

Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava
Centrum nanotechnologií

Syntéza a charakterizace
globulárních kompozitních nanočástic C₆₀
mikroemulzní metodou

Synthesis and characterization of globular composite
nanoparticles C₆₀ using microemulsion method

Student:	Pavel Mančík
Vedoucí bakalářské práce:	RNDr. Richard Dvorský, Ph.D.
Studijní obor:	Nanotechnologie
Datum zadání bakalářské práce:	16. listopadu 2012
Datum odevzdání bakalářské práce:	15. května 2013

Zadání bakalářské práce

Student: **Pavel Mančík**

Studijní program: B3942 Nanotechnologie

Studijní obor: 3942R001 Nanotechnologie

Téma: **Syntéza a charakterizace globulárních kompozitních nanočástic C60 mikroemulzní metodou**
Synthesis and characterization of globular composite nanoparticles C60 using the microemulsion method

Zásady pro vypracování:

Motivace: Ověření technologie přípravy kapalinové disperze globulárních nanočástic C60 různých požadovaných rozměrů alternativní mikroemulzní metodou

Zadání dílčích úkolů:

1. Prostudovat příslušnou tematiku závěrečné práce v zadané odborné literatuře
2. Seznámit se s vybranými principy top-down a bottom-up přípravy nanočástic
3. Seznámit se se základními strukturami lokální organizace grafénových vrstev, zejména fullerenů a CNT
4. Vytvořit model nukleace a růstu pevných nanočástic C60 z roztoku uvnitř kapek mikroemulze
5. Experimentálně připravit řadu stabilních nanodisperzí globulárních fullerénových agregátů a ověřit maximální meze jejich velikostí
6. Měření fyzikálních parametrů připravených nanočástic metodami DLS a TEM analýzy

Seznam doporučené odborné literatury:


- [1] C. N. R. Rao, A. Müller, A. K. Cheetham: Nanomaterials Chemistry, Wiley 2007, IF
- [2] S. L. Lombardi: Nanoparticles: New Research, Nova Science Publishers, Inc. 2008, IF
- [3] P. A. Fong: Colloid and Surface research trends, Nova Science Publishers, Inc. 2007, IF
- [4] S. Vojuckij: Kurs koloidní chemie, SNTL Praha 1984, IF
- [5] A. Buzagh: Koloidika, SAV 1961, IF
- [6] L. Dai: Carbon Nanotechnology, Elsevier 2006, IF
- [7] R. Nagarajan, T. A. Hatton: Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Passivation, and Functionalization, ACS Symposium series 996, ACS 2008, IF
- [8] M. I. Baraton: Synthesis, Functionalization and Surface Treatment of Nanoparticles, ASP 2003, IF
- [9] M. Hosokawa et al: Nanoparticle Technology handbook, Elsevier 2007, IF
- [10] G. A. Ozin et al: Nanochemistry - A Chemical Approach to Nanomaterials, RCPublishing 2009, IF

Formální náležitosti a rozsah bakalářské práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.

Vedoucí bakalářské práce: **RNDr. Richard Dvorský, Ph.D.**


Datum zadání: 16. 11. 2012

Datum odevzdání: 15. 05. 2013



prof. Dr. RNDr. Jiří Luňáček
vedoucí katedry





prof. Ing. Petr Noskovič, CSc.
prorektor pro studium

Prohlašuji, že:

- jsem byl seznámen, že na moji bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména § 35 – užití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a užití díla školního a § 60 – školní dílo.
- beru na vědomí, že Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava (dále jen „VŠB – TUO“ má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě bakalářskou práci užít (§ 35 odst. 3).
- souhlasím s tím, že bakalářská práce bude v elektronické podobě uložena v Ústřední knihovně VŠB – TUO k nahlédnutí a jeden výtisk bude uložen u vedoucího bakalářské práce. Souhlasím s tím, že údaje o kvalifikační práci budou zveřejněny v informačním systému VŠB – TUO.
- bylo sjednáno, že s VŠB – TUO v případě zájmy z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona.
- bylo sjednáno, že užít své dílo – bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB – TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB – TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše).
- beru na vědomí, že odevzdáním své práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1988 Sb., o vysokých školách ve znění pozdějších předpisů, bez ohledu na výsledek její obhajoby.

V Ostravě dne 15. 5. 2013

Podpis: *Pavel Mančík*

Jméno a příjmení studenta: Pavel Mančík

Adresa trvalého pobytu studenta: Provaznická 962/49, 700 30, Ostrava

Prohlášení bakaláře

Prohlašuji, že jsem celou bakalářskou práci včetně příloh vypracoval samostatně a uvedl jsem všechny použité podklady a literaturu.

V Ostravě dne 15.5.2013

Podpis Pavel Manužek

Chtěl bych poděkovat svému vedoucímu bakalářské práce RNDr. Richardu Dvorskému, Ph.D. za rady, připomínky a ochotu, s kterou mi pomáhal řešit problémy při zpracovávání bakalářské práce, Ing. Davidu Hrabovskému, Ph.D. a Danielu Krpelíkovi za pomoc při zpracování experimentálních dat.

Anotace

Práce se zabývá problematikou přípravy nanočástic novou metodou emulzní krystalizace. V teoretické části je rozebrána problematika přípravy nanočástic, obzvláště mikroemulzní metoda, růstu a nukleace částic, část pojednává o molekule fullerenu a část se zabývá předpokládaným modelem předpovídajícím závislost velikosti nanočástic na koncentraci fullerenů v disperzním prostředí. Tento jednoduchý model se ovšem neshodoval s experimentálními daty, a proto musel být vytvořen nový a komplexnější model. V praktické části jsou shrnuty výsledky analýzy připravených nanočástic. Vlastnosti nanočástic byly zjišťovány metodami DLS, TEM a FTIR spektroskopii.

Počet stran: 45

Vzor citace: MANČÍK, Pavel. *Syntéza a charakterizace globulárních kompozitních nanočástic C₆₀ mikroemulzní metodou*. Ostrava, 2013. Bakalářská práce. Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava. Vedoucí práce RNDr. Richard Dvorský, Ph.D.

Klíčová slova: fulleren, mikroemulze, emulze, nanočástice

Annotation

This work is about preparation of nanoparticles using new method of crystallization in emulsion. In theoretical part there are described methods of preparations of nanoparticles especially microemulsion method, growth and nucleation of particles, part is about fullerene molecule and part is about model of dependence of size on concentration of fullerenes. This simple model did not match the experimental data so new, more complex model was created. In experimental part are summarized results of analysis of prepared nanoparticles. Properties of nanoparticles was analyzed by DLS method, transmission electron microscopy (TEM) and FTIR spectroscopy.

Number of pages: 45

Keywords: fullerene, microemulsion, emulsion, nanoparticles

Obsah

1	Úvod.....	9
1.1.	Motivace bakalářské práce.....	9
1.2.	Cíle bakalářské práce.....	9
2	Současný stav problematiky.....	10
2.1.	Nanočástice jako 3D nanostruktury a metody jejich přípravy.....	10
2.1.1.	Top-down metody přípravy nanočástic.....	10
2.1.2.	Bottom-up metody přípravy nanočástic.....	12
2.1.3.	Mikroemulzní metody přípravy nanočástic.....	13
2.1.4.	Core-schell nanostruktury.....	16
2.1.5.	Supermřížky.....	17
2.2.	Uhlík – jeho materiálové formy a vlastnosti.....	18
2.2.1.	Fulleren C ₆₀ a jeho krystalická forma fullerit.....	19
2.2.2.	Historie a současnost výroby fullerenu C ₆₀ a jeho vyšších forem.....	23
3	Teoretický základ práce.....	25
3.1.	Metoda přípravy nanočástic krystalizací v přesyceném roztoku kapek disperzního podílu.....	25
3.1.1.	Popis kapalinové mikroemulze a její stability.....	25
3.1.2.	Popis procesu nukleace a růstu rozpuštěné látky v průběhu redukce rozpouštědla.....	26
3.1.3.	Základní model přípravy nanočástic metodou "emulzní krystalizace".	29
4	Experimentální metody.....	32
4.1.	Metody přípravy kapalinových mikroemulzí.....	32
4.2.	Měření distribuce velikosti mikroemulzních kapek metodou DLS.....	32
4.3.	Zobrazení nanočástic elektronovou mikroskopií.....	33
5	Experimentální výsledky.....	34
5.1.	Příprava globulárních nanoagregátů nC ₆₀ ve vodné mikroemulzi roztoku (toluen-C ₆₀).....	34
5.2.	Vyhodnocení parametrů připravených nanočástic.....	34
5.2.1.	DLS analýza rozměrů nanočástic a ověření jejich závislosti na podmínkách přípravy.....	34
5.2.2.	Analýza velikosti a zobrazení morfologie nanočástic nC ₆₀ na TEM.....	38
5.2.3.	FTIR spektroskopická analýza vlastností nanočástic nC ₆₀	39
6	Diskuze a závěr.....	40
7	Literatura.....	41
	Seznam označení, zkratk a termínů.....	44

1 ÚVOD

1.1. Motivace bakalářské práce

Nanotechnologie jsou obor zabývající se výrobou a využitím materiálů a technologií o velikostech v řádech nanometrů. Díky specifickým vlastnostem nanomateriálů se v dnešní době „nanověda“ rychle rozvíjí a jsou v centru zájmu řady vědců. Neustále se hledají nové, levnější a přesnější metody přípravy nanomateriálů i zobrazovací techniky, která umožní jejich snadnější studium. Důležitou vlastnost, mimo velikost, představuje pro nanočástice tvar. Existuje řada technik produkujících nanočástice určitého tvaru. Například mikroemulzní metodou lze získat sférické nanočástice. Nicméně každá metoda má své pro a proti. Nevýhodou mikroemulzní techniky je nutnost použití surfaktantů, jenž mnohdy negativně ovlivňují vlastnosti produktu. Metoda „emulzní krystalizace“ nevyužívá surfaktantů, čímž tento problém odstraňuje.

1.2. Cíle bakalářské práce

Cílem práce je seznámení se s mikroemulzní technikou, příprava a charakterizace série vzorků nanodisperze nanočástic nC_{60} mikroemulzní technikou nevyužívající surfaktanty a zjištění závislosti velikosti nanočástic nC_{60} na koncentraci fullerenu v disperzním podílu.

2 SOUČASNÝ STAV PROBLEMATIKY

2.1. Nanočástice jako 3D nanostruktury a metody jejich přípravy

V dnešní době jsou nanotechnologie jedním z odvětví, které se bouřlivě rozvíjí. Mezi nanotechnologie se také řadí výroba materiálů o velikostech v jednotkách nanometrů, ať už se jedná o výrobu tenkých vrstev, nanovláken nebo nanočástic, a jejich uplatnění. Nanočástice lze připravit mnoha způsoby. Při výběru metody hodně záleží na požadavcích, týkajících se vznikajícího produktu, a také na prostředcích, jimiž disponujeme. Metody lze rozdělit podle toho, jestli nanočástice vznikají fyzikálním nebo chemickým procesem, popřípadě jejich kombinací. Dalším možným dělením je na bottom-up a top-down techniky, kdy nanočástice vznikají sestavením z menších jednotek nebo desintegrací z větších kusů. Důvodem výroby nanočástic jsou neobvyklé optické, magnetické, elektrické či chemické vlastnosti oproti makroskopickému materiálu.

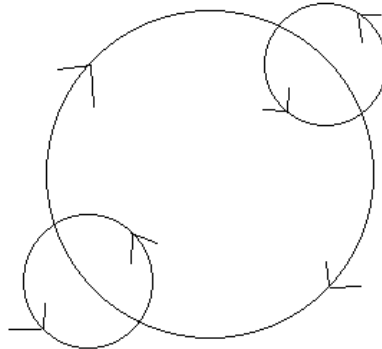
2.1.1. Top-down metody přípravy nanočástic

Top-down metody zahrnují procesy, během nichž se nanočástice vytváří z větších, až makroskopických, látek desintegrací.

Mechanickým mletím dochází ke zmenšení částic a zvětšení specifického povrchu, přičemž hodně záleží na době mletí. Ne vždy delší doba znamená menší nanočástice, jelikož po nějaké době se nanočástice přestanou zmenšovat a začnou agregovat nebo se spékat. Mlecími tělesy je materiál rozmělněn na menší frakce nárazy, tlakem a působením třecích sil. Po mletí následuje proces separace nanočástic od mikročástic sítováním nebo sedimentací [1].

Kulový mlýn využívá jako mlecích těles koule. Mletý materiál je umístěn v bubnu z otěruvzdorného materiálu, jenž má obvykle tvar válce, spolu s koulemi z tvrdého materiálu. Buben vykonává rotační pohyb, koule se přesypávají a tím rozmělnují mletý materiál. Vibrační mlýny se liší od kulových mlýnů svou konstrukcí i způsobem mletí. Na rozdíl od kulových se bubny vibračních mlýnů neotáčejí. Vibrační mlýny jsou zavěšeny na pružinách a vykonávají kruhový kmitavý pohyb. Při rotaci hřídele s nerovnoměrně rozloženou hmotou vzniká budící síla, která uvádí náplň bubnu do kruhového pohybu, čímž se vyvolávají srážky mlecích těles s mletým materiálem.

Planetární kulové mlýny jsou menší než klasické kulové mlýny. Mlecí nádoby vykonávají radiální pohyb a k tomu ještě rotují kolem vlastní osy proti kruhovému pohybu (obr. 1).



Obr. 1 Schématické znázornění pohybu mlecích nádob planetárního mlýnu.

Z uvedených mlýnů poskytuje tryskový mlýn nejmenší částice. Částice jsou uváděny tryskami do kruhového pohybu, během kterého se srážejí navzájem i se stěnami nádoby. Srážkami dochází k rozpadání částic. Ve víru působí odstředivá síla, která působí více na velké částice a menší, rozemleté, vtahuje do středu, kde přecházejí do výstupu [2].

Water jet milling

Water jet mill je zařízení vyvinuté na VŠB-TUO využívající technologii water jet, která vysokým tlakem vody řeže a obrábí materiál. Pokud water jet mill při napájení využívá princip pulzní multiplikace, vodní proud vytváří kavitaci (vlivem velkých změn rychlosti lokálně poklesne tlak v kapalině a vzniklá tahová napětí vytváří kavitační bubliny). Kavitační bubliny kolabují rychlou implozí na povrchu částic, což má za následek desintegraci materiálu na nanočástice. V případě ryze radiální imploze bubliny ve tvaru koule a za normálního tlaku okolní kapaliny 0,1 Mpa dosahuje tlak rázu minimálně hodnot 5,7 GPa [3].

Perlový mlýn

Perlové mlýny se využívají pro velmi jemné koloidní mletí. Mlecí nádobou, uloženou vertikálně, prochází na hřídel, na které jsou umístěny disky či lopatky tzv. agitátoru, jenž uvádí mlecí tělesa, malé kuličky, do pohybu. Desintegrace opět probíhá nárazy a třením mlecích těles s mletým materiálem. Mohou pracovat jako vsádkové i jako průtokové mlýny. Perlové mlýny dosahují velikostí až na submikronové úrovni [1].

2.1.2. Bottom-up metody přípravy nanočástic

Bottom-up techniky využívají chemických nebo fyzikálních cest k uspořádání malých jednotek do větších struktur. Inspirace pro bottom-up techniky vychází také z živých organismů, kde příroda dokáže vytvořit bottom-up technikou téměř vše potřebné k životu. Vědci se ji mnohdy snaží napodobit ve vytváření malých clustrů specifických atomů, které se poté samospořádávají ve větší, propracovanější celky [4].

Biosyntéza

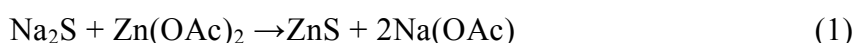
Mikroby představují potenciální „eco-friendly“ producenty nanočástic. Nanočástice vyráběny biogenním enzymatickým procesem mají několik výhod oproti těm, vyrobeným chemickou cestou. Přestože dnešní metody jsou schopné produkovat velké množství nanočástic o definovaném tvaru a velikosti během relativně krátké doby, jsou komplikované, mnohdy drahé a často využívají nebo produkují toxické látky. Nanočástice vytvořeny biogenním procesem mají větší specifický povrch a mnohdy intenzivnější katalytické účinky [4].

Biosyntézou se myslí proces, kdy mikroorganismus posbírání žadané ionty kovů z okolí, které poté redukuje na nanočástice za přítomnosti vlastních enzymů. Tento proces můžeme rozdělit podle toho, jestli se uskutečňuje na povrchu mikroorganismu nebo uvnitř něj. Zvolením správného mikroorganismu, materiálu a vnějších podmínek můžeme do jisté míry ovlivnit tvar, velikost a čistotu vznikajících nanočástic [4].

Biosyntetizované nanočástice byly použity v mnoha aplikacích, mezi něž patří cílený transport léčiv, léčba rakoviny, genová terapie, antibakteriální prostředky nebo biosenzory. Dalším možným využitím je odstraňování těžkých kovů z prostředí díky přirozenému mechanismu chemické detoxifikace některých mikroorganismů [4].

Srážecí reakce

Smícháním reaktantů dojde při srážecí reakci k precipitaci a následnému růstu nanočástic. Produktem srážecí reakce je většinou kapalná nanodisperze. Problém nanočástic, připravených srážecími reakcemi, představuje příprava suchého nanoprášku. Vzhledem k často velmi malým objemům materiálu a rovněž vzhledem časté disperzní nestabilitě, dochází k jejich agregaci a tím i ke snížení jejich efektivního specifického povrchu. Z těchto důvodů je často nutné deponovat nanočástic na nosné mikročástice a vytváří nanokompozitní materiály [8]. Příkladem precipitační reakce za vzniku nanočástic je příprava nanočástic sulfidu zinečnatého,



kdy byly částice vysráženy ve vodném prostředí za přítomnosti kationtového surfaktantu cetyltrimethylammonium bromidu (CTAB) a následně z důvodů praktické manipulace deponovány do nosných lamelárních částic montmorillonitu [5].

Emulzní metoda

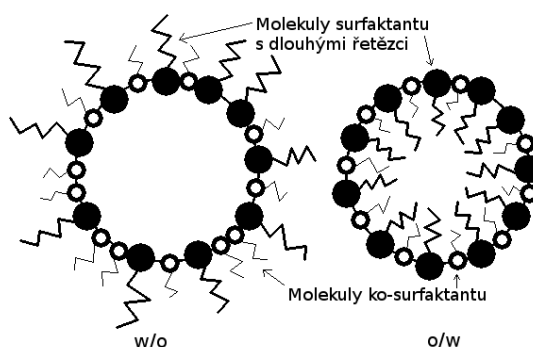
Výroba emulzí spočívá v dispergaci jedné kapalné složky, obsahující materiál potřebný pro vznik nanočástic, v druhé. Dispergace se dosahuje mechanickou prací při turbulentním míchání doplněnou dalšími procesy - například kavitací v ultrazvukovém poli. Kapalina disperzního podílu by měla být co nejméně rozpustná v disperzním prostředí, aby došlo k vytvoření oddělené fáze ve formě mikrokapek. Každá kapička představuje potenciální izolovaný prostor pro nukleaci a růst nové fáze budoucí nanočástice [6, 7].

2.1.3. Mikroemulzní metody přípravy nanočástic

Mikroemulze jsou využívány už více než sto let. Uplatnění našly v čištění podlah, potravinářství, chemikáliích využívaných v zemědělství, čisticích prostředcích, nátěrech, kosmetických přípravcích, ve farmacii a v neposlední řadě hrají významnou úlohu v nanotechnologiích [6].

Mikroemulze je termodynamicky stabilní, makroskopicky homogenní, disperzní systém dvou nemísitelných kapalin, kde jedna složka představuje disperzní prostředí a druhá disperzní podíl. Nejtypičtějším příkladem je disperze vody a oleje. Často se

disperzní podíl stabilizuje surfaktanty (povrchově aktivní látky) a ko-surfaktanty (pomocné povrchově aktivní látky - například alkoholy) a vzniká spontánně [6, 7].



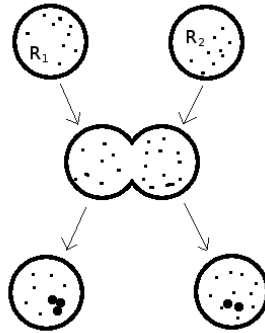
Obr. 2 Schematicky znázorněné kapky emulze w/o a o/w se surfaktanty a ko-surfaktanty.

Dva základní typy mikroemulzní jsou w/o a o/w (obr. 2). Rozdíl spočívá především v objemu jednotlivých fází, pokud je více vody jedná se o emulzi typu o/w (oil in water neboli olej ve vodě). Pakliže kapičky tvoří olej, systém se nazývá w/o (water in oil neboli voda v oleji).

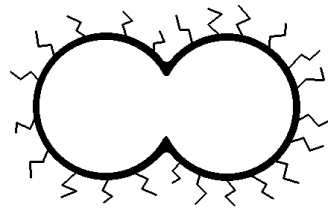
Mikroemulze představuje mnoho potenciálních „mikroreaktorů“ pro tvorbu nanočástic, které jsou od sebe navzájem dobře odděleny. Hlavní myšlenkou za touto technikou je možnost vytvořit částice šité na míru i v submikronovém měřítku úpravou podmínek reakce. Mikroemulzní příprava nanočástic se řadí mezi významné metody výroby a úpravy kovů, slitin, keramiky a složek kompozitních materiálů s vylepšenými mechanickými, elektrickými, magnetickými či optickými vlastnostmi. Byly prováděny pokusy s různě tvarovanými a velkými kapkami a podle výsledků byl učiněn závěr, že kapka slouží jako šablona pro vznikající částice. Další výhodou této metody tedy je možnost úpravy nejen velikosti nanočástic, ale lze s její pomocí dosáhnout i různých tvarů [6, 7].

Příprava ze dvou mikroemulzí

Nanočástice mohou být připravovány mikroemulzní metodou několika způsoby. Jednu z možností představuje smíchání dvou mikroemulzí obsahujících reaktanty, potřebné pro precipitaci nebo redukci [6].



Obr. 3 Vznik částic v systému obsahujícím dvě různé mikroemulze disperzní prostředí/reaktanty (R_1/R_2)/surfaktant.

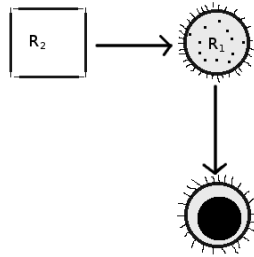


Obr. 4 Dimér vytvořený vlivem Brownova pohybu.

Obrázek 3 představuje zjednodušeně způsob vzniku nanočástic použitím dvou mikroemulzí, kde jedna nese prekurzory (R_1) a druhá precipitační nebo redukční činidlo (R_2). Vlivem Brownova pohybu dochází ke srážkám a vytváření dimérů (obr. 4). Po srážce dojde k výměně činidel a vzniku nukleačních zárodků. Pokud zárodek překročí kritickou velikost, začne růst. Situace je ve skutečnosti problematictější, protože na proces mají vliv i viskozita, pohyblivost kapek a povrch kapek. Velikost částic může být ovlivněna například poměrem (disperzní prostředí)/(disperzní podíl) nebo koncentrací reaktantů [6].

Příprava z jedné mikroemulze

Přidání redukčního nebo precipitačního činidla ve formě roztoku k mikroemulzi do emulzního prostředí představuje další způsob přípravy (obrázek 5).

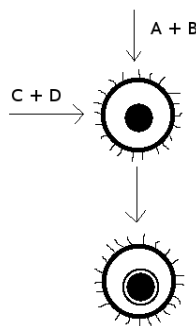


Obr. 5 Vznik částic přidáním činidla k mikroemulzi obsahující prekursorzy.

Činidlo proniká přes povrchové rozhraní do kapek, kde vytváří nukleační zárodky a dochází k růstu. Velikost takto připravovaných částic je omezena velikostí kapek, ve kterých nukleace probíhá, a často má právě takovou velikost [6].

2.1.4. Core-shell nanostruktury

Core-shell nanostruktury se skládají z jádra určitého materiálu a obalu z jiného. Cílem je skombinování vlastností obou látek popřípadě stabilizace materiálu tvořící jádro. Při výrobě core-shell nanostruktur nachází velké uplatnění mikroemulzní technika. Schématicky znázorněno na obr. 6 [7].

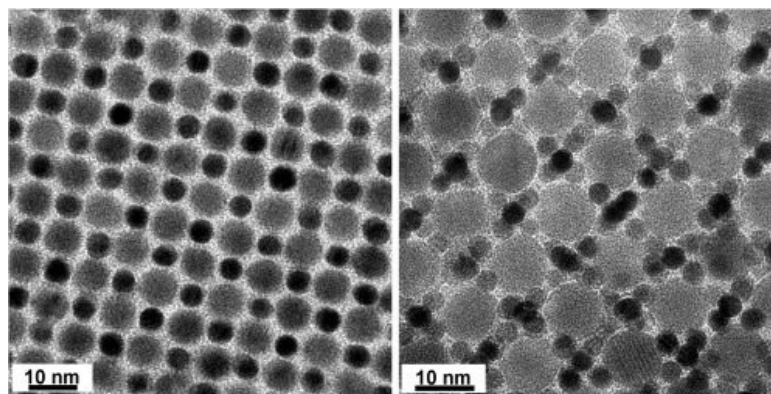


Obr. 6 Po vytvoření nanočástic uvnitř kapek mikroemulze (reaktanty A a B), následuje přidání nových reaktantů (C a D), které vytvoří obal.

Proces se skládá ze dvou základních kroků. Nejprve se vytvoří nanočástice, jež budou tvořit jádro struktury (core), menší než je velikost kapky. Toho může být dosaženo například přebytkem jednoho z reaktantů nebo použitím nízké koncentrace reaktantů. Přidáním nových reaktantů do kapaliny disperzního prostředí se dosáhne vytvoření slupky. Částice vytvořené v prvním kroku slouží jako nukleační centra pro druhou reakci. Tloušťku obalu ovlivňuje koncentrace reaktantů [7].

2.1.5. Supermřížky

Supermřížkou (obr. 7) se nazývá struktura vrstev dvou nebo více materiálů, ale může označovat také strukturu kvantových teček, nanodrátků nebo nanočástic. Vyráběny jsou z důvodu neobvyklých kombinací vlastností jednotlivých nanočástic a makroskopických materiálů [7].



Obr 7 Příklad dvousložkových supermříží z nanočástic. Vlevo se nachází struktura tvořena PbSe a Au nanočásticemi zatímco vpravo je struktura tvořena nanočásticemi Fe_2O_3 a Au [8].

Supermřížky lze připravit lepšími způsoby, nicméně jsou také v možnostech mikroemulzní techniky, která může být, za určitých podmínek, lepší volbou nebo být zdrojem sférických částic, které jsou pro těsné uspořádání vhodnější. Největším problémem je vytvořit strukturu termodynamicky stabilní, proto se zkouší různé kombinace materiálů a metody přípravy [7].

2.2. Uhlík – jeho materiálové formy a vlastnosti

Uhlík je v přírodě velmi rozšířený prvek. Je základní součástí organických sloučenin a tím pádem všeho živého. Představuje důležitou součást energetického průmyslu ve formě fosilních paliv. S produkty chemického průmyslu na bázi uhlíku se setkáváme každý den ve formě plastických hmot, umělých vláken, nátěrových hmot, či léčiv. Dále se hojně vyskytuje ve vesmíru, kde je součástí hvězd, komet a atmosfér mnoha planet [9, 10].

Uhlík se vyskytuje v několika formách:

- grafit
- diamant
- fulleren
- lonsdaleit
- chaoit
- saze

Grafit má vrstevnatou strukturu, je neprůhledný a jeden z nejměkčích známých materiálů (1-2 na Mohsově stupnici tvrdosti). Využívá se například jako mazadlo nebo moderátor v jaderných reaktorech. Strukturu tvoří grafénové vrstvy uhlíků vykazujících sp^2 hybridizaci. Jednotlivé vrstvy se skládají z atomů uhlíku uspořádaných do šestiúhelníků, kde má každý uhlík tři sousedy, a drží pohromadě van der Waalsovými silami [9, 10].

Diamant představuje naopak jeden z nejtvrdších známých materiálů (10 na Mohsově stupnici tvrdosti), je průhledný a krystalizuje v kubické struktuře. Uhlíky drží spolu kovalentními vazbami a vykazují sp^3 hybridizaci, kde má každý uhlík 3 sousedy. Díky své tvrdosti jsou diamanty využívány jako řezací a vrtný materiál [9-11].

Lonsdaleit a chaoit jsou vzácné alotropické modifikace uhlíku, které krystalizují v hexagonální struktuře. Příčinou vzniku jsou s největší pravděpodobností procesy spojené s dopadem meteoritu. Chaoit je měkčí a s největší pravděpodobností vznikl přeměnou grafitu [9, 11].

Saze mají amorfni podobu a jsou složeny z velmi malých částeckek. Obsahují uhlíky s sp^2 i sp^3 hybridizací. Využití našly při výrobě pneumatik [9].

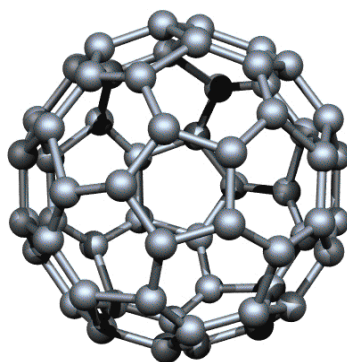
2.2.1. Fulleren C₆₀ a jeho krystalická forma fullerit

Fullerény jsou jednou z alotropických modifikací uhlíku. Na rozdíl od diamantu a grafitu s nekonečnou mřížkou mají fullerény diskrétní počet atomů. Jejich tvar se blíží kouli, jsou duté a složeny ze sudého počtu uhlíkových atomů uspořádaných do pěti- a šestiúhelníků. Stabilní fullerény musí splňovat pravidlo izolovaných pětiúhelníků, to znamená, že se ve struktuře nenachází 2 pětiúhelníky vedle sebe. Fullerény se nejčastěji nachází v ikosahedrální struktuře C₆₀. Za objev fullerenu byla roku 1996 udělena Nobelova cena za chemii Haroldu W. Krotoovi, Richardu E. Smalleymu a Robertu F. Curlovi [12-15].

Mnoho nových materiálů vyrobených z C₆₀ vykazuje inovativní vlastnosti a strukturní a chemickou stabilitu, na základě čehož mají potenciál k uplatnění v nanosvětě jako součásti molekulárních elektronických zařízení, v chemickém průmyslu nebo díky svému ideálnímu kulovému tvaru jako ideální model pro teoretické výpočty. Navíc lze molekulu lehce upravovat a vytvářet mnoho různých derivátů, jako jsou substituované heterofullerény [14].

Dělení derivátů fullerenu:

- Exohedrální fullerény - různé soli; cizí atom umístěn z vnějšku.
- Endohedrální fullerény - uvnitř fullerenu se nachází cizí molekula nebo atom.
- Heterofullerény – jeden atom uhlíku je nahrazen cizím atomem.
- Fullerény s otevřenou strukturou - fullerény s částečně otevřenou molekulou [13].



Obr. 8 Struktura fullerenu C₆₀ [16].

Struktura fullerenu C₆₀ (obr. 8) je centrem zájmu především díky kulovité symetrii, která byla potvrzena pomocí ¹³C NMR spekter, ve kterých všech 60 uhlíků dává jediný signál, a to na hodnotě 143,2 ppm. Struktura fullerenu C₇₀ není tak dokonale

symetrická, což se projevuje v NMR spektrech několika různými signály. C_{60} je nejstabilnější fullerén, jelikož představuje nejmenší možný fullerén, který splňuje pravidlo izolovaných pětiúhelníků. Skládá se z 20-ti šestiúhelníků a 12-ti pětiúhelníků. Atomy uhlíku mají v molekule C_{60} rovnocenné postavení. Spojení atomů tvoří tři vazby σ a jedna vazba π . Průměrná vzdálenost sousedních uhlíků v molekule C_{60} činí 1,44 Å. Vnější průměr fullerenu C_{60} je 10,18 Å a vnitřní 3,48 Å. Neutrální C_{60} má 240 valenčních elektronů, které podepírají a stabilizují klecovou strukturu. C_{60} vykazuje poměrně silnou elektronegativitu. Lze snadno redukovat, ale jen obtížně oxidovat. Elektronová afinita je 2,65 eV. Molekula C_{60} vykazuje mimořádnou odolnost vůči vnějším fyzikálním vlivům (tlak, teplota). Všechny uhlíky C_{60} vykazují sp^2 hybridizaci. To vede k velkému vnitřnímu pnutí, které představuje asi 80 % celkové slučovací entalpie fullerénů ($\Delta H_f = 10,16 \text{ kcal.mol}^{-1}$). V důsledku toho je C_{60} termodynamicky méně stabilní než grafit ($\Delta H_f = 0 \text{ kcal.mol}^{-1}$) [12-14, 17].

Fullerény vytvářejí krystalové struktury s těsným uspořádáním molekul v prostorové struktuře, které se nazývají fullerity. Pokud mají fullerény uvnitř molekuly cizí atom nebo jsou cizími atomy spojovány do větších celků, nazývají se fulleridy. Fullerény C_{60} patří mezi anorganické látky, nicméně poskytují reakce charakteristické pro organické sloučeniny, přestože vzhledem připomínají areny, reaktivitou se blíží konjugovaným polyenům. Podléhají adičním a redukčním reakcím. Redukci lze provést pomocí alkalických kovů a kovů alkalických zemin (M), kdy atomy kovu interkalují do krystalové mřížky fullerenu. Nejsnadněji vznikají fulleridy M_xC_{60} . Některé z těchto fulleridů vykazují supravodivé vlastnosti již při relativně vysokých teplotách okolo 30 K. Z adičních reakcí fullerény podléhají především radikálové, nukleofilní adici a cykloadici. Při adicích se odstraňuje pnutí sp^2 hybridizovaných uhlíků vytvořením sp^3 hybridizace. Při adicích se teplo většinou uvolňuje (exotermní reakce) [16, 17].

Rozpustnost C_{60} je v centru zájmu zejména kvůli hledání efektivnější extrakce a lepšímu čištění fullerénových sazí respektive fullerénů. Navíc skoro-kulový tvar poskytuje téměř ideální model pro teoretické studie rozpustnosti. Obecně se C_{60} slabě rozpouští v běžných rozpouštědlech. V alkanech je rozpustnost slabá a stoupá s počtem uhlíků. Ve vodě se téměř nerozpouští. Vyšší rozpustnost vykazuje u aromatických rozpouštědel jako je benzen, toluen či naftalen. V tomto případě platí, že ve větších aromatických systémech má vyšší rozpustnost. Nejvyšší rozpustnost má v určitých

derivátech naftalenu a to přibližně 50 mg/ml. Několik rozpouštědel s příslušnými rozpustnostmi C₆₀ je v tabulce 1 [17].

Tabulka 1 Tabulka rozpustností C₆₀ ve vybraných rozpouštědlech [17].

Rozpouštědlo	Rozpustnost [mg/ml]
oktan	0,025
dodekan	0,091
tetradekan	0,126
chloroform	0,170
benzen	1,500
toluen	3,200
1,2-dimetylbenzen	8,700
1-metylnaftalen	33,000
1-fenylnaftalen	50,000
1-chlornaftalen	51,000
voda	1,3x10 ⁻¹¹

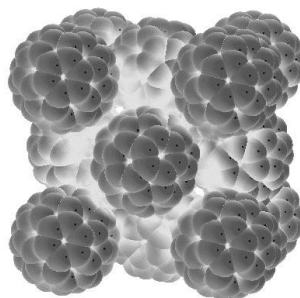
Další zvláštností C₆₀ je nemonotónní chování závislosti rozpustnosti na teplotě. Zatímco se absolutní hodnota rozpustnosti pro různá rozpouštědla liší i o několik řádů, nemonotónní chování teplotní závislosti rozpustnosti téměř nezávisí na druhu rozpouštědla a dosahuje maxima okolo teploty 280 K, při dalším zvyšování teploty značně klesá (experimentálně měřeno pro xylen, hexan a toluen v rozsahu 200-400 K). Tato zvláštnost nebyla pozorována u jiných fullerenu než C₆₀ (závislost rozpustnosti na teplotě u C₇₀ monotónně stoupá) [17].

C₆₀ není rozpustný ve vodě, ale může být ve vodě dispergován a vytvořit koloidní systém s koncentrací přibližně 1,4 mg/ml. Tento koloidní systém vykazuje značnou stabilitu (až několik měsíců), má vysokou koncentraci fullerenu a negativní náboj koloidních částic [17].

Fullerit

Pevná fáze fullerenu se nazývá fullerit. Jsou to molekulární krystaly, které drží pohromadě van der Waalsovými silami. Mohou být získány například vypařováním toluenu z fullerenu extraktu. Protože fullereny mají tvar koule, nejpreferovanějším uspořádáním je těsně uspořádaná mřížka. Molekuly C₆₀ tvoří třívrstvou strukturu ABCABC, což znamená, že fullereny jsou přesně nad sebou každou třetí vrstvou. Tato struktura se nazývá FCC (obr. 9). Nicméně existují i méně stabilní konfigurace jako

například HCP (hexagonal close packed, hexagonální těsně uspořádaná mřížka), která má strukturu ABAB [14, 18, 19].



Obr. 9 FCC (face centered cubic lattice - plošně centrovaná kubická mřížka) struktura fulleritu [20].

Díky těsnému uspořádání jsou fullerity vhodné k výrobě různých oligomerů a polymerů vystavením světlu, tlaku nebo bombardováním elektrony. Orthorhombická forma může být například připravena vystavením tlaku 10 GPa. Při vyšším tlaku a teplotě okolo 1800 K může být získán diamant a za speciálních podmínek vznikají nanodiamanty. Teplota vzniku diamantu z fulleritu je nižší než z grafitu. Fullerity mají poměrně velké mezery ve struktuře, které představují potenciální interstiční pozice. Například zaplněním těchto mezer atomy alkalických zemin lze získat fulleridy se supravodivými vlastnostmi [14].

Průměrná vzdálenost fullerenu v mřížce činí 10,02 Å a mřížková konstanta má hodnotu 14,17 Å, sublimují při teplotě 434°C. Čistý pevný C₆₀ je za pokojové teploty polovodič typu N (většinový nosič náboje tvoří elektrony) s vysokou rezistivitou. Nepolymerizovaný C₆₀ je diamagnetický, ale některé materiály připravené z fullerenu vykazují ferromagnetismus [14].

Pro snadné studium fulleritu je třeba vypěstovat monokrystal s co možná nejméně poruchami a intersticemi. C₆₀ může krystalizovat v různých podobách. Strukturu lze ovlivnit rozpouštědlem. Molekuly rozpouštědla nebo vzduchu mohou interkalovat do krystalu během růstu a tím si vynutit vytvoření HCP, FCC, orthorhombickou nebo monoklinickou strukturu. Nicméně tyto rozpouštědla mohou být na překážku, protože se špatně odstraňují a mohou ovlivnit vlastnosti krystalu [14].

Jednou z možností výroby je fyzikální depozice par. Čím pomalejší je růst, tím kvalitnější je C₆₀ krystal. Z tohoto důvodu, získat velký monokrystal trvá až několik týdnů (4-8 mm velký krystal se pěstoval přibližně 4 týdny). Růst se uskutečnil ve

vakuované trubici umístěné v peci. V trubici byl vytvořen teplotní gradient. Jedna strana byla zahřáta na teplotu vhodnou ke krystalizaci a druhá, na níž byl umístěn vysoce čistý fullerénový prášek, byla zahřáta nad tuto teplotu. Po čase se vytvořil saturovaný plyn a C₆₀ začal krystalizovat na opačné straně trubice. Díky teplotnímu gradientu byla zajištěna dodávka materiálu potřebného k růstu krystalu, dokud všechny fullereny nevysublimovaly [19].

2.2.2. Historie a současnost výroby fullerenu C₆₀ a jeho vyšších forem

Postupný rozvoj průmyslové produkce významně snížil cenu fullerenů, které už nejsou pouze laboratorní zvláštností. Díky zvýšené poptávce se zkoumají nové metody na zefektivnění výroby. Časově a finančně nejnáročnější fází celého procesu produkce představuje separace fullerenů, například pomocí kapalinové chromatografie.

Vypařování grafitu

Fullereny mohou být extrahovány ze sazí vyrobených spalováním aromatických uhlovodíků nebo za pomoci elektrického oblouku. Druhá zmiňovaná metoda je běžnější a vhodnější. Jde o odporové zahřívání, při němž se vypařují dvě uhlíkové elektrody (obvykle grafit) s konstantní vzdáleností v inertním plynu (například helium). Relativní výtěžnost této metody činí 10 %, z čehož tvoří tři čtvrtiny C₆₀ a zbytek vyšší fullereny, především C₇₀. Výtěžnost této reakce výrazně závisí na tlaku inertního plynu. Nejlepší výsledky jsou při tlaku 10 MPa, kdežto při tlaku 1 MPa fullereny prakticky nevznikají. Extrakce se následně provádí pomocí chloroformu nebo toluenu. Jako hlavní metoda čištění (především separace C₆₀ a C₇₀) se používá kapalinová kolonová chromatografie [13, 14].

Spalování organického materiálu

Významnou metodou pro průmyslové použití by mohla být výroba fullerenů pomocí spalování organického materiálu, při kterém kromě fullerenů vznikají také aromatické polykondenzované systémy. Tento postup umožňuje výrobu ve větším množství než předešlá metoda a zároveň kontinuální provádění procesu, ale bohužel neodstraňuje problém složitého čištění [13].

Vývoj metod jde stále kupředu. Například firma Nano-C vyvinula již druhou generaci svého patentovaného spalovacího procesu pro výrobu fullerenů a uhlíkových nanotrubiček. Proces poskytuje velké množství produktu a zároveň jeho vysokou

čistotu, čímž se odstraní potřeba nákladného čištění. Firma udává čistotu přes 98 %. Výsledný produkt lze modifikovat během procesu pro individuální potřeby [21].

Pyrolýza organických sloučenin laserem

Podobná metoda jako spalování organického materiálu jenom se místo odporového zahřívání volí vypařování aromatických uhlovodíků laserem. Největším problémem je opět následné čištění produktu [13].

3 TEORETICKÝ ZÁKLAD PRÁCE

3.1. Metoda přípravy nanočástic krystalizací v přesyceném roztoku kapek disperzního podílu

Při odpařování rozpouštědla z emulzních kapek dochází ke zvyšování koncentrace rozpuštěné látky. Jakmile koncentrace přesáhne maximální rozpustnost dané látky v rozpouštědle, dochází postupně k přesycení roztoku a k odpovídající precipitaci zárodků nové fáze. Růst v mikroemulzi je omezen množstvím dostupného materiálu v kapce. Pokud dosáhneme dostatečně malých rozměrů kapky, můžeme vytvořit nanočástice.

3.1.1. Popis kapalinové mikroemulze a její stability

Síly na fázovém rozhraní působí ve všech směrech rovnoměrně, což vede k tomu, že disperzní podíl vytváří malé kapičky ve tvaru koule. Vytvoření emulze vede k velkému zvětšení styčné plochy mezi dvěma nemísitelnými kapalinami, proto pro vytvoření takového systému musíme vykonat práci. Vztah pro potřebnou práci:

$$dW = -\gamma dA, \quad (2)$$

kde dW je diferenciální dodaná práce, γ povrchové napětí a dA diferenciální změna povrchu. Rovnice (2) ukazuje, že emulzifikace je silně závislá na povrchovém napětí. Čím menší povrchové napětí, tím menší jsou kapky. Mimoto snížení povrchového napětí vede ke snížení potřebné práce pro emulzifikaci. Pokud povrchové napětí dosáhne nulových hodnot, potřebná práce klesne skoro na nulu. V takovém případě systém emulzifikuje spontánně. U emulzí je práce mechanického rázu a u mikroemulzí především chemického. Povrchové napětí snižují látky zvané surfaktanty. Molekuly surfaktantu mohou spontánně vytvořit tenký film mezi nemísitelnými kapalinami a tím snížit povrchové napětí [6].

Nukleace a růst částic v mikroemulzi neprobíhá úplně stejně jako u objemu, jak bylo předpokládáno. Jedním z experimentálně zjištěných rozdílů je vznik menších částic, pokud se nachází jeden z reaktantů v přebytku. Tento jev byl zpočátku vysvětlován rychlejší nukleací. Nicméně výsledky simulací ukazují, že přebytek jednoho z reaktantů

ovlivňuje nukleaci minimálně (na rozdíl od nukleace v objemovém materiálu. Naopak má velký vliv na růst částice [7].

Simulace představují nesmírně důležitý zdroj informací i v tomto odvětví přípravy nanočástic. Několik výsledků, které byly pozorovány i při reálných experimentech:

- a) Na velikost částic má vliv koncentrace reaktantů (vyšší koncentrace vede k větším částicím).
- b) Zmenšení velikosti částic lze docílit zvýšením přebytku jednoho z reaktantů.
- c) Zvětšení velikosti částic lze docílit zvětšením flexibility vrstvičky surfaktantu (dosahováno zvýšením množstvím ko-surfaktantů nebo změnou velikosti kapek).
- d) Zvětšit velikost částic lze zvětšením velikosti kapek [7].

V posledním případě je očekávána lineární závislost, ale velikost kapky má vliv i na flexibilitu surfaktantu. Tyto dva jevy se mohou sčítat, čímž mohou vznikat mnohem větší částice než bychom očekávali [7].

Stabilita je důležitým parametrem emulzí. Zahrnuje schopnost soustavy udržet si své fyzikální a chemické vlastnosti po určitou dobu. Systém není termodynamicky stabilní a snaží se snížit celkovou volnou energii zmenšením styčné plochy mezi nemísitelnými kapalinami, což se projevuje tzv. koalescencí, neboli sléváním kapek, nebo flokulací, což znamená spojováním. U flokulace nedojde ke spojení v jednu kapku, pouze se vytvoří povrchově slabě vázaný shluk. Flokulace patří na rozdíl od koalescence mezi vratné procesy. Stabilizovat emulzi lze přidáním vhodného surfaktantu, který vytvoří mezi kapalinami tenký film zabraňující slévání kapek. Dalším možným procesem narušujícím stabilitu je krémovatění, kdy vlivem rozdílné hustoty a gravitace dochází k sedimentaci nebo naopak stoupání disperzní fáze [22, 23]. Tento jev se netýká kapek v měřítku nanometrů, jelikož na ně má gravitace minimální vliv.

3.1.2. Popis procesu nukleace a růstu rozpuštěné látky v průběhu redukce rozpouštědla

Nukleace a růst představují kroky přeměny taveniny na pevnou fázi. Ke krystalizaci dochází, pokud se pevná fáze stane energeticky výhodnější než kapalná fáze. Na mezifázovém rozhraní existuje jiné uspořádání atomů, než se nachází v obou fázích, což zapříčiňuje vyšší energii atomů na rozhraní. Tavenina tuhne, pokud teplota klesne pod

teplotu tuhnutí a náhodnými srážkami molekul se zvýší energie jedné molekuly tak, aby jí bylo umožněno vytvořit energeticky náročnější atomovou konfiguraci rozhraní. Nukleaci lze také nastartovat zvýšením koncentrace rozpuštěné látky na přesycený stav. Přesycený roztok disponuje vysokou Gibbsovou volnou energií. Celková energie systému se snižuje vyloučením rozpuštěné látky z roztoku. Toto snižování Gibbsovy volné energie je termodynamickou hnací silou nukleace a růstu [24].

Změna objemové Gibbsovy volné energie pevné fáze ΔG_v závisí na koncentraci rozpuštěné látky (3) [25].

$$\Delta G_v = - \frac{kT}{\Omega \ln\left(\frac{c}{c_0}\right)}, \quad (3)$$

kde Ω je objem atomu, k Boltzmanova konstanta, T teplota, c aktuální koncentrace a c_0 nasycená koncentrace. Pokud uvažujeme přesycení ($\Delta G_v < 0$), sférický zárodek o poloměru r a vzrůst specifické povrchové energie, odpovídá ΔG vztahu energetické bilance fázové transformace (4).

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \sigma, \quad (4)$$

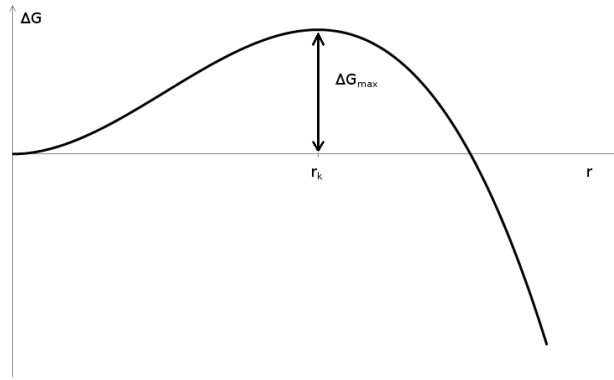
kde σ je specifické povrchové napětí. Vzniklý zárodek je stabilní pouze pokud přesáhne určitou velikost charakterizovanou kritickým poloměrem r_k . Funkce $\Delta G(r)$ má pouze jedno maximum a to odpovídá hodnotě r_k (obrázek 10). Z rovnice

$$\frac{d(\Delta G)}{dr} = 0 \quad (5)$$

lze získat výsledný vztah pro poloměr kritického zárodku r_k

$$r_k = \frac{2\sigma}{\Delta G_v}. \quad (6)$$

Podkritický zárodek s poloměrem menším než r_k se rozpustí. Pokud zárodek přesáhne kritický poloměr, začne růst. Maximální změnu volné gibbsovy energie ΔG_{\max} získáme dosazením vztahu (6) do rovnice (4) [24, 25].



Obr. 10 Průběh funkce $\Delta G(r)$ s vyznačeným maximem ΔG_{\max} v bodě r_k .

V oblasti výroby nanočástic má kritický poloměr význam nejmenší možné velikosti nové fáze, které můžeme při výrobě z přesyceného roztoku dosáhnout. Pokud chceme snížit minimální velikost je nutno, podle rovnice (6), snížit specifické povrchové napětí σ vznikající pevné fáze nebo zvětšit změnu objemové Gibbsovy volné energie ΔG_V . Z rovnice (3) vyplývá, že zvýšení ΔG_V dosáhneme zvýšením míry přesycení [24].

Rychlost nukleace \dot{N} (9) je úměrná pravděpodobnosti překročení bariéry aktivační nukleace ΔG_{\max} (7) a pravděpodobnosti difúzní změny konfigurace atomů z uspořádání v roztoku na strukturu vznikajícího krystalu q (8).

$$p \sim e^{-\frac{\Delta G_{\max}}{RT}} \quad (7)$$

$$q \sim e^{-\frac{\Delta G_A}{RT}} \quad (8)$$

$$\dot{N} \sim qp \sim e^{-\frac{\Delta G_A + \Delta G_{\max}}{RT}} \quad (9)$$

Rychlost růstu zárodku g je dána dvěma protichůdnými procesy, a to rychlostí tvorby krystalu a jeho zpětnému rozpouštění (10).

$$g = Z_{LS} - Z_{SL} \quad (10)$$

Z_{LS} a Z_{SL} představují četnost přechodů z kapalného do pevného stavu (11) a naopak (12). Jestliže Z_0 charakterizuje četnost pokusů o přechod z jedné fáze do druhé [24], pak platí:

$$Z_{LS} = Z_0 e^{-\frac{\Delta G_A}{RT}} \quad (11)$$

$$Z_{SL} = Z_0 e^{-\frac{\Delta G_A - \Delta G_V}{RT}} \quad (12)$$

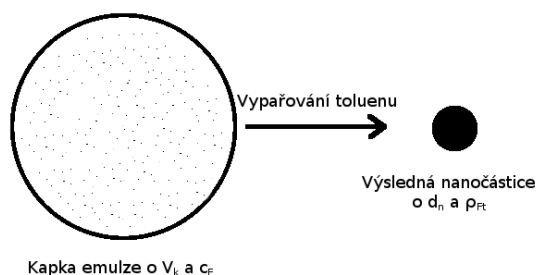
$$g \sim Z_0 e^{-\frac{\Delta G_A}{RT}} \left(1 - e^{-\frac{\Delta G_V}{RT}} \right) \quad (13)$$

Charakter tuhnutí je dán vzájemným rozdělením křivek rychlosti růstu a nukleace [24].

3.1.3. Základní model přípravy nanočástic metodou "emulzní krystalizace"

Intenzivním mícháním v ultrazvukové lázni dojde k vytvoření emulze ze směsi toluenu s vodou. Toluenu má při laboratorní teplotě malou rozpustnost ve vodě, což má za následek přesycení již při relativně malých koncentracích. Z přebytku vzniká samostatná fáze ve formě koulí. Poměr objemu voda/toluen určuje množství vzniklých kapek a také ovlivňuje dobu emulgace. Čím více toluenu, tím delší čas pro emulgaci. Míchání nesmí být příliš rychlé, protože může docházet k opětovnému spojování kapek ve větší celky při energetických srážkách. Pro přípravu nanočástic musí být v toluenu rozpuštěné fullereny v daném množství. U větších koncentrací dochází ke vzniku větších nanočástic. Připravená emulze s daným poměrem voda/toluen a rozpuštěnými fullereny o dané koncentraci c_F se nechává probublávat. Při kontaktu vzduchových bublin s malými kapkami emulze dochází k odpařování toluenu. Úbytkem toluenu se zvyšuje koncentrace fullerenů v kapkách, až dojde k přesycení. V přesyceném stavu dochází k nukleaci a růstu pevné fáze fullerenů, fulleritu. Rozpustnost materiálu pro tvorbu nanočástic, v našem případě fullereny, v disperzním prostředí by měla nabývat co nejmenších hodnot. Ideálním případem je prakticky nulová rozpustnost. Pokud se materiál rozpouští v disperzním prostředí, dochází k úniku materiálu z kapky, nevzniká přesycení a nedochází ke vzniku zárodků.

Za předpokladů ideálně kulatého tvaru kapky emulze, ideálně kulaté vznikající nanočástice, zanedbání výměny materiálu spojováním kapek způsobené Brownovým pohybem a vzniku pouze jednoho zárodku v dané kapce, lze vyjádřit závislost průměru vznikající nanočástice na koncentraci následujícím postupem (obr. 11).



Obr. 11 Schematické znázornění vytvoření nanočástice vypařením toluenu.

Z objemu koule si můžeme vyjádřit průměr nanočástice d_n :

$$d_n = 2\sqrt[3]{\frac{3V_N}{4\pi}} \quad (14)$$

Objem nanočástice je přímo úměrný hmotnosti fullerenu, přítomných v kapce, a nepřímo úměrný hustotě fulleritu (15). Hmotnost fullerenu závisí na koncentraci fullerenu v kapce vztahem (16).

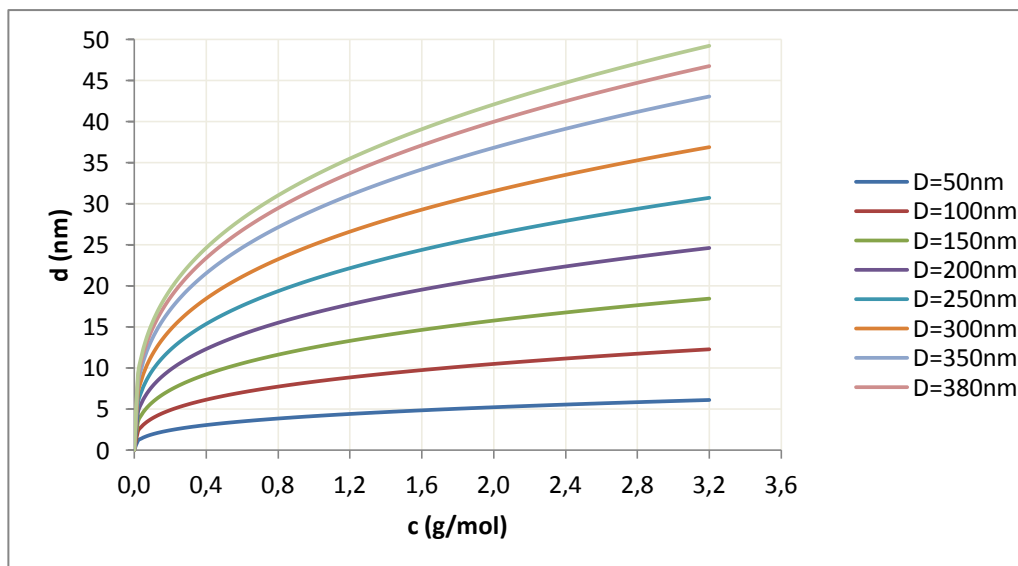
$$V_N = \frac{m_F}{\rho_{Ft}} \quad (15)$$

$$m_F = V_K M_F c_F \quad (16)$$

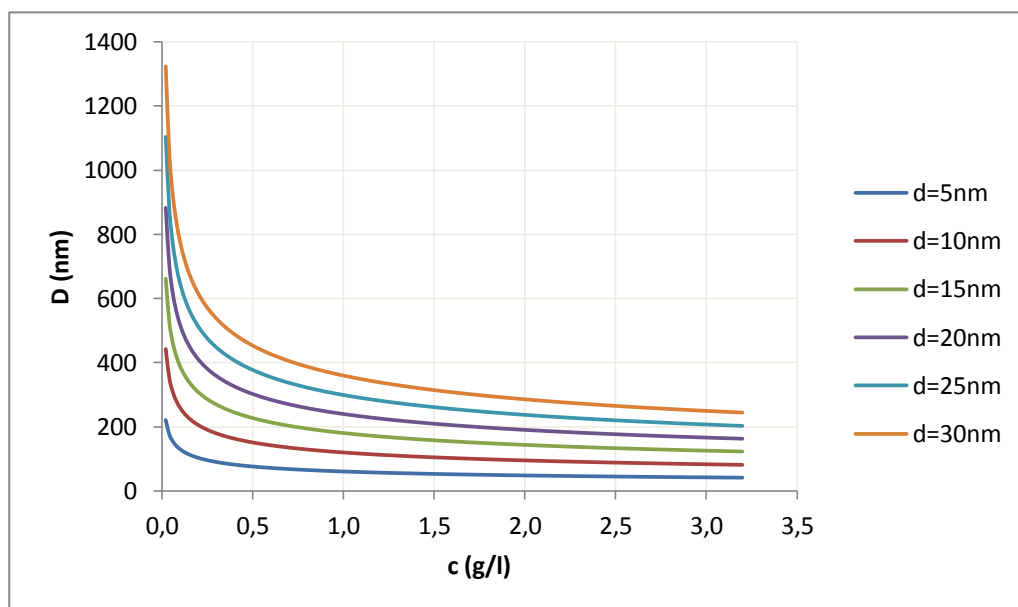
V_N představuje objem nanočástice, m_F hmotnost fullerenu v kapce, ρ_{Ft} hustotu fulleritu, M_F molární hmotnost fullerenu, c_F koncentraci fullerenu a V_K objem kapky. Předpokládáme-li ideálně kulatou kapku, pak dosazením vztahu (16) do (15) a následně do (14) získáme závislost průměru nanočástice d_n na koncentraci fullerenu v toluenu a průměru kapky (17). Obr 13 ukazuje průběh závislosti (17) při konstantních hodnotách průměru kapky D .

$$d_n = \sqrt[3]{\frac{M_F c_F D^3}{\rho_{Ft}}} \quad (17)$$

Obr. 12 ukazuje průběh závislosti (17) při konstantních hodnotách průměru kapky D .



Obr. 12 Graf závislosti velikosti vznikajících nanočástic na koncentraci fullerenu v toluenu (16) za konstantní velikosti kapek emulze D .



Obr. 13 Graf závislosti velikosti kapky v mikroemulzi na koncentraci fullerenu za konstantní velikosti vznikajících nanočástic d .

Obr. 12 a 13 představují grafy ideálního modelu, kdy v jedné kapce vyniká pouze jeden zárodek.

4 EXPERIMENTÁLNÍ METODY

4.1. Metody přípravy kapalinových mikroemulzí

Mikroemulze může být připravena přidáním vhodného surfaktantu, který sníží povrchové napětí mezi kapalinami na takovou hodnotu, aby byla emulzifikace spontánní. Tento postup představuje chemickou cestu.

Mikroemulzi lze dále připravit intenzivním turbulentním mícháním směsi dvou nemísitelných kapalin. Proces se skládá ze dvou částí, a to emulgace - proces smíchání nemísitelných kapalin, a homogenizace - pomocí homogenizátoru dojde k dispergaci na přibližně stejně velké kapky. Dodaná práce se spotřebuje na vytvoření fázového rozhraní mezi kapkami a disperzním prostředím. Doprovodné procesy, jako vložení do ultrazvukového pole, mohou vylepšit proces emulzifikace tím, že ho urychlí, popřípadě zmenší velikost získaných kapek dodáním další energie [23].

4.2. Měření distribuce velikosti mikroemulzních kapek metodou DLS

Dynamic light scattering (DLS) představuje nedestruktivní optickou techniku pro měření velikosti molekul a částic v submikronovém měřítku. Nejnovější technologie umožňují měření velikostí menší než 1 nm. Typická aplikace DLS je charakterizace částic, emulzí nebo molekul, které byly dispergovány, popřípadě rozpuštěny, v kapalině. Vlivem Brownova pohybu dochází k dynamickému nestacionárnímu rozptylu laserového paprsku na pohybujících se částicích. Analýzou tzv. autokorelační funkce rozptýleného světla se získá rychlost difúzního pohybu částic a následně, pomocí Stokes-Einsteinových vztahů, se vypočítá velikost částic [26, 27].

$$D_h = \frac{kT}{3\pi\eta D_T} \quad (18)$$

Během měření jsou fluktuace rozptýleného světla měřeny rychlým čítačem fotonů. Fluktuace přímo souvisí s rychlostí difúze molekuly skrze rozpouštědlo. Z měření získáme difúzní koeficient D_T , ze kterého poté Stokes-Einsteinovým vztahem (18) získáme velikost částice D_h . Tento vztah (18) představuje nejčastěji používanou podobu pro analýzu velikosti částic [27].

4.3. Zobrazení nanočástic elektronovou mikroskopií

Rozlišovací schopnost optických mikroskopů je dána difrakčním limitem, který přímo ovlivňuje vlnová délka použitého světla. Elektronové mikroskopy využívají vlnového charakteru elektronů, majících kratší vlnovou délku než viditelné spektrum světla, čímž docílíme až o 5 řádu lepšího rozlišení. K fokusaci paprsku elektronů se využívá magnetického pole v zařízeních zvaných magnetické čočky. Mimo zvýšení urychlovacího napětí, a tím zkrácení vlnové délky elektronu, lze rozlišení vylepšit použitím lepších magnetických čoček [31].

Vnitřní prostor mikroskopu, vedoucí paprsek elektronů z elektronové trysky, je vakuovaný, aby nedocházelo k ovlivnění energie a směru pohybu elektronů molekulami vzduchu. Navíc vzduch není dostatečně dobrý izolant a může dojít k jeho ionizaci a elektrickému výboji mezi anodou a katodou trysky. Zobrazovací technika se skládá z kondenzoru, fokusuje elektronový paprsek na vzorek, objektivu, který tvoří obraz, a projekтиву, jenž promítá obraz na stínítko popřípadě CCD kameru [28].

Základní rozdíl mezi zobrazováním skenovacím (SEM) a transmisním (TEM) elektronovým mikroskopem spočívá v tom, že u SEM používáme k zobrazení odražených elektronů a u TEM elektronů procházejících vzorkem [28].

5 EXPERIMENTÁLNÍ VÝSLEDKY

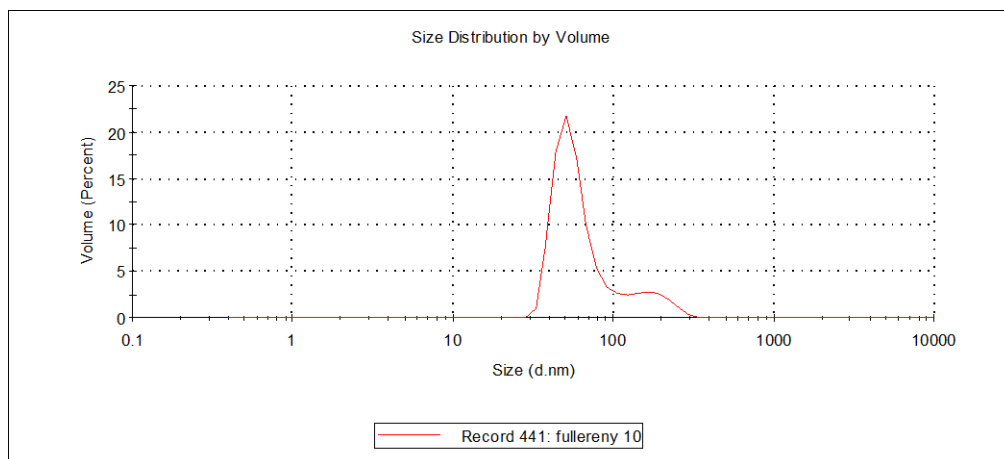
5.1. Příprava globulárních nanoagregátů nC₆₀ ve vodné mikroemulzi roztoku (toluen-C₆₀)

Pro analýzu byla připravena série vzorků o různých objemových procentech toluenu ve vodě V_t a různých koncentracích fullerenu v toluenu c_F . Dispergace byla provedena v ultrazvukové lázni Bandelin Sonorex RK 106 homogenizátorem IKA Eurostar EURO-ST P CV za konstantních otáček 2000 rpm po dobu t_h . Voda v ultrazvukové lázni se při dlouhém působení ultrazvuku zahřívala, proto bylo nutné vodu chladit průtokovým chladičem, jenž udržoval teplotu lázně i vzorku na laboratorní teplotě. Připravená emulze byla probublávána v probublávačce po dobu t_p . Během této doby došlo ke kompletnímu odpaření toluenu ze vzorku a nukleaci následované růstem nanočástic. Série vzorků a výsledky analýzy pomocí metody DLS jsou shrnuty v tabulce 2.

5.2. Vyhodnocení parametrů připravených nanočástic

5.2.1. DLS analýza rozměrů nanočástic a ověření jejich závislosti na podmínkách přípravy

Analýza velikosti byla provedena na přístroji Zetasizer Nano ZS softwarem Malvern Zetasizer Software v 7.01. Příklad distribuce velikosti nanočástic je uveden na obr. 14 a výsledky analýzy připravených vzorků v tabulce 2.

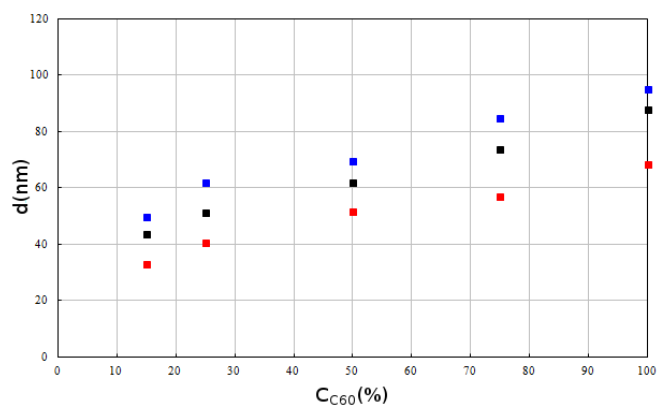


Obr. 14 Výsledek jednoho z měření nanočástic nC₆₀ provedeného pro $c_F = 0,8$ mg/ml a $V_t = 5\%$.

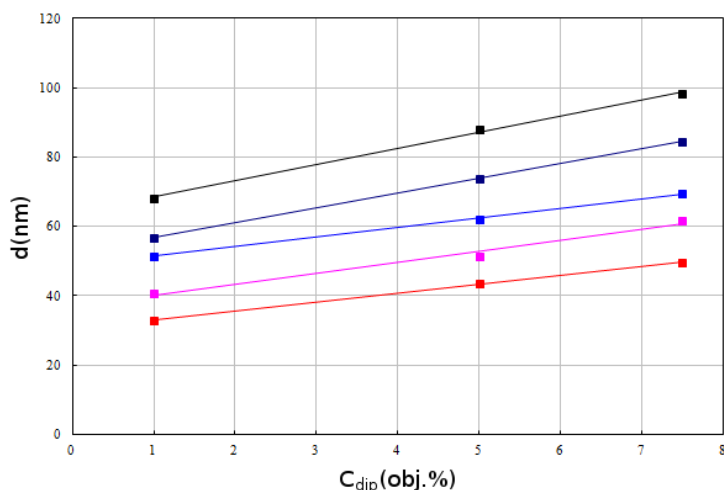
Tabulka 2 Série vzorku s výsledky velikostí nanočástic DLS analýzy.

V [ml]	V_t [obj. %]	c_F [mg/ml]	t_h [min]	t_p [min]	d_n [nm]
60	1	3,20	60	60	68,4
60	1	2,40	60	60	57,0
60	1	1,60	60	60	51,6
60	1	0,80	60	60	40,7
60	1	0,32	60	60	33,0
60	5	3,20	80	60	87,9
60	5	2,40	80	60	73,8
60	5	1,60	80	60	61,9
60	5	0,80	80	60	51,4
60	5	0,32	80	60	43,6
60	7,5	3,20	120	60	98,4
60	7,5	2,40	120	60	84,6
60	7,5	1,60	120	60	69,5
60	7,5	0,80	120	60	61,7
60	7,5	0,32	120	60	49,7

Velikosti nanočástic byly vyneseny do grafů v závislosti na koncentraci fullerenu (obr. 15) a na relativní koncentraci disperzního podílu (obr. 16).



Obr. 15 Závislost velikosti nanočástic na relativní koncentraci fullerenu. $C_{C60} = 7,5\%$ (modrá), $C_{C60} = 5\%$ (černá) a $C_{C60} = 1\%$ (červená).



Obr. 16 Graf závislosti velikosti nanočástic na objemových procentech disperzního podílu.

Získaná data mají podle obr. 15 ve sledované oblasti téměř lineární průběh. Nicméně závislost musí klesat k nule z důvodu nedostatku materiálu pro nukleaci a růst. Následujícím postupem byla vytvořena modelová závislost, jež dobře kopíruje charakter dat v dané oblasti - klesá do nuly a zahrnuje možnost vzniku více zárodků n v jedné kapce.

$$\frac{4}{3}\pi R_K^3 \rho = n \frac{4}{3}\pi r_n^3 \rho_0 \quad (19)$$

Rovnice (19) stanovuje, že hmotnost fullerenu v kapce a v nanočásticích, vzniklých v dané kapce, musí být shodná. Hustota ρ představuje součin relativní koncentrace fullerenu v kapce s nasycenou hustotou fullerenu (20).

$$\rho = C_{C60} \rho_{sat} \quad (20)$$

Po vyjádření poloměru nanočástice a za předpokladu podobnosti emulzí, kdy velikost kapek roste lineárně s relativní koncentrací disperzního podílu C_{dip} (21)

$$R_K = R_0 + \beta C_{dip} \quad (21)$$

získáme vztah (22) pro poloměr nanočástice a (23) pro parametr α .

$$r_n = \left[\left(\frac{\rho_{sat}}{\rho_0} \right)^{\frac{1}{3}} (R_0 + \beta C_{dip}) \right] \cdot \left(\frac{C_{C60}}{n} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (22)$$

$$\alpha = \left(\frac{r_{sat}}{r_0 n} \right)^{\frac{1}{3}} \rightarrow r(C_{dip}, C_{C60}) = \alpha (R_0 + \beta C_{dip}) C_{dip}^{\frac{1}{3}} \quad (23)$$

Za konstantní relativní koncentrace fullerenu platí vztahy (24) respektive (25)

$$r(C_{dip}) = \left[\alpha R_0 C_{C60}^{\frac{1}{3}} \right] + \left[\alpha \beta C_{C60}^{\frac{1}{3}} \right] \cdot C_{dip} \quad (24)$$

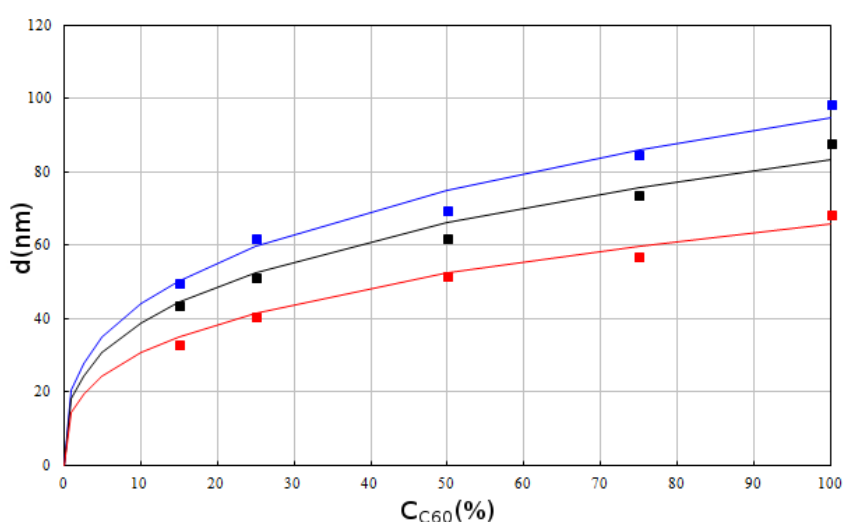
$$r(C_{dip}) = a + b \cdot C_{dip} \quad (25)$$

a odpovídá naměřeným datům (obr. 16).

$$r_n(C_{C60}) = \left[\alpha R_0 + \alpha \beta C_{dip} \right] \cdot C_{C60}^{\frac{1}{3}} \quad (26)$$

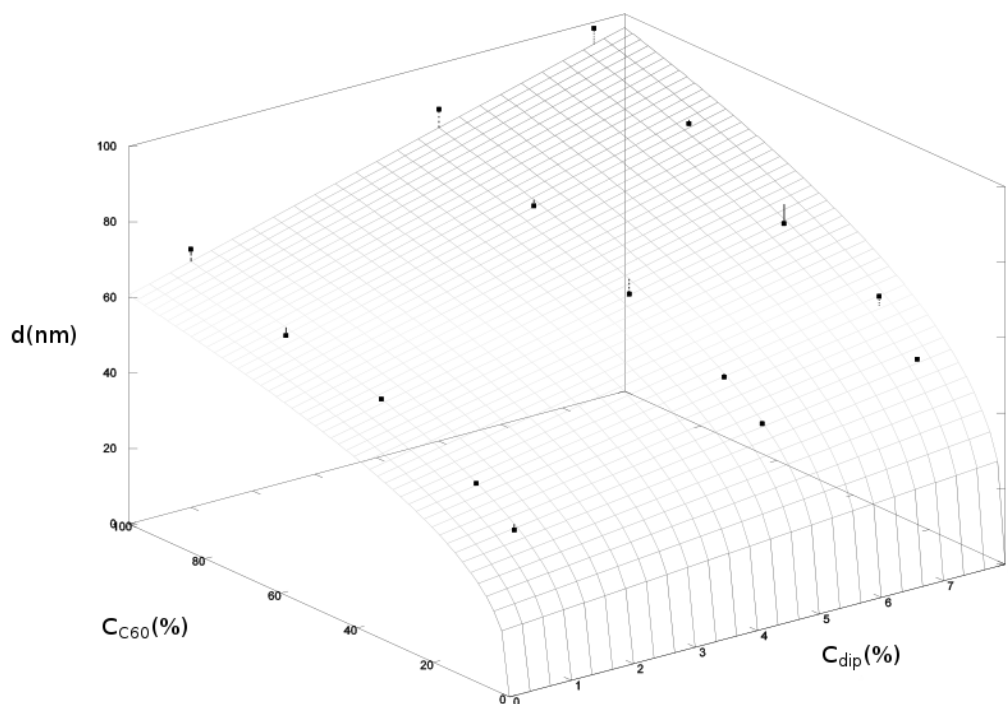
$$r_n(C_{C60}) = u \cdot C_{C60}^{\frac{1}{3}} \quad (27)$$

Závislosti $r_n(C_{C60})$ (27) byly proloženy výsledky analýzy (obr. 17).



Obr. 17 Graf závislosti funkce (27) pro koeficienty $u = 14,2$ (červená), $u = 18$ (černá) a $u = 20,4$ (modrá).

Experimentálními daty byla proložena dvourozměrná regresní funkce (obr. 18), která představuje model, jímž se dá do jisté míry předpovídat velikost vznikajících nanočástic za dané koncentrace fullerenu v disperzním podílu a koncentrace disperzního podílu v disperzním prostředí.

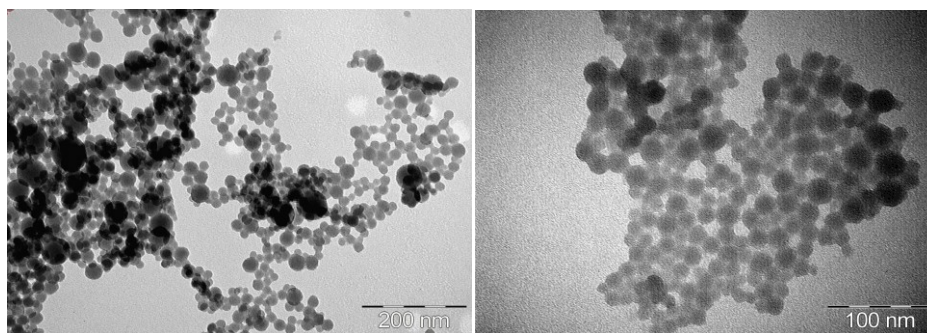


Obr. 18 3D graf funkce (23) s naměřenými daty.

Na obr. 18 jsou experimentální data ve 3D prostoru proložené funkcí (23). Pro konstantní koncentraci fullerenů má závislost lineární tendenci a za konstantní koncentrace disperzního podílu má tendence charakter třetí odmocniny.

5.2.2. Analýza velikosti a zobrazení morfologie nanočástic nC₆₀ na TEM

Analýza transmisní elektronovou mikroskopií potvrdila globulární charakter nanočástic nC₆₀ připravených emulzní metodou.



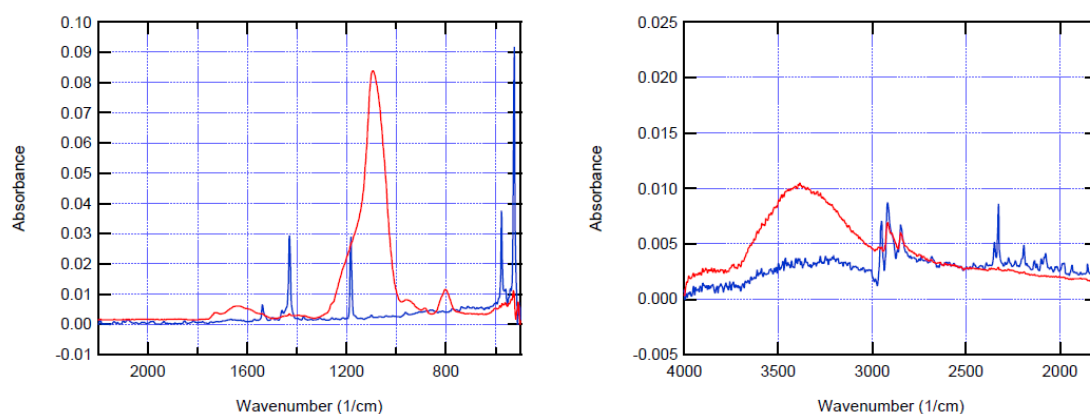
Obr. 19 TEM snímek globulárních nanočástic nC₆₀ různých velikostí (vlevo) a TEM snímek globulárních nanočástic nC₆₀ jedné frakce (vpravo).

Potvrdila také domněnku vzniku více zárodků v jedné kapce (obr. 20 vlevo). Větší sféry pravděpodobně odpovídají vzniku pouze jednoho nukleu, kde byly veškeré fullerénové molekuly spotřebované na růst jedné nanočástice, a menších vzniklo několik v jedné kapce, kdy se materiál rozdělil mezi několik vznikajících nanočástic.

Obr. 19 vpravo je snímek nanočástic připravených z 1% disperzního podílu při nejnižší koncentraci a potvrzuje přibližnou velikost 30 nm.

5.2.3. FTIR spektroskopická analýza vlastností nanočástic nC₆₀

Nanočástice nC₆₀ byly vysušeny ve vakuu za snížené teploty a vytvořily lamelární strukturu, jenž byla podrobena FTIR spektroskopické analýze (Obr. 20). Měření transmittance (T) při přímém průchodu byla provedena pomocí přístroje Vertex 70V (Bruker Optics) a jsou normovaná spektrem prázdného držáku. Přepočet na absorbanci proveden podle vztahu $A = -\log(T_A)$ [29].



Obr. 20 Vypočtené absorpční spektrum fulleritu (modrá) a lamely (červená) v oblasti pod 2000 cm⁻¹ (vlevo) a kolem 3000 cm⁻¹ (vpravo).

Absorpční spektrum pod 2000 cm⁻¹ ukazuje peaky čistých fullerenuů na hodnotách 1538 cm⁻¹ (velmi slabý), 1430 cm⁻¹, 1183 cm⁻¹, 576 cm⁻¹ a 525 cm⁻¹. Spektrum nanočástic nC₆₀ se výrazně liší a zatím není jasné proč. Důvod rozdílu bude cílem dalšího studia [29].

6 DISKUZE A ZÁVĚR

Byla připravena série nanodisperzí nanočástic nC_{60} metodou emulzní krystalizace. Vzorke prošly analýzu metodami DLS, TEM a FTIR spektroskopie. Na počátku experimentů byl vytvořen jednoduchý model pro odhad velikosti nanočástic, jež bere v potaz obecně více vznikajících zárodků na jednu kapku, poměrně dobře odpovídá experimentálním datům a zároveň splňuje podmínku nulové velikosti nanočástic při nulové koncentraci fullerenů v disperzním podílu. TEM analýza potvrdila sférický tvar nanočástic nC_{60} a zobrazením velkých nanočástic podpořila i hypotézu více vznikajících zárodků na jednu kapku. Nanočástice nebyly vždy stejně velké. Pokud se vytvořil pouze jeden zárodek, veškerý materiál v kapce byl spotřebován na jeho růst, pokud bylo zárodků více, vzniklo několik menších částic. Zajímavá data poskytla také FTIR analýza, a to zejména výrazné zvýšení absorpance v oblasti okolo vlnového čísla 1100. Její výsledky budou předmětem dalšího studia. V rámci práce se podařilo vytvořit jednoduchý a poměrně realistický model závislosti velikosti nanočástic na koncentraci fullerenů a metoda bude podrobena dalšímu studiu.

7 LITERATURA

- [1] JIROUT, T. *Rozpojování* [online]. [cit. 2013-04-08]. Dostupné z: http://users.fs.cvut.cz/tomas.jirout/vyuka/hmz/hmz13_rv.pdf
- [2] RODNIANSKI, Viktor, Nir KRAKAUER, Khalil DARWESH, Avi LEVY, Haim KALMAN, Isabelle PEYRON a Francois RICARD. Aerodynamic classification in a spiral jet mill. s. 110-119. DOI: 10.1016/j.powtec.2013.03.018. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032591013001940>
- [3] Dvorský, R., Slíva, A., Lunacek, J., Piksová, K.: Preparation of Silicon Nanoparticles by Means of Disintegration in a Cavitation Water Jet, 2nd International Conference NANOCON 2010, Olomouc 2010 (12-14 October 2010) Conference Proceedings Book (ISBN 978-80-87294-19-2), p.144-150
- [4] LI, Xiangqian, Huizhong XU, Zhe-Sheng CHEN a Guofang CHEN. Biosynthesis of Nanoparticles by Microorganisms and Their Applications. *Journal of Nanomaterials*. 2011, vol. 2011, s. 1-16. DOI: 10.1155/2011/270974. Dostupné z: <http://www.hindawi.com/journals/jnm/2011/270974/>
- [5] Praus, P., Dvorský, R., Horínková, P., Pospíšil, M., Kovář, P.: Precipitation, stabilization and molecular modeling of ZnS nanoparticles in the presence of cetyltrimethylammonium bromide, *Journal of Colloid and Interface Science* 377 (2012) 58–63
- [6] KUIRY, Suresh C. a Sudipta SEAL. Synthesis of Nanomaterials Using Microemulsion Process. *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*. Los Angeles: American Scientific Publishers, 2003, s. 369-379. ISBN 1-58883-057-8.
- [7] LÓPEZ-QUINTELA, M.Arturo. Synthesis of nanomaterials in microemulsions: formation mechanisms and growth control. *Current Opinion in Colloid*. 2003, vol. 8, issue 2, s. 137-144. DOI: 10.1016/S1359-0294(03)00019-0. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359029403000190>
- [8] KALAUGHER, Liz. Nanoparticle superlattices offer new properties. [online]. [cit. 2013-05-01]. Dostupné z: <http://nanotechweb.org/cws/article/tech/23914>
- [9] GRÉGR, J. *Moderní pohled na formy a modifikace uhlíku* [online]. [cit. 2013-04-20]. Dostupné z: http://centrum.tul.cz/centrum/centrum/3Aplikace/3.2_publikace/%5B3.2.51%5D.pdf
- [10] SHARON, Maheshwar. Carbon nanomaterials. *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*. Los Angeles: American Scientific Publishers, 2003, s. 517-546. ISBN 1-58883-057-8.

- [11] PAN, Zicheng, Hong SUN, Yi ZHANG, Changfeng CHEN, Haim KALMAN, Isabelle PEYRON a Francois RICARD. Harder than Diamond: Superior Indentation Strength of Wurtzite BN and Lonsdaleite. *Physical Review Letters*. 2009, vol. 102, issue 5, s. -. DOI: 10.1103/PhysRevLett.102.055503. Dostupné z: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.102.055503>
- [12] SODOMKA, Jaromír. *Fullereny – struktura, vlastnosti a perspektivy použití v dopravě* [online]. České vysoké učení technické v Praze, Fakulta dopravní, 2002, [cit. 2013-04-6]. Dostupné z: http://www.cvut.cz/pracoviste/odbor-rozvoje/dokumenty/hab_inaug/hp/2003/hp2003-05cz.pdf
- [13] LHOTÁK P. *Chemie fullerenů*, Ústav Organické Chemie, VŠCHT Praha, str. 187-214. Interní dokument. Dostupné z: http://www.uochb.cas.cz/Zpravy/PostGrad2004/7_Lhotak.pdf
- [14] HOU, J. G., A.D. ZHAO, T. HUANG a S. LU C₆₀-Based Materials. *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*. Los Angeles: American Scientific Publishers, 2003, s. 409-474. ISBN 1-58883-057-8.
- [15] KROTO, H. W., J. R. HEATH, S. C. O'BRIEN, R. F. CURL, R. E. SMALLEY, Isabelle PEYRON a Francois RICARD. C₆₀: Buckminsterfullerene. *Nature*. 1985-11-14, vol. 318, issue 6042, s. 162-163. DOI: 10.1038/318162a0. Dostupné z: <http://www.nature.com/doi/finder/10.1038/318162a0>
- [16] CARBON FULLERENES. [online]. [cit. 2013-05-01]. Dostupné z: <http://eosl.gtri.gatech.edu/Default.aspx?alias=eosl.gtri.gatech.edu/newnano>
- [17] Physical Properties of Fullerenes. *SES Research* [online]. [cit. 2013-05-08]. Dostupné z: <https://sesres.com/PhysicalProperties.asp>
- [18] YAO, Mingguang, Britt M. ANDERSSON, Patrik STENMARK, Bertil SUNDQVIST, Bingbing LIU a Thomas WÄGBERG. Synthesis and growth mechanism of differently shaped C₆₀ nano/microcrystals produced by evaporation of various aromatic C₆₀ solutions. *Carbon*. 2009, vol. 47, issue 4, s. 1181-1188. DOI: 10.1016/j.carbon.2009.01.010. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622309000293>
- [19] FOMENKO, L.S., S.V. LUBENETS, A.N. IZOTOV, R.K. NIKOLAEV a N.S. SIDOROV. Mechanical properties of C₆₀ single crystals. *Materials Science and Engineering: A*. 2005, 400-401, s. 320-324. DOI: 10.1016/j.msea.2005.01.068. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S092150930500359X>
- [20] Fullerite. [online]. [cit. 2013-05-01]. Dostupné z: <http://eng.thesaurus.rusnano.com/wiki/article1935>
- [21] Fullerene Technology. [online]. [cit. 2013-05-08]. Dostupné z: <http://www.nano-c.com/fullerenetech.html>

- [22] NALWA, Hari Singh. *Handbook of nanostructured materials and nanotechnology*. San Diego: Academic Press, c2000, s. 581-591. ISBN 0-12-513760-5.
- [23] KUČHYŇOVÁ, Jitka. *Studium stability emulzí pomocí fyzikálně-chemických a optických metod*. Brno: Vysoké učení technické, Fakulta chemická, 2011. 68 s. Diplomová práce. VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ.
- [24] FIALA, Jaroslav, Václav MENTL a P ŠUTTA. *Struktura a vlastnosti materiálů*. Vyd. 1. Praha: Academia, 2003, 572 p. ISBN 80-200-1223-0.
- [25] CAO, Guozhong a Ying WANG. *Nanostructures: synthesis, properties, and applications*. 2nd ed. New Jersey: World Scientific, c2011, xiii, 581 p. ISBN 98-143-2250-4.
- [26] Dynamic Light Scattering (DLS): Size characterization of proteins, polymers and colloidal dispersions. [online]. [cit. 2013-05-08]. Dostupné z: http://www.malvern.com/labeng/technology/dynamic_light_scattering/dynamic_light_scattering.htm
- [27] Dynamic Light Scattering Technology. HORIBA. [online]. [cit. 2013-05-09]. Dostupné z: <http://www.horiba.com/scientific/products/particle-characterization/technology/dynamic-light-scattering/>
- [28] VŮJTEK, Milan, Roman KUBÍNEK a Miroslav MAŠLÁŇ. *Nanoskopie*. 1. vyd. V Olomouci: Univerzita Palackého, 2012, 122 s. ISBN 978-80-244-3102-4.
- [29] HRABOVSKÝ, D. *IR spektroskopie vzorku fulleritu a z něj připravené zvlákněné nanostruktury*. Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, 2013. Interní dokument.

SEZNAM OZNAČENÍ, ZKRATEK A TERMÍNŮ

A	absorbance
$C_{C_{60}}$	relativní koncentrace fullerenu
C_{dip}	relativní koncentrace disperzního prostředí
D	průměr kapky
D_h	velikost částice
D_T	difúzní koeficient
ΔG_{max}	aktivační energie nukleace
ΔG_V	objemová Gibbsova volná energie
M_F	molární hmotnost fullerenu
\dot{N}	rychlost nukleace
R_o	limitní velikost kapky při vysokém zředění disperzního podílu
R_K	poloměr kapky
T	aktuální teplota
T_A	transmitance
T_i	teplota tuhnutí
V_k	objem kapky
V_n	objem nanočástice
dW	diferenciální práce
Z_{LS}	četnost přechodů z kapalného do pevného stavu
Z_{SL}	četnost přechodů z pevného do kapalného stavu
c	aktuální koncentrace
c_F	koncentrace fullerenu v kapce
c_0	nasycená koncentrace
dA	diferenciální změna plochy povrchu
d_n	průměr nanočástice
g	rychlost růstu
k	boltzmanova konstanta
m_F	hmotnost fullerenu
p	pravděpodobnost překročení nukleační energie
q	schopnost atomů taveniny difúzí změnit svou konfiguraci na strukturu vznikajícího krystalu
r	poloměr
r_k	kritický poloměr
r_n	poloměr nanočástice
Ω	objem atomu

γ	povrchové napětí
η	viskozita prostředí
ρ_{Ft}, ρ_0	hustota fulleritu
ρ_{sat}	nasycená hustota
σ	specifické povrchové napětí