

# Rozmanité podoby uhlíku

26. 2. 2025, Ostrava

Zdeněk Moravec, hugo@chemi.muni.cz

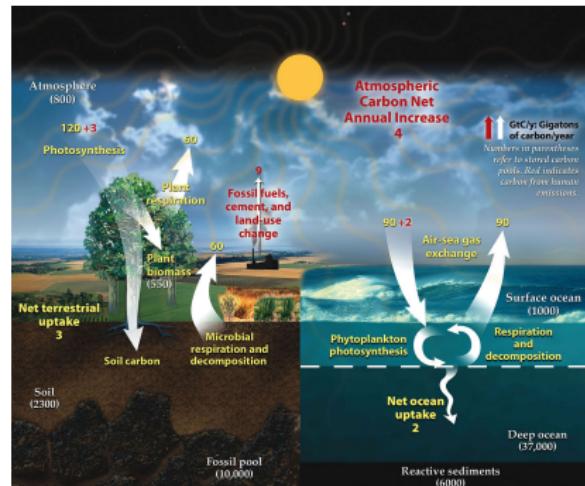
IUPAC Periodic Table of the Elements

1 H hydrogen (1.008, 1.008)		2 Li lithium (6.938, 6.938)		3 Be beryllium (9.322)		4 B boron (10.81, 10.81)		5 C carbon (12.011, 12.011)		6 N nitrogen (14.01, 14.01)		7 O oxygen (16.00, 16.00)		8 F fluorine (19.00, 19.00)		9 Ne neon (20.18)	
11 Na sodium (22.99, 22.99)	12 Mg magnesium (24.31, 24.31)	21 Sc scandium (44.96, 44.96)	22 Ti titanium (47.87, 47.87)	23 V vanadium (50.942, 50.942)	24 Cr chromium (51.982, 51.982)	25 Mn manganese (54.938, 54.938)	26 Fe iron (55.847, 55.847)	27 Co cobalt (58.931, 58.931)	28 Ni nickel (58.693, 58.693)	29 Cu copper (63.546, 63.546)	30 Zn zinc (65.402, 65.402)	31 Ga gallium (69.723, 69.723)	32 Ge germanium (71.923, 71.923)	33 As arsenic (72.615, 72.615)	34 Se selenium (78.971, 78.971)	35 Br bromine (79.901, 79.901)	36 Kr krypton (83.802, 83.802)
37 Rb rubidium (85.46, 85.46)	38 Sr strontium (87.62, 87.62)	39 Y yttrium (88.903, 88.903)	40 Zr zirconium (89.904, 89.904)	41 Nb niobium (92.906, 92.906)	42 Mo molybdenum (95.94, 95.94)	43 Tc technetium (97.902, 97.902)	44 Ru ruthenium (101.072, 101.072)	45 Rh rhodium (102.911, 102.911)	46 Pd palladium (106.42, 106.42)	47 Ag silver (107.87, 107.87)	48 Cd cadmium (112.41, 112.41)	49 In indium (114.82, 114.82)	50 Sn tin (118.71, 118.71)	51 Sb antimony (121.76, 121.76)	52 Te tellurium (127.602, 127.602)	53 I iodine (131.86, 131.86)	54 Xe xenon (131.29, 131.29)
55 Cs cesium (132.91, 132.91)	56 Ba barium (137.33, 137.33)	57-71 La-Lanthanides (138.91-151.90)	72 Hf hafnium (140.91, 140.91)	73 Ta tantalum (141.90, 141.90)	74 W tungsten (142.00, 142.00)	75 Os osmium (144.21, 144.21)	76 Pt platinum (145.03, 145.03)	77 Au gold (147.07, 147.07)	78 Hg mercury (148.07, 148.07)	79 Tl thallium (149.97, 149.97)	80 Bi bismuth (150.91, 150.91)	81 Po polonium (154.92, 154.92)	82 At astatine (157.2, 157.2)	83 Rn radon (158.93, 158.93)	84 Fr francium (158.93, 158.93)	85 Ra radium (162.24, 162.24)	86 Ac actinium (192.24, 192.24)
87 Fr francium (190.24, 190.24)	88-103 Ra-Actinides (192.24-231.24)	104 Rf rutherfordium (232.04, 232.04)	105 Db dubnium (231.04, 231.04)	106 Sg seaborgium (233.03, 233.03)	107 Bh bohrium (235.03, 235.03)	108 Hs hassium (238.03, 238.03)	109 Mt meitnerium (239.03, 239.03)	110 Ds darmstadtium (239.03, 239.03)	111 Rg roentgenium (239.03, 239.03)	112 Cn copernicium (239.03, 239.03)	113 Nh nihonium (239.03, 239.03)	114 Fl florium (239.03, 239.03)	115 Mc moscovium (239.03, 239.03)	116 Lv livensium (239.03, 239.03)	117 Ts tennessine (239.03, 239.03)	118 Og ogallium (239.03, 239.03)	



# Uhlík

- ▶ **Uhlík**
- ▶ Prvek, se kterým se potkáváme v organické i anorganické chemii.
- ▶ Ve vesmíru se jedná o čtvrtý nejběžnější prvek, v lidském těle ho najdeme 18,5 %.<sup>1</sup>
- ▶ Základ organických sloučenin.
- ▶ V elementární formě se vyskytuje jako grafit a diamant.
- ▶ Mimo tyto běžné formy známe další allotropní modifikace, některé z nich mají velký potenciál do budoucna, některé se využívají už v dnešní době.

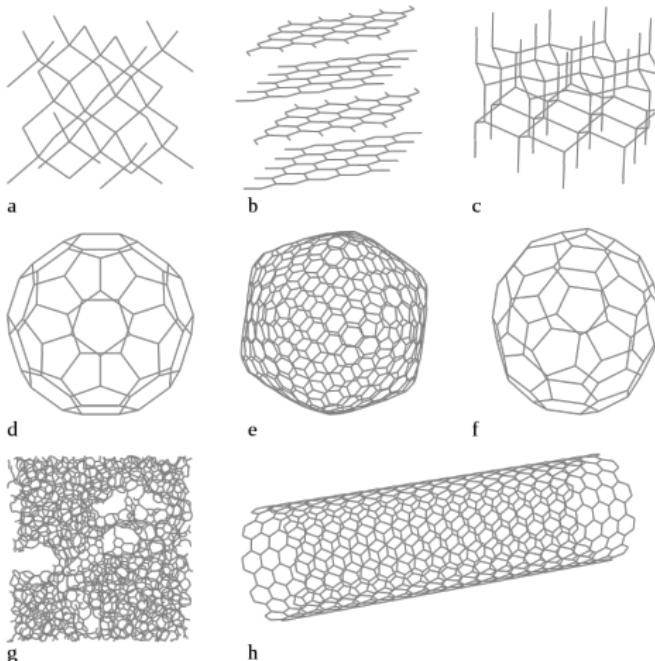


Uhlíkový cyklus.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>What Chemical Elements are Found in the Human Body?

<sup>2</sup>Zdroj: U.S. DOE/Commons

# Allotropické modifikace uhlíku



Allotropické modifikace uhlíku.<sup>3</sup>

<sup>3</sup>Zdroj: mstroeck/Commons

# Allotropické modifikace uhlíku

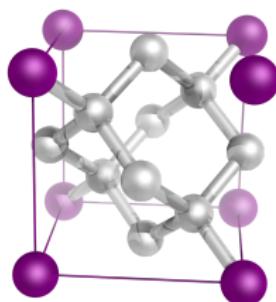
## Diamant

### Diamant

- ▶ Jeden z nejtvrdších přírodních minerálů.
- ▶ Struktura se skládá z tetraedricky koordinovaných atomů  $sp^3$  uhlíku.
- ▶ Vzniká v hloubkách 150–200 km za tlaku 4,5–6 GPa a teplot 900–1300 °C.
- ▶ Chemicky je poměrně inertní.
- ▶ Diamanty se využívají ve šperkařství i v průmyslu.
- ▶ Některé diamanty mají polovodivé vlastnosti.
- ▶ Pro průmyslové aplikace se využívají přírodní diamanty nevhodné pro šperky nebo umělé diamanty.



Diamanty z Angoly.<sup>4</sup>



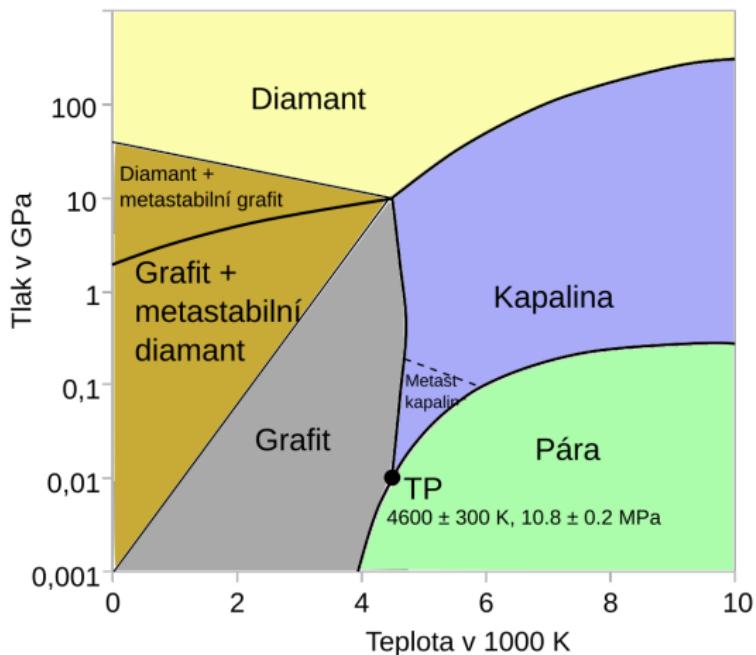
Krystalová struktura diamantu.<sup>5</sup>

<sup>4</sup>Zdroj: Helgi/Commons

<sup>5</sup>Zdroj: YassineMrabet/Commons

# Allotropické modifikace uhlíku

## Diamant



Fázový diagram uhlíku.<sup>6</sup>

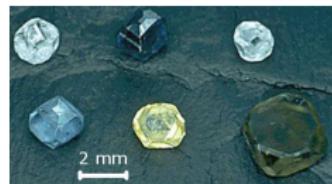
<sup>6</sup>Zdroj: Commons

# Allotropické modifikace uhlíku

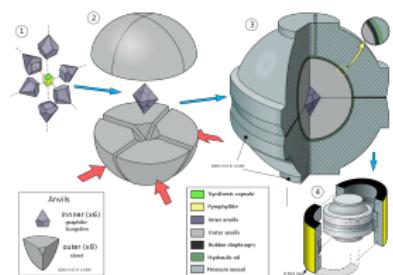
## Syntetické diamanty

### Syntetické diamanty

- ▶ HPHT – High Pressure, High Temperature – uhlík je v přítomnosti kovového katalyzátoru zahříván na vysoké teploty. Proces probíhá za vysokého tlaku.
- ▶ CVD – jako zdroj uhlíku se využívají plynné uhlovodíky. Tato metoda se využívá hlavně pro laboratorní přípravu diamantů.
- ▶ Ultrazvuková kavitace (sonochemie) – proces probíhá za laboratorní teploty a tlaku. Do suspenze grafitu v organickém rozpouštědle je zaváděn ultrazvuk. Vznikají diamanty o velikosti mikrometrů.



HPHT diamanty.<sup>7</sup>



BARS systém pro přípravu diamantů.<sup>8</sup>

<sup>7</sup>Zdroj: Materialscientist/Commons

<sup>8</sup>Zdroj: Heriberto Arribas Abato/Commons

# Allotropické modifikace uhlíku

## Nanodiamanty

### Nanodiamanty

- ▶ Velmi malé syntetické diamanty, jejich velikost se pohybuje mezi 4 a 100 nm.<sup>9</sup>
- ▶ Díky malým rozměrům mají poměrně unikátní vlastnosti, které lze ovlivňovat.<sup>10</sup>
- ▶ *Detonační nanodiamanty* – vznikají explozí vhodné výbušniny (TNT, hexogen) v uzavřeném reaktoru.
- ▶ Jejich dopováním borem lze získat slibné polovodivé materiály, které by mohly umožnit další miniaturizaci elektroniky.
- ▶ Dopováním dusíkem získáme nanodiamanty s fluorescenčními vlastnostmi.
- ▶ Díky jejich biokompatibilitě je možné je využít i pro medicinální účely, např. k transportu léčiva, jako fluorescenční sondy.

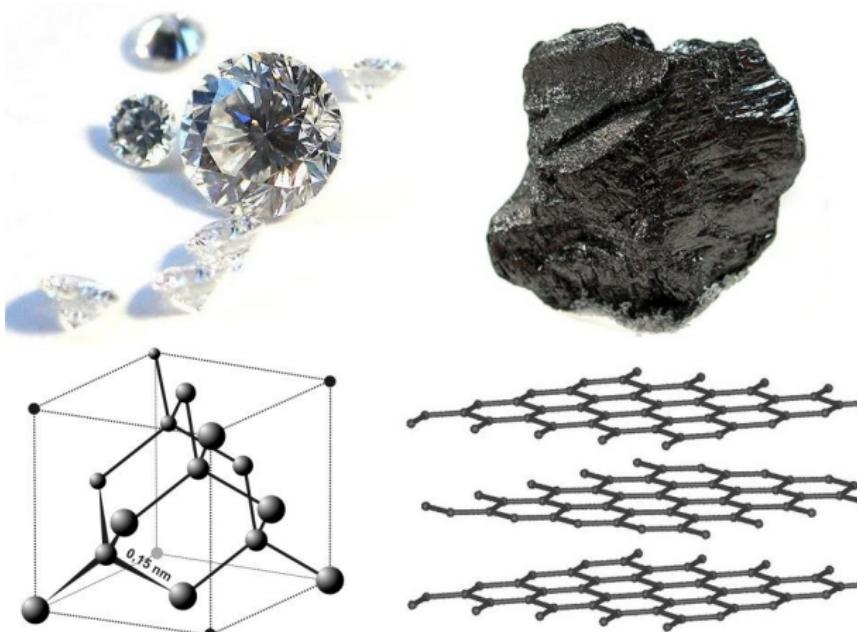
---

<sup>9</sup>K čemu všemu se můžou hodit nanodiamanty?

<sup>10</sup>Monodispersed Nanodiamonds and their Applications

# Allotropické modifikace uhlíku

## Grafit



Srovnání diamantu a grafitu.<sup>11</sup>

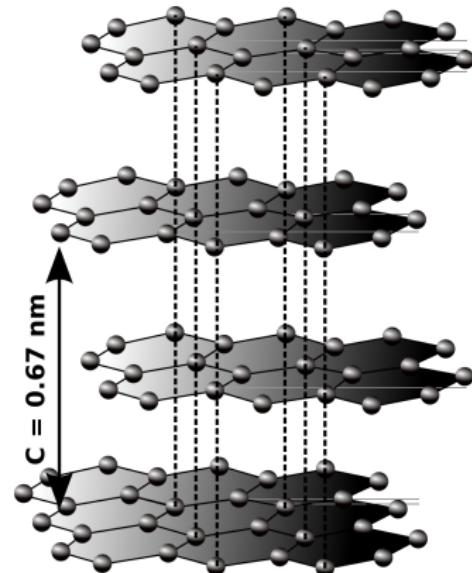
<sup>11</sup>Zdroj: Itub/Commons

# Allotropické modifikace uhlíku

## Grafit

### Grafit

- ▶ Měkký, na omak mastný, dobře štěpný, vede dobře teplo i elektrický proud.
- ▶ Struktura se skládá z vrstev atomů  $sp^2$  uhlíku. Atomy ve vrstvách jsou vázány kovalentně, vrstvy jsou drženy van der Waalsovými vazbami.
- ▶ Využívá se jako mazivo, k psání, jako materiál elektrod i do vyzdívek pecí.
- ▶ Reaguje s  $HNO_3$  za vyšší teploty. Lze připravit interkaláty grafitu.



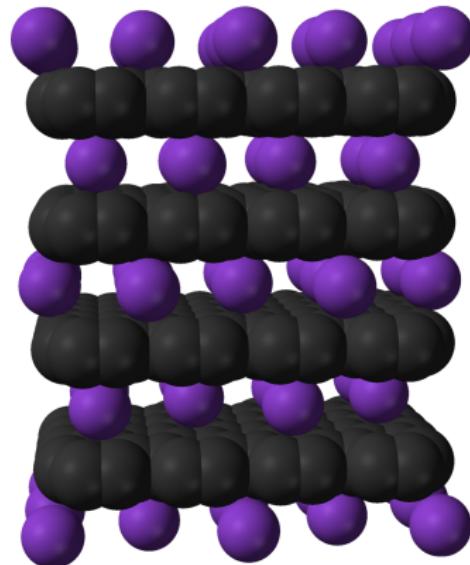
Struktura grafitu.<sup>12</sup>

<sup>12</sup>Zdroj: Anton/Commons

# Allotropické modifikace uhlíku

## Interkaláty grafitu

- ▶ Sloučeniny s obecným vzorcem  $CX_m$ , vznikají zavedením iontů  $X^{n+}$  nebo  $X^{n-}$  mezi vrstvy grafitu.
- ▶ Interkaláty grafitu se liší zbarvením i elektrickými vlastnostmi. Připravují se reakcí grafitu se silnými oxidačními nebo redukčními činidly, např.  $K, O_2 + H_2SO_4$ .
- ▶ Mezi nejlépe prozkoumané systémy patří interkaláty s draslíkem, např.  $KC_8, KC_{24}, KC_{36}, KC_{48}$  a  $KC_{60}$ .



Krystalová struktura  $KC_8$ , fialové kuličky představují ionty  $K^{+}$ .<sup>13</sup>

<sup>13</sup>Zdroj: Ben Mills/Commons

# Allotropické modifikace uhlíku

## Interkaláty grafitu

- ▶  $\text{CaC}_6$  je supravodivý s hodnotou kritické teploty  $T_C = 11,5 \text{ K}$  ( $15,1 \text{ K}$  při  $8 \text{ GPa}$ ).<sup>14</sup>
- ▶ Nejprve se v suchém boxu s čistým argonem smísí vápník s lithiem v poměru 3-4:1. Tato směs taje v rozmezí teplot 400-450 °C, což je dostatečně nízká teplota, aby se předešlo vzniku karbidu vápníku.
- ▶ Směs je uzavřena do trubkové pece a roztavena.
- ▶ K tavenině se přidá grafit a zahřívání probíhá v atmosféře argonu při teplotě 350 °C po dobu 10 dní.



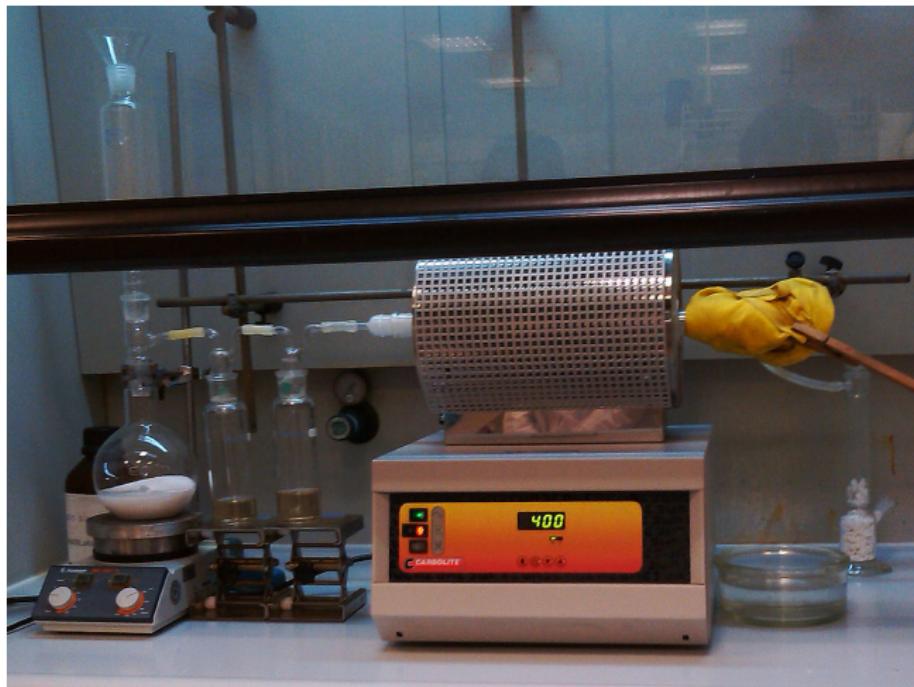
Suchý box.<sup>15</sup>

<sup>14</sup>Synthesis and superconducting properties of  $\text{CaC}_6$

<sup>15</sup>Zdroj: Rune.welsh/Commons

# Allotropické modifikace uhlíku

## Interkaláty grafitu



Příprava KC<sub>8</sub> probíhá v trubkové peci.<sup>16</sup>

<sup>16</sup>Zdroj: Manuel Almagro Rivas/Commons

# Allotropické modifikace uhlíku

## Oxid grafitu

### Oxid grafitu

- ▶ Někdy se označuje jako kyselina grafitová. Skládá se z uhlíku, kyslíku a vodíku, jejich poměr je proměnný.
- ▶ Poprvé byl připraven roku 1859 reakcí grafitu s chlorečnanem draselným a dýmovou kyselinou dusičnou.<sup>17</sup>
- ▶ V roce 1957 byla vyvinuta bezpečnější a účinější metoda oxidace označovaná jako *Hummerova metoda*. Jako oxidační činidlo je využívána směs koncentrované kyseliny sírové, dusičnanu sodného a manganistanu draselného.<sup>18</sup>
- ▶ Struktura oxidu grafitu je závislá na metodě přípravy a stupni oxidace. Zachovává si vrstevnatý charakter grafitu, ale vzdálenost mezi rovinami je zhruba dvakrát vyšší než u grafitu.
- ▶ Je hydrofilní a snadno se hydratuje stykem s vodou nebo vodní parou.

---

<sup>17</sup>On the atomic weight of graphite

<sup>18</sup>Preparation of Graphitic Oxide

# Allotropické modifikace uhlíku

## Grafen

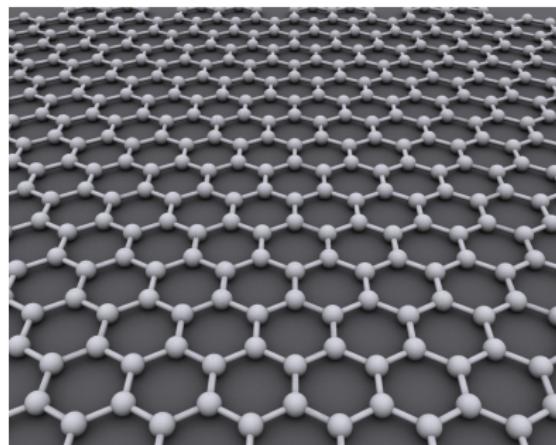
- ▶ **Grafen** – monovrstva tvořená  $sp^2$  uhlíky.
- ▶ Poprvé byl připraven v roce 2004 exfoliací grafitu pomocí lepící pásky.<sup>19</sup> V roce 2010 byla za tento objev udělena Nobelova cena za fyziku.<sup>20</sup>
- ▶ V roce 2008 byl grafen nejdražším materiélem světa, 1 cm<sup>2</sup> stál zhruba \$100 000 000.
- ▶ V roce 2009 klesla cena na \$100/cm<sup>2</sup>. Příčinou poklesu ceny byla optimalizace exfoliačních metod pro velkoobjemovou syntézu a k vývoji CVD metody výroby grafenu.
- ▶ Grafen je  $200\times$  pevnější než ocel, zároveň je ale i tvrdší a lehčí.
- ▶ Pohyblivost elektronů v grafenu je řádově vyšší než v křemíku, proto by mohl být výhodný pro konstrukci čipů.
- ▶ V závislosti na struktuře může vystupovat jako izolant, polovodič, vodič i supravodič.

<sup>19</sup> Nobelovu cenu za fyziku dostali vědci za výzkum supertenkového uhlíku

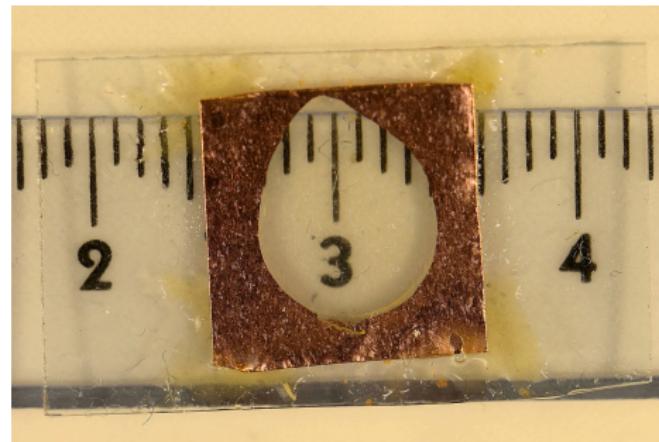
<sup>20</sup> The Nobel Prize in Physics 2010

# Allotropické modifikace uhlíku

## Grafen



Grafenová vrstva.<sup>21</sup>



Grafen připravený CVD na měděném substrátu.<sup>22</sup>

<sup>21</sup>Zdroj: AlexanderAIUS/Commons

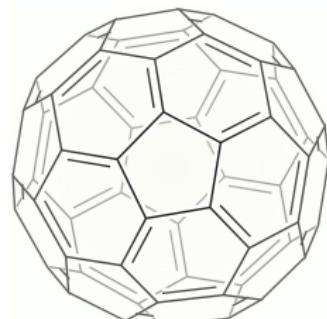
<sup>22</sup>Zdroj: Tavo Romann/Commons

# Allotropické modifikace uhlíku

## Fullereny

### Fullereny

- ▶ Uzavřené, prostorové molekuly skládající se z atomů uhlíku.
- ▶ V jejich dutině (kavitě) je možno uzavřít atomy nebo molekuly.
- ▶ Jejich existence byla předpovězena v roce 1970, první syntéza byla publikována až v roce 1980.
- ▶ Roku 1985 byly připraveny a identifikovány fullereny  $C_{60}$  a  $C_{70}$ , roku 1996 byla udělena Nobelova cena za výzkum v této oblasti.<sup>23</sup>
- ▶ Nejznámější a nejstabilnější je tzv. *Buckminsterfulleren*  $C_{60}$ .<sup>24</sup>



Roztok fullerenu  $C_{60}$  v benzenu.<sup>25</sup>

<sup>23</sup>Nobel Prize in Chemistry 1996

<sup>24</sup>Nejkulatější molekula

<sup>25</sup>Zdroj: Alpha Six/Commons

# Allotropické modifikace uhlíku

## Fullereny

### Buckminsterfulleren

- ▶ Fulleren se vzorcem  $C_{60}$ . Má tvar komolého dvacetistěnu, připomíná fotbalový míč.
- ▶ Byl pojmenován po americkém architektovi Buckminster Fullerovi, autorovi geodetických kopulí, podobných vzhledem molekule  $C_{60}$ . Zemřel v roce 1983, rok před objevem fullerenu.<sup>26</sup>



Buckminster Fuller.<sup>27</sup>



Fullerův dům.<sup>28</sup>

<sup>26</sup> Exploring Bucky

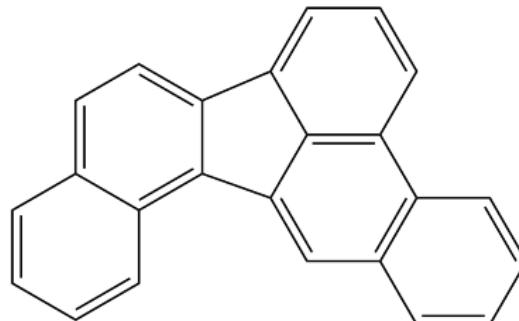
<sup>27</sup> Zdroj: Dan Lindsay/Commons

<sup>28</sup> Zdroj: Communityhelper1000/Commons

# Allotropické modifikace uhlíku

## Fullereny

- ▶ Standardně se fullereny připravují působením elektrického oblouku na grafit v atmosféře helia.
- ▶ Lze je získat i ozařováním polycylických aromatických uhlovodíků laserem.
- ▶ Všechny metody syntézy poskytují směs fullerenů, kterou je nutné následně separovat pomocí chromatografických metod.



Obloukový výboj.<sup>29</sup>

<sup>29</sup>Zdroj: Achgro/Commons

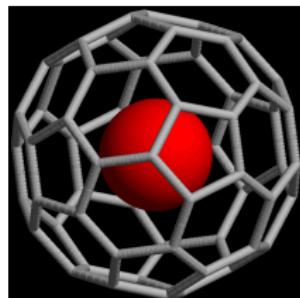
# Allotropické modifikace uhlíku

## Fullereny

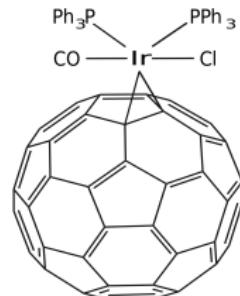
- ▶ Skládají se z pěti a šestičlenných kruhů tvořených  $sp^2$  uhlíkem.
- ▶ Jejich základní vlastnosti jsou:
  - ▶ Vysoká elektronová afinita.
  - ▶ Strukturní stabilita.
  - ▶ Vysoký měrný povrch.
- ▶ Těchto vlastností se využívá např. při konstrukci chemických a biologických senzorů.
- ▶ Známe dva druhy derivátů fullerenů:
  - ▶ *Exohedrální* – připojení funkční skupiny na povrch fullerenové klece.
  - ▶ *Endohedrální* – vložení atomu nebo malé molekuly ( $H_2$ ,  $H_2O$ ) dovnitř fullerenové klece, např.  $H_2@C_{60}$ .

# Allotropické modifikace uhlíku

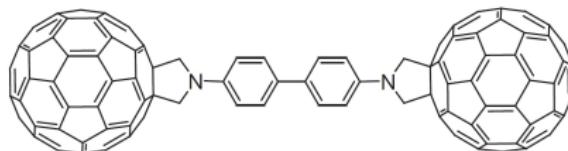
## Fullereny



Endohedrální derivát fullerenu.<sup>30</sup>



Exohedrální derivát fullerenu.<sup>31</sup>



Exohedrální derivát fullerenu.<sup>32</sup>

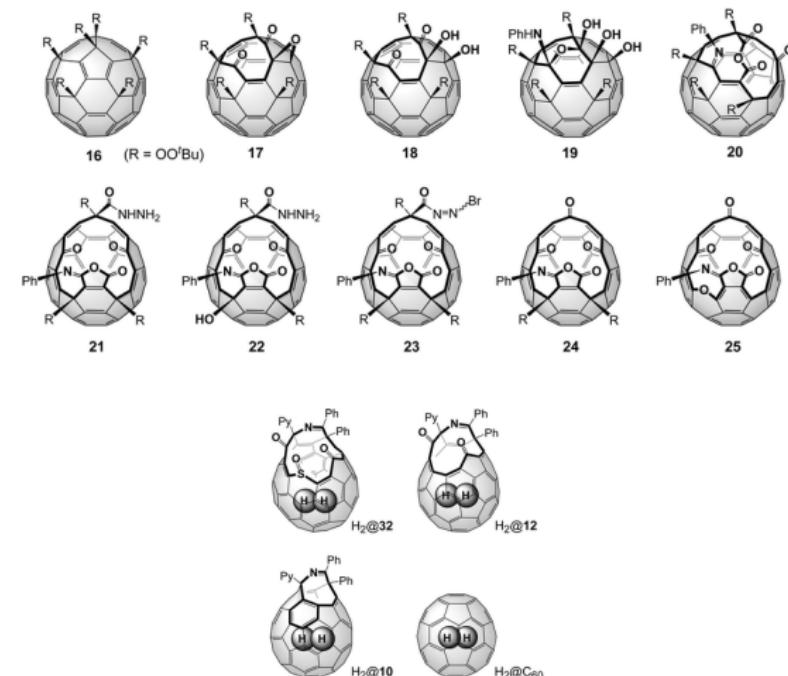
<sup>30</sup>Zdroj: Hajv01/Commons

<sup>31</sup>Zdroj: Xhmikos/Commons

<sup>32</sup>Zdroj: 123 nano/Commons

# Allotropické modifikace uhlíku

## Fullereny



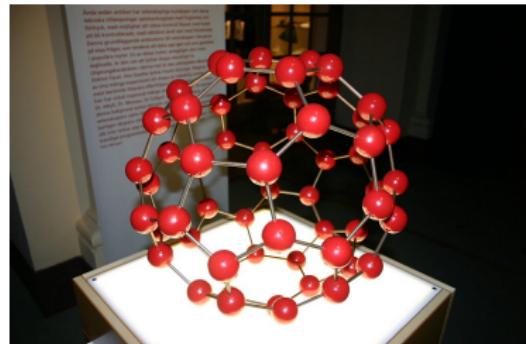
Molekulární chirurgie.<sup>33</sup>

<sup>33</sup>Zdroj: Surgery of fullerenes

# Allotropické modifikace uhlíku

## Fullereny

- ▶ Využití v lékařství:
  - ▶ Antioxidanty
  - ▶ Doprava léčiv na místo působení
  - ▶ Diagnostika
  - ▶ Antivirové látky
- ▶ V kosmetice se využívají např. jako látky zpomalující stárnutí, díky jejich antioxidačním vlastnostem.
- ▶ Suchá maziva pro ložiska, převodovky, pumpy, atd.



Model fullerenu v Muzeu Nobelových cen.<sup>34</sup>

<sup>34</sup>Zdroj: Wing-Chi Poon/Commons

# Allotropické modifikace uhlíku

## Uhlíkové nanotrubice

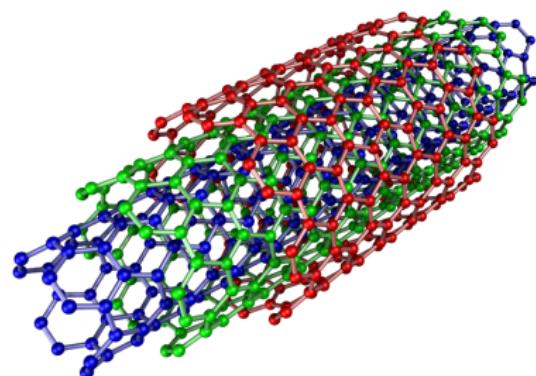
- ▶ Válcovité molekuly tvořené uhlíkem. Jejich průměr se pohybuje v nm.
- ▶ Podle počtu stěn rozlišujeme:
  - ▶ Jednostěnné uhlíkové nanotrubice (SWCNT - Single-Walled Carbon NanoTubes)
  - ▶ Dvoustěnné uhlíkové nanotrubice (DWCNT - Double-Walled Carbon NanoTubes)
  - ▶ Vícestěnné uhlíkové nanotrubice (MWCNT - Multi-Walled Carbon NanoTubes)
- ▶ První uhlíková vlákna o průměru 50 nm byla připravena v roce 1952.
- ▶ SWCNT byly připraveny až v roce 1993.
- ▶ V obloukovém výboji vznikají hlavně MWCNT, větší množství SWCNT lze připravit laserovým odpařováním (ablací) uhlíku.<sup>35</sup>

---

<sup>35</sup>Carbon Nanotubes: Synthesis, Properties and Applications

# Allotropické modifikace uhlíku

## Uhlíkové nanotrubice



Model vícestěnné uhlíkové nanotubice.<sup>36</sup>



TEM snímek vícestěnné uhlíkové nanotubice.<sup>37</sup>

<sup>36</sup>Zdroj: Eric Wieser/Commons

<sup>37</sup>Zdroj: Anna-Versh/Commons

# Allotropické modifikace uhlíku

## Uhlíkové nanotrubice

- ▶ Youngův modul CNT je okolo 270–950 GPa (pro ocel se pohybuje okolo 200 GPa).
- ▶ V roce 1979 byla vydána kniha *Rajské fontány* A. C. Clarka, kde popisuje kosmický výtah, jehož tažné lano je tvořeno uhlíkem, resp. jednorozměrným diamantem.<sup>38</sup>
- ▶ Chemicky jsou stabilní, mají vysoký měrný povrch, což umožňuje jejich dopování jinými prvky.
- ▶ Jsou dobrými vodiči tepla a mají vysokou teplotní stabilitu, degradace nastává při teplotách vyšších než 500 °C.
- ▶ Z hlediska elektrické vodivosti se mohou chovat jako polovodiče, kovy i supravodiče, v závislosti na jejich struktuře.
- ▶ Lze je připravit působením elektrického oblouku, laserovou ablací nebo pomocí CVD.
- ▶ Byly objeveny i v historické damascénské oceli.<sup>39</sup>

<sup>38</sup>Rajské fontány

<sup>39</sup>Damascus blacksmiths had made steel blades with carbon nanotubes long before they were scientifically discovered

# Děkuji za pozornost

Zdeněk Moravec  
[hugo@chemi.muni.cz](mailto:hugo@chemi.muni.cz)