

Vývoj a charakterizace polystyrénového kompozitu s vrstvenými sítěmi z uhlíkových nanotrubic a jeho elektrické vlastnosti v průběhu stlačování

Bc. Barbora Nevrková

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. Barbora NEVRKLOVÁ**
Studijní program: **N 2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Technologie a management**

Téma práce: **Vývoj a charakterizace polystyrénového (PS) kompozitu s vrstvenými sítěmi z uhlíkových nanotrubic a jeho elektrické vlastnosti v průběhu stlačování**

Zásady pro vypracování:

1. Vypracujte literární studii na dané téma s využitím dostupné odborné literatury.
2. Připravte vodnou disperzi více-vrstevnatých uhlíkových nanotrubiček MWCNT sonikací. Jako povrchově aktivní látky použijte dodecylsulfát sodný a amylalkohol. Provedte filtraci s cílem získání 2D objektu tvořeného z volně zapletených více-vrstevnatých uhlíkových nanotrubiček (MWCNT). Pozn.: Ve spolupráci s odborným pracovištěm bude připravena PS filtrační membrána.
3. Provedte zalisování PS filtru s vrstvou MWCNT s cílem transformovat nanovlákná PS filtru do formy PS membrány.
4. U takto připraveného kompozitu na bázi MWCNT vrstvy na PS podložce změřte dvoubodovou metodou elektrickou vodivost a citlivost změny vodivosti na její stlačování. Výsledky srovnajte s prostou MWCNT vrstvou.

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., Mikhalovsky 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 Slobodián, Ph.D.**
Centrum polymerních materiálů

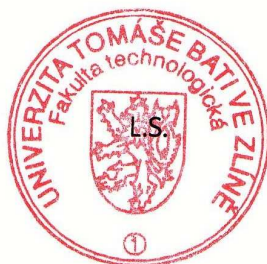
Datum zadání diplomové práce: **15. února 2010**

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

ABSTRAKT

Diplomová práce se zabývá přípravou polymerního kompozitu na bázi vrstvených sítí ze zapletených mnohostěnných uhlíkových nanotrubic, které jsou zpevněny polystyrénovým filtrem. Kompozit byl připraven filtrací vodné disperze uhlíkových nanotrubic přes netkanou pružnou polystyrénovou membránu. Nanotrubice infiltrují částečně do pórů na povrchu membrány a spojí nahromaděnou vrstvu filtrátu s filtrační mřížkou. Zpevnění filtrem zvyšuje mechanickou integritu sítě, stejně jako pevnost v tahu a ovlivňuje příznivě citlivost elektrického odporu na stlačení. Filtrem zpevněné sítě vykazují lepší reverzibilní elektrický odpor při odlehčení v cyklech než nezpevněné sítě.

Klíčová slova: uhlíkové nanotrubice, polystyren, elektrostatické zvlákňování, elektrický odpor, pevnost v tahu

ABSTRACT

The diploma work deals with composite consisting of filter-supported entangled multiwall carbon nanotube networks. The composite was prepared by the nanotube dispersion filtration through a non-woven flexible polystyrene membrane. The nanotubes infiltrate partly into the membrane surface pores and link the accumulated filtrate layer with the filtration grid. The filter-support increases network mechanical integrity as well as the tensile ultimate strength and affects favorably the sensitivity of electrical resistance to compressive strain. The filter-supported networks show better reversible electrical resistance in unloading cycles than free-standing networks.

Keywords: Carbon Nanotubes, Polystyrene, Electrospinning, Electrical Resistance, Tensile Ultimate Strength

Poděkování

Ráda bych tímto poděkovala všem, kteří mi svojí radou nebo poskytnutím podkladů usnadnili vypracování této diplomové práce. Především děkuji vedoucímu práce doc. Ing. Petru Slobodianovi, Ph.D. za vedení při vypracování této diplomové práce.

Dále bych chtěla poděkovat za spolupráci Ing. Dušanovi Kimmerovi, CSc. a Ing. Davidu Petrášovi ze společnosti SPUR a.s.

Poděkování také náleží Ing. Michalovi Machovskému z CPM FT UTB za mikroskopickou analýzu vzorků.

OBSAH

ÚVOD	8
I TEORETICKÁ ČÁST	9
1 UHLÍKOVÉ NANOTRUBICE	10
1.1 STRUKTURA.....	10
1.2 VLASTNOSTI.....	13
1.2.1 Fyzikální a chemické vlastnosti	14
1.2.2 Elektronické vlastnosti	15
1.2.3 Mechanické vlastnosti.....	15
1.2.4 Tepelné vlastnosti.....	16
1.3 VÝROBA	16
1.3.1 Obloukový výboj.....	17
1.3.2 Laserová ablace	17
1.3.3 Chemická depozice z plynné fáze (CVD)	18
1.4 APLIKACE.....	20
1.4.1 Emisní materiály	20
1.4.2 Kompozitní materiály.....	21
1.4.3 Akumulace energie.....	22
1.4.4 Senzory a sondy.....	23
2 ELEKTRICKÉ VLASTNOSTI	25
2.1 ELEKTRICKÝ ODPOR CNT SÍTĚ	26
3 ELEKTROSTATICKÉ ZVLÁKŇOVÁNÍ	27
3.1 PROCES ELEKTROSTATICKEHO ZVLÁKŇOVÁNÍ.....	27
3.2 APLIKACE.....	29
3.2.1 Textilie	29
3.2.2 Filtry	30
3.2.3 Aplikace v lékařství.....	30
4 METODY CHARAKTERIZACE UHLÍKOVÝCH NANOTRUBIC	31
4.1 ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE.....	31
4.2 TRANSMISNÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE.....	31
4.2.1 Princip TEM.....	32
4.3 RASTROVACÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE.....	32
4.3.1 Princip SEM	33
II PRAKTICKÁ ČÁST	34
5 POUŽITÉ MATERIÁLY A ZAŘÍZENÍ	35
5.1 MATERIÁLY.....	35
5.1.1 Mnohostěnné uhlíkové nanotrubičky (MWCNT)	35
5.1.2 Polystyren (PS).....	35
5.1.3 Dodecylsulfát sodný (SDS)	35
5.1.4 1-pentanol (amylalkohol)	35

5.1.5	Metylisobutylketon (MIBK) a dimetylformamid (DMF).....	36
5.1.6	Tetraethylamonium bromid.....	36
5.2	ZAŘÍZENÍ.....	36
5.2.1	SEM mikroskop.....	36
5.2.2	Ultrazvukové zařízení UP400S.....	37
5.2.3	Multimetr Sefram 7338.....	37
6	PŘÍPRAVA KOMPOZITU.....	39
6.1	PŘÍPRAVA VODNÉ DISPERZE MWCNT.....	39
6.2	PŘÍPRAVA PS FILTRAČNÍ MEMBRÁNY.....	39
6.3	FILTRACE VODNÉ DISPERZE MWCNT.....	40
6.4	ZALISOVÁNÍ PS FILTRU.....	41
7	MĚŘENÍ.....	42
7.1	TAHOVÉ ZKOUŠKY.....	42
7.2	MĚŘENÍ ZÁVISLOSTI ELEKTRICKÉHO ODPORU NA DEFORMACI.....	42
8	VÝSLEDKY.....	43
8.1	STRUKTURA.....	43
8.1.1	Struktura PS filtrační membrány.....	43
8.1.2	Struktura MWCNT-N vrstvy.....	43
8.1.3	Struktura kompozitu PS filtr/MWCNT-N.....	45
8.1.4	Struktura kompozitu PS/MWCNT-N.....	45
8.2	MECHANICKÉ VLASTNOSTI.....	47
8.3	ELEKTRICKÉ VLASTNOSTI.....	49
8.3.1	Elektrický odpor při deformaci.....	49
8.3.2	Elektrický odpor při cyklické deformaci.....	50
	ZÁVĚR.....	53
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	54
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	62
	SEZNAM OBRÁZKŮ.....	64

ÚVOD

Objev uhlíkových nanotrubic v roce 1991 vyvolal velký ohlas ve většině oblastí vědy a techniky, a to především kvůli jejich jedinečným vlastnostem. Žádný dosud známý materiál nedisponoval takovou kombinací vlastností. Vynikající mechanické, tepelné a elektronické vlastnosti dělají nanotrubičky ideální pro řadu aplikací. Jsou to zejména ideální prostředky pro moderní výplňový materiál v kompozitech. Předpokládá se využití jejich vodivosti a možnosti vyrobit pomocí nich vodivé polymery s mimořádně nízkým perkolačním prahem [1]. Uhlíkové nanotrubičky (CNT) jsou považovány za nejlepší nanočástice pro vysoce výkonné, multifunkční kompozity. Nicméně při zpracování vznikají v mnoha případech obtíže, které brání praktickému využití. Je běžné, že při výrobě vzniká hustá síť různě zapletených CNT. Je tedy nutné jejich oddělení, rozptýl a jejich úprava.

V tomto ohledu se sítě ze zapletených CNT (tzv. buckypaper) ukazují jako slibné pro vývoj vysoce výkonných polymerních kompozitních materiálů [2]. Sítě mohou úměrně převést své jedinečné vlastnosti do kompozitů a přinést podstatné zlepšení v konstrukční pevnosti, elektrické a tepelné vodivosti, stínění proti elektromagnetickému rušení atd. ve srovnání s kompozity s částicovými plnivými z CNT.

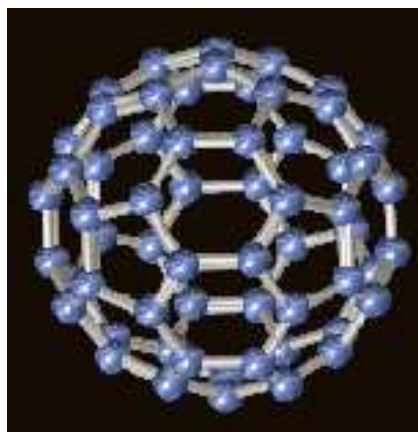
První polymer se sítěmi z CNT byl vyroben poté, co se podařilo efektivně rozptýlit nanotrubičky do kapalné suspenze a přefiltrovat je přes jemnou filtrační membránu [4]. V důsledku toho jsou CNT nahromaděné na sebe a tvoří tenkou propletenou strukturu čistých nanotrubic, které byly nazvány buckypaper. Síť se obvykle zpevňuje roztokem polymeru (např. epoxidová pryskyřice), aby vytvořila polymerní kompozit.

Tato diplomová práce se zabývá přípravou polymerního kompozitu na bázi sítí z mnohostěnných uhlíkových nanotrubic (MWCNT-N). Prezentuje novou, jednodušší technologii přípravy za použití netkaného polystyrenového filtru, na kterém se během filtrace suspenze z mnohostěnných uhlíkových nanotrubic (MWCNT), MWCNT shromažďují a vytvářejí síť jako integrující, podpůrný prvek. MWCNT lehce pronikají do filtru a drží se na něm, nakonec vytvoří MWCNT-N vrstvu. Získaný MWCNT-N/PS kompozit se zalisuje vysoko nad T_g PS, a tím se PS filtr přemění na pružný film, který zůstává součástí kompozitu. PS film zajišťuje kompaktnost celého kompozitu.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 UHLÍKOVÉ NANOTRUBICE

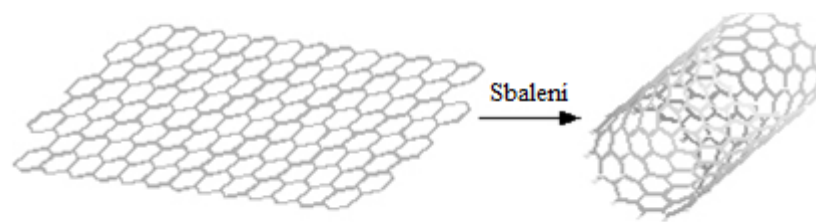
Teprve relativně nedávno bylo objeveno, že čistý elementární uhlík s sp^2 hybridizací může tvořit širokou škálu krystalických struktur. Objev fullerenů v roce 1985 a jejich následná syntéza v elektrickém oblouku [5], zapříčinil nebývalý zájem o uhlíkové materiály. Uhlíkové nanotrubičky (CNT) jsou alotropní modifikací uhlíku. Mají protáhlý válcovitý útvar, který je složen z pěti a šestičlenných uhlíkových kruhů. CNT mají obvykle průměr 1-50 nm a délku asi několik μm až mm - což je již makroskopický rozměr. Extrémně velký poměr mezi délkou a průměrem CNT je jednou ze zajímavých vlastností nanotrubic. Průměr je závislý na velikosti částic katalyzátorů, které byly použity při syntéze [6]. Podařilo se dokonce vyrobit CNT s poměrem délky k průměru až 132 000 000 : 1, což je podstatně více, než se kdy podařilo u jiných materiálů [7].



Obr. 1 Fulleren [7]

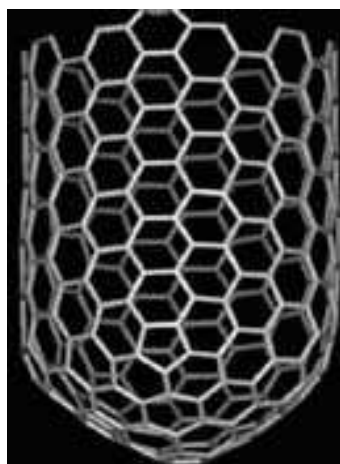
1.1 Struktura

Struktura CNT odpovídá grafenovému listu, který je sbalen do tvaru válce s axiální symetrií podél osy nanotrubičky. Grafen je jednovrstvá síť atomů uhlíku spojená pomocí sp^2 vazeb. Nejbližší vzdálenost vazeb mezi uhlíky je přibližně 0,144 nm a vazebný úhel odpovídá 120° . Dva sousední atomy na listu vytváří oblak delokalizovaných π -orbitalů kolem jádra uhlíku. Oblak elektronů tvoří kruhy nad šestiúhelníkovou mříží a nejbližší kruhy se spojují, což umožňuje elektronům se pohybovat po celé dvou-dimenzionální rovině.

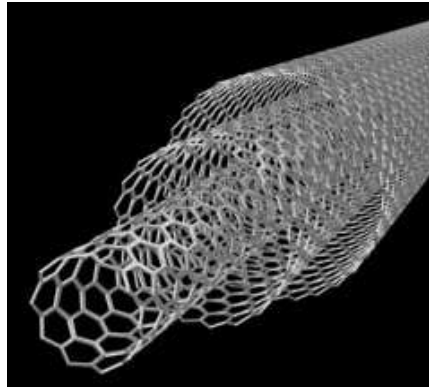


Obr. 2 Grafen [9]

Existuje několik typů uhlíkových nanotrubic. Jsou to jedностěnné (singlewall) nanotrubi-
bice (SWCNT), které vzniknou srolováním jednoho listu grafenu do tvaru válce
s průměrem řádově 1 nm a délkou až několik milimetrů. Mnohostěnné (multiwall) nanotrubi-
ce (MWCNT) jsou složeny z vnořených grafenových koaxiálních válců uspořádaných ko-
lem centrální dutiny jádra se vzdáleností vrstev 0,34 nm, s průměrem trubice 2 až 100 nm a
délkou až několik desítek mikronů. Zvláštním případem jsou dvoustěnné (doublewall) uh-
líkové nanotrubi-
bice (DWCNT), jež jsou tvořeny dvěma sbalenými listy grafenu [7].



Obr. 3 SWCNT



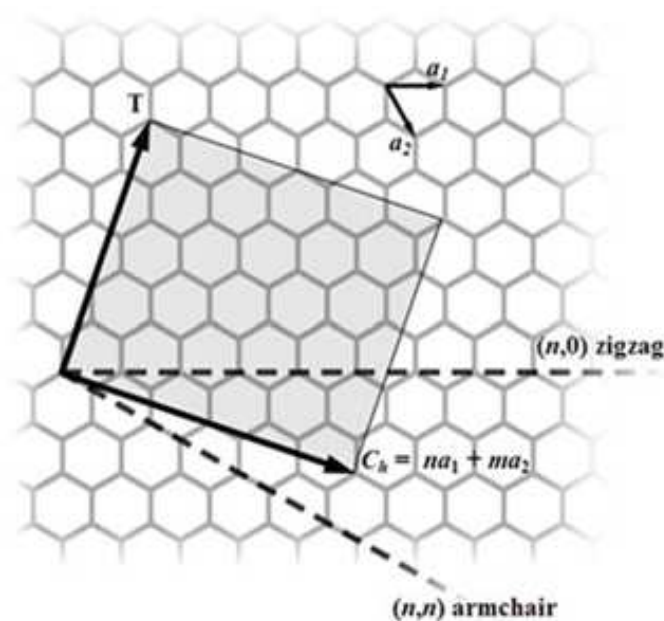
Obr. 4 MWCNT

Uhlíkové nanotrubičky jsou charakterizovány chirálním vektorem:

$$C_h = na_1 + ma_2, \quad (1)$$

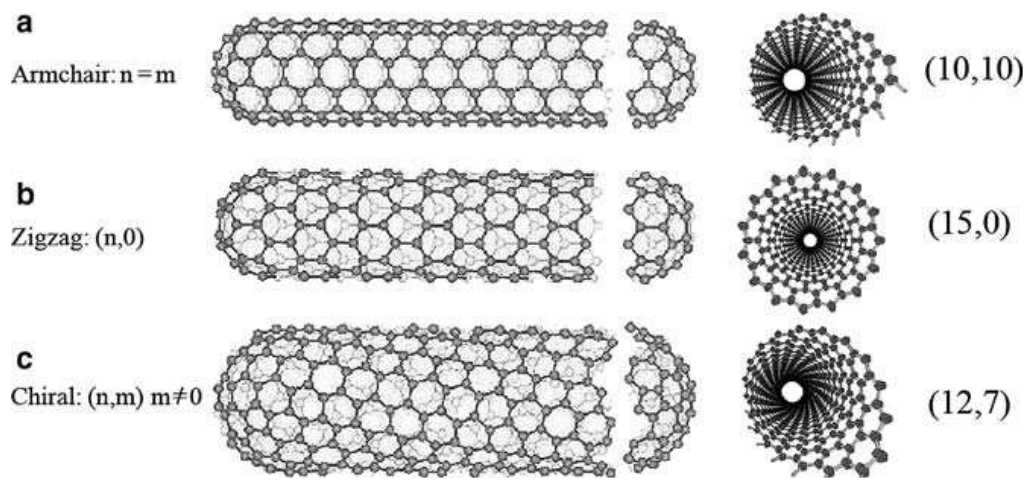
kde a_1 a a_2 jsou základní mřížkové vektory, které svírají úhel 60° a n a m jsou indexy, které nabývají kladných hodnot:

$$n \geq m \geq 0 \quad (2)$$



Obr. 5 Chirální vektor [10]

Vektory a_1 a a_2 tvoří po sbalení grafenové vrstvy do nanotrubic její obvod. Nanotrubic jsou definovány chirálním indexem (n, m) . Pokud je $n-m$ dělitelné 3, pak má nanotrubice vodivý charakter, v opačném případě polovodivý. Jsou známy 3 typy orientace uhlíkových atomů: armchair ($n = m$), zigzag ($n = 0$ nebo $m = 0$), nebo chiral ($n > m$; $n > m > 0$). Chiralita nanotubic má výrazný vliv na přenosové vlastnosti, zejména na elektrické vlastnosti [11].



Obr. 6 Klasifikace CNT podle chiralit a) Armchair uspořádání b) Zigzag uspořádání c) Chiral uspořádání [11]

1.2 Vlastnosti

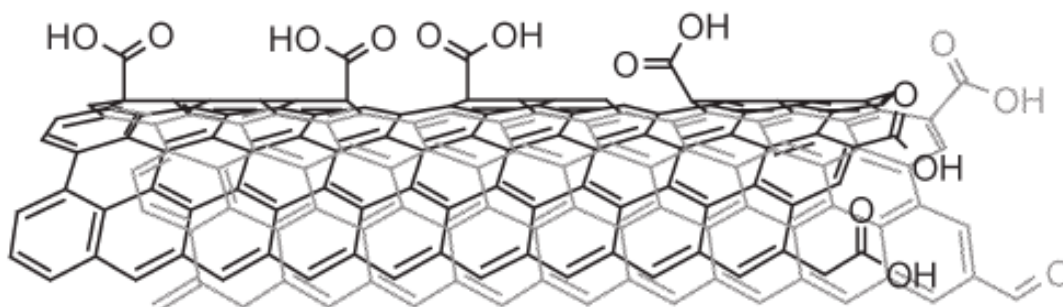
Kombinace rozměru, struktury a topologie CNT určuje celou řadu jejich vynikajících vlastností. Základním stavebním prvkem nanotubicové mřížky je C-C kovalentní vazba (stejně jako v grafitových vazbách), což je jedna z nejsilnějších v přírodě. Dokonalým sladěním mřížky podél osy trubice a uzavřená topologie obdařila nanotrubic vlastnostmi grafitu. Je to především vysoká vodivost, vynikající pevnost a tuhost, chemická specifičnost, netečnost a další neobvyklé vlastnosti jako je elektronická struktura, která je závislá na mřížkové otáčivosti a elasticitě [12].

1.2.1 Fyzikální a chemické vlastnosti

Fyzikální vlastnosti uhlíkových nanotrubic odpovídají vlastnostem grafitu, které jsou vymezeny dvěma rozměry. Vlastnosti elementárního uhlíku vychází ze čtyř slabě vázaných valenčních elektronů, obsazujících orbitály 2s a 2p. Energetický rozdíl mezi s a p orbitály je malý, proto může nastat několik hybridizací. Grafit společně s uhlíkovými nanotrubicemi mají sp^2 hybridizaci, což určuje jejich planární a semiplanární strukturu [13].

Kvůli své nepolární povaze vazeb jsou špatně dispergovatelné ve vodě a vodných roztocích (lépe pouze při vhodné povrchové modifikaci). Lze vytvořit stabilní suspenze v některých organických rozpouštědlech jako je toluen, dimethylformamid (DMF), a tetrahydrofuran (THF), ale jsou obvykle velmi špatně dispergovatelné v jakémkoliv médiu bez chemické modifikace nebo bez přítomnosti povrchově aktivních látek. Nanotrubice podléhají pravidlům chemie uhlíku, což znamená, že mohou být funkcionalizovány. I když nejsou nijak zvlášť reaktivní, reagují dobře se silnými kyselinami a jinými oxidačními činidly, které mohou připojit funkční skupinu (např., hydroxylovou a karboxylovou) na boční stěny [13].

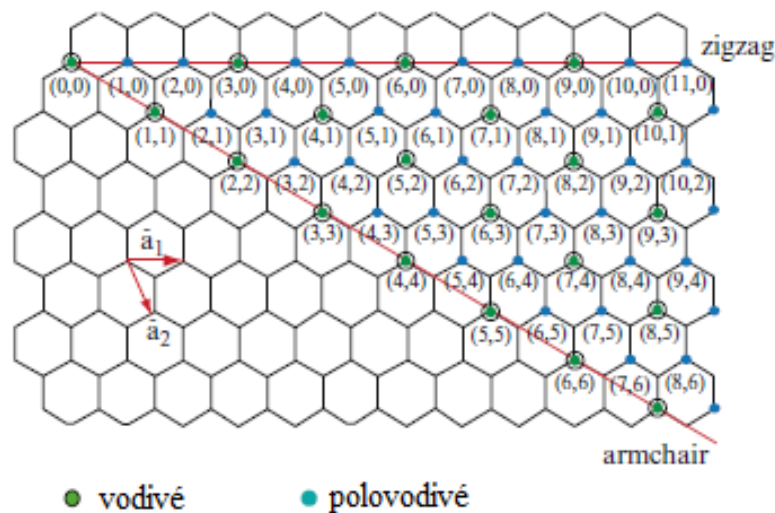
Funkcionalizace uhlíkových nanotrubic (chemické nebo fyzikální změny povrchu nanotrubic, např. přidání některých molekul nebo funkčních skupin) je velmi důležitá, aby se překonala špatná dispergovatelnost v rozpouštědlech. Funkcionalizaci povrchu lze rozdělit na kovalentní a nekovalentní. Kovalentní je reakce mezi uhlíkovými atomy nanotrubic a různými molekulami (kyselin a zásad). Nekovalentní funkcionalizace je založena na snížení van der Waalsových sil mezi molekulami, do které patří funkcionalizace pomocí tenzidů, či různých typů polymerů [14].



Obr. 7 Oxidované SWNT [15]

1.2.2 Elektronické vlastnosti

Elektronické vlastnosti uhlíkových nanotrubic jsou úzce spojeny s jejich strukturou. Závisí jak na průměru, tak na chiralitě nanotrubic. Malá změna v chiralitě může například přeměnit nanotrubici z vodivé na polovodivou. Obecně se používá k objasnění elektronických vlastností nanotrubic teorie pásové struktury, která je odvozena od struktury grafitové vrstvy. Studie ukázaly, že pro dané směry chirálního vektoru je možno předvídat elektrické vlastnosti SWCNT. Je-li rozdíl vektorů (n, m) násobkem tří, pak je nanotrubice vodivá. V opačném případě, bude elektrické chování trubice polovodivé. Z těchto poznatků vyplývá, že armchair (n, n) nanotrubic jsou vodivé za všech okolností a zigzag $(n, 0)$ a chiral (n, m) nanotrubic jsou vodivé v jedné třetině případů a polovodivé v dalších dvou třetinách případů. MWCNT inklinují k tomu být vodivé vzhledem k jejich nízké pravděpodobnosti všech vnořených nanotrubic být polovodivé [16, 17].



Obr. 8 Přehled vodivosti CNT podle chiraloty [18]

1.2.3 Mechanické vlastnosti

Mechanické vlastnosti uhlíkových nanotrubic jsou silně závislé na struktuře. A je to především kvůli anizotropii grafitu. Vazba uhlík-uhlík v bazální rovině grafitového listu je nejsilnější ze všech známých chemických vazeb a modul pružnosti v grafitovém listu (založeno na měření samostatných krystalů grafitu) je 1060 GPa [19].

Silné σ vazby mezi atomy uhlíku dávají nanotrubicím velmi vysoký Youngův modul pružnosti a vysokou pevnost v tahu. Youngův modul je závislý na soudržnosti chemické

vazby atomu uhlíku. Silná vazba uhlík-uhlík v rovině podél osy válce, způsobuje výjimečnou odolnost. Uhlíkové nanotrubic mají také velmi dobré elasto-mechanické vlastnosti. Dvourozměrné (2D) uspořádání atomů uhlíku v grafenovém listu umožňuje velké deformace. I experimentální výzkumy prokázaly mimořádné mechanické vlastnosti jednotlivých nanotubic s Youngovým modulem přes 1 TPa a pevnost v tahu 10 až 200 GPa, což je o několik stovek vyšší než je oceli, zatímco ocel je šestkrát těžší [19].

Znalost Youngova modulu (E) je u každého materiálu první vlastnost, která se posuzuje pro jeho použití jako konstrukčního prvku pro různé aplikace.

Elastická odezva nanotrubice při deformaci je také pozoruhodná: nanotrubic vydrží až do 15% deformace v tahu, než dojde k lomu. Nanotrubic se ukázaly být velmi flexibilní, s otočným ohýbáním až do úhlu 110 ° [20]. Vzhledem k extrémně vysoké pevnosti, se mohou ohnout bez porušení. Všechny tyto vlastnosti otevírají široké možnosti využití uhlíkových nanotubic jako lehké, vysoce elastické a velmi silné kompozitní výplně.

1.2.4 Tepelné vlastnosti

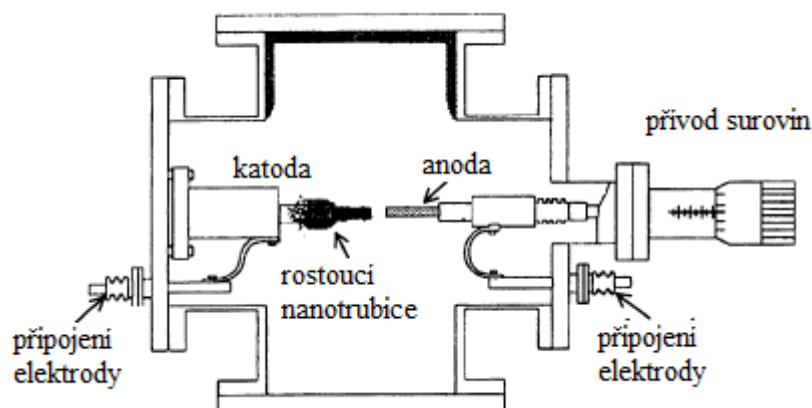
Uhlíkové nanotrubic mají vysokou tepelnou vodivost, která předčí hodnoty diamantu (~2000 W/m K). Neobvykle vysoká tepelná vodivost se dá odvodit od struktury uhlíkových nanotubic, které jsou drženy pohromadě velmi silnou vazbou sp^2 . Jejich vysoké tepelné vodivosti lze využít v průmyslu ke zlepšení tepelné vodivosti nebo při vývoji zařízení, které účinně odvádí teplo generované integrovaným obvodem [21].

1.3 Výroba

V současné době jsou uhlíkové nanotrubic vyráběny především třemi technikami, z nichž každá má své výhody i nevýhody. Ideální způsob přípravy nanotubic zatím neexistuje, je vždy nutné přizpůsobit metodu přípravy konkrétní aplikaci. Jsou to techniky jako je obloukový výboj, laserová ablace, a chemická depozice z plynné fáze (CVD). Obloukový výboj a laserová ablace byly první metody, které umožnily syntézu nanotubic v poměrně velkém množství (gramech).

1.3.1 Obloukový výboj

Tato metoda se zakládá na elektrickém obloukovém výboji vytvořeném mezi dvěma grafitovými elektrodami v inertní atmosféře (argon, helium). Elektrody jsou vyrobeny z vysoce čistého grafitu. Metoda vyžaduje velmi vysoké teploty ($> 3000\text{ }^{\circ}\text{C}$) a vytváří směs různých komponentů (fullereny, amorfní uhlík a grafitové listy) [22]. Vzniklé uhlíkové nanotrubičky je třeba oddělit od sazí a katalytických kovů přítomných v surovém produktu. V závislosti na změně parametrů (např. teplota, tlak, různé plyny a katalytické kovy), které jsou volitelné, je možné selektivně pěstovat jednostěnné (SWCNT) nebo mnohostěnné MWCNT uhlíkové nanotrubičky. Touto metodou výroby vznikají obvykle zapletené nanotrubičky a lze jen obtížně ovlivňovat délky a průměry nanotrubiček. Ve většině případů jsou vyrobené uhlíkové nanotrubičky krátké s průměry v rozmezí 1,2 - 1,4 nm (SWNT) a 1 - 3 nm (MWNT) [23].

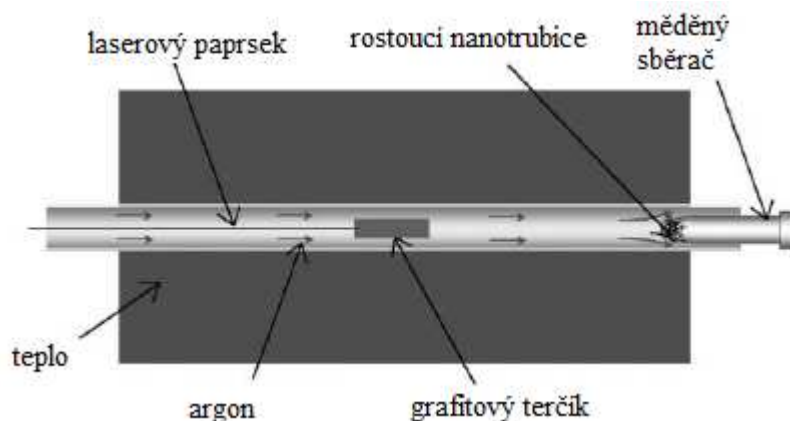


Obr. 9 Schéma výroby obloukovým výbojem [24]

1.3.2 Laserová ablace

Další možností přípravy uhlíkových nanotrubiček je laserová ablace. Metoda spočívá v tom, že se grafitový terčík ozařuje laserovými pulzy o vysoké energii. Reakci je nutné provádět při teplotě okolo 1000°C a bez přítomnosti kyslíku. Touto metodou je možné připravit nejčistší nanotrubičky a také volbou parametrů ovlivňovat průměr připravovaných nanotrubiček. Nanotrubičky vyrobené tímto způsobem jsou velmi čisté, ale postup není efektivní pro rozsáhlé syntézy. Lze vyrobit pouze svazky jednotlivých jednostěnných uhlíkových nanotrubiček o délce 5-10 μm a průměru 1-2 nm [25]. Metoda laserové ablace stejně jako

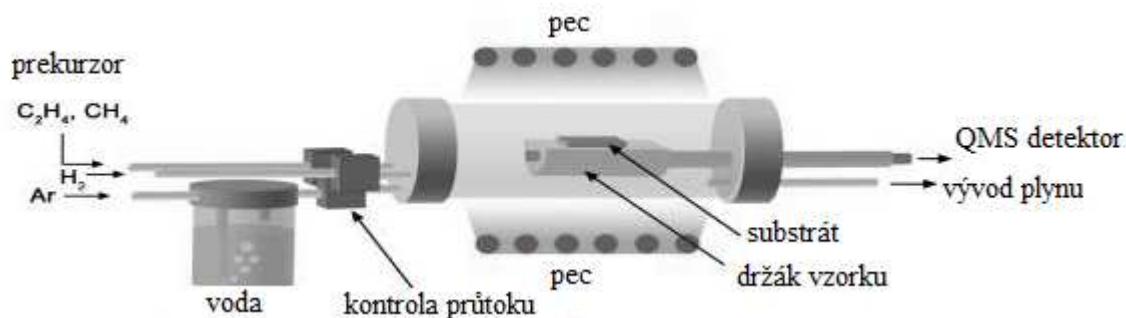
obloukový výboj zahrnují kondenzaci horkých plynů uhlíkových atomů vznikajících při odpařování tuhého uhlíku. Nicméně požadavky těchto metod byly méně příznivé pro produkci nanotrubic. Byly vhodné pouze pro výrobu v laboratorním měřítku. Kontrolované syntézy na substrátech s řízenou strukturou nanotrubic nebylo možné těmito metodami provádět. Až metoda chemické depozice z plynné fáze dovolila provádět kontrolovatelné syntézy [26].



Obr. 10 Schéma výroby laserovou ablací [24]

1.3.3 Chemická depozice z plynné fáze (CVD)

Tato technika zahrnuje rozklad uhlovodíkových plynů na substrátu v přítomnosti částic kovových katalyzátorů (Fe, Ni, Co). Plynné uhlíkové zdroje (uhlovodíky, oxid uhelnatý) jsou katalyticky rozloženy a nanotrubice rostou ze substrátu. Syntéza nanotrubic se nejčastěji provádí pomocí tepla nebo pomocí plazmy. Získávají se CNT s vysokou čistotou, ale s omezenou volitelností struktury a průměru. Mohou být vyrobeny SWCNT o průměru v rozmezí 0,6 až 4 nm a MWCNT o průměru 10 až 200 nm. Technika je CVD je vhodná pro průmyslové výroby nanotrubic velkého rozsahu. Nastavením těchto parametrů lze získat nanotrubice různé čistoty. Na druhé straně proměnlivost parametrů může způsobovat problémy. V porovnání s obloukovým výbojem a laserovou ablací, CVD nabízí lepší volitelnost výchozích vlastností jako délka a struktura nanotrubic a proces se dá využít na výrobu v průmyslovém měřítku [27].



Obr. 11 Schéma CVD reaktoru [28]

V posledních letech bylo vyvinuto několik metod, které mají potenciál pro průmyslové využití přípravy nanotrubic. Všechny mají základ v CVD metodě. Mezi tyto metody patří: metan CVD, HiPCO, CO CVD, alkohol CVD a PECVD (plasma-enhanced CVD). Metodou metan CVD se podařila syntéza většího množství SWCNT z metanu při 900°C [29]. Metoda HiPCO znamená vysokotlaký katalytický rozklad oxidu uhelnatého. Je to metoda pro přípravu nanotrubic pomocí vysokého tlaku a CO jako zdroje uhlíku. Katalyzátory používané v procesu HiPCO jsou vytvořeny v plynné fázi z těkavých organokovových katalytických prekurzorů zavedených do reaktoru. Organokovové druhy se rozkládají za vysoké teploty a tvoří kovové klastry, na kterých nanotrubice vznikají a rostou. V současné době je HiPCO jediný proces, pomocí něhož lze se vyrobit až kilogram SWCNT denně. Použitím CO jako výchozího zdroje má určité výhody oproti uhlovodíkům. V porovnání s vzorky metanu se stejným katalyzátorem, může být množství amorfního uhlíku nižší [30].

V současnosti také používaná CVD metoda pro výrobu SWNT je alkohol CVD metoda. Dovoluje syntézu vysoce čistých SWNT pomocí alkoholů (např. metanol a etanol) jako zdroje uhlíku. TEM a SEM analýzy ukázaly, že produktem jsou velmi čisté SWCNT bez vrstvy amorfního uhlíku. Předpokládá se, že odebraný OH radikál od alkoholů při vysoké teplotě, může odstranit efektivně amorfní uhlík během růstu nanotrubic a takto vznikají jen čisté SWNT jako produkt [31].

V neposlední řadě široce využívaná je i metoda plasma-enhanced CVD (PECVD). PECVD se využívá pro vysoce kvalitní syntézu SWCNT. Tato technika umožňuje také výrobu vertikálně orientovaných nanotrubic. Reaktivní látky v plazmovém systému umožňují růst nanotrubic velmi malých průměrů [32].

1.4 Aplikace

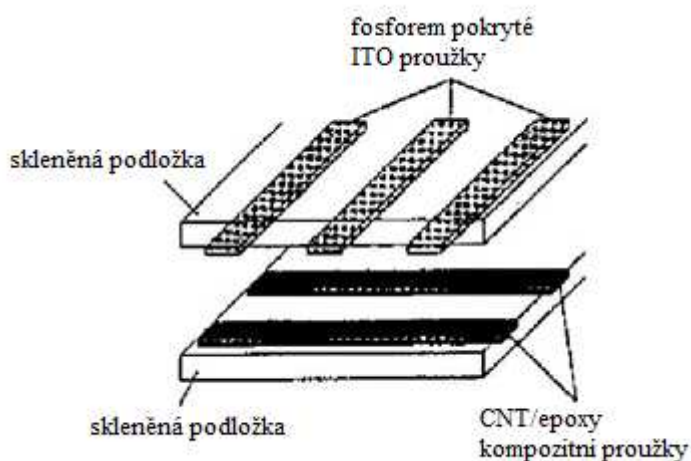
Uhlíkové nanotrubicе mají mnoho perspektivních aplikací, jako jsou vodivé a vysokopevnostní kompozity, úložiště energie a zařízení na přeměnu energie, senzory, sondy, emisní materiály a zdroje záření, média na skladování vodíku, a polovodičová zařízení. Některé z těchto aplikací jsou již realizovány ve výrobcích. Jiné jsou prezentovány v současnosti.

1.4.1 Emisní materiály

Uhlíkové nanotrubicе jsou považovány za perspektivní materiály pro tzv. studené emise elektronů. Oproti konvenčním emisním materiálům (kovům) dochází k emisi elektronů při nižším prahovém napětí a není zapotřebí vysoké teploty. Zároveň musí mít emisní materiály nízký práh emisního pole a měly by být stabilní ve vysokých proudových hustotách. CNT mají tu správnou kombinaci vlastností: velikost průměru v nanometrech, strukturální integritu, vysokou elektrickou vodivost a chemickou stabilitu, což způsobuje dobré elektronové emisní vlastnosti [33]

Výzkum v oblasti elektronických zařízení se zaměřil především na využití CNT jako zdrojů elektronů pro ploché obrazovky, svítilny, rentgenové, mikrovlnné generátory a elektronovou mikroskopii.

Ploché panelové displeje mohou být vyrobeny pomocí CNT jako zdrojů elektronových emisí. Jedním z konstrukčních typů je katoda s CNT-epoxidovými proužky na skleněné destičce a fosforem pokrytá anoda s Indium-Tin-oxidovými (ITO) proužky na destičce. Pixely jsou tvořeny překřížením proužků, které jsou na katodě a anodě. Mezi katodou a anodou je mezera o vzdálenosti 30 μ m. K dosažení emisní proudové hustoty, potřebné k pohonu diody displeje, je potřeba napětí 230V. Zařízení se ovládá polovičním napětím off-pixel režimu. Pulsy ± 150 V se přepíná mezi anodovými a katodovými proužky, a tím se vytváří obraz. Výhody CNT displejů nad konvenčními displeji s kapalnými krystaly jsou nízká spotřeba energie, vysoký jas, široký pozorovací úhel, rychlá odezva a široký rozsah provozní teploty [34]



Obr. 12 Plochý panelový displej z CNT [35]

1.4.2 Kompozitní materiály

První komerční realizací CNT bylo využití MWCNT jako elektricky vodivých komponentů v polymerních kompozitech. CNT jsou velmi účinné ve srovnání s tradičními mikročásticemi sazí především z důvodu jejich vysokého poměru délky k průměru. Elektrický perkolační práh byl zjištěn při 0,0025 hm. % CNT a vodivost 2 S/m při 1,0% hm CNT v epoxidové matici [36]. Mnohem nižší vodivostní úroveň stačí na pohlcování elektrostatického náboje. CNT mají také jednu z nejvyšších známých tepelných vodivostí, která určuje jejich použití v kompozitech pro řízení teploty [37]. CNT s jejich výtečným modulem pružnosti a také výbornou pevností v tahu, spolu s přibližně 500 krát větší plochou na gram (na stejný objem zlomek obvyklých uhlíkových vláken), způsobily velký zájem o využití CNT jako zpevňující fáze pro polymerní matrice [38].

Ačkoli mají polymerní kompozity plněné CNT širokou aplikační oblast, existují určité nevýhody v použití CNT jako výplně v polymerních materiálech. Zvýšená pozornost musí být zaměřena na rozhraní mezi CNT a okolní polymerní maticí. Je to kvůli smykovému napětí vytvářenému na rozhraní, které se přenáší z matrice do CNT. Rozhraní mezi CNT a polymerem není optimální a to především z důvodu chemicky inertní povahy struktury CNT, která vychází z grafitové struktury. Proto je třeba povrchy CNT chemicky modifikovat (funkcionalizovat) k dosažení silného rozhraní mezi CNT a okolními řetězci polymeru [39].

Další nevýhodou je fakt, že CNT jsou téměř vždy organizovány do agregátů, které se chovají odlišně v reakci na zatížení ve srovnání s individuálními CNT. Chceme-li optimalizovat rozhraní mezi povrchem CNT a polymerní maticí, musí být agregáty rozbity a rozptýleny nebo příčně spojeny, aby se zabránilo prokluzování [40].

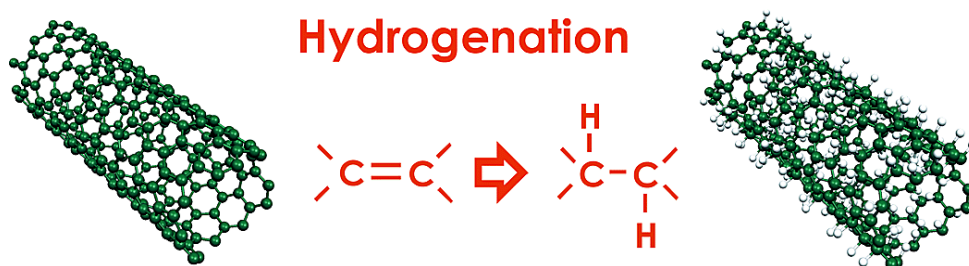
Pro průmyslové aplikace v kompozitech je zapotřebí velké množství CNT. Je známo, že nejlepší metoda pro velké množství a nízké výrobní náklady je prostřednictvím metody CVD. Nákladové faktory vedou také více k využití spíše MWCNT než SWCNT. Pro použití v polymerních nanokompozitech je třeba znát elastické a lomové vlastnosti CNT společně s interakcemi CNT na rozhraní matrice. CNT v polymerních nebo keramických maticích jsou lepší než tradiční výplně jako jsou saze, nebo ultra jemné kovové částičky. Hlavní rozdíl mezi konvenčními vláknovými kompozity je v rozměrech. Mikrometry by mohly být nahrazeny nanometry [41].

1.4.3 Akumulace energie

Po celá desetiletí se používají pro palivové články a baterie elektrody z uhlíkových materiálů (grafit, uhlíková vlákna). Až v posledních letech se začalo využívat CNT k produkci a uchovávání energie. CNT jsou zvláštní, protože mají malé rozměry, hladký povrch a vysoký specifický povrch, neboť mají strukturu vytvořenou pouze bazálními grafitovými rovinami. Míra přenosu elektronů u uhlíkových elektrod v konečném důsledku určuje účinnost palivových článků i baterií a ta závisí na různých faktorech jako je struktura a morfologie materiálů použitých v elektrodách. Ve srovnání s konvenčními uhlíkovými elektrodami jsou přenosy elektronů nejrychlejší u CNT elektrod [42]. CNT mikroelektrody zkonstruovány za použití pojiva byly úspěšně aplikovány v bio-elektrochemických reakcích (např. oxidace dopaminu). Jejich produkce je založena na lepších vlastnostech elektrod, pokud jde o tempo a vratnost reakce [43].

Uchovávání vodíku je též jedna z neaktivnějších oblastí výzkumu, ale zároveň nejvíce kontroverzní. Vodík jako zdroj paliva je atraktivní, relativně čistá alternativa k fosilním palivům. Nicméně pro použití v automobilech je zde velké omezení kvůli požadavkům na jeho uchovávání. Stávající systémy pro uchování vodíku jsou fyzikální skladování ve vysokotlakých nádržích, v hydridech kovů a absorpce plynu na pevném nosiči. Avšak tyto metody nesplňují požadavky na energetickou kapacitu pro uchovávání vodíku ve výši 6,5

hm% , provoz v blízkosti pokojové teploty a tlaku, rychlé získávání a doplňování paliva, spolehlivost a opětovná použitelnost [44]. CNT jsou jednou z nejslibnějších materiálů a pro skladování vodíku prostřednictvím mechanismů fyzisorpce a chemisorpce. Zatímco většina předchozích výzkumů se zaměřila jen na potenciál fyzisorpce molekulárního vodíku. Neexistují však žádné přímé spolehlivé důkazy o vysoké kapacitě skladování vodíku při pokojové teplotě. Bylo sice předpokládáno, že chemisorpční mechanismus by mohl zajistit skladovací kapacitu vodíku, která by splňovala technologické požadavky. Nicméně, přímý experimentální důkaz o proveditelnosti skladování vodíku přes chemisorpci nebyl dosud zveřejněn [45].



Obr. 13

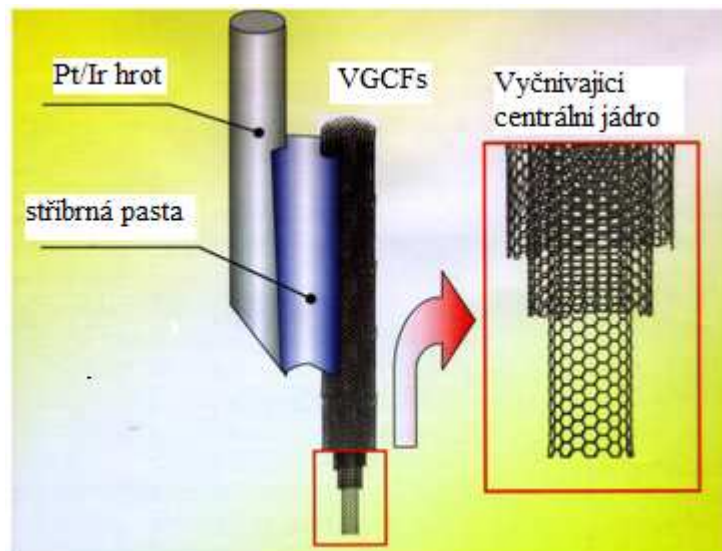
Uchovávání vodíku v CNT přes tvorbu stabilních C-H vazeb [46]

1.4.4 Senzory a sondy

Díky extrémně malým rozměrům, vysoké vodivosti, vysoké mechanické pevnosti a pružnosti (schopnost snadno ohýbat elasticky) se staly CNT nepostradatelné jako senzory. CNT se využívají jako snímací materiály tlakové, průtokové, teplotní, plynové, optické, hmotnostní, polohové, jako snímače napětí, deformace a také jako chemické a biologické senzory [47].

Pro zobrazovací metody se používá jediná MWCNT připojená k hrotu na konci skenovací sondy mikroskopu [48]. Vzhledem k tomu, že MWNT hroty jsou vodivé, mohou být použity v STM (Scanning Tunnelling Microscope), AFM (Atomic Force Microscopy) nástrojích, jakož i v dalších skenovacích sondách. Výhodou CNT hrotu je jeho štíhlost a možnost zobrazit obrysy (např. velmi malé, praskliny hluboko pod povrchem), což je téměř nemožné s hroty leptanými Si nebo kovovými. Biologické molekuly jako jsou DNA, mohou být rovněž zobrazovány s vyšším rozlišením pomocí CNT hrotů. MWCNT a SWCNT

hroty byly použity také k zobrazení biologických molekul jako je beta-amyloid (výzkum v souvislosti s Alzheimerovou chorobou) [49]. Kromě toho, vzhledem k vysoké elasticitě CNT, hroty netrpí praskáním při kontaktu se substráty. Jakýkoliv dopad způsobí vybočení CNT, které je obecně vratné při zatažení hrotu od podkladu.



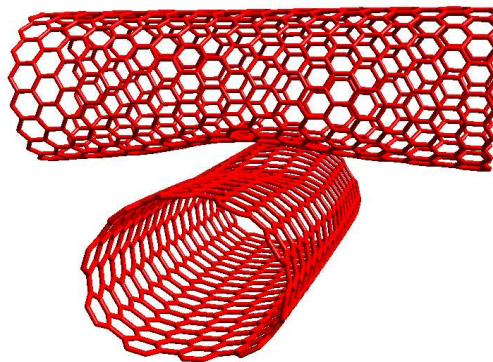
Obr. 14 CNT sonda

Kromě využití CNT hrotů pro vysoké obrazové rozlišení je také možné použít CNT jako aktivního nástroje pro manipulační plochu. Pokud je pár CNT umístěno vhodně na hrot AFM, mohou být použity jako pinzeta k úchopu a uvolnění struktur v měřítku nanometrů. V tomto případě působí dvojice CNT hrotů jako dokonalý nano-manipulátor.

Vzhledem k tomu, že CNT hroty mohou být selektivně chemicky modifikované připojením funkčních skupin, lze CNT také použít jako molekulární sondy, které mají potenciál aplikace v chemii a biologii [50]. Nedávné výzkumy také ukázaly, že CNT mohou být použity jako miniaturizované chemické senzory. Elektrický odpor SWCNT je citlivý na přítomnost molekul plynů jako NO_2 , NH_3 a O_2 . Sledováním změn vodivosti CNT je přesně určována přítomnost těchto plynů. Odezvy CNT čidel jsou přinejmenším o pár sekund rychlejší než ty čidla, které jsou v současné době k dispozici. Navíc malými rozměry a vysokou povrchovou plochou nabízejí CNT další výhody. Jsou vhodné zvláště pro snímání při pokojových teplotách nebo i při vyšších teplotách [51].

2 ELEKTRICKÉ VLASTNOSTI

U uhlíkových nanotrubic se předpokládá, že budou jedním z hlavních stavebních prvků nanoelektroniky. Jejich balistická vodivost při pokojové teplotě a jejich schopnost přenášet vysoký proud [52] z nich vytváří ideální kandidáty pro využití jako molekulární jednodimenzionální vodiče. Experimentálně bylo prokázáno, že elektronický přenos prostřednictvím individuální MWCNT byl balistický a mohl udržet proudovou hustotu větší než 10^7 A cm^{-2} [53]. Elektronický přenos podél osy nanotrubic je extrémně efektivní a CNT může udržet vysoký proud, který jí prochází. Negativně působí na přenos především nečistoty, které jsou uloženy na CNT, ale i tak je přenos velmi dobrý. Oproti tomu elektronický přenos mezi dvěma nanotrubicemi je omezen v důsledku kontaktního odporu, který má hodnoty v rozmezí $0.1\text{--}1\text{M}\Omega$. Kontaktní odpor závisí na orientaci nanotrubic a síle (tlaku) vyvinuté na kontakt. Vedení od jedné nanotrubic k druhé lze zlepšit použitím síly na jejich kontakt. Elektronické vlastnosti uhlíkových nanotrubic jsou dobře zdokumentovány a jejich dva hlavní rysy jsou: dobrá vodivost podél osy nanotrubic a kontaktní odpor při křížení (kontaktu) nanotrubic [54]. Kontaktní odpor je tedy hlavní omezení elektronového přenosu v CNT sítích a tvoří hlavní složku ohmického odporu.



Obr. 15
Křížení uhlíkových nanotrubic [55]

2.1 Elektrický odpor CNT sítě

CNT síť tvoří různě orientované a zapletené CNT. Vedení v této síti je prostřednictvím segmentů CNT a prostřednictvím kontaktů při křížení CNT. Elektronický přenos podél osy CNT (segmentů) je o tolik účinnější (má o tolik nižší elektrický odpor) v porovnání s přenosem mezi kontakty CNT, že elektrický odpor segmentů CNT lze zanedbat [56]. CNT síť obsahuje určitý počet CNT-CNT kontaktů. Během stlačení počet CNT-CNT kontaktů roste a vzdálenost mezi kontakty se snižuje. Elektrický odpor CNT sítě klesá a to především ze dvou důvodů:

- místní přítláčná síla mezi CNT se zvyšuje během komprese a umožňuje tak lepší kontakt mezi nanotrubicemi, což vede k poklesu kontaktního odporu mezi křížením CNT;
- během komprese se snižuje vzdálenost mezi kontakty, což odpovídá nižšímu odporu mezi kontakty segmentů CNT [57]

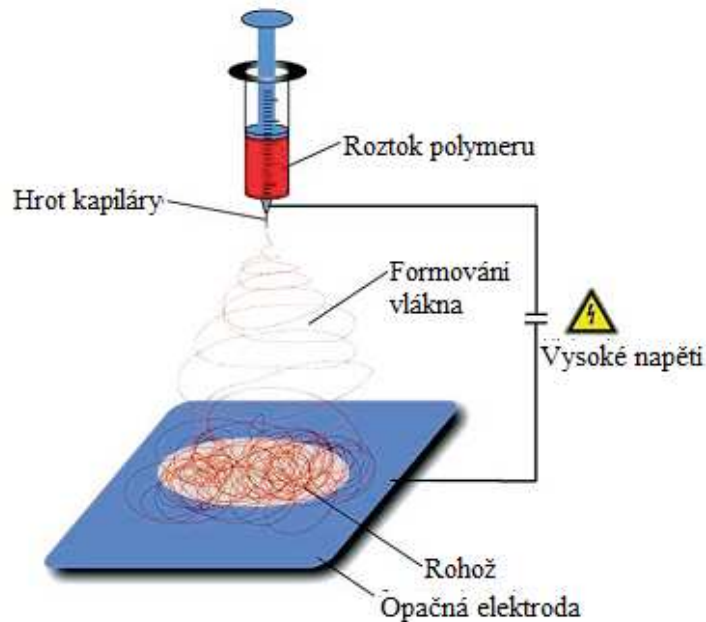
Při cyklické deformaci (stlačení) dojde ke stlačení sítě a po uvolnění zatížení se energie uložená v síti (odpovídající pružnému ohýbání každého segmentu CNT mezi dvěma kontakty) postupně uvolňuje. Mnohonásobná cyklická deformace může vést k částečnému nevratnému zhutnění a tedy agregaci CNT sítě [57].

3 ELEKTROSTATICKÉ ZVLÁKŇOVÁNÍ

Elektrostatické zvlákňování je považováno za efektivní metodu pro výrobu polymerních nanovláken. Různé polymery ve formě roztoků či tavenin lze úspěšně elektrostaticky zvláknit do jemných vláken. Podstatou postupu je využití účinku elektrostatického pole na elektricky nabitě viskoelastické kapaliny (obvykle roztok polymeru), kdy za příznivých podmínek dojde k vytvoření velmi tenkých vláken s průměrem v rozmezí od 2 nm do několika mikrometrů [58]. Proces elektrostatického zvlákňování získal velkou pozornost v posledním desetiletí a to nejen kvůli svému univerzálnímu použití při zvlákňování nejrůznějších polymerních vláken, ale také vzhledem k možnosti vyrábět vlákna v submikronovém měřítku, což je jinak obtížné dosáhnout pomocí standardních metod mechanického zvlákňování [58].

3.1 Proces elektrostatického zvlákňování

Elektrostatické zvlákňování je metoda výroby nanovláknenných objektů pomocí působení elektrického pole velké intenzity na polymerní roztok nebo taveninu. V zásadě jsou zapotřebí tři složky: vysoké napětí, kapilára s pipetou nebo jehla o malém průměru, a kovový sběrač. Roztok (tavenina) polymeru je čerpán z konce pipety a vytahován ve formě vlákna v důsledku vysokého napětí [59]. Jedna elektroda je umístěna na zvlákňovaném roztoku (tavenině) a další je spojena s kolektorem. Ve většině případů je kolektor uzemněná deska. Po odpaření rozpouštědla (nebo ztuhnutí taveniny) se vysrážejí pevná vlákna o průměru řádově mikrometrů až nanometrů. Vlákna se pohybují vysokou rychlostí (více než 40 m s^{-1}) směrem k uzemněné desce, která funguje jako sběrač [60].

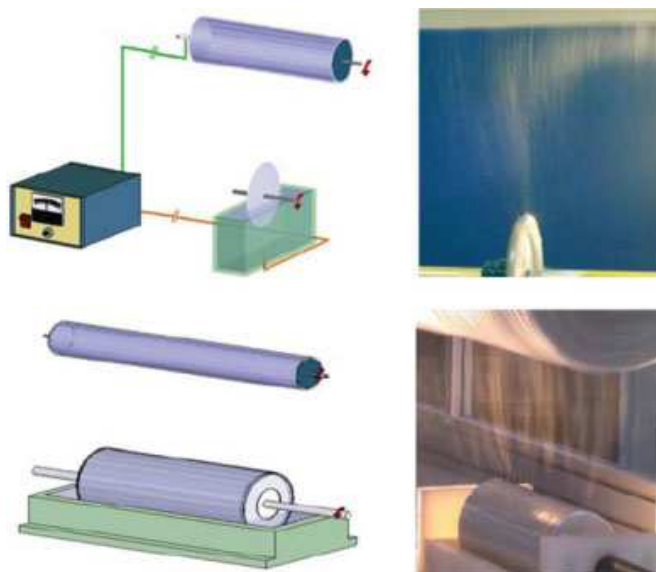


Obr. 16 Proces elektrostatického zvlákňování [61]

Elektrostatické zvlákňování je poměrně složitý proces. Kupříkladu proud protéká přímou cestou k opačné elektrodě jen pro určitou vzdálenost, ale za touto vzdáleností se změří významně jeho vzhled [62]. V některých případech nemají vlákna kruhový průměr, ale jsou to ploché pásy, v jiných případech je široká distribuce průměrů vláken. Tvar a rozměr vlákna závisí na velkém počtu parametrů, především na samotných vlastnostech polymeru jako je molekulární hmotnost, distribuce molekulární hmotnosti, teplota skelného přechodu a také rozpustnost). Zároveň jsou důležité i vlastnosti roztoku polymeru (např. viskozita, viskoelasticita, koncentrace, povrchové napětí a elektrická vodivost). Tlak par rozpouštědla a relativní vlhkost okolí může mít také významný vliv. Mimo to mají vliv také při tvorbě vláken vlastnosti substrátu, intenzita pole a geometrie elektrody (a tedy forma elektrického pole) [63].

V konvenčních zařízeních pro elektrostatické zvlákňování hraje jehla (kapilára) dvojí roli, jednak jako elektroda a také jako kotva k pozastavení kapky roztoku polymeru. V poslední době byly vyvinuty více-jehlové (multineedle) zařízení pro výrobu vícesložkových nanovláknenných sítí [64]. Avšak hlavním cílem vícejehlových zařízení, je zlepšit průtok roztoku polymeru a tím i rychlost výroby nanovláken. Vícejehlový systém elektrostatické-

ho zvlákňování má i několik problémů jako je složitá konfigurace a zanášení jehel. Aby se překonaly tyto nedostatky, byl navržen bezjehlový (needleless) systém. Bez jehel lze mnoho proudů generovat z volně otevřeného povrchu kapaliny [65]. Při tomto způsobu výroby nanovláken dochází k tvorbě trysek na povrchu rotujícího válce, smáčeného roztokem polymeru. Trysky, ze kterých vznikají cestou ke kolektoru vlákna, se mohou objevovat nahodile v kterémkoli místě hladiny. Tato technologie je známá pod značkou Nanospider [66].



Obr. 17 Elektrostatické zvlákňování z volného povrchu roztoku [67]

3.2 Aplikace

Polymerních nanovláknenné netkané materiály vyrobené elektrostatickým zvlákňováním mají velký specifický povrch a velmi malou velikost pórů ve srovnání s komerčními textiliemi, což z nich dělá vynikající kandidáty pro použití ve filtraci a membránových aplikacích. Dále mohou být nanotextilie využity na výrobu ochranných oděvů proti aerosolům, prachu, bakteriím a i virům, při zachování propustnosti vodních par. Podobné funkce se využívá i v lékařské oblasti [68].

3.2.1 Textilie

Netkané textilie skládající se z nanovláken mohou být použity v kombinaci s konvenčními textiliemi (např. jako mezipodšívky) ke změně vlastností textilií. Cílem může být zvý-

šení odporu vzduchu, regulace propustnosti pro vodu (páru), s cílem optimalizovat tepelně-izolační chování, nebo dát textiliím specifické funkce jako je např. filtrování aerosolu nebo ochrana proti chemickým či biologickým rizikům [69].

3.2.2 Filtry

Elektrostaticky zvlákněná nanovláknenná membrána poskytuje dramatické zvýšení účinnosti filtrace při relativně malém snížení propustnosti. Pro dosažení vysoké účinnosti filtru, je obvykle nutné, aby se velikost kanálků a pórů ve filtru upravila na jemnosti částic, které se budou filtrovat. Pokud je potřeba filtrovat stále jemnější částice, je nutný přechod od vláken s průměrem v rozmezí mikrometrů na vlákna s průměrem v rozmezí nanometrů [70]. Splývavé (coalescing) filtry a aerosolové filtry jsou typickým použitím nanovláknenných netkaných textilií. Splývavé (coalescing) filtry se používají k filtrování drobných kapek vody (s rozměry v nanometrech) z leteckých pohonných hmot, aby se zabránilo tvorbě ledových krystalů ve vysokých nadmořských výškách [71]. Jemné aerosolové částice můžeme velmi účinně filtrovat pomocí nanovláknenných netkaných textilií z tloušťky, která nezpůsobí nepříjemně vysoký odpor proti toku. Jsou vhodné filtry s tloušťkami cca 10 μm a vlákna s pokrytím asi 1 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ [72].

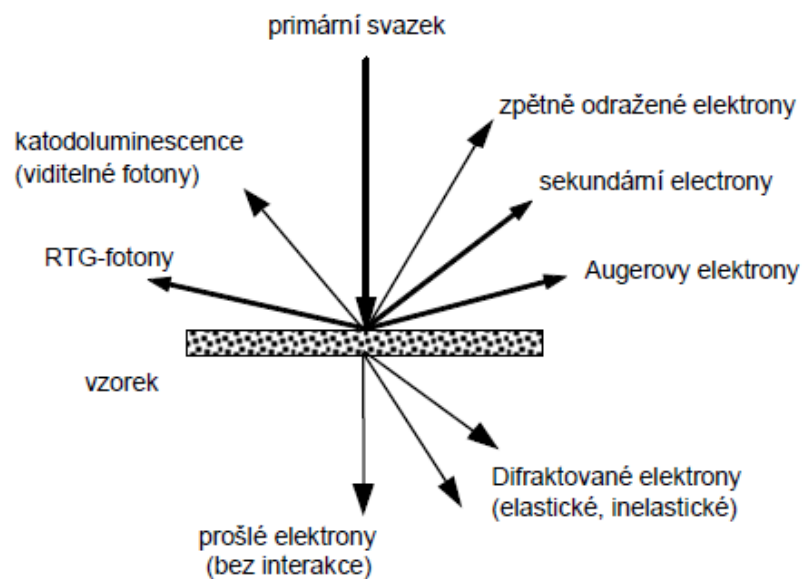
3.2.3 Aplikace v lékařství

Polymerní systémy s nanostrukturou přírodního nebo syntetického původu v podobě nanovláken, dutých nanovláken, nanovláken s jádrem (tzv. core-shell), nanotrubic nebo nanotyčí mají mnoho možných aplikací v lékařství a farmacii. Hlavním důvodem pro toto široké uplatnění je skutečnost, že bílkoviny, viry a bakterie mají velmi malé rozměry. Mnoho virů například má tvar nanotrubice. Nanosystémy jsou využívány především v tkáňovém inženýrství, při hojení ran a pro transport a uvolňování léků. Jedním z rychle rozvíjející se oblastí je aplikace polymerních nanovláken v regenerativní medicíně [63].

4 METODY CHARAKTERIZACE UHLÍKOVÝCH NANOTRUBIC

4.1 Elektronová mikroskopie

V elektronové mikroskopii se využívá paprsek elektronů místo světelného paprsku, který se používal ve světelné mikroskopii (LM). K vytvoření zvětšené obrazu se používají elektrony, protože elektrony poskytují až tisíckrát větší rozlišovací schopnost. Jak elektronový paprsek zasahuje do vzorku, vznikající interakce vytvářejí různé signály, které mohou být zachyceny k získání obrazu. Jsou dva základní typy elektronových mikroskopů, transmisní elektronový mikroskop (TEM), ve kterém primární elektrony projdou skrz vzorek a jsou zachyceny a rastrovací (scanning) elektronový mikroskop (SEM), jenž zachytává sekundární elektrony. Tato zařízení produkuje různé, ale často komplementární (doplňkové) obrazy.



Obr. 18 Signály vznikající v elektronovém mikroskopu [73]

4.2 Transmisní elektronová mikroskopie

Transmisní elektronová mikroskopie (TEM) je velmi důležitým nástrojem při studiu nejrůznějších struktur (např. biologických). Jednoduché TEM existovaly již kolem roku 1930 a brzy vyšlo najevo, že TEM mají lepší rozlišení než světelné mikroskopy. TEM je obdobou světelného mikroskopu. Světelný zdroj optického mikroskopu je zde nahrazen

zdrojem elektronů (elektronovým dělem), skleněné čočky jsou nahrazeny čočkami elektromagnetickými a místo okuláru je zde fluorescenční stínítko. Celá dráha elektronů od elektronového děla až po stínítko musí být ve vakuu, což je hlavní rozdíl mezi světelným a elektronovým mikroskopem. Nutnost vakuového prostředí, spolu s potřebou silného elektronového paprsku výrazně omezuje typy vzorků, které mohou být posouzeny, musejí být zcela suchý, dostatečně silné, aby odolaly paprsku, a extrémně tenké (10-500 nm). Za těchto podmínek je možné dosáhnout velkého zvětšení (~ 300 000 - 500 000x) [74].

4.2.1 Princip TEM

Zdroj elektronů (např. žhavené wolframové vlákno) vyzařuje úzký svazek elektronů pohybující se vysokou rychlostí. K dosažení vysoké rychlosti se používá napětí 40-100 kV. Elektronový paprsek funguje jako lampa u LM, působí tedy jako zdroj osvětlení. Když elektronový paprsek zasáhne ultratenkou vrstvu vzorku (~100 nm), prostoupí tzv. primární elektrony vrstvou vzorku a jsou použity k vytvoření obrazu. K zaostřování elektronů se používá magnetického pole a magnetické čočka, které fungují jako sbíhavé skla čočky. Vzhledem k tomu, že lidské oko není schopné vnímat elektrony, je konečný obraz vytvořený elektrony, které prošly vzorkem, zaměřen na fluorescenční obrazovku (pro prohlížení) nebo na fotografickou desku (pro snímky)[74].

4.3 Rastrovací elektronová mikroskopie

Rastrovací (skenovací) elektronová mikroskopie (SEM) má v mnoha ohledech lepší vlastnosti než LM a TEM. Příprava vzorku je jednodušší. Není nutné vzorek řezat na tenkou vrstvu. Jak povrchové, tak i vnitřní prvky mohou být studovány. (V závislosti na použité přípravné technice). Je možné dosáhnout širokého spektra využitelných zvětšení (~ 20 - 100 000x) a SEM může dosáhnout hloubky ostrosti přibližně 500 krát vyšší než LM na ekvivalentní zvětšení. Nevýhody zůstávají, vzorek je stále vystaven ve vakuu, což znamená celkovou dehydrataci vzorku. Materiál je bombardován potenciálně škodlivým elektronovým paprskem. Nicméně SEM je důležitým zvětšovací nástrojem pro zkoumání. Osvědčil se jako nejlepší a jediný nástroj pro mikrostrukturní studie. První komerční SEM se objevily v polovině 60. let 20. století [75].

4.3.1 Princip SEM

Stejně jako u TEM mají elektrony stejnou funkci jako světlo v LM. Elektrony jsou nasměrovány na vzorek, aby vytvořily obraz. Hlavní výhodou použití elektronového paprsku je to, že elektrony mají mnohem kratší vlnové délky a tudíž potenciálně mnohem větší rozlišovací výkon než světlo. Jinak obě mikroskopie (TEM i SEM) jsou velmi podobné. Elektrony jsou opět generovány žhaveným wolframovým vláknem, čočky (elektromagnetická v tomto případě) jsou také používány k zaměření paprsku na vzorek, a obraz je zaznamenán na fotografické vrstvě. Dráha, kterou elektronový paprsek urazí, než se srazí se vzorkem, je urychlována vysokým napětím. SEM využívá tři typy elektronových zdrojů: wolframové vlákno, hexaborid lanthanu a tzv. elektronové dělo. I když jsou založeny na různých fyzikálních principech, jsou navrženy tak, aby generovaly stabilní elektronový paprsek. Urychlovací napětí určuje energii a vlnovou délku elektronů. Provozní napětí u SEM je mezi 5 kV a 30 kV. Dopadající elektronový paprsek mimo primárních elektronů, které jsou absorbovány pod povrchem, generuje sekundárních elektrony blízko povrchu vzorku, které mohou uniknout. Tyto elektrony jsou shromažďovány a tvoří topografický obraz vzorku [75].

II. PRAKTICKÁ ČÁST

5 POUŽITÉ MATERIÁLY A ZAŘÍZENÍ

5.1 Materiály

5.1.1 Mnohostěnné uhlíkové nanotrubičky (MWCNT)

Čištěné MWCNT acetylenového typu byly dodány společností Sun Nanotech Co Ltd., Čína. Nanotrubičky měly podle dodavatele v průměru 10-30 nm, délku 1-10 μm , čistotu > 90 % a měrný odpor 0,12 $\Omega \text{ cm}$.

5.1.2 Polystyren (PS)

Použit byl komerčně dostupný polystyren Krasten137, dodán společností Kaučuk-Unipetrol Group. Krasten 137 je standardní polystyren s výbornými optickými vlastnostmi, leskem, velmi dobrou tekutostí taveniny a pevností. Velmi dobrá tekutost taveniny ho předurčuje především pro technologii elektrostatického zvlákňování.

Vlastnosti PS:

$M_n = 102\,530$; $M_w/M_n = 2.75$ [76]; ITT (200°C, 5kg) ~ 17-19 g / 10 min; rázová houževnatost Charpy: 10 k J/m².

5.1.3 Dodecylsulfát sodný (SDS)

Aniontová povrchově aktivní látka (dodána společností Sigma-Aldrich).

5.1.4 1-pentanol (amylalkohol)

Byl použit jako společně s SDS jako společně působící povrchově aktivní látka (dodán společností Sigma-Aldrich).

5.1.5 Metylisobutylketon (MIBK) a dimetylformamid (DMF)

Byly použity jako rozpouštědla PS při elektrostatickém zvlákňování (dodavatelem Sigma-Aldrich).

5.1.6 Tetraethylamonium bromid

Byl použit s cílem upravit vodivost PS roztoků při elektrostatickém zvlákňování.

5.2 Zařízení

5.2.1 SEM mikroskop

Struktura netkané PS filtrační membrány stejně jako MWCNT sítě byla sledována pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu (SEM), provedené na přístroji Vega Easy Probe. Vzorek byl uložen na uhlík terče a potažen tenkou Au/Pd vrstvou. Pozorování bylo provedeno v režimu sekundárních elektronů.



Obr. 19
Vega Easy Probe

5.2.2 Ultrazvukové zařízení UP400S

Zařízení bylo použito k sonikaci vodné disperze MWCNT.

Výkon 400W a frekvence 24 kHz.



Obr. 20

Ultrazvukové zařízení UP400S

5.2.3 Multimetr Sefram 7338

Základní přesnost 0,06%, s dataloggerem a šířkou pásma 100 kHz. Pro měření AC/DC napětí do 750/1000 V a proudů do 10 A.



Obr. 21

Multimetr Sefram 7338

6 PŘÍPRAVA KOMPOZITU

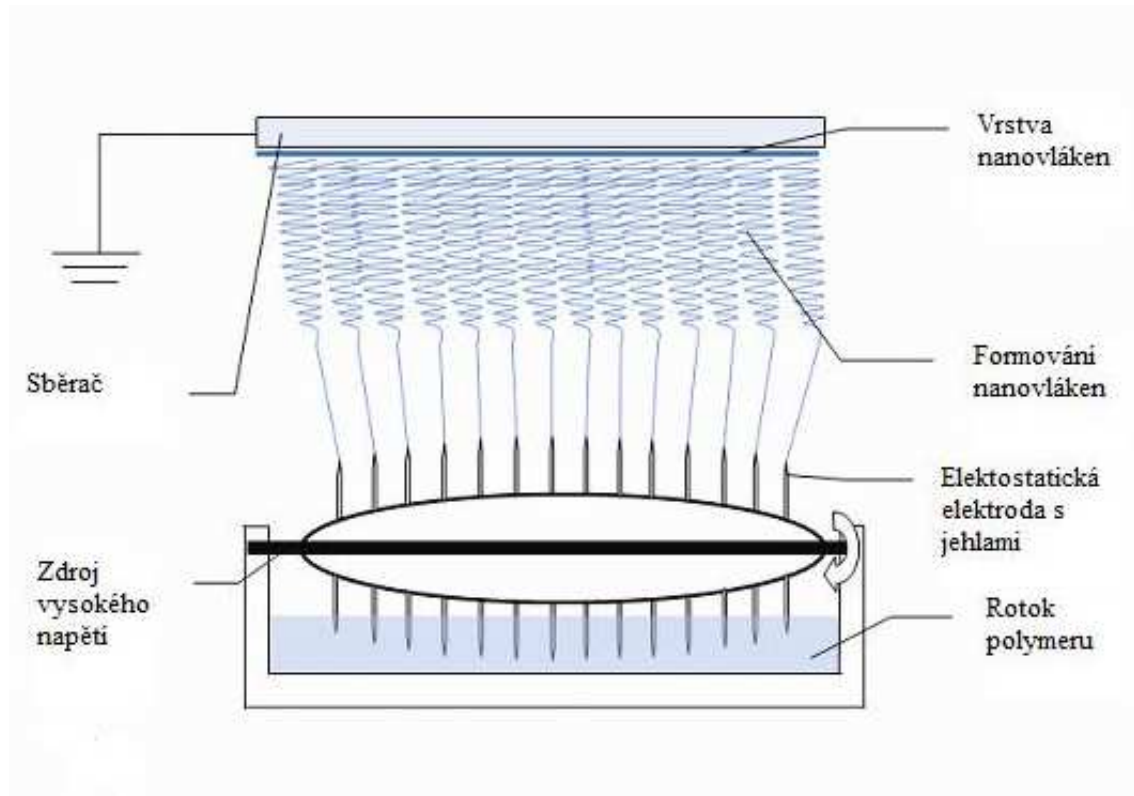
6.1 Příprava vodné disperze MWCNT

Vodná disperze MWCNT byla připravena za použití 15,4 g SDS, který byl smíchán s 530 ml destilované vody. Dále bylo použito 8,4 ml 1-pentanolu a k úpravě pH na hodnotu 10 bylo použito 15 ml 1M Na OH [77]. Na závěr bylo přidáno 1,6 g MWCNT. Konečná koncentrace MWCNT v suspenzi byla 0,3 hm%. Koncentrace SDS a 1-pentanolu byly 0,1 M a 0,14 M [78]. Disperze byla sonikována pomocí ultrazvukového zařízení UP400S (ultrazvukový roh S7, amplituda 88 μm , hustota výkonu 300 W/cm^2 , frekvence 24 kHz) po 2 hodiny a teplota vzrostla až na 50°C.

6.2 Příprava PS filtrační membrány

Polystyrenová netkaná filtrační membrána byla připravena technologií elektrostatického zvlákňování z roztoku polymeru. Polystyren byl rozpuštěn ve směsi MIBK/DMF v objemovém poměru 3:1. Celková koncentrace PS v připraveném roztoku vhodném pro elektrostatické zvlákňování byla 15 %. Elektrická vodivost roztoku byla upravena pomocí tetraethylamonium bromidu tak, aby dosahovala hodnoty 75 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Polystyrenová nanovláknenná vrstva byla vyrobena pomocí zařízení Nanospider (Elmarco, s.r.o.) [79], vybavené ocelovou otáčecí elektrodou s jehlami a ocelovým válcem jako shromažďovací elektrodou (obr. 22). Experimentální podmínky elektrostatického procesu byly následující: elektrické napětí 75 kV (Matsusada DC napájení), teplota 20-25 ° C, relativní vlhkost 25-35 %, otáčky elektrody 8 ot/min a rychlost pohybu antistatické polypropylenové netkané textilie, která sbírá nanovláknena byla 0,16 m/min.



Obr. 22 Schéma zařízení pro výrobu PS filtrační membrány

6.3 Filtrace vodné disperze MWCNT

Vodná disperze MWCNT byla filtrována přes netkanou PS filtrační membránu technikou vakuové filtrace. Tato metoda byla použita, aby vznikla MWCNT síť ze zapletených nanotubic na porézní filtrační membráně. Zapletené MWCNT nejprve infiltrovaly do PS filtru a poté co byl filtr zahlcen, se MWCNT shromažďovaly na povrchu filtru, kde vytvořily souvislou vrstvu MWCNT-sítí. Při sedimentaci byly několikrát promyty destilovanou vodou a metanolem. Po filtraci byly PS filtrem vyztužené MWCNT sítě umístěny mezi dva filtrační papíry navlhčené acetonem a sušeny jeden den mezi dvěma kovovými deskami při pokojové teplotě. Konečné sušení pokračovalo bez kovových desek při 40 ° C druhý den. Tloušťka testovaného netkaného PS filtru byla obvykle 0,5 do 0,8 mm. Tloušťka MWCNT-N sítě se pohybovala v rozmezí od 0,02 do 0,4 mm podle použitého množství disperze.

6.4 Zalisování PS filtru

Polystyrenová filtrační membrána zůstává jako součást finálního kompozitu PS/MWCNT-N na rozdíl od přípravy klasických vrstvených MWCNT-N sítí (tzv. bucky-paper), kdy se filtrační membrána odstraňuje. PS filtr propletený s vrstvou MWCNT-N byl zalisován při 190° C. Během lisování se PS filtrační membrána transformovala do formy tenkého PS filmu.

7 MĚŘENÍ

7.1 Tahové zkoušky

Tahová zkouška byla provedena pomocí jednoduchého uspořádání. Byly připraveny proužky (délky 45 a šířky 10 mm) vystřižením z připraveného kompozitu PS/MWCNT-N a proužky z čisté MWCNT-N sítě ze zapletených uhlíkových nanotrubic. Proužky byly postupně protahovány a deformace byla odečítána s 60 sekundovou prodlevou v každém kroku.

7.2 Měření závislosti elektrického odporu na deformaci

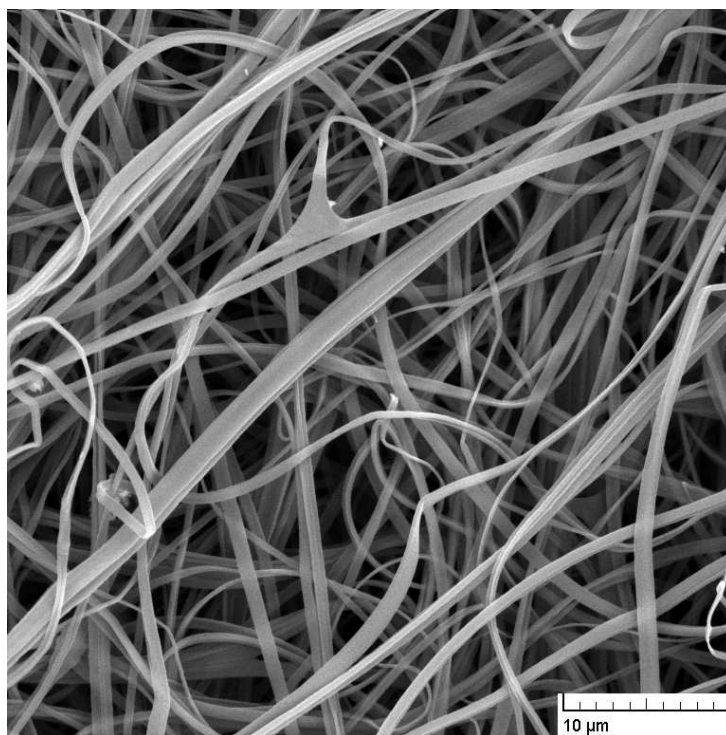
Pro měření závislosti odporu na deformaci byly připraveny proužky z kompozitu PS/MWCNT-N a z čisté MWCNT-N sítě. Elektrický odpor proužků byl měřen při jejich stlačení mezi skleněnými deskami. Rozměr proužků byly: délka x šířka - 35 x 10 mm. Mezera mezi deskami, která určuje tlakovou deformaci sítě, byla nastavena pomocí kalibrovacích kovových rozpěrných desek. Elektrický odpor podél proužků byl měřen dvoubodovou technikou pomocí multimetru Sefram 7338. Elektrické kontakty byly upevněny na proužky pomocí stříbrného koloidního vodivého laku Dotite D-550.

8 VÝSLEDKY

8.1 Struktura

8.1.1 Struktura PS filtrační membrány

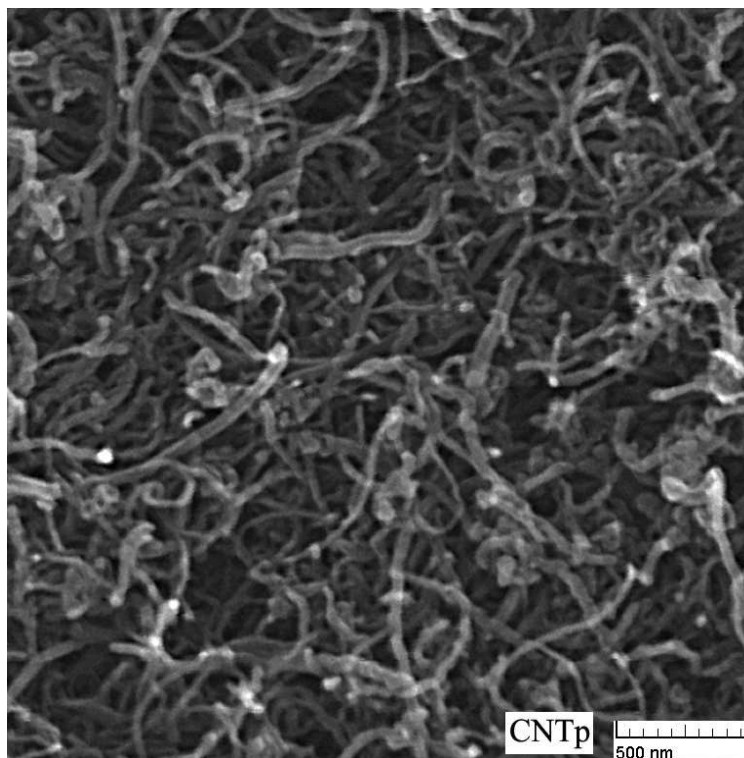
PS/MWCNT-N kompozit byl připraven filtrační technikou, kdy byly sítě z mnohostěnných uhlíkových nanotrubic uloženy na PS filtru jako filtrační koláč. SEM analýza PS filtrační membrány připravené technologií elektrostatického zvlákňování je uvedena na obr. 23. PS vlákna jsou rovná, s hladkým povrchem a submikronových rozměrů s průměrem $0,6 \pm 0,3 \mu\text{m}$. Hlavní velikost pórů je asi $0,5 \mu\text{m}$. Zdánlivá hustota PS filtru je $0,1 \text{ g/cm}^3$ dávající pórovitost asi 0,9 určené pomocí naměřené hustoty polystyrenu $1,04 \text{ g/cm}^3$ při 25°C .



Obr. 23 SEM analýza PS filtrační membrány

8.1.2 Struktura MWCNT-N vrstvy

Obr. 24 ukazuje SEM snímek volného povrchu sítě ze zapletených uhlíkových nanotrubic během filtrace MWCNT suspenze.



Obr. 24 Povrch MWCNT-N

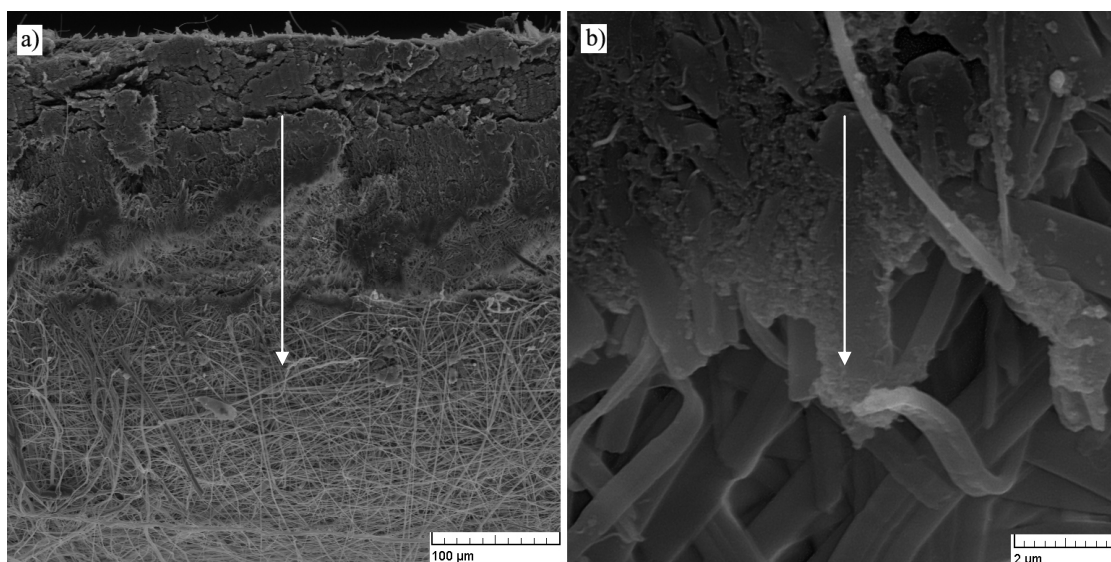
Sušení způsobuje cca 7 % smrštění sítě. Pórovitost MWCNT sítě byla vypočítána na hodnotu $\phi = 0,67$, což bylo získáno ze vztahu

$$\phi = 1 - \rho_{net} / \rho_{MWCNT}, \quad (3)$$

kde $\rho_{net} = 0,56 \pm 0,03 \text{ g/cm}^3$ označuje naměřenou zdánlivou hustotu MWCNT sítě (velmi podobná naměřené hodnotě v [3], kde je $\rho_{net} = 0,54 \text{ g/cm}^3$ pro běžný CNT papír, tzv. buckypaper) a $\rho_{MWCNT} = 1,7 \text{ g/cm}^3$ je naměřená průměrná hustota použitých MWCNT [80]. Hustota nanotubic je velmi blízká teoretické hodnotě pro MWCNT, tj. $1,8 \text{ g/cm}^3$ [75] nebo se mírně liší od obvykle publikovaných, které odpovídají hustotě $1,34 \text{ g/cm}^3$ [3] až 2 g/cm^3 [81]

8.1.3 Struktura kompozitu PS filtr/MWCNT-N

Porézní vlastnosti PS membrány umožňují v počáteční fázi filtrace částečnou infiltraci MWCNT dovnitř PS filtrační membrány. Poté, co jsou póry membrány zahlceny MWCNT částicemi, se vytváří na povrchu PS membrány síť z čistých MWCNT. Tento princip je prezentován na obr. 25. Představuje SEM analýzu PS filtru s uložením MWCNT-N vrstvy, část a) reprezentuje pohled z profilu na rozhraní kompozitu PS filtr/MWCNT-N. Jsou zde patrné rozdíly mezi dvěma různými strukturami MWCNT-N (vrchní vrstva) a PS filtr (spodní vrstva), šipky označují směr filtrace disperze MWCNT a část b) je detailní pohled na rozhraní kompozitu PS/MWCNT-N, kde je dobře viditelný způsob infiltrace MWCNT-N do konstrukce PS filtru. MWCNT jsou zachyceny ve struktuře filtru.



Obr. 25 a) Rozhraní kompozitu PS filtr/MWCNT-N; b) Detailní pohled na rozhraní kompozitu PS filtr/MWCNT-N

8.1.4 Struktura kompozitu PS/MWCNT-N

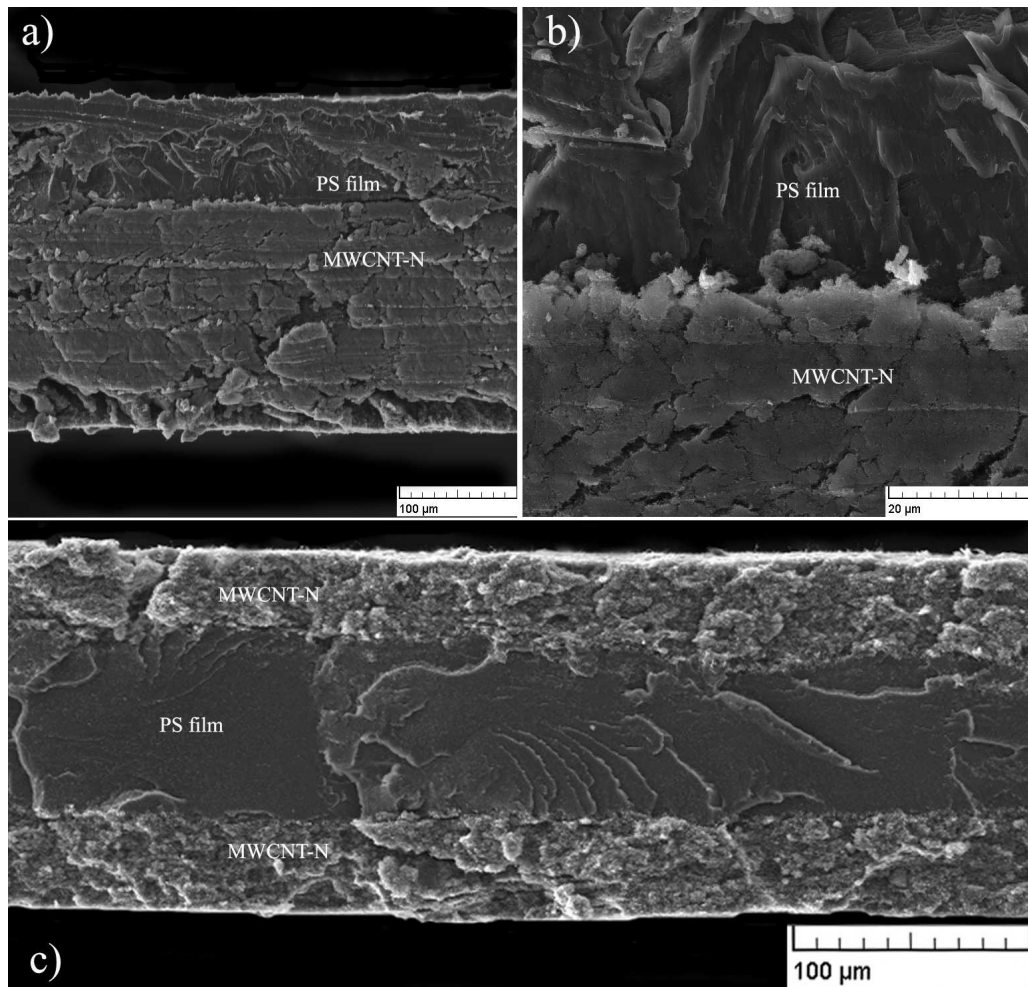
PS filtrační membrána plánovaně zůstává součástí finálního PS/MWCNT-N kompozitu. Aby se zlepšilo rozhraní mezi PS a MWCNT-N vrstvou a PS filtr se stal pevnou součástí kompozitu, byl PS filtr uložený v MWCNT-N vrstvě transformován lisováním do podoby PS filmu. Teplota zpracování byla zvolena 190°C, což je vysoko nad teplotou skelného přechodu použitého PS ($T_g = 92^\circ\text{C}$ - určeno DSC). PS má odpovídající nízkou viskozitu

při této zvolené teplotě. Struktura PS/MWCNT-N kompozitu je zpevněna následným ochlazením pod T_g polystyrenu.

Obr. 26 ukazuje strukturu PS/MWCNT-N kompozitu po zalisování. Část a) je pohled na rozhraní PS/MWCNT-N kompozit. PS film má tloušťku 80 μm a MWCNT-N vrstva má tloušťku 260 μm . Bylo připraveno několik verzí PS/MWCNT-N kompozitu o různé tloušťce MWCNT-N vrstvy filtrováním různých objemů MWCNT disperzí. Množství disperze se pohybovalo od 0,26 do 4,07 cm^3 disperze na plochu filtru v cm^2 . Dosažené tloušťky MWCNT-N vrstvy byly od 26 μm do 260 μm . Bylo zjištěno, že tloušťky MWCNT-N vrstvy jsou přímo úměrné množství použité MWCNT disperze.

V další části obr. 26, části b), je detailní pohled na rozhraní finálního PS/MWCNT-N kompozitu, kde MWCNT-N vrstva prostupuje do PS filmu a je vytvořeno (lisováním) velmi těsné rozhraní.

Třetí část obrázku, část c), představuje další možné uspořádání kompozitu typu PS/MWCNT-N. Tato struktura představuje MWCNT-N/PS/MWCNT-N kompozit připravený oboustrannou filtrací. Další možné typy kompozitů mohou být snadno připraveny použitím několika překrývajících se PS filtračních membrán s vrstvou MWCNT-N, které se zalisují.



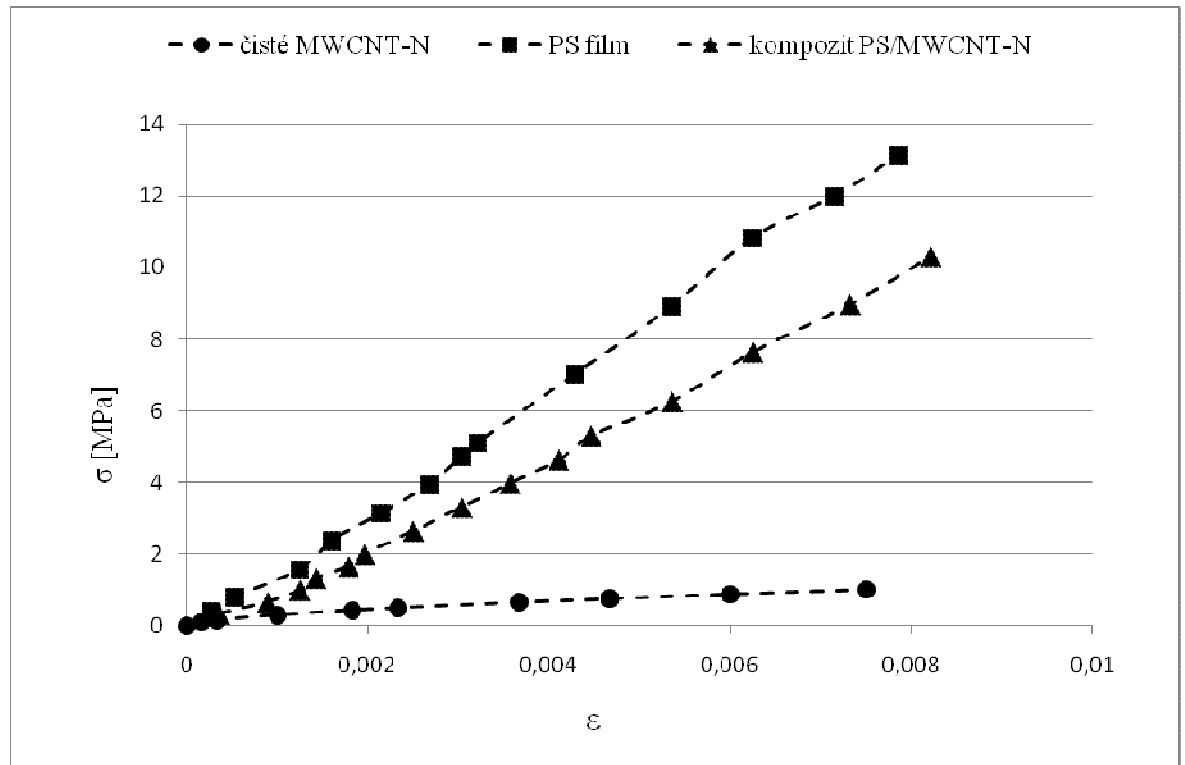
Obr. 26 a) SEM analýza kompozitu PS/MWCNT-N (po zalisování) b) Rozhraní kompozitu PS/MWCNT-N c) kompozit MWCNT-N/PS/MWCNT-N

8.2 Mechanické vlastnosti

Následně byly testovány mechanické vlastnosti připraveného kompozitu. Výsledky tahových zkoušek jsou zachyceny na obr. 27. Závislost napětí na deformaci čisté MWCNT-N sítě ukazuje jejich poměrně nízké mechanické vlastnosti. Počáteční Youngův modul pružnosti určený z grafu je asi 600 MPa a pevnost v tahu byla 1 MPa. Tyto nižší hodnoty ve srovnání s obvykle publikovanými lze vysvětlit tím, že kvalita použitých MWCNT nebyla optimální. MWCNT byly relativně krátké. Jejich kvalita byla testována pomocí TEM mikroskopie (průměr jednotlivých MWCNT 10-60 nm, délka od desetin mikronů až 3 μm, 15-45 stěn). Maximální poměr mezi délkou a průměrem měřených MWCNT je tedy jen asi 300. Přestože výše popsané tahové vlastnosti naší čisté MWCNT-N sítě nejsou moc uspo-

kojivé, jsou srovnatelné s mechanickými vlastnostmi MWCNT připravenými z vertikálně orientovaných MWCNT, tzv. VACNT [82] (délka VACNT až 5.0 mm). Naměřený modul pružnosti v tahu a pevnost v tahu se jsou více než 426 MPa a 4,3 MPa. Významně vyšší mechanické vlastnosti jsou obvykle prezentovány pro CNT papír (buckypaper) z jedностěnných uhlíkových nanotrubic (SWCNT), kde Youngův modul pružnosti je například 1200 MPa a pevnost v tahu 10 MPa [83]. Nedávno zveřejněné studie prokázaly extrémně vysoké mechanické vlastnosti MWCNT listů, které byly připraveny z MWCNT o délce několika mm a s malým průměrem (~3-8 nanometrů). MWCNT mají poměr mezi délkou a průměrem větší než 100 000 a skládají se pouze z 2-5 stěn. Youngův modul těchto CNT listů je 1100 MPa a pevnost v tahu je přibližně 205 MPa.

Data prezentována na obr. 27 měřená pro PS/MWCNT-N kompozit ukazují významné zlepšení mechanických vlastností ve srovnání s čistými MWCNT-N. To ukazuje podpůrný efekt PS filmu na MWCNT-N vrstvě (kompozit je složený ze 70 μm PS filmu, na kterém je 116 μm MWCNT-N vrstva). Youngův modul pružnosti kompozitu je asi 1300 MPa a pevnost v tahu dosahuje 10,3 MPa. Jsou to nižší hodnoty v porovnání s měřením čistého PS filmu, kde se hodnoty rovnaly 1700 MPa a 13,1 MPa. Podpora PS filmu v PS/MWCNT-N kompozitu výrazně usnadňuje jeho manipulaci. Například nový kompozitní materiál je značně flexibilní umožňující ohyb (rádius až do 10-5 mm) bez poškození MWCNT-N vrstvy.



Obr. 27 Tahová křivka

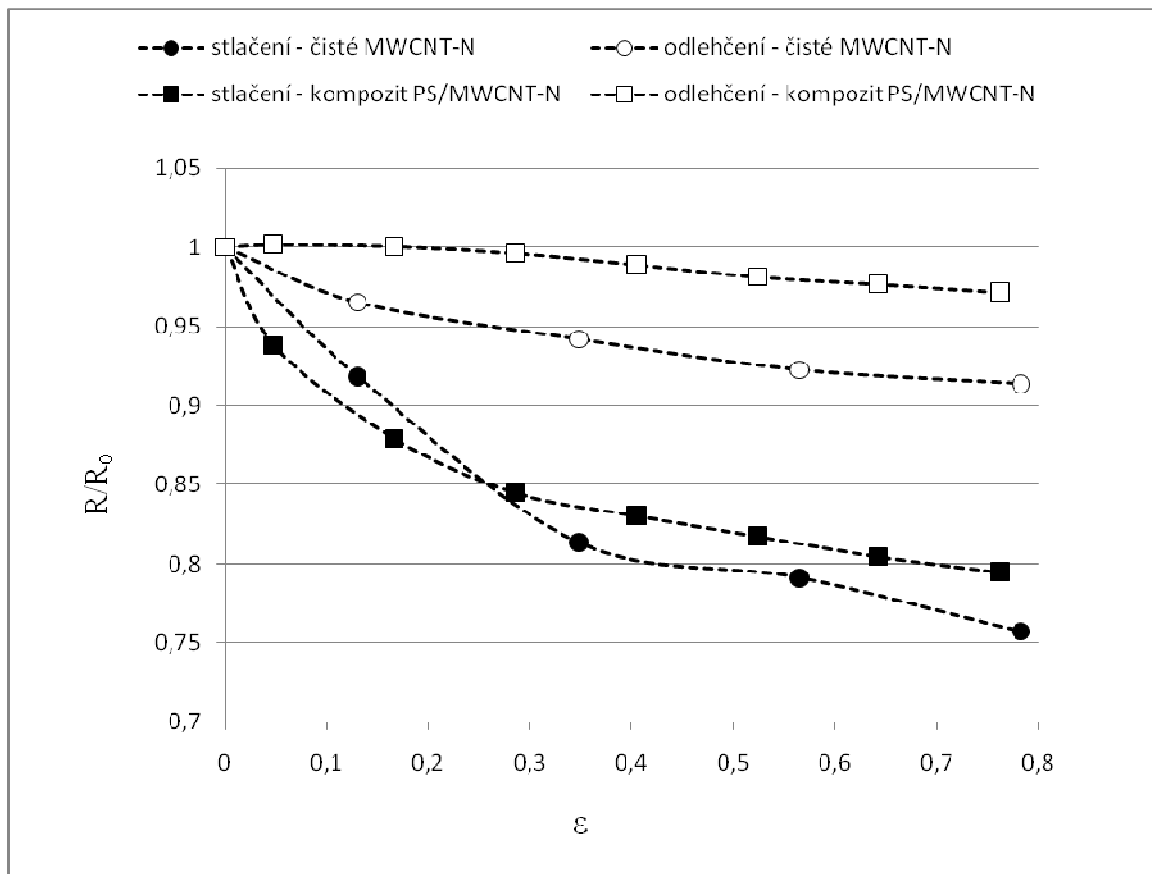
Tahová křivka - závislost napětí (σ) na deformaci (ϵ) pro čistou síť MWCNT-N, kompozit PS/MWCNT-N a čistý PS film. Tloušťka sítě MWCNT-N odpovídá 0,38 mm. Kompozit PS/MWCNT-N tvoří z PS film o tloušťce 70 μm a MWCNT-N vrstvu o tloušťce 116 μm . Tloušťka čistého PS filmu byla 300 μm .

8.3 Elektrické vlastnosti

8.3.1 Elektrický odpor při deformaci

Stěžejní vlastnosti nových PS/MWCNT-N kompozitů byly zkoumány v oblasti závislosti elektrického odporu na deformaci. Měření ukázala, že stlačení způsobuje snížení odporu MWCNT sítě, což je patrné z obr. 28, kde je prezentována závislost elektrického odporu na deformaci pro čistou MWCNT-N síť tloušťky 0,23 mm a pro PS/MWCNT-N kompozit s tloušťkou cca 80 μm (PS) a 260 μm (MWCNT-N). Zakreslené hodnoty odporu (R) jsou normalizovány s ohledem na počáteční odpor (R_0), který byl zaznamenán na začátku zkoušky. Elektrický odpor byl měřen po každém stlačení na přednastavenou deformaci a při následném odlehčení. Odpor ve stlačeném stavu nejdříve klesal prudce, ale po několika

stlačeních se klesání zpomalilo. V odlehčeném stavu je vidět ztuhlá trvalá deformace vzorku (tzn. i trvalé snížení odporu), což lze vysvětlit tím, že síť se nevrací do původního stavu kvůli nově vzniklým propletením (zaklesnutím). Je tedy zřejmé, že stlačení způsobuje trvalou změnu vodivosti, která se stane stálou, když je síť vystavena vysokému tlakovému napětí.



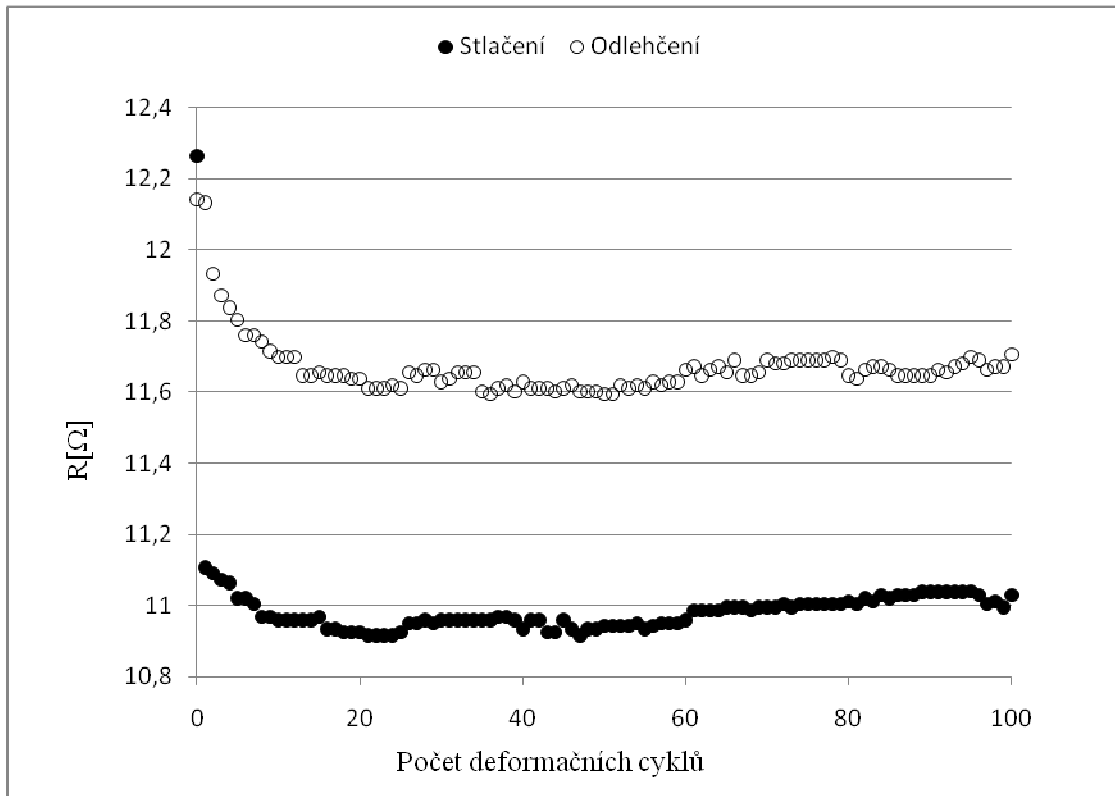
Obr. 28 Závislost elektrického odporu na deformaci

Tloušťka sítě MWCNT-N byla 0,23 mm a tloušťka kompozitu PS/MWCNT-N byla 0,38 mm. Stlačení (ϵ) je poměr mezi změnou tloušťky a počáteční tloušťkou. Normalizovaný odpor je poměr mezi počátečním odporem (R_0) a naměřeným odporem (R).

8.3.2 Elektrický odpor při cyklické deformaci

Dále byl sledován účinek opakovaného deformace. Změna elektrického odporu vs. cyklické deformace je zobrazena na obr. 29. Jak je vidět s rostoucím počtem cyklů, odpor

MWCNT síť nejprve poklesne výrazněji, ale po několika cyklech je pokles velmi mírný a nakonec se odpor stabilizuje na určité hodnotě. To znamená, že po prvním stlačení síť MWCNT dostaneme strukturu, která v obou stavech, zatíženém i nezatíženém, je více či méně stejná, bez ohledu na počet cyklů stlačení.



Obr. 29 Závislost elektrického odporu na počtu deformačních cyklů

Obr. 29 prezentuje elektrický odpor proužku z PS/MWCNT-N kompozitu (rozměry proužku: délka - 9,55 mm, šířka - 6,3 mm, tloušťka MWCNT-N vrstvy - 0,116 mm a tloušťka PS filmu - 0,18 mm), při sto deformačních cyklech mezi tlaky 0,29 MPa a 5,37 MPa.

Na obr. 29 je vidět typické chování PS/MWCNT-N kompozitu při opakovaných deformačních cyklech. Data jsou zobrazena v absolutní hodnotě odporu. PS/MWCNT-N kompozitní proužek byl podroben cyklickým stlačení a odlehčení. Byl měřen elektrický odpor jak při stlačení, tak při odlehčení. Při zatížení byly stanoveny hodnoty tlaku. Stlačení odpovídalo napětí 5,37MPa odlehčení 0,29 MPa. Pro první 10-13 cyklů se hodnoty elektrického odporu snižovaly, poté se hodnoty odporu stabilizovaly. Pro tuto geometrii je změna mezi těmito dvěma tlaky asi 0,61-0,71 Ω . Tlaky potřebné pro stlačení tedy vychází

z geometrie vzorku. Počáteční hodnoty měrného odporu byly stanoveny přibližně na 0,093 Ω cm. Změna měrného odporu při stlačení na 5,37MPa naměřená pro čisté MWCNT-N dosahuje deformace o 40%, což odpovídá hodnotě měrného odporu 0,036 Ω cm.

ZÁVĚR

Diplomová práce se zabývala vývojem kompozitu na bázi sítí ze zapletených MWCNT zpevněných PS filtrem. Cílem bylo navrhnout technologicky jednoduchý způsob výroby polymerního kompozitu na bázi sítí z MWCNT. Aby příprava kompozitu byla úspěšná, muselo být splněno několik podmínek.

V první kroku musel být vyřešen problém dobré dispergovatelnosti MWCNT ve vodném roztoku. Bylo navrženo použití povrchově aktivních látek jako SDS a 1-pentanol a dále byl roztok sonikován ultrazvukovým zařízením, aby nedocházelo ke shlukování MWCNT.

V druhém kroku bylo třeba vzniklou disperzi MWCNT přefiltrovat přes vhodnou filtrační membránu. Byla použita netkaná PS filtrační membrána, připravená elektrostatickým zvlákněním. Tato PS membrána má unikátní vlastnosti. Dovoluje MWCNT během filtrace proniknout do filtru, zadržet je a následným shromažďováním MWCNT vytvořit souvislou vrstvu MWCNT-N.

Dalším krokem bylo upravit rozhraní mezi MWCNT-N sítí a PS filtrem. Bylo provedeno zalisování kompozitu vysoko nad T_g PS. Tímto postupem se PS filtr změnil v pružný PS film a rozhraní kompozitu se dramaticky změnilo. MWCNT síť byla těsně propojena s PS filmem.

Vzniklý kompozit PS/MWCNT-N se ukázal jako vhodný pro zavedení do výroby především proto, že PS film a usnadňuje manipulaci s kompozitem a zajišťuje jeho kompaktnost. PS film také velmi příznivě ovlivňuje mechanické vlastnosti jako je modul pružnosti a pevnost v tahu a zároveň je kompozit značně flexibilní umožňující ohyb bez poškození MWCNT-N vrstvy. Naměřený Youngův modul pružnosti kompozitu je 1300 MPa a pevnost v tahu dosahuje 10,3 MPa.

Byly také měřeny elektrické vlastnosti kompozitu PS/MWCNT. Vzorky kompozitu byly zkoumány především v oblasti závislosti elektrického odporu na deformaci. Měření ukázala, že stlačení způsobuje snížení odporu MWCNT sítě. Elektrická vodivost kompozitu PS/MWCNT-N je tedy citlivá na změnu napětí. Bylo zjištěno, že stlačení způsobuje trvalou změnu odporu, která se stane stálou, když je síť vystavena vysokému tlakovému napětí. Těchto vlastností lze využít především při konstrukci tlakových senzorů.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] COLEMAN, Jonathan N., et al. Small but strong: A Review of The Mechanical Properties of Carbon Nanotube–polymer Composites. *Carbon*. 2006, 44, 9, s. 1624-1652.
- [2] CHENG, Qunfeng, et al. High Mechanical Performance Composite Conductor. *Advanced Functional Materials*. 2009, 19, 20, s. 3219-3225.
- [3] WANG, S., et al. High-Strength and Multifunctional Macroscopic Fabric of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Advanced Materials*. 2007, 19, 9, s. 1257.
- [4] WALTERS, D.A., et al. In-plane-aligned Membranes of Carbon Nanotubes. *Chemical Physics Letters*. 2001, 338, 1, s. 14-20.
- [5] KROTO, H.W., et al. C60: Buckminsterfullerene. *Nature*. 1985, 378, 6042, s. 162.
- [6] IJIMA, Sumio ; ICHIHASHI, Toshinari. Single-shell Carbon Nanotubes of 1-nm Diameter. *Nature*. 1993, 363, 6430, s. 603-605.
- [7] BETHUNE, D. S., et al. Cobalt-catalysed Growth of Carbon Nanotubes with Single-atomic-layer Walls. *Nature*. 1993, 363, 6430, s. 605-607.
- [8] YEH, C.S. *A Study of Nanostructure and Properties of Mixed Nanotube Buckypaper Materials: Fabrications, Process Modeling Characterization, and Property Modeling*. [s.l.], 2007. 145 s. Ph.D. Thesis. The Florida State University.
- [9] IJIMA, Sumio. Helical Microtubules of Graphitic Carbon. *Nature*. 1991, 354, 6348, s. 56-58.
- [10] BLASE, X., et al. Hybridization Effects and Metallicity in Small Radius Carbon Nanotubes. *Physical Review Letters*. 1994, 72, 12, s. 1878–1881.
- [11] RAMIREZ, Arthur P. Carbon Nanotubes for Science and Technology. *Bell Labs Technical Journal*. 2005, 10, 3, s. 171-185.
- [12] AJAYAN, P. M. Nanotubes from Carbon. *Chemical Reviews*. 1999, 99, 7, s. 1787–1800.
- [13] SMITH, Brian W.; LUZZI, David E. *Introduction to Nanoscale Science and Technology*. Boston: Kluwer Academic Publishers, 2004. Carbon Nanotubes, s. 137-152. ISBN 1-4020-7757-2.

- [14] J. M., MOON, et al. High-yield Purification Process of Singlewalled Carbon Nanotubes. *Journal of Physical Chemistry B*. 2001, 105, 24, s. 5677–5681.
- [15] HIRSCH, Andreas; VOSTROWSKY, Otto. *Topics in Current Chemistry*. Berlin : Springer Berlin / Heidelberg, 2005. Functionalization of Carbon Nanotubes, s. 194–197. ISBN 978-3-540-21926-2.
- [16] MINTMIRE, J. W; DUNLAP, B. I.; WHITE, C. T. Are fullerene tubules metallic?. *Physical Review Letters*. 1992, 68, 5, s. 631–634.
- [17] SAITO, R., et al. Electronic Structure of Chiral Graphene Tubules. *Applied Physics Letters*. 1992, 60, 18, s. 2204 - 2206 .
- [18] ZHOU, O., et al. Defects in Carbon Nanostructures . *Science*. 1994, 263, 5154, s. 1744 - 1747.
- [19] WONG, Eric W.; SHEEHAN, Paul E.; LIEBER, Charles M. Nanobeam Mechanics: Elasticity, Strength, and Toughness of Nanorods and Nanotubes . *Science*. 1997, 277, 5334, s. 1971 - 1975.
- [20] IJIMA, Sumio, et al. Structural Flexibility of Carbon Nanotubes. *Journal of Chemical Physics*. 1996, 104, 5, s. 2089-2092.
- [21] BERBER, Savas; KWON, Young-Kyun; TOMÁNEK , David. Unusually High Thermal Conductivity of Carbon Nanotubes. *Physical Review Letters*. 2000, 84, 20, s. 4613–4616.
- [22] JOURNET, C.; BERNIER, P. Production of Carbon Nanotubes. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*. 1998, 67, 1, s. 1-9.
- [23] JOURNET, C., et al. Large-scale Production of Single-walled Carbon Nanotubes by The Electric-arc Technique. *Nature*. 1997, 388, 6644, s. 756-758.
- [24] SAITO, Yahachi, et al. Carbon Nanocapsules and Single-layered Nanotubes Produced with Platinum-group Metals (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) by Arc Discharge. *Journal of Applied Physics* . 1996, 80, 5, s. 3062 - 3067.
- [25] ZHANG, Y.; IJIMA, S. Formation of Single-wall Carbon Nanotubes by Laser Ablation of Fullerenes at Low Temperatures. *Applied Physics Letters*. 1999, 75, 20, s. 3087–3089.

- [26] RINZLER, A.G., et al. Large-scale Purification of Single-wall Carbon Nanotubes: Process, Product and Characterization. *Applied Physics A*. 1998, 67, 1, s. 29-37.
- [27] DAI, H. Carbon Nanotubes: Synthesis, Integration and Properties. *Accounts of Chemical Research*. 2002, 35, 12, s. 1035–1044.
- [28] SHANOV, V.; YUN, Y.; SCHULZ, M. J. Synthesis and Characterization of Carbon Nanotube Materials (Review). *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*. 2006, 41, 4, s. 377-390.
- [29] KONG, J.; CASSELL, A.M.; DAI, H. Chemical Vapor Deposition of Methane for Single-walled Carbon Nanotubes. *Chemical Physics Letters*. 1998, 292, 4, s. 567-574.
- [30] NIKOLAEV, Pavel, et al. Gas-phase Catalytic Growth of Single-walled Carbon Nanotubes from Carbon Monoxide. *Chemical Physics Letters*. 1999, 313, 1-2, s. 91-97.
- [31] MARUYAMA, Shigeo, et al. Low Temperature Synthesis of High-purity Single-walled Carbon Nanotubes from Alcohol. *Chemical Physics Letters*. 2002, 360, 3-4, s. 229-234.
- [32] LI, Yiming, et al. Preferential Growth of Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes by a Plasma Enhanced CVD Method. *Nano Letters*. 2004, 4, 2, s. 317–321.
- [33] BONARD, J.M., et al. Field Emission from Single-wall Carbon Nanotube Films. *Applied Physics Letters*. 1998, 73, 7, s. 918-921.
- [34] WANG, Q. H., et al. A Nanotube-based Field-Emission Flat Panel Display. *Applied Physics Letters*. 1998, 72, 22, s. 2912-2914.
- [35] PARADISE, Melissa; GOSWAMI, Tarun. Carbon Nanotubes – Production and Industrial Applications. *Materials & Design*. 2007, 28, 5, s. 1477-1489.
- [36] SANDLER, J. K. W., et al. Ultra-low Electrical Percolation Threshold in Carbon-Nanotube-epoxy Composites. *Polymer*. 2003, 44, 19, s. 5893-5899.
- [37] KIM, P., et al. Thermal Transport Measurements of Individual Multiwalled Nanotubes. *Physical Review Letters*. 2001, 87, 21, s. 215502.

- [38] LAU, Alan Kin-Tak; HUI, David. The Revolutionary Creation of New Advanced Materials - carbon Nanotube Composites. *Composites Part B*. 2002, 33, 4, s. 263-277.
- [39] AJAYAN, P. M., et al. Aligned Carbon Nanotube Arrays Formed by Cutting a Polymer Resin - Nanotube Composite. *Science*. 1994, 265, 5176, s. 1212-1214.
- [40] AJAYAN, Pulickel M.; SUHR, Jonghwan; KORATKAR, Nikhil. Interfaces in Carbon Nanotube Reinforced Polymer Composites for Structural Damping. *Journal of Materials Science*. 2006, 41, 23, s. 7824-7829.
- [41] THOSTENSON, E.T.; REN, Z.; CHOU, T.-W. Advances in the Science and Technology of Carbon Nanotubes and Their Composites: A Review. *Composites Science and Technology*. 2001, 61, 13, s. 1899-1912.
- [42] LI, Jun, et al. Novel Three-Dimensional Electrodes: Electrochemical Properties of Carbon Nanotube Ensembles. *Journal of Physical Chemistry B*. 2002, 106, 36, s. 9299-9305.
- [43] BRITTO, P.J.; SANTHANAM, K.S.V.; AJAYAN, P.M. Carbon Nanotube Electrode for Oxidation of Dopamine. *Bioelectrochemistry and Bioenergetics*. 1996, 41, 1, s. 121-125.
- [44] DILLON, A.C., et al. Storage of Hydrogen in Single-walled Carbon Nanotubes. *Nature*. 1997, 386, 6623, s. 377-379.
- [45] CHEN, P., et al. High H₂ Uptake by Alkali-Doped Carbon Nanotubes Under Ambient Pressure and Moderate Temperatures. *Science*. 1999, 285, 5424, s. 91-93.
- [46] NIKITIN, Anton, et al. Hydrogen Storage in Carbon Nanotubes through the Formation of Stable C-H Bonds. *Nano Letters*. 2008, 8, 1, s. 162-167.
- [47] DHARAP, Prasad, et al. Nanotube Film Based on Single-wall Carbon Nanotubes for Strain Sensing. *Nanotechnology*. 2004, 15, 3, s. 379-382.
- [48] DAI, Hongjie, et al. Nanotubes As Nanoprobes in Scanning Probe microscopy. *Nature*. 1996, 384, 6605, s. 147-150.

- [49] WONG, Stanislaus S., et al. Carbon Nanotube Tips: High-Resolution Probes for Imaging Biological Systems. *Journal of The American Chemical Society*. 1998, 120, 3, s. 603–604.
- [50] CHEN, Jian, et al. Solution Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Science*. 1998, 282, 5386, s. 95-98.
- [51] KONG, Jing, et al. Nanotube Molecular Wires as Chemical Sensors. *Science*. 2000, 287, 5453, s. 622-625.
- [52] FRANK, Stefan, et al. Carbon Nanotube Quantum Resistors. *Science*. 1998, 280, 5370, s. 1744-1746.
- [53] KAJIURA, Hisashi; HUANG, Houjin; BEZRYADIN, Alexey. Quasi-ballistic Electron Transport in Double-wall Carbon Nanotubes. *Chemical Physics Letters*. 2004, 398, 4-6, s. 476-479.
- [54] FUHRER, M.S., et al. Crossed Nanotube Junctions. *Science*. 2000, 288, 5465, s. 494-497.
- [55] BULDUM, Alper; LU, Jian Ping. Contact Resistance Between Carbon Nanotubes. *Physical Review B*. 2001, 63, 16, s. 161403-161407.
- [56] ALLAOUI, A.; HOA, S.V.; PUGH, M.D. The Electronic Transport Properties and Microstructure of Carbon Nanofiber/epoxy Composites. *Composites Science and Technology*. 2008, 68, 2, s. 410-416.
- [57] ALLAOUI, A., et al. Electronic Transport in Carbon Nanotube Tangles under Compression: The Role of Contact Resistance. *Scripta Materialia*. 2009, 61, 6, s. 628-631.
- [58] FANG, Jian, et al. Applications of Electrospun Nanofibers. *Chinese Science Bulletin*. 2008, 53, 15, s. 2265-2286.
- [59] HUANG, Zheng-Ming, et al. A Review on Polymer Nanofibers by Electrospinning and Their Applications in Nanocomposites. *Composites Science and Technology*. 2003, 63, 15, s. 2223-2253.
- [60] DEITZEL, J. M., et al. Controlled Deposition of Electrospun Poly(ethylene oxide) Fibers. *Polymer*. 2001, 42, 19, s. 8163-8170.

- [61] GREINER, Andreas; WENDORFF, Joachim H. Electrospinning: A Fascinating Method for the Preparation of Ultrathin Fibers . *Angewandte Chemie International Edition*. 2007, 46, 30, s. 5670-5703.
- [62] RENEKER, D.H., et al. Bending Instability of Electrically Charged Liquid Jets of Polymer Solutions in Electrospinning. *Journal of Applied Physics*. 2000, 87, 9, s. 4531–4547.
- [63] YARIN, A.L.; KOOMBHONGSE, S.; RENEKER, D.H. Bending Instability in Electrospinning of Nanofibers. *Journal of Applied Physics*. 2001, 89, 5, s. 3018-3026.
- [64] Ding, B.; Jimura, E.; Sato, T.; Fujita, S.; Shiratori, S. *Polymer* 2004, 45, 1895.
- [65] YARIN, A. L.; ZUSSMAN, E. Upward Needleless Electrospinning of Multiple Nanofibers. *Polymer*. 2004, 45, 9, s. 2977-2980.
- [66] LUKÁŠ, David; SARKAR, Arindam; POKORNÝ, Pavel. Self-organization of Jets in Electrospinning from Free Liquid Surface: A Generalized Approach. *Journal of Applied Physics*. 2008, 103, 8, s. 084309.
- [67] NIU, Haitao; LIN, Tong; WANG, Xungai. Needleless Electrospinning. I. A Comparison of Cylinder and Disk Nozzles. *Journal of Applied Polymer Science*. 2009, 114, 6, s. 3524-3530.
- [68] PHAM, Quynh P.; SHARMA, Upma; MIKOS, Antonios G. Electrospinning of Polymeric Nanofibers for Tissue Engineering Applications: A Review. *Tissue Engineering*. 2006, 12, 5, s. 1197-1211.
- [69] FRENOT, Audrey; CHRONAKIS, Ioannis S. Polymer Nanofibers Assembled by Electrospinning . *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. 2003, 8, 1, s. 64-75.
- [70] TSAI, Peter P.; SCHREUDER-GIBSON, Heidi; GIBSON, Phillip. Different Electrostatic Methods for Making Electret Filters. *Journal of Electrostatics*. 2002, 54, 3-4, s. 333-341.
- [71] ABDEL-GHANI, M.S.; DAVIES, G.A. Simulation of Non-woven Fibre Mats and The Application to Coalescers . *Chemical Engineering Science*. 1985, 40, 1, s. 117-129.

- [72] HAJRA, M.G.; MEHTA, K.; CHASE, G.G. Effects of Humidity, Temperature, and Nanofibers on Drop Coalescence in Glass Fiber Media. *Separation and Purification Technology*. 2003, 30, 1, s. 79-88.
- [73] KARLÍK, M. Transmisní elektronová mikroskopie: pohled do nitra materiálů. *Československý časopis pro fyziku*. 2005, 55, 5, s. 457- 464.
- [74] HOWIE, A. Electron Microscope Image Contrast and Localized Signal Selection Techniques. *Journal of Microscopy*. 1979, 117, 1, s. 11-23.
- [75] AGUILERA, Jose Miguel; STANLEY, David W. *Microstructural Principles of Food Processing and Engineering*. 2nd Edition. Berlin : Springer - Verlag, 1999. Examining Food Microstructure, s. 24-25. Dostupné z WWW: <http://knovel.com/web/portal/browse/display?_EXT_KNOVEL_DISPLAY_bookid=1164&VerticalID=0>. ISBN 978-1-59124-814-9.
- [76] SEDLÁČEK, Tomáš, et al. On The Effect of Pressure on The Shear and Elongational Viscosities of Polymer Melts. *Polymer Engineering and Science*. 2004, 44, 7, s. 1328-1337.
- [77] 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*. 2005, 286, 1, s. 216-223.
- [78] CHERN, Chorng-Shyan ; WU, Long-Jiang. Microemulsion Polymerization of Styrene Stabilized by Sodium Dodecyl Sulfate and Short-chain Alcohols. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 2001, 39, 19, s. 3199 - 3473.
- [79] KIMMER, Dušan, et al. Polyurethane/multiwalled Carbon Nanotube Nanowebs Prepared by An Electrospinning Process. *Journal of Applied Polymer Science*. 2009, 111, 6, s. 2711-2714.
- [80] Slobodian P. Riha P., Lengalova A., Olejnik R., Saha P., předloženo do Journal of Experimental Nanoscience.
- [81] WHITBY, Raymond L.D., et al. Geometric Control and Tuneable Pore Size Distribution of Buckypaper and Buckydiscs. *Carbon*. 2008, 46, 6, s. 949-956.

-
- [82] XU, Guanghai, et al. The Feasibility of Producing MWCNT Paper and Strong MWCNT Film from VACNT Array . *Applied Physics A : Materials Science & Processing*. 2008, 92, 3, s. 531-539.
- [83] BAUGHMAN, Ray H., et al. Carbon Nanotube Actuators. *Science*. 1999, 284, 5418, s. 1340-1344.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

CNT	Uhlíkové nanotrubičky
MWCNT	Mnohostěnné uhlíkové nanotrubičky.
MWCNT-N	Síť z mnohostěnných uhlíkových nanotrubic.
MWCNT	Mnohostěnné uhlíkové nanotrubičky.
PS	Polystyrén
SWCNT	Jednostěnné uhlíkové nanotrubičky
DWCNT	Dvoustěnné uhlíkové nanotrubičky
C_h	Chirální vektor
DMF	Dimethylformamid
THF	Tetrahydrofuran
E	Youngův modul pružnosti v tahu
CVD	Chemická depozice z plynné fáze
ITO	Indium-Tin-Oxidové
STM	Scanning Tunnelling Microscopy
AFM	Atomic Force Microscopy
LM	Světelný mikroskop
TEM	Transmisní elektronová mikroskopie
SEM	Rastrovací elektronová mikroskopie
ITT	Index toku taveniny
SDS	Dodecylsulfát sodný
MIBK	Metylisobutylketon
ρ_{net}	Zdánlivá hustota sítě
VACNT	Vertikálně orientované uhlíkové nanotrubičky

R	Elektrický odpor
R_0	Počáteční elektrický odpor
ε	Deformace
σ	Napětí
T_g	Teplota skelného přechodu

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 Fulleren [7]

Obr. 2 Grafen [9]

Obr. 3 SWCNT [7]

Obr. 4 MWCNT [7]

Obr. 5 Chirální vektor [10]

Obr. 6 Klasifikace CNT podle chiralidy [11]

Obr. 6a Armchair uspořádání [11]

Obr. 6b Zigzag uspořádání [11]

Obr. 6c Chiral uspořádání [11]

Obr. 7 Oxidované SWNT [15]

Obr. 8 Přehled vodivosti CNT podle chiralidy [18]

Obr. 9 Schéma výroby obloukovým výbojem [24]

Obr. 10 Schéma výroby laserovou ablací [24]

Obr. 11 Schéma CVD reaktoru [28]

Obr. 12 Plochý panelový displej z CNT [35]

Obr. 13 Uchovávání vodíku v CNT přes tvorbu stabilních C-H vazeb [46]

Obr. 14 CNT sonda

Obr. 15 Křížení uhlíkových nanotubic [55]

Obr. 16 Proces elektrostatického zvlákňování [61]

Obr. 17 Elektrostatické zvlákňování z volného povrchu roztoku [67]

Obr. 18 Signály vznikající v elektronovém mikroskopu [73]

Obr. 19 Vega Easy Probe

Obr. 20 Ultrazvukové zařízení UP400S

Obr. 21 Multimetr Sefram 7338

Obr. 22 Schéma zařízení pro výrobu PS filtrační membrány

Obr. 23 SEM analýza PS filtrační membrány

Obr. 24 Povrch MWCNT-N

Obr. 25 a) Rozhraní kompozitu PS filtr/MWCNT-N;

Obr. 25 b) Detailní pohled na rozhraní kompozitu PS filtr/MWCNT-N

Obr. 26 a) SEM analýza kompozitu PS/MWCNT-N (po zalisování)

Obr. 26 b) Rozhraní kompozitu PS/MWCNT-N

Obr. 26 c) Kompozit MWCNT-N/PS/MWCNT-N

Obr. 27 Tahová křivka

Obr. 28 Závislost elektrického odporu na deformaci

Obr. 29 Závislost elektrického odporu na počtu deformačních cyklů