



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**BIOMIMETICKÉ POLYMER/GRAFENOVÉ
VRSTEVNATÉ NANOKOMPOZITY**

BIOMIMETIC POLYMER/GRAPHENE LAYERED NANOCOMPOSITES

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Petr Dostálík

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Marek Zbončák, Ph.D.

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1322/2018
Ústav: Ústav chemie materiálů
Student: **Petr Dostalík**
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **Ing. Marek Zbončák, Ph.D.**
Akademický rok: 2018/19

Název bakalářské práce:

Biomimetické polymer/grafenové vrstevnaté nanokompozity

Zadání bakalářské práce:

Literární rešerše
Oxidace grafitu
Příprava polymerních nanokompozitů
Strukturní analýza

Termín odevzdání bakalářské práce: 24.5.2019

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí bakalářské práce.

Petr Dostalík
student(ka)

Ing. Marek Zbončák, Ph.D.
vedoucí práce

doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.
vedoucí ústavu

V brně dně 31.1.2019

prof. Ing. Martin Weiter
děkan

Abstrakt

Tato bakalářská práce se zabývá přípravou biomimetických polymer/grafenových vrstevnatých nanokompozitů. Za účelem přípravy nanokompozitů bylo nejdříve potřebné připravit vhodný grafenový materiál. Pro jeho přípravu byla zvolena Tour-Marcanova metoda, u které byl zkoumán vliv doby oxidace na strukturu výsledného grafen/grafit oxidu. Z výsledků strukturních analýz bylo vyhodnoceno, že po 4 hod. oxidace došlo k interkalaci struktury grafitu, vzniku kyslíkových skupiny (zejména epoxidových skupin) a zvětšení mezi-rovinné vzdálenosti za vzniku grafit oxidu (GO). Prodloužení oxidačního času nevedlo k zásadním změnám ve struktuře připraveného GO. Nanokompozity byly připraveny metodou spočívající v odpaření rozpouštědla. Jako matrice byl použit polární polymer – polyvinylalkohol (PVAI) za předpokladu silných interakcí mezi GO a PVAI. Za účelem podpoření interkalace GO byl v procesu přípravy nanokompozitů použit ultrazvukový dispergátor, jehož vliv se projevil nárůstem mezi-rovinné vzdálenosti GO v nanokompozitech. Bylo pozorováno, že mezi-rovinné vzdálenosti GO i krystalů PVAI jsou ovlivněny koncentrací jednotlivých složek v nanokompozitech, což nasvědčuje možné modifikaci krystalické struktury PVAI. Strukturní analýzou bylo zjištěno, že vrstvy GO byly v kompozitu úspěšně orientovány v jednom směru.

Abstract

This batchelot thesis deals with preparation of biomimetic polymer/graphene layered nanocomposites. In order to prepare nanocomposites, it was first necessary to prepare a suitable graphene material. The Tour-Marcan method was chosen for its preparation, in which the effect of oxidation time on the structure of the resulting graphene/graphite oxide was investigated. From the result of structural analysis was evaluated, that after 4 hours of oxidation structure of graphite was intercalated, oxygen groups were formed (mainly epoxy groups) and inter-layer spacing increased to form graphite oxide (GO). Extension of oxidation time did not lead to major changes in structure of GO. Nanocomposites were prepared by solution-casting method. The polar polymer – polyvinyl alcohol (PVAI) was used as a matrix with assumption of strong interaction between GO a PVAI. In order to promote GO intercalation, an ultrasonic dispersant was used in the process of nanocomposite preparation, the effect of which was manifested by an increase in the inter-layer GO distance in nanocomposites. It has been observed that the inter-layer spacing of GO and PVAI is affected by the concentration of the individual components in the nanocomposites, suggesting a possible modification of the PVAI crystalline structure. Structural analysis revealed that GO layers in composite were oriented in one direction.

Klíčová slova

Grafen, grafit, oxidace, grafen oxid, grafit oxid, polymerní nanokompozity, vrstevnaté nanokompozity, struktura

Keywords

Graphene, graphite, oxidation, graphene oxide, graphite oxide, polymer nanocomposites, layered nanocomposites, structure

DOSTALÍK, P. *Biomimetické polymer/grafenové vrstavenaté nanokompozity*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2019. 45 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Marek Zbončák, Ph.D.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....

podpis studenta

Poděkování

Rád bych poděkoval svému vedoucímu práce panu Ing. Marku Zbončákovi Ph.D. za ochotu, trpělivost, inspiraci a řadu cenných rad během zpracování této bakalářské práce. Dále bych chtěl poděkovat své rodině za neustálou podporu celého během studia.

OBSAH

1	ÚVOD	7
2	TEORETICKÁ ČÁST.....	8
2.1	GRAFEN.....	8
2.1.1	Vlastnosti grafenu	8
2.2	SYNTÉZA GRAFENU	9
2.2.1	Chemická depozice z plynné fáze	9
2.2.2	Chemická syntéza.....	9
2.2.3	Mechanický způsob exfoliace	10
2.2.4	Přímá příprava v roztoku	10
2.3	GRAFEN OXID	11
2.3.1	Vlastnosti grafen oxidu	12
2.4	SYNTÉZA GRAFEN OXIDU.....	13
2.4.1	Brodieho metoda	13
2.4.2	Staudenmaierova metoda	14
2.4.3	Hummersova metoda.....	14
2.4.4	Tour–Marcanova metoda	14
2.5	EXFOLIACE GRAFIT OXIDU.....	15
2.5.1	Exfoliace mícháním.....	15
2.5.2	Termická a mikrovlnná exfoliace.....	15
2.6	KOMPOZITNÍ MATERIÁLY NA BÁZI GRAFENU	16
2.6.1	Přírodní kompozity.....	17
2.6.2	Polymer/grafenové nanokompozity	17
2.7	METODY PŘÍPRAVY POLYMERNÍCH NANOKOMPOZITŮ	19
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	23
3.1	MATERIÁLY	23
3.2	OXIDACE GRAFITU.....	23
3.3	PŘÍPRAVA PVAL/GO NANOKOMPOZITŮ.....	24
3.4	ANALÝZA VZORKŮ	24
4	VÝSLEDKY A DISKUZE	26
4.1	VLIV OXIDACE NA STRUKTURU GRAFITU	26
4.1.1	Analýza pomocí SEM	26
4.1.2	Prvkové složení pomocí EDX	27
4.1.3	Analýza krystalické struktury pomocí XRD	28
4.1.4	Analýza struktury pomocí Ramanovy spektroskopie.....	30
4.1.5	Analýza chemického složení pomocí FTIR	31
4.2	POLYMER/GRAFENOVÉ NANOKOMPOZITY	34
4.2.1	Analýza krystalické struktury nanokompozitů pomocí XRD	34
4.2.2	Struktura připravených nanokompozitů	35
5	ZÁVĚR.....	38

6	SEZNAM LITERATURY	39
7	SEZNAM ZKRATEK.....	45

1 ÚVOD

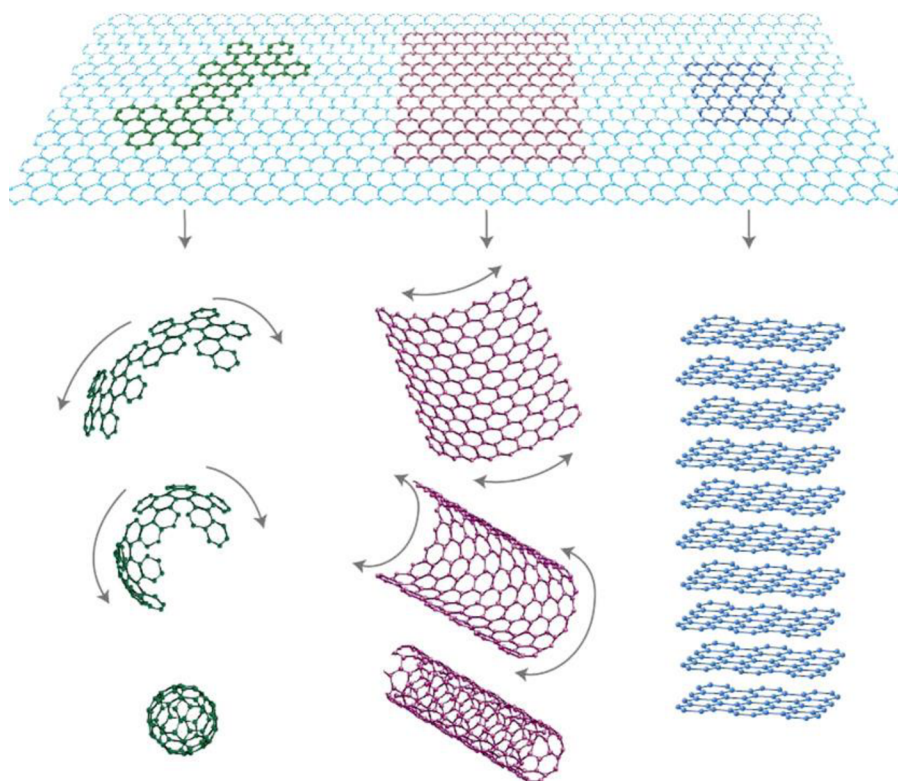
Uhlík je jeden z nejrozšířenějších prvků vyskytujících se na zemi. Je základním kamenem všech organických látek, lze ho nalézt v řadě minerálů a tvoří základ energetiky. V elementární formě se v přírodě vyskytuje hned v několika alotropických modifikacích jako grafit, diamant nebo lonsdaleit. V posledních letech se ale do středu zájmů dostávají nově objevené formy jako fullereny, uhlíkové nanotrubičky nebo grafen. U těchto forem jsou pozorovány zejména výjimečné elektrické a mechanické vlastnosti, díky čemuž se intenzivně pracuje na možnosti aplikace těchto materiálů v reálném prostředí.

Kompozitní materiály jsou používány napříč širokou škálou oborů. Speciální využití pak zastávají v oborech jako např. letectví nebo lékařství, kde jsou často na tyto materiály kladeny extrémní požadavky. S novým rozvojem tyto požadavky rostou a využití nanomateriálů při návrhu nových kompozitů splňující dané požadavky, tak představuje jeden ze směrů, kterým je možno se ubírat. Při návrhu samotných nanokompozitů je pak možnost hledat inspiraci např. ve struktuře kostí, skloviny, perleti, šišek jehličnanů a řadě další běžně se vyskytujících přírodních materiálů jejichž struktura vykazuje charakteristiky nanokompozitů. Nanokompozitní materiály již byly úspěšně implementovány např. při výrobě baterií, nových typů stavebních materiálů, lehčených hmot, antibakteriální povlaků nebo umělých tkání.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Grafen

Grafen je jednou z řady alotropických modifikací uhlíku, která byla objevena na začátku 21. století a je zkoumána zejména pro své mimořádné vlastnosti. Jedná se o materiál, který je tvořený jednou vrstvou sp^2 hybridizovaných atomů uhlíků uspořádaných v hexagonální mřížce, připomínající tvarem včelí plástev. Tato struktura tvoří základ dalších uhlíkových alotropů jako uhlíkové nanotrubičky nebo fullerény (Obrázek 1). Historie výzkumu grafenu ovšem sahá více jak 70 let do historie. Dlouhé roky byl grafen považován za nestabilní a pouze jako vnitřní struktura složitějších 3D struktur. To se změnilo v roce 2004, kdy se podařilo vědcům Novoselovi a Geimovi připravit pomocí mikromechanické exfoliace grafen stabilní za běžných podmínek a následně charakterizovat jeho elektrické vlastnosti. Od té doby značně narostl zájem o studium a možné využití tohoto materiálu [1; 2].



Obrázek 1: Struktura fullerenu (vlevo), uhlíkových nanotrubic (uprostřed) a grafitu (vpravo) jenž vznikají prostorovým uspořádáním grafenu [1].

2.1.1 Vlastnosti grafenu

V grafenu mají atomy uhlíků sp^2 hybridizaci a jsou vázány σ vazbami. Zbylý elektron z p orbitalu pak vytváří π vazbu mezi jednotlivými vrstvami a je zdrojem elektrické vodivosti. Grafen je polokov nulového zakázaného pásu, kdy vodivostní a valenční pás mají tvar kuželu a překrývají se v Diracově bodu. Lineární disperze elektronů má pak za následek, že v Diracově bodu mají elektrony nulovou efektivní hmotnost. Tyto elektrony se nazývají Diracovy fermiony a díky nim může elektronová mobilita grafenu dosáhnout hodnoty až $2 \cdot 10^5 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ a odpor

vrstvy grafenu hodnoty $30 \text{ } \Omega/\text{m}$. Pro srovnání křemík dosahuje hodnoty elektronové mobility $\sim 1300 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [3; 4].

Za pomoci mikroskopu atomárních sil (AFM) byl pro jednu vrstvu grafenu změřen Youngův modul pružnosti 1 TPa a pevnost 130 GPa , což činí z grafenu nejtužší a nejpevnější materiál současnosti. Grafen má i vysokou hodnotu tepelné vodivosti $\lambda=600\text{--}5000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, čímž překonává např. měď ($\lambda\sim 400 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) nebo diamant ($\lambda\sim 2300\text{--}3300 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$). Těchto vlastností však dosahuje pouze jedno nebo případně dvou vrstvý grafen o velmi vysoké čistotě a bez jakýchkoliv defektů ve struktuře [4; 5; 6].

2.2 Syntéza grafenu

Typy syntéz grafenu se řadí do dvou hlavních kategorií. Bottom-Up (zdola-nahoru) kategorie zahrnuje syntézy jako chemická depozice z plynné fáze, epitaxiální růst na SiC nebo syntéza z cyklických uhlovodíků. Pomocí těchto metod lze připravit grafen s velkým povrchem o vysoké kvalitě a čistotě. Množství, které lze připravit je však malé, a proto se hodí tento typ syntéz pouze pro přípravu grafenu k výzkumným účelům nebo pro aplikace, ve kterých jsou žádány funkční vlastnosti grafenu.

Druhou kategorií je Top-Down (ze shora-dolů). Do této skupiny patří metody, pomocí kterých je grafen připraven separací nebo exfoliací materiálu obsahující grafen jako strukturní jednotku. Jedná se hlavně o mechanickou nebo chemickou exfoliaci. Těmito metodami je možné připravit relativně velké množství grafenu, který ovšem nedosahuje tak vysoké kvality jako grafen připravený Bottom-Up technikou. Tyto metody jsou obvykle ekonomičtější, jelikož základní surovinou je nejčastěji dobře dostupný a levný grafit [7].

2.2.1 Chemická depozice z plynné fáze

Existuje řada variant chemické depozice z plynné fáze (CVD), pro přípravu grafenu je ale nejvýznamnější termická CVD na kovový substrát (Obrázek 2a). Prekurzorem je plynný uhlovodík (nejčastěji metan) a kovový substrát (měď nebo nikl) ve formě fólie. Fólie je umístěna v křemenné trubkové peci. Ta je vyhřátá na teplotu 800 až $1000 \text{ } ^\circ\text{C}$ a poté je do ní napuštěn uhlovodík. Uhlík vzniklý rozkladem uhlovodíku se rozpustí v kovové fólii a postupně dojde k nasycení kovové fólie uhlíkem. Při následném ochlazení a snížení rozpustnosti uhlíku v kovu dojde k vzniku vrstvy grafenu na povrchu fólie. Vlastnosti výsledného grafenu lze upravit volbou substrátu nebo podmínkami přípravy. Vyrobený grafen je vysoké kvality, avšak v důsledku rozdílných koeficientů tepelné roztažnosti uhlíku a kovu dochází k vzniku topologických defektů jako např. zvrásnění. V dnešní době už lze touto metodou připravit grafen i o velkých rozměrech a existují metody kontinuální výroby, avšak pro průmyslové zavedení je potřeba snížit míru defektů, zvýšit ekonomičnost výroby a zvýšit celkovou spolehlivost technologie [7; 8; 9].

2.2.2 Chemická syntéza

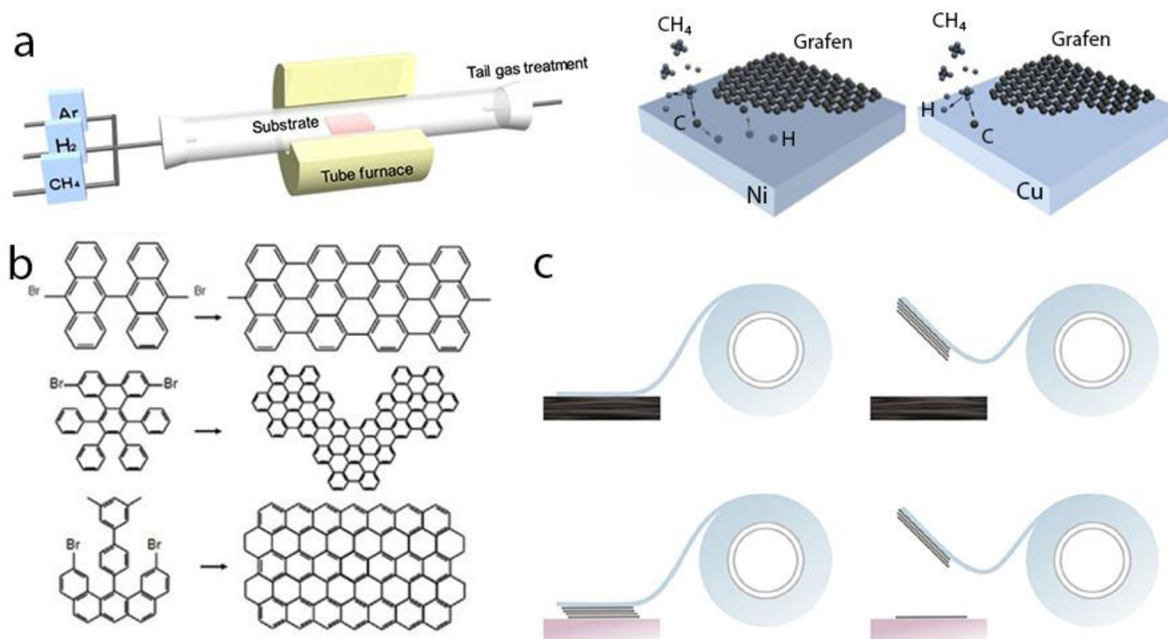
Grafen může být připraven uspořádáním polycyklických aromatických uhlovodíků (PAU). Toho lze dosáhnout dehydrocyklizací a planarizací rozvětvených PAU nebo jejich pyrolýzou (Obrázek 2b). Pomocí první metody vznikají malé produkty označované jako nanografen. Druhou metodou lze syntetizovat větší částice a celé vrstvy grafenu. Takto připravený grafen

má velmi vysokou kvalitu a tyto metody částečně umožňují kontrolovat přípravu grafenu na molekulární úrovni [7].

Další variantou je příprava grafenu přímo z benzenu elektrofilní aromatickou substitucí (Obrázek 10). Reakce je iniciována FeCl_3 za vzniku karbokationtu reagujícího s další molekulou benzenu. Následně dochází k uvolnění zredukovaného FeCl_2 a vodíků, které jsou zachyceny ve vodném roztoku. Reakce se následně opakuje s reaktivnějšími produkty a dochází k postupnému růstu grafenu. Tento způsob syntézy je levný, efektivní, snadno reprodukovatelný a lze částečně kontrolovat vznik grafenu na molekulární úrovni. Zároveň je možno během přípravy grafenu provádět syntézu polymeru a připravit tak nanokompozitní materiál v jednom kroku a v jedné reakční nádobě [10; 11].

2.2.3 Mechanický způsob exfoliace

Jedná se o metodu, kdy je z vysoce orientovaného pyrolitického grafitu odlupováno několik vrstev grafenu za pomoci lepící pásky. Ty jsou následně po vrstvách deponovány na povrch substrátu (Obrázek 2c). Takto lze připravit filmy tvořené jen několika málo vrstvami nebo i jednou vrstvou grafenu. Touto metodou se v roce 2004 podařilo připravit grafen Novoselovi a spol. Takto připravený grafen je velmi kvalitní, ale slouží spíše k základnímu výzkumu, jelikož samotná příprava je nepraktická pro výrobu většího množství materiálu [4; 12].



Obrázek 2: a) Ilustrace přípravy grafenu pomocí CVD na nikelnatý substrát (vlevo) a měděný substrát (vpravo) [4]. b) Ilustrace chemické syntézy grafenu. c) Ilustrace mechanického způsobu přípravy grafenu [13]

2.2.4 Přímá příprava v roztoku

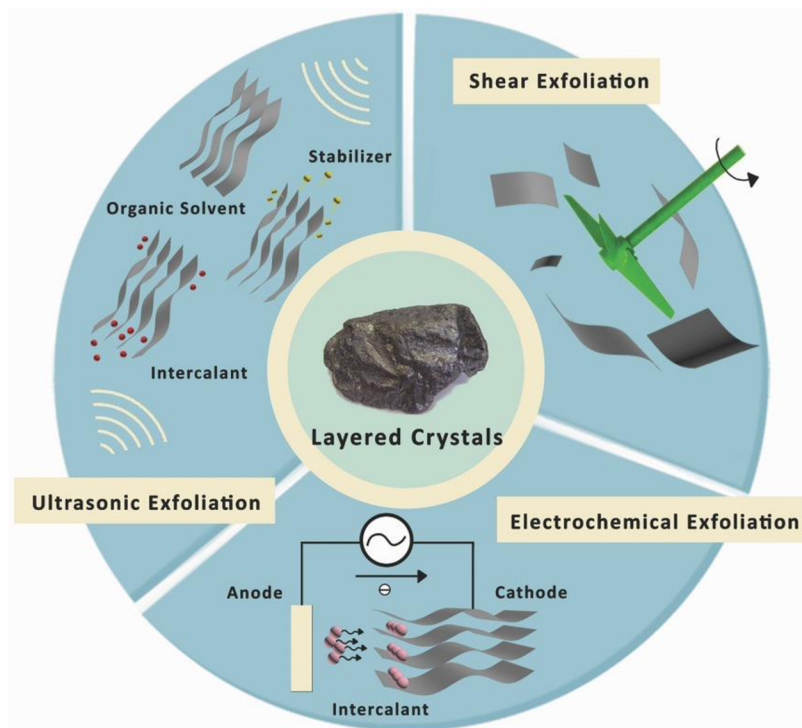
Příprava grafenu v roztoku je jedna z metod s reálným potenciálem pro průmyslovou výrobu grafenu. Existují tři hlavní typy této metody (Obrázek 3). První je založena tom, že je grafit dispergován v organickém rozpouštědle a směs je míchána pomocí ultrazvukového

dispergátoru. Množství exfoliovaného grafenu je závislé zejména na době míchání. To se může pohybovat i řádech dnů, což činí tento způsob časově náročný [14].

Druhou možností je elektrochemická exfoliace. Grafit je použit jako elektroda, u které dochází k vstupování aniontů nebo kationtů mezi jednotlivé vrstvy, což způsobuje jeho postupnou interkalaci a exfoliaci. V případě aniontové interkalace je jako elektrolyt nejčastěji použita H_2SO_4 a v případě kationtové se jedná o soli organických látek. Tato varianta je mnohem rychlejší než ultrazvuková, během výroby však dochází k částečné oxidaci grafenu a výsledná struktura grafenu omezuje jeho použití jen pro některé aplikace [14].

Třetím typem je exfoliace za pomoci smykových sil. Roztok grafenu je míchán pomocí míchadla, které vytváří v kapalině smykové namáhání. Samotný grafen může být předem ještě upraven např. pomocí H_2SO_4 , aby došlo k podpoření exfoliace. Tento způsob dosahuje výtěžnost pouze jednotek procent grafenu na celkové množství grafitu, což tuto metodu činí ne příliš efektivní [14].

Celkově je problém všech tří typů hlavně to, že výsledný grafen je značně nehomogenní, jak v počtu vrstev, tak ve velikosti jednotlivých částic. To zavádí do procesu výroby další nutné kroky zajišťující separaci grafenu o potřebné velikosti, čím je proces opět komplikován [4; 14].



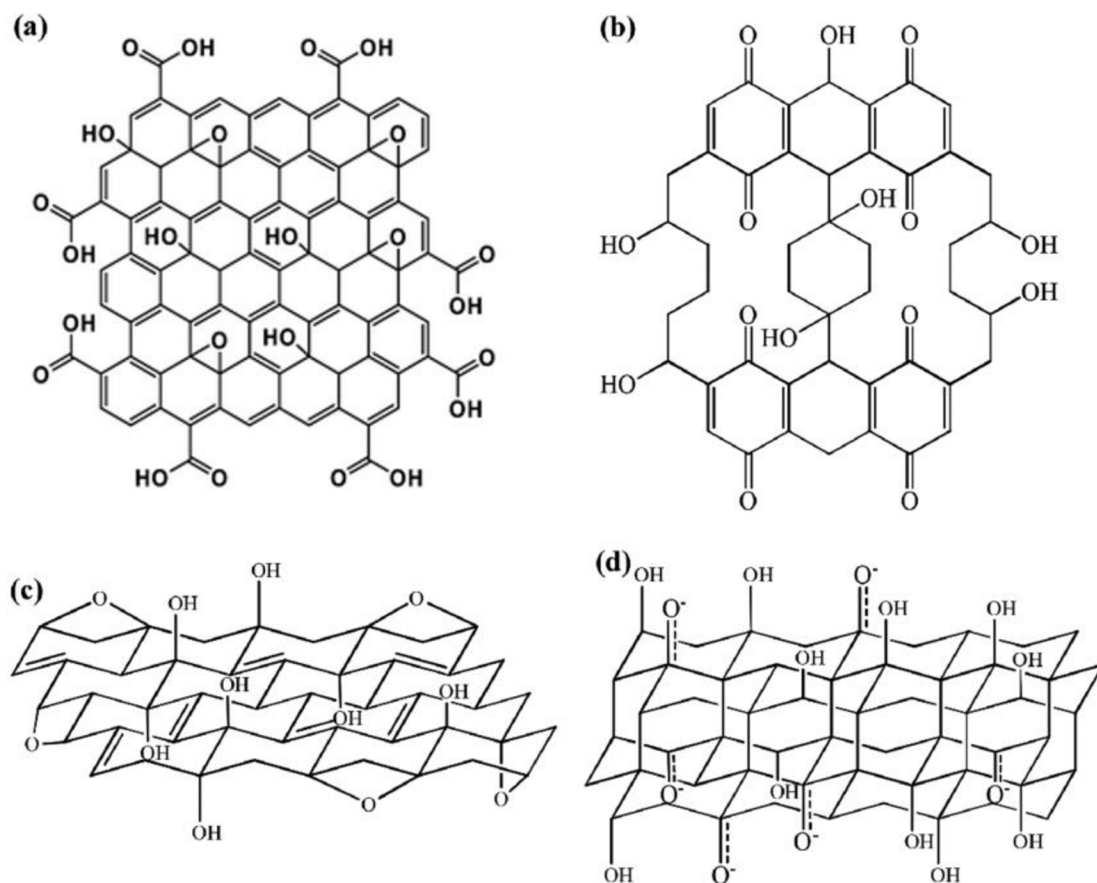
Obrázek 3: Schématické znázornění exfoliace grafitu v roztoku za pomoci ultrazvukového dispergátoru (ultrasonic exfoliation), elektrochemické exfoliace (electrochemical exfoliation) a exfoliace za pomoci smykových sil (shear exfoliation) [14].

2.3 Grafen oxid

Grafen oxid (GO) představuje zoxidovaný derivát grafenu, který má ve své struktuře atomy kyslíku. Nejčastěji je připravován z grafitu postupnou interkalací pomocí oxidace a následnou exfoliací struktury. Grafit oxid se podařilo připravit již v roce 1859 profesoru Brodiemu, který se zabýval atomovou hmotností grafitu. Dnes představuje GO připravený z grafit oxidu hlavně

snadno dostupný zdroj grafenu, který lze získat následnou redukcí GO. Potenciální využití má i samotný GO, který si částečně zachovává strukturu a vlastnosti grafenu a lze ho modifikovat funkčními skupinami nebo na něj roubovat polymer. Příkladem může být příprava nanokompozitů, u nichž dochází ke zlepšení vlastností díky interakcím mezi polárními skupinami polymerního řetězce a kyslíkovými skupinami ve struktuře GO [15; 16].

Struktura GO byla popsána řadou strukturních modelů (Obrázek 4). Například model Lerf-Klinowského (Obrázek 4a) zobrazuje strukturu GO jako vrstvu grafenu, na jehož povrch jsou navázány epoxidové a hydroxidové skupiny. Ty jsou doplněny o karboxylové skupiny vyskytující se na okrajích vrstvy. Ve struktuře se zároveň částečně vyskytují nezoxidované části grafenu, které si zachovávají původní strukturu grafenu s sp^2 hybridizací a její vlastnosti. Dalšími modely jsou Scholtz-Boehmův, Ruessův, Hofmannův nebo Matsuo-Nakajimův (Obrázek 4b-d). Každý z těchto modelů včetně Lerf-Klinowského však nepopisuje GO dokonale a neodpovídá všem vlastnostem pozorovaných u GO. Výsledná struktura je tak spíše závislá na chemickém procesu oxidace [17].



Obrázek 4: Model GO a) podle Lerf-Klinowského [18], b) podle Scholtz-Boehma, c) podle Ruessa a d) podle Nakajima-Matsuo [19].

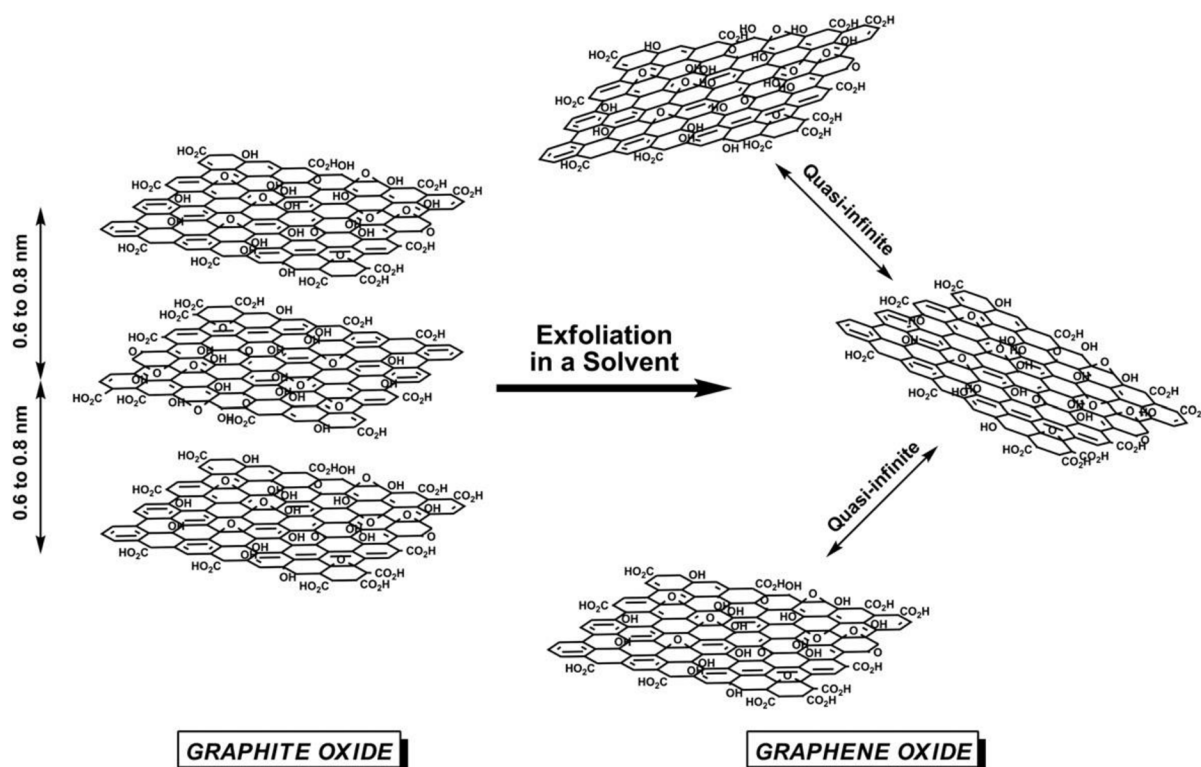
2.3.1 Vlastnosti grafen oxidu

Oxidací grafenu dochází u části atomu uhlíku k vzniku sp^3 hybridizovaných vazeb, které mají za následek změnu vlastností grafenu. Dochází k snížení elektrické vodivosti, kdy odpor vrstvy GO stoupne na hodnotu $10^{12} \Omega/m$. Skupiny kyslíku mají silný vliv i na tepelnou vodivost, kdy přítomnost pouze 5 % atomů kyslíku sníží tepelnou vodivost o ~ 90 %. GO má celkově nízkou

termickou stabilitu, avšak přítomnost polárních skupin dělá GO silně hydrofilní a ve vodě je schopný tvořit stabilní disperze. Přítomnost sp^3 vazeb ve struktuře GO má vliv i na mechanické vlastnosti. Modul pružnosti GO byl změřen v rozmezí 40 až 250 GPa. Na výsledné vlastnosti mají vliv defekty ve struktuře a míra exfoliace. Podle počítačových modelů by teoreticky mohl modul pružnosti GO dosahovat hodnoty až 650 GPa [20; 21].

2.4 Syntéza grafenu oxidu

Hlavní způsob přípravy GO spočívá v oxidaci grafitu v prostředí silných kyselin za pomoci silných oxidačních činidel. Tímto způsobem dojde k interkalaci a navázání atomů kyslíků do struktury grafitu, které mají za následek rozšíření prostoru mezi jednotlivými vrstvami grafitu z 0,35 nm na ~0,64 nm. Takto vzniká interkalovaný grafit oxid, který je za pomoci míchání, teploty nebo mikrovlnného záření exfoliován na jednotlivé vrstvy GO (Obrázek 5) [16].



Obrázek 5: Schématické znázornění rozdílu mezi interkalovaným grafit oxidem a exfoliovaným grafen oxidem [22].

2.4.1 Brodieho metoda

Směs grafitu s pětinasobným množstvím $KClO_3$ je smíchána v baňce a umístěna do ledové lázně. Do směsi je poté pomalu přikapávána dýmavá HNO_3 . Po přidavku dvacetinasobného množství HNO_3 a rozpuštění $KClO_3$ je za stálého míchání reakční směs zahřívána na $40\text{ }^\circ\text{C}$ do doby, než dojde k uvolnění NO_2 a N_2O_4 . Poté je reakční směs zředěna velkým množstvím destilované vody. Výsledný poměr atomů C/O pak může dosáhnout hodnoty $\sim 2,60$. Problémem této metody je to, že kvůli použití koncentrované HNO_3 dochází k uvolňování toxických NO_2 a N_2O_4 . Zároveň při rozkladu $KClO_3$ vzniká ClO_2 , který může být ve vyšších koncentracích explozivní [15; 23].

2.4.2 Staudenmaierova metoda

Tato metoda je úpravou Brodieho metody, kdy je jako oxidační prostředí použita směs koncentrované H_2SO_4 a koncentrované HNO_3 . Zároveň je i upraven samotný postup, kdy je nejdříve v baňce připravena směs H_2SO_4 a HNO_3 . Ta je v ledové lázni ochlazena a je do ní přidán grafit. Ten je dispergován a do směsi je pomalu přidáváno KClO_3 . Po uvolnění veškerých plynů je směs míchána dalších 96 h při pokojové teplotě. Výsledná směs je poté zředěná velkým množstvím destilované vody, čímž je reakce ukončena. Problémem však zůstává časová náročnost přípravy a uvolňování toxických plynů během reakce. Poměr atomů C/O se pohybuje okolo 2,89 [16; 23; 24].

2.4.3 Hummersova metoda

V roce 1957 přišla dvojice vědců Hummers a Offeman s úplně novou metodou oxidace grafitu. Směs práškového grafitu a NaNO_3 je smíchána s koncentrovanou H_2SO_4 . Tato směs je ochlazena na $0\text{ }^\circ\text{C}$ a následně je do ní přidáván KMnO_4 . Po přidavku veškerého KMnO_4 je reakční směs zahřívána při teplotě $35\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 30 minut. Následně je směs zředěná vodou, čímž dojde k nárůstu teploty, při které je reakční směs krátce udržována. Poté je celá směs zředěna značným množstvím vody a zoxidovaný grafit je přečištěn promýváním a izolován. Hlavní výhodou této metody je zrychlení celého procesu oxidace z dnů až týdnů na jednotky hodin. Zároveň se během reakce neuvolňuje výbušný ClO_2 a poměr atomů C/O dosahuje hodnoty 2,25. Kvůli použití NaNO_3 však zůstává problém s vznikajícími NO_2 a N_2O_4 . Díky jednoduchosti a rychlosti je tato metoda dodnes jedna z nejpoužívanějších pro přípravu GO. Často také bývá modifikována např. použitím dvojnásobného množství KMnO_4 [23; 24].

Samotný průběh oxidace by se dal rozdělit do několika fází. Už několik minut po začátku oxidace dochází k prudkému nárůstu obsahu kyslíku v grafitu ($\sim 20\%$). Kyslík je zde vázán na uhlík hlavně na povrchu, ale částečně i mezi vrstvami grafitu, v podobě epoxidových vazeb. V průběhu oxidace dochází k postupnému růstu obsahu kyslíku, jehož obsah vrcholí po 2 h na hodnotách $>30\%$. Kyslík se zde už nachází vázán plně i mezi vrstvami grafitu a ve skupinách obsahujících $-\text{C}=\text{O}$ a $\text{O}=\text{C}-\text{O}-$. Při několikadenní oxidaci dochází k samovolné exfoliaci na jednotlivé vrstvy GO. Několikatýdenní oxidace má pak za následek snížení obsahu kyslíku a poškození struktury, kdy dochází k vytržení atomů uhlíku z uhlíkové vrstvy a uvolnění CO_2 [25].

2.4.4 Tour–Marcanova metoda

S dalším způsobem přípravy GO přišel v roce 2010 Marcano a spol. Ti nahradili NaNO_3 v Hummersově metodě použitím H_3PO_4 . Nejdřív je připravena směs koncentrované H_2SO_4 a H_3PO_4 v poměru 9:1. V této směsi je rozmíchán práškový grafit a následně je za stálého míchání přidán KMnO_4 . Reakční směs je následně zahřívána po dobu 12 h. Po ukončení zahřívání je zředěna vodou s ledem obsahující malé množství H_2O_2 a vzniklý zoxidovaný grafit je izolován. Zásadní výhodou této metody je eliminace toxických plynů, jež vznikají u jiných metod. Autoři stanovili míru oxidace zoxidovaného uhlíku na 69 % (nimi připravená Hummersova metoda měla 61 %) a z výsledků strukturních analýz autoři zjistili, že struktura GO obsahovala nižší počet defektů. Použitím jiného poměru a H_2SO_4 a H_3PO_4 a optimalizací

přípravy se zabýval ve své práci Fathy a spol., který došel k závěru, že právě s poměrem 9:1 je dosažena nevyšší míra oxidace [26; 27].

Tabulka 1: Porovnání klasické Hummersovy metody [24], oxidace pomocí K_2FeO_4 [28], Tour-Marcanovy [23], Brodieho metody [23], Staudenmaierovy [23] a Kovtyukhovasovy metody [29]. Poměr atomů uhlíku a kyslíku (C/O), poměr grafitu, oxidačního činidla a rozpouštědla (grafit/O/R), použité oxidační činidlo a použité rozpouštědlo (O/R).

metoda	O/R	čas oxidace	C/O	grafit / O / R
Hummersova	$KMnO_4/H_2SO_4; NaNO_3$	2 h	2,25	1 / 3,5 / 23
K_2FeO_4 metoda	$K_2FeO_4; KMnO_4/H_2SO_4; H_3BO_3$	5 h	2,12	1 / 1,5 / 10
Tour-Marcanova	$KMnO_4/H_2SO_4; H_3PO_4$	12 h	1,28	1 / 6 / 133
Brodieho	$KClO_3/HNO_3$	několik dnů	2,60	1 / 5 / 12,5
Staudenmaierova	$KClO_3/H_2SO_4; HNO_3$	několik dnů	2,89	1 / 11 / 22,9
Kovtyukhovasova	$KMnO_4; K_2S_2O_8; P_2O_5/H_2SO_4$	8 h	1,30	1 / 4 / 24,5

2.5 Exfoliace grafit oxidu

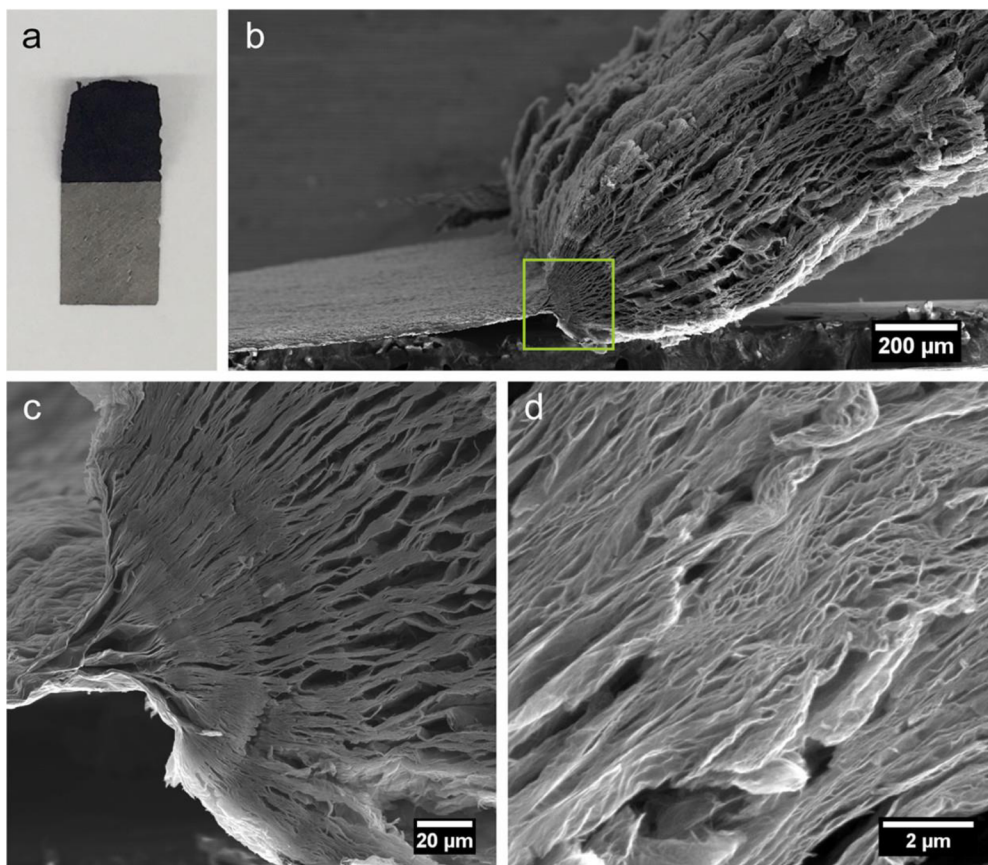
Závěrečným krokem přípravy grafenu nebo GO ve formě jedno atomární vrstvy je exfoliace. Pod pojmem exfoliace se rozumí rozpad oxidovaného nebo jinak interkalovaného grafitu na jednotlivé vrstvy.

2.5.1 Exfoliace mícháním

Provádí se za pomoci mechanického nebo ultrazvukového míchání nejčastěji ve vodném prostředí. Mechanické míchání má velmi malé výtěžky a je časově náročnější, ale výsledné vrstvy GO jsou větší. Použitím ultrazvukového míchání vznikají menší vrstvy GO, ale celková výtěžnost je vyšší a časová náročnost nižší [16].

2.5.2 Termická a mikrovlnná exfoliace

Termická metoda exfoliace spočívá v rychlém zahřívání vysušeného prášku grafit oxidu na teplotu minimálně 400 °C a vyšší rychlostí zahřívání 2000 °C/min (Obrázek 6). Tlak vzniklý uvolněním CO, CO₂ a vody při tepelném rozkladu grafit oxidu má za následek oddělení jednotlivých vrstev grafit oxidu a vznik termicky expandovaného grafen oxidu (označován jako TEGO). Prudký nárůst objemu má ale za následek vznik prasklin, porušení struktury a vznik děr ve struktuře GO. Rozdílem u mikrovlnné exfoliace je použití mikrovlnného záření k prudkému zahřátí prášku grafit oxidu [22; 30].



Obrázek 6: a) Fotografie s částečně exfoliovanou strukturou GO filmu. b) SEM snímek přechodu exfoliované a neexfoliované části, c) detailnější snímek zvýrazněné oblasti ve snímku b), d) detailní snímek exfoliované oblasti ze snímku b) [30].

2.6 Kompozitní materiály na bázi grafenu

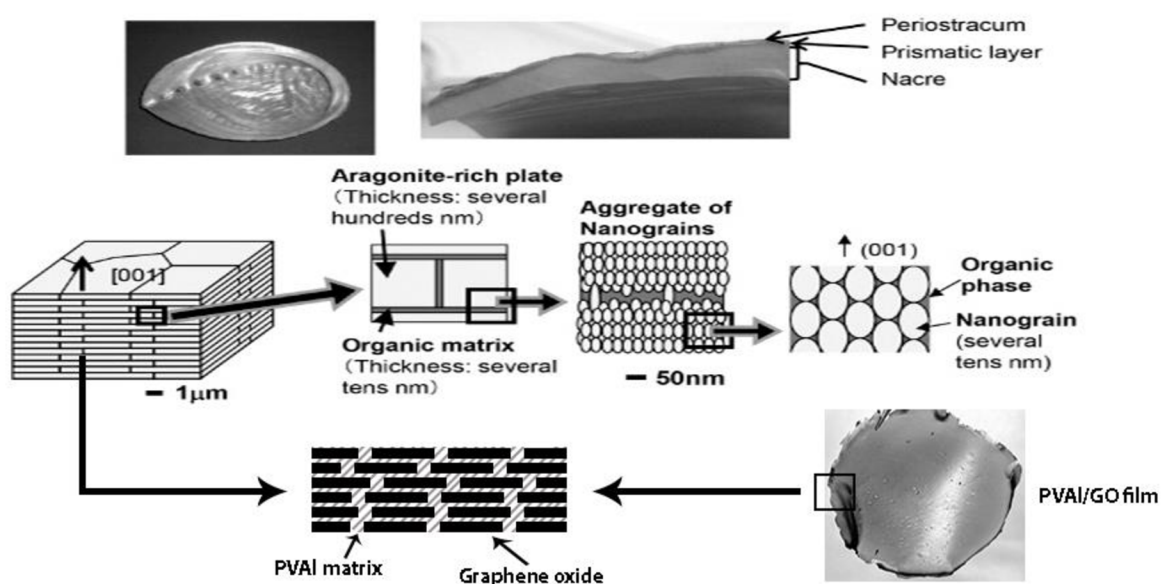
Kompozit představuje materiál vzniklý kombinací dvojicí a více materiálů s rozdílnými vlastnostmi, jenž dosahuje vlastností, kterých samotná složka kompozitu není schopná dosáhnout. Prvním stavebním prvkem je vyztužující fáze, která je obvykle tvořena vlákny nebo částicemi. Její funkcí je hlavně nést mechanické zatížení kladené na kompozit a zvyšovat mechanické vlastnosti kompozitu. Druhou složku tvoří spojitá matrice zajišťující tvar kompozitu, kompaktnost a ochranu proti vnějším podmínkám. Příkladem může být kompozit tvořený uhlíkovými vlákny sloužící jako vyztužující fáze a epoxidovou pryskyřici fungující jako matrice. Výroba kompozitů sahá hluboko do historie, kdy lidé vyráběli např. cihly kombinací slámy a hlíny. Dnes představují kompozitní materiály zejména pokročilé materiály využívané ve stavebnictví, automobilovém nebo leteckém průmyslu [31].

Nanokompozitní materiál je kompozit, jehož alespoň jedná složka je tvořena materiálem o velikosti menší než 100 nm. Na této úrovni velikosti dochází k změnám fyzikálně-chemických vlastností většiny materiálů, díky čemuž obvykle předčí běžné materiály. Kompozity připravené na základě těchto nanomateriálů by tak mohly dosahovat lepších mechanických vlastností, tepelné a elektrické vodivosti nebo vyšší odolnosti vůči korozi. Vlastnosti ovšem závisí na struktuře kompozitu a reálně se teoretické vlastnosti zatím nedaří dosáhnout. Schopnost dosažení požadované struktury je tak klíčový faktor pro zlepšení řady vlastností. I

přes to mají nanokompozity potenciální využití pro strukturní aplikace, při výrobě elektroniky, v medicíně nebo při úpravě vody a zpracování odpadů [31; 32].

2.6.1 Přírodní kompozity

Různé přírodní materiály jako kost, sklovina, korály, paroží, lastury, dřevo nebo šišky jehličnanů vykazují složení z několika fází a jedná se tedy o kompozitní materiály. Většinou jsou tvořené z jednoduchých stavebních prvků jako např. z anorganických nanočástic (SiO_2 , CaCO_3 , $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$) a organických makromolekul (kolagen, celulóza, chitin, keratin). Tyto jednoduché stavební materiály jsou ale navzájem uspořádané do komplexních hierarchických struktur speciálně navržených pro danou funkci, čímž jsou schopny předčít člověkem vytvořené materiály. Takové hierarchické struktury vykazují vzájemnou kombinaci tuhosti, pevnosti a houževnatosti, proto je cílem pochopit, jak tyto materiály vznikají a aplikovat výstavbové principy při konstrukci nových moderních kompozitů. Jednou z inspirací může být perleť vyskytující se v lasturách některých mlžů (Obrázek 7). Ta je tvořená křehkými anorganickými peletkami z nanočástic (CaCO_3) jenž jsou spojené organickým biopolymerem a uspořádány do vrstev připomínající cihlovou zeď. Organická fáze tvoří ve výsledku méně než 5 % hmotnosti lastury, avšak má značný vliv na její vlastnosti. Zvyšuje o několik řádů její pevnost a přispívá k odolnosti vůči prasklinám [33; 34; 35; 36].

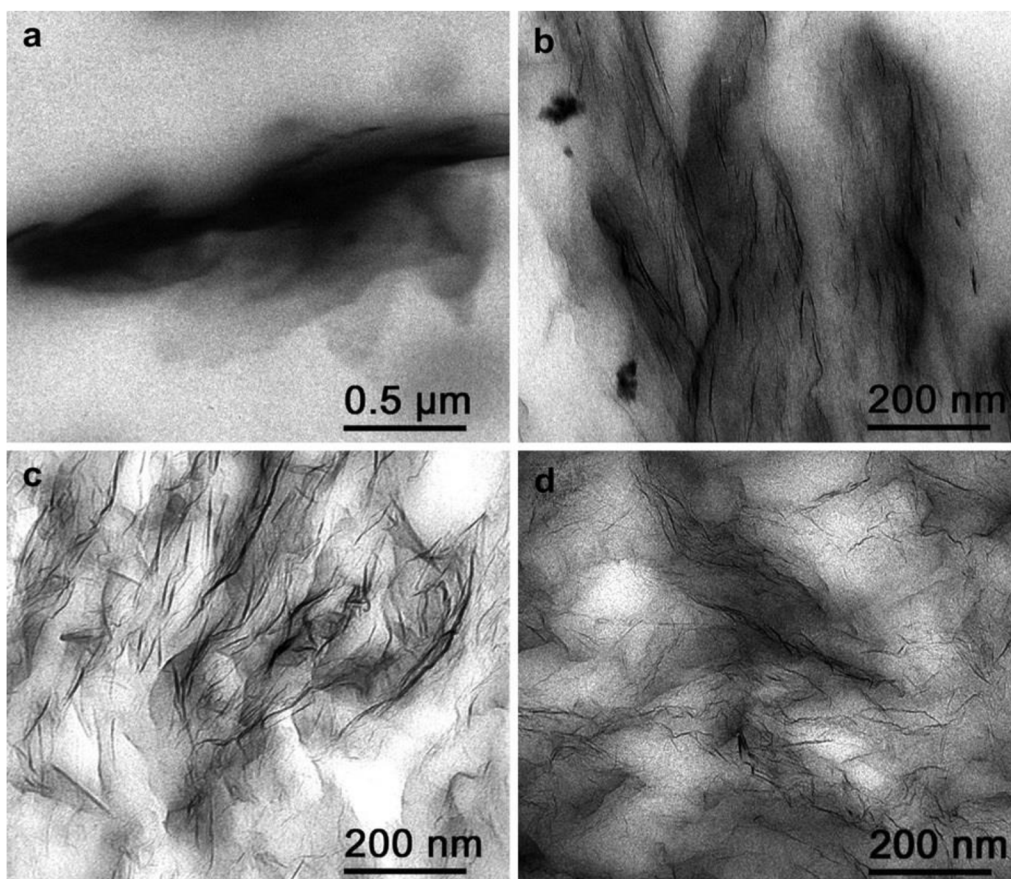


Obrázek 7: Schématické znázornění struktury perleti, tvořené uspořádanými aragonitovými nanopeletkami, které jsou spojené pomocí organického polymeru a struktury, které je za cíl dosáhnout při přípravě nanokompozitu [37].

2.6.2 Polymer/grafenové nanokompozity

Grafen jako samotný materiál dosahuje výjimečných vlastností. Kombinace grafenu a polymeru tak představuje způsob, jak podstatně zlepšit zejména mechanické vlastnosti, elektrickou a tepelnou vodivost polymerů. Hlavní roli v tomto ohledu představuje struktura grafenu a vhodné uspořádání grafenu v matici. Z pohledu uspořádání se určitá míra zlepšení vlastností projevuje už u náhodně orientovaného grafenu v matici, avšak mnohem významnějšího

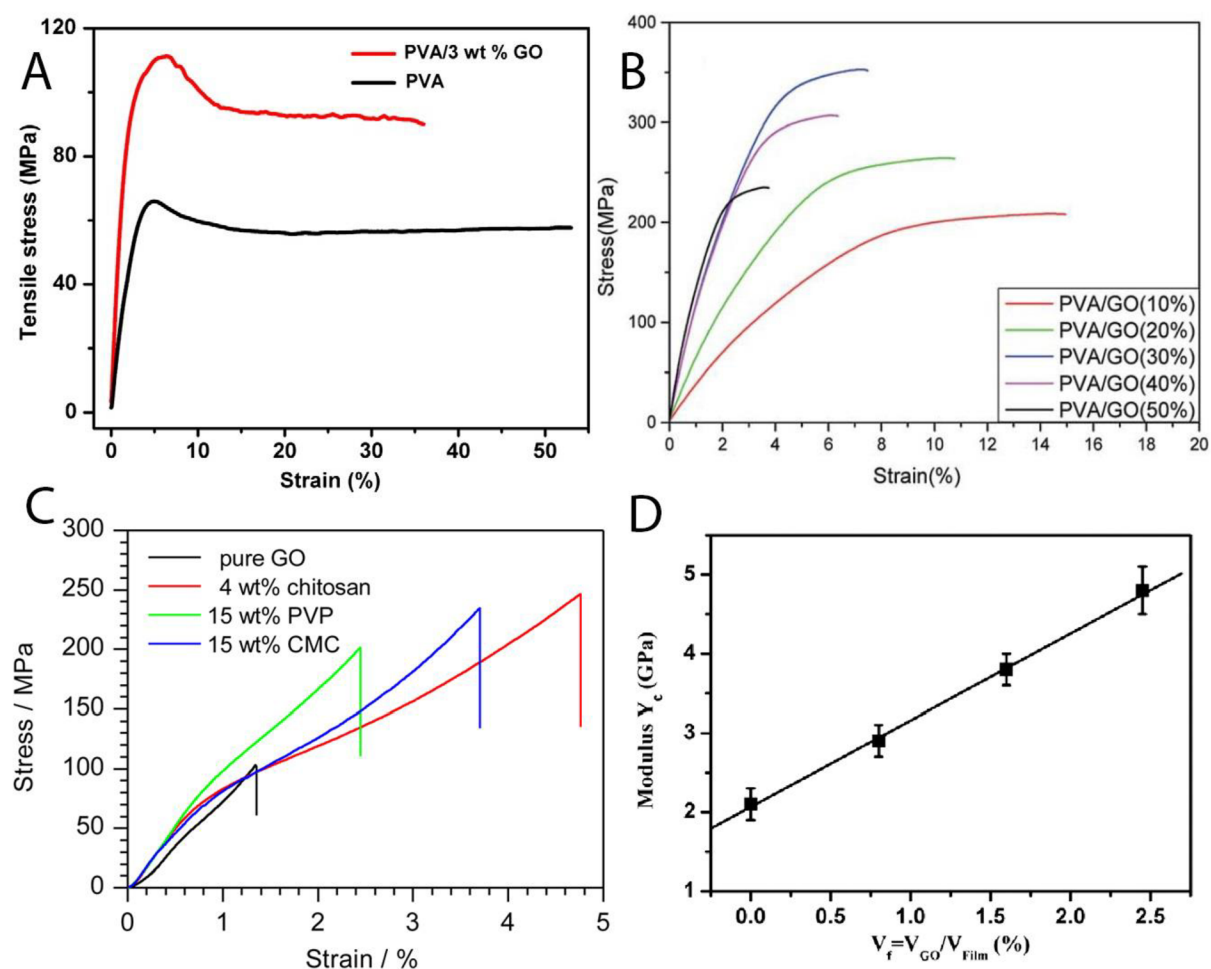
zlepšení je možno dosáhnou cíleným uspořádáním grafenu (Obrázek 8). Například zvýšení elektrické vodivosti závisí na dvou parametrech, množství grafenu v polymeru a mezerách mezi částicemi grafenu. Uspořádáním grafenu do orientovaných struktur lze tyto mezery zmenšit a snížit tak množství použitého grafenu. Stejným množstvím grafenu jako u nanokompozitu s náhodně orientovaným grafenem pak poskytuje až dvojnásobné zvýšení elektrické vodivosti. Podobně velký vliv má orientace grafenu i na tepelnou vodivost nanokompozitu, který je schopný přenést vyšší množství tepla a zvýšit tak tepelné zatížení, které nanokompozit může snést. Z pohledu mechanických vlastností uspořádaná struktura způsobuje, že nanokompozit má anizotropní vlastnosti. Ty ale v dané ose převyšují vlastnosti nanokompozitu s náhodně orientovaným grafenem. Kromě samotného uspořádání má vliv na mechanické vlastnosti interakce grafenu a matrice ovlivňující přenos napětí mezi maticí a výztuží [32].



Obrázek 8: Snímky z transmisního elektronového mikroskopu (TEM) zobrazující morfologické rozdíly kompozitu z termoplastického polyuretanu vyztuženého a) nerozexfoliovaným grafitem, b) TEGO, připraveného mícháním s taveninou polymeru, c) TEGO, připraveného mícháním roztoku, d) TEGO, připraveného in-situ polymerací [22].

Grafen oxid představuje vhodnou výztuž při přípravě polymerních nanokompozitů. Nedosahuje sice mechanických vlastností grafenu, ale díky své struktuře obsahující polární skupiny nabízí možnost kompatibility s vhodnou polymerní maticí zejména za vzniku vodíkových můstků, případně kovalentních vazeb. Hydrofilní povaha GO a jeho snadná disperze ve vodě umožňují jednoduchou kombinaci hlavně s vodou rozpustnými polymery jako polyvinylalkoholem (PVAI), polyvinilpyrrolidinem (PVP) nebo chitosanem. Vliv na mechanické vlastnosti má i přítomnost vody v GO. Ta se účastní při tvorbě vodíkových můstků

mezi GO a polymerem, čímž pomáhá k tvorbě jednodušší a hustší sítě vazeb. Záleží i na množství GO v polymeru. Jeho zvýšení do určité míry vede až k několikanásobnému zlepšení pevností v tahu a modulu pružnosti (Tabulka 2). Na druhou stranu se snižuje tažnost a kompozit se stává křehčí. To je přisuzováno zejména různým strukturálním defektům jako shlukování GO, jehož míra se při rostoucí koncentraci GO zvyšuje. [16; 38]. Závislost napětí v tahu na obsahu GO lze vidět na Obrázek 9.



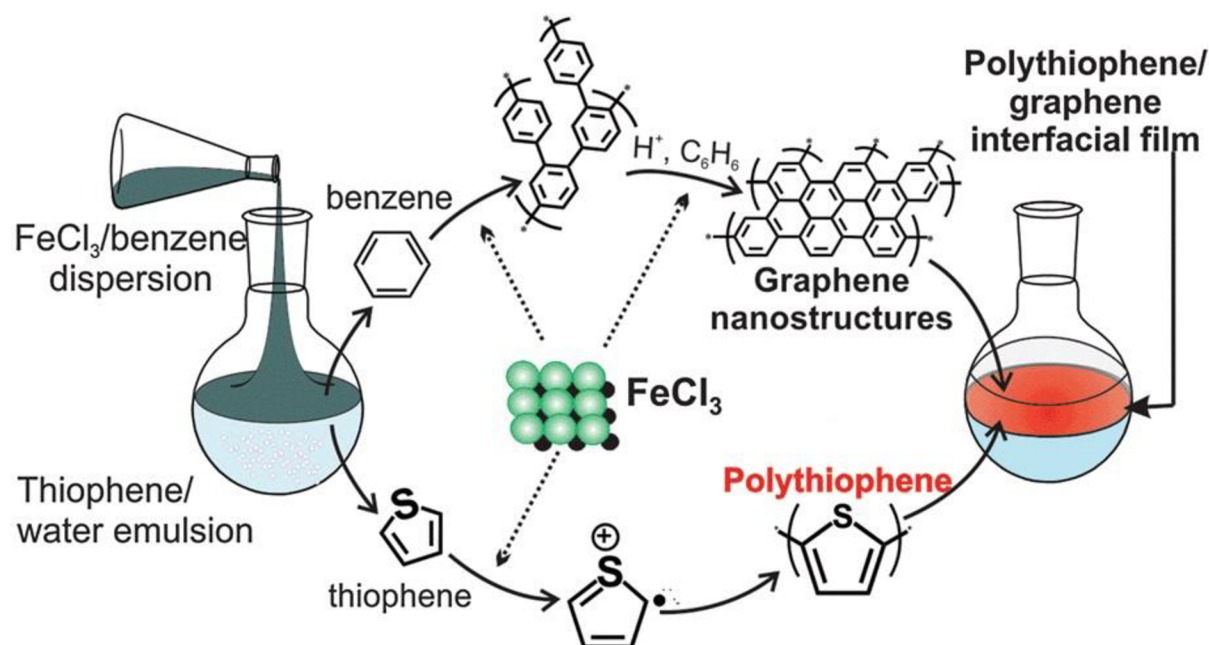
Obrázek 9: Porovnání závislosti napětí v tahu (Tensile stress/Stress) na prodloužení (Strain) pro a) PVA a PVA/GO kompozit s 3 hm. % GO [39], b) pro nanokompozit PVA/GO s obsahy GO 10–50 % [40], c) pro čistý GO (pure GO), nanokompozit obsahující 4 hm. % chitosanu, 15 % PVP a 15 % karboxymethylcelulózy (CMC) [41]. d) Závislost Youngova modulu pružnosti na objemovém zlomku GO v PVA matici [39].

2.7 Metody přípravy polymerních nanokompozitů

Předchůdce polymer/grafenových nanokompozitů se podařilo připravit už v roce 1958, kdy se zjistilo, že grafit s interkalovanými alkalickými kovy je schopný iniciovat polymeraci styrenu, metylmetakrylátu nebo isoprenu. Během polymerace pak dochází k částečné interkalaci grafitu za vzniku přibližně 10 nm širokých částic rozptýlených v polymeru. Dnes existuje řada různých metod, jak zkombinovat grafit/GO s polymerní maticí a dosáhnout různých typů struktury [22].

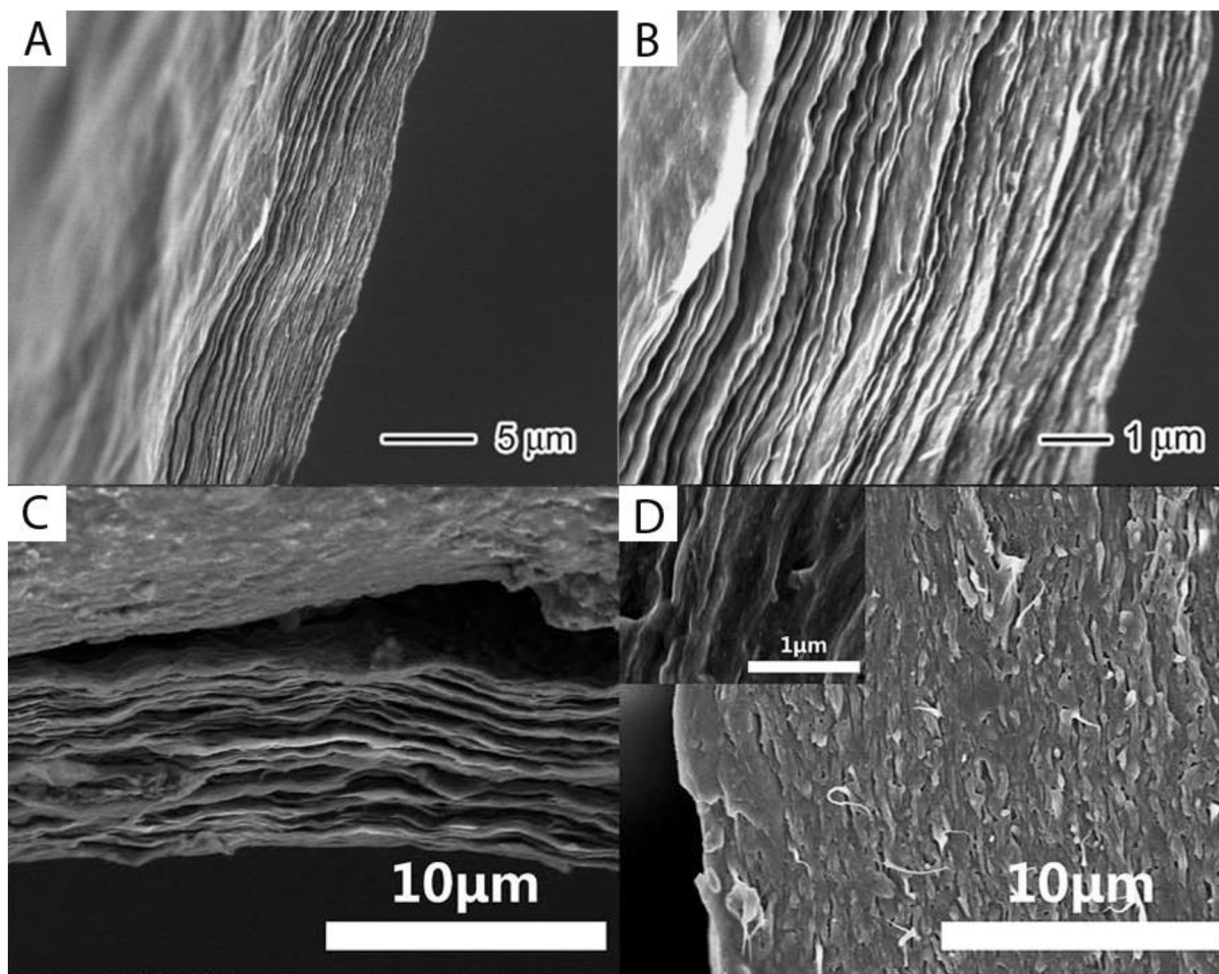
Mechanické smíchání částic grafenu/GO a polymerní taveniny představuje nejjednodušší a ekonomicky nejdostupnější metodu, jak připravit nanokompozitní materiál. Tento způsob dosahuje horší disperze částic ve srovnání s dalšími metodami. Problémem je také nutnost ošetření částic látkami zabraňující jejich shlukování. I přes tyto nevýhody došlo u takto připravených polymerních nanokompozitů ke zlepšení mechanických vlastností, elektrické a tepelné vodivosti [22; 42].

Další možnou metodou je příprava nanokompozitů in-situ. Během této metody je grafen a polymer syntetizován ze základních monomerů v jednom kroku a v jedné nádobě (Obrázek 10). Výsledkem jsou tenké nanokompozitní filmy s rovnoměrně rozloženým grafenem v polymeru o vysoké kvalitě grafenu dané nízkou mírou defektů díky přímé chemické syntéze. Výchozí monomery obou složek jsou nemísitelné nebo se nacházejí v nemísitelných rozpouštědlech a kompozit pak vzniká na fázovém rozhraní. Tímto způsobem byly připraveny například polythiofen/grafenové nanokompozity. Přítomnost grafenu měla za následek zvýšení vodivosti polymerního nanokompozitu [11].



Obrázek 10: Schématické znázornění přípravy kompozitu in-situ [11].

Příprava nanokompozitu pomocí vakuové filtrace je jednoduchou a efektivní technikou, jak připravit nanokompozit s uspořádanou strukturou grafenu/GO. Grafen/GO je rozmíchán v roztoku polymeru a celá směs je nalita do vakuového filtračního zařízení, ve kterém je skrze filtr roztok filtrován. Hnací silou uspořádání je v tomto případě sací síla filtračního systému, díky níž lze snadno dosáhnout vysoce orientované struktury s vysokou mírou hustoty jednotlivých vrstev vyztužující fáze (Obrázek 11). Změnou sací síly jsme schopni hustotu těchto vrstev řídit. Výsledný nanokompozit se strukturou podobá struktuře perleti a příklady zlepšení mechanických vlastností PVA/GO nanokompozitů jsou uvedeny v Tabulka 2. Nevýhodou této metody je omezená výrobní kapacita, jelikož příprava objemnější nebo větších kompozitů je limitována velikostí a výkonem filtračních aparatur [16; 41; 43].



Obrázek 11: a), b) SEM snímky GO filmu připraveného vakuovou filtrací [44]. c), d) SEM snímky nanokompozitu PVAI s 30 hm. % GO připraveného odpařením rozpouštědla [40].

Nanokompozit s vrstevnatou strukturou připomínající perleť lze připravit i odpařením rozpouštědla. Je připraven polymerní roztok, v němž je dispergován grafen nebo GO. Ten se za laboratorních podmínek nechá vyschnout za vzniku GO/polymer filmu. Výhodou je snadná přizpůsobitelnost tloušťky a velikosti filmu změnou množství nadávkované grafenové disperze nebo velikosti nádoby, a zároveň celkově nízké náklady na přípravu. Vlastnosti takto připravených filmů jsou pak srovnatelné např. nanokompozity připravenými za pomoci vakuové filtrace [41].

Nanokompozitní materiál lze připravit i pomocí elektrického nebo magnetického pole. Vlivem elektrického pole dochází k polarizaci grafenových částic. Ty se nejprve orientují ve směru toku proudu elektrického pole. Následně vlivem dipolových momentů dochází k jejich vzájemnému přibližování a spojování ve větší celky. V případě takto orientovaného grafenu v epoxidové pryskyřici došlo ke zlepšení elektrické vodivosti o 7-8 řádů rozsahu a 60 % zlepšení tepelné vodivosti. Částice grafenu lze také orientovat za pomoci magnetického pole. Problémem této metody je potřeba použití velmi silného magnetické pole a v případě viskózní matrice se jedná i o časově náročnou přípravu. Dalším řešením může být upravení grafenu např. pomocí nanočástic Fe_3O_4 , které upořádání grafenu pomocí magnetického pole usnadní [43; 45].

Tabulka 2: Porovnání pevnosti v tahu (σ), procentuálního zlepšení pevnosti v tahu (σ/σ_M) vůči čistému PVAI, Youngova modulu pružnosti (E), procentuálního zlepšení Youngova modulu pružnosti (E/E_M) vůči čistému PVAI a procentuální prodloužení v tahu (ε) PVAI/GO vrstevnatých nanokompozitů s různým hmotnostním procentem GO (GO hm %) připravených vakuově (V) nebo odpařením rozpouštědla (SC). Vzorčky: 1,2,3,4,5 [39], 7,8,9 [38], 10,11,12,13,14,15 [46], 15,16,17,18,19 [40].

vzorek	GO hm. %	σ [MPa]	σ/σ_M	E [GPa]	E/E_M	Z	metoda
1	1	75	15 %	2,9	38 %	51 %	V
2	2	90	38 %	3,8	81 %	45 %	V
3	3	110	70 %	4,8	128 %	36 %	V
4	4	104	60 %	5,5	162 %	2,0 %	V
5	5	95	46 %	6,1	190 %	1,6 %	V
6	44	68	141 %	26	754 %	0,34 %	V
7	60	80	186 %	40	1300 %	0,25 %	V
8	72	71	154 %	36	962 %	0,27 %	V
9	5	49	205 %	-	-	3,5 %	SC
10	10	54	238 %	-	-	3,2 %	SC
11	20	60	273 %	-	-	3,2 %	SC
12	30	44	177 %	-	-	2,0 %	SC
13	40	39	145 %	-	-	2,1 %	SC
14	50	37	132 %	-	-	1,9 %	SC
15	10	195	290 %	5,3	130 %	14 %	SC
16	20	233	366 %	8,7	278 %	12 %	SC
17	30	280	460 %	13,5	487 %	8 %	SC
18	40	243	386 %	12,5	443 %	6 %	SC
19	50	213	326 %	11,4	397 %	4 %	SC

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Materiály

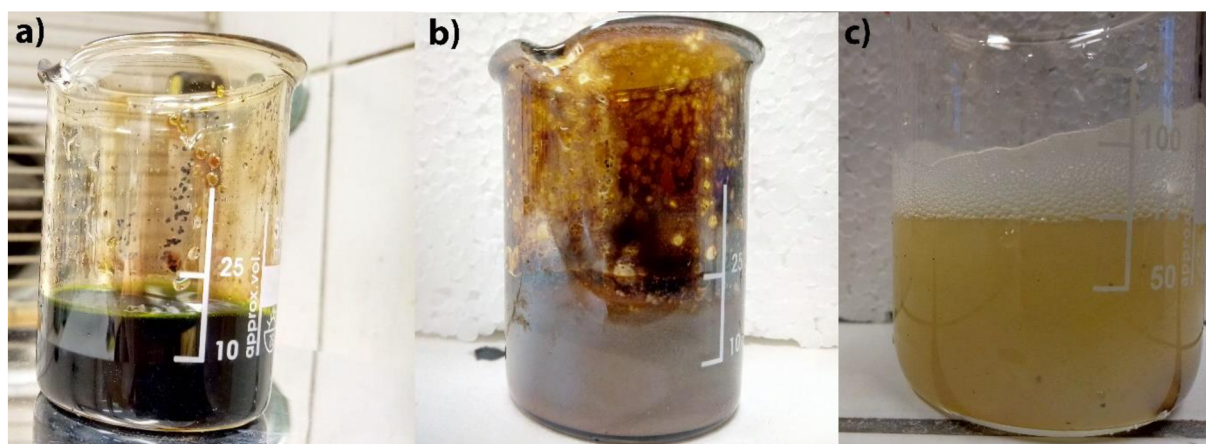
Seznam použitých chemikálií při přípravě vzorků udává Tabulka 3.

Tabulka 3: Seznam použitých chemikálií.

materiál	výrobce
Grafit 99 32 500, velikost částic 500 μm	ProGraphite GmbH
Kyselina sírová 96 %	Lach-Ner s.r.o.
Kyselina ortofosforečná 85 %	Lach-Ner s.r.o.
Peroxid vodíku 30 %	Lach-Ner s.r.o.
Kyselina chlorovodíková 35 %	Lach-Ner s.r.o.
Manganistan draselný 99,5 %	PENTA s.r.o.
Polyvinyl alkohol (Mw=130000)	Sigma-Aldrich

3.2 Oxidace grafitu

Oxidace grafitu byla provedena modifikovanou Tour-Marcantovou metodou. Ve 40 ml koncentrované H_2SO_4 byly rozpuštěny 3 g KMnO_4 za vzniku tmavě zeleného roztoku. Do kádinky byl přidán roztok 20 ml koncentrované H_2SO_4 a 6,7 ml koncentrované H_3PO_4 . Do roztoku H_2SO_4 a KMnO_4 bylo přidáno 0,5 g grafitu. Za stálého míchání byl pomalu do kádinky přikapán roztok H_2SO_4 a KMnO_4 . Směs byla míchána na magnetické míchačce ($600 \text{ ot}\cdot\text{s}^{-1}$) při teplotě $50 \text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 4, 6, 8, 10 a 12 hod. Během zahřívání viskozita roztoku vzrostla a roztok změnil barvu z černo-zelené na tmavě hnědou (Obrázek 12). Po uplynutí reakční doby byl roztok pomalu za stálého míchání přelit do destilované vody obsahující 2,22 ml 30 % roztoku H_2O_2 za uvolnění kyslíku a změny zbarvení na světle žlutou. Z oxidovaný grafit byl poté opakovaně izolován pomocí centrifugy a promýván vodou do neutrálního pH.



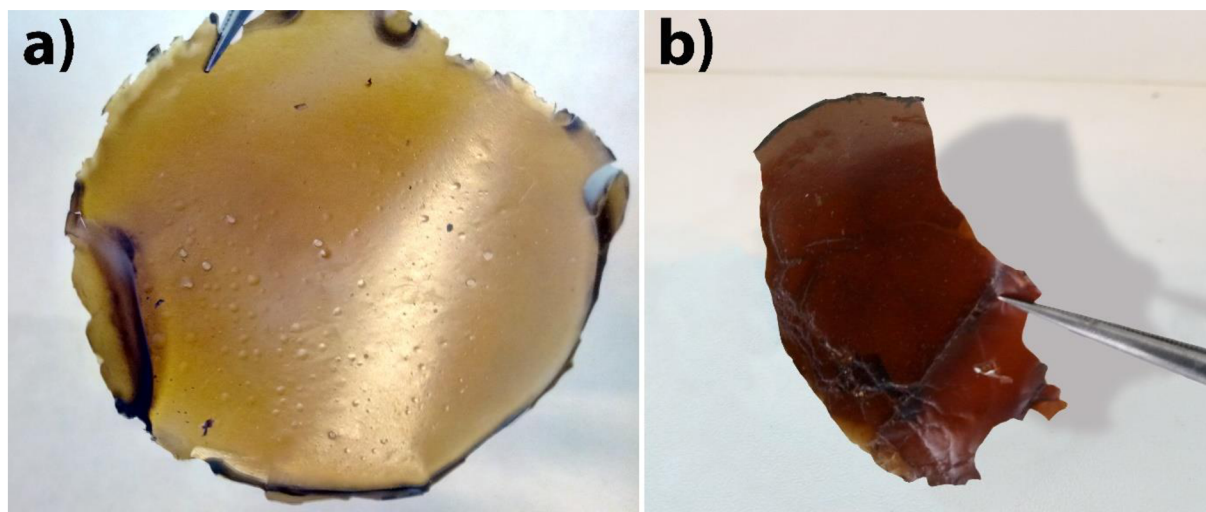
Obrázek 12: Fotografie z roztoku a) před zahříváním, b) po 12 hod. zahřívání a c) po přelití do vodného roztoku H_2O_2 .

3.3 Příprava PVAI/GO nanokompozitů

Pro přípravu nanokompozitů byl použit GO připravený po 4 hod. oxidace. Pro zvýšení míry exfoliace byl reakční roztok mimo mechanické míchání míchán zároveň za pomoci ultrazvukové lázně. Celkem bylo připraveno pět typů nanokompozitů obsahujících 0, 25, 50, 75 a 100 obj. % GO. Množství potřebného GO v nanokompozitech dle požadovaného objemového zlomku bylo vypočteno pomocí Rovnice 1, přičemž pro hustotu GO byla použita hodnota $\rho \sim 2,2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (což je hodnota nejčastěji používána ve vědecké literatuře) a pro PVAI $\rho = 1,19 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

$$m_{\text{GtO}} = \frac{\phi}{1 - \phi} \cdot \frac{m_{\text{PVAI}}}{\rho_{\text{PVAI}}} \rho_{\text{GtO}} \quad (1)$$

Do baňky s plochým dnem bylo naváženo potřebné množství 0,5 hmot. % vodného roztoku GO. Roztok byl následně míchán pomocí ultrazvukového dispergátoru po dobu 10 minut. Do roztoku bylo přidáno potřebné množství 5 hmot. % vodného roztoku PVAI. Směs byla následně míchána v ultrazvukové lázni a zároveň za pomoci mechanického míchadla za mírných otáček po dobu 1 hod. Poté byla směs znovu míchána pomocí ultrazvukového dispergátoru po dobu 10 minut. Výsledná směs byla nalita do Petriho misky a byla sušena v atmosférické sušárně při 60 °C. Po odpaření přebytku vody byla umístěna do vakuové sušárny a sušena 8 h při 60 °C a následně ponechána několik dní ve vakuové sušárně při laboratorní teplotě.



Obrázek 13: Snímky nanokompozitů s a) 25 obj. % GO a b) 100 obj. % GO.

3.4 Analýza vzorků

Měření Ramanovy spektroskopie bylo provedeno na zařízení Nanofinder SOI II s objektivem Olympus. Spektrum bylo zaznamenáno v rozmezí -1300 až 4600 cm^{-1} pomocí laseru s vlnovou délkou 633 nm v uspořádání na odraz.

Analýza krystalické struktury vzorků byla provedena pomocí rentgenové difrakce (XRD) za použití difraktometru Rigaku MiniFlex 600 (Rigaku) s Cu anodou produkující záření o vlnové délce 0,154 nm. Difrakce rtg. záření byla měřena za laboratorních podmínek v rozmezí $2\theta = 0^\circ$ až 60° .

Přítomnost funkčních chemických skupin ve struktuře grafenu byla stanovena pomocí infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR) na přístroji Tensor 27 (Bruker). Měření bylo prováděno technikou na průchod vzorkem v rozmezí vlnočtu $400\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$

(MIR) s nastavením 32 skenů a rozlišení 4 cm^{-1} za laboratorních podmínek. Všechny KBr tablety byly připraveny s obsahem vzorku $\sim 16 \text{ hmot. \%}$.

Struktura a morfologie (tvar, rozměry) připravených vzorku pomocí oxidace a nanokompozitů byla analyzována pomocí skenovací elektronové mikroskopie (SEM) s využitím rentgenové fluorescenční spektroskopie (EDX) pro stanovení prvkového složení. K měření bylo použito zařízení MIRA3 XMU (TESCAN) s EDX detektorem X-Max²⁰ (Oxford) s plochou SDD čipu 20 mm^2 . Vzorky byly připraveny nanosením grafitu a prášku z jednotlivých vzorků GO na uhlíkovou lepící pásku. Kompozity byly křehce zlomeny v tekutém N_2 pro vytvoření rovných lomových ploch pro pozorování struktury připravených nanokompozitů. Vzorky byly pokoveny 10 nm vrstvou zlata pro zvýšení vodivosti.

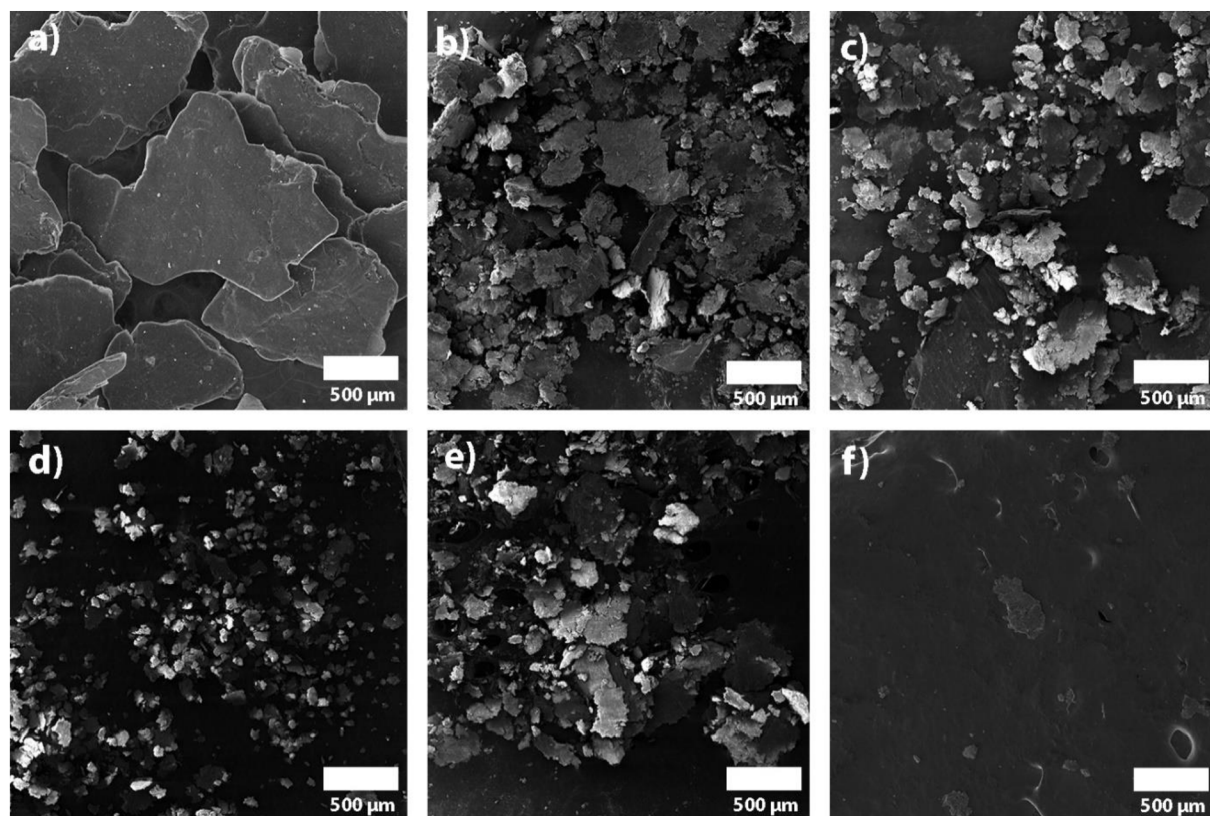
4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 Vliv oxidace na strukturu grafitu

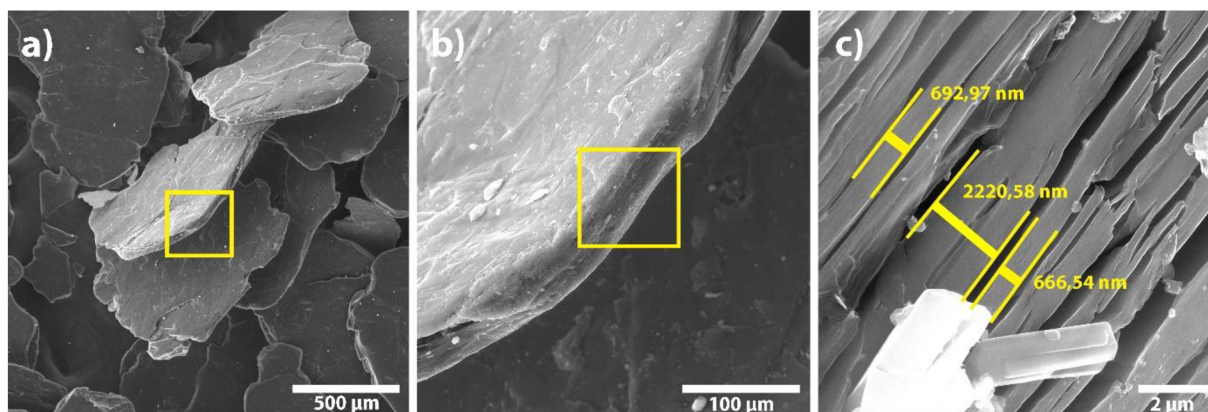
Vliv podmínek na výslednou strukturu zoxidovaného grafitu byly analyzovány pomocí SEM, Ramanovy spektroskopie, FTIR, EDX a XRD.

4.1.1 Analýza pomocí SEM

Pomocí SEM byly pořízeny snímky částic výchozího grafitu a následně zoxidovaného grafitu v časových intervalech 4, 6, 8, 10 a 12 hod. Na Obrázek 14a je možno vidět nepravidelný tvar grafitových částic s laterálním rozměrem (průměr) přibližně nad 500 μm . Obrázek 15 zachycuje vrstevnatou strukturu grafitové částice, jejíž tloušťka je přibližně 50 μm (pohled ze strany), přičemž tloušťka jednotlivých grafitických vrstev je v řádech stovek nanometrů. Obrázek 14b-f zachycuje jednotlivé vzorky grafitu po 4, 6, 8, 10 a 12 hod. oxidace. U všech vzorků jde vidět, že vlivem oxidace a procesu míchání došlo k porušení tvaru částic grafitu a značnému zmenšení jejich velikosti – v přítomnosti větších částic, kterých průměr se pohybuje pořad ve stovkách mikrometrů, jsou patrné také částice o průměru několik desítek mikrometru. Ovlivněny jsou také okraje částic, které se jeví více poškozené. Z toho lze usoudit, že už samotný proces přípravy GO, pomocí oxidace a mechanického míchání, způsobuje poměrně značnou deformaci struktury výchozího materiálu.



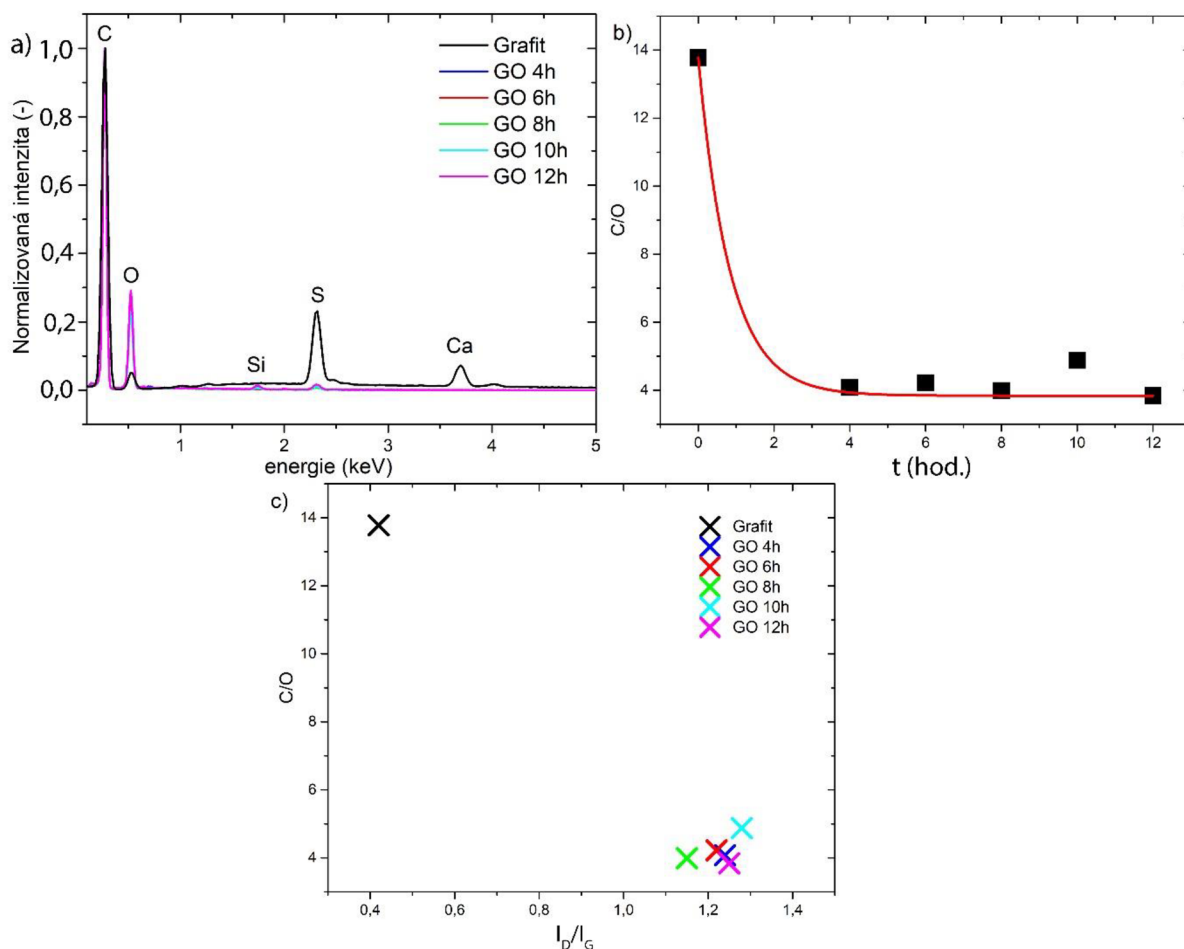
Obrázek 14: SEM snímky a) výchozího grafitu; grafitu po b) 4h oxidace; c) 6h oxidace; d) 8h oxidace; e) 10 h oxidace a f) 12 h oxidace.



Obrázek 15: a) SEM snímek grafitu. b) Detail zvýrazněné oblasti strany jedné částice grafitu. c) Detailní přiblížení zvýrazněné oblasti s velikostmi jednotlivých vrstev grafitu.

4.1.2 Prvkové složení pomocí EDX

Za pomoci rentgenové fluorescence (EDX) bylo stanoveno elementární složení grafitu a jednotlivých vzorků oxidovaného grafitu pro zjištění poměru C a O (Obrázek 16). Poměr uhlíku ke kyslíku v čistém grafitu byl 13,78, což indikuje, že se nejedná o úplně čistý grafit. Společně s výsledky z FTIR a Ramana to potvrzuje, že struktura použitého grafitu byla nejspíše částečně (zejména povrchově) zoxidovaná. V malém množství je také přítomná síra nebo vápník. Oxidací grafitu se zvýšilo množství atomů kyslíku z původních 6,66 atom. % u grafitu na přibližně 20 atom. % u vzorků GO a poměr C/O klesl z ~14 na ~4 pro vzorky GO. Tabulka 4 sumarizuje atomární zastoupení jednotlivých prvků a poměr C/O v jednotlivých vzorcích. Nejnižší poměr C/O byl u vzorku po 12 hod. oxidace. Ovšem, poměr C/O je pro oxidované vzorky téměř konstantní (Obrázek 16b). Z tohoto lze vyvodit, že již po 4 hod. oxidace nedocházelo k výraznému nárůstu navázaného kyslíku do struktury grafitu. Obvykle s časem oxidace množství kyslíku roste, a uvádějí se hodnoty C/O~1,5 například v práci Jankovského a spol. [23]. Důvodem tohoto rozdílu mohlo být dosažení oxidačního maxima nebo neefektivnost samotné syntézy (nedostatečně podpořená exfoliace). Dalším z důvodů může být také odštěpení oxidačních produktů, které pozorovali v práci Skákalové a spol. [25], kdy již po dvou hodinách oxidace docházelo k rozkladu některých kyslíkových skupin navázaných do struktury grafitu.



Obrázek 16: a) EDX spektra pro grafit a GO po 4, 6, 8, 10 a 12 hod. oxidace. b) Závislost poměru C/O na době oxidační reakce, c) Závislost poměru C/O na poměru I_D/I_G určeného z Ramanovy spektroskopie.

Tabulka 4: Průměrné naměřené hodnoty obsahu C, O, S a Ca pomocí EDX pro grafit a vzorky GO po 4, 6, 8, 10 a 12 h oxidace.

	C [at. %]	O [at. %]	S [at. %]	Si [at. %]	Ca [at. %]	C/O
grafit	91,73	6,66	1,49	-	0,08	13,78
GO 4 hodiny	78,49	19,23	1,90	0,36	-	4,08
GO 6 hodiny	78,59	18,64	2,25	0,23	-	4,22
GO 8 hodiny	78,37	19,63	1,34	0,64	-	3,99
GO 10 hodiny	80,33	16,48	2,97	0,12	-	4,88
GO 12 hodiny	75,06	19,54	3,70	1,50	-	3,84

4.1.3 Analýza krystalické struktury pomocí XRD

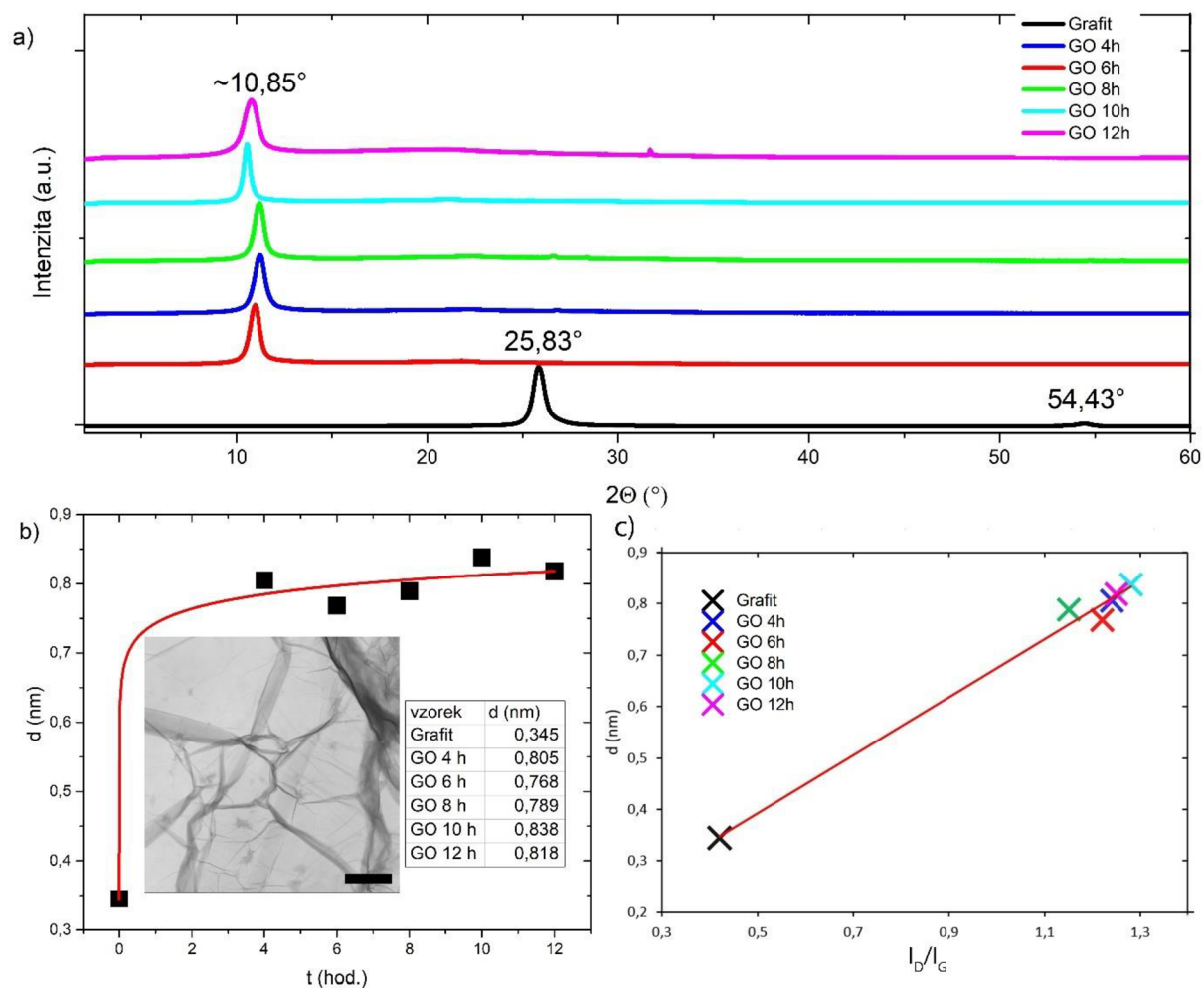
K identifikaci krystalické struktury a pro měření mezi-rovinné vzdálenosti v grafitu a v zoxidovaných vzorcích byla použita rentgenová difrakce (XRD). Obrázek 17a zobrazuje difrakční spektrum připravených vzorků v závislosti na době oxidace. Difrakční spektrum grafitu obsahuje dvojici píků. První difrakční pík se nachází v pozici $2\theta=25,83^\circ$ a druhý difrakční pík v $2\theta=54,43^\circ$. Pozice těchto píků je typická pro grafit [47; 48]. U vzorků GO došlo k výraznému posunu píku vyskytujícímu se v rozmezí od $10,55^\circ$ do $11,23^\circ$, což potvrzuje interkalaci grafitu a teda zvětšení mezi-rovinné vzdálenosti v důsledku oxidace. Ovšem nelze

to považovat za exfoliaci, a teda rozpadnutí grafítické struktury na jednotlivé (izolované) vrstvy grafen oxidu. Došlo tak pouze k interkalaci grafítu pomocí oxidace struktury a vzniku grafít oxidu. Hlavním důvodem nedostatečné exfoliace mohla být nejspíš nedostatečná síla míchání roztoku při oxidaci grafítu. V případě úspěšné exfoliace by došlo k vymizení (amorfizaci) difrakčního píku, protože podle Braggova difrakčního zákona by neexistovaly blízké roviny, na kterých by rtg. záření difraktovalo. Označení GO bude tedy vzhledem k výsledkům této práce chápáno jako grafít oxid, nikoliv grafen oxid. Pozorování částice GO v transmisním módu elektronového rastrovacího mikroskopu (STEM) ovšem ukázalo velice tenkou strukturu (počet vrstev nebylo možno určit) s obrovským povrchem a povrchovými defekty ve formě zvrásnění (Obrázek 17b).

Na základě Braggova zákona:

$$\lambda = 2d \sin \theta, \quad (2)$$

kde λ je vlnová délka zdroje záření ($\lambda=0,154$ nm), d je mezi-rovinná vzdálenost a θ je difrakční úhel, byla vypočtena mezi-rovinná vzdálenost pro grafít, $d=0,345$ nm. Pro vzorky GO se mezi-rovinná vzdálenost pohybovala od 0,767 nm (u vzorku GO 6 hod.) až po 0,838 nm (u vzorku GO 10 hod.). Z těchto hodnot lze vidět, že došlo k zvětšení mezi-rovinné vzdálenosti, avšak se nejedná o exfoliaci a vzniku grafen oxidu. Obrázek 17b zobrazuje závislost mezi-rovinné vzdálenosti (d) na čase oxidace s předpokládanou logaritmickou závislostí (jsou potřebné další body při kratších časech oxidace). V průběhu narůstající doby oxidace docházelo k mírnému zvětšování mezi-rovinné vzdálenosti, ale lze usoudit, že již po 4 hod. oxidace došlo k maximální míře interkalace skupin obsahujících kyslík do grafítické struktury.

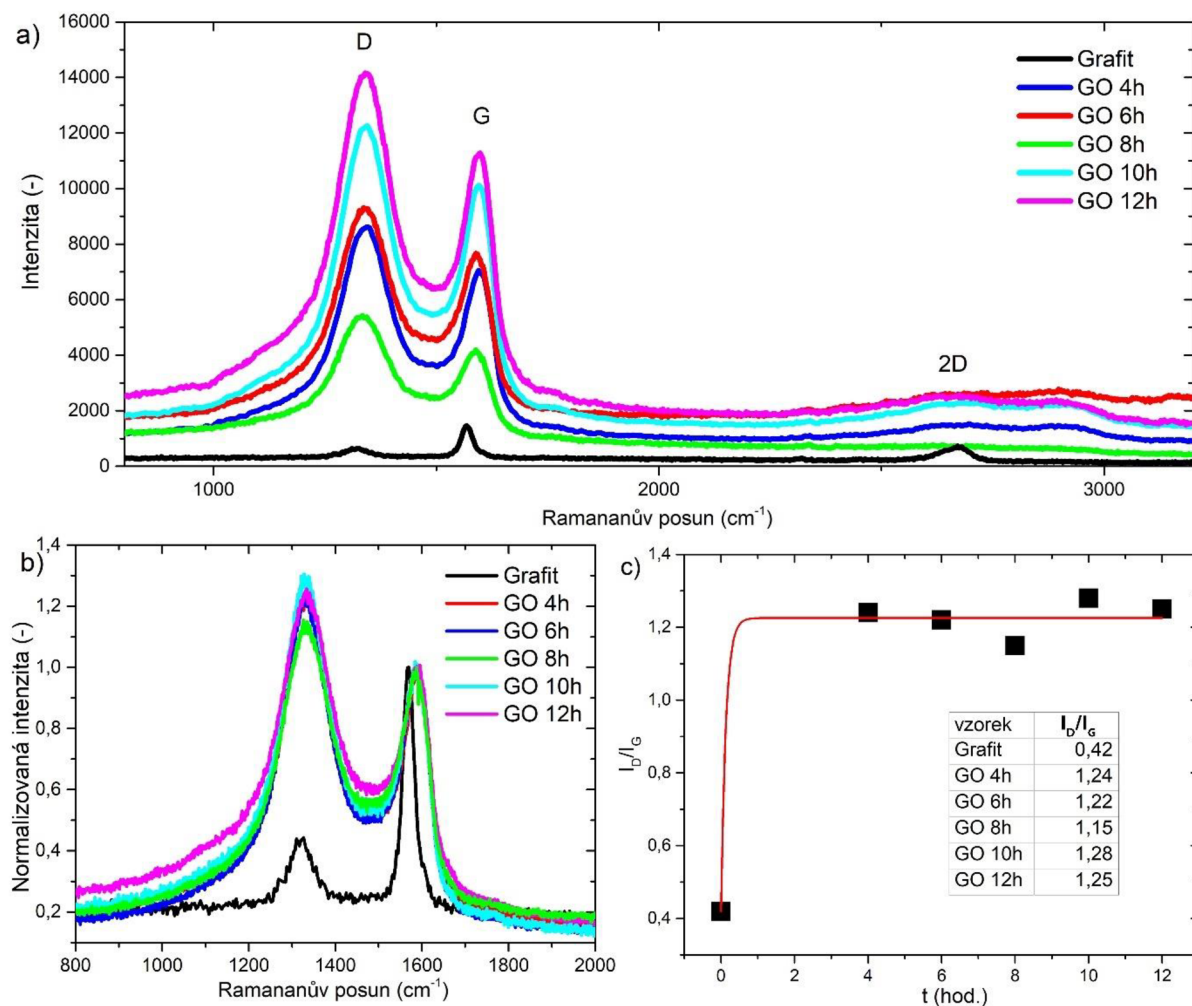


Obrázek 17: a) XRD spektrum grafitu a vzorků GO po 4, 6, 8, 10 a 12 hod. oxidace. Jednotlivá spektra jsou horizontálně posunuta. b) Závislost mezi-rovinné vzdálenosti na čase oxidace se STEM snímkem grafitu oxidu po 12 hod. oxidace (měřítko 5 μm). c) Závislost mezi-rovinné vzdálenosti na poměru I_D/I_G určené pomocí Ramanovy spektroskopie.

4.1.4 Analýza struktury pomocí Ramanovy spektroskopie

Na Obrázek 18 lze vidět Ramanovo spektrum, normalizované Ramanovo spektrum k intenzitě G píku a závislost poměru I_D/I_G na době oxidační reakce. U grafitu je patrná přítomnost píku při vlnočtu 1326 cm^{-1} označovaného v literatuře jako D pík, dále píku při 1565 cm^{-1} označovaného jako G pík a píku při 2671 cm^{-1} označovaného jako 2D pík. Pro čistý grafit (s vysokým poměrem C/O) je typická přítomnost píků G a 2D, přičemž pík D je většinou zanedbatelný [25; 49; 50]. Naměřené spektrum se částečně liší například od spektra grafitu v práci Ferrari [49] přítomností D píku, což by mohlo značit, že už v samotný grafit mohl mít částečně poškozenou strukturu způsobenou přítomností atomů kyslíku nebo síry [50]. Tento předpoklad potvrzuje např. FTIR analýza chemických skupin nebo měření prvkového složení pomocí EDX. Ovšem z měření XRD vyplývá, že nedošlo k ovlivnění mezi-rovinné vzdálenosti v grafitu ($d=0,345\text{ nm}$). U vzorků GO došlo k mírnému posunu píku G k vyšším vlnočtům (k nižším vlnovým délkám) z 1565 cm^{-1} na $\sim 1588\text{ cm}^{-1}$. Přítomnost píku 2D není patrná pro oxidovaný grafit což je dalším znakem vzniku oxidované struktury [51]. Mimo to dochází k zásadnímu nárůstu intenzity D píků o vlnočtech $\sim 1330\text{ cm}^{-1}$. Jeho vysoká intenzita potvrzuje

přítomnost sp³ hybridizovaných vazeb a poškození planární struktury hexagonální sítě uhlíků. Vazbu uhlík-uhlík potvrzuje přítomnost G píku v oblasti ~1588 cm⁻¹, u kterého se projevil posun k vyšším frekvencím. Hlavním důvodem tohoto posunu je přítomnosti D' píku vyskytujícímu se v oblasti ~1595 cm⁻¹. Ten vzniká poškozením uhlíkové mřížky [51]. Poměr intenzit I_D/I_G se pohyboval v rozmezí od 1,15 do 1,28, z čehož by se dalo usoudit, že u všech vzorků GO došlo k podobným změnám struktury. Ramanovy spektra vzorků GO pak odpovídá spektru v práci Jiang-Bina a spol. [51].



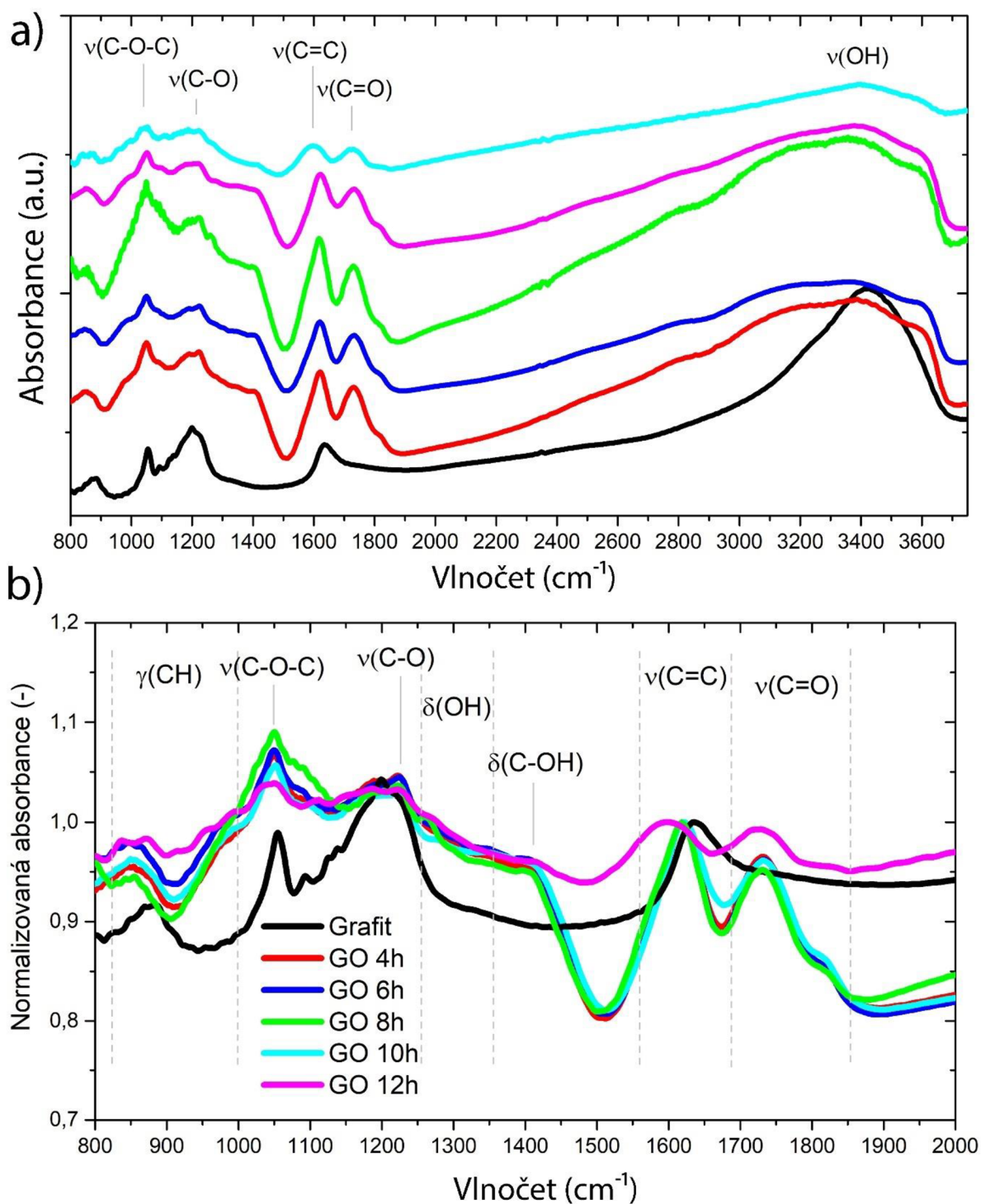
Obrázek 18: a) Ramanovo spektrum. b) Normalizované Ramanovo spektrum pro grafit a oxidovaný grafit po 4, 6, 8, 10 a 12 h oxidace. c) Závislost poměru intenzit píků I_D/I_G na době oxidační reakce.

4.1.5 Analýza chemického složení pomocí FTIR

Přítomnost různých chemických skupin byla analyzována pomocí FTIR spektroskopie za účelem potvrzení oxidace vzorků a analýzy v jaké formě došlo k navázání kyslíku do uhlíkové struktury. Na Obrázek 19 lze vidět FTIR spektrum v rozsahu vlnočtů 800–3750 cm⁻¹. Ve spektru pro grafit lze vidět přítomnost píku s maximem při vlnočtu 1635 cm⁻¹ odpovídající valenčnímu pohybu skupiny –C=C–, pík s nejvyšší absorbcí při 1198 cm⁻¹ daný valenčním pohybem skupiny –C–O a pík s maximem při vlnočtu 885 cm⁻¹ připadající mimo-rovinnému pohybu skupiny –CH. Ve spektru lze vidět i pík s maximem o vlnočtu 1055 cm⁻¹ odpovídající valenčnímu pohybu epoxidové skupiny –C–O–C–, z čehož společně s píkem skupiny –C–O a

výsledku EDX a Ramanovy spektroskopie, lze usoudit, že použitý grafit mohl být už předem částečně zoxidovaný. Na základě výsledku měření XRD ale neměla tato oxidace vliv na velikost mezi-rovinné vzdálenosti.

U všech vzorků GO lze pozorovat čtyři hlavní píky. Pík s maximumem při vlnočtu $\sim 1620\text{ cm}^{-1}$ připadá valenčním vibracím skupiny --C=C-- , potvrzující tak přítomnost struktury grafitu i po oxidaci. Další pík má maximum při vlnočtu $\sim 1730\text{ cm}^{-1}$ a odpovídá valenčním vibracím skupiny karbonylové skupiny --C=O . Pík s maximumem při vlnočtu $\sim 1223\text{ cm}^{-1}$ náleží valenčnímu pohybu --C--O-- . Posledním nejvýraznější pík má maximum při vlnočtu $\sim 1050\text{ cm}^{-1}$ a je daný valenčním pohybem epoxidové skupiny --C--O--C-- . Spektrum GO vzorků obsahuje dále skupinu menších píků. Při vlnočtu $\sim 1410\text{ cm}^{-1}$ se nachází maximum píku patřící deformačnímu pohybu skupiny --COH . V oblasti od vlnočtu 1380 cm^{-1} po 1280 cm^{-1} lze u většiny vzorků pozorovat výrazný pík daný deformačním pohybem skupiny --OH , který je mimo možných --OH vazeb způsoben přítomností vody. V oblasti vlnočtu $800\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ se nacházejí maxima píků daných mimo rovinným pohybem skupiny --CH . Tyto píky potvrzují, že došlo k oxidaci struktury grafitu a navázání různých skupin kyslíku na uhlíkovou strukturu. Absorpční spektrum bylo normalizované k intenzitě --C=C-- skupin ($\sim 1635\text{ cm}^{-1}$), jakožto skupině vyskytující se u všech vzorků za účelem vyjádření relativního množství jednotlivých skupin. Z takto normalizovaného spektra (Obrázek 19b) lze vidět, že s oxidací dochází zejména k zvýšení množství epoxidových skupin (--C--O--C--). Jejich maximum nastává po 8 hodinách oxidace a následně při delší oxidaci dochází k jejich mírnému poklesu. U vzorku GO 12 hod. pak lze pozorovat nejvyšší intenzitu karbonylového píku (--C=O) což také může svědčit o vzniku keto/karbonylových skupin nebo k mírné destrukci grafenové struktury v důsledku uvolnění plynných produktů. Tento jev pozorovala např. Skákalová a spol již po 120 minutách oxidace jinou chemickou metodou [25]. Podobné FTIR spektrum pro GO potvrzující přítomnost nezoxidovaných částí původní struktury grafitu, a navázání kyslíku ve formě karbonylových a epoxidových skupin ve struktuře GO bylo pozorováno např. v práci Marcana a spol. [26].



Obrázek 19: a) FTIR spektrum pro grafit a GO po 4, 6, 8, 10 a 12 hod. oxidace od vlnočtu 800–3750 cm^{-1} (legenda stejná jako u grafu b). b) Normalizované FTIR spektrum pro grafit a GO po 4, 6, 8, 10 a 12 hod. oxidace od vlnočtu 800–2000 cm^{-1} .

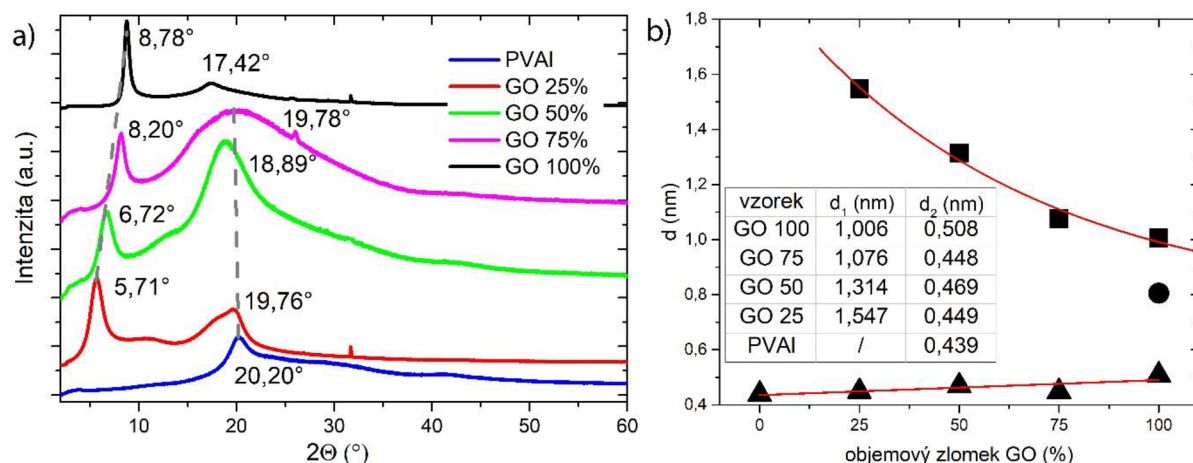
4.2 Polymer/grafenové nanokompozity

Strukturální analýza připravených nanokompozitů byla provedena za pomoci XRD a SEM.

4.2.1 Analýza krystalické struktury nanokompozitů pomocí XRD

Pro určení mezi-rovinné vzdálenosti GO v nanokompozitech s PVAI matricí byla použita rentgenová difrakce (XRD). Na Obrázek 20a se nachází XRD spektrum PVAI/GO nanokompozitů a spektrum PVAI matrice. Mezi-rovinné vzdálenosti vypočtené pomocí rovnice Braggova zákona (2) pro jednotlivé vzorky jako funkce objemového zlomku GO v polymerních nanokompozitech jsou uvedené v Obrázek 20b. Vzorky PVAI/GO nanokompozitů a čistého GO vykazují difrakční pík s maximy od $5,71^\circ$ do $8,78^\circ$. Podobné naměřená difrakční spektra s posunem maxim difrakčních píků pro PVAI/GO nanokompozity s obsahem 0, 25, 50, 75 a 100 hm. % GO lze nalézt např. v práci Putze a spol. [38]. Pomocí rovnice Braggova zákona (2) byly vypočteny mezi-rovinné vzdálenosti, které klesaly od 1,547 nm (u vzorku s 25 obj. % GO) do 1,006 nm (u vzorku s 100 obj. % GO). Mezi-rovinná vzdálenost vykazuje exponenciální závislost na objemovém zlomku GO (Obrázek 20b). Následné snížení mezi-rovinné vzdálenosti u vyšších obsazích GO by mohlo být zapříčiněno zpětným přiblížováním vrstev GO při vysychání nanokompozitu, jelikož ubývá molekul PVAI, které je efektivně oddělují. Z těchto hodnot lze také vidět, že zapojení ultrazvukového míchání během přípravy nanokompozitů podpořilo rozšíření mezi-rovinné vzdálenosti GO – do Obrázek 20b je přidán bod pro vzorek s 100 obj. % GO připraveného bez zapojení ultrazvukového míchání (vzorek pro studium oxidační kinetiky). Bohužel, i u nanokompozitů se pořád nejedná o úplnou exfoliaci grafít oxidu na samostatné grafen oxidové vrstvy. Interkalaci mohla také napomocť přítomnost PVAI molekul během přípravy nanokompozitů, ovšem přítomnost molekul vody nebo PVAI v mezi-rovinném prostoru uvnitř GO nebyla zkoumaná

XRD spektrum čisté PVAI matrice obsahovalo difrakční pík s maximem při $2\theta=20,13^\circ$, který se mírně posouvá k menším difrakčním úhlům s rostoucím obsahem GO. Podobné difrakční spektrum pro PVAI/GO nanokompozity bylo změřeno např. v práci Xu [39]. V případě čisté PVAI matrice byla mezi-rovinná vzdálenost krystalů stanovena na $d=0,437$ nm. S rostoucím objemovým zlomkem GO tato hodnota mírně roste, což indikuje možné ovlivnění morfologie PVAI krystalů. Přítomnost PVAI nebo H_2O molekul uvnitř GO částic (mezi jednotlivými vrstvami grafen oxidu oddělených mezi-rovinnou vzdáleností) nebyla v našich experimentech zkoumaná. Ovšem difuze PVAI makromolekul do vnitřního prostoru GO by mohla být složitá a časově náročná. Efekt vlivu GO již při nízkých obsazích na krystalizaci PVAI byl již pozorován v minulosti [52; 53].



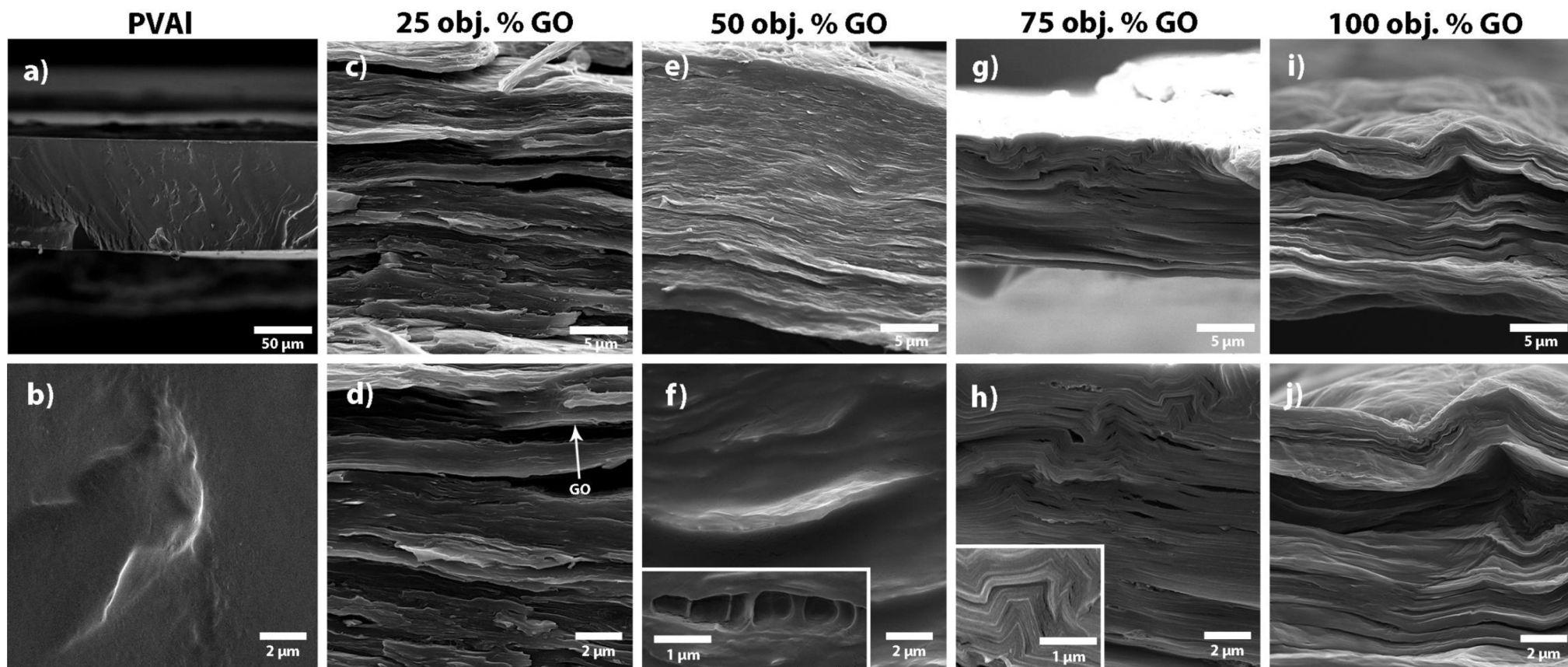
Obrázek 20: a) Normalizované XRD spektrum PVAI a PVAI/GO nanokompozitů s 25, 50, 75 a 100 obj. % GO. b) Závislost mezi-rovinné vzdálenosti uvnitř GO částic (■), mezi-rovinné vzdálenosti PVAI krystalů (▲) a mezi-rovinné vzdálenosti GO připraveného bez použití ultrazvukového dispergátoru (●) na objemovém zlomku GO v nanokompozitech.

4.2.2 Struktura připravených nanokompozitů

Na Obrázek 21a–j je snímek lomové plochy filmu čistého PVAI a PVAI/GO nanokompozitů s rostoucím obsahem GO (0–100 %). Lze vidět, že díky zlomení vzorku v tekutém dusíku došlo k vzniku křehkého lomu téměř bez výrazné plastické deformace PVAI matrice a vytvořili se tak rovné plochy vhodné k analýze struktury nanokompozitů (uspořádání, tloušťka, orientace vrstev, kvalita mezifáze a strukturní defekty).

Na Obrázek 21c–d lze vidět strukturu nanokompozitu s obsahem 25 obj. % GO. Viditelná je přítomnost PVAI, ve kterém se nachází osamocené částice GO orientované v jednom směru, které jsou více méně navzájem rovnoběžné. Jde vidět, že koncentrace GO nebyla dostatečná k vzniku kontinuální vrstevnaté struktury, což mělo za následek spíše izolované rozprostření částic GO v objemu matrice (na Obrázek 21d je příklad výskytu GO částice označen šipkou). Obrázek 21e–f zachycuje strukturu nanokompozitu s obsahem 50 obj. % GO. Podobně jako u nanokompozitu s 25 obj. % GO jsou částice spíše samostatně rozprostřeny v PVAI matrici a vytvářejí shluky o submikrometrové tloušťce. U částic je viditelné, že jsou opět orientované v jednom směru, ale nedošlo k vzniku spojitých vrstev GO prostupujících celým nanokompozitem. Na Obrázek 21f jde vidět částice GO jejíž povrch je obalen homogenní vrstvou PVAI a nedochází k viditelnému porušení mezifázového rozhraní. To by mohlo značit, že dochází k silným interakcím mezi PVAI a částicemi GO, které jsou podpořeny výskytem polárních skupin jak v řetězci PVAI (hydroxy skupiny) tak v samotném GO, který jeví přítomnost zejména epoxidových skupin. V pravém dolním rohu Obrázek 21f se nachází detail strukturního defektu, v jehož prostoru jsou viditelné vlákna PVAI přemostující trhlinu ve struktuře. Obrázek 21g–h zobrazuje strukturu nanokompozitu obsahujícího 75 obj. % GO. Na snímcích lze již patrně vidět, že GO je upořádan do kontinuálních vrstev prostupujících celým průřezem nanokompozitu. Je patrná také tloušťka jednotlivých GO struktur, která je max. 100 nm. Ty jsou navzájem odděleny vrstvami PVAI, kdy ale přítomnost PVAI uvnitř těchto vrstev nemůže být potvrzena. Na Obrázek 21i–j je dále snímek filmu připraveného pouze z GO. Jednotlivé částice GO tvoří řady lineární spojitých vrstev procházející celou délkou filmu.

Podobně, při depozici GO ze zředěného vodního roztoku na TEM síťku byla vytvořena souvislá vrstva velice tenkého filmu z GO bez jednoznačně identifikovatelných hranic mezi částicemi GO (viz. vložený obrázek v STEM módu v Obrázek 17b). Jde vidět, že u všech vzorků došlo k uspořádání GO do vrstevnaté struktury, kterou můžeme nalézt v přírodních kompozitech jako je tomu například u struktury perletě, která je znázorněná na Obrázek 7 v teoretické části práce. Ve struktuře je ovšem viditelná řada defektů v podobě trhlin, dutin a celkového zvrásnění filmu. To mohlo být způsobeno smrštěním vzorku v důsledku vnitřního pnutí během vysychání. Struktura těchto PVAI/GO filmů je srovnatelná se strukturou pozorovanou v práci Putze a spol. [38] nebo dalších práci uvedených v Tabulka 2. K úspěšné exfoliaci GO na jednotlivé vrstvy za přítomnosti polymerních řetězců by bylo potřeba provést další experimenty, např. při zvýšené síle a délce procesu míchání nebo za úpravy přípravy samotného GO. Strukturní defekty jako např. ohyby GO vrstev by mohla pomoci odstranit příprava nanokompozitů pomocí vakuové filtrace.



Obrázek 21: SEM snímky a), b) PVAI filmu; c), d) PVAI/GO nanokompozitu s 25 obj % GO; e), f) PVAI/GO nanokompozitu s 50 obj % GO s detailem na dutinu přemostěnou vlákny PVAI; g), h) PVAI/GO nanokompozitu s 75 obj % GO s detailem na vrstevnatou strukturu; i), j) filmu tvořeného 100 % GO.

5 ZÁVĚR

V této bakalářské práci byl studován vliv reakčních podmínek oxidace, a to zejména času oxidace na strukturu zoxidovaného grafitu připravovaného modifikovanou Tour–Marconovou metodou. Na základě výsledků XRD, Ramanovy spektroskopie, FTIR a EDX spektroskopie bylo potvrzeno, že ve všech zkoumaných časových intervalech (4–12 hod.) došlo k úspěšné oxidaci a interkalaci výchozího grafitu. Z měření XRD byla identifikována krystalická struktura typická pro GO a byla stanovená mezi-rovinná vzdálenost uvnitř krystalů grafit oxidu, která se po oxidaci zvětšila na hodnoty $d \sim 0,8$ nm. Přítomnost difrakčních píků potvrzuje vrstevnatou grafitickou strukturu a tedy že, nedošlo k úplné exfoliaci, ale pouze k interkalaci grafitické struktury. Tedy zkratka GO použitá pro označení vzorků v této práci označuje spíše grafit oxid. Pomocí FTIR spektroskopie byla potvrzena přítomnost kyslíkových skupin ve struktuře grafitu. Během oxidace docházelo zejména k vzniku epoxidových skupin. Pomocí EDX bylo určeno množství kyslíku navázaného do na struktury GO a zjištěno, že jeho obsah s rostoucí dobou oxidace pouze mírně narůstá. Pomocí provedených analýz bylo zjištěno, že ve vybraných časových intervalech (4–12 hod., které se často v literatuře uvádějí) se struktura grafit oxidu v daných reakčních podmínkách téměř nemění. Ze získaných dat bylo vyhodnoceno, že pro přípravu GO je dostatečná čtyř hodinová reakční doba a k posouzení kinetiky oxidace a jejího vlivu na strukturu GO (a případných nanokompozitů) jsou potřeba provést další experimenty s dobou oxidace v rozmezí 0–4 hod.

Polymerní nanokompozity byly připravené pomocí odpařovací metody z roztoku PVAI a GO s obsahem 0, 25, 50, 75 a 100 obj. % GO. Pro zvýšení míry interkalace GO byl upraven proces přípravy nanokompozitů za použití ultrazvukového míchání. Z naměřených XRD spekter bylo zjištěno, že díky upravené metodě míchání bylo dosaženo větší mezi-rovinné vzdálenosti, ale pořád se nejednalo o úplnou exfoliaci grafit oxidu. Dosažení úplné exfoliace by mohlo napomocť zvýšení síly a délky míchání směsi roztoků PVAI a GO, a nebo úprava procesu přípravy GO. Bylo taky zjištěno, že v průběhu přípravy nanokompozitů docházelo k zpětnému snižování mezi-rovinné vzdálenosti uvnitř GO struktury, nejspíše způsobené menším množstvím molekul PVAI, které od sebe jednotlivé vrstvy GO efektivně dělily. Na základě snímků z elektronové mikroskopie bylo zjištěno, že u všech vzorků bylo dosaženo orientované vrstevnaté struktury nanokompozitů. Ty se lišily v distribuci jednotlivých vrstev GO, kdy nejlepšího výsledku blížícího k podobě struktury perleti bylo dosaženo u nanokompozitu s obsahem 75 obj. % GO.

Další výzkum by mohl být směřován k optimalizaci oxidačního a exfoliačního procesu, k přípravě tohoto typu nanokompozitů pomocí vakuové filtrace, přípravě nanokompozitů vhodných pro mechanické testy a následnému podrobnému studiu vlivu strukturních parametrů a mezifázových interakcí na mechanické vlastnosti těchto materiálů.

6 SEZNAM LITERATURY

- [1] RANDVIIR, Edward, Dale BROWNSON a Craig BANKS. A decade of graphene research: production, applications and outlook. *Materials Today*. 2014, **17**(9), 426-432. DOI: 10.1016/j.mattod.2014.06.001. ISSN 13697021. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1369702114002144>
- [2] GEIM, A. K. a K. S. NOVOSELOV. The rise of graphene. *Nature Materials*. 2007, **6**(3), 183-191. DOI: 10.1038/nmat1849. ISSN 1476-1122. Dostupné také z: <http://www.nature.com/articles/nmat1849>
- [3] ARORA, N.D., J.R. HAUSER a D.J. ROULSTON. Electron and hole mobilities in silicon as a function of concentration and temperature. *IEEE Transactions on Electron Devices*. 1982, **29**(2), 292-295. DOI: 10.1109/T-ED.1982.20698. ISSN 0018-9383. Dostupné také z: <http://ieeexplore.ieee.org/document/1482195/>
- [4] ZHONG, Yujia, Zhen ZHEN a Hongwei ZHU. Graphene: Fundamental research and potential applications. *FlatChem* [online]. 2017, **4**, 20-32 [cit. 2018-12-28]. DOI: 10.1016/j.flatc.2017.06.008. ISSN 24522627. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2452262717300508>
- [5] GRAEBNER, John E. Thermal Conductivity of Diamond. *Diamond: Electronic Properties and Applications*. Boston, MA: Springer US, 1995, , 285-318. DOI: 10.1007/978-1-4615-2257-7_7. ISBN 978-0-7923-9524-9. Dostupné také z: http://link.springer.com/10.1007/978-1-4615-2257-7_7
- [6] NOVOSELOV, K., V. FAL'KO, L. COLOMBO, P. GELLERT, M. SCHWAB a K. KIM. A roadmap for graphene. *Nature*. 2012, **490**(7419), 192-200. DOI: 10.1038/nature11458. ISSN 0028-0836. Dostupné také z: <http://www.nature.com/articles/nature11458>
- [7] BONACCORSO, Francesco, Antonio LOMBARDO, Tawfique HASAN, Zhipei SUN, Luigi COLOMBO a Andrea FERRARI. Production and processing of graphene and 2d crystals. *Materials Today*. 2012, **15**(12), 564-589. DOI: 10.1016/S1369-7021(13)70014-2. ISSN 13697021. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1369702113700142>
- [8] KOBAYASHI, Toshiyuki, Masashi BANDO, Nozomi KIMURA et al. Production of a 100-m-long high-quality graphene transparent conductive film by roll-to-roll chemical vapor deposition and transfer process. *Applied Physics Letters*. 2013, **102**(2). DOI: 10.1063/1.4776707. ISSN 0003-6951. Dostupné také z: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4776707>
- [9] SHEN, Pin-Chun, Yuxuan LIN, Haozhe WANG, Ji-Hoon PARK, Wei LEONG, Ang-Yu LU, Tomas PALACIOS a Jing KONG. CVD Technology for 2-D Materials. *IEEE Transactions on Electron Devices*. 2018, **65**(10), 4040-4052. DOI: 10.1109/TED.2018.2866390. ISSN 0018-9383. Dostupné také z: <https://ieeexplore.ieee.org/document/8452147/>

- [10] SALVATIERRA, Rodrigo V., Victor H.R. SOUZA, Carolina F. MATOS, Marcela M. OLIVEIRA a Aldo J.G. ZARBIN. Graphene chemically synthesized from benzene at liquid–liquid interfaces. *Carbon* [online]. 2015, **93**, 924-932 [cit. 2019-01-29]. DOI: 10.1016/j.carbon.2015.06.016. ISSN 00086223. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S000862231500531X>
- [11] SALVATIERRA, Rodrigo V., Carlos E. CAVA, Lucimara S. ROMAN, Marcela M. OLIVEIRA a Aldo J. G. ZARBIN. The total chemical synthesis of polymer/graphene nanocomposite films. *Chemical Communications*. 2016, **52**(8), 1629-1632. DOI: 10.1039/C5CC08349D. ISSN 1359-7345. Dostupné také z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5CC08349D>
- [12] NOVOSELOV, K. S. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*. 2004, **306**(5696), 666-669. DOI: 10.1126/science.1102896. ISSN 0036-8075. Dostupné také z: <http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.1102896>
- [13] NOVOSELOV, K. S. Nobel Lecture: Graphene. *Reviews of Modern Physics* [online]. 2011, **83**(3), 837-849 [cit. 2019-01-14]. DOI: 10.1103/RevModPhys.83.837. ISSN 0034-6861. Dostupné z: <https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.83.837>
- [14] NIU, Liyong, Jonathan N. COLEMAN, Hua ZHANG, Hyeonsuk SHIN, Manish CHHOWALLA a Zijian ZHENG. Production of Two-Dimensional Nanomaterials via Liquid-Based Direct Exfoliation. *Small*. 2016, **12**(3), 272-293. DOI: 10.1002/sml.201502207. ISSN 16136810. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/sml.201502207>
- [15] XIII. On the atomic weight of graphite. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*. 1859, **149**, 249-259. DOI: 10.1098/rstl.1859.0013. ISSN 0261-0523. Dostupné také z: <http://www.royalsocietypublishing.org/doi/10.1098/rstl.1859.0013>
- [16] KHAN, Zaheen U, Ayesha KAUSAR, Hidayat ULLAH, Amin BADSHAH a Wasid U KHAN. *A review of graphene oxide, graphene buckypaper, and polymer/graphene composites: Properties and fabrication techniques*. 2016, **32**(4), 336-379. DOI: 10.1177/8756087915614612. ISSN 8756-0879. Dostupné také z: <http://journals.sagepub.com/doi/10.1177/8756087915614612>
- [17] SZABÓ, Tamás, Ottó BERKESI, Péter FORGÓ, Katalin JOSEPOVITS, Yiannis SANAKIS, Dimitris PETRIDIS a Imre DÉKÁNY. Evolution of Surface Functional Groups in a Series of Progressively Oxidized Graphite Oxides. *Chemistry of Materials*. 2006, **18**(11), 2740-2749. DOI: 10.1021/cm060258+. ISSN 0897-4756.
- [18] DREYER, Daniel a Christopher BIELAWSKI. Carbocatalysis: Heterogeneous carbons finding utility in synthetic chemistry. *Chemical Science*. 2011, **2**(7). DOI: 10.1039/c1sc00035g. ISSN 2041-6520. Dostupné také z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c1sc00035g>
- [19] OPOKU, Francis, Krishna Kuben GOVENDER, Cornelia Gertina Catharina Elizabet VAN SITTERT a Penny Poomani GOVENDER. Recent Progress in the Development of Semiconductor-Based Photocatalyst Materials for Applications in Photocatalytic Water Splitting and Degradation of Pollutants. *Advanced Sustainable Systems* [online].

- 2017, **1**(7) [cit. 2019-03-10]. DOI: 10.1002/adsu.201700006. ISSN 23667486. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/adsu.201700006>
- [20] PAPAGEORGIOU, Dimitrios, Ian KINLOCH a Robert YOUNG. Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites. *Progress in Materials Science* [online]. 2017, **90**, 75-127 [cit. 2018-12-28]. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2017.07.004. ISSN 00796425. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079642517300968>
- [21] LIU, Lizhao, Junfeng ZHANG, Jijun ZHAO a Feng LIU. Mechanical properties of graphene oxides. *Nanoscale*. 2012, **4**(19). DOI: 10.1039/c2nr31164j. ISSN 2040-3364. Dostupné také z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c2nr31164j>
- [22] POTTS, Jeffrey R., Daniel R. DREYER, Christopher W. BIELAWSKI a Rodney S. RUOFF. Graphene-based polymer nanocomposites. *Polymer* [online]. 2011, **52**(1), 5-25 [cit. 2018-12-30]. DOI: 10.1016/j.polymer.2010.11.042. ISSN 00323861. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386110010372>
- [23] JANKOVSKÝ, Ondřej, Petr MARVAN, Michal NOVÁČEK, Jan LUXA, Vlastimil MAZÁNEK, Kateřina KLÍMOVÁ, David SEDMIDUBSKÝ a Zdeněk SOFER. Synthesis procedure and type of graphite oxide strongly influence resulting graphene properties. *Applied Materials Today*. 2016, **4**, 45-53. DOI: 10.1016/j.apmt.2016.06.001. ISSN 23529407. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2352940716300221>
- [24] HUMMERS, William S. a Richard E. OFFEMAN. Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society*. 1958, **80**(6), 1339-1339. DOI: 10.1021/ja01539a017. ISSN 0002-7863. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja01539a017>
- [25] SKÁKALOVÁ, Viera, Peter KOTRUSZ, Matej JERGEL et al. Chemical Oxidation of Graphite: Evolution of the Structure and Properties. *The Journal of Physical Chemistry C* [online]. 2017, **122**(1), 929-935 [cit. 2018-12-30]. DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b10912. ISSN 1932-7447. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcc.7b10912>
- [26] MARCANO, Daniela C., Dmitry V. KOSYNKIN, Jacob M. BERLIN et al. Improved Synthesis of Graphene Oxide. *ACS Nano*. 2010, **4**(8), 4806-4814. DOI: 10.1021/nn1006368. ISSN 1936-0851. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/nn1006368>
- [27] FATHY, Marwa, Aya GOMAA, Fatma A. TAHER, Magda M. EL-FASS a Abd El-Hady B. KASHYOUT. Optimizing the preparation parameters of GO and rGO for large-scale production. *Journal of Materials Science*. 2016, **51**(12), 5664-5675. DOI: 10.1007/s10853-016-9869-8. ISSN 0022-2461. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s10853-016-9869-8>
- [28] YU, Huitao, Bangwen ZHANG, Chaoke BULIN, Ruihong LI a Ruiguang XING. High-efficient Synthesis of Graphene Oxide Based on Improved Hummers Method. *Scientific Reports*. 2016, **6**(1). DOI: 10.1038/srep36143. ISSN 2045-2322. Dostupné také z: <http://www.nature.com/articles/srep36143>

- [29] KOVTYUKHOVA, Nina I., Patricia J. OLLIVIER, Benjamin R. MARTIN, Thomas E. MALLOUK, Sergey A. CHIZHIK, Eugenia V. BUZANEVA a Alexandr D. GORCHINSKIY. Layer-by-Layer Assembly of Ultrathin Composite Films from Micron-Sized Graphite Oxide Sheets and Polycations. *Chemistry of Materials*. 1999, **11**(3), 771-778. DOI: 10.1021/cm981085u. ISSN 0897-4756. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm981085u>
- [30] CHEN, Xianjue, Wei LI, Da LUO et al. Controlling the Thickness of Thermally Expanded Films of Graphene Oxide. *ACS Nano* [online]. 2017, **11**(1), 665-674 [cit. 2018-12-30]. DOI: 10.1021/acsnano.6b06954. ISSN 1936-0851. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsnano.6b06954>
- [31] KAW, Autar K. *Mechanics of composite materials*. 2nd ed. Boca Raton, FL, 2006. Mechanical engineering series (Boca Raton, Fla.), v. 29. ISBN 08-493-1343-0.
- [32] WANG, Fei, Haoyu WANG a Jian MAO. Aligned-graphene composites: a review. *Journal of Materials Science* [online]. 2019, **54**(1), 36-61 [cit. 2019-01-14]. DOI: 10.1007/s10853-018-2849-4. ISSN 0022-2461. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s10853-018-2849-4>
- [33] LING, Shengjie, Kai JIN, Zhao QIN et al. Combining In Silico Design and Biomimetic Assembly: A New Approach for Developing High-Performance Dynamic Responsive Bio-Nanomaterials. *Advanced Materials* [online]. 2018, **30**(43) [cit. 2019-02-07]. DOI: 10.1002/adma.201802306. ISSN 09359648. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/adma.201802306>
- [34] WEGST, Ulrike G. K., Hao BAI, Eduardo SAIZ, Antoni P. TOMSIA a Robert O. RITCHIE. Bioinspired structural materials. *Nature Materials*. 2015, **14**(1), 23-36. DOI: 10.1038/nmat4089. ISSN 1476-1122. Dostupné také z: <http://www.nature.com/articles/nmat4089>
- [35] SHAO, Chen a Sinan KETEN. Stiffness Enhancement in Nacre-Inspired Nanocomposites due to Nanoconfinement. *Scientific Reports* [online]. 2015, **5**(1) [cit. 2019-02-07]. DOI: 10.1038/srep16452. ISSN 2045-2322. Dostupné z: <http://www.nature.com/articles/srep16452>
- [36] MEYERS, Marc A., Po-Yu CHEN, Maria I. LOPEZ, Yasuaki SEKI a Albert Y.M. LIN. Biological materials: A materials science approach. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* [online]. 2011, **4**(5), 626-657 [cit. 2019-03-31]. DOI: 10.1016/j.jmbbm.2010.08.005. ISSN 17516161. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1751616110001128>
- [37] KAKISAWA, Hideki a Taro SUMITOMO. The toughening mechanism of nacre and structural materials inspired by nacre. *Science and Technology of Advanced Materials*. 2016, **12**(6). DOI: 10.1088/1468-6996/12/6/064710. ISSN 1468-6996. Dostupné také z: <http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1088/1468-6996/12/6/064710>
- [38] PUTZ, Karl W., Owen C. COMPTON, Marc J. PALMERI, SonBinh T. NGUYEN a L. Catherine BRINSON. High-Nanofiller-Content Graphene Oxide-Polymer Nanocomposites via Vacuum-Assisted Self-Assembly. *Advanced Functional Materials*

- [online]. 2010, **20**(19), 3322-3329 [cit. 2019-01-14]. DOI: 10.1002/adfm.201000723. ISSN 1616301X. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/adfm.201000723>
- [39] XU, Yuxi, Wenjing HONG, Hua BAI, Chun LI a Gaoquan SHI. Strong and ductile poly(vinyl alcohol)/graphene oxide composite films with a layered structure. *Carbon* [online]. 2009, **47**(15), 3538-3543 [cit. 2019-02-11]. DOI: 10.1016/j.carbon.2009.08.022. ISSN 00086223. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622309005296>
- [40] MO, Shenbin, Li PENG, Chunqiu YUAN et al. Enhanced properties of poly(vinyl alcohol) composite films with functionalized graphene. *RSC Advances* [online]. 2015, **5**(118), 97738-97745 [cit. 2019-02-18]. DOI: 10.1039/C5RA15984A. ISSN 2046-2069. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5RA15984A>
- [41] TAN, Zhibing, Miao ZHANG, Chun LI, Shiyong YU a Gaoquan SHI. A General Route to Robust Nacre-Like Graphene Oxide Films. *ACS Applied Materials & Interfaces* [online]. 2015, **7**(27), 15010-15016 [cit. 2019-01-14]. DOI: 10.1021/acsami.5b04093. ISSN 1944-8244. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsami.5b04093>
- [42] MOHAN, Velram Balaji, Kin-tak LAU, David HUI a Debes BHATTACHARYYA. Graphene-based materials and their composites: A review on production, applications and product limitations. *Composites Part B: Engineering* [online]. 2018, **142**, 200-220 [cit. 2019-01-14]. DOI: 10.1016/j.compositesb.2018.01.013. ISSN 13598368. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359836817344426>
- [43] ZHANG, Zhixing, Jingyi QU, Yiyu FENG a Wei FENG. Assembly of graphene-aligned polymer composites for thermal conductive applications. *Composites Communications* [online]. 2018, **9**, 33-41 [cit. 2019-01-14]. DOI: 10.1016/j.coco.2018.04.009. ISSN 24522139. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2452213918300548>
- [44] CHEN, Haiqun, Marc B. MÜLLER, Kerry J. GILMORE, Gordon G. WALLACE a Dan LI. Mechanically Strong, Electrically Conductive, and Biocompatible Graphene Paper. *Advanced Materials* [online]. 2008, **20**(18), 3557-3561 [cit. 2019-03-14]. DOI: 10.1002/adma.200800757. ISSN 09359648. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/adma.200800757>
- [45] WU, Shuying, Raj LADANI, Jin ZHANG, Ehsan BAFEKRPOUR, Kamran GHORBANI, Adrian MOURITZ, Anthony KINLOCH a Chun WANG. Aligning multilayer graphene flakes with an external electric field to improve multifunctional properties of epoxy nanocomposites. *Carbon* [online]. 2015, **94**, 607-618 [cit. 2019-01-15]. DOI: 10.1016/j.carbon.2015.07.026. ISSN 00086223. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622315300488>
- [46] CHENG-AN, Tao, Zhang HAO, Wang FANG, Zhu HUI, Zou XIAORONG a Wang JIANFANG. Mechanical Properties of Graphene Oxide/Polyvinyl Alcohol Composite Film. *Polymers and Polymer Composites* [online]. 2018, **25**(1), 11-16 [cit. 2019-02-11]. DOI: 10.1177/096739111702500102. ISSN 0967-3911. Dostupné z: <http://journals.sagepub.com/doi/10.1177/096739111702500102>

- [47] JOHRA, Fatima Tuz, Jee-Wook LEE a Woo-Gwang JUNG. Facile and safe graphene preparation on solution based platform. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* [online]. 2014, **20**(5), 2883-2887 [cit. 2019-05-05]. DOI: 10.1016/j.jiec.2013.11.022. ISSN 1226086X. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1226086X13005777>
- [48] STOBINSKI, L., B. LESIAK, A. MALOLEPSZY, M. MAZURKIEWICZ, B. MIERZWA, J. ZEMEK, P. JIRICEK a I. BIELOSHAPKA. Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* [online]. 2014, **195**, 145-154 [cit. 2019-05-15]. DOI: 10.1016/j.elspec.2014.07.003. ISSN 03682048. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0368204814001510>
- [49] FERRARI, Andrea C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Communications* [online]. 2007, **143**(1-2), 47-57 [cit. 2019-05-15]. DOI: 10.1016/j.ssc.2007.03.052. ISSN 00381098. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0038109807002967>
- [50] FERRARI, Andrea C. a Denis M. BASKO. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nature Nanotechnology*. 2013, **8**(4), 235-246. DOI: 10.1038/nnano.2013.46. ISSN 1748-3387. Dostupné také z: <http://www.nature.com/articles/nnano.2013.46>
- [51] WU, Jiang-Bin, Miao-Ling LIN, Xin CONG, He-Nan LIU a Ping-Heng TAN. Raman spectroscopy of graphene-based materials and its applications in related devices. *Chemical Society Reviews* [online]. 2018, **47**(5), 1822-1873 [cit. 2019-01-11]. DOI: 10.1039/C6CS00915H. ISSN 0306-0012. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C6CS00915H>
- [52] LEE, Seungae, Jin-Yong HONG a Jyongsik JANG. The effect of graphene nanofiller on the crystallization behavior and mechanical properties of poly(vinyl alcohol). *Polymer International* [online]. 2013, **62**(6), 901-908 [cit. 2019-05-16]. DOI: 10.1002/pi.4370. ISSN 09598103. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pi.4370>
- [53] PRASAD, K. E., B. DAS, U. MAITRA, U. RAMAMURTY a C. N. R. RAO. Extraordinary synergy in the mechanical properties of polymer matrix composites reinforced with 2 nanocarbons. *Proceedings of the National Academy of Sciences* [online]. 2009, **106**(32), 13186-13189 [cit. 2019-05-16]. DOI: 10.1073/pnas.0905844106. ISSN 0027-8424. Dostupné z: <http://www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.0905844106>

7 SEZNAM ZKRATEK

GO – grafen oxid/grafit oxid

PVAI – polyvinylalkohol

AFM – mikroskop atomárních sil

CVD – chemická depozice z plynné fáze

PAU – polycyklické aromatické uhlovodíky

TEGO – termicky expandovaný grafen oxid

TEM – transmisní elektronová mikroskopie

PVP – polyvinylpyrrolidin

CMC – karboxymethylcelulóza

XRD – rentgenová difrakce

FTIR – infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací

SEM – skenovací elektronová mikroskopie

EDX – rentgenová fluorescenční spektroskopie