

## Jak se ve fyzice vyřadit s tuhou aneb co se můžeme naučit na kousku grafitu

PETR KÁCOVSKÝ

Katedra didaktiky fyziky MFF UK

Tento příspěvek poukazuje na některé zajímavé fyzikální či chemické vlastnosti grafitu, které z něj (v podobě obyčejné tuhy) dělají výjimečně vhodný materiál pro experimentování v hodinách fyziky.

### Není uhlík jako uhlík...

Uhlík známe jako prvek, který je zásadní pro existenci všech forem života na naší planetě. Současně jde ale také o látku, která je jedinečná v tom, v jak odlišných podobách ji můžeme v přírodě najít (tzv. alotropie) – zmíním zde nyní alespoň některé.

#### Grafen

Mediálně nejslavnější formou uhlíku je zřejmě v současné dekádě grafen – monoatomární vrstva uhlíkových atomů uspořádaných do šestiúhelníkové sítě, která je od svého objevu v r. 2004 považována za jeden z nejtenčích a současně nejpevnějších materiálů současnosti. Udivující hodnoty elektrické a tepelné vodivosti (v případě tepelné vodivosti dle různých měření  $1800 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  až  $5000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  [1, 2] v závislosti na čistotě vzorku a podmínkách měření) společně s již zmíněnou extrémní mechanickou pevností dělají z této 2D nanostruktury horkého kandidáta na materiál budoucnosti. Jeho objevitelé, A. Geim a K. Novoselov, obdrželi v r. 2010 Nobelovu cenu za fyziku.

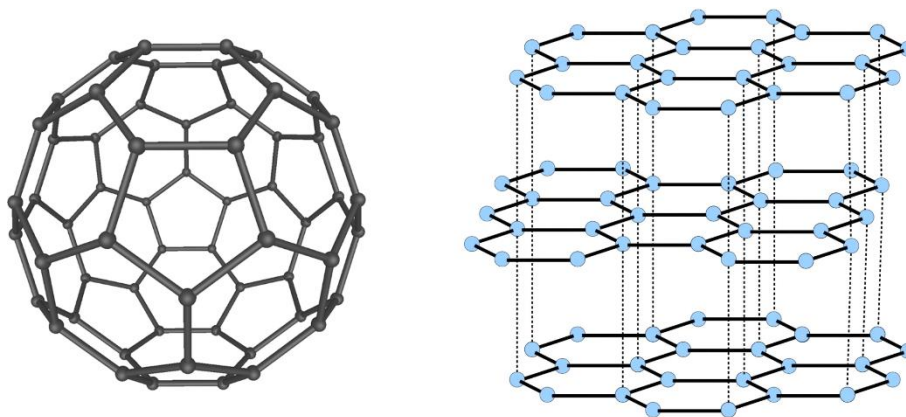
#### Fullereny

Jinou uhlíkovou strukturou, která si vysloužila značnou publicitu, jsou prostorové molekuly vytvářející nejčastěji šestiúhelníkovou síť – tzv. fullereny. Nejznámějším zástupcem této skupiny je pravděpodobně tzv. buckminsterfulleren, který byl objevený v 80. letech a je složen z 60 atomů uhlíku rozmístěných na sféře, čímž vzniká jeho charakteristický tvar nápadně připomínající fotbalový míč (obr. 1 vlevo). Pro současnou vědu jsou fullereny zajímavé svým potenciálním využitím v medicíně například při léčbě rakoviny či viru HIV [3] či – po nadopování vhodnými kovy – svými supravodivými vlastnostmi [4].

#### Grafit

S grafitem, o kterém bude dále tento příspěvek pojednávat, se typicky setkáváme už od útlého dětství, ve kterém jsme se naučili psát obyčejnou tužkou. Školní prostředí pak nabízí nové kontexty – grafitové elektrody používané při elektrolýze nebo v obloukové lampě, grafit jako moderátor ve starších typech varných jaderných reaktorů, grafit coby příklad minerálu krystalizujícího v šesterečné soustavě atd. Koneckonců, jde o nejčastější a nejstabilnější formu uhlíku [5].

Fyzikální vlastnosti grafitu jsou – stejně jako u předcházejících forem uhlíku – předurčeny jeho strukturou, kterou tvoří vzájemně rovnoběžné roviny silně kovalentně vázaných uhlíků. Grafit si tak vlastně můžeme představit jako „na sebe naskládané“ vrstvy grafenu. Protože tyto vrstvy jsou navzájem jen slabě spojeny van der Waalovými silami (viz obr. 1 vpravo), mohou se jednotlivé roviny v důsledku smykového tření oddělovat a umožňovat tak psaní na papír.



Obrázek 1 - Vlevo struktura buckminsterfullerenu [6], vpravo struktura grafitu [7]

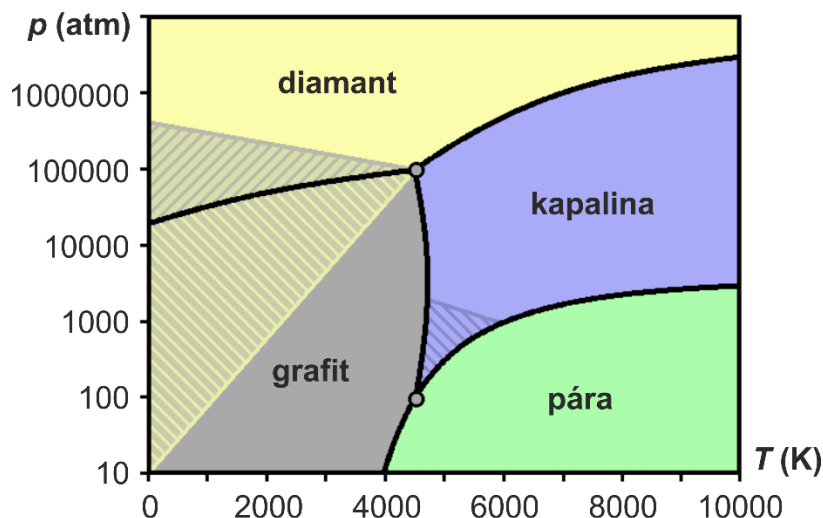
Zřejmá anizotropie grafitu vede k tomu, že některé jeho vlastnosti jsou silně směrově závislé. Například tepelná i elektrická vodivost jsou ve směru rovnoběžném s grafenovými rovinami velmi dobré (v případě tepelné vodivosti dokonce srovnatelné s mědí či stříbrem), zatímco ve směru kolmém na ně je grafit považován za tepelný i elektrický izolant [8].

## Diamant

Jeden z nejtvrdějších nerostů (na Mohsově stupnici tvrdosti definuje stupeň 10) krystalizující v krychlové soustavě není třeba dlouze představovat, ve fyzice patří v některých ohledech mezi rekordmany. Vysoký index lomu (cca 2,4) způsobuje díky normální disperzi výrazný lom bílého světla a tím i třpytivý jas tohoto drahokamu, součinitel tepelné vodivosti přes  $2000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  z něj dělá lídra mnoha fyzikálních tabulek (...i cenových žebříčků aukcí drahých kamenů).

## Z grafitu na diamant a nazpět...

Vzhledem k tomu, že zdaleka nejběžnějšími formami uhlíku jsou právě diamant a grafit, nabízí se otázka, za jakých podmínek může dojít k fázovému přechodu mezi nimi. Odpověď nejsnáze nalezneme při pohledu do fázového diagramu uhlíku (obr. 2), ale není příliš jednoznačná – křivka fázové rovnováhy mezi diamantem a grafitem je na něm sice jasně patrná, ale v jejím okolí existují rozsáhlé oblasti teplot a tlaků, kdy obě fáze koexistují – na obrázku 2 jsou znázorněny šrafovanými oblastmi. Tak lze vysvětlit, že přestože v oblasti běžných teplot a tlaků by nejstabilnější fází uhlíku měl být grafit, může při nich existovat (metastabilně) i diamant a jeho tendence měnit se na grafit je zanedbatelná. Podobně, pokud bychom chtěli zvyšováním tlaku změnit grafit na diamant, je třeba dostat se s tlakem výrazně nad hranici fázové rovnováhy, až nad šrafovanou oblast koexistence.



Obrázek 2 - Fázový diagram uhlíku – převzato z [9] a přeloženo

### Taje grafit?

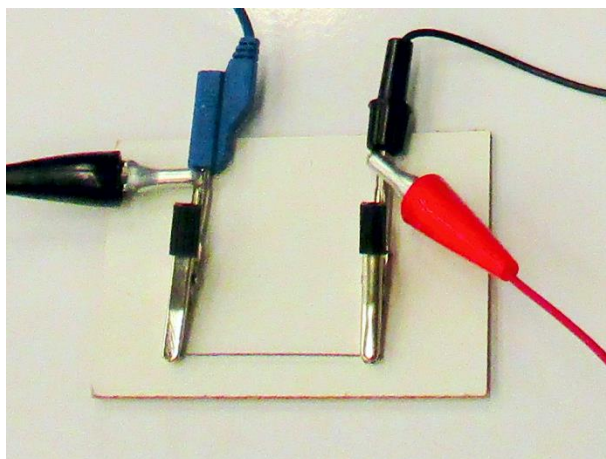
Uhlík bývá někdy uváděn jako příklad látky s vysokou teplotou tání, někdy dokonce jako prvku s nejvyšší teplotou tání. Údaj o teplotě tání uhlíku zmiňují jak mnohé matematicko-fyzikální tabulky, tak některé učebnice (např. [10]). Pohled na fázový diagram na obr. 2 ovšem naznačuje, že tento údaj by měl být vždy doplněn informací o tlaku, pro který je teplota tání udávána. Za běžných tlaků uhlík/grafit totiž netaje, ale sublimuje přímo do plynného skupenství. O tání lze hovořit pouze pro tlaky vyšší než je cca 110 atmosfér, kdy se dostáváme nad trojný bod grafit-pára-kapalina; teplota tohoto trojného bodu je podle [11] 4800-4900 K.

### Demonstrace diamagnetismu

Pyrolytický grafit je látkou, která patří společně bismutem k nejsilnějším běžně dostupným diamagnetikům – je ovšem vhodné poznamenat, že i tak je jeho relativní permeabilita dle [12] rovna 0,9996, tj. schopnost odpuzovat magnety není nijak výrazná. Stačí ovšem k tomu, aby bylo možné demonstrovat levitaci nad silnými neodymovými magnety – z tohoto důvodu jsou destičky z pyrolytického grafitu hlavní postavou mnoha videí na YouTube, která se diamagnetickou levitací zabývají. Stejný efekt, byť v méně působivé variantě, lze dokonce ukázat i s obyčejnou tuhou za předpokladu, že není dopována železem – takový experiment je popsán v elektronické Sběrce pokusů [13] zásluhou RNDr. Věry Koudelkové, Ph.D.

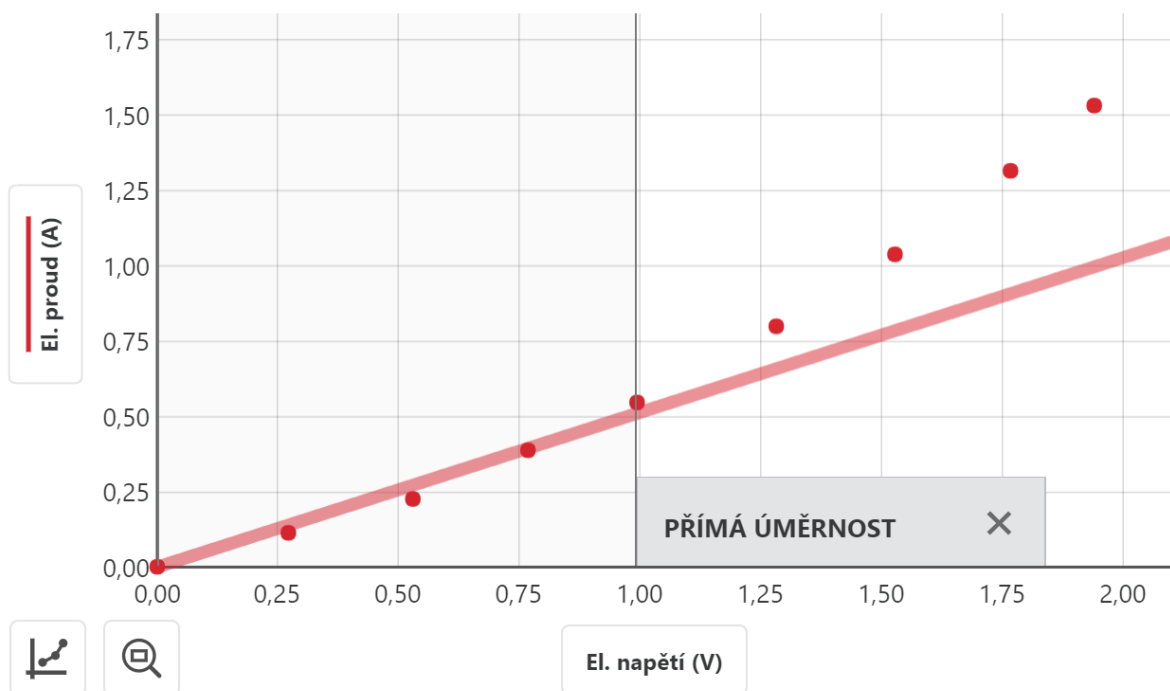
### Jak se mění rezistivita grafitu s teplotou

Grafit je řazen mezi látky s polovodivým chováním – s rostoucí teplotou tedy jeho elektrický odpor klesá. Tuto vlastnost lze prokázat například naměřením ampérvoltové charakteristiky obyčejné tuhy do mikrotužky; předtím je ale vhodné tuhu vyžít v plameni, aby byla zbavena vosku a oleje, který obsahuje její povrchová úprava. Uchycení tuhy pomocí dvou zafixovaných krokosvorek ukazuje obr. 3.



Obrázek 3 - Uchycení tuhy v experimentu

Získanou ampérvoltovou charakteristiku ukazuje obr. 4. V tomto konkrétním pokusu byl použit regulovatelný zdroj napětí a tuha tvrdosti HB o tloušťce 0,7 mm a délce 60 mm, pro měření napětí a proudu pak byla využita voltmetr Vernier DVP-BTA a ampérmetr Vernier HCS-BTA (určený pro vyšší proudy). Ze závislosti je patrné, že pro vyšší napětí (a tedy i proudy a teplotu grafitu) se ampérvoltová charakteristika odklání do oblasti vyšších proudů, než které předpovídá Ohmův zákon – při vyšší teplotě je tedy elektrický odpor tuhy menší než při teplotě pokojové.

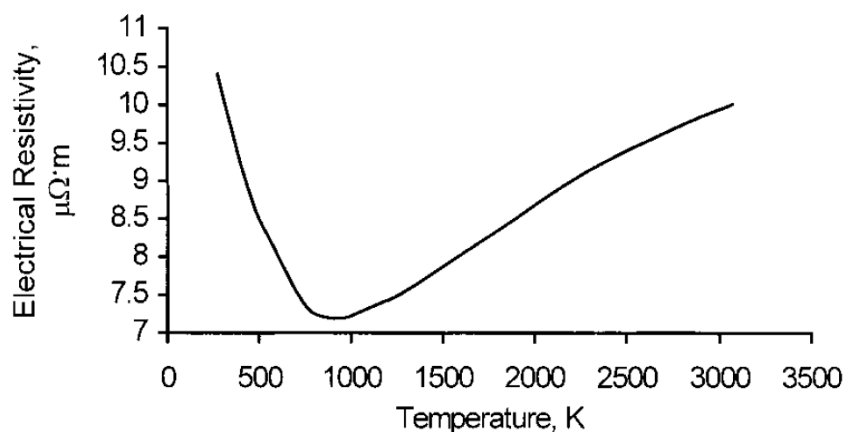


Obrázek 4 - Ampérvoltová charakteristika tuhy do mikrotužky

Z lineární části takto naměřené závislosti lze odhadnout rezistivitu tuhy při pokojové teplotě. Směrnice přímky proložené lineárním úsekem uvedeného grafu je přibližně 0,51 A/V, z čehož lze odhadnout odpor tuhy (včetně vlivu přívodních vodičů a přechodových odporů) jako přibližně 2 Ω. Pokud budeme předpokládat homogenitu tuhy, dopočítáme

se z jejich rozměrů (délka zapojená do obvodu  $l \approx 50$  mm, poloměr tuhy  $r = 0,35$  mm) k rezistivitě přibližně  $1,5 \cdot 10^{-5} \Omega\text{m} = 15 \mu\Omega\text{m}$ . Pro srovnání, tabulky [14] udávají ve směru grafenových rovin rezistivitu cca  $10 \mu\Omega\text{m}$ . V souvislosti s tímto rozdílem lze samozřejmě diskutovat čistotu grafitu v běžné tuze, vliv odporu přívodních vodičů, přechodové odpory apod.

Profesionální měření ovšem ukazují, že pokles rezistivity se okolo teploty 770 K zastavuje a pro vyšší teploty dochází opět k jejímu růstu, jak naznačuje graf na obr. 5. V okolí 3000 °C je rezistivita grafitu znovu podobná jako při pokojové teplotě.



Obrázek 5 - Teplotní závislost rezistivity grafitu (převzato z [15])

## Literatura

- [1] Lee J. U. a kol.: *Thermal conductivity of suspended pristine graphene measured by Raman spectroscopy*. *Physics Review B*, 83(8), 081419, 2011.
- [2] Balandin A. A. a kol.: *Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene*. *Nanoletters*, 8(3), 902-907, 2008.
- [3] Bakry R. a kol.: *Medicinal applications of fullerenes*. *International Journal of Nanomedicine*, 2(4), 639-649, 2007.
- [4] Ambrož A. *Úvod do chemie nových materiálů – studijní text pro střední školy*. Bakalářská práce na PřF UK, 2008.
- [5] Falk K.: *Co je nového ve fyzice*. Nová beseda, Praha, 2018.
- [6] <https://en.wikipedia.org/wiki/Fullerene>
- [7] <https://vacaero.com/information-resources/vac-aero-training/6964-dry-lubricants-vacuum-service.html>
- [8] Slack G. A.: *Anisotropic Thermal Conductivity of Pyrolytic Graphite*. *Physics Review*, 127(3), 694-701, 1962.
- [9] [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Carbon\\_basic\\_phase\\_diagram.png](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Carbon_basic_phase_diagram.png)
- [10] Holubová R., Richterek L. a Kubínek R.: *Fyzika III – 1. díl*. Olomouc, Prodos, 2012.
- [11] Savvatimskiy A.: *Carbon Triple Point (Graphite/Liquid/Vapor)*. In: *Carbon at High Temperatures*, Springer Series in Materials Science, 134, Springer, Cham, 2015.
- [12] <https://en.wikipedia.org/wiki/Diamagnetism>

[13] <http://fyzikalnipokusy.cz/1877/levitujici-tuha---demonstrace-diamagnetismu>

[14] Mikulčák J. a kol.: *Matematické, fyzikální a chemické tabulky a vzorce pro střední školy*. Praha, Prometheus, 2003.

[15] Jiang S., Horn T. J. a Dhir V.K. *Numerical Analysis of a Radiant Heat Flux Calibration System*. International Jou