

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Syntéza a charakterizace grafen oxidu

Vít Veverka

Bakalářská práce

2017

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Vít Veverka**
Osobní číslo: **C14150**
Studijní program: **B2802 Chemie a technická chemie**
Studijní obor: **Chemie a technická chemie**
Název tématu: **Syntéza a charakterizace grafen oxidu**
Zadávací katedra: **Katedra obecné a anorganické chemie**

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

- 1) Zpracujte literární rešerši zaměřenou na přípravu, charakterizaci, vlastnosti a možnosti použití grafenu a grafen oxidu.
- 2) Připravte grafen oxid v dostatečném množství a čistotě.
- 3) Charakterizujte ho pomocí dostupných analytických a spektroskopických metod.
- 4) Prověřte stabilitu disperze grafen oxidu v různých rozpouštědlech.
- 5) Získaná experimentální data vyhodnoťte a zpracujte.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Dle literární rešerše vyplývající ze zadaného tématu.

Vedoucí bakalářské práce:

prof. Ing. Jaromír Vinklárek, Dr.

Katedra obecné a anorganické chemie

Konzultant bakalářské práce:

Ing. Jan Honzíček, Ph.D.

Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek

Datum zadání bakalářské práce:

28. února 2017

Termín odevzdání bakalářské práce:

7. července 2017



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



prof. Ing. Zdeněk Černošek, CSc.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 8. února 2017

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně.

V Kutné Hoře dne 19. 06. 2017

Vít Veverka

Poděkování

Chtěl bych poděkovat vedoucímu mé bakalářské práce prof. Ing. Jaromíru Vinklárkovi, Dr., za odborné vedení a cenné rady při zpracovávání této práce. Také bych chtěl poděkovat Ing. Ondřeji Mrózkovi, Ing. Jiřímu Schejbalovi a Ing. Petře Ecorchard, Ph.D., za odborné připomínky a rady. V neposlední řadě bych chtěl poděkovat mé rodině za jejich podporu v průběhu mého studia.

Tato práce vznikla za podpory poskytnuté v rámci programu výzkumné infrastruktury NanoEnviCz, podpořeného MŠMT (projekt č. LM2015073).

ANOTACE

Tato práce se věnuje grafenu a grafen oxidu. V teoretické části je vysvětlena struktura, vlastnosti, metody přípravy a možnosti využití grafenu a grafen oxidu. Experimentální část se zabývá přípravou a charakterizací grafenu a grafen oxidu a stabilitou disperzí grafen oxidu v organických rozpouštědlech.

KLÍČOVÁ SLOVA

grafen, grafen oxid, base-washed grafen oxid, FTIR, stabilita disperzí

TITLE

Synthesis and characterisation of graphene oxide

ANNOTATION

This work deals with graphene and graphene oxide. Structure, properties, preparation methods and potential applications of graphene and graphene oxide are described in theoretical part. Experimental part is focused on preparation and characterisation of graphene and graphene oxide and stability of graphene oxide dispersion in organic solvents.

KEYWORDS

graphene, graphene oxide, base-washed graphene oxide, FTIR, stability of dispersions

OBSAH

1	UHLÍK A JEHO MODIFIKACE	13
2	GRAFEN	14
2.1	Struktura a vlastnosti grafenu.....	14
2.2	Charakterizace grafenu.....	15
2.3	Příprava grafenu	17
2.3.1	Mechanická exfoliace	17
2.3.2	Interkalace a následná exfoliace	17
2.3.3	Oxidace grafitu na GO a následná exfoliace	17
2.3.4	Epitaxe a chemická depozice z plynné fáze.....	18
2.3.5	Obloukový výboj	18
3	GRAFEN OXID	19
3.1	Struktura a vlastnosti GO	19
3.2	Oxidační zbytky a base-washed GO	20
3.3	Charakterizace GO	21
3.3.1	Infračervená spektroskopie (FTIR).....	21
3.3.2	Rentgenová difrakční spektroskopie (XRD).....	23
3.3.3	Mikroskopie atomárních sil (AFM).....	23
3.3.4	Transmisní elektronová mikroskopie (TEM)	24
3.4	Příprava GO	25
3.4.1	Brodiova a Staudenmaierova metoda	25
3.4.2	Hummersova–Offemanova metoda	25
3.4.3	Tourova metoda	25
3.4.4	Porovnání metod	25
3.5	Funkční deriváty GO	26
3.6	Stabilita disperze GO	27

4	Možnosti využití grafenu a GO	28
4.1	Fotovoltaické články	28
4.2	Uchovávání energie.....	29
4.3	Biosenzory.....	30
5	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	31
5.1	Použité chemikálie	31
5.2	Použitá přístrojová technika a pomůcky	32
5.3	Příprava grafenu a GO	33
5.4	Příprava BW-GO.....	33
5.5	Charakterizace GO	34
5.5.1	Infračervená spektroskopie	34
5.5.2	Rentgenová difrakční spektroskopie.....	35
5.5.3	Mikroskopie atomárních sil	36
5.5.4	Transmisní elektronová mikroskopie.....	38
5.6	Charakterizace BW-GO	39
5.6.1	Infračervená spektroskopie	39
5.7	Stabilita disperzí v organických rozpouštědlech s použitím vodné disperze GO, BW-GO a NH ₂ -GO	40
5.7.1	Stabilita GO v organických rozpouštědlech	40
5.7.2	Stabilita BW-GO v organických rozpouštědlech.....	42
5.7.3	Stabilita NH ₂ -GO v organických rozpouštědlech.....	43
5.8	Stabilita disperzí převedením BW-GO z vodné disperze do organického rozpouštědla centrifugací.....	44
6	ZÁVĚR.....	46
7	POUŽITÁ LITERATURA.....	47

SEZNAM ILUSTRACÍ

Obrázek 1 – Fulleren C60 [3]	13
Obrázek 2 – Jednotěnné nanotrubičky [4].....	13
Obrázek 3 – Grafen [5]	13
Obrázek 4 – Snímek grafenu s jednou až čtyřmi vrstvami získaný opt. mikroskopem [16]....	15
Obrázek 5 – Snímek grafenu získaný pomocí AFM [18].....	15
Obrázek 6 – Ramanova spektra grafenu s různým počtem vrstev [19 s. 2]	16
Obrázek 7 – Szabóův–Dékányův model GO [36]	19
Obrázek 8 – Lerfův–Klinowského model GO [38]	20
Obrázek 9 – Oxidační zbytky na GO [40]	21
Obrázek 10 – Spektra FTIR vzorku GO [41 s. 95].....	22
Obrázek 11 – Spektra FTIR pro obyčejný GO (H ₂ O-GO) a GO, ve kterém D ₂ O nahradil adsorbovanou H ₂ O (D ₂ O-GO) [41 s. 95, 48].....	22
Obrázek 12 – Porovnání difraktogramů grafitu (označen G) a GO [53].....	23
Obrázek 13 – Snímek AFM jednotlivých lístků GO [25].....	23
Obrázek 14 – Snímek TEM vzorku GO [55].....	24
Obrázek 15 – Snímek TEM nanokompozitu GO s nanočásticemi palladia [56].....	24
Obrázek 16 – Snímek TEM nanokompozitu GO s nanočásticemi zlata [57].....	24
Obrázek 17 – Funkcionalizace karboxylové skupiny	26
Obrázek 18 – Otevření epoxidového kruhu sodnou solí dinitrilu kyseliny malonové	26
Obrázek 19 – Příprava NH ₂ -GO reakcí GO s amoniakem	27
Obrázek 20 – Grätzelův článek [74]	28
Obrázek 21 – Schéma Li-Ion baterie [76]	29
Obrázek 22 – Spektra FTIR vzorku GO	34
Obrázek 23 – Difraktogram vzorku GO	35
Obrázek 24 – Snímek AFM lístku GO a výškový profil (měřítko 6 μm).....	36
Obrázek 25 – Snímek AFM lístku GO a výškový profil (měřítko 6 μm).....	37
Obrázek 26 – Vlevo: snímek GO získaný pomocí TEM, vpravo: zvětšený výřez tohoto snímku	38
Obrázek 27 – Spektra FTIR vzorku BW-GO	39
Obrázek 28 – Disperze GO v rozpouštědlech nemísitelných s vodou ihned po jejich přidání.	40
Obrázek 29 – Disperze GO v acetonitrilu ihned po přidání rozpouštědla	40

Obrázek 30 – Disperze GO v rozpouštědlech mísitelných s vodou (kromě acetonitrilu) ihned po přidání dalších 12 ml rozpouštědla	41
Obrázek 31 – Disperze GO v rozpouštědlech mísitelných s vodou (kromě acetonitrilu) po týdnu	41
Obrázek 32 – Disperze BW-GO v rozpouštědlech nemísitelných s vodou ihned po jejich přidání	42
Obrázek 33 – Disperze BW-GO v rozpouštědlech mísitelných s vodou ihned po jejich přidání	42
Obrázek 34 – Disperze BW-GO v rozpouštědlech mísitelných s vodou po 24 hodinách	42
Obrázek 35 – Disperze BW-GO po přidání dalších 8 ml po 7 dnech.....	43
Obrázek 36 – Disperze NH ₂ -GO v rozpouštědlech nemísitelných s vodou ihned po jejich přidání	43
Obrázek 37 – Disperze NH ₂ -GO v rozpouštědlech mísitelných s vodou ihned po jejich přidání	44
Obrázek 38 – Disperze NH ₂ -GO v rozpouštědlech mísitelných s vodou po 24 hodinách	44
Obrázek 39 – Disperze BW-GO v THF po 2 týdnech.....	45
Obrázek 40 – Disperze BW-GO po 2 týdnech, zleva: methanol, propan-2-ol a acetonitril	45

SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK

AFM	mikroskopie atomárních sil
BW-GO	grafen oxid promytý NaOH
CNSs	uhlíkové nanostruktury
CRGO	chemicky redukovaný grafen oxid
CVD	chemická depozice z plynné fáze
DMF	dimethylformamid
DMSO	dimethylsulfoxid
ERGO	elektrochemicky redukovaný grafen oxid
FTIR	infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
GO	grafen oxid
MWCNTs	vícestěnné uhlíkové nanotrubičky
NH ₂ -GO	amino grafen oxid
NMP	methylpyrrolidon
P3HT	poly(3-hexylthiofen-2,5-diyl)
PECVD	chemická depozice z plynné fáze podporovaná plazmatem
RGO	redukovaný grafen oxid
SEM	rastrovací elektronová mikroskopie
STM	řádkovací tunelová mikroskopie
SWCNTs	jednostěnné uhlíkové nanotrubičky
TEM	transmisní elektronová mikroskopie
THF	tetrahydrofuran
TRGO	tepelně redukovaný grafen oxid
XRD	rentgenová difrakční spektroskopie

ÚVOD

Vzhledem k exponenciálnímu vývoji téměř ve všech odvětvích průmyslu se ukazuje potřeba využití nových materiálů, protože dosavadní materiály se v brzké době mohou stát nedostatečnými. V energetickém průmyslu se hledají materiály, které by umožnily efektivnější skladování energie nebo které by zlepšily či zlevnily přeměnu sluneční energie. V medicínském průmyslu se zase hledají biokompatibilní materiály, jež by zvýšily citlivost biosenzorů. Takovým materiálem by mohl být grafen nebo grafen oxid.

Teoretická část bakalářské práce se zabývá grafenem a grafen oxidem z hlediska jejich vlastností, metod přípravy a charakterizace a možností využití v praxi. Grafen je vzhledem ke svému nedávnému objevu (2004) stále novým, a tedy nedostatečně prozkoumaným materiálem, proto je stále předmětem základního výzkumu. Totéž se dá říci i o grafen oxidu, jeho aktivní výzkum je také záležitostí posledních 10 let.

Experimentální část se zaměřuje na přípravu grafenu, grafen oxidu a base-washed grafen oxidu. Připravený grafen oxid a base-washed grafen oxid byly charakterizovány několika analytickými metodami. Dále byla zkoumána stabilita disperzí grafen oxidu, base-washed grafen oxidu a amino grafen oxidu v organických rozpouštědlech.

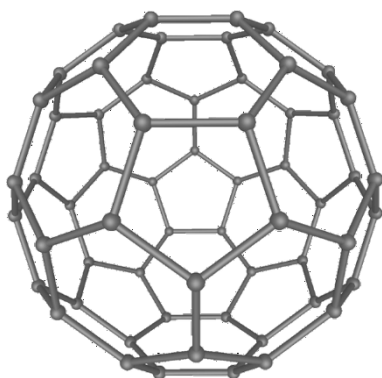
1 UHLÍK A JEHO MODIFIKACE

Uhlík je chemický prvek se šesti elektrony v elektronovém obalu, který se v přírodě nachází ve dvou alotropických modifikacích: grafitu a diamantu. Uhlík může tvořit dvě až čtyři vazby a řetězit se, čehož využívají všechny živé systémy, kde je uhlík základním stavebním prvkem a tvoří nespočet organických sloučenin.

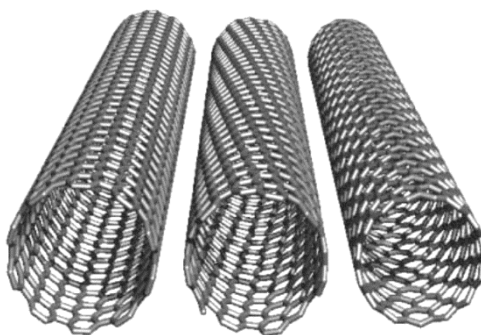
V posledních letech byly objeveny další modifikace uhlíku: kulové fullereny, „jednorozměrné“ nanotrubičky a nakonec „dvourozměrný“ grafen. Všechny tyto modifikace se také označují jako uhlíkové nanostruktury, anglicky carbon nanostructures (CNSs). Modifikace se od sebe liší svými vlastnostmi, jež vyplývají z jejich atomového uspořádání a pro tyto vlastnosti se staly centrem zájmu z hlediska možného využití v oblasti materiálového inženýrství, biosenzorů, medicíny či uchovávání energie.

V roce 1985 byl poprvé pozorován fullerén C_{60} , tedy struktura 60 atomů uhlíků pospojovaných do podoby koule, viz obrázek 1. Později byly objeveny fullereny C_{76} , C_{78} nebo C_{84} . Fullereny jsou na rozdíl od diamantu nebo grafitu rozpustné v nepolárních rozpouštědlech, jako jsou benzen nebo toluen.

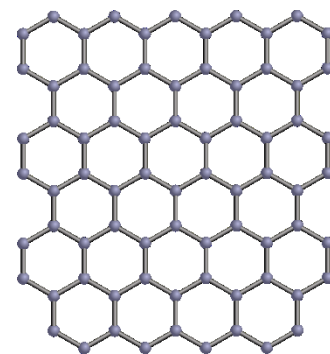
V roce 1991 byly objeveny vícestěnné nanotrubičky (MWCNTs – multi-wall carbon nanotubes) a později jedностěnné nanotrubičky (SWCNTs – single-wall carbon nanotubes), viz obrázek 2. Fullereny a nanotrubičky mají průměr cca 1 nm, nanotrubičky jsou na rozdíl od kulových fullerenů v jednom rozměru až 1 μm dlouhé [1 s. 5–9]. Jednou z nedávno objevených modifikací je také grafen (viz obrázek 3) [2].



Obrázek 1 – Fulleren C_{60} [3]



Obrázek 2 – Jednostěnné nanotrubičky [4]



Obrázek 3 – Grafen [5]

2 GRAFEN

Grafen je dvourozměrná forma uhlíku, která se v poslední dekádě stala předmětem výzkumu mnoha výzkumných pracovišť pro své výjimečné vlastnosti, které vyplývají z jeho dvourozměrné struktury. Poprvé byl izolován v roce 2004 Andreem Geimem a Konstantinem Novoselovem, kteří za jeho objev obdrželi v roce 2010 Nobelovu cenu za fyziku. [2, 6]

2.1 Struktura a vlastnosti grafenu

Atomy uhlíku v grafenu tvoří dvourozměrnou rovinnou mřížku, která má podobu šestiúhelníkové sítě. Každý atom tvoří pomocí svých tří valenčních elektronů kovalentní σ -vazbu s dalšími třemi atomy, tyto atomy jsou tedy sp^2 -hybridizované. Poslední, čtvrtý valenční elektron tvoří oblak π -elektronů [7 s. 155]. Podobně jako v diamantu mají kovalentní vazby vliv na vysokou pevnost grafenu, Youngův modul je roven přibližně 1,0 TPa [8]. Youngův modul je konstanta úměrnosti mezi vynaloženým napětím a prodloužením materiálu, ocel má pro srovnání asi 200 MPa [9].

Oblak π -elektronů je příčinou vysoké tepelné vodivosti, která dosahuje až $5\,000\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ [10]. Elektrony v grafenu mají také vysokou pohyblivost, až $200\,000\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ při teplotě blízko absolutní nuly, vysokou pohyblivost ($15\,000\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) si zachovávají i při pokojové teplotě [11, 12].

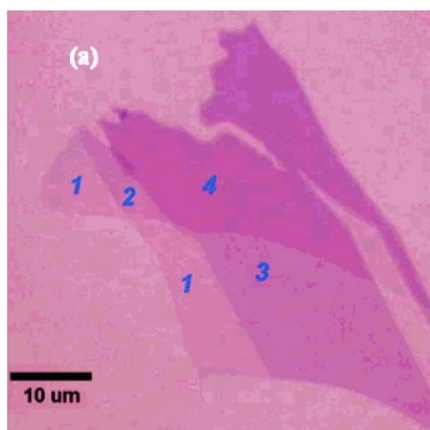
Kvůli své dvourozměrné struktuře má tento materiál velký specifický povrch (plochu povrchu vztaženou na jednotku hmotnosti), teoreticky tato hodnota činí $2\,630\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ [13]. Na rozdíl od grafítu, který je zcela nepropustný pro světlo ve viditelné a ultrafialové oblasti spektra, grafen propouští téměř 98 % tohoto záření [14].

2.2 Charakterizace grafenu

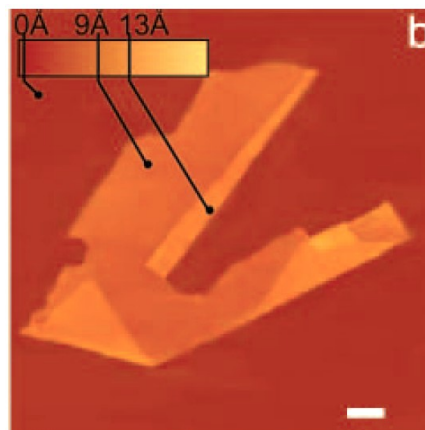
Vlastnosti grafenu se odvíjejí od počtu vrstev a přítomných defektů. Jednou z metod, jak zjistit počet vrstev, je pozorování optického kontrastu grafenu na dielektriku naneseného na podložce; tento kontrast vzniká interferencí odraženého světla na rozhraních podložky, grafenu a vzduchu [15]. Například grafen s jednou až deseti vrstvami může být charakterizován na SiO_2/Si podložce pomocí bílého světla, jak lze vidět na obrázku 4 [16].

Další metodou je využití rastrovacího elektronového mikroskopu (scanning electron microscope, SEM). Pokud je urychlovací napětí nízké, je mezi intenzitou sekundárních elektronů a počtem vrstev grafenu lineární závislost [17].

Pomocí mikroskopie atomových sil (atomic force microscopy, AFM) v přiklepovém módu lze určit počet vrstev na základě předpokladu, že vzdálenost vrstev v grafitu je $3,5 \text{ \AA}$. Na obrázku 5 (měřítko $1 \mu\text{m}$) lze vidět, že přeložení okraje grafenu se projevilo nárůstem výšky o 4 \AA , jedná se tedy o jednu vrstvu grafenu [18].

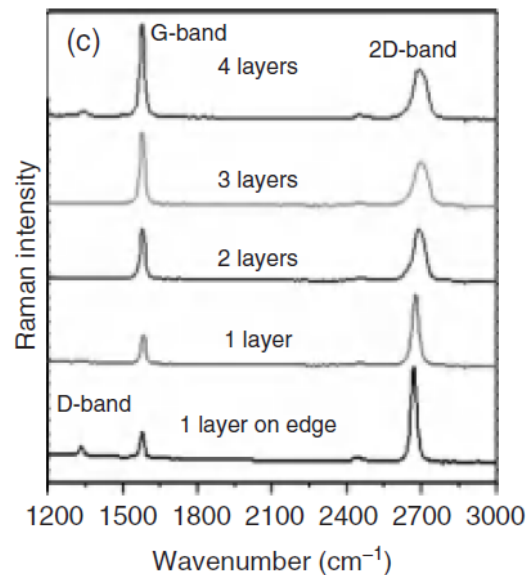


Obrázek 4 – Snímek grafenu s jednou až čtyřmi vrstvami získaný optickým mikroskopem [16]



Obrázek 5 – Snímek grafenu získaný pomocí AFM. Přeložený okraj se projevil nárůstem výšky o 4 \AA , jedná se tedy o jednu vrstvu grafenu. Na přírůstku výšky se pravděpodobně podílely adsorbované molekuly vody, proto je tu minimální výška grafenu 9 \AA [18]

Využitím Ramanovy spektroskopie lze zkoumat strukturu grafenu. Obrázek 6 ukazuje Ramanova spektra grafenu a jejich závislost na počtu vrstev. Ramanovo spektrum grafenu má tři hlavní pásy. D-pás s vlnočtem cca $1\,300\text{ cm}^{-1}$ souvisí s defekty v mřížce, G-pás ($1\,580\text{ cm}^{-1}$) souvisí s vibrací sp^2 -atomů uhlíku v mřížce, 2D-pás (cca $2\,700\text{ cm}^{-1}$) souvisí s rozptylem druhého řádu. S rostoucím počtem vrstev se 2D-pás rozšiřuje a posunuje se k vyššímu vlnočtu [19 s. 4].



Obrázek 6 – Ramanova spektra grafenu s různým počtem vrstev [19 s. 2]

2.3 Příprava grafenu

2.3.1 Mechanická exfoliace

Mechanická exfoliace je metoda, kterou byl grafen poprvé připraven. V grafitu jsou jednotlivé vrstvy vázány slabými van der Waalsovými silami, které lze vnější silou překonat a je možné tak „odtrhávat“ grafen po vrstvách. Odtrhávání vrstev lze docílit metodami AFM a STM (řádovací tunelové mikroskopie). Mechanickou exfoliací lze získat grafenové vrstvy vysoké kvality (s minimem strukturních defektů), na druhou stranu jsou výtěžky malé. [19 s. 5]

2.3.2 Interkalace a následná exfoliace

Jednotlivé grafenové vrstvy lze také získat tak, že se zvýší vzdálenost mezi vrstvami v grafitu, čímž dojde k zeslabení van der Waalsových sil. Toho lze dosáhnout interkalací grafitu, což znamená vložení jiné částice (např. iontu Na^+ , K^+ nebo Cs^+) mezi vrstvy grafitu. Prudkým zahřátím či sonikací (vystavením ultrazvuku) lze vzniklou sloučeninu exfoliovat na grafen o tloušťce jedné až několika vrstev. [19 s. 5–6, 20]

2.3.3 Oxidace grafitu na GO a následná exfoliace

Druhým způsobem, jak zvýšit vzdálenost mezi vrstvami grafitu, je oxidace grafitu na grafen oxid (GO) pomocí silného oxidačního činidla. Touto reakcí se podařilo zvýšit vzdálenost mezi vrstvami ze 3,7 na 9,5 Å. Exfoliace GO na jednotlivé vrstvy lze dosáhnout sonikací, např. ve směsi DMF (dimethylformamid) a H_2O (poměr objemů 9 : 1), nebo rychlým zahřátím na 1 050 °C. [19 s. 5–6, 21]

GO a grafen mají rozdílné vlastnosti, GO je tedy nutné zredukovat; výsledný produkt se označuje jako redukovaný grafen oxid (reduced graphene oxide, RGO). Existuje několik způsobů redukce: chemická, termální a elektrochemická [22]. Při chemické redukci lze jako redukční činidlo použít monohydrát hydrazinu ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), tetrahydridoboritan sodný (NaBH_4) či kyselinu askorbovou [23–25].

Při termické redukci se redukuje GO dispergovaný v polárním organickém rozpouštědle za současného zpětného toku (refluxu) rozpouštědla. Touto cestou je možné ovlivnit poměr atomů uhlíku a kyslíku (tzv. C/O ratio), který závisí na bodu varu použitého rozpouštědla. Vhodná rozpouštědla jsou DMF, DMSO (dimethylsulfoxid) či NMP (methylpyrrolidon) [26]. Při elektrochemické redukci dochází na grafitové elektrodě k usazování černé sraženiny (redukovaný GO) [27].

Vlastnosti RGO připraveného jednou ze tří zmíněných metod se od sebe navzájem liší, proto se chemicky, termicky a elektrochemicky redukováný grafen oxid označuje jako CRGO (chemically reduced graphene oxide), respektive TRGO (thermally reduced graphene oxide) a ERGO (electrochemically reduced graphene oxide). Při tepelné redukci dojde u TRGO k největší eliminaci kyslíkatých skupin, ale vznikne větší množství strukturních defektů (děr, atomů adsorbovaných na povrch) než u CRGO a ERGO. [28]

2.3.4 Epitaxe a chemická depozice z plynné fáze

Epitaxe je metoda, při které vzniká vrstva grafenu na podložce. Toho lze docílit zahříváním podložky z SiC nad teplotu 1 100 °C. Zahříváním vzniká na podložce vrstva grafenu. Správným nastavením tlaku a teploty lze kontrolovat počet vznikajících vrstev. [29]

Druhou variantou, jak vytvořit vrstvu grafenu na podložce, je chemická depozice z plynné fáze (chemical vapour deposition, CVD), která je levná a poměrně snadná. Při této metodě je podložka z přechodného kovu (Ni, Cu, Co, Au) za vysoké teploty umístěna v prostředí uhlovodíkových plynů (methan, ethylen, acetylen, benzen). Za těchto podmínek uhlíkové atomy přecházejí z plynu do kovu (rozpouští se v něm). Při ochlazení se začne uhlík vylučovat na povrchu v podobě grafenu. Vylepšenou metodou je CVD podporované plazmatem (plasma-enhanced chemical vapour deposition, PECVD), která snižuje spotřebu energie a zabraňuje tvorbě nechtěných produktů. Metodou PECVD se podařilo připravit grafen např. na Si, Mo, Zr, Nb, Cr či SiO₂. [19 s. 8, 30, 31]

2.3.5 Obloukový výboj

Grafen lze také připravit metodou, při které dojde k vypaření grafitu v obloukovém výboji (arc discharge) v prostředí plynného vodíku. Jeho přítomnost zabraňuje vzniku uzavřených struktur tím, že vytvoří vazbu s atomy uhlíku s nekompletním oktetem elektronů [32]. Takto lze připravit grafenové lístky o dvou a třech vrstvách o velikosti 100–200 nm. Tlak vodíku je minimálně 26 kPa. Výboj probíhá při napětí vyšším než 50 V a proudu vyšším než 100 A. [19 s. 9]

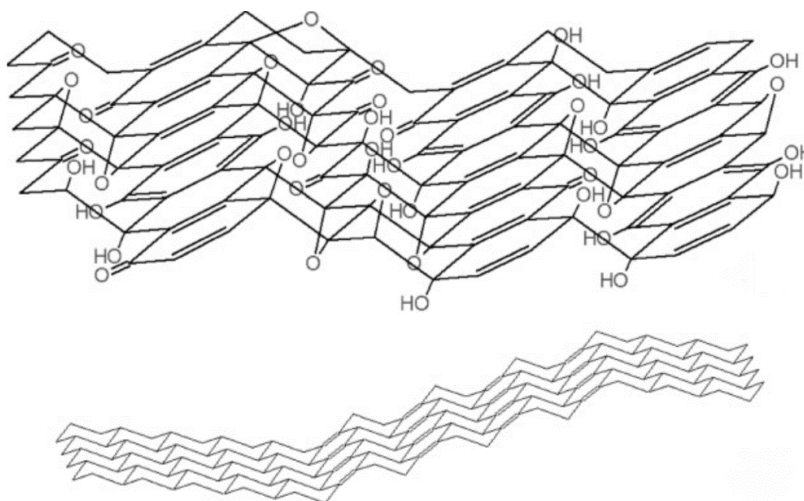
3 GRAFEN OXID

Kromě samotného grafenu a jeho potenciálního využití se začaly zkoumat i deriváty grafenu a jejich vlastnosti. Jedním z nich je i grafen oxid (GO) [33]. GO byl poprvé připraven už v roce 1859 britským chemikem B. C. Brodiem, po kterém se nazývá jedna z metod přípravy [34].

3.1 Struktura a vlastnosti GO

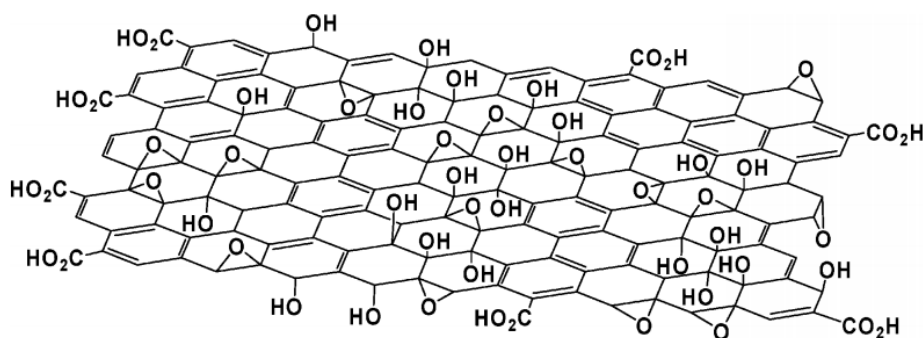
GO se od grafenu liší v několika aspektech. GO je stejně jako grafen tvořen atomy uhlíku uspořádaných do podoby dvourozměrné šestiúhelníkové sítě, ale na atomech uhlíků jsou navázány kyslíkaté skupiny. Tyto skupiny ve vodě ionizují a na GO vzniká záporný povrchový náboj, který zvyšuje elektrostatickou repulzi. Díky tomu ve vodě vzniká stabilní disperze. Vzhledem k navázaným skupinám a hybridizaci sp^3 je GO izolantem a omezuje to jeho použití v elektricky aktivních materiálech. Na druhou stranu je možné ho chemicky modifikovat. [35]

Existuje několik modelů, jež popisují strukturu GO. Z těch novějších a v současnosti přijímaných je to Szabóův–Dékányův model (viz obrázek 7), který navazuje na dřívější pokusy o popis struktury GO. Podle tohoto modelu je síť GO tvořena pravidelnými aromatickými a nearomatickými (cyklohexanovými) pruhy. Cyklohexanové pruhy jsou v židličkové konformaci. Důsledkem přítomnosti těchto dvou pruhů je zvlněná struktura GO. Hydroxylové a epoxidové skupiny jsou navázány na uhlíky v nearomatické oblasti, zatímco v aromatické oblasti se nacházejí ketoskupiny. [36]



Obrázek 7 – Szabóův–Dékányův model GO [36]

Dalším přijímaným modelem je Lerfův–Klinowského model (viz obrázek 8), podle něhož GO tvoří dvě náhodně rozmístěné oblasti. Jedna oblast obsahuje atomy uhlíku, na kterých je navázáno málo funkčních skupin, tyto atomy jsou hlavně v hybridizaci sp^2 . Tato oblast je podobná grafenu. Druhá oblast je vysoce oxidovaná a atomy uhlíku jsou převážně sp^3 -hybridizované. V tomto modelu jsou na atomy uhlíku v oxidovaných oblastech navázány hydroxylové a epoxidové funkční skupiny, zatímco na okraji vrstvy GO se nacházejí karboxylové skupiny. [22, 37]



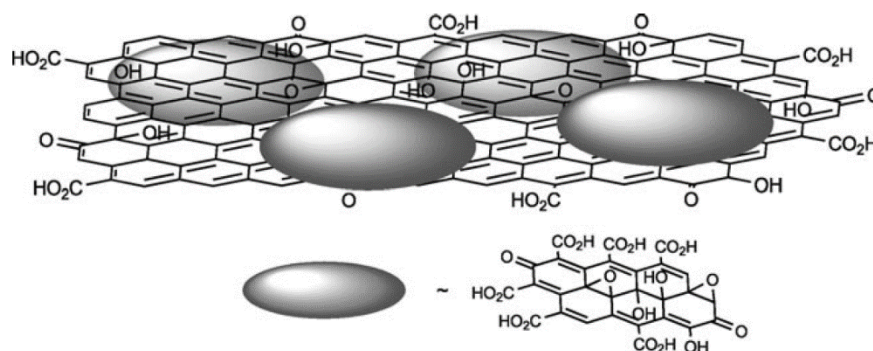
Obrázek 8 – Lerfův–Klinowského model GO [38]

Přesná struktura a vlastnosti připraveného GO závisí na typu použitého grafitu a na použité metodě; GO tedy nemá jednotnou strukturu. Struktura se popisuje např. poměrem atomů uhlíku a kyslíku, vodivostí či velikostí částic. [39]

3.2 Oxidační zbytky a base-washed GO

U GO připraveného Hummersovou–Offemanovou metodou bylo zjištěno, že obsahuje tzv. oxidační zbytky (oxidative debris), viz obrázek 9. Při reakci GO s roztokem NaOH o koncentraci $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, popřípadě při zahřívání směsi GO a roztoku NaOH o nižší koncentraci za současného zpětného toku, se původně hnědá suspenze rozdělí na černou sraženinu a bezbarvý supernatant. Tato černá sraženina je tzv. base-washed GO (BW-GO). Supernatant obsahuje oxidační zbytky. Tyto oxidační zbytky se podílejí na celkové hmotnosti GO přibližně jednou třetinou a obsahují obdobné kyslíkaté funkční skupiny jako GO. Většinu kyslíkatých funkčních skupin surového (zásadou nepromytého) GO nesou právě tyto oxidační zbytky. Oxidační zbytky snižují povrchové napětí GO a tím stabilizují jeho vodnou disperzi. Z tohoto důvodu nelze sraženinu BW-GO znovu dispergovat ve vodě. BW-GO má také přibližně o pět řádů vyšší vodivost než GO.

V neutrálním či kyselém prostředí jsou tyto oxidační zbytky připojeny na jednotlivé vrstvy GO pomocí π - π interakcí a vodíkových můstků, v zásaditém prostředí na zbytcích vlivem deprotonace vznikne záporný náboj, jenž způsobí odpuzování a dojde k oddělení GO a oxidačních zbytků. Zpětným okyselením nelze získat původní strukturu, z čehož vyplývá, že původní struktura GO je metastabilní. [40]



Obrázek 9 – Oxidační zbytky na GO [40]

3.3 Charakterizace GO

3.3.1 Infračervená spektroskopie (FTIR)

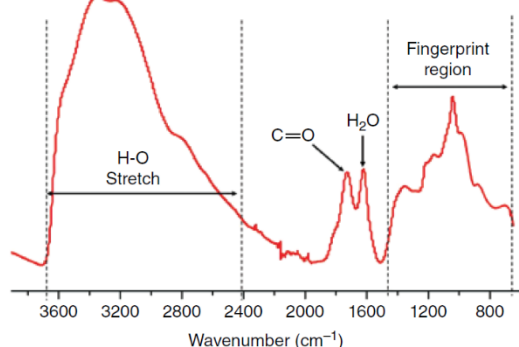
Spektra FTIR pro GO lze rozdělit na tři části, viz obrázek 10. V první části (interval přibližně mezi hodnotami $3\,600$ – $2\,400\text{ cm}^{-1}$) se nachází široký absorpční pás, který souvisí s valenční vibrací O–H skupiny; tato absorpce může pocházet z hydroxylové skupiny navázané na GO a z adsorbovaných molekul H_2O [41 s. 95]. Na absorpci se podílí častěji molekuly vody, jak vyplývá z experimentu s D_2O [42]. V tomto experimentu došlo k nahrazení adsorbované H_2O za D_2O (O–H skupiny navázané na GO zůstaly nepozměněny). Důsledkem nahrazení bylo posunutí pásů ve spektrech FTIR, jak lze vidět na obrázku 11. Číselný poměr experimentálně zjištěných vlnových píků pro O–H a O–D je v souladu s poměrem numericky vypočítaných vlnových píků pro O–H a O–D. Tento poměr je roven 1,373. Viz rovnici (1),

$$\sigma = \frac{1}{2\pi c} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}}, \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (1)$$

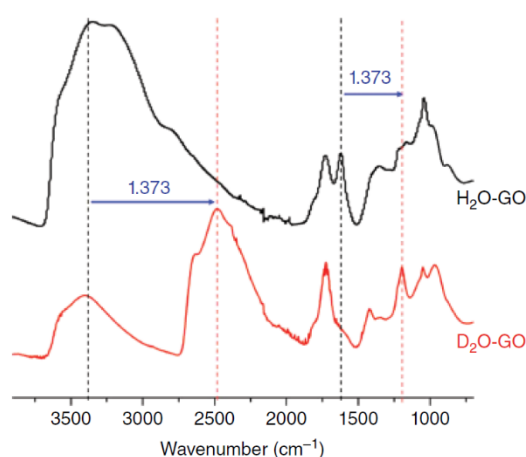
kde σ je vlnověčet (cm^{-1}), c je rychlost světla ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$), k je konstanta, která je měřítkem tuhosti vazby (analogie tuhosti pružiny) ($\text{g} \cdot \text{s}^{-2}$), μ je redukovaná hmotnost a m_1 a m_2 jsou hmotnosti atomů (g), v tomto případě H a O, respektive D a O [43]. Zmenšený pás mezi $3\,600$ a $2\,400\text{ cm}^{-1}$ odpovídá hydroxylovým skupinám, popřípadě pevně adsorbované H_2O , kterou se nepodařilo nahradit [41 s. 96, 42].

Druhá část spektra obsahuje dva pásy. První pás s vlnočtem $1\,726\text{ cm}^{-1}$ odpovídá vibraci skupiny C=O. Druhý pás s vlnočtem $1\,620\text{ cm}^{-1}$ se někdy dává do souvislosti s vibrací C=C [21, 44, 45], ve skutečnosti však odpovídá deformační vibraci H₂O, což bylo dokázáno výše zmíněným experimentem s D₂O (viz obrázek 11) [42]. Při nahrazení těžkou vodou došlo k posunu pásu z vlnočtu $1\,620\text{ cm}^{-1}$ na $1\,200\text{ cm}^{-1}$, tyto pásy tedy souvisejí s vibracemi H₂O, respektive D₂O. Poměr naměřených hodnot vlnočtů (1,373) odpovídá poměru vlnočtů vypočítaných podle rovnice (1) [41 s. 96, 42].

Třetí část obsahuje několik překrývajících se absorpčních pásů, tyto pásy se v různých vzorcích nejvíce liší, rozdíly mohou mít původ v rozdílné struktuře GO. Ve studiích [42, 46] se nejintenzivnější pás nachází při hodnotě $1\,039\text{ cm}^{-1}$, v jiných studiích [47, 48] zase při $1\,060\text{ cm}^{-1}$. Další výrazné pásy se nacházejí při hodnotách $1\,368\text{ cm}^{-1}$ a $1\,420\text{ cm}^{-1}$, tyto pásy souvisejí s deformační vibrací skupiny C–OH [47].



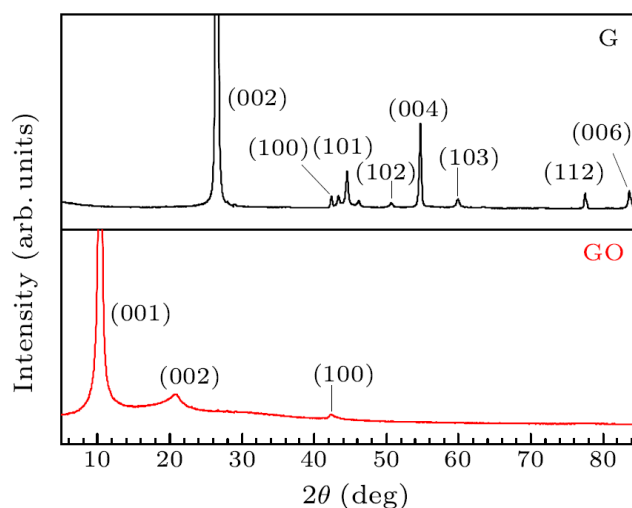
Obrázek 10 – Spektra FTIR vzorku GO. Osa y odpovídá absorpanci [41 s. 95]



Obrázek 11 – Spektra FTIR pro obyčejný GO (H₂O-GO) a GO, ve kterém D₂O nahradil adsorbovanou H₂O (D₂O-GO). Osa y odpovídá absorpanci. Posunutí pásů odpovídá rozdílné vypočítané hodnotě vlnočtu pro O–H a O–D (poměr těchto hodnot je roven 1,373) [41 s. 95, 48]

3.3.2 Rentgenová difrakční spektroskopie (XRD)

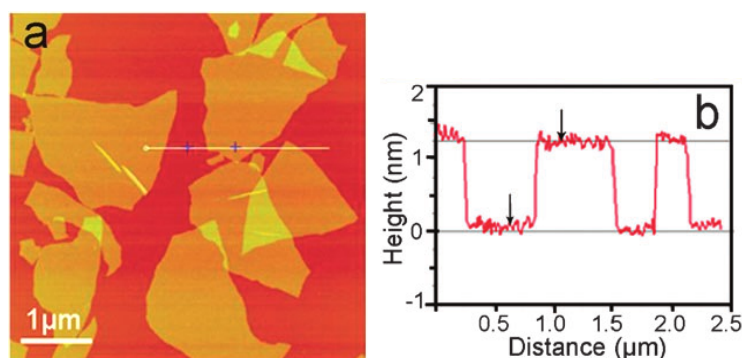
Difraktogram GO ukazuje jednu výraznou difrakci při hodnotě 2θ v intervalu $10\text{--}11^\circ$ [49–51], což při $\lambda = 0,154$ nm odpovídá mezivinné vzdálenosti přibližně $8\text{--}9$ Å. Pro grafit je 2θ rovno $26,5^\circ$, mezivinná vzdálenost je $3,35$ Å [49]. To dokazuje, že při oxidaci grafitu dochází vlivem navazování kyslíkatých skupin ke zvětšování vzdálenosti mezi rovinami [52]. Obrázek 12 ukazuje porovnání difraktogramů grafitu a GO [53].



Obrázek 12 – Porovnání difraktogramů grafitu (označen G) a GO. Hodnota 2θ pro nejintenzivnější difrakci grafitu je $26,60^\circ$, pro GO je to $10,34^\circ$ [53]

3.3.3 Mikroskopie atomárních sil (AFM)

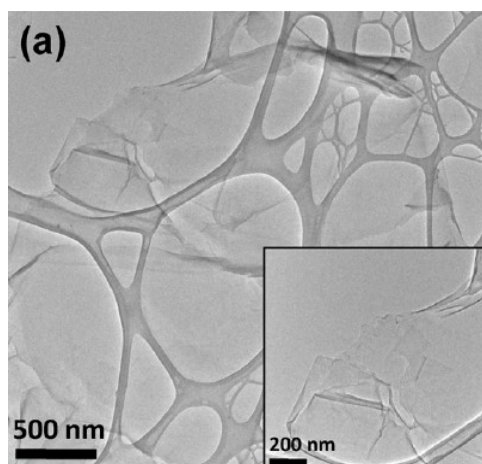
Pomocí AFM je možné stejně jako u grafenu zjistit rozměry jednotlivých lístků GO – tloušťka (výška) se většinou pohybuje v rozmezí $1\text{--}2$ nm, zatímco další dva rozměry mohou nabývat hodnot řádově od stovek nanometrů až po několik desítek mikrometrů, jak je vidět na obrázku 13 [25, 54 s. 38]. Pomocí AFM nelze zatím rozpoznat od sebe oxidovanou oblast GO od oblastí, kde se nenacházejí oxidační skupiny a která má strukturu podobnou grafenu [41 s. 114–115].



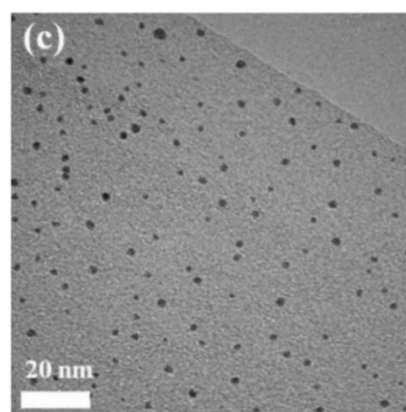
Obrázek 13 – Snímek AFM jednotlivých lístků GO. Výška lístku je 1 nm a šířka je řádově v jednotkách mikrometrů [25]

3.3.4 Transmisní elektronová mikroskopie (TEM)

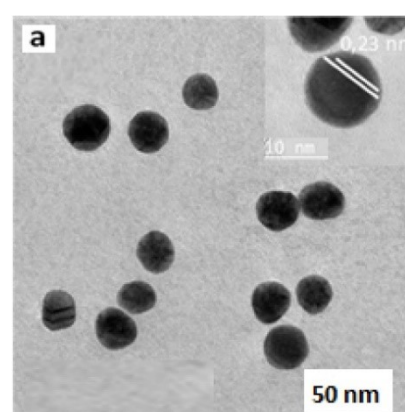
Technika TEM je založená na detekování elektronů, které projdou tenkým vzorkem, a využívá se zejména pro charakterizaci velmi tenkých (2D) materiálů, mezi které se GO řadí, protože tyto vzorky lze poměrně snadno připravit na mřížku. Nevýhodou charakterizace pomocí TEM je to, že lze najednou sledovat pouze malou část vzorku, tedy pouze jeden lístek [41 s. 114]. Jednovrstvý GO je téměř zcela propustný pro elektrony a tvoří „zmačkanou“ (anglicky wrinkled) strukturu, což je ukázáno na obrázku 14 [55]. Téměř dokonalé průhlednosti lze využít např. při pozorování nanokompozitních materiálů, jako je GO (popř. RGO) s nanočásticemi palladia [56] či zlata [57], viz obrázky 15 a 16.



Obrázek 14 – Snímek TEM vzorku GO. Lze tu vidět, že jednovrstvý GO je téměř zcela průhledný a tvoří „zmačkanou“ strukturu [55]



Obrázek 15 – Snímek TEM nanokompozitu GO s nanočásticemi palladia [56]



Obrázek 16 – Snímek TEM nanokompozitu GO s nanočásticemi zlata [57]

3.4 Příprava GO

3.4.1 Brodiova a Staudenmaierova metoda

Britský chemik B. C. Brodie během zkoumání reaktivity grafitových vloček připravil v roce 1859 poprvé GO. Grafit se smísí s KClO_3 v prostředí dýmavé HNO_3 . Tato směs poté reaguje 4 dny při teplotě $60\text{ }^\circ\text{C}$, dokud se nepřestanou tvořit žluté páry. [34]

V roce 1898 L. Staudenmaier připravil GO pomocí pozměněné Brodiovky metody. Kromě HNO_3 je použita také koncentrovaná H_2SO_4 , která zvýší kyselost směsi. KClO_3 je přidáván ke směsi postupně po malých dávkách. [58]

Obě metody jsou časově náročné a nebezpečné, protože při reakci vzniká jedovatý ClO_2 , který se může snadno rozložit na O_2 a Cl_2 za vzniku exploze [59 s. 448].

3.4.2 Hummersova–Offemanova metoda

Další metodu přípravy GO objevili chemici Hummers a Offeman v roce 1958. Vločkový grafit a pevný NaNO_3 jsou rozmíchány v koncentrované H_2SO_4 zchlazené na $0\text{ }^\circ\text{C}$. Pak je po dávkách přidáván KMnO_4 , aby teplota směsi byla stále pod $20\text{ }^\circ\text{C}$. Směs je poté zahřívána na $35\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 30 minut. Po uplynutí této doby je směs naředěna vodou, čímž dojde k zahřátí na teplotu $98\text{ }^\circ\text{C}$, při které je směs udržována 15 minut. Směs je znovu zředěna teplou vodou a je k ní přidán 3% roztok H_2O_2 , který odstraní zbývající KMnO_4 [60].

3.4.3 Tourova metoda

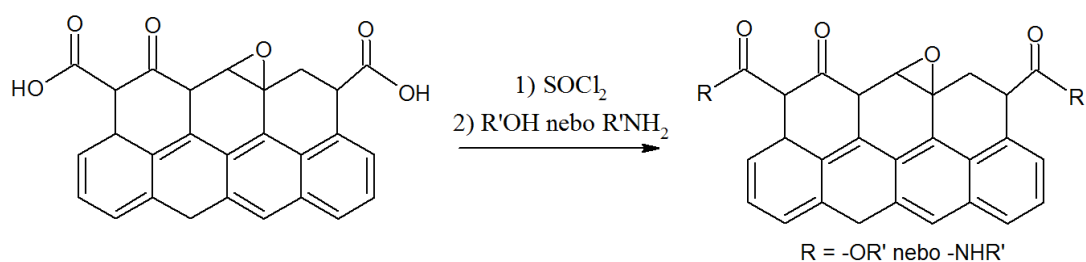
Zatím poslední metodu objevil Tour. Směs H_2SO_4 a H_3PO_4 (poměr objemů 9 : 1) je přidána ke směsi grafitových vloček a KMnO_4 , čímž dojde k samovolnému zahřátí směsi na cca $40\text{ }^\circ\text{C}$. Směs je míchána a udržována 12 hodin při teplotě $50\text{ }^\circ\text{C}$. Po uplynutí této doby je směs ochlazená na pokojovou teplotu a vylita na směs ledu a 30% H_2O_2 . Směs se poté zfiltruje a odstředí na centrifuze. Supernatant se dekantuje a zbylý materiál je postupně promyt vodou, 30% HCl a ethanolem a nakonec vysušen. [23]

3.4.4 Porovnání metod

GO připraven Brodiovou metodou je nejčistší a nejvíce oxidovaný, GO připraven Staudenmaierovou a zejména Hummersovou–Offemanovou metodou obsahuje síru, pravděpodobně navázanou na uhlíkové atomy jako ester kyseliny sírové nebo jako sulfonová kyselina [61 s. 7]. Pokud se jako oxidační činidlo použije KMnO_4 (Hummersova–Offemanova a Tourova metoda), výsledná struktura GO obsahuje více karbonylových a karboxylových skupin než při použití KClO_3 (Brodiova a Staudenmaierova metoda) [62].

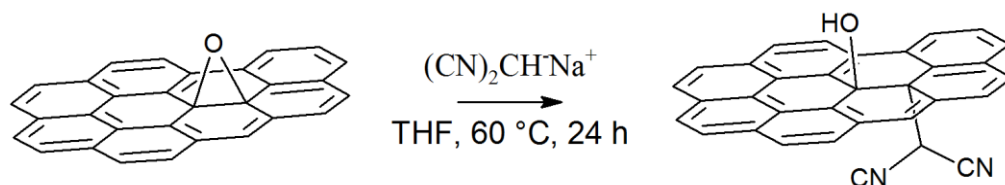
3.5 Funkční deriváty GO

Funkční skupiny na GO lze modifikovat a tím připravit derivát, který může vykazovat jiné vlastnosti než původní GO (vyšší elektrická či tepelná vodivost, vyšší rozpustnost v organických rozpouštědlech). Karboxylovou skupinu lze funkcionalizovat tak, že se nejdříve aktivuje SOCl_2 a poté reaguje s alkoholem nebo aminem, viz obrázek 17. Reakce probíhá v tetrahydrofuranu (THF) či v podobném nenukleofilním rozpouštědle [39]. Týmu Yua a kol. se takto podařilo připravit odpovídající ester z poly(3-hexylthiofen-2,5-diylu) (P3HT). Fotovoltaický článek s dvouvrstvou kompozitu z tohoto esteru a fullerenu C_{60} (P3HT-GO/ C_{60}) vykazuje až dvakrát vyšší účinnost při konverzi energie než kompozitní článek P3HT/ C_{60} . [63]



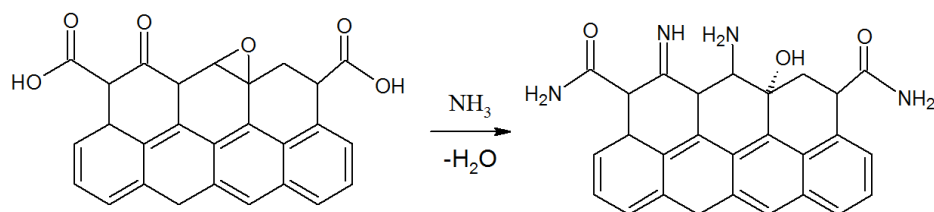
Obrázek 17 – Funkcionalizace karboxylové skupiny

Hydroxylovou skupinu lze aktivovat pomocí karboimidů a následně ji lze nechat zkondenzovat s cizí karboxylovou kyselinou [39]. Dále je možné vytvořit derivát GO otevřením epoxidových kruhů. To lze udělat pomocí karbaniontu, např. sodné soli dinitrilu kyseliny malonové, viz obrázek 18. [64]



Obrázek 18 – Otevření epoxidového kruhu sodnou solí dinitrilu kyseliny malonové

GO lze také funkcionalizovat amoniakem a připravit tak amino grafen oxid ($\text{NH}_2\text{-GO}$), ve kterém dojde k nahrazení kyslíkatých funkčních skupin amino- nebo iminoskupinami, viz obrázek 19. Tým Laie a kol. připravil $\text{NH}_2\text{-GO}$ reakcí GO s 1 ml amoniaku. GO byl předtím dispergován ve 40 ml ethylenglykolu a umístěn do ultrazvukové lázně. Reakční směs je převedena do autoklávu, kde po dobu 10 hodin probíhá reakce za teploty $180\text{ }^\circ\text{C}$. Takto připravený $\text{NH}_2\text{-GO}$ lze dispergovat ve vodě, DMF a THF. [65]



Obrázek 19 – Příprava $\text{NH}_2\text{-GO}$ reakcí GO s amoniakem

3.6 Stabilita disperze GO

GO se díky navázaným kyslíkatým skupinám dobře disperguje ve vodě, ale bylo by užitečné umět připravit stabilní disperze GO v organických rozpouštědlech. Ty mohou najít využití při přípravě jeho derivátů či kompozitních materiálů, jež by šly použít pro výrobu organických solárních článků [66], při přípravě biopolymerů [67] či polymerů, které lze využít jako paměťová zařízení [68]. Paredes a kol. zkoumali stabilitu disperzí GO v různých organických rozpouštědlech (pro přípravu roztoků použili pevný oxid grafitu). V *n*-hexanu, dichlormethanu a *o*-xylenu se nepodařilo GO dispergovat vůbec. V acetonu, 1-propanolu, DMSO a pyridinu se podařilo připravit disperzi GO, která ale sedimentovala v rámci několika hodin až dní. V ethylenglykolu, DMF, NMP a THF zůstal GO dlouhodobě dispergovaný, až na malou vrstvičku sedimentu, kterou lze přičíst nedostatečně exfoliovanému oxidu grafitu [69].

Khan a kol. připravili dlouhodobě stabilní disperze v ethylenglykolu, DMF, THF a dále také v pyridinu a DMSO [70]. Tým Koniose a kol. také připravili dlouhodobě stabilní disperze GO v NMP, DMF a ethylenglykolu, u posledních dvou však došlo po dvou týdnech k mírné sedimentaci [71].

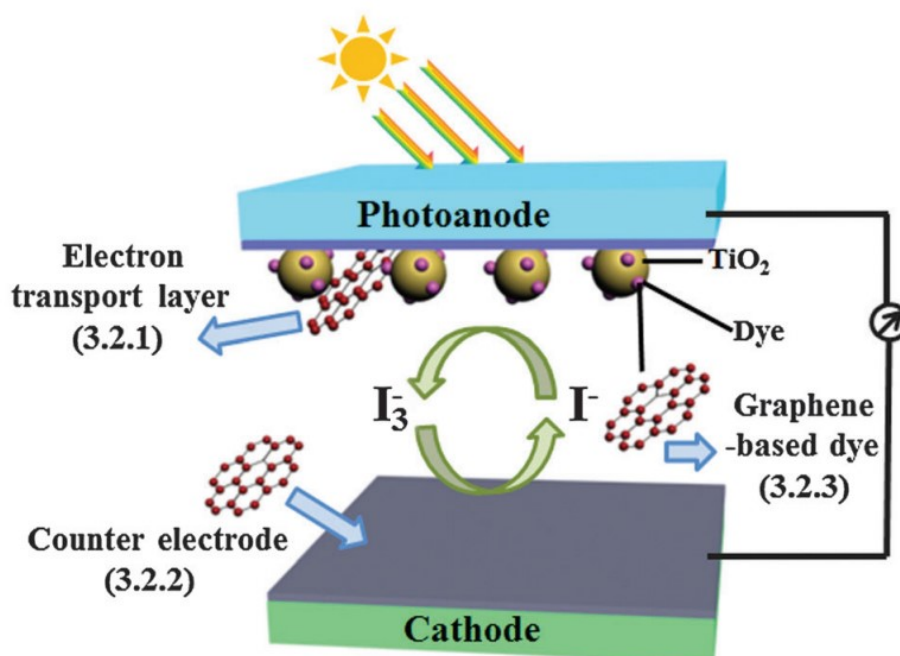
4 Možnosti využití grafenu a GO

4.1 Fotovoltaické články

Grafen lze využít ve fotovoltaických článcích. Vzhledem k vysoké pohyblivosti nábojů v grafenu a zároveň téměř 98% transparentnosti může nacházet využití jako elektroda. Pro ně se dnes využívají slitiny oxidu cínu a titanu nebo cínu a india. Nevýhodou těchto elektrod je omezená dostupnost india na Zemi a horší transparentnost při vyšších vlnových délkách. [72]

Grafen může nalézt využití v Grätzelových fotovoltaických článcích, kde se využívá absorpce fotonu barvivem adsorbovaném na nanočásticích TiO_2 . Schéma článku je zobrazeno na obrázku 20. Grafen by v těchto článcích mohl nahradit dosud používaná barviva, např. bipyridinový komplex ruthenia. [73]

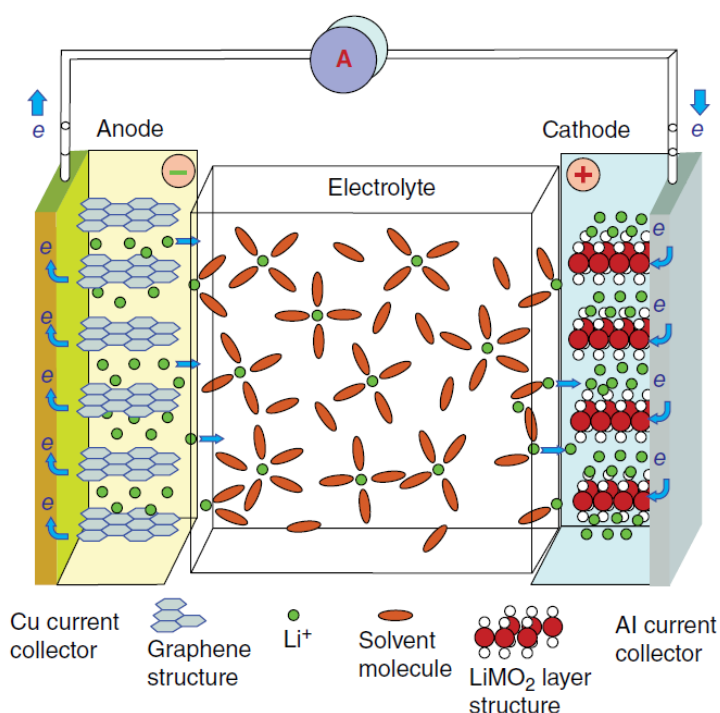
V Grätzelových článcích by grafen mohl sloužit také jako katoda (protielektroda), která katalyzuje redukci I_3^- na I^- ; z redukovaného I^- se totiž odebráním elektronů regeneruje barvivo. Jako materiál protielektrody se doposud používá drahá platina, jejíž katalytické účinky nejsou dostatečné, protože na povrchu částic TiO_2 dochází také k redukci I_3^- , což snižuje celkovou účinnost článku. Z tohoto důvodu se hledají jiné levnější materiály pro konstrukci protielektrody, přičemž grafen se v tomto ohledu jeví jako vhodná alternativa. [74]



Obrázek 20 – Grätzelův článek. Zde je grafen použit jako fotoanoda (přenášení excitovaných elektronů), jako základ barviva i jako protielektroda (katalytické účinky při redukci jodu) [74]

4.2 Uchovávání energie

Grafen může nalézt využití v zařízeních skladujících energii. V současných Li-Ion bateriích (viz obrázek 21) je anoda vyráběna z grafitu, ve kterém je Li^+ interkalován. Teoretické výpočty ukazují, že anoda vyrobená z grafenu by mohla uchovat dvakrát více Li^+ iontů než grafitová elektroda, nicméně v praxi kapacita závisí na metodě přípravy grafenu a anody; nejvhodnější metoda je zatím skrze redukcí GO. Anodu lze také připravit z grafenového kompozitního materiálu, grafen lze zkombinovat např. s nanočásticemi Si, TiO_2 nebo SnO_2 , což se projeví zvýšením kapacity anody. [75]



Obrázek 21 – Schéma Li-Ion baterie [76]

Kromě Li-Ion baterií by grafen mohl nalézt uplatnění i v Na-Ion bateriích, ve kterých by snadno dostupný sodík nahradil lithium. Na^+ má větší poloměr než Li^+ , a proto se nemůže interkalovat mezi vrstvy grafitu, tento problém by bylo možné obejít použitím grafenu. Grafen připravený redukcí GO má větší mezirovinnou vzdálenost (kvůli svým zbytkovým kyslíkatým skupinám) než grafit, a proto umožňuje interkalaci Na^+ . [75]

4.3 Biosenzory

Díky svému velkému povrchu (který lze modifikovat dalšími látkami) vysoké pohyblivosti nábojů a biokompatibilitě lze z grafenu vyrábět biosenzory. Kombinací grafenu a například chalcogenidů či oxidů kovů se podařilo připravit biosenzory pro detekci glukózy. Dále se podařilo připravit biosenzory na H_2O_2 , které by mohly najít využití v ochraně životního prostředí. Také lze sestrojít grafenové imunosenzory, které sledují reakce antigenu s protilátkou. [77]

Grafenové materiály lze také použít pro sekvenování (čtení) jednotlivých DNA bází. Na povrchu grafenu lze totiž imobilizovat DNA díky patrovým π - π interakcím, které umožňuje rovinná struktura bází, jež jsou odvozeny od pyrimidinu a purinu [77]. Tým Guoa a kol. sestrojil biosenzor tak, že na povrch grafenu připojil azofloxin, který má také rovinnou aromatickou strukturu. Připojený axofloxin zabránil aglomeraci grafenu a navíc zvýšil celkové elektroaktivní vlastnosti biosenzoru. Takto sestrojený biosenzor má mez detekce až $4 \cdot 10^{-16} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. [78]

Tým Benvidiho a kol. zase připravil specifický biosenzor na detekci genu amelogenin, který se nachází ve dvou variantách na chromozomech X a Y a lze ho tedy použít pro určení pohlaví. Jako materiál elektrody biosenzoru slouží skelný grafit, který se modifikoval redukováným grafen oxidem. [79]

5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

5.1 Použité chemikálie

aceton p.a.	Lach-ner, Neratovice, Česko
acetonitril p.a.	Penta, Chrudim, Česko
amino grafen oxid	ústav anorganické chemie AV ČR
dichlormethan p.a.	Penta, Chrudim, Česko
dimethylsulfoxid čistý	Penta, Chrudim, Česko
ethanol absolutní p.a.	Penta, Chrudim, Česko
ethylenglykol p.a.	Lach-ner, Neratovice, Česko
grafit přírodní, vločkový	KOH-I-NOOR GRAFIT, Netolice, Česko
<i>n</i> -hexan p.a.	Penta, Chrudim, Česko
hydroxid sodný p.a.	Lach-ner, Neratovice, Česko
chlorid draselný čistý	Penta, Chrudim, Česko
chloroform p.a.	Penta, Chrudim, Česko
kys. fosforečná 85% p.a.	Lach-ner, Neratovice, Česko
kys. chlorovodíková 35% p.a.	Penta, Chrudim, Česko
kys. sírová 96% p.a.	Lach-ner, Neratovice, Česko
manganistan draselný čistý	Penta, Chrudim, Česko
methanol p.a.	Lach-ner, Neratovice, Česko
peroxid vodíku 30% p.a.	Penta, Chrudim, Česko
propan-2-ol p.a.	Penta, Chrudim, Česko
pyridin p.a.	Penta, Chrudim, Česko
tetrahydrofuran p.a.	Lach-ner, Neratovice, Česko
xylen směs izomerů p.a.	Lach-ner, Neratovice, Česko

5.2 Použitá přístrojová technika a pomůcky

analytická váha KERN ABJ-NM	KERN & SOHN, Balingen, Německo
centrifuga Hettich EBA 21	Hettich, Kirchlingern, Německo
digitální konduktometr GLF100	GHM-Greisinger, Praha, Česko
dialyzační membrána Spectra/Por 3	Spectrum Laboratories, Rancho Dominguez, CA, USA
infračervený spektroskop Nicolet Impact 400D	SpectraLab Scientific, Milpitas, CA, USA
injekční jehly B. Braun Sterican	B. Braun, Melsungen, Německo
injekční stříkačky B. Braun Injekt 2 ml, 5 ml	B. Braun, Melsungen, Německo
laboratorní váha KERN 1200-2N	KERN & SOHN, Balingen, Německo
magnetické míchadlo Heidolph MR Hei-Standard	Heidolph, Schwabach, Německo
mikroskop atomárních sil Bruker Dimension Icon	Bruker, Billerica, MA, USA
rentgenový difrakční spektrometr Bruker D2	Bruker, Billerica, MA, USA
sušárna Memmert UNB 500	Memmert, Schwabach, Německo
transmisní elektronový mikroskop FEI Talos F200X	FEI Company, Hillsboro, OR, USA
ultrazvuková čistička Elma Elmasonic S30H	Elma Schmidbauer, Singen, Německo
ultrazvukový homogenizátor UIP 2000hd, 20kHz, 2000 W	Hielscher Ultrasonics, Teltow, Německo

5.3 Příprava grafenu a GO

Směs 1 g přírodního grafitu a 100 ml ethylenglykolu byla umístěna do vysokovýkonného ultrazvukového reaktoru (2000 W) po dobu 20 minut, čímž došlo k jeho exfoliaci a vzniku grafenu. Tato směs byla poté třikrát promyta destilovanou vodou přes dialyzační membránu, aby došlo k vymytí ethylenglykolu. Směs byla zfiltrována a dosušena při laboratorní teplotě.

GO byl připraven modifikovanou Tourovou metodou [80]. Do baňky s kulatým dnem (100 ml), opatřené magnetickým míchadlem, bylo předloženo 0,75 g grafenu, 60 ml (1,081 mol) koncentrované H_2SO_4 a 10 ml (0,146 mol) H_3PO_4 . Směs byla intenzivně míchána a byly k ní přisypány 3 g (19,0 mmol) KMnO_4 , čímž se směs samovolně zahřála. Směs byla dále zahřívána ve vodní lázni (42 °C) po dobu 48 hodin. Následně bylo přidáno 1,5 g (9,5 mmol) KMnO_4 a směs byla zahřívána dalších 48 hodin. Po uplynutí této doby byl obsah baňky převeden do kádinky (1 l), která obsahovala směs 200 ml 30% roztoku H_2O_2 a ledu. Surový GO byl poté promýván destilovanou vodou pomocí dialyzační membrány do ustálené elektrické vodivosti ($238 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$). Poté byla suspenze GO odstředována ($10\,000 \text{ ot}\cdot\text{min}^{-1}$) po dobu 10 minut. Kapalina nad sedimentem byla následně dekantována. Hmotnostní koncentrace BW-GO ve vodě byla $0,0133 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$.

IC (cm^{-1}): 3400vs, $\nu(\text{OH})$, 1740m, $\nu(\text{CO})$, 1630m, $\delta(\text{H}_2\text{O})$, 1240m, $\nu_s(\text{COC})$

XRD ($^\circ$): 10,86

5.4 Příprava BW-GO

BW-GO byl připraven podle pozměněné metody publikované v literatuře [40]. 50 ml vodné disperze GO (hmotnostní koncentrace $0,0133 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$) bylo zředěno 50 ml destilované vody. Dále bylo k disperzi přikapáno 50 ml roztoku NaOH o koncentraci $3 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. Směs byla míchána 48 hodin za laboratorní teploty. Po této době byl pevný podíl odstředěn (10 minut, $3\,000 \text{ ot}\cdot\text{min}^{-1}$) a promyt dvakrát 40 ml 5% roztoku NaOH a třikrát 40 ml destilované vody. Získaný materiál byl následně dispergován v 50 ml destilované vody a okyselen 10% roztokem HCl do $\text{pH} = 6$. Poté byl surový BW-GO třikrát promyt 40 ml destilované vody, dispergován v 50 ml destilované vody a promyt na dialyzační membráně do vodivosti $161 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Hmotnostní koncentrace BW-GO byla $0,019 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$.

IC (cm^{-1}): 3383m, $\nu(\text{OH})$, 1730w, $\nu(\text{CO})$, 1624w, $\delta(\text{H}_2\text{O})$, 1263vw, $\nu_s(\text{COC})$

5.5 Charakterizace GO

5.5.1 Infračervená spektroskopie

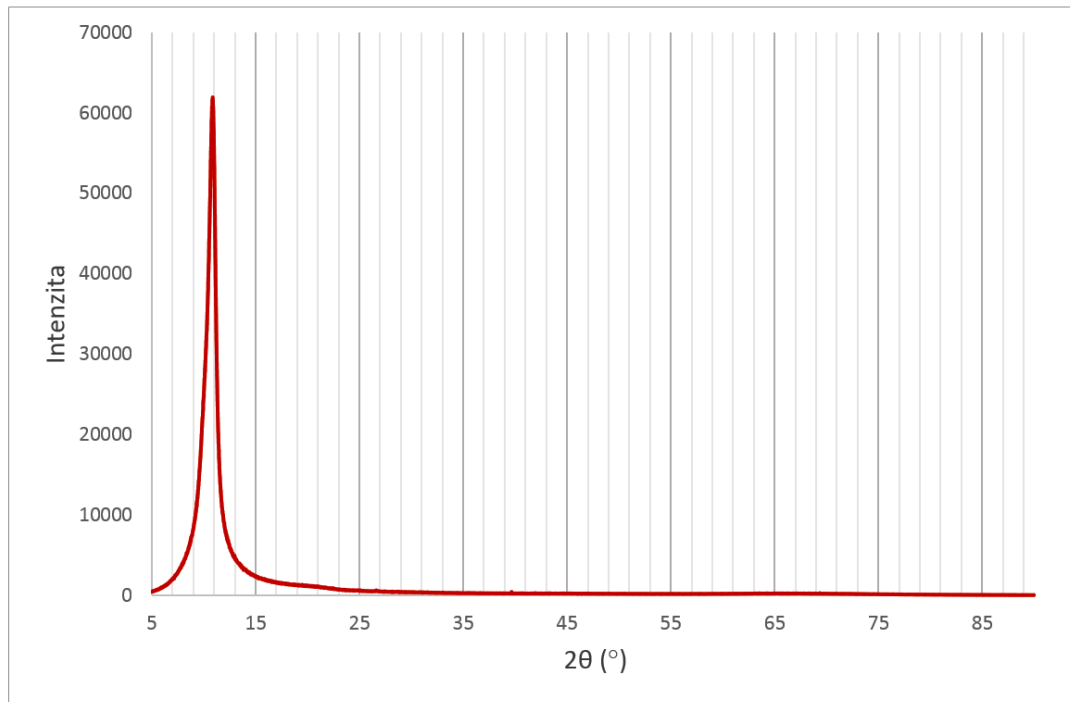
Spektra FTIR (obrázek 22) byla změřena na filmu GO, který vznikl po nakápnutí vodní suspenze GO na Si podložku. Spektra ukazují široký absorpční pás mezi $3\,700\text{ cm}^{-1}$ a $2\,400\text{ cm}^{-1}$, který je možné přiřadit valenční vibraci O–H skupiny. Další pás odpovídající valenční vibraci C=O skupiny se nachází při vlnočtu $1\,740\text{ cm}^{-1}$. Pás s vlnočtem $1\,630\text{ cm}^{-1}$ lze přiřadit deformační vibraci H₂O. Další výrazný pás s vlnočtem $1\,240\text{ cm}^{-1}$ odpovídá valenční vibraci epoxidového kruhu. Tyto čtyři pásy jsou ve shodě s hodnotami publikovanými v literatuře. [41 s. 94–96, 81].



Obrázek 22 – Spektra FTIR vzorku GO

5.5.2 Rentgenová difrakční spektroskopie

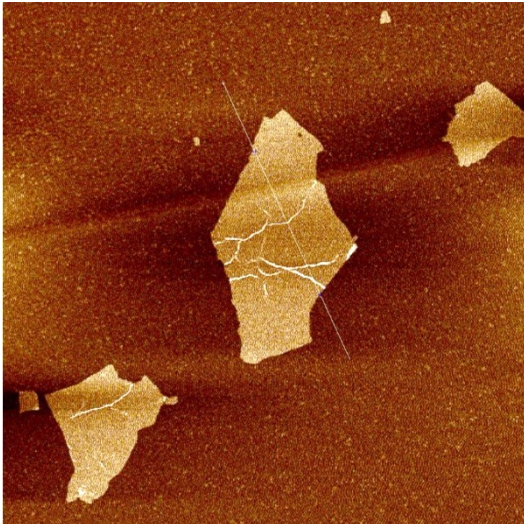
Difraktogram práškového vzorku GO (obrázek 23) ukazuje výraznou difrakci při $10,86^\circ$, čemuž odpovídá mezirovinná vzdálenost GO $8,14 \text{ \AA}$, která je v souladu s literaturou [49–51]. Na rozdíl od difraktogramů publikovaných v literatuře [49–51] se v tomto difraktogramu nenachází difrakce při $26,5^\circ$, měřený vzorek tedy neobsahoval zbytky grafitu a jeho oxidace proběhla úplně.



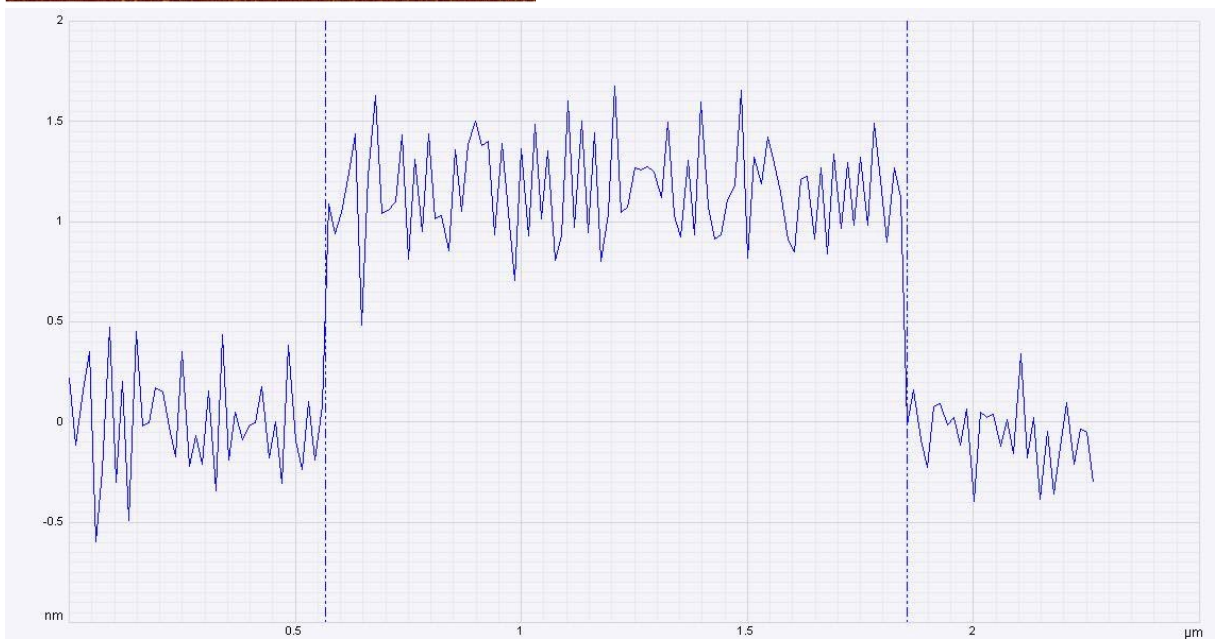
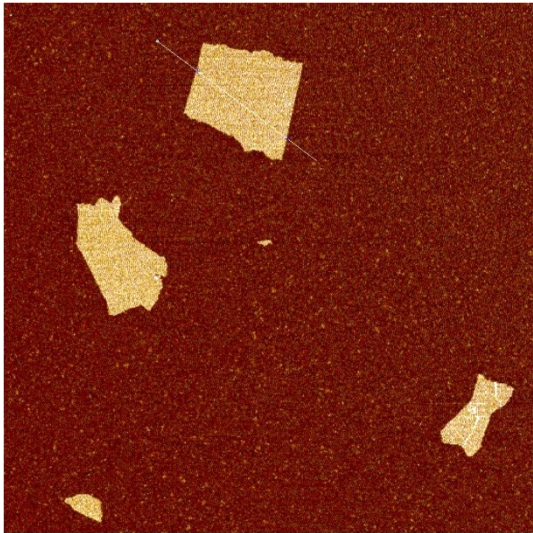
Obrázek 23 – Difraktogram vzorku GO

5.5.3 Mikroskopie atomárních sil

Charakteristika pomocí mikroskopu atomárních sil ukázala (viz obrázky 24 a 25), že exfoliací GO došlo ke vzniku lístků, které mají výšku přibližně 1 nm, zatímco další dva rozměry jsou řádově v jednotkách mikrometrů, což je v souladu s teorií [25, 54 s. 38]. Ze změřené výšky je možné vyvodit, že lístky jsou tvořeny jednou vrstvou GO a že je lze považovat za dvourozměrné struktury, protože ve dvou rozměrech je lístek řádově tisíckrát větší než v tom třetím.



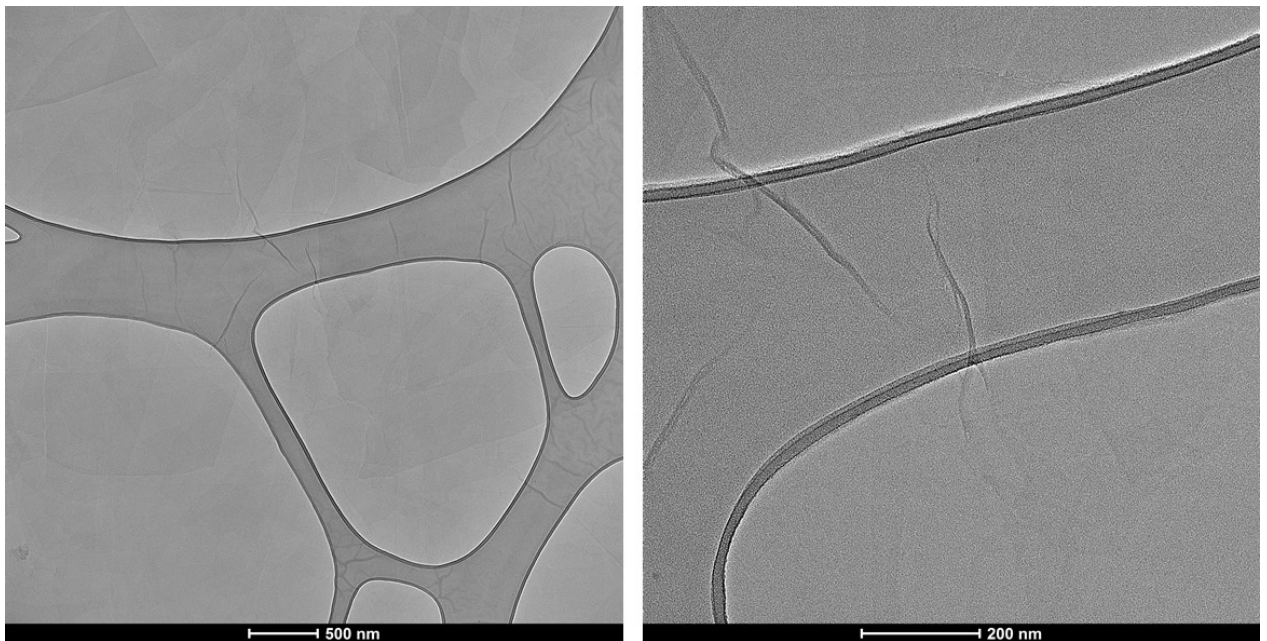
Obrázek 24 – Snímek AFM lístku GO a výškový profil (měřítko 6 μm)



Obrázek 25 – Snímek AFM listku GO a výškový profil (měřítko 6 μm)

5.5.4 Transmisní elektronová mikroskopie

Na snímku exfoliovaného GO z transmisního elektronového mikroskopu (obrázek 26 vlevo) je možné vidět téměř průhledné lístky, které jsou proti mřížce téměř nepostřehnutelné. To dokazuje, že se GO podařilo zcela exfoliovat a že lístky jsou tvořeny jedinou vrstvou GO. Velikost těchto lístků je řádově ve stovkách až tisících nanometrů. Na obrázku 26 vpravo je zvětšený výřez snímku z TEM, na kterém lze vidět charakteristickou „zmačkanou“ strukturu GO. Tyto snímky jsou v souladu s charakterizací zmíněné v teoretické části [41 s. 114, 55], kde je jednovrstvý GO téměř zcela průhledný a se „zmačkanou“ strukturou.

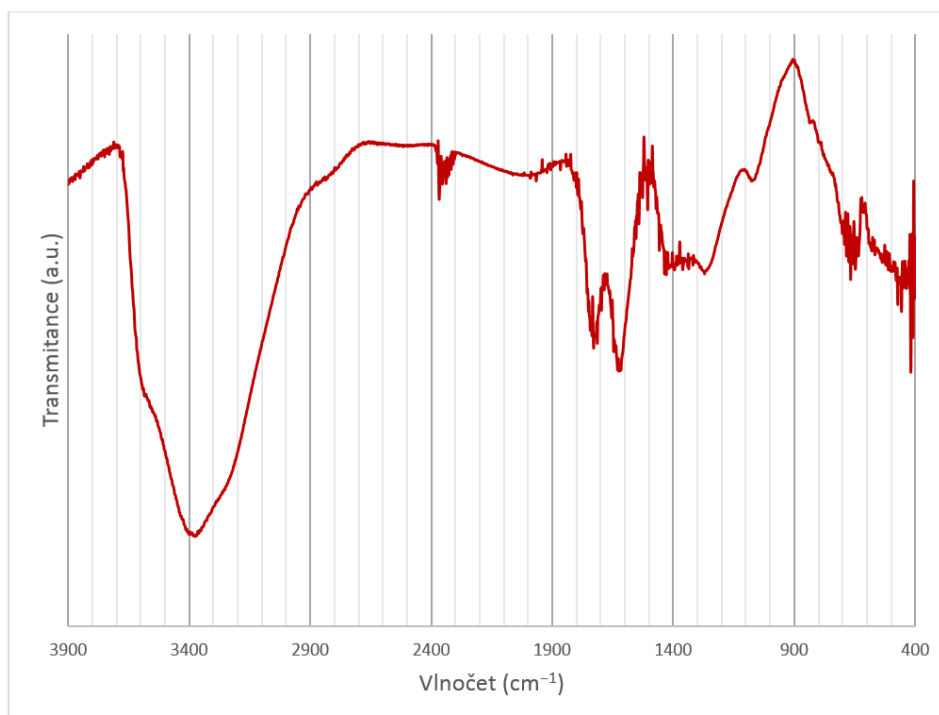


Obrázek 26 – Vlevo: snímek GO získaný pomocí TEM, vpravo: zvětšený výřez tohoto snímku

5.6 Charakterizace BW-GO

5.6.1 Infračervená spektroskopie

Spektra FTIR (obrázek 27) byla změřena na filmu BW-GO, který vznikl po nakápnutí vodní suspenze BW-GO na Si podložku. Mezi $3\,700\text{ cm}^{-1}$ a $2\,700\text{ cm}^{-1}$ se nachází nejširší absorpční pás, který je možné přiřadit valenční vibraci O–H skupiny. Další pásy s vlnočtem $1\,730\text{ cm}^{-1}$ a $1\,624\text{ cm}^{-1}$ odpovídají valenční vibraci C=O skupiny, respektive deformační vibraci H₂O. Poslední, nevýrazný, pás s vlnočtem $1\,263\text{ cm}^{-1}$ souvisí s valenční vibrací epoxidového kruhu. Tyto čtyři pásy jsou ve shodě s naměřenými pásy GO i hodnotami publikovanými v literatuře [41 s. 94–96, 81]. Zmíněné pásy jsou výrazně nižší, což je důsledek odstranění oxidačních zbytků, které se nacházely v původním GO a na které je navázaná většina kyslíkatých skupin. Spektra FTIR pro BW-GO publikovaná v literatuře [40] ukazují také široký pás mezi související s valenční vibrací O–H skupiny a téměř nevýrazný pás s vlnočtem $1\,630\text{ cm}^{-1}$ (deformační vibrace H₂O).



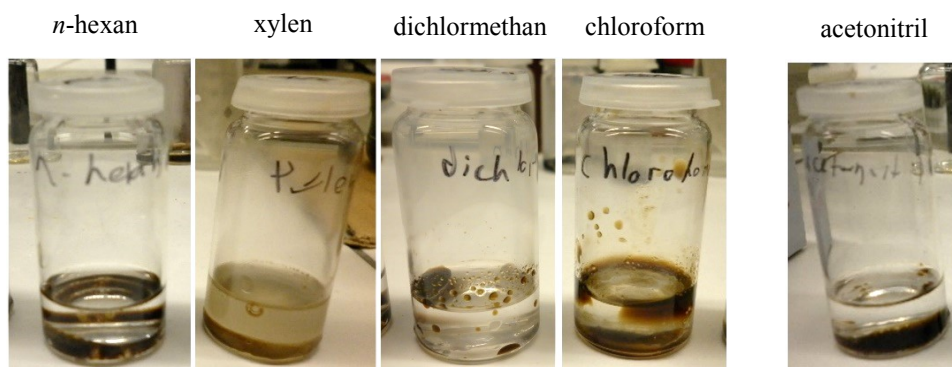
Obrázek 27 – Spektra FTIR vzorku BW-GO

5.7 Stabilita disperzí v organických rozpouštědlech s použitím vodné disperze GO, BW-GO a NH₂-GO

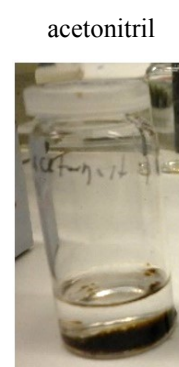
V této části byla zkoumána stabilita disperze GO, base-washed grafen oxidu (BW-GO) a amino grafen oxidu (NH₂-GO) ve standardních organických rozpouštědlech: methanolu, ethanolu, propan-2-olu, acetonu, DMSO, pyridinu, THF, *n*-hexanu, xylenu, acetonitrilu, dichlormethanu a chloroformu. Byly použity vodné disperze GO, BW-GO a NH₂-GO, poslední jmenovaná disperze byla připravena na ústavu anorganické chemie AV ČR. Použité vodné disperze GO a BW-GO byly dlouhodobě stabilní a nedocházelo u nich ani po několika týdnech k sedimentaci, zatímco u vodné disperze NH₂-GO došlo k sedimentaci částic už po 24 hodinách.

5.7.1 Stabilita GO v organických rozpouštědlech

Do 12 lékovek bylo předloženo 0,4 ml vodné disperze GO, která byla předtím ponechána v ultrazvukové lázni po dobu 5 minut. Následně byly k disperzi přidány 4 ml konkrétního rozpouštědla. Po přidání rozpouštědel nemísitelných s vodou a protřepání směsi (*n*-hexan, xylen, dichlormethan a chloroform) nedošlo k žádnému přechodu GO z vodné do organické fáze (obrázek 28). V případě rozpouštědel mísitelných vodou se GO nedispergoval pouze v acetonitrilu (obrázek 29).

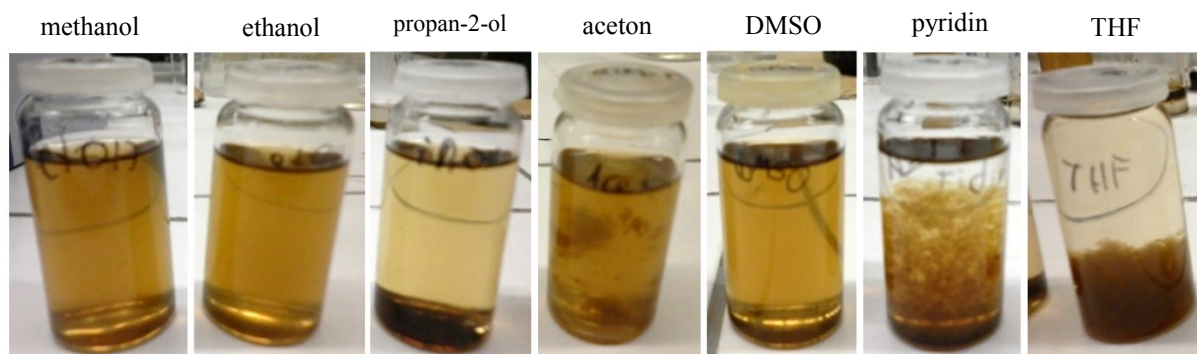


Obrázek 28 – Disperze GO v rozpouštědlech nemísitelných s vodou ihned po jejich přidání



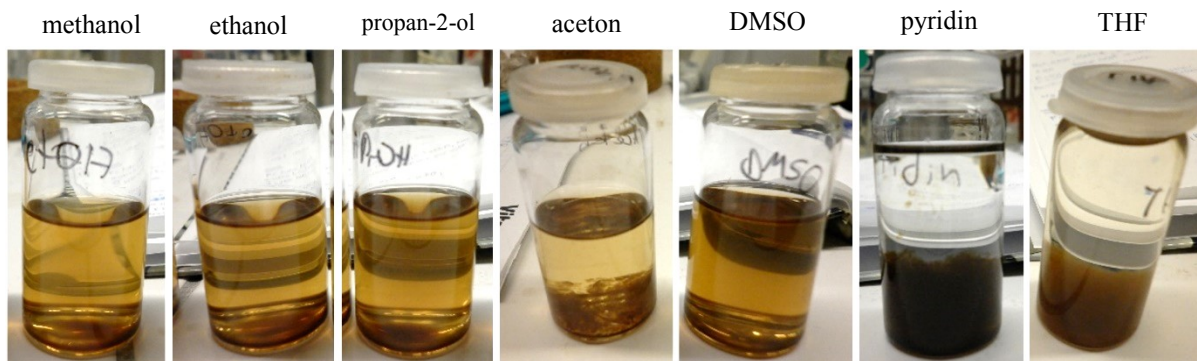
Obrázek 29 – Disperze GO v acetonitrilu ihned po přidání rozpouštědla

Ve všech ostatních rozpouštědlech mísitelných s vodou se GO dispergoval. K těmto rozpouštědlům bylo přidáno dalších 12 ml daného rozpouštědla. U propan-2-olu, acetonu, THF a pyridinu došlo po přidání rozpouštědla k částečné sedimentaci. U methanolu, ethanolu a DMSO zůstal GO nadále zcela dispergovaný (obrázek 30).



Obrázek 30 – Disperze GO v rozpouštědlech mísitelných s vodou (kromě acetonitrilu) ihned po přidání dalších 12 ml rozpouštědla

Naředěné roztoky byly následně ponechány týden v klidu. V methanolu, ethanolu, propan-2-olu a DMSO zůstal GO dispergovaný, na dně se ale vytvořila tenká vrstva sedimentu. V acetonu, pyridinu a THF GO sedimentoval (obrázek 31).

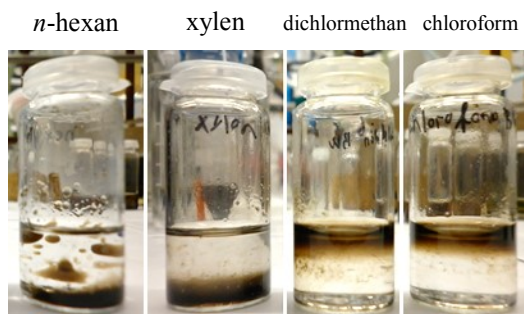


Obrázek 31 – Disperze GO v rozpouštědlech mísitelných s vodou (kromě acetonitrilu) po týdnu

V experimentech popsaných v literatuře [68, 69] se podařilo připravit stabilní disperzi v THF, což se v této práci nepodařilo. Naopak stabilní disperzi v methanolu, ethanolu a propan-2-olu se ve zmíněných experimentech nepodařilo připravit. To mohlo být způsobeno tím, že metoda přípravy disperzí (použití vodného roztoku GO) se v této práci lišila od metody použité v experimentech zmíněných v literatuře (použití pevného produktu GO).

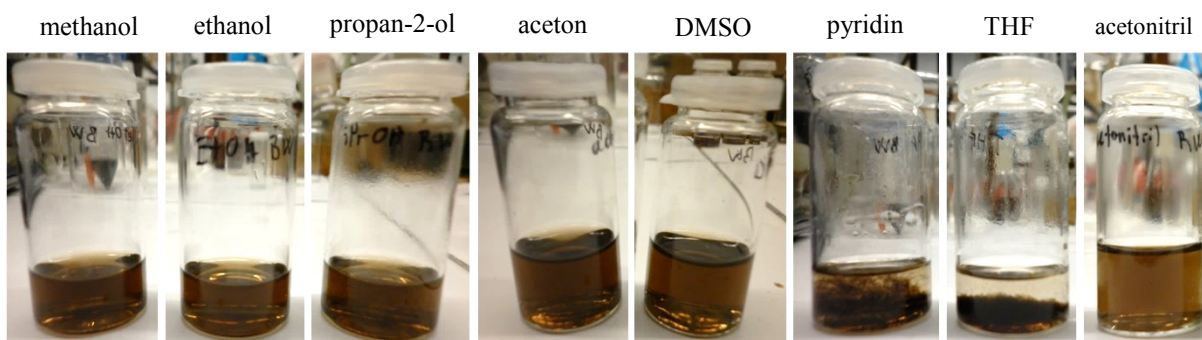
5.7.2 Stabilita BW-GO v organických rozpouštědlech

Do 12 lékovek bylo předloženo 0,4 ml vodné disperze BW-GO, která byla předtím po dobu 5 minut umístěna v ultrazvukové lázni. Dále bylo do lékovek přidáno po 4 ml konkrétního rozpouštědla. V rozpouštědlech nemísitelných s vodou (*n*-hexan, xylen, dichlormethan a chloroform) nedošlo k přechodu BW-GO mezi fázemi a ke vzniku disperze vůbec (obrázek 32).



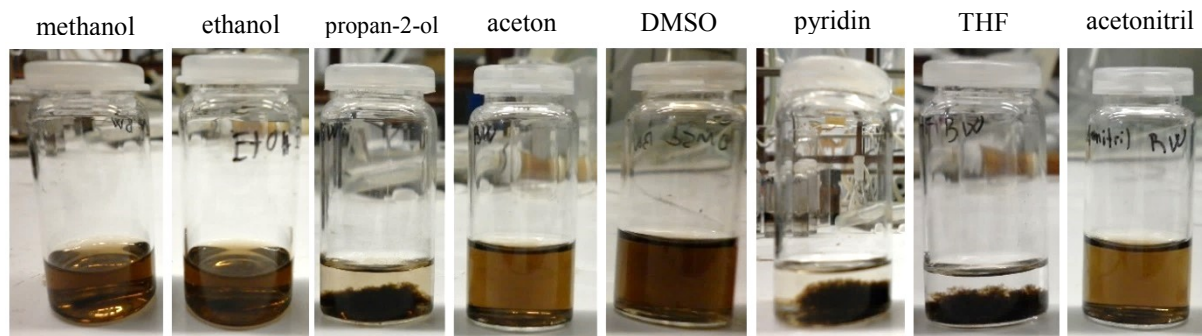
Obrázek 32 – Disperze BW-GO v rozpouštědlech nemísitelných s vodou ihned po jejich přidání

V případě rozpouštědel mísitelných s vodou se BW-GO zcela dispergoval v methanolu, ethanolu, propan-2-olu, acetonu, DMSO a acetonitrilu. V pyridinu a THF se BW-GO dispergoval velmi špatně a okamžitě začalo docházet k usazování (obrázek 33).



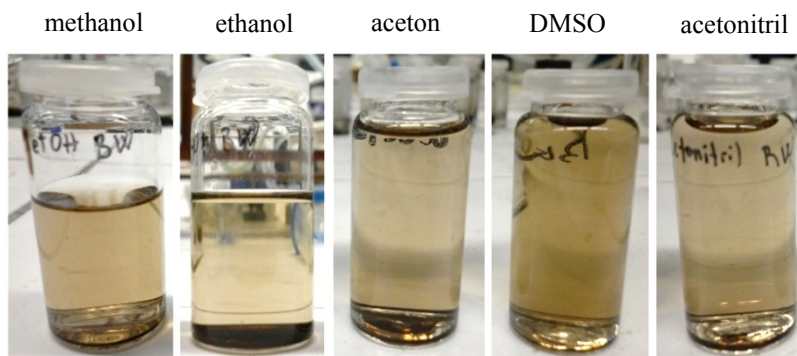
Obrázek 33 – Disperze BW-GO v rozpouštědlech mísitelných s vodou ihned po jejich přidání

Po 24 hodinách zůstal BW-GO dispergovaný ve methanolu, ethanolu, acetonu, DMSO a acetonitrilu. BW-GO v propan-2-olu, pyridinu a THF z většiny sedimentoval (obrázek 34).



Obrázek 34 – Disperze BW-GO v rozpouštědlech mísitelných s vodou po 24 hodinách

K rozpouštědlům, kde zůstal BW-GO dispergovaný, bylo přidáno dalších 8 ml téhož rozpouštědla. Směs byla ponechána v klidu dalších 7 dní. Po této době zůstal BW-GO stále dispergovaný v methanolu, ethanolu, acetonu, DMSO a acetonitrilu, ale na dně vznikla malá vrstva sedimentu (obrázek 35).



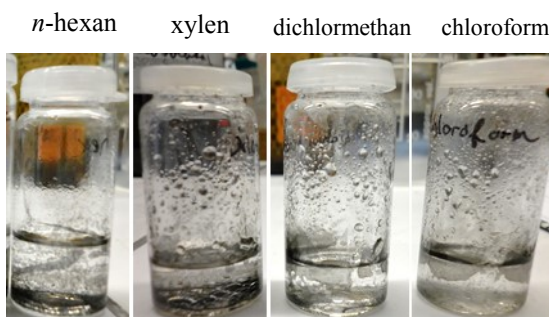
Obrázek 35 – Disperze BW-GO po přidání dalších 8 ml po 7 dnech

V experimentu zmíněném v literatuře [40] se nepodařilo připravit dlouhodobou disperzi BW-GO ve vodě, zatímco v tomto experimentu byla použita dlouhodobě stabilní vodná disperze BW-GO. Příčinou mohou být rozdílné metody přípravy disperzí; v této práci byly použity vodné roztoky BW-GO, zatímco v experimentu zmíněném v literatuře byl použit pevný produkt BW-GO.

5.7.3 Stabilita NH₂-GO v organických rozpouštědlech

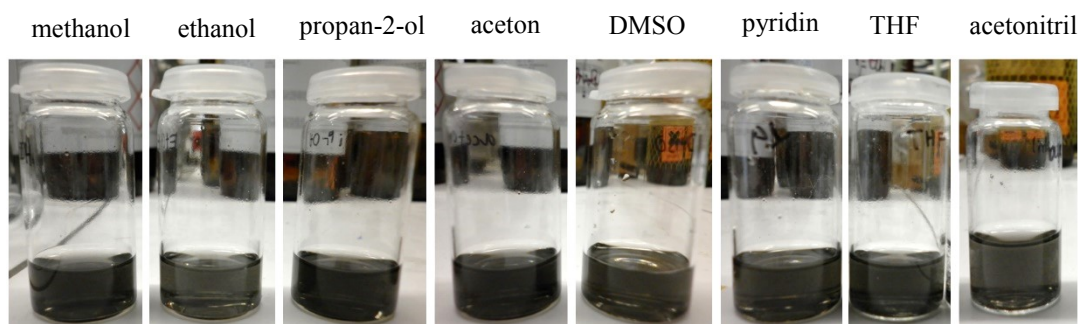
Do 12 lékovek bylo předloženo 0,4 ml vodné disperze NH₂-GO, která byla předtím umístěna v ultrazvukové lázni po dobu 5 minut. Následně byly do lékovek přidány 4 ml konkrétního rozpouštědla.

Po přidání rozpouštědel nemísitelných s vodou (*n*-hexan, xylen, dichlormethan, chloroform) nedošlo v žádném případě ke vzniku disperze. (obrázek 36).

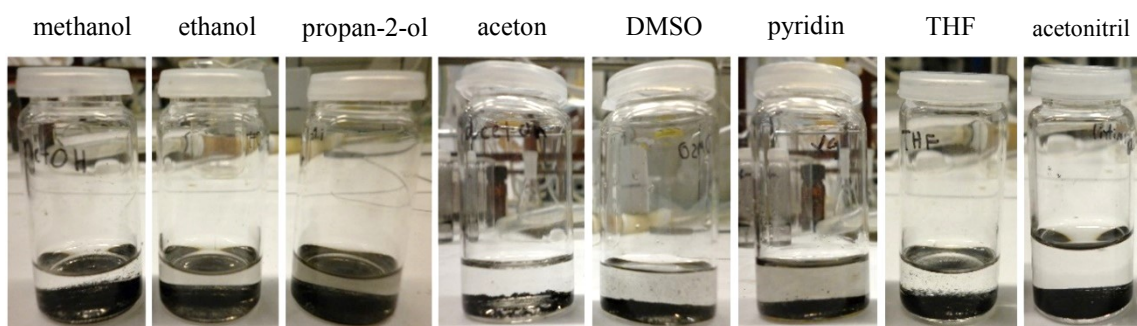


Obrázek 36 – Disperze NH₂-GO v rozpouštědlech nemísitelných s vodou ihned po jejich přidání

Ve všech polárních rozpouštědlech došlo ihned po smíšení ke vzniku disperze, ale po 24 hodinách došlo ve všech rozpouštědlech k sedimentaci (obrázky 37 a 38).



Obrázek 37 – Disperze NH₂-GO v rozpouštědlech mísitelných s vodou ihned po jejich přidání



Obrázek 38 – Disperze NH₂-GO v rozpouštědlech mísitelných s vodou po 24 hodinách

Na rozdíl od tohoto experimentu se v experimentu popsáném v literatuře [64] podařilo připravit stabilní disperze ve vodě a THF. Způsob přípravy NH₂-GO se ve zmíněné studii lišil, na přípravu byl použit pevný GO a výsledný NH₂-GO byl také vysušen na pevný produkt.

5.8 Stabilita disperzí převedením BW-GO z vodné disperze do organického rozpouštědla centrifugací

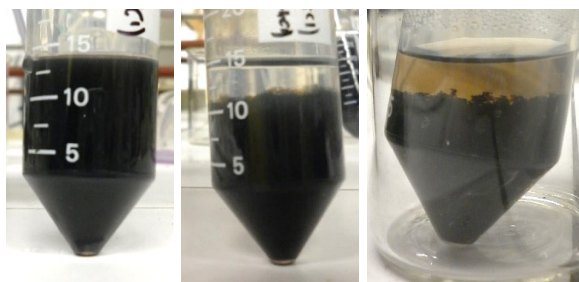
V této části bylo zkoumáno, zda BW-GO dispergovaný ve vodě (obsah látky 0,0037 g·ml⁻¹) půjde převést do organického rozpouštědla, popřípadě jestli taková disperze bude stabilní anebo bude docházet k sedimentaci. Byla zkoušena tato rozpouštědla: methanol, propan-2-ol, DMSO, THF a acetonitril. Do kyvet bylo vždy nalito po 7 ml BW-GO (který byl předtím po dobu 5 minut umístěn v ultrazvukové lázni), k nimž bylo přidáno takové množství organického rozpouštědla, aby celkový objem činil 45 ml. Kyvety byly odstředovány na centrifuze po dobu 10 minut při 6 000 otáčkách. Po centrifugaci nedošlo u žádného rozpouštědla k sedimentaci. Proto byl každý roztok rovnoměrně rozdělen do tří kyvet a doplněn stejným rozpouštědlem na původní objem.

Po centrifugaci těchto zředěných směsí došlo k mírné sedimentaci pouze u kyvet s THF, ale i v tomto případě zůstala většina BW-GO dispergována. U THF bylo zopakováno rozdělení na třetiny, doplnění na původní objem a následná centrifugace. Zde BW-GO ve všech kyvetách už zcela sedimentoval, proto byl všechny sediment přemístěn do jedné kyvety a třikrát promyt THF. Nakonec bylo k BW-GO přidáno 20 ml THF a tato disperze byla umístěna do ultrazvukové lázně po dobu 30 minut. Tato disperze zůstala stabilní i po 2 týdnech (obrázek 39). To souhlasí s teorií, kde lze vidět, že GO se v THF oproti ostatním organickým rozpouštědlům dobře disperguje [68, 69].



Obrázek 39 – Disperze BW-GO v THF po 2 týdnech

U ostatních použitých rozpouštědel (methanol, propan-2-ol, DMSO a acetonitril) ani po dalším ředění nedocházelo k žádné sedimentaci. Proto byl k původní disperzi (7 ml vodné disperze BW-GO a 50 ml daného rozpouštědla) přidán poloviční objem nasyceného roztoku KCl v daném rozpouštědle. Po smíchání došlo v případě methanolu, propan-2-olu a acetonitrilu k okamžité koagulaci částic BW-GO. V případě DMSO k viditelné koagulaci nedošlo, což lze přičíst tomu, že KCl se v DMSO velmi špatně rozpouští. Po centrifugaci došlo k usazení téměř všeho BW-GO v methanolu, propan-2-olu a acetonitrilu, v DMSO se BW-GO nepodařilo odstředit. Disperze v methanolu, propan-2-olu a acetonitrilu byly třikrát promyty a odstředěny a po posledním odstředění bylo k sedimentu přidáno 10 ml daného rozpouštědla. Tyto disperze byly nakonec umístěny na 30 minut do ultrazvukové lázně. Disperze v methanolu zůstala stabilní i po dvou týdnech, zatímco v případě disperze v propan-2-olu a acetonitrilu došlo po týdnu k sedimentaci (obrázek 40).



Obrázek 40 – Disperze BW-GO po 2 týdnech, zleva: methanol, propan-2-ol a acetonitril

6 ZÁVĚR

Bakalářská práce se v teoretické části věnovala přípravě, charakterizaci, vlastnostem a možností použití grafenu a grafen oxidu (GO). V experimentální části se práce zabývala přípravou grafenu, GO a base-washed grafen oxidu (BW-GO) a charakterizací připraveného GO a BW-GO.

Grafen byl připraven exfoliací grafitu ve vysokovýkonném ultrazvukovém reaktoru, z grafenu byl modifikovanou Tourovou metodou připraven GO. Charakterizace GO infračervenou spektroskopií ukázala široký pás související s valenční vibrací O–H skupiny a menší pásy související s valenční vibrací C=O skupiny a epoxidového kruhu a s deformační vibrací H₂O. Rentgenová difrakční spektroskopie ukázala jedinou difrakci, která odpovídá mezirovinné vzdálenosti GO. Oxidace grafenu tedy proběhla úplně. Mikroskopií atomárních sil byl změřen výškový profil GO, který ukazuje, že připravený vzorek je doopravdy tvořen jednovrstvými lístky GO.

BW-GO byl připraven reakcí GO s NaOH. Charakterizace BW-GO infračervenou spektroskopií ukázala široký pás související s valenční vibrací O–H a dva menší pásy související s valenční vibrací C=O a s deformační vibrací H₂O. Poslední, téměř nevýrazný pás souvisí s valenční vibrací epoxidového kruhu. Absorpční pásy BW-GO jsou shodné s absorpčními pásy GO, ale jejich intenzita je nižší, což je důsledek nepřítomnosti oxidační zbytků v BW-GO.

V další části práce byla zkoumána stabilita GO, BW-GO a NH₂-GO. Při použití vodného roztoku NH₂-GO se nepodařilo připravit stabilní disperzi v žádném zkoušeném rozpouštědle, po 24 hodinách došlo u všech k sedimentaci.

Při použití vodných roztoků GO a BW-GO se nepodařilo připravit stabilní disperzi v nepolárních rozpouštědlech (*n*-hexan, xylen, dichlormethan a chloroform). Stabilní disperzi GO se podařilo připravit ve vodě, methanolu, ethanolu, propan-2-olu a DMSO. Stabilní disperzi BW-GO se podařilo připravit ve vodě, methanolu, ethanolu, acetonu, DMSO a acetonitrilu.

BW-GO na rozdíl od GO vytvořil stabilní disperzi v acetonitrilu. BW-GO zůstal také dlouhodobě dispergovaný v acetonu, naopak GO zůstal dlouhodobě dispergovaný v propan-2-olu.

Při promývání vodného roztoku BW-GO do organického rozpouštědla se podařilo připravit stabilní disperzi v THF a v methanolu. V posledním jmenovaném případě bylo použito nasyceného roztoku KCl v methanolu pro usnadnění koagulace částic BW-GO. Výsledky práce by mohly pomoci při využití GO tam, kde není vhodné použít jeho vodný roztok, např. při přípravě polymerů či při výrobě organických solárních článků.

7 POUŽITÁ LITERATURA

1. PÉNICAUD, A. Solubilization of Fullerenes, Carbon Nanotubes, and Graphene. *Making and Exploiting Fullerenes, Graphene, and Carbon Nanotubes*. Edited by M. Marcaccio and F. Paolucci. Berlin: Springer, 2014, s. 1-36. ISBN 978-3-642-55082-9.
2. NOVOSELOV, K. S. et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* [online]. 2004, **306**(5696), 666-669 [cit. 2017-3-16]. ISSN 1095-9203. Dostupné z: doi:10.1126/science.1102896
3. STRÖCK, Michael. *C60a.png*. Wikimedia commons [online]. [cit. 2017-06-08]. Dostupné z: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:C60a.png>
4. HIRSCH, A. Functionalization of single-walled carbon nanotubes. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* [online]. 2002, **41**(11), 1853-1859 [cit. 2017-06-08]. ISSN 1521-3773. Dostupné z: doi:10.1002/1521-3773(20020603)41:11<1853::AID-ANIE1853>3.0.CO;2-N
5. J_Alves. *J-Alves-graphene-5.png*. Openclipart [online]. [cit. 2017-06-08]. Dostupné z: https://openclipart.org/image/2400px/svg_to_png/29143/J-Alves-graphene-5.png
6. NOBEL MEDIA. *The Nobel Prize in Physics 2010* [online]. 2014 [cit. 2017-03-16]. Dostupné z: http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2010/
7. MAHABOUB, S a P. BANERJI. Graphene oxide: An Important Derivative of Graphene with Interesting Electrical Properties. *Graphene Science Handbook: Electrical and Optical Properties*. Edited by M. Aliofkhazraei et al. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2016, s. 153-166. ISBN 978-1-4665-9132-5.
8. LEE, C. et al. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science* [online]. 2008, **321**(5887), 385-388 [cit. 2017-3-16]. ISSN 1095-9203. Dostupné z: doi:10.1126/science.1157996
9. CHEN, Z. et al. Variation and Consistency of Young's Modulus in Steel. *J. Mater. Process. Technol.* [online]. 2016, **227**, 227-243 [cit. 2017-06-15]. ISSN 1873-4774. Dostupné z: doi:10.1016/j.jmatprotec.2015.08.024
10. BALANDIN, A. A. et al. Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene. *Nano Lett.* [online]. 2008, **8**(3), 902-907 [cit. 2017-02-23]. ISSN 1530-6984. Dostupné z: doi:10.1021/nl0731872

11. GEIM, A. K. a K. S. NOVOSELOV. The Rise of Graphene. *Nat. Mater.* [online]. 2007, **6**, 183-191 [cit. 2017-04-10]. ISSN 1476-4660. Dostupné z: doi:10.1038/nmat1849
12. DU, X. et al. Approaching ballistic transport in suspended graphene. *Nat. Nanotechnol.* [online]. 2008, **3**(1), 491-495 [cit. 2017-3-15]. ISSN 1748-3395. Dostupné z: doi:10.1038/nnano.2008.199
13. STOLLER, M. D. et al. Graphene-Based Ultracapacitors. *Nano Lett.* [online]. 2008, **8**(10), 3498-3502 [cit. 2017-03-16]. ISSN 1530-6992. Dostupné z: doi:10.1021/nl802558y
14. SINGH, V. et al. Graphene based materials: Past, present and future. *Progress in Materials Science* [online]. 2011, **56**(8), 1178-1271 [cit. 2017-05-06]. ISSN 0079-6425. Dostupné z: doi:10.1016/j.pmatsci.2011.03.003
15. ABERGEL, D. S. L., A. RUSSELL a V. I. FALKO. Visibility of graphene flakes on a dielectric substrate. *Appl. Phys. Lett.* [online]. 2007, **91**(6), 1-3 [cit. 2017-02-09]. ISSN 1077-3118. Dostupné z: doi:10.1063/1.2768625
16. NI, Z. H. et al. Graphene thickness determination using reflection and contrast spectroscopy. *Nano Lett* [online]. 2007, **7**(9), 2758-2761 [cit. 2017-02-09]. ISSN 1530-6992. Dostupné z: doi:10.1021/nl071254m
17. HIURA, H., H. MIYAZAKI a K. TSUKAGOSHI. Determination of the Number of Graphene Layers: Discrete Distribution of the Secondary Electron Intensity Derived from Individual Graphene Layers. *Appl. Phys. Express* [online]. 2010, **3**(9), 1-3 [cit. 2017-02-23]. ISSN 1882-0786. Dostupné z: doi:10.1143/apex.3.095101
18. NOVOSELOV, K. S. et al. Two-dimensional atomic crystals. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* [online]. 2005, **102**(30), 10451-10453 [cit. 2017-03-16]. ISSN 1091-6490. Dostupné z: doi:10.1073/pnas.0502848102
19. RAO, C. N. R., U. MAITRA a H. S. S. R. MATTE. Synthesis, Characterization, and Selected Properties of Graphene. *Graphene: Synthesis, Properties, and Phenomena*. Edited by C. N. R. Rao and A. K. Sood. Weinheim: Wiley-VCH, 2013, s. 1-47. ISBN 978-3-527-65115-3

20. WU, Y. H., T. YU a Z. X. SHEN. Two-dimensional carbon nanostructures: Fundamental properties, synthesis, characterization, and potential applications. *J. Appl. Phys.* [online]. 2010, **108**(7), 1-38 [cit. 2017-02-15]. ISSN 1089-7550. Dostupné z: doi:10.1063/1.3460809
21. MARCANO, D. C. et al. Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano* [online]. 2010, **4**(8), 4806-4814 [cit. 2017-02-17]. ISSN 1936-086X. Dostupné z: doi:10.1021/nn1006368
22. DREYER, D. R. et al. The chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev.* [online]. 2010, **39**(1), 228-240 [cit. 2017-02-17]. ISSN 1460-4744. Dostupné z: doi:10.1039/b917103g
23. PARK, S. et al. Colloidal Suspension of Highly Reduced Graphene Oxide in a Wide Variety of Organic Solvents. *Nano Lett* [online]. 2009, **9**(4), 1593-1597 [cit. 2017-02-20]. ISSN 1530-6992. Dostupné z: doi:10.1021/nl803798y
24. SHIN, H.-J. et al. Efficient Reduction of Graphite Oxide by Sodium Borohydride and Its Effect on Electrical Conductance. *Adv. Funct. Mater.* [online]. 2009, **19**(12), 1987-1992 [cit. 2017-02-20]. ISSN 1616-3028. Dostupné z: doi:10.1002/adfm.200900167
25. ZHANG, J. et al. Reduction of graphene oxide via L-ascorbic acid. *Chem. commun.* [online]. 2010, **46**(7), 1112-1114 [cit. 2017-02-25]. ISSN 1364-548X. Dostupné z: doi:10.1039/b917705a
26. COMPTON, O. C. et al. Chemically Active Reduced Graphene Oxide with Tunable C/O Ratios. *ACS Nano* [online]. 2011, **5**(6), 4380-4391 [cit. 2017-02-25]. ISSN 1936-086X. Dostupné z: doi:10.1021/nn1030725
27. GUO, H.-L. et al. A Green Approach to the Synthesis Graphene Nanosheets. *ACS Nano* [online]. 2009, **3**(9), 2653-2659 [cit. 2017-03-16]. ISSN 1936-086X. Dostupné z: doi:10.1021/nn900227d
28. AMBROSI, A. et al. Electrochemistry at Chemically Modified Graphenes. *Chem. Eur. J.* [online]. 2011, **17**(38), 10763-10770. [cit. 2017-02-10]. ISSN 1521-3765. Dostupné z: doi:10.1002/chem.201101117

29. RIEDL, C., C. COLETTI a U. STARKE. Structural and electronic properties of epitaxial graphene on SiC(0001): a review of growth, characterization, transfer doping and hydrogen intercalation. *J. Phys. D: Appl. Phys.* [online]. 2010, **43**(37), 1-17 [cit. 2017-02-10]. ISSN 1361-6463.
Dostupné z: doi:10.1088/0022-3727/43/37/374009
30. REINA, A. et al. Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition. *Nano Lett.* [online]. 2009, **9**(1), 30-35 [cit. 2017-02-10]. ISSN 1530-6992. Dostupné z: doi:10.1021/nl801827v
31. ZHU, M. et al. A mechanism for carbon nanosheet formation. *Carbon* [online]. 2007, **45**(11), 2229-2234 [cit. 2017-03-15]. ISSN 0008-6223. Dostupné z: doi:10.1016/j.carbon.2007.06.017
32. SUBRAHMANYAM, K. S. et al. Simple Method of Preparing Graphene Flakes by an Arc-Discharge Method. *J. Phys. Chem. C.* [online]. 2009, **113**(11), 4257-4259 [cit. 2017-03-15]. ISSN 1932-7455. Dostupné z: doi:10.1021/jp900791y
33. CHEN, D., F. HONGBIN a L. JINHGONG. Graphene Oxide: Preparation, Functionalization, and Electrochemical Applications. *Chem. Rev.* [online]. 2012, **112**(11), 6027-6053 [cit. 2017-04-16]. ISSN 1520-6890. Dostupné z: doi:10.1021/cr300115g
34. BRODIE, B. C. On the Atomic Weight of Graphite. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* [online]. 1859, **149**(1), 249-259 [cit. 2017-04-16]. ISSN 0261-0523. Dostupné z: doi:10.1098/rstl.1859.0013
35. KLUKOVÁ L., T. BERTÓK a J. TKÁČ. Vlastnosti a elektrochemické využitie grafénu. *Chem. listy* [online]. 2014, **108**(1), 653-659 [cit. 2017-03-18]. ISSN 1213-7103.
Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2014_07_653-659.pdf
36. SZABÓ, T. et al. Evolution of Surface Functional Groups in a Series of Progressively Oxidized Graphite Oxides. *Chem. Mater.* [online]. 2006, **18**(11), 2740-2749 [cit. 2017-06-12]. ISSN 1520-5002. Dostupné z: doi:10.1021/cm060258+
37. LERF, A. et al. Structure of Graphite Oxide Revisited. *J. Phys. Chem. B* [online]. 1998, **102**(23), 4477-4482 [cit. 2017-03-16]. ISSN 1520-5207. Dostupné z: doi:10.1021/jp9731821

38. DREYER, D. R. et al. Graphite oxide: a selective and highly efficient oxidant of thiols and sulfides. *Org. Biomol. Chem.* [online]. 2011, **9**(21), 7292-7295 [cit. 2017-03-10]. ISSN 1477-0520. Dostupné z: doi:10.1039/c1ob06102j
39. DREYER, D. R., A. D. TODD a CH. W. BIELAWSKI. Harnessing the chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev.* [online]. 2014, **43**(15), 5288-5301 [cit. 2017-03-19]. ISSN 1460-4744. Dostupné z: doi:10.1039/c4cs00060a
40. ROURKE, J. P. et al. The Real Graphene Oxide Revealed: Stripping the Oxidative Debris from the Graphene-like Sheets. *Angew. Chem. Int. Ed.* [online]. 2011, **50**(14), 3173-3177 [cit. 2017-03-25]. ISSN 1521-37673. Dostupné z: doi:10.1002/anie.201007520
41. EIGLER, S. a A. M. DIMIEV. Characterization Techniques. *Graphene oxide: Fundamentals and Applications*. Edited by A. M. Dimiev and S. Eigler. Chichester: John Wiley & Sons, Ltd, 2017, s. 85-120. ISBN 978-1-11906-940-9.
42. DIMIEV, A. M., L. B. Alemany a J. M. Tour. Graphene Oxide. Origin of Acidity, Its Instability in Water, and a New Dynamic Structural Model. *ACS Nano* [online]. 2013, **7**(1), 576-588 [cit. 2017-03-18]. ISSN 1936-086X. Dostupné z: doi:10.1021/nm3047378
43. KOK CHEMWARE. *Infrared Spectroscopy Calculators* [online]. 2007 [cit. 2017-05-12]. Dostupné z: <http://www.sanderkok.com/techniques/ir/calculator.html>
44. AHMAD, A. F. et al. Graphene colloidal dispersion in various organic solvents. *Malaysian J. Anal. Sci.* [online]. 2013, **17**(3), 475-480 [cit. 2017-03-18]. ISSN 1394-2506. Dostupné z: http://www.ukm.my/mjas/v17_n3/Ainee%20Fatimah.pdf
45. PENG, H. et al. A novel nanocomposite matrix based on graphene oxide and ferrocene-branched organically modified sol-gel/chitosan for biosensor application. *J. Solid. State. Electrochem.* [online]. 2014, **18**(7), 1941-1949 [cit. 2017-03-18]. ISSN 1433-0768. Dostupné z: doi: 10.1007/s10008-014-2415-1
46. DIMIEV, A. et al. Pristine Graphite Oxide. *J. Am. Chem. Soc.* [online]. 2012, **134**(5), 2815-2822 [cit. 2017-03-18]. ISSN 1520-5126. Dostupné z: doi:10.1021/ja211531y

47. SZABÓ, Tamás, Ottó Berkesi a I. Dekany. DRIFT study of deuterium – exchanged graphite oxide. *Carbon* [online]. 2005, **43**(15), 3186-3189 [cit. 2017-03-18]. ISSN 0008-6223. Dostupné z: doi:10.1016/j.carbon.2005.07.013
48. EIGLER, S. et al. Sulfur Species in Graphene Oxide. *Chem. Eur. J.* [online]. 2013, **19**(29), 9490-9496 [cit. 2017-03-18]. ISSN 1521-3765. Dostupné z: doi:10.1002/chem.201300387
49. NAEBE M. et al. Mechanical Property and Structure of Covalent Functionalised Graphene/Epoxy Nanocomposites. *Sci. Rep.* [online]. 2014, **4**(1), 1-7 [cit. 2017-03-18]. ISSN 2045-2322. Dostupné z: doi:10.1038/srep04375
50. STOBINSKI, L. et al. Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* [online]. 2014, **195**, 145-154 [cit. 2017-03-12]. ISSN 0368-2048. Dostupné z: doi:10.1016/j.elspec.2014.07.003
51. JU, H.-M., S.-H. CHOI a S. H. HUH. X-ray Diffraction Patterns of Thermally-reduced Graphenes. *J. of the Korean Phys. Soc.* [online]. 2010, **57**(6), 1649-1652 [cit. 2017-03-12]. ISSN 1976-8524. Dostupné z: doi:10.3938/jkps.57.1649
52. TENG, C.-C. et al. Thermal conductivity and structure of non-covalent functionalized graphene/epoxy composites. *Carbon* [online]. 2011, **49**(15), 5104-5116 [cit. 2017-03-12]. ISSN 0008-6223. Dostupné z: doi:10.1016/j.carbon.2011.06.095
53. MU, Shi-Jia et al. X-Ray Diffraction Pattern of Graphite Oxide. *Chin. Phys. Lett.* [online]. 2013, **30**(9), 1-3 [cit. 2017-03-12]. ISSN 1741-3540. Dostupné z: doi:10.1088/0256-307X/30/9/096101
54. DIMIEV, A. M. Mechanism of Formation and Chemical Structure of Graphene Oxide. *Graphene oxide: Fundamentals and Applications*. Edited by A. M. Dimiev and S. Eigler. Chichester: John Wiley & Sons, Ltd, 2017, s. 36-84. ISBN 978-1-11906-940-9.
55. RUI, X. et al. Graphene oxide nanosheets/polymer binders as superior electrocatalytic materials for vanadium bromide redox flow batteries. *Electrochim. Acta* [online]. 2012, **85**(1), 175-181 [cit. 2017-04-30]. ISSN 0013-4686. Dostupné z: doi:10.1016/j.electacta.2012.08.119

56. LI, Y. et al. CO oxidation over graphene supported palladium catalyst. *Appl. Catal. B.* [online]. 2012, **125**, 189-196 [cit. 2017-04-30]. ISSN 0926-3373. Dostupné z: doi:10.1016/j.apcatb.2012.05.023
57. POCKLANOVA, R. et al. Gold nanoparticle-decorated graphene oxide: Synthesis and application in oxidation reactions under benign conditions. *J. Mol. Catal. Chem.* [online]. 2016, **424**, 121-127 [cit. 2017-04-30]. ISSN 1381-1169. Dostupné z: doi:10.1016/j.molcata.2016.07.047
58. STAUDENMAIER, L. Verfahren zur Darstellung der Graphitsläure. *Ber. Deut. Chem. Ges.* [online]. 1898, **31**(2), 1481-1487 [cit. 2017-03-12]. ISSN 0365-9496. Dostupné z: doi:10.1002/cber.18980310237
59. NGUYEN, V. H. a J.-J. SHIM. Graphene-Based Antibacterial Materials. *Graphene Science Handbook: Mechanical and Chemical Properties*. Edited by M. Aliofkhazraei et al. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2016, s. 447-464. ISBN 978-1-466-59123-3.
60. HUMMERS, W. S. a R. E. OFFEMAN. Preparation of Graphitic Oxide. *J. Am. Chem. Soc.* [online]. 1958, **80**(6), 1339-1339 [cit. 2017-03-12]. ISSN 1520-5126. Dostupné z: doi:10.1021/ja01539a017
61. LERF, A. Graphite Oxide Story – From the Beginning Till the Graphene Hype. *Graphene Oxide: Fundamentals and Applications*. Edited by A. M. Dimiev and S. Eigler. Chichester: John Wiley & Sons, Ltd, 2017, s. 3-35, ISBN 978-1-11906-943-0.
62. CHUA, C. K., Z. SOFER a M. PUMERA. Graphite Oxides: Effects of Permanganate and Chlorate Oxidants on the Oxygen Composition. *Chem. Eur. J.* [online]. 2012, **18**(42), 13453-13459 [cit. 2017-03-18]. ISSN 1521-3765. Dostupné z: doi:10.1002/chem.201202320
63. YU, D. et al. Soluble P3HT-Grafted Graphene for Efficient Bilayer – Heterojunction Photovoltaic Devices. *ACS Nano* [online]. 2010, **4**(10), 5633-5640 [cit. 2017-03-05]. ISSN 1936-086X. Dostupné z: doi:10.1021/nn101671t
64. COLLINS, W. R., E. SCHMOIS a T. M. SWAGER. Graphene Oxide as an Electrophile for Carbon Nucleophiles. *Chem. Commun.* [online]. 2011, **47**(31), 8790-8792 [cit. 2017-03-05]. ISSN 1364-548X. Dostupné z: 10.1039/c1cc12829a

65. LAI, L. et al. One-step synthesis of NH₂-graphene from in situ graphene-oxide reduction and its improved electrochemical properties. *Carbon* [online]. 2011, **49**(10), 3250-3257 [cit. 2017-04-17]. ISSN 0008-6223. Dostupné z: doi:10.1016/j.carbon.2011.03.051
66. WANG, Y. et al. Surfactant-treated graphene oxide in organic solvents and its application in photovoltaic cells. *Current Applied Physics* [online]. 2017, **17**(3), 343-350 [cit. 2017-03-21]. ISSN 1567-1739. Dostupné z: doi:10.1016/j.cap.2016.12.017
67. CHENG, C. et al. Biopolymer functionalized reduced graphene oxide with enhanced biocompatibility via mussel inspired coatings/anchors. *J. Mater. Chem. B.* [online]. 2013, **1**(3), 265-275 [cit. 2017-04-17]. ISSN 2050-7518. Dostupné z: doi:10.1039/c2tb00025c
68. ZHUANG, X. et al. A solution-processable polymer-grafted graphene oxide derivative for nonvolatile rewritable memory. *Polym. Chem.* [online]. 2014, **5**(6), 2010-2017 [cit. 2017-04-17]. ISSN 1759-9962. Dostupné z: doi:10.1039/c3py01503c
69. PAREDES, J. I. et al. Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents. *Langmuir* [online]. 2008, **24**(19), 10560-10564 [cit. 2017-03-21]. ISSN 1520-5827. Dostupné z: doi:10.1021/la801744a
70. KHAN, M. S. et al. A Study of Stable Graphene Oxide Dispersions in Various Solvents. *J. Chem. Soc. Pak.* [online]. 2015, **37**(1), 62-67 [cit. 2017-03-21]. ISSN 0253-5106. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/273124752_A_study_of_stable_graphene_oxide_dispersions_in_various_solvents
71. KONIOS, D. et al. Dispersion behaviour of graphene oxide and reduced graphene oxide. *J. Colloid Interface Sci.* [online]. 2014, **430**, 108-112 [cit. 2017-03-21]. ISSN 0021-9797. Dostupné z: doi:10.1016/j.jcis.2014.05.033
72. WANG, X., L. ZHI a K. MÜLLEN. Transparent, Conductive Graphene Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells. *Nano Lett.* [online]. 2008, **8**(1), 323-327 [cit. 2017-05-06]. ISSN 1530-6992. Dostupné z: doi:10.1021/nl072838r
73. ZHANG, Y. et al. Recent Applications of Graphene in Dye-sensitized Solar Cells. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* [online]. 2015, **20**(5-6), 406-415 [cit. 2017-05-06]. ISSN 1359-0294. Dostupné z: doi:10.1016/j.cocis.2015.11.002

74. TANG, H. et al. Two-dimensional carbon leading to new photoconversion processes. *Chem. Soc. Rev.* [online]. 2014, **43**(13), 4281-4299 [cit. 2017-05-06]. ISSN 1460-4744. Dostupné z: doi:10.1039/c3cs60437c
75. RACCICHINI, R et al. The role of graphene for electrochemical energy storage. *Nat. Mater.* [online]. 2015, **14**, 271-249 [cit. 2017-05-06]. ISSN 1476-4660. Dostupné z: doi:10.1038/nmat4170
76. XU, K. Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries. *Chem. Rev.*[online]. 2004, **104**(10), 4303-4418 [cit. 2017-06-12]. ISSN 1520-6890. Dostupné z: doi:10.1021/cr030203g
77. SONG, Y. et al. Recent advances in electrochemical biosensors based on graphene two-dimensional nanomaterials. *Biosens. Bioelectron.* [online]. 2016, **76**, 195-212 [cit. 2017-05-06]. ISSN 0956-5663. Dostupné z: doi:10.1016/j.bios.2015.07.002
78. GUO, Y., Y. GUO a C. DONG. Ultrasensitive and label-free electrochemical DNA biosensor based on water-soluble electroactive dye azophloxine-functionalized graphene nanosheets. *Electrochim. Acta.* [online]. 2013, **113**, 69-76 [cit. 2017-05-06]. ISSN 0013-4686. Dostupné z: doi:10.1016/j.electacta.2013.09.039
79. BENVIDI, A. et al. Simple and label-free electrochemical impedance Amelogenin gene hybridization biosensing based on reduced graphene oxide *Biosens. Bioelectron.* [online]. 2014, **58**, 145-152 [cit. 2017-05-06]. ISSN 0956-5663. Dostupné z: doi:10.1016/j.bios.2014.01.053
80. EDERER, J. et al. Quantitative determination of acidic groups in functionalized graphene by direct titration. *React. Funct. Polym.* [online]. 2013, **103**, 44-53 [cit. 2017-06-20]. ISSN 1381-5148. Dostupné z: doi:10.1016/j.reactfunctpolym.2016.03.021
81. FAN, L. et al. Ferrocene functionalized graphene: preparation, characterization and efficient electron transfer towards sensors of H₂O₂. *J. Mater. Chem.* [online]. 2012, **22**(13), 6165-6170 [cit. 2017-06-15]. ISSN: 1364-5501. Dostupné z: doi:10.1039/c2jm15411k

ÚDAJE PRO KNIHOVNICKOU DATABÁZI

Název práce	Syntéza a charakterizace grafen oxidu
Autor práce	Vít Veverka
Obor	Chemie a technická chemie
Rok obhajoby	2017
Vedoucí práce	prof. Ing. Jaromír Vinklárek, Dr.
Anotace	Tato práce se věnuje grafenu a grafen oxidu. V teoretické části je vysvětlena struktura, vlastnosti, metody přípravy a možnosti využití grafenu a grafen oxidu. Experimentální část se zabývá přípravou a charakterizací grafenu a grafen oxidu a stabilitou disperzí grafen oxidu v organických rozpouštědlech.
Klíčová slova	grafen, grafen oxid, base-washed grafen oxid, FTIR, stabilita disperzí