



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD A INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

PYROLYTICKÝ GRAFIT

PYROLYTIC GRAPHITE

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Adéla Chýlková

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Karel Němec, Ph.D.

BRNO 2020

Zadání bakalářské práce

Ústav: Ústav materiálových věd a inženýrství
Studentka: **Adéla Chýlková**
Studijní program: Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor: Materiálové inženýrství
Vedoucí práce: **Ing. Karel Němec, Ph.D.**
Akademický rok: 2019/20

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

Pyrolytický grafit

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

V první části budou shrnuty poznatky o materiálech na bázi uhlíku, od historie uhlíku až po grafen a pyrolytický uhlík. Druhou částí práce bude experiment, ve kterém bude řešen postup a metoda zjišťování roztažnosti při určité teplotě na válcových vzorcích lisovaného grafitu, popř. grafitu s vybranou přísadou. K řešení úkolu by byla použita dilatometrická analýza a termogravimetrie.

Cíle bakalářské práce:

Zpracování literární rešerše na téma pyrolytický grafit.
Stanovení termováhy vzorku expandovaného grafitu pomocí termogravimetru.
Stanovení dilatace vzorků expandovaného grafitu.
Formulace závěrů vyplývajících ze zjištění v experimentální části práce.

Seznam doporučené literatury:

WEISS, Z., G. SIMHA-MARTYNKOVÁ a O. ŠUSTAL. Nanostruktura uhlíkatých materiálů. Ostrava: Repronis, 2005. Nanotechnologie a nanomateriály. ISBN 80-7329-083-9.

GRIMVALL, G. Thermophysical properties of materials. Enl. and rev. ed. New York: Elsevier, 1999. ISBN 978-044-4827-944.

PAPPIS, J. and S. L. BLUM. Properties of Pyrolytic Graphite. Journal of the American Ceramic Society. 1961, 44(12), 592-597. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1961.tb11664.x. ISSN 0002-7820.

Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1151-2916.1961.tb11664.x>

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2019/20

V Brně, dne

L. S.

prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.
ředitel ústavu

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.
děkan fakulty

Abstrakt

Smyslem této bakalářské práce bylo sepsání literární rešerše shrnující poznatky o materiálech na bázi uhlíku, experimentální stanovení teplotní roztažnosti a termováhy vzorků různých typů grafitu a vyhodnocení naměřených dat. Rešeršní část práce popisuje většinu současně známých druhů uhlíkatých materiálů, přičemž byl kladen důraz zejména na charakteristiku pyrolytického grafitu. Druhá část práce je zaměřena na experimentální stanovení teplotní roztažnosti a termováhy na vybraných vzorcích grafitu (přírodní, expandovaný, lisovaný expandovaný a pyrolytický grafit). K řešení tohoto úkolu bylo použito metody dilatometrické analýzy a termogravimetrie. Závěrem byla data měření zpracována do grafů a příslušných tabulek, ze kterých byly odvozeny patřičné závěry.

Klíčová slova

Uhlík, pyrolytický grafit, dilatometrie, termogravimetrie, lisovaný expandovaný grafit

Abstract

The purpose of this bachelor thesis was to write a literature search summarizing knowledge about carbon-based materials and experimental determination of thermal expansion and thermal balance of samples of various types of graphite and evaluation of measured data. The research part of the work describes most of the currently known types of carbonaceous materials, with a more thorough study of pyrolytic graphite. The whole next chapter was devoted to a more thorough study of pyrolytic graphite. The second part of the thesis is focused on the experimental determination of thermal expansion and thermal balance on selected graphite samples (natural, expanded, pressed expanded and pyrolytic graphite). We used dilatometric analysis and thermogravimetry to solve this task. Finally, the measurement data were processed into graphs and relevant tables and conclusions were deduced.

Keywords

Carbon, pyrolytic graphite, dilatometry, thermogravimetry, pressed expanded graphite

Bibliografická citace

CHÝLKOVÁ, Adéla. *Pyrolytický grafit* [online]. Brno, 2020 [cit. 2020-06-08]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/125284>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav materiálových věd a inženýrství. Vedoucí práce Karel Němec.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci na téma Pyrolytický grafit vypracovala samostatně s použitím odborné literatury a pramenů, které jsou součástí této práce.

V Brně dne:

Podpis:

Poděkování

Ráda bych poděkovala svému vedoucímu Ing. Karlu Němcovi, Ph.D. za cenné rady, vedení a trpělivost při zpracovávání této bakalářské práce. Dále děkuji panu doc. Ing. Vítovi Janovi Ph.D. za pomoc při měření dilatometrie a panu Ing. Ladislavu Šnajdárkovi, Ph.D. a firmě MICO, spol. s r.o. za poskytnutí materiálu a cenných informací k provedení experimentu. Poděkování patří také rodině a blízkým za jejich trpělivost a oporu během studia.

Obsah

1	Úvod.....	1
2	Cíle práce	2
3	Teoretická část	3
3.1	Prvek uhlík	3
3.2	Krystalické uhlíkaté materiály	3
3.2.1	Grafit	3
3.2.2	Diamant.....	5
3.2.3	Fullereny	6
3.2.4	Nanotubulární formy (nanotrubičky).....	7
3.3	Amorfnní uhlíkaté materiály	9
3.3.1	Skelný uhlík	9
3.3.2	Aktivní uhlík	10
3.3.3	Saze	11
3.4	Pokročilé formy uhlíku.....	12
3.4.1	Uhlíkatá vlákna	12
3.4.2	Uhlíková nanopěna	16
3.4.3	Grafen	17
3.4.4	Grafitové whiskery.....	18
3.5	Pyrolytický grafit.....	19
3.5.1	Výroba metodou CVD	19
3.5.2	Struktura.....	20
3.5.3	Vlastnosti	23
3.5.4	Použití	26
3.5.5	Vysoce orientovaný pyrolytický grafit HOPG	28
3.5.6	Žíhaný pyrolytický grafit APG	30
4	Experimentální část – Dilatometrie.....	31
4.1	Teplotní roztažnost	31
4.2	Dilatometrie.....	32
4.3	Metodika dilatometrie	33
4.3.1	Popis přístroje a vzorků	33
4.3.2	Postup měření.....	37
4.4	Výsledky dilatometrie	37

4.5	Závěr a srovnání dilatometrie.....	39
5	Experimentální část – Termogravimetrie.....	42
5.1	Termogravimetrie.....	42
5.1.1	Měřící zařízení	43
5.2	Metodika termogravimetrie.....	43
5.2.1	Popis přístroje a vzorků	44
5.2.2	Postup měření.....	47
5.3	Výsledky termogravimetrie.....	47
5.4	Závěr a srovnání termogravimetrie	49
6	Závěr	51
7	Literatura.....	52
8	Seznam použitých zkratk a symbolů.....	56

1 Úvod

Uhlík je jeden z nejdéle známých prvků a již v pravěku se člověk setkával s uhlíkem ve formě dřevěného uhlí, v dobách starého Egyptu se využíval k výrobě inkoustu ze sazí. Později, přibližně v 16. století přišly první výrobky z uhlíku, kdy byl blok přírodního grafitu využit jako tuha do tužek. V roce 1789 francouzský chemik A.L. Lavoisier udělil uhlíku pojmenování carbon (carbo = dřevěné uhlí). O pár let později vědci zjistili, že diamant je alotropií uhlíku a začali se tímto prvkem zabývat intenzivněji. Ve druhé polovině minulého století nastala nová etapa v oblasti jaderné energetiky, kdy se při procesu výroby jaderné energie v grafitových reaktorech chlazených plynem začal tento materiál používat. V roce 1996 byla trojici vědců udělena Nobelova cena za objevení fullerenu. Objevíli tehdy další alotropii uhlíku, v jejíž dutině molekuly mohou být uzavřeny další atomy či molekuly.

Uhlík je čtvrtým nejhojnějším prvkem ve sluneční soustavě hned po vodíku, heliu a kyslíku. Vyskytuje se převážně ve formě uhlovodíků a dalších sloučenin. Jeho jedinečná rozmanitost a výskyt na Zemi ho dělá nepostradatelným a zásadním prvkem k životu.

Nenašli bychom žádný další materiál, který by se v pevném stavu vyskytoval v tolika různých modifikacích a texturách. Jeho jedinečné vlastnosti svědčí o jeho nenahraditelnosti. Může existovat jako vodič, či se vyskytovat ve formě izolantu jako keramika. I přes své mazací schopnosti např. ve formě grafitu může být uhlík v jiných formách pevnější a mechanicky odolnější než kovové materiály. V dnešní době je kladen velký důraz na přizpůsobení materiálu požadavkům uživatele. Je třeba brát v úvahu následující souvislosti týkající se výroby, vlastností a použití materiálu.

Uhlíkové materiály jsou velice moderními materiály. Své uplatnění nacházejí v tradičních průmyslových odvětvích ale také ve speciálních špičkových oblastech zaměřených na elektroniku, medicínu, aeronautiku či v oblasti jaderného výzkumu.

Je důležité také zmínit novodobé uhlíkové materiály, mezi které zahrnujeme uhlíky s pyrolytickou vrstvou, uhlíková vlákna, nebo od nich odvozené kompozity. Tato skupina uhlíků se v poslední době rychle rozšiřuje hlavně ve vojenském a vesmírném průmyslu.

Tato práce si klade za cíl objasnit techniky výroby, vlastnosti a použití uhlíkových materiálů, přičemž celá jedna kapitola shrnuje poznatky o pyrolytickém uhlíku. Další cíl práce je experimentální měření tepelné roztažnosti vzorků expandovaného grafitu, stanovení termováhy vybraných vzorků a zhodnocení dosažených výsledků.

2 Cíle práce

- Zpracování literární rešerše na téma pyrolytický grafit.
- Stanovení termováhy vzorku expandovaného grafitu pomocí termogravimetru.
- Stanovení dilatace vzorků expandovaného grafitu.
- Formulace závěrů vyplývajících ze zjištění v experimentální části práce.

3 Teoretická část

3.1 Prvek uhlík

Uhlík (z lat. Carboneum–C), je typický nekovový prvek nesoucí atomové číslo 6 a zaujímá místo v IV. podskupině periodické soustavy prvků. Můžeme jej nalézt v různých modifikacích a v různých materiálech. V přírodě ho lze najít v celé řadě chemických sloučenin. Jako hlavní zdroj pro chemický a energetický průmysl jej můžeme spatřit v litosféře, ve kterém se uhlík váže na různé minerály jako např. vápenec, dolomit či magnezit. Velmi důležitou látkou s vysokým obsahem uhlíku je ropa, používaná jakožto zdroj pro petrochemický průmysl. Ve formě oxidu uhličitého je uhlík přítomen i v atmosféře a je velmi důležitou součástí každého živého organismu.

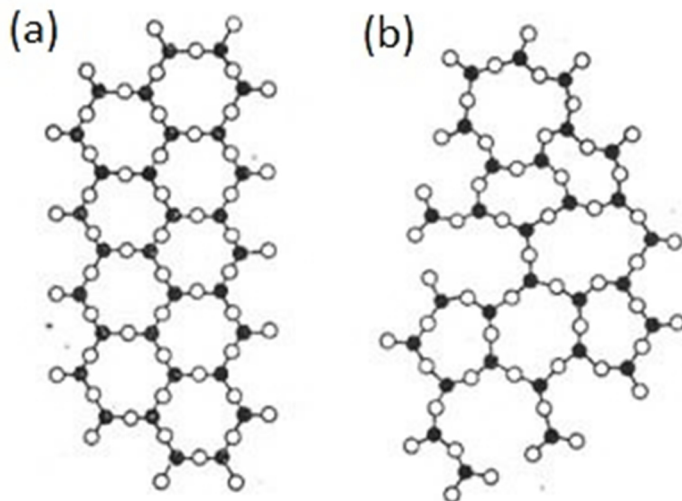
Chemickým zpracováním kamenného uhlí, ropy nebo přírodního grafitu je možné obdržet jednotlivé komponenty, sloužící k výrobě uhlíkových materiálů.

Velmi typickou vlastností atomů uhlíku je vytváření řetězců, k čemuž výrazně přispívá výjimečná pevnost jednoduché a vícenásobné vazby uhlík-uhlík. [1, 2, 3, 4]

3.2 Krystalické uhlíkaté materiály

Pokud se budeme zabývat rozdělením materiálu podle strukturního hlediska, rozdělujeme materiály na krystalické a amorfní. Krystalické materiály mají uspořádání základních stavebních částic na krátkou i dlouhou vzdálenost. Toto uspořádání stavebních částic je periodické v trojrozměrném prostoru (viz obr. 1).

Pokud nebudeme brát ohled na možné strukturní defekty, je možné zařadit alotropické modifikace elementárního uhlíku mezi krystalické uhlíkové materiály. Nejznámějšími alotropickými formami uhlíku jsou grafit a diamant. [1]



Obrázek 1: Schéma 2D struktury; a) uspořádání stavebních částic na krátkou i dlouhou vzdálenost, b) uspořádání částic pouze na krátkou vzdálenost. [1]

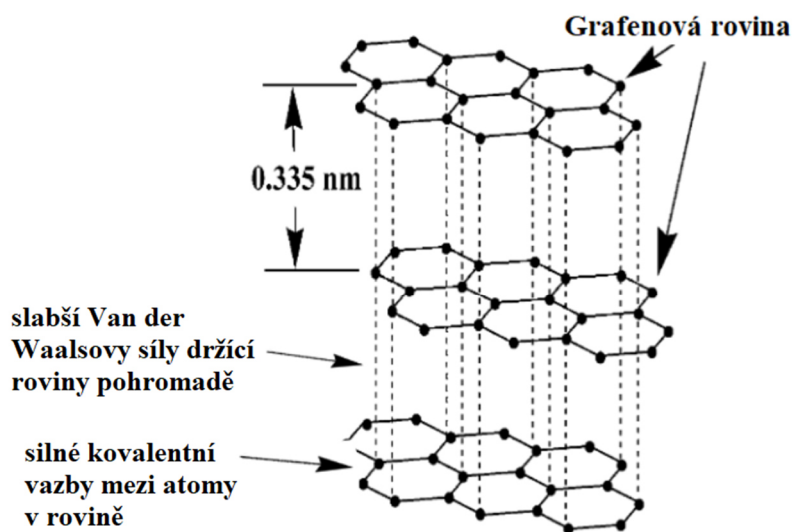
3.2.1 Grafit

Struktura a uspořádání

Nejrozšířenější alotropickou modifikací uhlíku v přírodě je grafit. Základním stavebním prvkem grafitové struktury je grafenová vrstva, která je tvořena uhlíkovými atomy uspořádanými do šestiúhelníků s vazebnými úhly 120° . Uhlíkové atomy v jednotlivých

grafenových vrstvách jsou od sebe vzdáleny o 0,142 nm. V každé paralelní rovině vytvářejí opakující se atomy uhlíku nejčastěji síť s hexagonálním uspořádáním. V každé rovině jsou atomy uhlíku k sobě vázány silnými kovalentními vazbami. Naopak v paralelních rovinách se uplatní slabé, Van der Waalsovy síly (viz obr. 2). Tyto roviny se mohou posouvat jedna vůči druhé s využitím malé energetické náročnosti, což má za následek výbornou štěpnost a kluznost grafitu ve směru podél grafenových rovin, což jsou zároveň nejhustěji obsazené roviny v hexagonální mřížce.

Méně častým uspořádáním grafitových vrstev je uspořádání romboedrické. Z důvodu termodynamické nestability se zpravidla nevyskytuje samostatně a váže se vždy spolu s hexagonálním uspořádáním. [1, 3, 5]



Obrázek 2: Roviny grafitu; převzato a upraveno z [5]

Vlastnosti

Vrstevnatá struktura grafitu způsobuje výraznou anizotropii fyzikálních vlastností. Tato anizotropie se projevuje zejména v mechanických vlastnostech, ale také v tepelné a elektrické vodivosti. Ve směru kolmém na základní rovinu je tepelná vodivost přibližně 200× nižší než ve směru rovnoběžném k grafitické rovině, protože je zde značný rozdíl mezi amplitudami mřížkových vibrací. V tomto případě plní grafit funkci izolantu. Tato tepelná anizotropie ovšem působí negativně na materiál, který se následně musí potýkat s velkým množstvím naakumulované vnitřní napjatosti.

Hodnoty mechanických vlastností závisí na směru zatížení a zpravidla jsou mnohem vyšší v rovnoběžném směru ke grafenovým rovinám než ve směru kolmém.

V Mohsově stupnici tvrdosti zaujímá grafit hodnotu 1,2 [6].

Měrná hmotnost dokonalého monokrystalu grafitu je určena hodnotou 2,26 g/cm³. Většina reálných grafitových materiálů bude mít ovšem hustotu nižší v důsledku přítomnosti strukturních nedokonalostí, jako je například pórovitost, dislokace či volná místa mřížky. S výjimkou nitridu bóru mají grafitové materiály nižší hustotu než většina žáruvzdorných materiálů.

Elektricky může být grafit považován za polokov, díky přítomnosti pohyblivých elektronů. V základní rovině plní funkci vodiče a působením na kolmou grafitovou rovinu, která se vyznačuje vysokým elektrickým odporem, se projevuje jako izolant.

Grafit je při běžné teplotě chemicky velmi stabilním materiálem. Na vzduchu začíná oxidovat již od teploty 500 °C. [1, 3, 5]

3.2.2 Diamant

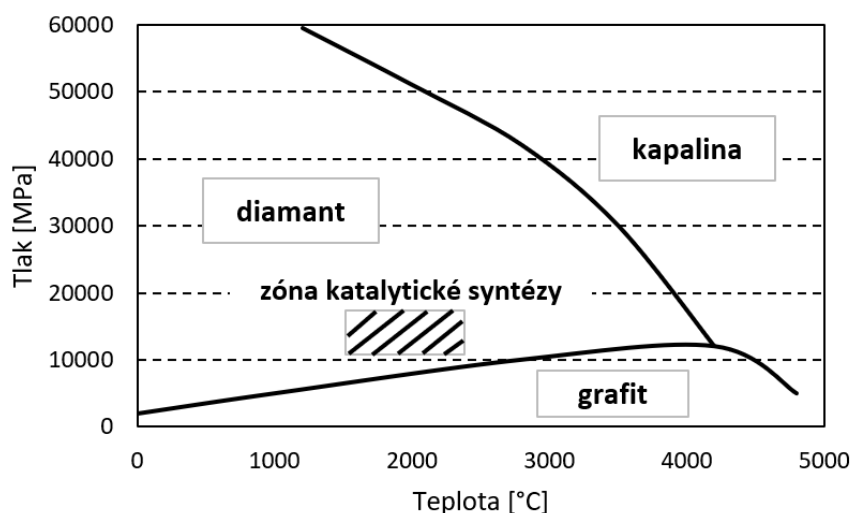
Vlastnosti

Diamant je pozoruhodný izotropní materiál, zejména díky mimořádné tvrdosti, vysoké tepelné vodivosti a nízké stlačitelnosti. Vzhledem k jeho vysokému indexu lomu ($n = 2,42$), vykazuje širokou disperzi (rozklad bílého světelného paprsku na barvy duhy), která pomáhá určit jeho pravost. V Mohsově stupnici tvrdosti zaujímá nejvyšší hodnotu 10 [6]. Dále se dokonale štěpí podle ploch osmistěnu a mívá lasturový lom.

Diamantová tepelná vodivost je extrémně vysoká, překonává dokonce i kovy a některé typy polovodičů. Při pokojové teplotě je až 4× tepelně vodivější než měď (600–2100 W/mK). Další kladné vlastnosti diamantu jsou nízká tepelná roztažnost a odolnost vůči korozi a oxidaci.

Mezi přednost diamantu patří vysoká teplota tání, která je způsobena potřebou vysoké energie nutné k rozpadu kovalentních vazeb.

Z důvodu vysokého množství energie k přestavbě krystalické mřížky diamantu na grafit neexistuje žádný snadný mechanismus přeměny. Z fázového diagramu stability grafitu a diamantu je zřejmé, že při vysokých tlacích je diamant nejstabilnější formou uhlíku (viz obr.3). Při tlaku vyšším než 8000MPa a teplotě přesahující 1800 °C lze změnit grafit na diamant. [2, 3, 7, 8]

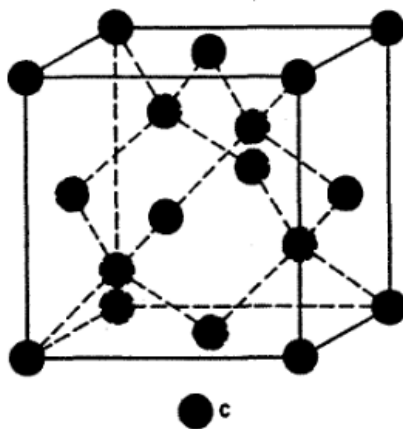


Obrázek 3: Diagram stability grafit – diamant, převzato a upraveno [2]

Struktura

Na rozdíl od grafenové vrstvy je vrstva periodicky zvrásněná a atomy uhlíku neleží v rovině. Pevná trojrozměrná uspořádaná struktura vzniká spojením tetraedrů, v jejichž středech a vrcholech leží atomy uhlíku. Diamant se nejčastěji vyskytuje v kubické mřížce a sousední atomy uhlíku jsou k sobě vázány silnou kovalentní vazbou. Tato vazba je charakterizovaná

malou délkou vazby (0,154 nm) a vysokou vazebnou energií (711 kJ/mol). Každá buňka má 8 atomů rozmístěných takto: 4 celé atomy uvnitř buňky, $\frac{1}{2} \times 6$ na čelních stranách a $\frac{1}{8} \times 8$ v rozích buňky (viz obr. 4). Díky působení silných meziatomových vazeb a značné izotropii má diamant vyšší hustotu než grafit (3,515 g/cm³). Diamant můžeme nalézt v přírodě také v hexagonální mřížce ve formě minerálu lonsdaleitu, ale hodnota tvrdosti bývá zpravidla nižší, kolem 7–8 v Mohsově stupnici tvrdosti.



Obrázek 4: Rozmístění atomů uhlíku v základní buňce diamantu [9]

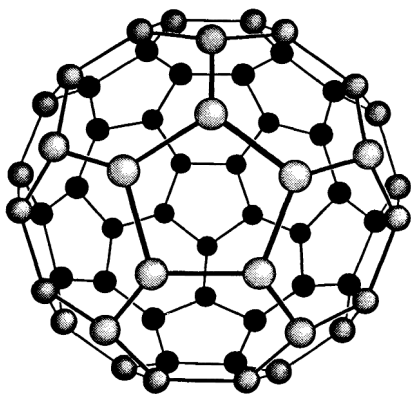
Použití

Diamanty mají širokou škálu využití. Nejčastěji se používají pro tvrdé hrany řezných nástrojů – vrtáky, frézky a brusné kotouče. Diamant je kompatibilní s biologickou tkání a bývá použit v umělých kloubech či jako povlak v biologických protézách. Nejvyšší využití je v elektronice, kde bývá aplikován jako tenký diamantový film v mikrovlnných integrovaných obvodech, tranzistorech a v dalších komponentech. V důsledku vysoké radiační tvrdosti a životnosti bývá použit i jako čip v kosmických družicích. [9]

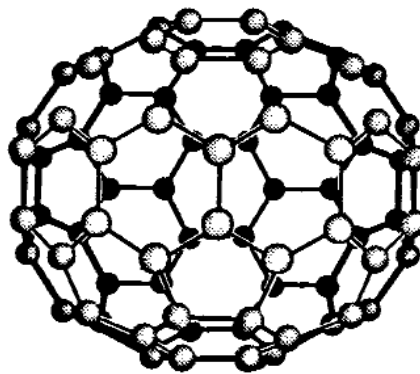
3.2.3 Fullereny

Důležitým rokem v rozvoji fullerenů se stal rok 1985, ve kterém byla publikována vědecká studie, která díky spektroskopické analýze uhlíkových par dokázala stabilitu molekuly C₆₀. Fullerenová struktura je jedinečná v tom, že molekuly jsou bez okrajů (rohy jsou useknuty) a nemají žádné nepárové elektrony. Mezi identifikované a strukturně popsané fullereny s vyšší hmotností, než C₆₀ patří C₇₀, C₇₆, C₇₈, C₈₀, C₈₂ a C₈₄. Každý fullerén C_n se skládá z 12 pětiúhelníkových ploch (pentagony) a několika šestiúhelníkových ploch (hexagony). Tento počet hexagonů nám určuje Eulerovo pravidlo, kde $m = (C_n - 20)/2$.

Nejtypičtější molekulou fullerenů je již výše zmiňovaná C₆₀, která je tvořena šedesáti atomy uhlíku uspořádanými tak, že tvoří 20 šestiúhelníků, 12 pětiúhelníkových ploch a značně se podobá tvaru fotbalového míče (viz obr. 5 a 6). [1, 7, 10, 12]



Obrázek 5: Molekula C₆₀ [13]



Obrázek 6: Molekula C₇₈ [3]

Výroba

Počátkem devadesátých let byl postup přípravy fullerenu založen na odporovém zahřívání uhlíkové tyče v plynu helia. Po následném průchodu proudu se elektroda z uhlíku rozžhavlila a vznikly saze ve formě fullerenu (nejčastěji C₆₀ a C₇₀). Větší množství přípravy vzniklé směsi umožnila metoda oxidačního spalování benzenu a argonu. V procesech výroby ovšem vzniká spolu s fullereny i značné množství nanočástic sazí, které je nutné odstranit. Rozpouštěcí metoda využívá vhodné rozpouštědlo (nejčastěji toluen), které vyfiltruje fullereny od nerozpustných sazí. V druhém případě je uplatněna sublimační metoda, kdy zvýšená teplota čistícího procesu přispěje k sublimaci fullerenu, které následně kondenzují na chladných místech trubice a saze s nečistotami zůstávají na opačné straně trubice. [7, 10, 11]

Vlastnosti a použití

Je třeba zdůraznit, že fullereny jsou v dnešní době stále ve vývoji. Původně byly navrženy jako supravodiče, ve kterých bylo aplikováno vnitřní dopování rubidiem nebo draslíkem, díky kterým byl snížen elektrický odpor až o několik řádů. Ačkoli jsou fullereny nejměkčí pevnou fází uhlíku, po stlačení na 70 % původního objemu se stávají tvrdšími než diamant. Vykazují mimořádnou odolnost vůči vnějším vlivům, a tak se v praxi uplatnily pro skladování plynů i jako úložný prostor pro radioaktivní izotopy. Molekuly C₆₀ působí mezi vzájemně pohyblivými součásti jako malé aktivní ložiskové kuličky a účinkují jako mazivo. [7, 10, 11] V neposlední řadě se fullereny spolu s jejich deriváty uplatnily díky svému strukturnímu složení a antivirové aktivitě při léčbě infekce HIV [12].

3.2.4 Nanotubulární formy (nanotrubičky)

Nanotubulární forma uhlíku byla objevena krátce po fullerenech a stala se předmětem zájmu zejména díky jejich elektrickým a mechanickým vlastnostem. Podle způsobu uložení grafitové vrstvy mohou vykazovat kovové nebo polovodičové chování. Nanotrubičky se mohou vyrábět s různými průměry, mohou být otevřené nebo uzavřené. Tyto strukturní odlišnosti se také odrážejí do jejich vlastností. Výroba probíhá s využitím elektrického oblouku v atmosféře inertního plynu (He, Ar) na principu odpařování uhlíku s typem katalyzátoru (Ni, Fe, Co, Y). Další efektivní metodou výroby nanotubulárního uhlíku je pomocí laserové ablace, při které dochází k vypařování grafitu a kovů v atmosféře helia. V závislosti na podmínkách syntézy lze

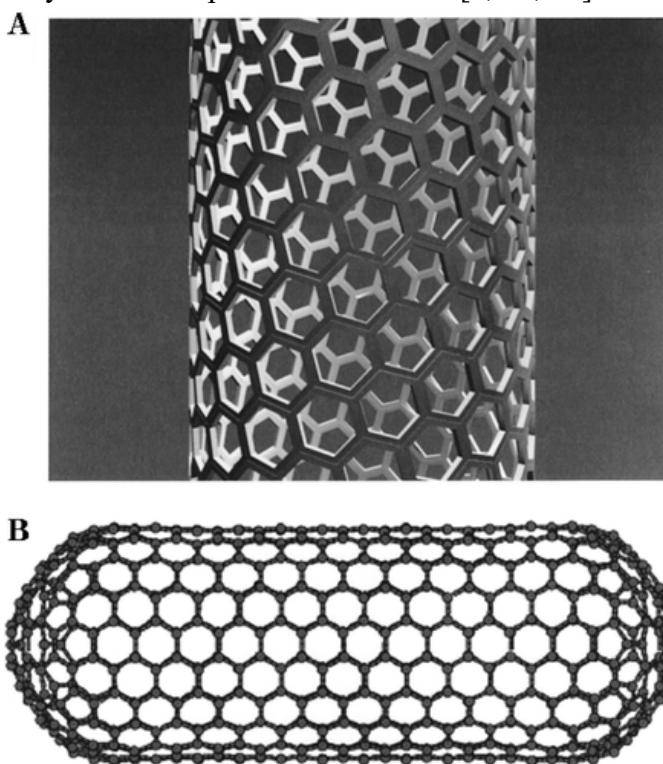
vyrobit nanotrubičky až o průměru 1 až 5 nm. S vzrůstající teplotou ohřevu (800–1200 °C) narůstá poloměr nanotrubiček. [1, 7, 14, 15]

Struktura

Nanotrubičky jsou tvořeny jedním či více grafitovými plášti zabaleným do sebe ve formě trubiček (viz obr. 7). Délka této trubičky je v řádu mikrometrů s průměrem až do hodnoty 100 nm. Stejně jako v grafitových rovinách, jsou i zde atomy uhlíky k sobě vázány silnými kovalentními vazbami.

Podobně jako u fullerenů, je jednovrstevná nanotubulární forma tvořena pouze jednou grafenovou vrstvou. Tento typ bývá označen pod zkratkou SWNT (single-walled carbon nanotube) a její výhodou je vysoká rovnoměrnost průměru válce (1–2 nm).

Vícevrstvé uhlíkové nanotrubičky MWNT (multi-walled carbon nanotube) jsou rovněž dutá uhlíková vlákna, vyrobena ze soustředných válců rozmístěných kolem společné centrální dutiny s mezerou mezi vrstvami (0,34 nm). Vnější vrstvy jsou náchylné ke vzniku poruch, které jsou závislé na počtu balených vrstev a poloměru trubiček. [1, 14, 15]



Obrázek 7: A–schéma základního uložení nanotrubičky. B–schéma uzavřeného tubulu [14]

Vlastnosti

Dokonalé zarovnání mřížky podél os trubice a uzavřenost útvaru napomáhají nanotubicím k rovinným vlastnostem grafitu, jako je vysoká elektrická vodivost (3000 W/mK) a vynikající pevnost a tuhost.

Bylo dokázáno, že po dopování prvky boru a dusíku se projevují v těchto strukturách kovové vlastnosti a dochází ke zvýšení elektrické vodivosti.

Mezi typické mechanické vlastnosti patří vysoký modul pružnosti, který nabývá hodnot 1 TPa. Nanotrubičky mohou vydržet extrémní elastické deformace (až 15 %), aniž by vykazovaly

známky křehkého chování, deformace či plasticity. Elastické napínání prodlužuje hexagony na povrchu trubice až do narušení některých vazeb, kdy dojde k lomu.

Studie zabývající se oxidací prokazují, že konce nanotrubic jsou mnohem reaktivnější než válcové části. Za zvýšenou reaktivitou stojí naakumulované napětí, způsobené zakřivením struktury. [14, 15, 18]

Použití

Nanotrubice ve formě průhledných vodivých filmů se staly alternativou původních křehkých povlaků oxidu india a cínu. Kromě nižších nákladů jejich výhoda spočívala i ve flexibilitě a vysoké povrchové rezistivitě. Své uplatnění našly v mikroelektronice, kde se používají zejména díky nízkému rozptylu elektronů jako tranzistory. Široce jsou používány v lithiových bateriích pro notebooky a mobilní telefony. Malé množství tohoto prášku se spojí s polymerním pojivem, což ve výsledku zvyšuje rychlost nabíjení a životnost baterie. [15, 16]

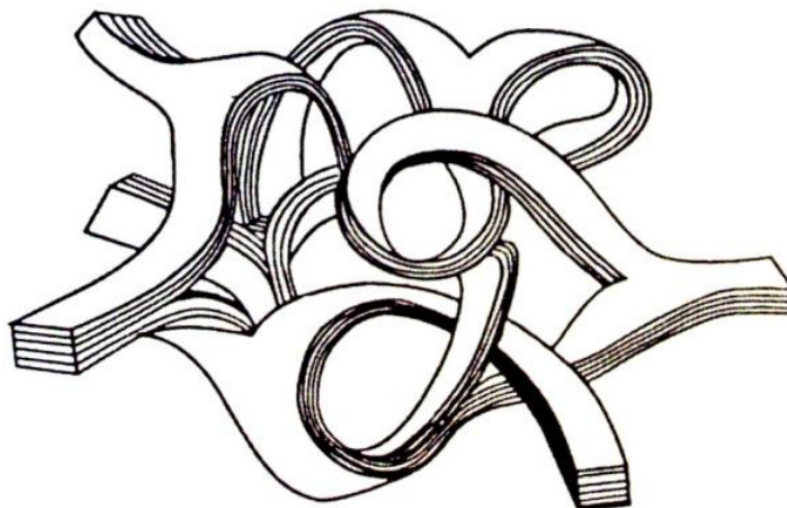
Jejich vysoká vodivost, chemická stabilita, citlivost a také vysoká rychlost přenosu elektronů je činí mimořádně vhodnými pro aplikace biosenzorů [17].

3.3 Amorfni uhlíkaté materiály

Pro amorfni uhlíkaté materiály jsou z hlediska uspořádání na dlouhou vzdálenost základní stavební jednotky nahodile rozmístěny a s rostoucí vzdáleností se pravidelnost uspořádání částic porušuje. Periodicita se zde neuplatňuje, a proto jsou tyto materiály uspořádány pouze na krátkou vzdálenost. [1]

3.3.1 Skelný uhlík

Skelný uhlík se vyznačuje vysoce neuspořádanou (amorfni) strukturou a je typický pro svou uzavřenou mikroporozitu. Se sklem se shoduje v lasturovém a lesklém lomu, je zde i analogie v jeho nepropustnosti vůči kapalinám a plynům. Tento materiál je velice tvrdý, lehký, izotropní a odolný vůči agresivním činidlům, s výjimkou teploty nad 550 °C, kdy je napadán kyslíkem. Mezi další vlastnosti zde můžeme zařadit rozměrovou stálost, nízkou hustotu a rovněž nízkou tepelnou a elektrickou vodivost. Mezi jednotlivými grafitovými rovinami jsou drobné mezery (1–3 nm), které představují molekulární síto a mohou absorbovat miniaturní množství menších molekul jako např. methanol. Schéma struktury skelného grafitu je znázorněno na obrázku 8.



Obrázek 8: Schéma skelného grafitu [20]

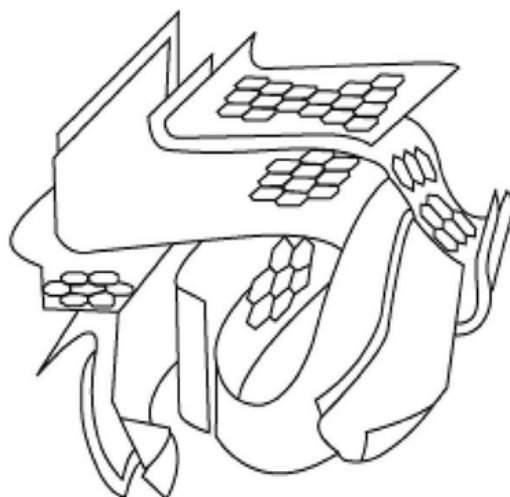
Výroba skelného grafitu spočívá v karbonizaci aromatických polymerů v pevném stavu nebo zpracováním regenerované celulózy. Jelikož je tato forma uhlíku tvrdá, je nutné vytvořit konečný tvar výrobku ještě před karbonizací, aby se předešlo možnému popraskání a deformaci výrobku. Dalším vlivem na deformaci materiálu hrají roli těkavé látky, které se pomocí difuze uvolňují přes síť mikroskopických pórů, proto je třeba dodržovat pozvolný ohřev.

Díky odolnosti vůči korozi bývá aplikován pro kelímky ke tvorbě monokrystalů nebo jako materiál pro vřaněcí trubice k odstranění chloru ze slitin.

Další uplatnění nachází skelný uhlík ve výrobě speciálního laboratorního zařízení, je vhodný také pro formy pro optické čočky či k výrobě harddisků. [2, 19]

3.3.2 Aktivní uhlík

Pod tímto termínem si můžeme představit pórovitý uhlíkatý materiál, který byl ve formě karbonizovaného dřeva používán již ve starém Egyptě. Jedná se o negrafitizovatelný uhlíkatý materiál, který ani po zahřátí na 2500–3300 K nelze převést na látku s uspořádanou strukturou. Ve struktuře se nacházejí části grafenových vrstev (viz obr. 9), které jsou různě orientovány a vzájemně propleteny, což vykazuje značné množství pórů. [1]



Obrázek 9: Schéma neuspořádané struktury aktivního uhlíku [21]

Většina aktivního uhlí se vyrábí dvoufázově. V prvním procesu probíhá karbonizace za účelem vytvoření pórovitosti, v druhé fázi aktivačního procesu se struktura této pórovitosti zdokonalí. Jako prekurzor pro výrobu aktivního uhlí slouží černé a hnědé uhlí, dřevo, skořápky ořechů, lignit a rašelina. [22]

Aktivní uhlí se používá v široké škále aplikací, zejména díky vynikajícím adsorpčním vlastnostem slouží v průmyslových procesech k odstranění zápachu, čištění vzduchu, vody, k uchování plynu (např. methan, vodík) a při výrobě elektrod. V medicíně se praktikuje jako adsorbent při otravách, také k mimotělnímu čištění krve a dalších tělních tekutin. [1, 22]

3.3.3 Saze

Saze jsou velmi jemné uhlíkové částice vznikající při vyšších teplotách při nedokonalém spalování vyšších uhlovodíků (viz obr. 10). Částice sazí se shlukují do agregátů, které jsou typické svou anizotropní strukturou a jejich průměrná velikost se pohybuje mezi 0,1–0,8 mikrometry. K přesnějšímu určení velikosti částic je nejlepší možností využít transmisní elektronový mikroskop s vysokým rozlišením. Až 97 % obsahu sazí je tvořeno elementárním uhlíkem, zbytek vyplňuje kyslík, dusík, vodík či síra. Krystalizují v hexagonální soustavě a tvary částic jsou proměnlivé, nejčastěji tvoří kulovité či vločkové tvary.

Saze bývají aplikovány v průmyslu pro maziva, čistidla, filtry, taktéž pro automobilové pneumatiky či jako barvivo a inkoust pro tiskařský průmysl. Drtivá většina sazí však vzniká jako nežádoucí a vedlejší produkt spalování. Částice sazí jsou považovány za rakovinotvorné a mutagenní a jejich emise znečišťují ovzduší a způsobují dýchací problémy. [1, 3]



Obrázek 10: Saze [23]

3.4 Pokročilé formy uhlíku

3.4.1 Uhlíkatá vlákna

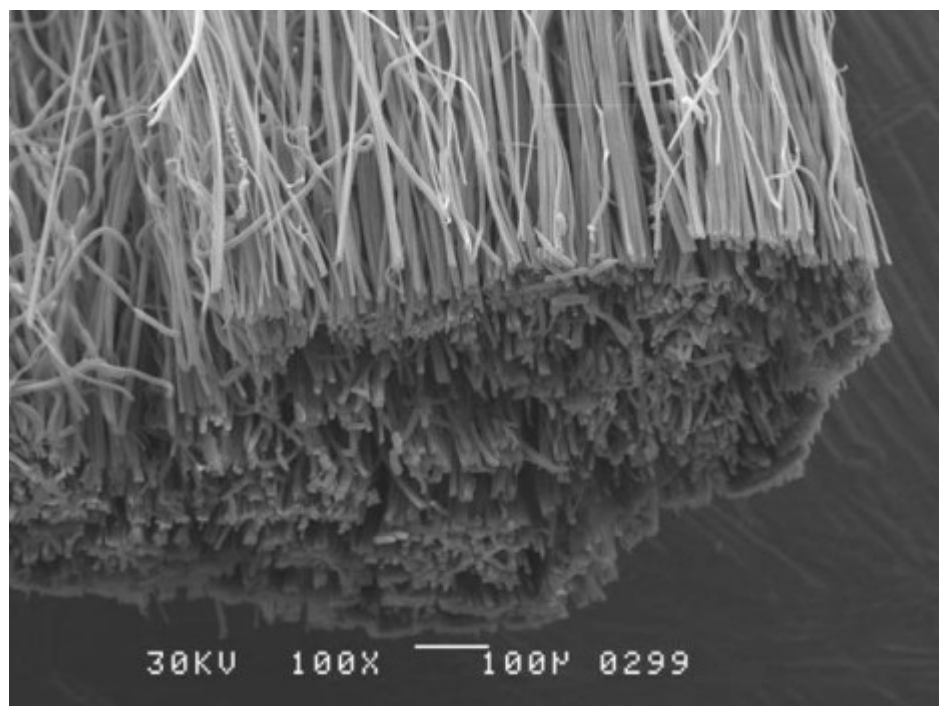
V posledních třiceti letech prudce narostla produkce uhlíkových vláken zejména díky vynikajícím vlastnostem, které jsou stále zdokonalovány a také kvůli poklesu nákladů na výrobní proces. Tento nárůst výroby byl bezpochyby ovlivněn stále zvyšující se poptávkou kompozitních materiálů, převážně pro odvětví leteckého, automobilového, vojenského a kosmického průmyslu. [2, 3]

Struktura

Uhlíkatá vlákna jsou tvořena velkým počtem spletených a spřádaných vláken, přičemž v jednom svazku se může vyskytovat 500, 1000, 3000, 6000 nebo 12000 jednotlivých vláken. Struktura takového multi-vláknového svazku je zobrazena na obrázku 11.

Uhlíková vlákna z polyakrylonitrilu mají dvojrozměrnou strukturu, označovanou často jako turbostratickou. K neschopnosti vytvořit uspořádanou strukturu značně přispívá faktor nižší velikosti krystalitů, jejich velké mezirovinné vzdálenosti a neuspořádanost struktury.

Uhlíkatá vlákna ze smoly se vyznačují nižší mezirovinnou vzdáleností a většími rozměry krystalitů, které přispívají ke vzniku poruch ve formě rýh a důlků, které nepříznivě ovlivňují tažné vlastnosti vlákna. Tyto vlákna mají výbornou tepelnou vodivost podél vlákna a svou hodnotou se značně přibližuje ideálnímu krystalu grafitu. [1, 2, 3, 26]



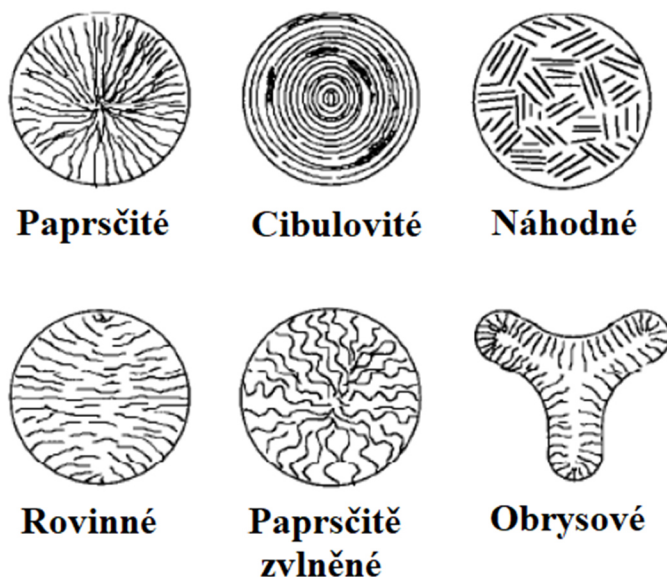
Obrázek 11: Uhlíkové vlákno pod mikroskopem [25]

Vlastnosti

Uhlíkatá vlákna mají obecně vysokou pevnost v tahu σ a díky své nízké hustotě jsou důležité pro aplikace v letectví. Charakter prekurzoru, způsob výroby a způsob uspořádanosti struktury (viz obr. 12) zásadně ovlivňuje základní mechanické vlastnosti (např. modul pružnosti v tahu E , pevnost v tahu a ohybu). Podle teploty konečné úpravy vzrůstá tepelná a elektrická vodivost ve směru vláken, klesá pevnost v tahu σ a roste Youngův modul pružnosti v tahu (E).

Podle mechanických vlastností dělíme vlákna do tří typů I–III.

- Typ I: HM vlákna (High Modulus) – vlákna s vysokým stupněm uspořádání grafenových vrstev dle osy vlákna, charakteristická vysokým modulem pružnosti v tahu E , mnohdy až dvaapůlkrát vyšší hodnoty než u nejlepších ocelí (350–700 GPa).
- Typ II: HS vlákna (High Strength) – vlákna s vysokou pevností v tahu σ , modulem pružnosti v tahu E mezi 200–250 GPa a vysokou porozitou, uspořádání grafenových vrstev je náhodné, paprscitě zvlňené.
- Typ III: IM vlákna (InterMediate) – vlastnosti vláken se nacházejí mezi oběma předchozími typy vláken. [1, 2, 4, 24, 27]



Obrázek 12: Schéma znázornění typů uspořádání grafenových vrstev ve strukturách průřezu uhlíkových vláken [24]

Výroba

Uhlíková vlákna, která se v současné době vyrábějí, můžeme rozdělit do tří kategorií založených podle prekurzorů. Největší množství objemu výroby vláken zaujímají vlákna z polyakrylonitrilového prekurzoru (PAN). V tomto případě se náklady na výrobu neustále snižují a vlákna vykazují vysokou pevnost v tahu (3–7 GPa). Dalším druhem vláken, avšak s nižší pevností jsou vlákna vyrobená z hedvábného prekurzoru používaná především k izolačním účelům. Třetím druhem jsou vlákna vyrobená z dehtového prekurzoru, které se dále dělí na smolná a dehtová. Jejich mechanické vlastnosti se vzájemně liší. V prvním případě je výhodná cena, v druhém případě vynikají vysokou pružností v tahu.

Nejčastěji používaná uhlíková vlákna typu PAN se vyrábějí řízenou pyrolýzou stabilizovaných prekurzorových vláken. Nejprve je nutné materiál spřádat do vláken způsobem mokrého předení, kde je vlákno ponořeno do lázně rozpouštědla, či procesem suchého předení, kdy je rozpouštědlo vypařováno. V dalším kroku nastává vytahování vláken v atmosféře vodní páry, aby došlo k maximální orientaci lamel ve směru osy vlákna. Následně pokračuje fáze natahování, kdy se prodlouží počáteční vlákno až o 500–1300 %. Pozvolným ohřevem za teplot 200–300 °C natažené vlákno stabilizujeme, stane se tedy netavitelným a lze provádět karbonizaci s dostatečným výnosem uhlíku bez destrukce vlákna. Stabilizovaná vlákna jsou v tomto procesu podrobena vysokoteplotnímu zpracování přibližně za teplot 1000–1400 °C v inertní atmosféře, obvykle N₂ aby došlo k eliminaci H₂O, CO₂, CO, NH₃, HCN, CH₄ a dalších neuhlíkových prvků. Morfologie průřezu je zachována a konečný průměr vlákna je zhruba poloviční vzhledem k původnímu prekurznímu vláknu, pohybuje se v rozmezí 5–10 mikrometru. Dále nastává fáze grafitizace. Obsah uhlíku ve finálních vláknech je vyšší než 99 %. Při této operaci dochází k ohřevu vláken nad 2500 °C a nastává nárůst orientace a velikosti krystalitů. [1, 2, 24, 26]

Aplikace

Značná část uhlíkových vláken nachází uplatnění při výrobě kompozitů. Materiál matrice se liší v závislosti na požadovaných vlastnostech a možnosti použití. V širokém spektru se uhlíkové kompozity na bázi vlákno-pryskyřice uplatnily při výrobě sportovních potřeb a díky potřebné tuhosti poskytovaly pro golfové hole, tenisové rakety, lyže, lyžařské hůlky a rybářské pruty ideální vlastnosti.

Pro větší zajištění bezpečnosti řidiče s lepšími nárazovými účinky automobilu se hojně dodávají do karoserií závodních automobilů. Jelikož jsou uhlíková vlákna v těle inertní, našly zastoupení i v tělních implantátech jako náhrada šlach, vaziv nebo v kostních náhradách. Bylo také zjištěno, že v určitých případech aplikací, uhlíková vlákna napomáhala k brzké regeneraci tkáně.

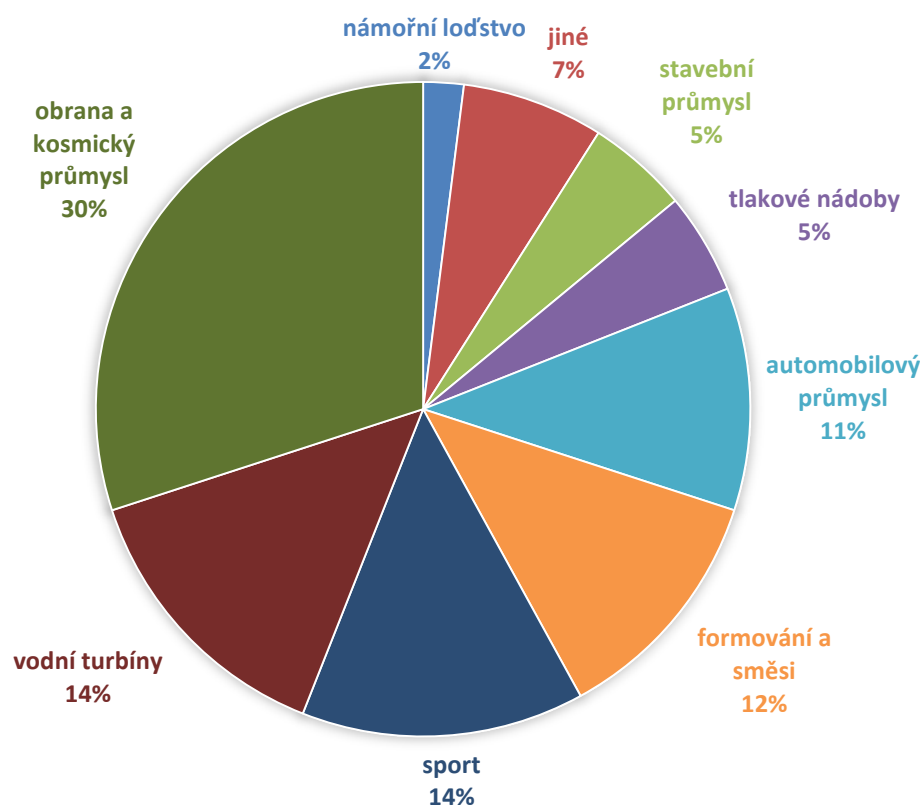
Díky svým specifickým vlastnostem, stabilitě a téměř nulové tepelné roztažnosti bývají uplatňovány pro konstrukce ve vesmírném prostoru, zejména jako antény pro oblast přesné metrologie.

Technicky zajímavé jsou v oblasti kosmonautiky a letectví v USA. Pro svoji odolnost, tuhost a lehkou váhu byly používány jako konstrukce na součásti trupu, směrovek a křídýlek.

Vlákna na bázi PAN, která jsou opatřena oxidovaným povrchem dokážou díky své nehořlavosti nahradit dosud používaný materiál azbest. Uhlíková vlákna také přispěla ke zvýšení bezpečnosti letadel při haváriích a následných požárech. Díky nanášení ochranné vrstvy vláken na hořlavou polyuretanovou pěnu vyplňující sedadla dokázaly odolat teplotám 900 °C až po dobu pěti minut. [2, 19, 27]

Detailně můžeme prozkoumat světovou produkci uhlíkových vláken v procentech za rok 2013 v následujícím obrázku 13.

APLIKACE UHLÍKATÝCH VLÁKEN VE SVĚTĚ (2013)



Obrázek 13: Znázornění aplikací uhlíkatých vláken ve světě v roce 2013 [28]

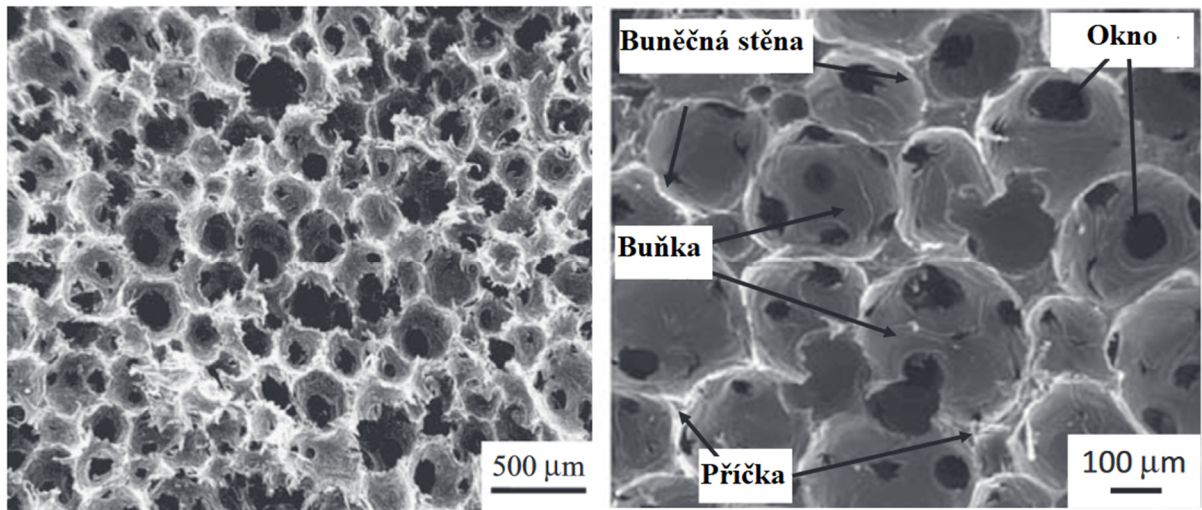
3.4.2 Uhlíková nanopěna

Před nedávnem vědci charakterizovali novou formu uhlíku ve formě pěny. Uhlíková nanopěna má fraktální strukturu tvořenou uhlíkovými klastry s průměrnou velikostí 6–9 nm náhodně propojených do sítě připomínající buněčnou strukturu (viz obr. 14). Tento materiál má velice nízkou hustotu 2 mg/cm^3 a je pozoruhodný svou neobvyklou strukturou, která vykazuje jedinečné magnetické účinky. [29]

Na rozdíl od jiných forem uhlíku, jako např. grafitu či diamantu projevuje čerstvě vyrobená pěna feromagnetické vlastnosti právě díky nepárovým elektronům, které nejsou vázány na chemické vazby a umožňují nést magnetický moment. Za pokojových teplot je silně přitahována permanentním magnetem. Po určité době na této teplotě feromagnetické účinky vymizí, avšak při nižších teplotách feromagnetismus zůstane zachován. Jelikož se tento materiál chová jako polovodič, má široké uplatnění v mikroelektronice. [30]

Mezi další vlastnosti uhlíkové nanopěny patří nízká hmotnost, vysoká tepelná stabilita a vysoká tepelná vodivost. Materiály mají strukturu otevřených pórů, které slouží mimo jiné k pohlcení jiných materiálů dovnitř (např. H_2O , CO , CO_2).

Očekává se, že uhlíkové pěny budou přispívat v moderní technologii jako kontejnery pro aktivní materiály, pro skladování tepelné energie, elektrické energie a také jako materiály ke zvýšení tepelné vodivosti. [31]



Obrázek 14: Znázornění struktury uhlíkaté nanopěny [31]

3.4.3 Grafen

Grafen se řadí mezi moderní formy uhlíku a díky jeho zvláštním vlastnostem nyní probíhá jeho intenzivní výzkum a aplikování do praxe. Často bývá označován jako základní prvek všech grafitových forem uhlíku, neboť se může vyskytovat sbalený jako fullerén, dále ve formě nanotrubičky či může být navrstven do grafitu. Schéma forem uhlíku je znázorněno na obrázku 15.

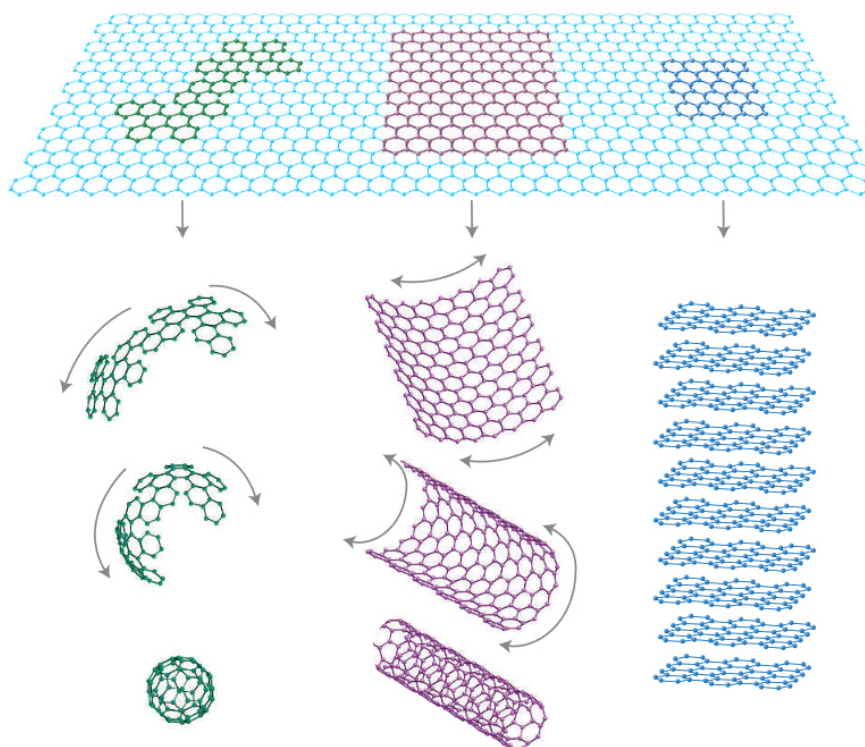
Grafen je složen z jedné atomové roviny uspořádané do šestiúhelníků, do jisté míry může tato struktura připomínat včelí plástev. Tato struktura je dostatečně izolována od svého prostředí, aby byla považována za samostatnou rovinu.

Výrobu jednovrstvého grafenu můžeme umožnit dvěma způsoby. Mikromechanickým štěpením silně vrstveného materiálu např. grafitu na jednotlivé atomové roviny. Místo ručního štěpení grafitu je možné použít ultrazvukového štěpení, které usnadňuje vytvoření stabilnějších grafenových krystalitů, které se dále mohou zpracovávat při výrobě polykrystalických filmů či kompozitních materiálů. Druhou možností výroby je chemická depozice par při vysokých teplotách kdy materiál narůstá na povrchu jednotlivých krystalů kovů.

Jelikož se elektrony v grafenu pohybují rychlostí srovnatelnou s rychlostí světla, rozhodně stojí za zmínku jeho výborná tepelná (až 5000 W/mK) a elektrická vodivost. I přesto, že je grafen lehký a tenký, vykazuje velmi vysokou pevnost a unikátní tuhost. Rovněž dobře propouští světlo, neboť absorbuje velice nízké procento dopadajícího záření. Hodnota Youngova modulu pružnosti v tahu dosahuje až hodnoty 1 TPa. [32, 33]

Nejběžnější použití pro grafen je pravděpodobně v kompozitních materiálech. Dalším rozvíjejícím odvětvím je použití grafenového prášku v elektrických bateriích. Velký objemový povrch a vysoká vodivost, kterou poskytuje grafenový prášek vede ke zlepšení účinnosti baterií a oproti použití uhlíkových nanotrubiček má výhodu v nižší ceně výroby.

Dále se aplikuje pro tepelně a elektricky vodivé zesílené kompozity, sensory, průsvitné elektrody pro displeje a solární články. [34]

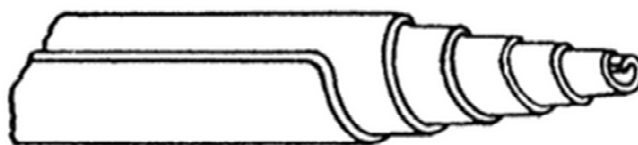


Obrázek 15: Znázornění 2D struktury vrstvy grafenu, v prvním případě je grafen sbalený ve formě fullerenu, v druhém případě je ve formě nanotrubičky a v třetím případě je navrstven ve formě grafitu. [34]

3.4.4 Grafitové whiskery

Jedná se o monokrystaly s téměř dokonalým uspořádáním struktury s průměrem 2-9 mikrometrů a délkou několik milimetrů. Grafitové whiskery mají velmi vysokou pevnost v tahu, která dosahuje až 20 GPa, proto slouží především ke zpevnování látek. Hodnota modulu pružnosti se pohybuje mezi 700–1000 GPa. Většina whiskerů bývá se tvaru srolovaného plátku grafitové vrstvy a dají se několikrát ohnout, aniž by došlo k přerušení a lomu (viz obr. 16).

Výroba probíhá pyrolýzou uhlíkové plynné fáze, nicméně příprava je poměrně těžká a nákladná. Aplikují se hlavně pro vojenské účely, nejčastěji do kompozitních materiálů. Díky vyššímu počtu nosných vazeb se využívají jako nosiče katalyzátorů. [4, 19, 35]



Obrázek 16: Grafitový whisker ve tvaru srolovaného grafitového plátku [19]

3.5 Pyrolytický grafit

Pyrolytický grafit je vysoce anizotropním materiálem. Mechanické a fyzikální vlastnosti úzce souvisí s vytvořenou strukturou během výroby a s určitou přesností lze vyrobit materiál s požadovanými požadavky.

Pyrolytický grafit je jediný materiál na bázi uhlíku, který můžeme vyrobit v poměrně tlustém povlaku na podkladu z uhlíkatých vláken tak, že i po odstranění podložky je schopen existovat samostatně. Pokud je tento materiál nanášen na povrch materiálu, vytvoří se kompozit, který umožňuje odolávat nepříznivým vlivům a pozitivně modifikuje vlastnosti základního materiálu. [1, 36]

3.5.1 Výroba metodou CVD

Většina doposud vyrobeného pyrolytického grafitu byla vyrobena tzv. pyrolýzou (termická dekompozice uhlovodíkových plynů). Pokud požadujeme vyrobit povlak o specifických vlastnostech, je nutné přizpůsobit parametry depozice (teplota, tlak, průtok plynu), typ uhlovodíkových plynů a způsob rozkladu reakce (tepelná, laserová atd.).

Nejčastějším prekurzorem při výrobě je metan CH_4 , který bývá zpravidla pyrolyzován již při teplotě 1100 °C a vyšší, v širokém rozsahu tlaku 100 Pa (0,001 atm) do 1050 Pa (1 atm). Reakci ve zjednodušené formě lze popsat následující rovnicí:



Dalšími běžně používanými prekurzory jsou ethan (C_2H_6) a acetylen (C_2H_2). Pokud je acetylen dekomponován za přítomnosti Ni katalyzátoru, lze ho rozkládat i za nižších teplot (300–750 °C) a tlaku 1 atm. Rozklad propylenu (C_3H_6) je umožněn mezi teplotami 1000–1400 °C při nízkém tlaku (13 kPa). Ředícími plyny bývají použity nejčastěji dusík, vodík či argon.

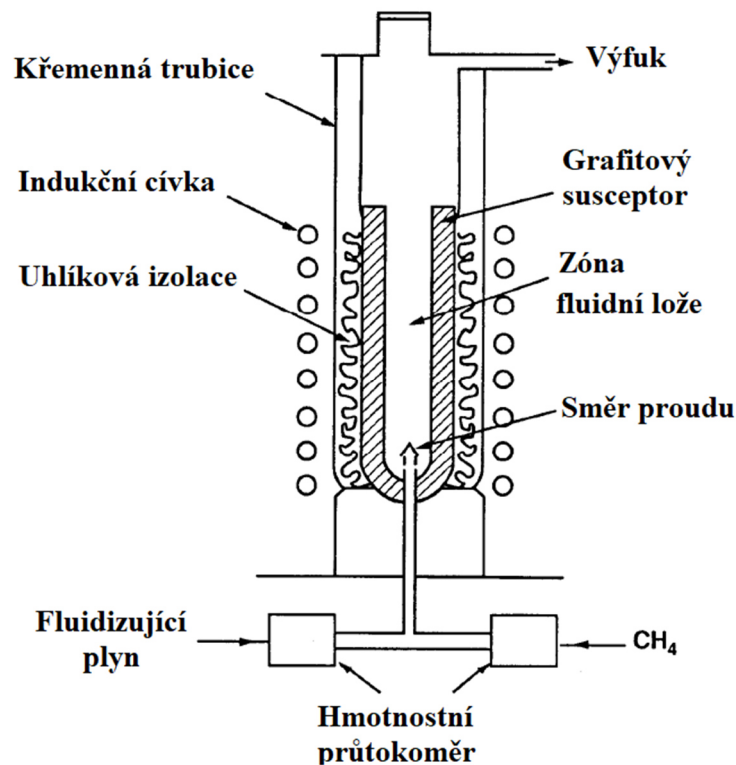
Mezi teplotami 1000–1850 °C vzniká pyrolytický uhlík. Pokud teplotu navýšíme nad 2000 °C, mluvíme o pyrolytickém grafitu, která je charakteristický vyšším stupněm uspořádání.

Při dekompozici metanu byla zjištěna přítomnost vedlejších produktů jako např. acetylen, ethylen, benzen, naftalen a sloučenin obsahující polyaromatické uhlovodíky. Často jsou tyto látky možné pozorovat ve formě sazí nebo dehtového plynu naneseném na stěnách výrobního zařízení. Obecně platí tato následující zjednodušená posloupnost depozice: Metan → Benzen → Polyaromatické uhlovodíky → Pyrolytický uhlík

Další speciální metoda CVD (Chemical Vapor Deposition) ve fluidní vrstvě slouží pro obalení částic jaderného paliva (např. karbidu uranu) či k biomedicínským účelům k výrobě srdečních chlopní. Fluidizačním plynem bývá nejčastěji použit metan a helium. Je třeba vzít v úvahu mnoho faktorů při výrobě, mezi hlavní faktory je hustota a velikost částic, které mají být potaženy a také viskozita použitého plynu.

Toto zařízení kombinuje technologii reaktoru s fluidním ložem s technikami chemického nanášení par, aby se vytvořil chemický povlak vázaný na substrát. Na začátku je do reaktoru vloženo regulovatelné množství částic, na které chceme nanést vrstvu. Fluidizační plyn je vhodně vstříkáván do vnitřního reaktoru. Při vhodné teplotě dochází k dekompozici a částice se začínají obalovat do tenké grafitové vrstvy. Výhoda vertikálního ohřevu je zejména ve snížení tepelných ztrát a ušetření energie. Pyrolytický uhlík je zde získáván z metanu při teplotě

1800 °C a přispěje obvykle k vytvoření izotropní struktury. Celý proces je řízen pomocí senzorů teploty a tlaku a průběžná data jsou neustále posílána do řídicí jednotky. Schéma výrobního zařízení je uvedeno na obrázku číslo 17.

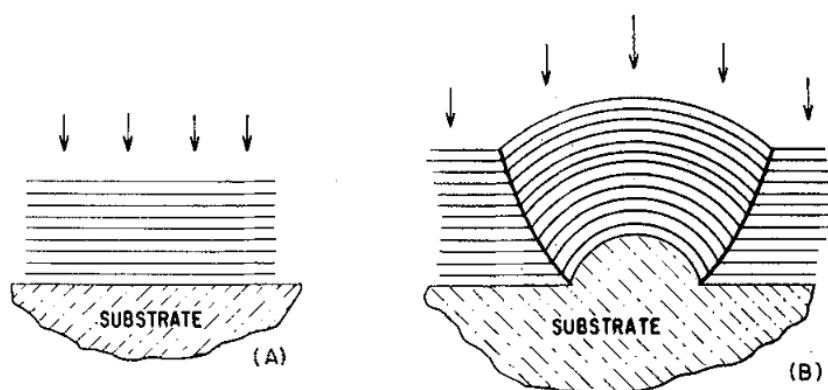


Obrázek 17: Schéma CVD reaktoru s fluidním ložem pro depozici pyrolytického uhlíku [3]

Další technikou pro depozici pyrolytického uhlíku je použití plazmové CVD, kde se uplatňuje argon s metanem či propylenem. Při reakci aktivované plasmou může být teplota substrátu podstatně nižší než u tepelných CVD. To umožňuje povlakování tepelně citlivých materiálů a uplatňuje se především pro depozice tenkých diamantových vrstev. [1, 2, 3, 37, 38]

3.5.2 Struktura

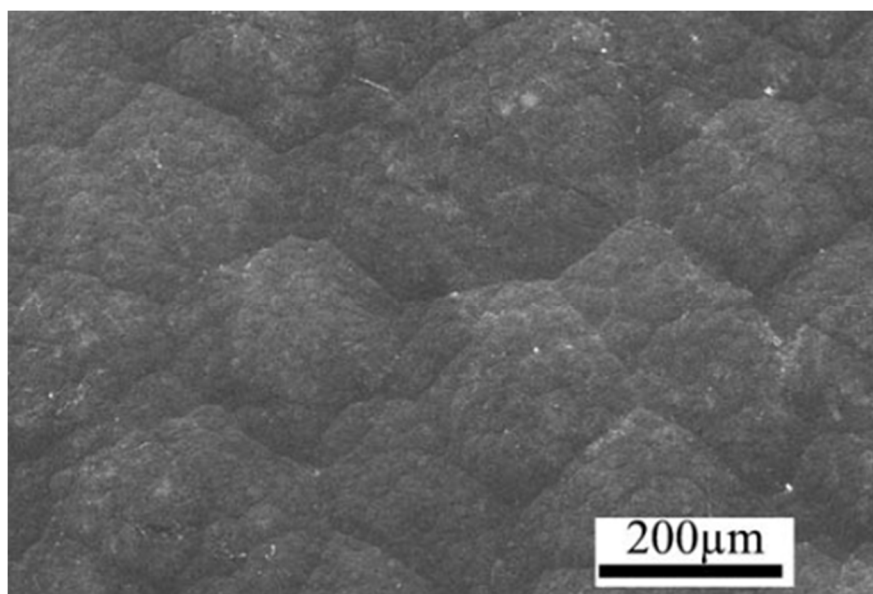
Získaný kompozit je složen z grafitických vrstev a jejich orientace je v rovnoběžném směru k povrchu depozice. Povrch substrátu, na který se nanáší vrstva uhlíku má podstatný vliv k vytvoření dané struktury. Nejrovnoměrnější struktura je dosažena depozicí na hladký povrch, která je znázorněna na obrázku 18 (a). Pokud existuje vypouklá povrchová nerovnost, můžeme pozorovat zdeformovanou strukturu (viz obr. 18 (b)). [3]



Obrázek 18: Růst depositu pyrolytického uhlíku. (a) Hladký povrch. (b) Přítomnost poruchy substrátu. [37]

Výsledná struktura je turbostratická a jsou v ní přítomny mnohé nedokonalosti a strukturální poruchy. Obrázek 19 zachycuje vzhled povrchu pyrolytického uhlíku pod SEM mikroskopem.

Struktura je také ovlivněna tloušťkou vrstvy (filmu), na který je nanášen deposit. Bylo zjištěno, že velikost krystalitů roste s tloušťkou vrstvy a sloupcovitá struktura se stává více výraznější a viditelnější. [1, 3]



Obrázek 19: Textura pyrolytického uhlíku pod SEM mikroskopem [41]

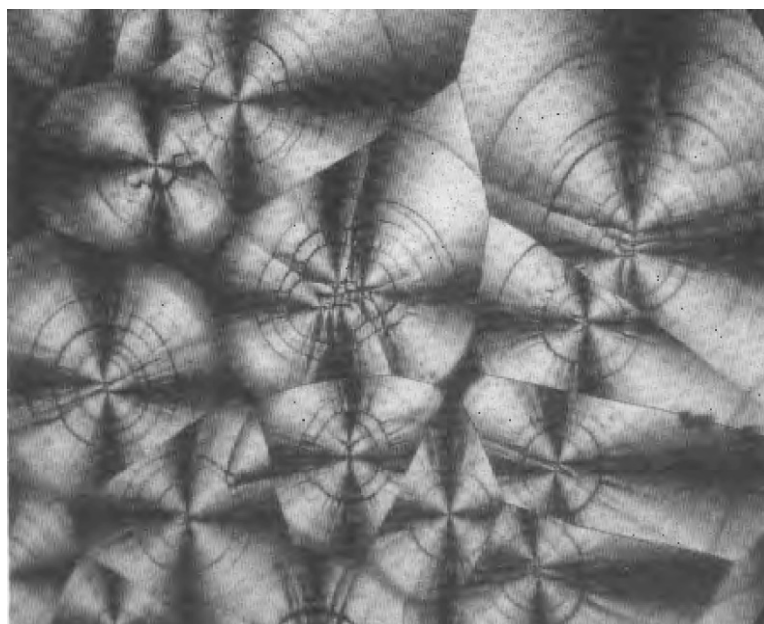
Při nižším depozičním tlaku je získáván rovnoměrnější a kvalitnější pyrolytický uhlík. Takto vzniklý deposit za nízkého tlaku má tendenci k izotropnímu chování. Aby nedocházelo k nekontrolovatelnému srážení par při vyšším tlaku depozice, je nutné zředit reagující plyn s nereagujícím plynem např. argonem.

Při depozici může být struktura pyrolytického grafitu nejčastěji ovlivněna v závislosti na teplotě, tlaku a složení vstupních plynů. Vyšší poměr C/H (1/4) preferuje laminární depozici, kdežto nižší poměr C/H (1/14) upřednostňuje izotropní depozici.

Lze konstatovat, že z hlediska teploty je získáván laminární nebo sloupcovitý deposit již při nižších teplotách, naopak izotropní uhlík při teplotách vyšších (>1400 °C). Fyzikální vlastnosti jsou velice obdobné pro laminární i sloupcovitou strukturu. [3]

Laminární struktura

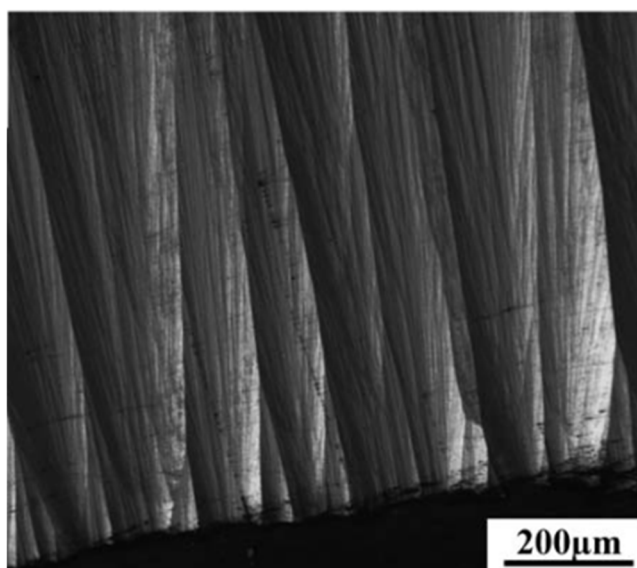
Tato struktura se skládá z více či méně paralelních vrstev či soustředných slupek (zejména pokud jsou deponovány na vlákně). Tento typ mikrostruktury je vyroben fluidní metodou a je zobrazen na obrázku 20.



Obrázek 20: Laminární mikrostruktura pyrolytického uhlíku [40]

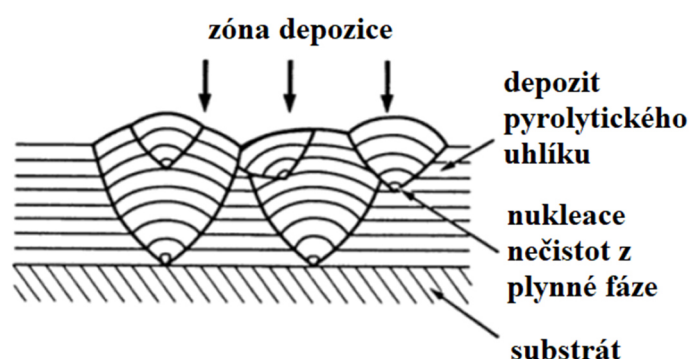
Sloupcovitá struktura

V tomto případě je hladkost podkladu velmi kritickým faktorem. Krystality se tvoří kolmo k podložce a v případě dokonalého povrchu tvoří ideální kužely (viz. obr. 21). Jestliže vznikají veškeré sloupce přímo na substrátu, označujeme ji jako sloupcovitou strukturu s jednoduchou nukleací. Pokud se nově vznikající krystality tvoří na sekundárních zárodcích, hovoříme o sloupcovité struktuře s průběžnou nukleací.



Obrázek 21: Mikrostruktura průřezu sloupcovité struktury v polarizovaném světle [39]

Na obrázku 22 je zachycena sloupcovitá struktura s vyšším počtem nukleačních center, které vznikají ze sazí z důvodu špatné regulace tlaku a dávkování plynu. Příliš mohutná sloupcovitá struktura není žádoucí, neboť dochází k růstovým poruchám a nečistoty difundují podél hranic krystalitů.



Obrázek 22: Tvorba sloupcovité struktury v zárodcích nečistot vzniklých z plynné fáze [41]

Třetím typem je struktura izotropní. Skládá se z velmi jemných zrn bez pozorovatelné orientace. Získává se při dekompozici ve fluidním loži při vysoké teplotě, nízkém tlaku a nízkém poměru C/H. S přibývajícím koncentrací metanu můžeme očekávat vyšší velikost krystalitů i vyšší hustotu výsledného depozitu. [1, 3]

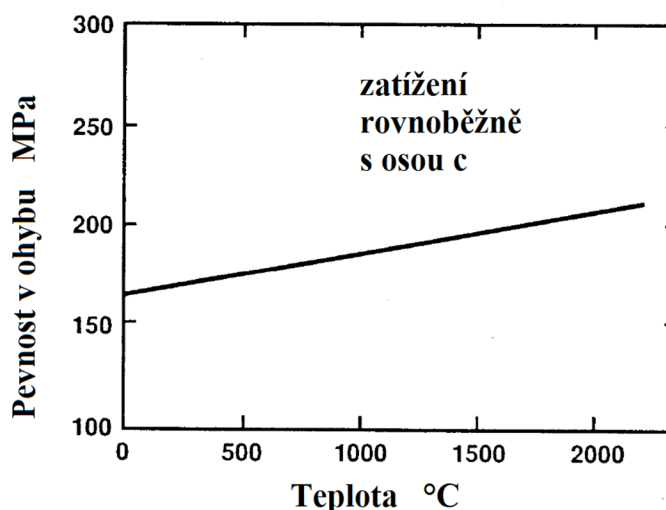
3.5.3 Vlastnosti

Mechanické vlastnosti

Pyrolytický uhlík je tuhý, lineárně elastický materiál. Nevykazuje téměř žádnou plastickou deformaci. Tyto materiály jsou odolné vůči oxidaci, rychlost oxidace je až do 700 °C pozvolná.

Sloupcovitý i laminární uhlík se vzájemně podobají v mechanických vlastnostech krystalickému grafitu. Tyto struktury bývají rovněž vysoce anizotropní. [3, 42]

Jednou z nejzajímavějších testovaných mechanických vlastností je pevnost v tahu v rovnoběžném směru. Oproti většině materiálů, které ztrácejí pevnost se zvyšujícími zkušebními teplotami, pyrolytický uhlík až do teploty 2750 °C navyšuje hodnoty pevnost v tahu, posléze následně pevnost strmě klesá. Závislost pevnosti v ohybu na teplotě pyrolytického grafitu můžeme vidět na obrázku 23. Při vysokých teplotách dochází ke změnám v mikrostruktuře, v pořadí vrstev a jejich vzájemné orientaci. [36]



Obrázek 23: Pevnost v ohybu pyrolytického grafitu v závislosti na teplotě [3]

Hodnota Youngova modulu pružnosti v tahu se pohybuje v rozptylu hodnot 28–31 GPa. Tato hodnota je velice obdobná reálné kosti a ve spojení s velmi výbornou odolností proti opotřebení a biokompatibilitě se grafit hojně využívá pro náhrady kloubů. [2, 40]

Hustota

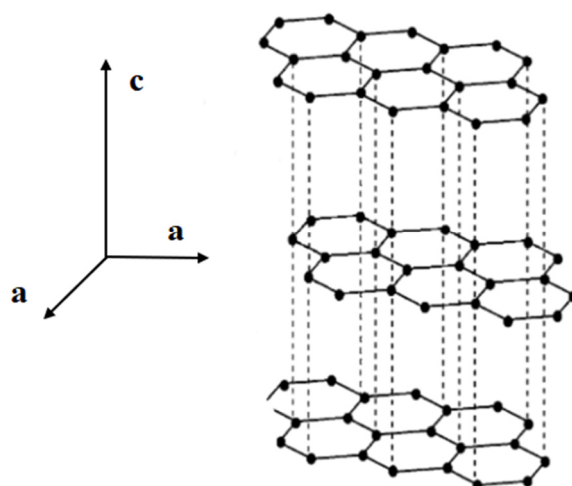
Hustota pyrolytického uhlíku je ovlivněna tlakem při procesu depozice. Obecně lze říci, že s rostoucím tlakem roste i hustota, která se pohybuje mezi hodnotami 2,10–2,24 g/cm³. Při teplotě 1600 °C je zhotoven povlak pyrolytického uhlíku o minimální hmotnosti, maximum odpovídá struktuře pyrolytického grafitu. [2, 3, 39]

Tvrдость a otěruvzdornost

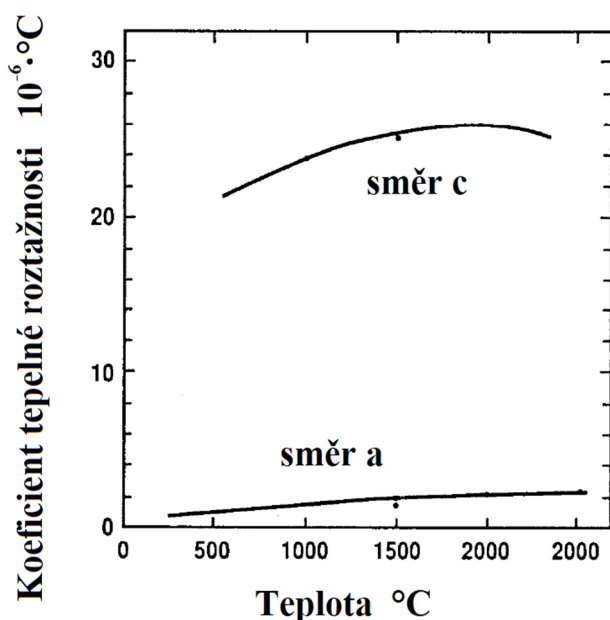
Oproti laminární a sloupcovité struktuře ztrácí izotropní pyrolytický grafit mezirovinnou kluznost. Jeho struktura je náhodně orientována a dosahuje vyšší tvrdosti a odolnosti proti opotřebení. [3]

Tepelná roztažnost

Značná anizotropie se vyskytuje i v tepelné roztažnosti. Ve směru aa (viz obr. 24) je roztažnost grafitu ještě nižší než u většiny materiálů. Ve směru c je tato hodnota řádově vyšší ($12\text{--}25 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) mezi teplotami 0 až 100 °C (viz obr. 25). Výše zmíněná anizotropie má značný vliv na deformaci vrstev a vede ke strukturním poruchám a praskání vrstev. [3, 19]



Obrázek 24: Rozložení směrů v uspořádání struktury pyrolytického grafitu



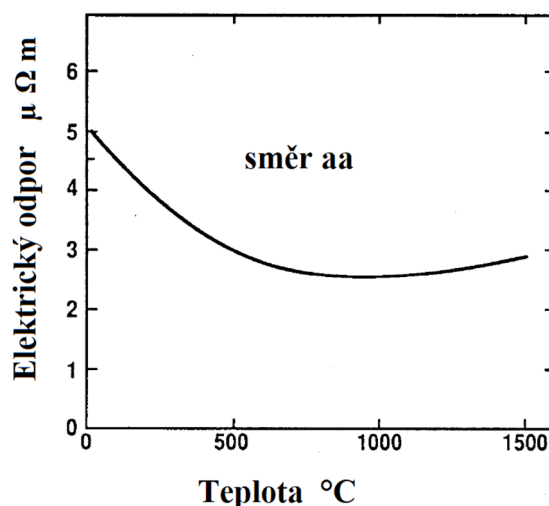
Obrázek 25: Koefficient tepelné roztažnosti pyrolytického grafitu jako funkce teploty [3]

Tepelná vodivost

Pyrolytický grafit má velice rozdílné chování, co se týče tepelné vodivosti λ . Ve směru aa se chová jako vodič a dosahuje hodnot 190–390 W/mK (při 25 °C), což se podobá hodnotám tepelné vodivosti mědi (385 W/mK). V opačném směru c se chová grafit jako dobrý tepelný izolant a svou hodnotou 1–3 W/mK (25 °C) se blíží plastům. [40]

Elektrická vodivost

Obdobně jako při tepelné vodivosti je pyrolytický grafit ve směru c považován za izolant. Byly naměřeny hodnoty měrného elektrického odporu ρ_0 až 1000–3000 $\mu\Omega\text{m}$. Ve směru aa se chová jako vodič. Schéma závislosti elektrického odporu v závislosti na teplotě je uvedeno na obrázku 26. [3]



Obrázek 26: Elektrický odpor v závislosti na teplotě [3]

Propustnost pro plyny

Izotropní pyrolytický uhlík poskytuje materiálu vyšší nepropustnost pro plyny než vrstva laminární nebo sloupcovité struktury. Hodnota propustnosti izotropního pyrolytického uhlíku se pohybuje v rozmezí hodnot 10^{-6} – 10^{-15} $\text{cm}^2 \cdot \text{s}$. Pro struktury pyrolytického grafitu odpovídá hodnotou 10^{-2} – 10 $\text{cm}^2 \cdot \text{s}$. [3]

3.5.4 Použití

Dlouhodobé zkušenosti s pyrografitem v srdečních chlopních a ortopedických aplikacích ukázaly, že až na několik výjimek je grafit jediným vhodným substrátem pro výrobu zdravotnických prostředků, zejména díky vynikající biologické kompatibilitě a výjimečným tribologickým vlastnostem.

Pyrolytický uhlík pro biomedicínské aplikace může být nanášen na jen velmi málo materiálů, protože koeficient tepelné roztažnosti povlaku a substrátu musí být podobný.

Protože k depozici dochází při vysoké teplotě, pokud je koeficient tepelné roztažnosti substrátu příliš odlišný od pyrolytického uhlíku, návrat k pokojové teplotě po nanesení vytvoří rozdíly v rozměrech substrátu a povlaku. Tyto rozměrové interference mohou vytvářet napětí, která zhorší přilnavost a povlak může spontánně prasknout nebo se odloupnout ze substrátu.

Tyto typy tenkých turbostratických ložisek našly uplatnění v kardiovaskulárních systémech, v oblasti chirurgie, primárně v aplikacích srdeční chlopně.

Současné aplikace jsou zásadně omezeny na protézy skromné velikosti (viz obr. 27), větší komponenty jsou omezeny výrobou a jejich příprava je obtížná a drahá.

Přesto se hledají technická řešení, díky nimž bude pyrolytický grafit obecně přístupnější pro širokou veřejnost pro kostní aplikace. [43]



Obrázek 27: Umělý implantát záprstní kůstky s povlakem pyrolytického grafitu [43]

Další aplikace pyrolytického grafitu se osvědčily pro vysokoteplotní kontejnery a další speciální kelímky pro tavení slitin s ochrannou vrstvou pyrolytického grafitu na uhlíkové podložce (viz obr. 28).



Obrázek 28: Žárovzdorný kelímek pro tavení slitin s ochrannou vrstvou pyrolytického grafitu [44]

Další oblastí, kde je možno aplikovat pyrouhlík, je při výrobě spojek a těsnění za vysoké teploty, převážně díky jeho mazacím schopnostem i v korozivním prostředí.

Vyrábí se také pro aplikace při výrobě polovodičových součástek a jako povlak pro optické kabely.

Vzhledem k pevnosti a tvrdosti se izotropní pyrolytický uhlík hojně využívá jako materiál pro raketové trysky a čelní krycí kužely. Jeho předností je schopnost odolávat mechanické erozi, která je hlavní mechanickým porušením nad teplotou 3200 °C.

Díky jeho nepropustnosti a žáruvzdornému charakteru nachází uplatnění pro opouzdření oxidů a karbidů uranu nebo thoria pro vysokoteplotní jaderné reaktory (viz obr. 29). [3, 4]



Obrázek 29: Opouzdřený oxid uranu ve vícevrstevném povlaku (pyrouhlík, silikon, pyrouhlík) [43]

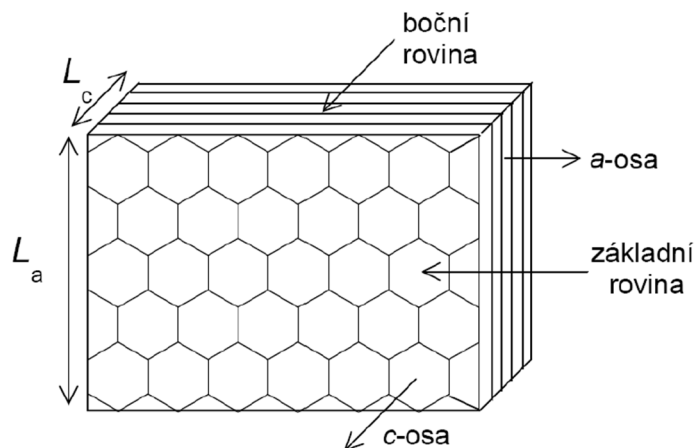
3.5.5 Vysoce orientovaný pyrolytický grafit HOPG

Vysoce orientovaný pyrolytický grafit byl prostudován mnohými odborníky, a to primárně díky jeho dobře definované povrchové struktuře, kvůli které se hodí jako materiál pro elektrody ve srovnání s běžně používanými materiály (např. skelný uhlík). Povaha a hustota povrchových defektů závisí na typu HOPG a na jeho přípravě. Toto množství defektů lze snížit, ale nikdy nedojde k úplnému odstranění. [45,46]

Pokud je sloupcovitá či laminární struktura pyrolytického uhlíku podrobena teplotnímu namáhání okolo 2500 °C, dochází ke zmenšování a zanikání poruch struktury jako např. vakancí, dislokací či poruchy kladu vrstev a celkově se struktura začíná přeuspořádávat. Pokud teplotu navýšíme na 2700 °C a zatížíme pyrouhlík tlakem několika atmosfér, dojde ke snížení vnitřního pnutí a nastane zřetelné uspořádání struktury. Vytvoří se nově materiál, který známe pod pojmem vysoce orientovaný pyrolytický grafit a získá charakter polokovu. Svými vlastnostmi se velmi podobá monokrystalu, ale zůstává polykrystalický s nízkým nakloněním krystalitů, kdy úhel vzájemných c os krystalitů nepřekročí 1°. [3]

HOPG je zvláštní druh grafitu, tvořený hexagonální strukturou, ve které jsou atomy uhlíku uspořádány v sp^2 hybridizaci (viz obr. 30). Základní rovina je kolmá k c-ose a má hexagonální uspořádání. Výrazné rozdíly mezi základní a boční rovinou se vyskytují v

chemických, fyzikálních a elektrochemických vlastnostech. Tyto odlišnosti jsou způsobeny poruchami v základní rovině. Povrch hladké základní roviny je zcela odlišný od boční, která je zhrublá a zdrsněná.



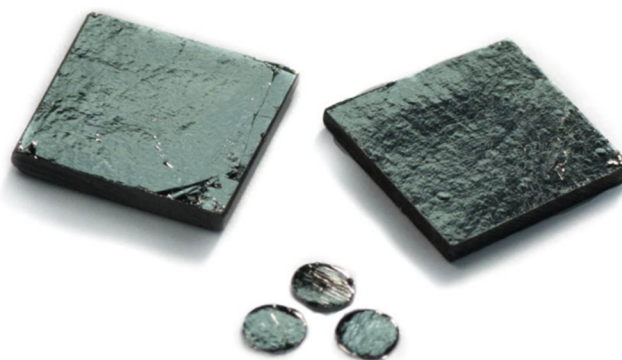
Obrázek 30: Schéma struktury vysoce orientovaného pyrolytického grafitu (L_a znázorňuje délku roviny podél a-osy, L_c podél c-roviny) [46]

Jak už bylo výše psáno, tento typ uhlíku je anizotropního charakteru. Vodivostní charakter polokovu nabývá podél c-osy a díky Van der Waalovým silám drží pohromadě. Ve směru a-osy nabývá HOPG kovovou vodivost a díky σ vazbám mezi atomy uhlíku nabývá značné tuhosti.

Také se základní rovina vyznačuje nižší kapacitací i nižší rychlostí přenosu elektronů. Na defektních místech dochází přednostně ke adsorbci látek a tyto vady zvyšují hodnoty kapacity a rychlosti kinetiky proudících elektronů.

Vzorky HOPG jsou vrstvené polykrystaly a štěpí se velmi podobně jako slída (viz obr. 31).

Proces štěpení vrstev můžeme provést obvyklým způsobem pomocí lepící pásky. Lehkým přitlačením na rovnou plochu a následným opatrným stáhnutím docílíme odloupení tenké vrstvy HOPG.



Obrázek 31: Vzorky vysoce orientovaného pyrolytického grafitu [47]

Vysoce orientovaný pyrolytický grafit se hojně využívá pro sledování katalytických reakcí vodíku na platinových nanočásticích a pro účinky elektrochemických vlastností záporných elektrod v bateriích z lithia.

Díky kovalentním vazbám a adsorpci molekul se stává vhodným substrátem pro tvorbu chemických modifikovaných elektrod. Uplatnění nachází také ve zjišťování morfologie a vodivosti vrstev deponovaných na povrchu. [46]

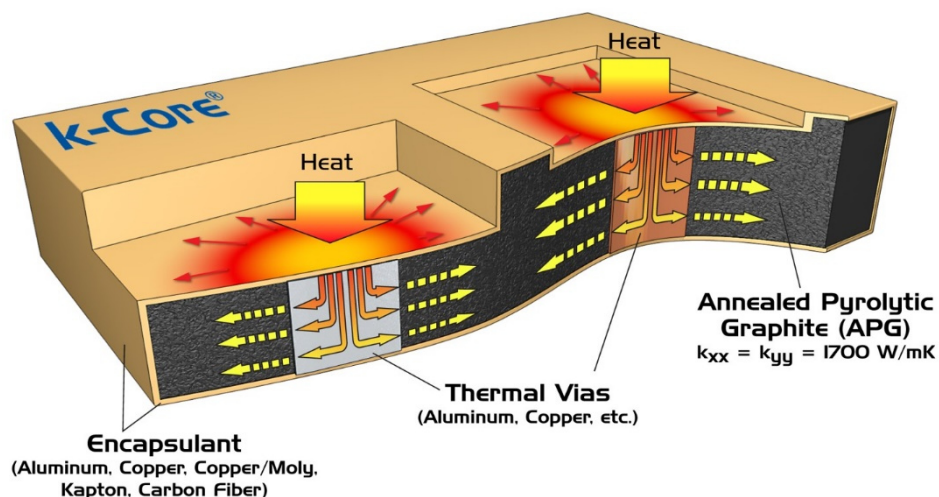
3.5.6 Žíhaný pyrolytický grafit APG

Za nejdostupnější tepelně vodivé materiály jsou v dnešní době považovány pyrolytický grafit a tepelně žíhaný pyrolytický grafit (Annealed Pyrolytic Graphite – APG). APG je pyrolytický grafit zpracovaný při velmi vysoké teplotě, mezi 3000-3600 °C. Hodnota tepelné vodivosti závisí na teplotním rozsahu, přičemž vrchol tepelné vodivosti dosahuje při teplotě 120 K (-153 °C) $3500 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$. Tepelná vodivost klesá téměř lineárně s rostoucí teplotou.

V teplotním rozmezí 0 do 200 °C se APG aplikuje pro chlazení elektronických spotřebičů, neboť při této teplotě je tepelná vodivost velmi podobná diamantu.

V nedávné době byl představen nový kompozitní materiál k-Core tvořený jádrem z grafitu APG (viz obr. 32). Z důvodu velké křehkosti APG je jádro obaleno plátkou kovů, nejčastěji mědi či hliníku. Primární rozdíl mezi metodami syntézy HOPG a APG je v tom, že proces žíhání APG nevyžaduje použití indukovaného napětí, což vede k dostupnějšímu a praktičtějšímu hromadnému materiálu pro výrobní použití.

Kompozity na bázi hliníku a APG se využívají pro aeronautiku a letectví pro přenos tepla v elektronice letadel a kosmických lodích. Chladiče na bázi mědi a APG se aplikují pro vědecké kamery a také pro detektory za kryogenních teplot. [48]



Obrázek 32: Schéma materiálu k-Core, který se skládá z APG zapouzdřeného v měděných či hliníkových deskách s tepelnými průduchy [49]

4 Experimentální část – Dilatometrie

Tato část je věnována experimentálnímu stanovení teplotní roztažnosti vzorků expandovaného lisovaného grafitu. Nejprve je objasněn pojem teplotní roztažnost, dále je proveden popis metody dilatometrie a měřicího vybavení. Závěrem jsou naměřená data vynesena do grafů a je formulována závislost hustoty vzorku na jeho prodloužení.

4.1 Teplotní roztažnost

Při rostoucí teplotě dochází v pevném tělese ke zvýšení amplitudy kmitů jeho částic a prodlužují se jejich střední vzájemné vzdálenosti v krystalové mřížce. Dochází tedy ke zvětšování objemu a těleso se roztahuje ve všech směrech. V tělese, kde převládá jeden rozměr (např. tyč) zavádíme délkovou roztažnost. Tato roztažnost závisí na součiniteli délkové roztažnosti α , jehož hodnota je ovlivněna druhem látky, dále závisí na počáteční délce a na zvyšující se teplotě.

Zvětšení délky Δl je dáno součinem součinitele roztažnosti α , původní délky l_0 a zvýšení teploty ΔT :

$$\Delta l = \alpha \cdot l_0 \cdot \Delta T$$

Výsledná délka tělesa pak bude:

$$l_T = l_0 + \Delta l = l_0 \cdot (1 + \alpha \cdot \Delta T)$$

Jak vyplývá z uvedené rovnice,

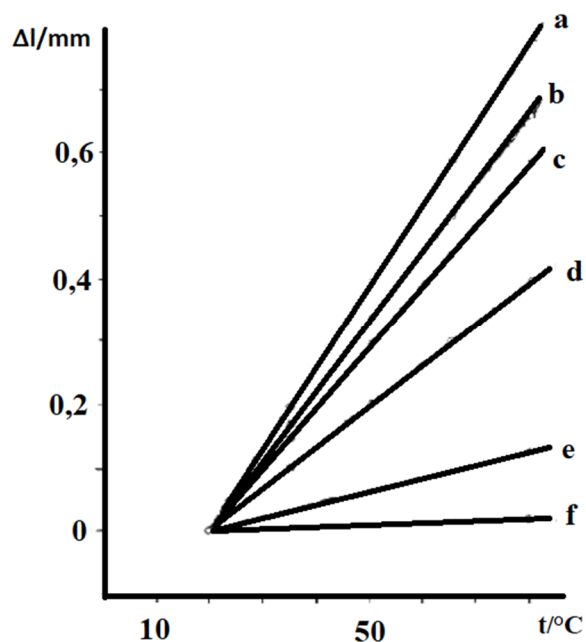
$$\alpha = \frac{\Delta l}{l_0} \cdot \Delta T \quad (\text{K}^{-1})$$

Součinitel teplotní roztažnosti dané látky je ve skutečnosti na teplotě závislý, nicméně k běžnému použití stačí aplikovat jeho střední hodnotu v příslušném oboru teplot.

Tabulka přibližuje konkrétní hodnoty součinitele teplotní délkové roztažnosti některých materiálů, na obrázku 33 můžeme vidět závislost relativního prodloužení na teplotě těchto materiálů.

Tab.1: Součinitele délkové roztažnosti materiálů při teplotě 20 °C [51]

Materiál	α [10^{-5} K^{-1}]
Hliník	2,20
Mosaz	1,80
Měď	1,60
Ocel	1,10
Sklo Duran	0,32
Křemičité sklo	0,05



Obrázek 33: Grafické znázornění mezi prodloužením Δl a teplotou t : a) hliník, b) mosaz, c) měď, d) ocel, e) sklo Duran, f) křemičité sklo [51]

Tato změna rozměrů bývá téměř vždy vratná, nesmí ovšem dojít k nevratným fázovým přeměnám. S rostoucí teplotou roste délka rozměrů, ale také objem, který se projeví snížením hustoty materiálu.

Znalost teplotní roztažnosti je velice důležitá při navrhování finálních výrobků a je jednou ze základních tepelně-materiálových charakteristik. [50, 51]

4.2 Dilatometrie

Dilatometrie je termoanalytická experimentální metoda používaná ke studiu fázových přechodů a délkových změn zkoumaného vzorku v důsledku fyzikálních nebo chemických procesů. Tato technika vychází z tepelné roztažnosti materiálů, která je definována jeho délkovým a objemovým koeficientem teplotní roztažnosti.

Tato metoda měření nachází uplatnění v mnoha oborech, od klasické metalurgie, strojírenství, až po výzkumné a vývojová centra. Díky dilatometrii jsme schopni určit lineární teplotní roztažnost, koeficient teplotní roztažnosti, expanzivitu, slinovací teplotu, objemovou roztažnost, změnu hustoty, stanovení přechodové teploty skla, fázové transformace a kinetické studie.

Modernější typy dilatometrů jsou ovládány pomocí PC a bývají kompatibilní s počítačovým systémem Windows, tudíž je možno použít i osobní počítače.

Celkový proces měření bývá prováděn v inertní atmosféře či ve vakuu, aby se odstranily a minimalizovaly nežádoucí vlivy, jako např. oxidace vzorku. [52, 53]

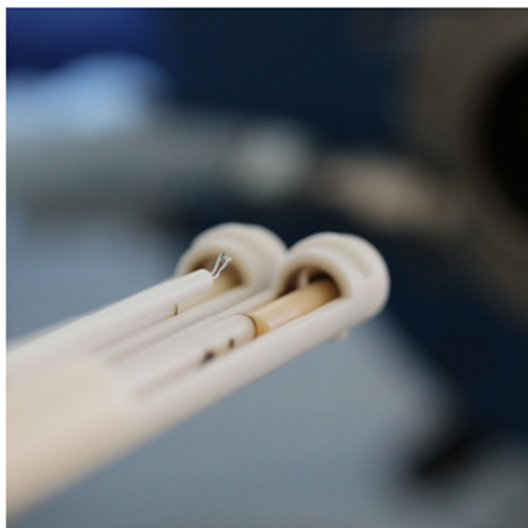
Druhy dilatometrů

Podle způsobu konstrukce a funkce lze rozdělit dilatometry na několik typů. Nejčastějšími druhy jsou dilatometry horizontální a vertikální s přítlačnou tyčí (viz obr. 34) a optický dilatometr.

Oproti horizontálnímu typu má vertikální dilatometr výhodu v téměř nulovém tření (vzorek je v kontaktu pouze mezi koncovým bodem a tlačnou tyčí), nízkých nároků na laboratorní prostor a možnosti upnout až 4 vzorky najednou.

Horizontální dilatometr je vhodný použít pro vzorky větších rozměrů díky snadné manipulaci.

Optické výzkumné dilatometry byly vyvinuty pro splnění náročných aplikací ve sklářském, keramickém a kovovém průmyslu. Jsou vybaveny kamerou s vysokým rozlišením, což umožňuje vizuální analýzu rozložení vzorku v reálném čase. Kamera pořizuje buďto snímky, nebo videosekvenci analyzovaného vzorku. Velkou výhodou této metody je, že vzorek není zatížen žádnou silou, a tak nedochází u měkkých vzorků k možnému zkreslení výsledku kontaktním tlakem. Výsledná přesnost měření se liší podle jednotlivých dilatometrů, např. firma Linseis pro model L74 uvádí odchylku měření 1 mikrometr. [53]



horizontální model



vertikální model

Obrázek 34: Konstrukce horizontálního a vertikálního modelu dilatometru [53]

4.3 Metodika dilatometrie

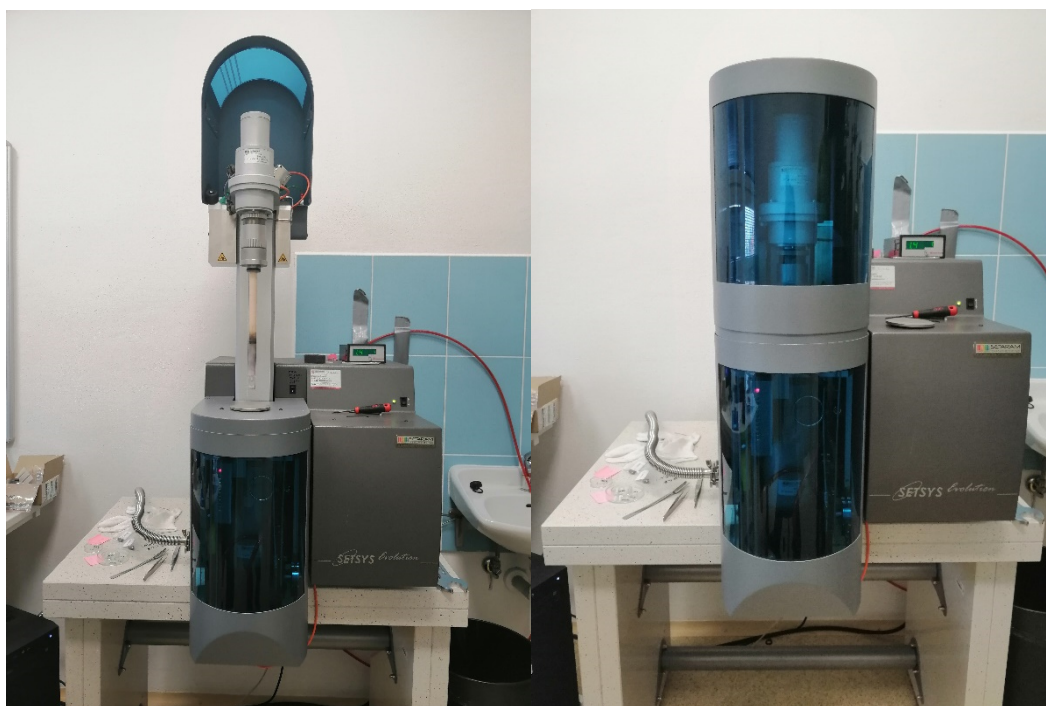
Tato kapitola je věnována popisu měřicího zařízení, které bylo využito k měření dilatometrie. Dále jsou popsány použité vzorky lisovaného expandovaného grafitu a jejich parametry jsou shrnuty v tabulce.

4.3.1 Popis přístroje a vzorků

Dilatometr SENSYS Evolution

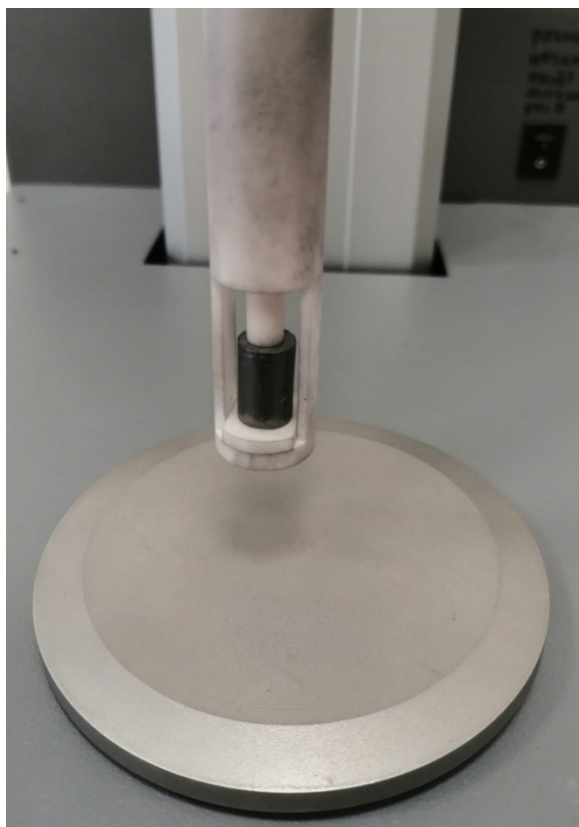
Při experimentu byl využit vysokoteplotní dilatometr SENSYS Evolution vybaven vertikální komorou, který je vhodný pro určení dilatometrických změn vzorků při rostoucí a snižující se teplotě (viz obr. 35). Lze jej použít ke stanovení koeficientu teplotní roztažnosti a

transformačních změn při změně teploty. Velká výhoda zde spočívá v relativně přesné koordinaci ochlazovací a ohřívací teploty, což umožňuje velice detailní pozorování délkových změn, a to i při velmi vysokých rychlostech ochlazování. Dilatometr je vnitřně chlazen chladicí kapalinou a aby v průběhu měření nedošlo ke zkreslení výsledků, probíhalo celé měření v inertním plynu – argonu. Vzorky byly ohřívány lineárně teplotou 3 K/min. Výstupem měření byla dilatometrická křivka a jednotlivé souřadnice teploty, času a délkových změn byly následně vyneseny do příslušných grafů.



Obrázek 35: Dilatometr SENSYS Evolution, vlevo s otevřeným krytem za účelem manipulace vzorku, vpravo s uzavřeným krytem, připraven k měření.

Na obrázku 36 můžeme vidět detailní snímek vertikální keramické přítlačné tyče, sloužící k uchopení vzorku.



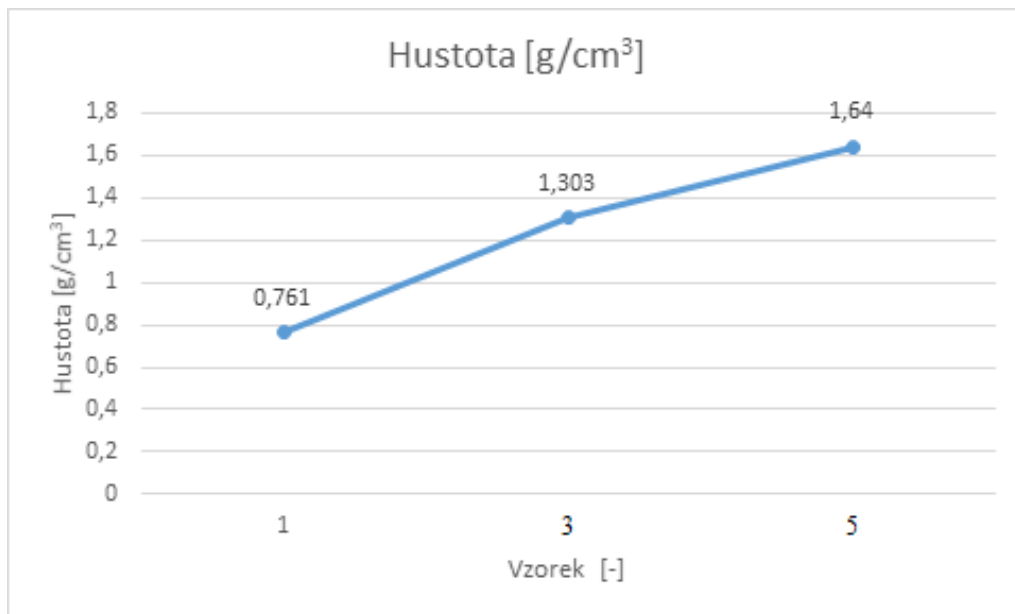
Obrázek 36: Detail přítlačné tyče z materiálu na bázi keramiky a umístěného vzorku expandovaného lisovaného grafitu mezi čely tyče

Vzorky lisovaného grafitu

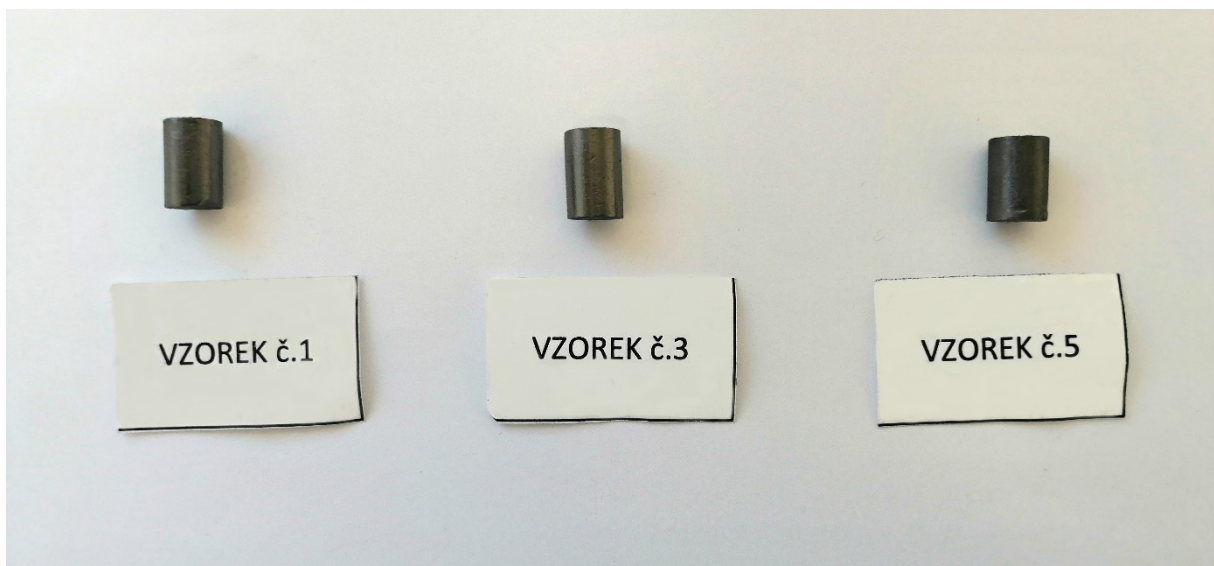
Pro experimentální účely byly vyrobeny 3 vzorky o průměru 8 mm a délce 12 mm (viz obr. 38). Vzorky byly vyrobeny z lisovaného expandovaného grafitu, odlišovaly se pouze v hustotě. V podrobné tabulce č.2 jsou hodnoty jednotlivých vzorků shrnuty. Závislost hustot jednotlivých vzorků je dále zobrazena v grafu na obrázku 37. Tento typ lisovaného expandovaného grafitu vzniká namočením vločkového grafitu v kyselině sírové a následným ohřevem zvětší svůj objem až tisíckrát. Následně dojde ke stlačení hmoty pod tlakem několika kilogramů a dojde k vytvarování vzorku ve formě válečku.

Tab.2: Shrnutí hodnot vzorků lisovaného grafitu

Číslo vzorku	Váha [g]	Objem [cm ³]	Hustota [kg/m ³]	Hustota [g/cm ³]
1	0,45649	0,599789	761,08395	0,761
3	0,83130	0,637787	1303,41266	1,303
5	0,99675	0,607761	1640,03544	1,640

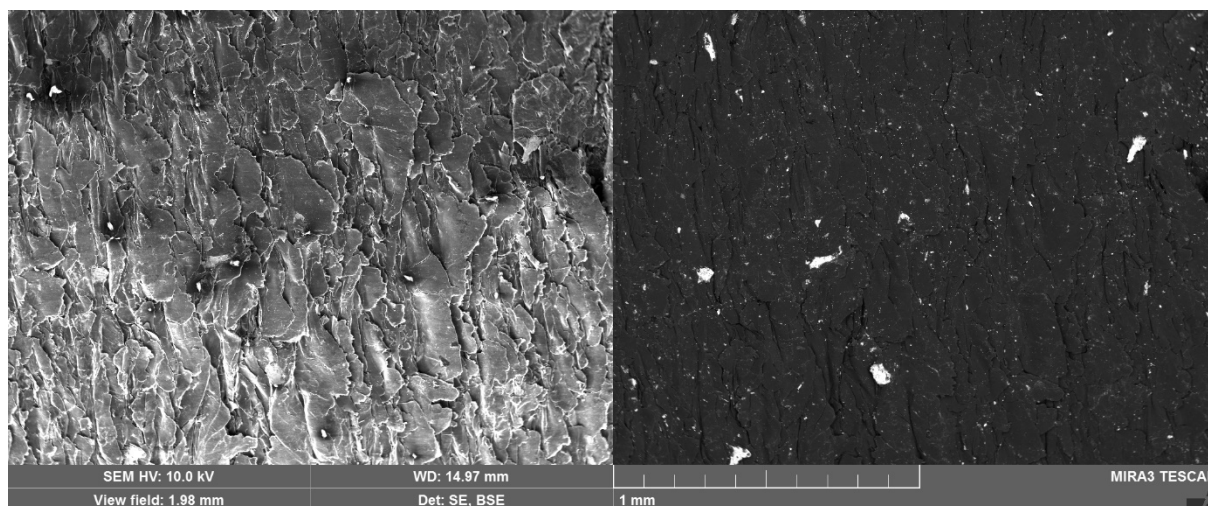


Obrázek 37: Graf závislosti hodnoty hustoty vzorku na číselném označení vzorku



Obrázek 38: Snímek 3 vzorků expandovaného grafitu, připravené pro měření dilatometrie

Na snímku 39 můžeme vidět detail vzorku expandovaného lisovaného grafitu.



Obrázek 39: Detailní snímek plochy vzorku expandovaného lisovaného grafitu, zvětšení $140 \times$ [54]

4.3.2 Postup měření

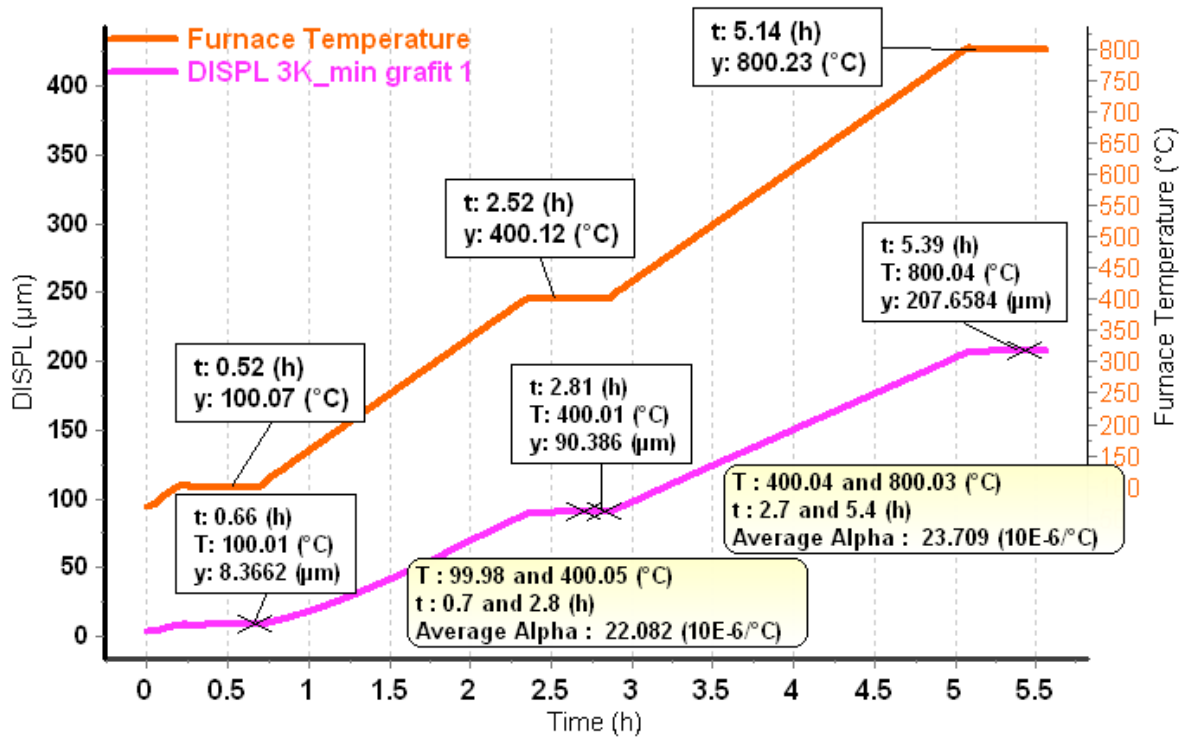
Během dilatometrického měření byl vzorek ohříván rychlostí 3 K/min a ustálil se na konečné teplotě 800 °C. Během ohřívání byly uskutečněny 3 izotermické prodlevy a to při 100, 400 a 800 °C. Ochlazování probíhalo rovněž se 3 prodlevami a celkové měření jednoho vzorku trvalo 12 hodin.

Po samotném měření byla provedena korekce výsledků kvůli tepelné roztažnosti měřícího zařízení.

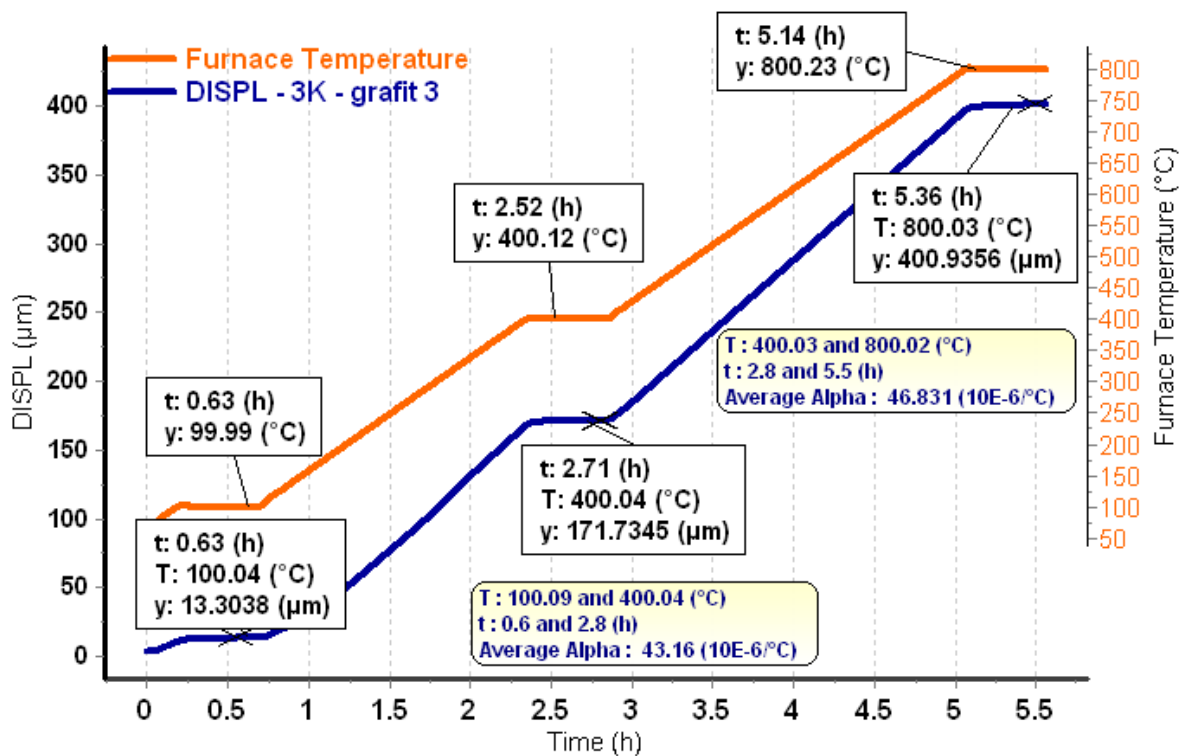
4.4 Výsledky dilatometrie

V této kapitole jsou uvedeny výsledky jednotlivých měření pro konkrétní vzorky (viz obr. 40, 41, 42). Grafy znázorňují závislost délkové teplotní roztažnosti na čase a teplotě. Dále jsou v grafech hodnoty součinitelů délkových teplotních roztažností pro vybrané konkrétní úseky.

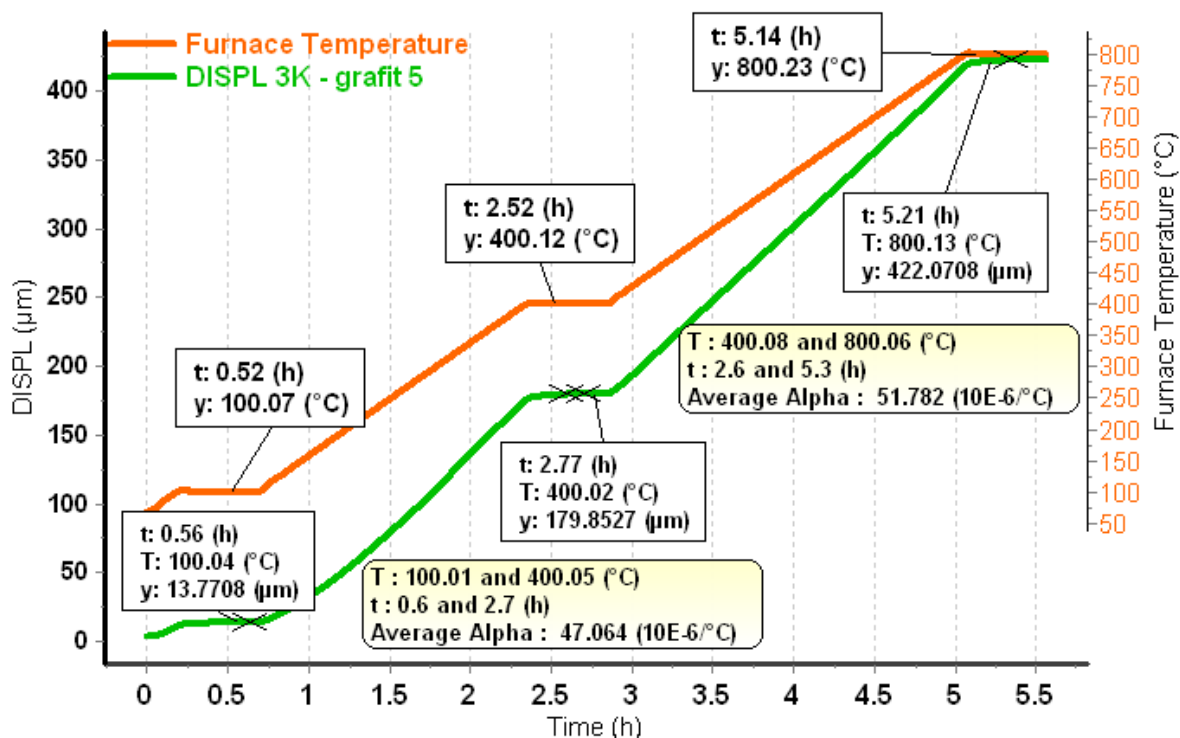
Křivka oranžové barvy nese informaci o nástupu teploty, druhá barevná křivka pak popisuje závislost délkové změny vzorku na čase.



Obrázek 40: Průběh teplotní délkové roztažnosti vzorku 1



Obrázek 41: Průběh teplotní délkové roztažnosti vzorku 3

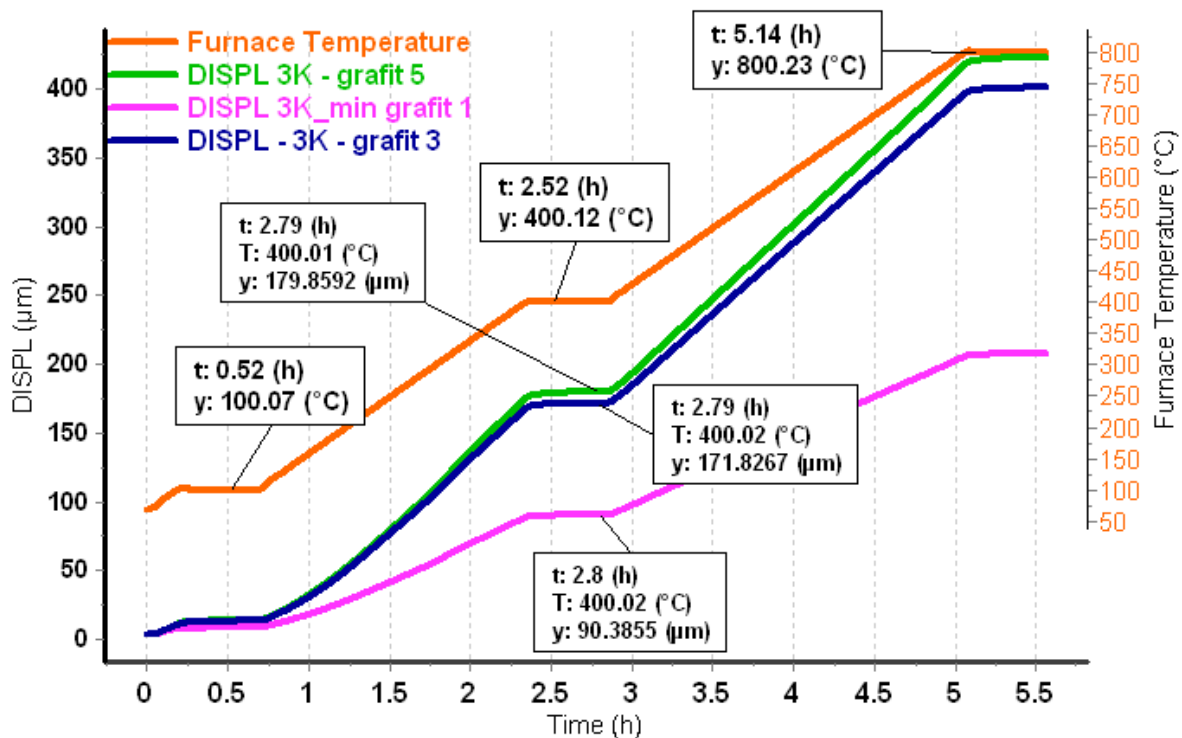


Obrázek 42: Průběh teplotní délkové roztažnosti vzorku 5

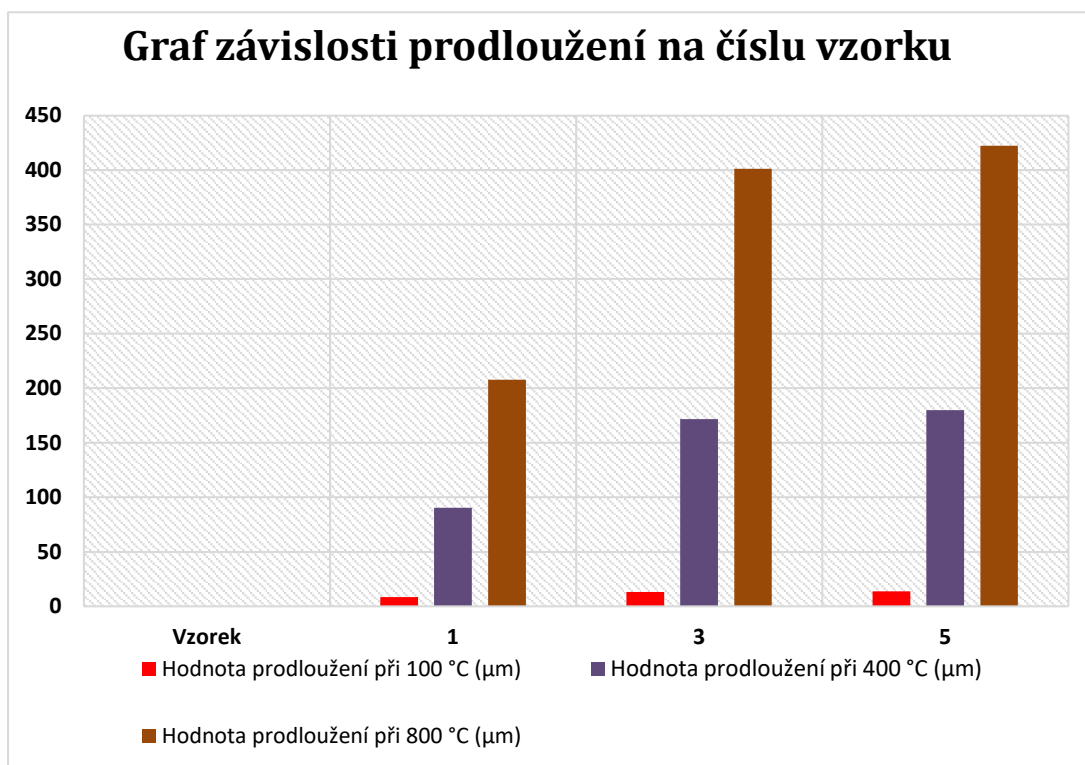
4.5 Závěr a srovnání dilatometrie

Pokud znázorníme výsledky měření jednotlivých vzorků do jednoho grafu (viz obr. 43), je patrné, že důležitým faktorem délkové teplotní roztažnosti je hustota grafitu. Bylo zjištěno, že vzorek č. 1 s nejnižší hustotou se protáhl nejméně ze všech vzorků a to o 207,7 µm. Druhý vzorek č. 3 se při konečné teplotě 800 °C protáhl o 400,9 µm. Největší dilataci jsme zaznamenali u posledního vzorku č. 5. Tento vzorek měl nejvyšší hustotu a jeho finální délková teplotní roztažnost byla více než dvojnásobná oproti vzorku č. 1, celkem se protáhl o 422,1 µm.

Konkrétní hodnoty prodloužení vzorků při jednotlivých prodlevách jsou uvedeny v tabulce 3 a schematicky v grafu na obrázku 44.



Obrázek 43: Průběhy teplotní roztažnosti všech vzorků



Obrázek 44: Schéma prodloužení vzorků při jednotlivých prodlevách

Tab.3: Konkrétní hodnoty prodloužení vzorků při jednotlivých prodlevách

Vzorek	Hodnota prodloužení [μm]		
	100 °C	400 °C	800 °C
1	8,3662	90,386	207,6584
3	13,3038	171,7345	400,9356
5	13,7708	179,8527	422,0708

V následující tabulce č.4 jsou shrnuty hodnoty součinitelů délkových teplotních roztažností.

Tab.4: Hodnoty součinitelů délkových teplotních roztažností

Vzorek	Hodnota součinitele teplotní roztažnosti α [$10^{-6}/^{\circ}\text{C}$]	
	1	22,082
3	43,16	46,831
5	47,064	51,782

Dle výše uvedených hodnot lze říci, že s rostoucí hustotou vzorku roste jak hodnota celkového prodloužení, tak hodnota součinitele teplotní roztažnosti α . I zde pozorujeme více než dvojnásobný rozdíl hodnoty α mezi vzorkem s nejnižší a nejvyšší hustotou.

Z grafu číslo 44 můžeme vyvodit, že celkové prodloužení v jednotlivých teplotních intervalech s rostoucí teplotou rostlo exponenciálně. Nejrapidnější nárůst prodloužení nastal u všech vzorků při posledním teplotním intervalu 400–800 °C.

Z výsledků můžeme usoudit, že vzorek s nejnižší hustotou 0,761g/cm³ nejlépe odolával délkovým změnám v závislosti na teplotě. S rostoucí hustotou dalších vzorků rostlo jak prodloužení, tak hodnoty součinitelů délkových teplotních roztažností. Vzorku s nejvyšší hustotou 1,640 g/cm³ byla naměřena nejvyšší hodnota součinitele α a také nejvyšší prodloužení, které dělalo z celkové délky původního vzorku přes 3,5 %.

5 Experimentální část – Termogravimetrie

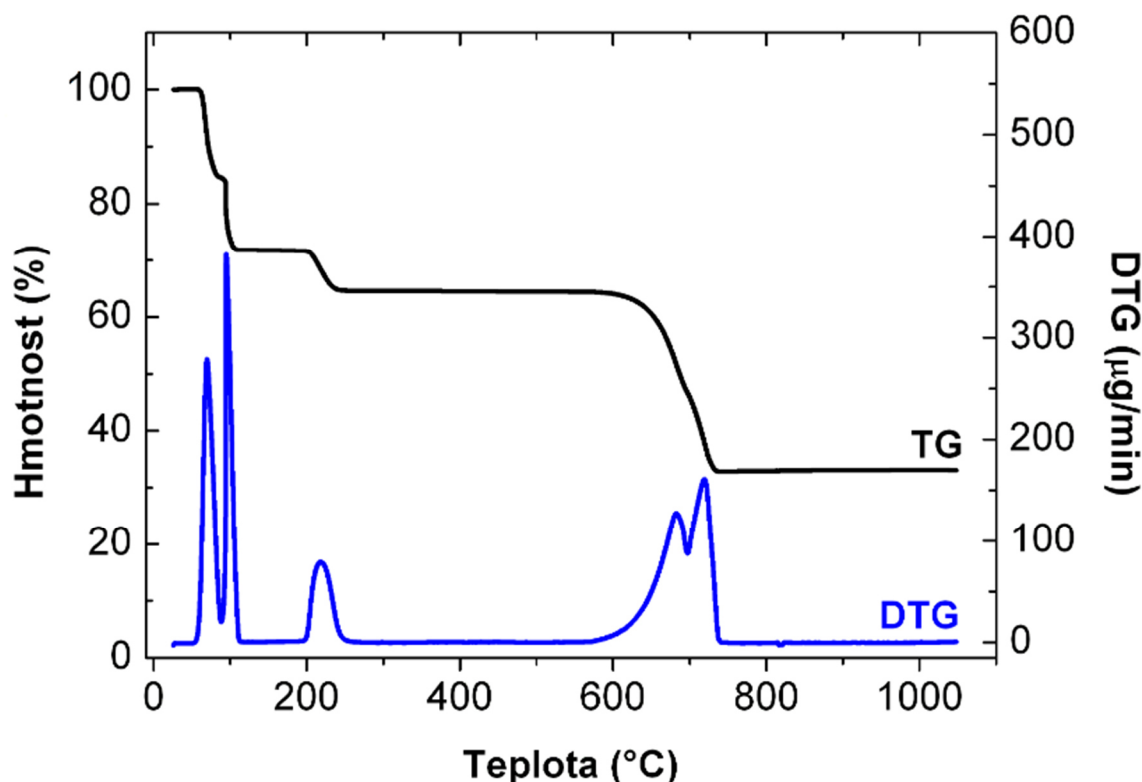
Tato část práce se zabývá experimentálním stanovením termováhy vzorků přírodního, expandovaného a pyrolytického grafitu. Nejprve je vyjasněn princip termogravimetrie, dále je proveden popis této metody, měřicího vybavení a použitých vzorků. Závěrem jsou naměřená data vynesena do grafů a je formulována závislost typu vzorku na jeho teplotní stálosti.

5.1 Termogravimetrie

Termogravimetrie je jedna z metod termické analýzy spočívající ve sledování změny hmotnosti látky v závislosti na teplotě. Způsobem, jakým vzorek ohříváme můžeme termogravimetrii rozlišit na izotermní (statickou), při které je vzorek ohříván konstantní teplotou a neizotermní (dynamickou) termogravimetrii, kdy hmotnostní změna vzorku je závislá na čase a teplotě, která roste lineární rychlostí.

Neizotermní metodika se používá od roku 1923 a má důležité uplatnění zejména ve výzkumných pracích, neboť podává brzké výsledky naměřených hodnot studované látky. Výstupem tohoto měření je termogravimetrická křivka, popisující závislost změny hmotnosti na teplotě. Mezi další informací, kterou lze z ní vyčíst je údaj o složení výchozího prvku, o jeho tepelné stálosti či tepelnému rozkladu a také o produktech, které z něho vznikají.

Při pokusu může dilatometrická křivka vypadat dvěma způsoby. Může být vyjádřena normální termogravimetrickou křivkou jako závislost změny hmotnosti na teplotě nebo čase. V druhém případě se jedná o závislost rychlosti změny hmotnosti na teplotě nebo čase, vyjádřenou diferenciální (derivovanou) termogravimetrickou křivkou. Znázornění těchto křivek je na obrázku číslo 45. [55, 56]

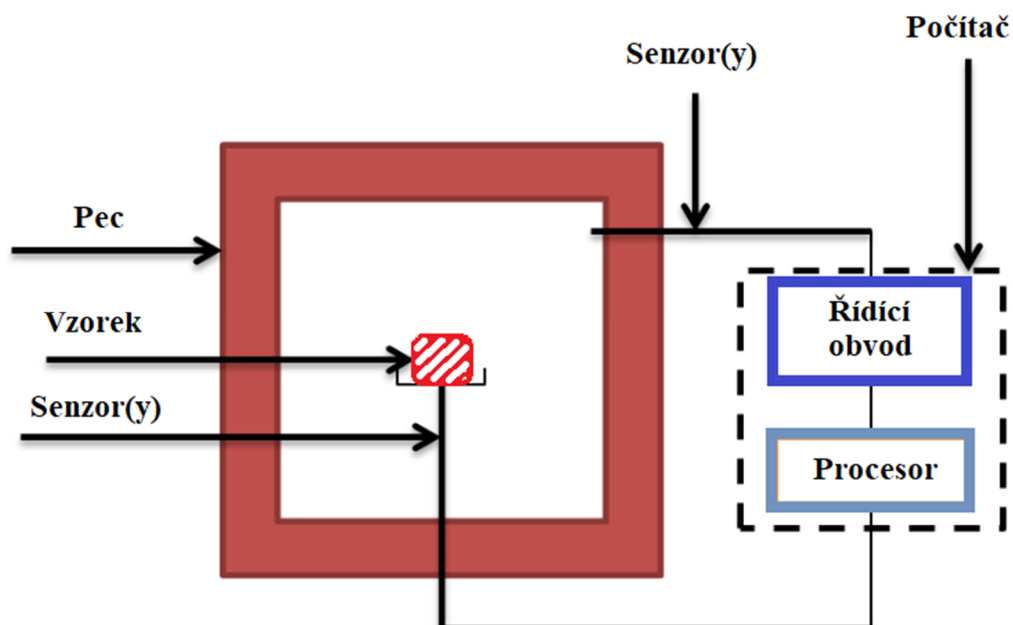


Obrázek 45: Znázornění TG a DTG křivky [57]

Použití DTG křivky slouží k detailnějšímu a přesnějšímu určení počátečních a koncových dějů v rámci termického rozkladu. Tato křivka se odlišuje od TG křivky svým tvarem, je tvořena píky, které zobrazují hmotnostní změnu v závislosti na teplotě. V místech, kde nabývá DTG křivka nulových hodnot nedochází ke změně hmotnosti. [57]

5.1.1 Měřicí zařízení

Velmi důležitým zařízením pro plynulé vážení vzorků v závislosti na teplotě je přesná termováha s citlivostí až do 0,001 μg . Vážicí mechanismus může být ve formě pákové váhy, torzní váhy, elektromagnetické váhy nebo pružinové váhy. Zaznamenání změny váhy lze provést dvěma způsoby. Pokud se jedná o výchylkovou metodu, určíme fotograficky, elektromechanicky nebo elektronicky vychýlení váh z rovnovážných poloh. U kompenzační metody jsou výchylky vahadel vyrovnávány do původních poloh tak, aby byly vahadla stále co nejbližší rovnovážné poloze. Na váhách jsou umístěny nosiče vzorků, dále je přístroj složen z elektrické pece a termočlánku umístěného v blízkosti pece tak, aby nedošlo k volnému pohybu vahadla. Schéma měřicího zařízení je uvedeno na obrázku 46. [55, 56]



Obrázek 46: Základní schéma měřicího přístroje pro termickou analýzu

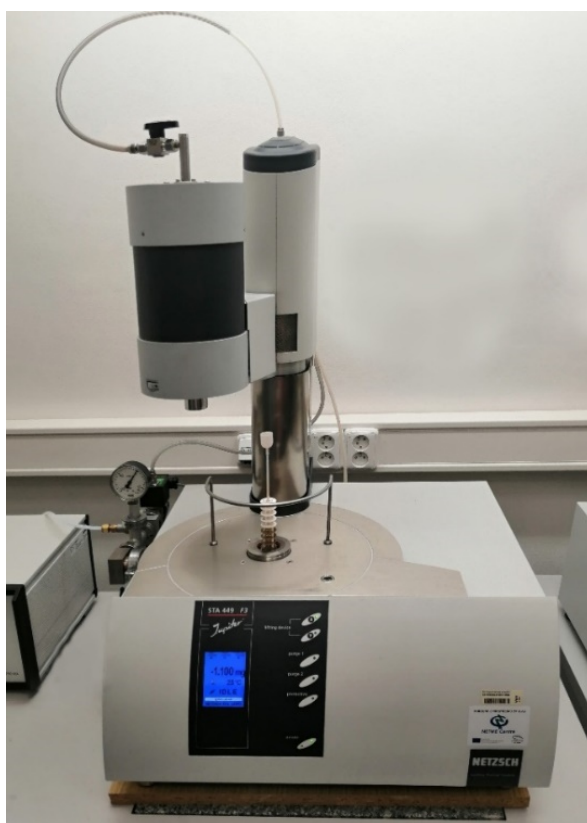
5.2 Metodika termogravimetrie

Tato kapitola se zabývá popisem měřicího zařízení, které bylo využito k praktickému měření teplotní stálosti. Dále jsou popsány použité vzorky přírodního, expandovaného a pyrolytického grafitu.

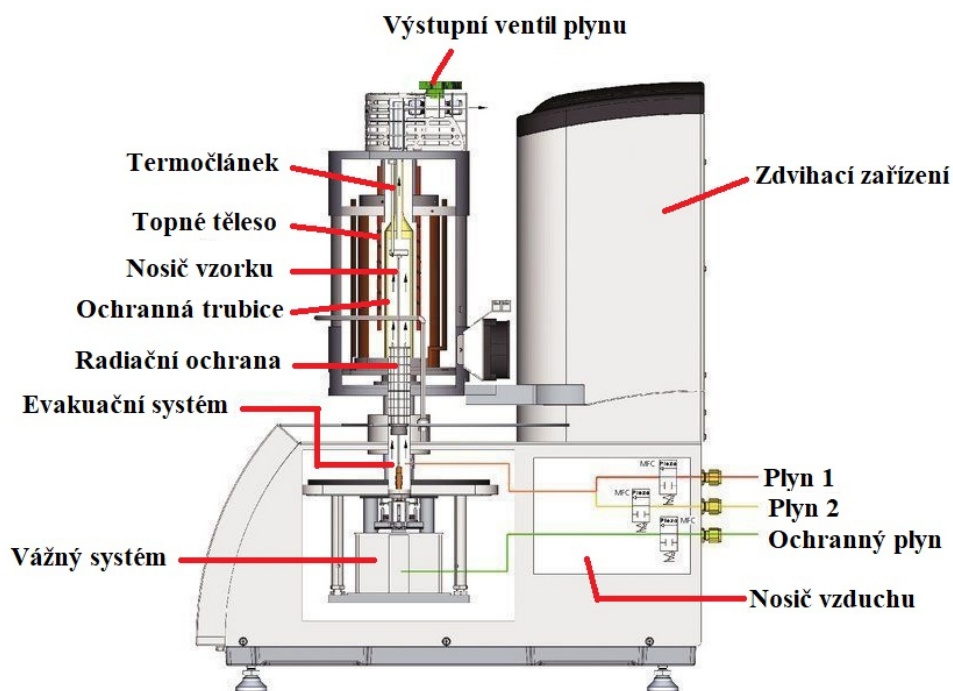
5.2.1 Popis přístroje a vzorků

Termogravimetr STA 449 F3 Jupiter

Měřicí zařízení, které jsme použili při experimentu, bylo vyrobeno firmou NETZSCH, konkrétně typ STA 449 F3 Jupiter (viz obr. 47). Toto zařízení disponuje vysokou přesností (0,1 μg) a s pomocí dostatečného množství senzorů a vzorkovacích kelímků je přístroj použitelný pro analýzu všech druhů materiálů včetně nehomogenních látek. Zařízení je možno aplikovat až do teplot blížících se 2400 $^{\circ}\text{C}$ s váhícím rozsahem 35000 μg . Atmosféra je regulovatelná pomocí tří ventilů, dva z nich tvoří pracovní atmosféru a jeden je pro přívod ochranného plynu pro ochranu vážného zařízení. Rychlost ohřevu je snadno regulovatelná, začíná od hodnot 0,001 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ do 50 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. [58] Podrobné schéma konstrukce tohoto termogravimetru je uvedeno na obrázku 48.



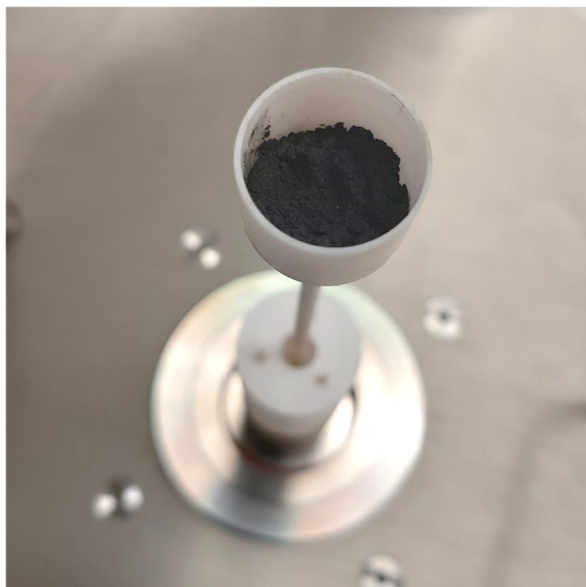
Obrázek 47: Měřicí zařízení STA 449 F3 Jupiter



Obrázek 48: Detailnější popis termogravimetru STA 449 F3 Jupiter

Vzorky grafitu

Pro termogravimetrické měření byly použity vzorky čtyř druhů. Nejprve byly použity vzorky přírodního grafitu o velikosti vloček 25 μm a 7 μm (viz obr. 49). Přírodní grafit vzniká za předpokladu vysoké teploty a tlaku díky přeměně usazených hornin ze zbytků organických látek.

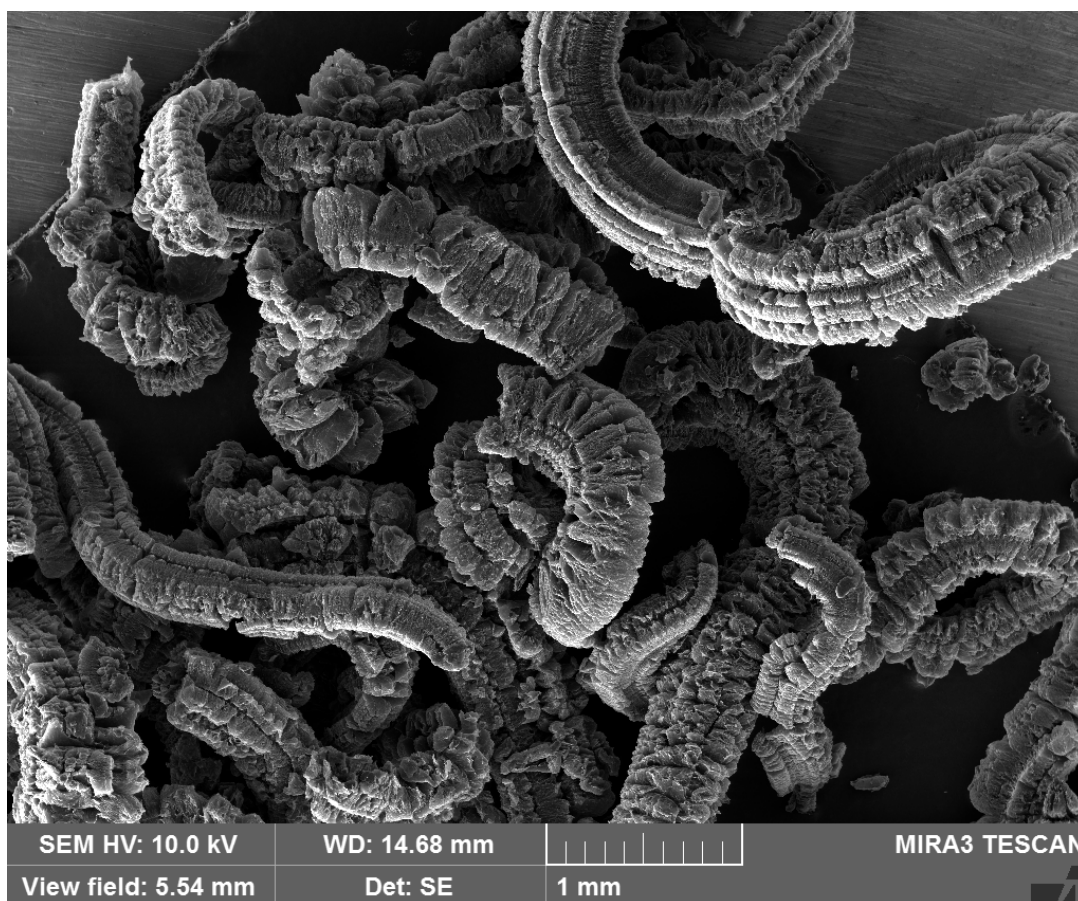


Obrázek 49: Vzorek přírodního grafitu

Dále byl použit vzorek expandovaného grafitu. Tento typ grafitu vzniká namočením vločkového grafitu v kyselině sírové a posléze dojde k prudkému ohřevu (až na 800 $^{\circ}\text{C}$). Díky vzájemnému odtlačení grafenových vrstev od sebe zvětší materiál svůj objem až tisíckrát. Tento materiál můžeme vidět na snímku 50 a detailněji pod SEM mikroskopem na obrázku 51.

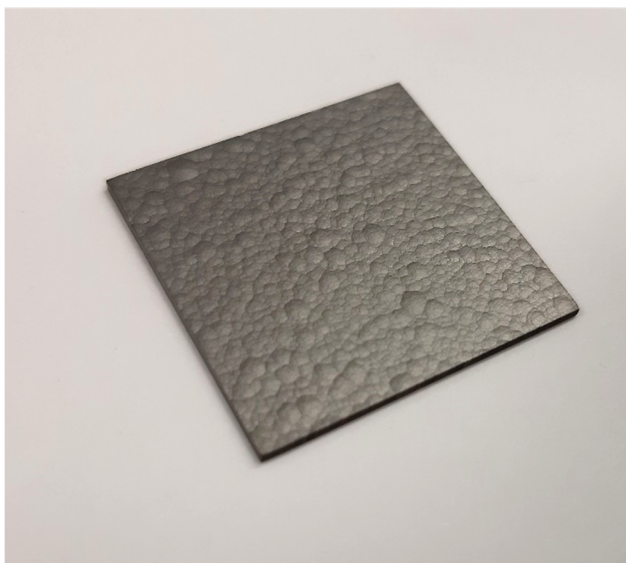


Obrázek 50: Vzorek expandovaného grafitu



Obrázek 51: Detailní snímek expandovaného grafitu, zvětšení 50 × (SEM) [54]

Jako poslední vzorek byl použit plátek pyrolytického grafitu (viz. obrázek 52).



Obrázek 52: Plátek pyrolytického grafitu

5.2.2 Postup měření

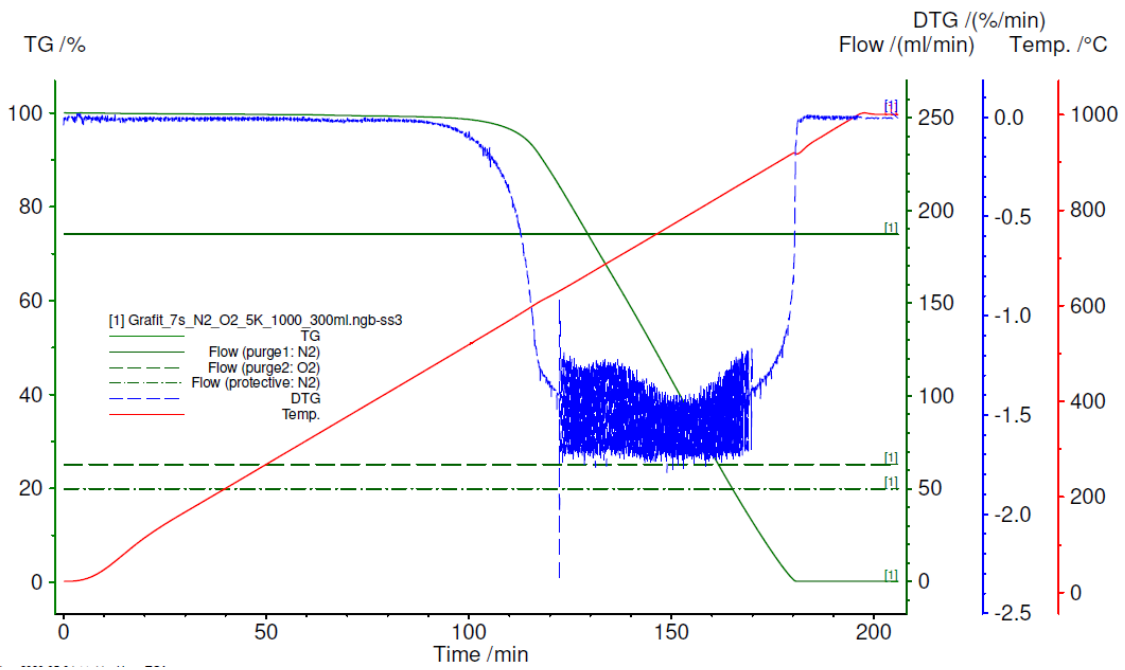
Během tohoto experimentálního měření byl pro všechny vzorky použit stejný nosič vzorků, konkrétně kelímek vyrobený z Al_2O_3 . Po nasazení kelímku na vážný systém se vynulovalo měřicí zařízení a zvažilo se množství testovaného vzorku. Tato vstupní informace o počáteční váze je důležitou informací ke zjištění hmotnostního úbytku během experimentu.

Všechny vzorky byly ohřívány stejnou rychlostí 5 K/min a teploty jednotlivých měření začínaly na pokojové teplotě 20 °C a končily za teplot 1000 °C. Jako pracovní atmosféra byla zvolena směs dusíku (N_2) a kyslíku (O_2) v poměru 79:21.

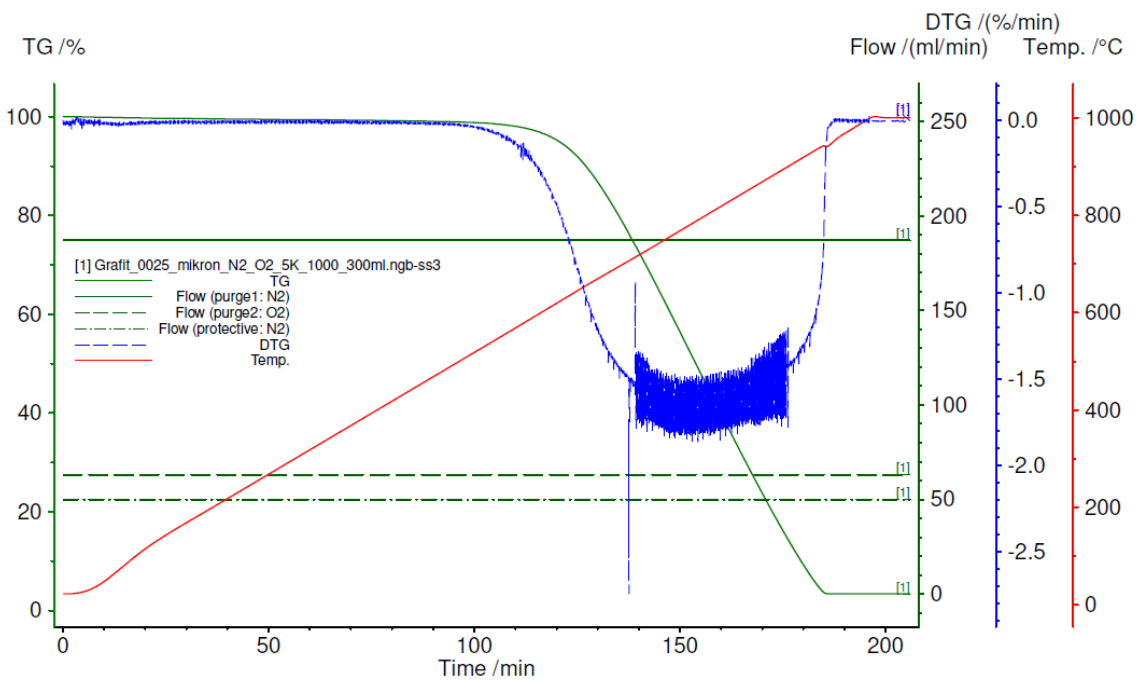
Před každým měřením byla provedena korekce, kde bylo provedlo měření bez vzorku za daných vstupních parametrů a odstranily odchylky způsobené např. konstrukcí zařízení.

5.3 Výsledky termogravimetrie

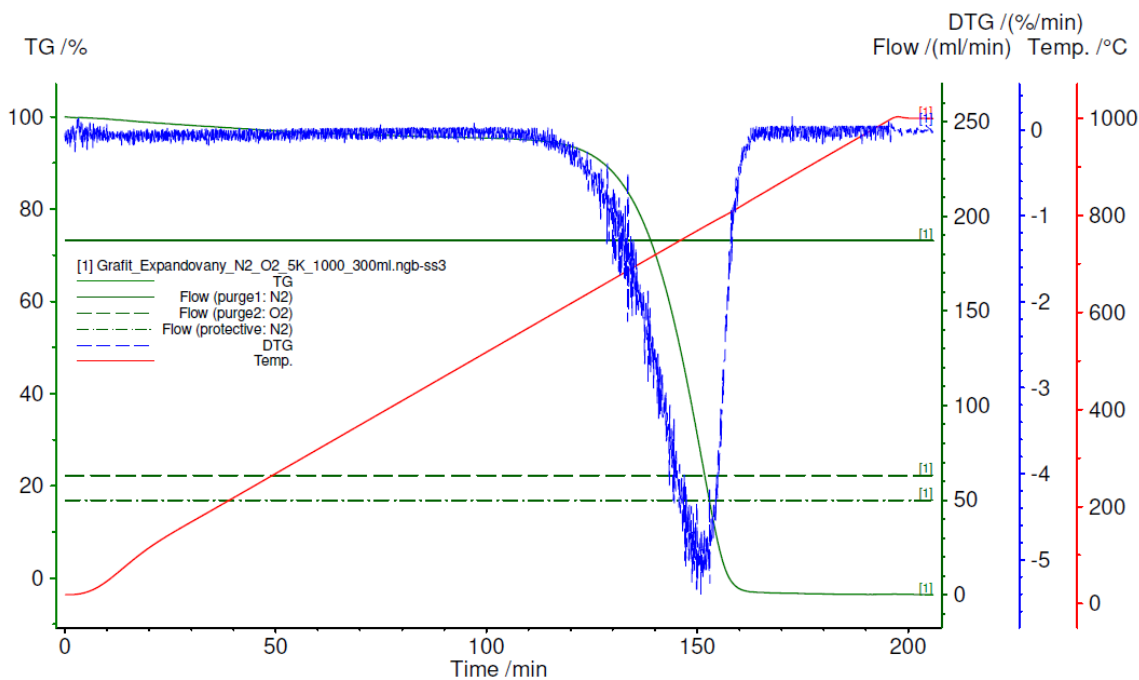
V této kapitole jsou uvedeny výsledky jednotlivých měření pro konkrétní vzorky (viz obr. 53, 54, 55, 56). Grafy znázorňují závislost hmotnostního úbytku na teplotě a čase. Dále je v grafech uvedena křivka TG a modrá křivka její derivace DTG. Inflexní body TG křivky zobrazuje DTG křivka pomocí píků, které vyjadřují maximální rychlost úbytku hmotnosti látky. Vodorovné křivky zelených barev nesou informaci o přívodu volené atmosféry (N_2 , O_2).



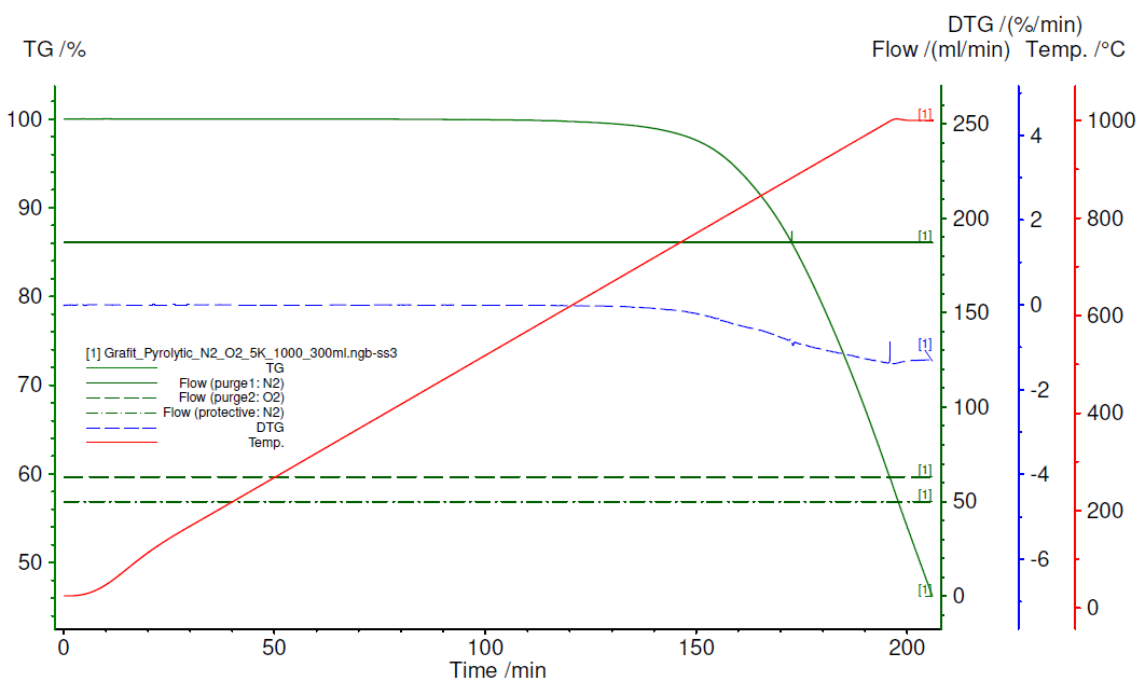
Obrázek 53: Průběh TG a DTG křivky vzorku přírodního grafitu o velikosti 7 µm



Obrázek 54: Průběh TG a DTG křivky vzorku přírodního grafitu o velikosti 25 µm



Obrázek 55: Průběh TG a DTG křivky vzorku expandovaného grafitu



Obrázek 56: Průběh TG a DTG křivky vzorku pyrolytického grafitu

5.4 Závěr a srovnání termogravimetrie

Pokud se podíváme na srovnání všech vzorků (viz obr. 57) můžeme vidět značné rozdíly v průběhu hmotnostních úbytků. Lze konstatovat, že téměř veškerý materiál prošel procesem oxidace a byl vyloučen ve formě CO či CO₂.

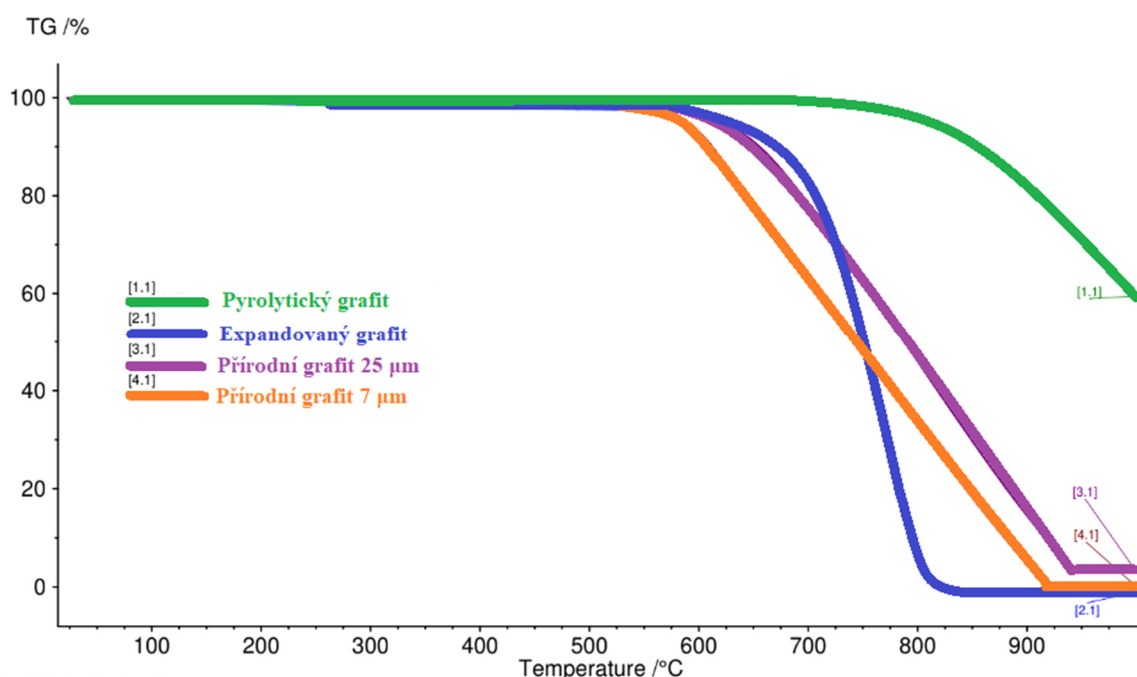
Pokud bychom nejprve porovnali oba vzorky přírodního grafitu, je zřejmé, že vzorek přírodního grafitu o velikosti vloček 7 μm se rozpadne dřív. Jeho první úbytek váhy se začne

projevovat těsně před 600 °C a pak strmě klesá dolů až k teplotám 925 °C, kde je jeho celková váha nulová. Křivka úbytku váhy pro přírodní grafit o velikosti vloček 25 μm má podobný průběh, nicméně TG křivka rozpadu se začne projevovat nepatrně později a v závislosti na čase se vzorek rozpadne v řádech jednotek minut později.

Jako nejméně stabilní vzorek se projevil expandovaný grafit, jehož TG křivka klesala nejstrměji a již za hranici 800 °C došlo k úplnému zoxidování.

Z grafu lze vyčíst, že zcela odlišné chování křivky hmotnostního úbytku prokazoval vzorek pyrolytického grafitu. Jeho váha za zvýšených teplot byla konstantní až k hranici 800 °C a následně došlo k mírnému poklesu. Jako u jediného ze všech testovaných vzorků u něj nedošlo k úplné oxidaci ani při maximální teplotě 1000 °C a zůstal na 40 % původní hmotnosti. Stal se tak nejstabilnějším zkoumaným materiálem.

Z daných informací jsme mohli zhodnotit, že ačkoli zkoumané vzorky byly složeny ze stejné látky – uhlíku a odlišovaly se pouze následným zpracováním, vykazovaly zcela odlišné chování během měření. Nejstabilnějším vzorkem se s přehledem stal pyrolytický grafit, který se jako jediný během experimentu nedostal pod hranici 40% původní hmotnosti. Vzorky přírodního grafitu se projevovaly podobnou TG křivkou, avšak o něco stabilnější se projevil vzorek s většími rozměry vloček 25 μm. V tomto experimentu nejméně obstál vzorek expandovaného grafitu, který měl TG křivku nejstrmější a nejdříve ze všech vzorků se za teplot 800 °C dostal na nulovou váhu.



Obrázek 57: Srovnání TG křivek všech vzorků

6 Závěr

Mezi cíle této práce patřilo zpracování literární rešerše na téma pyrolytický grafit a stanovení termováhy a dilatace vybraných vzorků grafitu. První kapitoly této práce jsou věnovány přiblížení materiálů na bázi uhlíku. Druhy uhlíkatých materiálů jsou rozděleny na podkapitoly krystalické, amorfni a pokročilé formy. Největší část rešeršní analýzy byla zaměřena na studium pyrolytického grafitu. Shrnuty byly poznatky o výrobě, struktuře, vlastnostech a použití této moderní formy uhlíku. Dále se práce zabývala vysoce orientovaným pyrolytickým grafitem HOPG a tepelně žíhaným pyrolytickým grafitem APG.

Největším přínosem této práce byla experimentální část. První experiment byl zaměřen na stanovení teplotní roztažnosti vzorků expandovaného lisovaného grafitu. Byly shrnuty poznatky o teplotní roztažnosti, principu dilatometrie a její metodiky. Dle naměřených výsledků bylo zjištěno, že hustota grafitu má významný vliv na celkové prodloužení vzorku. Vzorek s nejnižší hustotou se protáhl nejméně ze všech vzorků a také mu byla naměřena nejnižší hodnota součinitele délkové teplotní roztažnosti α . Závislost rostoucí teploty na celkovém prodloužení by se u všech vzorků dala znázornit exponenciální křivkou, přičemž k nejprudšímu prodloužení došlo vždy v posledním teplotním intervalu 400–800 °C.

Druhý experiment se týkal stanovení teplotní stálosti vybraných vzorků přírodního, expandovaného a pyrolytického grafitu. V prvních kapitolách je vysvětlen princip termogravimetrie a měřicího zařízení. Následně je uvedena metodika měření a shrnutí výsledků jednotlivých měření. Přestože jsou všechny vzorky vyrobeny ze stejné látky – uhlíku a liší se pouze následným zpracováním, prokazují odlišné chování během experimentu. Z výsledků vyplývá, že nejstabilnějším zkoumaným vzorkem je pyrolytický grafit. Jeho váha se konstantně držela až k teplotám 800 °C a stal se tak jediným zkoumaným vzorkem, který během měření nezoxidoval úplně a zůstal na hranici 40 % původní hmotnosti. Vzorky přírodního grafitu vykazovaly podobné TG křivky, avšak vzorek s většími rozměry vloček 25 μm se projevil jako stabilnější. Nejmenší teplotní stálost projevil vzorek expandovaného grafitu, který se dostal na nulovou váhu již při 800 °C.

7 Literatura

1. WEISS, Zdeněk, Gražyna SIMHA-MARTYNKOVÁ a Ondřej ŠUSTAL. *Nanostruktura uhlikatých materiálů*. Ostrava: Repronis, 2005. Nanotechnologie a nanomateriály. ISBN 80-7329-083-9.
2. LEGENDRE, André a Jan JEHLIČKA. *Uhlíkové materiály: od černé keramiky k uhlíkovým vláknům*. Praha: Informatorium, 2001, 173 s. : il. ; 21 cm. ISBN 80-86073-82-3.
3. *Handbook of carbon, graphite, diamond, and fullerenes: properties, processing, and applications*. Park Ridge, N.J., U.S.A.: Noyes Publications, c1993. ISBN 08-155-1339-9.
4. TARINA, Emil, Pavol TARINA a Peter TARINA. *Uhlíkové materiály v priemysle*. Topolčany: Prima-print, 1995. ISBN 80-967-0654-3.
5. SENGUPTA, Rajatendu, Mithun BHATTACHARYA, S. BANDYOPADHYAY a Anil K. BHOWMICK, 2011. A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites. *Progress in Polymer Science (Oxford)* [online]. B.m.: Elsevier Ltd, 36(5), 638–670. ISSN 00796700. Dostupné z: doi:10.1016/j.progpolymsci.2010.11.003
6. CONVERTER. Mohsova stupnice tvrdosti.[online]. [cit. 2010-05-02]. <<http://converter.cz/tabulky/tvrdest-mohs.htm>>
7. AHAMMAD, S. Z.; GOMES, J.; SREEKRISHNAN, T. R., 2008. Carbon allotropes: beyond graphite and diamond. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* [online]. 83(May), 1163–1169. ISSN 02682575. Dostupné z: doi:10.1002/jctb
8. PAN, Lawrence S. a Don R. KANIA. *Diamond: Electronic Properties and Applications*. Springer Science & Business Media, 2013, 1995. ISBN 978-1-4615-2257-7
9. SPEHAR, Julie, 1991. Electronics' Best Friend. *IEEE Potentials* [online]. 10(4), 9–12. ISSN 02786648. Dostupné z: doi:10.1109/45.127667
10. The chemistry of fullness. (1993). *Nature*, 363(6431), 685. Retrieved from <https://search.proquest.com/docview/204454697?accountid=17115>
11. ENOKI, T, S MIYAJIMA, M SANO a H INOKUCHI, 1990. Commentaries and Reviews. *J. Mater. Res* [online]. 2054–2097. Dostupné z: <http://www.ims.ac.jp/eng/awards/inokuchi/pdf/12.pdf>
12. Bakry, R., Vallant, R. M., Najam-ul-Haq, M., Rainer, M., Szabo, Z., Huck, C. W., & Bonn, G. (2007). Medicinal applications of fullerenes. *International Journal of Nanomedicine*, 2(4), 639-649. Retrieved from <https://search.proquest.com/docview/2222545921?accountid=17115>
13. BAGGOT, J.E. Perfect Symmetry, Oxford University Press, Oxford, p. 71, 1994, Copyright 1994. Copyright 1994, Oxford University Press
14. AJAYAN, P. M., 1999. Nanotubes from Carbon. *Chemical Reviews* [online]. 99(7), 1787–1799. ISSN 00092665. Dostupné z: doi:10.1021/cr970102g
15. TESIS, Dimitrios, Nikos TAGMATARCHIS, Alberto BIANCO a Maurizio PRATO, 2006. Chemistry of carbon nanotubes. *Chemical Reviews* [online]. 106(3), 1105–1136. ISSN 00092665. Dostupné z: doi:10.1021/cr050569o
16. DE VOLDER, Michael F.L., Sameh H. TAWFICK, Ray H. BAUGHMAN a A. John HART, 2013. Carbon nanotubes: Present and future commercial applications. *Science*

- [online]. 339(6119), 535–539. ISSN 10959203. Dostupné z: doi:10.1126/science.1222453
17. MAITI, Debabrata, Xiangmin TONG, Xiaozhou MOU a Kai YANG, 2019. Carbon-Based Nanomaterials for Biomedical Applications: A Recent Study. *Frontiers in Pharmacology* [online]. 9(March), 1–16. ISSN 1663-9812. Dostupné z: doi:10.3389/fphar.2018.01401
 18. BAUGHMAN, Ray H., Anvar A. ZAKHIDOV a Wait A. DE HEER, 2002. Carbon nanotubes - The route toward applications. *Science* [online]. 297(5582), 787–792. ISSN 00368075. Dostupné z: doi:10.1126/science.1060928
 19. MORGAN, Peter. *Carbon fibers and their composites*. Boca Raton: Taylor & Francis, 2005, 1153 s. : il. ISBN 0-8247-0983-7
 20. DÜBGEN, R. *Glassy carbon – a material for use in analytical chemistry*. Publication of Sigri, D8901 Meitingen, Germany, 1985.
 21. KURZWEIL, Peter. Electrochemical double-layer capacitors. In: *Electrochemical Energy Storage for Renewable Sources and Grid Balancing*. Elsevier, 2015. p. 345–407.
 22. KWIATKOWSKI, James F. *Activated Carbon: Classifications, Properties and Applications: Chemical engineering methods and technology Materials Science and Technologies*. Nova Science Publishers, 2011. ISBN 1612096840.
 23. In: *Carbon Black: The Overlooked Commodity - Permian Basin Oil and Gas Magazine* [online]. [cit. 2020-05-30]. Dostupné z: <https://pboilandgasmagazine.com/wherever-wheels-are-rolling/>
 24. HUANG, Xiaosong, 2009. Fabrication and properties of carbon fibers. *Materials* [online]. 2(4), 2369–2403. ISSN 19961944. Dostupné z: doi:10.3390/ma2042369
 25. In: *Material strategies: Innovative Applications in Architecture* [online]. [cit. 2020-05-15]. Dostupné z: <https://arch5541.wordpress.com/2012/10/26/carbon-fiber/>
 26. CHAND, S., 2000. Carbon fibers for composites. *Journal of Materials Science* [online]. 35(6), 1303–1313. ISSN 00222461. Dostupné z: doi:10.1023/A:1004780301489
 27. DOVEY, G., 1987. Carbon fibres and their applications. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 245–256.
 28. HOLMES, Mark, 2014. Global carbon fibre market remains on upward trend. *Reinforced Plastics* [online]. B.m.: Elsevier Ltd, 58(6), 38–45. ISSN 00343617. Dostupné z: doi:10.1016/S0034-3617(14)70251-6
 29. RODE, A. V., E. G. GAMALY, A. G. CHRISTY, J. G. FITZ GERALD, S. T. HYDE, R. G. ELLIMAN, B. LUTHER-DAVIES, A. I. VEINGER, J. ANDROULAKIS a J. GIAPINTZAKIS, 2004. Unconventional magnetism in all-carbon nanofoam. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* [online]. 70(5), 1–14. ISSN 01631829. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRevB.70.054407
 30. *Uhlíková nanopěna: první čistě uhlíkový magnet* [online]. [cit. 2020-05-11]. Dostupné z: <http://natura.baf.cz/natura/2004/5/20040508.html>
 31. INAGAKI, Michio; QIU, Jieshan; GUO, Quanguai. Carbon foam: Preparation and application. *Carbon*, 2015, 87: 128-152.
 32. JELÍNEK, Petr. *Příprava a vlastnosti grafénu*. 2013. Diplomová práce. Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita, Ústav fyzikální elektroniky. Vedoucí práce Mgr. Ondřej Jašek, Ph.D
 33. GEIM, A. K., 2009. Graphene: Status and prospects. *Science* [online]. 324(5934), 1530–1534. ISSN 00368075. Dostupné z: doi:10.1126/science.1158877

34. GEIM, A. K. a K. S. NOVOSELOV, 2007. The rise of graphene. *Nature Materials* [online]. 6(3), 183–191. ISSN 14761122. Dostupné z: doi:10.1038/nmat1849
35. DONG, Jian, Wanci SHEN, Xiaofang HU, Baofa ZHANG, Xuan LIU, Feiyu KANG, Jialin GU a Nanping CHEN, 2001. A kind of carbon whiskers in new structure and morphology. *Science in China, Series B: Chemistry* [online]. 44(1), 55–62. ISSN 10069291. Dostupné z: doi:10.1007/BF02879736
36. COFFIN, L. F., 1964. Structure - Property Relations for Pyrolytic Graphite. *Journal of the American Ceramic Society*. 47(10), 473–478.
37. LENNARTZ, Jeffery W., 1996. Fluidized bed reactor and method for forming a metal carbide coating on a substrate containing graphite or carbon. USA, 5498442. 1996.
38. ABDUL, Q a Dawood FAIS, 2008. (Preparation of Pyrolytic Graphite (PG) Shell Using CVD Technique). 9, 868–879.
39. ZHU, P., M. Y. ZHANG, Q. Z. HUANG, K. TONG, J. X. CHEN a G. F. CHEN, 2015. Influence of deposition pressure on texture of pyrolytic graphite during chemical vapour deposition. *Materials Science and Technology (United Kingdom)* [online]. 31(14), 1698–1705. ISSN 17432847. Dostupné z: doi:10.1179/1743284714Y.0000000737
40. PIERSON, Hugh O., 1992. *the Chemistry of Cvd* [online]. ISBN 0815514328. Dostupné z: doi:10.1016/b978-0-8155-1300-1.50009-x
41. CAMPBELL, J.; SHERWOOD, E.M.; *High Temperature Materials and Technology*. John Wiley, New York, 1967. Copyright 1967, The Electrochemical Society, Inc.
42. MORE, Robert, George SINES, Ling MA a Jack BOKROS. *Pyrolytic Carbon. Encyclopedia of Biomaterials and Biomedical Engineering, Second Edition - Four Volume Set*. CRC Press, 2008, 2008-05-28, , 2370-2381. DOI: 10.1201/b18990-227. ISBN 978-1-4200-7802-2. Dostupné také z: <http://www.crcnetbase.com/doi/10.1201/b18990-227>
43. DRIVER, Mike, 2012. *Coatings for biomedical applications* [online]. ISBN 9781845695682. Dostupné z: doi:10.1533/9780857093677
44. VET China. In: <https://www.vet-china.com/> [online]. [cit. 2020-05-11]. Dostupné z: <https://www.vet-china.com/refractory-graphite-crucible-pyrolytic-graphite-melting-crucibles.html>
45. ROBINSON, R. S., 1991. Morphology and Electrochemical Effects of Defects on Highly Oriented Pyrolytic Graphite. *Journal of The Electrochemical Society* [online]. 138(8), 2412–2418. ISSN 00134651. Dostupné z: doi:10.1149/1.2085987
46. KLUSÁČKOVÁ, Monika. *Charakterizace elektrody modifikované pyridinoporfyrázínátovým filmem a její využití v elektrochemickém senzoru*. Praha, 2011. Diplomová práce. Univerzita Karlova, Přírodovědecká fakulta, Katedra analytické chemie. Vedoucí práce Nesměrák, Karel.
47. In: SPI Supplies [online]. [cit. 2020-05-11]. Dostupné z: <https://www.2spi.com/category/hopg-grade-1/>
48. ZHANG, Shuhua, et al. Evaluation and finite element modeling for new type of thermal material annealed pyrolytic graphite (APG). *Thermochimica acta*, 2006, 442.1-2: 6-9.
49. ANDERSON, Kevin R., Matthew DEVOST, Watit PAKDEE a Niveditha KRISHNAMOORTHY, 2013. STAR CCM+ CFD Simulations of Enhanced Heat Transfer in High-Power Density Electronics Using Forced Air Heat Exchanger and

- Pumped Fluid Loop Cold Plate Fabricated from High Thermal Conductivity Materials. *Journal of Electronics Cooling and Thermal Control* [online]. 03(04), 144–154. ISSN 2162-6162. Dostupné z: doi:10.4236/jectc.2013.34016
50. NĚMEC, Josef. *Vliv obsahu uhlíku na teplotní roztažnost a transformační teplotu Ar3 podeutektoidních ocelí*. Ostrava, 2019. Diplomová práce. Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, Fakulta materiálově –technologická, Katedra tváření materiálu. Vedoucí práce prof. Ing. Ivo Schindler, CSc.
51. *Měření teplotní roztažnosti* [online]. In: . [cit. 2020-05-11]. Dostupné z: http://www.matfyz.eu/dokumenty/olomouc/labcv/molekultfmd/U081_teplozniroztaznost_kovove_tyce.pdf
52. *NETZSCH: Dilatometry -180 °C to 2000 °C* [online]. [cit. 2020-05-15]. Dostupné z: <http://photos.labwrench.com/equipmentManuals/7495-2740.pdf>
53. *Linseis* [online]. [cit. 2020-05-15]. Dostupné z: <https://www.linseis.com/en/products/dilatometer/174-optical-dilatometer>
54. *Technická dokumentace firmy MICO, spol. s.r.o.*
55. PINKAS, Jiří a Zdeněk LOSOS. *Termická analýza* [online]. In: . Přírodovědecká fakulta, MU Brno [cit. 2020-05-15]. Dostupné z: https://www.sci.muni.cz/chemsekc/c8870/pdf/Uloha8_Termanal.pdf
56. BLAŽEK, Antonín. *Termická analýza*. Praha: SNTL, 1972, 294s. Řada chemické literatury.
57. ŠTARHA, Pavel. *Termická analýza* [online]. In: . Katedra anorganické chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Palackého v Olomouci [cit. 2020-05-30].
58. STA 449 F3 Jupiter®: Simultaneous TGA-DSC. NETZSCH[online]. [cit. 2020-05-31]. Dostupné z: <http://www.netzsch-thermal-analysis.com/en/products-solutions/simultaneous-thermogravimetry-differential-scanning-calorimetry/sta-449-f3-jupiter.html#!tabs/technique>

8 Seznam použitých zkratk a symbolů

Zkratky

APG – tepelně žíhaný pyrolytický grafit
CVD – Chemical Vapor Deposition
DTG – derivovaná termogravimetrická křivka
HOPG – vysoce orientovaný pyrolytický grafit
PAN – uhlíková vlákna z polyakrylonitrilového prekurzoru
TG – termogravimetrická křivka

Symboly

α [K^{-1}] – součinitel teplotní roztažnosti
 λ [W/mK] – tepelná vodivost
 σ [Pa] – pevnost v tahu
 ρ [kg/m^3] – měrná hmotnost
 ρ_0 [Ωm] – měrný elektrický odpor
 E [Pa] – Youngův modul pružnosti
 Δl [m] – zvětšení délky l
 l_0 [m] – počáteční délka l
 l_T [m] – výsledná délka l
 m [kg] – váha
 t [s] – čas
 T [$^{\circ}C$] – teplota
 ΔT [K] – změna teploty