným He-Cd modrý laserem a měření probíhalo v softwaru WIRE 3.0.

Z každé série (HGF 0,3% H₂O₂ + sodná sůl kyseliny L-askorbové a GF + sodná sůl kyseliny L-askorbové) se měřily 2 vzorky. Tedy HGF 2x před žíháním, 2x po žíhání a GF 2x před žíháním a 2x po žíhání. Celkem bylo změřeno 8 kusů vzorků. Celé měření prováděla proškolená osoba s mojí asistencí.

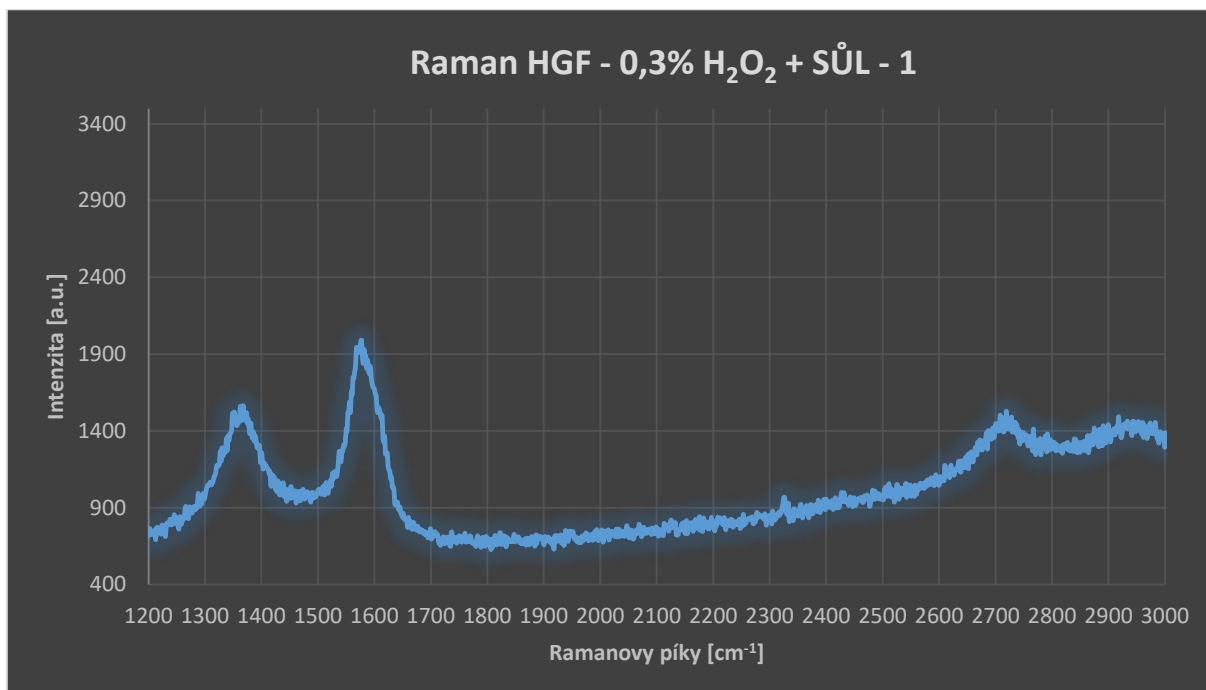


Obr. 37: Měřicí soustava Ramanovy spektroskopie. Zdroj: Vlastní

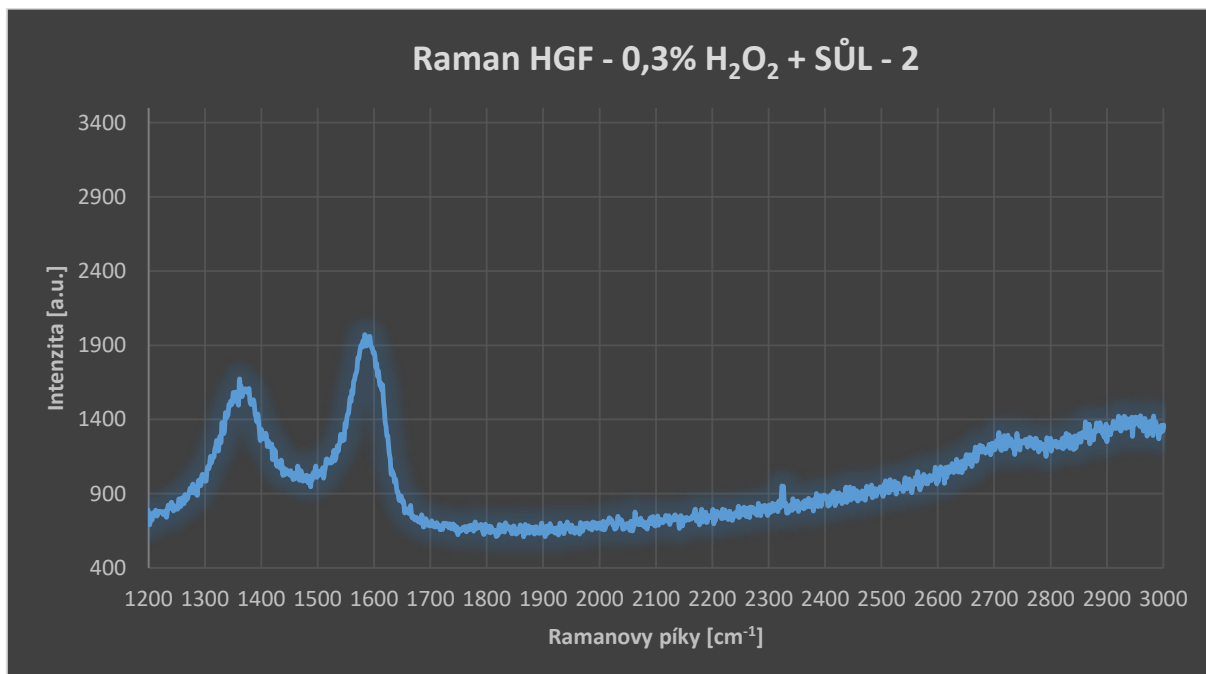
- a) Po přípravě měřicí aparatury, byla provedena kalibrace přístrojů na krystalu křemíku
- b) Vložení vzorku pod Ramanův mikroskop s následnou fokusací
- c) Zapnutí automatického cyklu – vlnová délka laseru pro všechna měření bylo 442 nm
- d) Opakování kroků b) a c) pro každý vzorek

3.2.1. HGF 0,3% H₂O₂ + SŮL

- Bez žihání



Obr. 38: Ramanovo spektrum vzorku – 1, bez žihání, HGF - 0,3% H₂O₂ + SŮL. Zdroj: Vlastní

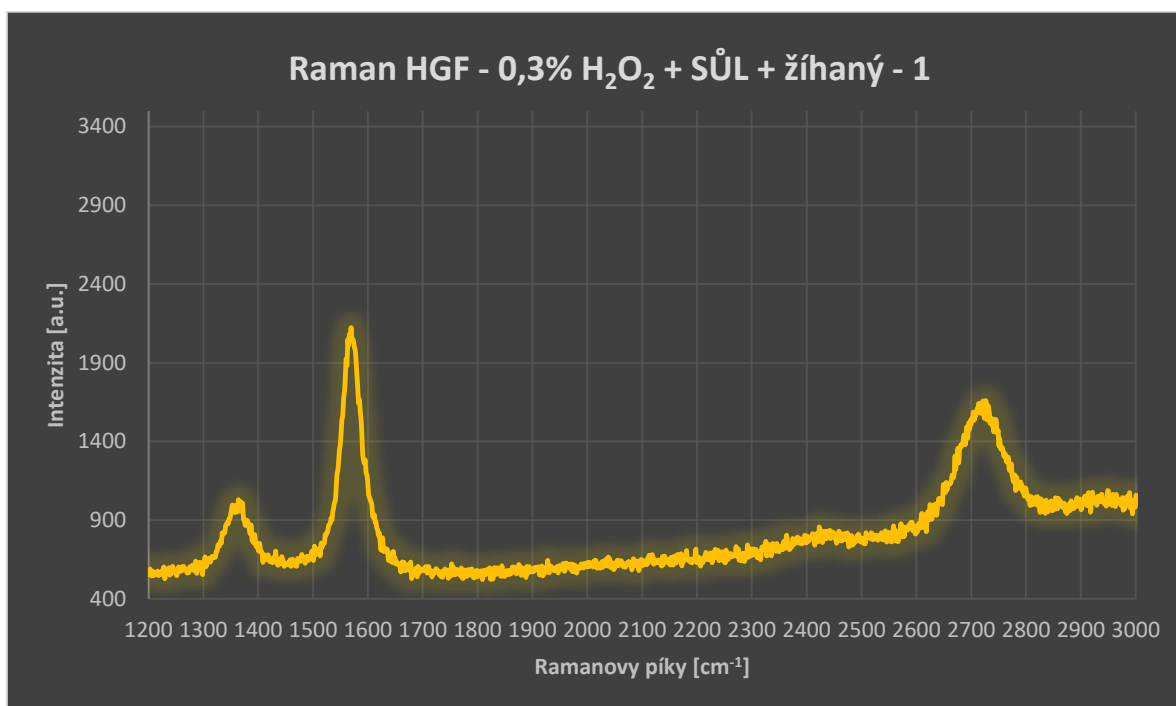


Obr. 39: Ramanovo spektrum vzorku – 2, bez žihání, HGF - 0,3% H₂O₂ + SŮL. Zdroj: Vlastní

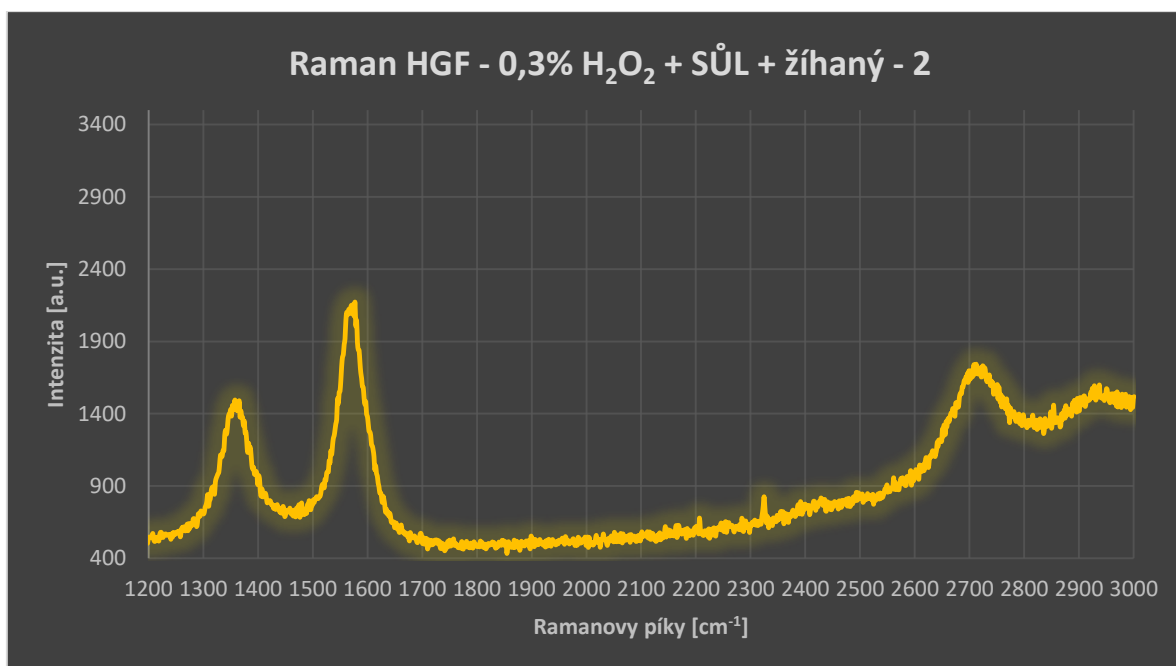
Maximální intenzity Ramanových píků ve zkoumaném vzorku **1** jsou:

D pík = 1564.47, G pík = 1989.32 a 2D pík = 1528.37 (obr. 38). A ve zkoumaném vzorku **2** jsou: D pík = 1673.04, G pík = 1970.81 a 2D pík = 1425.87 (obr. 39).

- Žíhaný



Obr. 40: Ramanovo spektrum vzorku – 1, po žíhání, HGF - 0,3% H₂O₂ + SŮL. Zdroj: Vlastní

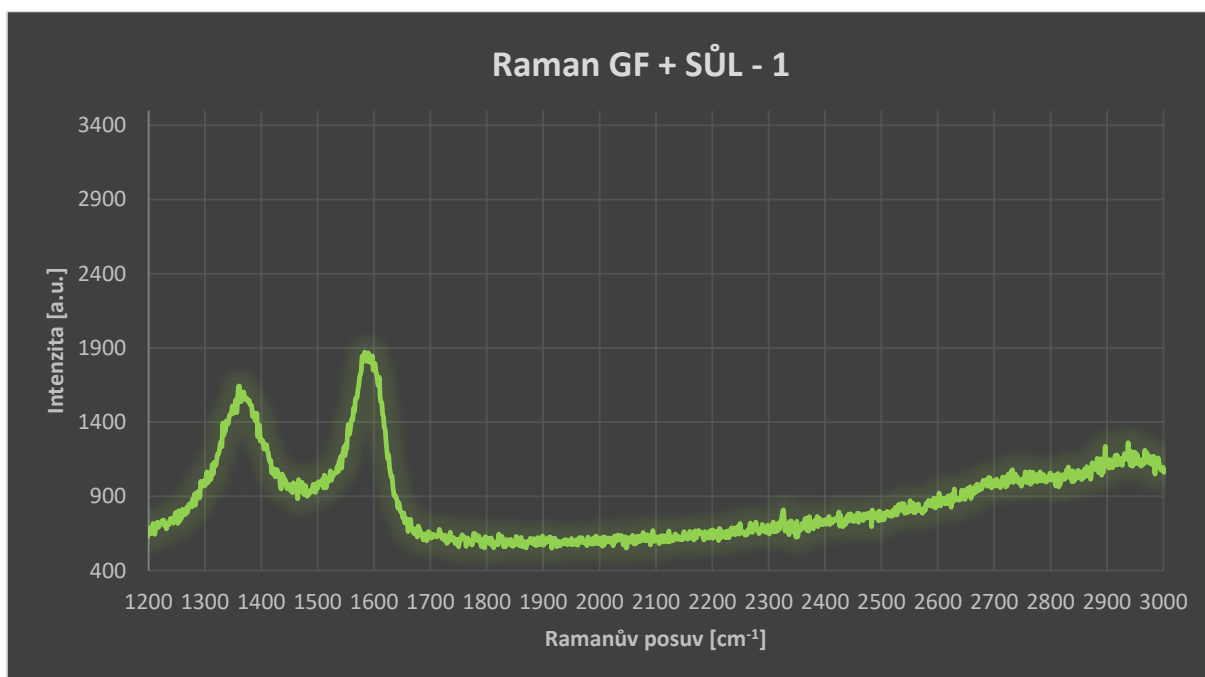


Obr. 41: Ramanovo spektrum vzorku – 2, po žíhání, HGF - 0,3% H₂O₂ + SŮL. Zdroj: Vlastní

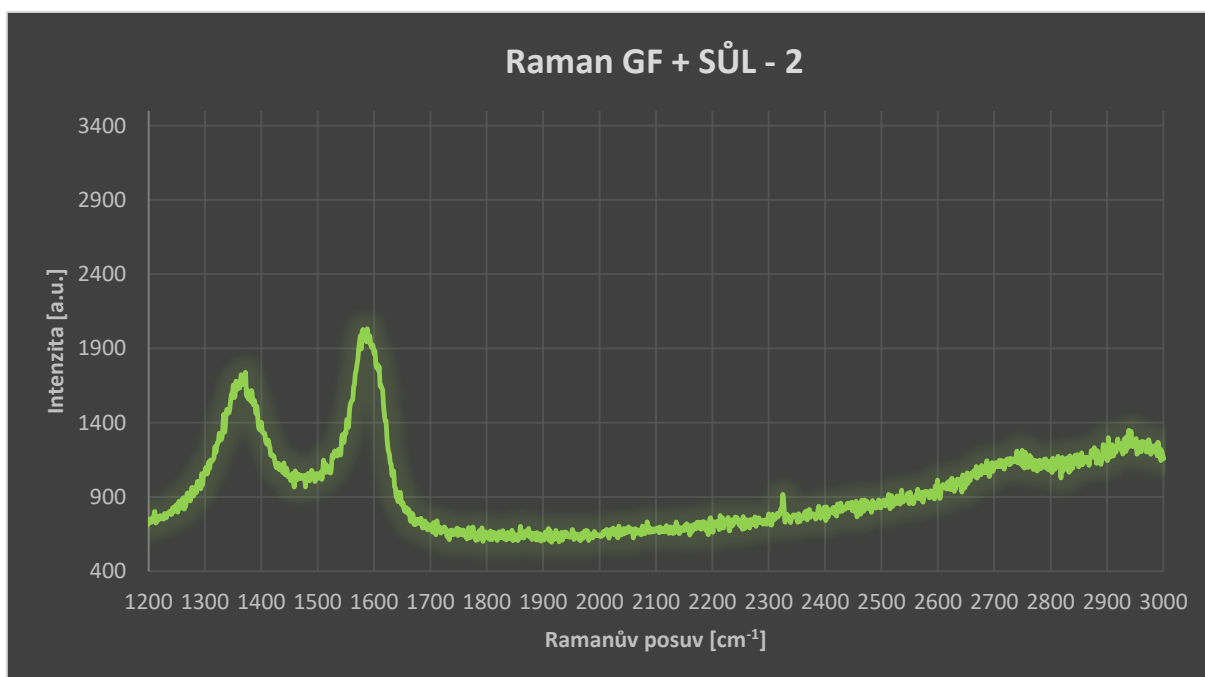
Maximální intenzity Ramanových píků ve zkoumaném vzorku **1** jsou: D pík = 1030.26, G pík = 2122.81 a 2D pík = 1659.3 (obr. 40). A ve zkoumaném vzorku **2** jsou: D pík = 1495.25, G pík = 2172.41 a 2D pík = 1742.67 (obr. 41).

3.2.2. GF + SŮL

- Bez žihání



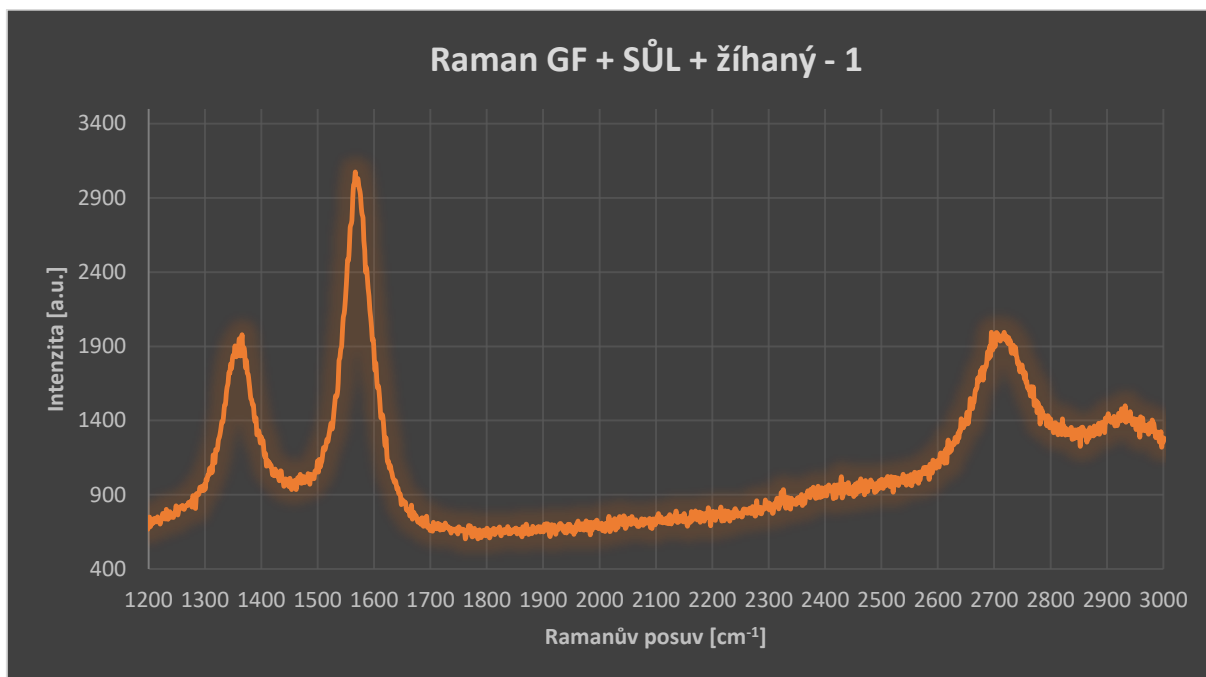
Obr. 42: Ramanovo spektrum vzorku – 1, bez žihání, GF + SŮL. Zdroj: Vlastní



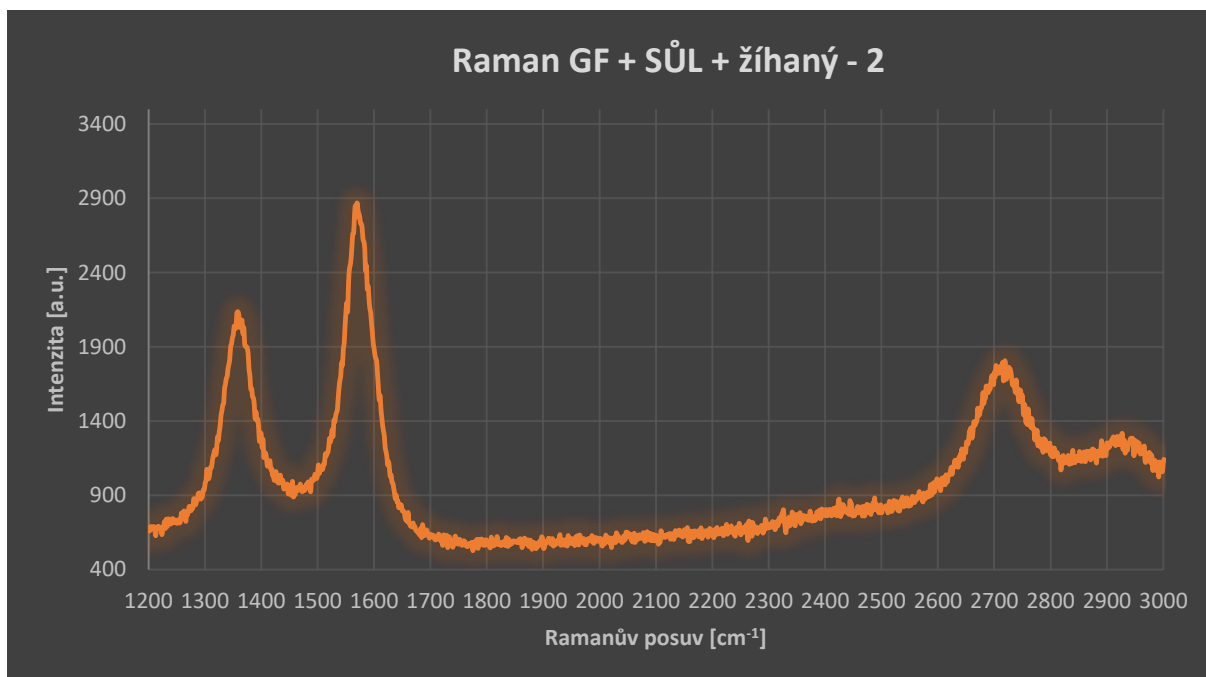
Obr. 43: Ramanovo spektrum vzorku – 2, bez žihání, GF + SŮL. Zdroj: Vlastní

Maximální intenzity Ramanových pík ve zkoumaném vzorku **1** jsou: D pík = 1642.41, G pík = 1871.77 a 2D pík = 1262.4 (obr. 42). A ve zkoumaném vzorku **2** jsou: D pík = 1739.51, G pík = 2032.88 a 2D pík = 1349.2 (obr. 43).

- Žíhaný



Obr. 44: Ramanovo spektrum vzorku – 1, po žíhání, GF + SŮL. Zdroj: Vlastní

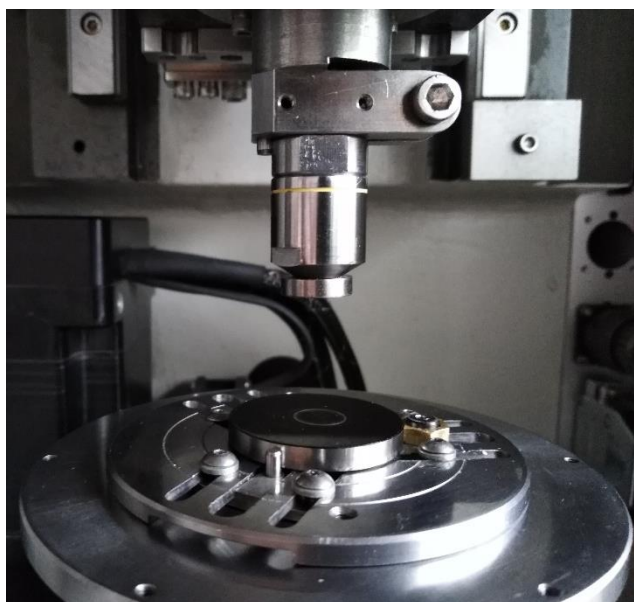


Obr. 45: Ramanovo spektrum vzorku – 2, po žíhání, GF + SŮL Zdroj: Vlastní

Maximální intenzity Ramanových píků ve zkoumaném vzorku **1** jsou: D pík = 1978.64, G pík = 3074.48 a 2D pík = 1995.32 (obr. 44). A ve zkoumaném vzorku **2** jsou: D pík = 2136.53, G pík = 2869.46 a 2D pík = 1805.92 (obr. 45).

3.3. Tlakový test

Experiment tlakového zatížení probíhal na TUL v budově L – laboratoř hodnocení nanovrstev. Z důvodu nemožnosti uskutečnění tlakového testu na standardních měřicích zařízeních vlivem rozsahu přitlačné síly (F_z) od 1N – 10N a s totožnou citlivostí měření bylo třeba upravit tribometr – UMT-3MT-230 (obr. 46) na požadavky experimentu. Na přístroji byly nutné úpravy (obr. 47) jako změna skriptu zařízení, fixace kovové podložky na stůl tribometru a odejmutí indentoru z hlavy tribometru a její nahrazení kovovou destičkou (funkce razníku). Dále byl nainstalován tenzometrický snímač 0,5 – 50N: DFH-5-1189. Zpracování dat bylo provedeno v softwaru CETR .

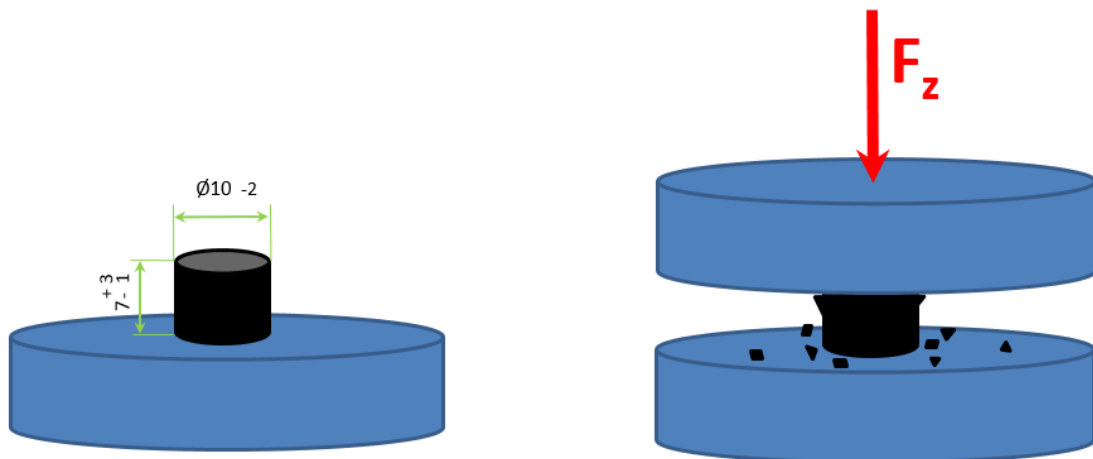


Obr. 46,47: (vlevo) měřicí přístroj tribometr – UMT-3MT-230, (vpravo) úprava měřicího zařízení. Zdroj: Vlastní

Průběh testu:

- a) Nastavení dat: počátek zatížení – 0,5 N (před měřením) a koncová zátěžová síla – 30 N, doba náběhu zátěžové síly (doba měření) byla 100 vteřin
- b) Napsat do softwaru název výstupní hodnoty shodující se s názvem na víčku vzorku (zamezit přehození dat)
- c) Očistit vatou kovovou podložku
- d) Vložení vzorku na kovovou podložku

- e) Opatrný příjezd hlavy tribometru k horní části vzorku (vzdálenost ~ 3 mm)
- f) Spustit automatický cyklus
- g) Opatrný odjezd hlavy tribometru od vzorku (vzdálenost ~ 40 mm)
- h) Odebrání zbytků vzorku do příslušné lahvičky na vzorky
- i) Pokračovat na další vzorek – opakování kroků b) až h)



Obr. 48: Vizualizace průběhu experimentu. Zdroj: Vlastní

Z důvodu omezeného počtu vzorků, které byly k dispozici, byla podrobena pouze tato série 24 vzorků (12 polotovarů) viz. tabulka 1. Hodnoty jsou seřazeny od nejvyšších po nejnižší:

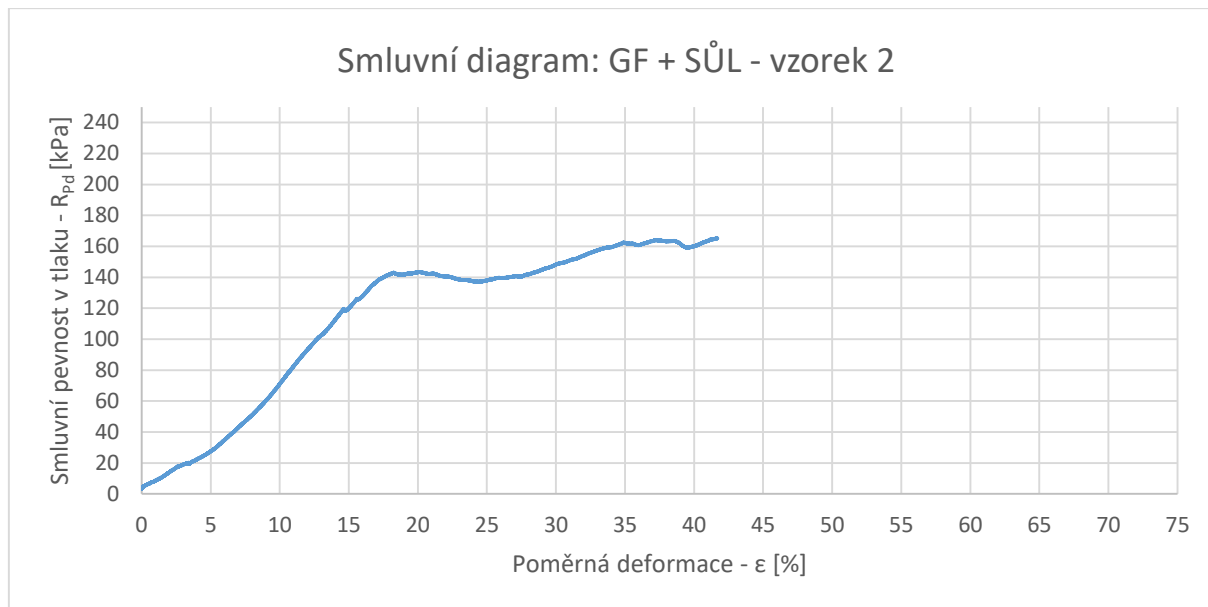
Tab. 1: Výsledky maximálních smluvních pevností v tlaku. Zdroj: Vlastní

Typ vzorku	Maximální smluvní pevnost v tlaku	Vzorek 1		Vzorek 2		Vzorek 3		\bar{x} *	σ *
		1	2	3	4	5	6		
GF + SŮL	$R_{Pd\ max}$ [kPa]	251.31	194.74	143.41	135.28	85.19	70.77	146.78	67.74
HGF + SŮL	$R_{Pd\ max}$ [kPa]	115.78	61.08	68.07	65.28	28.65	15.46	59.05	35.12
GF + SŮL + žíhání	$R_{Pd\ max}$ [kPa]	105.37	99.94	68.95	65.01	54.43	44.59	73.05	24.52
HGF + SŮL + žíhání	$R_{Pd\ max}$ [kPa]	121.28	86.52	59.72	57.34	16.65	13.77	59.21	41.18
		Spodní část	Vrchní část	Spodní část	Vrchní část	Spodní část	Vrchní část		

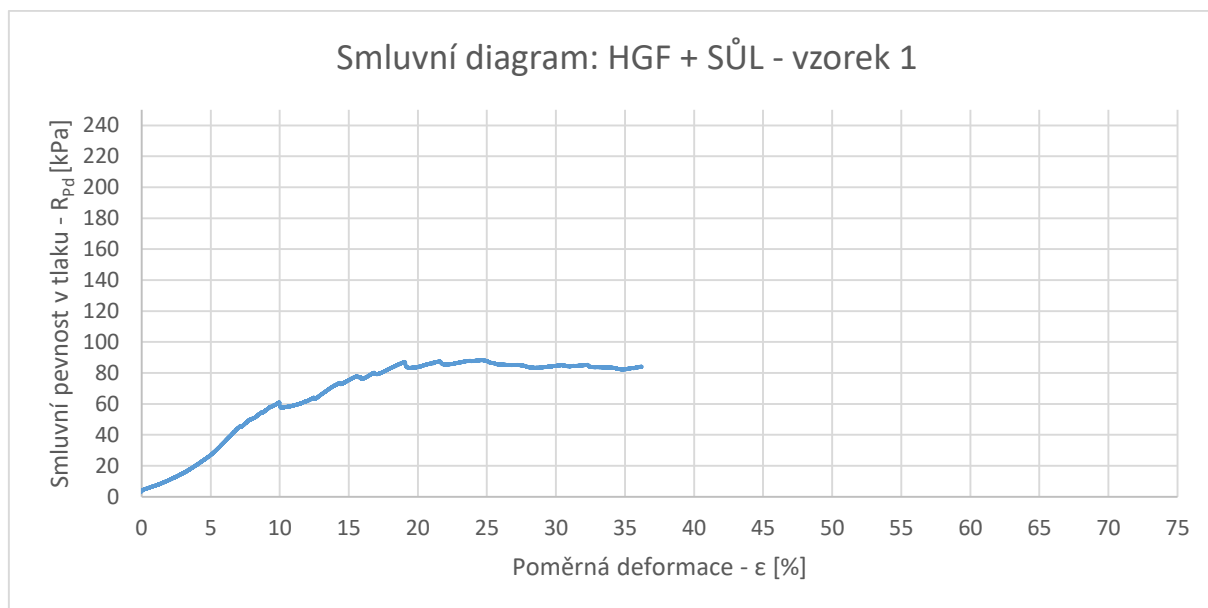
Poznámka: hodnoty označené (*) jsou pouze ilustrativní z důvodu velkého rozptylu hodnot

Z důvodu malých rozměrových diferencí jednotlivých vzorků jsou veškeré výše (Tab. 1) uvedené výsledky přepočítány na počáteční kontaktní plochu každého vzorku (S_0). Hodnoty jsou tedy vůči sobě ve shodě.

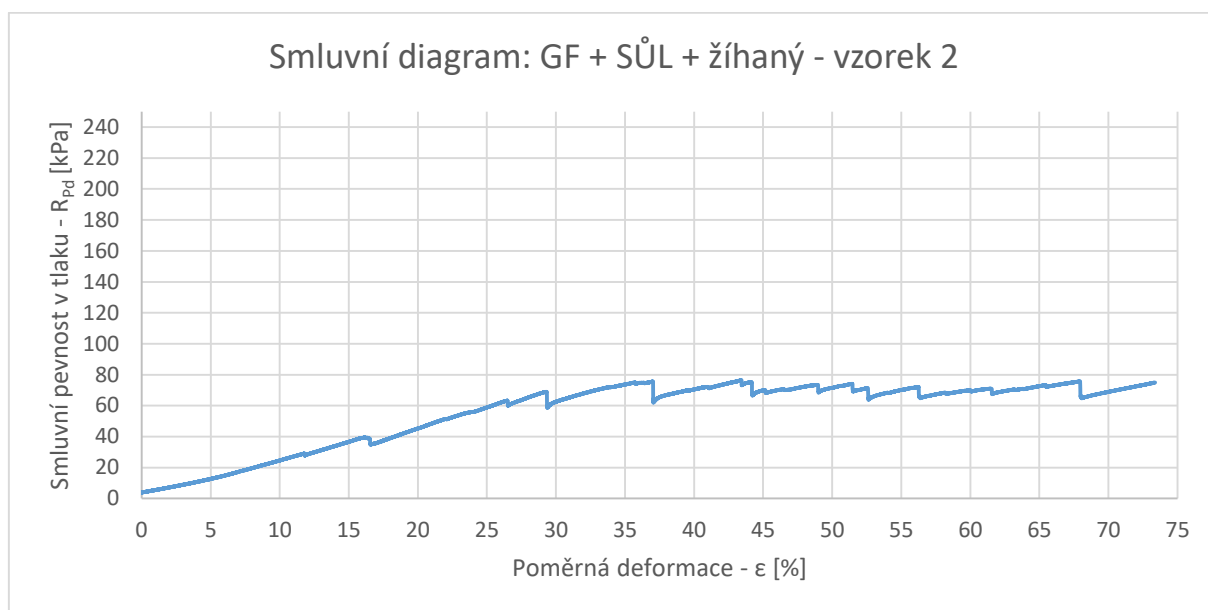
Na obrázcích: 49, 50, 51 a 52 jsou ilustrovány křivky zátěžových zkoušek. Ilustrované křivky jsou vybrány na základě maximálních smluvních pevností v tlaku blížící se střední hodnotě v rámci každé skupiny.



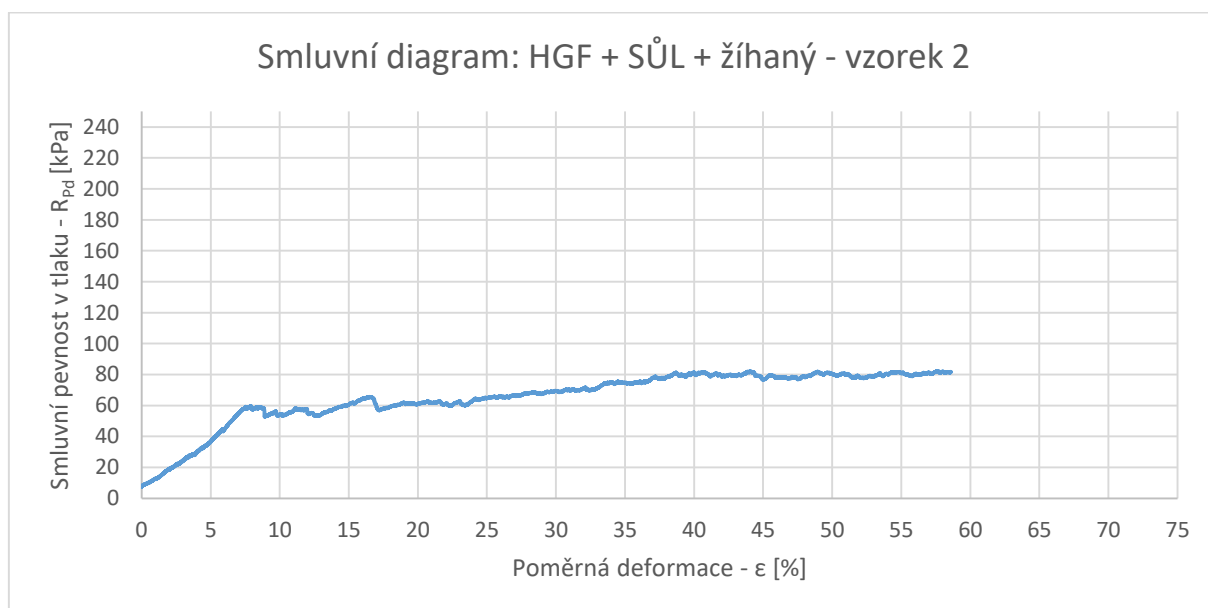
Obr. 49: Tlaková zkouška – vzorek 2, spodní část, 143,41 kPa (146,78 kPa). Zdroj: Vlastní



Obr. 50: Tlaková zkouška – vzorek 1, vrchní část, 61,08 kPa (59,05 kPa). Zdroj: Vlastní



Obr. 51: Tlaková zkouška – vzorek 2, spodní část, 68,95 kPa (73,05 kPa). Zdroj: Vlastní



Obr. 52: Tlaková zkouška – vzorek 2, spodní část, 59,72 kPa (59,21 kPa). Zdroj: Vlastní

3.4. Charakterizace vzorků pomocí SEM

Charakterizace vzorků proběhla na skenovacím elektronovém mikroskopu – Tescan MAIA3 (obr. 53) na fyzikálním ústavu AV ČR, v. v. i. (Cukrovarnická ulice) - Praha v laboratoři mikroskopie. Zkoumaly se vzorky: 4x HGF 0,3% H₂O₂ + sodná sůl kyseliny L-askorbové a 4x GF + sodná sůl kyseliny L-askorbové. Charakterizace vždy probíhala **před tlakovým testem** (2x HGF a HGF žíhaný, 2x GF a GF žíhaný). Ty samé vzorky byly podrobeny charakterizaci i **po tlakovém testu** (2x HGF a HGF žíhaný, 2x GF a GF žíhaný). Veškerou charakterizaci jsem dělal osobně za odborného dohledu proškolené osoby (Ing. Martin Šilhavík).

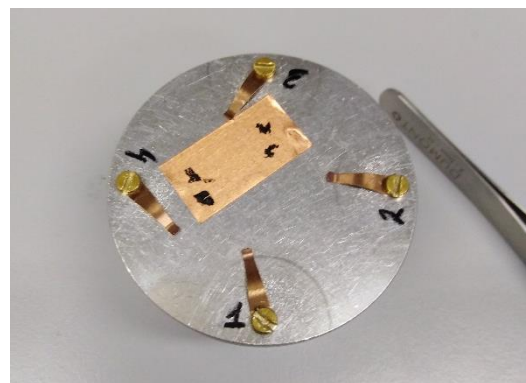


Obr. 53: Laboratoř mikroskopie se skenovacím elektronovým mikroskopem Tesca MAIA3. Zdroj: Vlastní

Postup charakterizace:

- a) Otevření ventilu dusíku
- b) Odstranění vakua v komoře mikroskopu
- c) Přichystání přípravného držáku na uchycení mikroskopického stolu (čtyř-
pozicový)
- d) Navlečení gumových rukavic
- e) Založení mikroskopického stolu do přípravného držáku
- f) Nalepení měděné oboustranné lepicí pásky: Micro to nano, 12mm x 33m (obr.
54) na mikroskopický stůl
- g) Pomocí pinzety byly nanесeny vzorky na měděnou pásku na mikroskopickém
stole. Následně byly zapsány pozice na mikroskopickém stole s typem vzorku
(předejití záměny) – obrázek 55.

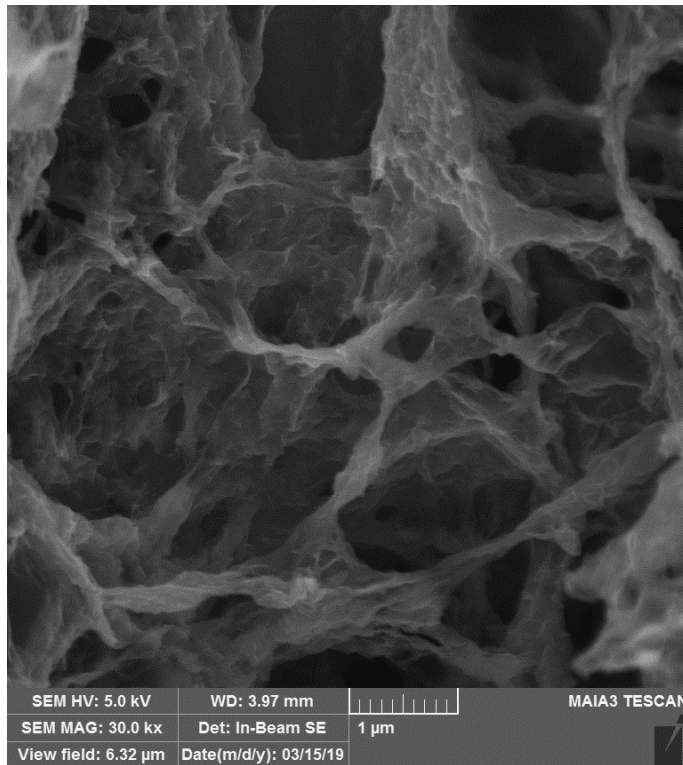
- h) Mikroskopický stůl se vzorky byl upevněn do komory elektronového mikroskopu. Komora se následně uzavřela.
- i) V komoře mikroskopu se vytvořilo vakuum a spustil se elektronový svazek (PE)
- j) Nalezení vzorku v módu FIELD a maximální přiblížení, poté se přechází do módu DEPTH
- k) Nastavení probíhalo v těchto krocích: pomocí funkce MAG přiblížení na hranici rozeznání detailů → funkce WD dochází k zaostření → (případně) funkce STG na nastavení stigmátorů (kruhovitosti svazku) → (případně) funkce wobbler k potlačení chvění primárního svazku. Poté se tyto kroky opakují, dokud se nedojde do požadovaného přiblížení.
- l) Po skončení charakterizace se postupovalo v opačném směru skrz kroky j) až a)



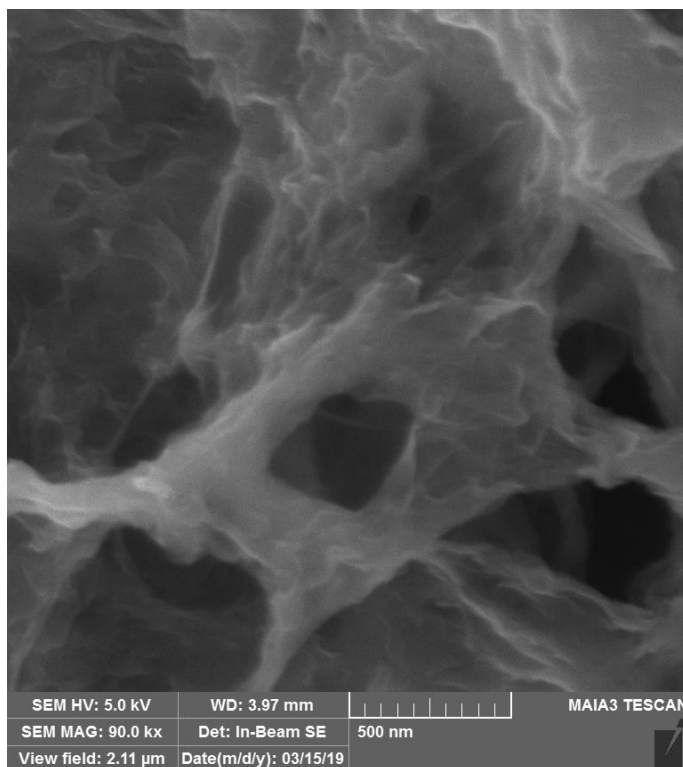
Obr. 54,55: (vlevo) Oboustranná lepicí měděná páska - Micro to nano, 12mm x 33m, (vpravo) připravené vzorky na mikroskopickém stole před vložení do komory SEM. Zdroj: Vlastní

3.4.1. HGF 0,3% H₂O₂ + SŮL

- Bez žihání (před tlakovým testem)

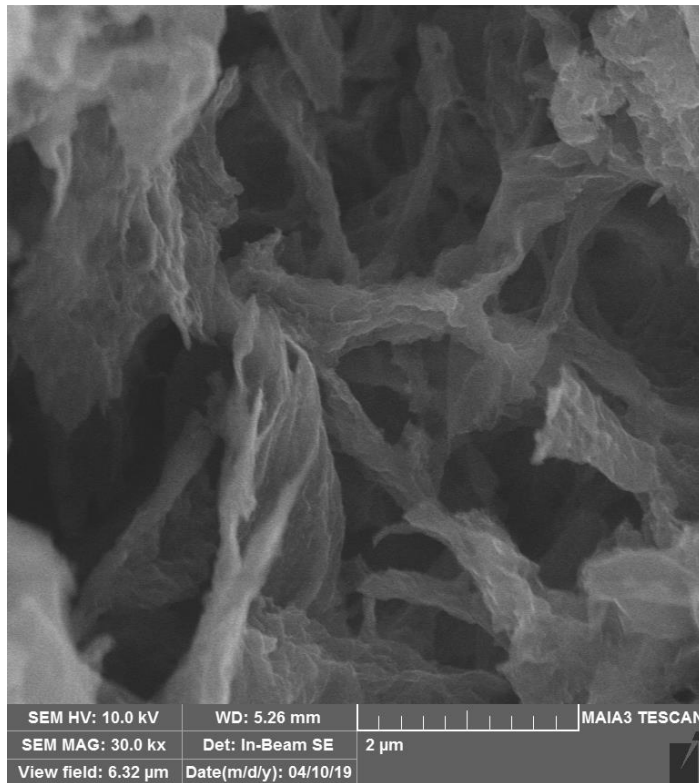


Obr. 56: 30 000x zvětšení struktury HGF 0,3% H₂O₂ + SŮL, bez žihání, před testem. Zdroj Vlastní

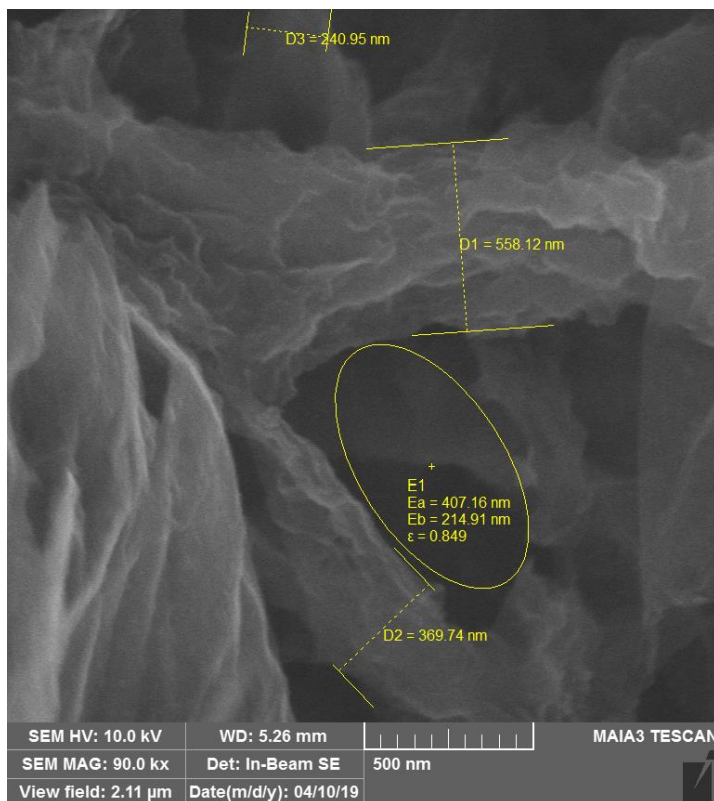


Obr. 57: 90 000x zvětšení struktury HGF 0,3% H₂O₂ + SŮL, bez žihání, před testem. Zdroj Vlastní

- **Bez žíhání (po tlakové testu)**

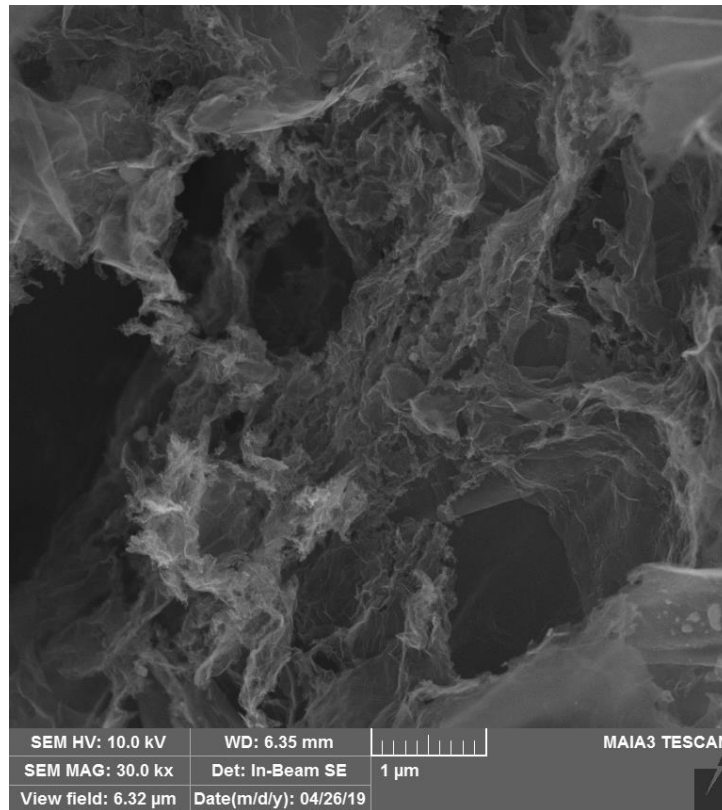


Obr. 58: 30 000x zvětšení struktury HGF 0,3% H₂O₂ + SŮL, bez žíhání, po testu. Zdroj Vlastní

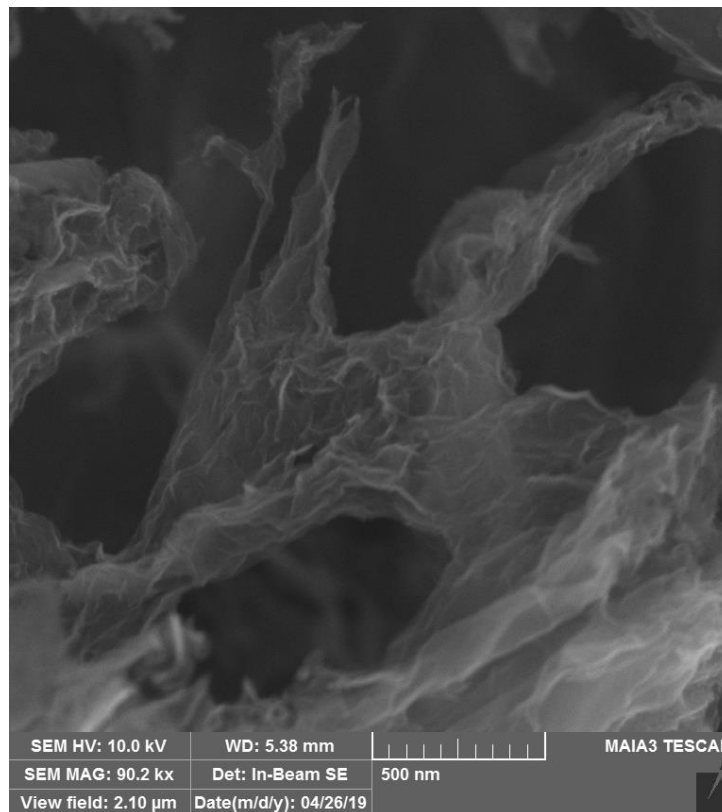


Obr. 59: 90 000x zvětšení struktury HGF 0,3% H₂O₂ + SŮL, bez žíhání, po testu. Zdroj Vlastní

- Žíhaný (před tlakovým testem)

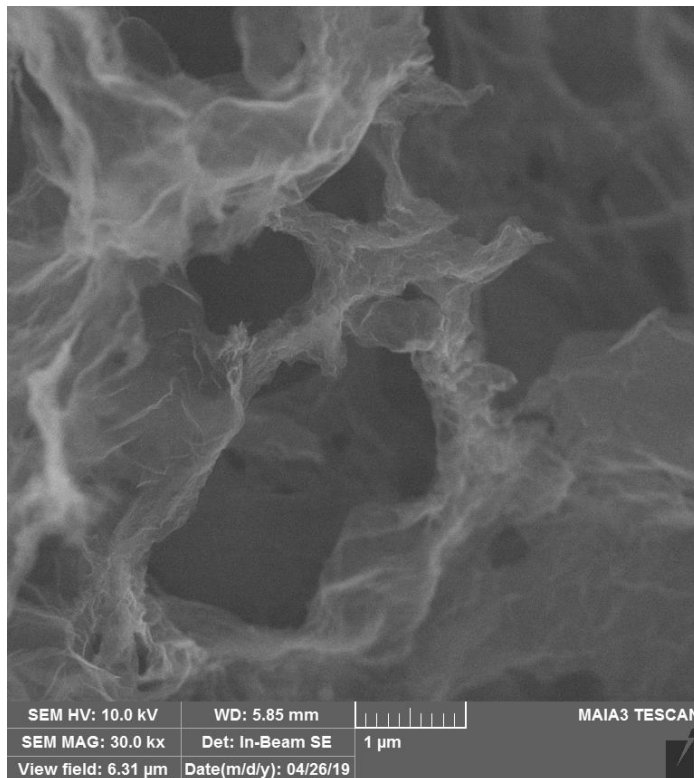


Obr. 60: 30 000x zvětšení struktury HGF 0,3% H₂O₂ + SÚL, žíhaný, před testem. Zdroj Vlastní

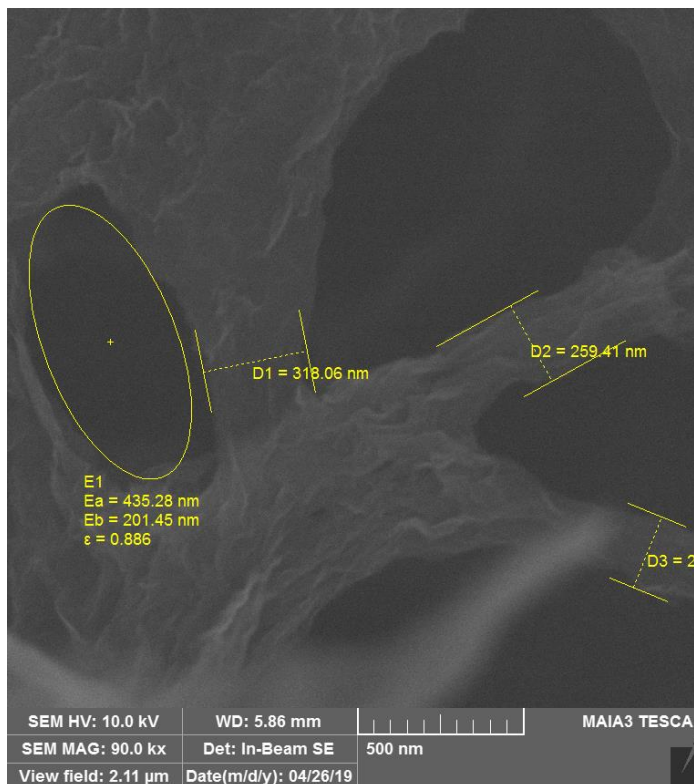


Obr. 61: 90 000x zvětšení struktury HGF 0,3% H₂O₂ + SÚL, žíhaný, před testem. Zdroj Vlastní

- Žíhaný (po tlakovém testu)



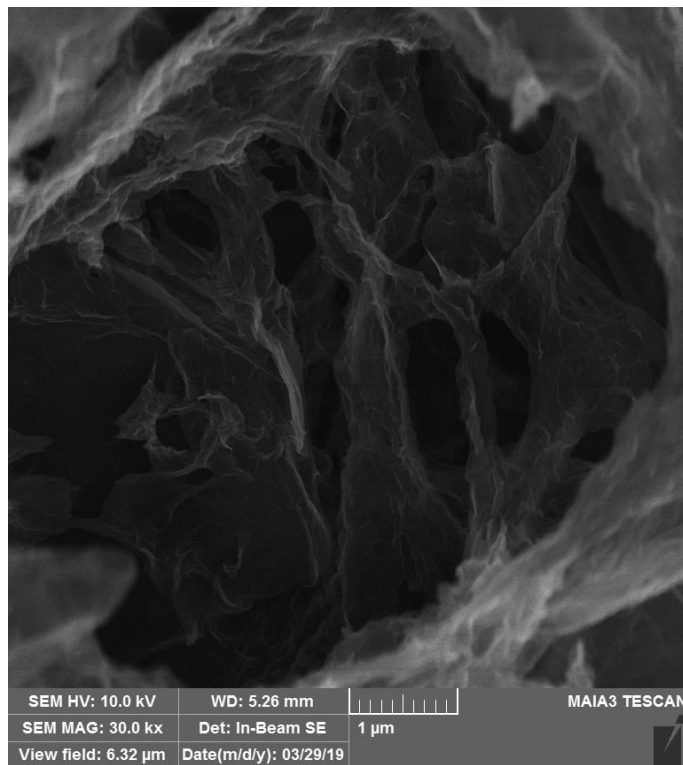
Obr. 62: 30 000x zvětšení struktury HGF 0,3% H₂O₂ + SŮL, žíhaný, po testu. Zdroj Vlastní



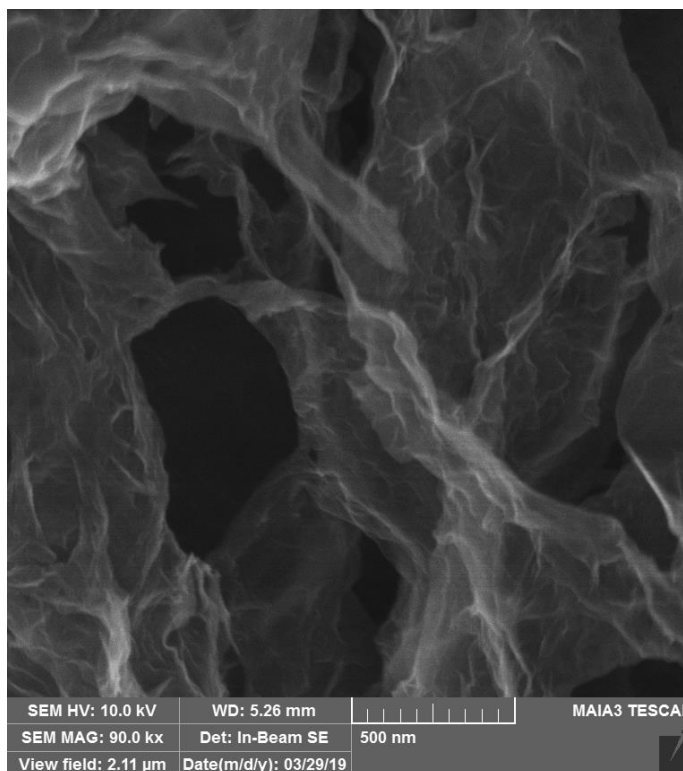
Obr. 63: 90 000x zvětšení struktury HGF 0,3% H₂O₂ + SŮL, žíhaný, po testu. Zdroj Vlastní

3.4.2. GF + SŮL

- Bez žihání (před tlakovým testem)

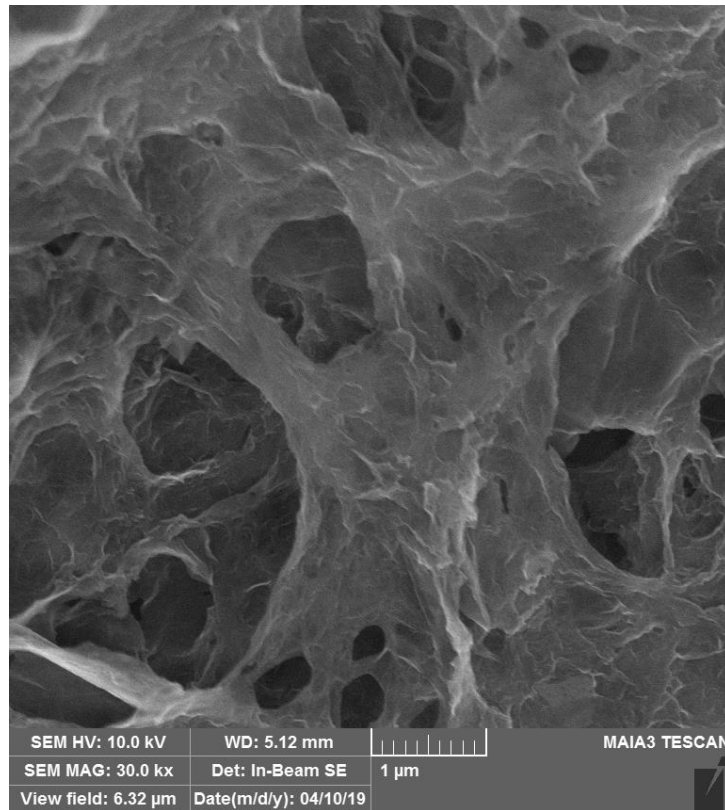


Obr. 64: 30 000x zvětšení struktury GF + SŮL, bez žihání, před testem. Zdroj Vlastní

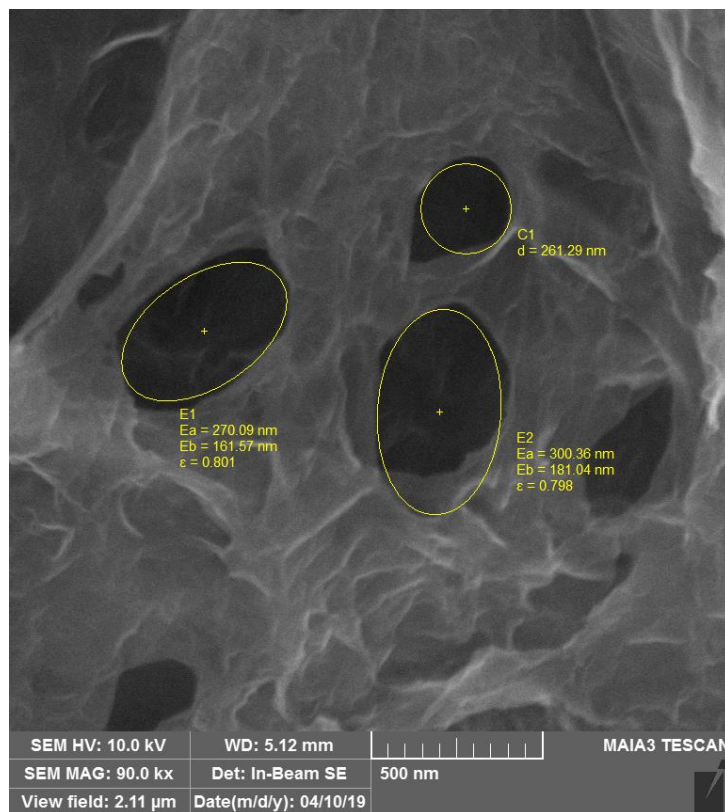


Obr. 65: 90 000x zvětšení struktury GF + SŮL, bez žihání, před testem. Zdroj Vlastní

- **Bez žíhání (po tlakovém testu)**

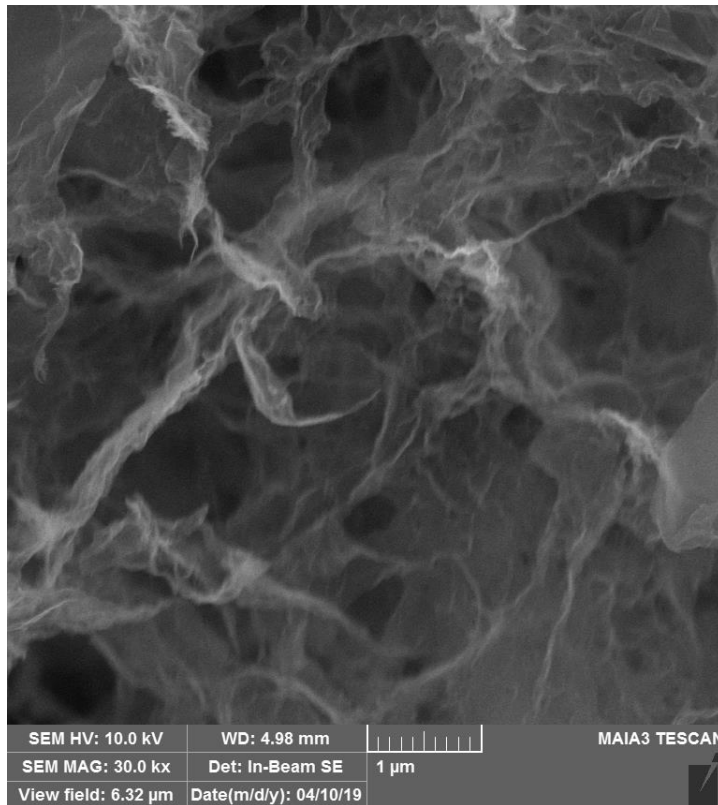


Obr. 66: 30 000x zvětšení struktury GF + SÚL, bez žíhání, po testu. Zdroj Vlastní

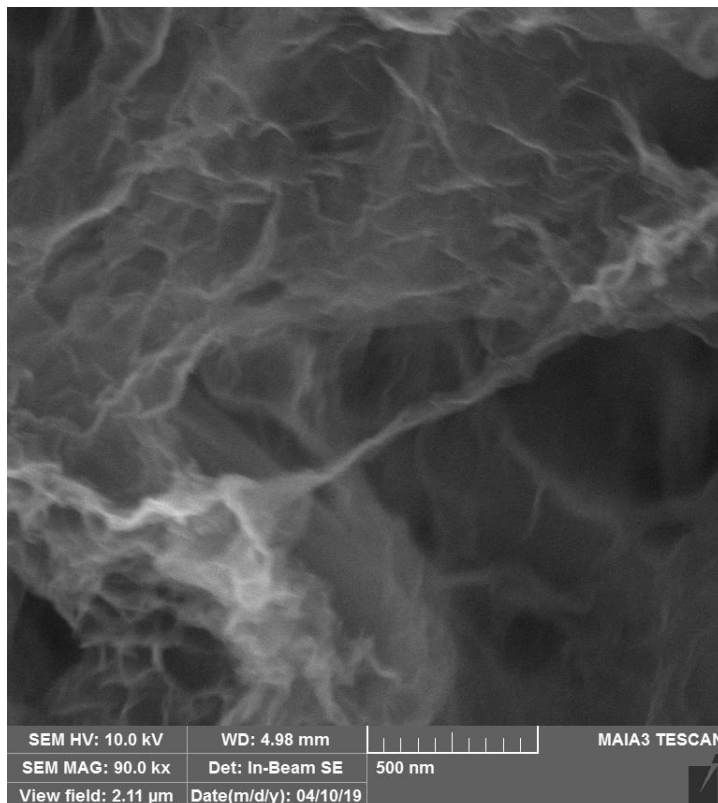


Obr. 67: 90 000x zvětšení struktury GF + SÚL, bez žíhání, po testu. Zdroj Vlastní

- Žíhaný (před tlakovým testem)

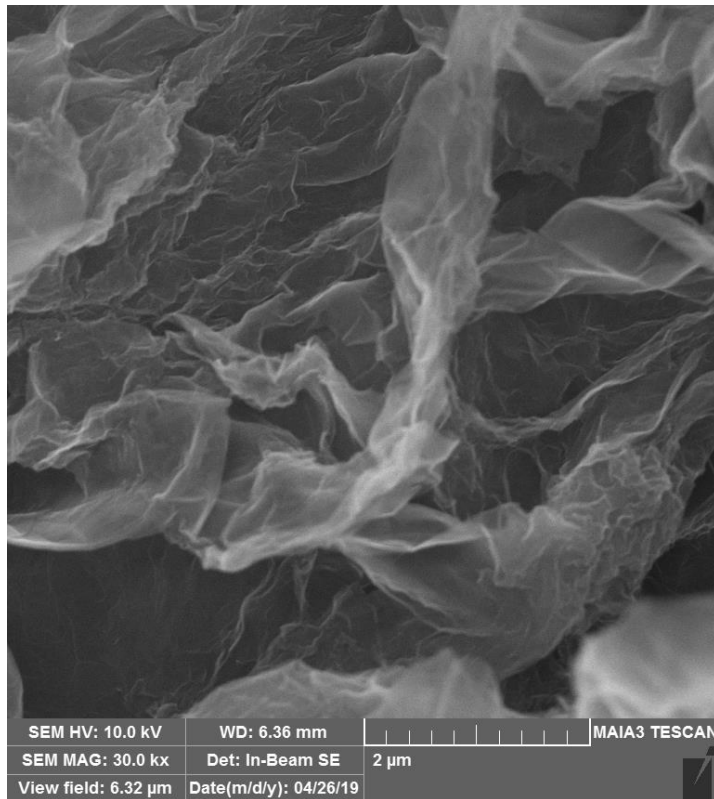


Obr. 68: 30 000x zvětšení struktury GF + SÜL, žíhaný, před testem. Zdroj Vlastní

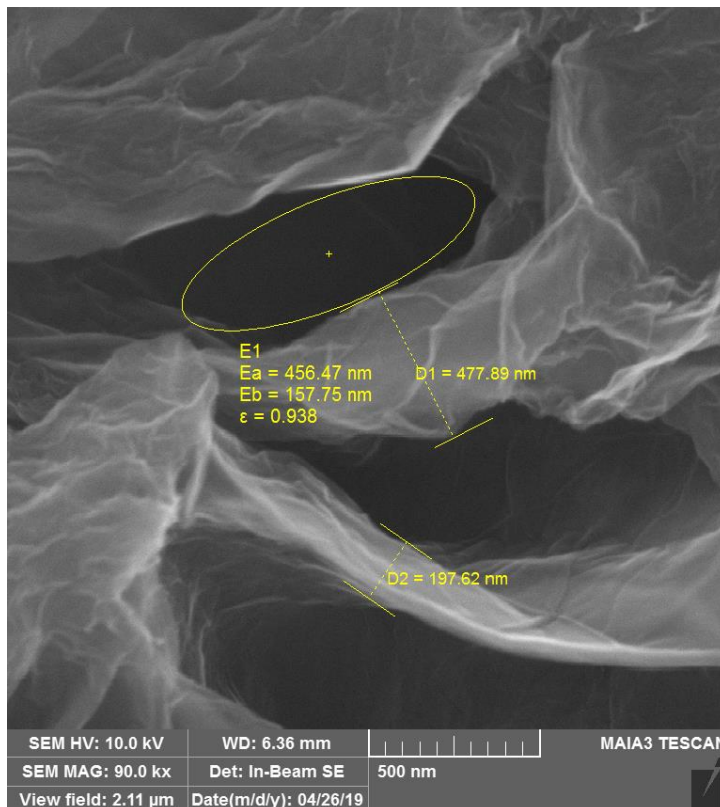


Obr. 69: 90 000x zvětšení struktury GF + SÜL, žíhaný, před testem. Zdroj Vlastní

- Žíhaný (po tlakovém testu)



Obr. 70: 30 000x zvětšení struktury GF + SŮL, žíhaný, po testu. Zdroj: Vlastní



Obr. 71: 90 000x zvětšení struktury GF + SŮL, žíhaný, po testu. Zdroj: Vlastní

3.5. Vyhodnocení výsledků

3.5.1 Ramanova spektroskopie

Veškerá naměřená výsledky jsou spočítány z tabulky 2:

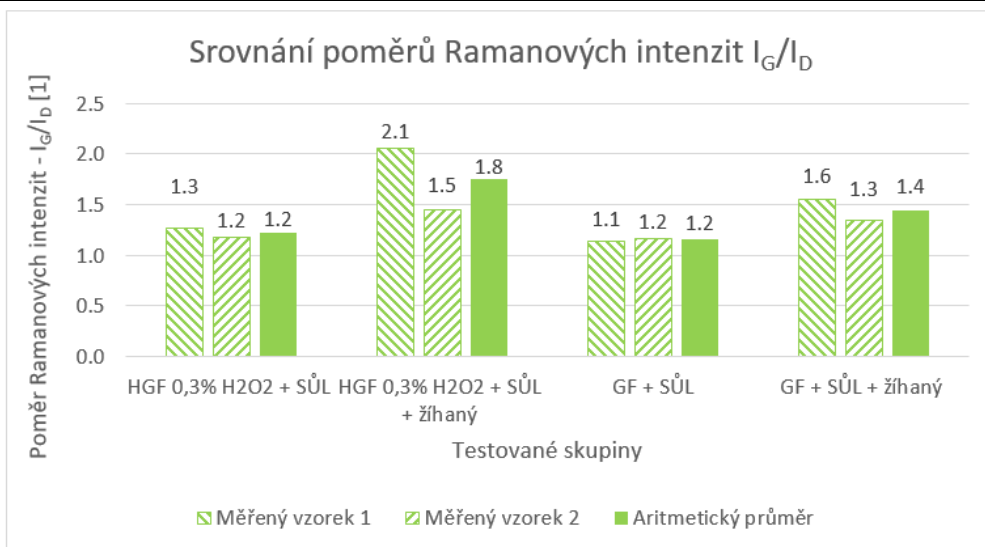
Tab. 2: Výsledky maximálních Ramanových intenzit na D, G a 2D píkách. Zdroj: Vlastní

HGF 0,3% H ₂ O ₂ + SŮL				HGF 0,3% H ₂ O ₂ + SŮL + žíhaný			
Měřený vzorek 1		Měřený vzorek 2		Měřený vzorek 1		Měřený vzorek 2	
D pík:	1564.5	D pík:	1673.0	D pík:	1030.3	D pík:	1495.3
G pík:	1989.3	G pík:	1970.8	G pík:	2122.8	G pík:	2172.4
2D pík:	1528.4	2D pík:	1425.9	2D pík:	1659.3	2D pík:	1742.7
GF + SŮL				GF + SŮL + žíhaný			
Měřený vzorek 1		Měřený vzorek 2		Měřený vzorek 1		Měřený vzorek 2	
D pík:	1642.4	D pík:	1739.5	D pík:	1978.6	D pík:	2136.5
G pík:	1871.8	G pík:	2032.9	G pík:	3074.5	G pík:	2869.5
2D pík:	1262.4	2D pík:	1349.2	2D pík:	1995.3	2D pík:	1805.9

Z poměru intenzity G píku (sp²) k D píku (sp³) lze zjistit, do jaké míry má zkoumaná grafenová struktura množství defektů a navázaných funkčních skupin na povrchu struktury. V tabulce 3 lze nalézt veškeré poměry I_G/I_D:

Tab. 3: Výsledky poměrů G píku vůči D píku Ramanových intenzit. Zdroj: Vlastní

I _G /I _D : HGF 0,3% H ₂ O ₂ + SŮL				I _G /I _D : HGF 0,3% H ₂ O ₂ + SŮL + žíhaný			
Měřený vzorek 1		Měřený vzorek 2		Měřený vzorek 1		Měřený vzorek 2	
Poměr intenzity:	1.3	Poměr intenzity:	1.2	Poměr intenzity:	2.1	Poměr intenzity:	1.5
I _G /I _D : GF + SŮL				I _G /I _D : GF + SŮL + žíhaný			
Měřený vzorek 1		Měřený vzorek 2		Měřený vzorek 1		Měřený vzorek 2	
Poměr intenzity:	1.1	Poměr intenzity:	1.2	Poměr intenzity:	1.6	Poměr intenzity:	1.3

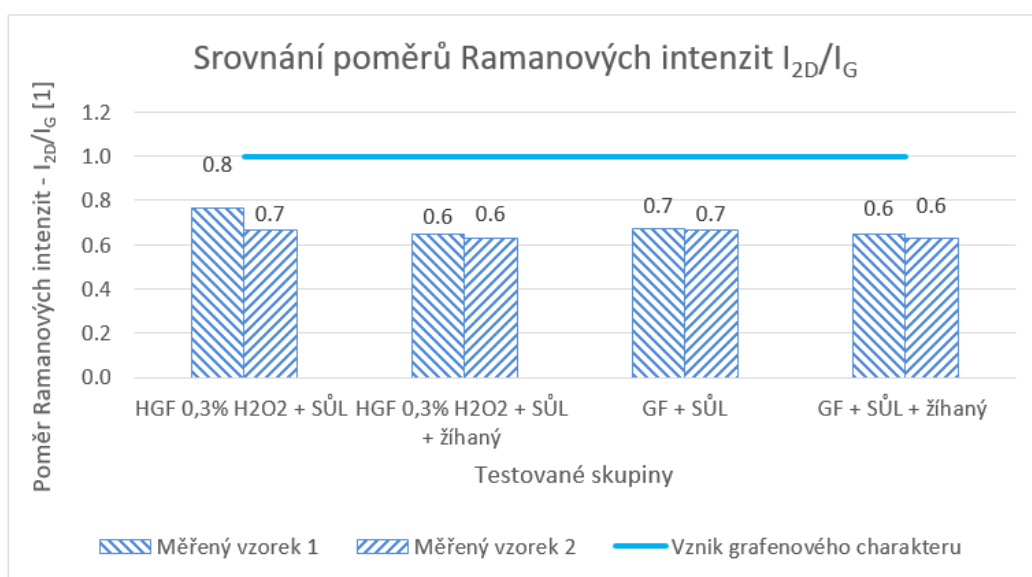


Obr. 72: Srovnání poměrů Ramanových intenzit I_G/I_D . Zdroj: Vlastní

Z poměru intenzity 2D píku a G píku lze zjistit, do jaké míry má struktura charakter grafenu, nebo grafitu. V tabulce 4 lze nalézt veškeré poměry I_{2D}/I_G :

Tab 4: Výsledky poměrů 2D píku vůči G píku Ramanových intenzit. Zdroj: Vlastní

I_{2D}/I_G : HGF 0,3% H ₂ O ₂ + SŮL		I_{2D}/I_G : HGF 0,3% H ₂ O ₂ + SŮL + žíhaný	
Měřený vzorek 1	Měřený vzorek 2	Měřený vzorek 1	Měřený vzorek 2
Poměr intenzity: 0.8	Poměr intenzity: 0.7	Poměr intenzity: 0.6	Poměr intenzity: 0.6
I_{2D}/I_G : GF + SŮL		I_{2D}/I_G : GF + SŮL + žíhaný	
Měřený vzorek 1	Měřený vzorek 2	Měřený vzorek 1	Měřený vzorek 2
Poměr intenzity: 0.7	Poměr intenzity: 0.7	Poměr intenzity: 0.6	Poměr intenzity: 0.6



Obr. 73: Srovnání poměrů Ramanových intenzit I_{2D}/I_G . Zdroj: Vlastní

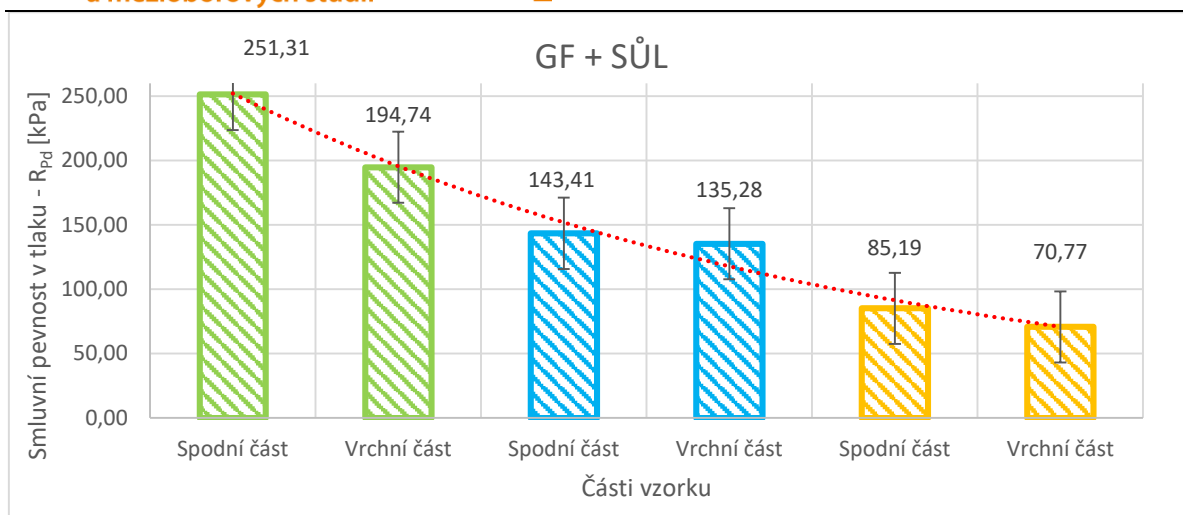
Z výsledků poměrů Ramanových intenzit I_G/I_D lze zjistit, že všechny struktury mají stále na velkou část povrchu navázané funkční skupiny a defekty. Z obrázku 72. lze vidět, že žíhací proces napomáhá k redukci navázaných funkčních skupin. Nejlépe dopadl HGF chemicky stabilizovaný sodnou solí kyseliny L-askorbové (SŮL) s tepelným žíháním. Téměř s rovnocennými výsledky dopadly obě nežíhané skupiny HGF a GF.

Z výsledků poměrů Ramanových intenzit I_{2D}/I_G lze zjistit, že všechny zkoumané skupiny vykazují na první pohled grafitický charakter. V případě rozboru Ramanových spekter obou skupin nežíhaných vzorků (HGF a GF) nevykazují vzorky přímý grafitický charakter. Neobjevují se výrazné 2D1 a 2D2 píky. To může být dáno také tím, že struktura je silně pórovitá a nedochází tedy k významným interakcím mezi jednotlivými grafenovými rovinami. Lze vyhodnotit, že obě skupiny nežíhaných vzorků vykazují převládající grafitický charakter.

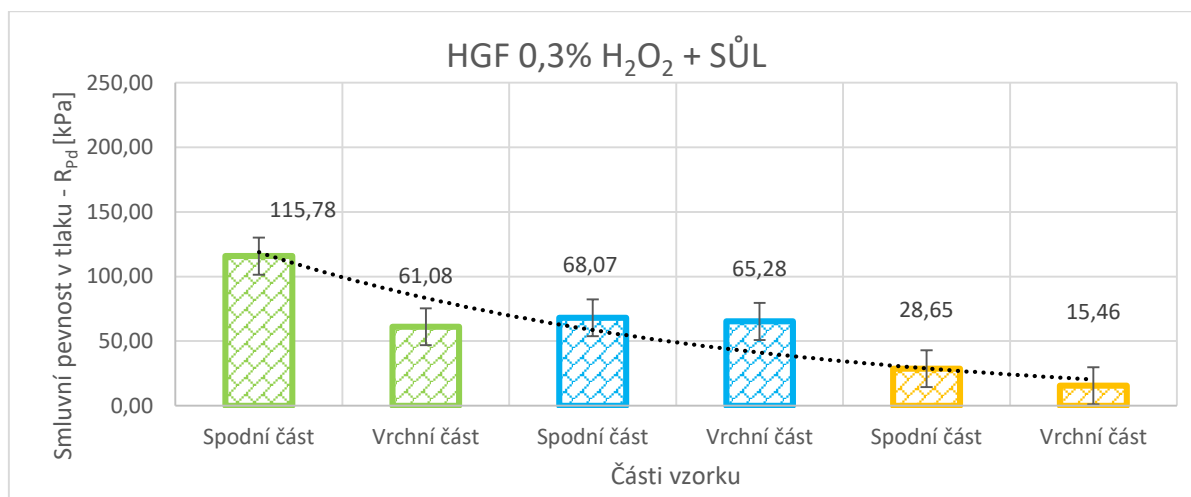
Naproti tomu při bližší studii Ramanových spekter lze vidět, že u obou skupin žíhaných vzorků dochází k výraznému formování 2D píku na $\nu \sim 2700$ [cm^{-1}], které odpovídá charakteru grafenu. Ve spektrech lze také přímo vidět významné formování 2D1 píku vůči 2D2 píku. Další rysem jsou šířky 2D píků v žíhaných vzorcích, které jsou podstatně užší a pozice píků se orientuje na nižší vlnočty. Všechny tyto rysy nesou typický charakter grafenové struktury. Dle konvence vědeckých publikací lze tuto 3D strukturu brát za strukturu s grafenovým charakterem. Bohužel neexistuje jednoznačný konsenzus pro definici 3D grafenové struktury. Z celkového vyhodnocení jsou obě skupiny žíhaných vzorků (HGF a GF) definovány jako 3D multi-vrstvá grafenová struktura.

3.5.2. Mechanická zkouška tlakem

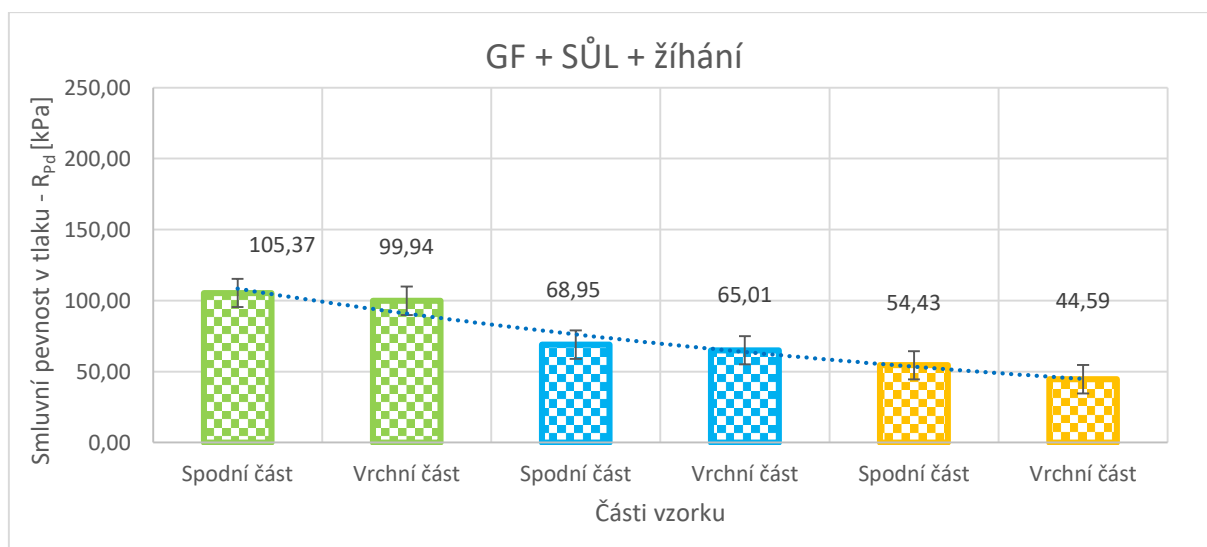
Z výsledků zkoušky tlakem jsou smluvní pevnosti v tlaku velmi rozdílné. Tento výrazný rozptyl hodnot a malý počet vzorků nedovoluje statistické zhodnocení výsledků. Z tabulky 1. naměřených hodnot lze vytvořit grafy závislosti smluvní pevnosti v tlaku vůči vrchní a spodní částí polotovaru. Jednotlivé grafy jsou znázorněny na obrázcích 74 - 78:



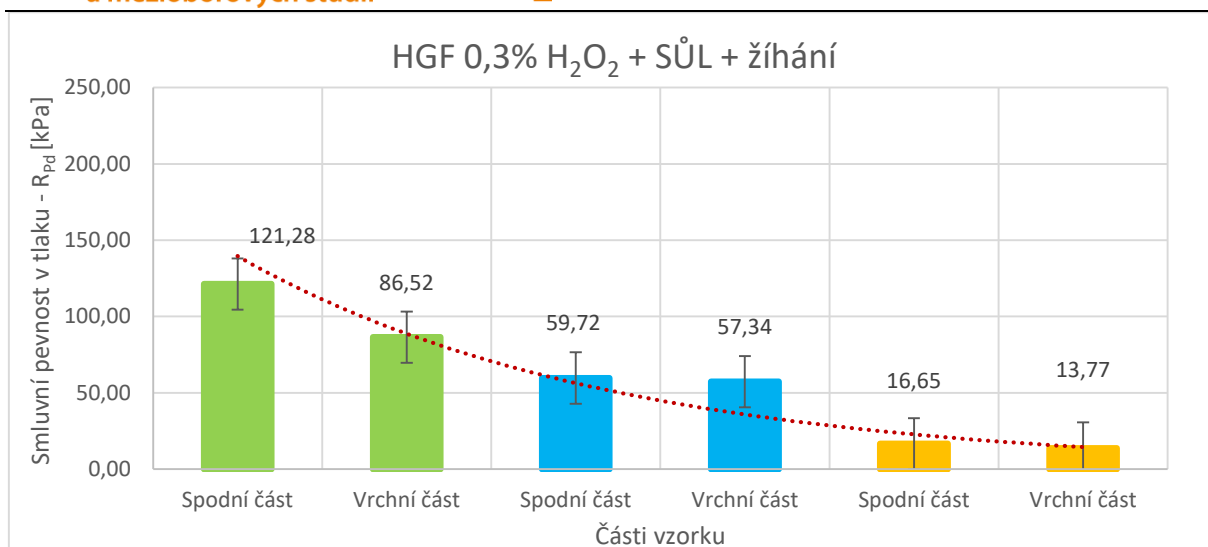
Obr. 74: Grafické znázornění exponenciálního poklesu ve smluvní pevnostech v tlaku – GF + SŮL. Zdroj: Vlastní



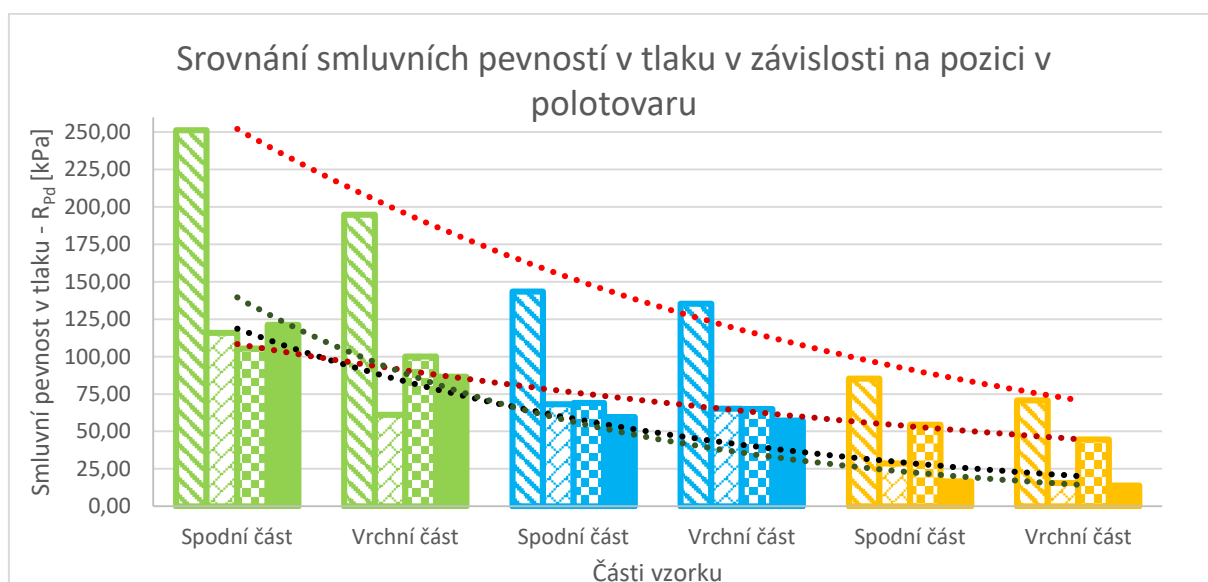
Obr. 75: Grafické znázornění exponenciálního poklesu ve smluvní pevnostech v tlaku – HGF 0,3% H₂O₂ + SŮL. Zdroj: Vlastní



Obr. 76: Grafické znázornění exponenciálního poklesu ve smluvní pevnostech v tlaku – GF + SŮL + žihání. Zdroj: Vlastní



Obr. 77: Grafické znázornění exponenciálního poklesu ve smluvní pevnostech v tlaku – HGF 0,3% H₂O₂ + SŮL + žihání. Zdroj: Vlastní



Obr. 78: Grafické srovnání exponenciálních poklesů smluvní pevností v tlaku v závislosti na pozici vzorku v polotovaru. Zdroj: Vlastní

Z naměřených výsledků vyplývá trend změny smluvní pevnosti v tlaku v závislosti na délce polotovaru. Tato závislost exponenciálně klesá s výškou vyrobené struktury. Tento trend může být dán rozdílnou distribucí pórů v rámci objemu vzorku, také i rozdílnou tloušťkou stěn.

Z ilustrační střední hodnoty lze také odhadnout, že lépe odolávají obě skupiny GF než HGF v tlakovém zatížení. To může být dáno přidaným peroxidem vodíku při přípravě vzorků. Ten podle vědeckých studií [50] vytváří nanodíry na vložkách grafenu. Tyto nanodíry mohou být i ve spojnicích grafenových vložek. V případě

vnějšího zatížení vzorku vzniká hlavní koncentrace napětí ve struktuře právě ve spojnicích grafenových vloček. V případě jakéhokoli narušení ve spojnicích struktury zde mohou vznikat první mikrotrhlínky a ty vedou k rychlejšímu zborcení struktury.

Dále lze říci, že tepelné zpracování výrazně nezměnilo mechanické vlastnosti, i když došlo v rámci materiálu k změně charakteru (z grafitu na grafen).

3.5.3. Charakterizace pomocí SEM

Ze snímků elektronového mikroskopu lze říct, že všechny nezatížené vzorky měly velmi podobnou strukturu s velkou distribucí pórů. Distribuce pórů nemá definovanou strukturu a vyskytuje se s náhodným rozložením. Ve struktuře se objevují také nanopásky v řádu stovek nanometrů, v případě žíhaného GF byly nalezeny i v řádu desítek nanometrů. Velikost pórů je v řádu desítek až stovek mikrometrů.

Rozdílnost struktury mezi žíhaným a nežíhaným vzorkem je v tom, že žíhané vzorky mají daleko členitější a jemnější strukturu. To může být způsobeno přeuspořádáním grafenových vloček v rámci struktury vlivem tepelného zpracování. Tepelné žíhání mělo vliv na redukci funkčních skupin na povrchu grafenu, čímž se snížily repulzivní složky síly mezi vločkami a vytvořila se nová spojení pomocí nevazebných interakcí.

Všechny skupiny testovaných vzorků vykazují po vnějším zatížení snížení pórovitosti a zdeformování nosných nanopásků. Došlo k vytvoření mikrometrových rovin vlivem zlisování nanometrových nanopásků. Skupina GF měla vyšší míru deformace než HGF, což může být dáno vyššími naměřenými hodnotami v tlaku. V případě žíhaného GF byla míra deformace tak velká, že místy došlo ke ztrátě pórovitosti.

4. Závěr

Tato diplomová práce pojednává o mechanických vlastnostech 3D grafenových struktur připravených pomocí hydrotermální syntézy. Byly připraveny 4 skupiny vzorků: GF, GF – žíhané, HGF a HGF – žíhané. Všechny zmíněné vzorky byly chemicky redukovány vodným roztokem sodné soli kyseliny L-askorbové. V práci byla zkoumána struktura, morfologie, Ramanova spektroskopie a mechanické vlastnosti. Bylo zjištěno, že struktura má velkou distribuci pórů s nepravidelným rozložením. Z Ramanovy spektroskopie vyplývá, že proces žíhání napomáhá vzniku grafenového charakteru ve struktuře, tato souvislost byla patrná i na snímcích ze SEM, kde žíhané vzorky měly jemnější a členitější strukturu. Z oblasti mechanických zkoušek byly vzorky podrobeny tlakovému zatížení. 3D grafenová struktura GF a HGF ve formě aerogelu je velmi křehký materiál. Tlaková zkouška byla jedinou možností mechanického testování tohoto materiálu.

Z výsledků tlakových testů vychází, že s délkou polotovaru exponenciálně klesá smluvní pevnost v tlaku. Výsledky tlakových testů mají velmi velký rozptyl a nebyla tedy možnost porovnání výsledků mezi skupinami pomocí statistických analýz. Mechanické vlastnosti jsou velmi nestabilní, příkladem je: HGF + 0,3% H₂O₂ + SŮL – vzorek 1, kde rozdíl smluvních pevností v tlaku mezi vrchní a spodní částí činil 54,7 kPa, což je 47 % pevnosti spodní části. Tyto výsledky lze vysvětlit tak, že distribuce pórů v celém objemu aerogelu není stejná. Jednou z možných příčin může být vliv gravitace. Dle výrobce je rozpětí velikostí jednotlivých GO vloček od 0,5 – 5 μm, roztok (suspenze) použitý v této práci bude tedy sedimentovat. Čas na sedimentaci je přibližně 30 – 45 minut. Exponenciální pokles smluvní pevnosti v tlaku tedy podporuje hypotézu s gravitačním působením. Horní část má tedy větší pórovitost než spodní část téhož vzorku. To znamená, že ve spodní části je větší počet grafenových vloček a tedy větší možnost rozložení napětí do více vloček (větší pevnost a stabilita).

Další příčinou velkého rozptylu hodnot mohou být malé rozměrové (kruhovitost pláště) a povrchové odchyly na vzorku. Tyto povrchové odchyly mohou představovat drobné zvrásnění na horní i dolní části podstavy způsobené výrobním procesem nebo řezem vzorku. Obě tyto odchyly mohou způsobit zvýšenou koncentraci napětí v určitých místech objemu vzorku a tím způsobit předčasné

zborcení struktury. Jako eliminace povrchových odchylek na podstavách vzorků byl vytvořen skript v měřicím zařízení, který přikázal nejprve dosáhnout zatížení 0,5 N, kdy došlo k rozrušení nerovností na obou podstavách (obě kontaktní plochy vzorku dosedly celým obsahem podstav na podložku a čelo razníku). Poté lineárně vzrůstal tlak na vzorek a probíhalo měření.

Významnou roli může také hrát široký rozptyl velikostí grafenových vloček tvořících GF a HGF. Podle údajů od výrobce bylo v práškové GO obsaženo rozpětí 0,5 – 5 μm , což je rozpětí rozměrů jednoho řádu. Z vědecké literatury [53] vyplývá, že čím jsou grafenové vločky větší, tím více přechází struktura do nelineárních elastických deformací.

Další příčinou rozptylu hodnot je nepochybně nerovnoměrné a nahodilé rozložení struktury, které je velmi patrné ze SEM snímků. Jedná se o typický statický problém struktur. Pokud nejsou nosné prvky v koncentračních centrech struktury, nemůže být napětí efektivně rozloženo do celé konstrukce. S tím přímo souvisí množství a pozice funkčních skupin na povrchu rGO. I po dlouhé redukci GO na rGO zůstává velké množství funkčních skupin na povrchu a hranách. Pokud jsou tyto skupiny blízko stykových bodů (např.: hrany), mohou svými repulzními složkami způsobit rozpad struktury (struktura neudrží svůj tvar). Hrany grafenových vloček jsou důležitou složkou při tvorbě 3D grafenové struktury, jelikož tvorba vazebných a nevazebných interakcí je nejdůležitější složkou fyzikálních a mechanických vlastností. Bohužel zde může být přítomen také synergický efekt všech výše zmíněných příčin.

3D struktura GF a HGF vyrobená hydrotermální syntézou nemá stabilní hodnoty při mechanickém namáhání. Je předpoklad, že z důvodu periodické struktury a vysoké kvality grafenu (spojnice tvořené kovalentními vazbami) se jako vhodnější 3D struktura grafenu pro použití na mechanické aplikace bude jevit materiál připravený CVD metodou, nebo metodou redukce GO pomocí polymeru (zesítnění). V případě nutnosti aplikačního použití GF a HGF např.: výborné kapacitní vlastnosti – baterie, doporučuji umístění GF/HGF ve formě gelu (kapalina dodala struktuře větší stabilitu) do pevného pouzdra, kde by bylo pružné uložení (mezi GF/HGF a pouzdrům).

Výzkum provázelo mnoho neúspěšných pokusů se stabilizací struktury. První úspěšná chemická stabilizace se podařila až po třech měsících od prvního vyrobeného vzorku (leden). To je jeden z důvodů malého počtu testovaných vzorků. Dalším důvodem malého počtu testovaných vzorků bylo omezené množství surového materiálu (GO) – 2g. Z dostupného množství materiálu - 2 g práškového GO, bylo vytvořeno 12 polotovarů na experimentální část, což činí ~ 36 % z celkově možného počtu vyrobených kusů. Příprava vzorků je finančně, časově a energeticky náročná. Zároveň jsou všechny tyto vzorky prvními vyrobenými v ČR. Vývoj této struktury je nový a je stále v raných stádiích testování, kdy se zjišťují jeho základní fyzikální vlastnosti. Tato diplomová práce měla za cíl učinit první poznatky o mechanických vlastnostech této struktury pro případné aplikační použití v bateriích. Z morfologického hlediska je struktura vhodná pro aplikace v bateriích díky velké pórovitosti a tedy velkému vnitřnímu povrchu – kapacita baterie, získané ze SEM snímků. Z Ramanovy spektroskopie vychází, že proces žihání napomáhá struktuře získat grafenový charakter, tedy zvýšit mobilitu nábojů. Výsledkem této práce bylo částečné pochopení vlivu komplexní struktury, vazeb a chemického složení 3D grafenu na mechanické vlastnosti.

Doporučení pro další výzkum:

Zjistit distribuci pórů v celém objemu materiálu a zároveň jestli je rozložení grafenových vloček v materiálu izotropní, nebo anizotropní. V případě zjištění anizotropního charakteru posoudit rozdílnost smluvních pevností v tlaku ve směru anizotropie a kolmo na ní. Aplikovat vhodnější a přesnější metody řezání vzorků jak ve formě aerogelu, tak i ve formě gelu. Vyzkoušet cyklické namáhání vzorků. Podrobit tlakovým testům vzorky s různou velikostí grafenových vloček.

5. Citovaná literatura

1. Fundamental Physical Constants. *National Institute of Standards and Technology*. [Online] 2015. [Citace: 17. březen 2019.] Dostupné z: <https://physics.nist.gov/cuu/Constants/index.html>.
2. **CHOLEVOVÁ, Jana.** „ZÁZRAČNÝ“ MATERIÁL 21. STOLETÍ. *WEBCHEMIE*. [Online] 19. leden 2016. [Citace: 19. říjen 2018.] Dostupné z: <https://www.webchemie.cz/grafen.html>.
3. **ADIL, Syed Farooq, Mujeeb KHAN et Dharmalingam KALPANA.** Graphene-based nanomaterials for solar cells. *Multifunctional Photocatalytic Materials for Energy*. [Online] Elsevier, 2018, s. 127-152. [Citace: 5. duben 2019.] ISBN: 978-0-08-101977-1. Dostupné prostřednictvím Science Direct z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780081019771000089>. DOI: 10.1016/B978-0-08-101977-1.00008-9.
4. **FAN, Xueliu, Xuli CHEN et Liming DAI.** 3D graphene based materials for energy storage. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. [Online] Elsevier, 20. listopad 2015, **20**(5-6), 429-438. [Citace: 15. březen 2019.] ISSN 13590294. Dostupné prostřednictvím Science Direct z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359029415000941>. DOI: 10.1016/j.cocis.2015.11.005.
5. **HAFEZ, Hassan A., Sergey KOVALEV, Jan-Christoph DEINERT et al.** Extremely efficient terahertz high-harmonic generation in graphene by hot Dirac fermions. *Nature*. [Online] září 2018, **561**(7724), 507-511. [Citace: 7. duben 2019.] ISSN 1476-4687. Dostupné prostřednictvím ResearchGate z: https://www.researchgate.net/publication/327559678_Extremely_efficient_terahertz_high-harmonic_generation_in_graphene_by_hot_Dirac_fermions. DOI: 10.1038/s41586-018-0508-1.
6. **BUREŠ, Jiří.** Nobelova cena za fyziku. *conVERTER*. [Online] © 2002. [Citace: 19. říjen 2018.] ISSN: 1214-7591. Dostupné z: <http://www.converter.cz/nobel/fyzika.htm>.

7. **KATSNELSON, Mikhail I., Erik GREGERSEN, Satyavrat NIRALA et al.** Graphene. *Encyclopædia Britannica*. [Online] Encyclopædia Britannica, inc., 8. leden 2016. [Citace: 21. říjen 2018.] Dostupné z: <https://www.britannica.com/science/graphene>.

8. **HEYROVSKA, Raji.** The Coulombic Nature of the van der Waals Bond Connecting Conducting Graphene Layers in Graphite. *Graphene*. [Online] duben 2016, **05(02)**, 35-38. [Citace: 21. říjen 2018.] ISSN 2169-3439. Dostupné prostřednictvím ResearchGate z: https://www.researchgate.net/publication/297602047_The_Coulombic_Nature_of_the_van_der_Waals_Bond_Connecting_Conducting_Graphene_Layers_in_Graphite. DOI: 10.4236/graphene.2016.52004.

9. **PROCHÁZKA, Vít.** *Fyzika pevných látek: studijní modul*. [Online] Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2012. [Citace: 26. leden 2019.] ISBN: 978-80-244-3300-4. Dostupné z: http://mofy.upol.cz/vystupy/02_texty/modul_fpl.pdf.

10. **SOUBUSTA, Jan.** Fyzika pevných látek SLO/PL. *Portál moderní fyziky*. [Online] Univerzita Palackého v Olomouci, 2012. [Citace: 19. leden 2019.] e-ISBN 978-80-244-3096-6. Dostupné z: <http://fyzika.upol.cz/cs/system/files/download/vujtek/texty/pl.pdf>.

11. **MCCANN, Edward et Mikito KOSHINO.** The electronic properties of bilayer graphene. *Reports on Progress in Physics*. [Online] duben 2013, **76(5)**. [Citace: 15. březen 2019.] ISSN: 0034-4885. Dostupné prostřednictvím ResearchGate z: https://www.researchgate.net/publication/236252697_The_electronic_properties_of_bilayer_graphene. DOI: 10.1088/0034-4885/76/5/056503.

12. **LIANG, Xiaogan.** Transition from Tubes to Sheets—A Comparison of the Properties and Applications of Carbon Nanotubes and Graphene. *Nanotube Superfiber Materials*. [Online] Elsevier, 20. září 2013, s. 519-568. [Citace: 28. říjen 2018.] ISBN: 978-1-4557-7863-8. Dostupné prostřednictvím Science Direct z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781455778638000190>. DOI: 10.1016/B978-1-4557-7863-8.00019-0.

13. **FUCHS, Jean-Noël, Mark Oliver GOERBIG et Bernard PLAÇAIS.** Grafen. Když se kvantová mechanika a relativita potkají při obyčejném tahu tužkou. *Pokroky matematiky, fyziky a astronomie*. [Online] 2011, roč. 56, č. 4, s. 265–275. [Citace: 28. říjen 2018.] ISSN: 0032-2423. Dostupné prostřednictvím Czech Digital Mathematics Library z: https://dml.cz/bitstream/handle/10338.dmlcz/142017/PokrokyMFA_56-2011-4_1.pdf.
14. **MEYER, Jannik C., Andre Konstantin GEIM, Mikhail Iosifovich KATSNELSON et al.** The structure of suspended graphene sheets. *Nature*. [Online] 1. březen 2007, 446(7131), 60-63. [Citace: 17. leden 2019.] ISSN: 0028-0836. Dostupné z: <https://www.nature.com/articles/nature05545>. DOI: 10.1038/nature05545.
15. **CASTRO NETO, Antonio H., Francisco GUINEA, Nuno M. R. PERES et al.** The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*. [Online] říjen 2009, 81(1), 109-162. [Citace: 26. leden 2019.] ISSN: 0034-6861. Dostupné prostřednictvím ResearchGate z: https://www.researchgate.net/publication/1763893_The_electronic_properties_of_graphene. DOI: 10.1103/RevModPhys.81.109.
16. **PAPAGEORGIU, Dimitrios G., Ian A. KINLOCH et. Robert J. YOUNG.** Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites. *Progress in Materials Science*. [Online] říjen 2017, 90, 75-127. [Citace: 28. říjen 2018.] ISSN: 0079-6425. Dostupné prostřednictvím Science Direct z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079642517300968>. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2017.07.004.
17. **ZHU, Yanwu, Shanthi MURALI, Weiwei CAI et al.** Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications. *Advanced Materials*. [Online] září 2010, 22(35), 3906-3924. [Citace: 19. leden 2019.] ISSN: 1521-4095. Dostupné prostřednictvím ResearchGate z: https://www.researchgate.net/publication/45641452_ChemInform_Abstract_Graphene_and_Graphene_Oxide_Synthesis_Properties_and_Applications. DOI: 10.1002/adma.201001068.

18. **BAZYLEWSKI, Paul et Giovanni FANCHINI.** Graphene: Properties and Applications. *Comprehensive Nanoscience and Nanotechnology*. [Online] 8. leden 2019, roč. 1, s. 287-304. [Citace: 19. leden 2019.] ISBN: 978-0-12-812296-9. Dostupné prostřednictvím Science Direct z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128035818104163>. DOI: 10.1016/b978-0-12-803581-8.10416-3.

19. **RUSSO, Paola, Anming HU et Giuseppe COMPAGNINI.** Synthesis, Properties and Potential Applications of Porous Graphene: A Review. *Nano-Micro Letters*. [Online] 8. listopad 2013, 5(4), 260-273. [Citace: 21. leden 2019.] ISSN: 2150-5551. Dostupné z: <http://www.nmletters.org/volume-5/volume-5-issue-4/item/296-synthesis-properties-and-potential-applications-of-porous-graphene-a-review#>. DOI: 10.5101/nml.v5i4.p260-273.

20. **KOTRECHKO, Sergiy, Igor MIKHAILOVSKIJ, Tatjana MAZILOVA et al.** Mechanical properties of carbyne: experiment and simulations. *Nanoscale Research Letters*. [Online] prosinec 2015, 10(1). [Citace: 18. leden 2019.] ISSN: 1931-7573. Dostupné prostřednictvím ResearchGate z: https://www.researchgate.net/publication/274728020_Mechanical_properties_of_carbyne_experiment_and_simulations. DOI: 10.1186/s11671-015-0761-2.

21. **QIN, Huasong, Yu SUN, Jeffernson Zhe LIU et al.** Mechanical properties of wrinkled graphene generated by topological defects. *Carbon*. [Online] Elsevier, 11. července 2016, 108, 204-214. [Citace: 18. leden 2019.] ISSN: 0008-6223. Dostupné prostřednictvím Science Direct z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622316305772>. DOI: 10.1016/j.carbon.2016.07.014.

22. **ZHANG, Peng, Lulu MA, Feifei FAN et al.** Fracture toughness of graphene. *Nature Communications*. [Online] 29. duben 2014, 5(1). [Citace: 18. leden 2019.] ISSN 2041-1723. Dostupné prostřednictvím ResearchGate z: https://www.researchgate.net/publication/261955584_Fracture_toughness_of_graphene. DOI: 10.1038/ncomms4782.

23. **GAO, Kang, Wei GAO, Da CHEN et al.** Nonlinear free vibration of functionally graded graphene platelets reinforced porous nanocomposite plates resting on elastic foundation. *Composite Structures*. [Online] 15. listopad 2018, **204**, 831-846. [Citace: 3. únor 2019.] ISSN: 0263-8223. Dostupné prostřednictvím Science Direct z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S026382231831523X>. DOI: 10.1016/j.compstruct.2018.08.013.

24. **KITIPORNCHAI, Sritawat, Da CHEN et Jie YANG.** Free vibration and elastic buckling of functionally graded porous beams reinforced by graphene platelets. *Materials & Design*. [Online] Elsevier, 15. únor 2017, **116**, 656-665 . [Citace: 3. únor 2019.] ISSN: 0264-1275. Dostupné prostřednictvím Science Direct z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0264127516315878>. DOI: 10.1016/j.matdes.2016.12.061.

25. **TAN, Xinjun, Jian WU, Kaiwang ZHANG et al.** Nanoindentation models and Young's modulus of monolayer graphene: A molecular dynamics study. *Applied Physics Letters*. [Online] únor 2013, **102**(7). [Citace: 18. leden 2019.] ISSN: 0003-6951. Dostupné prostřednictvím ResearchGate z: https://www.researchgate.net/publication/257954687_Nanoindentation_models_and_Young's_modulus_of_monolayer_graphene_A_molecular_dynamics_study. DOI: 10.1063/1.4793191.

26. **DAVIDOVIKJ, Dejan, Farbod ALIJANI, Santiago José CARTAMIL-BUENO et al.** Nonlinear dynamic characterization of two-dimensional materials. *Nature Communications*. [Online] 1. listopad 2017, **8**(1). [Citace: 20. leden 2019.] ISSN: 2041-1723. <https://www.nature.com/articles/s41467-017-01351-4>. DOI: 10.1038/s41467-017-01351-4.

27. **SHEN, Haoliang, Yi SHI et Xinran WANG.** Synthesis, charge transport and device applications of graphene nanoribbons. *Synthetic Metals*. [Online] Elsevier, prosinec 2015, **210**, 109-122. [Citace: 26. leden 2019.] ISSN: 0379-6779. Dostupné prostřednictvím Science Direct z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0379677915300187>. DOI: 10.1016/j.synthmet.2015.07.010.

28. **FENG, Yuan Ping, Lei SHEN, Ming YANG et. al.** Prospects of spintronics based on 2D materials: Spintronics Based on 2D Materials. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*. [Online] duben 2017, **7**(5). [Citace: 26. leden 2019.] ISSN: 1759-0876. Dostupné prostřednictvím ResearchGate z: https://www.researchgate.net/publication/316312580_Prospects_of_spintronics_base_d_on_2D_materials_Spintronics_Based_on_2D_Materials. DOI: 10.1002/wcms.1313.

29. Thermal Conductivity of common Materials and Gases. *Engineering ToolBox*. [Online] 2003. [Citace: 19. leden 2019.] Dostupné z: https://www.engineeringtoolbox.com/thermal-conductivity-d_429.html.

30. **XU, Xiangfan, Luiz F. C. PEREIRA, Yu WANG et al.** Length-dependent thermal conductivity in suspended single-layer graphene. *Nature Communications*. [Online] 16. duben 2014, **5**(1). [Citace: 19. leden 2019.] ISSN: 2041-1723. Dostupné z: <https://www.nature.com/articles/ncomms4689>. DOI: 10.1038/ncomms4689.

31. **SOHIER, Thibault.** Electrons and phonons in graphene: electron-phonon coupling, screening and transport in the field effect setup. [Online] Paříž, 22. září 2015. [Citace: 19. leden 2019.] Dostupné prostřednictvím ResearchGate z: https://www.researchgate.net/publication/295562736_Electrons_and_phonons_in_graphene_electron-phonon_coupling_screening_and_transport_in_the_field_effect_setup. Doktorská práce. Université Pierre et Marie Curie. NNT: 2015PA066393. tel-01274687. Angličtina.

32. **FONASH, Stephen Joseph, S. ASHOK, Raymond T. FONASH et al.** Solar cell. *Encyclopædia Britannica*. [Online] Encyclopædia Britannica, inc., 11. září 2018. [Citace: 4. duben 2019.] Dostupné z: <https://www.britannica.com/technology/solar-cell>.

33. **YOSHIKAWA, Kunta, Hayato KAWASAKI, Wataru YOSHIDA et al.** Silicon heterojunction solar cell with interdigitated back contacts for a photoconversion efficiency over 26%. *Nature Energy*. [Online] 20. březen 2017, **2**(5). [Citace: 4. duben 2019.] ISSN 2058-7546. Dostupné z: <https://www.nature.com/articles/nenergy201732#article-info>. DOI: 10.1038/nenergy.2017.32.

34. **MAHMOUDI, Tahmineh, Yousheng WANG et Yoon-Bong HAHN.** Graphene and its derivatives for solar cells application. *Nano Energy*. [Online] Elsevier, květen 2018, **47**, 51-65. [Citace: 5. duben 2019.] ISSN: 2211-2855. Dostupné prostřednictvím Science Direct z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211285518301150>. DOI: 10.1016/j.nanoen.2018.02.047.
35. **SCHOLTZOVÁ, Jiřina.** Nové fotovoltaické panely z Anglie. *Aldebaran bulletin*. [Online] AGA & Štefánikova hvězdárna v Praze, 25. říjen 2013, r. 11, č. **33**. [Citace: 5. duben 2019.] ISSN: 1214-1674. Dostupné prostřednictvím ALDEBARAN z: https://www.aldebaran.cz/bulletin/2013_33_rul.php.
36. **GUO, Yang, Chaochao DUN, Junwei XU et al.** Ultrathin, Washable, and Large-Area Graphene Papers for Personal Thermal Management. *Small*. [Online] září 2017, **13**(44). [Citace: 25. březen 2019.] ISSN: 1613-6810. Dostupné prostřednictvím ResearchGate z: https://www.researchgate.net/publication/320115714_Ultrathin_Washable_and_Large-Area_Graphene_Papers_for_Personal_Thermal_Management. DOI: 10.1002/sml.201702645.
37. **JO, Gunho, Minhyeok CHOE, Sangchul LEE et al.** The application of graphene as electrodes in electrical and optical devices. *Nanotechnology*. [Online] únor 2012, **23**(11) . [Citace: 7. duben 2019.] ISSN: 0957-4484. Dostupné prostřednictvím ResearchGate z: https://www.researchgate.net/publication/230978369_The_application_of_graphene_as_electrodes_in_electrical_and_optical_devices. DOI: 10.1088/0957-4484/23/11/112001.
38. **AKINWANDE, Deji, Christopher J. BRENNAN, J. Scott BUNCH et al.** A review on mechanics and mechanical properties of 2D materials—Graphene and beyond. *Extreme Mechanics Letters*. [Online] Elsevier, květen 2017, **13**, 42-77. [Citace: 7. duben 2019.] ISSN: 2352-4316. Dostupné prostřednictvím Science Direct z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S235243161630236X>. DOI: 10.1016/j.eml.2017.01.008.

39. **KUBÍNEK, Roman, Klára ŠAFÁŘOVÁ et Milan VÚJTEK.** Elektronová mikroskopie. *Portálu moderní fyziky*. [Online] Univerzita Palackého v Olomouci, 1. březen 2011. [Citace: 17. březen 2019.] 1. vydání. ISBN: 978-80-244-2739-3. Dostupné z: <http://fyzika.upol.cz/cs/pro-studenty/elektronova-mikroskopie>.

40. **REICHL, Jaroslav et Martin VŠETIČKA.** Světlo jako elektromagnetické vlnění. *Encyklopedie fyziky*. [Online] © 2006 - 2019. [Citace: 17. březen 2019.] Dostupné z: <http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/434-svetlo-jako-elektromagneticke-vlneni>.

41. **PLÁŠEK, Jaromír.** Optická mikroskopie od van Leeuwenhoekera k Nobelově ceně za chemii v roce 2014. *Československý časopis pro fyziku*. [Online] 2015, sv. 65, č. 5, 365-369. [Citace: 23. březen 2019.] ISSN: 1804-8536. Dostupné prostřednictvím Univerzita Karlova z: <https://is.cuni.cz/studium/predmety/index.php?do=download&did=137087&kod=NBCM114>.

42. **DULAVA, Jan.** *Hyde Park Civilizace - Stefan Hell*. [prod.] Martina AZABI. © Česká televize 1996–2019, 2019.

43. **CAIS, Jaromír.** Elektronová mikroskopie. Metalografie. *Centrum pro studium vysokého školství, v.v.i.* [Online] 2015. [Citace: 23. březen 2019.] ISBN: 978-80-86302-67-6. Dostupné z: http://mail.csvs.cz/projekty/2014_veda_pro_zivot/data/11_KA3_Jaromir_Cais_2_Elektronova_%20mikroskopie_a_%20EDS_%20analyza_metodicka_prirucka.pdf.

44. Raman effect. *Encyclopædia Britannica*. [Online] Encyclopædia Britannica, inc., 25. listopadu 2014. [Citace: 10. únor 2019.] Dostupné z: <https://www.britannica.com/science/Raman-effect>.

45. **GRAYBEAL Jack D., George Samuel HURST, John Oliver STONER et al.** Spectroscopy. *Encyclopædia Britannica*. [Online] Encyclopædia Britannica, inc., 8. červen 2018. [Citace: 10. únor 2019.] Dostupné z: <https://www.britannica.com/science/spectroscopy/Energy-states-of-real-diatomic-molecules#ref80630>.

46. **CHILDRES, Isaac, Luis A. JAUREGUI, Wonjun PARK et al.** Raman Spectroscopy of Graphene and Related Materials. [Online] leden 2013, s.1-20. [Citace: 10. únor 2019.] Dostupné prostřednictvím ResearchGate z: https://www.researchgate.net/publication/286096601_Raman_Spectroscopy_of_Graphene_and_Related_Materials.

47. **BÎRU, Elena Iuliana et Horia IOVU.** Graphene Nanocomposites Studied by Raman Spectroscopy. *Raman Spectroscopy*. [Online] IntechOpen, 26. leden 2018. [Citace: 10. únor 2019.] ISBN: 978-1-78923-001-7. Dostupné prostřednictvím IntechOpen z: <https://www.intechopen.com/books/raman-spectroscopy/graphene-nanocomposites-studied-by-raman-spectroscopy>. DOI: 10.5772/intechopen.73487.

48. **WALL, Mark.** The Raman Spectroscopy of Graphene and the Determination of Layer Thickness. *Thermo Fisher Scientific*. [Online] ©2011. [Citace: 10. únor 2019.] Dostupné z: http://tools.thermofisher.com/content/sfs/brochures/AN52252_E%201111%20LayerThickness_H_1.pdf.

49. **ITO, Yoshikazu, Yoichi TANABE, Katsuaki SUGAWARA et al.** Three-dimensional porous graphene networks expand graphene-based electronic device applications. *Physical Chemistry Chemical Physics*. [Online] prosinec 2017, **20**(9), 6024-6033. [Citace: 21. leden 2019.] ISSN: 1463-9076. Dostupné prostřednictvím ResearchGate z: https://www.researchgate.net/publication/321890930_Three-dimensional_porous_graphene_networks_expand_graphene-based_electronic_device_applications. DOI: 10.1039/C7CP07667C.

50. **XU, Yuxi, Zhaoyang LIN, Xing ZHONG et al.** Holey graphene frameworks for highly efficient capacitive energy storage. *Nature Communications*. [Online] 8. srpen 2014, **5**(1). [Citace: 2. duben 2019.] ISSN: 2041-1723. Dostupné z: <https://www.nature.com/articles/ncomms5554>. DOI: 10.1038/ncomms5554.

51. **YUAN, Wenjing, Ji CHEN et Gaoquan SHI.** Nanoporous graphene materials. *Materials Today*. [Online] Elsevier, březen 2014, **17**(2), 77-85. [Citace: 21. leden 2019.] ISSN: 1369-7021. Dostupné prostřednictvím Science Direct z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369702114000388?via%3Dihub>. DOI: 10.1016/j.mattod.2014.01.021.

52. **MUKRI, Mohd 'Azizir-Rahim, Mohd Syafiq ELIAS, Madzlan AZIZ et al.** Structural Modification of Pristine Graphene Network Towards Nanoporous Graphene Membrane: A Review. *Journal of Applied Membrane Science & Technology*. [Online] červen 2018, **22**(1). [Citace: 21. leden 2019.] ISSN: 2600-9226. Dostupné prostřednictvím ResearchGate z: https://www.researchgate.net/publication/327771446_Structural_Modification_of_Pristine_Graphene_Network_Towards_Nanoporous_Graphene_Membrane_A_Review. DOI: 10.11113/amst.v22n1.120.
53. **SHEN, Zhiqiang, Huilin YE, Chi ZHOU et al.** Size of Graphene Sheets Determines The Structural and Mechanical Properties of 3D Graphene Foams. *Nanotechnology*. [Online] leden 2018, **29**(10). [Citace: 29. dubna 2019.] ISSN: 0957-4484. Dostupné prostřednictvím ResearchGate z: https://www.researchgate.net/publication/322341747_Size_of_Graphene_Sheets_Determines_The_Structural_and_Mechanical_Properties_of_3D_Graphene_Foams. DOI: 10.1088/1361-6528/aaa612 .
54. **QIN, Zhao, Gang Seob JUNG, Min Jeong KANG et al.** The mechanics and design of a lightweight three-dimensional graphene assembly. *Science Advances*. [Online] 6. leden 2017, **3**(1). [Citace: 21. dubna 2019.] ISSN: 2375-2548. Dostupné z: <https://advances.sciencemag.org/content/3/1/e1601536>. DOI: 10.1126/sciadv.1601536.
55. **SAFRON, Nathaniel S., Myungwoong KIM, Padma GOPALAN et al.** Barrier-Guided Growth of Micro- and Nano-Structured Graphene. *Advanced Materials*. [Online] únor 2012, **24**(8). [Citace: 23. leden 2019.] ISSN: 1521-4095. Dostupné prostřednictvím ResearchGate z: https://www.researchgate.net/publication/221778866_Barrier-Guided_Growth_of_Micro-_and_Nano-Structured_Graphene. DOI: 10.1002/adma.201104195.

56. **GUDKOV, Maksim Vladimirovich et Valery Pavlovich MELNIKOV.** Graphene Oxide/Reduced Graphene Oxide Aerogels. *Graphene Oxide - Applications and Opportunities*. [Online] IntechOpen, 19. září 2018. [Citace: 30. březen 2019.] ISBN: 978-1-78923-589-0. Dostupné prostřednictvím IntechOpen z: <https://www.intechopen.com/books/graphene-oxide-applications-and-opportunities/graphene-oxide-reduced-graphene-oxide-aerogels>. DOI: 10.5772/intechopen.78987.
57. **MA, Yanfeng et Yongsheng CHEN.** Three-dimensional graphene networks: synthesis, properties and applications. *National Science Review*. [Online] březen 2014, **2**(1), 40-53. [Citace: 30. březen 2019.] ISSN: 2053-714X. Dostupné prostřednictvím ResearchGate z: https://www.researchgate.net/publication/273895499_Three-dimensional_graphene_networks_Synthesis_properties_and_applications. DOI: 10.1093/nsr/nwu072.
58. **HIEW, Billie Yan Zhang, Lai Yee LEE, Xin Jiat LEE et al.** Review on synthesis of 3D graphene-based configurations and their adsorption performance for hazardous water pollutants. *Process Safety and Environmental Protection*. [Online] květen 2018, **116**, 262-286. [Citace: 30. březen 2019.] ISSN: 0957-5820. Dostupné prostřednictvím Science Direct z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0957582018300429>. DOI: 10.1016/j.psep.2018.02.010.
59. **BU, Fanxing, Imran SHAKIR et Yuxi XU.** 3D Graphene Composites for Efficient Electrochemical Energy Storage. *Advanced Materials Interfaces*. [Online] červen 2018, **5**(15). [Citace: 1. duben 2019.] ISSN: 2196-7350. Dostupné prostřednictvím ResearchGate z: https://www.researchgate.net/publication/325622048_3D_Graphene_Composites_for_Efficient_Electrochemical_Energy_Storage. DOI: 10.1002/admi.201800468.

60. **RAMOS FERRER, Pablo, Annsley MACE, Samantha N. THOMAS et al.** Nanostructured porous graphene and its composites for energy storage applications. *Nano Convergence*. [Online] prosinec 2017, **4**(1). [Citace: 3. duben 2019.] ISSN: 2196-5404. Dostupné prostřednictvím ResearchGate z: https://www.researchgate.net/publication/320717642_Nanostructured_porous_graphene_and_its_composites_for_energy_storage_applications. DOI: 10.1186/s40580-017-0123-0.

61. **WU, Xin, Fengwen MU et Haiyan ZHAO.** Synthesis and potential applications of nanoporous graphene: A review. *Proceedings of the Nature Research Society*. [Online] 5. února 2018, 2. [Citace: 21. leden 2019.] ISSN: 2515-7485. Dostupné z: <https://nrs.org/journal/pnrs/browse-the-journal/volume-2/synthesis-and-potential-applications-of-nanoporous-graphene-a-review#tools>. DOI: 10.11605/j.pnrs.201802003.

62. **MELLOR, J.D. et G.A. BELL.** FREEZE-DRYING | The Basic Process. *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition*. [Online] Elsevier, 2003, s. 2697-2701. [Citace: 16. březen 2019.] 2. edice. ISBN: 978-0-12-227055-0. Dostupné prostřednictvím Science Direct z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B012227055X005198>. DOI: 10.1016/B0-12-227055-X/00519-8.

63. **SHUKLA, Soham.** FREEZE DRYING PROCESS: A REVIEW. *International journal of pharmaceutical sciences and research*. [Online] 1. prosinec 2011, **2**(12). [Citace: 16. březen 2019.] ISSN: 0975-8232. Dostupné z: <http://ijpsr.com/bft-article/freeze-drying-process-a-review/?view=fulltext..> DOI: 10.13040/IJPSR.0975-8232.2(12).3061-68.

6. Seznam a zdroje obrázků/grafů:

- Obr. 1:** Rozložení grafenové struktury s délkovou meziatomární vzdáleností.....**14**
Zdroj: Vlastní
- Obr. 2:** Grafitická a grafenová struktura..... **14**
Zdroj: Alotropní modifikace uhlíku: Grafit a grafen [online]. [cit. 26.10.2018].
Dostupné z:
http://abicko.avcr.cz/miranda2/export/sitesavcr/data.avcr.cz/abicko/sys/galerie-rocenka/7_grafit_garfen.jpg
- Obr. 3:** Znárodnění primitivní buňky v reálném prostoru se dvěma neidentickými atomy A a B..... **15**
Zdroj: Vlastní
- Obr. 4:** 1. Brillouinové zóna, Diracovy body K_+ a K_- , b_1 a b_2 jsou primitivní vektory reciproké mřížky a se středem Γ **15**
Zdroj: Vlastní
- Obr. 5:** Vizualizace zvlněného stabilního grafenu – 2D krystalu v 3D prostor**16**
Zdroj: HEDBERG James. A wavey sheet of graphene [online]. [cit. 28.4.2019].
Dostupné z: <http://www.jameshedberg.com/img/samples/graphene-sheet-wavey.jpg>. Pod licencí: CC BY-NC-SA 3.0, licenční podmínky jsou dostupné na adrese: <https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/3.0/>
- Obr. 6:** Zobrazení mřížky grafenu v recipročném prostoru; a) kolmé osy (červená) na nezvlněnou mřížku; b), c) superpozice difrakčních svazků na zvlněné mřížce; d) vývoj difrakčních vrcholů vůči náklonů grafenu; e) srovnání difrakčních vrcholů grafenu s grafenovou dvojvrstvou a grafitem **16**
Zdroj: MEYER, Jannik C., Andre Konstantin GEIM, Mikhail Iosifovich KATSNELSON et al. Microscopically corrugated graphene [online]. [cit. 17.1.2019]. Dostupné z: <https://www.nature.com/articles/nature05545>.

- Obr. 7:** Vizualizace provedení studie **18**
Zdroj: QIN, Huasong, Yu SUN, Jefferson Zhe LIU et al. Illustration of the wrinkled graphene system in shear loading [online]. [cit. 18.1.2019.]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622316305772>.
- Obr. 8:** Příklad 1 vs. 1 (a),c)) a případ 4 vs. 4 (b),d)) vrstvy zvrásněného grafenu; a),c) závislost smykovém napětí vůči smykovému posunutí vrstev; b),d) závislost vzdálenosti vůči smykovému posunutí vrstev. **18**
Zdroj: QIN, Huasong, Yu SUN, Jefferson Zhe LIU et al. The relations of the interlayer shear stress and distance to the interlayer shear displacement for the five wrinkled graphene sheets [online]. [cit. 18.1.2019.]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622316305772>.
- Obr. 9:** Průběh simulace molekulární dynamiky; a) počáteční nanoimpakt; b) šíření trhliny; c) přetržení nadefinovaného vzorku; d) závislost napětí na deformaci **19**
Zdroj: ZHANG, Peng, Lulu MA, Feifei FAN et al. Molecular dynamics (MD) simulations of brittle fracture in a monolayer single-crystal graphene with a pre-crack [online]. [cit. 18.1.2019.]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/261955584_Fracture_toughness_of_graphene.
- Obr. 10:** Princip měření nanoindentací; a) princip měření; b) zátěžová křivka silového působení a poměrného prodloužení; c) detailní pohled průběh zatížení. **20**
Zdroje: 10 a) a 10 b): PAPAGEORGIOU, Dimitrios G., Ian A. KINLOCH et. Robert J. YOUNG. (a) Illustration of the nanoindentation setup in a suspended monolayer graphene membrane, (b) loading/unloading curve with increasing indentation depth [online]. [cit. 28.10.2018.]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079642517300968>.
10c): TAN, Xinjun, Jian WU, Kaiwang ZHANG et al. Morphologies of indented circular graphene monolayer with a rigid boundary [online]. [cit. 18.1.2019.]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/257954687_Nanoindentation_models_and_Young's_modulus_of_monolayer_graphene_A_molecular_dynamics_study.

Obr. 11: Schéma metody měření nelineární dynamické charakterizace **21**

Zdroj: DAVIDOVÍKJ, Dejan, Farbod ALIJANI, Santiago José CARTAMIL-BUENO et al. Measurement setup and measured frequency response of device [online]. [cit. 20.1.2019.]. Dostupné z: <https://www.nature.com/articles/s41467-017-01351-4>. Pod licencí: CC BY 4.0, licenční podmínky jsou dostupné na adrese: <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

Obr. 12: Změna z lineární na nelineární frekvence při přechodu budící síly ≈ 15 pN **22**

Zdroj: DAVIDOVÍKJ, Dejan, Farbod ALIJANI, Santiago José CARTAMIL-BUENO et al. Measurements and fits of the nonlinear frequency response curves of device [online]. [cit. 20.1.2019.]. Dostupné z: <https://www.nature.com/articles/s41467-017-01351-4>. Pod licencí: CC BY 4.0, licenční podmínky jsou dostupné na adrese: <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

Obr. 13: Valenčního a vodivostního pásů v recipročním prostoru, detail: spojení valenčního a vodivostního pásů v Diracových bodech s lineární směrnici E **23**

Zdroj: CASTRO NETO, Antonio H., Francisco GUINEA, Nuno M. R. PERES et al. Electronic dispersion in the honeycomb lattice. [Online]. [cit. 26.1.2019.]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/1763893_The_electronic_properties_of_graphene.

Obr. 14: a) Vizualizace grafenové mřížky, b) detail sp^2 hybridizace vazebné interakce mezi atomy C a znázorněním pohybů elektronů skrze p_z – orbitály **23**

Zdroj: LIANG, Xiaogan. (a) Lattice structure of graphene. (b) sp^2 hybridization of carbon atoms to form the 2D crystal structure of graphene as well as delocalized p orbitals. [Online]. [cit. 28.10.2018.]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978145577863800019.0>.

Obr. 15: Vizualizace grafenového nanopásku se zvýrazněním cik-cak a křeslového tvaru hran **24**

Zdroj: Vlastní

- Obr. 16:** Závislost transmitance vůči vlnové délce, kde jsou označeny v legendě různý počet vrstev grafenu; (malý graf) znázornění lineární poklesu transmitance vůči rostoucímu počtu grafenových vrstev..... **25**
Zdroj: BAZYLEWSKI, Paul et Giovanni FANCHINI. Light transmission through graphene ranging from monolayer to four stacked layers. [Online]. [cit. 19.1.2019.]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128035818104163>.
- Obr. 17:** Samovolné sestavení nanoklece **29**
Zdroj: KINWANDE, Deji, Christopher J. BRENNAN, J. Scott BUNCH et al. A monolayer graphene patterned into a double-cross shape and suitably hydrogenated (insets) can spontaneously fold and form a graphene nanocage. [Online]. [cit. 7.4.2019.]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S235243161630236X>.
- Obr. 18:** Schéma logické brány – spintronika **29**
Zdroj: FENG, Yuan Ping, Lei SHEN, Ming YANG et. al. Schematic diagram of ZGNR-based bipolar spin diodes. [Online]. [cit. 26.1.2019.]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/316312580_Prospects_of_spintronic_s_based_on_2D_materials_Spintronics_Based_on_2D_Materials.
- Obr. 19:** Schéma excitačního objemu po dopadu PE (písková) **30**
Zdroj: Claudionico~commonswiki. Electron Interaction with Matter. [Online]. [cit. 17.3.2019.]. Dostupné z: https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/4/49/Electron_Interaction_with_Matter.svg. Pod licencí: CC BY-SA 4.0, licenční podmínky jsou dostupné na adrese: <https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/deed.en>
- Obr. 20:** Srovnání Ramanových spekter grafitu a grafenu. Excitace laserem 532 nm **32**
Zdroj: WALL, Mark. The Raman spectra of graphite and angle layer graphene, collected with 532 nm excitation [Online]. [cit. 10.2.2019.]. Dostupné z: http://tools.thermofisher.com/content/sfs/brochures/AN52252_E%201111%20LayerThkns_H_1.pdf.

Obr. 21: Srovnání 2D píku grafenu a grafitu skládající se z 2D1 a 2D2. Excitace laseru 514,5 nm.....	32
Zdroj: BÎRU, Elena Iuliana et Horia IOVU. 2D peaks in graphene and graphite [Online]. [cit. 10.2.2019.]. Dostupné z: https://www.intechopen.com/books/raman-spectroscopy/graphene-nanocomposites-studied-by-raman-spectroscopy .	
Obr. 22: Změna G píku s rostoucími grafenovými vrstvami, při excitaci laseru 532 nm. Posun G píku	33
Zdroj: WALL, Mark. The G band position as a function of layer thickness. As the number of layers increase the band shifts to lower wavenumber, collected with 532 nm excitation [Online]. [cit. 10.2.2019.]. Dostupné z: http://tools.thermofisher.com/content/sfs/brochures/AN52252_E%201111%20LayerThkns_H_1.pdf .	
Obr. 23: Změna G píku s rostoucími grafenovými vrstvami, při excitaci laseru 532 nm. Rostoucí intenzita G píku.	33
Zdroj: WALL, Mark. There is a linear increase in G band intensity as the number of graphene layers increases, collected with 532 nm excitation [Online]. [cit. 10.2.2019.]. Dostupné z: http://tools.thermofisher.com/content/sfs/brochures/AN52252_E%201111%20LayerThkns_H_1.pdf .	
Obr. 24: Prášek oxid grafenu – XF002-2	44
Zdroj: Vlastní	
Obr. 25: Laboratorní váha Sartorius M-pact AX224.....	44
Zdroj: Vlastní	
Obr. 26: Připravený roztok oxid grafenu	45
Zdroj: Vlastní	
Obr. 27: Ultrazvukový čistič – Elmasonic P	45
Zdroj: Vlastní	
Obr. 28: Rozložený autokláv.....	45
Zdroj: Vlastní	

Obr. 29: Přelívání suspenze oxid grafenu do silikonového jádra autoklávu ...	45
Zdroj: Vlastní	
Obr. 30: Vložený autoklávu v peci	46
Zdroj: Vlastní	
Obr. 31: Uzavření elektrické pece Binder ED 23	46
Zdroj: Vlastní	
Obr. 32: Otevřené jádro autoklávu se vzorkem	46
Zdroj: Vlastní	
Obr. 33: Filtrace vzorku s podtlakem pomocí vzduchové pumpy Cole-Parmer, Air admiral 79202-00.....	46
Zdroj: Vlastní	
Obr. 34: Schéma zapojení lyofilizační aparatury – terminace procesu	47
Zdroj: Vlastní	
Obr. 35: Umístění vzorků na keramické podložce	48
Zdroj: Vlastní	
Obr. 36: Schéma aparatury průtočné pece	49
Zdroj: Vlastní	
Obr. 37: Měřicí soustava Ramanovy spektroskopie	50
Zdroj: Vlastní	
Obr. 38: Ramanovo spektrum vzorku – 1, bez žíhání, HGF - 0,3% H ₂ O ₂ + SŮL	51
Zdroj: Vlastní	
Obr. 39: Ramanovo spektrum vzorku – 2, bez žíhání, HGF - 0,3% H ₂ O ₂ + SŮL	51
Zdroj: Vlastní	
Obr. 40: Ramanovo spektrum vzorku – 1, po žíhání, HGF - 0,3% H ₂ O ₂ + SŮL.	52
Zdroj: Vlastní	

Obr. 41: Ramanovo spektrum vzorku – 2, po žíhání, HGF - 0,3% H ₂ O ₂ + SŮL.	52
Zdroj: Vlastní	
Obr. 42: Ramanovo spektrum vzorku – 1, bez žíhání, GF + SŮL.....	53
Zdroj: Vlastní	
Obr. 43: Ramanovo spektrum vzorku – 2, bez žíhání, GF + SŮL.	53
Zdroj: Vlastní	
Obr. 44: Ramanovo spektrum vzorku – 1, po žíhání, GF + SŮL.....	54
Zdroj: Vlastní	
Obr. 45: Ramanovo spektrum vzorku – 2, po žíhání, GF + SŮL.....	54
Zdroj: Vlastní	
Obr. 46: Měřicí přístroj tribometr – UMT-3MT-230.....	55
Zdroj: Vlastní	
Obr. 47: Úprava měřicího zařízení.....	55
Zdroj: Vlastní	
Obr. 48: Vizualizace průběhu experimentu.....	56
Zdroj: Vlastní	
Obr. 49: Tlaková zkouška – vzorek 2, spodní část, 143,41 kPa (146,78 kPa).	57
Zdroj: Vlastní	
Obr. 50: Tlaková zkouška – vzorek 1, vrchní část, 61,08 kPa (59,05 kPa)....	57
Zdroj: Vlastní	
Obr. 51: Tlaková zkouška – vzorek 2, spodní část, 68,95 kPa (73,05 kPa)...	58
Zdroj: Vlastní	
Obr. 52: Tlaková zkouška – vzorek 2, spodní část, 59,72 kPa (59,21 kPa)...	58
Zdroj: Vlastní	
Obr. 53: Laboratoř mikroskopie se skenovacím elektronovým mikroskopem Tesca MAIA3	59
Zdroj: Vlastní	
Obr. 54: Oboustranná lepicí měděná páska - Micro to nano, 12mm x 33m...	60
Zdroj: Vlastní	

Obr. 55: Připravené vzorky na mikroskopickém stole před vložení do komory SEM.....	60
Zdroj: Vlastní	
Obr. 56: 30 000x zvětšení struktury HGF 0,3% H ₂ O ₂ + SŮL, bez žíhání, před testem.....	61
Zdroj: Vlastní	
Obr. 57: 90 000x zvětšení struktury HGF 0,3% H ₂ O ₂ + SŮL, bez žíhání, před testem.....	61
Zdroj: Vlastní	
Obr. 58: 30 000x zvětšení struktury HGF 0,3% H ₂ O ₂ + SŮL, bez žíhání, po testu.....	62
Zdroj: Vlastní	
Obr. 59: 90 000x zvětšení struktury HGF 0,3% H ₂ O ₂ + SŮL, bez žíhání, po testu.....	62
Zdroj: Vlastní	
Obr. 60: 30 000x zvětšení struktury HGF 0,3% H ₂ O ₂ + SŮL, žíhaný, před testu.....	63
Zdroj: Vlastní	
Obr. 61: 90 000x zvětšení struktury HGF 0,3% H ₂ O ₂ + SŮL, žíhaný, před testem.....	63
Zdroj: Vlastní	
Obr. 62: 30 000x zvětšení struktury HGF 0,3% H ₂ O ₂ + SŮL, žíhaný, po testu.....	64
Zdroj: Vlastní	
Obr. 63: 90 000x zvětšení struktury HGF 0,3% H ₂ O ₂ + SŮL, žíhaný, po testu.....	64
Zdroj: Vlastní	
Obr. 64: 30 000x zvětšení struktury GF + SŮL, bez žíhání, před testem.....	65
Zdroj: Vlastní	
Obr. 65: 90 000x zvětšení struktury GF + SŮL, bez žíhání, před testem.....	65
Zdroj: Vlastní	

Obr. 66: 30 000x zvětšení struktury GF + SŮL, bez žíhání, po testu	66
Zdroj: Vlastní	
Obr. 67: 90 000x zvětšení struktury GF + SŮL, bez žíhání, po testu	66
Zdroj: Vlastní	
Obr. 68: 30 000x zvětšení struktury GF + SŮL, žíhaný, před testem.....	67
Zdroj: Vlastní	
Obr. 69: 90 000x zvětšení struktury GF + SŮL, žíhaný, před testem.....	67
Zdroj: Vlastní	
Obr. 70: 30 000x zvětšení struktury GF + SŮL, žíhaný, po testu.....	68
Zdroj: Vlastní	
Obr. 71: 90 000x zvětšení struktury GF + SŮL, žíhaný, po testu.....	68
Zdroj: Vlastní	
Obr. 72: Srovnání poměrů Ramanových intenzit I_G/I_D	70
Zdroj: Vlastní	
Obr. 73: Srovnání poměrů Ramanových intenzit I_{2D}/I_G	70
Zdroj: Vlastní	
Obr. 74: Grafické znázornění exponenciálního poklesu ve smluvní pevnostech v tlaku – GF + SŮL.....	72
Zdroj: Vlastní	
Obr. 75: Grafické znázornění exponenciálního poklesu ve smluvní pevnostech v tlaku – HGF 0,3% H ₂ O ₂ + SŮL	72
Zdroj: Vlastní	
Obr. 76: Grafické znázornění exponenciálního poklesu ve smluvní pevnostech v tlaku – GF + SŮL + žíhání.....	72
Zdroj: Vlastní	
Obr. 77: Grafické znázornění exponenciálního poklesu ve smluvní pevnostech v tlaku – HGF 0,3% H ₂ O ₂ + SŮL + žíhání	73
Zdroj: Vlastní	
Obr. 78: Grafické srovnání exponenciální poklesů smluvní pevností v tlaku v závislosti na pozici vzorku v polotovaru.....	73
Zdroj: Vlastní	

7. Seznam a zdroje tabulek:

Tab. 1: Výsledky maximálních smluvních pevností v tlaku 56

Zdroj: Vlastní

Tab. 2: Výsledky maximálních Ramanových intenzit na D, G a 2D pících 69

Zdroj: Vlastní

Tab. 3: Výsledky poměrů G píku vůči D píku Ramanových intenzit. 69

Zdroj: Vlastní

Tab. 4: Výsledky poměrů 2D píku vůči G píku Ramanových intenzit 70

Zdroj: Vlastní