



PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA
UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI

KATEDRA
EXPERIMENTÁLNÍ FYZIKY

Bakalářská práce

Syntéza uhlíkových struktur
metodou CVD

Autor	Anna Sedláčková
Vedoucí práce	prof. RNDr. Miroslav Mašláň, CSc.
Studijní obor	Nanotechnologie
Forma studia	Prezenční
Rok	2021

Jméno a příjmení autora	Anna Sedláčková
Název práce	Syntéza uhlíkových struktur metodou CVD
Typ práce	bakalářská
Pracoviště	Katedra experimentální fyziky
Vedoucí práce	prof. RNDr. Miroslav Mašláň, CSc.
Rok obhajoby práce	2021
Počet stran	62
Počet příloh	0
Jazyk	český
Abstrakt	Práce se zabývá syntézou uhlíkových struktur na ocelových částicích. Produkty syntézy jsou rozděleny na kompozitní materiál, fólii a prášek. Cílem této práce je syntetizovat uhlíkové struktury z toluenu metodou chemické depozice par za využití matrice práškové oceli CL20ES, určit závislost morfologie a složení produktu na teplotě a pro popis produktu využít skenovací elektronovou mikroskopii, rentgenovou práškovou difrakci a Mössbauerovu spektroskopii. V první části se práce věnuje rozboru ocelového prášku, uhlíkových struktur, metod syntézy uhlíkových struktur a charakterizačních metod. Ve druhé části je popsána metodika experimentů a výsledky obsahující rozbor morfologie a složení výsledného produktu. Výsledkem bakalářské práce je charakterizace všech produktů vytvořených touto metodou.
Klíčová slova	uhlíkové struktury, chemická depozice par, prášková ocel CL20ES, core-shell částice

Author's first name and surname	Anna Sedláčková
Title	Synthesis of Carbon Structures by CVD Method
Type of thesis	bachelor
Department	Department of Experimental Physics
Supervisor	prof. RNDr. Miroslav Mašláň, CSc.
Year of presentation	2021
Number of pages	62
Number of appendices	0
Language	czech
Abstract	The thesis deals with synthesis of carbon structures on steel particles. Products of the synthesis are divided into composite material, film and powder. The aim of this thesis is to synthesize carbon structures from toluene by chemical vapour deposition method when using CL20ES powder steel matrix. The thesis should also determine the dependence of product morphology and composition on temperature. Another purpose of this thesis is describing the product by scanning electron microscopy, X-ray powder diffraction and Mössbauer spectroscopy. The first part of the thesis is focused on analysis of steel powder, carbon structures, carbon structures synthesis methods and methods of characterization. The methodology of experiments is described in the second part. There are also results like morphology and composition analysis of the final product. The result of the bachelor thesis is characterization of all products made by this method.
Keywords	carbon structures, chemical vapour deposition, steel powder CL20ES, core-shell particles

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem předloženou bakalářskou práci vypracovala samostatně pod vedením prof. RNDr. Miroslava Mašláně, Csc., a že jsem použila zdrojů, které cituji a uvádím v seznamu použitých zdrojů.

V Olomouci dne

.....
podpis

Tímto bych ráda poděkovala prof. RNDr. Miroslavu Mašláňovi, CSc., za jeho konzultace, přínosné rady a za práci s Mössbauerovým spektrometrem. Dále bych chtěla poděkovat Mgr. Tomáši Ingrovi za jeho práci s elektronovým mikroskopem a Mgr. Vlastimilu Vrbovi, Ph.D., za provedenou rentgenovou práškovou difrakci.

Obsah

Úvod	7
1. Teoretická část	8
1.1. Ocel CL20ES	8
1.2. Core-shell částice	9
1.3. Uhlíkové struktury	10
1.3.1. Uhlíkové nanotrubičky	11
1.3.2. Uhlíková nanovlákna	12
1.3.3. Pyrolytický uhlík a pyrolytický grafit	13
1.4. Metody syntézy uhlíkových struktur	14
1.4.1. CVD - Chemická depozice par	14
1.4.2. Laserová ablace	15
1.4.3. Obloukový výboj	16
1.4.4. Porovnání	17
1.4.5. Ostatní metody syntézy	17
1.5. Metody charakterizace uhlíkových struktur	18
1.5.1. Elektronová mikroskopie	18
1.5.2. BET - sorpce plynu	19
1.5.3. Transmisní Mössbauerova spektroskopie	20
1.5.4. Rentgenová prášková difrakce	21
1.5.5. Fluorescenční spektroskopie	22
2. Experimentální část	24
2.1. Materiály a přístroje	24
2.1.1. Syntéza	24
2.1.2. Charakteristika	24
2.2. Syntéza metodou CVD	24
2.2.1. Experimentální sestava	24
2.2.2. Syntéza uhlíkových struktur	25
2.3. SEM mikroskopie	26
2.4. Mössbauerova spektroskopie	26
2.5. Rentgenová prášková difrakce	26
2.6. Fluorescenční spektroskopie	26
2.7. Zpracování dat	26
3. Výsledky a diskuze	27
3.1. Druhy produktů	27
3.2. Kompozitní materiál	28
3.3. Fólie	31
3.4. Prášek	45
3.5. Křemenná sklíčka obalená uhlíkem	50
Závěr	54
Seznam použitých zdrojů	56
Seznam použitých symbolů a zkratk	59
Seznam obrázků	60
Seznam tabulek	62

Úvod

Uhlíkové struktury jsou různé modifikace uhlíku. Různé formy uhlíku jsou objevovány napříč historií až do současnosti. Kromě obecně známých alotropických modifikací uhlíku jako jsou grafit a diamant, se tak objevují také uhlíkové nanostruktury, tedy nanotrubičky, nanovlákná, fullereny a další. Nejnovější objev se pak týká grafenu – tedy jedné vrstvy grafitu. Mezi další uhlíkové struktury pak patří např. pyrolytický uhlík a pyrolytický grafit.

Grafit je nejrozšířenější formou uhlíku, jehož struktura je složená z šesterečných (grafenových) pásů atomů uhlíku podléhajících trigonální vazbě. Je to měkká pevná látka s výhodou vysoké elektrické vodivosti, a to ve směru grafenových pásů. [1]

Diamant lze získat pouze za vysoké teploty nebo tlaku. V této formě uhlíku jsou již atomy ve struktuře vázány do čtyřstěnu. Tento vzácný nerost je na rozdíl od grafitu nevodivý. Zároveň se jedná o nejtvrďší materiál. [1]

Uhlíkové nanotrubičky byly objeveny teprve v roce 1991. Jejich mechanické, elektronické, tepelné a optické vlastnosti vedou k tomu, že vědci vidí budoucnost využití uhlíkových nanotrubiček velmi optimisticky. Uhlíkové nanotrubičky lze dělit více způsoby, ať už na základě struktury či počtu koncentrických nanotrubiček. [1]

Uhlíková nanovlákná jsou velice podobná uhlíkovým nanotrubičkám. Skládají se z atomových vrstev připomínajících seskládané kužely, případně kelímky nebo desky [2].

Objev fullerenu C_{60} byl považován za opravdový průlom vedoucí k nové oblasti chemie. Molekula tohoto fullerenu se skládá z 60 atomů uhlíku, které jsou uspořádány do uzavřené struktury z pětiúhelníků a šestiúhelníků. Již od začátku objevu fullerenů se zkoumá jejich využití např. v nanomedicíně a nanobiotechnologiích. [1]

Grafen se skládá z jedné vrstvy grafitu, tedy jedné vrstvy atomů uhlíku uspořádaných do pravidelných šestiúhelníků. Tento materiál má výjimečné vlastnosti co se týče tepelné a elektrické vodivosti. Aktuálně se grafen řadí mezi nejvíce zkoumané materiály. [3]

Pyrolytický uhlík je uhlíkový povlak vzniklý na zahřátém podkladu při termální dekompozici uhlovodíků. Naproti tomu se pyrolytický grafit vyrábí chemickou depozicí uhlovodíků z plynné fáze. Pro syntézu pyrolytického grafitu je třeba vyšší teploty než pro pyrolytický uhlík. Obě tyto formy uhlíku se používají především ve formě povlaků. Pyrolytický uhlík našel své využití i jako materiál pro opouzdrnění jaderného paliva, a to díky svým vlastnostem – nepropustnosti a tepelné odolnosti. [3]

Uhlíkové materiály se v dnešní době využívají v mnoha oblastech, kam se řadí sport, medicína či dokonce lety do vesmíru. Často se jedná o nenahraditelný materiál, který se postupem času stává více a více důležitým. [3]

Pro výrobu uhlíkových struktur lze využít metody syntézy uhlíkových nanotrubiček, mezi které patří chemická depozice par, obloukový výboj a laserová ablace [1].

Tato práce se zabývá syntézou kompozitních částic složených z ocelového jádra a obalu z uhlíkových struktur. Zmíněný kompozitní materiál je vyráběn za využití oceli CL20ES, a to metodou chemické depozice par, za účelem porovnání výsledného produktu s kompozitním materiálem z výzkumu Kořenka[4], kde byla prováděna stejná syntéza s ocelí CL50WS. Při syntézách je využita experimentální sestava, kterou sestavila Svačinová[5].

Cílem této práce je navázat na výzkumy Svačinové[5] a Kořenka[4], tzn. syntetizovat uhlíkové struktury z toluenu metodou chemické depozice par za využití matrice práškové oceli CL20ES, zjistit vliv teploty syntézy na výsledný produkt a charakterizovat produkt pomocí skenovací elektronové mikroskopie, rentgenové práškové difrakce a Mössbauerovy spektroskopie.

1. Teoretická část

1.1. Ocel CL20ES

Ocel CL20ES je typ nerezové oceli. Používá se k výrobě funkčních dílů a součástí předvýrobních forem¹. V následující tabulce 1 je uvedeno její přibližné chemické složení. [7]

Prvek	Množství [%]
Cr	16,5–18,5
Ni	10,0–13,0
Mo	2,0–2,5
Mn	0–2,0
Si	0–1,0
P	0–0,045
C	0–0,030
S	0–0,030
Fe	zbytek

Tabulka 1 | Orientační chemické složení práškové oceli CL20ES (upraveno z [7])

Prášková ocel CL20ES má podobné chemické složení jako ocel AISI 316L, ale je svým složením také blízká chrom-nikl-molybdenové oceli „03X17H14M3“ (GOST 5632–2014). Tento ocelový prášek našel využití v aditivní výrobě či v jednorázové výrobě nebo malovýrobě ve strojírenském průmyslu. Lze se s ním setkat také v automobilovém průmyslu. Používá se i pro vzorky odolné vůči kyselinám a korozi. [8]

V [8] byl ocelový prášek CL20ES zkoumán pomocí skenovacího elektronového mikroskopu. Bylo zjištěno, že se skládá z polykrystalických kulových částic o průměrné hodnotě průměru 30 μm .

Prvek	Množství [%]
Si	$0,68 \pm 0,12$
Cr	$18,53 \pm 0,19$
Mn	$1,65 \pm 0,12$
Ni	$12,17 \pm 0,30$
Mo	$2,30 \pm 0,88$

Tabulka 2 | Chemické složení práškové oceli CL20ES určené mikrochemickou analýzou (upraveno z [8])

V tabulce 2 jsou data ze srovnávací rentgenové mikrochemické analýzy převzatá z [8]. Je patrné, že obsah legovacích prvků v oceli CL20ES se dle tohoto měření téměř shoduje se složením udávaným výrobcem, jelikož hodnoty od výrobce Concept Laser udávané v [8] se shodují s hodnotami v tabulce 1.

Stejný ocelový prášek byl využit také v [9], kde se na výzkumu podíleli dva autoři z [8], a to A. V. Zhdanov a L. V. Belyaev.

V [9] potvrzují shodnost chemického složení ocelového prášku CL20ES s jiným typem oceli, tentokrát se však jedná o chrom-nikl-molybdenovou ocel „03Kh17N14M3“ (GOST 5632–2014). Je zde také uveden způsob výroby tohoto ocelového prášku, a to disperze vysokotlakým inertním plynem.

„Podle mikrostruktury se korozivzdorné chrom-nikl-molybdenové oceli zařazují mezi austenitické oceli, tj. v litém stavu jsou oceli jednofázovým pevným roztokem γ [9].“²

¹Předvýrobním formám se říká také pilotní či zkušební. Používají se v případech, kdy je díly potřebné vyrobit v co nejkratším čase. Předvýrobní formy nahrazují výrobní nástroj, který v té době ještě není zhotoven. [6]

²„According to the microstructure, corrosion-resistant chromium–nickel–molybdenum steels are classified among austenitic steels; i.e., in the cast state, the steels are the single-phase γ solid solution [9].“

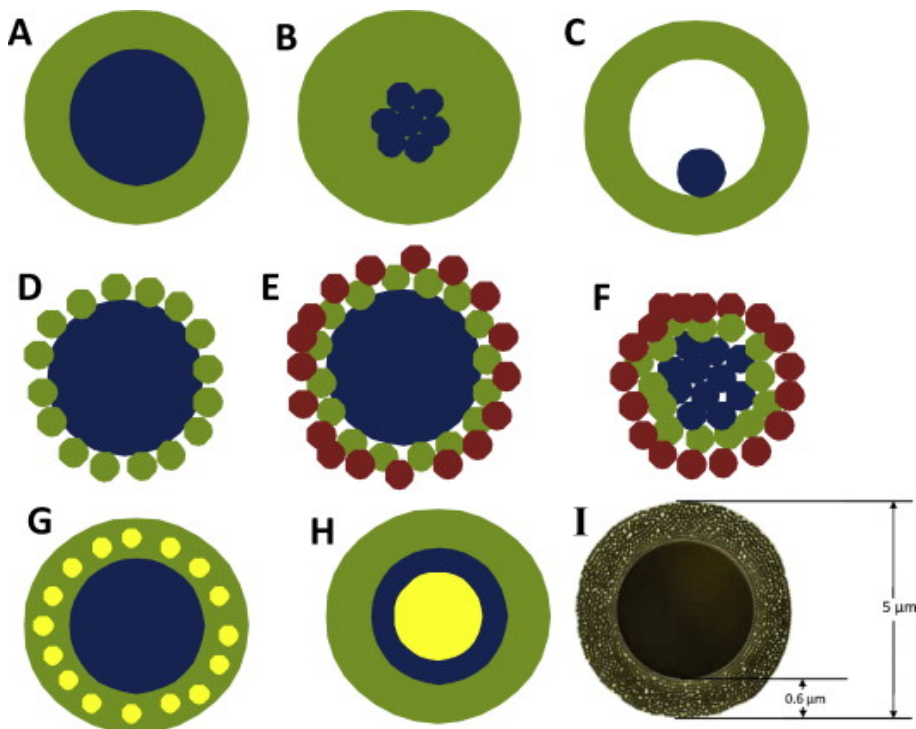
U přípravy prášků disperzí taveniny vysokotlakým inertním plynem se pravidelně objevuje široký rozsah velikostí částic (v řádech několika mikrometrů až milimetrů). Výsledný produkt (prášek) také vykazuje vysoký podíl porézních částic. [9]

V [9] autoři došli ke stejnému závěru jako v [8], tedy že ocelový prášek se skládá z kulových částic s průměrnou hodnotou průměru 30 μm , což může znamenat také skutečnost, že byla využita stejná data jako v [8]. Tento fakt potvrzuje přítomnost shodné tabulky, v níž se shodují data od výrobce i naměřená data. Data od výrobce byla totiž brána ze stejného zdroje, stejné hodnoty jsou uvedeny také v tabulce 1. Data naměřená mikrochemickou analýzou jsou pak v tabulce 2.

1.2. Core–shell částice

Core–shell částice se skládají z jádra a pláště, které mohou být buď z různých materiálů nebo ze stejných materiálů, avšak s odlišnou strukturou [10].

Jádro i plášť mohou nabývat různých podob. Některé z nich jsou znázorněny na obrázku 1.



Obrázek 1 | Schématická reprezentace různých typů *core–shell* částic: (a)–(i) (převzato z [10])

Na obrázku 1 jsou vyobrazeny tyto *core–shell* částice [10]:

- (a) jádro jako jedna koule, plášť jako souvislá vrstva,
- (b) jádro jako agregace menších koulí, plášť jako souvislá vrstva,
- (c) jádro jako malá koule, plášť jako souvislá dutá vrstva,
- (d) jádro jako velká koule, plášť jako uchycené menší koule,
- (e) jádro jako velká koule, plášť jako uchycené menší koule ve dvou vrstvách,
- (f) jádro jako agregace menších koulí, plášť jako agregované koule jádra ve dvou vrstvách,
- (g) jádro jako velká koule, plášť se zabudovanými menšími koulemi,
- (h) jádro jako velká koule, vícevrstvý plášť,
- (i) částice s jádrem i pláštěm ze stejného materiálu – pevné jádro, porézní plášť.

Core-shell částice se obvykle syntetizují vícekrokovým procesem. Nejprve se syntetizuje jádro částice, poté se vytváří plášť. Metoda tvorby pláště závisí na materiálech a morfologiích obou částí. [10]

Dle [11] se *core-shell* částice skládají z různých kombinací materiálů jádra a pláště jako např. anorganické jádro/anorganický plášť, organické jádro/anorganický plášť a organické jádro/organický plášť.

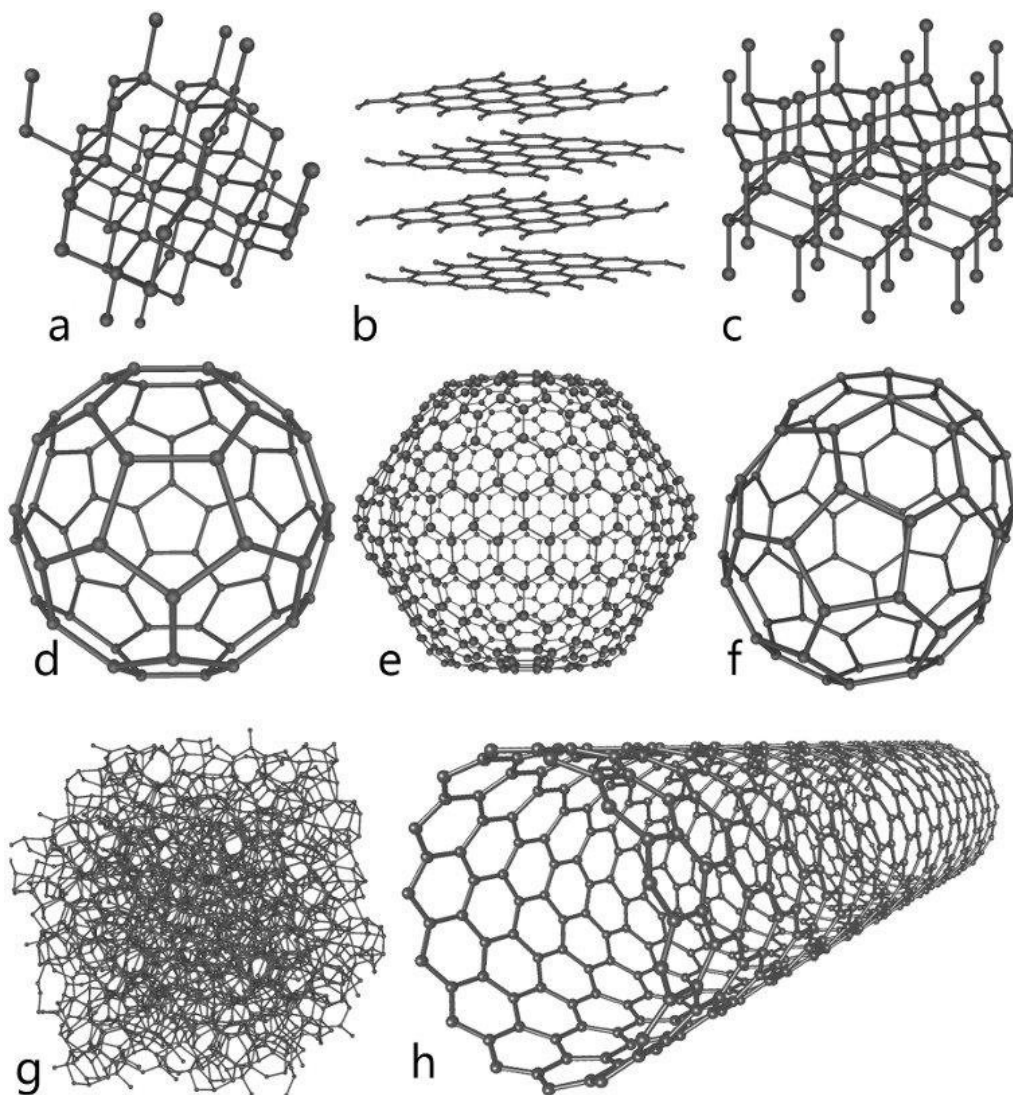
Částice typu *core-shell* nemusí být nutně sférické, mohou vzniknout i částice hexagonálního, kubického či tyčinkového tvaru. Obecně mají tedy polygonální nebo nepravidelnou strukturu. [11]

Tento typ částic nalezl využití například v biomedicínských a farmaceutických aplikacích, v katalytických reakcích, elektronice a v dalších oblastech. [11]

Core-shell částice lze syntetizovat jak metodou *bottom-up*, tak i metodou *top-down*. Pro jejich výrobu obecně existuje mnoho technik, kde zástupcem *top-down* jsou třeba litografické techniky a mezi *bottom-up* patří chemická depozice par. [11]

1.3. Uhlíkové struktury

Uhlík je chemický prvek, který je důležitou součástí všech organických sloučenin. Mezi jeho neznámější alotropické modifikace patří grafit, diamant, grafen, uhlíkové nanotrubičky a fullereny. Existují však i jiné formy uhlíku jako např. pyrolytický uhlík, pyrolytický grafit či uhlíková nanovláčna. Struktury vybraných alotropů jsou znázorněny na následujícím obrázku 2.



Obrázek 2 | Alotropy uhlíku: (a) Diamant, (b) Grafit, (c) Lonsdaleit, (d) Fulleren C_{60} , (e) Fulleren C_{540} , (f) Fulleren C_{70} , (g) Amorfní uhlík, (h) Jednotěnná uhlíková nanotrubička (převzato z [12])

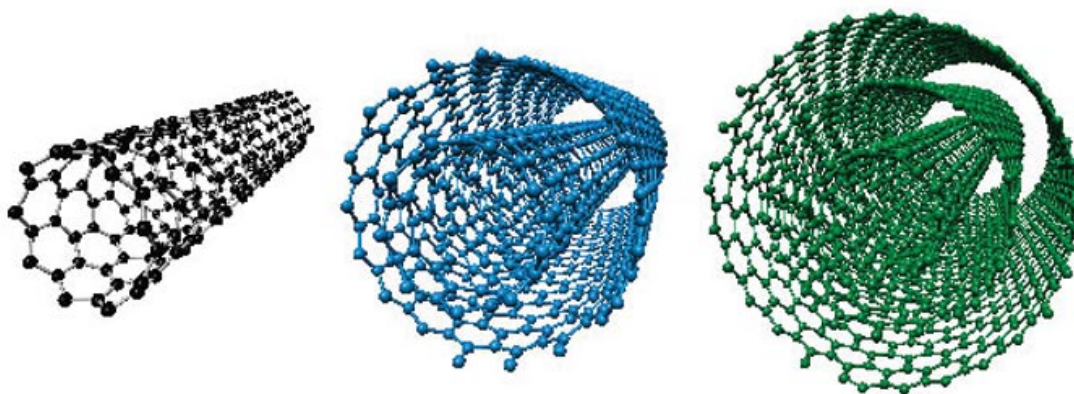
Uhlík je považován za univerzální prvek, jelikož díky mnoha vazebným možnostem je součástí mnoha materiálů s odlišnými vlastnostmi. Grafit je nejčastěji se vyskytující formou čistého uhlíku na Zemi. Oproti tomu diamant je velice vzácným nerostem. [1]

Následující kapitola je věnována podrobnému rozboru uhlíkových nanotrubiček, uhlíkových nanovláken, pyrolytického uhlíku a pyrolytického grafitu, což jsou důležité formy uhlíku, které souvisí s experimentální částí práce.

1.3.1. Uhlíkové nanotrubičky

Uhlíkové nanotrubičky jsou jednou z alotropických modifikací uhlíku. Jejich průměry dosahují velikosti v řádu nanometrů. Jedná se vlastně o jednu srolovanou vrstvu grafenu, který je také jedním z alotropů uhlíku. Obecně používanou zkratkou uhlíkových nanotrubiček je CNTs z anglického *carbon nanotubes*.

Na obrázku 3 jsou znázorněny tři typy uhlíkových nanotrubiček: jednostěnné (SWCNTs), dvoustěnné (DWCNTs) a víceštěnné (MWCNTs) nanotrubičky. Jejich zkratky vychází z anglických názvů: *single-walled*, *double-walled* a *multi-walled carbon nanotubes*.



Obrázek 3 | SWCNT, DWCNT, MWCNT (převzato z [13])

Střední průměr SWCNTs obvykle dosahuje 1,2–1,4 nm, v případě MWCNTs může nabývat hodnot 1,2–20 nm. MWCNTs jsou většinou tvořeny 5–20 vrstvami. Oba tyto typy uhlíkových nanotrubiček mají neomezenou délku, která se ale obvykle pohybuje v řádech desítek až stovek mikrometrů. [1]

V [14] se ale uvádí, že průměr SWCNTs se nachází v rozmezí 0,4–3 nm a jednostěnné nanotrubičky dosahují délky v řádu mikrometrů. MWCNTs pak mají průměr mezi 2 až 30 nm.

Přestože se hodnoty uváděné v obou zdrojích liší, lze usoudit, že v případě SWCNTs průměr dosahuje až 3 nm a průměr MWCNTs se pohybuje v jednotkách až desítkách nanometrů s hranicí 30 nm.

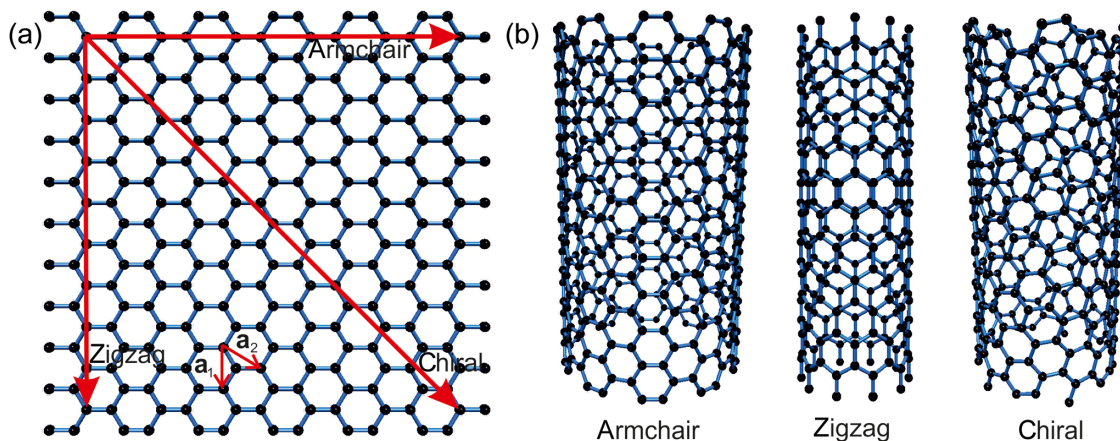
Jako první byly objeveny MWCNTs v roce 1991, kdy jejich existenci dokázal Sumio Iijima. Následně v roce 1993 byly syntetizovány SWCNTs, a to dvěma týmy nezávisle na sobě. Jako poslední byly objeveny DWCNTs, u kterých se předpokládá, že by mohly v některých oborech nahradit MWCNTs nebo SWCNTs. [1]

Na základě směru sbalení jedné vrstvy grafenu lze dělit uhlíkové nanotrubičky i do těchto tří anglicky pojmenovaných tříd: *chiral*, *armchair* a *zigzag* [15]. Tyto druhy jsou znázorněny na obrázku 4(b). Každá z těchto tříd vykazuje jiné elektrické vlastnosti. Nanotrubičky je možné rozřadit podle chirálního vektoru, který určuje směr rolování grafenu (viz obrázek 4(a)). Úhel hexagonální mřížky atomů uhlíku (chirální úhel) je popsán chiralitou (asymetrií). [16]

Nanotrubičky typu *armchair* a *zigzag* vykazují vysokou symetrii, uhlíkové nanotrubičky struktury *chiral* jsou nejobvyklejší. Název struktury *chiral* (asymetrický) naznačuje existenci dvou zrcadlově různých typů. Reálné MWCNTs se skládají z nanotrubiček všech těchto tří typů zároveň. [1]

Chirální vektor lze zapsat ve tvaru $\vec{C} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$, kde \vec{a}_1 a \vec{a}_2 jsou mřížkové vektory znázorněné na obrázku 4. Na základě tohoto popisu chirálního vektoru je možné určit průměr nanotrubičky vztahem

$$d = \frac{a\sqrt{m^2 + mn + n^2}}{\pi}, \quad (1)$$



Obrázek 4 | Dělení nanotrubiček na základě struktury: (a) Směry chirálního vektoru na vrstvě grafenu, (b) Uhlíkové nanotrubičky typu Armchair, Zigzag, Chiral (převzato z [15])

kde a odpovídá mřížkové konstantě, tedy $a = 1,42 \cdot \sqrt{3} \text{ \AA}$ a čísla n a m patří do množiny celých čísel. [14]

Podle čísel n a m lze určit typ nanotrubičky. V případě $m = 0$ a libovolného n je nanotrubička označována jako *zigzag*. V případě rovnosti těchto dvou čísel, tedy $n = m$, má typ struktury nanotrubičky název *armchair*. Pro všechny ostatní kombinace čísel n a m jsou nanotrubičky nazývány *chiral*. [14, 15]

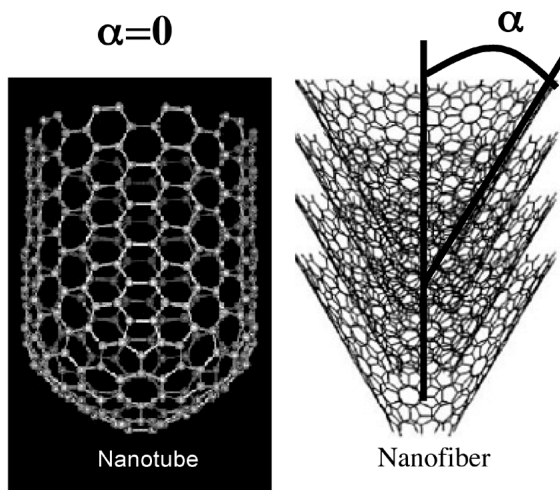
Nastane-li situace, kdy bude rozdíl n a m násobkem tří, pak jsou nanotrubičky nazývány „kovové“ či vysoce vodivé. V ostatních případech je nanotrubička polokovová či polovodivá. [14]

Chirální úhel lze určit podle vztahu [15]:

$$\theta = \frac{\sqrt{3}m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}. \quad (2)$$

1.3.2. Uhlíková nanovláknna

„Uhlíková nanovláknna (CNFs – *carbon nanofibers*) syntetizovaná chemickou depozicí par jsou grafittické nanostruktury atomových vrstev uspořádaných jako skládané kužely, kelímky nebo desky [2].“³



Obrázek 5 | Rozdíl mezi uhlíkovou nanotrubičkou a uhlíkovým nanovláknem (převzato z [17])

³Carbon nanofibers (CNFs) produced through chemical vapor deposition are graphitic nanostructures of atomic layers arranged as stacked cones, cups, or plates [2].

Uhlíková vlákna se svou strukturou podobají uhlíkovým nanotrubičkám, avšak liší se v délce, kdy uhlíková nanovlákna dosahují délky několika mikrometrů, a liší se i v průměru, jelikož CNFs jsou tlustší, mají průměr kolem 200 nm. Další rozdíl spočívá v proměnlivé sktruktuře nanovláken. Na rozdíl od CNTs s jejich mřížkovou strukturou jsou CNFs složeny z více forem uhlíku a/nebo z více vrstev grafitu navázaných na amorfním uhlíku v různých úhlech. CNFs navíc nejsou duté, na druhou stranu mají nižší pevnost v tahu. [16]

Uhlíková vlákna se vyrábí buď pyrolýzou organických prekurzorů nebo katalytickým rozkladem plyných uhlovodíků. Nejčastěji se uplatňují při výrobě kompozitů, přesto je lze využít i jako samostatný materiál. [3]

Na obrázku 5 je znázorněn rozdíl mezi CNT a CNF z hlediska morfologie. Jejich odlišnost je dána úhlem α , který je polovinou vrcholového úhlu kužele. Je zřejmé, že uhlíkové nanovlákno má konečnou hodnotu úhlu α a uhlíková nanotrubička má tento úhel nulový. [17]

1.3.3. Pyrolytický uhlík a pyrolytický grafit

Dle [3] je pyrolytický uhlík (PU) povlakem, který se vytvoří na zahřátém podkladu při termální dekompozici uhlovodíků. Další formou uhlíku je pyrolytický grafit (PG), jenž se získá podobnou metodou (chemickou depozicí uhlovodíků z plynné fáze), avšak za vyšších teplot.

Při výrobě obou těchto forem uhlíku je třeba aktivní složku zředit inertním plynem (Ar, N) nebo provádět syntézu za sníženého tlaku. Tím se docílí nízké koncentrace aktivní složky, nejčastěji methanu, propanu, ethylenu atd. [3]

Pyrolytický uhlík se v přírodě běžně nevyskytuje, jedná se o uměle vytvořený materiál [18].

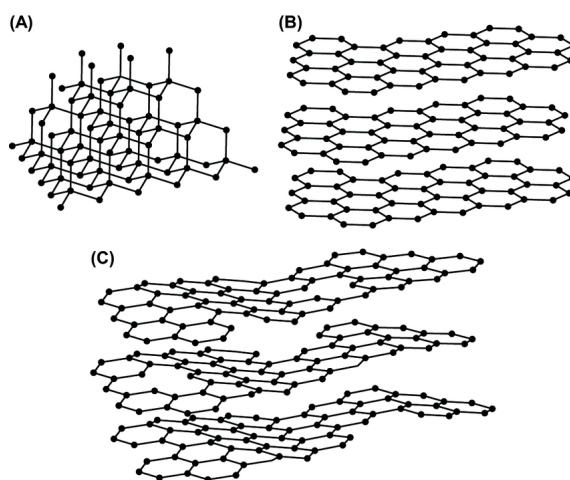
Podmínky pro syntézu

Nejvýznamnější vliv na výsledný produkt má teplota, za které reakce probíhá. Jak již bylo zmíněno dříve, PU vzniká při nižších teplotách než PG. Pro syntézu PU je třeba teplota okolo 1100 °C. V rozmezí teplot 1100–1700 °C lze získat smíšené struktury a teprve až mezi teplotami 1700–2300 °C vzniká PG. [3]

Při syntéze PU je třeba dbát na absenci kyslíku. Při nepřítomnosti kyslíku totiž nedochází ke vzniku oxidu uhličitého a vody. [18]

Vlastnosti

Pyrolytický uhlík je izotropní. Oproti grafitu je tvrdší, pevnější a méně propouští plyny. Pyrolytický grafit se skládá z rovnoběžně uspořádaných (vůči povrchu) grafenových vrstev. Z toho plyne anizotropie jeho vlastností. S rostoucí teplotou reakce se zvyšuje uspořádanost PG – roste velikost krystalitů, které sjednocují svou orientaci, klesají mezilamelární vzdálenosti. PG má buď laminární či „sloupkovou“ strukturu. Struktura PG je však významně ovlivněna kvalitou povrchu. [3]



Obrázek 6 | Struktura: (a) diamantu, (b) grafitu, (c) turbostratického pyrolytického uhlíku (převzato z [18])

Bylo zjištěno, že pyrolytický uhlík vykazuje tzv. turbostratickou strukturu, což znamená, že v jednotlivých grafenových vrstvách je pozorován systém uspořádání, kdežto mezi těmito vrstvami neexistuje řád – roviny jsou „zprohýbané“, což je vidět na obrázku 6. Je omezeno klouzání grafenových vrstev, tím pádem má PU vyšší pevnost a tvrdost nežli grafit. Vzdálenost grafenových vrstev v PU činí 3,48 Å, je tedy větší než v případě grafitu, kde je jejich vzdálenost 3,35 Å. [18]

Využití

Jelikož je neobvyklé dosáhnout při výrobě těchto forem uhlíku vrstvy s tloušťkou větší než 20 µm bez defektů, používají se jako povlaky pro povrchovou ochranu nebo k zatmělení a zajištění nepropustnosti. PU lze navíc použít pro výrobu otěruvzdorných povlaků. [3]

Pyrolytický uhlík je také označován jako jeden z neúspěšnějších biomateriálů [18].

1.4. Metody syntézy uhlíkových struktur

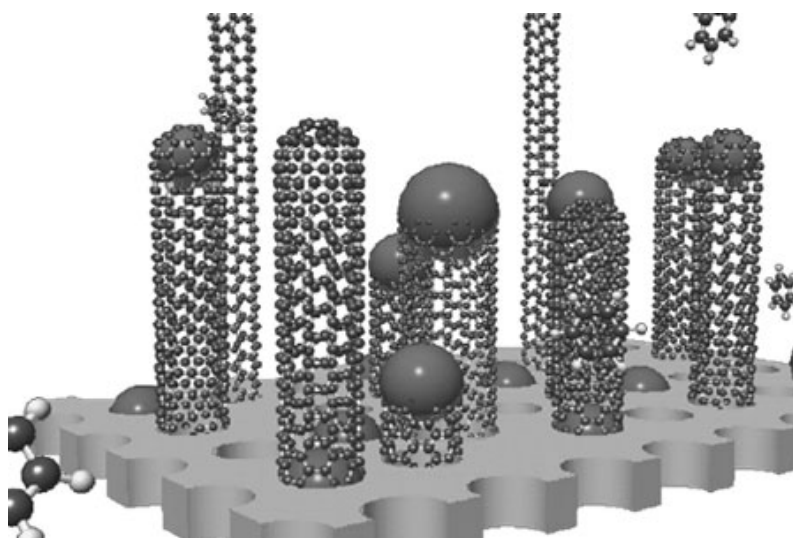
Pro výrobu uhlíkových nanotrubiček se v současnosti využívají hlavně tyto tři metody: chemická depozice par (CVD – *chemical vapour deposition*), laserová ablace (*laser ablation*) a obloukový výboj (*arc discharge*). Všechny tyto metody vytváří CNTs za přítomnosti kovového katalyzátoru, např. železa, kobaltu či niklu. [16, 19]

1.4.1. CVD - Chemická depozice par

Chemická depozice par je jednou z metod syntézy uhlíkových nanotrubiček. Tato metoda umožňuje navíc ovlivnit vlastnosti výsledných nanotrubiček. Jako jediná je katalytická depozice par používána pro hromadnou tvorbu uhlíkových nanotrubiček. [5]

Při syntéze nanotrubiček touto metodou dochází k rozkladu uhlovodíkové látky za použití katalyzátoru na bázi přechodných kovů (Fe, Co, Ni). Uhlík je schopen do těchto kovů difundovat, jelikož atomy, které se dostanou na povrch katalyzátoru přechází do intersticiálních poloh. Katalyzátorem je zajištěna potřeba nižší aktivační energie, tudíž nižší teploty potřebné k rozkladu. Syntéza probíhá v pecích s inertním plynem (většinou argon) za mírného přetlaku. [5]

Teplota syntézy se však v různých zdrojích liší. Dle [5] má syntéza probíhat při teplotě 500 až 1100 °C. V příspěvku [16] je uvedena pouze nejvyšší teplota, a to 750 °C. V dalším zdroji [20] se píše o teplotách 300–1200 °C. Je tedy zřejmé, že syntéza nanotrubiček probíhá při vysoké teplotě, avšak zdroje se jednoznačně neshodují na jejím rozmezí.



Obrázek 7 | Růst uhlíkových nanotrubiček na částicích katalyzátoru metodou CVD (převzato z [16])

Na obrázku 7 je znázorněn postup růstu uhlíkových nanotrubiček na částicích katalyzátoru. Na povrchu katalyzátoru se nejdřív vytvoří sekundární částice katalyzátoru. Z těch začnou růst nanotrubičky o stejném průměru jako mají právě tyto sekundární částice. Růst se zastaví, jakmile

dojde k vytvoření uzavřené uhlíkové obálky. Sekundární částice katalyzátoru může zůstat na dně nanotrubičky anebo je vynesena nahoru postupným růstem CNT. [16]

Proces tvorby CNTs metodou CVD může být také podporovaný plazmou. V tomto procesu se však tvoří CNTs za nižší teploty než v případě katalytického procesu, a to při 200–500 °C. [16]

Podle způsobu ohřevu se tato metoda dělí na [20]:

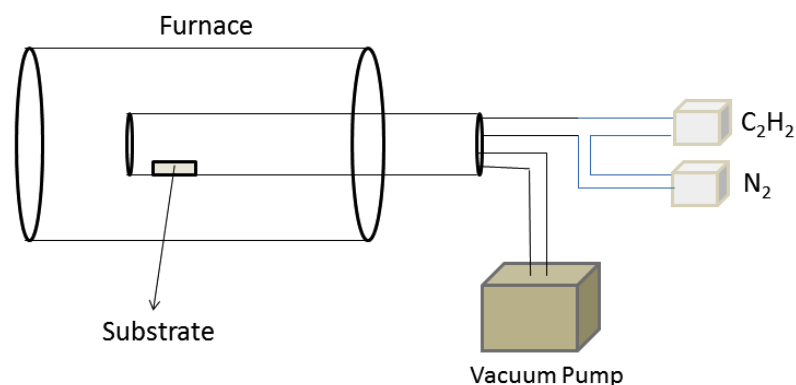
- termální CVD,
- plazma CVD,
- laser CVD,
- foto-laser CVD.

Podmínky syntézy CVD

K syntéze uhlíkových nanotrubiček lze využít zdroj uhlíku v plynné či kapalně formě. Mezi možné zdroje patří C_2H_2 , C_2H_4 a těžké aromatické kapaliny (např. toluen). K zajištění absence kyslíku v peci se používá kontinuální proud inertního plynu, většinou se jedná o Ar, He nebo N. [5]

K syntéze je potřeba kovových katalyzátorů ke zvětšení efektivity procesu a kvality uhlíkových nanotrubiček. Mezi nejběžnější kovy s dobrým vlivem pro růst nanotrubiček se řadí Fe, Co a Ni. Přesto však největší účinnost vykazují bimetalické katalyzátory, např. Fe/Mo uložené na MgO (jednoduché odstranění ošetřením kyselinou). Pro ostatní kovy jsou potřeba přísná hydrofluorovaná ošetření. Kovovým katalyzátorem mohou být i minerály, v nichž je železo pouze nečistotou. [5]

Významnou roli při tvorbě uhlíkových nanotrubiček hraje i substrát, který je nejčastěji z křemíku, skla nebo oxidu hlinitého. Zvolený katalyzátor se pak uloží na substrát (z roztoku, odpařováním či naprašováním). [5]



Obrázek 8 | Schéma metody chemické depozice par (převzato z [20])

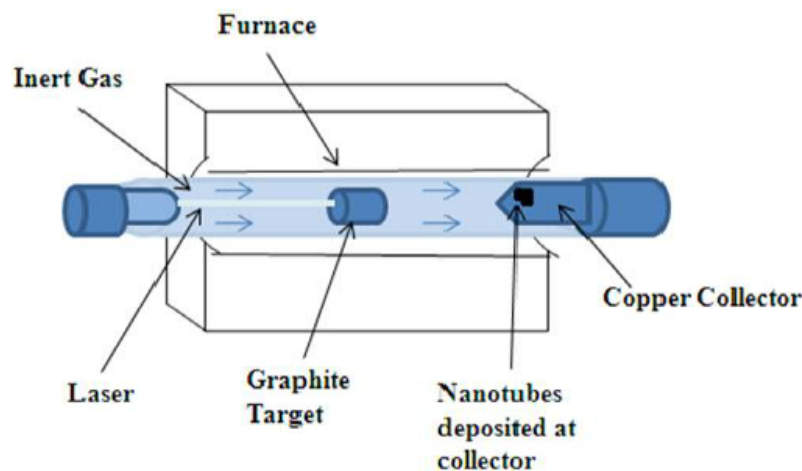
Na obrázku 8 lze vidět možnou sestavu pro syntézu nanotrubiček metodou CVD. V tomto případě je do křemenné trubice vháněn dusík zastupující inertní plyn a ethyn jako zdroj uhlíku.

1.4.2. Laserová ablace

Na obrázku 9 je vidět sestava pro metodu laserové ablace, která probíhá v křemenné trubici uvnitř pece. Výkonným laserem (typu YAG) je odpařován čistý grafit, který je zahříván na teplotu 1200°C. Celý proces probíhá v argonové atmosféře. [14]

Stejně jako v případě již dříve jmenované metody CVD, i v případě laserové ablace je vyžadována přítomnost kovových katalyzátorů, a to v grafitových terčích. Byla zjištěna závislost průměru vytvořených nanotrubiček na výkonu laseru – čím vyšší výkon, tím menší průměr nanotrubiček. Bylo také ukázáno, že velké množství trubiček je možné produkovat ultrarychlými laserovými pulzy. [14]

Vlastnosti CNTs syntetizovaných laserovou ablací jsou ovlivněny podmínkami, jako jsou strukturní a chemické složení materiálu terče, vlastnosti laseru, průtok a tlak inertního plynu atd. Tato



Obrázek 9 | Schéma metody laserové ablace (převzato z [19])

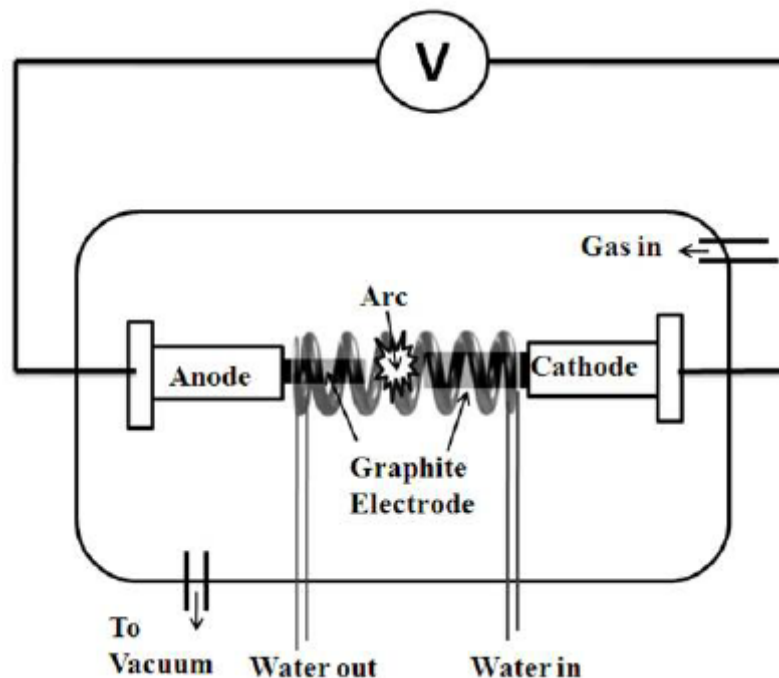
metoda je podobná metodě obloukového výboje, rozdíl spočívá ve způsobu dodání potřebné energie. [14]

Mezi hlavní výhody metody laserové ablace patří vysoká výtěžnost a malé množství kovových nečistot, jež tlmí k vypařování z konců nanotrubiček. Tato technika má však také nevýhodu, která spočívá ve větvení nanotrubiček. [14]

Pomocí metody laserové ablace se kromě uhlíkových nanotrubiček vytváří i fullereny [21].

1.4.3. Obloukový výboj

Další možnou technikou výroby CNTs je syntéza obloukovým výbojem, která probíhá za vyšších teplot, a to nad 1700 °C. Výhodou této metody je menší počet vad v konstrukci nanotrubiček způsobený již výše zmíněnou vysokou teplotou. [14]



Obrázek 10 | Schéma metody obloukového výboje (převzato z [19])

Nejčastěji se vytváří výboj mezi vysoce čistými grafitovými elektrodami, které jsou chlazeny vodou. Průměr elektrod se pohybuje v rozmezí 6–12 mm a jejich vzdálenost je 1–2 mm. Sestava těchto elektrod je umístěna v heliem naplněné komoře při podtlaku (500 torr). V komoře se vyskytují také odpařené atomy uhlíku a částice kovového katalyzátoru (Co, Ni, Fe). Sestava metody

obloukového výboje je znázorněna na obrázku 10. Po zavedení stejnosměrného proudu dojde k naltakování komory a ohřátí na zhruba 4000 K. Během tohoto procesu zvaného *arcing process* se na hrotu katody vytvoří usazenina z odpařeného uhlíku, anoda je spotřebována. Zbytek uhlíku kondenzuje ve formě sazí, a to jednak „komorových sazí“, jednak „katodových sazí“. Jednotěnné a víceštěnné nanotrubičky se nachází ve všech třech produktech (na hrotu katody, v sazích na katodě, v sazích na stěnách komory). [14]

Touto metodou jsou nejčastěji získány víceštěnné nanotrubičky o průměru mezi jedním až desítkami nanometrů. Obvykle dosahují spíše menší délky – menší než 1 μm . [21]

Jako největší výhoda syntézy obloukovým výbojem je označována schopnost produkce velkého množství nanotrubiček. Tento typ syntézy má však také nevýhodu, protože při ní nelze dostatečně korigovat uspořádání výsledných nanotrubiček (myšlena například chiralita). [14, 21]

Dle [21, 22] se jedná o nejrozšířenější metodu pro výrobu uhlíkových nanotrubiček. Je zde také zmíněna skutečnost, že tato metoda je také základem neúčinnější možnosti výroby fullerenu.

1.4.4. Porovnání

Metodami syntézy uhlíkových nanotrubiček se zabývá např. [22], kde autoři došli k následujícím závěrům. Technika obloukového výboje vyrábí velké množství čistých nanotrubiček, avšak hlavní nevýhodou této techniky je přerušovaný provoz, kdy je sestavu nutné několikrát čistit. Laserová ablace má oproti této metodě výhodu v přesnější kontrole podmínek prostředí syntézy. Metoda obloukového výboje má však obecně vyšší výtěžnost nežli laserová ablace. Největší příslib vidí autoři v technice katalytického rozkladu uhlovodíků, která by se dala použít pro průmyslovou výrobu.

Metoda	CVD	Laserová ablace	Obloukový výboj
Výtěžnost	> 75 %	> 75 %	> 75 %
SWNTs, MWNTs	obojí	obojí	obojí
Výhody	Jednoduchá metoda, nízká teplota, vysoká čistota, velkovýroba, možný růst zarovnaných CNTs	Relativně vysoká čistota, syntéza při pokojové teplotě	Jednoduchá metoda, levná, vysoce kvalitní nanotrubičky
Nevýhody	Většina syntetizovaných CNTs jsou víceštěnné nanotrubičky, defekty	Metoda limitovaná na laboratorní měřítko, nutné očištění surového produktu	Vysoká teplota, nutné čištění, spletené nanotrubičky

Tabulka 3 | Porovnání tří nejběžnějších metod syntézy CNTs (upraveno z [14])

V tabulce 3 je vidět porovnání všech třech dříve zmiňovaných metod výroby uhlíkových nanotrubiček podle [14]. Je zřejmé, že výtěžnost u všech těchto technik je zhruba stejná a dosahuje hodnoty vyšší než 75 %. Výběr metody syntézy neovlivní výsledný produkt, který bude obsahovat jak SWCNTs, tak i MWCNTs. Výhody různých metod výroby se liší v teplotě reakce, čistotě výsledných nanotrubiček a dalších aspektech. Všechny techniky syntézy mají také své nevýhody jako třeba defekty, nutnost čištění a vysokou teplotu reakce.

Dle [20] je laserová ablace tou nejdražší metodou z výše jmenovaných. Na druhou stranu tato metoda umožňuje kontrolovat průměr nanotrubiček teplotou reakce.

1.4.5. Ostatní metody syntézy

Uhlíkové nanotrubičky lze vyrobit za širokého spektra podmínek (podobně jako u fullerenu), což vysvětluje skutečnost, že je možné pro jejich syntézu využít různé přístupy [21].

O dalších metodách pojednává např. [21, 22].

1.5. Metody charakterizace uhlíkových struktur

Mezi nejoblíbenější způsoby studia CNTs se řadí transmisní elektronová mikroskopie, skenovací tunelovací mikroskopie, mikroskopie atomárních sil, Ramanova spektroskopie, Augerova elektronová spektroskopie, rentgenová fotoelektronová spektroskopie a spousta dalších [23].

V této kapitole jsou podrobně rozebrány některé techniky výzkumu uhlíkových struktur.

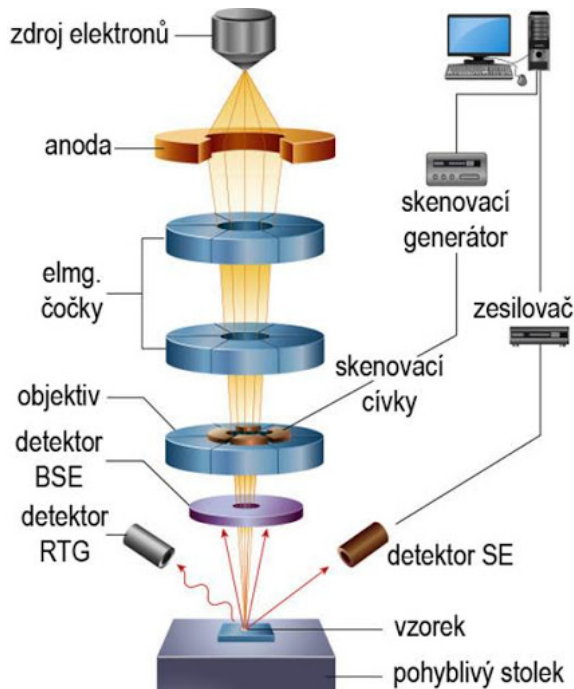
1.5.1. Elektronová mikroskopie

Elektronový mikroskop neslouží na rozdíl od světelného mikroskopu k zobrazení pomocí elektromagnetického záření, nýbrž pomocí elektronů. Svazek elektronů je v něm fokusován dlouhými elektromagnetickými cívkami (solenoidy), které nahrazují skleněné čočky světelného mikroskopu. Skleněné čočky by totiž pro elektrony představovali nepřekonatelnou bariéru. Proud procházející elektromagnetickými cívkami vytváří magnetické pole, které upravuje dráhu elektronů. [24]

Na základě druhu detekovaných elektronů se dělí elektronový mikroskop na transmisní (TEM) a skenovací (SEM). Jelikož pro výzkum v této práci je použit skenovací elektronový mikroskop, věnuje se pokračování této kapitoly tomuto typu elektronového mikroskopu.

Stavba skenovacího elektronového mikroskopu

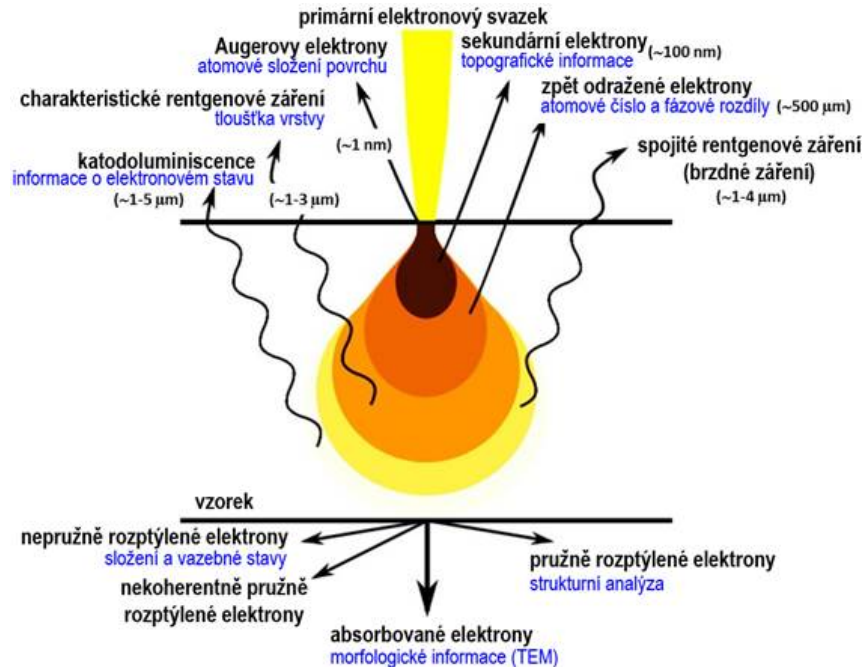
Zobrazovací systém s čočkami a clonami se nachází v tubusu elektronového mikroskopu (stejně jako v případě světelného mikroskopu), který je znázorněn na obrázku 11. Tento systém zajišťuje zvětšení obrazu, omezení zorného pole nebo apertury objektivu. Tubus elektronového mikroskopu musí být vakuovaný, a to z více důvodů. Jelikož vzduch není příliš dobrým izolantem, je třeba izolovat elektronovou trysku vakuem. Nedojde tak k ionizaci vzduchu a elektrickému výboji. Vakuum ve vnitřním prostoru elektronového mikroskopu také zabraňuje kontaminaci tubusu i pozorovaného předmětu molekulami obsaženými ve vzduchu. Také je potřeba zabránit srážkám elektronů s molekulami vzduchu, které by ovlivnily jejich energii a směr pohybu. Zdrojem elektronů je elektronová tryska nazývaná též elektronové dělo. Emise elektronů z katody může probíhat třemi způsoby - sekundární emisí, termoemisí a autoemisí. [24]



Obrázek 11 | Stavba skenovacího elektronového mikroskopu (převzato z [25])

Tvorba obrazu v SEM

Informace o fyzikálních a chemických vlastnostech vzorku lze získat interakcí primárních elektronů se zkoumaným předmětem. Urychlovací napětí určuje energii primárních elektronů, která udává tvar oblasti, z níž jsou uvolněny signály. Hloubka průniku je dána energií elektronů, jednak složením vzorku. Pružné a nepružné srážky primárních elektronů s atomy vzorku jsou příčinou náhodného a chaotického pohybu těchto elektronů. Během svého chaotického pohybu někdy generují další signály, a to sekundární elektrony (SE), zpětně odražené elektrony (BSE), Augerovy elektrony (AE) a rentgenové záření (RTG). [24]



Obrázek 12 | Interakce primárního svazku se vzorkem (SEM) (převzato z [26])

Na obrázku 12 jsou zaznamenány hloubky oblastí ve vzorku, z nichž vychází určité signály. Na základě povahy těchto signálů lze zjistit různé informace o zkoumaném vzorku.

1.5.2. BET - sorpce plynu

Adsorpce plynu je proces přitahování molekul okolního plynu na povrch pevné látky. Při pozorování tohoto procesu můžeme obdržet informace o vlastnostech dané pevné látky. V uzavřeném objemu se po styku plynu s pevnou látkou zmenší tlak plynu, přičemž plyn na povrchu pevné látky zhoustne. Opačný proces nazýváme desorpce. Jednou z důležitých informací, již nám může adsorpce plynu poskytnout, je specifická plocha povrchu, což je plocha daného vzorku vztahovaná k její hmotnosti. Síly udržující molekuly plynu při povrchu vzorku mohou být různé podstaty a na základě toho dělíme adsorpci na fyzisorpci a chemisorpci. Metoda BET se řadí k interakci pomocí fyzikálních sil, tedy k fyzisorpci. [27]

Se zmenšující se velikostí částic roste poměr plochy povrchu k celkovému objemu částice. Mnoho nanomateriálů je tvořeno převážně povrchovými atomy, na druhou stranu v případě objemových materiálů (*bulk materials*) leží většina atomů uvnitř vnitřního objemu. [28]

Při adsorpci se po určité době ustaví rovnováha mezi adsorbovanou vrstvou a plynnou fází. Probíhá-li adsorpce za konstantní teploty, závisí množství adsorbovaného plynu na tlaku. Adsorpční izoterma je pak grafickým znázorněním množství adsorbovaného plynu v závislosti na tlaku. [27]

Langmuirova izoterma je pojmenována po Irvingu Langmuirovi, který ji v roce 1916 odvodil. Tuto izotermu lze však použít jen pro plyny adsorbované na pevné látky a jen pro určité případy jednovrstvé adsorpce. V praktických aplikacích se však častěji setkáme s adsorpcí plynu do multivrstvy, tudíž potom Langmuirova izoterma neplatí. Tuto skutečnost bere v úvahu teorie BET, kterou v roce 1938 zformulovali Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett a Edward Teller. BET izoterma vyjadřuje známé pravidlo pro fyzisorpci plynné látky na povrchu látky pevné. Tato teorie je

využívána při analytické metodě měření specifické plochy povrchu disperzních a poréznych materiálů. Pro její využití byla také vytvořena mezinárodní norma ISO 9277:1995, která je určena ke standardizaci při měření specifické plochy povrchu a vyhodnocování metodou BET. [27]

1.5.3. Transmisní Mössbauerova spektroskopie

Pro měření malých hyperjemných posunů a štěpení jaderných energetických hladin způsobených hyperjemnými interakcemi elektronů s jádrem slouží Mössbauerova spektroskopie. Ta funguje na základě Mössbauerova jevu. Tento jev byl objeven v roce 1958 fyzikem Rudolphem L. Mössbauerem, který za svůj objev získal Nobelovu cenu v roce 1961. [29]

Pomocí Mössbauerovy spektroskopie je možné získat informace o struktuře látky, jejím valenčním stavu a také o jejích magnetických vlastnostech [30].

Mössbauerův jev

Pro vysvětlení Mössbauerova jevu se používá systém foton a krystal. Je zřejmé, že při absorpci nebo emisi fotonu musí platit jak zákon zachování hybnosti (ZZH), tak i zákon zachování energie (ZZE). Při absorpci a emisi fotonu dochází ke zpětným rázům, které odpovídají kmitům krystalické mřížky. Povoleny jsou však jen některé kmity mříže, což vyplývá z fononového spektra (závislosti energie fononu na vlnovém vektoru). Z důvodu ZZH musí zpětný ráz ovlivnit krystal jako celek. Výpočet energie zpětného rázu odpovídá kinetické energii krystalu, kde je dosazena rychlost zpětného rázu. Rychlost zpětného rázu je malá, protože krystal má mnohonásobně větší hmotnost nežli atom. To znamená, že lze zanedbat Dopplerův jev, a proto není energie fotonu vůči kmitajícímu atomu jiná než skutečná energie fotonu. Z toho vyplývá, že energie fotonu je rovna rozdílu energií základního a excitovaného stavu. Mössbauerovým jevem je pak pojmenována tato bezodrazová absorpce záření. [30]

Hyperjemné interakce

Hyperjemná interakce je definována jako interakce jádra s jeho okolním prostředím. Mössbauerův jev poskytuje vysoké rozlišení, co se týče energie, a tím lze pozorovat i tyto hyperjemné interakce, které jsou oproti energetickým hladinám jádra velice malé. Struktura Mössbauerova spektra je ovlivněna třemi hlavními interakcemi: *elektrickou monopolní interakcí*, *elektrickou kvadrupólovou interakcí* a *magnetickou dipólovou interakcí*. Tyto interakce pak způsobují (v tomto pořadí): *izomerní posun*, *elektrické kvadrupólové štěpení* a *magnetické hyperjemné štěpení*. [29]

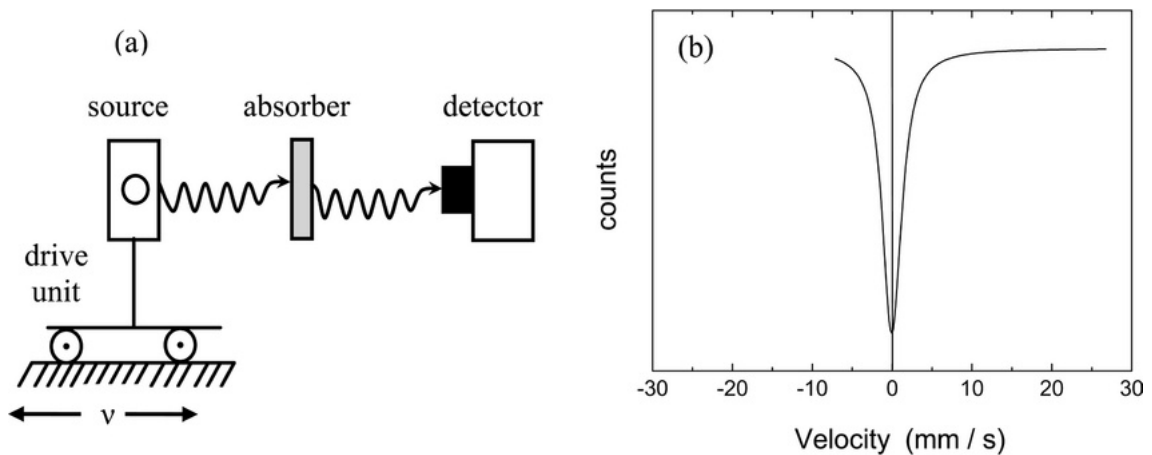
Izomerní posun (isomer shift) je způsoben nenulovým objemem jádra. Velikost tohoto posunu je přímo úměrná hustotě s -elektronů, což poukazuje na elektrický monopol nebo coulombovskou interakci mezi elektrony a jádrem. Izomerní posun je ovlivněn jednak rozdílem v hustotě s -elektronů emitujícího a absorbujícího jádra, jednak rozdílem velikostí poloměru jádra v základním a excitovaném stavu. Izomerní posun se ve výsledném Mössbauerově spektru projevuje posunem absorpční čáry od nulové rychlosti. Posunutá absorpční čára se nachází v místě, kde dopplerovská rychlost upraví energii zdrojového γ záření tak, aby dorovнала rozdíl mezi zdrojem a absorberem. [29]

Elektrické kvadrupólové štěpení (electric quadrupole splitting) závisí na rozložení náboje jádra. Při nesférickém rozložení nábojů v jádře má jádro elektrický kvadrupólový moment. Při tomto rozložení náboje dochází k interakci kvadrupólového momentu s gradientem elektrického pole v místě výskytu jádra. Z tohoto důvodu se pak štěpí energetické hladiny. Tato interakce pouze částečně seje degeneraci energetických hladin jádra. [29].

Magnetické hyperjemné štěpení (magnetic hyperfine splitting) je důsledkem interakce magnetických momentů základního a excitovaného stavu jádra s magnetickým polem. Musí však platit, že spinové kvantové číslo je větší než nula. Tento typ interakcí úplně seje degeneraci energetických hladin jádra, jimž přísluší různé orientace spinu I . Díky magnetické hyperjemné dipólové interakci dochází k rozdělení energetických hladin jádra s daným spinovým kvantovým číslem I do $2I + 1$ nedegenerovaných energetických hladin. Magnetické kvantové číslo M může nabývat celočíselných hodnot od $-I$ do I . Přejchod mezi novými hladinami je omezen výběrovým pravidlem, kdy se hodnota M může měnit o 0 nebo ± 1 . [29]

Sestava transmisní Mössbauerovy spektroskopie

Transmisní Mössbauerova spektroskopie je nejčastější konfigurací Mössbauerovy spektroskopie. Experimentální sestava se skládá z modulátoru energie (*transduceru*), zdroje (zářiče), absorberu (vzorku) a detektoru. Zářič je připevněn k *transduceru*, který slouží k modulaci rychlosti pohybu zářiče. Záření emitované zdrojem prochází přes vzorek, který zastupuje nehybný absorber. Za absorberem je umístěn detektor, jenž v závislosti na aktuální rychlosti pohybu zářiče vůči absorberu detekuje počet prošlých fotonů. *Transducer* mění energii záření, která je dána dopplerovským posunem. Jestliže se energie emitovaného záření rovná energii přechodu ze základního do excitovaného stavu, jádro absorbuje záření a dochází k následnému zpětnému vyzáření fotonů, a to rovnoměrně do všech směrů. Z tohoto důvodu je pak pozorováno minimum detekovaného záření, protože je snížena jeho intenzita. [30]



Obrázek 13 | Transmisní Mössbauerova spektroskopie: (a) experimentální sestava, (b) absorpční spektrum (převzato z [29])

Na obrázku 13(a) je vidět sestava transmisní Mössbauerovy spektroskopie. Zde je nahrazen *transducer* pohyblivou jednotkou *drive unit*. V části obrázku 13(b) je vyobrazena výsledná závislost, kterou lze získat. Jedná se o závislost počtu detekovaných fotonů na rychlosti pohyblivé jednotky. Na vodorovnou osu se vynáší častěji rychlost nežli energie fotonů.

Transmisní Mössbauerova spektroskopie slouží ke studiu závislosti absorpce studovaného materiálu na energii záření zdroje. Získává se tedy absorpční spektrum. Mezi využití této spektroskopie patří zjišťování fázového složení materiálu, studium hyperjemných interakcí nebo studium oxidačních stavů. [30]

1.5.4. Rentgenová prášková difrakce

Rentgenová prášková difrakce (XRD – X-ray powder diffraction) je fyzikální metoda zkoumání struktury a fázového složení krystalických látek, aniž by byl vzorek poškozen. Pomocí této metody lze rovněž určit velikost zkoumaných částic. Pro všechny tyto druhy analýz lze použít vysokoteplotní/reakční komoru, kde analýza probíhá za zvýšené teploty a/nebo zvýšeného tlaku plynu. [31]

Metodou XRD lze zkoumat práškové (nano)materiály, objemové nanostrukturní materiály, tenké filmy, kapalné vzorky i na vzduchu nestabilní vzorky výše uvedených typů [31].

Není vhodné zkoumat amorfnní látky metodou XRD. Tento typ analýzy dává uspokojivé výsledky pouze v případě krystalických látek. [32]

Za pomoci XRD lze získat tyto informace [31]: identifikace krystalických fází, kvantitativní fázová analýza, stanovení obsahu amorfnní fáze, strukturní analýza práškových vzorků, určení velikosti částic a další.

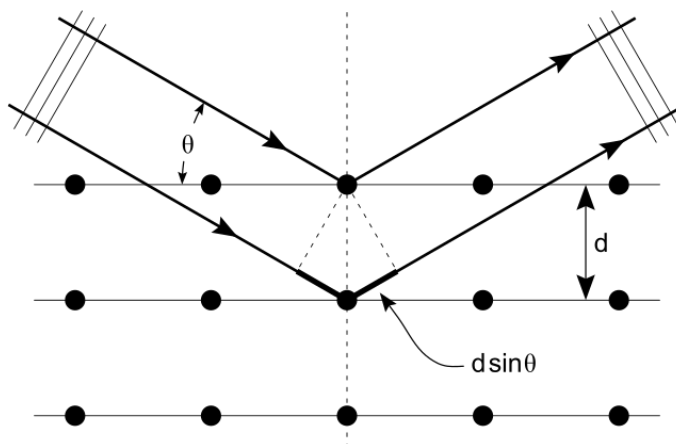
Krystaly vykazují periodické uspořádání atomů, a proto elektromagnetické záření difraguje na atomech. Pomocí rentgenové difrakce se pak získávají informace o struktuře pevných krystalických látek. Aby došlo k difrakci, musí být vlnová délka záření srovnatelná s rozestupy atomů, potom je záření rozptýleno elektrony. V případě krystalů jsou vlny rozptýleny mřížkovými rovinami, jejichž vzájemná vzdálenost je značena d_{hkl} . Při konstruktivní interferenci paprsků zůstávají vlny ve fázi (rozdíl drah je dán celočíselným násobkem vlnové délky). Braggův zákon udává rozdíl drah dvou

interferujících vln jako:

$$d_{hkl} = \frac{N\lambda}{2 \sin \theta}, \quad (3)$$

kde N je řád difrakčního maxima, λ značí vlnovou délku rentgenového záření, θ znamená úhel vychýlení a hkl jsou Millerovy indexy. [32]

Na obrázku 14 je graficky znázorněn Braggův zákon.



Obrázek 14 | Braggův zákon a grafické znázornění dopadajících rentgenových paprsků „ohýbajících“ se o atomy z různých krystalických vrstev (převzato z [32])

XRD analýzou lze získat informace o kvalitativním složení vzorku pomocí polohy odrazu, tedy úhlu vychýlení a mezirovinné vzdálenosti d_{hkl} . Pomocí rentgenové difrakce je krystalická látka identifikována tak, že je určena mezirovinná vzdálenost vzorku a intenzita odklonu od těchto rovin. Výsledná data se porovnávají s hodnotami v knihovně údajů o difrakci. Instituce International Centre for Diffraction Data vyvinula databázi pro krystalické látky. [32]

Na obrázku 15 je ukázáno, jak vypadá rentgenový práškový difraktometr.



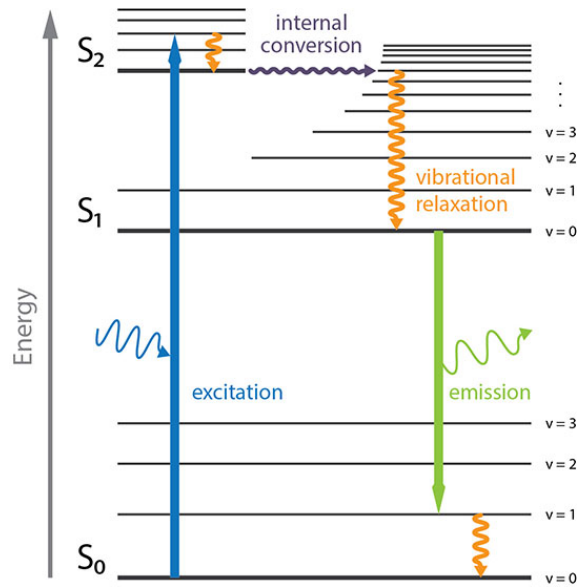
Obrázek 15 | RTG práškový difraktometr (převzato z [31])

1.5.5. Fluorescenční spektroskopie

Jev, při kterém po absorpci ultrafialového nebo viditelného světla emituje preparát záření, se nazývá fluorescence. Tímto preparátem může být fluorescenční molekula či substruktura. Molekulám či strukturám s touto vlastností se říká fluorofory. Poté co fluorofor absorbuje záření o určité vlnové délce, emituje záření o delší vlnové délce. [33]

Princip fluorescence lze shrnout do tří kroků, které jsou znázorněny na Jablonskiho diagramu (viz obrázek 16). Nejprve se jedná o excitaci molekuly po absorpci světla. Následují vibrační relaxace či vnitřní konverze, což jsou nezářivé přechody v rámci excitovaných stavů. Posledním, tedy třetím, krokem je samotná emise světla, a to obvykle po 10^{-8} s po excitaci molekuly. Vlnová délka

emitovaného záření pak odpovídá přechodu elektronu z excitovaného stavu po druhém kroku na základní stav. [33]



Obrázek 16 | Jablonskiho diagram pro fluorescenci (převzato z [34])

Pomocí tohoto typu spektroskopie lze získat dva druhy spekter: excitační a emisní. Excitační spektrum znázorňuje závislost relativní účinnosti dopadajícího záření na vlnové délce dopadajícího světla. Toto spektrum by mělo mít stejný tvar jako absorpční spektrum. Na druhou stranu, emisní spektrum určuje závislost relativní intenzity emitovaného záření na jeho vlnové délce. [33]

2. Experimentální část

2.1. Materiály a přístroje

2.1.1. Syntéza

- Toluén p.a. (Penta s.r.o.)
- Toluén s ferrocenem (0,1 g ferrocenu na 6 ml toluenu)
- Ferrocen (Alfa Aesar, čistota 99+ %)
- Argon (SIAD, UN 1006)
- Ocelový prášek (Stainless steel CL20ES, složení viz kapitola 1.1)
- Analytické váhy Kern ABJ 120-4NM (S/N WB1BAK0050)
- Vakuová vývěva Pfeiffer Vacuum Duo Line Duo 6 (S/N 22048045)
- Pec s křemennou reakční komorou Nabertherm furnace
- Injekční dávkovač New Era Pump Systems Ne-1000 (S/N 296139)
- Tlakoměr IMI Norgren 18-013-989

2.1.2. Charakteristika

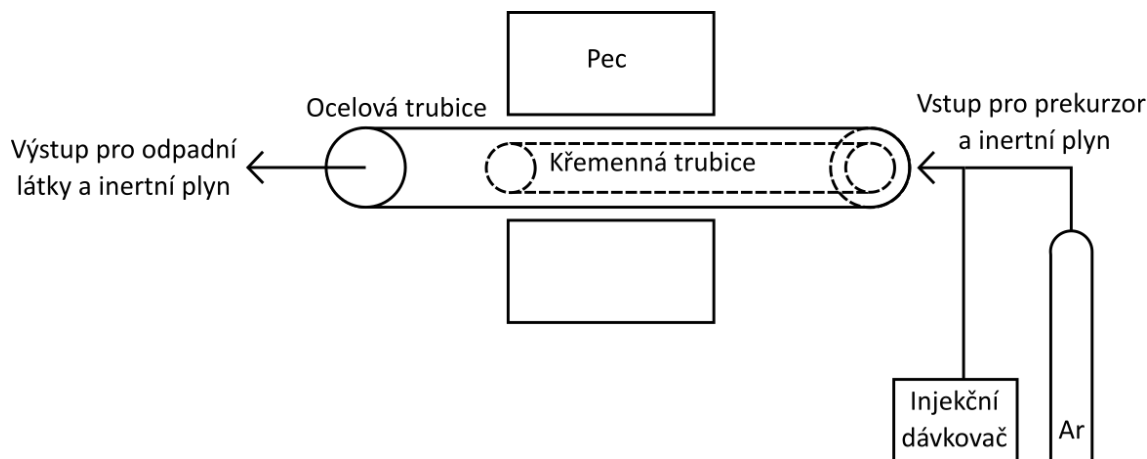
- Skenovací elektronový mikroskop VEGA3 LMU
 - katoda LaB₆
 - detektor sekundárních elektronů Everhart-Tornley type (TESCAN)
 - detektor rentgenového záření XFlash silicon drift detector 410-M (Bruker Nano GmbH)
- Mössbauerův spektrometr vlastní výroby popsáný v článku [35] (zpracování dat v softwaru Mosswin 4.0 [36])
- Bruker D8 ADVANCE rentgenový difraktometr
 - Braggova–Brentanova geometrie
 - kobaltová anoda ($\lambda = 1.79026 \text{ \AA}$)
- Fluorescenční spektrometr Hitachi F-4500 (S/N 0511-011)

2.2. Syntéza metodou CVD

Jako metoda syntézy uhlíkových struktur byla zvolena metoda CVD, a to především z toho důvodu, že tato práce navazuje na předchozí výzkumy [4, 5]. Jedná se o jednoduchou metodu mající výhodu ve vysoké čistotě výsledného produktu (viz tabulka 3). Navíc tato technika umožňuje do určité míry kontrolovat vlastnosti syntetizovaných nanotrubiček. Původním záměrem syntézy bylo vyrobit kompozitní materiál s ocelovým jádrem a obalem z uhlíkových struktur. To poukazuje na další výhodu použití metody CVD, při níž nedojde k celkové vaporizaci katalyzátoru.

2.2.1. Experimentální sestava

Součástí experimentální sestavy pro syntézu uhlíkových struktur metodou CVD byla pec s křemennou reakční komorou, tlaková láhev s argonem, injekční dávkovač, tlakoměry, větráky a vakuová vývěva. Specifikace těchto prvků se nachází v kapitole 2.1.1. Sestava je znázorněna na obrázku 17. Fotografii reálné experimentální sestavy lze pak vidět na obrázku 18.



Obrázek 17 | Schéma experimentální sestavy pro syntézu uhlíkových struktur metodou CVD



Obrázek 18 | Fotografie experimentální sestavy pro syntézu uhlíkových struktur metodou CVD

2.2.2. Syntéza uhlíkových struktur

Při experimentech byl použit následující postup: Prvním krokem bylo navážení práškové oceli CL20ES do keramické lodičky pomocí analytických vah. Během pokusů se používalo množství 0,5 g, nebo se tento krok úplně přeskočil. Následovalo umístění lodičky s ocelí/prázdne lodičky/křemenných sklíček v lodičce/křemenných sklíček s ocelí bez lodičky/ocelové destičky do křemenné trubice (reakční komory), případně byla ponechána prázdná. Křemenná trubice byla upevněna k trubici ocelové a vložena do pece. Poté byl za pomoci vakuové vývěvy odčerpán vzduch z reakční komory na -1 bar a byly spuštěny větráky. Dále byl otevřen průtok inertního plynu (argonu), a to za vytvoření přetlaku 1 bar či mírného přetlaku 0,15 bar pro simulaci atmosférického tlaku. Dalším krokem bylo nastavení pece. Pec byla vyhřívána po dobu 30 minut a poté se udržovala na konstantní teplotě. Před syntézou se čekalo 10 či 20 minut, aby bylo teploty dosaženo i v místě vzorku. Teplota syntézy byl nejvíce zkoumaný parametr, a proto se pohybovala v širokém rozmezí, a to 800–1200 °C. Během zahřívání pece se připravoval prekurzor, který byl tvořen toluenem nebo roztokem toluenu s ferrocenem (0,1 g ferrocenu na 6 ml toluenu). Prekurzor byl v injekční stříkačce umístěn do injekčního dávkovače, který byl kapilárou propojen s reakční komorou. Do injekčního dávkovače byl zadán průměr stříkačky 15 mm. Po zahřátí pece a uplynutí daného časového intervalu bylo spuštěno dávkování prekurzoru, a to vždy rychlostí 15 ml/h.

Množství aplikovaného prekurzoru bylo 1, 3 či 5 ml. Jakmile byla syntéza dokončena, tak byl zastaven dávkovač, byla vypnuta pec a zavřel se průtok inertního plynu. Reakční komora se pak nechala samovolně chladnout až na pokojovou teplotu.

2.3. SEM mikroskopie

Pro studium výsledných produktů byla vybrána skenovací elektronová mikroskopie. Mezi důvody volby této zobrazovací techniky patří dostupnost přístroje na katedře experimentální fyziky a dostatečné rozlišení. Snímky byly pořízeny skenovacím elektronovým mikroskopem VEGA3 LMU, jehož prvky jsou sepsány v kapitole 2.1.2. Pro měření bylo využito jak zobrazení pomocí sekundárních elektronů, tak i zobrazení pomocí zpětně odražených elektronů. Pomocí metody EDS (energieově disperzní spektroskopie), která je také součástí SEM, bylo studováno chemické složení vzorků. Výsledky z měření byly využity pro určení směru dalších experimentů a určování vhodných parametrů pro následující syntézy. Veškeré snímky ze skenovacího elektronového mikroskopu pořídil Mgr. Tomáš Ingr.

2.4. Mössbauerova spektroskopie

K určení fázového složení vzorků byla využita transmisní Mössbauerova spektroskopie. Pro tato měření byl využit Mössbauerův spektrometr, jenž je popsán v článku [35]. Mössbauerova spektroskopie sloužila k určení složení vzorků, které byly syntetizovány pomocí toluenu s ferrocenem. Fázové složení výsledných produktů bylo určováno proto, aby se zjistily odlišnosti vzorků připravených při různých podmínkách syntézy. Získaná data byla následně zpracována v softwaru Mosswin 4.0 (viz [36]). Práci s Mössbauerovým spektrometrem odvedl prof. RNDr. Miroslav Mašláň, CSc.

2.5. Rentgenová prášková difrakce

Pro ověření správného určení fázového složení pomocí Mössbauerovy spektroskopie bylo využito další techniky, a to rentgenové práškové difrakce. K tomuto měření byl využit difraktometr Bruker D8 ADVANCE, jehož specifikace je uvedena v kapitole 2.1.2. Měření bylo prováděno průměrně 4 hodiny. Při měření se využívaly štěrby o šířce 0,6 mm a filtr Fe beta o šířce 0,02 mm. Solární štěrby s rozptylem paprsku 2,5 stupně byly zvoleny pro primární dráhu paprsku. Rentgenový generátor pracoval při napětí 35 kV a proudu 40 mA. Výsledky byly porovnány s očekávanými fázemi (na základě mössbauerovských měření) z databáze PDP-4+ (International Centre for Diffraction Data). XRD měření prováděl Mgr. Vlastimil Vrba, Ph.D.

2.6. Fluorescenční spektroskopie

Fluorescenční spektroskopie byla zvolena pro vzájemné porovnání vzorků připravených za různých podmínek. Měření byla prováděna na spektrometru Hitachi F-4500. Vzorky ve formě fólií i prášků byly vloženy do kyvety přímo – přilepené na papírku. Ze získaných dat nebyly určovány závěry pro samostatné vzorky, výsledky sloužily pouze ke srovnání různých produktů. Při měření se používal mód dat luminiscence a mód skenu emise. Excitační vlnová délka byla nastavena na 370 nm. Měřené rozmezí vlnových délek bylo 390–600 nm. Rychlost skenování vždy nabývala hodnoty 60 nm/min. Šířka vstupních a výstupních štěrbin se nastavila na 2,5 nm.

2.7. Zpracování dat

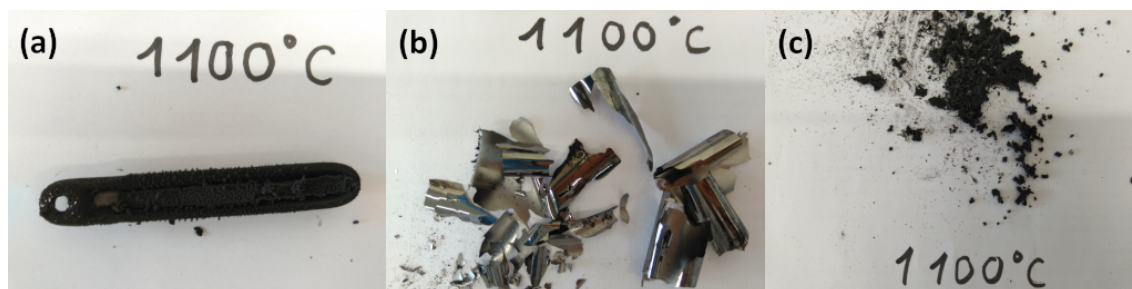
Grafy pro všechny metody výzkumu (Mössbauerova spektroskopie, rentgenová prášková difrakce, fluorescenční spektroskopie) byly posléze vytvořeny v programu Wolfram Mathematica.

3. Výsledky a diskuze

3.1. Druhy produktů

Původním záměrem experimentů bylo syntetizovat metodou CVD kompozitní materiál složený z ocelového jádra a obalu z uhlíkových struktur. Tento materiál však nebyl jediným docíleným produktem. Při zvyšování teploty začal vznikat prášek mimo keramickou lodičku a také vznikaly kusy fólie, z nichž většina držela na stěnách trubice a některé již během syntézy odpadly. Prášek byl často k fólii přichycen.

Kompozitní materiál byl očekáván z důvodu podobnosti experimentů s pokusy Kořenka[4]. Zde je vznik uhlíkových struktur vysvětlen částečným „zkapalněním“ povrchu ocelového jádra, který podléhá interakci s prekurzorem za vzniku uhlíkového obalu.



Obrázek 19 | Různé produkty z experimentu s parametry 1 bar, 1100 °C, 15 ml/h, 5 ml toluenu, 0,5 g oceli: (a) kompozitní materiál, (b) fólie, (c) prášek

Na obrázku 19 je možné vidět výsledné produkty z jednoho experimentu. Parametry tohoto pokusu jsou: 1 bar, 1100 °C, 15 ml/h, 5 ml toluenu, 0,5 g oceli. V části obrázku 19(a) je vyobrazena keramická lodička obsahující kompozitní materiál z oceli a uhlíku, v části 19(b) lze vidět fólii, která svým tvarem kopíruje povrch křemenné trubice a nakonec v části 19(c) je vyfocen prášek, který vznikl mimo keramickou lodičku a často byl také přichycený k fólii.

Následující výzkum syntetizovaných vzorků byl zaměřen hlavně na neočekávané produkty – tedy fólii a prášek mimo lodičku. Tyto produkty byly podrobeny různým metodám studia, kam patří skenovací elektronová mikroskopie, Mössbauerova spektroskopie, XRD prášková difrakce a fluorescenční spektroskopie. Účelem těchto technik bylo docílit pochopení chemického a fázového složení a morfologie vzorků.

Pomocí EDS analýzy bylo zjištěno, že všechny produkty vzniklé při použití prekurzoru toluenu s ferrocenem se skládají jak z uhlíku, tak i železa. To znamená, že se nejedná o čisté formy uhlíku. Vznik fólií však nebyl podmíněn přítomností ferrocenu a syntetizované čisté uhlíkové fólie měly z makroskopického hlediska stejný vzhled. Na fóliích bylo možné zpozorovat, že strana původně přilehlá ke křemenné trubici se jevila jako lesklá, kdežto druhá strana fólií byla matnější. Obě však měly hladký povrch. Prášky pak také vznikaly i při nepřítomnosti ferrocenu.

Některé z pokusů byly také zaměřeny na snahu vytvořit uhlíkové struktury, ať už ve formě vláken, kuliček či fólií, obalující křemenná sklíčka nebo ocelovou destičku. Křemenná sklíčka byla buď čistá nebo na ně byla nanášena prášková ocel tak, aby byly jednotlivé částice oddělené, aby bylo možné pozorovat jejich uhlíkový obal vzniklý bez účinku interakce se sousedními částicemi. Čistá sklíčka byla vyzkoušena z toho důvodu, že fólie vznikaly na stěnách křemenné trubice, a tak bylo snahou vytvořit rovnou nezakřivenou fólii na ploše sklíček. V případě ocelové destičky bylo cílem zjistit, jaké struktury vzniknou na rovné ploše oceli (ne na jednotlivých kulových částicích). Pro ocelovou destičku a sklíčka s ocelí byl využit pouze toluen, pro čistá sklíčka sloužil jako prekurzor toluen s ferrocenem. V těchto experimentech však již nové struktury nevznikaly, a daly by se roztrdit mezi již dříve zmíněné skupiny: kompozitní materiál, prášek, fólie.

Většina experimentů byla na základě prvotních výsledků nasměrována na tvorbu fólií. Při těchto experimentech byla křemenná trubice nejčastěji ponechána prázdná, protože vznik fólií nebyl způsoben přítomností práškové oceli, nýbrž rozkladem prekurzoru, ať už se jednalo o pouhý toluen nebo o roztok toluenu s ferrocenem.

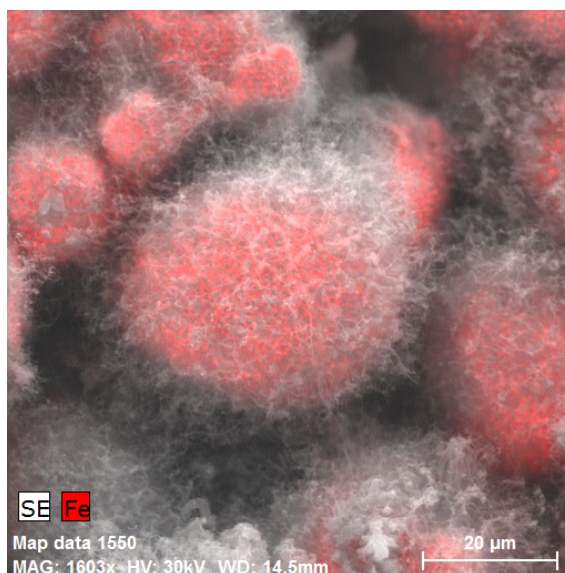
Podrobnější popis použitých podmínek, metod výzkumu a výsledků pro jednotlivé druhy produktů je k dispozici v následujících kapitolách.

3.2. Kompozitní materiál

Cílem prvotních syntéz bylo vyrobit již zmíněný kompozitní materiál. Ten byl opravdu vytvořen. Syntéza tohoto materiálu byla prováděna vždy za těchto podmínek: 1 bar, 15 ml/h, 5 ml toluenu, 0,5 g oceli. Jediným odlišným parametrem zde byla teplota, která se pohybovala v rozmezí 800-1200 °C (používaly se hodnoty celých stovek stupňů Celsia).

Výsledný produkt se ve většině případů svou stavbou podobá *core-shell* částicím, kde jádro je tvořeno kulovou částicí katalyzátoru (ocel CL20ES) a plášť uhlíkovými strukturami.

Na obrázku 20 lze vidět snímek částic pořízený metodou SEM a EDS. Tento snímek vyobrazuje částice připravené za teploty 900 °C. V tomto případě je však barevně zvýrazněno chemické složení, respektive železo. Tento obrázek dokazuje skutečnost, že uhlíkové struktury tvoří obal ocelového jádra.



Obrázek 20 | SEM a EDS snímek ocelového jádra z experimentu: 1 bar, 900 °C, 15 ml/h, 5 ml toluenu, 0,5 g oceli

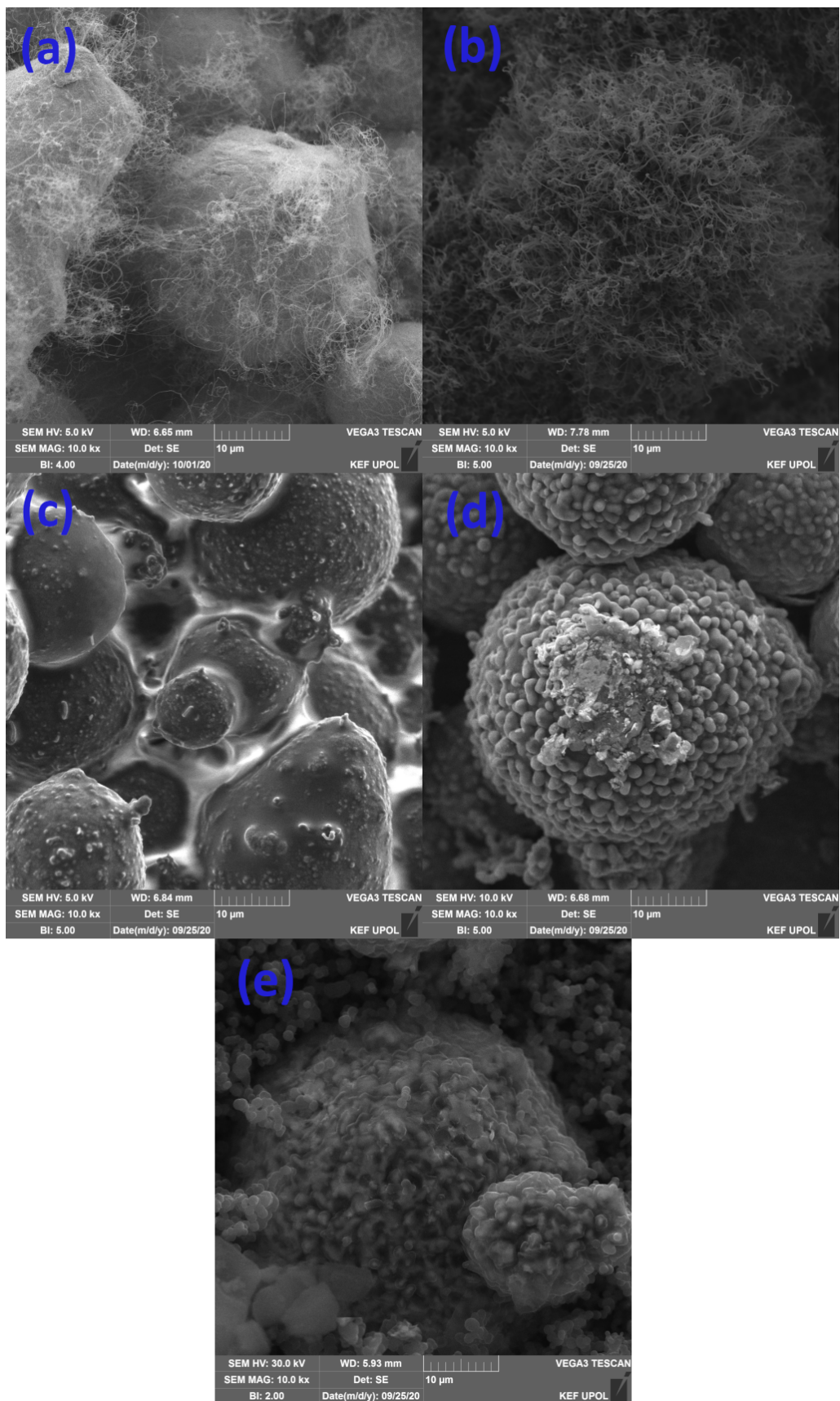
Na obrázku 21 jsou vyobrazeny snímky ze skenovacího elektronového mikroskopu. Jedná se o snímky kompozitů syntetizovaných za stejných podmínek kromě teploty (viz výše). V částech 21(a)–(e) jsou v tomto pořadí vzorky vytvořené za teploty 800 °C, 900 °C, 1000 °C, 1100 °C a 1200 °C.

Z těchto obrázků je patrné, že teplota má výrazný vliv na morfologii výsledného produktu. Zatímco při teplotách 800 °C a 900 °C (viz obrázky 21(a) a 21(b)) je ocelové jádro obalené uhlíkovými nanovláknami, tak v případě vyšších teplot už se zde nenachází žádné dlouhé uhlíkové struktury. Z prvních dvou snímků lze konstatovat, že více uhlíkových nanovláken, případně nanotrubiček, vyrostě za teploty 900 °C. Při této teplotě také dochází k obalení celého povrchu, kdežto při 800 °C je vidět povrch ocelového jádra bez uhlíkových struktur.

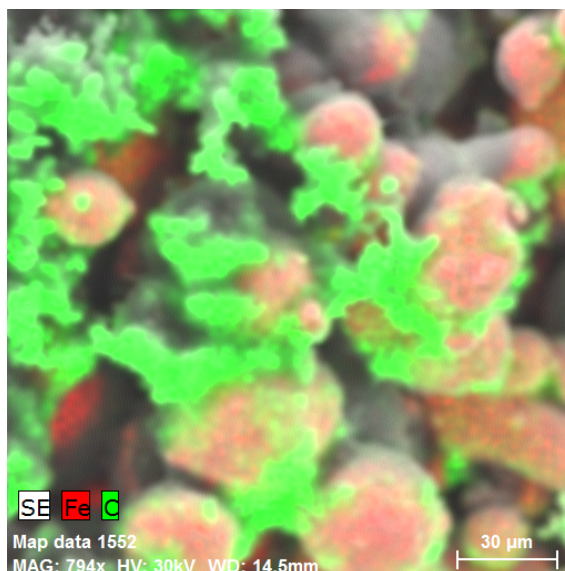
Z obrázku 22 je patrné, že u teploty 1000 °C se uhlík nachází především mezi částicemi oceli (v obrázku 21(c) se jedná o světlé oblasti). Při teplotě 1000 °C tak dochází k propojení ocelových částic uhlíkovými strukturami. Nevytváří se však *core-shell* částice.

Při teplotách 1100 °C a 1200 °C jsou už ocelová jádra obalená uhlíkovými strukturami podobajícími se spíše kuličkám, a to buď samostatným (viz 21(d)) nebo zřetězeným (viz 21(e)).

Závislost morfologie uhlíkových struktur na teplotě může mít souvislost s postupem růstu. V [16] je růst uhlíkových nanotrubiček vysvětlen tím, že se na povrchu katalyzátoru nejprve vytvoří sekundární částice katalyzátoru, jejichž průměr převezmou na nich rostoucí nanotrubičky. Z tohoto popisu lze vyvodit, že použitá teplota syntézy mohla zapříčinit různé velikosti a různé množství sekundárních částic na povrchu oceli. Je možné, že tím dojde k tvorbě uhlíkových nanotrubiček (nanovláken) na dostatečně malých sekundárních částicích, naopak velké sekundární částice mohou být v důsledku své velikosti pouze obaleny amorfním uhlíkem kopírujícím kulovitý tvar.



Obrázek 21 | Kompozitní materiál z experimentu s parametry 1 bar, 15 ml/h, 5 ml toluenu, 0,5 g oceli: (a) 800 °C, (b) 900 °C, (c) 1000 °C, (d) 1100 °C, (e) 1200 °C



Obrázek 22 | EDS snímek částic z experimentu 1 bar, 1000 °C, 15 ml/h, 5 ml toluenu, 0,5 g oceli

Z této domněnky lze vytvořit následující vysvětlení morfologie vzorků. Při teplotě 800 °C vzniká menší množství malých sekundárních částic, z nichž začnou růst uhlíková nanovlákná. Při teplotě 900 °C se vytvoří již větší množství stále malých sekundárních částic, čímž dojde k obalení celého povrchu ocelového jádra uhlíkovými nanovláknky. Po opětovném zvýšení teploty na 1000 °C dochází k růstu středně velkých sekundárních částic, které se neobalí žádnou uhlíkovou strukturou, pouze mezi původními částicemi vznikají různé formy uhlíku. Za teploty 1100 °C vznikají tak velké sekundární částice oceli, že se začnou obalovat amorfním uhlíkem. Výsledkem jsou kulovité uhlíkové útvary na povrchu ocelového jádra. Nakonec při teplotě 1200 °C vzniká na velkých sekundárních částicích nejen amorfní uhlík, ale také zřetězené kuličkovité uhlíkové struktury.

Na snímcích ze všech experimentů zaměřených na výrobu kompozitů se vyskytovaly také další struktury či defekty. Uhlíkové struktury nevznikaly pouze jako obaly ocelových jader, ale vznikaly také mezi ocelovými částicemi nebo vytvářely celé shluky. Samotné *core-shell* částice pak také nebyly všechny stejné. Jeden z defektů je dobře vidět na obrázku 21(d), kde byla narušena pravidelnost uhlíkového obalu částice. Mnoho různých struktur vznikalo především u těch částic, které se při syntéze nacházely na dně lodičky. Z forem, které byly nalezeny pomocí SEM, lze jmenovat například zřetězené kuličkovité uhlíkové částice a ostře ohraničené uhlíkové pláty. Obrázek 21 tak ukazuje pouze kompozitní částice, a to nejčastější typy pro dané teploty.

Zvolené podmínky syntézy kompozitního materiálu byly založené na podmínkách Kořenka[4], který pomocí stejné experimentální sestavy vyráběl kompozitní částice podobného typu s tím rozdílem, že používal ocel CL50WS. Množství toluenu a rychlost dávkování se shodovala. Rozmezí teplot bylo prodlouženo až do 1200 °C. Množství oceli bylo zvoleno dvojnásobně menší, aby se ve výsledném produktu nenacházela holá ocelová jádra. Hodnota tlaku byla nastavena na 1 bar nad atmosférickým tlakem. Cílem bylo porovnat vzniklý materiál z oceli CL20ES s výsledným produktem experimentů s ocelí CL50WS. Rozdíl těchto ocelí tkví v magnetickém chování – zatímco ocel CL50WS vykazuje feromagnetické chování, ocel CL20ES se chová paramagneticky.

Při srovnání výsledků experimentů se snímky Kořenka[4] je nutno poukázat na to, že v případě oceli CL50WS vznikaly na ocelových jádrech výrazné uhlíkové struktury až při teplotách 1000 °C a 1100 °C. Při těchto teplotách pak docházelo k tvorbě „snopů“ uhlíkových nanovláken. Tento typ struktury však v případě oceli CL20ES nevznikal při žádné ze zvolených teplot. Tlak nemohl být příčinou tohoto rozdílu, jelikož Kořenek uvádí, že při různém tlaku (1 bar či 1,5 bar) nebyl pozorován strukturní rozdíl. Z toho vyplývá, že přestože neuvádí tlak, který byl využit pro syntézu částic, u kterých byly pořízeny snímky pomocí SEM, nemůže mít tento parametr vliv na odlišnosti. Rozdíly ve struktuře mohou být naopak způsobeny množstvím vstříkovaného toluenu, protože záleží na skutečné dávce. V této práci bylo vstříkováno 5 ml, což znamená, že kvůli délce kapiláry a hadičky tvořící propojení mezi injekční stříkačkou a kapilárou se nemuselo celé množství 5 ml dostat do reakční komory. Na druhou stranu v propojující hadičce zůstávala zbylá kapalina, která mohla zase způsobit navýšení množství toluenu v příštím experimentu. Navíc dávka

vstřikovaného prekurzoru byla kontrolována podle rysek na injekční stříkačce, a proto mohlo dojít k odchylce v množství toluenu, které se dostalo do reakční komory.

Během experimentů pro výrobu těchto kompozitních částic však začaly vznikat i neočekávané struktury zmíněné v kapitole 3.1. Z tohoto důvodu nebyly tyto částice dále podrobněji zkoumány a další výzkum byl zaměřen především na fólie, případně na prášky mimo lodičku.

Vliv jiných parametrů nežli teploty (např. tlaku, množství prekurzoru, volby prekurzoru) na výsledný produkt byl ověřován také až v případě fólií či prášků, což je nastíněno v následujících kapitolách.

3.3. Fólie

Velká část výzkumu se zabývala studiem fólií, jejichž vznik nebyl předpokládán. V prvních pokusech, které cílily na tvorbu kompozitního materiálu, začaly vznikat tyto uhlíkové struktury na stěnách křemenné trubice. V těchto pokusech byl jako prekurzor používán pouze toluen, z čehož je odvozeno, že se jedná o čisté uhlíkové struktury. Části fólií při odběru z trubice již nedržely na stěnách, ale byly uvolněné, přesto si však zachovaly zaoblený tvar opisující válec křemenné trubice. Vzhledem k tomu, že v počátečních experimentech se v trubici nacházela také prášková ocel, mohlo dojít k zabudování železných atomů do fólií.

Způsobem zakřivení vrstev vůči podložce (trubici) se struktura fólií podobá pyrolytickému uhlíku. Ten podle [3] vzniká při termální dekompozici uhlovodíků a vytváří se na zahřátém podkladu. Princip syntézy tedy souhlasí. Dále se zde uvádí, že se vyrábí při teplotách okolo 1100 °C. Během experimentů, které byly součástí této práce, vznikaly fólie právě v rozmezí 1000 °C–1200 °C.

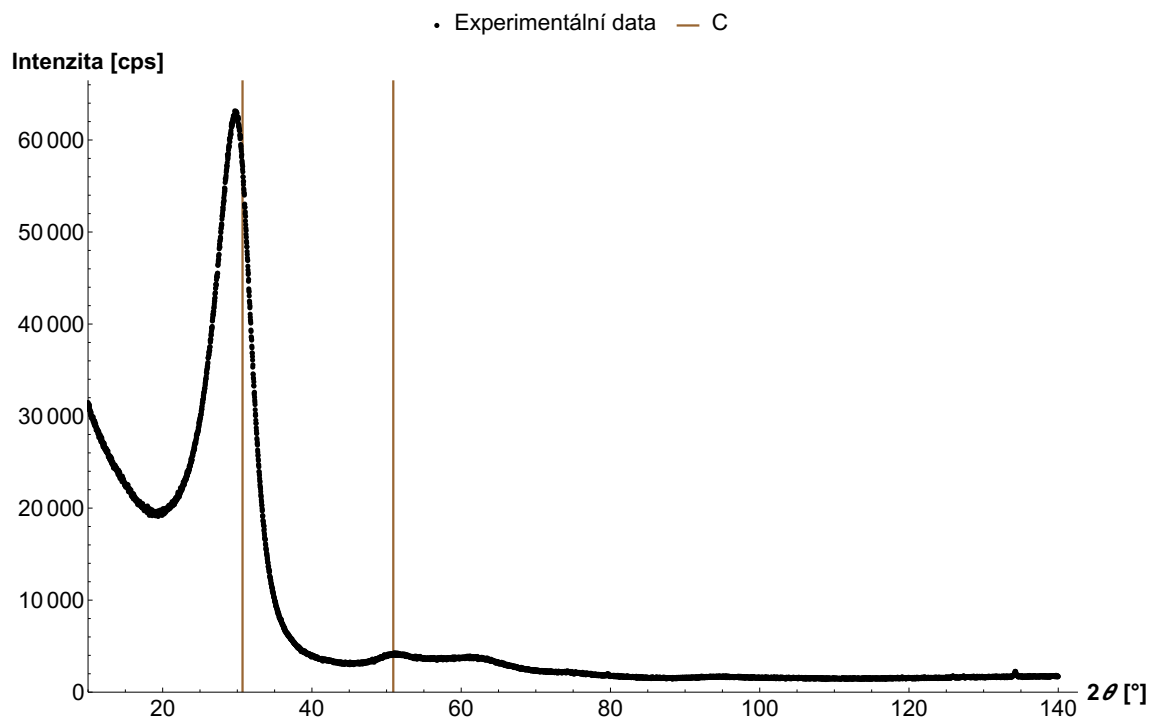
Další experimenty směřující k syntéze fólií již probíhaly za téměř atmosférického tlaku (přetlak 0,15 bar). Přetlak byl v původních pokusech využíván hlavně proto, aby se zamezilo vniku vzduchu do reakční komory. V [3] se uvádí, že pro syntézu pyrolytického uhlíku je nutné zředit aktivní složku. Jelikož byl během syntézy nastaven průtok inertního plynu, byl prekurzor zředěn tímto způsobem. Zároveň zde autor uvádí, že místo ředění inertním plynem lze nízké koncentrace prekurzoru docílit i syntézou za sníženého tlaku. Pro následující experimenty tak nebyl zvolen podtlak, který nebyl nezbytný, ale atmosférický tlak (0,15 bar přetlak zajišťující průtok argonu), aby bylo možné zjistit, zda je dříve využitý přetlak nutný. Bylo zpozorováno, že vznik fólií skutečně není podmíněn zvýšeným tlakem. Experimenty pak byly opět zaměřeny na určení teplotní závislosti výsledného produktu – fólie.

Pro syntézu fólií se tak využívaly tyto podmínky: 0,15 bar, 15 ml/h, 5 ml toluenu (případně toluenu s ferrocenem), různé teploty. Během několika syntéz fólií byly vyzkoušeny teploty 900 °C, 1000 °C, 1100 °C, 1200 °C. Větší teploty zvolená pec neumožňovala. Prvním výsledkem bylo, že při 900 °C fólie nevzniká (vznikají velmi malé kousky, které téměř nelze odseparovat od prášku), při ostatních teplotách už ano.

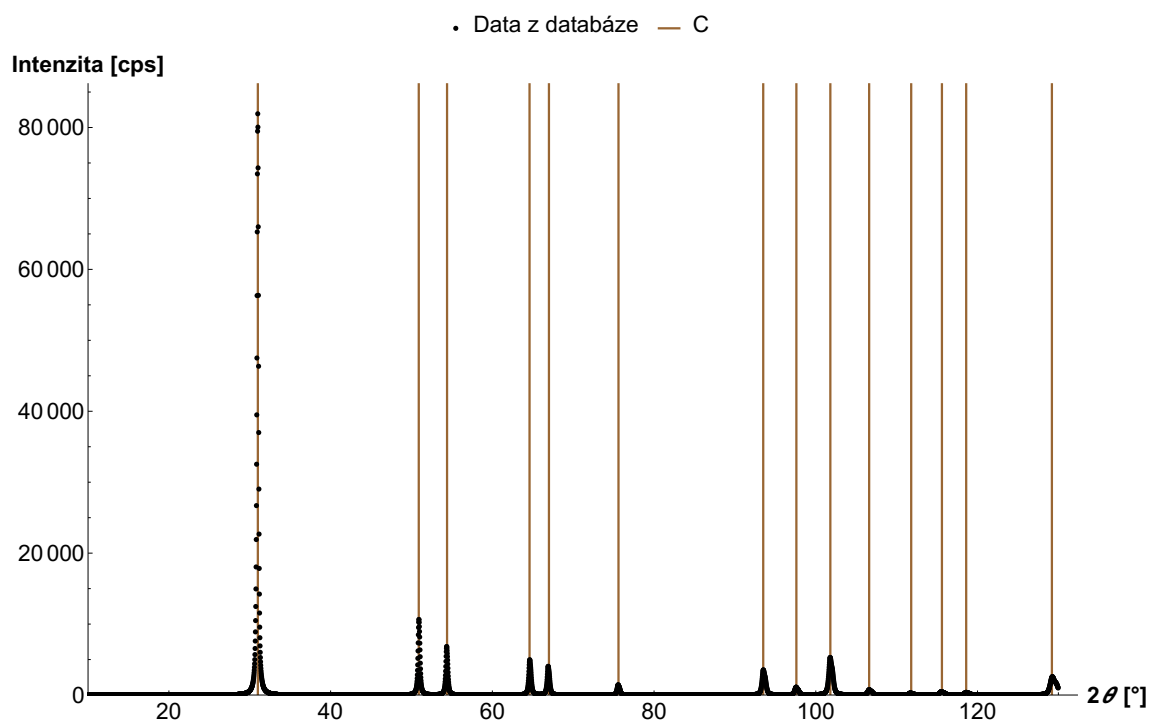
Během většiny experimentů byl prekurzor zaměněn roztokem toluenu s ferrocenem, díky čemuž bylo možné sledovat rozdíly fólií syntetizovaných při různých teplotách pomocí Mössbauerovy spektroskopie. Myšlenka použití roztoku toluenu s ferrocenem vzešla z práce Svačinové [5], kde byl k syntéze uhlíkových nanotrubiček použit jako prekurzor ethanol s ferrocenem. Cílem bylo zjištění vlivu železa uvolněného z ferrocenu na vznik fólií a případného zabudování železa do struktury fólií. Difraktogram (viz obrázek 23) fólie syntetizované z čistého toluenu za podmínek 0,15 bar, 1100 °C, 15 ml/h, 5 ml toluenu je charakterizován širokými píky korespondujícími s nejintenzivnějšími píky uhlíku (viz obrázek 24).

Správné umístění píků pro uhlík bylo určeno z dat dostupných v databázi. Fólie syntetizované při prekurzoru toluenu s ferrocenem však obsahovaly i jiné fáze – sloučeniny železa s uhlíkem. Obrázky 24, 25, 26, 27 ukazují grafy, které obsahují dostupná data pro dané fáze a vnesené umístění píků. Pro difraktogramy byly využity údaje C_1100003, bccFe_9008536, fccFe_9008469, Fe3C_9011405 z databáze PDP-4+.

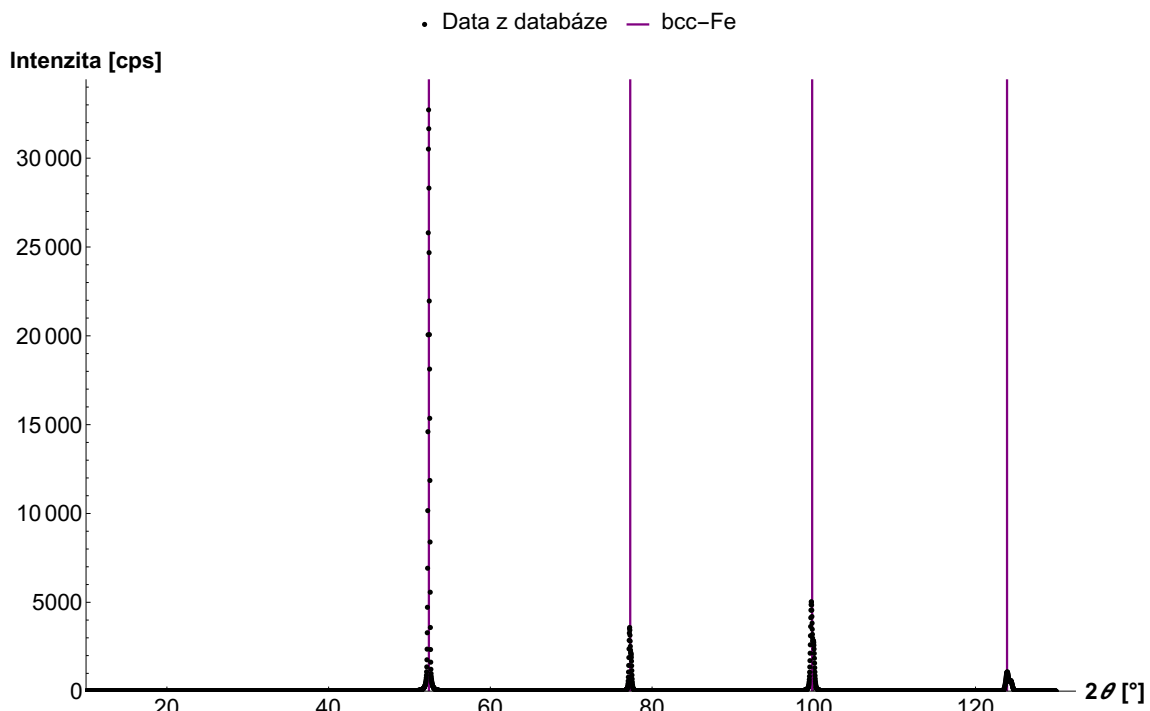
Pro kontrolu, zda některé píky nepatří podložce, na níž byl vzorek při měření umístěn, bylo provedeno také měření pouze podložky. Výsledek je znázorněn na obrázku 28.



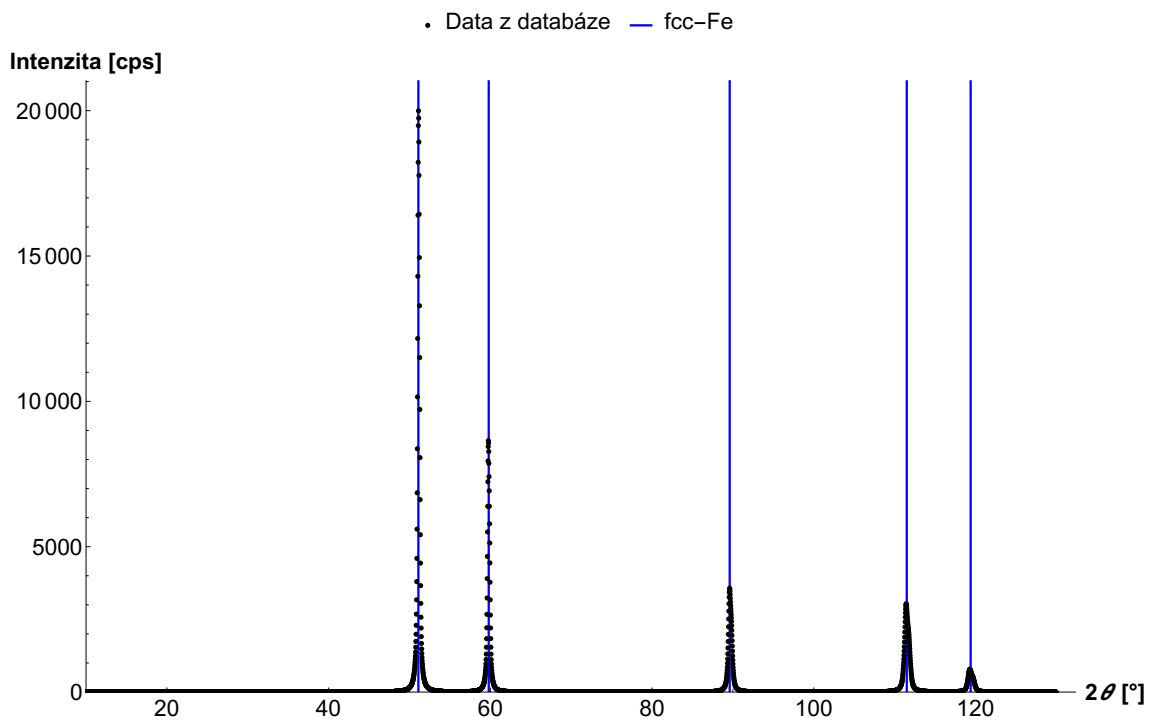
Obrázek 23 | XRD difraktogram fólie syntetizované za podmínek 0,15 bar, 1100 °C, 15 ml/h, 5 ml toluenu



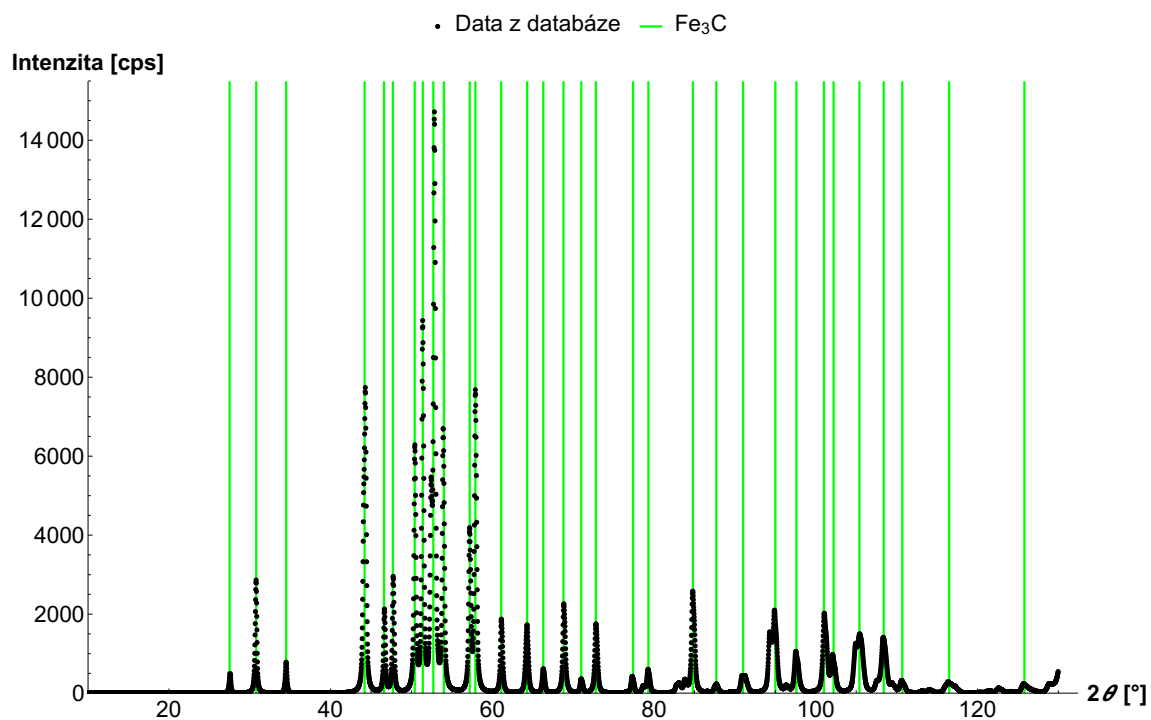
Obrázek 24 | XRD difraktogram pro uhlík vytvořený z dat nalezených v databázi



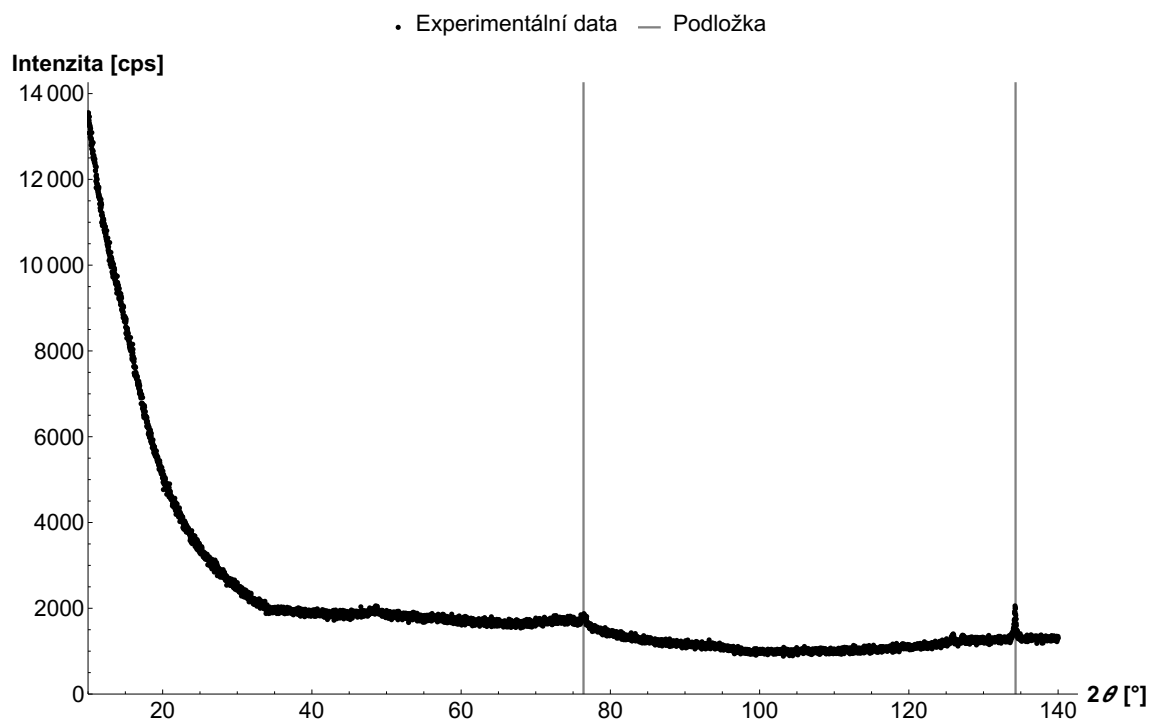
Obrázek 25 | XRD difraktogram pro bcc-železo vytvořený z dat nalezených v databázi



Obrázek 26 | XRD difraktogram pro fcc-železo vytvořený z dat nalezených v databázi



Obrázek 27 | XRD difraktogram pro cementit vytvořený z dat nalezených v databázi



Obrázek 28 | XRD difraktogram pro podložku

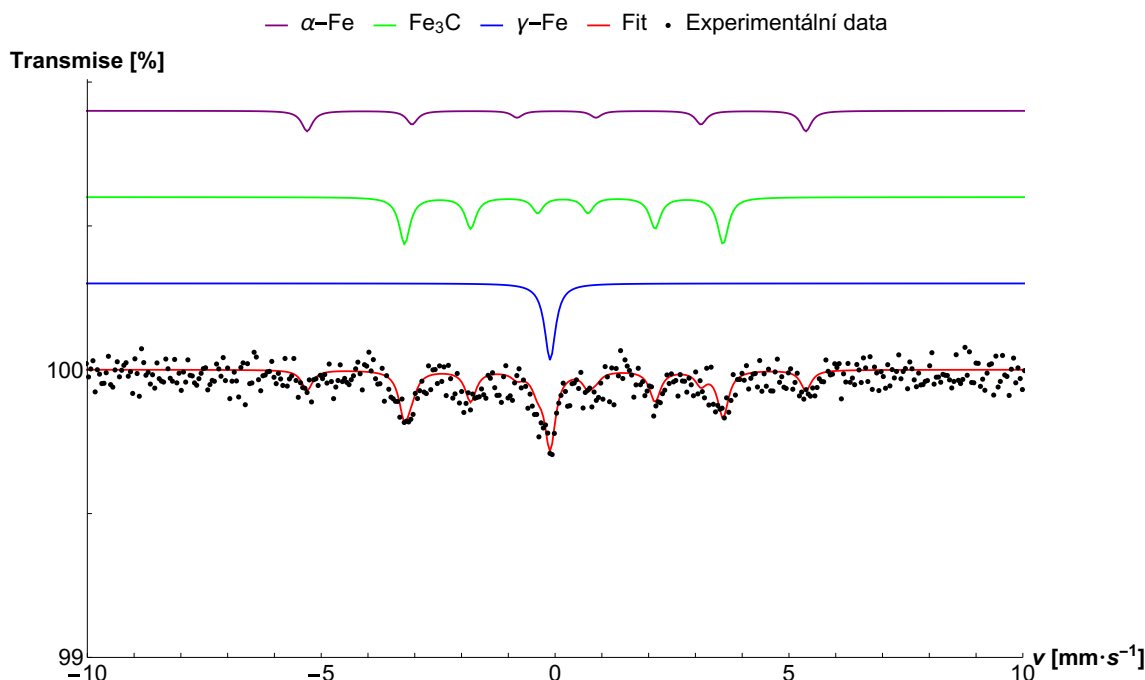
Teplotní závislost složení fólie byla sledována především pomocí mössbauerovských měření, rentgenová prášková difrakce sloužila jen pro kontrolu výsledků. Na následujících třech obrázcích 29, 30 a 31 jsou vyobrazena Mössbauerova spektra pro fólie syntetizované při společných parametrech: 0,15 bar, 15 ml/h, 5 ml toluenu s ferrocenem. Jediným proměnným parametrem tak byla teplota. Tyto grafy odpovídají teplotám 1000 °C, 1100 °C a 1200 °C.

Tabulka 4 obsahuje hodnoty hyperjermných parametrů pro fólie připravené za různých teplot.

Teplota [°C]	Fáze	RA [%]	IS [mm/s]	B [T]	QS [mm/s]
1000	α -železo	24 ± 2	$0,03 \pm 0,03$	$33,1 \pm 0,5$	–
	γ -železo	22 ± 2	$-0,11 \pm 0,02$	–	–
	Fe ₃ C	54 ± 2	$0,18 \pm 0,02$	$21,2 \pm 0,5$	$0,02 \pm 0,03$
1100	α -železo	40 ± 2	$-0,01 \pm 0,01$	$33,3 \pm 0,5$	–
	γ -železo	24 ± 2	$-0,11 \pm 0,01$	–	–
	Fe ₃ C	32 ± 2	$0,17 \pm 0,01$	$20,7 \pm 0,5$	$0,02 \pm 0,02$
	neznámá	4 ± 2	$0,50 \pm 0,03$	–	–
1200	α -železo	39 ± 2	$0,01 \pm 0,01$	$33,2 \pm 0,5$	–
	γ -železo	29 ± 2	$-0,10 \pm 0,01$	–	–
	Fe ₃ C	29 ± 2	$0,19 \pm 0,02$	$21,0 \pm 0,5$	–
	neznámá	4 ± 2	$0,42 \pm 0,05$	–	–

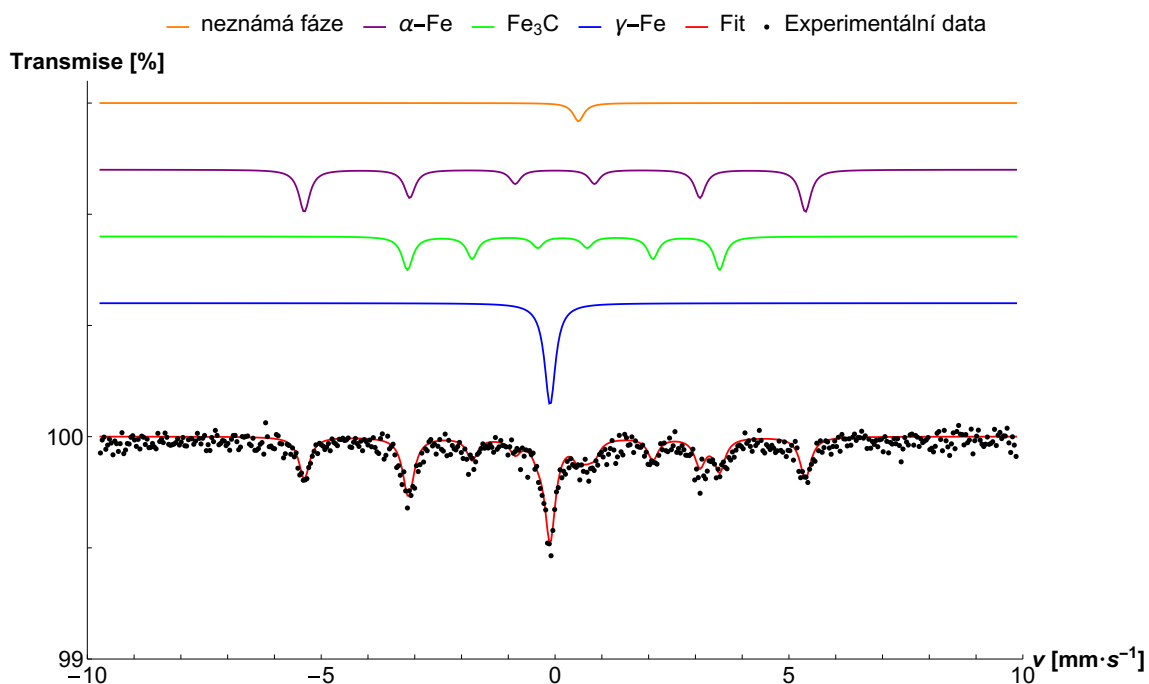
Tabulka 4 | Hyperjermné parametry z mössbauerovského měření fólií syntetizovaných za různých teplot – relativní plocha *RA*, izomerní posun *IS*, magnetické hyperjermné pole *B* a kvadrupólové štěpení *QS*

Pro všechny fáze byla fixována šířka čáry v Mössbauerových spektrech na hodnotu 0,28 mm/s. Vzorek fólie syntetizované za teploty 1000 °C dle grafu na obrázku 29 obsahuje celkem tři fáze: α -železo, γ -železo a cementit Fe₃C. Jednotlivé fáze jsou posunuty vůči experimentálním datům nahoru mimo číslovanou část svíslé osy proto, aby byl graf přehlednější. Nejvyšší relativní plochu má dle tabulky 4 jednoznačně Fe₃C.



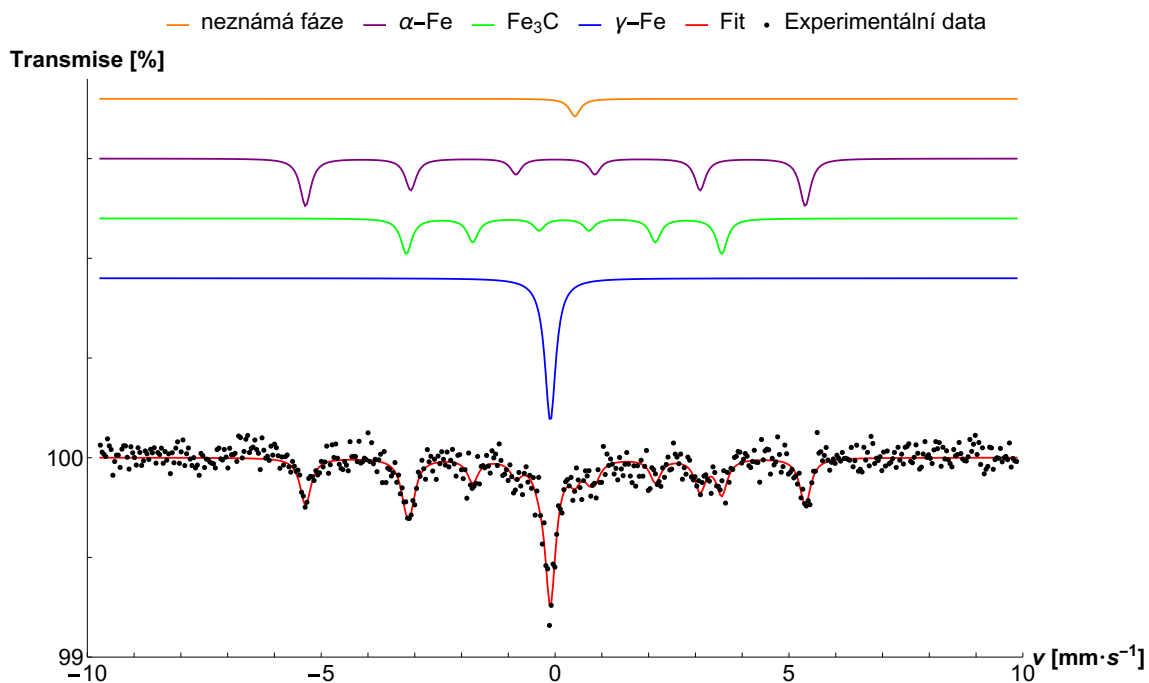
Obrázek 29 | Mössbauerovo spektrum fólie syntetizované za podmínek 0,15 bar, 1000 °C, 15 ml/h, 5 ml toluenu s ferrocenem

Další vzorek fólie syntetizované za teploty 1100 °C dle spektra na obrázku 30 obsahuje stejné tři fáze, ale navíc se zde vyskytuje nová neznámá fáze, pravděpodobně sloučenina železa a uhlíku. Nejvyšší relativní plocha tentokrát patří α -železu. V tomto grafu lze pozorovat nárůst relativní plochy γ -železa a α -železa vůči předchozímu spektru. Naopak dochází k poklesu plochy Fe_3C .



Obrázek 30 | Mössbauerovo spektrum fólie syntetizované za podmínek 0,15 bar, 1100 °C, 15 ml/h, 5 ml toluenu s ferrocenem

Třetí vzorek fólie syntetizované za teploty 1200 °C má Mössbauerovo spektrum vyobrazené na obrázku 31. Kvalitativním fázovým složením, tedy druhy fází, se shoduje se vzorkem při teplotě 1100 °C. Nejvyšší relativní plocha zůstává u α -železa. Kvantitativní složení se oproti předchozímu vzorku liší nárůstem plochy γ -železa a poklesem plochy Fe_3C .



Obrázek 31 | Mössbauerovo spektrum fólie syntetizované za podmínek 0,15 bar, 1200 °C, 15 ml/h, 5 ml toluenu s ferrocenem

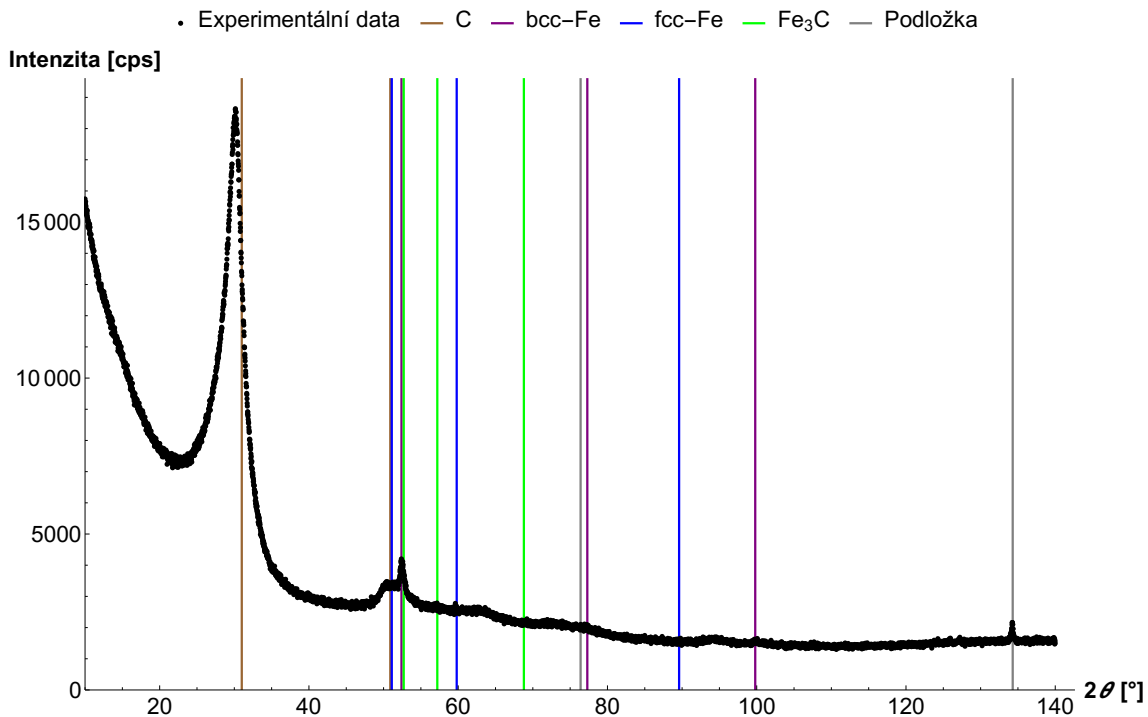
Nejmenší rozdíl relativních ploch mezi vzorky fólií vyrobených při různých teplotách nastává v případě γ -železa. Z mössbauerovských spekter je patrné, že množství γ -železa roste se zvyšující se teplotou, ale jeho plocha narůstá jen mírně. Podobnou závislost vykazuje také fáze α -železo, tedy při změně teploty z 1000 °C na 1100 °C dochází k nárůstu relativní plochy této fáze. Při skoku o dalších 100 °C je již změna plochy nejspíše součástí chyby měření. V případě cementitu dochází jednoznačně k poklesu relativní plochy s rostoucí teplotou.

Neznámá fáze zatím nebyla identifikována. Není jasné, zda je vhodnější ji charakterizovat dubletem či singletem, jelikož její podíl je velmi malý. Malé množství této fáze vede k otázce, zda je tato fáze ve fóliích opravdu přítomna. Pokud se tato fáze ve fóliích nachází, bude se jednat pravděpodobně o sloučeninu uhlíku a železa – nějaký karbid.

V článku [37] vypočítali předpokládané hodnoty hyperjemných parametrů pro karbidy železa. Singletu s izomerním posunem 0,42 mm/s odpovídá fáze označená jako γ' -FeC. Jedná se o paramagnetickou fázi, která se skládá z podmřížky fcc-železa a intersticiálních atomů uhlíku ve volných oktaedrech. Tato fáze má tedy strukturu podobnou NaCl.

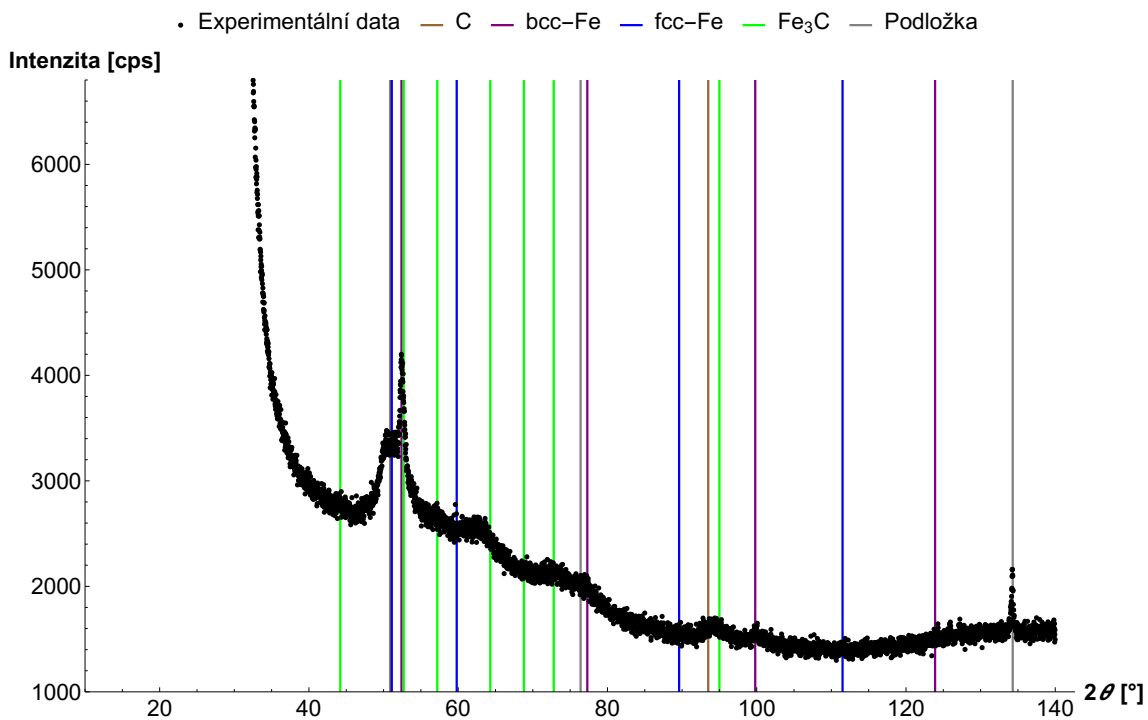
Na druhou stranu se může jednat o dublet nalezený v článku [38]. Zde byla provedena syntéza uhlíkových nanotrubiček metodou CVD za použití roztoku ferrocenu v xylenu při teplotě 875 °C. Syntéza probíhala 1 minutu. Po dokončení procesu se nechal produkt samovolně zchladnout. Výsledným produktem byly vertikálně zarovnané MWCNTs na stěnách křemičité trubice reaktoru. Pro následný výzkum byly sloupnuty a vytvořily práškový produkt. Pomocí transmisní elektronové mikroskopie a rentgenové analýzy bylo zjištěno, že uvnitř nanotrubiček se nachází nanočástice charakterizované fázemi Fe_3C , α -Fe a Fe_5C_2 . Jednotlivé experimenty se lišily koncentrací ferrocenu v roztoku. Za pomoci mössbauerovských měření byly nalezeny stejné fáze jako v této práci, tedy Fe_3C , α -železo a γ -železo. Navíc se zde však objevila fáze fitovaná dubletem, kterou autoři identifikovali jako antiferomagnetickou fázi FeC_2 . Její parametry se mírně lišily při různých koncentracích ferrocenu. V případě nejmenší koncentrace, tedy 1 %, byl izomerní posun této fáze 0,2 mm/s a kvadrupólové štěpení nabývalo hodnoty 0,52 mm/s. Pokud by se z této fáze vytvořil singlet, který by byl umístěn v pravé části dubletu, byla by hodnota izomerního posunu $0,2 + (0,52/2) = 0,46$ mm/s. Posunutí píku do pravé části dubletu odpovídá možné úpravě spekter z tohoto článku. Výsledný singlet by tak mohl odpovídat fázi nacházející se v námi syntetizovaných fóliích.

Určení fázového složení fólií mössbauerovskými měřeními bylo poté, jak již bylo zmíněno dříve, ověřeno měřením metodou rentgenové práškové difrakce.



Obrázek 32 | XRD difraktogram fólie syntetizované za podmínek 0,15 bar, 1100 °C, 15 ml/h, 5 ml toluenu s ferrocenem

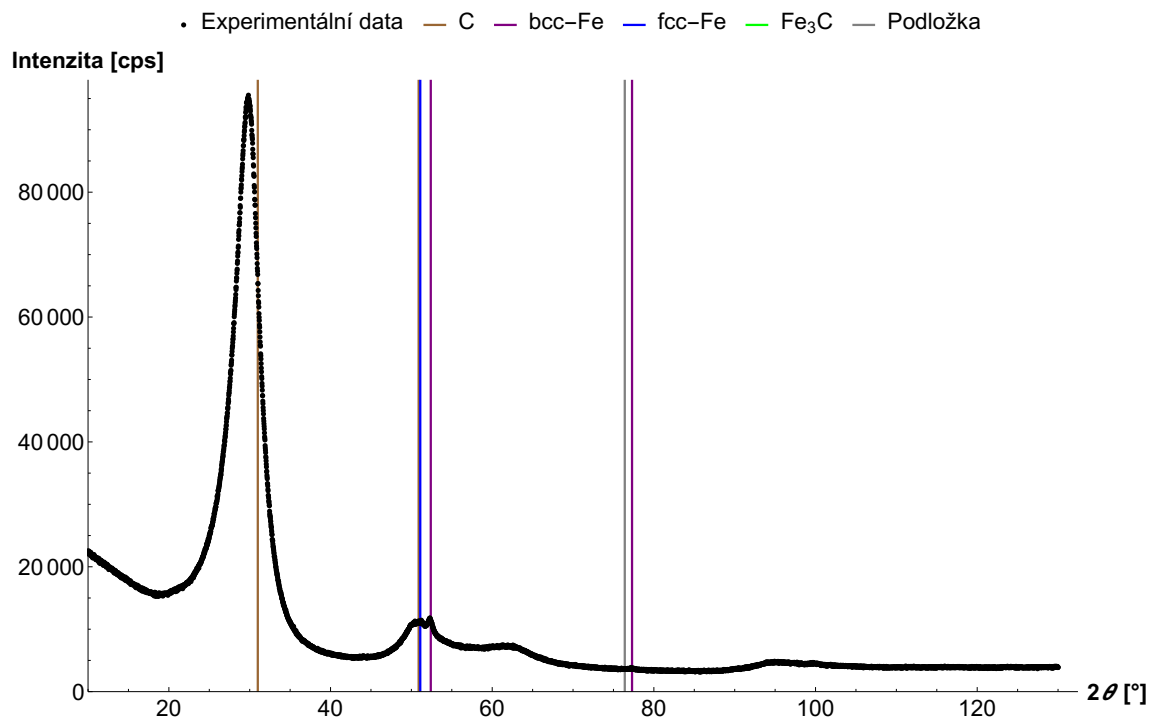
Na difraktogramu na obrázku 32 je výsledek XRD analýzy pro fólii vytvořenou za podmínek: 0,15 bar, 1100 °C, 15 ml/h, 5 ml toluenu s ferrocenem. Do tohoto grafu sice bylo vyneseno umístění píků všech fází, avšak v experimentálních datech je nejvýrazněji vidět právě uhlík.



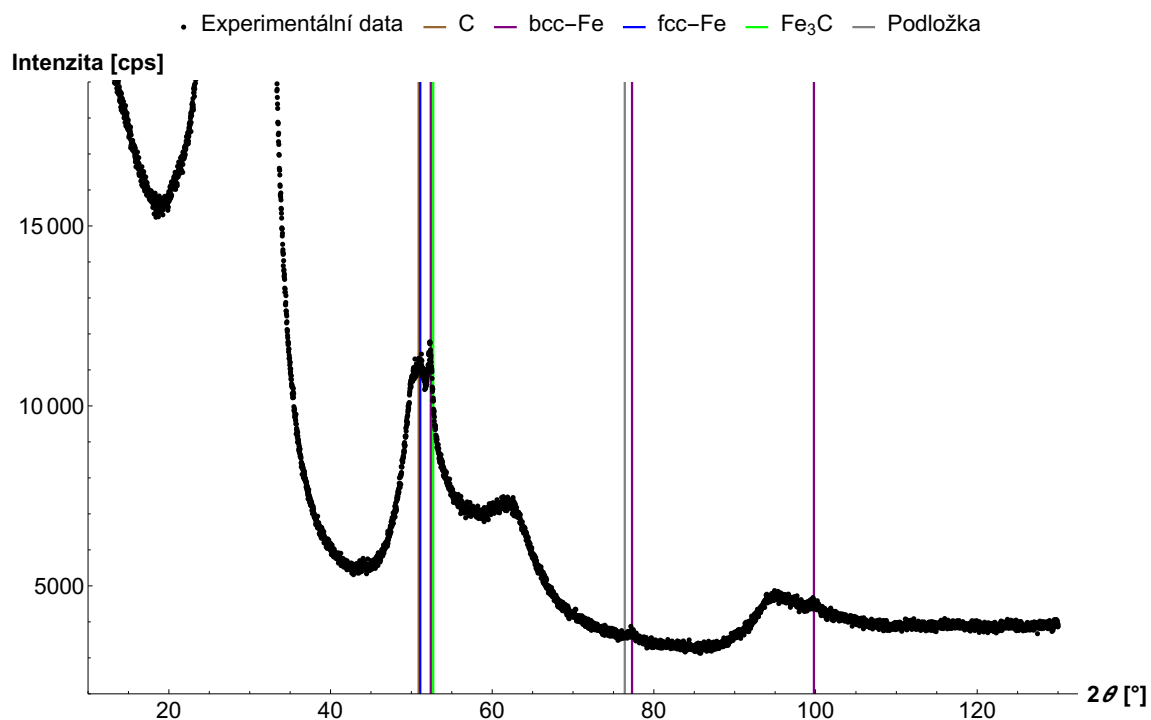
Obrázek 33 | Zvětšený XRD difraktogram fólie syntetizované za podmínek 0,15 bar, 1100 °C, 15 ml/h, 5 ml toluenu s ferrocenem

Na obrázku 33 je zvětšený difraktogram doplněný o další výskyty píků zvolených fází. Píky jsou velmi malé a v případě uhlíku i široké, tudíž nelze jednoznačně říci, že tento difraktogram potvrzuje přítomnost všech fází, které byly nalezeny také pomocí Mössbauerovy spektroskopie. Jednoznačně lze však identifikovat α -železo.

XRD analýza byla použita i pro případ fólie syntetizované při 1200 °C.



Obrázek 34 | XRD difraktogram fólie syntetizované za podmínek 0,15 bar, 1200 °C, 15 ml/h, 5 ml toluenu s ferrocenem



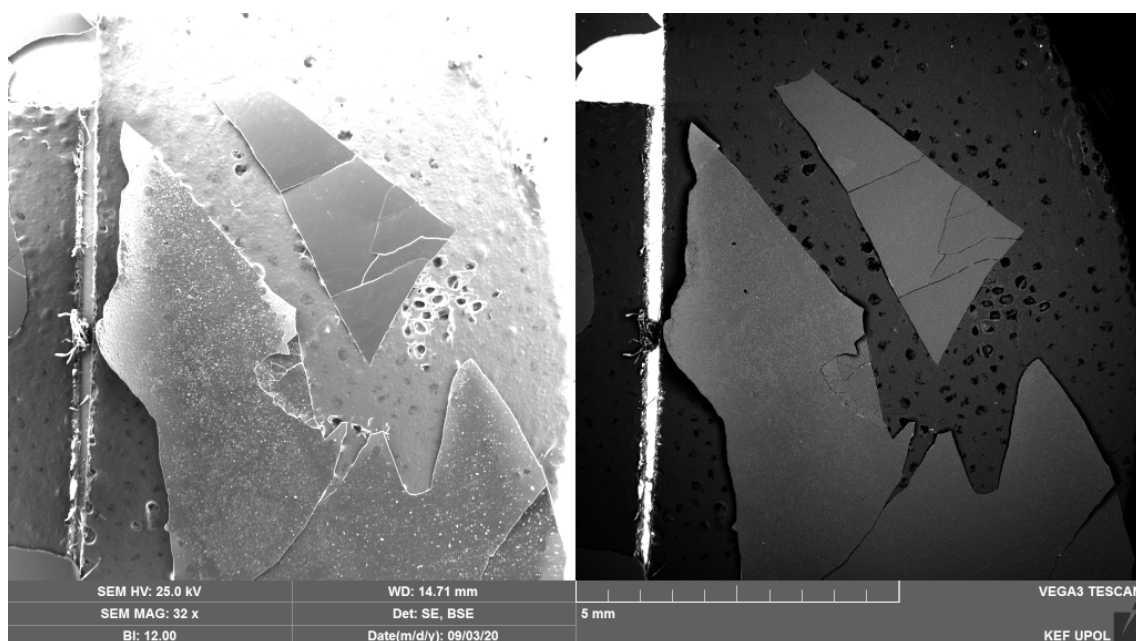
Obrázek 35 | Zvětšený XRD difraktogram fólie syntetizované za podmínek 0,15 bar, 1200 °C, 15 ml/h, 5 ml toluenu s ferrocenem

Stejně jako v předchozím případě byly vytvořeny dva grafy. Na difraktogramu na obrázku 34 jsou vyobrazena experimentální data pro fólii vytvořenou za podmínek: 0,15 bar, 1200 °C, 15 ml/h, 5 ml toluenu s ferrocenem. Přestože jsou v grafu také vyobrazena umístění píků všech fází, je zde opět možné pozorovat především uhlík a α -železo.

Ani po přiblížení grafu do menší oblasti (viz obrázek 35) není zřetelné, jestli se i ostatní fáze (γ -železo a Fe_3C) ve vzorku nacházejí. V tomto případě je však patrnější přítomnost α -železa. Jelikož difraktogramy pořízené metodou XRD nejsou dostatečně vypovídající oproti Mössbauerově spektroskopii, tak už v případě studia fázového složení prášků nebyla tato technika využita.

Z obou technik, tedy Mössbauerovy spektroskopie a rentgenové práškové difrakce, plyne, že obsah železa ve fóliích je tak nízký, že je obtížné jednoznačně určit fázové složení. Mössbauerovská měření však umožnila určit obsažené fáze lépe nežli metoda XRD. U výsledků těchto měření je třeba také brát v potaz, že většina fólií byla znečištěná přichyceným práškem, který mohl zkreslit fázové složení fólií.

Fólie byly také podrobeny výzkumu morfologie pomocí skenovacího elektronového mikroskopu. Celkový vzhled fólií zůstával stejný pro všechny podmínky. Ukázka fólie je na obrázku 36, kde v levé části je snímek pořízený pomocí SE, v pravé části pak pomocí BSE.



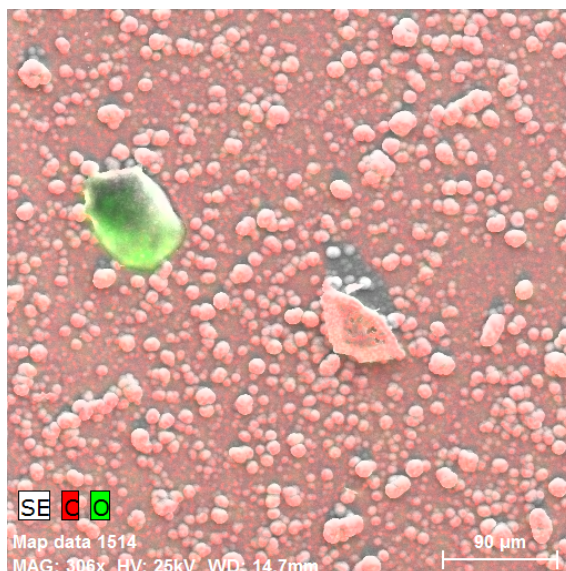
Obrázek 36 | Celkový pohled na fólie pomocí SEM (1 bar, 1100 °C, 15 ml/h, 5 ml toluenu): vlevo SE snímek, vpravo BSE snímek

Na obrázku 36 se v pravé horní části nachází kus fólie otočený tak, že nahoře lze vidět stranu původně přilehlou k trubici. Druhý kus vlevo dole je pak otočený opačným způsobem. Levý snímek pořízený pomocí SE ilustruje skutečnost, že na straně fólie, která nebyla v kontaktu s křemennou trubicí, se nachází větší objekty (výstupky). Na pravém snímku (BSE) nejsou pozorovány ostré přechody intenzity, který by svědčily o různém chemickém složení.

Prozatím se nepodařilo získat větší kusy fólií, protože fólie byly většinou stále přichycené k trubici, kde pevně držely, tudíž jejich seškrábnutí způsobilo natržení. Navíc byly fólie velmi křehké. Při zacházení s pinzetou často docházelo k jejich zlomení. Ani před odebráním fólií z trubice nebyly nalezeny velké kusy fólií, což bylo pravděpodobně způsobeno tím, že se během syntézy kusy fólií odlouply a volně ležely v trubici.

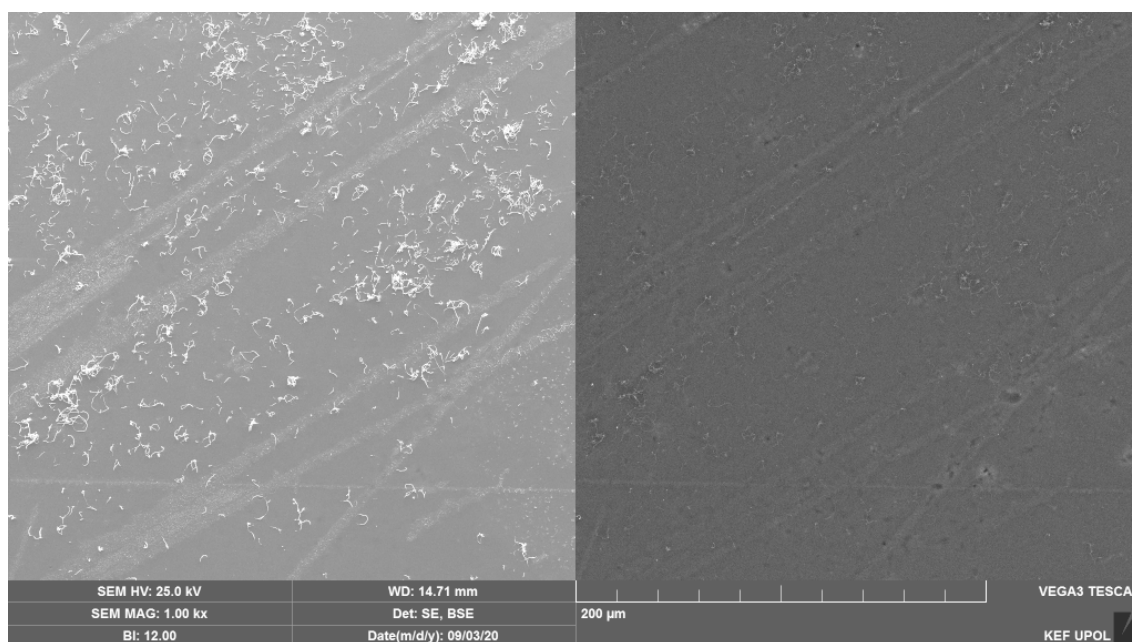
Ze strany přilehlé k trubici byly fólie hladké a lesklé. Z druhé strany už vypadaly spíše matné. Různý vzhled dvou stran fólií mohl být ovlivněn výskytem odlišného množství struktur na stranách. Pomocí EDS bylo zjištěno, že se jedná o uhlíkové struktury (viz obrázek 37).

Obrázek 37 znázorňuje snímek fólie z vnitřní strany. Barevně je zvláště patrné její chemické složení (zvoleny prvky uhlík a kyslík). Je patrné, že se na fóliích nachází právě uhlíkové struktury. Také se zde však mohou vyskytovat nečistoty, například částice obsahující kyslík, kterou je také možné vidět na tomto snímku. Zjištěné nečistoty mohly vzniknout jak v průběhu syntézy, tak i v důsledku následné manipulace se vzorky.



Obrázek 37 | EDS snímek složení fólie ze strany směrem dovnitř do křemenné trubice (1 bar, 1100 °C, 15 ml/h, 5 ml toluenu)

Další rys, který zůstal zachován pro všechny fólie, byl vzhled uhlíkových struktur přichycených na fóliích. Morfologie struktur byla nezávislá na volbě prekurzoru.

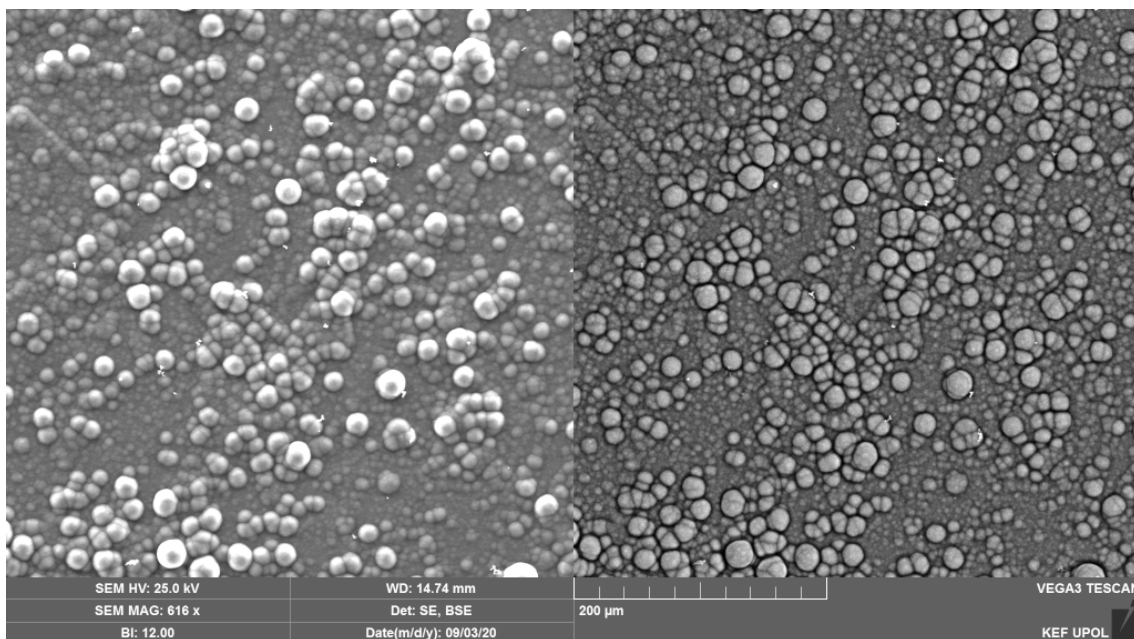


Obrázek 38 | Snímek fólie ze strany přilehlé ke křemenné trubici (1 bar, 1100 °C, 15 ml/h, 5 ml toluenu): vlevo SE snímek, vpravo BSE snímek

Na obrázku 38 je snímek fólie pořízený pomocí SEM, který ukazuje stranu přilehlou ke křemenné trubici. Levá část byla pořízena pomocí SE, pravá pomocí BSE. Z obrázku je patrné, že na této straně fólie vznikaly uhlíkové trubicovité struktury, což mohou být nanotrubičky či nanovlákná.

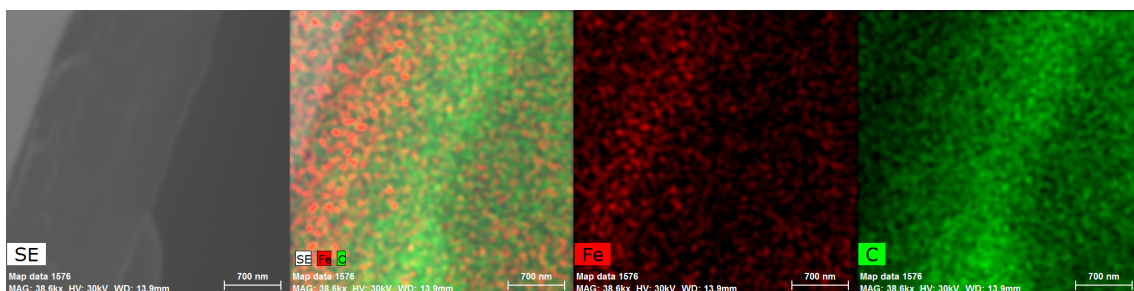
Na obrázku 39 lze pak vidět opačnou stranu fólie, stranu směrem dovnitř do křemenné trubice. Je zřejmé, že z této strany docházelo k tvorbě kulovitých struktur z uhlíku. Dle formy uhlíkových struktur tak lze jednoznačně odlišit dvě strany fólie.

Na povrchu fólií jsou sice většinou uhlíkové struktury kuličkovitého či trubicovitého charakteru, není však vyloučena ani existence dalších struktur, které jsou ale považovány za nečistoty, protože se jedná o menšinovou formu uhlíku.



Obrázek 39 | Snímek fólie ze strany směrem dovnitř do křemenné trubice (1 bar, 1100 °C, 15 ml/h, 5 ml toluenu): vlevo SE snímek, vpravo BSE snímek

Dále byla vyslovena hypotéza, že by se mohly strany fólií lišit také v množství obsaženého železa v případě syntézy s ferrocenem. Tato domněnka se potvrdila pouze při jednom měření pomocí EDS. Výsledek je znázorněn na obrázku 40.

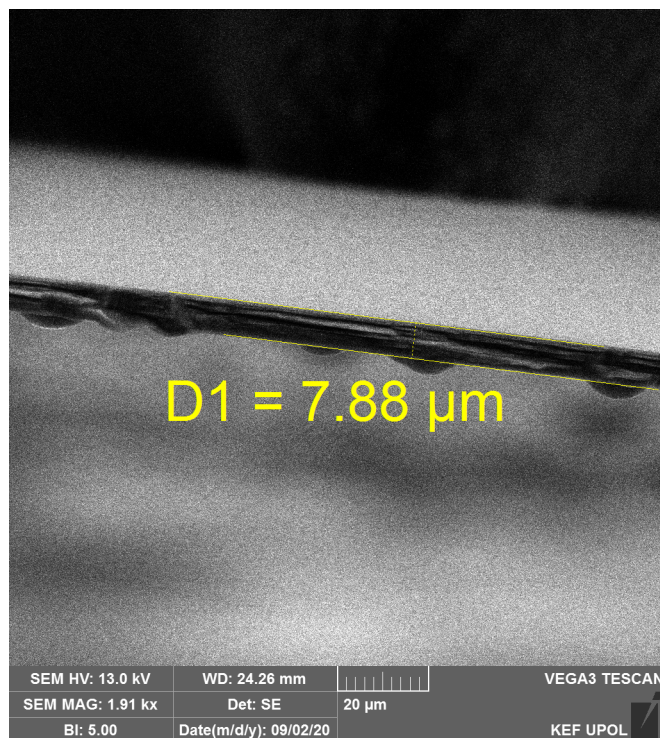


Obrázek 40 | EDS analýza hrany fólie (0,15 bar, 1100 °C, 15 ml/h, 5 ml toluenu s ferrocenem)

Obrázek 40 ukazuje prvkové složení hrany fólie, kdy strana přilehlá k trubici se nachází vlevo. Na obrázku jsou v tomto pořadí snímky: snímek pořízený pomocí SE, snímek pořízený pomocí SE s výskytem železa a uhlíku, snímek výskytu železa a snímek výskytu uhlíku. Z tohoto měření tak vyplývá, že železo z ferrocenu se usadilo spíše na straně k trubici. Tento důsledek však zůstává jen hypotézou, jelikož se tuto skutečnost nepodařilo opakovaně dokázat.

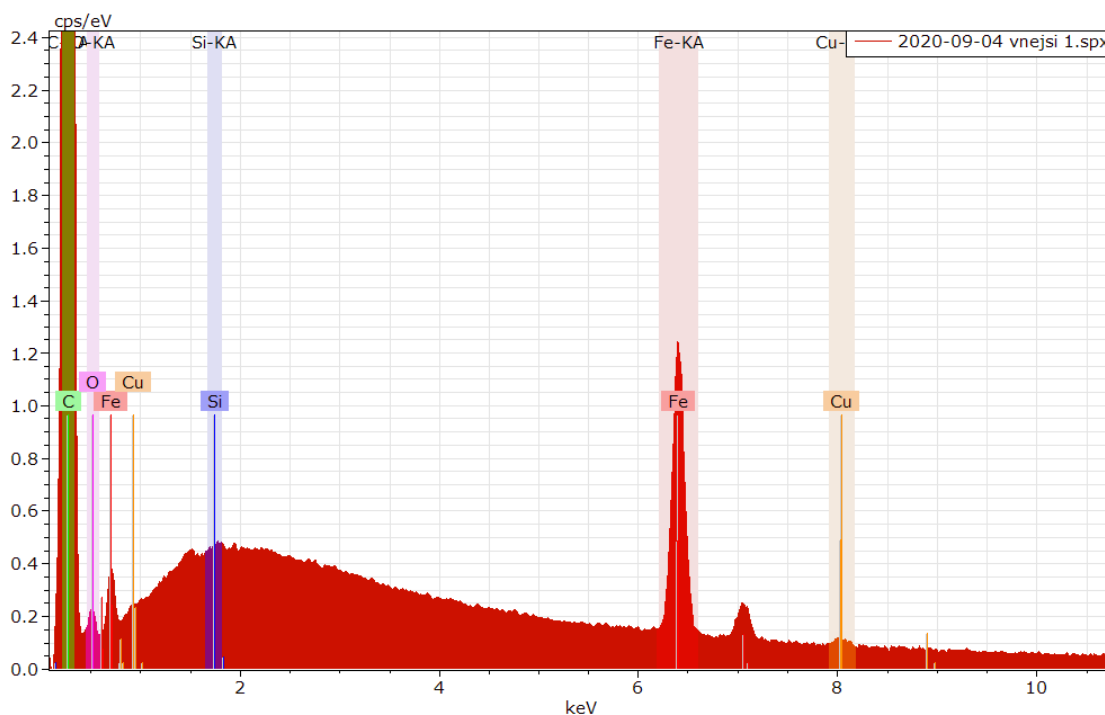
Poměr částí s vyšším výskytem železa ku zbylé části nelze přesně určit. Při měření pomocí SEM byla fólie přilepena k držáku, avšak byla prohnutá z důvodu svého tvaru kopírujícího povrch trubice. Nebylo tedy docíleno kolmého pohledu, tudíž na snímcích je zkreslená tloušťka fólie.

Na obrázku 41 byla určena tloušťka fólie jako 7,88 µm. Opět není jisté, zda se podařilo změřit fólii z kolmého pohledu. Každopádně lze z tohoto údaje odvodit, že skutečná šířka fólie se bude nacházet v řádu jednotek µm.



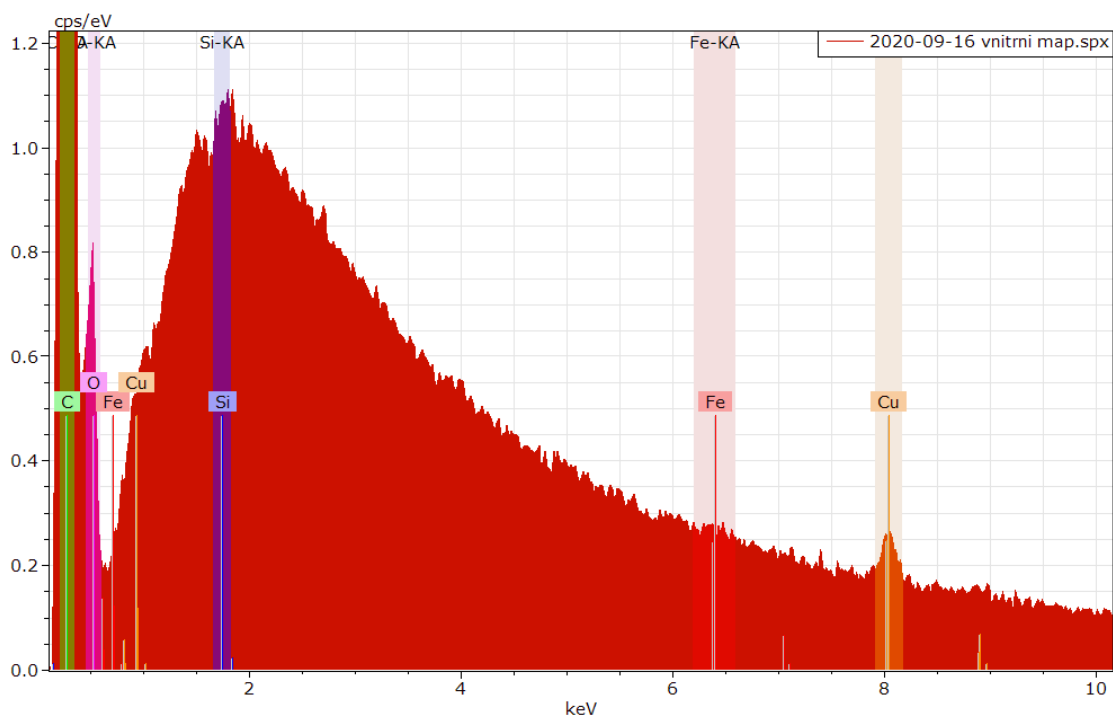
Obrázek 41 | Tloušťka fólie (1 bar, 1100 °C, 15 ml/h, 5 ml toluenu)

Kromě mapování hrany bylo provedeno ještě měření chemického složení každé strany fólie, kdy bylo pro každou stranu změřeno EDS spektrum. Výsledkem jsou grafy na obrázcích 42 a 43.



Obrázek 42 | Spektrum EDS analýzy strany fólie přilehlé ke křemenné trubici (0,15 bar, 1100 °C, 15 ml/h, 5 ml toluenu s ferrocenem)

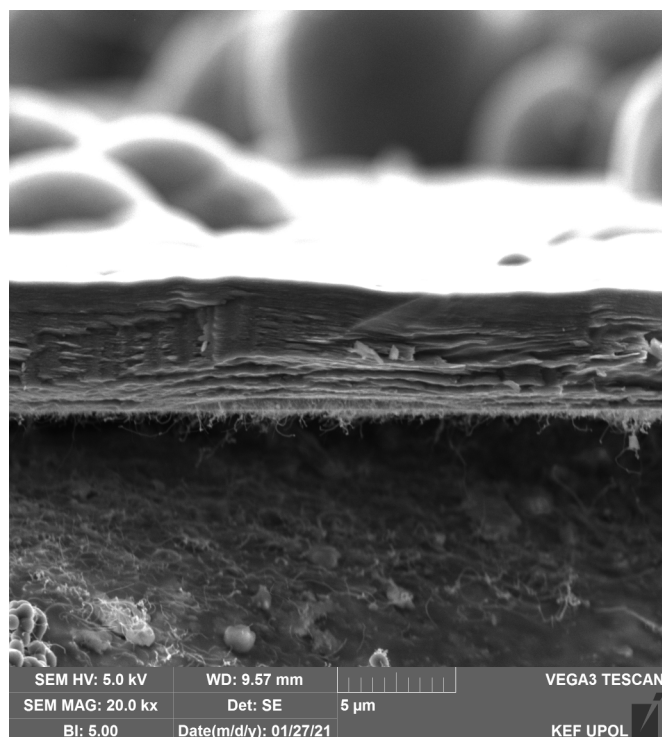
Na těchto obrázcích je rozdíl v obsahu železa výrazný, jenže ani tento typ měření se nepodařilo zopakovat se stejným výsledkem.



Obrázek 43 | Spektrum EDS analýzy strany fólie směrem dovnitř do křemenné trubice (0,15 bar, 1200 °C, 15 ml/h, 5 ml toluenu s ferrocenem)

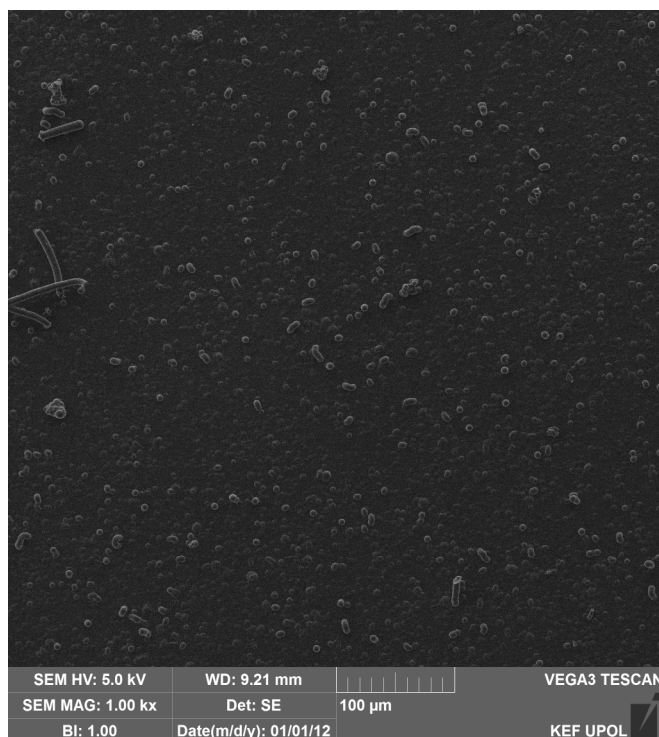
Ostatní zvýrazněné prvky byly zvoleny záměrně. Fólie byla většinou přichycená na křemenné sklo, odkud pochází křemík a kyslík. Kapilára, kterou byl přiváděn prekurzor do reakční komory, byla čištěna měděným drátem, proto se objevuje znečištění mědí.

Mikroskopem se také podařilo zachytit vzhled hrany fólie. Na obrázku 44 je vidět, že struktura fólie je vrstevnatá, kdy z jedné strany jsou již dříve zmíněné kulovité útvary (strana, kde fólie nepřiléhala k trubici) a z druhé strany uhlíková vlákna (strana, kde fólie přiléhala k trubici).



Obrázek 44 | SEM snímek hrany fólie (0,15 bar, 1000 °C, 15 ml/h, 5 ml toluenu s ferrocenem)

Pomocí fyzikální exfoliace pak bylo dosaženo oddělení vrstev fólie a tak bylo možné se mikroskopem podívat mezi vnitřní vrstvy.



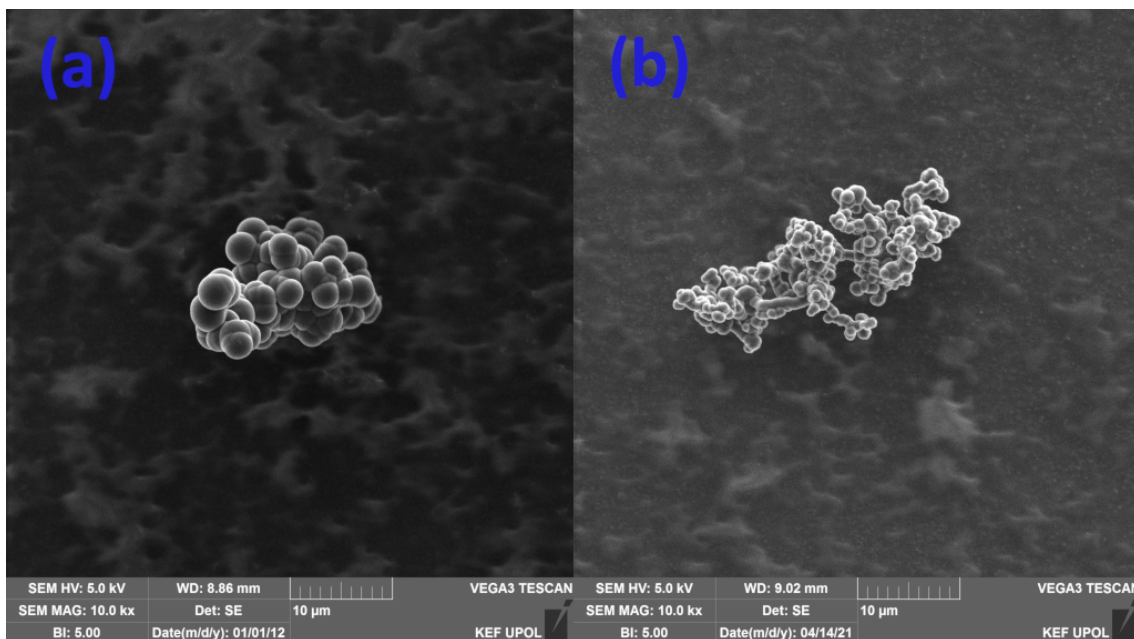
Obrázek 45 | SEM snímek vnitřku fólie mezi vrstvami (1 bar, 1200 °C, 15 ml/h, 5 ml toluenu)

Obrázek 45 tedy ukazuje struktury nacházející se mezi vrstvami. Díky tomuto snímku lze poté odvodit možný proces růstu. Nejprve na křemenné trubici začala růst uhlíková nanovláknna, která díky postupnému zhušťování a zakřivení trubice začala srůstat do první vrstvy fólie. Uhlíková fólie byla postupně obohacována železem z ferrocenu. Na fólii pak začaly růst kulovité uhlíkové struktury, na nichž pravděpodobně opět začala vznikat nanovláknna, která se spojila do další vrstvy fólie. Tento proces se opakoval, dokud nebyl vyčerpán materiál. Proto na poslední vrstvě zůstaly kulovité útvary.

3.4. Prášek

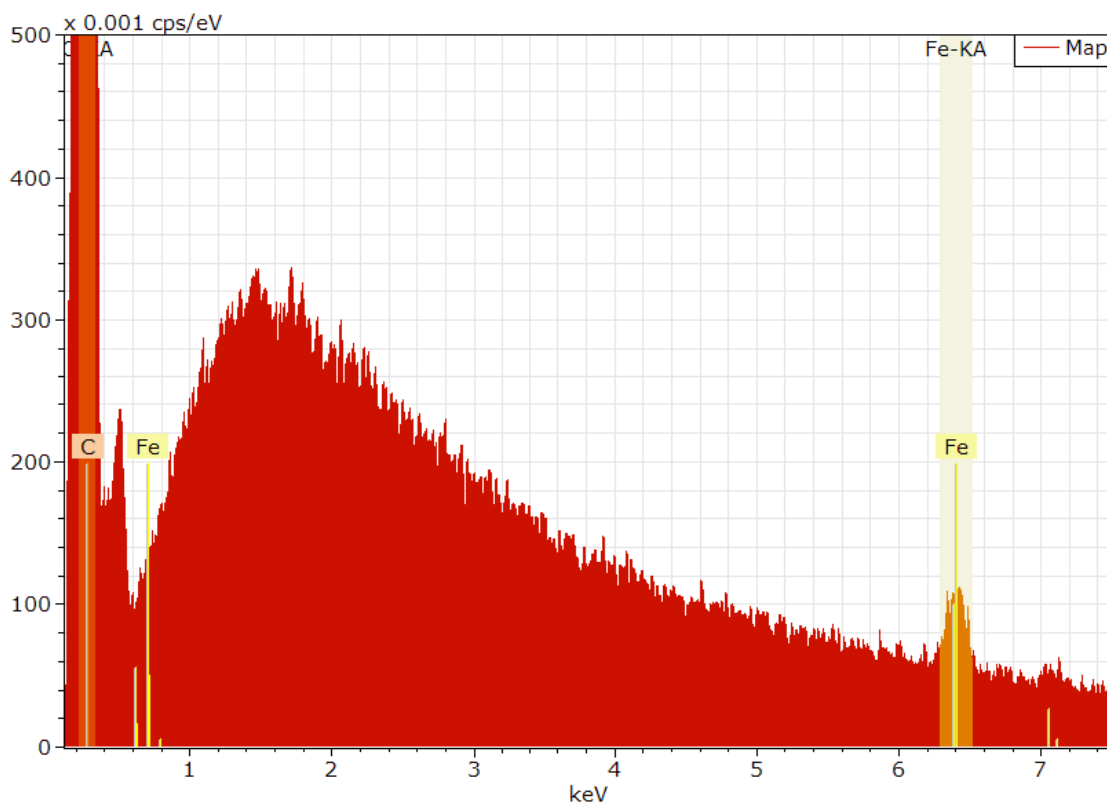
Vznik fólie během syntézy byl vždy doprovázen také vznikem prášku, který buď volně ležel uvnitř křemenné trubice, nebo byl přichycen k fólii. Pro výzkum morfologie byla opět využita skenovací elektronová mikroskopie, pro určení fázového složení byla zvolena Mössbauerova spektroskopie.

Na obrázku 46 jsou vyobrazeny struktury prášků lišící se použitým prekurzorem. Společné parametry syntézy jsou 0,15 bar, 1100 °C, 15 ml/h, 5 ml prekurzoru. V části 46(a) je prášek syntetizovaný pomocí toluenu, v části 46(b) je prášek vyrobený při použití toluenu s ferrocenem. Jak je vidět, přítomnost železa neovlivní výslednou morfologii prášku. Jedná se o struktury tvořené zřeštěnými kulovými částicemi. V prášku lze nalézt struktury různých velikostí, kdy je pospojováno jiné množství kulových částic.



Obrázek 46 | SEM snímky prášků z experimentu s parametry 0,15 bar, 1100 °C, 15 ml/h, 5 ml prekursoru: (a) toluen, (b) toluen s ferrocenem

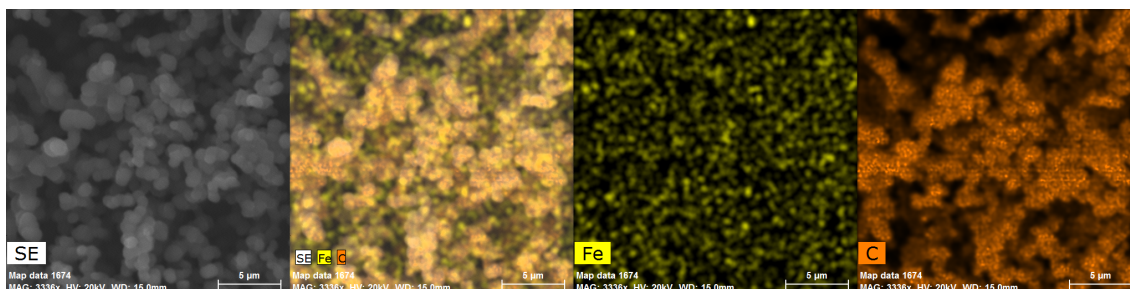
Na prášku syntetizovaném pomocí toluenu s ferrocenem byla provedena také EDS analýza. Pomocí EDS analýzy bylo potvrzeno, že z větší části se prášek skládá z uhlíku. Byla také dokázána přítomnost železa v tomto vzorku.



Obrázek 47 | Spektrum EDS analýzy prášku z experimentu s parametry 0,15 bar, 1100 °C, 15 ml/h, 5 ml toluenu s ferrocenem

Na obrázku 47 je spektrum získané pro prášek, který byl vyrobený za podmínek 0,15 bar, 1100 °C, 15 ml/h, 5 ml toluenu s ferrocenem. Je zde patrné, že prášek obsahuje kromě uhlíku také

železo. Železo však není lokalizované, nýbrž rovnoměrně rozprostřené po celém vzorku (viz obrázek 48). Na tomto obrázku jsou zleva snímky: snímek pořízený pomocí SE, snímek pořízený pomocí SE s výskytem železa a uhlíku, snímek výskytu železa a snímek výskytu uhlíku.



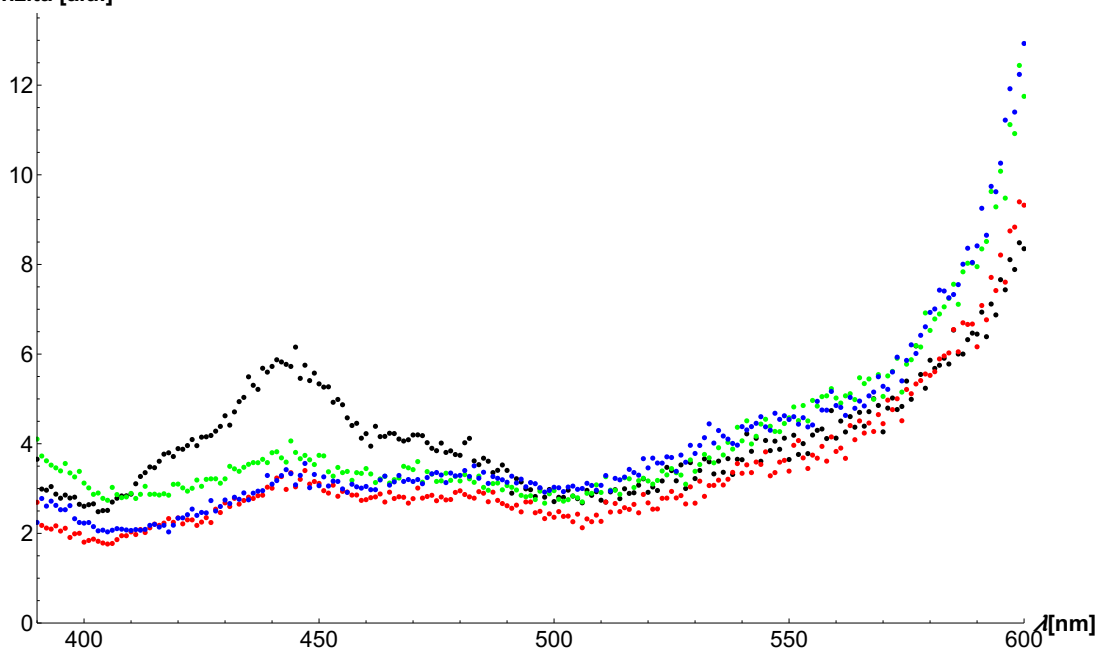
Obrázek 48 | EDS analýza prášku z experimentu s parametry 0,15 bar, 1100 °C, 15 ml/h, 5 ml toluenu s ferrocenem

Pro prášky i fólie byla provedena také fluorescenční spektroskopie s cílem porovnání vzorků z různých syntéz. V případě fólií výsledná spektra nepřinesla žádnou novou informaci, v případě prášků bylo možné pomocí těchto spekter rozpoznat prášky obsahující železo (syntéza při toluenu s ferrocenem).

Pro fluorescenční spektroskopii byly zvoleny prášky syntetizované za podobných podmínek. Mezi společné parametry syntézy patřily tlak (0,15 bar), rychlost vstřikování (15 ml/h) a množství prekursoru (5 ml). Jednotlivé vzorky se pak lišily teplotou syntézy a použitým prekurzorem.

- 1100 °C, bez ferrocenu
- 1000 °C, s ferrocenem
- 1100 °C, s ferrocenem
- 1200 °C, s ferrocenem

Intenzita [a.u.]



Obrázek 49 | Emisní spektrum prášků z fluorescenční spektroskopie syntetizovaných za podmínek: 0,15 bar, 15 ml/h, 5 ml prekursoru (excitační $\lambda = 370$ nm, rychlost 60 nm/min, štěrbinu 2,5 nm)

Výsledné emisní spektrum je vidět na obrázku 49. Z tohoto obrázku je zřejmé, že tvar emisního spektra nezávisí na teplotě přípravy prášku, naopak záleží na volbě prekursoru. V případě syntézy při použití toluenu se ve spektru objevuje pík, který odlišuje tento vzorek od ostatních. Touto metodou tak lze jednoznačně odlišit vzorky obsahující železo od vzorků bez železa.

Stejně jako v případě fólie, byla teplotní závislost fázového složení prášku studována pomocí Mössbauerovy spektroskopie. Pro možnost porovnání jednotlivých spekter byly zvoleny prášky připravené za stejných podmínek s výjimkou teploty. Parametry syntézy vzorků byly 0,15 bar, 15 ml/h, 5 ml toluenu s ferrocenem. Teplotní rozmezí studovaných vzorků bylo tentokrát rozší-

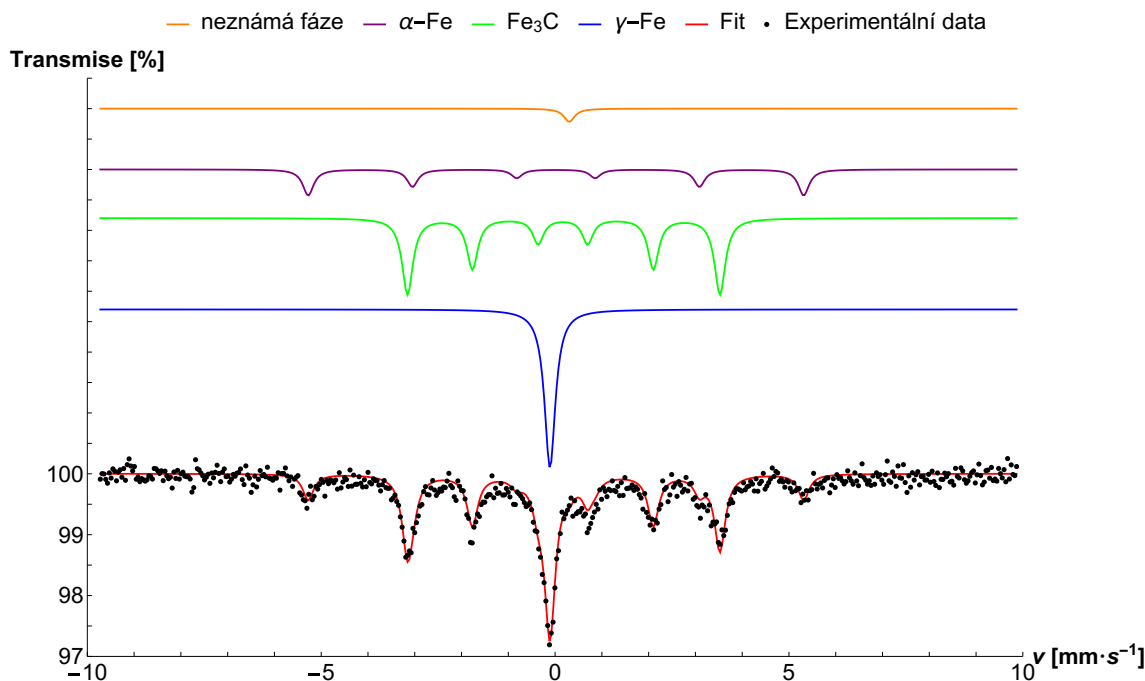
řeno na 900 °C–1200 °C, jelikož prášek vznikal i při teplotě 900 °C, kdy vznikly tak malé kousky fólie, že nebyla považována za jeden z produktů syntézy.

Následující tabulka 5 uvádí hodnoty hyperjemných parametrů pro všechny zvolené vzorky. Stejně jako v případě fólií i zde byla fixována šířka spektrální čáry na 0,28 mm/s.

Teplota [°C]	Fáze	RA [%]	IS [mm/s]	B [T]	QS [mm/s]
900	α-železo	18 ± 2	0,02 ± 0,02	32,9 ± 0,5	–
	γ-železo	27 ± 2	–0,11 ± 0,01	–	–
	Fe ₃ C	52 ± 2	0,18 ± 0,01	20,8 ± 0,5	0,02 ± 0,01
	neznámá	2 ± 2	0,30 ± 0*	–	–
1000	α-železo	27 ± 2	0,04 ± 0,02	33,0 ± 0,5	–
	γ-železo	11 ± 2	–0,13 ± 0,02	–	–
	Fe ₃ C	59 ± 2	0,17 ± 0,01	21,1 ± 0,5	0,01 ± 0,02
	neznámá	3 ± 2	0,86 ± 0,06	–	–
1100	α-železo	26 ± 2	–0,01 ± 0,02	33,3 ± 0,5	–
	γ-železo	26 ± 2	–0,12 ± 0,01	–	–
	Fe ₃ C	42 ± 2	0,20 ± 0,01	21,0 ± 0,5	–0,01 ± 0,02
	neznámá	7 ± 2	0,29 ± 0,03	–	–
1200	α-železo	30 ± 2	–0,02 ± 0,02	33,5 ± 0,5	–
	γ-železo	46 ± 2	–0,10 ± 0,01	–	–
	Fe ₃ C	15 ± 2	0,17 ± 0*	20,1 ± 0,5	0,15 ± 0,08
	neznámá	10 ± 2	0,39 ± 0,03	–	–

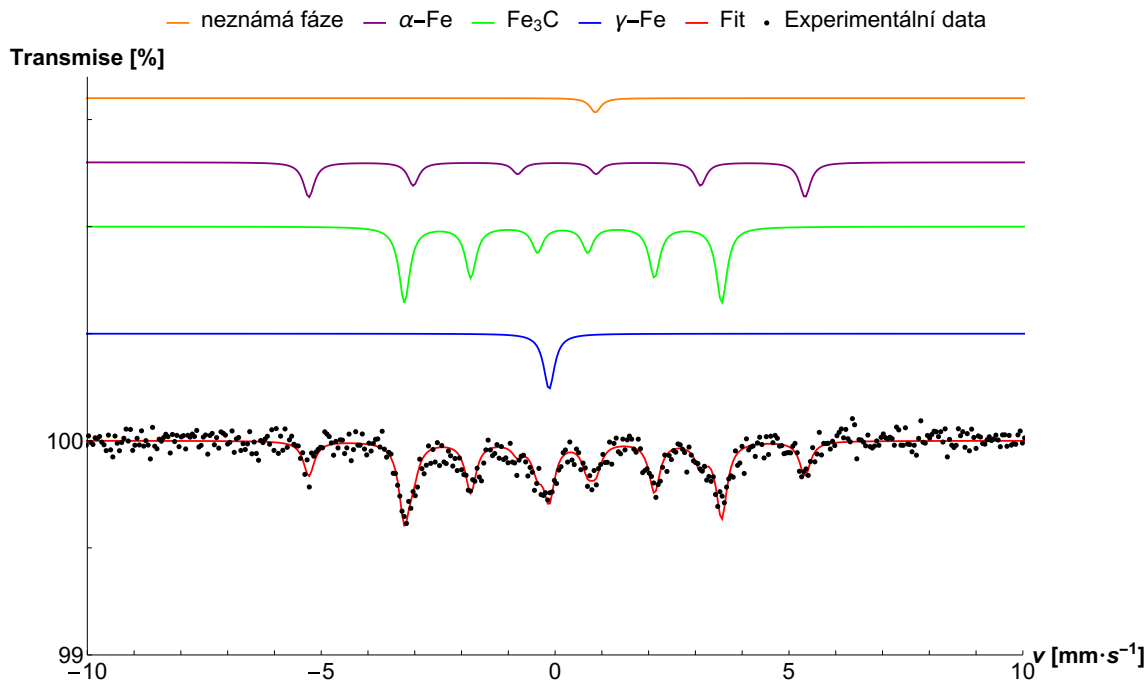
Tabulka 5 | Hyperjemné parametry z mössbauerovského měření prášků syntetizovaných za různých teplot – relativní plocha *RA*, izomerní posun *IS*, magnetické hyperjemné pole *B* a kvadrupólové štěpení *QS* (* značí fixovaný parametr)

Z tabulky 5 je zřejmé, že se opět objevuje nějaká neznámá fáze, stejně jako při měření fólií. Tentokrát hodnota izomerního posunu této fáze více fluktuuje, avšak při teplotách nižších než 1100 °C je příspěvek této fáze tak malý, že není jistá její přítomnost ve vzorcích. Spektra pro různé teploty jsou vidět na obrázcích 50, 51, 52, 53.



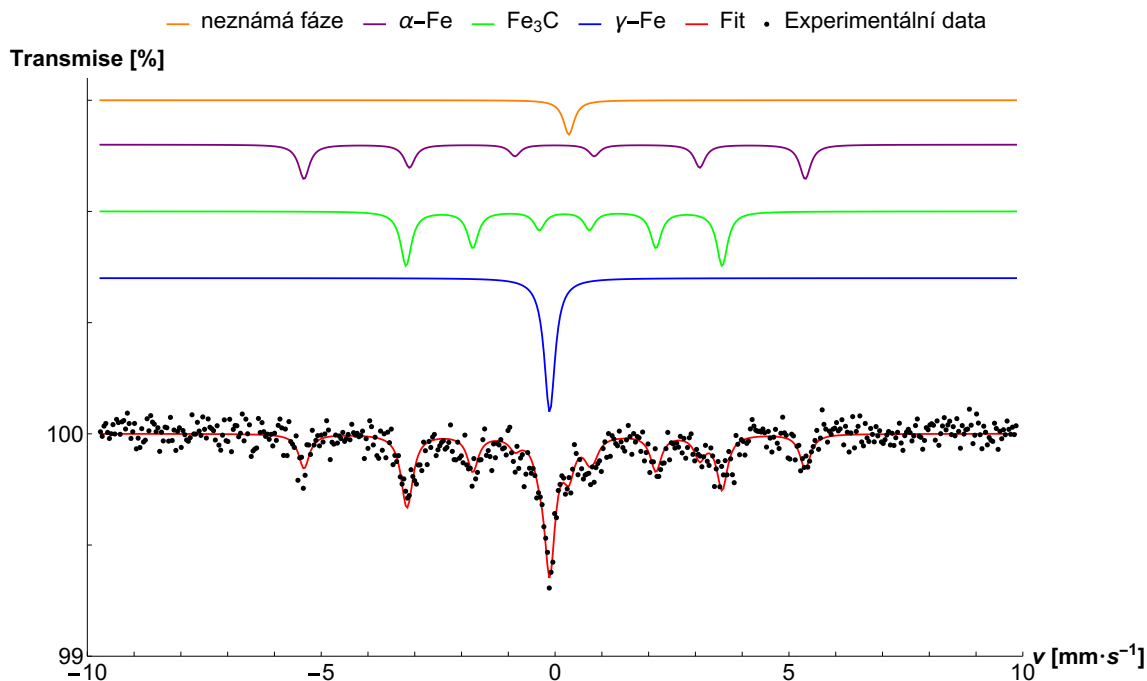
Obrázek 50 | Mössbauerovo spektrum prášku připraveného za podmínek 0,15 bar, 900 °C, 15 ml/h, 5 ml toluenu s ferrocenem

Vzorky prášků obsahují stejné fáze jako vzorky fólií, a to α -železo, γ -železo, cementit Fe_3C a neznámou fází. Úprava grafů je shodná s grafy náležící fóliím. Prášku syntetizovanému za teploty 900°C odpovídá Mössbauerovo spektrum na obrázku 50. Při této teplotě v prášku dle tabulky 5 převažuje, co se týče relativní plochy, cementit Fe_3C . V tomto vzorku se vyskytuje více γ -železa nežli α -železa.



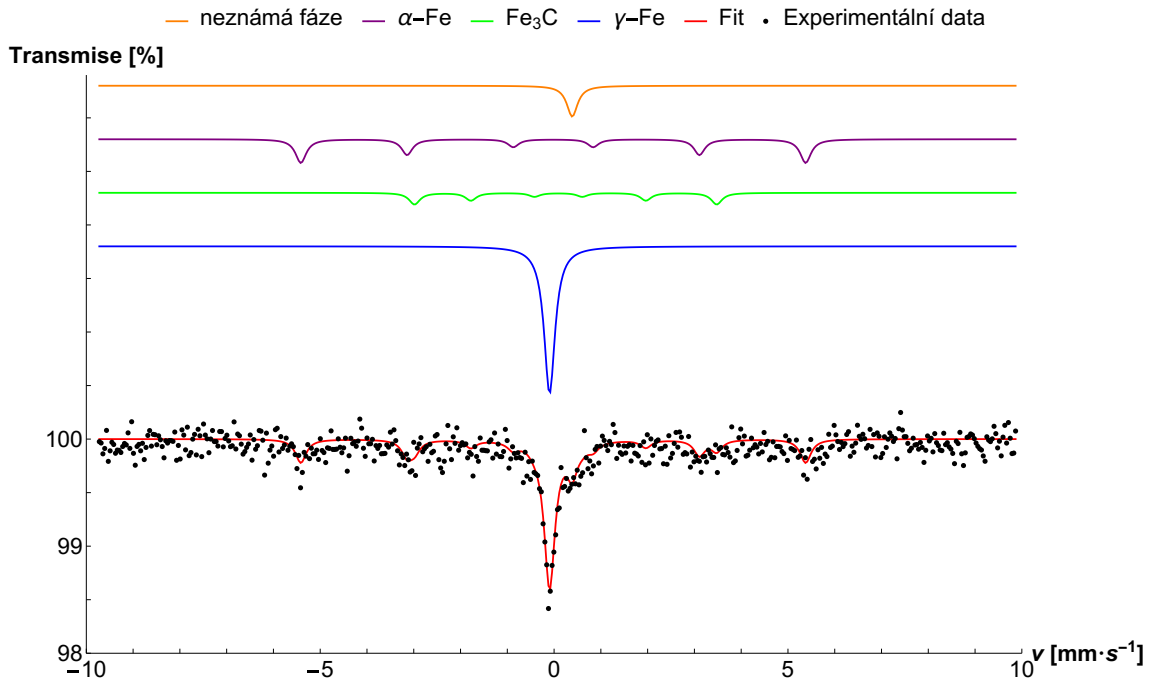
Obrázek 51 | Mössbauerovo spektrum prášku připraveného za podmínek 0,15 bar, 1000°C , 15 ml/h, 5 ml toluenu s ferrocenem

Na obrázku 51 je pak spektrum pro teplotu 1000°C . Zde zůstává převaha cementitu, avšak převrací se velikost relativní plochy u α -železa a γ -železa. To znamená, že tentokrát převažuje α -železo nad γ -železem.



Obrázek 52 | Mössbauerovo spektrum prášku připraveného za podmínek 0,15 bar, 1100°C , 15 ml/h, 5 ml toluenu s ferrocenem

Obrázek 52 znázorňuje spektrum pro případ teploty 1100 °C. Ve vzorku stále převažuje cementit, ale dochází k vyrovnání relativních ploch α -železa a γ -železa.



Obrázek 53 | Mössbauerovo spektrum prášku připraveného za podmínek 0,15 bar, 1200 °C, 15 ml/h, 5 ml toluenu s ferrocenem

Poslední obrázek 53 ukazuje mössbauerovské spektrum pro prášek syntetizovaný při teplotě 1200 °C. Zde nastává velká změna v poměru fází. Největší relativní plocha zde náleží γ -železu. Na druhém místě je α -železo následované cementitem.

Ve všech čtyřech vzorcích byla také nalezena neznámá fáze, která byla fitována jako singlet. Předpokládá se, že se jedná o stejnou fázi jako u fólií. Tomuto však nenasvědčuje skutečnost, že izomerní posun fáze u prášků není shodný s izomerním posunem fáze u fólií. Navíc v případě prášků není izomerní posun shodný ani napříč vzorky připravenými za různých teplot.

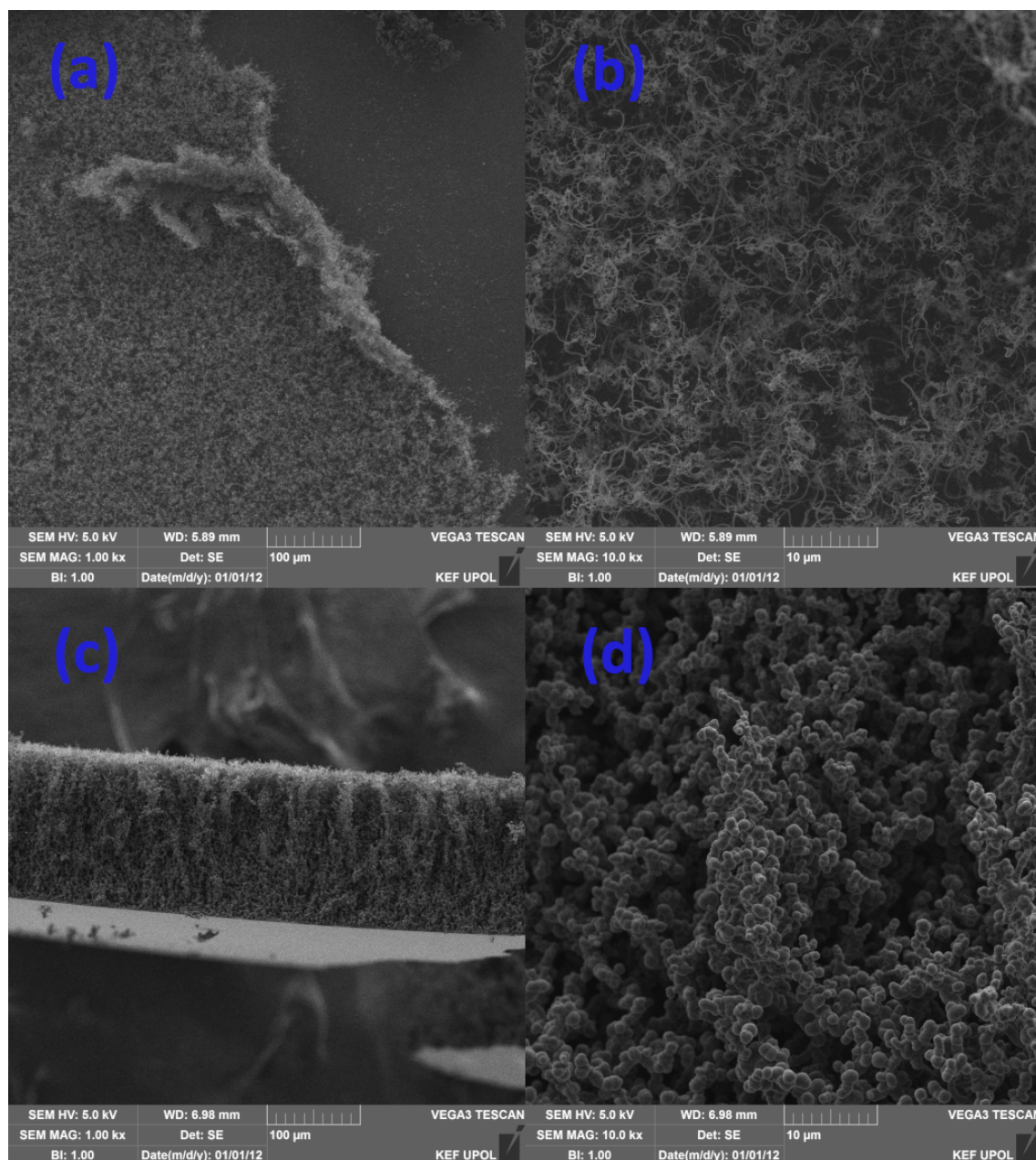
3.5. Křemenná sklíčka obalená uhlíkem

Původně bylo cílem syntetizovat kompozitní materiál. Produkty syntéz však byly také fólie a prášky. Jelikož fólie vznikaly na zakřiveném povrchu trubice, vyvstal nápad pokusit se připravit fólii na rovném povrchu. Jako podklad byla zvolena křemenná sklíčka, protože fólie vznikaly právě na křemenné trubici. Záměrem bylo zjistit, zda může fólie vzniknout i na rovném povrchu.

Pro tyto experimenty byly použity podmínky 0,15 bar, 1200 °C, 15 ml/h, toluen s ferrocenem. Množství prekurzoru bylo jedinou proměnnou syntéz. Použitá množství byla 1 ml, 3 ml a 5 ml. Teplota 1200 °C byla zvolena z toho důvodu, že největší množství fólií vznikalo při této teplotě. Sklíčka byla do reakční komory vložena v lodičce v šikmé poloze.

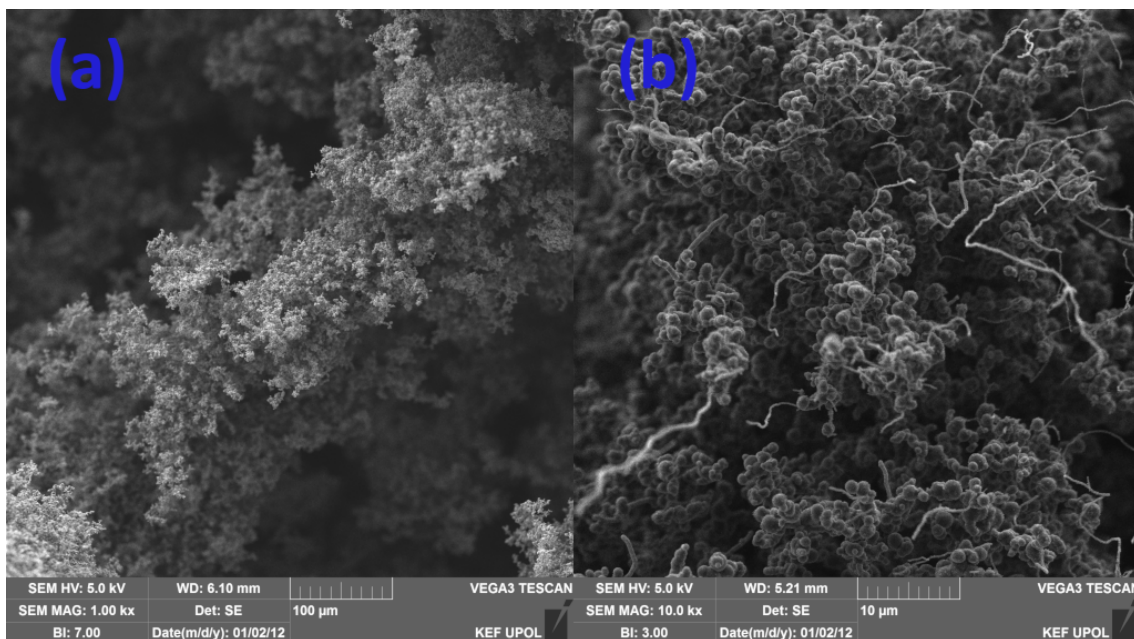
Povrch křemenných sklíček byl zkoumán skenovacím elektronovým mikroskopem. V případě syntézy při 1 ml prekurzoru nevznikaly vedlejší produkty syntézy mimo sklíčko, tzn. že nevznikal přebytečný prášek ani fólie. V ostatních případech byly tyto produkty v reakční komoře nalezeny.

Na obrázku 54 jsou vyobrazeny snímky pořízené pomocí SEM týkající se syntézy při 5 ml prekurzoru. V částech 54(a) a 54(b) je vidět vrchní strana sklíčka. Povrch byl původně nenarušený, viditelný defekt je způsoben strnutím části uhlíkového povrchu pro další studium. V částech 54(c) a 54(d) je již zobrazena právě strhnutá část povrchu. Jedná se o fólii pokrytou zřetěženými kulovými částicemi. Je zřejmé, že na fólii tedy nejprve vyrůstaly kulové částice na sobě a na konci z nich začala vyrůstat uhlíková nanovláknna, která jsou vidět na povrchu sklíčka (viz 54(b)).



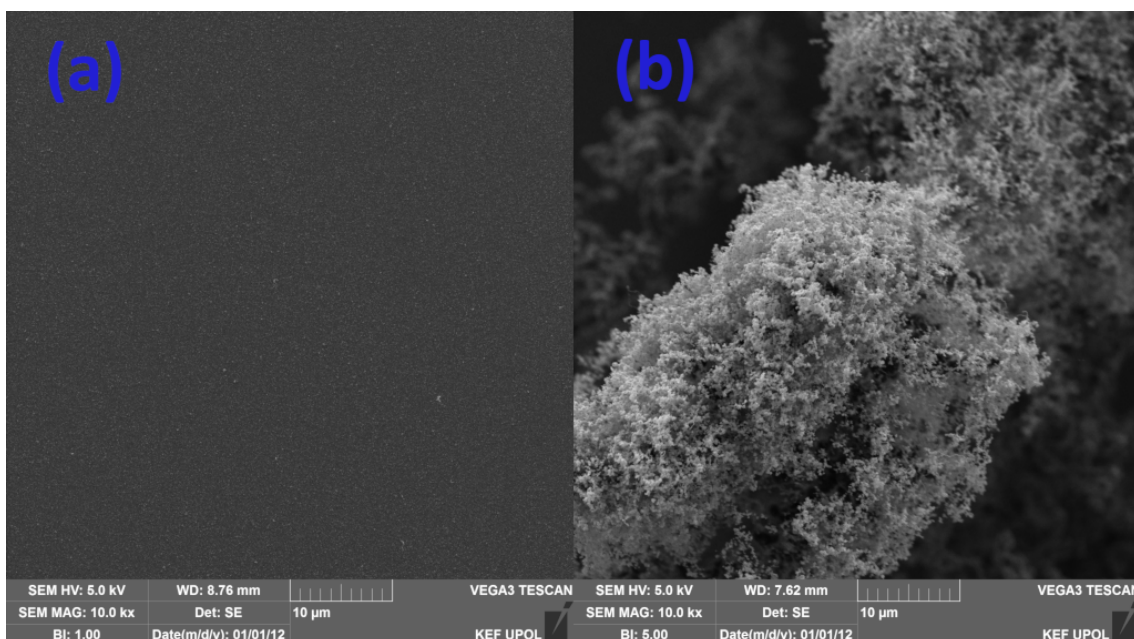
Obrázek 54 SEM snímky křemenného sklíčka připraveného za podmínek 0,15 bar, 1200 °C, 15 ml/h, 5 ml toluenu s ferrocenem: (a) vrchní strana – přehled, (b) vrchní strana – přiblížení, (c) pohled z boku na fólii strhnutou ze sklíčka – přehled, (d) pohled z boku na fólii strhnutou ze sklíčka – přiblížení

Na obrázku 55 jsou snímky vrchní strany sklíčka, na které bylo použito 3 ml prekurzoru. Je patrné, že na povrchu sklíčka se opět vytvořily vysoké struktury zřetěžených kulových částic. Stejně jako v předchozím případě zobrazuje část 55(a) přehled povrchu sklíčka a část 55(b) je poté přiblížený snímek. Právě část 55(b) dokazuje domněnku, že z kulových částic vyrůstají uhlíková nanovláknna.



Obrázek 55 SEM snímky křemenného sklíčka připraveného za podmínek 0,15 bar, 1200 °C, 15 ml/h, 3 ml toluenu s ferrocenem: (a) vrchní strana – přehled, (b) vrchní strana – přiblížení

Jak již bylo dříve zmíněno, při použití pouze 1 ml prekurzoru nevznikla fólie na křemenné trubici ani prášek mimo sklíčko. Povrch sklíčka z tohoto experimentu je vidět na obrázku 56. Už okem bylo patrné, že sklíčko není obaleno takovým množstvím struktur jako v předchozích dvou případech. Na obrázku 56(a) je snímek části povrchu, kde se téměř žádné uhlíkové struktury nevyskytují. Jedná se jen o malé kulové částice. Na jiném místě povrchu však byly nalezeny i větší struktury, které ukazuje obrázek 56(b).



Obrázek 56 SEM snímky křemenného sklíčka připraveného za podmínek 0,15 bar, 1200 °C, 15 ml/h, 1 ml toluenu s ferrocenem: (a) vrchní strana bez velkých struktur, (b) vrchní strana s velkými strukturami

Cílem těchto experimentů bylo optimalizovat množství prekurzoru tak, aby na povrchu křemenného sklíčka vznikla pouze fólie. Optimální množství nebylo zatím nalezeno. Pro určení vhod-

ného množství by bylo potřeba také vylepšit dávkování prekurzoru a určit kolik prekurzoru se opravdu dostane až ke sklíčku.

Závěr

Hlavním cílem práce bylo syntetizovat uhlíkové struktury, a to metodou chemické depozice par za využití toluenu a matrice práškové oceli CL20ES. Mezi další záměry práce patřilo studium morfologie a prvkového složení výsledného produktu pomocí skenovací elektronové mikroskopie, studium struktury a fázového složení rentgenovou práškovou difrakcí a Mössbauerovou spektroskopií. Dále bylo cílem zjistit vliv teploty syntézy na výsledný produkt.

V práci byly nastíněny vlastnosti a morfologie hlavních uhlíkových struktur, které mohly za této syntézy vzniknout, dále byla popsána ocel CL20ES a principy metod charakterizace produktů, které by bylo možné pro studium vzorků použít. Navíc byly popsány další možné metody syntézy uhlíkových struktur, které byly podrobeny zhodnocení.

Syntézy kompozitního materiálu probíhaly za těchto podmínek: přetlak 1 bar, 800 °C–1200 °C, 15 ml/h, 5 ml toluenu a 0,5 g oceli. Během syntézy kompozitního materiálu začaly vznikat i vedlejší produkty. Výsledné produkty tak byly rozřazeny do třech skupin: kompozitní materiál, fólie a prášek.

Za využití práškové oceli bylo dosaženo vytvoření kompozitního materiálu, jenž byl studován pomocí SEM a EDS. Bylo zjištěno, že výsledný produkt se podobá *core-shell* strukturám skládajícím se z ocelového jádra a obalu z uhlíkových struktur. Ze snímků ze skenovacího elektronového mikroskopu byl odhalen vliv teploty syntézy na morfologii kompozitního materiálu, respektive morfologii uhlíkových struktur. V případě nižších teplot 800 °C a 900 °C vznikaly na ocelových jádrech především uhlíková nanovlákná. Při teplotě 1000 °C docházelo k tvorbě uhlíkových struktur spíše mezi ocelovými částicemi. U vyšších teplot 1100 °C a 1200 °C už se na ocelových jádrech vytvářely uhlíkové částice kulovitěho tvaru. Vzniklý kompozitní materiál byl porovnán s produkty z výzkumu Kořenka[4]. Ze snímků pořízených pomocí SEM bylo patrné, že volba oceli měla vliv na morfologii výsledných uhlíkových struktur. Jedinou odchylkou měření, která mohla ovlivnit vzhled uhlíkového obalu ocelového jádra, mohlo být nepřesné dávkování toluenu. Zbylé nepoužité charakterizační metody produktu byly využity až v případě vedlejších neočekávaných produktů.

Nejpodrobněji zkoumaným materiálem se staly uhlíkové fólie, které vznikaly na stěnách křemenné trubice. Nejprve byly syntetizovány spolu s kompozitním materiálem za využití toluenu, odkud je odvozena skutečnost, že se jedná o čisté uhlíkové struktury připomínající pyrolytický uhlík. V průběhu experimentů bylo zjištěno, že pro syntézu fólií není zapotřebí zvýšeného tlaku a že vznikají v rozmezí teplot 1000 °C–1200 °C. Následovaly experimenty, kde byl jako prekurzor použit roztok toluenu s ferrocenem za účelem pozorování zabudování železa do fólií. Z Mössbauerovy spektroskopie vyplynulo, že teplota syntézy má vliv na fázové složení fólie, a to v tom smyslu, že se mění poměr jednotlivých fází ve vzorcích a při vyšších teplotách se také objevuje neznámá fáze. Fázové složení bylo poté ověřeno také metodou rentgenové práškové difrakce, která potvrdila přítomnost především uhlíku a α -železa. Morfologie fólií byla zkoumána pomocí SEM. Ať už byl použit jakýkoliv prekurzor (toluen či toluen s ferrocenem), vznikaly malé kousky fólií, které se buď držely na stěnách křemenné trubice nebo byly uvolněné a ležely v trubici volně. Volba prekurzoru neměla vliv ani na makroskopický vzhled fólií – strana původně přilehlá k trubici se jevila jako lesklá, druhá strana již byla matnější. U všech fólií bylo možné jednoznačně odlišit obě strany podle vzhledu uhlíkových struktur přichycených na těchto stranách fólií. Zatímco na straně přilehlé k trubici se nacházely uhlíkové struktury ve formě nanovláken, na straně směrem dovnitř trubice byly uhlíkové částice kulovitěho tvaru. Vyslovená hypotéza o různé koncentraci železa na různých stranách fólií v případě použití toluenu s ferrocenem nebyla potvrzena, přestože se tato skutečnost u některých vzorků projevila. Během studia fólií nebyla zjištěna přesná tloušťka vzorků, avšak byla odhadnuta na jednotky mikrometrů. Dalším výsledkem zjištěným pomocí SEM byla vrstevnatá struktura fólií pozorovatelná z boku. Díky fyzikální exfoliaci bylo také dokázáno, že uhlíkové struktury se nacházejí i mezi jednotlivými vrstvami fólií.

Další vytvořený neočekávaný produkt byl prášek vznikající v celém použitém rozsahu teplot, tedy 900 °C–1200 °C. Prášek většinou ležel volně v křemenné trubici, ale někdy byl také přichycen k fólii. Fakt, že prášek držel na některých fóliích, poukazuje na možnost ovlivnění studia fólií při Mössbauerově spektroskopii. Pomocí SEM bylo potvrzeno, že volba prekurzoru nemá vliv na morfologii prášku. EDS analýza pak dokázala přítomnost železa v prášcích syntetizovaných při prekurzoru toluenu s ferrocenem. Železo však nebylo lokalizované, ale nacházelo se rovnoměrně po celém vzorku. V případě prášků byla použita navíc fluorescenční spektroskopie, která poukázala na to, že emisní spektrum prášku nezávisí na teplotě syntézy, ale závisí na použitém prekurzoru, což umožňuje odlišit prášek obsahující železo a čisté uhlíkový prášek. Vzorky prášků byly

také podrobeny Mössbauerově spektroskopii. Stejně jako v případě fólií je zřejmý vliv teploty přípravy prášku na jeho fázové složení. V případě prášků obsahují neznámou fázi všechny vzorky, avšak v tak malé míře, že není jednoznačně možné říci, že se tato fáze v prášcích nachází. Izomerní posun této fáze se liší od *IS* neznámé fáze fólií a navíc se u prášků liší i mezi různými teplotami syntézy.

Během práce byla vyzkoušena také syntéza rovných fólií na křemenných sklíčkách, a to za atmosférického tlaku a teploty 1200 °C. Pro tyto experimenty se používalo různé množství prekurzoru, kterým byl roztok toluenu s ferrocenem. Pro výzkum uhlíkových struktur obalujících křemenná sklíčka byla opět zvolena metoda SEM. Při použití 5 ml prekurzoru vznikla na křemenném sklíčku fólie, z níž vyrůstaly zřetězené kulové částice zakončené uhlíkovými nanovláknky. V případě 3 ml prekurzoru byl výsledný produkt stejný. Uhlíkové struktury vzniklé za použití 1 ml prekurzoru neobsahovaly žádnou fólii. Místy byl povrch sklíčka téměř prázdný s pár kulovými částicemi uhlíku, v jiných místech se pak nacházeli struktury složené z mnoha kulových částic. Nebylo tak zatím docíleno tvorby pouze fólie na křemenném sklíčku.

Další vývoj této práce by mohl být veden několika směry. Kompozitní materiál by mohl být podroben výzkumu specifické plochy povrchu metodou BET za účelem zjištění možnosti využití sorpčních vlastností tohoto materiálu. V případě fólií by bylo možné pokračovat se syntézami při vyšších teplotách, což pec zvolená v této práci neumožňovala. Rozšíření práce by se mohlo také týkat určení neznámé fáze například pomocí využití dalších charakterizačních metod. U fólií by se také dal zkoumat vliv jiných podmínek syntézy než jen teploty – tedy dokázat nezávislost morfologie a složení produktu na použitém tlaku či vyzkoušet syntézy při různém množství prekurzoru, což by mohlo vést k menší tloušťce fólií. V této práci nebylo nalezeno optimální množství prekurzoru pro tvorbu čistých fólií na rovném povrchu, to znamená, že by bylo možné pokračovat i v tomto výzkumu.

Seznam použitých zdrojů

- [1] FOJTÍK, Anton. *Nano - fascinující fenomén současnosti: nanočástice, nanostruktury a nanotechnologie - důmyslné formy hmoty : od objevu fenoménu po biomedicínské aplikace*. Praha [i.e. Dobruška]: COMTES FHT, 2014. ISBN 978-80-260-7135-8.
- [2] Carbon Nanofibres. *ScienceDirect* [online]. Amsterdam: Elsevier, c2020 [cit. 2020-10-30]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/carbon-nanofibres>
- [3] HRAZDÍRA, Matěj. *Materiály na bázi uhlíku a jejich využití*. Brno, 2010. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav materiálových věd a inženýrství. Vedoucí práce Lenka Klakurková.
- [4] KOŘENEK, Michal. *Syntéza magnetických Fe-C nano- a mikročástic*. Olomouc, 2020. Bakalářská práce. Univerzita Palackého v Olomouci, Přírodovědecká fakulta, Katedra experimentální fyziky. Vedoucí práce Miroslav Mašláň.
- [5] SVAČINOVÁ, Veronika. *Syntéza uhlíkových nanotrubiček*. Olomouc, 2019. Bakalářská práce. Univerzita Palackého v Olomouci, Přírodovědecká fakulta, Katedra experimentální fyziky. Vedoucí práce Miroslav Mašláň.
- [6] Pre-production moulds. *Fado* [online]. Bydgoszcz: Fado, c2021 [cit. 2021-03-31]. Dostupné z: <https://www.fado.info/en/offer/pre-production-moulds/>
- [7] CL 20ES Stainless steel. *DirectIndustry* [online]. Marseille: VirtualExpo Group, c2020 [cit. 2020-10-18]. Dostupné z: <https://pdf.directindustry.com/pdf/concept-laser/cl-20es-stainless-steel/15662-756521.html>
- [8] BELYAEV, Leonid, Aleksey ZDHANOV a Valentin MOROZOV. Investigation of tribomechanical properties and structure of specimens obtained by selective laser melting of stainless steel powders. *MATEC Web of Conferences* [online]. EDP Sciences, 2018, **207** [cit. 2020-10-28]. Dostupné z: doi:10.1051/mateconf/201820703015
- [9] RATKEVICH, G. V. a kol. Selective Laser Melting of Corrosion-Resistant Steel. *Russian Metallurgy (Metally)* [online]. Road Town: Pleiades Publishing, 2019, **2019**(13), 1433-1437 [cit. 2020-10-31]. Dostupné z: doi:10.1134/S0036029519130305
- [10] HAYES, Richard a kol. Core-shell particles: Preparation, fundamentals and applications in high performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A* [online]. Amsterdam: Elsevier, 2014, **1357**, 36-52 [cit. 2020-11-13]. Dostupné z: doi:10.1016/j.chroma.2014.05.010
- [11] CHAUDHURI, Rajib Ghosh a Santanu PARIJA. Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization, and Applications. *Chemical Reviews* [online]. Washington, D.C: American Chemical Society, 2012, **112**(4), 2373-2433 [cit. 2020-11-13]. Dostupné z: doi:10.1021/cr100449n
- [12] FREIRE SOLER, Víctor Manuel. *Fabrication and Characterization of Macroscopic Graphene Layers on Metallic Substrates* [online]. Barcelona, 2014 [cit. 2020-10-31]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/266652632_Fabrication_and_Characterization_of_Macroscopic_Graphene_Layers_on_Metallic_Substrates. Disertační práce. Universitat de Barcelona, Departament de Física Aplicada i Òptica. Vedoucí práce Carles Corbella Roca, Enric Bertran Serra.
- [13] DUMÉ, Isabelle. Scientists delve deeper into carbon nanotubes. In: *Physics World* [online]. Bristol: IOP Publishing [cit. 2020-10-28]. Dostupné z: <https://physicsworld.com/a/scientists-delve-deeper-into-carbon-nanotubes/>
- [14] EATEMADI, Ali a kol. Carbon nanotubes: properties, synthesis, purification, and medical applications. *Nanoscale Research Letters* [online]. 2014, **9**(1) [cit. 2020-10-28]. Dostupné z: doi:10.1186/1556-276X-9-393
- [15] BOCKO, Jozef a kol. The computation of bending eigenfrequencies of single-walled carbon nanotubes based on the nonlocal theory. *Mechanical Sciences* [online]. 2018, **9**(2), 349-358 [cit. 2020-10-13]. Dostupné z: doi:10.5194/ms-9-349-2018

- [16] BERGER, Michael. Carbon nanotubes – what they are, how they are made, what they are used for. *Nanowerk* [online]. Honolulu: Nanowerk, c2020 [cit. 2020-08-19]. Dostupné z: https://www.nanowerk.com/nanotechnology/introduction/introduction_to_nanotechnology_22.php
- [17] NGO, Quoc a kol. Structural and Electrical Characterization of Carbon Nanofibers for Interconnect Via Applications. *IEEE Transactions on Nanotechnology* [online]. New York: Institute of Electrical and Electronics Engineers, 2007, 6(6), 688-695 [cit. 2020-10-30]. Dostupné z: doi:10.1109/TNANO.2007.907400
- [18] MORE, Robert B., Axel D. HAUBOLD a Jack C. BOKROS. Pyrolytic Carbon for Long-Term Medical Implants. *Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine* [online]. Third Edition. Cambridge: Academic Press, 2013, s. 209-222 [cit. 2020-11-06]. ISBN 9780123746269. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/284477231_Pyrolytic_Carbon_for_Long-Term_Medical_Implants
- [19] CHOUDHARY, Veena, B. P. SINGH a R. B. MATHUR. Carbon Nanotubes and Their Composites. *Syntheses and Applications of Carbon Nanotubes and Their Composites* [online]. Intech Open Science, 2013, s. 193-222 [cit. 2021-02-01]. ISBN 978-953-51-1125-2. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/236668329_Carbon_Nanotubes_and_Their_Composites
- [20] RANGANATHAN, Suresh. *Selected Topics in Chemistry* [online]. Solapur: Laxmi Book Publication, 2015 [cit. 2020-10-29]. ISBN 978-1-329-12875-0. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/303757639_Selected_Topics_in_Chemistry
- [21] ELETSKII, Aleksandr V. Carbon nanotubes. *Physics-Uspekhi* [online]. Moscow: UFN, 1997, 40(9), 899-924 [cit. 2020-11-08]. Dostupné z: doi:10.1070/PU1997v040n09ABEH000282
- [22] KINGSTON, Christopher T. a Benoit SIMARD. Fabrication of Carbon Nanotubes. *Analytical Letters* [online]. New York: Marcel Dekker, 2003, 36(15), 3119–3145 [cit. 2020-10-29]. Dostupné z: doi:10.1081/AL-120026564
- [23] VOROB'EVA, Alla I. Equipment and techniques for carbon nanotube research. *Physics-Uspekhi* [online]. Moscow: UFN, 2010, 53(3), 257-277 [cit. 2020-11-08]. Dostupné z: doi:10.3367/UFNe.0180.201003d.0265
- [24] VŮJTEK, Milan, Roman KUBÍNEK a Miroslav MAŠLÁŇ. *Nanoskopie*. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2012, 122 s. Monografie. ISBN 978-80-244-3102-4.
- [25] REICHL, Jaroslav a Martin VŠETIČKA. Skenovací elektronový mikroskop. *Encyklopedie fyziky* [online]. Reichl, c2006-2020 [cit. 2020-07-07]. Dostupné z: <http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/1675-skenovaci-elektronovy-mikroskop>
- [26] REICHL, Jaroslav a Martin VŠETIČKA. Interakce elektronů se vzorkem. *Encyklopedie fyziky* [online]. Reichl, c2006-2020 [cit. 2020-10-28]. Dostupné z: <http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/1678-interakce-elektronu-se-vzorkem>
- [27] PECHOUŠEK, Jiří. *Měření plochy povrchu pevných látek a určování jejich porozity metodou sorpce plynu* [online]. Verze 25. ledna 2010. Olomouc, 2010 [cit. 2020-03-09]. Dostupné z: <https://fyzika.upol.cz/cs/system/files/download/vujtek/ostatni/BET.pdf>
- [28] BRAME, Jonathon a Chris GRIGGS. *Surface area analysis using the Brunauer-Emmett-Teller (BET) method: Scientific operation procedure series: SOP-C* [online]. September 2016. Vicksburg: U.S. Army Engineer Research and Development Center, Environmental Laboratory, 2016 [cit. 2020-10-28]. Dostupné z: <https://usace.contentdm.oclc.org/digital/collection/p266001col11/id/3767>
- [29] AHMIDA, Mahmoud Abdelrazek. Theoretical Review of Mössbauer Effect, Hyperfine Interactions Parameters and the Valence Fluctuations in Eu Systems. *Journal of Applied Mathematics and Physics* [online]. Scientific Research Publishing, 2019, 7(1), 254-270 [cit. 2020-11-01]. Dostupné z: doi:10.4236/jamp.2019.71021
- [30] PROCHÁZKA, Vít. *Neobvyklá Mössbauerova spektroskopie*. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2014, 169 s. Studijní opora. ISBN 978-80-244-4011-8.

- [31] RTG Prášková difrakce. *Regionální centrum pokročilých technologií a materiálů* [online]. Olomouc: RCPTM, c2018-2020 [cit. 2020-11-06]. Dostupné z: https://www.rcptm.com/wp-content/uploads/2015/12/vp7_Katalog_RCPTM_xrd_cs.pdf
- [32] JENDRZEJEWSKA, Izabela a kol. Application of X-ray powder diffraction and differential scanning calorimetry for identification of counterfeit drugs. *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly* [online]. London: Springer Nature, 2018, **149**(5), 977-985 [cit. 2020-11-06]. Dostupné z: doi:10.1007/s00706-018-2193-z
- [33] KAROUI, Romdhane a Christophe BLECKER. Fluorescence Spectroscopy Measurement for Quality Assessment of Food Systems—a Review. *Food and Bioprocess Technology* [online]. Berlin: Springer Science+Business Media, 2011, **4**(3), 364-386 [cit. 2021-02-04]. Dostupné z: doi:10.1007/s11947-010-0370-0
- [34] POHL, Hartmut. What is the difference between fluorescence, phosphorescence and luminescence? *Enzo Life Sciences* [online]. New York: Enzo Life Sciences, c2021 [cit. 2021-02-04]. Dostupné z: <https://www.enzolifesciences.com/science-center/technotes/2019/december/what-is-the-difference-between-fluorescence-phosphorescence-and-luminescence?>
- [35] STEJSKAL, Aleš a kol. Mössbauer spectrometer designed for measurements of fast processes. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* [online]. Amsterdam: Elsevier, 2020, **984** [cit. 2021-04-12]. Dostupné z: doi:10.1016/j.nima.2020.164597
- [36] KLENCŠÁR, Z., E. KUZMANN a A. VÉRTES. User-friendly software for Mössbauer spectrum analysis. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* [online]. Berlin: Springer-Verlag, 1996, **210**(1), 105-118 [cit. 2021-04-12]. Dostupné z: doi:10.1007/BF02055410
- [37] LIU, Xing-Wu a kol. Mössbauer Spectroscopy of Iron Carbides: From Prediction to Experimental Confirmation. *Scientific Reports* [online]. London: Nature Research, 2016, **6** [cit. 2021-04-19]. Dostupné z: doi:10.1038/srep26184
- [38] PRUDNIKAVA, A. L. a kol. Mössbauer spectroscopy investigation of magnetic nanoparticles incorporated into carbon nanotubes obtained by the injection CVD method. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics* [online]. Kiev: V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics of National Academy of Sciences of Ukraine, 2010, **13**(2), 125-131 [cit. 2021-04-20]. Dostupné z: doi:10.15407/spqeo13.02.125

Seznam použitých symbolů a zkratek

AE	Augerovy elektrony
BET	Brunauer, Emmett, Teller
BSE	Zpětně odražené elektrony (<i>backscattered electrons</i>)
CNF	Uhlíkové nanovláknko (<i>carbon nanofiber</i>)
CNT	Uhlíková nanotrubička (<i>carbon nanotube</i>)
CVD	Chemická depozice par (<i>chemical vapour deposition</i>)
DWCNT	Dvoustěnná uhlíková nanotrubička (<i>double-walled carbon nanotube</i>)
EDS	Energiově disperzní spektroskopie
MWCNT	Vícestěnná uhlíková nanotrubička (<i>multi-walled carbon nanotube</i>)
PG	Pyrolytický grafit
PU	Pyrolytický uhlík
RTG	Rentgenové záření
SE	Sekundární elektrony
SEM	Skenovací elektronový mikroskop
SWCNT	Jednostěnná uhlíková nanotrubička (<i>single-walled carbon nanotube</i>)
TEM	Transmisní elektronový mikroskop
XRD	Rentgenová prášková difrakce (<i>X-ray powder diffraction</i>)
ZZE	Zákon zachování energie
ZZH	Zákon zachování hybnosti
a	Mřížková konstanta
B	Magnetické hyperjemné pole
\vec{C}	Chirální vektor
d_{hkl}	Mezirovinná vzdálenost
hkl	Millerovy indexy
IS	Izomerní posun (<i>isomer shift</i>)
λ	Vlnová délka
m, n	Celá čísla
N	Řád difrakčního maxima
QS	Kvadrupólové štěpení (<i>quadrupole splitting</i>)
RA	Relativní plocha (<i>relative area</i>)
θ	Úhel vychýlení

Seznam obrázků

1.	Schématická reprezentace různých typů <i>core-shell</i> částic: (a)–(i) (převzato z [10]) . . .	9
2.	Alotropy uhlíku: (a) Diamant, (b) Grafit, (c) Lonsdaleit, (d) Fulleren C ₆₀ , (e) Fulleren C ₅₄₀ , (f) Fulleren C ₇₀ , (g) Amorfní uhlík, (h) Jednotěnná uhlíková nanotrubička (převzato z [12])	10
3.	SWCNT, DWCNT, MWCNT (převzato z [13])	11
4.	Dělení nanotrubiček na základě struktury: (a) Směry chirálního vektoru na vrstvě grafenu, (b) Uhlíkové nanotrubičky typu Armchair, Zigzag, Chiral (převzato z [15])	12
5.	Rozdíl mezi uhlíkovou nanotrubičkou a uhlíkovým nanovláknem (převzato z [17])	12
6.	Stuktura: (a) diamantu, (b) grafitu, (c) turbostratického pyrolytického uhlíku (převzato z [18])	13
7.	Růst uhlíkových nanotrubiček na částicích katalyzátoru metodou CVD (převzato z [16])	14
8.	Schéma metody chemické depozice par (převzato z [20])	15
9.	Schéma metody laserové ablace (převzato z [19])	16
10.	Schéma metody obloukového výboje (převzato z [19])	16
11.	Stavba skenovacího elektronového mikroskopu (převzato z [25])	18
12.	Interakce primárního svazku se vzorkem (SEM) (převzato z [26])	19
13.	Transmisní Mössbauerova spektroskopie: (a) experimentální sestava, (b) absorpční spektrum (převzato z [29])	21
14.	Braggův zákon a grafické znázornění dopadajících rentgenových paprsků „ohýbajících“ se o atomy z různých krystalických vrstev (převzato z [32])	22
15.	RTG práškový difraktometr (převzato z [31])	22
16.	Jablonskiho diagram pro fluorescenci (převzato z [34])	23
17.	Schéma experimentální sestavy pro syntézu uhlíkových struktur metodou CVD . .	25
18.	Fotografie experimentální sestavy pro syntézu uhlíkových struktur metodou CVD	25
19.	Různé produkty z experimentu s parametry 1 bar, 1100 °C, 15 ml/h, 5 ml toluenu, 0,5 g oceli: (a) kompozitní materiál, (b) fólie, (c) prášek	27
20.	SEM a EDS snímek ocelového jádra z experimentu: 1 bar, 900 °C, 15 ml/h, 5 ml toluenu, 0,5 g oceli	28
21.	Kompozitní materiál z experimentu s parametry 1 bar, 15 ml/h, 5 ml toluenu, 0,5 g oceli: (a) 800 °C, (b) 900 °C, (c) 1000 °C, (d) 1100 °C, (e) 1200 °C	29
22.	EDS snímek částic z experimentu 1 bar, 1000 °C, 15 ml/h, 5 ml toluenu, 0,5 g oceli .	30
23.	XRD difraktogram fólie syntetizované za podmínek 0,15 bar, 1100 °C, 15 ml/h, 5 ml toluenu	32
24.	XRD difraktogram pro uhlík vytvořený z dat nalezených v databázi	32
25.	XRD difraktogram pro bcc-železo vytvořený z dat nalezených v databázi	33
26.	XRD difraktogram pro fcc-železo vytvořený z dat nalezených v databázi	33
27.	XRD difraktogram pro cementit vytvořený z dat nalezených v databázi	34
28.	XRD difraktogram pro podložku	34
29.	Mössbauerovo spektrum fólie syntetizované za podmínek 0,15 bar, 1000 °C, 15 ml/h, 5 ml toluenu s ferrocenem	35
30.	Mössbauerovo spektrum fólie syntetizované za podmínek 0,15 bar, 1100 °C, 15 ml/h, 5 ml toluenu s ferrocenem	36
31.	Mössbauerovo spektrum fólie syntetizované za podmínek 0,15 bar, 1200 °C, 15 ml/h, 5 ml toluenu s ferrocenem	36
32.	XRD difraktogram fólie syntetizované za podmínek 0,15 bar, 1100 °C, 15 ml/h, 5 ml toluenu s ferrocenem	38
33.	Zvětšený XRD difraktogram fólie syntetizované za podmínek 0,15 bar, 1100 °C, 15 ml/h, 5 ml toluenu s ferrocenem	38
34.	XRD difraktogram fólie syntetizované za podmínek 0,15 bar, 1200 °C, 15 ml/h, 5 ml toluenu s ferrocenem	39
35.	Zvětšený XRD difraktogram fólie syntetizované za podmínek 0,15 bar, 1200 °C, 15 ml/h, 5 ml toluenu s ferrocenem	39
36.	Celkový pohled na fólie pomocí SEM (1 bar, 1100 °C, 15 ml/h, 5 ml toluenu): vlevo SE snímek, vpravo BSE snímek	40
37.	EDS snímek složení fólie ze strany směrem dovnitř do křemenné trubice (1 bar, 1100 °C, 15 ml/h, 5 ml toluenu)	41

38.	Snímek fólie ze strany přilehlé ke křemenné trubici (1 bar, 1100 °C, 15 ml/h, 5 ml toluenu): vlevo SE snímek, vpravo BSE snímek	41
39.	Snímek fólie ze strany směrem dovnitř do křemenné trubice (1 bar, 1100 °C, 15 ml/h, 5 ml toluenu): vlevo SE snímek, vpravo BSE snímek	42
40.	EDS analýza hrany fólie (0,15 bar, 1100 °C, 15 ml/h, 5 ml toluenu s ferrocenem)	42
41.	Tloušťka fólie (1 bar, 1100 °C, 15 ml/h, 5 ml toluenu)	43
42.	Spektrum EDS analýzy strany fólie přilehlé ke křemenné trubici (0,15 bar, 1100 °C, 15 ml/h, 5 ml toluenu s ferrocenem)	43
43.	Spektrum EDS analýzy strany fólie směrem dovnitř do křemenné trubice (0,15 bar, 1200 °C, 15 ml/h, 5 ml toluenu s ferrocenem)	44
44.	SEM snímek hrany fólie (0,15 bar, 1000 °C, 15 ml/h, 5 ml toluenu s ferrocenem)	44
45.	SEM snímek vnitřku fólie mezi vrstvami (1 bar, 1200 °C, 15 ml/h, 5 ml toluenu)	45
46.	SEM snímky prášků z experimentu s parametry 0,15 bar, 1100 °C, 15 ml/h, 5 ml prekurzoru: (a) toluen, (b) toluen s ferrocenem	46
47.	Spektrum EDS analýzy prášku z experimentu s parametry 0,15 bar, 1100 °C, 15 ml/h, 5 ml toluenu s ferrocenem	46
48.	EDS analýza prášku z experimentu s parametry 0,15 bar, 1100 °C, 15 ml/h, 5 ml toluenu s ferrocenem	47
49.	Emisní spektrum prášků z fluorescenční spektroskopie syntetizovaných za podmínek: 0,15 bar, 15 ml/h, 5 ml prekurzoru (excitační $\lambda = 370$ nm, rychlost 60 nm/min, štěrbinu 2,5 nm)	47
50.	Mössbauerovo spektrum prášku připraveného za podmínek 0,15 bar, 900 °C, 15 ml/h, 5 ml toluenu s ferrocenem	48
51.	Mössbauerovo spektrum prášku připraveného za podmínek 0,15 bar, 1000 °C, 15 ml/h, 5 ml toluenu s ferrocenem	49
52.	Mössbauerovo spektrum prášku připraveného za podmínek 0,15 bar, 1100 °C, 15 ml/h, 5 ml toluenu s ferrocenem	49
53.	Mössbauerovo spektrum prášku připraveného za podmínek 0,15 bar, 1200 °C, 15 ml/h, 5 ml toluenu s ferrocenem	50
54.	SEM snímky křemenného sklíčka připraveného za podmínek 0,15 bar, 1200 °C, 15 ml/h, 5 ml toluenu s ferrocenem: (a) vrchní strana – přehled, (b) vrchní strana – přiblížení, (c) pohled z boku na fólii strhnutou ze sklíčka – přehled, (d) pohled z boku na fólii strhnutou ze sklíčka – přiblížení	51
55.	SEM snímky křemenného sklíčka připraveného za podmínek 0,15 bar, 1200 °C, 15 ml/h, 3 ml toluenu s ferrocenem: (a) vrchní strana – přehled, (b) vrchní strana – přiblížení	52
56.	SEM snímky křemenného sklíčka připraveného za podmínek 0,15 bar, 1200 °C, 15 ml/h, 1 ml toluenu s ferrocenem: (a) vrchní strana bez velkých struktur, (b) vrchní strana s velkými strukturami	52

Seznam tabulek

1.	Orientační chemické složení práškové oceli CL20ES (upraveno z [7])	8
2.	Chemické složení práškové oceli CL20ES určené mikrochemickou analýzou (upraveno z [8])	8
3.	Porovnání tří nejběžnějších metod syntézy CNTs (upraveno z [14])	17
4.	Hyperjemné parametry z mössbauerovského měření fólií syntetizovaných za různých teplot – relativní plocha RA , izomerní posun IS , magnetické hyperjemné pole B a kvadrupólové štěpení QS	35
5.	Hyperjemné parametry z mössbauerovského měření prášků syntetizovaných za různých teplot – relativní plocha RA , izomerní posun IS , magnetické hyperjemné pole B a kvadrupólové štěpení QS (* značí fixovaný parametr)	48