

Změna elektrické vodivosti stlačením uhlíkového papíru ze zapletených nanotrubic

Bc. Milan Rozsypálek

Diplomová práce
2010



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství polymerů
akademický rok: 2009/2010

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Milan ROZSYPÁLEK**
Studijní program: **N 2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Technologie a management**

Téma práce: **Změna elektrické vodivosti stlačením uhlíkového papíru ze zapletených uhlíkových nanotrubic.**

Zásady pro vypracování:

1. Vypracujte literární studii na dané téma s využitím dostupné odborné literatury.
2. Připravte disperzi MWCNT za použití vhodných povrchově aktivních látek a sonikace a proveďte filtraci s cílem získání 2D objektu tvořeného z volně zapletených více-vrstevnatých uhlíkových nanotrubiček (MWCNT). Pozn.: Ve spolupráci s odborným pracovištěm bude připravena PUR filtrační membrána.
3. Dvoubodovou metodou změřte elektrickou vodivost takto připravených vrstev a citlivost změny vodivosti při jejím stlačování.

Rozsah práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

- 1.Ham H.T., Choi Y.S., Chung I.J., An explanation of dispersion states of single-walled carbon nanotubes in solvents and aqueous surfactant solutions using solubility parameters, *J Colloid Interf Sci*, 286 (1) (2005) 216–223.
- 2.Whitby R.L.D., Fukuda T., Maekawa T., James S.L., Mikhailovsky S.V., Geometric control and tuneable pore size distribution of buckypaper and buckydiscs, *CARBON* 46(6) 949–956 (2008).
- 3.C.S. Yeh, A study of nanostructure and properties of mixed nanotube buckypaper materials: Fabrication, Process modeling characterization, and property modeling, Ph.D. Thesis, The Florida State University (2007).

Vedoucí diplomové práce: **doc. Ing. Petr Šlobodián, Ph.D.**
Centrum polymerních materiálů

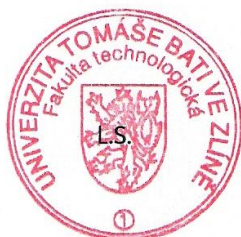
Datum zadání diplomové práce: **15. února 2010**

Termín odevzdání diplomové práce: **14. května 2010**

Ve Zlíně dne 15. února 2010



doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.
děkan



doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
ředitel ústavu

Příjmení a jméno: ROZSYPALEK Milan

Obor: Technologie
a management

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby ¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 ²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně 21.5.2010

Bc. Milan Rozypalek

¹⁾ zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevýdělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

²⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:

(3) Do práva autorského také nezahnuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacího zařízení (školní dílo).

³⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpírá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlédne k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

Úvodem bych chtěl poděkovat svému vedoucímu diplomové práce doc. Ing. Petru Slobodianovi Ph.D. za jeho podporu, komentáře a vedení, bez kterých by tato práce nemohla vzniknout. Dále bych rád poděkoval výzkumnému pracovišti SPUR a. s. Zlín, zvláště pak Ing. Dušanu Kimmerovi CSc. a Ing. Davidu Petrášovi za výrobu PU nanovlákněné filtrační membrány.

ABSTRAKT

Tato diplomová práce popisuje výrobu uhlíkového papíru filtrací připravené disperze vícevrstvých uhlíkových nanotrubiček (MWCNT) za použití vhodných povrchově aktivních látek (SDS, amylalkohol) a ultrazvukových vibrací. Filtrace disperze byla provedena přes PU filtrační membránu připravenou technologií elektrostatického zvlákňování ve spolupráci s odborným pracovištěm SPUR a.s., Zlín. Filtrací byl získán uhlíkový papír tvořený volně zapletenými vícevrstvámi uhlíkovými nanotrubicemi (MWCNT). Struktura uhlíkového papíru byla posouzena pomocí charakterizační metody SEM analýzy.

Na tomto připraveném uhlíkovém papíru o tloušťce 0,418 mm, porózitou $\phi = 0,67$, byl sledován vliv napětí na elektrickou vodivost. Elektrická vodivost dosahuje hodnot od 11,3 S/cm nestlačeného uhlíkového papíru do 25 S/cm, při maximálním napětí 8,6 MPa a 55 % deformaci.

Klíčová slova: uhlíkové nanotrubičky, disperze, uhlíkový papír, SEM analýza, elektrická vodivost, elektrostatické zvlákňování

ABSTRACT

This thesis describes production of the carbon paper “Buckypaper” made of freely entangled multi wall carbon nanotubes (MWCNT) and prepared by vacuum filtration of MWCNT aqueous dispersion through polyurethane (PU) filtering membrane. The MWCNT suspension is prepared with help of suitable surfactant system and ultrasound. PU filtration membrane was prepared by technology of electrospinning from its dimethylformamide solution (under cooperation with SPUR a.s., Zlín). The structure of the multi-wall carbon nanotubes network was characterized by the method of SEM analysis.

The dependence of electrical conductivity on applied pressure was investigated. The thickness of the specimen was 0.418 mm with calculated porosity, $\phi = 0.67$. Electrical conductivity reaches the values 11.3 S/cm for original carbon paper and 25 S/cm for paper pressurized by 8.6 MPa originate strain about 55 %.

Keywords: carbon nanotube, dispersion, buckypaper, SEM analysis, electric conductivity, electrospinning

OBSAH

ÚVOD	11
I TEORETICKÁ ČÁST	12
1 UHLÍKOVÉ NANOTRUBICE	13
1.1 STRUČNÁ HISTORIE OBORU.....	13
1.2 ROZDĚLENÍ CNT.....	13
1.2.1 Struktura uhlíkových nanotrubic.....	14
1.2.2 Typy CNT	15
1.3 TECHNOLOGIE VÝROBY CNT	17
1.3.1 Mechanismus růstu uhlíkových nanotrubic	17
1.3.2 Výboj v elektrickém oblouku (Arc discharge).....	19
1.3.3 Laserová ablace	21
1.3.4 Chemická depozice z par (CVD)	22
1.3.5 Shrnutí a porovnání jednotlivých metod výroby CNT.....	24
1.4 VLASTNOSTI CNT	25
1.4.1 Chemické vlastnosti	25
1.4.1.1 Funkcionalizace.....	26
1.4.2 Mechanické vlastnosti	26
1.4.3 Fyzikálně-Chemické vlastnosti	27
1.4.3.1 Absorpční vlastnosti.....	27
1.4.4 Fyzikální vlastnosti	27
1.4.4.1 Elektrické vlastnosti	27
1.4.4.2 Tepelné vlastnosti.....	28
1.4.5 Stručné shrnutí vlastností CNT	28
2 CHARAKTERIZAČNÍ METODY	30
2.1 SKENOVACÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE (SEM).....	30
2.2 TRANSMISNÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE (TEM)	30
2.3 FOTOELEKTRONOVÁ SPEKTROSKOPIE.....	30
2.4 INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIE	31
2.5 RAMANOVA SPEKTROSKOPIE.....	32
2.6 TERMOGRAVIMETRICKÁ ANALÝZA (TGA).....	32
3 POUŽITÍ POVRCHOVĚ AKTIVNÍCH LÁTEK PRO DISPERGACI	34
4 DISPERGACE MWCNT	35
5 ELEKTRICKÁ VODIVOST	36
5.1 ELEKTRICKÝ PROUD V PEVNÝCH LÁTKÁCH.....	36
5.1.1 Elektrický proud ve vodičích	36
5.1.2 Ohmův zákon	36
5.1.3 Závislost na tvaru a materiálu vodiče.....	37
6 ELEKTROSTATICKE ZVLÁKŇOVÁNÍ	38
II PRAKTICKÁ ČÁST	39
7 VYTYČENÍ CÍLŮ PRÁCE	40
8 POUŽITÉ MATERIÁLY	41

8.1	UHLÍKOVÉ NANOTRUBICE	41
8.2	POVRCHOVĚ AKTIVNÍ LÁTKY.....	41
8.3	REAKČNÍ PROSTŘEDÍ	42
8.4	ÚPRAVA PH PROSTŘEDÍ	43
9	POUŽITÉ PŘÍSTROJE A POMŮCKY.....	44
9.1	PRO PŘÍPRAVU DISPERZE MWCNT	44
9.2	PRO PŘÍPRAVU PU MEMBRÁNY A ANALÝZU STRUKTURY NANOVLÁKNA	44
9.3	PRO FILTRACI DISPERZE MWCNT A ANALÝZU STRUKTURY UHLÍKOVÉHO PAPIRU.....	44
9.4	PRO MĚŘENÍ DEFORMACE A ELEKTRICKÉ VODIVOSTI UHLÍKOVÉHO PAPIRU	44
10	PŘÍPRAVA DISPERZE (MWCNT)	45
10.1	SLOŽENÍ DISPERZE.....	45
10.2	POSTUP PŘÍPRAVY DISPERZE.....	45
11	PŘÍPRAVA POLYURETANOVÉ FILTRAČNÍ MEMBRÁNY TECHNOLOGIÍ ELEKTROSTATICKEHO ZVLÁKŇOVÁNÍ	46
11.1	PŘÍPRAVA PU ROZTOKU	46
11.2	PODMÍNKY ZVLÁKŇOVÁNÍ	46
11.3	PRŮBĚH PROCESU ELEKTROSTATICKEHO ZVLÁKŇOVÁNÍ	47
11.4	SEM ANALÝZA PU NANOVLÁKENNÉ VRSTVY	48
12	FILTRACE DISPRZE (MWCNT)	49
12.1	PŘÍPRAVA FILTRANČÍ APARATURY	49
12.2	POSTUP PROCESU FILTRACE DISPERZE (MWCNT)	50
12.3	ANALÝZA STRUKTURY UHLÍKOVÉHO PAPIRU	51
13	MĚŘENÍ ELEKTRICKÉ VODIVOSTI UHLÍKOVÉHO PAPIRU PŘI KOMPRESI A ODTÍŽENÍ	52
13.1	PŘÍPRAVA VZORKŮ	52
13.2	POSTUP MĚŘENÍ DEFORMACE A ELEKTRICKÉ VODIVOSTI.....	52
13.3	MĚŘICÍ APARATURA	53
14	VÝPOČTY	54
14.1	VÝPOČET SÍLY PŮSOBÍCÍ NA TYČ VYVOLÁVAJÍCÍ KOMPRESI	54
14.2	VÝPOČET POMĚRNÉHO STLAČENÍ	55
14.3	VÝPOČET TLAKU	55
15	EXPERIMENTÁLNÍ VÝSLEDKY.....	56
15.1	Z PŘÍPRAVENÉ DISPERZE MWCNT	56
15.2	Z PŘÍPRAVENÉ PU MEMBRÁNY	57
15.3	Z FILTRACE DISPRZE MWCNT.....	58
15.4	Z MĚŘENÍ DEFORMACE A ELEKTRICKÉ VODIVOSTI UHLÍKOVÉHO PAPIRU.....	59
	ZÁVĚR	63
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	65
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	71
	SEZNAM OBRÁZKŮ	74
	SEZNAM TABULEK.....	76

SEZNAM GRAFŮ77

ÚVOD

Technický vývoj do značné míry spoléhá na používání materiálů, které umožňují dosažení pokroku ve strukturních a funkčních schopnostech. V tomto ohledu představuje síť ze zapletených uhlíkových nanotrubic do uhlíkového papíru „buckypaper“ velký příslib pro rozvoj vysoce výkonných polymerních kompozitních materiálů s jedinečnými vlastnostmi a přináší podstatné zlepšení v strukturní pevnosti, elektrické a tepelné vodivosti, elektromagnetickém interferenčním stínění atd.[1, 2, 3].

První síť z uhlíkových nanotrubic byla vyrobena tak, že nanotrubičky byly rozptýleny do kapalně suspenze a poté filtrovány, přes hustou filtrační síť[4]. V důsledku toho se čisté nanotrubičky zapletou k sobě a tvoří tenkou volně zapletenou strukturu, později nazývanou buckypaper. Nanotrubičky mezi sebou velmi silně interagují díky Van der Walsovým silám, které pak vytvářejí velmi kompaktní strukturu[6]. Nedávno byl naměřen elektrický odpor při kompresi volně zapletené CNT sítě[5]. Tloušťka uhlíkového papíru byla asi 2,5 mm a maximální deformace asi 80 %. Získaná data byla analyzována k získání odhadu odporu CNT a kontaktního odporu mezi nanotrubicemi. Mechanické chování zapletené destičky z uhlíkových nanotrubiček (MWCNTs) a dalších uhlíkových vláken (CNFs) byla zkoumána v [45] během komprese a cyklických testů. Přestože zmíněný článek přináší základní informace o CNT závislosti odporu / tlakovém napětí, kde se tato závislost zkoumaného uhlíkového papíru liší, podle přípravy s použitím CNTs a uhlíkových vláken s rozdílnou diametrální strukturou.

Cílem této práce je studium elektrické vodivosti stlačením uhlíkového papíru tvořeného z volně zapletených vícevrstevných uhlíkových nanotrubic (MWCNT) připravené vakuovou filtrací na tloušťku několika set mikrometrů, které mají potenciál pro použití, jako snímací elementy (např. součást výztuže kompozitu s funkcí snímání změny odporu).

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 UHLÍKOVÉ NANOTRUBICE

Kvůli zvláštním vlastnostem, které dostávají látky mající rozměry v řádech nanometrů, se začala rozvíjet nová vědní disciplína nanotechnologie. Když se dosáhne rozměrů kolem deseti nanometrů a níže, tak se už začínají projevovat kvantové efekty, například tunelování elektronů[7].

1.1 Stručná historie oboru

1985 – Objev fullerenů.

1991 – Objev nanotubic – Sumio Iijima (NEC, Japan) zkoumal „saze“, které vznikaly, při obloukovém výboji mezi uhlíkovými elektrodami. Jednalo se o jeden ze způsobů přípravy fullerenů. Pod elektronovým mikroskopem však pozoroval něco, co sám nazval nanotubicemi. V tomto případě se jednalo o vícestěnné nanotubice (Multi-Walled NanoTubes, MWNT).

1991 – Nezávisle na tom Ústav chemické fyziky v Moskvě objevil mnohem kratší nanotubice (prakticky jen protáhlejší fullereny), nazvané tzv. „barrelerenes“ (od slova „barel“).

1993 – Iijima (NEC), Bethume (IBM) – vyvinutí technologie výroby jednostěnných nanotubic (SWNT).

1996 – Rice University – vypařování uhlíkového terče laserovými (pulsy) v peci při 1200°C, Co-Ni katalyzátor, protéká argon, odnáší nanotubice do měděné separační nádoby. Výhodou jsou kontrolovatelnější podmínky (tj. lépe předpokládané výsledky), vyšší homogenita výtěžku, 80-90% uhlíku přeměněno v nanotubice, velké procento jednostěnných nanotubic. Ve stejném roce objevena možnost výroby svazků nanotubic.[8]

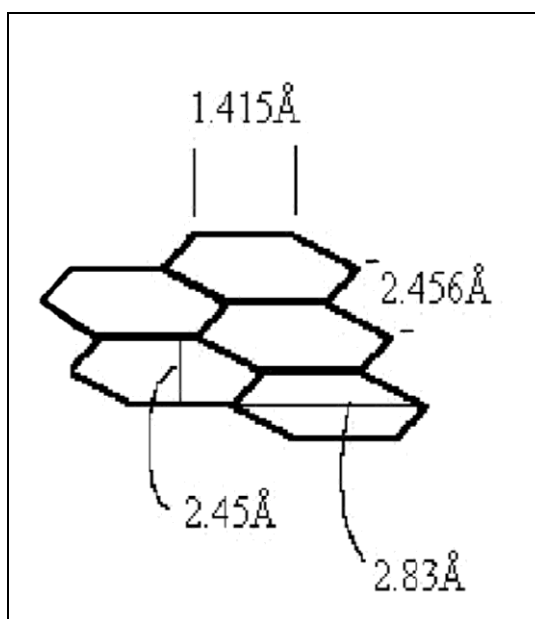
1.2 Rozdělení CNT

Uhlíkové nanotubice (CNT – Carbon Nanotube) lze rozdělit na dvě hlavní skupiny, a to na jednostěnné uhlíkové nanotubice (SWCNT – Single Wall Carbon Nanotube) a mnohostěnné uhlíkové nanotubice (MWCNT – Multi Wall Carbon Nanotube).

Existuje i speciální typ uhlíkové nanotrubičky skládající se ze dvou stěn, nazývané dvojstěnné uhlíkové nanotrubičky (DWCNT - Double Wall Carbon Nanotubes) [9]. Speciální je kvůli jejímu vzniku, kde uvnitř jedностěnné nanotrubičky narůstá druhá z vloženého fullerenu.

1.2.1 Struktura uhlíkových nanotrubiček

SWCNT tvoří uhlíkové struktury sestavené do hexagonální mřížky a sbalené do trubky. Jednotlivé vzdálenosti mezi atomy jsou znázorněny na *Obr. 1.1*. Jednovrstvé nanotrubičky si lze představit jako roury vznikající zahnutím grafitové plochy do prostorového tvaru, který může a nemusí být na koncích uzavřený. Z geometrických zákonů vyplývá, že pouze ze šestiúhelníků nelze vytvořit zcela uzavřený prostorový útvar. Pro uzavření nanotrubičky na obou koncích je tedy nezbytná přítomnost 12 pětiúhelníků (stejně jako je tomu u fullerenu C_{60} !), což má za následek příslušné zakřivení plochy[6].



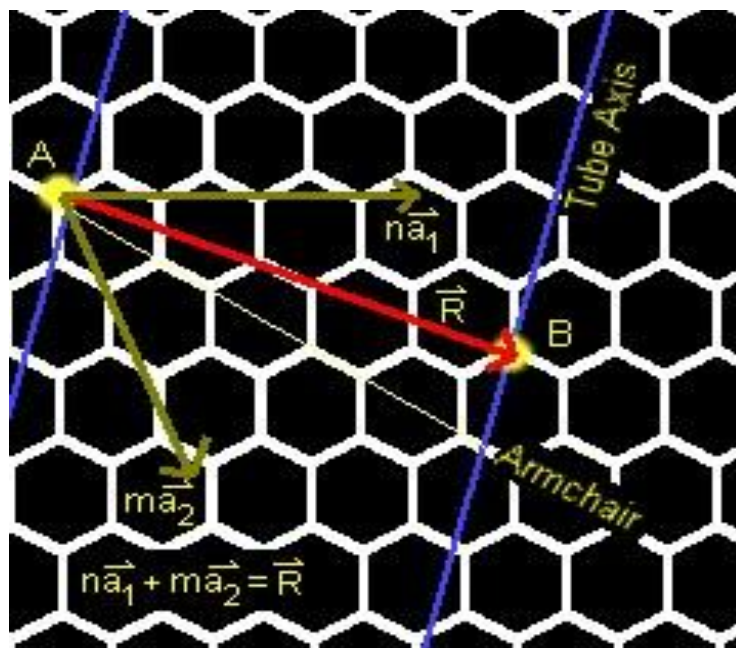
Obr. 1.1 – Vzdálenosti mezi uhlíkovými atomy uvnitř grafitové mřížky[11].

SWCNT mají střední průměr obvykle 1,2 – 1,4 nm, délka může dosahovat až několika μm . Pokud se týká vícevrstvných nanotrubiček (MWCNT), ty jsou tvořeny silnějšími stěnami tvořené z několika sousedních grafitových cylindrických struktur (5 – 20 vrstev), které mají mezi sebou rozestup kolem 0,34 nm. Jejich průměr dosahuje 1,2 – 20 nm. Jednotlivé vrstvy se mohou lišit svojí topologií (*viz. 1.2.2 typy SWCNT*), takže reálná vícevrst-

vá nanotrubiice má strukturu, která je „směsí“ všech tří ideálních struktur. Délka uhlíkových nanotubic není dnes omezená, závisí na podmínkách syntézy a pohybuje se od desítek mikrometrů, až po stovky mikrometrů nebo i více[1].

1.2.2 Typy CNT

Výsledná struktura jedностěnných uhlíkových nanotubic závisí na směru sbalení dvojrozměrné grafénové vrstvy. Představíme-li si hypotetický vznik SWCNT jednoduchým zkroucením planární struktury grafitu (Obr. 1.2), můžeme získat tři různé struktury základních topologií[6]. Dělí se na tři typy podle tzv. “chirálního” vektoru (n,m) , kde n a m jsou čísla ve vektorové rovnici $\vec{R} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$. Chirální vektor se určuje z následujícího diagramu:



Obr. 1.2 – Diagram chirálního vektoru uhlíkové trubice[10].

Rozvineme-li zkoumanou SWCNT do rovinné plochy, kde dvě krajní čáry (tube axis – Obr. 1.2) značí přímky rovnoběžné s osou nanotrubiice. Spojíme-li tyto přímky tak, aby se obě překrývaly, pak dostaneme původní válcovou nanotrubiici. Bod A zvolíme na levé čáře tak, že bude ležet ve vrcholu jednoho z šestiúhelníků. Poté vyneseme tzv. “armchair line”, čáru která pólí každý šestiúhelník, kterým prochází, na dvě stejné části. Bod B

je pak první nejbližší vrchol šestiúhelníku na druhé čáře. Spojnice R bodu A a B je hledaný chirální vektor. Pokud chirální vektor leží v “armchair line”, pak jde o typ “armchair”. Je-li tento úhel 30° , jde o tzv. “cik-cak” SWCNT. Pokud je úhel jiný, jedná se o “chirální” SWCNT[10, 27].

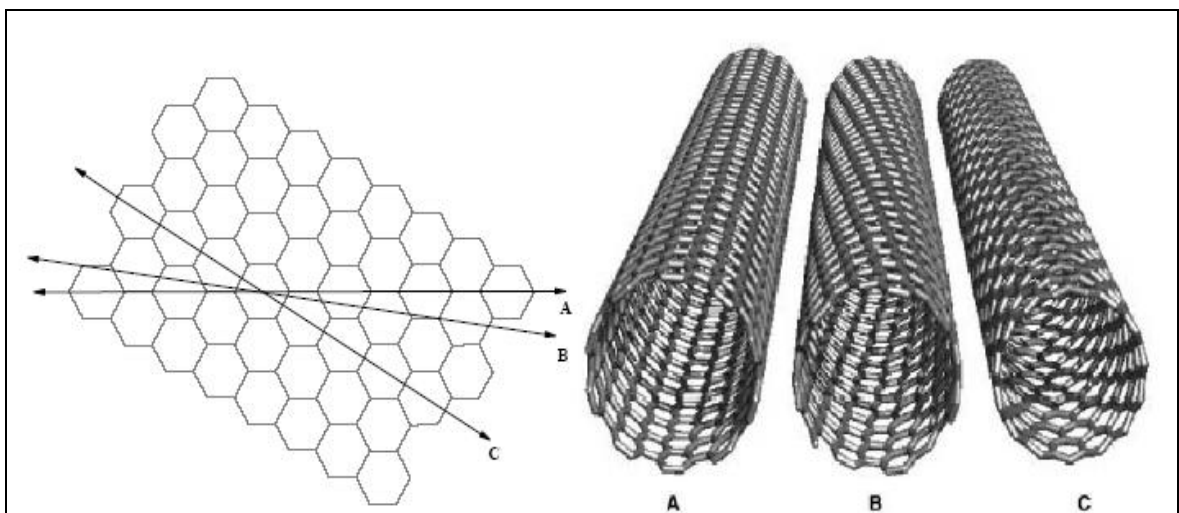
Vektor \vec{a}_1 leží na tzv. “cik-cak” čáře. Vektor \vec{a}_2 má jinou velikost než \vec{a}_1 , ale jeho směr je osově souměrný se směrem \vec{a}_1 (osou souměrnosti je “armchair line”).

Průměr nanotrubičky lze vypočítat ze složek chirálního vektoru takto:

$$d = 0.0783(n^2 + m^2 + mn)^{0.5} \text{ [nm]}, \text{ kde} \quad (1)$$

Hodnoty n a m určují chiralitu, či stočení SWCNT. Chiralita pak ovlivňuje vodivost, hustotu, mřížkovou strukturu a další vlastnosti nanotrubičky. Je-li rozdíl ($n - m$) nulový, nebo dělitelný třemi, je SWCNT považována za kovově vodivou, jinak se chová jako polovodič[10].

Na dalším (Obr. 1.3) jsou znázorněny SWCNT ve třech základních topologiích, kde A a C jsou achirální a cik-cak systémy, zatímco struktura B vykazuje helicitu a je tedy chirální (spirálová). Bylo zjištěno, že vlastnosti takovýchto systémů (např. vodivost) skutečně dramaticky závisí na jejich topologii[6].



Obr. 1.3 – Hypotetický vznik ideálních uhlíkových SWCNT ohýbáním planární vrstvy grafitu A, C = achirální SWCNT, B = chirální SWCNT [6].

Obě achirální struktury A a C mají vysoký stupeň symetrie a vztahují se k uspořádání šestiúhelníků kolem obvodu. Třetí typ struktury B je nejobvyklejší. Výraz „chirální“ znamená, že struktura může existovat ve dvou zrcadlově odlišných typech. Způsob sbalení trubice má velký vliv na jejich vlastnosti. [1, 27].

1.3 Technologie výroby CNT

V současné době se pro výrobu uhlíkových nanotrubic (SWCNT, MWCNT) používá tři hlavních technologií:

- výboj elektrického oblouku (Arc Discharge)
- laserová ablace (Laser Ablation)
- chemická depozice par (CVD-Chemical Vapour Deposition) [1]

Všechny metody syntézy uhlíkových nanotrubic vyžadují vysoké teploty[14].

1.3.1 Mechanismus růstu uhlíkových nanotrubic

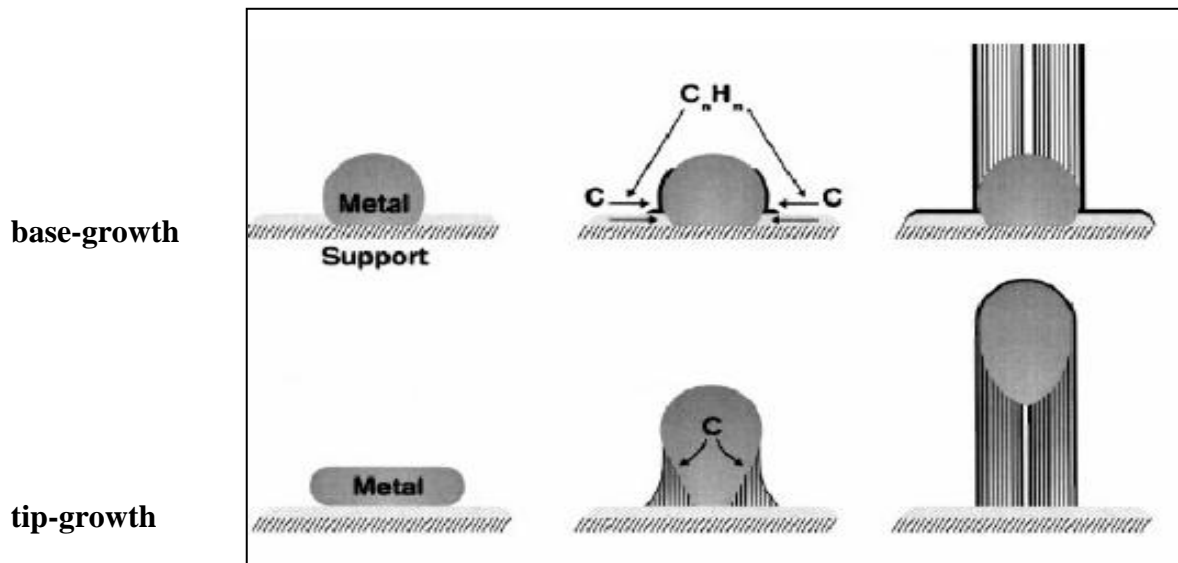
Pro výrobu CNTs je často nutné používat katalyzátory zejména na bázi kovů (kovy, oxidy kovů) – pevné látky, kapaliny (taveniny).

Kovy jsou schopny reagovat za určitých podmínek (teplota, tlak) s uhlíkem na svém povrchu. Fungují jako dehydrogenační činidla. Typ katalyzátoru – jeho morfologie ovlivňuje strukturu vznikajícího objektu[12].

Mechanismus růstu lze rozdělit na tři fáze znázorněné na (*Obr. 1.4*). Nejprve se na povrch metalického katalyzátoru naváže prekurzor C_2 . Poté začne z tohoto metastabilního karbidu vyrůstat tyčovitý produkt, jehož stěna nakonec projde pomalou „grafitizací“, kterou se vytvoří struktura nanotrubice[12].

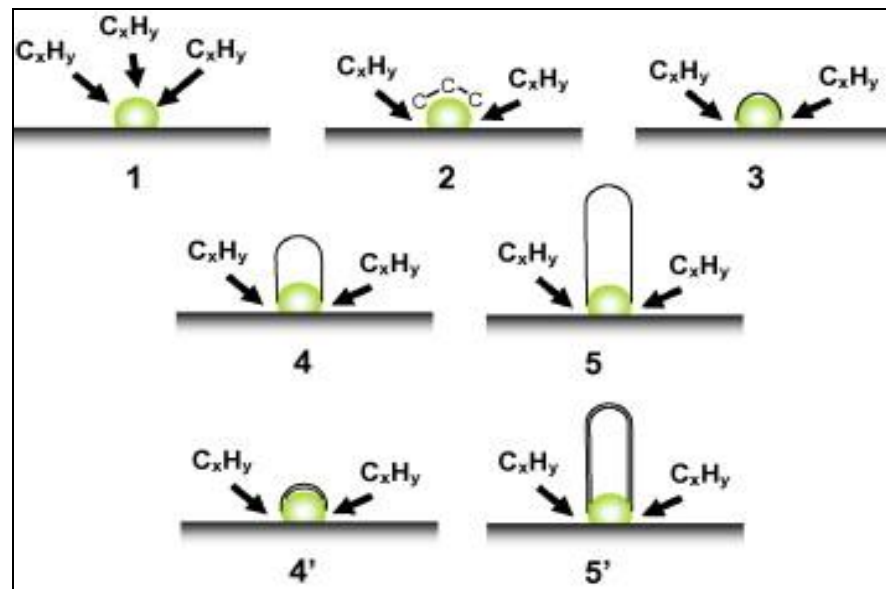
Rozeznáváme dva mechanismy:

- ze špičky „tip-growth“
- ze základu „base-growth“

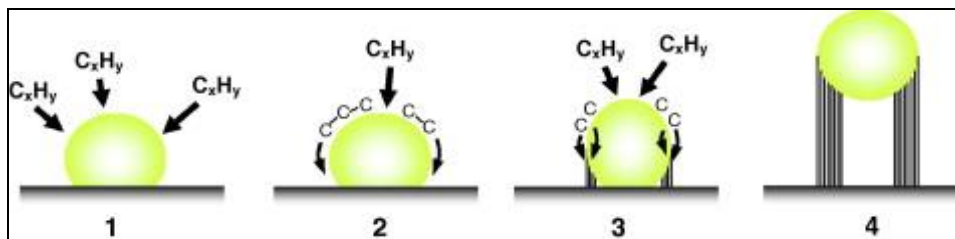


Obr. 1.4 – Schéma růstu uhlíkových nanotrubic mechanismem base-growth a tip-growth[13].

Podle velikosti částic metalického katalyzátoru, pak mohou vznikat jednostěnné nebo víceštěnné uhlíkové nanotrubic (Obr. 1.5 a 1.6).



Obr. 1.5 – Schéma růstu SWCNT z malé částice (charakteristické $<5\text{ nm}$)[12].



Obr. 1.6 – Schéma růstu MWCNT z velké částice (charakteristické $\gg 5$ nm)[12].

1.3.2 Výboj v elektrickém oblouku (Arc Discharge)

Tuto metodu lze použít pro výrobu fullerenu i pro výrobu uhlíkových nanotrubic. Jde o první metodu používanou pro výrobu jak SWCNT, tak i MWCNT. Technologie spočívá ve vytvoření elektrického oblouku mezi dvěma grafitovými elektrodami v inertní atmosféře, z nichž jedna elektroda je naplněna katalytickým kovovým práškem. Množství přidaného kovového katalyzátoru (nikl, kobalt, železo) ovlivňuje průměr vyrobených CNT [1,15, 16, 27].

CNT touto technologií vznikají tak, že při elektrickém výboji mezi elektrodami se vytvoří páry uhlíku (uhlíková plazma), ze kterých se za přítomnosti katalyzátoru formují výsledné uhlíkové nanotrubice. V průběhu reakce se záporně nabitá katoda spotřebovává, a na kladné anodě vznikají CNT. Výtěžek procesu závisí na rovnoměrnosti plazmového oblouku a teplotě produktů na uhlíkové elektrodě. Výzkumy prokazují, že statistické rozložení průměrů výsledných nanotrubic je závislé na směsi helia a argonu. Tyto směsi mají různé difúzní koeficienty a tepelné vodivosti, což ovlivňuje rychlost mísení a ochlazování molekul katalyzátoru a uhlíku. To znamená, že uhlík se tvoří na kovových částkách CNT různých velikostí v závislosti na míře ochlazování v plazmě. Teplota a hustota uhlíku a katalyzátoru tedy ovlivňují distribuci průměrů nanotrubic. V závislosti na nastavených podmínkách lze selektivně vyrábět buď SWCNT, nebo MWCNT[1, 6, 20, 27].

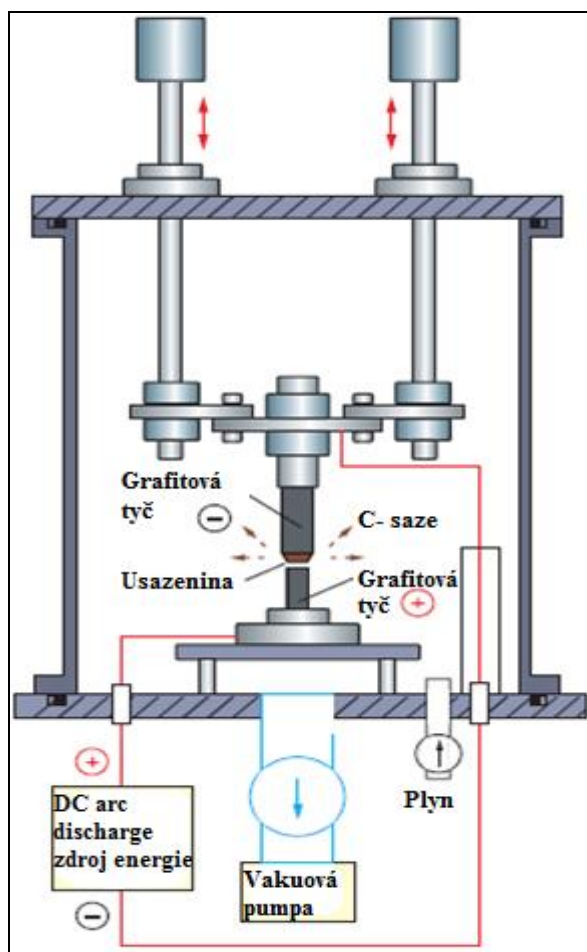
Schéma aparatury pro přípravu CNT metodou výboje v elektrickém oblouku je znázorněna na (Obr. 1.7). Katoda má záporný a anoda kladný elektrický náboj. Anoda je pevná s průměrem 6 – 7 cm. Katoda je posuvná a její průměr se pohybuje mezi 9 – 20 cm. Vzdálenost mezi elektrodami je několik milimetrů. K výrobě CNT je zapotřebí stejnosměrného elektrického proudu přibližně 50 – 100 A a napětí mezi elektrodami 25 – 35 V. Teplota v elektrickém oblouku se pohybuje od 3000 – 4000°C. Jako inertního plynu se

nejčastěji používá helium (He), nebo argon (Ar) o nízkém tlaku, který se pohybuje mezi 5 – 70 kPa, pro He se nejčastěji používá tlaku 66,7 kPa [15, 27].

Vlastnosti CNT – Vznikají CNT s konci uzavřenými polovinou fullerénové molekuly. Jejich délka se pohybuje kolem 10 μm o průměru mezi 5 – 30 nm. Vznikají pevné, vzduchotěsné a stabilní svazky s pevnou krystalografickou strukturou.

Výhody – Vyrobené množství CNT se pohybuje řádově v gramech. Přítomností katalyzátoru lze kontrolovat průměr CNT. Metoda výboje elektrického oblouku má mnoho modifikací, díky které je možné velmi efektivně a jednoduše vyrábět velice kvalitní CNT.

Nevýhody – Vyrobené CNT mají mnoho defektů a jsou poměrně krátké. Druhou nevýhodou je vznik velkého množství vedlejších produktů, které je potřeba separovat od sazí a kovových katalyzátorů obsažených v hrubém produktu. To je možné alespoň částečně, odstranit žíháním ve vzduchu. [15, 16, 17, 18, 21, 27]



Obr. 1.7 – Schéma aparatury pro přípravu CNT metodou Arc Discharge [19].

1.3.3 Laserová ablace

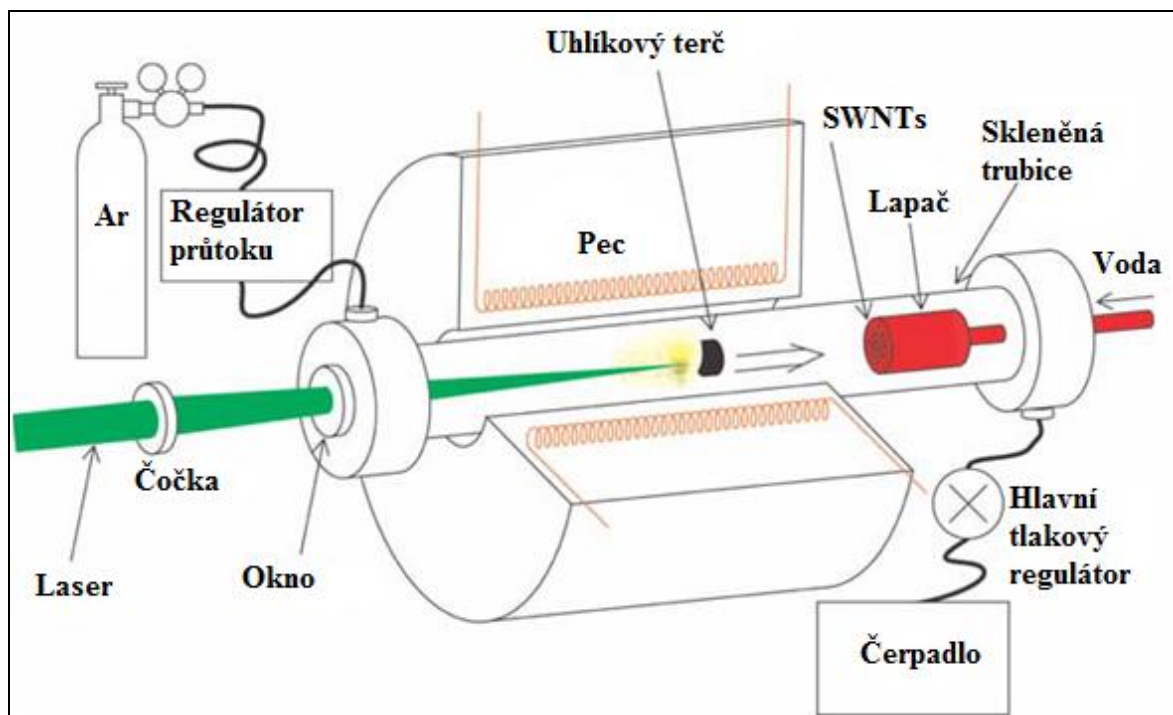
Tato metoda je založena na kondenzaci uhlíkových atomů, které se odpařují z grafitových elektrod, k němuž se používá přerušovaný nebo kontinuální laserový paprsek v trubkové peci při teplotě 1200°C (*Obr. 1.8*). Hlavní rozdíl mezi pulzním a kontinuálním paprskem je v tom, že pulzní vyzařuje mnohem větší světelnou hustotu (100 kW/cm² proti 12 kW/cm² pro kontinuální způsob). Pec je naplněna heliem či argonem kvůli udržování tlaku na 500 Torrech. Z povrchu se odpařují velmi horké výpary, které v rychlém sledu expandují a při chladnutí kondenzují a tvoří větší uhlíková uskupení, společně i s fullereny. Pomaleji kondenzují katalyzátory, které se váží na uhlíkové struktury a brání jejich uzavírání do klecí. Katalyzátory mohou dokonce takto uzavřené klecovité struktury otevírat, když se na ně naváží. Z těchto základních struktur pak vyrůstají SWCNT dokud nejsou částičky katalyzátoru příliš velké, nebo dokud okolí nezchladne natolik, že se uhlík nedostane na povrch katalyzátoru. Také je možné, že se katalyzátor pokryje takovým množstvím uhlíku, že jej již nemůže více přijmout, což zastaví růst nanotrubičky. Takto vzniklé nanotrubičky jsou spolu svázané Van der Waalovými silami. Vznikající materiál s vysokým podílem SWCNT je zachycen na chladiči na konci pece. Proces laserové ablace je velmi podobný procesu obloukového výboje a reakce probíhají stejným mechanismem. Proto je potřeba stejné atmosféry a směsi katalyzátorů. [1, 6, 15, 20, 21, 27]

Vlastnosti CNT – Vznikají svazky CNT, které jsou vázány silnými Van der Waalovými silami. Průměr CNT se pohybuje kolem 1,2 – 1,4 nm.

Výhody – Pomocí laserové ablace jsou takto připravené CNT čistší (až 90% čistota), než u metody v elektrickém oblouku. Výtěžnost se pohybuje řádově v gramech (1 – 10 g na proces). Prostřednictvím katalyzátoru lze kontrolovat průměr vznikajících CNT.

Nevýhody – Metoda je limitována relativně vysokou cenou.

Vědci se snaží navrhnout nové modely laserové ablace, protože jsou touto metodou produkovány nanotrubičky v dobré kvalitě. Vznikají nové metody (např. s ultra rychlými impulsy volných elektronových paprsků nebo kontinuálních vln laseru do uhlíkového prášku). [1, 15, 16, 20, 21]



Obr. 1.8 – Schéma aparatury pro přípravu CNT metodou laserové ablace[19].

1.3.4 Chemická depozice z par (CVD)

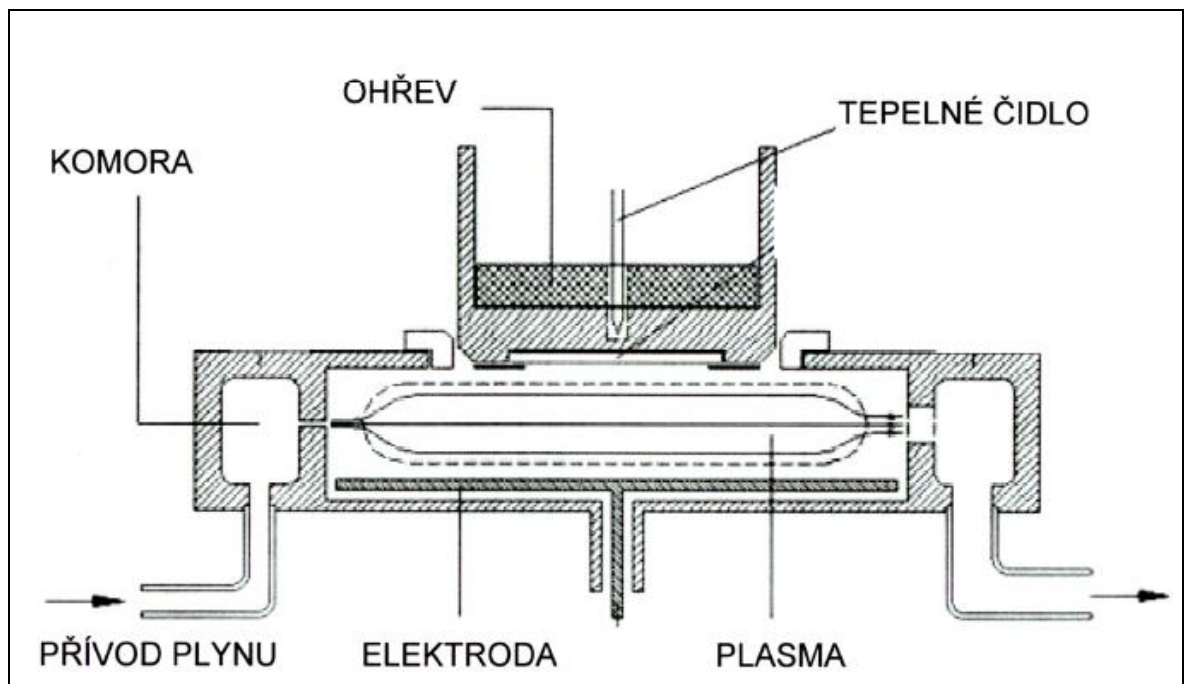
Třetí nejrozšířenější metodou přípravy CNT je syntéza pomocí CVD, která je specifická tím, že zdrojem uhlíku je plynná fáze v reaktoru a zdrojem energie je plazma (Obr. 1.9). Zdrojem plynných uhlíkových atomů je obvykle metan (CH_4), acetylen (C_2H_2) či oxid uhelnatý (CO). Zdroj energie je v procesu používán k rozštěpení molekul na reaktivní atomární uhlík, který poté difunduje na vyhřívaný substrát pokrytý vrstvou katalyzátoru (většinou je katalyzátorem Ni, Fe či Co), na který se váže. Katalyzátor musí být vysoce pórovitý (zvyšuje růst CNT) s velkou aktivní plochou a silnou interakcí se substrátem. Tyto vlastnosti si musí uchovávat i za vysokých teplot. Uhlíkové nanotrubice se zde budou tvořit pouze tehdy, když zůstanou zachovány správné parametry. Typ CNT, jejich orientaci a průměr lze kontrolovat vhodnou volbou katalyzátoru a reakčních podmínek[1,15,16, 20].

Celá syntéza probíhá ve dvou krocích. Nejprve se připraví katalyzátor a následně se syntetizují nanotrubice. Katalyzátor se většinou nanáší na substrát pokovováním a následným chemickým leptáním či žíháním, které rozdělí katalyzátor na menší částičky. Teploty při syntéze nanotubic metodou CVD se pohybují v rozmezí 650 – 900 °C. Výtěžek je kolem 30% [1,15, 16, 20, 27].

Vlastnosti CNT – Vyrobené CNT mají v porovnání s ostatními metodami větší průměr a mnohem více defektů.

Výhody – Výhodou jsou relativně nízké náklady na zařízení a řízení procesu. Vhodnou úpravou katalyzátoru a nastavením parametru (teploty a tlaku) lze kontrolovat rychlost růstu vznikajících CNT. Navíc tato metoda umožňuje získat velké množství orientovaných CNT. Z toho vyplývá vhodnost pro velkovýrobu i střední výrobu a slučitelnost s ostatními výrobními postupy.

Nevýhody – Velkou nevýhodou této metody je velké množství defektů krystalografické struktury[15, 20, 27].



Obr. 1.9 – Schéma aparatury pro přípravu CNT metodou CVD[15].

Některé modifikace CVD metody

- PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition – plazmou podpořená chemická depozice par).
- Termická CVD (Thermal CVD).
- HF CVD (Hot filament CVD).
- ACCVD (Alkohol catalytic CVD).
- Vapor Phase Growth [20]

1.3.5 Shrnutí a porovnání jednotlivých metod výroby CNT

Metoda:	Výboj elektrického oblouku	Laserová ablace	Chemická depozice z par (CVD)
Mechanismus:	Metoda je založena na kondenzaci uhlíkových atomů odpařených z grafitových elektrod v inertní atmosféře. Mezi elektrodami vzdálenými od sebe několik milimetrů se vytvoří páry uhlíku (uhlíková plazma), ze kterých se za přítomnosti katalyzátoru formují výsledné uhlíkové nanotrubičky.	Metoda je založena na kondenzaci uhlíkových atomů, které se odpařují z grafitových elektrod, k němuž se používá přerušovaný nebo kontinuální laserový paprsek v trubkové peci.	Metoda je založena na rozkladu plynné fáze uhlíkových molekul rozštěpených v plazmatu na atomární uhlík, který difunduje na vyhřívaný substrát pokrytý vrstvou kovového katalyzátoru (zde narůstají CNT).
Výtěžek CNT:	30-90%	do 70%	20-100%
SWCNT:	Krátké trubky o průměru 0,6-1,4 nm	Dlouhé svazky trubek (5-20 μm), s jedinečným průměrem 1-2 nm	Dlouhé trubky s průměrem v rozmezí 0,6-4 nm
MWCNT:	Krátké trubky s vnitřním průměrem 1-3 nm a vnějším průměrem přibližně 10 nm	Příliš se nepoužívá, protože technika je nákladná, ale MWNT syntéza je možná.	Dlouhé trubky s průměrem v rozmezí od 10-240 nm
Výhody:	kvalitní CNT výroba SWNT, MWNT MWCNTs bez katalyzátoru snadná a levná výroba kontrola \varnothing CNT pomocí katalyzátoru vlastnosti CNT závisí na p, T, výroba možná i za přítomnosti vzduchu (open air synthesis)	kvalitní CNT výroba pouze SWCNT vysoký výtěžek (1 - 10 g/proces) orientované CNT kontrola \varnothing CNT pomocí katalyzátoru	vysoký výtěžek CNT výroba SWNT, MWNT kontrola rychlosti růstu CNT levná výroba orientované CNT
Nevýhody:	mnoho defektů a vedlejších produktů krátké CNT náhodné uspořádání CNT různý \varnothing CNT	vysoká cena výroba pouze SWNT	mnoho defektů velký \varnothing CNT
Parametry:	stejnoseměrný el. proud (50 - 100 A) napětí mezi elektrodami (25 -35 V) teplota 3000 - 4000 °C tlak plynu (5 - 70 kPa) inertní plyn (He, Ar) katalyzátor (Ni, Co, Fe)	výroba při teplotě 1200°C intenzita laseru 100kW/cm ² inertní plyn (He, Ar) katalyzátor (Ni, Co, Fe)	výroba při teplotách (SWNT) 900 - 1200°C zdroj plynných uhlíkových atomů (metan, acetylen, oxid uhelnatý)

Tab. 1.1 – Shrnutí a porovnání jednotlivých metod syntézy CNT[20].

1.4 Vlastnosti CNT

Výše zmiňovanými metodami jsou vyprodukovány CNT saze, které obsahují mnoho nečistot. Hlavními nečistotami jsou nanotrubičky zatočené do sebe (tzv. torus), grafitové desky, amorfni uhlík, kovové katalyzátory a menší fullereny. Tyto nečistoty ovlivňují většinu vlastností CNT. Cílem je získat CNT, s co největší čistotou. Separace (oddělení) nečistot probíhá ve dvou krocích:

- separace podle struktury
- separace podle velikosti částic

V prvním kroku jsou separovány CNT od nečistot a v druhém kroku je CNT dán homogenní průměr a distribuce velikosti. K technikám, které se používají k separaci nečistot patří: oxidace, působením kyselin, žihání, ultrasonicace, mikro filtrace, feromagnetická separace, srážení, funkcionalizace a chromatografické techniky[20].

Vlastnosti uhlíkových nanotrubic jsou tedy dány zejména:

- Strukturním typem CNT
- Kvalitou CNT[20].

Uhlíkové nanotrubičky mají kombinaci velmi pozoruhodných vlastností:

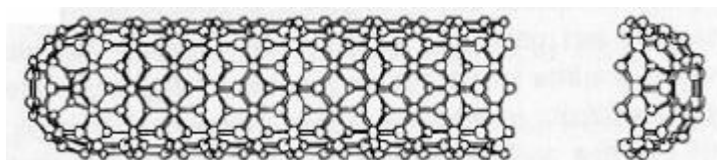
1.4.1 Chemické vlastnosti

CNT jsou chemicky inertní a nejsou napadány silnými kyselinami nebo zásadami[1]. Stejně jako u grafitu a fullerenu je hybridizace CNT sp^2 [23]. Chemická reaktivita CNT přímo souvisí se změnou π -orbitalů způsobenou zvýšenou zakřiveností[20]. Chemická reaktivita je spojena i s množstvím defektů v nanotrubicích – čím více „defektů“ tím větší reaktivita, která závisí na syntéze nanotrubic a na jejich typu[22]. CNT mají velký štíhlostní poměr (délka / průměr trubice), tzn. velký specifický povrch, kterým mohou interagovat se svým okolím (tzn. větší reaktivitu)[1, 22]. Díky silným Van der Walsovým silám dochází u CNT k samovolnému shlukování a vytváření agregátů. Jsou proto obtížně dispergovatelné. Dispergovatelnost CNT snižujeme pomocí tzv. funkcionalizace[15, 26].

1.4.1.1 Funkcionalizace

Je realizována, buď fyzikální nebo chemickou cestou prostřednictvím *kovalentních vazeb*, či *nekovalentních interakcí* (např. π vazby). Při procesu funkcionizace se prostřednictvím kovalentních vazeb vážou funkční karboxylové (-COOH) a hydroxylové skupiny (-OH) na otevřené konce, nebo na volná místa v uhlíkové síti přímo na povrch CNT [15, 26]. Tímto způsobem může být ovlivňována smáčivost v různých rozpouštědlech (zlepší se reaktivita povrchu nanotrubičky s jinými látkami)[20]. Funkcionizaci prostřednictvím nekovalentních interakcí, která je založena na Van der Walsových silách, můžeme popsat jako obalení povrchu CNT pomocí tenzidů, či různých typů polymerů[6, 15, 26].

Oxidace CNT-je jednou z možností chemické reakce funkcionizace. K oxidačním reakcím dochází v místě otevření uhlíkového cyklu, nebo na koncích CNT (*Obr. 1.10*). Reakce začíná na chemicky reaktivnějších (nestabilních) pětiúhelnících přes kovalentní vazby, na které se naváže oxidační činidlo (používá se kyselina, peroxid, manganistan, plasm, UV záření atd.). Tím se oslabí elektronová hustota na okolních vazbách (přestane je chránit obal z π elektronů) a ty se pak mohou snadněji oddělit (dojde k otevření CNT) [22, 26].



Obr. 1.10 – Schéma otevření CNT[20].

1.4.2 Mechanické vlastnosti

CNT díky vazbě uhlík – uhlík mají velmi vysokou mechanickou pevnost a jsou velmi dlouhé a pružné. Mechanická pevnost (Youngův modul) dosahuje 50 - 100 násobku pevnosti oceli, proto uhlíkové nanotrubice jsou potenciálně vhodné pro aplikace v oblasti konstrukčních a nanokompozitních materiálů [1, 15, 20].

Pevnost vazby (její narušitelnost) souvisí s délkou vazby (0,142 nm). Čím delší vazba tím snadněji je narušitelná[22]. Nanotrubice jsou také velmi odolné proti rázu a ohybu[23]. MWCNT můžeme opakovaně ohýbat, aniž by u nich došlo k defektu, což napovídá, že jsou pozoruhodně pružné a houževnaté[1]. Vratná deformovatelnost MWCNT je

způsobena volným prostorem mezi jednotlivými souosými tubami[32]. Vady ve struktuře způsobují prudký pokles hodnot mechanických vlastností[22]. Experimentální měření mechanických vlastností CNT je obtížné vzhledem k jejich rozměrům, proto se častěji používá teoretické hodnocení Youngova modulu, které lze získat buď přímo výpočtem mechanické odezvy, nebo odvozením analyticky[24]. Teoreticky může Youngův modul dosahovat hodnot až 1 TPa[25]. Experimentálním měření dává hodnoty o několik řádů nižší.[26]. Typ SWCNT vykazuje vyšší mechanické vlastnosti, Youngův modul pružnosti okolo 1 TPa a pevnost 50 – 500 GPa, MWCNT mají mechanické vlastnosti nižší, modul 0,3 – 1 TPa a pevnost 10 – 60 GPa[32].

1.4.3 Fyzikálně-chemické vlastnosti

1.4.3.1 Adsorpční vlastnosti

CNT jsou díky své struktuře a malým rozměrům s velkým specifickým povrchem, schopny „komunikovat“ se svým okolím (absorbovat plyny a kapaliny). CNT se chovají hydrofobně, tzn. špatně dispergovatelné ve vodě a vodných roztocích (dobře pouze při vhodné povrchové modifikaci – popsáno níže v části 3. *Použití povrchově aktivních látek pro disperzi*, 4. *Dispergace MWCNT*). Specifický povrch SWCNT ($400-900 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) je větší než specifický povrch MWCNT ($200-400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)[22].

V současnosti se věnuje pozornost schopnosti absorbovat vodík. V praxi je tato metoda využívána při výrobě palivových článků. Akumulační schopnost CNT je ze všech dosud známých uhlíkových materiálů nejlepší. Pro SWCNT se akumulační schopnost udává 110 mAh/g (miliampérhodina/gram). Absorpce plynu je u CNT doprovázena změnou elektrických vlastností, zejména změnou rezistivity (elektrického odporu). CNT se proto mohou používat jako senzory plynu. [15, 18, 28, 29,]

1.4.4 Fyzikální vlastnosti

1.4.4.1 Elektrické vlastnosti

V závislosti na chirálním vektoru mohou být SWCNT buď kovově vodivé, nebo polovodivé. Ukázalo se, že SWCNT typu *Armchair* je vždy kovového charakteru, typ *Chiral* je vždy polovodivého charakteru, u typu *Cik-cak* jsou dvě třetiny polovodivého a jedna třetina kovového charakteru. U MWCNT se předpokládá, že alespoň jedna vrstva nanotru-

bice má vodivý charakter (*Armchair*). Rozdíly ve vodivosti jsou tedy způsobeny molekulární strukturou, kde natočení grafenové vrstvy ovlivňuje směr vodivostních pásů. Bylo dokázáno, že elektrický odpor CNT nezávisí na jejich délce[20]. Elektrická vodivost je pro SWCNT i MWCNT stejná a uvádí se $10 - 10^3$ S/m při 300 K [21, 30]. Měrný odpor CNT je v rozmezí od 10^{-1} do 10 S/m, zatímco proudová hustota dosahuje výše 10^{13} A/m²[1]. Redukce křehkosti v kombinaci s vysokou elektrickou a tepelnou vodivostí CNT z nich dělají také zajímavé přísady do keramických a kovových kompozitů[31]. U dobře krystalizovaných nanotrubic byl pozorován balistický transport elektronů[1].

1.4.4.2 Tepelné vlastnosti

Tepelná vodivost i tepelná roztažnost je u CNT anizotropní povahy. Závisí tedy na směru, ve kterém se měří. Ve směru podélném, tzn. podél osy, je tepelná vodivost vyšší, než ve směru napříč, tj. směr kolmý k ose. U MWCNT jsou tepelně vodivé vlastnosti značně ovlivněny vzdáleností mezi jednotlivými uhlíkovými stěnami. Tepelná vodivost se, pro CNT uvádí 1750-5800 W/mK pro SWCNT a 3000 W/mK pro MWCNT[1, 15, 29, 31].

Tepelná odolnost SWCNT:

- na vzduchu stabilní do 750°C, ale jen krátkodobě (při delším působení nastává de-gradační oxidace).
- v inertní atmosféře (dusík, argon) stabilní do 1500-1800°C, dále dojde k přetvoření na polyaromatickou pevnou látku.

Tepelná odolnost pro MWCNT: podobné hodnoty jako SWCNT[22].

1.4.5 Stručné shrnutí vlastností CNT

Mechanické	max. Youngův modul až 1 TPa mez pevnosti pro SWNT až 500 GPa mez pevnosti pro MWNT < 60 GPa flexibilní, houževnaté odolné vůči mechanickému namáhání
Chemické	velký poměr průměru (v nm) k délce (v mikrometrech) obtížná dispergovatelnost hydrofobní chování chemicky stabilní v kyselinách i zásadách

Fyzikální	<p>vodivé nebo polovodivé SWNT</p> <p>Nízká hustota ($1,3 - 1,4 \text{ g/cm}^3$ podle typu nanotrubic)</p> <p>silné Van der Walsovy síly způsobující agregaci</p> <p>anizotropní tepelně vodivé vlastnosti</p> <p>elektrická vodivost $10 - 10^3 \text{ S/m}$ při 300 K</p> <p>měrný odpor $10^{-1} - 10 \text{ S/m}$</p> <p>proudová hustota dosahuje výše 10^{13} A/m^2</p> <p>významné elektrokatalytické vlastnosti</p> <p>tepelná vodivost SWNT $1750 - 5800 \text{ W/mK}$</p> <p>tepelná vodivost MWNT 3000 W/mK</p> <p>tepelná odolnost na vzduchu 750°C</p> <p>tepelná odolnost v inertní atmosféře $1500-1800^\circ\text{C}$</p>
Fyzikálně-chemické	<p>specifický povrch SWNT ($400 - 900 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$)</p> <p>specifický povrch MWNT ($200 - 400 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$)</p> <p>schopnost absorbovat plyny a kapaliny</p> <p>velká akumulární schopnost 110 mAh/g</p> <p>defekty krystalografické mřížky</p>
Magnetické	<p>diamagnetické chování zeslabující účinky magnetického pole</p>

Tab. 1.2 – Shrnutí vlastností CNT

2 CHARAKTERIZAČNÍ METODY

Charakterizačních metod se používá celá řada. V této části budou popsány nejpoužívanější metody studia topografie povrchu CNT. K nejpoužívanějším patří:

2.1 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

Elektronová mikroskopie posunula možnosti zvětšení a zobrazování daleko za hranice klasických optických mikroskopů[50]. Zásadní rozdíl mezi elektronovou a světelnou mikroskopií je právě ve vlnové délce λ použitého fotonu, nebo elektronu[46]. Dalším rozdílem je, že elektronový mikroskop musí pracovat ve vakuu - řádově 10^{-5} Pa[49, 50]. Název je odvozen od způsobu skenování povrchu materiálu, proto se používá i označení rastrovací, nebo řádkovací (REM)[44, 48, 50].

Metoda se používá nejčastěji pro zobrazení povrchu vzorků, kde primární elektronový paprsek skenuje povrch vzorku řádek po řádku. Detektor pak zaznamenává úroveň odražených sekundárních elektronů synchronně s elektronovým paprskem v pozorovací obrazovce [50]. Takto vzniká bod po bodu obraz skenované oblasti[46].

2.2 Transmisní elektronová mikroskopie (TEM)

Vzhledem k příbuznosti jej lze považovat za analogii skenovacího elektronového mikroskopu (SEM). Stejně, jako u SEM jsou elektrony emitovány, buď žhavou wolframovou katodou, nebo autoemisní tryskou[50]. Nevýhodou těchto zdrojů elektronů je nutnost dosažení ultravakua, řádu 10^{-7} až 10^{-8} Pa, což je velmi nákladné. Termoemisní elektronová tryska s wolframovým vláknem produkuje elektrony se směrovou proudovou hustotou kolem 10^9 A m⁻²sr⁻¹[51]. Transmisní elektronová mikroskopie (TEM) se liší od (SEM) tím, že se "prozařuje" celý vzorek najednou elektrony o energii řádově stovek kV. Elektrony se detekují na fluorescenčním stínítku po průchodu vzorkem. Je zřejmé, že vzorek musí být dostatečně tenký (ultratenké řezy asi 50 nm), aby elektrony nebyly vzorkem zcela pohlceny[50, 51].

2.3 Fotoelektronová spektroskopie

Základem fotoelektronové spektroskopie je fotoefekt. Z tohoto hlediska není metoda fotoelektronové spektroskopie spojena s efektem sekundární elektronové emise, neboť elektrony jsou v tomto případě emitovány povrchem pevné látky, při jeho expozici fotonovým svazkem. K účelům fotoelektronové spektroskopie může být využit libovolný foton,

jehož energie je vyšší než výstupní práce elektronu ($\hbar\omega > \phi$). V současné praxi jsou nicméně k účelům fotoelektronové spektroskopie využívány dvě srovnatelně úzké oblasti energií, jejichž volba je podmíněna především existencí vhodných laboratorních zdrojů[47].

Prvním typem jsou zdroje založené na výboji v inertních plynech. Například helium se vyznačuje dvěma základními čarami s energií fotonů 21.2 a 40.8 eV nacházejícími se v ultrafialové oblasti spektra. Fotoelektronová spektroskopie využívající tyto zdroje se nazývá *ultrafialová elektronová spektroskopie* (ultraviolet photoelectron spectroscopy, UPS). Energie ultrafialových fotonů nedostačuje k vytržení elektronu z vnitřních hladin atomů. Metoda UPS je proto využívána ke studiu valenčních hladin[47].

Druhým široce rozšířeným zdrojem fotonů jsou zdroje rentgenovského záření. Nejčastěji využívané jsou $K\alpha$ čáry hliníku (1486.6 eV) a hořčíku (1253.6 eV). Fotoelektronová spektroskopie využívající zdroje rentgenového záření se nazývá *rentgenová fotoelektronová spektroskopie* (X-ray photoelectron spectroscopy – XPS). Dostatečně úzké spektrální linie fotoelektronů, jejichž poloha závisí velmi citlivě na chemickém složení povrchu, předurčují tuto metodu ke studiu chemického složení povrchů[47].

2.4 Infračervená spektroskopie

Infračervená spektroskopie je analytická technika určená především pro identifikaci a strukturní charakterizaci organických sloučenin a také pro stanovení anorganických látek. Tato technika měří pohlcení infračerveného záření o různé vlnové délce analyzovaným materiálem. Pohlcená energie dopadajícího záření se ve spektru projeví absorpčním pásem, jehož poloha na ose x (tj. poloha na ose vlnočtů) je specifická pro typ chemické vazby, tj. pro dané chemické složení vzorku. Infračerveným zářením je elektromagnetické záření v rozsahu vlnových délek 0,78 – 1000 mm, což odpovídá rozsahu vlnočtů $12800 - 10 \text{ cm}^{-1}$. Principem metody je absorpce infračerveného záření při jeho průchodu vzorkem, během níž dochází ke změnám rotačně-vibračních energetických stavů molekuly v závislosti na změnách dipólového momentu molekuly. Analytickým výstupem je *infračervené spektrum*, které je grafickým zobrazením funkční závislosti energie, většinou vyjádřené v procentech *transmittance* (T) nebo jednotkách *absorbance* (A) na vlnové délce dopadajícího záření. Infračervená spektroskopie je metodou srovnávací, tzn. IR spektrum je vyhodnoceno na základě srovnání reálných spekter se spektry standardů uložených v knihovně spekter[67].

2.5 Ramanova spektroskopie

Ramanova spektroskopie je založena na měření rozdílu vlnočtu dopadajícího a rozptýleného světla $\Delta n = |n_o - n|$, který se označuje jako Ramanův posun. Jeho hodnoty jsou pro látku charakteristické a souvisí se strukturou dané molekuly. Dnes všechny přístroje využívají lasery s vlnovou délkou z NIR, viditelné a UV oblasti spektra[66].

Ramanova spektroskopie spolu s infračervenou absorpční spektroskopií, kterou doplňuje, dává úplný obraz o vibračně-rotacním stavu molekuly. Kde frekvence vibrací molekul v látce závisí od typu kmitajících atomů v mřížce, od mechanických napětí v molekule, anebo v krystalu, od struktury materiálu a od druhu chemické vazby. Ramanova spektroskopie se používá na identifikaci molekul, identifikaci složek analyzované soustavy, a to od polovodičů, přes polymery, minerály, až po živé organizmy[66].

Z technického hlediska má Ramanova spektroskopie více výhod:

- je nedestruktivní a bezkontaktní,
- je rychlá, analýza jednoho bodu trvá několik minut,
- není potřebná žádná speciální úprava vzorků, vzorek může být v libovolném skupenství,
- měření nemusí probíhat ve vakuu, vzorky nemusí být vakuově kompatibilní,
- měřicí zařízení je principiálně velmi jednoduché, vysoké nároky jsou kladené hlavně na detekční část měřících aparatur[66].

2.6 Termogravimetrická analýza (TGA)

Termogravimetrická analýza (TGA) sleduje změnu hmotnosti vzorku v závislosti na teplotě a čase[49, 53, 65]. Jsou možné dva způsoby analýzy:

- izotermní
- neizotermní

Při prvním statickém uspořádání se posuzuje okamžitá hmotnost w v závislosti na čase t při konstantní teplotě (izotermní technika):

$$w = f(t) \quad T = \text{konstanta} \quad (2)$$

Problémem této techniky je, že mohou být ovlivněny výsledky analýz vlivem počátečního vyhřátí vzorku na pracovní teplotu, a také otázka, do jaké míry se při vyhřívání na izotermní teplotu změni vlastnosti studovaného vzorku [49, 65].

Druhou a také častěji využívanou termogravimetrickou analýzou je dynamický proces, kdy se zaznamenává hmotnost vzorku w v závislosti na programovaném růstu teploty (neizotermní technika). Teplota T je u většiny dostupných komerčních přístrojů lineární funkcí času. Přístroje pro TGA, tzv. termováhy mohou být dvojího typu, horizontální nebo vertikální (častější). Jsou to velmi přesné váhy v současné době založené na kompenzačním principu, kde změna hmotnosti vzorku je vyrovnávána elektromagneticky, a tak i snadno zaznamenávána [49, 53].

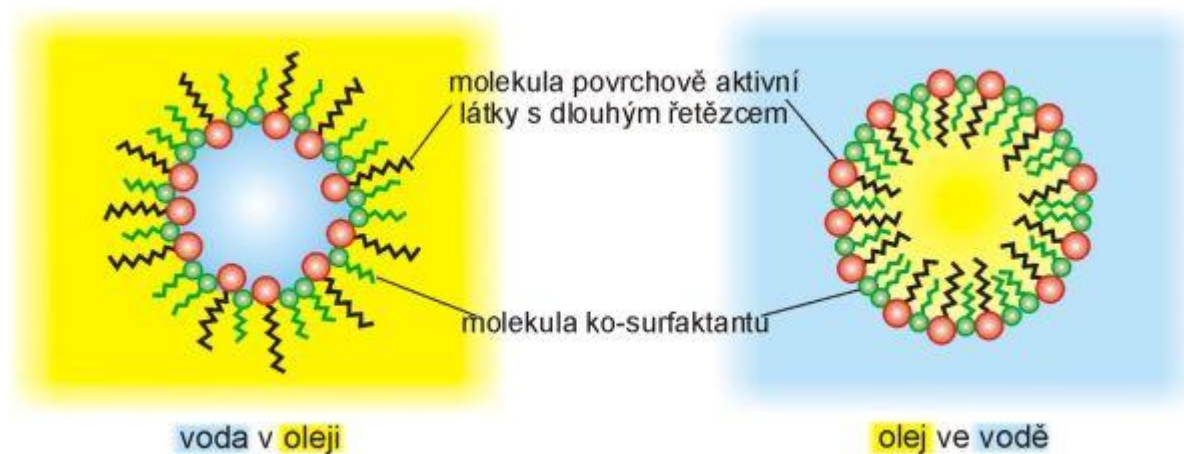
Tvar křivky je ovlivněn rychlostí ohřívání. Čím vyšší je rychlost ohřevu, tím užší je teplotní interval, ve kterém probíhá změna hmotnosti. Vysoká rychlost ohřevu však může vést k opominutí malých změn na křivce, které mohou mít pro charakterizaci daného materiálu značný význam. Některé přístroje zaznamenávají vedle termogravimetrické křivky také její první derivaci, která umožní lepší rozlišení jednotlivých procesů [49,65].

Metoda je nejčastěji využívána ke kvalitativním měřením. Možnosti použití TGA jsou rozsáhlé v případech, kdy substance uvolňuje nebo váže plynné látky. Teplotní změny hmotnosti získané TGA lze využít k identifikaci polymerů, kopolymerů a jejich směsí, k posuzování jejich termické a oxidační stability, k určení vlivu aditiv [49, 53, 65].

3 POUŽITÍ POVRCHOVĚ AKTIVNÍCH LÁTEK PRO DISPERGACI

Micely s velkým obsahem solubilizátu (látka, včleněná do asociativní micely, např. CNT) tvoří přechod mezi emulzemi a micelárními koloidy. Vznikají spontánně při vysokých koncentracích povrchově aktivní látky (surfaktantu např. dodecylsulfát sodný) a velkém obsahu solubilizátu v micelle za přítomnosti tzv. ko-surfaktantu (alkoholu o střední délce řetězce např. 1 – Pentanol), což způsobuje další snížení mezifázového napětí. Ve vodném prostředí tvoří jádro micely navzájem propletené uhlovodíkové řetězce molekul povrchově aktivní látky. Jejich polární skupiny jsou rozmístěny na vnějším povrchu micely. Nepolární látky, které jsou v čistém vodném disperzním prostředí nerozpustné nebo slabě rozpustné, vstupují do jádra micely (např. MWCNT). Na rozdíl od většiny běžných emulzí mohou být mikroemulze průhledné. Jsou termodynamicky stabilní[52].

Na velikost micel a jejich distribuci má vliv druh, množství a poměr hydrofobní látky k množství surfaktantu a ko-surfaktantu a také sonikace mikroemulze. Tento způsob navázání povrchově aktivních látek je výhodný k přípravě disperzí nanotrubic[53].



Obr. 3.1 – Schematické znázornění kapky mikroemulze V/O a O/V [52].

4 DISPERGACE MWCNT

Dispergace MWCNT v sobě zahrnuje složité jevy, jelikož uhlíkové nanotrubicе tvoří agregáty anebo aglomeráty. Dispergace je ovlivněna nejméně dvěma silami, které na sebe vzájemně působí, a to: (1) interakce Van der Waalsových sil mezi uhlíkovými nanotrubicemi a (2) interakce mezi uhlíkovými nanotrubicemi a disperzním prostředím. Sonikace uhlíkových nanotrubic (působení ultrazvukových vibrací) vede většinou k rozbití aglomerátů na menší shluky a ke vzniku samostatných nanotrubic. Délka nanotrubicе se zkracuje vlivem ultrazvukových vibrací na 100-300 nm s otevřenými zakončeními. Skupiny karboxylových kyselin se nachází na konci nanotrubicе a na volných místech v uhlíkové síti přímo na povrchu CNT (bočních stěnách). Prostřednictvím těchto skupin se nanotrubicе dokáží vázat s organickým materiálem (tvoří kovalentní vazby). Tato metoda má mnoho výhod pro získání disperze nanotrubic, protože Van der Waalsovy síly mezi nanotrubicemi jsou odstraněny a charakter povrchu se mění kyselinou. Nicméně oxidace kyselinami způsobuje defekty na stěnách nanotrubic a krácení nanotrubic, což snižuje elektrické a mechanické vlastnosti. Dispergace nanotrubic bez rozpadu vazby π - π nebo zkrácení jejich délek může napomoci použití uhlíkových nanotrubic. Typickou metodu představuje dispergace nanotrubic založená na fyzikální adsorpci povrchově aktivních látek (tenzidů) nebo polymerů na grafitové vrstvy. Adsorpce se vztahuje k chemické nebo fyzikální struktuře disperzního prostředí[53, 61].

5 ELETRICKÁ VODIVOST

Elektrickou vodivost uhlíkového papíru (buckypaper) ovlivňuje především dispergace, štíhlostní poměr a uspořádání vodivých MWCNTs, která je samozřejmě výsledkem složení a procesem výroby. Větší štíhlostní poměr a menší rozměry nanotrubic vedou ke zlepšení elektrické vodivosti, při nižší koncentraci nanotrubic[63].

5.1 Elektrický proud v pevných látkách

To, jestli pevná látka po připojení na el. zdroj povede el. proud (vodič) nebo ne (izolant), závisí na její struktuře[62].

Vodiče mají *krystalickou mřížku*, která je složena z kladných iontů kovů. Valenční elektrony jsou ke kationtům vázány *kovovou vazbou*, která je ale velmi slabá. Valenční elektrony lze proto velmi snadno odtrhnout.

Izolanty kovovou vazbu nemají a valenční elektrony jsou v obalu *vázány silným silovým působením* (př. iontová vazba)[62].

5.1.1 Elektrický proud ve vodičích

Důvod vodivosti el. proudu ve vodičích popisuje elektronová teorie (Drude, Lorentz). Elektrony vnější slupky elektronového obalu – *valenční elektrony*, lze velmi snadno odtrhnout. Vznikne volný elektron a kladný iont. Krystalová mřížka vodiče je tedy tvořena kladnými ionty a mezi nimi se volně pohybují odtržené valenční elektrony – *elektronový plyn*. Připojením vodiče ke zdroji napětí se pohyb elektronů usměrní a budou se pohybovat od záporného ke kladnému pólu zdroje[62].

5.1.2 Ohmův zákon

Pokud se teplota vodiče nemění, je proud jím procházející přímo úměrný napětí mezi konci vodiče ($I \sim U$) [62].

Konstantou úměrnosti je **el. odpor** R (*rezistance*), [Ω (ohm) = $V \cdot A^{-1}$].

Elektrický odpor můžeme popsat na základě elektronové teorie. Kladné ionty, které tvoří krystalovou mřížku vodiče, nejsou v klidu, ale vykonávají kolem uzlových (rovnovážných) bodů mřížky *tepelné kmity*. Při průchodu elektronového plynu objemem vodiče *dochází ke srážkám jednotlivých elektronů s kmitajícími ionty mřížky* – důsledkem je el. odpor. S ros-

toucí teplotou se amplituda kmitů zvětšuje a srážky jsou častější – odpor vodiče roste. Při srážkách ztrácí elektronový plyn kinetickou energii potřebnou k pohybu[62].

Elektrická vodivost G (*konduktivita*), [S (siemens) = Ω^{-1}] je převrácený poměr el. odporu[62].

$$G = \frac{I}{U} = \frac{1}{R} \quad (3)$$

5.1.3 Závislost na tvaru a materiálu vodiče

Velikost odporu vodiče závisí na materiálu, ze kterého je vyroben, na jeho délce a na průřezu.

$$R = \rho \cdot \frac{l}{S} \quad (4)$$

S – průřez vodiče,

l – délka vodiče,

ρ – je **měrný el. odpor** (*rezistivita*), [$\Omega \cdot \text{m}$]. Je to vlastnost materiálu vodiče, její hodnoty jsou tabelovány.

Čím delší je vodič, tím větší je jeho odpor. A čím je jeho průřez větší, tím menší je odpor[62].

6 ELEKTROSTATICKÉ ZVLÁKŇOVÁNÍ

Je unikátní a atraktivní metodika pro nanotechnologická vlákna vyrobené ze syntetických[33, 34] i přírodních zdrojů[35] pomocí vnějšího elektrického pole uloženého v roztoku polymeru[36] nebo tavenině[37]. Vlákna připravená technologií elektrostatického zvlákňování mohou mít téměř kruhový průřez, hladké plochy a průměr dosahující od několika nanometrů, až po několik mikrometrů[38]. Tato vlákna mají velkou použitelnost: ,pro přenos léků, lékařské implantáty, nanokompozity pro zubní obnovu, konzervace bioaktivních látek, biosenzory, molekulární separace, filtry, tkáňové inženýrství, ke krytí ran, rekonstrukci kůže, kostí, cév, svalů nebo jako ochranné oděvy[38, 39, 40].

II. PRAKTICKÁ ČÁST

7 VYTYČENÍ CÍLŮ PRÁCE

Cílem diplomové práce je:

- Připravit disperzi čistých MWCNT za použití vhodných povrchově aktivních látek a ultrazvukové sonikace.
- Ve spolupráci s odborným pracovištěm SPUR a.s. připravit nanovláknennou filtrační membránu technologií elektrostatického zvlákňování.
- Provést vhodnou filtraci disperze MWCNT a získání 2D objektu (uhlíkový papír) tvořeného z čistých volně zapletených vícevrstvých uhlíkových nanotrubic (MWCNT) a posouzení struktury povrchu uhlíkového papíru pomocí charakterizační metody SEM analýzy.
- Pomocí dvoubodové metody změřit na připraveném uhlíkovém papíru citlivost změny elektrické vodivosti, při jejím stlačování a odlehčení.

8 POUŽITÉ MATERIÁLY

8.1 Uhlíkové nanotrubičky

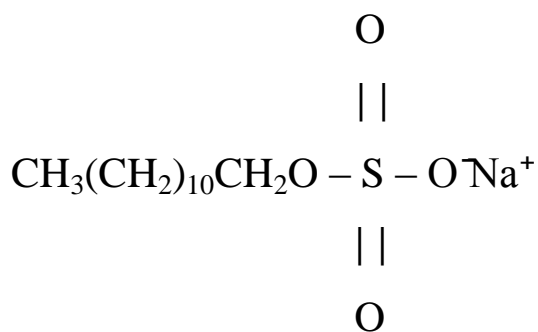
Čištěné MWCNT acetylenového typu byly dodány firmou Sun Nanotech Co. Ltd., Čína. Podle dodavatele mají nanotrubičky parametry uvedené v *Tab. 8.1*.

Produkt	MWNT-L-P
Čistota	>90 %
Zbytek (po kalcinaci)	<5 %
Průměr	10 – 30 nm
Vzhled	Černý prášek
Objemový odpor	0,12 Ωcm
Metoda výroby	CVD

Tab. 8.1 – Parametry MWCNT (L---Zkapalněný ropný plyn)[54].

8.2 Povrchově aktivní látky

Surfaktant: Dodecyl sulfát sodný (SDS) – SDS byl dodán firmou Sigma – Aldrich Co., Česká Republika. Podle dodavatele má SDS parametry uvedené v *Tab. 8.2*. Jedná se o derivát kyseliny sulfonové. Anionaktivní tenzid disociující ve vodě za vzniku iontů[55].

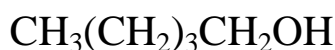


Dodecyl sulfát sodný

Molekulová hmotnost	288.38 g / mol
Čistota	≥98.0 %
Bod tání	204 – 207 °C
Hustota	0,370 g / cm ³

Tab. 8.2 – Vlastnosti dodecyl sulfátu sodného[59].

Ko-surfaktant: 1-Pentanol – byl dodán firmou Sigma – Aldrich Co., Česká Republika. Podle dodavatele má Pentanol parametry uvedené v Tab. 8.3. Jedná se o jednomocný nasyčený alifatický alkohol (amylalkohol). Kapalina charakteristického zápachu, rozpustná v alkoholu a éteru, málo rozpustná ve vodě (5,5 g/100 ml, při 30°)[56].



1-Pentanol

Molekulová hmotnost	88.15 g / mol
Čistota	≥99,0 %
Bod varu	136 – 138 °C
Bod tání	-78 °C
Hustota	0.811 g / cm ³ při 25 °C

Tab. 8.3 – Vlastnosti Pentanolu[59].

8.3 Reakční prostředí

Jako reakční prostředí bylo použito deionizované vody.

8.4 Úprava PH prostředí

Hydroxid sodný: byl dodán firmou Sigma – Aldrich Co., Česká Republika. Podle dodavatele má NaOH parametry uvedené v *Tab. 8.4*. NaOH je silně zásaditá anorganická sloučenina. Ve vodném roztoku jsou „molekuly“ hydroxidu sodného plně disociovány na sodné ionty a hydroxylové anionty[57].

Sumární vzorec	NaOH
Molekulová hmotnost	40.00 g / mol
Čistota	≥99 %
Bod tání	318 °C
Hustota	2,13 g / cm ³

Tab. 8.4 – Vlastnosti Hydroxidu sodného[59].

9 POUŽITÉ PŘÍSTROJE A POMŮCKY

9.1 Pro přípravu disperze MWCNT

Analytické váhy, kádinky 50, 500 ml, odměrný válec 25 ml, 50 ml, 250 ml, Erlenmeyerova baňka, třecí miska, tlouček, lžička na práškové materiály, sonikátor Dr. Hielscher GmbH – UP 400s (výkon $400\text{W}/\text{cm}^2$, frekvence 24 kHz, amplituda 50 μm a cyklus 0,5).

9.2 Pro přípravu PU membrány a analýzu struktury nanovlákn

Nanospider s rotační elektrodou s jehlami, skenovací elektronový mikroskop Vega Easy Probe (Tescan s.r.o., Česká Republika).

9.3 Pro filtraci disperze MWCNT a analýzu struktury uhlíkového papíru

Odměrný válec 250 ml, kádinka 25 ml, PU filtrační membrána, kovový nadstavec s pryžovým těsněním, vodováha, sonikátor Dr. Hielscher GmbH – UP 400s (výkon $400\text{W}/\text{cm}^2$, frekvence 24 kHz, amplituda 50 μm a cyklus 0,5), Büchnerova nálevka, odsávací baňka, vodní vývěva, filtrační papír ze skleněných vláken, pinzeta, lisovací desky, papír, Petriho miska, skenovací elektronový mikroskop Vega Easy Probe, transmisní elektronový mikroskop JEOL JEM 2010.

9.4 Pro měření deformace a el. vodivosti uhlíkového papíru

Uhlíkový papír (vyrobený disk zapletené sítě MWCNTs), mikrometr, digitální multimetr (SEFRAM 7338), jednoramenné pákové zařízení, skleněné desky, měděný drátek, vteřinové lepidlo, elektricko-vodivý lak Dotite D – 550 (SPI Supplies), závaží 0,25 kg, 0,454 kg, 0,594 kg, 0,903 kg, 1,054 kg, 1,459, 1,475 kg, 1,484 kg, 1,493 kg.

10 PŘÍPRAVA DISPERZE MWCNT

Nanotrubice tvoří shluky v důsledku působení Van der Walsových sil. Z toho důvodu bylo nutné rozptýlit nanotrubice do kapalně suspenze za použití vhodných povrchově aktivních látek a ultrazvukové sonikace. Sonikace uhlíkových nanotrubic (působení ultrazvukových vibrací) vede většinou k rozbití aglomerátů na menší shluky a k izolaci jednotlivých CNT. K tomu, aby bylo možné získat tenkou zapletenou strukturu čistých nanotrubic vzájemně zapletených do sebe (buckypaper), se vzniklá disperze následně filtrovala, přes jemnou PU membránu (viz. kapitola 11.).

10.1 Složení disperze

SLOŽKA	MNOŽSTVÍ
SDS-Dodecylsulfát sodný	15,4 g
MWCNTs	1,6 g
Deionizovaná voda	530 ml
Pentanol	8,4 ml
1M hydroxid sodný	15 ml

Tab. 10.1 – Přehled složek disperze.

10.2 Postup přípravy disperze

Vodná MWCNT pasta byla připravena za použití 1,6 g čištěných MWCNT a ~ 50 ml deionizované vody použitím třecí misky s tloučkem. Pasta byla zředěná 480 ml deionizované vody s 15,4 g dodecyl sulfátu sodného a 8,4 ml 1 – pentanolu. Do vodného roztoku bylo přidáno 15ml 1M NaOH v kapalně formě k úpravě PH = 10. Konečná koncentrace nanotrubic v suspenzi byla 0,3 hm%. Koncentrace dodecyl sulfátu sodného a 1 – pentanolu byly 0,1 M a 0,18 M.

Suspenze byla sonikována pomocí přístroje Dr. Hielscher GmbH (UP 400s) nastaveného na parametry (výkon 400W/cm², frekvence 24 kHz, amplituda 50 μm a cyklus 0,5) po dobu 2 hodin, během které se teplota zvýšila, až na ~ 50°C.

11 PŘÍPRAVA POLYURETANOVÉ FILTRAČNÍ MEMBRÁNY TECHNOLOGIÍ ELEKTROSTATICKÉHO ZVLÁKŇOVÁNÍ

K tomu, aby bylo možné disperzi s MWCNT přefiltrovat a získat uhlíkový papír, bylo nutné připravit PU filtrační membránu. Ta byla připravena ve spolupráci s odborným pracovištěm SPUR a.s., Zlín.

11.1 Příprava PU roztoku

Polyuretanová (PU) nanocompozitní nanovlákná s průměrem 350 nm byla připravena technologií elektrostatického zvlákňování z PU dimethylformamidového roztoku. Polyuretan (PU) rozpuštěný v dimethylformamidu (DMF) byl syntetizován z monomerů (MDI) 4,4'-metylenbisphenyl izokyanát, polyester diol ($M_n \sim 2 \times 10^3$) a 1,4-butandiol v molárním poměru 6:1:5 při 90°C po dobu 5 hodin. Připravený roztok vhodný pro elektrostatické zvlákňování měl celkovou koncentraci PU asi 13 hm %, viskozitu $\eta = 1,4 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, vodivost $\chi = 140 \text{ }\mu\text{S/cm}$ (vodivost byla nastavená tetraethylamonium bromidem)[41, 42].

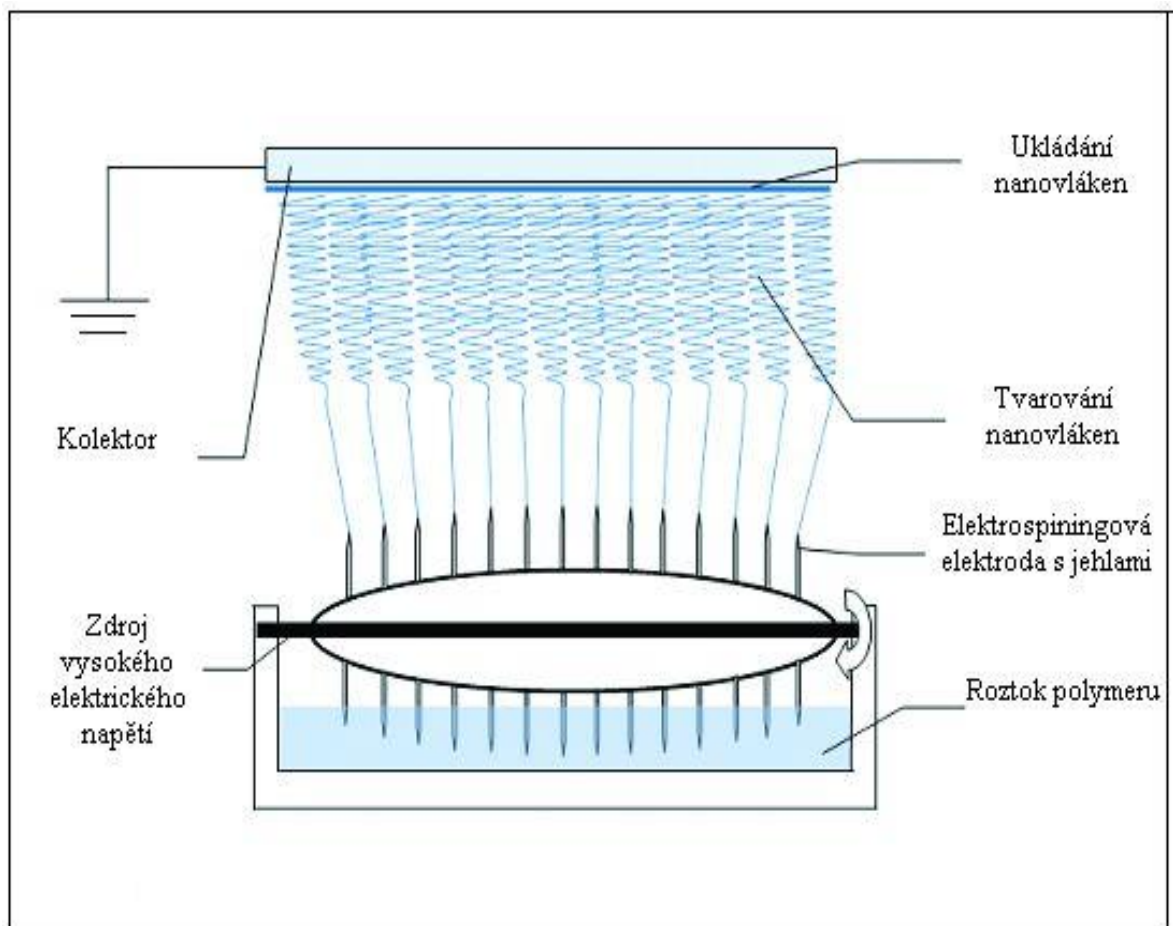
11.2 Podmínky zvlákňování

Experimentální podmínky procesu elektrostatického zvlákňování byly následující:

- relativní vlhkost vzduchu RH ~ 29 %,
- teplota T ~ 25°C,
- elektrické napětí U ~ 75 kV
- vzdálenost mezi elektrodami L = 18 cm,
- otáčky elektrody ES = 7 ot/min,
- rychlost odtahu antistatické PP netkané textilie, na níž se hromadí nanovlákná, byla 0,16 m/min.
- Hmotnost na čtvereční metr jedné připravené nanovláknenné vrstvy byla naměřena ~ 900 mg/m² (připravené rotační elektrodou).

11.3 Průběh procesu elektrostatického zvlákňování

Čistá PU nanovlákná pomocí přístroje NanoSpider[58] využívající jedné rotační elektrody s jehlami (*Obr. 11.1*) byla připravena z PU roztoku v DMF. Působením elektrického napětí ~ 75 kV, dochází k vytahování nanovláken z kapiček roztoku zachycených elektrospiningovou elektrodou s jehlami. Zformovaná PU nanovlákná byla zachycena kolektorem a mají střední průměr 350 nm.



Obr. 11.1 – Schéma procesu elektrostatického zvlákňování, přístroje NanoSpider s rotační elektrodou s jehlami[68].

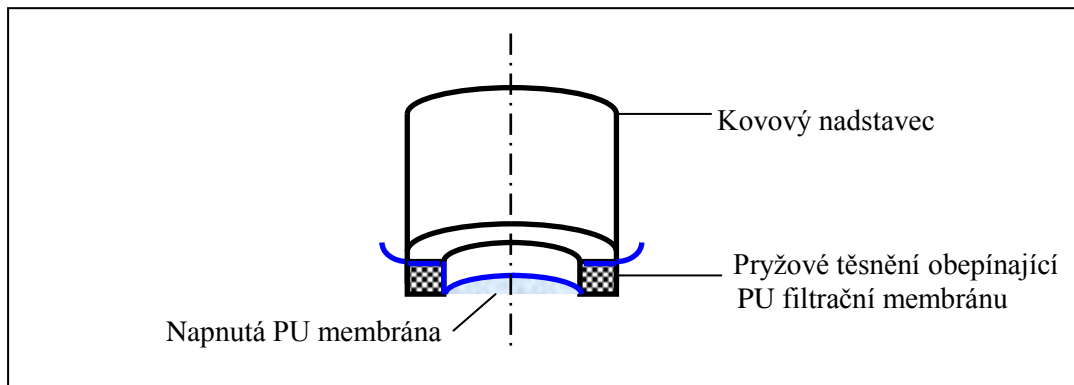
11.4 SEM analýza PU nanovlákné vrstvy

Průměr nanovláken je výrazně nižší, než vlnová délka světla, což znemožňuje jejich zobrazení pod běžnými optickými mikroskopy. Lze je proto pozorovat pouze elektronovým mikroskopem[43]. Analýza struktury byla provedena skenovacím elektronovým mikroskopem (SEM) vyrobeným Vega Easy Probe (Tescan s.r.o., Česká Republika). Cílem analýzy PU nanovlákné struktury ve větším detailu bylo především posouzení vhodnosti použití, jako filtrační membrány pro filtraci disperze MWCNT.

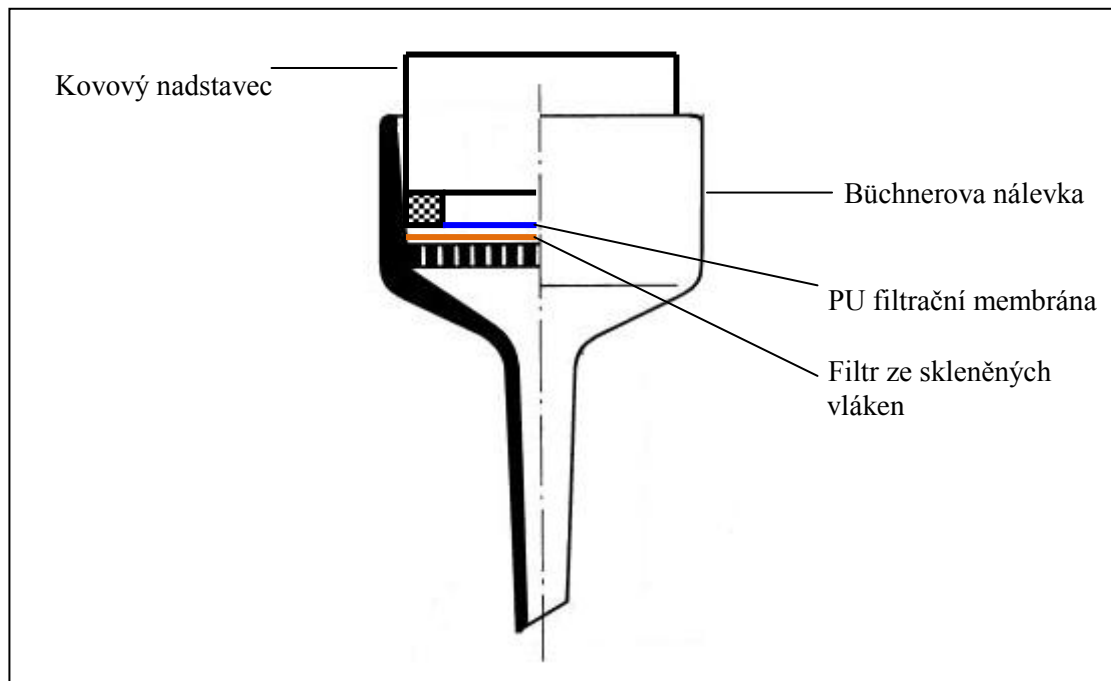
12 FILTRACE DISPERZE (MWCNT)

Originální proces se skládá z použití pružné PU netkané filtrační membrány, jako nedílného a podpůrného elementu, na kterém se MWCNT shromažďují a tvoří zapletenou síť při filtraci disperze MWCNT. Vakuová filtrační metoda byla použita proto, aby se vytvořila zapletená síť MWCNT na PU porézní filtrační membráně.

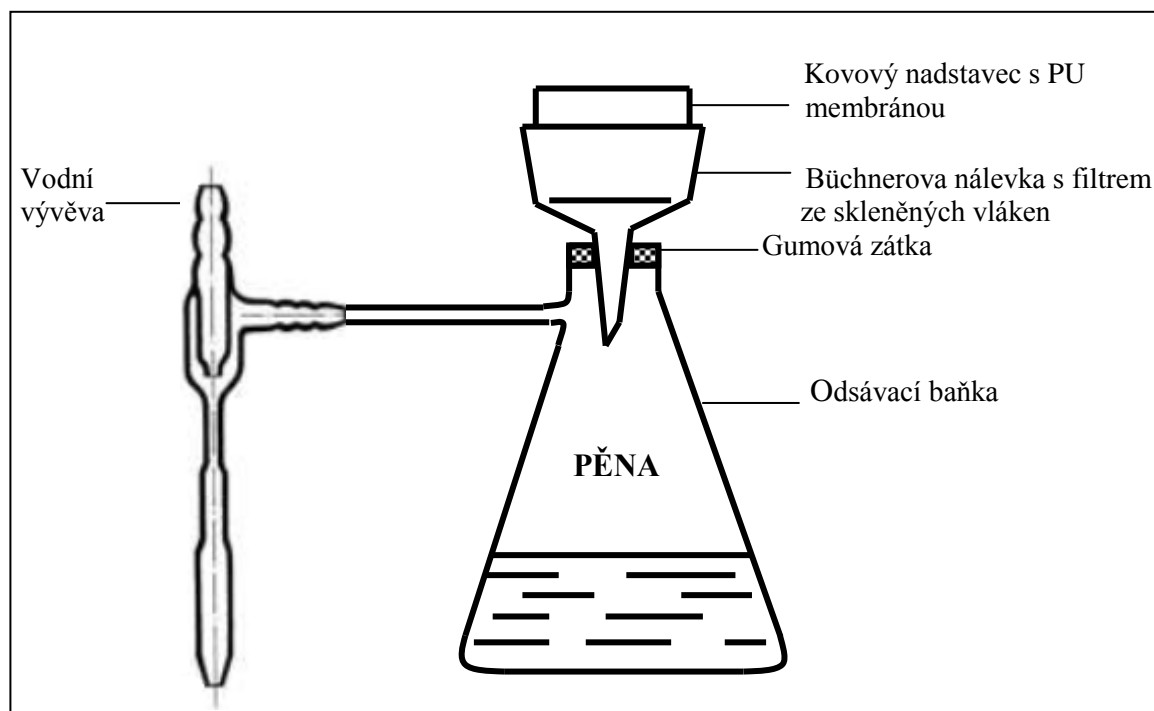
12.1 Příprava filtrační aparatury



Obr. 12.1 – Průřez kovovým nadstavcem s napnutou PU membránou.



Obr. 12.2 – Vsunutí kovového nadstavce s napnutou PU membránou do Büchnerovy nálevky.



Obr. 12.3 – Filtrační aparatura s odsávacím zařízením.

12.2 Postup procesu filtrace disperze MWCNT

Před filrací se disperze sonikovala pomocí ultrazvuku UP 400s nastaveného na parametry (výkon 400W, frekvence 24 kHz, amplituda 50 μm a cyklus 0,5). Sonikace probíhala 30 minut. Takto připravené disperze se odlilo 250 ml do odměrného válce. PU filtrační membrána se umístila do vodorovné polohy, aby tloušťka filtračního koláče byla rovnoměrná. Toho bylo docíleno pomocí vodní váhy.

Nejprve se na PU filtrační membránu nalévala deionizovaná voda, aby se PU filtrační membrána slinula s filtračním papírem. To proběhlo, při puštěném odsávacím zařízení (vodní vývěva) nastaveném na nízkou rychlost průtoku vody. Na vyrovnanou PU filtrační membránu se po 25 ml nalévala disperze MWCNT. Dávky se postupně zvyšovaly, tak aby byla membrána stále pod hladinou. Podtlak vyvolaný vodní vývěvou se nastavil otočením kohoutu na nejvyšší rychlost průtoku vody. Disperze se průběžně sonikovala, aby byla co nejlépe rozdispergována pro filraci. Filtrace probíhala 4 hodiny. Tloušťka filtračního koláče během filtrace postupně narůstala (MWCNT se postupně zaplétaly).

Zformovaná zapletená struktura do tvaru disku se důkladně promývala deionizovanou vodou a poté metanolem, aby se odstranily veškeré zbytky surfaktantu (SDS). Promývání probíhalo, při puštěném odsávacím zařízení do té doby, až z Büchnerovy nálevky do

odsávací baňky přestala proudit pěna a začala protékat deionizovaná voda. Stejně tak i u následného promývání metanolem.

Po důkladném promytí následovalo sejmutí filtračního koláče tak, že z kovového nadstavce se sundalo pryžové těsnění a PU filtrační membrána s filtračním koláčem ve tvaru disku. PU membrána s filtračním koláčem se opatrně položila na filtrační papír, překryla se dalším filtračním papírem a zatížila mezi kovové desky po dobu 30 s. Po obrácení desek a odtížení se pomocí pinzety opatrně sejmula pinzetou PU filtrační membrána z filtračního koláče (filtrační koláč je dole). Sejmутý filtrační koláč se překryl druhým papírem a zatížil se, aby se během sušení nezvlínil. Sušení probíhalo 48 h, při pokojové teplotě. Po usušení se filtrační koláč přemístil na Petriho misku.

Pro přípravu vzorků na měření změny elektrické vodivosti stlačením uhlíkového papíru, bylo zapotřebí připravit více disků, které měly tloušťku od 0,15 – 0,4 mm.

12.3 Analýza struktury uhlíkového papíru

Struktura sítě MWCNT byla prozkoumána pomocí skenovacího elektronového mikroskopu (SEM) vyrobeného firmou Vega Easy Probe (Tescan s.r.o., Česká Republika). Vzorek byl uložen na uhlíkový terč, který byl pokryt tenkou vrstvou Au/Pb. Pozorování bylo provedeno v režimu sekundárních elektronů.

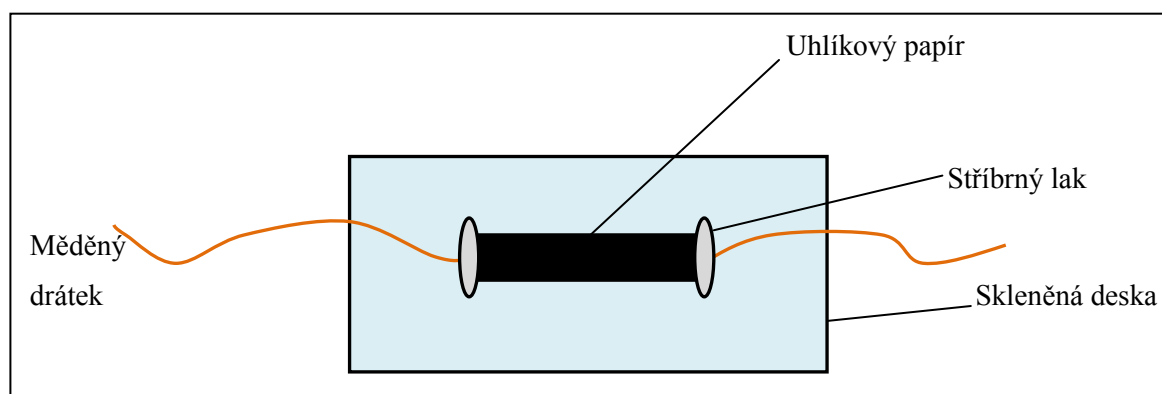
Transmisním elektronovým mikroskopem (TEM) byly analyzovány čisté MWCNT pomocí elektronového mikroskopu JEOL JEM 2010, při urychlující napětí 160 kV. Vzorek pro TEM analýzu byl připravený s použitím měděné mřížky s uhlíkovým filmem (SPI, USA). MWCNT disperze připravená ultrazvukem v acetonu byla nanášena na mřížku a usušena.

13 MĚŘENÍ ELEKTRICKÉ VODIVOSTI UHLÍKOVÉHO PAPIRU PŘI KOMPRESI A RELAXACI

U zapletené sítě vícevrstvých uhlíkových nanotrubic MWCNT byl sledován vliv napětí na elektrickou vodivost. Měření probíhalo, při zatížení / odtížení v průběhu 12 cyklů.

13.1 Příprava vzorků

Po 48 hodinovém sušení zapletené sítě MWCNT ve tvaru disku byly vyseknuty vzorky o délce 10 a šířce 8 mm. Byla změřena tloušťka uhlíkového papíru tloušťkoměrem s přesností 0,01 mm. Hodnota činila 0,41 mm. Pomocí vteřinového lepidla se vzorek po okrajích přilepil na skleněnou desku. Poté se měděné elektrické kontakty upevnily z obou stran k okraji vzorku pomocí elektricko-vodivého laku Dotite D – 550 (SPI Supplies). Připravený vzorek pro měření je na (Obr. 13.1).



Obr. 13.1 – Vzorek připravený ke stlačování.

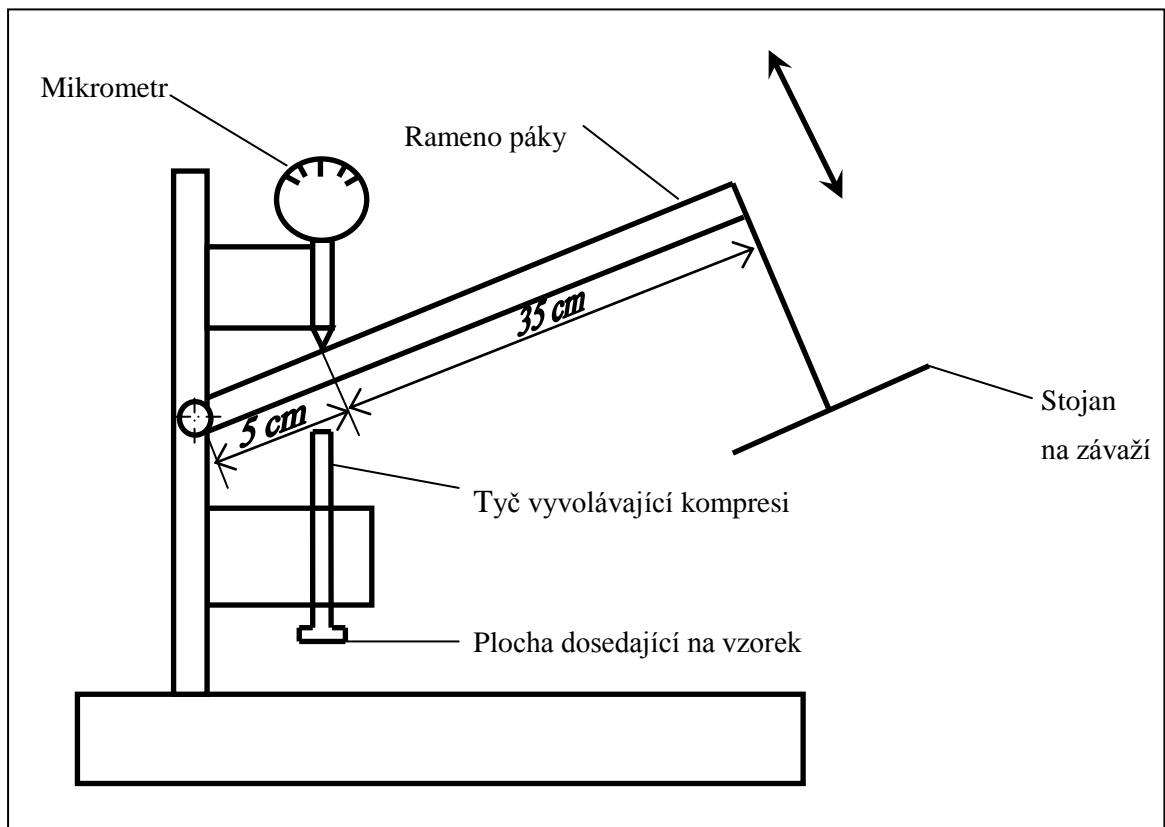
13.2 Postup měření deformace a elektrické vodivosti

Zkouška deformace sítě uhlíkového papíru byla provedena pomocí jednoramenného pákového zařízení (Obr. 13.2). Vzorek byl zatěžován postupně tlakovou silou s 20 sekundovým zpožděním čtení deformace v každém kroku. Poté byla měřena deformace stejným způsobem při odtížení. Bylo naměřeno dvanáct kompresních a relaxačních cyklů.

Vodivostní charakteristiky vzorku uhlíkového papíru, byly změřeny podobně, jako u měření deformace. Zatěžovací plocha mezi skleněnými deskami byla 8 x 8 mm. Elek-

trické kontakty byly připevněny k přírodním vodičům digitálního multimetru (SEFRAM 7338), kterým byl měřen dvoubodovou technikou elektrický odpor podél pásky, při kompresi a odtížení v průběhu dvanácti cyklů. Naměřené hodnoty odporu byly přepočítány na měrnou elektrickou vodivost v závislosti na geometrii vzorku.

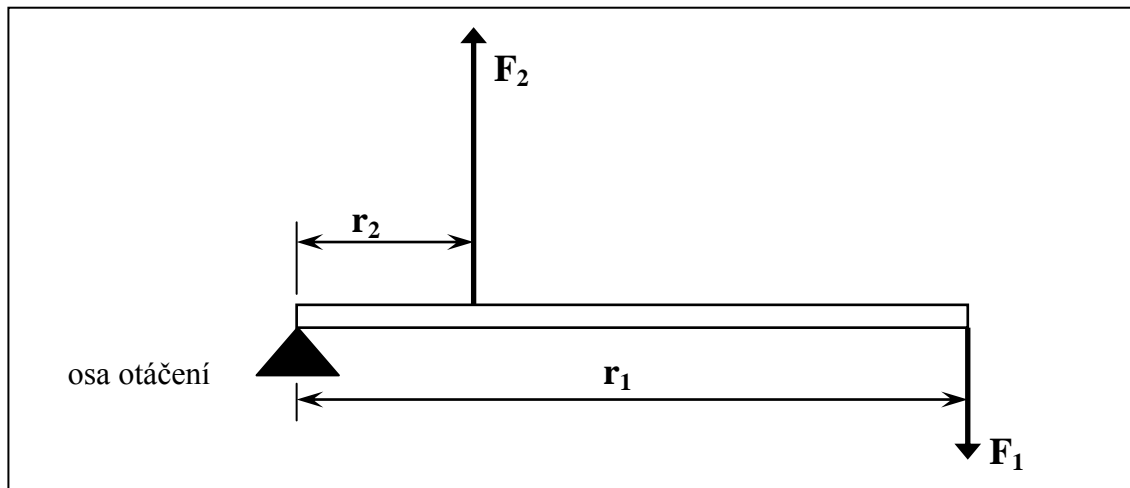
13.3 Měřicí aparatura



Obr. 13.2 – Schéma stlačovacího zařízení (jednoramenná páka).

14 VÝPOČTY

14.1 Výpočet síly působící na tyč vyvolávající kompresi



Obr. 14.1 – Princip jednoramenné páky.

Pro rovnováhu na páce (Obr. 14.1) platí vztah:

$$\mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{F}_1 = \mathbf{r}_2 \cdot \mathbf{F}_2, \text{ kde} \quad (5)$$

r_1, r_2 – jsou vzdálenosti sil od osy otáčení:

$$r_1 = 0,40 \text{ m}$$

$$r_2 = 0,05 \text{ m}$$

F_1 a F_2 představují rozložení sil na páce.

Tíhová síla:

$$\mathbf{F}_1 = \mathbf{G} = \mathbf{m} \cdot \mathbf{g} \quad [\text{N}], \text{ kde} \quad (6)$$

m – je hmotnost použitého závaží

g – tíhové zrychlení

$$m_{\text{max}} = 10,225 \text{ kg}$$

$$g = 9,81 \text{ m / s}^2$$

$$\mathbf{F}_1 = 10,225 \cdot 9,81 = \mathbf{100,31 \text{ N}}$$

Moment síly ve vzdálenosti r_1 pak bude :

$$\mathbf{M} = \mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{F}_1 \quad [\text{N}\cdot\text{m}] \quad (7)$$

$$\mathbf{M} = 0,40 \cdot 100,31 = \mathbf{40 \text{ Nm}}$$

Síla F_2 působící tlakovou silou na tyč vyvolávající kompresi ve vzdálenosti r_2 pak bude:

$$\mathbf{F}_2 = \mathbf{M} / \mathbf{r}_2 \quad [\text{N}] \quad (8)$$

$$\mathbf{F}_2 = 40 / 0,05 = \mathbf{800 \text{ N}}$$

14.2 Výpočet poměrného stlačení (ϵ)

$$\epsilon = (\mathbf{h}_0 - \mathbf{h}) / \mathbf{h}_0 \cdot \mathbf{100} \quad [\%], \text{ kde} \quad (9)$$

h_0 – je původní tloušťka uhlíkového papíru:

$$h_0 = 0,41 \text{ mm}$$

h – je tloušťka stlačeného uhlíkového papíru, která se měnila v závislosti na zatížení a od-tížení:

např. při $h = 0,18$ mm bude deformace:

$$\epsilon = (0,41 - 0,18) / 0,41 \cdot 100 = \mathbf{55\%}$$

14.3 Výpočet tlaku (p)

$$\mathbf{p} = \mathbf{F}_2 / \mathbf{A} \quad [\text{MPa}], \text{ kde} \quad (10)$$

F_2 – je síla působící tlakovou silou na tyč vyvolávající kompresi

$$F_2 = 800\text{N}$$

A – je plocha uhlíkového papíru

$$A = 10,4 \cdot 7,05 = 73,32 \text{ mm}^2$$

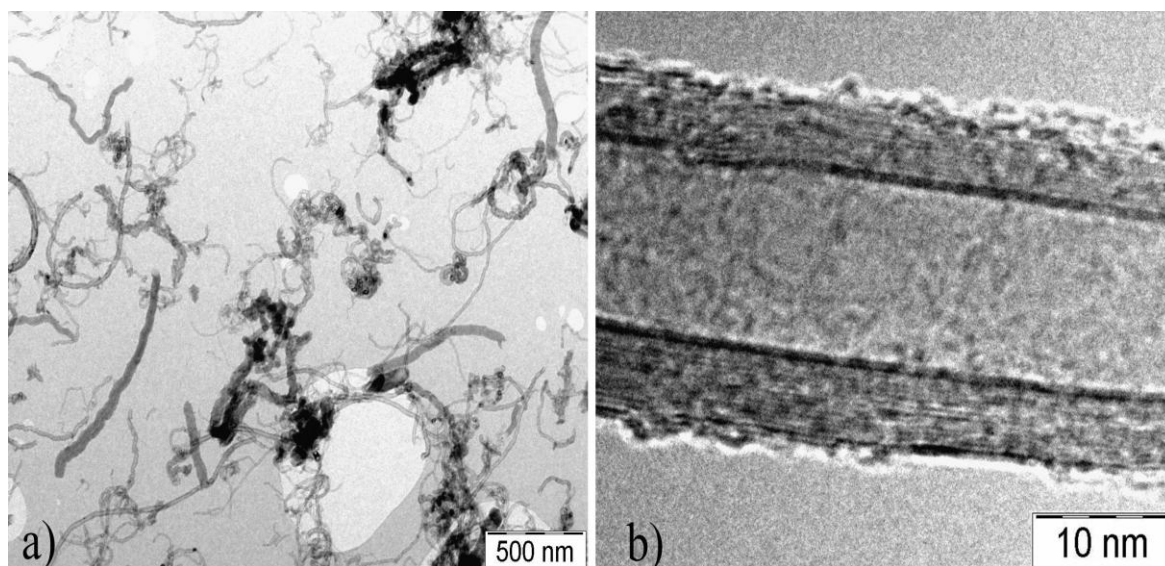
$$p = 800 / 73,32 = \mathbf{10,9 \text{ MPa}}$$

15 EXPERIMENTÁLNÍ VÝSLEDKY

15.1 Z připravené disperze MWCNT

MWCNT má ve vodném roztoku před sonikací tendenci sedimentovat. Po sonikaci vodná disperze MWCNT již nesedimentuje. PH vodného roztoku po úpravě hydroxidem sodným měla hodnotu $\text{PH} = 10$. Konečná koncentrace nanotrubic v suspenzi byla 0,3 hm%. Koncentrace povrchově aktivních látek dodecyl sulfátu sodného a 1 – pentanolu byla 0,1 M a 0,18 M podle pořadí.

TEM analýzy bylo použito k analýze délky, tloušťky, počtu stěn a vad MWCNT. Podle analýzy se vlastnosti MWCNT mírně liší od těch, které uvádí výrobce. *Obr. 15.1- a)* ukazuje reprezentativní vzorek nanotrubiček uložených na uhlíkové mřížce. Jsou zde patrné menší shluky a izolované CNT vzniklé rozbitím aglomerátů působením ultrazvukových vibrací. Průměr jednotlivých trubic je mezi 10 a 60 nm. Jejich délka je od desetin mikrometrů až 3 μm . Maximální štíhlostní poměr měřeného MWCNT je tedy asi 300.

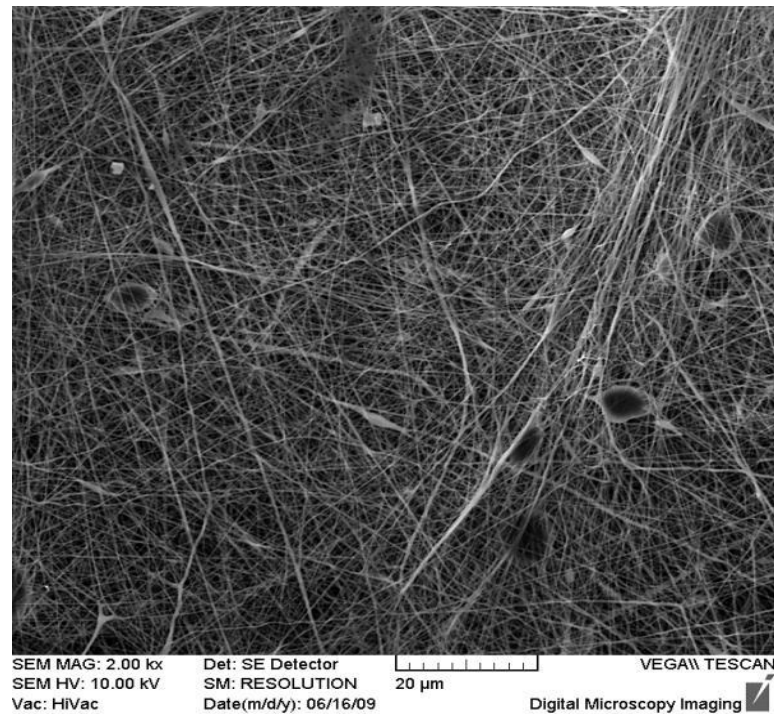


Obr. 15.1 – a) TEM obrázek MWCNT uložených na uhlíkové mřížce, b) HRTEM detailní pohled na strukturu nanotrubic.

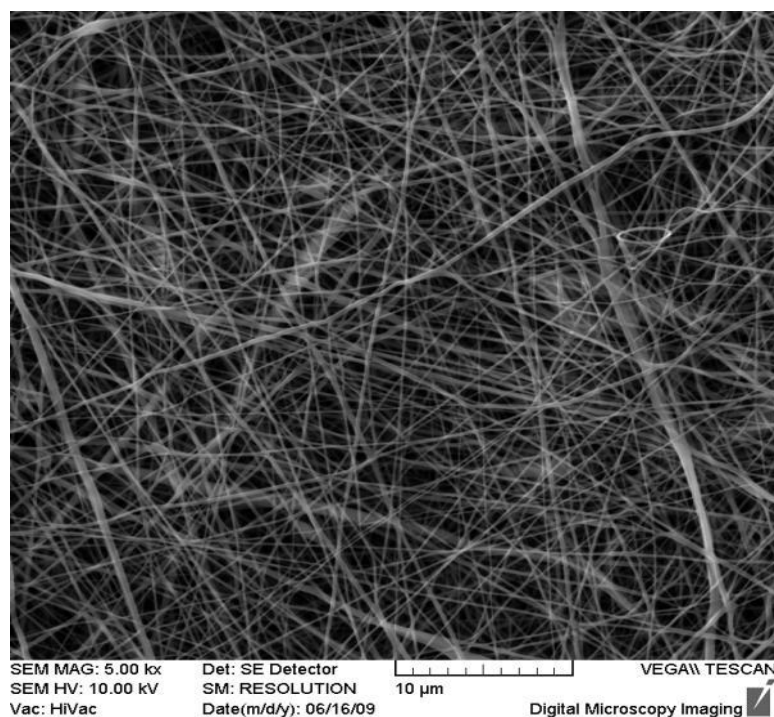
Obr. 15.1 – b) ukazuje, že MWCNT se skládá asi z 15 válcovitých grafitových vrstev. Vzdálenost mezivrstvy je přibližně 0,35 nm. Zvrásněný povrch nanotrubic MWCNT by mohl být způsoben vlivem oxidace, ale také může být pokrytý zbytky grafitů (amorfní uhlík), nebo může jít o hranu stočené nanotrubic.

15.2 Z připravené PU membrány

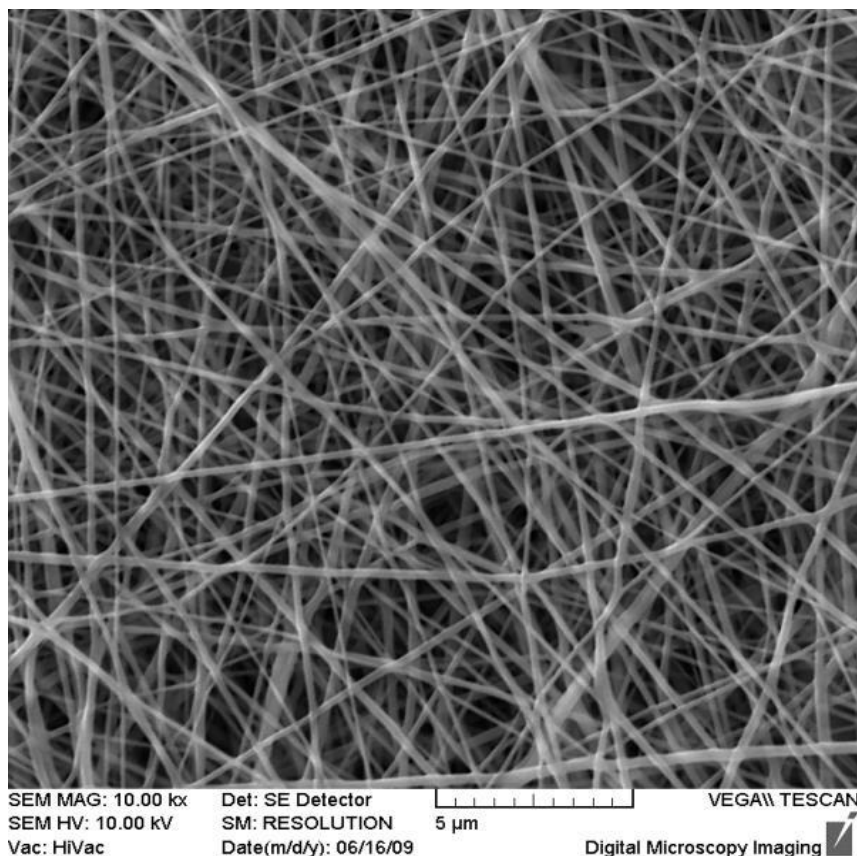
SEM analýza PU nanovláken připravených technologií elektrostatického zvlákňování s rotující elektrodou jsou vyobrazeny na následujících snímcích (*Obr. 15.2, 15.3, 15.4*), při různém zvětšení 2000x, 5000x a 10000x, podle pořadí.



Obr. 15.2 – SEM snímek nanovlákněné PU membrány, zvětšeno 2000x.



Obr. 15.3 – SEM snímek nanovlákněné PU membrány, zvětšeno 5000x.

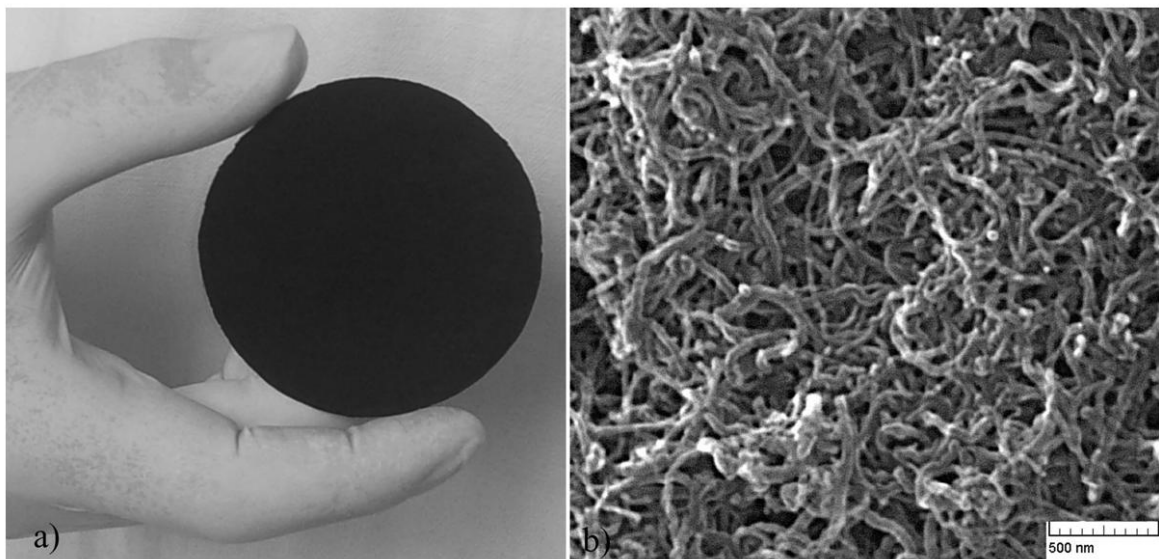


Obr. 15.4 – SEM snímek nanovlákné PU membrány, zvětšeno 10000x

PU nanokompozitní nanovlákná (PU membrána) připravená technologií elektrostatického zvlákňování z PU roztoku byla úspěšně připravena se středním průměrem kolem 350 nm. Z posledního snímku (*Obr. 15.4*) je patrná nahodile orientovaná struktura (typická pro netkané textilie) a křížení PU nanovláken, kde černá místa znázorňují porozitu PU membrány. Je také možné napočítat 5 – 6 vrstev nanovláken. Vzhledem k tomu, že se póry pohybují v mikrometrech a délka uhlíkových nanotrubic MWCNT od desetin mikrometrů až 3 µm, je PU nanovlákná netkaná textilie vhodná pro filtraci disperze MWCNT.

15.3 Z filtrace disperze MWCNT

Obr. 15.5 a) ukazuje uhlíkový papír ve tvaru disku (průměru 75 mm, tloušťka 0.44 mm) připravený filtrováním disperze MWCNT. Filtrační koláč po 48 h sušení tvoří samonosnou strukturu zapletených MWCNT, která se nedrobí a lze s ní bez problémů manipulovat. Smrštění při sušení filtračního koláče ve tvaru disku byla asi 7 %.



Obr. 15.5 – a) samonosná zapletená síť MWCNT (disk o průměru 75 mm, tloušťka 0.44 mm), b) SEM snímek povrchu zapletené sítě MWCNT uhlíkového papíru (buckypaper).

Na Obr. 15.5 b) můžeme vidět detailní pohled na povrch disku pomocí SEM analýzy. SEM analýza ukázala, že uhlíkový papír je tvořen strukturou náhodně zapletených MWCNT. Na snímku jsou viditelná světlá místa s větším nahuštěním nanotrubic a tmavá místa s menším nahuštěním. To je způsobeno filtrováním připravené disperze obsahující nanotrubic v podobě menších shluků a izolovaných CNT. Pórovitost zapletené sítě MWCNT je $\phi = 0,67$,

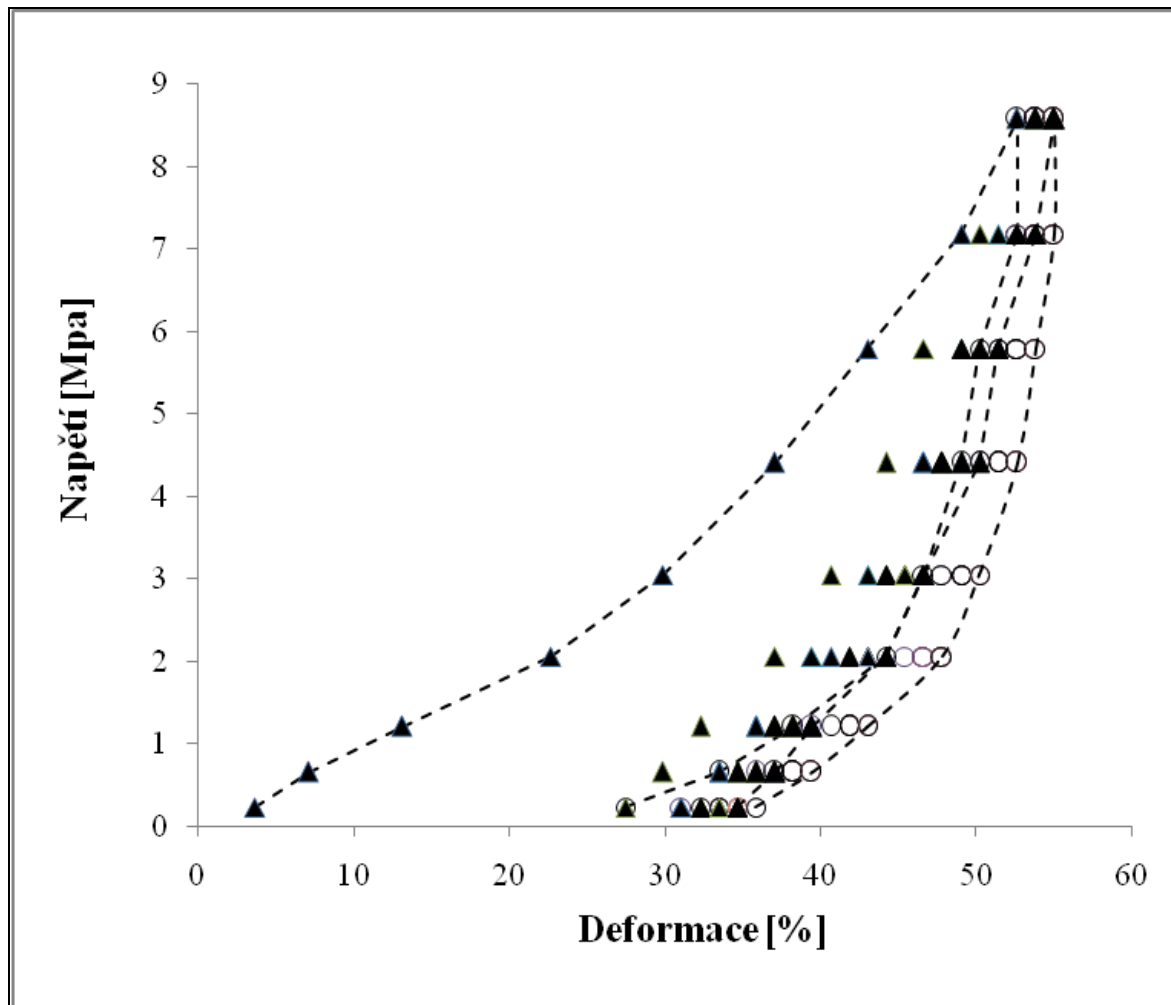
$$\phi = 1 - \rho_{net} / \rho_{MWCNT}, \quad (11)$$

kde $\rho_{net} = 0.56 \pm 0.03 \text{ g/cm}^3$ označuje měrnou zdánlivou hmotnost zapletené sítě a $\rho_{MWCNT} = 1.7 \text{ g/cm}^3$ označuje naměřenou průměrnou hustotu MWCNT. Hodnota ρ_{MWCNT} je velmi blízko k teoretické hodnotě MWCNT $1,8 \text{ g/cm}^3$ [60].

15.4 Z měření deformace a el. vodivosti uhlíkového papíru

Graf 15.1 ukazuje průběh závislosti deformace / napětí, získané během dvanácti kompresních a relaxačních cyklů. Měření začínala od napětí 0,23 MPa vyvolané vahou jednoramenné páky v nezatíženém stavu. První bod byl změřen pomocí TMA. Postupným zatěžováním deformace roste, až na maximální hodnotu 55 %, při maximálním aplikovaném napětí 8,6 MPa. Po prvním zatěžovacím / odtěžovacím cyklu nevratný podíl deformace uhlíkového papíru činil 27 % a v následujících cyklech se trvalá deformace ustálila na

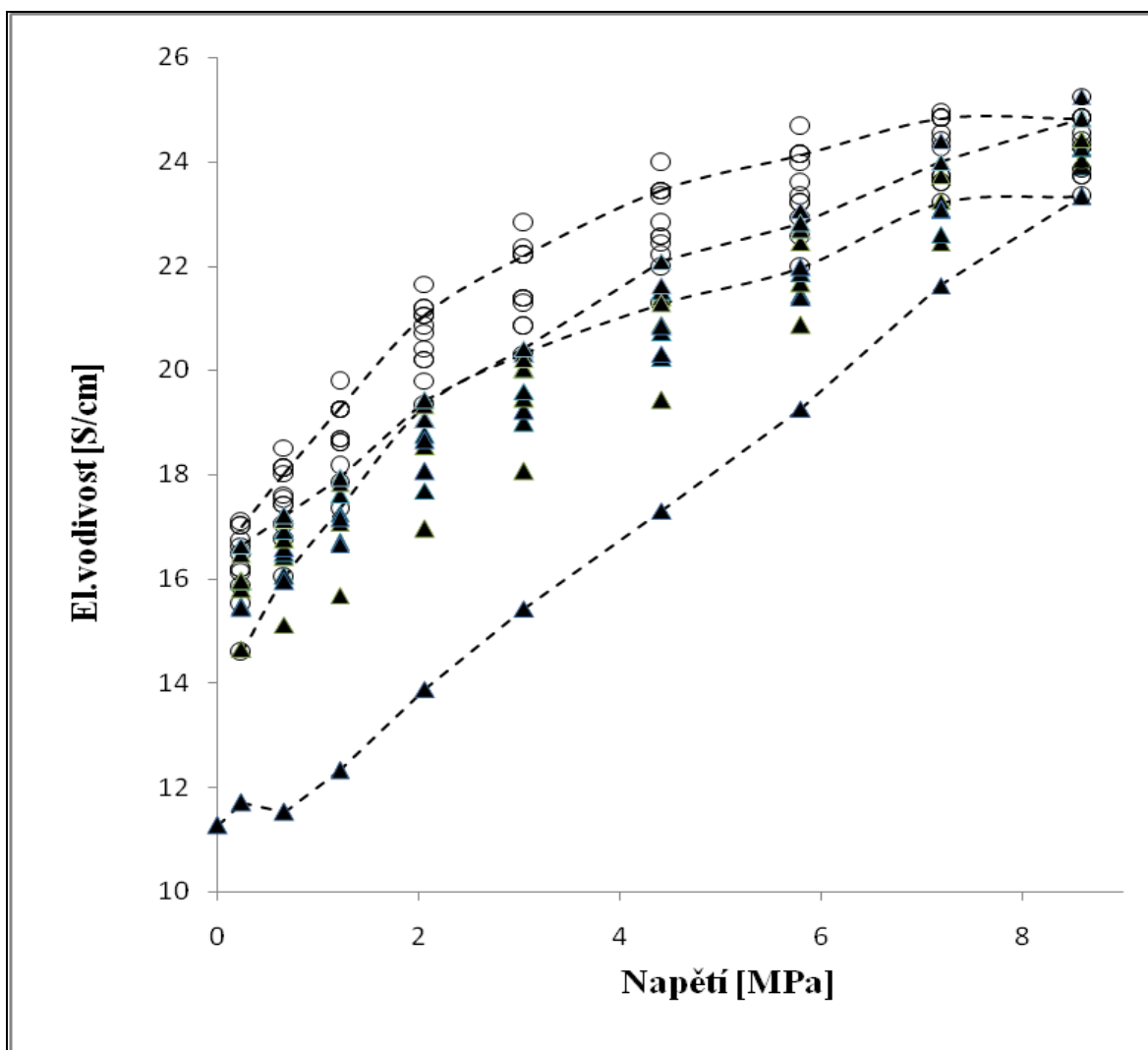
hodnotě 35 %. Podíl vratné deformace činil 20%. Nové stabilnější uspořádání struktury uhlíkového papíru (MWCNT) po prvním cyklu zatěžování způsobí, že v průběhu následujících za sebou jdoucích cyklů zatěžování a odtěžování dosahuje ustálenějšího tvaru hysterezní smyčky deformace / napětí. Tato stabilizace struktury uhlíkového papíru se také odráží na změně elektrické vodivosti.



Graf 15.1 – závislost deformace na napětí sítě MWCNT při cyklické tlakové zkoušce (tloušťka sítě 0,418 mm, 12 kompresních / relaxačních cyklů).

Rozhodující vlastností zkoumanou v této práci byla elektrická vodivost uhlíkového papíru (MWCNT), která byla spočítána z naměřených hodnot elektrického odporu v závislosti na měrné elektrické vodivosti a geometrii vzorku. Závislost hodnot napětí na elektrické vodivosti je vynesena do *Grafu 15.2*, ze kterého je patrné, že se zvyšujícím napětím elektrická vodivost uhlíkového papíru roste, při odtížení elektrická vodivost klesá.

V prvním cyklu zatěžování dosahuje el. vodivost hodnoty 23 S/cm a v následujících cyklech vystoupá, až na hodnotu 25 S/cm, při maximálním napětí 8,6 MPa. U odtížení el. vodivost klesá. V prvním cyklu na hodnotu 14,5 S/cm, kde nevratný podíl el. vodivosti vykazuje nejvyšší hodnotu, a to 2,8 S/cm vlivem trvalé deformace 27 %, při prvním zatížení. Po první kompresi struktury je změna elektrické vodivosti v následujících cyklech zatížení / odtížení stabilizována a křivky napětí / el. vodivosti vykazují stejný průběh.



Graf 15.2 – závislost napětí na elektrickou vodivost zapletené sítě uhlíkových nanotrubic, vystavené dvanácti po sobě jdoucích kompresních – expanzních cyklů, tloušťka zapletené sítě byla 0,418 mm.

Podle [5, 64] dochází během komprese mezi nanotrubicemi ke zvýšení lokálních kontaktů (křížením CNT), což má za následek změnu porózní struktury, která vede ke snížení odporu. Kontaktní místa působí, jako paralelní rezistory (odpory), jejichž vzrůstající počet způsobí zvýšení elektrické vodivosti sítě MWCNT. Naopak, při odtížení se lokální kontaktní místa vzdalují, což má vliv na zvýšení odporu a pokles vodivosti. Vlivem opakujících se cyklů zatěžování, zůstává vždy v následujícím cyklu odtížení více kontaktních míst ve struktuře trvale fixováno zapletením nanotrubic do sebe. To má pravděpodobně vliv na zmenšování vodivostního přírůstku a stabilizaci průběhů křivek napětí / el. vodivost.

ZÁVĚR

Hlavním cílem této práce, bylo zjistit vliv napětí na el. vodivost uhlíkového papíru tvořeného z volně zapletených uhlíkových nanotrubic (MWCNT) vyrobeného filtrováním připravené disperze MWCNT.

V prvním kroku experimentální části, byla připravena vodná disperze MWCNT za použití povrchově aktivních látek dodecyl sulfátu sodného a 1 – pentanolu. PH vodného roztoku bylo upraveno NaOH na PH = 10. Působením ultrazvukových vibrací došlo k rozbití aglomerátů MWCNT na menší shluky a k izolaci jednotlivých CNT. TEM analýzy bylo použito k analýze délky, tloušťky, počtu stěn a vad MWCNT. Podle analýzy se vlastnosti MWCNT mírně liší od těch, které uvádí výrobce. Průměr jednotlivých trubic je mezi 10 a 60 nm a skládá se asi z 15 válcovitých grafitových vrstev. Vzdálenost mezivrstvy je přibližně 0,35 nm. Jejich délka je od desetin mikrometrů až 3 μm . Maximální štíhlostní poměr měřeného MWCNT je tedy asi 300.

V druhém kroku experimentu ve spolupráci s odborným pracovištěm SPUR a.s., byla připravena PU filtrační membrána technologií elektrostatického zvlákňování z PU roztoku v DMF. Pomocí SEM analýzy byla prozkoumána PU nanovláknenná vrstva, jejímž cílem bylo především posouzení vhodnosti použití pro filtraci disperze MWCNT. PU nanovláknena mají střední průměr kolem 350 nm a strukturu typickou pro netkané textilie. Vzhledem k tomu, že se póry PU vrstvy pohybují v mikrometrech a délka uhlíkových nanotrubic MWCNT od desetin mikrometrů až 3 μm , je PU nanovláknenná netkaná textilie vhodná pro filtraci disperze MWCNT.

Ve třetím kroku experimentu byla provedena filtrace disperze MWCNT, za použití pružné PU netkané nanovláknenné filtrační membrány. Pro filtraci byla použita vakuová filtrační metoda, aby se zapletená síť MWCNT vytvořila na PU porózní filtrační membráně. Výsledkem filtrace byla samonosná zapletená struktura ve tvaru disku (průměru 75 mm, tloušťka 0.44 mm), která se nerozpadá. Smrštění po sušení filtračního koláče ve tvaru disku byla asi 7 %. Poróznost zapletené sítě MWCNT je $\phi = 0,67$. Pomocí SEM analýzy byl prozkoumán povrch disku po filtraci disperze MWCNT. Analýza ukázala, že vyrobený uhlíkový papír má strukturu tvořenou ze vzájemně zapletených vícevrstvých uhlíkových nanotrubic MWCNT.

Rozhodující vlastností zkoumanou v této práci byla elektrická vodivost uhlíkového papíru (MWCNT), která byla spočítána z naměřených hodnot elektrického odporu

v závislosti na měrné elektrické vodivosti a geometrii vzorku. Experimentální měření ukázala, že komprese uhlíkového papíru způsobuje změnu elektrické vodivosti, přímo podle konkrétní deformace porózní struktury. Elektrická vodivost se pohybovala od hodnoty 11,3 S/cm nestlačeného vzorku, až do hodnoty 23 S/cm, při maximálním aplikovaném napětí 8,6 MPa v prvním zatěžovacím cyklu. V následujících cyklech vystoupala elektrická vodivost, až na hodnotu 25 S/cm. To představuje, více než 100 % nárůst elektrické vodivosti uhlíkového papíru, při maximálním stlačovacím napětí. Mechanismus zotavení struktury je promítnut do hystereze deformace / napětí. Hodnota maximální deformace uhlíkového papíru dosáhla 55 % v průběhu dvanácti cyklů zatížení, při maximálním aplikovaném napětí 8,6 MPa. Trvalá deformace se ustálila na hodnotě 35 % a podíl vratné deformace činil 20%. Nové stabilnější uspořádání struktury uhlíkového papíru (MWCNT) po prvním cyklu zatížení / odtížení způsobí, že v průběhu následujících cyklů zatěžování a odtěžování dosahuje ustálenějšího tvaru hysterezní smyčky deformace / napětí. Tato stabilizace struktury uhlíkového papíru se také odráží na změně elektrické vodivosti. Po první kompresi struktury je změna elektrické vodivosti v následujících cyklech zatížení / odtížení stabilizována a křivky napětí / elektrické vodivosti vykazují ustálený průběh.

Měření ukázaly, že uhlíkový papír tvořený z volně zapletených uhlíkových nanotrubic (MWCNT) má dobrý potenciál, pro použití jako tlakový senzor.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Prnka, T., Šperlink, K.: *Bionanotechnologie, Nanobiotechnologie, Nanomedicína*, vyd. Repronis, 9/2006, Ostrava, ISBN 80-7329-134-7, p. 177.
- [2] Thostenson, E. T., Li, C. Y., Chou, T. W.: *Nanocomposites in Context*, Composite Science and Technology, Vol. 65, No. 3 – 4, p. 491 – 516, 2005.
- [3] Cao, Q., Rogers, J. A.: *Ultrathin Films of Single-walled Carbon Nanotubes for Electronics and Sensors: A review of fundamental and applied aspects*, Advanced Materials, Vol. 21, No. 1, p. 29 – 53, 2009.
- [4] Walters, D. A., Casavant, M. J., Quin, X. C., Huffman, C. B., Boul, P. J., Ericson, L. M., Haroz, E. H., O'Connell, M. J., Smith, K., Colbert, D. T., Smalley, R. E.: *In-plane-aligned Membranes of Carbon Nanotubes*, Chemical Physics Letters, Vol. 338, No. 1, p. 14 – 20, 2001.
- [5] Allaoui, A., Hoa, S. V., Evesque, P., Bai, J.: *Electronic Transport in Carbon Nanotubes Tangles Under Compression*, The role of contact resistance, Scripta Mater. Vol. 61, No. 6, p. 628 – 631, 2009.
- [6] Lhoták, P.: *Chemie fullerenu*, Ústav Organické Chemie, VŠCHT Praha [on-line].[cit. 2010-01-27], p. 208.
<http://www.uochb.cas.cz/Zpravy/PostGrad2004/7_Lhotak.pdf>
- [7] Raab, M., Křesálek, V., Sova, M.: *Polymerní nanomateriály*, Plasty a kaučuk, Vol. 36, No. 5, p. 132 – 137, 1999.
- [8] Purkrt, A.: *Nanotrubky a další uhlíkové makromolekuly* [on-line].[cit. 2010-01-27]
<<http://fyzsem.fjfi.cvut.cz/2001-2002/Zima01/procs/nanotubes.pdf>>
- [9] Maloňová, K.: *Elektrická vodivost uhlíkových nanokompozitů*, Diplomová práce, FT UTB Zlín, 2008, p. 70.
- [10] Wilder, J. W. G., Venema, L. C., Rinzler, A. G., Smalley, R. E., Dekker, C.: *Electronic Structure of Atomically Resolved Carbon Nanotubes*, Nature, Vol. 391, No. 6662, p. 59 – 62, 1998.
- [11] Spires, T., Brown, R. M.: *High Resolution TEM Observations of Single-Walled Carbon Nanotubes*, Department of Botany, The University of Texas at Austin, Austin, Tx., 78713, 1996.
<http://www.botany.utexas.edu/facstaff/facpages/mbrown/ongres/tspires/hexa.htm>

- [12] Gohier, A., Ewels, C. P., Minea, T. M. and Djouadi, T. M.: *Carbon Nanotube Growth Mechanism Switches From Tip- to Base-growth With Decreasing Catalyst Particle Size*, Carbon, Vol. 46, No. 10, 2008, p. 1331 – 1338.
- [13] Sinnott, S. B., Andrews, R., Qian, O., Rao, A. M., Mao, Z., Dickey, E. C. and Derbyshire, F.: *Model of Carbon Nanotube Growth Through Chemical Vapor Deposition*, Chemical Physics Letters, Vol. 315, No. 1–2, 1999, p. 25 – 30.
- [14] Tománek, D., Jorio, A., Mildred, S. and Dresselhaus, G.: *Introduction to The Important and Exciting Aspects of Carbon-Nanotube Science and Technology*, Volz, S., Ascheron, C. E., Duhm, A. H.: *Thermal Nanosystems and Nanomaterials*, Springer, 2009, ISBN 978-3-642-04257-7, p. 569.
- [15] Snášelová, H.: *Nanokompozit na bázi PVAc/MWNT připravený metodou roztokové polymerace, příprava nanovláken technologií elektrospinning*, Diplomová práce, FT UTB Zlín, 2008, p. 106.
- [16] Harris, P. J. F.: *Carbon Nanotubes and Related Structures - New Materials for 21st Century*, Department of Chemistry university of Reading, 1999, Cambridge UK, ISBN 0-521-55446-2, p. 277.
- [17] Subrahmanyam, K. S., Panchakarla, L. S., Govindaraj, A., and Rao, C. N. R.: *Simple Method of Preparing Graphene Flakes by an Arc-Discharge Method*, Journal of Physical Chemistry C, 2009, Vol. 113, No. 11, p. 4257 – 4259.
- [18] Kissinger, P. T., Heineman, W. R.: *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, McCreery, R. L., Cline, K. K.: *Carbon Electrodes*, Marcel Decker Inc., USA, 1996, ISBN-0824794451, p. 986.
- [19] Ando, Y., Zhao, X., Sugai, T., Kumar, M.: *Growing Carbon Nanotubes*, Review Feature, Materials today, Vol. 22, p. 22 – 29, 2004.
- [20] Daenen, M., Fouw, R. D., Hamers, B., Janssen, P. G. A., Schouteden, K., Veld, M. A. J.: *The Wondrous World of Carbon Nanotubes* (a review of current carbon nanotube technologies), Eindhoven University of Technology, 2003, p. 89.
- [21] Harris, P. J. F.: *Solid State Growth Mechanisms for Carbon Nanotubes*, Carbon, Vol. 45, 2007, p. 229 – 239.
- [22] Košťálová, E.: *Uhlíkové nanotrubicе (Syntéza-výroba, vlastnosti a uplatnění)*, NANOTEX, prezentace č.3, KNT, FT, TU Liberec, p. 32.
- [23] Yacobson, B. I.: *Mechanical Relaxation and „Intramolecular Plasticity“ in Carbon Nanotubes*, Appl. Phys. Lett., Vol. 72, No. 5, 1998, p. 918 – 920.

- [24] Ruoff, R. S., Qian, D., Liu, W. K.: *Mechanical Properties of Carbon Nanotubes: Theoretical Predictions and Experimental Measurements*, C. R. Physique 4, 2003, p. 993 – 1008.
- [25] Gogotsi, Y.: *Carbon Nanomaterials*, USA, 2006, ISBN 0-8493-9386-8, p. 326.
- [26] Jiménes, L. L.: *Carbon Nanotube Polymer Composites: Mechanical, Electrical and Photorefractive Properties*, Chalmers university of technology, Švýcarsko, 2007, ISBN 978-91-7291-937-2.
- [27] Komarov, F. F., Mironov, A. M.: *Carbon Nanotubes: Present and Future*, Physics and chemistry of solid state, Vol. 5, No. 3, 2004, p. 411 – 429.
- [28] Ruoff, R. S., Lorents, D. C.: *Mechanical and Thermal Properties of Carbon Nanotubes*, Carbon, Vol. 33, No. 7, 1995, p. 925 – 930.
- [29] Hatakeyama, T., Quinn, F. X.: *Thermal Analysis - Fundamentals and Applications to Polymer Science*, 2nd Edition, Elsevier, 1999, Liverpool, ISBN 0-471-98362-4, p. 180.
- [30] Hamon, M. A., Stensaas, K. L., Sugar, M. A., Tumminello, K. C., Allred, A. K.: *Reacting Soluble Single-Walled Carbon Nanotubes With Singlet Oxygen*, Chem. Phys. Lett., Vol. 447, 2007, p. 1 – 4.
- [31] Moisala, A.: *Studies on Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes by Gas-Phase Chemical Vapour Deposition*, Helsinki University Printing House, 2006, Helsinki, ISBN 952-91-9966-X, p. 43.
- [32] Winkler, M.: *Elektrický perkolační práh a dielektrické vlastnosti elastomerních nanokompozitů*, Diplomová práce, FT UTB Zlín, 2008, p. 84.
- [33] Doshi, J., Reneker, D. H.: *Electrospinning Process and Applications of Electrospun Fibres*, Journal Electrostat., Vol. 35, p. 151–160, 1995.
- [34] Zhuo, H., Hu, J., Chen, S., Yeung, L.: *Preparation of Polyurethane Nanofibers by Electrospinning*, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 109, No. 1, p. 406 – 411, 2008.
- [35] Matthews, J. A., Wnek, G. E, Simpson, D. G, Bowlin, G. L.: *Electrospinning of Collagen Nanofibres*, Biomacromolecules, Vol. 3, p. 232 – 238, 2002.
- [36] Demir, M. M., Yilgor, I., Yilgor, E., Erman, B.: *Electrospinning of Polyurethane Fibers*, Polymer, Vol. 43, No. 11, p. 3303 – 3309, 2002.
- [37] Casper C. L., Stephens J. S., Tassi N. G., Chase D. B., Rabolt J. F.: *Controlling Surface Morphology of Electrospun Polystyrene Fibers: Effect of Humidity and*

- Molecular Weight in the Electrospinning Process*, *Macromolecules*, Vol. 37, p. 573–578, 2004.
- [38] Zhang, Y. Z., Lim, C. T., Ramakrishna, S., Huang, Z. M.: *Recent Development of Polymer Nanofibers for Biomedical and Biotechnological Applications*, *Journal of Materials Science, Materials in Medicine*, Vol. 16, p. 933 – 946, 2005.
- [39] Inai, R., Kotaki, M., Ramakrishna, S.: *Structure and Properties of Electrospun PLLA Single Nanofibres*, *Nanotechnology*, Vol. 16, p. 208 – 213, 2005.
- [40] Huang, Z. M., Zhang, Y. Z., Kotaki, M., Ramakrishna, S.: *A Review on Polymer Nanofibers by Electrospinning and Their Applications in Nanocomposites*, *Composites Science and Technology*, Vol. 63, No. 15, p. 2223-2253, 2003.
- [41] Licea-Jimenez L., Henrio P. Y.; Lund A., Laurie T. M., Perez-Garcia S. A., Nyborg L., Hassander H., Bertilsson H., Rychwalski R. W.: *MWNT Reinforced Melamine-Formaldehyde Containing Alpha-Cellulose*, *Composites Science and Technology*, Vol. 67, p. 844 – 854, 2007.
- [42] Ha, J. U., Kim, M., Lee, J., Choe, S., Cheong, I. W., Shim, S. E.: *A Novel Synthesis of Polymer Brush on Multiwall Carbon Nanotubes Bearing Terminal Monomeric Unit*, *Journal of polymer science part a polymer chemistry*, Vol. 44, No. 21, p. 6394-6401, 2006.
- [43] Lapčík, L., Raab, M.: *Nauka o materiálech II*, 2 vydání, UTB, Zlín, 2004, p. 126, ISBN 80-7318-229-7.
- [44] Elektronová mikroskopie transmisní a rastrovací, [online], [cit. 13. 2. 2010]. Dostupný z WWW:
<<http://www.people.vcu.edu/~glbowlin/electrospinning.htm>>
- [45] Poquillon, D., Viguiet, B., Andrieu, E.: *Experimental Data about Mechanical Behaviour During Compression Tests for Various Matted Fibres*, *Journal of Materials Science*, Vol. 40, No. 22, p. 5963 – 5970, 2005.
- [46] Zobrazování pomocí elektronového svazku, [online], [cit. 13. 2. 2010]. Dostupný z WWW:
<<https://physics.fme.vutbr.cz/files/159/SPI/mikroskop.pdf>>
- [47] Kalvoda, L., Parshin, A. S.: *Vybraná témata z fyziky povrchů: Vícevrstevné systémy a tenké organické filmy*, ČVUT, Praha, 2000, str. 148.
- [48] Viková, M.: *Mikroskopie IV.*, Přednášky z: Textilní fyzika, p. 38.
- [49] Vondráček, P.: *Metody studia a charakterizace struktury polymerů*, VŠCHT,

- Praha, 1991, ISBN: 80-7080-087-9, p. 240.
- [50] Jiné metody studia povrchů látek, [online], [cit. 13. 2. 2010]. Dostupný z WWW:
<<http://atmilab.upol.cz/vys/JineMet.html>>
- [51] Karlík, M.: *Transmisní elektronová mikroskopie: pohled do nitra materiálů*, Československý časopis pro fyziku, Vol. 55, p. 457 – 464, 2005.
- [52] Mikroemulze, [online], [cit. 13. 2. 2010]. Dostupný z WWW:
<http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/mikroemulze.html>
- [53] Bittner, J.: *Příprava a charakterizace kompozitu na bázi polymer uhlíková nanotrubice (PS/MWNT) metodou mikroemulzní polymerizace*, Diplomová práce, FTUTB Zlín, 2008, p. 65.
- [54] Specifications, [online], [cit. 21. 2. 2010]. Dostupný z WWW:
<<http://www.sunnano.com/>>
- [55] Anionaktivní tenzidy, [online], [cit. 21. 2. 2010]. Dostupný z WWW:
<<http://projektysipvz.gytool.cz/ProjektySIPVZ/Default.aspx?uid=400>>
- [56] Chemical Safety Data: Pentanol, [online], [cit. 21. 2. 2010]. Dostupný z WWW:
<<http://cartwright.chem.ox.ac.uk/hsci/chemicals/pentanol.html>>
- [57] Sodium Hydroxide (NaOH), [online], [cit. 21. 2. 2010]. Dostupný z WWW:
<<http://www.buzzle.com/articles/sodium-hydroxide-naoh.html>>
- [58] Elmarco-nano for life, [online], [cit. 21. 2. 2010]. Dostupný z WWW:
<<http://www.elmarco.com/>>
- [59] Sigma-aldrich, Product [online], [cit. 25. 2. 2010]. Dostupný z WWW:
<www.sigma-aldrich.com>
- [60] C.S. Yeh: *A Study of Nanostructure and Properties of Mixed Nanotube Buckypaper Materials: Fabrication, Process Modeling Characterization, and Property Modeling*, Ph.D. Thesis, The Florida State University, 2007.
- [61] Ham, H. T., Choi, Y. S., Chung, I. J.: *An Explanation of Dispersion States of Single-walled Carbon Nanotubes in Solvents and Aqueous Surfactant Solutions Using Solubility Parameters*, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 286, p. 216 – 223, 2005.
- [62] Encyklopedie fyziky – Elektřina a magnetismus [online], [cit. 24.3. 2010]. Dostupný z WWW:
<<http://fyzika.jreichl.com/index.php?sekce=browse&page=241>>

- [63] Gogotsi, Y.: *Carbon Nanomaterials*, CRC Press, 2006, ISBN 0-8493-9386-8, p. 326.
- [64] Yaglioglu, O., Hart, A. J., Martens, R., Slocum, A. H.: *Method of Characterizing Electrical Contact Properties of Carbon Nanotube Coated Surfaces*, Review of Scientific Instruments, Vol. **77**, p. 1 – 3, 2006.
- [65] Vaníček, J.: *Metody termické analýzy*, katedra textilních materiálů, TF, TU Liberec, 2006, p. 1 – 4.
- [66] Breza, J., Kadlečikova, M.: *Spektroskopické analýzy materiálů a struktur pro elektroniku*, Zpravodaj ČVS, Vol. 15, No. 1 – 2, p. 51 – 57, 2007.
- [67] Trchová, M.: *Jak vibrují atomy v molekulách*, [online], [cit. 5. 5. 2010]. Dostupný z WWW:
<<http://archiv.otevrena-veda.cz/users/Image/default/C1Kurzy/NH2006pdf/15.pdf>>
- [68] Kimmer, D., Vincent, I., Petráš, D., Lovecká, L., Zatloukal, M., Slobodian, P., Olejník, R., Langer, L., Tunka, M., Šoukal, J.: *From Synthesis to Application. Polyurethane Nanofibers Developed in SPUR a.s.*, Nanocon, Rožnov pod Radhoštěm, Česká Republika, 20. - 22. 10. 2009, p. 9.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

C	Uhlík
CNT	Uhlíkové nanotrubičky (Carbon nanotubes)
SWCNT = SWNT	Jednostěnná uhlíková nanotrubička (Single wall nanotubes)
MWCNT = MWNT	Vícestěnná uhlíková nanotrubička (Multi wall nanotubes)
DWCNT = DWNT	Dvojitěnná uhlíková nanotrubička (Double wall nanotubes)
CNF	Uhlíková vlákna (Carbon nanofibers)
NEC	Networks & System Integration Engineering Corporation
IBM	International Business Machines Corporation
Co	Kobalt
Ni	Nikl
He	Helium
Ar	Argon
Fe	Železo
CH ₄	Metan
C ₂ H ₂	Acetylen
CO	Oxid uhelnatý
CVD	Chemická depozice z par (Chemical Vapour Deposition)
PECVD	Plazmou zesílená chemická depozice z par (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)
HF CVD	Chemická depozice z par žhavicím vláknem (Hot Filament Chemical Vapor Deposition)
ACCVD	Alokoholová katalýza chemické depozice z par (Alcohol Catalytic Chemical Vapor Deposition)
∅	Poróznost
p	Tlak
T	Teplota
sp ²	Hybridizace
π	pí
-COOH	Karboxylové funkční skupiny
-OH	Hydroxylové funkční skupiny

H	Vodík
NaOH	Hydroxid sodný
CH ₃ (CH ₂) ₄ OH	1-Pentanol
CH ₃ (CH ₂) ₁₁ OSO ₃ Na	Dodecylsulfát sodný
SEM	Skenovací elektronová mikroskopie
REM	Rastrovací nebo řádkovací elektronová mikroskopie
TEM	Transmisní elektronová mikroskopie
HRTEM	Transmisní elektronová mikroskopie vysokého rozlišení
XPS	Rentgenová fotoelektronová spektroskopie
IR	Infračervené spektrum
NIR	Spektroskopie v blízké infračervené oblasti
TGA	Termogravimetrická analýza
λ	Vlnová délka
rtg. = RTG	Rentgenové záření
2D	Dvou – dimenzionální
3D	Tří – dimenzionální
E	Energie
ΔE	Přírůstek energie
V/O a O/V	Voda v oleji a olej ve vodě
PU	Polyuretan
MDI	Methylenbisphenyl izokyanát
DMF	Dimethyl Formamide
r	Rameno síly
F	Síla
G	Tíhová síla
g	Gravitační zrychlení
M	Moment síly

t	Čas
w	Okamžitá hmotnost
ρ	Hustota
S	Průřez vodiče
l	Délka vodiče
ρ	Měrný elektrický odpor
R	Elektrický odpor
I	Proud
U	Elektrické napětí
G	Elektrická vodivost
RH	Relativní vlhkost vzduchu
ES	Otáčky elektrody
PP	Polypropylen
HLB	Hydrophile lipophile balance
σ	Napětí
σ	Měrná vodivost

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obr. 1.1</i> – Vzdálenosti mezi uhlíkovými atomy uvnitř grafitové mřížky[11].	14
<i>Obr. 1.2</i> – Diagram chirálního vektoru uhlíkové trubice[10].	15
<i>Obr. 1.3</i> – Hypotetický vznik ideálních uhlíkových SWCNT ohýbáním planární vrstvy grafitu A, C = achirální SWCNT, B = chirální SWCNT [6].....	16
<i>Obr. 1.4</i> – Schéma růstu uhlíkových nanotrubic mechanismem base-growth a tip-growth [13].....	18
<i>Obr. 1.5</i> – Schéma růstu SWCNT z malé částice (charakteristické <5 nm)[12].....	18
<i>Obr. 1.6</i> – Schéma růstu MWCNT z velké částice (charakteristické >> 5 nm) [12].....	19
<i>Obr. 1.7</i> – Schéma aparatury pro přípravu CNT metodou Arc Discharge [19].....	20
<i>Obr. 1.8</i> – Schéma aparatury pro přípravu CNT metodou laserové ablace[19].....	22
<i>Obr. 1.9</i> – Schéma aparatury pro přípravu CNT metodou CVD[15].....	23
<i>Obr. 1.10</i> – Schéma otevření CNT[20].....	26
<i>Obr. 3.1</i> – Schematické znázornění kapky mikroemulze V/O a O/V [52].....	34
<i>Obr. 11.1</i> – Schéma procesu elektrostatického zvlákňování, přístroje Nanospider s rotační elektrodou s jehlami.....	47
<i>Obr. 12.1</i> – Průřez kovovým nadstavcem s napnutou PU membránou.....	49
<i>Obr. 12.2</i> – Vsunutí kovového nadstavce s napnutou PU membránou do Büchnerovy nálevky.....	49
<i>Obr. 12.3</i> – Filtrační aparatura s odsávacím zařízením.....	50
<i>Obr. 13.1</i> – Vzorek připravený ke stlačování.....	52
<i>Obr. 13.2</i> – Schéma stlačovacího zařízení (jednoramenná páka).....	53
<i>Obr. 14.1</i> – Princip jednoramenné páky.....	54
<i>Obr. 15.1</i> – a) TEM obrázek MWCNT uložených na uhlíkové mřížce, b) HRTEM detailní pohled na strukturu nanotrubic.....	56
<i>Obr. 15.2</i> – SEM snímek nanovlákněné PU membrány zvětšeno 2000x	57
<i>Obr. 15.3</i> – SEM snímek nanovlákněné PU membrány zvětšeno 5000x	57
<i>Obr. 15.4</i> – SEM snímek nanovlákněné PU membrány zvětšeno 10000x	58

Obr. 15.5 – a) samonosná zapletená síť MWCNT (disk o průměru 75 mm, tloušťka 0.44 mm), b) SEM snímek povrchu zapletené sítě MWCNT uhlíkového papíru (buckypaper).....59

SEZNAM TABULEK

<i>Tab. 1.1</i> – Shrnutí a porovnání jednotlivých metod syntézy CNT[20].....	24
<i>Tab. 1.2</i> – Shrnutí vlastností CNT.....	28
<i>Tab. 8.1</i> – Parametry MWCNT (L---Zkapalněný ropný plyn)[54].....	41
<i>Tab. 8.2</i> – Vlastnosti dodecyl sulfátu sodného[59].....	42
<i>Tab. 8.3</i> – Vlastnosti Pentanolu[59].....	42
<i>Tab. 8.4</i> – Vlastnosti Hydroxidu sodného[59].....	43
<i>Tab. 10.1</i> – Přehled složek disperze.....	45

SEZNAM GRAFŮ

- Graf 15.1* – závislost deformace na napětí sítě MWCNT při cyklické tlakové zkoušce
(tloušťka sítě 0,418 mm, 12 kompresních / relaxačních cyklů)..... 60
- Graf 15.2* – závislost napětí na elektrickou vodivost zapletené sítě uhlíkových nanotrubic,
vystavené dvanácti po sobě jdoucích kompresních – expanzních cyklů,
tloušťka zapletené sítě byla 0,418 mm..... 61