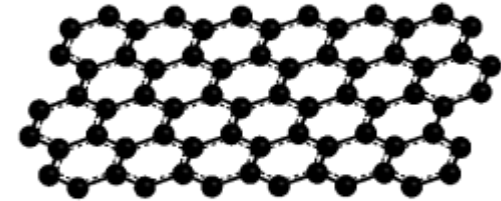


Deuteriem značený oxid grafitu - klíč k pochopení mechanismu termické redukce oxidu grafitu

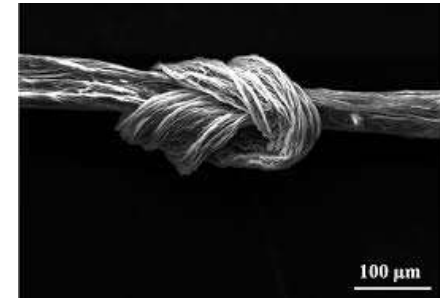
Ing. Daniel Bouša



Grafen

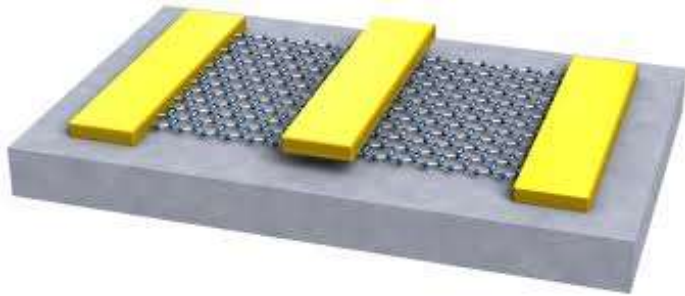


- Monoatomární vrstva sp^2 vázaných atomů C
- 2D struktura
- Výjimečné vlastnosti

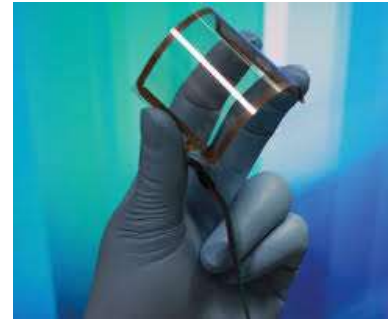


Aplikační potenciál

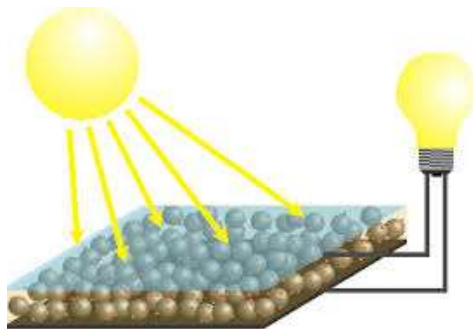
Tranzistory



Transparentní elektrody



Solární články



Baterie a superkapacitory

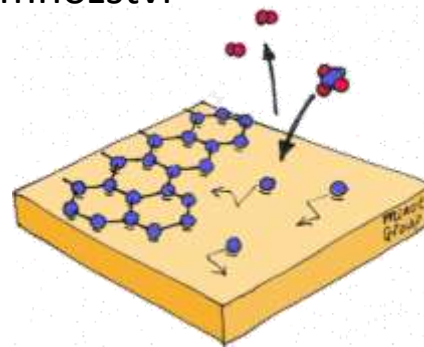


... a spoustu dalších

Příprava grafenu

Metody Bottom-up

- Příprava grafenu na velké ploše
- Vhodné zejména pro mikroelektroniku
- Nelze připravit ve velkém množství



CVD



Sublimace Si z SiC

Příprava grafenu

Metody Top-down

- možnost přípravy grafenu v průmyslovém měřítku
- malé krystaly, nahodilé uspořádání

Mechanická exfoliace grafitu

Oxidace grafitu a následná redukce oxidu grafitu za vzniku grafenu



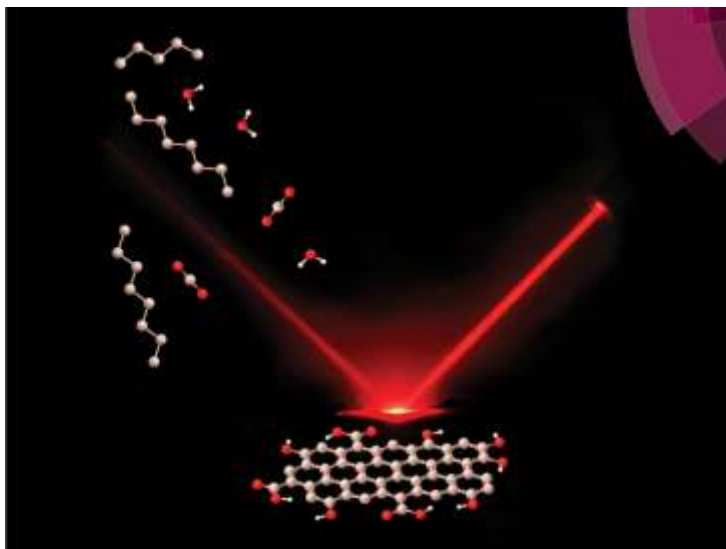
Chemická redukce



Termická redukce

Předchozí práce

Carbon Fragments are Ripped off from Graphite Oxide Sheets during their Thermal Reduction.



O. Jankovský, Š. H. Kučková, M. Pumera, P. Šimek, D. Sedmidubský and Z. Sofer, *New J. Chem.*, 2014, **38**, 5700-5705.

Carcinogenic Organic Residual Compounds Readsorbed on Thermally Reduced Graphene Materials are Released at Low Temperature



A. Ambrosi, G. K. Wong, R. D. Webster, Z. Sofer and M. Pumera, *Chemistry—A European Journal*, 2013, **19**, 14446-14450.

Příprava oxidu grafitu

Hofmann

98 % H_2SO_4

65 % HNO_3

KClO_3

Brodie

98 % HNO_3

KClO_3

Hummers

98 % H_2SO_4

KMnO_4

NaNO_2

Staudenmaier

98 % H_2SO_4

98 % HNO_3

KClO_3

Termická redukce oxidu grafitu

Tepelný proces doprovází **redukce** a **exfoliace**

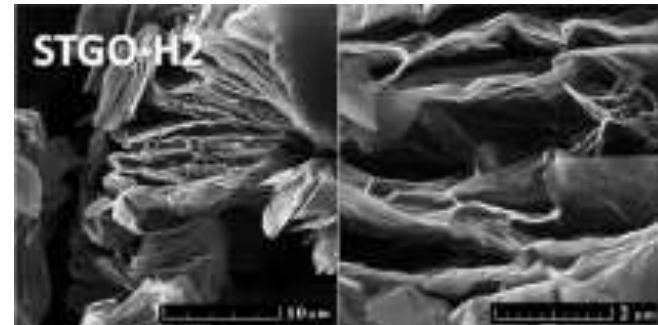
Rychlý ohřev > rozklad organických skupin > exfoliace vznikajícími plyny

H₂ atmosféra

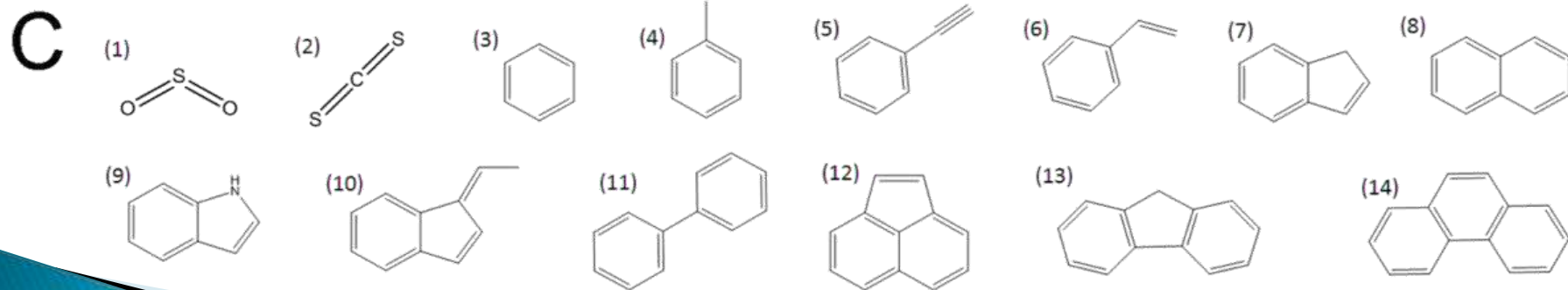
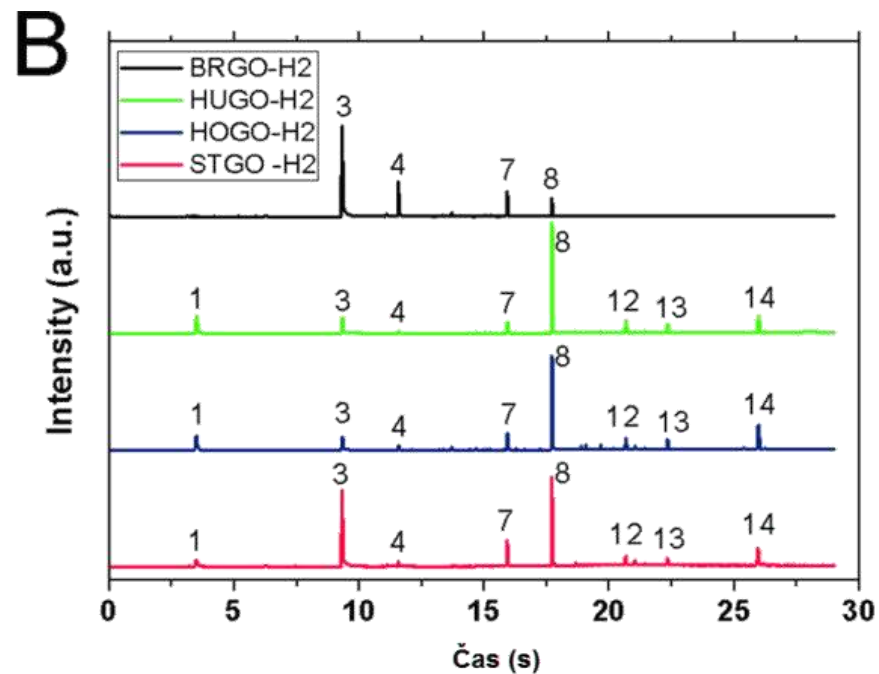
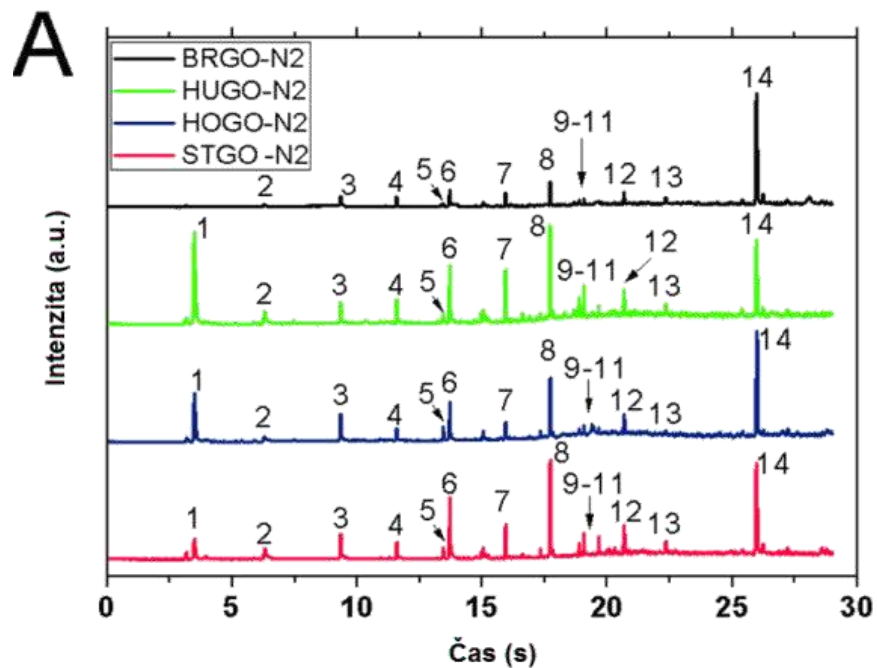
- 800 °C
- 100 kPa
- ↑ stupeň exfoliace
- ↑ stupeň redukce

N₂ atmosféra

- 800 °C
- 100 kPa

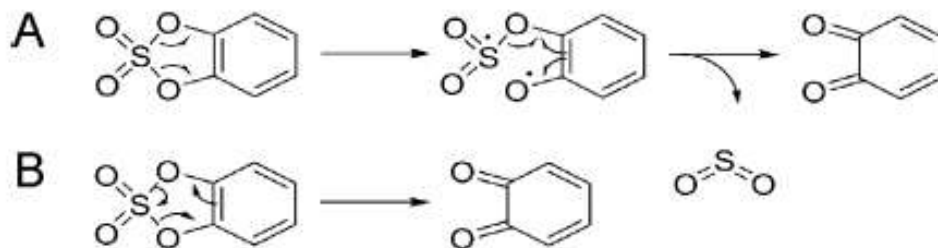


GC-MS exfoliačních produktů



Síra

- Hofmann, Hummers, ~~Brodie~~, Staudenmaier
- Přítomna zejména jako ester kyseliny sírové
> rozklad na SO_2

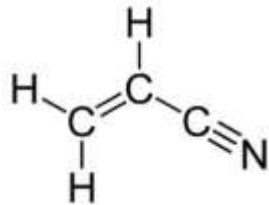


- CS_2 , thiofen, benzotiofen, dibenzotiofen
- H_2S v případě H_2 atmosféry

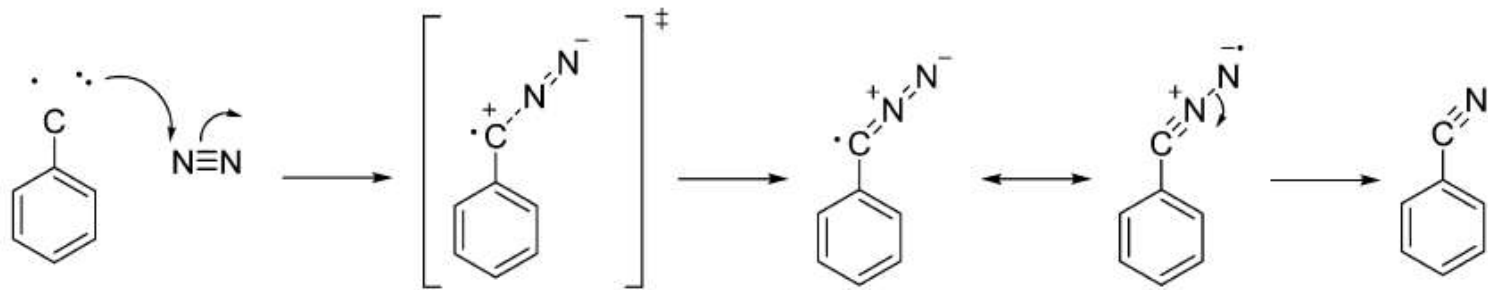
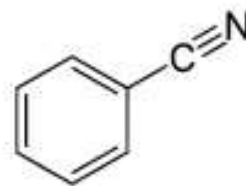
Dusík

- Přítomen zejména ve formě nitrilových skupin

Akrylonitril



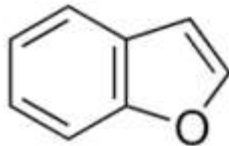
Benzonitril



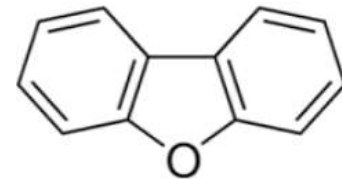
Kyslík

- Většina kyslíkatých skupin rozložena na CO_2 a CO

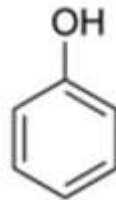
Benzofuran



Dibenzofuran



Fenol

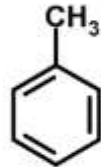


Uhlík

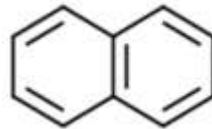
Benzen



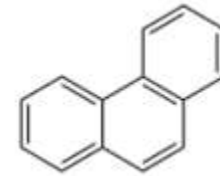
Toluen



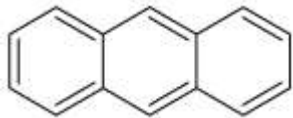
Naftalen



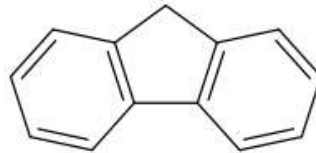
Fenanthren



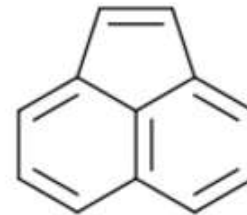
Antracen



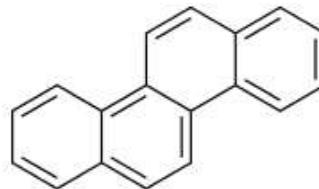
Fluoren



Acenaftylen



Chrysen



Kvantifikace exfoliačních produktů

N₂

Látka	ppm
Benzen	20
Toluen	10
Naftalen	1

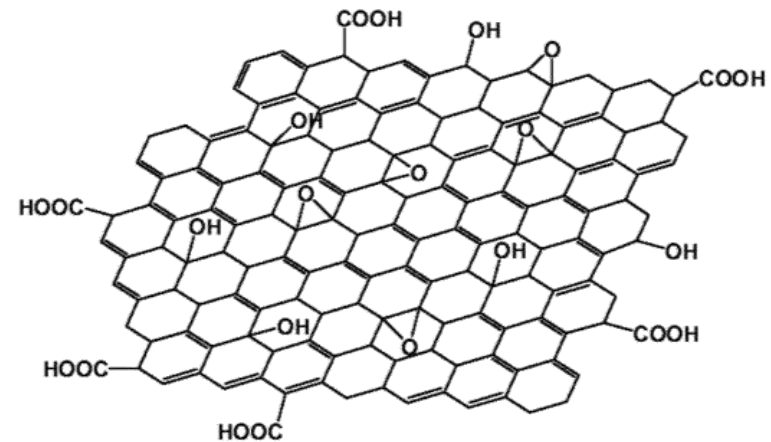
H₂

Látka	ppm
Benzen	285
Toluen	11
Naftalen	20

- ostatní látky pod mezí detekce (0,1 ppm)

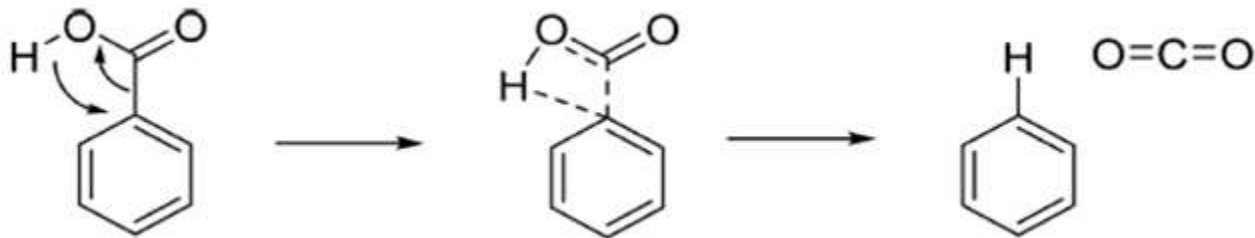
Značení deuteriem

- Výměna H za D ultrasonikací v D_2O
- Pouze u kyselých H v $-COOH$
- $-COOH$ umístěné převážně na hranách GO krystalu
- Poměr D/H určen pomocí RBS a ERDA



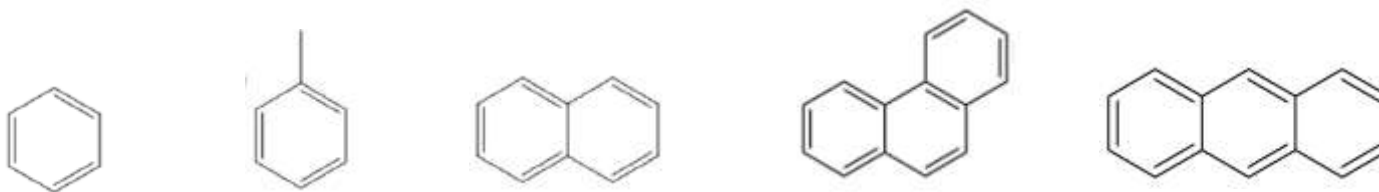
Mechanismus-Dekarboxylace

- D detekováno v exfoliačních produktech
> hydrogenační mechanismus termické exfoliace

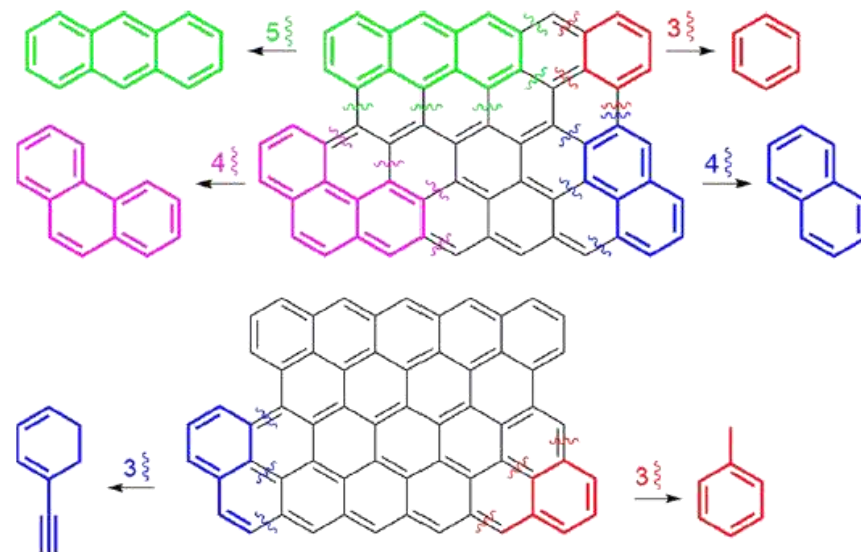


Mechanismus-Vznik aromátů

- Detekovány deuterované aromáty



- Odtrhávání grafenového krystalu začíná od kraje (původní umístění –COOH)



Závěr

- Vedle CO, CO₂ a H₂O vznikají ještě aromatické deriváty (radikálový mechanismus)
- Redukci/exfoliaci doprovází hydrogenace
- Rozpadem grafenu vzniká převážně benzen a naftalen
- 1 kg grafenu > 0,3 g VOC (3 g v H₂)

Poděkování

*Ondřej Jankovský
Vlastimil Mazánek
Alena Libánská
Michal Nováček*

*David Sedmidubský
Jan Luxa
Zdeněk Sofer
Anna Macková*