

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta chemická

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Brno, 2018

Bc. Lukáš Zdražil



# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

## FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

## ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

# PŘÍPRAVA GRAFENOVÝCH KVANTOVÝCH TEČEK A STUDIUM JEJICH VLASTNOSTÍ

PREPARATION OF GRAPHENE QUANTUM DOTS AND STUDY OF THEIR PROPERTIES

## DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

## AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Lukáš Zdražil

## VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. Ing. Oldřich Zmeškal, CSc.

BRNO 2018

## Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1125/2017  
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie  
Student: **Bc. Lukáš Zdražil**  
Studijní program: Spotřební chemie  
Studijní obor: Spotřební chemie  
Vedoucí práce: **prof. Ing. Oldřich Zmeškal, CSc.**  
Akademický rok: 2017/18

### Název diplomové práce:

Příprava grafenových kvantových teček a studium jejich vlastností

### Zadání diplomové práce:

1. Proveďte rešerši na téma planární a bodové nanomateriály připravené z grafitu.
2. Kombinací mikrovlnné expanze a exfoliace do kapalně fáze připravte vybrané nanostruktury a proměřte jejich základní vlastnosti.
3. Porovnejte stanovené vlastnosti s daty publikovanými v odborné literatuře
4. Výsledky zpracujte do diplomové práce

### Termín odevzdání diplomové práce: 7.5.2018

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

-----  
Bc. Lukáš Zdražil  
student(ka)

-----  
prof. Ing. Oldřich Zmeškal, CSc.  
vedoucí práce

-----  
prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.  
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2018

-----  
prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.  
děkan

## **Abstrakt**

Stávající metody přípravy grafénových kvantových teček (graphene quantum dots – GQDs) vyžadují přítomnost oxidačních a redukčních činidel nebo jsou energeticky či technologicky náročné. Kombinací mikrovlnné expanze a exfoliace do kapalné fáze (liquid phase exfoliation – LPE) byly z grafitického prášku připraveny GQDs vykazující silnou luminiscenci v modré oblasti viditelného světla. Předložená syntéza GQDs je energeticky nenáročná a nevyžaduje přítomnost dalších chemických komponent.

## **Abstract**

Current methods for preparing graphene quantum dots (GQDs) rely on oxidation and reducing agents or require energy-intensive and technologically demanding preconditions. Applying microwave expansion and liquid phase exfoliation (LPE) in a sample of graphite powder enabled us to prepare GQDs that exhibit strong luminescence in the blue region of the visible spectrum. The proposed technique for synthesizing GQDs is energetically undemanding and does not necessitate additional chemical components.

## **Klíčová slova**

Materiály z uhlíku, nanočástice, LPE, mikrovlnná expandace, luminiscence

## **Key words**

Carbon materials, nanoparticle, LPE, microwave expansion, luminescence

ZDRAŽIL, L. *Příprava grafénových kvantových teček a studium jejich vlastností*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2018. 40 s. Vedoucí diplomové práce prof. Ing. Oldřich Zmeškal, CSc.

## PROHLÁŠENÍ

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

.....  
podpis studenta

### **Poděkování:**

*Děkuji vedoucímu diplomové práce prof. Ing. Oldřichu Zmeškalovi, CSc. za jeho vedení, odborné rady a trpělivost při sepisování této práce.*

*Dále bych chtěl poděkovat všem, kteří se mnou sdíleli své zkušenosti a bez jejichž účasti by tato práce nemohla vzniknout.*

<b>ÚVOD</b> .....	<b>7</b>
<b>1 TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>8</b>
<b>1.1 Planární a bodové formy uhlíku</b> .....	<b>8</b>
1.1.1. Grafén .....	8
1.1.2. Grafénové kvantové tečky .....	9
<b>1.2 Metody přípravy grafénu</b> .....	<b>10</b>
1.2.1. Mikromechanické štípání.....	10
1.2.2. Exfoliace do kapalné fáze .....	11
1.2.3. Chemická depozice z plynné fáze.....	12
<b>1.3 Metody přípravy grafénových kvantových teček</b> .....	<b>13</b>
1.3.1. Hydrotermální štěpení .....	13
1.3.2. Solvotermální štěpení .....	14
1.3.3. Elektrochemické štěpení .....	15
1.3.4. Řezání plazmatem.....	16
1.3.5. Mikrovlnně asistovaná hydrotermální metoda .....	17
1.3.6. Stříhání pomocí ultrazvuku.....	17
<b>1.4 Modifikace grafénových kvantových teček</b> .....	<b>18</b>
1.4.1. Pre-fabrikační metody modifikace .....	18
1.4.2. Post-fabrikační metody modifikace .....	18
<b>1.5 Aplikace grafénových kvantových teček</b> .....	<b>19</b>
1.5.1. Fotovoltaika .....	19
1.5.2. Biozobrazování .....	20
<b>1.6 Metody charakterizace</b> .....	<b>21</b>
1.6.1. Rastrovací elektronová mikroskopie .....	21
1.6.2. Mikroskopie atomárních sil .....	22
1.6.3. UV-VIS absorpční spektroskopie .....	23
1.6.4. Emisní spektroskopie.....	23
1.6.5. Rentgenová fotoelektronová spektroskopie.....	24
1.6.6. Ramanova spektroskopie .....	24
<b>2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST</b> .....	<b>25</b>
<b>2.1 Příprava GQDs</b> .....	<b>25</b>

2.1.1. Mikrovlnná expanze .....	25
2.1.2. Exfoliace do kapalné fáze .....	26
2.1.3. Přechištění.....	26
<b>2.2 Charakterizace GQDs.....</b>	<b>26</b>
2.2.1. Mikroskopické techniky .....	26
2.2.2. Spektroskopické techniky .....	27
<b>3 VÝSLEDKY A DISKUZE .....</b>	<b>28</b>
<b>3.1 Základní vlastnosti disperze.....</b>	<b>28</b>
<b>3.2 Rastrovací elektronová mikroskopie.....</b>	<b>29</b>
<b>3.3 Absorpční spektroskopie .....</b>	<b>29</b>
<b>3.4 Emisní spektroskopie .....</b>	<b>30</b>
<b>3.5 Mikroskopie atomárních sil .....</b>	<b>30</b>
<b>3.6 Rentgenová fotoluminiscenční spektroskopie .....</b>	<b>31</b>
<b>3.7 Ramanova spektroskopie .....</b>	<b>32</b>
<b>4 ZÁVĚR .....</b>	<b>33</b>
<b>5 ZDROJE .....</b>	<b>34</b>
<b>6 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ.....</b>	<b>39</b>

## ÚVOD

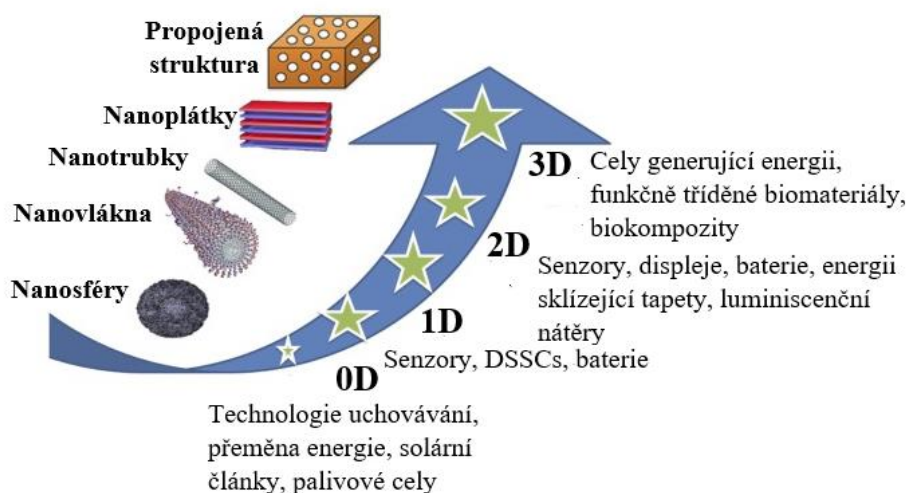
Materiály na bázi grafénu se díky svým fyzikálním a chemickým vlastnostem jeví jako poměrně slibná volba pro novodobá nanozařízení. Vzhledem k dotyku valenčního a vodivostního pásu lze grafén považovat za polokov s nulovým zakázaným pásem [1]. Některé aplikace ovšem vyžadují laditelný rozdíl energetických hladin. Jednou z možností je omezit elektrony v grafénu transformací tvaru z 2D na 0D strukturu (kvantové tečky) [2]. GQDs mají velikost v řádu jednotek až desítek nanometrů. Velikost rozdílu energetických hladin GQDs závisí převážně na jejich velikosti a na charakteru navázaných skupin [3]. V minulosti byla publikovaná celá řada způsobů přípravy GQDs, například: hydrotermální štěpení [4], solvotermální štěpení [5, 6], elektrochemické štěpení [7], řezání plazmatem [8], mikrovlnně-asistované štěpení [9] a stříhání pomocí ultrazvuku [10] atd. Většina výše zmíněných metod vychází z grafén oxidu nebo jiných uhlíkatých nanostruktur. V průběhu přípravy jsou používány oxidační a redukční činidla, která mohou ovlivnit povrchové složení výsledného materiálu. Ostatní metody vyžadují vysoké výdaje na energii, nebo jsou k jejich provedení potřebné pokročilejší depoziční technologie.

Diplomová práce se zabývá metodou přípravy grafénových kvantových teček kombinující mikrovlnné expandování a exfoliaci grafitu do rozpouštědla (N-methylpyrrolidon – NMP) za pomoci ultrazvuku. Přístup je energeticky a technologicky nenáročný. Díky výše uvedeným skutečnostem by mohla být metoda aplikována ve velkoplošné výrobě.

# 1 TEORETICKÁ ČÁST

## 1.1 Planární a bodové formy uhlíku

Uhlík je esenciálním prvkem všech organických molekul a je považován za stavební kámen veškerého života. V přírodě se vyskytuje ve dvou základních formách (grafit a diamant). Již od prvního pohledu je patrné, že oba výše uvedené alotropy vykazují naprosto rozlišné fyzikální i chemické vlastnosti. Příčina tak odlišného chování je dána rozdílnou krystalickou strukturou [11]. Vlastnosti daných materiálů se ovšem mění také s jejich velikostí a tvarem. Jsou-li všechny tři rozměry popisované struktury makroskopické úrovně, tvrdíme, že se jedná o 3D systém. Odebráním jednoho stupně volnosti získáme dvojrozměrné, planární uspořádání. Zkrácením dalšího rozměru obdržíme lineární materiály. Je-li velikost fragmentů ve všech směrech nanometrická, hovoříme o 0D strukturách [12].



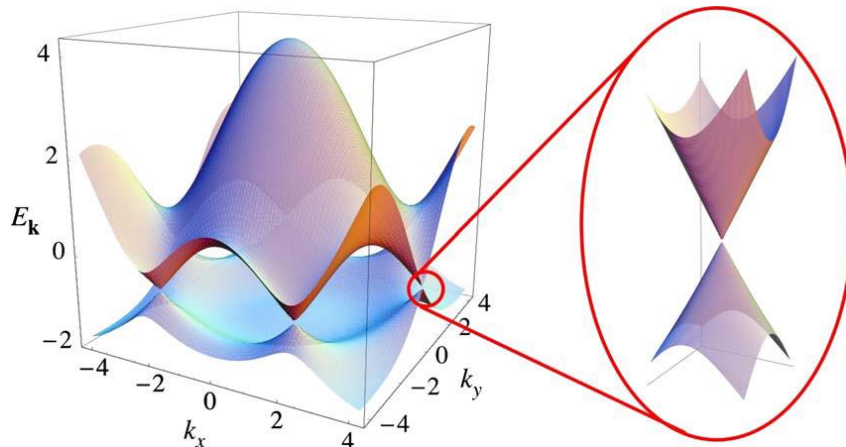
Obr. 1: Grafické znázornění strukturální dimenziolnality materiálů s různými možnostmi aplikací [13].

### 1.1.1. Grafén

Grafén je planární materiál tvořený jednoatomární vrstvou uhlíku v “honey-comb“ krystalickém uspořádání. Je základem pochopení elektronických vlastností dalších alotropů uhlíku. Jednoduchými úkony dokážeme z grafénu vytvořit další uhlíkové materiály o rozlišné dimenzionalitě. Naskládáním jednotlivých monovrstev na sebe získáme trojrozměrný grafit. Sbalení grafénu v jednom určitém směru vede k 1D strukturám (nanotrubkám). Štěpením grafénu na menší, nanometrické celky jsou získány 0D kvantové tečky [14]. Za objev a charakterizaci grafénu byla v roce 2010 udělena Nobelova cena za fyziku.

Grafén upoutal pozornost zejména kvůli svým neobvyklým vlastnostem, které jsou zapříčiněny jeho specifickou strukturou. Uhlík se nachází v  $sp^2$  hybridním stavu ( $2s$ ,  $2p_x$  a  $2p_y$ ). Výsledkem výše zmíněného energetického uspořádání je rovinné, kovalentní provázání s vazebným úhlem ( $120^\circ$ ). V grafitické struktuře na sobě ležící monoatomární vrstvy drží pomocí volných  $p_z$  orbitalů, které mezi sebou tvoří slabé mezimolekulové interakce (van der

Waalsovy interakce (vdW),  $\pi$ - $\pi$  stacking). V případě jednoatomární vrstvy volné  $p_z$  orbitaly zapříčiňují velmi vysokou mobilitu elektronů  $2,5 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{V/s}$  [15] a tepelnou vodivost  $3000 \text{ W/m/K}$  [16] (dotyk valenčního a vodivostního pásu v Diracových bodech, Obr. 2). Další zajímavou vlastností grafénu je mechanická pevnost. Youngův model pružnosti dosahuje hodnoty 1 terapascal [17]. Tento dvoudimenzionální alotrop uhlíku vykazuje i překvapivě vysokou absorpci bílého světla (2,3 %) [18].

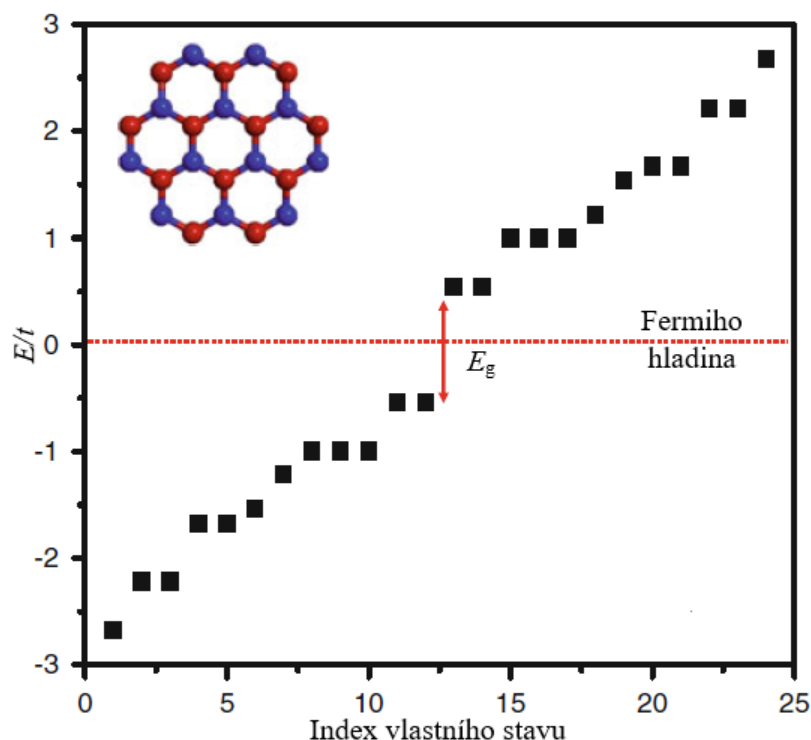


Obr. 2: Elektronická disperse v “honey-comb“ krystalickém uspořádání s detailem energetického pásu poblíž Diracova bodu [19].

### 1.1.2. Grafénové kvantové tečky

Grafénové kvantové tečky (GQDs) jsou nanometrické fragmenty grafénu (0D), u kterých se projevují efekty kvantového omezení. Důsledkem těchto jevů dochází ke vzniku zakázaného pásu a ke kvantování energetických hladin (netvoří spojitou pásovou strukturu, ale disktrétní energetické stavy (Obr. 3) [3]. Výpočty z teorie funkcionálu hustoty (DFT) ukazují, že grafénová kvantová tečka složená z dvaceti aromatických kruhů disponuje zakázaným pásem s energií přibližně 2 eV [20]. Tato hodnota ovšem závisí, jak již bylo v úvodu zmíněno, na velikosti a povrchovém složení každé jednotlivé nanostruktury [3].

Absorpční spektra GQDs vykazují maximum při  $\approx 230 \text{ nm}$ . Tato vlnová délka odpovídá přechodu  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Ostatní lokální absorpce jsou připisovány povrchově vázaným stavům nebo strukturním defektům GQDs. Přítomnost těchto funkčních skupin ovlivňuje výsledné luminiscenční vlastnosti grafénových kvantových teček [21]. Hlavním rozdílem GQDs oproti ostatním polovodičovým kvantovým tečkám je jejich profil emisních spekter. Naměřené “peaky“ grafénových nanofragmentů jsou mnohem širší a jejich intenzita klesá s rostoucí vlnovou délkou excitačního záření [2].



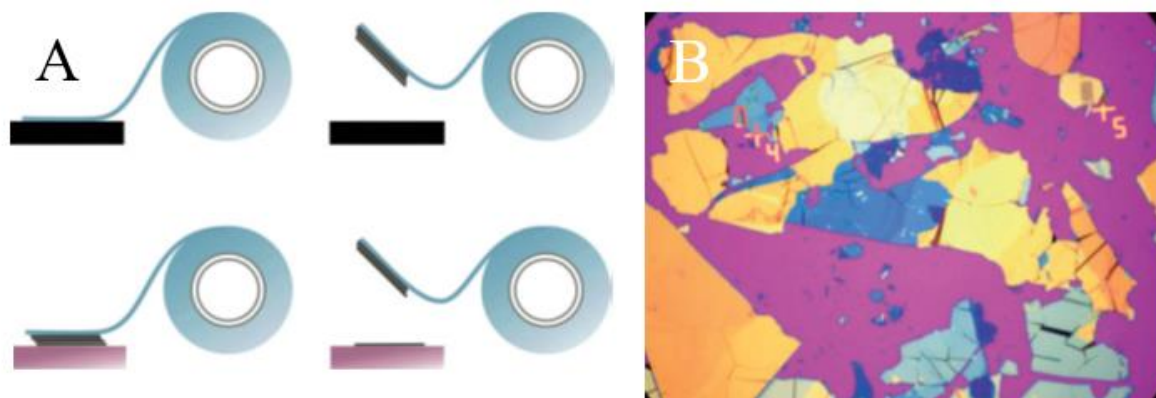
Obr. 3: Energetické spektrum hexagonální GQD složené z 24 atomů [22].

## 1.2 Metody přípravy grafénu

V minulosti byla publikována celá řada příprav grafénu. Obecně mohou být rozděleny do dvou základních skupin: *top-down* a *bottom up*. *Top-down* metody jsou založeny na oddělování jednotlivých vrstev z objemového grafitu. Výše uvedený proces se nazývá exfoliace a může být proveden více způsoby. *Bottom up* syntézy skládají uhlíkovou planární strukturu z menších celků (jednoduché sloučeniny uhlíku: methan, acetylen) zejména pomocí chemické depozice z plynné fáze (CVD) [23].

### 1.2.1. Mikromechanické štípání

Metoda je založená na oddělování jednotlivých krystalových rovin grafitu. Příprava vysoce kvalitního grafitu sice typicky vyžaduje použití teplot přesahující 3 000 K, exfoliaci vrstev však lze provádět při pokojových teplotách, které jsou řádově nižší než teploty růstu. Technika použitá v těchto případech je známa jako mikromechanické štípání neboli metoda izolepy (Obr. 4). Vrchní vrstva vysoce kvalitního krystalu grafitu se odstraní kouskem lepicí pásky, která je pak společně s krystaly grafitu přitlačena k zvolenému substrátu. Jestliže je adheze spodní grafénové vrstvy k substrátu silnější než adheze mezi vrstvami grafénu, lze grafénovou vrstvu přenést na substrát a vyrobit tak tímto překvapivě jednoduchým postupem vysoce kvalitní grafénové krystaly. Tato metoda funguje prakticky s každým povrchem, který má vůči grafénu rozumně vysokou adhezi [23].



Obr. 4: (A) schéma mikromechanického štípání; (B) tenké grafické šupinky na povrchu Si/SiO<sub>2</sub> substrátu [23].

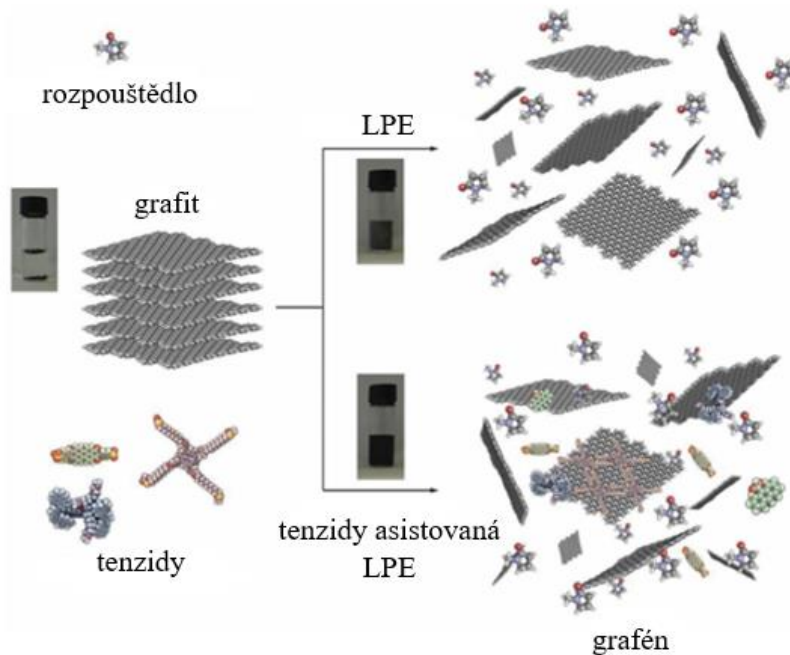
### 1.2.2. Exfoliace do kapalné fáze

Exfoliace do kapalné fáze se jeví jako nejslibnější metoda pro masovou produkci grafénu. Jedná se o přímý proces, ve kterém je expandovaný grafit dispergován ve vhodném rozpouštědle. Principem metody je zeslabení přitažlivých van der Waalsových interakcí mezi jednotlivými monovrstvami. Externí hnací síla, jako například sonifikace, elektrické pole nebo mechanické namáhání, může být použita k usnadnění exfoliace grafitu na grafénové plátky. Další výhodou této metody je, že se vytvořený grafén nachází ve formě suspenze. Tato skutečnost umožňuje okamžité využití některých depozičních technik, jako například rotační nanášení nebo sprejování. Nevýhodou této metody je omezené množství použitelných rozpouštědel. Z literatury ovšem vyplývá, že rozpouštědlo je nejdůležitější faktor celého procesu. Přítomností správného rozpouštědla totiž dochází k výraznému zeslabení Londonových disperzních sil. K nejvýraznějšímu zeslabení dochází v rozpouštědlech o povrchovém napětí okolo 41 mJ/m<sup>2</sup>. Přibližný popis poskytuje rovnice z termodynamiky.

$$\frac{H_{\text{mix}}}{V_{\text{mix}}} = \frac{2}{T_{\text{NS}}} \left( \sqrt{E_{\text{SS}}} - \sqrt{E_{\text{SG}}} \right)^2 \Phi_{\text{G}}, \quad (1)$$

kde  $H_{\text{mix}}$  je směšovací entalpie,  $V_{\text{mix}}$  je objem směsi,  $T_{\text{NS}}$  je tloušťka monovrstvy grafénu  $E_{\text{SS}}$ , a  $E_{\text{SG}}$  jsou povrchové energie rozpouštědla a grafénu a  $\Phi_{\text{G}}$  je objemový zlomek dispergovaného grafénu.

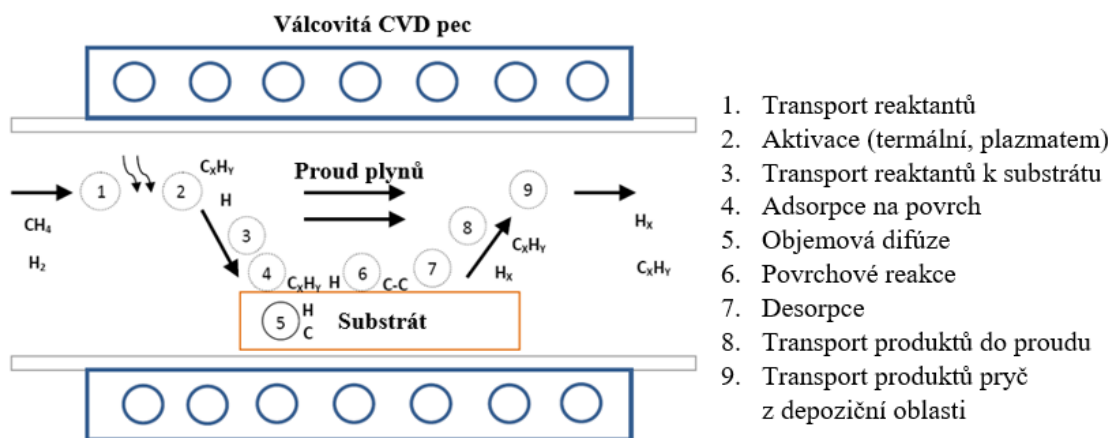
Rozpouštědla vhodná pro tuto metodu jako například dimethylformamid (DMF) nebo NMP, jsou většinou toxická a drahá. Další možností je použití vody s tenzidy, které snižují vysoké povrchové napětí vody (72 mJ/m<sup>2</sup>). Schéma znázorněno na (Obr. 5). Snižování povrchového napětí by mohlo vést k optimalizaci procesu a k lepším interakcím rozpouštědla s vysoce hydrofobním povrchem grafitu [24].



Obr. 5: Schéma exfoliace do kapalné fáze [25].

### 1.2.3. Chemická depozice z plynné fáze

Chemická depozice z plynné fáze zahrnuje aktivaci plynných reakčních složek a následnou chemickou reakci, po níž následuje vytvoření stabilní usazeniny na vhodném substrátu. Energie, kterou chemická reakce vyžaduje, může být dodávána pomocí různých zdrojů: teplo, světlo nebo elektrické výboje. Podle způsobu dodání energie se metoda dělí na tepelně, laserově nebo plazmatem buzené CVD. Způsob nanášení může zahrnovat dva druhy reakcí: homogenní reakce, které se vyskytují v plynné fázi a heterogenní chemické reakce, které se vyskytují v blízkosti fázového rozhraní. V experimentech by měly být upřednostňovány heterogenní reakce, neboť vedou ke vzniku jemných prášků a tenkých vrstev (grafén). Na (Obr. 6) je schematický diagram typického CVD procesu [26].



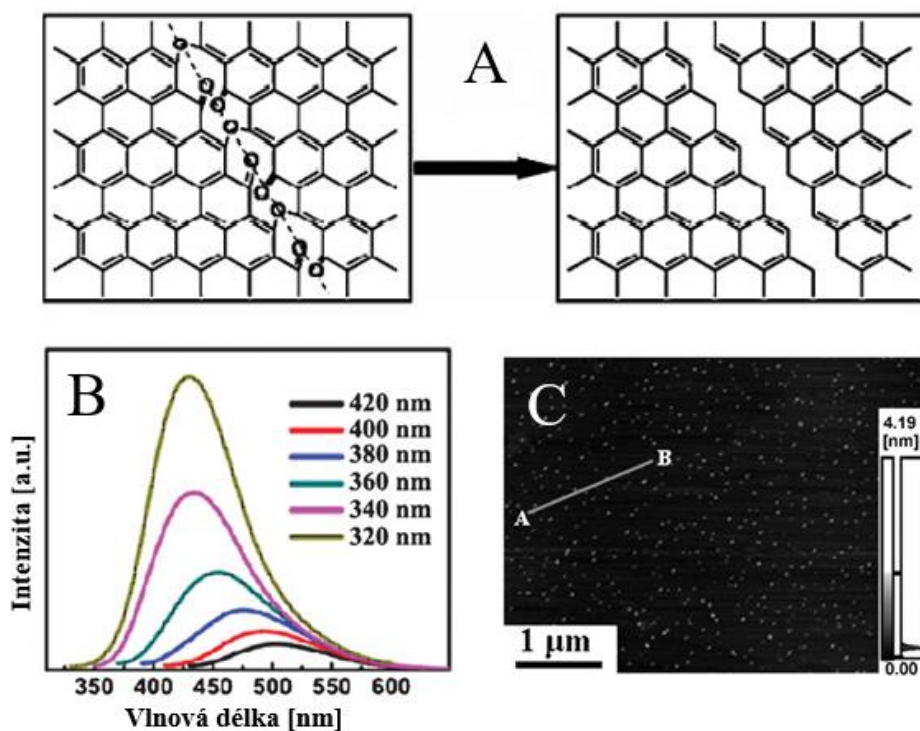
Obr. 6: Schéma procesu chemické depozice z plynné fáze [26].

### 1.3 Metody přípravy grafénových kvantových teček

V minulosti byla publikována celá řada příprav grafénových kvantových teček. Stejně jako metody přípravy dvoudimenzionálních struktur mohou být syntézy GQDs rozděleny do dvou obecných skupin (obdobně jako v kapitole 1.2 *Metody přípravy grafénu*), neboť princip obou přístupů je zachován. *Top-down* metody jsou založené na rozkladu levných objemových materiálů. Procesy spadající do výše uvedené skupiny se většinou skládají z více kroků, které zahrnují koncentrované kyseliny, silná oxidační činidla a vysoké teploty. Důsledkem je vyšší polydisperzita a nepřesná morfologie připravených nanostruktur. *Bottom-up* metody na druhou stranu vytvářejí GQDs z menších celků, jako jsou například polycyklické aromatické sloučeniny nebo jiné molekuly s aromatickou strukturou (fullerény). Syntézy z druhé zmíněné kategorie se vyznačují excelentní kontrolou vlastností finálních produktů [2].

#### 1.3.1. Hydrotermální štěpení

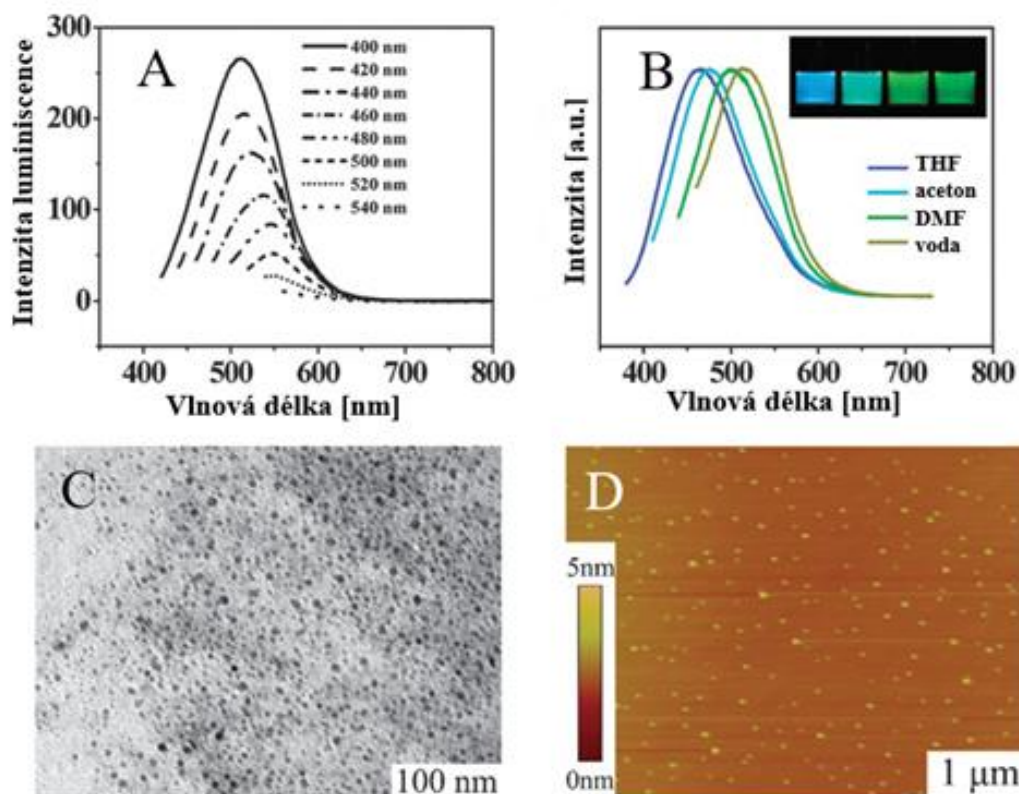
Metoda využívá jako základní materiál mikrometrické grafénové plátky, které bývají získávány termickou redukcí grafén oxidu (GO). Vzdálenost mezi jednotlivými vrstvami popisovaného materiálu dosahuje 3,63 Å, což je větší než u objemového grafitu (3,34 Å). Hlavnímu kroku přípravy předchází oxidace grafénových plátek v koncentrované kyselině sírové. Tento krok zapříčiní rozšíření prostoru mezi vrstvami na 3,85 Å. Následkem oxidace je navázání kyslíkatých funkčních skupin na okraj a povrch materiálu. V průběhu procesu v kyselém prostředí mají epoxidové skupiny tendenci vytvářet řady (Obr. 7A). Takto vzniklá struktura způsobuje během samotného procesu zánik C–C vazeb. GQDs připravené pomocí hydrotermálního štěpení luminiskují v modré oblasti spektra (Obr. 7B) a vykazují jistou míru polydisperzity (Obr. 7C) [4].



Obr. 7: (A) mechanismus hydrotermálního štěpení; (B) emisní spektrum GQDs; (C) snímek nanomateriálů z mikroskopie atomárních sil (AFM) [4].

### 1.3.2. Solvotermální štěpení

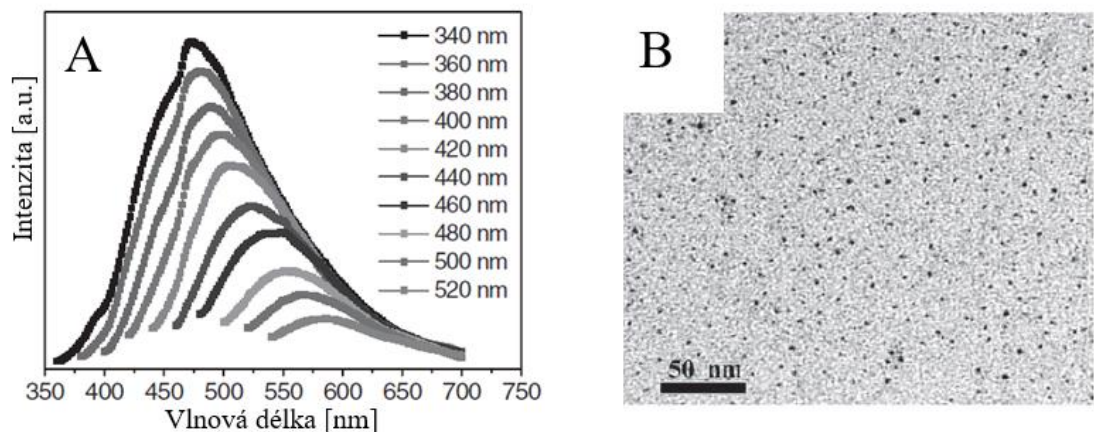
Jedná se o jedнокrokovou metodu využívající DMF jako rozpouštědlo a redukční činidlo [2]. Jako výchozí materiál je používán grafén oxid, který je štěpen a redukován v jednom jediném kroku. GQDs připravené výše uvedenou metodou vykazují luminiscenci v zelené oblasti spektra a jsou rozpustné ve vodě i ve většině polárních organických rozpouštědlech (Obr. 8B). Je tak zapříčiněno přítomností kyslíkatých funkčních skupin na povrchu materiálu. Připravené nanostruktury mají velikost přibližně 5 nm (Obr. 8C) [6].



Obr. 8: (A) emisní spektra GQDs připravených pomocí solvotermálního štěpení; (B) vliv rozpouštědel na luminiscenci; (C) snímek z transmisního mikroskopu (TEM); (D) fotografie GQDs z AFM [6].

### 1.3.3. Elektrochemické štěpení

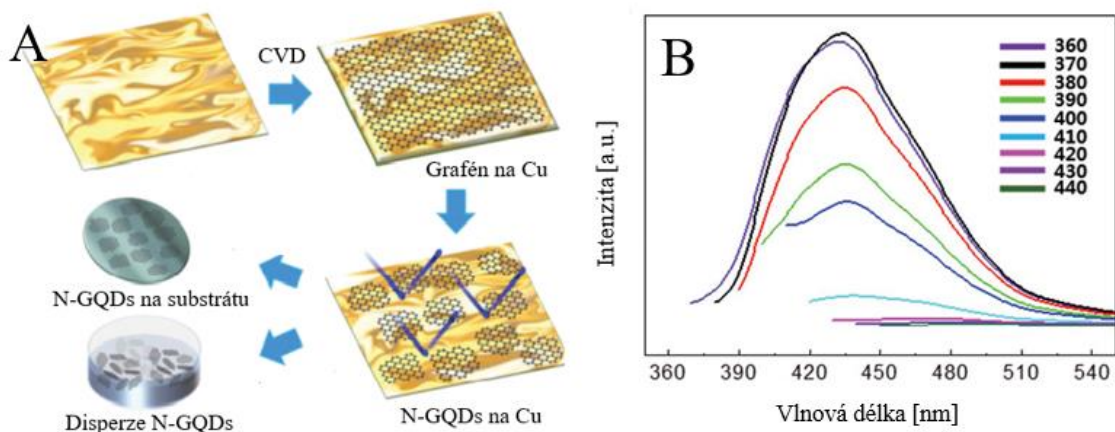
Elektrochemická příprava GQDs se provádí v 0,1 M roztoku fosfátového pufru. Pracovní elektrodu obvykle tvoří tenká vrstva grafénu, která bývá ošetřena plazmatem za účelem zvýšení hydrofility [7]. Výsledné GQDs svítí v modré oblasti světla (Obr. 9A) a vykazují značnou uniformitu (3–5) nm (Obr. 9B) [7]. Což je mnohem menší velikost než GQDs připravené pomocí hydrotermálního štěpení (10 nm) [4]. Takto připravené GQDs byly použity jako součást fotovoltaiických článků s účinností přeměny 1,28 % [7].



Obr. 9: (A) emisní spektra GQDs syntetizovaných pomocí elektrochemického štěpení; (B) fotografie nanostruktur z TEM [7].

### 1.3.4. Řezání plazmatem

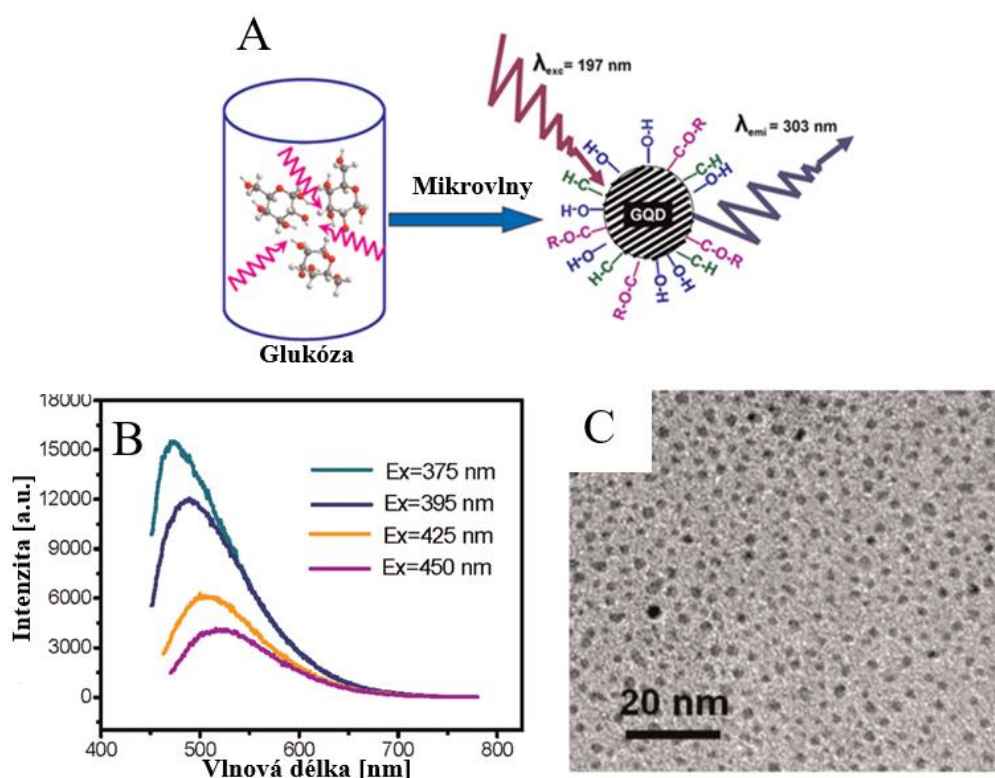
Jednokroková syntéza dusíkem dopovaných GQDs (N-GQDs) je metoda fyzikálního charakteru. Jako výchozí materiál je používán grafén připravený chemickou depozicí z plynné fáze. Monokrystal je řezán dusíkovým plazmatem na menší celky (Obr. 10A). Výsledkem jsou nanostruktury s průměrnou velikostí 4,84 nm emitující v modré oblasti spektra (Obr. 10B). Výše uvedená příprava nevyžaduje silně kyselé prostředí ani přidavek jiných chemických sloučenin. Na druhé straně proces je relativně technologicky a energeticky náročný [8].



Obr. 10: (A) ilustrace procesu výroby N-GQDs. emisní spektra GQDs připravených pomocí řezání plazmatem. [8].

### 1.3.5. Mikrovlnně asistovaná hydrotermální metoda

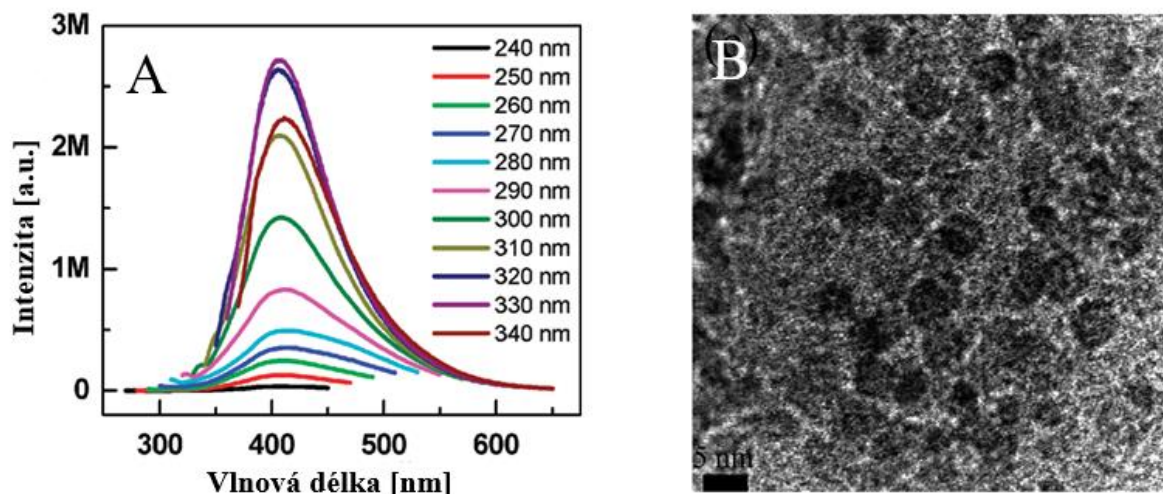
Jako výchozí materiál je využíván roztok glukózy ve vodě. Působením mikrovln dochází k růstu grafénových kvantových teček. Změnou výkonu mikrovlnného zdroje a dobou expozice lze řídit parametry vytvořených nanostruktur (Obr. 11A). Pomocí výše zmíněné metody byly připraveny GQDs vykazující luminiscenci v modré oblasti světla (Obr. 11B). Průměrná velikost syntetizovaných nanomateriálů je 1,65 nm (Obr. 11C) [9].



Obr. 11: (A) mechanismus mikrovlnně asistované hydrotermální metody; (B) emisní spektrum GQDs; (C) snímek nanostruktur z TEM [9].

### 1.3.6. Stříhání pomocí ultrazvuku

Metoda využívá ultrazvuku jako hybné síly k rozstříhání zoxidovaného grafénu na menší celky (GQDs). Jako výchozí materiál je používán grafén, který se oxiduje v koncentrované kyselině sírové a dusičné za pokojové teploty. Samotná sonifikace trvá 12 hodin při výkonu 300 W a frekvenci 80 kHz. Výsledné grafénové kvantové tečky dosahují rozměrů v intervalu (3–5) nm (Obr. 12B) a vykazují luminiscenci v modré oblasti spektra (Obr. 12A) [10].



Obr. 12: (A) emisní spektra GQDs při různých excitačních vlnových délkách; (B) snímek z TEM [10].

## 1.4 Modifikace grafénových kvantových teček

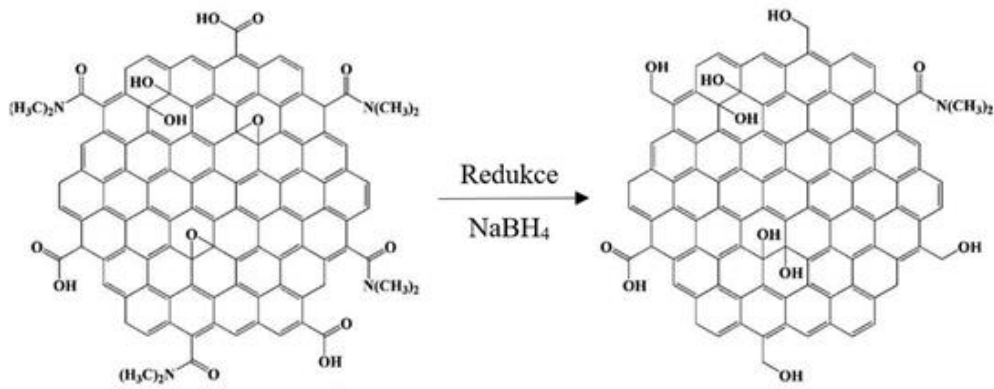
Funkcionalizací grafénových kvantových teček se mohou měnit jejich fyzikální i chemické vlastnosti jako například: rozpustnost, luminiscence, biokompabilita, elektrické a optické vlastnosti, snížení nezářivých přechodů nebo zvýšení kvantových výtěžků výsledných produktů. Obdobně jako u přípravy GQDs mohou být rozlišeny dvě základní skupiny metod modifikace syntetizovaných grafénových kvantových teček. První přístup modifikuje výchozí materiál a z něj jsou následně vytvářeny požadované nanostruktury (pre-fabrikační metody). Druhý způsob funkcionalizuje až produkty dané přípravy (post-fabrikační metody) [2].

### 1.4.1. Pre-fabrikační metody modifikace

Dopování grafénových materiálů dusíkem je běžné díky porovnatelným velikostem atomů uhlíku a dusíku [2]. Jedna z pre-fabrikačních metod modifikace byla publikována v roce 2012. Jedná se o hydrotermální štěpení dusíkem dopovaného grafénu. Výsledkem výše zmíněného procesu jsou dusíkem dopované grafénové kvantové tečky vykazující excelentní up konverzi [27]. Stejný postup, ale rozdílný materiál, byl uveden o rok později. Z fluorovaného grafénu byly připraveny fluorem dopované grafénové kvantové tečky, které vykazovaly jasnou up-konverzi podobně jako N-GQDs [28].

### 1.4.2. Post-fabrikační metody modifikace

Funkční skupiny navázané na povrchu materiálu mají značný vliv na luminiscenci kvantových teček. V roce 2012 bylo zjištěno, že karbonylové a epoxidové skupiny navázané na povrchu GQDs zapříčiňují nezářivou rekombinaci elektronu s dírou. Autoři použili solvotermální metodu k získání grafénových kvantových teček. K redukci karbonylových a epoxidových skupin byl použit borohydrid sodný ( $\text{NaBH}_4$ ) (Obr. 13). Potlačení nezářivého přechodu vlivem redukce karbonylových a epoxidových skupin vedlo k modrému posunu maxima emisního spektra [29].

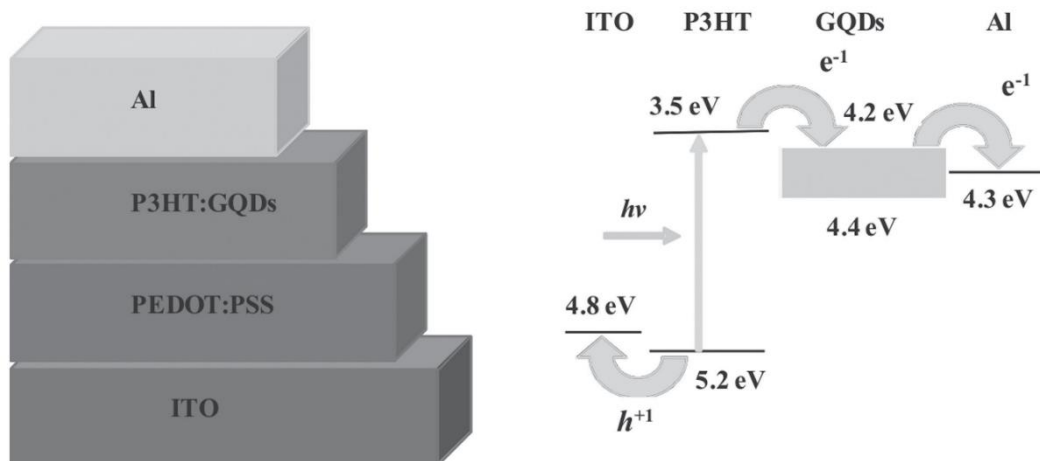


Obr. 13: Schéma redukce GQDs připravených solvotermální metodou pomocí  $\text{NaBH}_4$  [29].

## 1.5 Aplikace grafénových kvantových teček

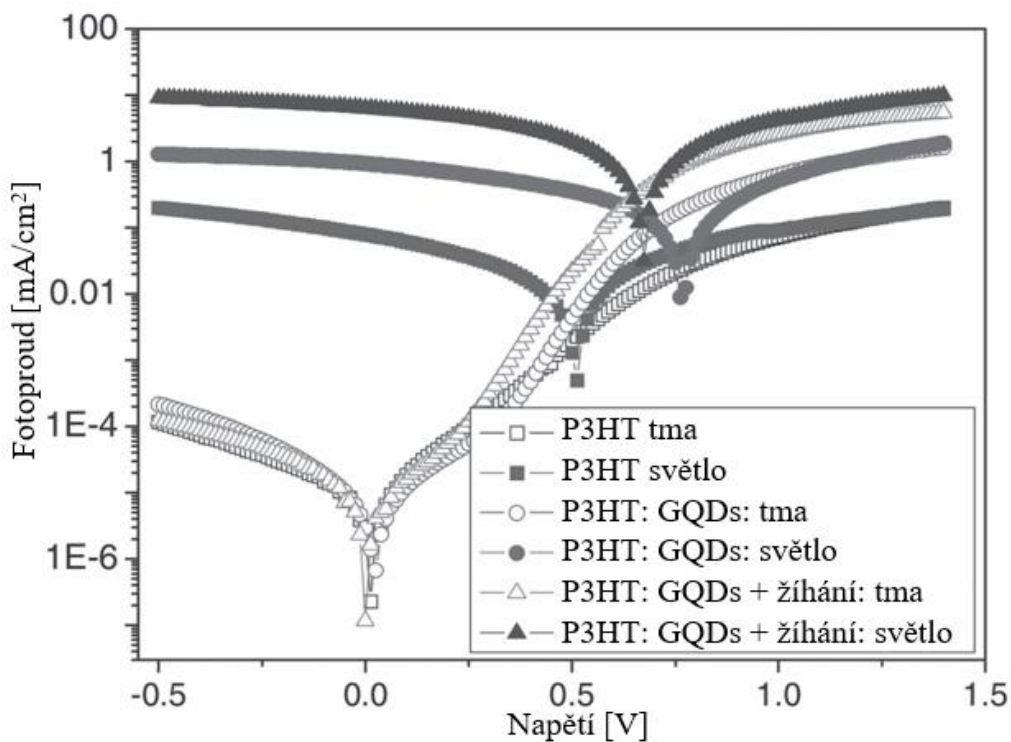
### 1.5.1. Fotovoltaika

Asi největší potenciál uplatnění grafénových kvantových teček lze nalézt v energetice. Díky specifickým vlastnostem grafénu a jeho schopnosti dobře absorbovat světlo lze GQDs využít jako součástí fotovoltaických článků [2]. V roce 2010 byly použity grafénové kvantové tečky vykazující luminiscenci v zelené oblasti světla společně s poly-3hexylthiofénem (P3HT) k vytvoření objemového heteropřechodu. Kaskáda transportu elektronu je znázorněna na (Obr. 14)[7].



Obr. 14: Kaskáda transportu elektronu fotovoltaickým článkem [7].

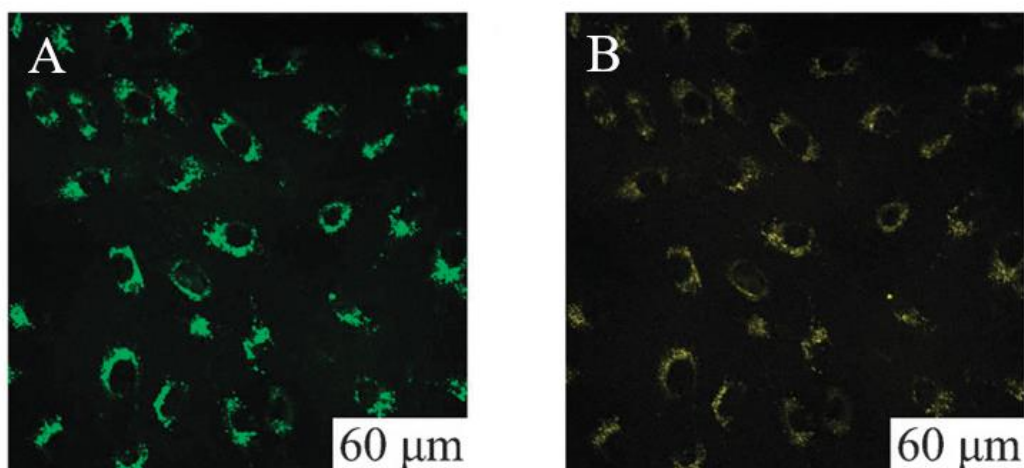
Bylo prokázáno, že přidáním GQDs byly zlepšeny vlastnosti solárního článku. Výsledná fotovoltaická cela vykazovala napětí na krátko 0,67 V a dosahovala účinnosti přeměny 1,28 % (Obr. 15). Zvýšení výkonu je příkládáno zejména vysoké mobilitě elektronů v grafénových kvantových tečkách [2, 7].



Obr. 15: *J-V* charakteristiky připravených solárních článků [7].

### 1.5.2. Biozobrazování

Grafénové kvantové tečky mají také velký potenciál využití v biotechnologii, a to zejména díky výborným optickým vlastnostem a velice nízké cytotoxicitě [2]. V roce 2011 byla publikována práce zabývající se aplikací GQDs, jakožto fluorescenčních sond v buněčných stěnách mikroorganismů (Obr. 16). Bylo zjištěno, že aplikaci 400  $\mu\text{g}$  grafénových kvantových teček na 150  $\mu\text{l}$  média ( $10^4$  buněk) nedocházelo k žádnému zeslabení buněčné aktivity [6].



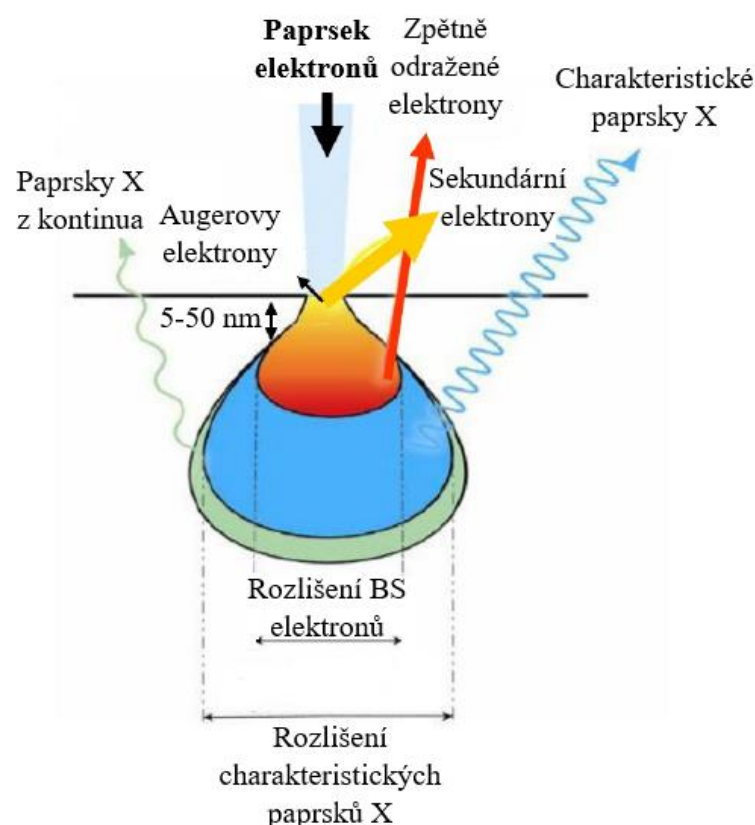
Obr. 16: Snímky buněk s GQDs excitované zářením o vlnové délce (A) 405 nm; (B) 488 nm [6].

## 1.6 Metody charakterizace

V předkládané diplomové práci byly ke studiu grafénových kvantových teček využity následující metody: rastrovací elektronová mikroskopie, mikroskopie atomárních sil, UV-VIS absorpční spektroskopie, emisní spektroskopie, rentgenová fotoelektronová spektroskopie a Ramanova spektroskopie. Principy výše uvedených charakterizačních technik jsou popsány v následující kapitole.

### 1.6.1. Rastrovací elektronová mikroskopie

Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM) využívá k získávání informací o povrchu napětím urychlené elektrony, které jsou zaměřeny pomocí elektromagnetických čoček. Paprsek elektronů je zaměřen na povrch vzorku a zpětně rozptýlené elektrony po shromáždění utváří jeho obraz. Elektrony jsou typicky emitovány z wolframu pod vysokým vakuem. K jejich urychlování dochází pod vloženým napětím. Paprsek bývá obvykle zaměřen pomocí elektromagnetické kondenzované čočky a prochází clonou, která zajišťuje jeho koherentní chování. Tento paprsek následně prochází skenovacími cívkami, které řídí zobrazování [30]. Proces je znázorněn na (Obr. 17).



Obr. 17: Možné interakce paprsku elektronů s materiálem [30].

### 1.6.2. Mikroskopie atomárních sil

Mikroskopie atomárních sil (AFM) poskytuje trojrozměrný profil povrchu na nanometrické úrovni. Principem metody je měření sil mezi ostrým hrotem (<10 nm) a povrchem ve velmi krátkých vzdálenostech (0,2–10) nm. Sonda je zavěšena na flexibilním nosníku. Množství síly je úměrné dle Hookova zákona tuhosti pružiny a vzdálenosti mezi hrotem a povrchem.

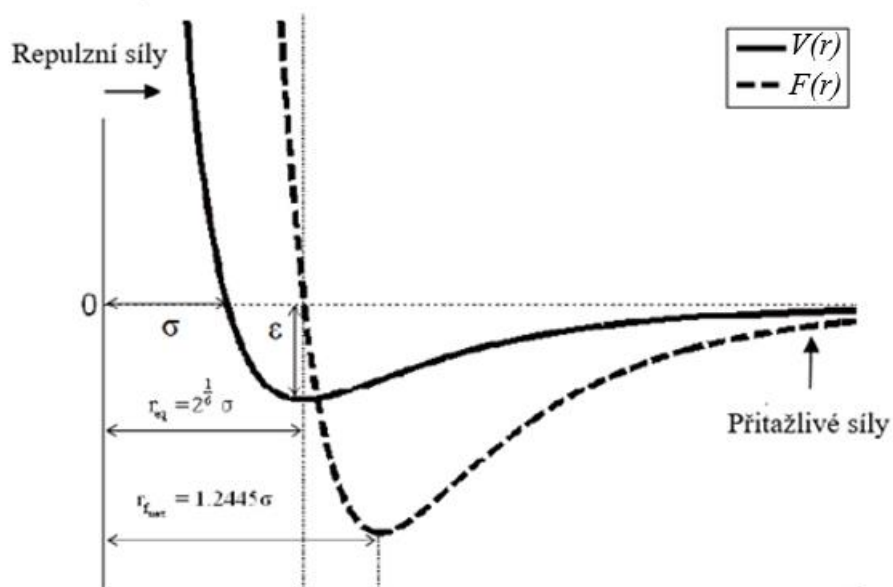
$$F = k\Delta x, \quad (2)$$

kde  $F$  je síla,  $k$  je tuhost pružiny a  $\Delta x$  je výchylka nosníku s hrotem.

Je-li  $k$  nosníku řádově menší než  $k$  povrchu dojde k jeho ohnutí a výchylka je detekována. Dominantně působící síly mezi hrotem a povrchem jsou van der Waalsovy interakce. Při "kontaktu" s povrchem je hrot odpuzován vlivem repulzních sil. Při pohybu hrotu dál od povrchu na něj začne působit přitažlivá složka vdW sil. Působení odpuzivých a přitažlivých sil v závislosti na vzdálenosti je popsáno Lennard-Jonesovým potenciálem.

$$V(r) = \frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^6}, \quad (3)$$

kde  $r$  je vzdálenost mezi dvěma atomy,  $A$  a  $B$  jsou empirické koeficienty [31]. Průběh Lennard-Jonesova potenciálu je znázorněn na (Obr. 18).



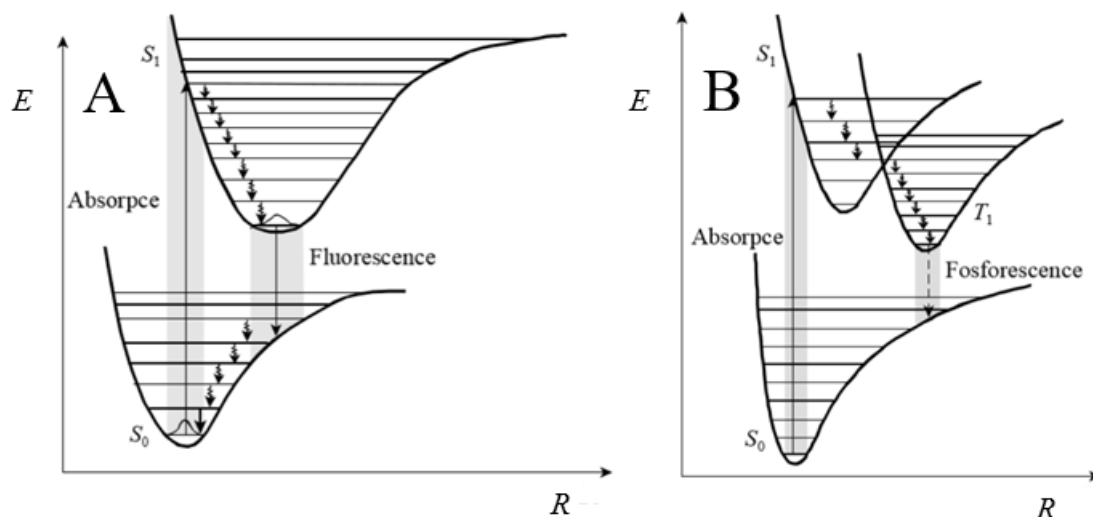
Obr. 18: Průběh Lennard-Jonesova potenciálu [32].

### **1.6.3. UV-VIS absorpční spektroskopie**

Optická absorpční spektroskopie je technika založená na interakci světla s látkou. Světlo může se vzorkem interagovat několika odlišnými způsoby. V první řadě se dopadající záření může odrazit zpět podél své dráhy nebo se lámat na rozhraní vzduch/kyveta nebo kyveta/vzorek. Dopadající fotony mohou měnit jak svůj směr (elastický), tak energii (neelastický rozptyl světla). Další možností je absorpce fotonu vzorkem. K absorpci dochází, když energie fotonu odpovídá elektronickému přechodu materiálu, nebo když se shoduje s energií rotačního nebo vibračního režimu. Optická absorpční spektroskopie se běžně využívá v rozmezí ultrafialového až viditelného světla (200–800) nm. V tomto intervalu vlnových délek dochází především k elektronickým a vibračním přechodům. Naměřená spektra při specifických vlnových délkách jsou charakteristická pro každý materiál (kvalitativní analýza). Koncentrace disperze může být získána pomocí vztahu známého jako Lambert-Beerův zákon. Ten spojuje jednoduchým lineárním vztahem naměřenou absorpci a koncentraci materiálu ve vzorku při charakteristické vlnové délce s použitím konstanty známé jako absorpční koeficient [33].

### **1.6.4. Emisní spektroskopie**

Po excitaci do vyšších energetických hladin může systém relaxovat emisí záření (luminiscencí) nebo nezářivým přechodem. Fluorescence je zářivý přechod mezi základním a excitovaným elektronovým stavem o stejné multiplicitě, zatímco fosforescence probíhá mezi elektronovými stavy s odlišnou multiplicitou (singletový a tripletový stav). Excitace i emise probíhají v souladu s Frank-Condonovým principem (jaderná konfigurace se během elektronového procesu nemění). Důsledkem tohoto jevu jsou oba přechody vertikální. Vzájemnou interakcí a srážkami s okolními molekulami může molekula ztrácet svoji vibrační energii (vnitřní konverze). Proto přechází vibračně excitovaná molekula do základního vibračního stavu v elektronově excitovaném stavu [34]. Oba procesy jsou znázorněny na (Obr. 19).



Obr. 19: (A) schématický průběh fluorescence; (B) schématický průběh fosforescence [34].

### 1.6.5. Rentgenová fotoelektronová spektroskopie

Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS) je povrchově citlivá technika, která bývá obvykle používána k analýze elementárního složení vzorku nebo k získání chemické informace. Spektra jsou získána nasměrováním rentgenových paprsků na vzorek ve vysokém vakuu a měřením kinetické nebo vazebné energie elektronů, které opouští povrch vzorku (~ 10 nm). Elektrony jsou shromažďovány a zaměřeny pomocí elektromagnetických čoček. Vynesená XPS spektra představují závislost počtu elektronů na vazebné energii, která se vypočítá jako

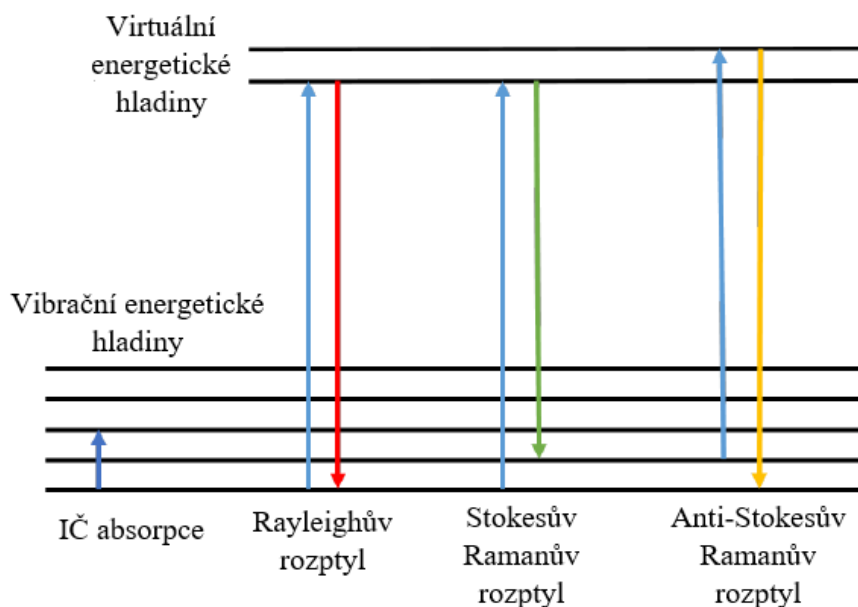
$$E_{\text{vazebná}} = E_{\text{fotonu}} - (E_{\text{kinetická}} + \Phi), \quad (4)$$

kde  $E_{\text{fotonu}}$  je energie fotonu rentgenového záření,  $E_{\text{kinetická}}$  je kinetická energie vyraženého elektronu a  $\Phi$  je výstupní práce zkoumaného materiálu.

### 1.6.6. Ramanova spektroskopie

V předchozí kapitole (1.5.3. UV-VIS absorpční spektroskopie) byl uveden rozptyl světla jako jedna z možností interakce světla s materiálem. Na rozptyl světla lze pohlédnout jako na absorpci fotonu materiálem a jeho opětovnou emisí. Nemění-li se v průběhu absorpce/emise vlnová délka (energie) fotonu, hovoříme o elastickém Rayleighově rozptylu. Pokud ovšem dochází ke změně vlnové délky, je foton nerovnoměrně rozptýlený materiálem. Výše uvedený proces je znám jako Ramanův rozptyl. Ten je teď chápán jako absorpce fotonu, následovaná emisí odlišného fotonu buď s nižší, nebo vyšší energií. V prvním případě je energie emitovaného fotonu nižší (systém je ponechán ve vyšším energetickém stavu). Tato varianta je známa jako Stokesův-Ramanův rozptyl. Druhou variantou je emise fotonu o vyšší energii

(ponechání systému v nižším energetickém stavu než na začátku (anti-Stokesův-Ramanův rozptyl)) [35]. Tyto procesy jsou zobrazeny na (Obr. 20).



Obr. 20: Diagram energetických hladin; schématické znázornění procesu absorpce v IČ oblasti a rozptylu světla [30].

## 2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Grafénové kvantové tečky byly připraveny pomocí metody kombinující mikrovlnné expandování a exfoliaci do kapalné fáze. Vlastní experimentální činnost byla rozdělena do dvou hlavních částí. Přípravy grafénových kvantových teček a jejich charakterizací pomocí mikroskopických (SEM, AFM) a spektroskopických metod (UV-VIS spektroskopie, emisních měření, XPS a Ramanovy spektroskopie).

### 2.1 Příprava GQDs

Příprava 0D uhlíkových nanostruktur pomocí kombinace mikrovlnné expanze a exfoliace do kapalné fáze lze rozdělit do tří hlavních částí. Mikrovlnné expanze, exfoliace do kapalné fáze a přečištění. Schéma celého procesu přípravy GQDs je znázorněn na (Obr. 21).

#### 2.1.1. Mikrovlnná expanze

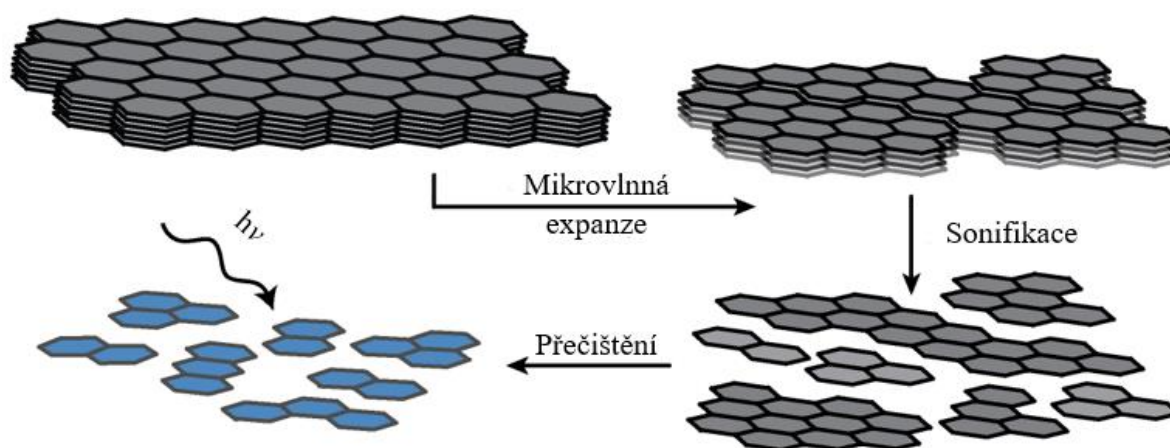
Celý proces syntézy grafénových kvantových teček začíná mikrovlnnou expanzí. Jedná se o jednoduchý a časově nenáročný krok, ve kterém byl grafitový prášek uložen do mikrovlnného reaktoru po velmi krátkou dobu (řádově desítky sekund).

### 2.1.2. Exfoliace do kapalné fáze

Hlavním a nejdelším procesem celé přípravy je sonifikace expandovaného grafitu v organickém rozpouštědle (NMP). Během exfoliace do kapalné fáze se formují vlastní nanostruktury. Po expandování bylo naváženo 33,3 mg prášku jež byl smíchán s 10 ml NMP. Vzniklá směs byla vložena do ultrazvukové lázně o výkonu 50 W a byla sonifikována při vysokých frekvencích po dobu 9 hodin.

### 2.1.3. Přechištění

Posledním krokem přípravy GQDs je jejich separace od neexfoliovaného grafitického materiálu. Celý proces se skládá ze tří částí: sedimentace v gravitačním poli, sedimentace v odstředivém poli a filtrace. Po ukončení sonifikace byla směs ponechána přes noc k sedimentaci, ze které byl následně odebrán supernatant. Tento supernatant byl poté vložen do odstředivky na 5000 otáček po dobu 30 minut k odstranění všech neexfoliovaných grafitových makročásteček. Posledním krokem přípravy byla filtrace supernatantu přes 400 nm a 200 nm filtry.



Obr. 21: Schéma přípravy GQDs.

## 2.2 Charakterizace GQDs

Stejně jako přípravu lze i charakterizaci grafénových kvantových teček pomocí výše uvedené metody rozdělit do dvou základních skupin, a to na charakterizaci pomocí mikroskopických a spektroskopických technik.

### 2.2.1. Mikroskopické techniky

K charakterizaci produktů vzniklých v průběhu přípravy byly použity dvě rozdílné mikroskopické techniky. Vliv mikrovlnné expanze na grafit byl sledován pomocí rastrovací elektronové mikroskopie (SEM) na přístroji FEI VERIOS 460 L. Rozměry připravených

GQDs byly měřeny pomocí mikroskopie atomárních sil (AFM) na zařízení Dimension ICON SPM. Použité přístroje jsou vyobrazeny na (Obr. 22A) a (Obr. 22B).

### 2.2.2. Spektroskopické techniky

K podrobnějšímu studiu připravených grafénových kvantových teček byly použity spektroskopické metody. Absorpční spektra GQDs byla naměřena na spektrofotometru HITACHI U-3900 H v rozsahu (300 až 800) nm. Excitační a emisní spektra byla proměřena pomocí zařízení FluoroCube při různých excitačních vlnových délkách se stejným rozsahem jako UV-VIS spektroskopie. XPS spektra byla naměřena na přístroji XPS Kratos Axis Supra s nízkým rozlišením pro přehledové spektrum a s detailním rozlišením pro jednotlivé “peaky“. Ramanova spektroskopie byla provedena na spektrometru Renishaw inVia s diodovým laserem o vlnové délce 532 nm. Přístroje použité k charakterizaci jsou vyobrazeny na (Obr. 22C) a (Obr. 22D).

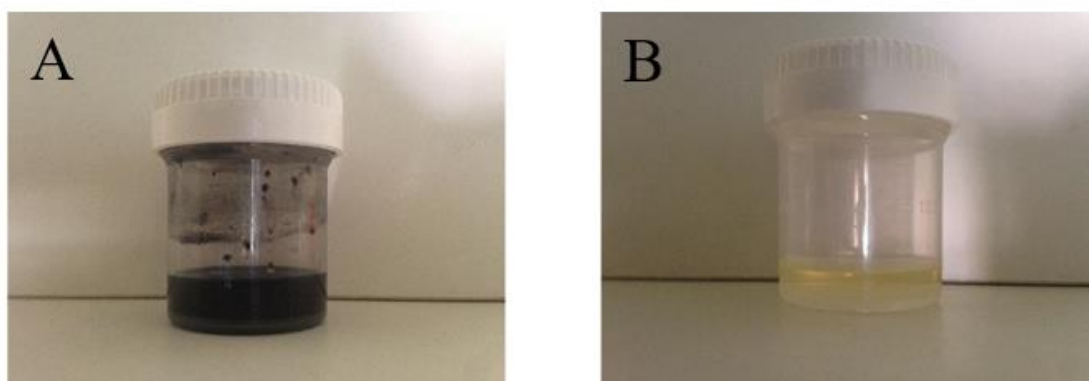


Obr. 22: (A) elektronový mikroskop FEI Verios L [36]; (B) mikroskop atomárních sil Dimension ICON [36]; (C) spektrometr FluoroCube [37]; (D) XPS spektrometr KRATOS Axis Supra [36].

### 3 VÝSLEDKY A DISKUZE

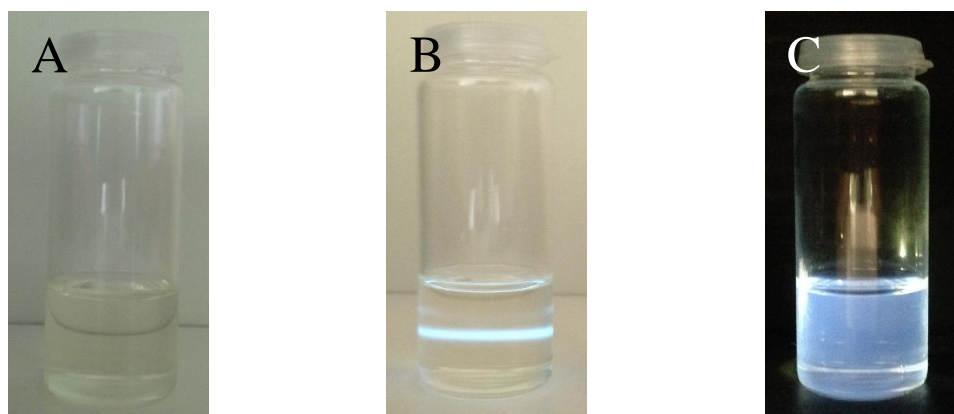
#### 3.1 Základní vlastnosti disperze

Během procesu přečištění se měnila barva disperze. Příčinou je postupná separace grafénových kvantových teček od neexfoliovaných, grafitických zbytků. Na (Obr. 23) je vidět barevný rozdíl mezi disperzí uhlíkových částic (GQDs + grafitické struktury) a přečištěnou disperzí GQDs.



Obr. 23: (A) fotografie uhlíkových částic po sonifikaci. (B) snímek GQDs po kompletním přečištění.

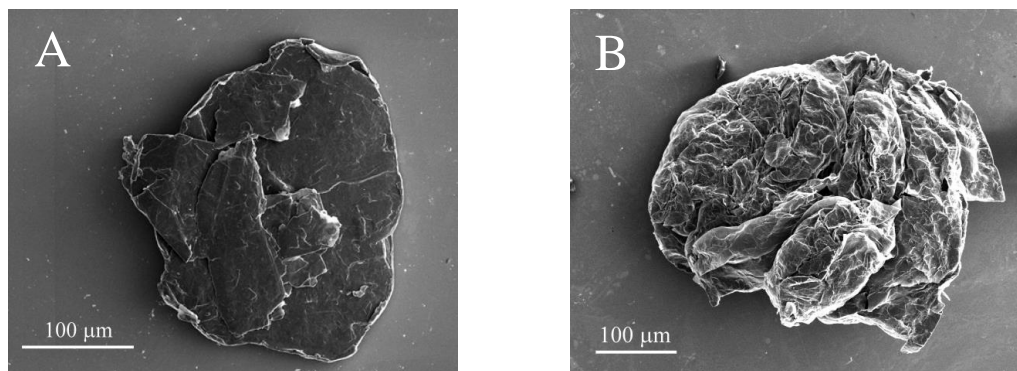
Exfoliace do NMP nevyžadovala na rozdíl od dříve publikovaných metod (hydrotermální, solvotermální štěpení) přítomnost žádných oxidačních nebo redukčních činidel [4–6]. Na viditelném světle disperze vykazovala žluté zbarvení. Po osvětlení UV světlem roztok GQDs silně modře luminiskoval (Obr. 24).



Obr. 24: (A) disperze GQDs za normálního osvětlení; (B) Tyndallův jev po osvětlení laserovým ukazovátkem; (C) luminiscence GQDs po ozáření UV světlem.

### 3.2 Rastrovací elektronová mikroskopie

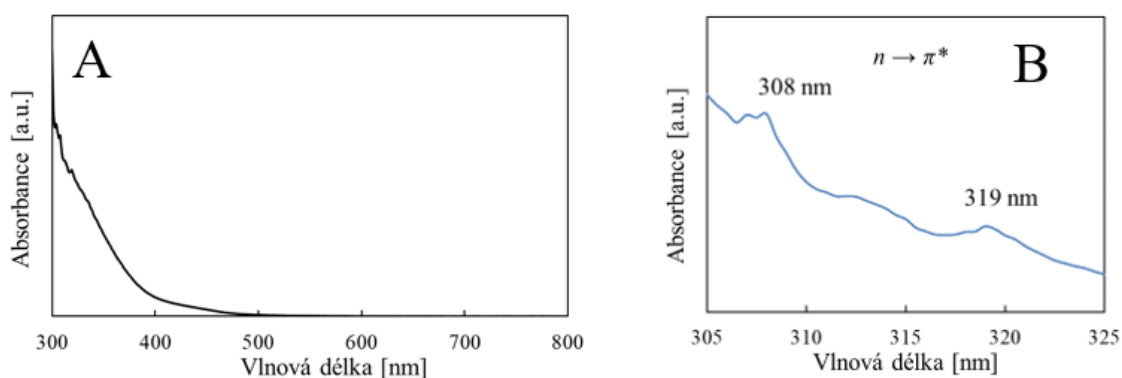
Na (Obr. 25) jsou zobrazeny snímky grafitu před a po mikrovlnném expandování. Během procesu pravděpodobně došlo k částečnému oslabení mezimolekulárních interakcí mezi jednotlivými grafénovými plátky, což vedlo k narušení krystalické struktury materiálu.



Obr. 25: Snímky ze SEM. Porovnání grafitu před mikrovlnným expandováním (A) a po něm (B).

### 3.3 Absorpční spektroskopie

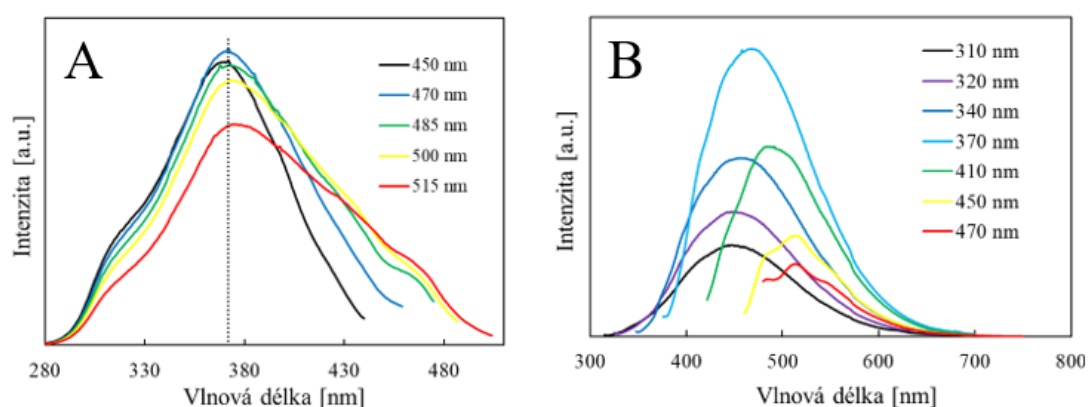
Následně byly proměřeny absorpční vlastnosti GQDs. Na (Obr. 26A) je vidět absorpční spektrum, na kterém se nenachází žádné maximum, ale široký absorpční pás. Tento jev může být zapříčiněn polydisperzitou GQDs [38]. Na (Obr. 26B) je vyobrazen detail absorpčního spektra v intervalu vlnových délek (305–325) nm, na kterém jsou patrná dvě lokální maxima. Zvýšená absorpce v této oblasti spektra odpovídá přechodu  $n \rightarrow \pi^*$ . V minulosti byly publikovány podobné závislosti odpovídající strukturálním defektům nebo povrchově vázaným funkčním skupinám [39].



Obr. 26: (A) absorpční spektrum GQDs ve viditelné oblasti; (B) detail absorpčního spektra v intervalu (305–325) nm.

### 3.4 Emisní spektroskopie

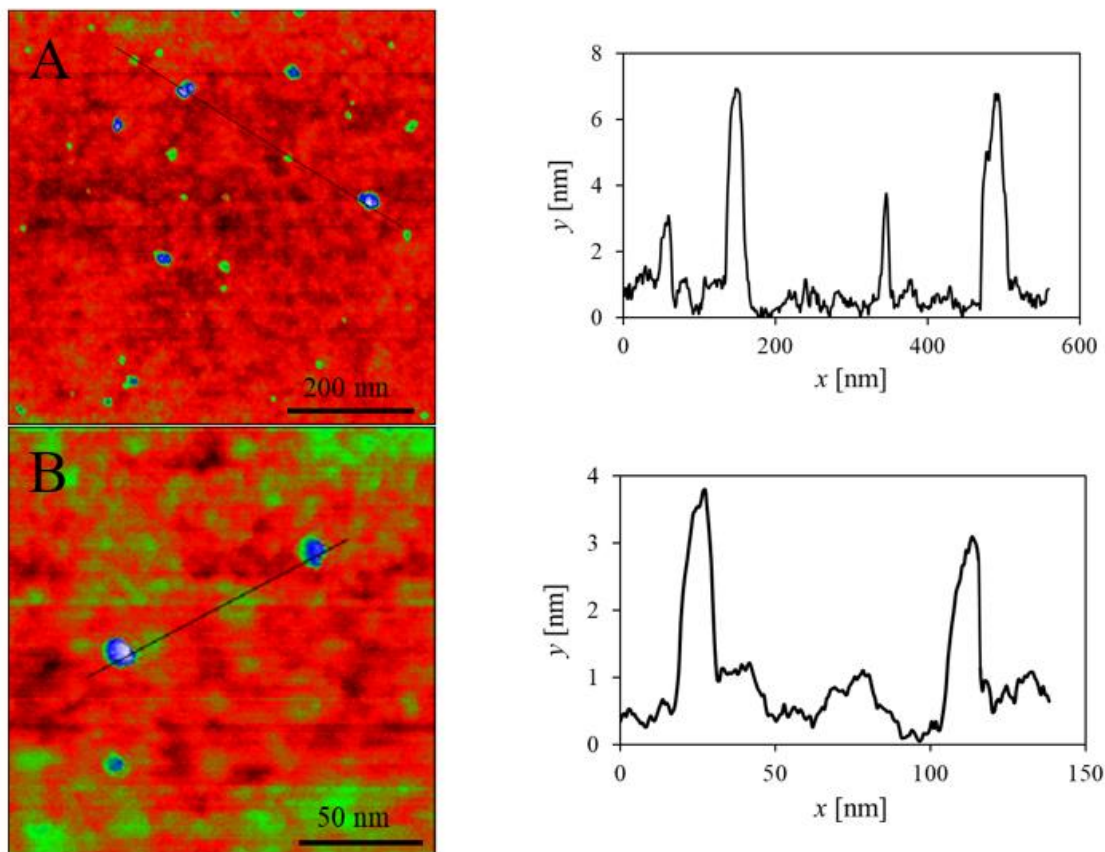
Na (Obr. 27) jsou vyobrazena excitační a emisní spektra. Maxima emise se posouvala s rostoucí excitační vlnovou délkou k nižším energiím (450–515) nm zatímco excitační maxima zůstávala při měnící se vlnové délce konstantní (Obr. 27A). Hodnota maxima excitace byla stanovena na 372 nm. Tato excitační závislosti je podobná těm, které byly již v minulosti publikované [40]. Nejintenzivnější emisní maximum bylo zaznamenáno v oblasti kolem 470 nm při excitační vlnové délce 370 nm. Z (Obr. 27B) je patrné, že některá lokální maxima jsou nezávislá na excitační vlnové délce. Tento jev naznačuje přítomnost strukturálních defektů materiálu nebo existenci povrchově vázaných skupin [3, 5, 7] a koreluje tak s výsledky absorpční spektroskopie.



Obr. 27: (A) excitační a (B) emisní spektra GQDs při různých budících vlnových délkách.

### 3.5 Mikroskopie atomárních sil

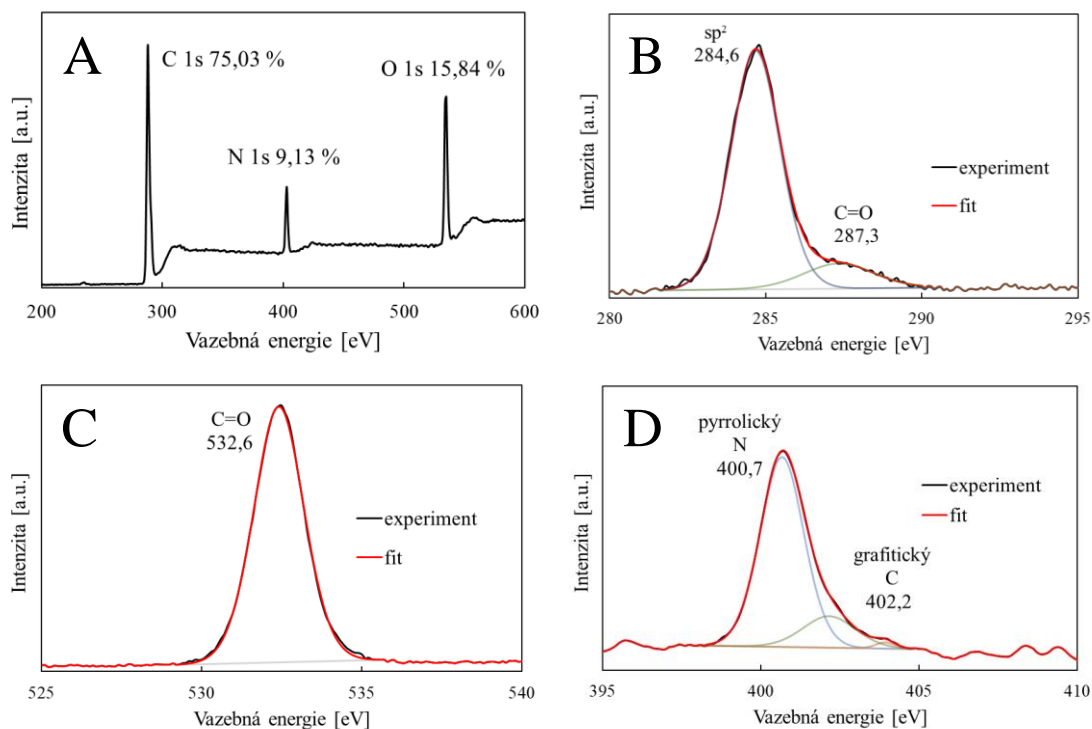
Výška a velikost GQDs byla stanovena pomocí mikroskopie atomárních sil. Z (Obr. 28A) vyplývá, že velikost grafénových kvantových teček není uniformní (5–30 nm). Na (Obr. 28B) je zobrazen detailní snímek s výškovým profilem. Výška GQDs dosahuje po odečtení substrátu kolem 3 nm, což odpovídá strukturám do pěti monovrstev. GQDs připravené představenou metodou vykazují oproti dříve publikovaným syntézám [4–10] větší míru polydisperzity.



Obr. 28: Fotografie a výškové profily GQDs pořízené mikroskopií atomárních sil (AFM).

### 3.6 Rentgenová fotoluminiscenční spektroskopie

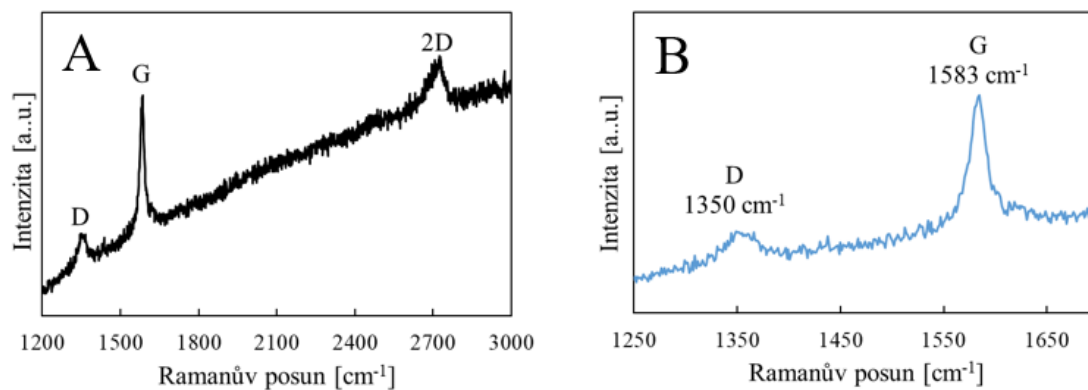
Výsledky z XPS měření potvrzují dominantní C 1 s “peak“ na 284,8 eV, O 1 s “peak“ na 532,0 eV a N 1 s “peak“ na 400,0 eV (Obr. 29A). Na (Obr. 29B) je vidět úzký C 1 s “peak“ při vysokém rozlišení. Dokazuje majoritní přítomnost uhlíku v  $sp^2$  hybridním stavu (284,6 eV) a minoritní ketonickou skupinu (287,3 eV). Oproti dříve publikovaným výsledkům vykazují takto připravené GQDs více grafénový charakter, neboť mají na svém povrchu navázáno méně kyslíkatých a dusíkatých derivátů [4, 7, 8, 9]. (Obr. 29C) (O 1 s “peak“) potvrzuje výskyt C=O vazby (532,6 eV) z C 1 s spektra. Na (Obr. 29D) je zachycen organicky vázaný dusík na 400,7 eV a grafitický uhlík při 402,2 eV. XPS měření potvrzují výsledky z absorpční a emisní spektroskopie a jasně prokazují přítomnost strukturních defektů a povrchově vázaných stavů.



Obr. 29: XPS spektra GQDs; (A) přehledové spektrum; (B) C 1 s “peak“; (C) O 1 s “peak“; (D) N 1 s “peak“.

### 3.7 Ramanova spektroskopie

K podrobnějšímu studiu grafénových kvantových teček byla využita Ramanova spektroskopie. Měření prokazuje přítomnost D “peaku“ při  $1350\text{ cm}^{-1}$ , G “peaku“ při  $1583\text{ cm}^{-1}$  a 2D “peaku“ při  $2726\text{ cm}^{-1}$  (Obr. 30A). Porovnáním intenzit D a G “peaku“ mohou být získány informace o defektech v grafitické struktuře (Obr. 30B). Poměr intenzit ( $I_D/I_G$ ) byl stanoven na 0,21. Hodnota  $I_D/I_G$  připravených GQDs je nižší než u dříve publikovaných přístupů [41–43]. Nízký poměr intenzit koreluje s výsledky získanými z výše uvedených spektroskopických metod.



Obr. 30: (A) Ramanovo spektrum GQDs; (B) detail D a G “peaku“.

## 4 ZÁVĚR

Kombinací mikrovlnné expanze a nízkoenergetické LPE (exfoliace do kapalné fáze) byly připraveny GQDs (grafénové kvantové tečky). Disperze uhlíkových nanostruktur vykazovala po přečištění světla žlutou barvu a po ozáření UV světlem modrou luminiscenci (Obr. 24). Výška a velikost připravených GQDs byla stanovena z naměřených profilů získaných pomocí mikroskopie atomárních sil (Obr. 28). Maximum emise bylo stanoveno na 470 nm při excitační vlnové délce 370 nm (Obr. 27B). Výsledky absorpčních i emisních měření poukazovaly na přítomnost strukturních defektů GQDs (dvě lokální absorpční maxima (Obr. 26B) a lokální emisní maxima nezávislá na excitační vlnové délce (Obr. 27B)). Strukturní defekty byly blíže studovány pomocí XPS a Ramanovy spektroskopie. Z XPS měření vyplývá, že se v průběhu přípravy GQDs na jejich povrch navázaly kyslíkaté a dusíkaté funkční skupiny (Obr. 29C) a (Obr. 29D). Z (Obr. 29B) je patrné, že připravené GQDs vykazovaly poměrně vysokou čistotu (dominantní C-sp<sup>2</sup> “peak“ při 284,6 eV). Výsledky z Ramanovy spektroskopie jsou konzistentní s dříve diskutovanými metodami (Obr. 30B). Nízký poměr intenzit ( $I_D/I_G$ ) potvrzuje malé množství povrchově vázaných stavů a strukturních defektů v jinak poměrně čistém uhlíkovém skeletu.

Hlavní výhodou předkládané metody je finanční nenáročnost, vysoká čistota finálního produktu a jednoduchost přípravy. Vzhledem k těmto skutečnostem je tato metoda vhodná pro syntézu GQDs ve velkém objemu.

## 5 ZDROJE

1. GEIM, A. K., Jing ZHANG, Nan CHEN a Liangti QU, 2012. *Graphene: Status and Prospects*. 5(10), 8869-. DOI: 10.1126/science.1158877. ISBN 10.1126/science.1158877. ISSN 1754-5692. Dostupné také z: <http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.1158877>
2. BACON, Mitchell, Siobhan J. BRADLEY, Thomas NANN, et al., 2012. *Graphene Quantum Dots: Interplay between Size and Shape*. 2000, 5(10), 8869-. DOI: 10.1002/ppsc.201300252. ISBN 10.1002/ppsc.201300252. ISSN 1754-5692. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/ppsc.201300252>.
3. KIM, Sung, Sung Won HWANG, Min-Kook KIM, et al., 2012. *Anomalous Behaviors of Visible Luminescence from Graphene Quantum Dots: Interplay between Size and Shape*. 2000, 5(10), 8869-. DOI: 10.1021/nn302878r. ISBN 10.1021/nn302878r. ISSN 1754-5692. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/nn302878r>
4. PAN, Dengyu, Jingchun ZHANG, Zhen LI, et al., 2012. *Hydrothermal Route for Cutting Graphene Sheets into Blue-Luminescent Graphene Quantum Dots: Interplay between Size and Shape*. 2000, 5(10), 8869-. DOI: 10.1002/adma.200902825. ISBN 10.1002/adma.200902825. ISSN 1754-5692. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/adma.200902825>.
5. ZONG, Jie, Yihua ZHU, Xiaoling YANG, et al., 2012. *Synthesis of photoluminescent carbogenic dots using mesoporous silica spheres as nanoreactors: Interplay between Size and Shape*. 2000, 5(10), 8869-. DOI: 10.1039/c0cc03092a. ISBN 10.1039/C0CC03092A. ISSN 1754-5692. Dostupné také z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C0CC03092A>.
6. ZHU, Shoujun, Junhu ZHANG, Chunyan QIAO, et al., 2012. *Strongly green-photoluminescent graphene quantum dots for bioimaging applications: Interplay between Size and Shape*. 2000, 5(10), 8869-. DOI: 10.1039/c1cc11122a. ISBN 10.1039/c1cc11122a. ISSN 1754-5692. Dostupné také z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c1cc11122a>.
7. LI, Yan, Yue HU, Yang ZHAO, et al., 2012. *An Electrochemical Avenue to Green-Luminescent Graphene Quantum Dots as Potential Electron-Acceptors for Photovoltaics: Interplay between Size and Shape*. 2000, 5(10), 8869-. DOI: 10.1002/adma.201003819. ISBN 10.1002/adma.201003819. ISSN 1754-5692. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/adma.201003819>.
8. MOON, Joonhee, Junghyun AN, Uk SIM, et al., *One-Step Synthesis of N-doped Graphene Quantum Sheets from Monolayer Graphene by Nitrogen Plasma*. DOI:

- 10.1002/adma.201306287. ISBN 10.1002/adma.201306287. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/adma.201306287>
9. TANG, Libin, Rongbin JI, Xiangke CAO, et al., 2012. *Deep Ultraviolet Photoluminescence of Water-Soluble Self-Passivated Graphene Quantum Dots: Interplay between Size and Shape*. 2000, **5**(10), 8869-. DOI: 10.1021/nn300760g. ISBN 10.1021/nn300760g. ISSN 1754-5692. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/nn300760g>.
10. ZHUO, Shujuan, Mingwang SHAO, Shuit-Tong LEE, et al., 2012. *Upconversion and Downconversion Fluorescent Graphene Quantum Dots: Ultrasonic Preparation and Photocatalysis*. 2000, **5**(10), 8869-. DOI: 10.1021/nn2040395. ISBN 10.1021/nn2040395. ISSN 1754-5692. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/nn300760g>.
11. TUČEK, Jiří, Kingsley Christian KEMP, Kwang Soo KIM a Radek ZBOŘIL, *Iron-Oxide-Supported Nanocarbon in Lithium-Ion Batteries, Medical, Catalytic, and Environmental Applications*. DOI: 10.1021/nn501836x. ISBN 10.1021/nn501836x. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/nn501836x>
12. MOUCHAHAM, Georges, Nans ROQUES, Stéphane BRANDÈS, Carine DUHAYON a Jean-Pascal SUTTER, *Self-Assembly of Zr(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>4</sub> 4– Metallotectons and Bisimidazolium Cations: Influence of the Dication on H-Bonded Framework Dimensionality and Material Potential Porosity*. DOI: 10.1021/cg201008v. ISBN 10.1021/cg201008v. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cg201008v>
13. BAKAR, Shahzad Abu, Caue RIBEIRO, Stéphane BRANDÈS, Carine DUHAYON a Jean-Pascal SUTTER, *Nitrogen-doped titanium dioxide: An overview of material design and dimensionality effect over modern applications*. DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2016.05.001. ISBN 10.1016/j.jphotochemrev.2016.05.001. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1389556716300089>
14. IJIMA, Sumio, *Helical microtubules of graphitic carbon*. DOI: 10.1038/354056a0. ISBN 10.1038/354056a0. Dostupné také z: <http://www.nature.com/doi/10.1038/354056a0>
15. MAYOROV, Alexander S., Roman V. GORBACHEV, Sergey V. MOROZOV, et al., *Micrometer-Scale Ballistic Transport in Encapsulated Graphene at Room Temperature*. DOI: 10.1021/nl200758b. ISBN 10.1021/nl200758b. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl200758b>
16. BALANDIN, Alexander A., *Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials*. DOI: 10.1038/nmat3064. ISBN 10.1038/nmat3064. Dostupné také z: <http://www.nature.com/articles/nmat3064>

17. LEE, C., X. WEI, J. W. KY SAR a J. HONE, *Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene*. DOI: 10.1126/science.1157996. ISBN 10.1126/science.1157996. Dostupné také z: <http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.1157996>
18. NAIR, R. R., P. BLAKE, A. N. GRIGORENKO, K. S. NOVOSELOV, T. J. BOOTH, T. STAUBER, N. M. R. PERES a A. K. GEIM, *Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene*. DOI: 10.1126/science.1156965. ISBN 10.1126/science.1156965. Dostupné také z: <http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.1156965>
19. CASTRO NETO, A. H., F. GUINEA, N. M. R. PERES, K. S. NOVOSELOV a A. K. GEIM, *The electronic properties of graphene*. DOI: 10.1103/RevModPhys.81.109. ISBN 10.1103/RevModPhys.81.109. Dostupné také z: <https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.81.109>
20. EDA, Goki, Yun-Yue LIN, Cecilia MATTEVI, Hisato YAMAGUCHI, Hsin-An CHEN, I-Sheng CHEN, Chun-Wei CHEN a Manish CHHOWALLA, *Blue Photoluminescence from Chemically Derived Graphene Oxide*. DOI: 10.1002/adma.200901996. ISBN 10.1002/adma.200901996. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/adma.200901996>
21. JIN, Sung Hwan, Da Hye KIM, Gwang Hoon JUN, Soon Hyung HONG, Seokwoo JEON, I-Sheng CHEN, Chun-Wei CHEN a Manish CHHOWALLA, *Tuning the Photoluminescence of Graphene Quantum Dots through the Charge Transfer Effect of Functional Groups*. DOI: 10.1021/nn304675g. ISBN 10.1021/nn304675g. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/nn304675g>
22. DEVRIM GÜÇLÜ, Alev, Marek KORKUSINSKI, Pawel PAWEL POTASZ a Pawel HAWRYLAK, 2014. *Graphene Quantum Dots*. 1. Berlin: Springer. ISBN 1434-4904.
23. NOVOSELOV, K. S. Nobel Lecture: Graphene. *Reviews of Modern Physics* [online]. 2011, vol. 83, issue 3, s. 837-849 [cit. 2015-04-23]. DOI: 10.1103/RevModPhys.83.837. Dostupné z: <http://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.83.837>
24. NARAYAN, Rekha a Sang Ouk KIM, *Surfactant mediated liquid phase exfoliation of graphene*. DOI: 10.1186/s40580-015-0050-x. ISBN 10.1186/s40580-015-0050-x. Dostupné také z: <http://www.nanoconvergencejournal.com/content/2/1/20>
25. CIESIELSKI, Artur a Paolo SAMORÌ, *Graphene via sonication assisted liquid-phase exfoliation*. DOI: 10.1039/c3cs60217f. ISBN 10.1039/C3CS60217F. Dostupné také z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C3CS60217F>

26. MUÑOZ, Roberto a Cristina GÓMEZ-ALEIXANDRE, *Review of CVD Synthesis of Graphene*. DOI: 10.1002/cvde.201300051. ISBN 10.1002/cvde.201300051. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/cvde.201300051>
27. LI, Ming, Wenbin WU, Wencai REN, Hui-Ming CHENG, Nujiang TANG, Wei ZHONG a Youwei DU, *Synthesis and upconversion luminescence of N-doped graphene quantum dots*. DOI: 10.1063/1.4750065. ISBN 10.1063/1.4750065. Dostupné také z: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4750065>
28. FENG, Qian, Qingqi CAO, Ming LI, Fuchi LIU, Nujiang TANG a Youwei DU, *Synthesis and photoluminescence of fluorinated graphene quantum dots*. DOI: 10.1063/1.4774264. ISBN 10.1063/1.4774264. Dostupné také z: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4774264>
29. ZHU, Shoujun, Junhu ZHANG, Shijia TANG, et al., *Surface Chemistry Routes to Modulate the Photoluminescence of Graphene Quantum Dots: From Fluorescence Mechanism to Up-Conversion Bioimaging Applications*. DOI: 10.1002/adfm.201201499. ISBN 10.1002/adfm.201201499. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/adfm.201201499>
30. TADEUSZ BARWICH, Sebastian, 2015. *A study of liquid phase exfoliation and properties of 2D nanomaterials*. Dublin. Disertace. Trinity College Dublin. Vedoucí práce Jonathan Coleman.
31. KITTEL, Charles, 2005. *Introduction to Solid State Physics*. 8th ed. United States of America: John Wiley & Sons. ISBN 0-471-41526-X.
32. DAMASCENO, D.A., E. MESQUITA a R.N.K.D. RAJAPAKSE, *Mechanical Behavior of Nano Structures Using Atomic-Scale Finite Element Method (AFEM)*. ISBN 10.1590/1679-78254050.
33. BACKES, Claudia, Ronan J. SMITH, Niall MCEVOY, et al., *Edge and confinement effects allow in situ measurement of size and thickness of liquid-exfoliated nanosheets*. DOI: 10.1038/ncomms5576. ISBN 10.1038/ncomms5576. Dostupné také z: <http://www.nature.com/doi/10.1038/ncomms5576>
34. LAPČÍK L., PELIKÁN, P., ZMEŠKAL, O., KRČMA, F. *Fyzikální chemie III, Struktura hmoty*, 1st ed., Brno: Vutium, 2000, ISBN 80-214-1583-5 (CS)
35. RAMAN, C. V. a K. S. KRISHNAN, *A New Type of Secondary Radiation*. DOI: 10.1038/121501c0. ISBN 10.1038/121501c0. Dostupné také z: <http://www.nature.com/articles/121501c0>
36. CEITEC Nano [online], 2016. Brno: [cit. 2018-02-08]. Dostupné z: <http://nano.ceitec.cz/>

37. *Centrum materiálového výzkumu* [online], 2013. Brno: [cit. 2018-02-08]. Dostupné z: <http://www.materials-research.cz/cs/>
38. ZHOU, Jiaojiao, Zonghai SHENG, Heyou HAN, et al., 2012. *Facile synthesis of fluorescent carbon dots using watermelon peel as a carbon source: Ultrasonic Preparation and Photocatalysis*. 2000, **5**(10), 8869-. DOI: 10.1016/j.matlet.2011.08.081. ISBN 10.1016/j.matlet.2011.08.081. ISSN 1754-5692. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167577X11009840>.
39. ZHANG, Zhipan, Jing ZHANG, Nan CHEN, et al., 2012. *Graphene quantum dots: an emerging material for energy-related applications and beyond*. 2000, **5**(10), 8869-. DOI: 10.1039/c2ee22982j. ISBN 10.1039/c2ee22982j. ISSN 1754-5692. Dostupné také z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c2ee22982j>.
40. LI, Xiangyou, Hongqiang WANG, Yoshiki SHIMIZU, et al., 2012. *Preparation of carbon quantum dots with tunable photoluminescence by rapid laser passivation in ordinary organic solvents: an emerging material for energy-related applications and beyond*. 2000, **5**(10), 8869-. DOI: 10.1039/c0cc03552a. ISBN 10.1039/C0CC03552A. ISSN 1754-5692. Dostupné také z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C0CC03552A>.
41. LIN, T. N., K. H. CHIH, M. C. CHENG, et al., *Enhancement of light emission in GaAs epilayers with graphene quantum dots*. DOI: 10.1039/C5RA09315E. ISBN 10.1039/C5RA09315E. Dostupné také z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5RA09315E>
42. LIN, T. N., M. R. INCIONG, S. R. M. S. SANTIAGO, et al., *Photo-induced Doping in GaN Epilayers with Graphene Quantum Dots: the origin, evolution, and impact of doi moi*. 2000. DOI: 10.1038/srep23260. ISBN 10.1038/srep23260. Dostupné také z: <http://www.nature.com/articles/srep23260>
43. RAJENDER, Gone, P. K. GIRI, S. R. M. S. SANTIAGO, et al., *Formation mechanism of graphene quantum dots and their edge state conversion probed by photoluminescence and Raman spectroscopy: the origin, evolution, and impact of doi moi*. 2000. DOI: 10.1039/C6TC03469A. ISBN 10.1039/C6TC03469A. Dostupné také z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C6TC03469A>

## 6 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

0D	nuladimenzionální
1D	jednodimenzionální
2D	dvoudimenzionální
3D	trojdimenzionální
A	empirický koeficient van der Waalsovy rovnice
AFM	mikroskopie atomárních sil
B	empirický koeficient van der Waalsovy rovnice
C 1s	1s elektronová konfigurace (atom uhlíku)
CNT	uhlíkové nanotrubky
CVD	chemická depozice z plynné fáze
DFT	teorie hustoty funkcionálu
DMF	dimethylformamid
$E_{\text{foton}}$	energie fotonu
$E_{\text{kin}}$	kinetická energie
$E_{\text{SG}}$	povrchová energie rozpouštědlo-grafén
$E_{\text{SS}}$	povrchová energie rozpouštědlo-rozpouštědlo
$E_{\text{vazeb}}$	vazebná energie
GO	grafén oxid
GQDs	grafénové kvantové tečky
$H_{\text{mix}}$	entalpie míšení
IČ	infračervená oblast spektra
$I_{\text{D}}$	intenzita D “peaku“
$I_{\text{G}}$	intenzita G “peaku“
n	nevazebný orbital
N 1s	1s elektronová konfigurace (atom dusíku)
NaBH <sub>4</sub>	borohydrid sodný
N-GQDs	dusíkem dopované grafénové kvantové tečky
NMP	N-methylpyrrolidon
O 1s	1s elektronová konfigurace (atom kyslíku)
P3HT	poly-3hexylthiofénem
SEM	rastrovací elektronová mikroskopie
Si/SiO <sub>2</sub>	křemík/oxid křemíku
TEM	transmisní elektronová mikroskopie
$T_{\text{NS}}$	tloušťka nanovrstvy
UV-VIS	ultrafialová-viditelná spektroskopie
$V(r)$	potenciál
vdW interakce	van der Waalsovy interakce

$V_{\text{mix}}$	objem směsi
XPS	rentgenová fotoelektronová spektroskopie
$\Delta x$	výchylka ve směru $x$
$\pi$	pí orbital
$\pi^*$	excitovaný pí orbital
$\Phi$	výstupní práce
$\Phi_G$	objemový zlomek