

C01B 32/192 (2017.01)
H05H 1/24 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: 2021-224
(22) Přihlášeno: 05.05.2021
(40) Zveřejněno: 23.11.2022
(Věstník č. 47/2022)
(47) Uděleno: 19.12.2022
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: 25.01.2023
(Věstník č. 4/2023)

(56) Relevantní dokumenty:
US 2010266964 A1; WO 2018039715 A1; US 2009235721 A1; US 2011318257 A1.

(73) Majitel patentu:
Masarykova univerzita, Brno, Brno-město, CZ
(72) Původce:
prof. RNDr. Mirko Černák, CSc., 84107 Bratislava, SK
RNDr. Richard Krumpolec, Ph.D., 03861 Martin, SK
Mgr. František Zelenák, 84105 Bratislava, SK
(74) Zástupce:
PatentCentrum Sedlák & Partners s.r.o., Okružní
2824, 370 01 České Budějovice, České Budějovice
3

(54) Název vynálezu:
**Způsob spuštění samovolně se šířícího
procesu redukce-exfoliace oxidu grafenu v
porézním materiálu**

(57) Anotace:
Způsob se týká spuštění samovolně se šířícího procesu redukce-exfoliace oxidu grafenu v porézním materiálu s obsahem oxidu grafenu pro zvýšení celkové elektrické vodivosti a specifického povrchu porézního materiálu a jeho podstata spočívá v tom, že se vygenerováním plazmatu v těsné blízkosti a uvnitř pouze části z celkového objemu redukovaného-exfoliovaného porézního materiálu spustí samovolně šířící proces redukce-exfoliace oxidu grafenu, přičemž pro vygenerování spouštěcího plazmatu jsou splněny parametry ze skupiny teplota pracovního plynu je nižší než 400 °C, tlak pracovního plynu je vyšší než 10 kPa, rychlost pracovního plynu je nižší než 0,1 m×s⁻¹ a teplota celkového objemu porézního materiálu je nižší než 200 °C.

Způsob spuštění samovolně se šířícího procesu redukce-exfoliace oxidu grafenu v porézním materiálu

5 Oblast techniky

Vynález se týká rychlého a masově průmyslově využitelného způsobu spuštění samovolně se šířícího procesu redukce-exfoliace v porézním materiálu s obsahem oxidu grafenu.

10

Dosavadní stav techniky

Grafen přitahuje vědeckou a technickou pozornost pro svou vynikající elektrickou a tepelnou vodivost, dále velkou specifickou plochou povrchu, vysokou chemickou stabilitou a mechanickou
15 pevností. V současné době existují různé způsoby přípravy grafenu, z nichž má redukce oxidu grafenu velký potenciál pro masovou výrobu grafenu, protože oxid grafenu lze vyrobit z grafitu ve velkém množství levnými chemickými metodami.

Pro usnadnění pochopení vynálezu uvádíme, že grafit je šesterečný nekovový minerál složený
20 z atomů uhlíku uspořádaných do vrstevnaté krystalické mřížky. Z grafitu je možné vyrobit oxid grafenu, což je sloučenina uhlíku, kyslíku a vodíku v různých poměrech, která se získává zpracováním grafitu silnými oxidačními činidly a kyselinami. To znamená, že do vrstev vrstevnaté struktury grafitu jsou zaneseny jiné atomy kromě uhlíku, zejména atomy kyslíku. Jako oxid grafenu se rozumí tenká vrstva odebraná z vrstevnaté struktury grafitu, která obsahuje jak atomy uhlíku,
25 tak atomy dalších prvků. Rozklad vrstevnaté struktury na tenké vrstvy se nazývá exfoliace. Proces odebrání atomů kyslíku ze struktury se nazývá redukcí.

Oxid grafenu sestává z vloček složených z sp² hybridizovaných atomů uhlíku různých velikostí s různými skupinami obsahujícími kyslík, navázanými na atomy uhlíku. Některé typy funkčních
30 skupin obsahujících kyslík, které se nacházejí na základní rovině vloček oxidu grafenu a na okraji vloček umožňují, aby oxid grafenu reagoval se širokou škálou organických a anorganických materiálů, ale současně ruší konjugovanou aromatickou grafenovou síť, čímž se vločky oxidu grafenu stávají elektricky izolační. Vodivost oxidu grafenu, která je potřebná pro různá důležitá použití oxidu grafenu lze výrazně zvýšit odstraněním kyslíkatých skupin, čímž vzniknou
35 redukované vrstvené grafenoxidové destičky s poměrným zvýšením měrného povrchu a elektrické vodivosti, které mohou být využity jako alternativa ke grafenu. Částečné restorace grafitické struktury lze docílit tepelnou redukcí US 2007/0092432 A1, chemickou redukcí US 2017/0312695 A1, mikrovlnnou redukcí Han Hu, Carbon 50 (2012) 3267 až 3273, laserovou redukcí US 8883042 B2 a redukcí pomocí vodíkového plazmatu US 8182917 B2. Redukovaný oxid
40 grafenu může být upraven pro různá použití, např. ošetřením jinými chemickými látkami, elektrickým plazmatem YIQING Wang et al.: J. Mater. Chem. A (2017) DOI: 10.1039/c7ta08607e, nebo vytvořením nové sloučeniny kombinací redukovaného oxidu grafenu s jinými materiály.

Také byly popsány techniky “redukce-exfoliace”, které zahrnují vakuovou exfoliaci, chemickou
45 exfoliaci a exfoliaci vysokou teplotou, tj. tepelnou exfoliaci US 2007/0092432 A1. U nejběžnější používané tepelné “redukce-exfoliace” Mc Allister et al.: Chem Mater, 2007, 19, 4396 až 4404 navrhuje kritickou teplotu 550 °C. Nicméně v praxi je teplota pro kompletní exfoliaci jedné nebo několika vrstev grafenu obvykle více než 1000 °C, což je energeticky náročné, stejně jako kontrola průběhu procesu, čímž se tento proces stává nevhodný pro průmyslovou výrobu redukovaného
50 oxidu grafenu. Proces zahřívání na vysokou teplotu poškozuje strukturu destiček redukovaného oxidu grafenu, když se zvyšuje tlak a uvolňující se plyny H₂O a CO₂, které mají negativní dopad na mechanickou pevnost a vodivost vyrobeného redukovaného oxidu grafenu.

Některé studie se pokoušely snížit teplotu redukce-exfoliace použitím porézních materiálů z oxidu
55 grafenu, aby se snížila spotřeba energie a zlepšila se kontrola výrobního procesu. S. Shivakumara

et al 2015 ECS Electrochem. Lett. 4 A87 pozoroval pomalu probíhající tepelnou exfoliaci (po dobu 10 min.) v atmosféře vzduchu, kde volně ložený prášek oxidu grafenu expandoval na více jemných částecích. Rychlá nízkoteplotní exfoliace byla popsána v článku F. Kim et al.: *Funct. Mater.* 2010, 20, 2867 a probíhala při počátečních teplotách materiálu a vzduchu nad 60 °C díky samovolnému průběhu redukce-exfoliace 4 cm/s při lokální teplotě exfoliace 400 °C měřené infračerveným teploměrem. Exfoliace byla spuštěna lokálním teplotním šokem způsobeným dotekem pájky (~400 °C) na 10 až 20 µm tenký proužek oxidu grafenu. V kontextu snadno říditelné nízkoteplotní redukce-exfoliace stojí za pozornost, že ačkoli je redukce oxidu grafenu vysoce exotermická s asi desítkrát větším ziskem energie než původní tepelný příkon, byl oxid grafenu studován mezi materiály využívanými jako zpomalovače hoření Nabipour H. et al.: *Materials Chemistry and Physics* 256 (2020) 123656 díky jeho zpěňujícímu chování při ohřevu a funkci lapače volných radikálů.

Výše popsané techniky nízkoteplotní tepelné exfoliace byly použity pro výrobu prášků redukovaného oxidu grafenu Wei Wei et al.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 2020, 59, 2946 až 2952. Jak je ale uvedeno v tomto článku, teprve nedávno byla připravena tenká (~10 µm) samonosná vrstva redukovaného oxidu grafenu při teplotě 300 °C pomocí komplikované a pomalé (více než desítky minut) tepelné exfoliace s pečlivě kontrolovanou rychlostí ohřevu (viz Wei Wei et al.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 2020, 59, 2946 až 2952). Tato stabilní vrstva byla následně složena do houby silné ~300 µm s voštinovou strukturou z redukovaného oxidu grafenu pro výrobu skládaných super kondenzátorů. US 8871821 B2 popisuje aerogel z redukovaného oxidu grafenu vyztužený polymerem a podrobený tepelné exfoliaci pro výrobu stabilního porézního materiálu z redukovaného oxidu grafenu, aniž by došlo k dekompozici vyztužného polymeru v argonu, v němž byla teplota pomalu zvyšována z pokojové teploty na 300 °C po dobu deseti hodin.

Jak je popsáno v článku E.F. Neustroyev, 2018: in *Plasma Treatment of Graphene Oxide*, <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.77396> a ve článku S.H.B. V. Kumar, R. Muydinov a B. Szyszka: *Plasma Assisted Reduction of Graphene Oxide Films*, *Nanomaterials* 2021, 11, 382, ve snaze najít alternativu k tepelným procesům, objevilo několik výzkumných skupin, že redukce a exfoliace při nízkých teplotách může probíhat současně při ošetření oxidu grafenu elektrickým plazmatem. Tento proces redukce-exfoliace byl pozorován v plazmatech obsahujících redukční vodík Eng, AYS; Sofer, Z; Simek, P; Kosina, J; Pumera, M, 2013: *Highly Hydrogenated Graphene through Microwave Exfoliation of Graphite Oxide in Hydrogen Plasma: Towards Electrochemical Applications*. *Chemistry a European Journal* 19(46), p. 15583 až 15592, doi: 10.1002/chem.201303164, Seung Whan Lee et al.: *J. Phys. Chem. Lett.* 2012, 3, 772 až 777, dále v chemicky inertním argonovém plazmatu M. Cardinali et al: *Chemical Physics Letters* 508 (2011) 285 až 288, dále v dusíkovém plazmatu K. Wang et al.: *Nano Energy* 31 (2017) 486 až 494, kde k redukci-exfoliaci dochází současně s dopováním dusíkem, ale i překvapivě v oxidačním vzduchovém plazmatu V. Kedambaimoole *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2020, 12, 15527 až 15537.

Elektrické plazma je reaktivní směs iontů, elektronů a neutrální. Je generováno dodáním dostatečné energie do pracovního plynu, který se tak částečně nebo plně ionizuje. Energie může být dodávána silnými elektrickými poli, čímž vzniká elektronová ionizace nárazem, teplem nebo laserovým ozařováním. Hustota elektronů a iontů je takřka shodná, což dělá plazma elektricky neutrální. V plazmatu musí být hustota nabitých částic dostatečně vysoká a objem elektricky neutrálního plynu musí být dostatečně vyplněn elektrony a ionty, aby každá částice mohla ovlivnit okolní částice a tím generovat společné účinky. Tím je plazma ovládáno elektrickými a magnetickými silami.

Nejdůležitějším znakem “studených” nerovnovážných elektrických plazmatů generovaných různými typy elektrických výbojů je, že mohou být daleko od termodynamické rovnováhy. Z tohoto důvodu mohou být požadované chemické procesy prováděny v podmínkách nízké teploty pracovního plynu. Z tohoto důvodu lze nerovnovážné plazma uplatnit v různých zpracováních materiálů, včetně “redukce-exfoliace” porézních materiálů obsahujících oxid grafenu.

U tohoto procesu popsaného např. v Quan Zhou et al.: *J. Mater. Chem.*, 2012, 22, 6061 až 6066, and Keliang Wang et al.: *Nano Energy* 31 (2017) 486 až 494 se uvažuje, že je proces způsobený účinky energetických plazmových elektronů a iontů, nebo lokálním zahříváním plazmatem generovaným v omezeném objemu plazmatu, kde intenzita elektrického pole je vyšší než
 5 tzv. kritická hodnota elektrického pole, někdy také nazývaná dielektrická pevnost plynu. Přesněji se uvažuje, že polární chemické vazby ve skupinách oxidu grafenu obsahujících kyslík mohou být narušeny energetickými plazmovými elektrony a ionty, což způsobuje uvolnění velkého množství H_2O a CO_2 v rámci nanosekund. Díky tomu se zvýší tlak plynu mezi vrstvami oxidu grafenu do takové míry, že van der Waalsova síla nestačí na udržení vrstev pohromadě, takže následně
 10 proběhne rychlá expanze, která vytvoří jednotlivé vrstvy redukovaného oxidu grafenu.

Článek Trusovas et al.: *Adv. Optical Mater.* 2016, 4, 37 až 65 vypočítává různé výzkumné skupiny, které studovaly laserové ozařování oxidu grafenu, kvůli jeho potenciálu ohledně prostorově velmi dobře ovládané redukci a exfoliaci oxidu grafenu. Bylo pozorováno, že intenzivní ozařování oxidu
 15 grafenu laserem vytváří malý objem plazmatu, tzv. plazmový paprsek US 8883042 B2. Podle článku J. Serrano et al.: *Spectrochimica Acta Part B* 97 (2014) 105 až 112 k tomu dochází při dopadající plošné hustotě energie v laserovém paprsku vyšší než $7,7 \text{ J.cm}^{-2}$. Podobně jako ve výše uvedených plazmatech generovaných při atmosférickém tlaku dochází při ošetření materiálů obsahujících oxid grafenu pomocí objemů plazmatu generovaných laserem k omezenému a
 20 prostorově kontrolovanému redukovanému a exfoliovanému objemu redukovaného oxidu grafenu, který je vhodný pro vzorování, ale má omezenou stabilitu, která je nutná pro velkovýrobu redukovaného oxidu grafenu. K tomu M. Trenn et al.: *Proc. SPIE* 11105, Novel Optical Systems, Methods, and Applications XXII, 1110502 (9 September 2019); doi: 10.1117/12.2529261, poznamenává, že úloha plazmového paprsku pro redukci oxidu grafenu není dostatečně pochopena viz D.A. Sokolov et al.: *Carbon* 53(2013)81-89 a je často opomíjena R.D. Rodriguez et al.: *Mater.*
 25 *Horiz.*, 2020, 7, 1030. Důsledkem toho je, že obecně přijímané přístupy na bázi laseru zahrnují pouze fotoredukci, fotochemické nebo termální procesy jako primární cesty k redukci oxidu grafenu. R. Trusovas et al.: *Adv. Optical Mater.* 2016, 4, 37 až 65 uvádí, že fotoredukce oxidu grafenu proběhne, když energie fotonů přesáhne 3,2 eV (387 nm), zatímco když vlnová délka laserového ozařování je nižší než 390 nm (excimerové lasery – 248 nm), dominuje fotochemický
 30 účinek. Ale když je vlnová délka laseru větší než 390 nm, redukce oxidu grafenu je způsobena hlavně foto-termálním procesem.

Ošetření oxidu grafenu plazmatem lze snadno provést v plynných výbojích generovaných
 35 při nízkých tlacích (menších než 0,1 atm) v klidném nebo proudícím pracovním plynu plazmatu, vložením ošetřovaného porézního materiálu obsahujícího oxidu grafenu do velkého objemu stejnorodého bezfilamentního plazmatu K. Wang et al.: *Nano Energy* 31 (2017) 486 až 494. Ačkoli procesy výbojových plazmatů při nízkém tlaku pracovního plynu jsou dobře prostudované a využívají se v polovodičovém průmyslu, skutečnost, že podmínky vakua jsou nutné, způsobuje,
 40 že ošetřování oxidu grafenu plazmatem při nízkém tlaku plynu je nepraktické pro vysoko kapacitní a nízkonákladovou výrobu redukovaného oxidu grafenu. Kromě jiných nevýhod ošetřování oxidu grafenu plazmatem při nízkém tlaku plynu způsobuje i destrukci původního tvaru materiálu na jemné částičky redukovaného oxidu grafenu.

Současným trendem v průmyslovém plazmovém inženýrství je vývoj zdrojů plazmatu při atmosférickém tlaku, které by nahradilo plazmové zpracování ve vakuových systémech. Nicméně zvyšování tlaku, které snižuje náklady na ošetření plazmatem a umožňuje rychlejší plazmatickou redukci-exfoliaci velkých ploch a objemů materiálů obsahujících oxid grafenu, brání
 45 skutečnost, že oblast vystavená plazmatu, rovnoměrnost plazmatu a objem plazmatu postupně klesá se zvyšujícím se tlakem: při tlacích nad 0,1 atm se plazma stahuje do vysoce vodivých úzkých filamentů připomínajících jiskry.

Ošetření materiálů obsahujících oxid grafenu pomocí malých objemů plazmatu má za výsledek prostorově velice ohraničené redukované-exfoliované objemy se zvýšenou vodivostí a velikým
 55 vnitřním měrným povrchem, který je využitelný, např. pro vzorování vodivého redukovaného

oxidu grafenu na oxido grafenový papír a textilie povlakované oxidem grafenu Heng Bo et al.: J. Phys. Chem. C 2014, 118, 13493 až 13502, V. Kedambaimoole et al.: ACS Appl. Mater. Interfaces 2020, 12, 15527 až 15537. Na druhou stranu malé prostorově ohraničené oblasti a objemy ošetření plazmatem představují významné omezení a technický problém hlavně pro velmi
 5 žádanou výrobu velkých ploch a objemů samonosných 3D porézních materiálů obsahujících redukováný oxid grafenu pomocí plazmatu generovaného za atmosférického tlaku. Jedná se o vodivé a nehořlavé textilie, lehké materiály pro absorpci elektromagnetických vln, materiály pro elektrody pro baterie a super kondenzátory, materiály pro sběr sluneční energie, nosiče katalyzátoru, materiály pro adsorpční odstranění radionuklidů, arsenu, antibiotik, bilirubinu
 10 a dalších.

Aby došlo k ošetření velkoplošných materiálů obsahujících oxid grafenu pomocí běžně dostupných zdrojů pro generování plazmatu při atmosférickém tlaku, musí být ošetření provedeno skenováním plochy určené k redukcí plazmovou tryskou po příliš dlouhou dobu, typicky více než 1 min, což je
 15 nepraktické, F. Alotaibi, Carbon 127 (2018) 113 až 121. U běžně používaných plazmových trysek proudí pracovní plyn rychlostí vyšší než 1 m/s a současně se ionizuje v omezeném prostorovém objemu, kde elektrické pole je intenzivnější než kritická intenzita elektrického pole a vytváří v něm proud ionizovaného plazmového pracovního plynu A. Dey et al.: Phys.Chem.Chem.Phys., 2020, 22, 7685, Ying Zhao et al.: AIP Advances 10, 015216 (2020). Ionizovaný plazmový pracovní plyn
 20 lze také vyrobit zahříváním plazmového pracovního plynu, aby se ionizoval při teplotě plazmového pracovního plynu vyšší než 800 °C, jak uvádí Hii-Rong Yang et al.: Nanomaterials 2018, 8, 802. Následně ionizovaný plazmový pracovní plyn proudí plazmovou tryskou rychlostí vyšší než 1 m/s a těsně za tryskou tvoří objem elektrického plazmatu s prouděním plazmatu směrem k ošetřovanému materiálu umístěnému v oblasti elektrického pole s nízkou intenzitou ve
 25 vzdálenosti větší než 1 cm od plazmové trysky.

Dlouhá doba ošetření v řádu minut je také charakteristická pro redukcí v atmosférickém plazmatu porézních materiálů z oxidu grafenu ponořených do objemu vyplněného filamentárním plazmatem tzn. v objemových dielektrických bariérových výbojích, které jsou dobře známé ze stavu techniky
 30 Quan Zhou et al.: J. Mater. Chem., 2012, 22, 6061 až 6066, Yiqing Wang et al.: J. Mater. Chem. A 2017 DOI: 10.1039/c7ta08607e. Protože intenzita elektrického pole uvnitř porézního materiálu ošetřovaného v objemu dielektrického bariérového výboje je vyšší než kritická intenzita elektrického pole nutná pro elektronovou ionizaci nárazem, filameny vstupují do objemu porézního materiálu s vysokou intenzitou pole, která uvnitř způsobuje lokalizovaná tepelná
 35 a mechanická poškození. Z toho důvodu není tato technika vhodná pro výrobu kompaktních a porézních materiálů na bázi redukováného oxidu grafenu jako aerogelů, pěn, hub, membrán a různých kompozitů, které jsou velmi žádané v různých aplikacích jako je ukládání energie, katalýza, sanace životního prostředí a další. Y. Wang et al.: Journal of Materials Science: Materials in Electronics (2019) 30:8944 až 8954 k tomu poznamenává, že poškození způsobená filameny
 40 plazmatu v těchto materiálech mohou být eliminována použitím dielektrického bariérového výboje při sníženém tlaku 0,2 atm.

Jako řešení výše uvedených nevýhod redukce oxidu grafenu v objemu dielektrického bariérového výboje plazmatu z důvodu poškození ošetřované porézní struktury oxidu grafenu filameny
 45 plazmatu použil výzkumný tým s účastí dvou vynálezců unikátní zdroj atmosférického plazmatu, tzv. koplanární povrchový dielektrický bariérový výboj (odborně uznávaná zkratka DCSBD), který dokáže generovat velké plochy difuzního plazmatu v atmosférickém tlaku a úspěšně redukoval mezoporézní tenkou vrstvu oxidu grafenu natištěnou tiskovou technologií ink-jet v redukčním vodíkovém plazmatu s časem ošetření 4 s T. Homola et al.: ChemSusChem 2018, 11, 941 až 947.
 50 Zdroj plazmatu popsáný v EP 1387901 generuje tenký (0,3 mm) rovnoměrný objem plazmatu na mnohem větším povrchu než dosavadní generátory plazmatu.

Nicméně jak zjistil T. Homola et al., není tento způsob aplikovatelný pro plazmovou redukcí mezoporézních materiálů silnějších, než přibližně 300 nm. I když jej lze využít pro ošetření velkých
 55 povrchů plazmatem, není vhodný pro ošetření mezoporézních materiálů o tloušťce nad 300 nm

a pro ošetření materiálů s typickou velikostí pórů nad řádově 0,001 mm silnějších než 0,3 mm M. Simor et al.: Appl. Phys. Lett. 81, 2716 (2002). Navíc použití vodíkového plazmatu není proveditelné, bezpečné nebo levné pro průmyslové využití.

- 5 Úkolem vynálezu je vytvoření způsobu pro realizaci procesu redukce-exfoliace v porézním materiálu s obsahem oxidu grafenu, který by překonal nedostatky výše uvedeného stavu techniky, který by byl rychlý, průmyslově a masově použitelný, z pohledu finančních nákladů udržitelný, a který by byl bezpečný z pohledu použití netřaskavých a netoxických pracovních plynů pro generování plazmatu.

10

Podstata vynálezu

- 15 Vytčený úkol je vyřešen vytvořením způsobu spuštění samovolně se šířícího procesu redukce-exfoliace oxidu grafenu v porézním materiálu s obsahem oxidu grafenu podle níže uvedeného vynálezu.

- 20 Způsob se týká spuštění samovolně se šířícího procesu redukce-exfoliace oxidu grafenu v porézním materiálu s obsahem oxidu grafenu pro zvýšení celkové elektrické vodivosti a specifického povrchu porézního materiálu.

- Podstata vynálezu spočívá v tom, že se v těsné blízkosti a uvnitř pouze části z celkového objemu porézního materiálu vygeneruje spouštěcí elektrické plazma. Tím se spustí samovolně se šířící proces redukce-exfoliace oxidu grafenu, přičemž pro vygenerování spouštěcího plazmatu jsou splněny parametry ze skupiny teplota pracovního plynu je nižší než 400 °C, tlak pracovního plynu je vyšší než 10 kPa, rychlost pracovního plynu je nižší než 0,1 m×s⁻¹ a teplota celkového objemu porézního materiálu je nižší než 200 °C.

- 30 Nevýhody výše uvedených ve stavu techniky popsaných termických a plazmových technik redukce-exfoliace oxidu grafenu aplikovaných na celý objem připravovaného vzorku lze překonat dosud nepopsaným, samovolně se šířícím a v řádu jednotek sekund rychlým procesem redukce-exfoliace, který probíhá za tlaku plynu vyššího než 10 kPa a při teplotě materiálu nižší než 200 °C, přičemž je intenzita vnějšího tzv. Laplaceho elektrického pole v objemu připravovaného vzorku pole nižší než tzv. kritická intenzita.

35

- Hlavním přínosem vynálezu je to, že se spouštěcí elektrické plazma generuje pouze v části celkového objemu, načež vynález využije výhody iniciovaného samovolného šíření dosud nepopsaného procesu redukce-exfoliace. Vynález využívá lokálního spouštění doposud nepopsaného procesu redukce-exfoliace s lavinovým rozšířením do zbytku celkového objemu k průmyslovému masovému využití pro úpravu porézních materiálů s obsahem oxidu grafenu.

40

- Dosud nepopsaný redukčně-exfoliační proces se spouští v současné době známou redukcí a exfoliací v elektrickém plazmovém výboji, známé např. z Quan Zhou et al.: J. Mater. Chem., 2012, 22, 6061 až 6066 a z Keliang Wang et al.: Nano Energy 31 (2017) 486 až 49, kde redukce-exfoliace v plazmovém výboji vzniká bombardováním oxidu grafenu energetickými elektrony plazmového výboje, které jsou přítomné v omezeném objemu plazmového výboje, kde jsou lokální hodnoty tzv. Laplaceho elektrického pole vyšší než tzv. kritická intenzita elektrického pole, nutná pro elektronovou ionizaci nárazem vytvářející energetické plazmové elektrony která je specifická pro použitý pracovní plyn.

50

- Ze současného stavu techniky a poznání je známo, viz. S. Celestin et al.: Eur. Phys. J. Appl. Phys. 47, 22810 (2009), že místní hodnoty Laplaceho elektrického pole jsou určeny geometrií systému elektrod, které se využívají pro generování plazmatu a průběhem elektrického napětí na elektrodách bez vygenerování plazmatu. Kromě známých řešení, ve kterých je plazma vytvořeno výkonnými lasery pro intenzivní ozařování materiálů s obsahem oxidu grafenu, jak je

55

známé z US 8883042 B2, a nebo plazmatu generovaného (standardními) plazmovými tryskami, ve kterých jsou elektrony, ionty a neutrální částice v plazmatu transportovány do porézních materiálů na bázi oxidu grafenu při hodnotách elektrického pole menších, než je kritická intenzita elektrického pole, rychlým proudem ionizovaného pracovního plynu o rychlosti vyšší než 0,1 m/s, tak z dosavadního stavu techniky není známo, že by elektrické plazma obsahující energetické elektrony bylo vytvořeno v těsné blízkosti a uvnitř porézního materiálu obsahujícího oxid grafenu při lokálních hodnotách Laplaciánského elektrického pole pod hodnotou kritického elektrického pole. To je výhodou výše uvedeného vynálezu využívajícího doposud nepopsaný proces redukce-exfoliace.

Při typickém elektrickém výboji probíhá primární ionizační proces vytvářející plazma díky ionizaci molekul pracovního plynu nárazem elektronů, kdy elektrony získají dostatečnou energii pro ionizaci při urychlení na střední volné dráze v elektrickém poli. Např. ionizační energie pro molekuly dusíku a kyslíku jsou 15,5 a 12,2 eV, což odpovídá střední volné dráze elektronů 6,28 μm respektive 6,79 μm . Pro vznik elektrického výboje generujícího plazma ve šterbině velikosti 1 cm při normálním tlaku plynu a teplotních podmínkách laboratoře je potřeba napětí 10^4 až 10^5 V odpovídající kritickému elektrickému poli kolem 10 až 100 kV/cm. Kritické elektrické pole, tedy elektrické pole, při kterém dochází k průrazu v pracovním plynu, je specifické pro každý pracovní plyn a ve vzduchu při atmosférickém tlaku je jeho hodnota $3,0 \times 10^4$ V/cm.

Původci zjistili, že spouštěcí elektrické plazma, které je generováno ve formě malé plazmové trysky (poloměr ~ 1 mm), může být také vytvořeno eximerovým nebo CO_2 laserem generujícím záření o dopadající laserové výkonové hustotě vyšší než $10 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Je tedy výhodné využít toho, že po nastartování procesu lokalizovaným spouštěcím elektrickým plazmatem, se proces redukce-exfoliace spontánně rozšiřuje také do zbývajících objemu porézního materiálu, tzn. bez zjevné vnější příčiny nebo stimulu, a jehož rozšiřování probíhá jiným mechanismem, než jsou doposud známé plazmatické a termální redukčně-exfoliační procesy.

Předmětem vynálezu je tedy způsob spuštění rychlé a nízkoteplotní redukce a exfoliace porézních materiálů obsahujících oxid grafenu, v jejíž důsledku dochází ke zvýšení elektrické vodivosti a porozity těchto materiálů.

V rámci vynálezu je výhodné, pokud je splněna alespoň jedna z podmínek: pracovní plyn obsahuje méně než 50 % vzácného plynu, pracovní plyn obsahuje méně než 5 % vodíkového plynu.

Je výhodné, pokud se spouštěcí elektrické plazma se generuje pomocí dielektrického bariérového výboje, a to zejména pomocí tzv. difúzního povrchového dielektrického bariérového výboje.

Mezi výhody vynálezu patří to, že oproti známému stavu techniky, který pracně operuje s pomalými a technicky náročnými způsoby chemické redukce-exfoliace, nebo s energeticky náročnými a z hlediska možné exploze nebezpečnými způsoby termické redukce materiálu obsahem oxidu grafenu, které jeho užité vlastnosti často degradují, a vysokými provozními parametry limitují pro masové průmyslové rozšíření, tak vynález zcela překonává tím, že spustí lokálním působením spouštěcího elektrického plazmového výboje doposud nepopsaný samovolně se šířící proces redukce a exfoliace. Technické parametry pro vygenerování spouštěcího elektrického plazmového výboje jsou natolik vstřícné, že je možné vynalezený způsob bez větších potíží nasadit do masové průmyslové výroby při udržení rozumných provozních nákladů, a za dodržení vysoké bezpečnosti. Proces se samovolně šíří v řádech jednotek sekund, což opět překonává známé způsoby provádění procesu redukce a exfoliace.

Objasnění výkresů

Uvedený vynález bude blíže objasněn na následujících vyobrazeních, kde:

- 5 obr. 1A je fotografie počátečního objemu spouštěcího elektrického plazmatu generovaného na ploše o rozměrech přibližně 4,5 cm na 1,5 cm a tloušťce 0,3 cm koplanárním povrchovým dielektrickým bariérovým výbojem v okolním laboratorním vzduchu v objemu, kde hodnoty Laplaciánského elektrického pole jsou vyšší než kritická intenzita elektrického pole, přibližně nad $3,0 \times 10^4$ V/cm;
- 10 obr. 1B a 1C jsou fotografie a schematický obrázek počátečního objemu spouštěcího elektrického plazmatu z obr. 1, který se dotýká části vzorku oxidu grafenu těsně před zahájením procesu redukce-exfoliace v čase $t = 0$ s. Počáteční objem spouštěcího elektrického plazmatu není na obr. 1B dobře rozpoznatelný kvůli silnému vnějšímu světlu nutnému pro pořízení fotografie;
- 15 obr. 1D je fotografie pořízená v čase $t = 50$ ms a znázorňuje proces redukce-exfoliace probíhající v objemu porézního materiálu, kde hodnoty Laplaciánského elektrického pole jsou vyšší než kritická hodnota intenzity elektrického pole;
- 20 obr. 1E až 1G jsou fotografie pořízené v časech a znázorňují proces redukce-exfoliace probíhající v objemu porézního materiálu, kde hodnoty Laplaciánského elektrického pole jsou nižší než kritická hodnota intenzity elektrického pole;
- 25 obr. 2 znázorňuje vývoj teploty vzorku v čase během procesu redukce-exfoliace spuštěného spouštěcím elektrickým plazmatem, který je znázorněn na obr. 1B až 1D;
- 30 obr. 3A je obrázek původního vzorku aerogelu oxidu grafenu z rastrovacího elektronového mikroskopu.
- 35 obr. 3B je obrázek z rastrovacího elektronového mikroskopu původního vzorku oxidu grafenu po procesu redukce-exfoliace spuštěné podle vynálezu, který vygeneroval zobrazený redukovaný oxid grafenu;
- 40 obr. 4 jsou fotografie samonosných kompaktních 3D struktur vzorků redukovaného oxidu grafenu připravených plazmově spuštěným procesem redukce-exfoliace zobrazeným na obr. 1B až 1D;
- 45 obr. 5A je odborně tzv. „cake“ aerogelu oxidu grafenu umístěný na povrchu komerčního DCSBD elektrodového systému;
- 50 obr. 5B je odborně tzv. „cake“ aerogelu redukovaného oxidu grafenu vytvořený podle vynálezu plazmově spuštěným procesem redukce-exfoliace cake aerogelu oxidu grafenu v atmosféře plynného dusíku při atmosférickém tlaku;
- 55 obr. 6 je vzorek netkané textilie z PP (polypropylenu) potažené tenkou porézní vrstvou oxidu grafenu částečně redukovanou-exfoliovanou procesem spuštěným podle vynálezu;
- 50 obr. 7 je vzorek redukovaného oxidu grafenu vyrobený podle vynálezu procesem redukce-exfoliace oxidu grafenu spuštěné objemovým DBD plazmatem;
- 50 obr. 8 a 9 jsou schematická vyobrazení průniku půdorysu vzorku oxidu grafenu a počátečního objemu plazmatu; a
- 55 obr. 10A a 10B jsou schematickými vyobrazeními vzorku v zařízení v pohledu z boku.

Příklad uskutečnění vynálezu

5 Rozumí se, že dále popsané a zobrazené konkrétní případy uskutečnění vynálezu jsou představovány pro ilustraci, nikoliv jako omezení vynálezu na uvedené příklady. Odborníci znalí stavu techniky najdou nebo budou schopni zajistit za použití rutinního experimentování větší či menší počet ekvivalentů ke specifickým uskutečněním vynálezu, která jsou zde popsána.

10 Slovní výraz “obsahující oxid grafenu (GO)” znamená, že GO je přítomný v ošetřovaném porézním materiálu podle vynálezu, čímž ale není vyloučena přítomnost dalších sloučenin, materiálů a částic. Porézní materiál ošetřený podle vynálezu může mít typicky strukturu práškové vrstvy, pěny s tzv. otevřenou strukturou, z papíru nebo z aerogelu z GO, který může být zpevněný polymery, a jinými samostatně stojícími 3D strukturami, strukturami z netkanými vlákny (netkané textilie) a strukturami z tkaných vláken.

15 Výraz “porézní” označuje materiál obsahující GO, který je propustný tak, že plyny a tekutiny jím mohou procházet póry a jinými průchody.

20 Není stanovený žádný konkrétní spodní limit obsahu GO v ošetřovaném porézním materiálu. Např. obsah GO může být velmi nízký, v případě, že ošetřovaný materiál je vlákenná struktura sestávající z relativně silných polymerních vláken potažených tenkou vrstvou oxidu grafenu.

25 Obr. 1A vyfocený při nízkém vnějším osvětlení znázorňuje dobře rozeznatelný, jasný spouštěcí počáteční objem 3 spouštěcího elektrického plazmatu generovaný v laboratorním vzduchu v místě nad elektrodovým systémem DCSBD výboje, jak je známé z M. Simor et al.: Appl. Phys. Lett. 81, 2716 (2002) při napětí 7,9 kV, což je o 50 % více než průrazné napětí čili nejmenší napětí potřebné na zapálení plazmového výboje. Počáteční objem 3 spouštěcího elektrického plazmatu o tloušťce 0,3 mm a plošných rozměrech 1,8 cm × 4,5 cm, byl generován v laboratorním vzduchu v místě, kde hodnoty Laplaciánského elektrického pole byly vyšší než hodnoty kritického elektrického pole.

30 Obr. 1B znázorňuje vzorek uceleného aerogelu z GO o tloušťce přibližně 1 mm o celkovém objemu 2 umístěném částečně nad elektrodovým systémem DCSBD výboje v okamžiku vzniku počátečního plazmového objemu 3 spouštěcího elektrického plazmatu. Počáteční plazmový objem 3 spouštěcího elektrického plazmatu není na obr. 1B rozpoznatelný kvůli intenzivnímu vnějšímu světlu potřebnému pro pořízení fotografie.

35 Objemy 1, 2 a 4 jsou schematicky znázorněny na obr. 1C. Jedná se o jeden příklad z mnoha různých možných experimentálních uspořádání a technik generování počátečního objemu 3 spouštěcího elektrického plazmatu také uvnitř zasažené části 4 celkového objemu 2 porézního materiálu obsahujícího GO určeného pro redukci-exfoliaci. Jak je znázorněno na obr. 1C část tenkého počátečního objemu 3 spouštěcího elektrického plazmatu se protínala se zasaženou částí 4 objemu vzorku, tj. dotýkala se a vertikálně pronikla méně než 0,3 mm do objemu 2. V této malé zasažené části 4, kde lokální hodnoty elektrického pole byly vyšší než kritická hodnota $3,0 \times 10^4$ V/cm, probíhal proces plazmové redukce-exfoliace známý a vysvětlený ze stavu techniky.

40 Proces plazmové redukce-exfoliace probíhající v omezené zasažené části 4 objemu 2 díky tvorbě počátečního objemu 3 spouštěcího elektrického plazmatu při vertikální vzdálenosti menší než 0,3 mm od povrchu systému elektrod rychle spustil dosud nepopsaný vertikálně probíhající proces redukce-exfoliace v celé tloušťce vzorku. Oba tyto procesy způsobily vytvoření černé oblasti redukovaného GO, která je dobře viditelná na obr. 1E a který byl vyfocen 50 ms po spuštění počátečního plazmového výboje. Obr. 1E až 1G znázorňují dosud nepopsaný rychlý proces redukce-exfoliace, který spontánně probíhá horizontálně vně počátečního objemu 3 spouštěcího elektrického plazmatu rychlostí přibližně 10 cm/s.

55

Obr. 1G zobrazuje situaci po dokončení redukce-exfoliace celého objemu 2 vzorku. Ze změny barvy vzorku z tmavě hnědé (GO) na černou (redukováný GO) je patrné, že větší část 1 celého objemu 2 vzorku byla redukována-exfoliována nikoliv počátečním objemem 3 spouštěcího elektrického plazmatu, ale dosud nepopsaným procesem, který byl spuštěn počátečním procesem redukce-exfoliace v části 4. Je třeba také zaznamenat, že tento proces proběhl také v podélné vzdálenosti několika milimetrů od hranice počátečního objemu 3 spouštěcího elektrického plazmatu, kde hodnoty intenzity Laplaciánského elektrického pole určené geometrií elektrod a průběhem aplikovaného napětí byly mnohem nižší než hodnoty kritického elektrického pole (tj. dielektrická pevnost) nutné pro vytvoření počátečního objemu 3 spouštěcího elektrického plazmatu tvořeného ionizací elektronovým nárazem.

Obr. 2 znázorňuje vývoj teploty vzorku v čase, měřené kontaktním termočlánkem s vyznačeným časem zapálení plazmového výboje, stejně jako začátek a dokončení procesu redukce-exfoliace určeným ze záznamu videokamery. Je zřejmé, že během dosud nepopsaného procesu redukce-exfoliace byla teplota vzorku nižší než 200 °C, a že proces byl dokončen několik vteřin po jeho spuštění plazmatickou redukcí-exfoliací v objemu 4, přičemž elektrická vodivost a poréznost vzorku byly zvýšeny 10^8 -krát. Změna poréznosti a mikro morfologie vzorku v důsledku procesu redukce-exfoliace podle vynálezu je znázorněna na obr. 3A a 3B.

Z obr. 4 je patrné, že velmi překvapivě a na rozdíl od známých a nežádoucích mechanických účinků, ke kterým dochází při plazmových a redukčních-exfoliačních procesech, nebyla samonosná 3D struktura velmi křehkého vzorku aerogelu GO procesem redukce-exfoliace spuštěného podle vynálezu zničena. Toto je další významná výhoda způsobu podle vynálezu pravděpodobně v důsledku nízké teploty procesu, jak je patrné z obr. 2.

Dalším neočekávaným aspektem vynálezu je, že výsledky způsobu podle vynálezu překvapivě nezávisí na chemickém složení pracovního plynu, ve kterém se generuje spouštěcí elektrické plazma, a též nezávisí na růstu tlaku pracovního plynu od 10 kPa. K hlavnímu pracovnímu plynu lze přidat další plyn za účelem dopování vyrobeného porézního materiálu obsahujícího redukováný GO.

Na druhou stranu výsledky podle vynálezu jsou velmi citlivé na chemické složení ošetřeného porézního materiálu obsahujícího GO, např. obsah GO, obsah zachycené interlaminární vody, obsah hydroxidu amonného, který se používá pro úpravu hodnoty pH vodní disperze GO a sulfonové skupiny navázané na GO v případě, že je vyrobený modifikovanou Hummersovou metodou.

Ačkoliv lze použít různé typy elektrického výboje v plynech pro generování počátečního objemu 3 spouštěcího elektrického plazmatu, pro účely vynálezu se používá jako neomezuující příklad uskutečnění tzv. dielektrický bariérový výboj s různými geometriemi elektrod, který je známý pro generování nerovnovážného plazmatu při tlacích blízkých atmosférickému.

Věta “generující počáteční objem 3 spouštěcího elektrického plazmatu částečně uvnitř celkového objemu 2” v tomto textu také odkazuje na sekvenci, kdy počáteční objem 3 spouštěcího elektrického plazmatu se vytvoří vně celkového objemu 2 a následně se dostane do kontaktu s částí 4 celkového objemu 2, např. relativním pohybem počátečního objemu 3 spouštěcího elektrického plazmatu vůči celkovému objemu 2 ošetřovaného materiálu GO.

Výraz “teplota plazmového plynu” odkazuje na rotační teplotu elektricky neutrálních molekul plynu v plazmatu, která se běžně užívá jako měření teploty plynu v různých typech elektrického plazmatu a uvažuje se, že je v rovnováze s translační teplotou molekul plynu.

Výraz “spouštěcí elektrické plazma” odkazuje na klasický význam pojmu elektrické plazma, pro které platí, že rozměry generovaného plazmatu jsou podstatně větší než tzv. Debyova délka známá ze současné teorie elektrického plazmatu. V podmínkách popsání vynálezu platí, že Debyova

délka je rovna přibližně (řadově) 10^{-4} až 10^{-5} m tak jako je referováno například v Davide Mariotti and R Mohan Sankaran 2010 J. Phys. D: Appl. Phys. 43 323001.

Příklad 1

5

Způsob podle vynálezu byl použit pro redukci-exfoliaci vzorku oxidu grafenu shodného s vyobrazením na obr. 1B a 1C. Proces redukce-exfoliace byl spuštěn spouštěcím elektrickým plazmatem generovaným ozářením vzorku intenzivním laserovým paprskem.

10

Vzorek byl připraven následujícím způsobem: vodní disperze vloček oxidu grafenu o velikosti $<20\ \mu\text{m}$ a koncentraci 2,5 % = 25 mg/mL (Advanced Graphen Products, Polsko) byla naředěna v poměru 1:10 ve vodě. Po ultrasonické homogenizaci (60 min) byla vodní disperze nanášena na polyimidový substrát použitím stříkací pistole (airbrush) při subatmosférickém tlaku a pokojové teplotě. Následně byla tlustá vrstva GO podobná tlustému papíru sušena při pokojové

15

teplotě ve vakuu (100 Pa) po 12 hodin, aby byl připraven vysoce vzorek porézního materiálu.

20

Při pokojové teplotě 22 °C byl vzorek položen na elektrodový systém DCSBD, podobně jak je znázorněno na obr. 1B, ale napětí aplikované na elektrody bylo 3,1 kV, tedy o 50 % méně, než je napětí nutné pro spuštění výboje, který zažehne DCSBD a generuje plazma, a proto nebyla generována tenká vrstva plazmatu jak je znázorněno na obr. 1A. Následně, část vzorku umístěná přímo na DCSBD elektrodovém systému, viz obr. 1B byla ozářena laserem Q-Switched Nd:YAG (20 Hz, 1064 nm, 8 ns šířka pulzu) při dopadající hustotě energie laserového paprsku $15\ \text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$, čímž vznikl počáteční objem 3 spouštěcího elektrického plazmatu. Pulzy laseru byly směřovány kolmo na povrch vzorku a byly fokusovány na bod o průměru velikosti 0,5mm. Oblast laserem

25

indukovaného spouštěcího elektrického plazmatu spustil velmi podobný proces redukce-exfoliace znázorněný jako na obr. 1D až 1G.

30

Hodinu po ukončení procesu vykazoval plazmatem redukováný-exfoliovaný GO materiál plošný odpor $R = 136,1 \pm 0,6\ \Omega\cdot\text{sq}^{-1}$. Pro porovnání, odpor GO vzorku před plazmovou modifikací byl $>10^7\ \Omega\cdot\text{sq}^{-1}$. Odpor vzorku byl měřen a analyzován čtyř-bodovou sondou pro měření elektrických parametrů vrstev zařízením OSSILA (T2001 A3-EU). Měrný povrch původního vzorku a vzorku redukováného GO připraveného podle vynálezu byl ze záznamu adsorpční a desorpční izoterm pro dusík stanoven na $150\ \text{m}^2/\text{g}$ (před) a $650\ \text{m}^2/\text{g}$ (po úpravě).

35

Příklad 2

40

Tzv. cake z aerogelu GO tmavě hnědé barvy o průměru 5,5 cm a tloušťky 1,5 cm znázorněný na obr. 5A byl vytvořen z vodného roztoku GO sušením ve vakuové peci při 60 °C po dobu 24 h. Cake z GO byl uložen při pokojové teplotě na povrch elektrodového systému komerčního zdroje spouštěcího elektrického plazmatu DCSBD dodaného firmou Roplass s.r.o. (Brno, CZ) v dusíkové atmosféře při atmosférickém tlaku. Zdroj spouštěcího elektrického plazmatu byl napájen střídavým napětím 8,6 kV generujícím elektrický výboj o celkovém příkonu 90 W. Rychlý proces redukce-exfoliace popsáný vynálezem byl spuštěn spouštěcím elektrickým plazmatem DCSBD po 2 s po zapálení a byl dokončen během následujících 2 s, což dokazuje černá barva materiálu redukováného-exfoliovaného GO na obr. 5B. Měřením a analýzou spekter rentgenové fotoelektronové spektroskopie XPS modifikovaného materiálu bylo určeno, že redukováný GO dopovaný dusíkem vyrobený tímto způsobem má vysoký podíl uhlíku/kyslíku C/O = 10 a obsah dusíku N = 3 atom %. Vodivost aerogelu dopovaného dusíkem změřena čtyř-bodovou sondou při pokojové teplotě byla $2,4 \times 10^{-2}\ \text{S}\cdot\text{m}^{-1}$. Porézní redukováný-exfoliovaný GO vyrobený způsobem

50

podle vynálezu byl následně slisován do tenké vrstvy o tloušťce 50 μm a poté analyzován čtyř-bodovou sondou při pokojové teplotě s hodnotou vodivosti $500\ \text{S}\cdot\text{m}^{-1}$.

Příklad 3

Vzorek o velikosti 2,50 cm × 4,5 cm netkané textilie vyrobené metodou spunbound gramáže 15 gsm z polypropyleny byl hydrofilizován vystavením spouštěcího elektrického plazmatu DCSBD výboje v laboratorním vzduchu po dobu 0,5 s. Vodní disperze vloček oxidu grafenu o velikosti <20 μm a koncentraci 2,5 % = 25 mg/ml byla naředěna ve vodě v poměru 1:10. Po ultrasonické homogenizaci (60 min) byla nanесena vzduchovým štětcem (air brush) vrstva o tloušťce 1 mm na část textilního vzorku a vysušena při pokojové teplotě. Tímto způsobem byl připraven objem (2) polypropylenové textilie s povlakem z vrstvy z tenkého porézního GO. Následně byl vzorek položen na stejný systém elektrod DCSBD, který je popsán v příkladu 2. Zdroj spouštěcího elektrického plazmatu byl napájen střídavým napětím 10,5 kV generujícím tenký objem spouštěcího elektrického plazmatu 21 cm na 8,5 cm na 0,03 cm o celkovém příkonu 400 W v laboratorním vzduchu o relativní vlhkosti 30 %. Obr. 6 znázorňuje, jak tato tenká vrstva počátečního objemu spouštěcího elektrického plazmatu spustila proces redukce-exfoliace podle vynálezu, čímž byl vytvořen černý vodivý objem polypropylenové textilie s vrstvou redukovaného GO vně počátečního objemu spouštěcího elektrického plazmatu DCSBD silného 0,3 mm. Tzn., že spouštěcí elektrické plazma zasahovalo pouze do 0,3 mm z celkové tloušťky vrstvy 1 mm.

Příklad 4

Způsob podle vynálezu byl použit pro redukci-exfoliaci vzorku oxidu grafenu, který je identický jako vzorek na obr. 1A a popsán v příkladu 1. Proces redukce-exfoliace byl spuštěn spouštěcím elektrickým plazmatem generovaným v objemu dielektrického bariérového výboje (DBD).

Na obr. 7 je znázorněno, že spodní elektroda objemu dielektrického bariérového výboje byla vyrobena z hliníkové destičky. Horní, opticky průhledná elektroda byla vyrobena ze skleněné Petriho misky o průměru 8 cm naplněné elektricky vodivou slanou vodou. Mezera výboje mezi hliníkovou elektrodou a dnem Petriho misky byla 1 mm.

Z obr. 7 je patrné, že objem vzorku oxidu grafenu identického se vzorkem popsáným v příkladu 1 byl částečně vložen do mezery mezi elektrodami a zafixován v této pozici lepicí páskou.

Následně byl mezi elektrodami generován počáteční objem 3 spouštěcího elektrického plazmatu, vyznačen světlými body tenkých plazmových filamentů, jak je vidět z obr. 7, aplikací 12 kV/10 kHz AC napětí. Proces redukce a exfoliace probíhající v části 4 celkového objemu 2 vzorku protnutého počátečním objemem 3 spouštěcího elektrického plazmatu, kde hodnoty Laplaciánského elektrického pole jsou vyšší než kritické pole o hodnotě 30 kV/cm, spustí proces redukce-exfoliace podle vynálezu také v nezasaženém objemu vzorku 1, kde hodnoty Laplaciánského elektrického pole jsou mnohem nižší než kritická hodnota. Výsledkem takového procesu redukce-exfoliace bylo zčernání vzorku, jak je vidět z obr. 6, a došlo k poklesu plošného odporu vzorku redukovaného GO na $R_{sq} = 150 \pm 1 \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$, což je mnohem méně než plošný odpor vzorku GO $> 10^7 \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$ před procesem redukce-exfoliace podle vynálezu.

45 Průmyslová využitelnost

Způsob spuštění samovolně se šířícího procesu redukce-exfoliace oxidu grafenu v porézním materiálu s obsahem oxidu grafenu pro zvýšení celkové elektrické vodivosti a specifického povrchu porézního materiálu vytvořený podle vynálezu nalezne uplatnění např. ve vývoji a výrobě elektronických součástek, v chemickém průmyslu, v textilním průmyslu atp.

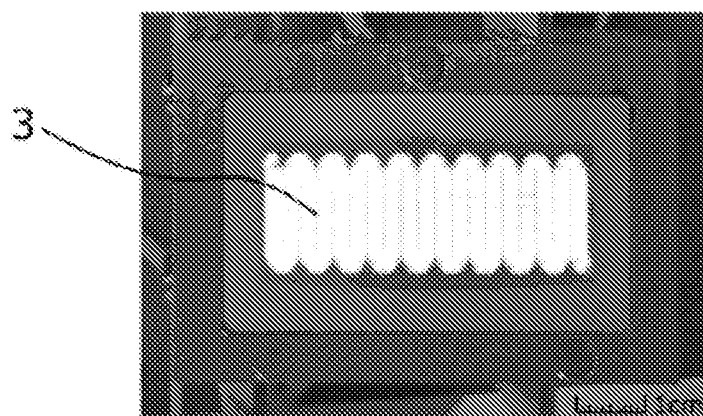
PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob spuštění samovolně se šířícího procesu redukce-exfoliace oxidu grafenu v porézním materiálu s obsahem oxidu grafenu pro zvýšení celkové elektrické vodivosti a specifického povrchu porézního materiálu, **vyznačující se tím**, že v těsné blízkosti a uvnitř pouze části (4) z celkového objemu (2) redukovaného-exfoliovaného porézního materiálu se vygeneruje spouštěcí elektrické plazma, přičemž pro vygenerování spouštěcího elektrického plazmatu jsou splněny parametry ze skupiny teplota pracovního plynu je nižší než 400 °C, tlak pracovního plynu je vyšší než 10 kPa, rychlost pracovního plynu je nižší než $0,1 \text{ m} \times \text{s}^{-1}$, teplota celkového objemu porézního materiálu je nižší než 200 °C.
2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že Laplaciánské elektrické pole ve spouštěcím elektrickým plazmatem nezasaženém objemu (1) porézního materiálu je menší než kritické elektrické pole pracovního plynu.
3. Způsob podle nároku 1 nebo 2, **vyznačující se tím**, že spouštěcí elektrické plazma se generuje elektrickým výbojem v pracovním plynu pomocí lokální přítomnosti Laplaciánského elektrického pole, jehož intenzita elektrického pole je vyšší než kritická intenzita elektrického pole v dané konfiguraci.
4. Způsob podle některého z nároků 1 až 3, **vyznačující se tím**, že pracovní plyn obsahuje méně než 50 % vzácného plynu.
5. Způsob podle některého z nároků 1 až 4, **vyznačující se tím**, že pracovní plyn obsahuje méně než 5 % vodíkového plynu.
6. Způsob podle některého z nároků 1 až 5, **vyznačující se tím**, že spouštěcí elektrické plazma se generuje pomocí dielektrického bariérového výboje.
7. Způsob podle některého z nároků 1 až 6, **vyznačující se tím**, že spouštěcí elektrické plazma se generuje pomocí difuzního povrchového dielektrického bariérového výboje.
8. Způsob podle některého z nároků 1 až 7, **vyznačující se tím**, že spouštěcí elektrické plazma se generuje pomocí ozařování laserovým paprskem s dopadající plošnou hustotou energie v laserovém paprsku vyšší než $10 \text{ J} \times \text{cm}^{-2}$.
9. Způsob podle některého z nároků 1 až 8, **vyznačující se tím**, že pracovní plyn obsahuje alespoň jednu plynovou příměs pro dopování porézního materiálu s obsahem oxidu grafenu v průběhu procesu redukce a exfoliace.

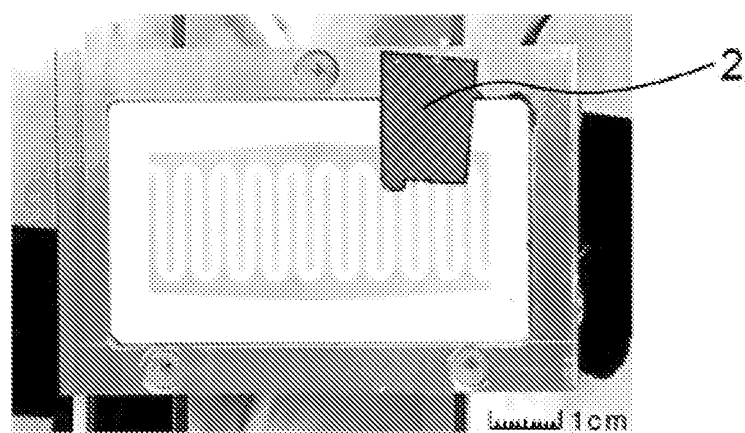
8 výkresů

Seznam vztahových značek:

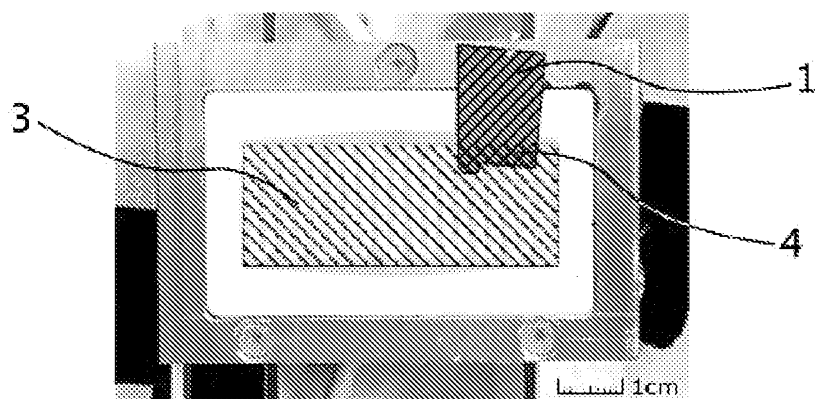
- 1 nezasažený objem vzorku
- 2 celkový objem vzorku
- 3 objem počátečního plazmového výboje
- 4 plazmovým výbojem zasažená část objemu vzorku



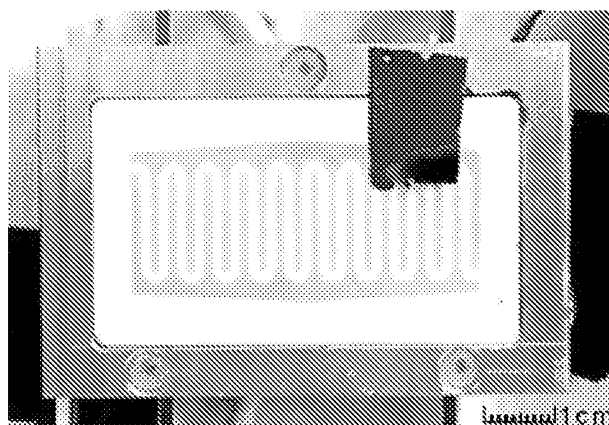
Obr. 1A



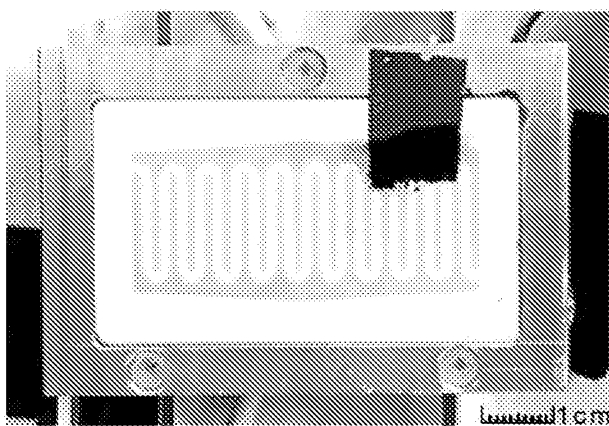
Obr. 1B



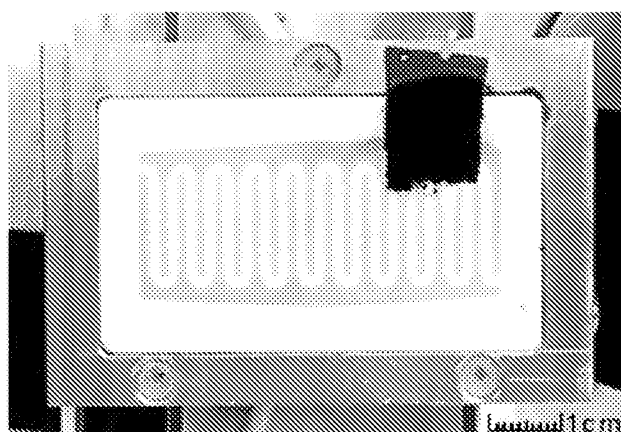
Obr. 1C



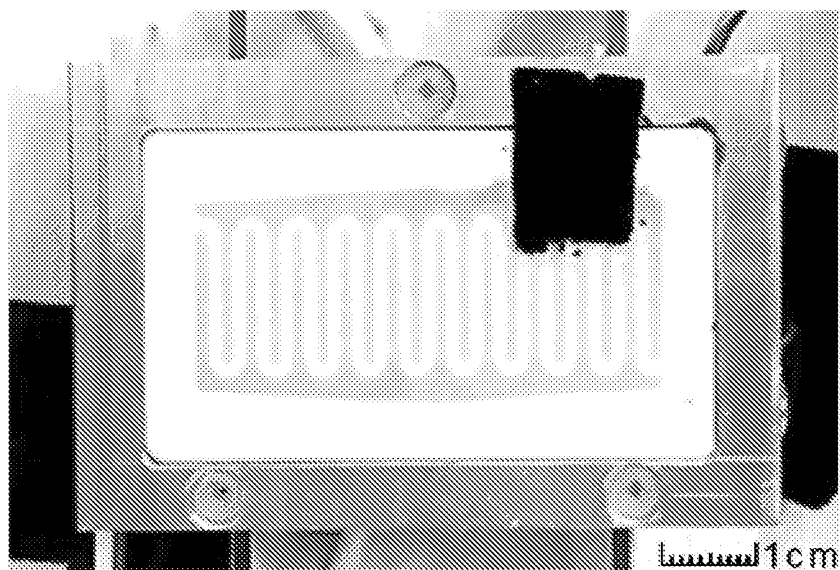
Obr. 1D



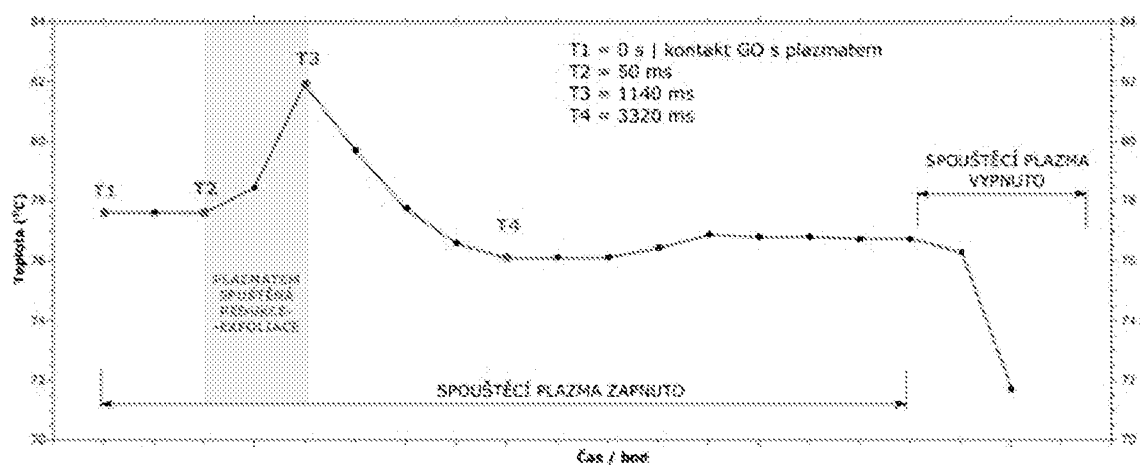
Obr. 1E



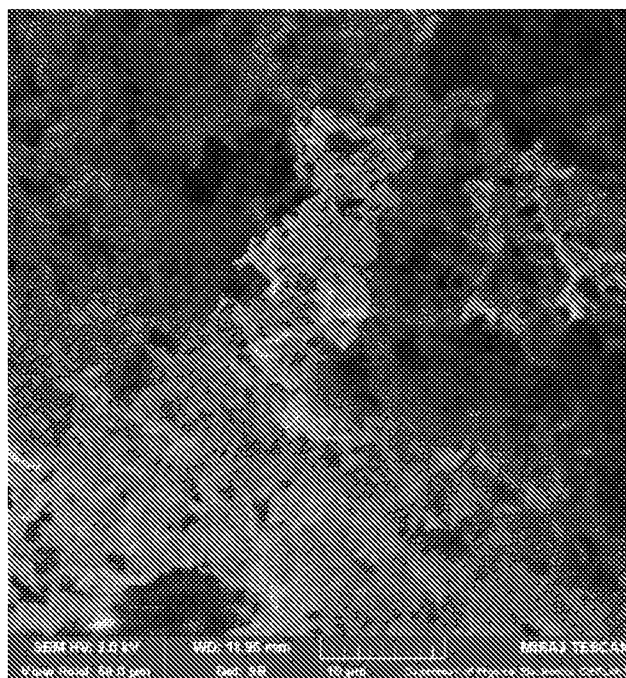
Obr. 1F



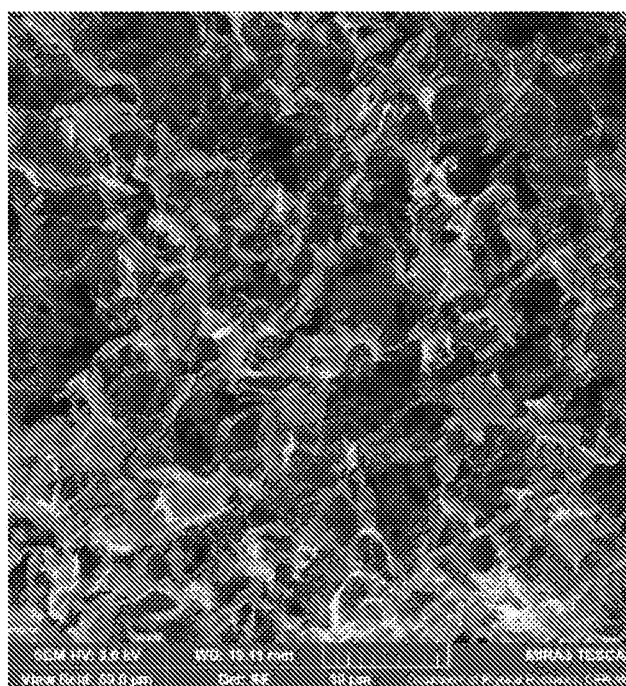
Obr. 1G



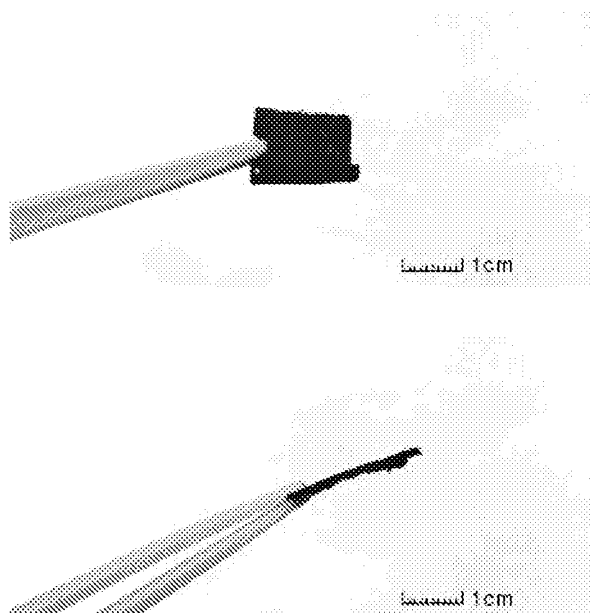
Obr. 2



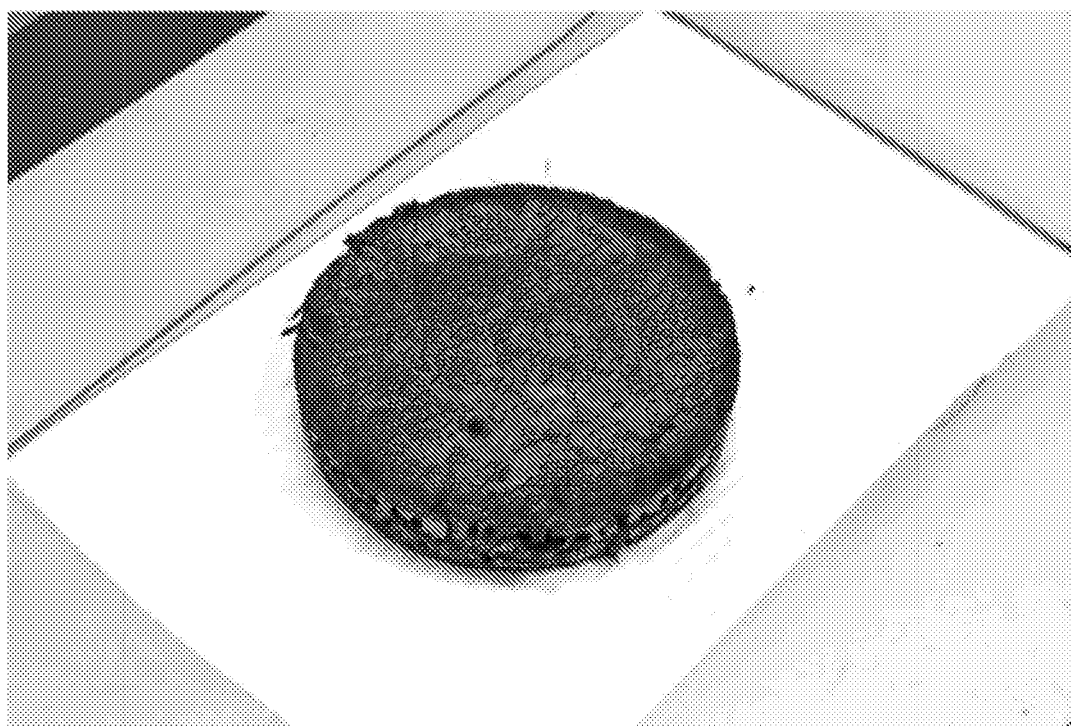
Obr. 3A



Obr. 3B



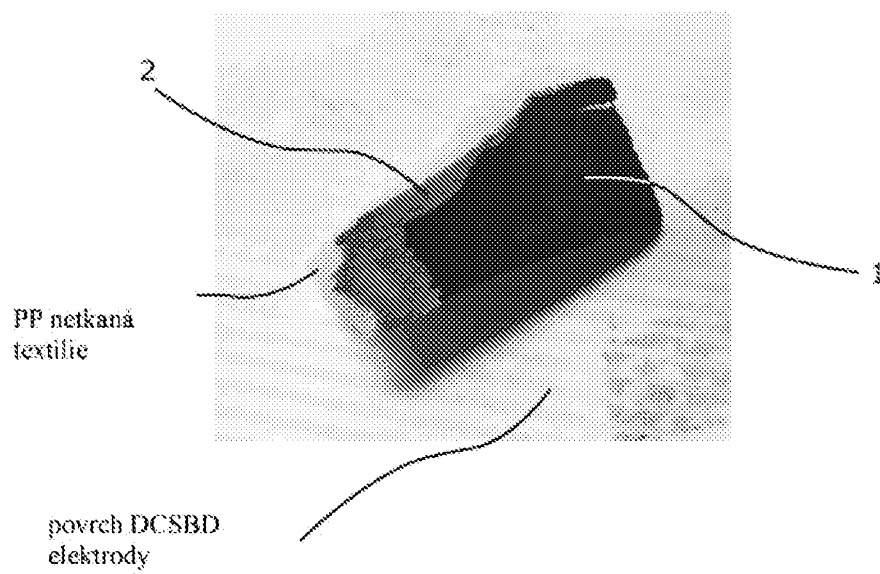
Obr. 4



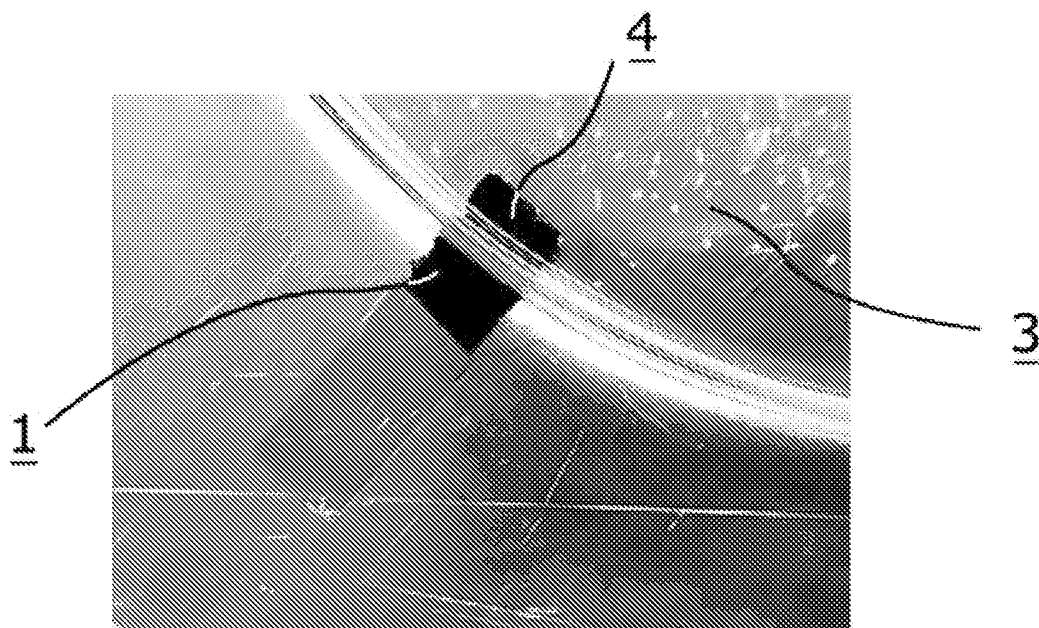
Obr. 5A



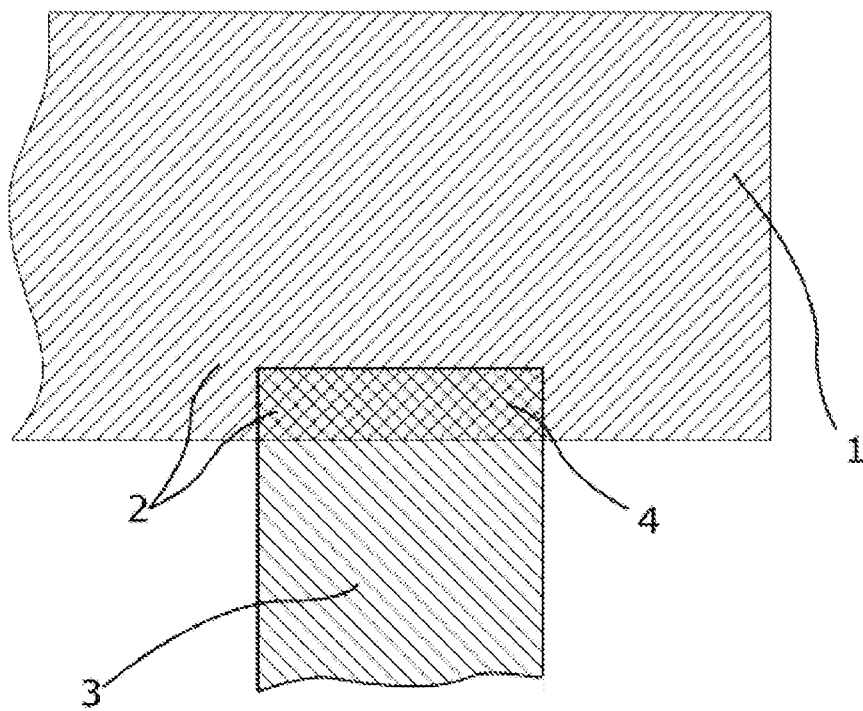
Obr. 5B



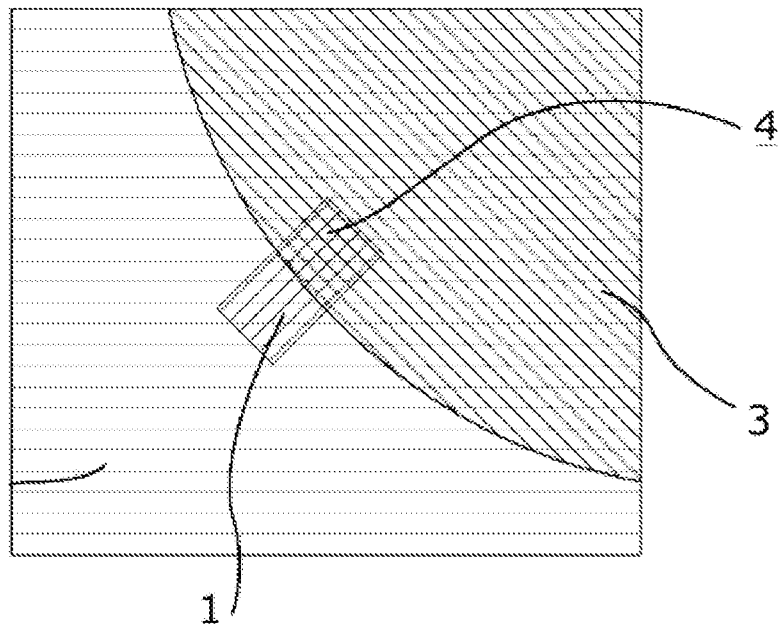
Obr. 6



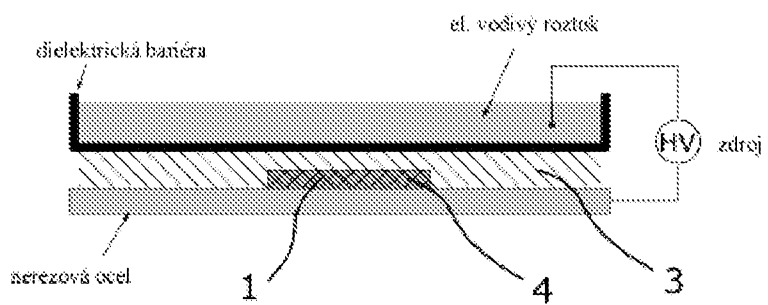
Obr. 7



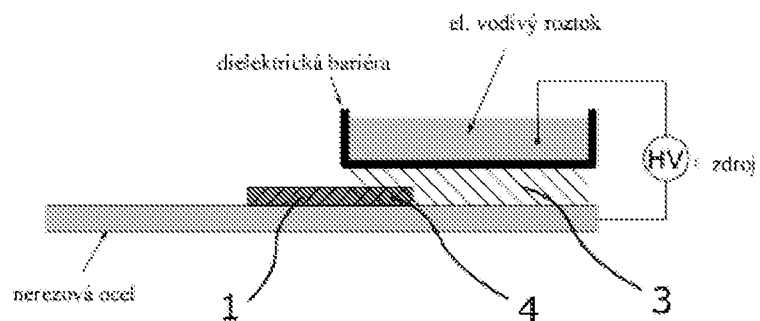
Obr. 8



Obr. 9



Obr. 10A



Obr. 10B