

DETEKCE PAR ORGANICKÝCH ROZPOUŠTĚDEL SÍTĚMI Z VOLNĚ ZAPLETENÝCH UHLÍKOVÝCH NANOTRUBIČEK

Bc. Lucie Gajdušková

Diplomová práce
2011



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství polymerů
akademický rok: 2010/2011

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Lucie GAJDUŠKOVÁ**
Osobní číslo: **T09611**
Studijní program: **N 2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Inženýrství polymerů**

Téma práce: **Detekce par organických rozpouštědel sítěmi z volně zapletených uhlíkových nanotrubiček**

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 vícevrstevnatých uhlíkových nanotrubiček (MWCNT).
3. Dvoubodovou metodou změřte elektrický odpor takto připravených vrstev a jejich změnu při sorpci a desorpci par vybraných organických rozpouštědel.
4. Optimalizujte kroky přípravy. Posuďte vhodnost použití takového členu jako detektoru par z pohledu parametrů jako jsou opakovatelnost, vratnost, citlivost a selektivita.

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

1. Agnihotri S, Mota JPB, Rostam-Abadi M, Rood MJ. Theoretical and experimental investigation of morphology and temperature effects on adsorption of organic vapors in single-walled carbon nanotubes. *J Phys Chem B* 2006;110(15):7640–7647.
2. Romanenko A I, Anikeeva OB, Kuznetsov VL, Buryakov TI, Tkachev EN, Usoltseva AN. Influence of helium, hydrogen, oxygen, air and methane on conductivity of multiwalled carbon nanotubes. *Sensor Actuat A-Phys* 2007;138(2):350–354.
3. Tournus F, Latil S, Heggie MI, Charlier JC. pi-stacking interaction between carbon nanotubes and organic molecules, *Phys Rev B* 2005;72(7):Article Number 075431.
4. Mowbray DJ, Morgan C, Thygesen KS. Influence of O-2 and N-2 on the conductivity of carbon nanotube networks. *Phys Rev B* 2009;79(19):Article Number 195431.
5. Niu L, Luo YL, Li ZQ. A highly selective chemical gas sensor based on functionalization of multi-walled carbon nanotubes with poly(ethylene glycol). *Sensor Actuat B-Chem* 2007;126(2):361–367.

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

Datum zadání diplomové práce: **11. února 2011**

Termín odevzdání diplomové práce: **30. května 2011**

Ve Zlíně dne 11. února 2011



doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.
děkan



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

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 9.5.2011

..... Lucie Gajd

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 nevdělečně 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 nahlášení 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 nezasahuje 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 užit 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.*

ABSTRAKT

Cílem této diplomové práce bylo zjistit, zda je vhodné použít sítě připravené z volně zapletených vícevrstevnatých uhlíkových nanotrubiček (MWCNT) jako detektor pro páry vybraných organických rozpouštědel. Sítě byly připraveny filtrací disperze MWCNT přes polystyrenovou (PS) membránu. Dvoubodovou metodou byla měřena změna elektrického odporu sítí při absorpci a desorpci par organických rozpouštědel. Vhodnost použití tohoto členu jako detektoru par je zde posuzováno z těchto pohledů – opakovatelnost, vratnost, citlivost a selektivita.

Klíčová slova: vícevrstevnaté nanotrubičky, uhlíkový papír, nanovlákná, elektrospinning, detekce par

ABSTRACT

The aim of this graduation thesis was ascertaining, whether networks based on entangled multiwalled carbon nanotubes (MWCNT) are utilizable as sensor for chosen vapor of organic solvents. Networks were prepared by filtration of MWCNT dispersion through polystyrene (PS) membrane. The network's electrical resistance at absorption/desorption cycles of organic vapor was measured by two-point technique. Reproducibility, reversibility, sensitivity and selectivity were criteria qualifying usability of nanotube networks as sensing element for organic vapors detection.

Keywords: multiwalled carbon nanotubes, buckypaper, nanofibres, electrospinning, vapor detection

Tímto bych chtěla poděkovat vedoucímu mé diplomové práce Doc. Ing. Petru Slobodiano-
vi, Ph.D. za užitečné rady a připomínky. Dále poděkování patří Ing. Robertu Olejníkovi
a Ing. Danielu Matejíkovi za pomoc a rady při provádění experimentu a Ing. Pavlu Bažan-
tovi za nafocení SEM snímků. Firmě SPUR a.s., konkrétně Ing. Davidu Petrášovi, bych
chtěla poděkovat za zhotovení polystyrenové membrány. A také velký dík patří mé rodině
a příteli za podporu při studiu na vysoké škole.

Tato diplomová práce byla vytvořena za podpory Operačního programu Výzkum a vývoj
pro inovace, jenž je spolufinancován Evropským fondem regionálního rozvoje (ERDF)
a státním rozpočtem ČR, v rámci projektu Centrum polymerních systémů (reg. číslo:
CZ.1.05/2.1.00/03.0111) a podpořena interním grantem UTB ve Zlíně č. IGA/3/FT/11/D
financovaným z prostředků specifického výzkumu na vysokých školách.

Prohlašuji, že odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG
jsou totožné.

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	12
1 UHLÍKOVÉ NANOTRUBIČKY	13
1.1 VÝROBA UHLÍKOVÝCH NANOTRUBIČEK.....	13
1.1.1 Výroba obloukovým výbojem.....	13
1.1.2 Výroba laserovou vaporizací.....	16
1.1.3 Výroba chemickou depozicí par (CVD – chemical vapor deposition).....	16
1.2 VLASTNOSTI UHLÍKOVÝCH NANOTRUBIČEK.....	18
1.2.1 Elektrochemické vlastnosti	18
1.2.2 Mechanické vlastnosti	18
1.2.3 Termické vlastnosti	18
1.2.4 Optické vlastnosti.....	19
1.2.5 Vliv uhlíkových nanotrubiček na životní prostředí a zdraví člověka.....	19
1.2.6 Funkcionalizace uhlíkových nanotrubiček.....	19
1.3 POUŽITÍ UHLÍKOVÝCH NANOTRUBIČEK.....	20
1.3.1 Senzory.....	20
1.3.2 Elektronické aplikace	22
1.3.3 Energetické aplikace.....	23
1.3.4 Mechanické aplikace	23
1.3.5 Biologické aplikace	23
1.3.6 Další aplikace nanotrubiček	24
2 ORGANICKÁ ROZPOUŠTĚDLA	26
2.1 HEPTAN	28
2.2 ETANOL.....	29
3 POLYSTYRENOVÁ MEMBRÁNA	30
3.1 VÝROBA NANOTEXTILIE ELEKTROSPINNINGEM.....	30
3.2 VLASTNOSTI NANOTEXTILÍ	34
3.3 POUŽITÍ NANOTEXTILÍ	34
II PRAKTICKÁ ČÁST	36
4 CÍLE PRÁCE	37
5 POUŽITÉ MATERIÁLY	38
5.1 UHLÍKOVÉ NANOTRUBIČKY	38
5.1.1 Výroba Baytubes [®] C 150 HP	39
5.2 SURFAKTANT.....	39
5.3 POLYSTYRENOVÁ MEMBRÁNA.....	40
5.4 ROZPOUŠTĚDLA PRO DETEKCI.....	41

6	PŘÍPRAVA KOMPOZITU A ZAŘÍZENÍ POUŽITÉ K HODNOCENÍ JEHO STRUKTURY	43
6.1	PŘÍPRAVA KOMPOZITU.....	43
6.2	SKENOVACÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE – SEM.....	45
7	DETEKCE PAR MĚŘENÍM ZMĚNY ELEKTRICKÉHO ODPORU	46
7.1	ELEKTRICKÝ ODPOR, VÝPOČTOVÝ VZOREC SENSITIVITY	46
7.2	POPIS MĚŘENÍ ELEKTRICKÉHO ODPORU.....	46
8	VÝSLEDKY A DISKUZE	49
8.1	STRUKTURA KOMPOZITU	49
8.1.1	Výsledky.....	49
8.1.2	Diskuze.....	52
8.2	DETEKCE PAR MĚŘENÍM ZMĚNY ELEKTRICKÉHO ODPORU	53
8.2.1	Výsledky.....	53
8.2.2	Diskuze.....	56
	ZÁVĚR	58
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	59
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	64
	SEZNAM OBRÁZKŮ	67
	SEZNAM TABULEK.....	69
	SEZNAM GRAFŮ	70

ÚVOD

O rozvoji nanotechnologií můžeme hovořit jako o čtvrté průmyslové revoluci. První zmínka o nanotechnologii padla v roce 1959, kdy Richard Feynman na výročním zasedání American Physical Society při California Institute of Technology měl přednášku na téma "*There is a plenty room of the bottom*". První publikovaná práce o nanotechnologiích vyšla v roce 1981 a jejím autorem byl Eric Drexler. V roce 1986 publikoval knihu *Engines of creation – The coming era of nanotechnology*, kde navrhuje mechanismus pro výrobu strojů menších než živá buňka a předkládá možné aplikace nanotechnologií. K hlavnímu průlomům v nanotechnologiích došlo v roce 1981, když Binnig a Rohrer z IBM vynalezli skenovací tunelový mikroskop (STM). Následně Binnig, Gerber a Quate, opět z IBM, vynalezli mikroskop atomových sil (AFM). STM a AFM umožnily nejen zobrazování jednotlivých atomů, ale i manipulaci s jednotlivými atomy. [1]

Uhlík se vyskytuje ve třech formách: amorfni uhlík, grafit (tuha) a diamant. Liší se uspořádáním atomů a díky tomu mají tyto formy odlišné vlastnosti. Například grafit je černý a měkký, kdežto diamant je transparentní a tvrdý. Díky pokroku v zobrazovacích metodách byly objeveny zcela nové formy uhlíku, a to buckminsterfullereny (fullereny), uhlíkové nanotrubičky a nanodiamanty. Uhlíkové nanotrubičky objevil roku 1991 Sumio Iijima. Díky symetrické struktuře, skládající se pouze z uhlíkových atomů, mají nanotrubičky velmi zajímavé vlastnosti (např. elektronické, mechanické) a tím jsou atraktivní pro různé aplikace. [1]

Výzkumy ukázaly, že uhlíkové nanotrubičky jsou citlivé na změnu chemického složení okolního prostředí, a proto je lze použít jako senzory plynů. Slibnou aplikací by mohla být tedy detekce par organických rozpouštědel, jelikož tato mohou mít v určitých koncentracích škodlivý vliv na zdraví člověka a na životní prostředí. Existuje pojem nejvyšší přípustná koncentrace v pracovním ovzduší (NPK-P), který udává koncentraci chemických látek v pracovním ovzduší, jež nesmí být zaměstnanec v žádném časovém úseku pracovní doby vystaven. [2]

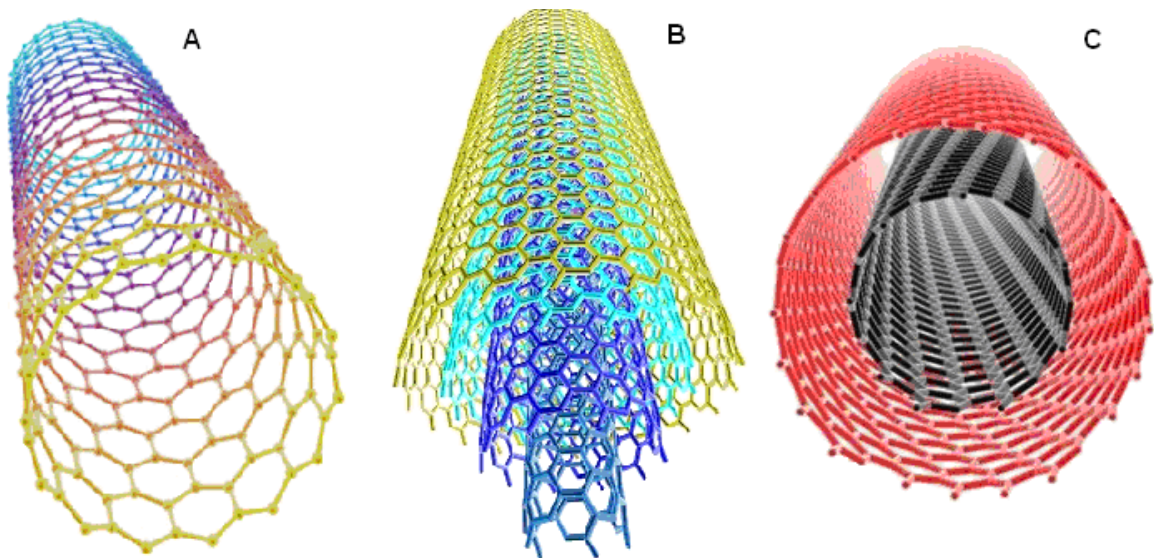
V této práci ověřuji možnost detekce par organických rozpouštědel, a to etanolu a heptanu, pomocí sítí vytvořených z volně zapletených uhlíkových nanotrubiček. Rozpouštědla byla vybrána tak, aby měla rozdílnou polaritu a podobnou tenzi par při daných podmínkách experimentu. Detekce par rozpouštědel je prováděna na kompozitu

vytvořeném filtrací disperze vícečetných uhlíkových nanotrubiček (neupravených a upravených oxidací) přes polystyrenovou membránu. Je zkoumán vliv úpravy nanotrubiček na odezvu při absorpci a desorpci par vybraných organických rozpouštědel.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 UHLÍKOVÉ NANOTRUBIČKY

Jak již název vypovídá, stěny těchto nanotrubiček jsou tvořeny pouze atomy uhlíku, které vytváří šestiúhelníky. Trubičky mohou být jedностěnné (SWCNT), víceštěnné (MWCNT), ale i dvoustěnné (DWCNT) – viz. Obr. 1.



Obr. 1 Uhlíkové nanotrubičky; A – jedностěnná, B – víceštěnná, C – dvoustěnná [3, 4, 5]

Kapitolu o uhlíkových nanotrubičkách jsem rozčlenila na jejich výrobu, vlastnosti a použití.

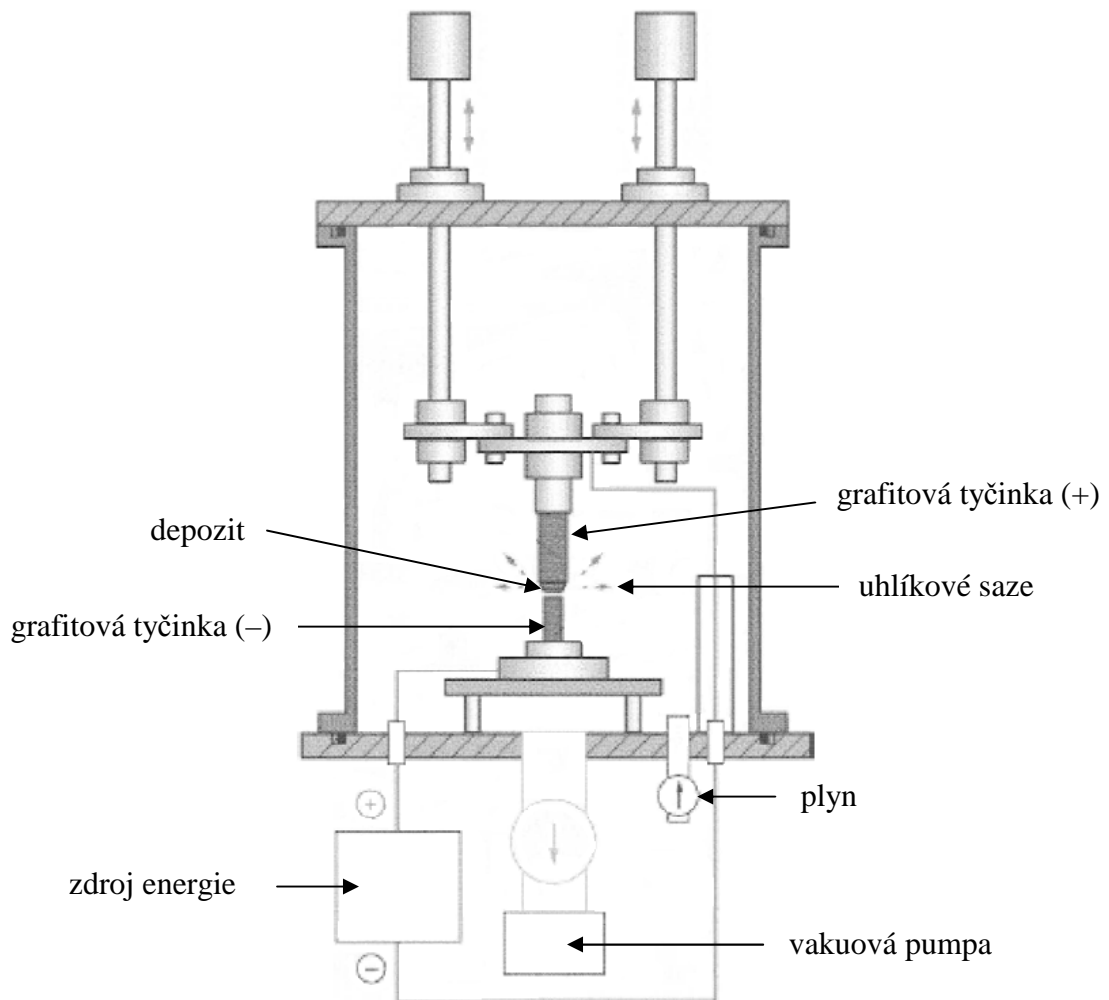
1.1 Výroba uhlíkových nanotrubiček

Od objevu uhlíkových nanotrubiček (CNT) bylo prozkoumáno několik způsobů jejich přípravy. Zde uvádím možné způsoby výroby MWCNT, a to konkrétně pomocí obloukového výboje, laserovou vaporizací a chemickou depozicí par.

1.1.1 Výroba obloukovým výbojem

Je to jedna z prvních metod výroby MWCNT. Je založena na kondenzaci horkého plynu obsahujícího uhlíkové atomy vytvořené vypařováním pevného uhlíku. [6]

MWCNT se dají snadno vyrobit pomocí obloukového výboje mezi grafitovými elektrodami v atmosféře helia, argonu, metanu či vodíku. [7] Výroba MWCNT může probíhat také v atmosféře N_2 , kdy vhodným tlakem je 30–40 kPa a průtok N_2 by měl být menší než 350 ml/min. [8] Schématické znázornění zařízení pro tuto metodu je na Obr. 2.

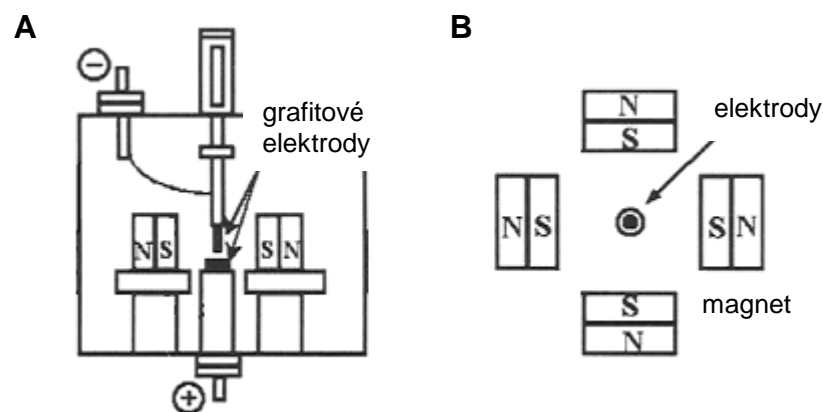


Obr. 2 Schématické znázornění zařízení pro výrobu MWCNT obloukovým výbojem [7]

MWCNT se mohou také získat pomocí **obloukového výboje v kapalném prostředí**. U této metody je v komoře, kde dochází k obloukovému výboji, vakuum nahrazeno například tekutým dusíkem. Obsah MWCNT v produktu může být až 70 %. Tato nová technika je považována za hospodárnou, neboť nevyžaduje drahé komponenty jako jsou vakuové systémy nebo laserové zdroje. [7, 9]

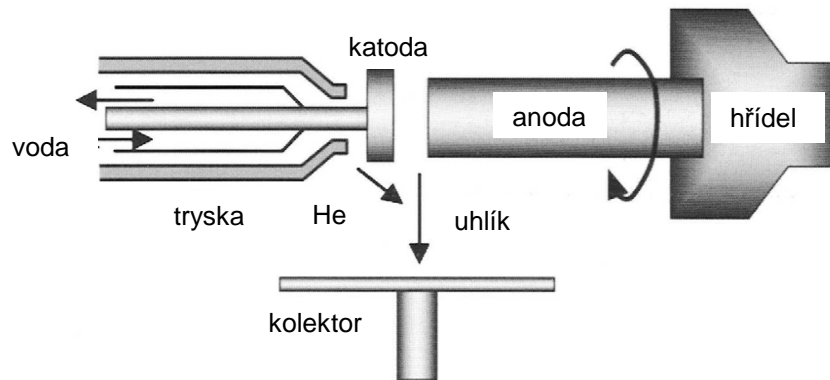
Jiný způsob výroby MWCNT je „**plasma arc-jets**“. Pokud jsou obě elektrody grafitové, hlavním produktem jsou MWCNT a dochází i ke vzniku vedlejších produktů např. fullerenu, amorfního uhlíku a grafitových destiček. [7]

MWCNT bez defektů a o vysoké čistotě (>95 %) se získají **syntézou v magnetickém poli**. Používá se zde elektroda z velmi čistého grafitu (čistota 99,999 %). Schéma zařízení je na Obr. 3 – A, B. Takto vyrobené nanotrubičky mohou být použity pro drátky s rozměry v nanometrech sloužící jako kontakty. [7]



Obr. 3 Zařízení k syntéze MWCNT v magnetickém poli – schématicky [7]

Syntéza technikou „**plasma-rotating arc-discharge**“ je ekonomickou hromadnou výrobou MWCNT. Odstředivé síly způsobené rotací vytváří turbulence a urychlují tak uhlíkové páry kolmo k anodě (Obr. 4). Při rychlosti otáčení 5000 ot./min. je výtěžek 60 % při reakční teplotě 1025 °C (bez použití katalyzátoru). Výtěžek vzroste až na 90 %, pokud se zvýší rychlost otáčení a zvýší se i teplota na 1150 °C. Získané MWCNT mají vnitřní průměr 1–3 nm a vnější průměr 10 nm. [7]



Obr. 4 Schéma metody „plasma-rotating arc-discharge“ [7]

1.1.2 Výroba laserovou vaporizací

Metoda je založena na stejném způsobu jako výroba MWCNT obloukovým výbojem. [6]

Laserová vaporizace (vypařování) byla zatím více prozkoumána pro výrobu SWCNT než MWCNT. Podmínky pro nukleaci a růst MWCNT u této metody jsou stále ve fázi výzkumu. [10]

1.1.3 Výroba chemickou depozicí par (CVD – chemical vapor deposition)

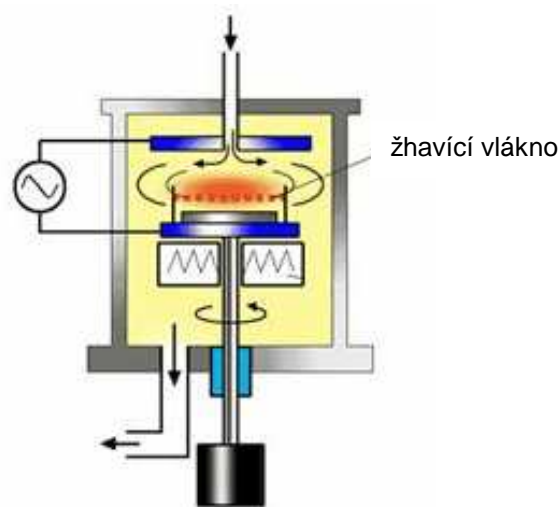
Zdrojem k výrobě nanotrubiček procesem CVD je uhlík v plynné fázi, který vzniká rozkladem kapalin obsahujících uhlík (metan, acetylen). K přenosu energie na plynné molekuly uhlíku se používá plazma nebo vyhřívaná cívka. Zdroj energie rozbíjí molekuly a atomy uhlíku pak pronikají směrem k podložce, která je vyhřívaná a potažená katalyzátorem (Ni, Fe, Co), a váží se k ní. [7] Kovové nanočástice katalyzátoru slouží jako nukleační místa pro zahájení růstu uhlíkových nanotrubiček. [6]

CVD je v podstatě dvoustupňový proces skládající se z přípravy katalyzátoru a samotné syntézy nanotrubiček. Katalyzátor je rozprášen na podložku a poté naleptán chemikáliemi (např. amoniakem) nebo je zahříván a udržován při konstantní teplotě, což vyvolá nukleaci. Toto vede k tvorbě kovových klastrů na podložce a z těchto klastrů pak rostou nanotrubičky. Teplota procesu se pohybuje v rozsahu 650–900 °C. Výtěžek nanotrubiček je ~30 %. [7]

Výhodou CVD je, že umožňuje větší kontrolu morfologie a struktury vyrobených nanotrubiček. [6]

Existují různé typy CVD: „plasma-enhance CVD“, „thermal chemical CVD“, „alkohol catalytic CVD“, „aerogel-supported CVD“ a „laser-assisted CVD“. MWCNT se získávají z „plasma-enhance CVD“. [6, 7]

„**Plasma-enhance CVD**“ využívá doutnavý výboj v komoře nebo reakční peci a vysokofrekvenční napětí u obou elektrod. [7]



Obr. 5 Schéma „plasma-enhance CVD“ [11]

Obr. 5 ukazuje schéma „plasma-enhance CVD“ zařízení. Podložka je umístěna na uzemněné elektrodě. Za účelem vytvoření jednotného filmu je reakční plyn dodáván z protější deskové elektrody. Na podložku (Si, SiO₂, sklo) je nanesen katalyzátor (kovy Fe, Ni nebo Co) pomocí termického CVD nebo rozprašováním. Nanotrubičky rostou na nanoskopických kovových částicích katalyzátoru pomocí doutnavého výboje vygenerovaného vysokofrekvenčním zdrojem. Během procesu je do komory dodáván plyn obsahující uhlík (např. C₂H₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₆, nebo CO). Katalyzátor má silný vliv na průměr, rychlost růstu, tloušťku stěn, morfologii a mikrostrukturu nanotrubiček. Průměr vzniklých MWCNT je kolem 15 nm. [7]

1.2 Vlastnosti uhlíkových nanotrubiček

Zde popisují elektrochemické, mechanické, termické a optické vlastnosti uhlíkových nanotrubiček a poslední podkapitola je věnována funkcionalizaci uhlíkových nanotrubiček.

1.2.1 Elektrochemické vlastnosti

Uhlík ve vhodné formě je vysoce vodivý, elektrochemicky inertní a poddajný k chemickým funkcionalizacím měnící elektrochemické chování. [12] Elektronická struktura uhlíkových nanotrubiček je úzce spjata se strukturou grafenu (rovinná síť jedné vrstvy atomů uhlíku uspořádaných do tvaru šestiúhelníků spojených pomocí sp^2 vazeb). [13, 14]

Elektrochemické vlastnosti mohou být využity v aplikacích jako jsou senzory, zařízení pro uchovávání (skladování) energie, baterie, elektromechanické ovládací členy. [12]

1.2.2 Mechanické vlastnosti

Uhlíkové nanotrubičky mají extrémní pevnost a pružnost. Jednotlivé nanotrubičky mohou mít modul pružnosti až 1 TPa, ale u svazků nanotrubiček (průměr 15–20 nm) modul pružnosti klesá cca na 100 GPa. [15, 16]

Grafitické vazby sp^2 jsou o 33 % silnější než sp^3 vazby v diamantu (nejtvrdší látka v přírodě). Válcový tvar nanotrubiček poskytuje strukturní stabilitu za tlaku. Vysoký modul pružnosti je pozitivní vlastností u kompozitů plněných nanotrubičkami. Je ovšem důležité dosáhnout homogenní disperze a rovnoměrného uspořádání nanotrubiček v matici. Klíčové je zajistit přenos zatížení mezi maticí a nanotrubičkami. [13, 16]

1.2.3 Termické vlastnosti

MWCNT i SWCNT jsou metastabilní. Široké nanotrubičky jsou stabilní více než úzké. Vzhledem k tomu, že MWCNT jsou obvykle širší než SWCNT, můžeme očekávat, že MWCNT budou stabilnější. Může se tedy předpokládat následující hierarchie stability: grafit > MWCNT > SWCNT > fullereny. [17]

Tepelná vodivost nanotrubiček podél jejich osy může dosáhnout i vyšších hodnot, než je tepelná vodivost diamantu (2000 W/m.K), a to díky silné chemické vazbě mezi atomy uhlíku. Také se na tom podílí pevnost a houževnatost sp^2 hybridizace. V důsledku

vad v nanotrubičkách se výrazně snižuje jejich tepelná vodivost. MWCNT dále vykazují charakteristickou teplotní závislost tepelné vodivosti v důsledku působení van der Waalsových sil mezi stěnami v nanotrubičkách. Tepelný tok v MWCNT je přenášen pomocí fononů. [13, 17]

Uhlíkové nanotrubičky zůstávají stabilní až do velmi vysokých teplot (~4000 K – bod tání grafitu). [13]

1.2.4 Optické vlastnosti

Optické vlastnosti uhlíkových nanotrubiček jsou zajišťovány π plazmony při $h\nu \approx 6$ eV a σ plazmony při $h\nu \approx 15\text{--}20$ eV. Optické vlastnosti nanotrubiček jsou velmi praktickým nástrojem k identifikaci distribuce chiralit nanotrubiček ve vzorku. [13]

Absorpce světla polarizovaného kolmo k ose je výrazně potlačena, protože se zde projevuje silný účinek depolarizace ve srovnání se světlem polarizovaným rovnoběžně s osou. Klíčovou roli zde hrají Coulombovy interakce. [18]

1.2.5 Vliv uhlíkových nanotrubiček na životní prostředí a zdraví člověka

Stále nevyřešený problém je bezpečnost a biokompatibilita uhlíkových nanotrubiček. Cytotoxicita nanotrubiček závisí na stupni a typu funkcionalizace a na přítomnosti částic kovového katalyzátoru zbylých ze syntézy nanotrubiček. [19]

1.2.6 Funkcionalizace uhlíkových nanotrubiček

V současné době se vědečtí pracovníci začali více zabývat o funkcionalizaci uhlíkových nanotrubiček pro konkrétní aplikaci. Vzhledem k blízkému vztahu ke grafitu jsou uhlíkové nanotrubičky většinou chemicky inertní. Chemickými reakcemi dochází k tvorbě silné kovalentní nebo iontové vazby, a to přednostně v blízkosti defektů a na koncích nanotrubiček. Funkcionalizace uhlíkových nanotrubiček způsobuje nejen změnu jejich chemické reaktivity, ale také změnu jejich mechanických, tepelných a transportních vlastností. [13]

Existuje několik druhů funkcionalizace, a to kovalentní a nekovalentní. Další fyzikálně-chemické metody funkcionalizace jsou např. mechanochemická reakce, elektrochemická depozice či bezproudová depozice. [20]

Oxidace uhlíkových nanotrubiček

Patří mezi kovalentní funkcionalizace. Efektivním postupem oxidace je chemická oxidace v roztoku. K oxidaci může být použito například HNO_3 , $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$, HClO_4 , $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KMnO}_4$. Oxidační reakce vytváří různé funkční skupiny, jako jsou $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{C}=\text{O}$. [20]

Stupeň oxidace závisí na povaze oxidantu a reakčních podmínkách. Oxidační reakce u MWCNT probíhá na koncích nanotrubiček, nebo v místě defektu, nebo současně. [20]

Oxidace CNT ve směsi $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ způsobuje zkrácení nanotrubiček, tvoří se defekty a dochází k otvírání konců nanotrubiček. KMnO_4 produkuje karboxylové skupiny ($-\text{COOH}$), hydroxylové skupiny ($-\text{OH}$) a karbonylové skupiny ($-\text{C}=\text{O}$), které jsou vázány na povrchu CNT. Touto oxidací může vzniknout malé množství amorfního uhlíku. Další studie ovšem ukazuje, že oxidace KMnO_4 v kyselém prostředí poskytuje nanotrubičky bez obsahu amorfního uhlíku. [21, 22, 23]

1.3 Použití uhlíkových nanotrubiček

Díky svým jedinečným vlastnostem (mechanickým, tepelným, optickým a elektrickým) jsou nanotrubičky stále více a více používány v různých aplikacích jako jsou například elektronická zařízení, elektrochemické zařízení (superkondenzátory a baterie), nanosenzory, elektromechanické pohony (regulátory), separační membrány, kompozity, drug-delivery-systems (systémy k dodávání léků). [19]

Největší komerční využití uhlíkových nanotrubiček najdeme v lithium-iontových bateriích (mechanická stabilizace baterií) a v plastech jako přísadu (disipace elektrostatického náboje). [19]

V této podkapitole uvádím hlavně použití nanotrubiček pro senzory. Jsou zde uvedeny i další oblasti aplikací nanotrubiček.

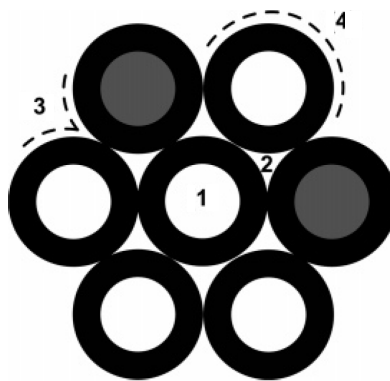
1.3.1 Senzory

Výzkum a vývoj v této oblasti může brzy poskytnout senzory pro praktické využití. Typy senzorů, které se vyvíjí, jsou plynové, fyzikální, optické a biosenzory. Princip senzorů detekujících plyny je založen na změně elektrických vlastností. [24] Na trhu je již od společnosti Nanomix plynový senzor, který detekuje vodík. [19]

Senzory k detekci plynů

U uhlíkových nanotrubiček již byla prokázána citlivost na plyny H_2 , NH_3 , NO_2 či O_2 . [25]

Makroskopické objekty uhlíkových nanotrubiček obsahují čtyři různá absorpční místa: vnitřní a intersticiální kanály, vnější drážky a vnější povrch – Obr. 6. [26] Molekuly plynu adsorbované na povrch uhlíkových nanotrubiček způsobují výraznou změnu elektrického odporu nanotrubiček. Měření elektrického odporu je jednoduchý a pohodlný způsob zaznamenání odpovědi na absorpci/desorpci plynů. [27]



Obr. 6 Absorpční místa svazku CNT: 1 – vnitřní kanál, 2 – intersticiální kanál, 3 – vnější drážka, 4 – vnější povrch [26]

Molekuly navázané fyzisorpčně u sítí vytvořených z CNT v místech křížení nanotrubiček (přes tato křížení jsou do značné míry určeny elektrické vlastnosti) mají velký vliv na vodivost těchto CNT sítí. Absorpcí molekul plynu dochází k tvorbě nevodivých vrstev mezi nanotrubičkami. Tento proces snižuje množství kontaktů mezi nanotrubičkami a vede tak ke snížení počtu vodivých cest. Výsledkem toho je zvýšení elektrického odporu a snížení vodivosti. Při desorpci molekul plynu se kontakty opět obnoví a vodivost vzroste. [27, 28]

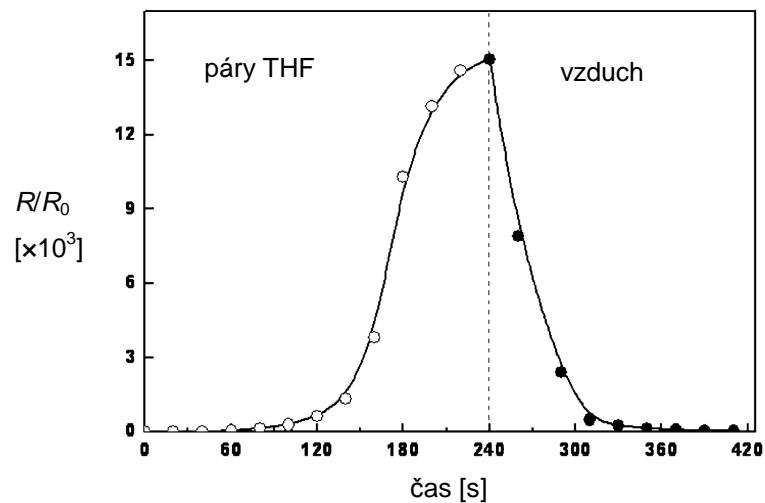
Vodivost CNT sítí je realizována prostřednictvím CNT segmentů a kontaktů mezi zkříženými nanotrubičkami. Transport elektronů prostřednictvím CNT segmentů je velmi dobrý, zatímco u křížení nanotrubiček se objevuje přechodový odpor. Přechodový odpor

snižuje celkovou vodivost CNT sítě. Kontaktní odpor (R_{contact}) CNT sítě lze vypočítat dle vzorce:

$$R_{\text{contact}} = \frac{\rho_{\text{net}} S^2}{m} \frac{\pi}{16d} \varphi R, \quad (1)$$

kde m je hmotnost CNT sítě, ρ_{net} je hustota sítě, S je plocha povrchu, φ je objemový zlomek CNT v síti, d je průměr CNT a R je odpor CNT sítě. [29]

Jak vypadá odezva na změnu okolního prostředí u CNT sítě ukazuje Obr. 7. Je zde časová závislost změny odporu u kompozitu MWCNT/PS. V první fázi je kompozit exponován v parách tetrahydrofuranu (THF) – probíhá absorpce molekul plynu a po 4 minutách je z těchto par odstraněn a sleduje se změna odporu na vzduchu – probíhá desorpce.



Obr. 7 Časová závislost změny odporu kompozitu MWCNT/PS [30]

1.3.2 Elektronické aplikace

Díky nanorozměrům a vynikajícím vlastnostem nanotrubiček (vodivost) se tyto ukázaly jako slibný prvek pro elektronické materiály. Došlo k rozvoji zejména tranzistorů řízených polem (FET; field-effect transistor) a vodičů. Protože nanotrubičky mají vysokou strukturní stabilitu, jsou tepelně vodivé a mají schopnost přepravovat elektrony, jsou vhodné pro mikroelektronické vodiče. [19]

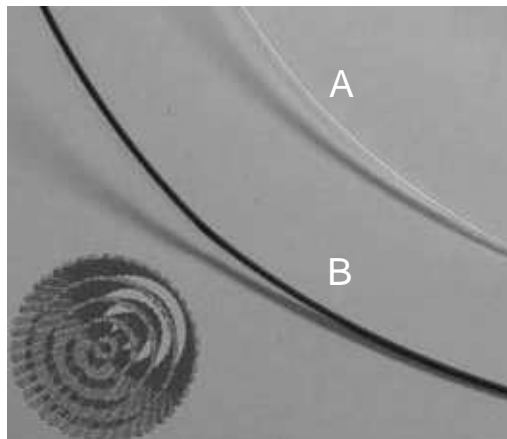
1.3.3 Energetické aplikace

Protože uhlíkové nanotrubičky mají elektrické a elektronické vlastnosti, elektrochemickou stabilitu a velký povrch, jsou alternativou materiálů pro elektrody. Nanotrubičky jsou nadějně pro aplikace jako jsou superkondenzátory, lithium-iontové baterie, solární články, palivové články. [19]

1.3.4 Mechanické aplikace

Uhlíková vlákna jsou již využívána pro kompozitní materiály jako výztuha s nízkou hmotností (letectví, stožáry lodí). CNT vykazují vysoké hodnoty pevnosti v tahu a modulu pružnosti. Flexibilita nanotrubiček se může využít v elektromechanických aplikacích či u nanosond. [19]

Potenciální využití by nanotrubičky mohly nalézt v mikrokatetrech (vysoká pevnost při malém průměru) – Obr. 8. [19]



Obr. 8 SEM snímek mikrokatetrů:
A – polyamidový, B – kompozitní
(polyamid plněný nanotrubičkami) [19]

1.3.5 Biologické aplikace

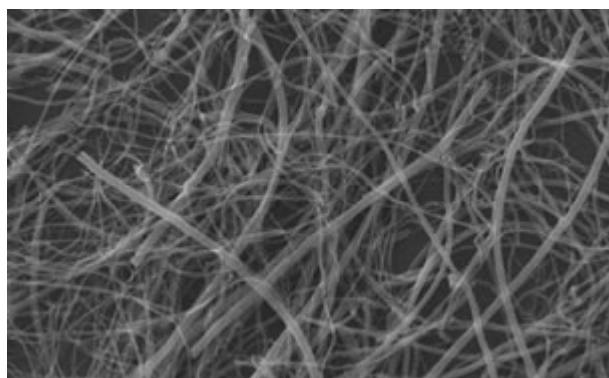
Nanotrubičky mají vyšší poměr plochy povrchu ku objemu než koule a může se tedy na ně připojit více funkčních skupin než na fullereny (tvar koule). Proto by se nanotrubičky mohly využít pro systémy dodávající léky (DDS – drug delivery system).

Je ovšem potřeba rozsáhlý výzkum dlouhodobého efektu konjugovaných nanotrubiček in-vivo, převážně z pohledu toxicity a interakce nanotrubiček s krví a tkáněmi. [19]

1.3.6 Další aplikace nanotrubiček

Pozoruhodné jsou **hroty sond** založené na nanotrubičkách – nanosondy. Uhlíkové nanotrubičky mají extrémně malou velikost, vysokou tepelnou vodivost, vysokou mechanickou pevnost a jsou elastické, a proto je výhodné je použít pro tuto aplikaci. Nanosondy poskytují lepší rozlišení obrazu a protože jsou pružné, jsou více odolné (narozdíl od křemíkových hrotů). V budoucnu by mohly být tyto nanosondy používány v zobrazovací technologii, nanolitografii anebo jako nanoelektrody. Výhodou těchto hrotů je vodivost a možnost chemické modifikace (chemické zobrazování, manipulace molekul na povrchu). Jejich budoucnost závisí na spolehlivosti jejich výroby. [19]

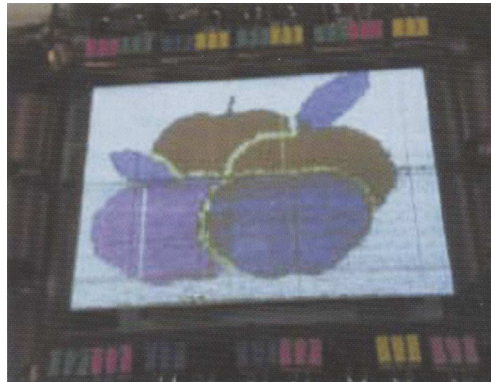
Další zajímavou aplikací jsou **membránové filtry**. Aktivní uhlí se tradičně využívá na filtry (např. čištění vody). Výhodou filtrů z uhlíkových nanotrubiček (SWCNT i MWCNT) je jednotná velikost velmi malých pórů (z toho plyne možnost separace velmi malých molekul). Jak molekulová, tak i plynová separace pomocí těchto membrán je stále ve fázi výzkumu. [19] Na Obr. 9 je ukázka uspořádání uhlíkových nanotrubiček v HEPA filtru.



Obr. 9 SEM snímek uspořádání uhlíkových nanotrubiček v HEPA filtru [31]

V posledních letech se také pracuje na vývoji stabilních disperzí uhlíkových nanotrubiček v různých rozpouštědlech – **inkousty** obsahující uhlíkové nanotrubičky. [19]

Nanotrubičky mohou být využity při výrobě **světelných elementů obrazovek a plochých displejů** (Obr. 10). [19] V poslední době se vědeckým pracovníkům podařilo vyrobit displej založený na uhlíkových nanotrubičkách (FED; field-emission display) s vysokým jasnem (stejně jasný jako obrazovka CRT). Zde je hlavním problémem vývoj vysoce účinných nízkonapěťových luminoforů a výroba cenově přístupných FED. [32]



Obr. 10 CNT-FED (carbon nanotube-field emission display) [33]

2 ORGANICKÁ ROZPOUŠTĚDLA

Použití organických rozpouštědel nalezneme v mnoha odvětvích, např. v chemickém průmyslu, při výrobě a zpracování plastů, používají se jako složka pro výrobu průmyslových přípravků (nátěrové hmoty, čisticí přípravky, lepidla), k ředění barev či k chemickému čištění textilií a kovů. Na pracovištích, kde lidé přicházejí s těmito látkami do styku, by měli být takové podmínky, aby nedošlo k poškození lidského organismu.

Organická rozpouštědla jsou těkavé látky vykazující toxicitu – tzn. mají škodlivý vliv na živý organismus. Lidé jsou exponováni vůči těmto látkám v pracovním nebo životním prostředí. Při práci by se měli chránit ochrannými pomůckami (masky s filtry, ochranné brýle, ochranné rukavice či oblek). Pro hodnocení míry ohrožení při práci s určitou látkou je třeba znát její toxicitu a dávku, jíž jsou lidé vystaveni. Tuto dávku je možné určit monitorováním ovzduší pomocí pasivních dozimetřů. Ty nosí pracovník u sebe (na klopu pracovního pláště) po celou směnu a poté se z dozimetru v laboratoři získá údaj o průměrné dávce, které byl pracovník vystaven. [2]

Používání škodlivých látek je regulováno právními předpisy, kdy jsou příslušnými institucemi stanovovány expoziční limity. V ČR to je NPK-P – nejvyšší přípustná koncentrace v pracovním ovzduší a PEL – přípustný expoziční limit. *Přípustný expoziční limit* je celosměnový časově vážený průměr koncentrací plynů, par nebo aerosolů v pracovním ovzduší, jimž může být vystaven zaměstnanec v osmihodinové nebo kratší směně, aniž by u něho došlo i při celoživotní pracovní expozici k poškození zdraví, k ohrožení jeho pracovní schopnosti a výkonnosti. *Nejvyšší přípustná koncentrace* je taková koncentrace chemické látky, které nesmí být zaměstnanec v žádném úseku směny vystaven. NPK-P se udává průměrná (celosměnové časově vážené průměry koncentrací nesmí překročit tuto hodnotu) nebo mezní (tato hodnota nesmí být překročena ani na okamžik). Jednotkou NPK-P a PEL je mg/m^3 (možno uvádět i v objemových jednotkách ppm). [2, 34] V Tab. 1 jsou uvedeny příklady hodnot NPK-P u různých látek.

Tab. 1 Příklady hodnot NPK-P [2]

ŠKODLIVINA	NPK-P PRŮMĚRNÁ [mg/m ³]	NPK-P MEZNÍ [mg/m ³]
amoniak	20,0	40,0
benzen	10,0	20,0
formaldehyd	0,5	1,0
oxid siřičitý	5,0	10,0
oxid uhelnatý	30,0	150,0
oxid dusíku	10,0	20,0

Podle toxicity můžeme látky řadit do:

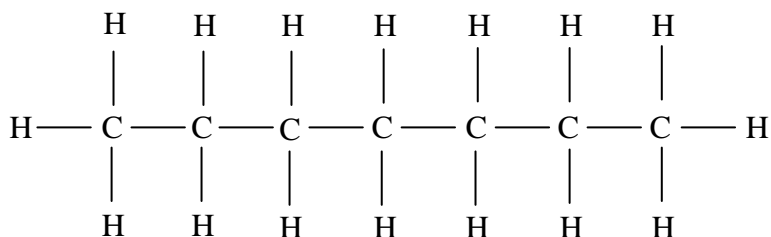
- prakticky netoxické (např. BaSO₄),
- málo toxické (např. etanol),
- mírně toxické (např. NaCl),
- silně toxické (např. metanol),
- extrémně toxické (např. BaCO₃),
- supertoxické (např. botulotoxin). [2, 34]

Dle literatury [35] se organická rozpouštědla dělí na uhlovodíky, alkoholy, glykol étery, chlorovaná rozpouštědla, ketony, étery, estery a ostatní rozpouštědla.

Následující dvě podkapitoly pojednávají o použitých rozpouštědlech při experimentu, tj. o heptanu a etanolu.

2.1 Heptan

Heptan patří mezi uhlovodíky – alkany. Jeho chemický vzorec je na Obr. 11.



Obr. 11 Chemický vzorec heptanu

Uhlovodíková rozpouštědla jsou velmi málo polární a jejich polarita stoupá s větvením uhlovodíkového řetězce. [36]

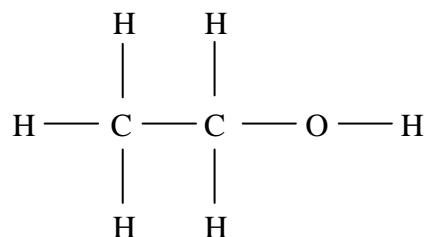
Heptan nepatří mezi látky s výraznou toxicitou, vykazuje však všeobecně narkotické účinky, dráždí oční sliznice, dýchací cesty a kůži – má odmašťovací účinek na pokožku, ta ztrácí přirozenou vláčnost a ochranný tukový povlak a může tak vzniknout dermatitida. Poškozuje periferní nervový systém a může dojít až k poškození více periferních nervů současně (polyneuropatie). Patří mezi hořlaviny I. třídy a tvoří se vzduchem výbušné směsi. Slouží jako rozpouštědlo olejů a tuků. [2, 37] Další vlastnosti heptanu jsou v Tab. 2.

Tab. 2 Vybrané vlastnosti heptanu [35, 38]

VLASTNOST	HODNOTA
molární hmotnost	100 g/mol
bod varu	98 °C
bod vzplanutí	- 4 °C
bod vznícení	220 °C
dolní mez výbušnosti	1,1 obj. %
horní mez výbušnosti	6,7 obj. %
polarita	1,2 (voda má 100)

2.2 Etanol

Etanol (etylakohol) patří mezi alkoholy. Jeho chemický vzorec je znázorněn na Obr. 12.



Obr. 12 Chemický vzorec etanolu

Alkoholy jsou silně polární látky, jejichž polarita rychle klesá s prodlužujícím se uhlovodíkovým řetězcem. [36]

Etanol vzniká při kvašení cukru a škrobu a vyrábí se hydrogenací acetaldehydu nebo hydratací etylenu. Je to silně polární rozpouštědlo, dobře se mísí s éterem, chloroformem, kyselinou octovou, metanolem, glycerinem, benzenem a vodou. [36]

Etanol je bezbarvá, čirá kapalina s příjemným aromatickým zápachem a chutí. Je mírně toxický. Alkohol je obecně psychotropní látka působící na CNS, poškozuje cévy, srdeční sval a játra. Alkoholy jsou používány jako rozpouštědla a reakční činidla. [2, 37] Další vlastnosti etanolu uvádí Tab. 3.

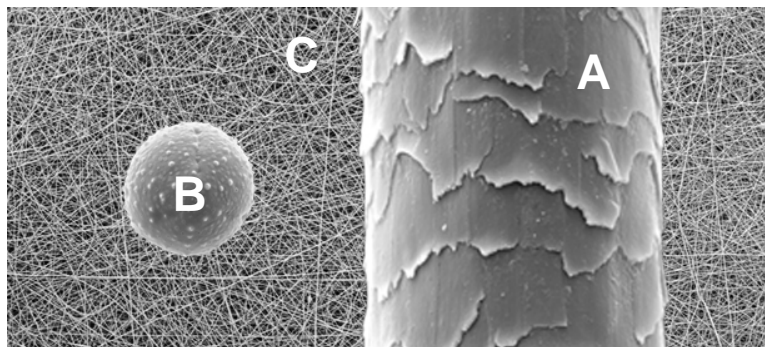
Tab. 3 Vybrané vlastnosti etanolu [35, 39]

VLASTNOST	HODNOTA
molární hmotnost	46 g/mol
bod varu	78 °C
bod vzplanutí	13 °C
bod vznícení	425 °C
dolní mez výbušnosti	3,5 obj. %
horní mez výbušnosti	15 obj. %
polarita	65,4 (voda má 100)

3 POLYSTYRENOVÁ MEMBRÁNA

Polystyrenová membrána je v experimentu použita jako podložní vrstva pro síť uhlíkových nanotrubiček – je vytvořen kompozit MWCNT/PS.

Jedná se o nanotextilii vytvořenou pomocí elektrosponingu. Na Obr. 13 je srovnání velikosti vláken nanotextilie s lidským vlasem a pylovým zrnkem.



Obr. 13 Srovnání lidského vlasu (A), pylového zrnka (B) a nanotextilie (C); 1000× zvětšeno [40]

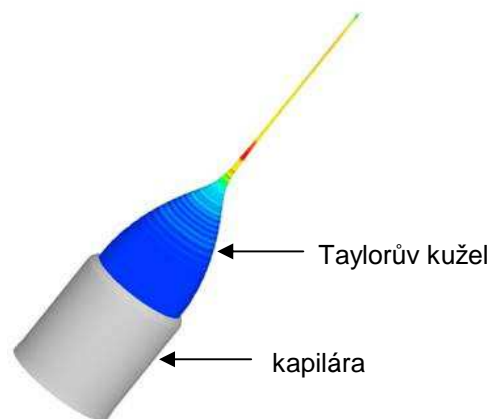
V této kapitole uvádím výrobu nanotextilie, její vlastnosti a použití. Zmiňuji zde i technologii Nanospider™.

3.1 Výroba nanotextilie elektrosponingem

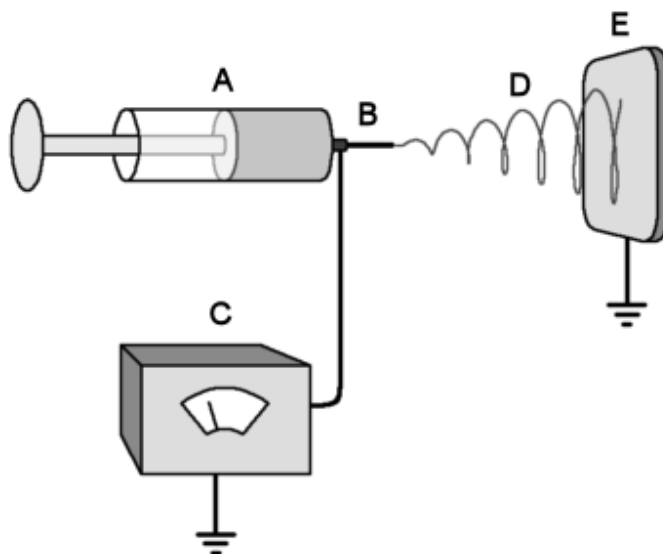
U elektrosponingu se využívá stejnosměrného elektrostatického pole o vysoké intenzitě. Toto pole je tvořeno napětím mezi elektrodami, z nichž první je v podobě úzké kapiláry a druhá má tvar např. disku, který je plochou stranou postavený proti vrcholu kapiláry. Druhá elektroda se někdy nazývá kolektor. Kapilárou je vytlačován polymerní roztok. Jelikož je kapilára současně nabitá (je na ní vložen elektrický potenciál), dochází k přenosu náboje na a do roztoku polymeru. Kapilára ještě může rotovat a to tak, aby na konec trysky působila odstředivá síla ve směru osy trysky ke kolektoru. [41]

Na polymerní roztok, který se ocitne v ústí kapiláry, působí dvě síly: Coulombovská – daná neseným nábojem a odstředivá – daná rotací kapiláry (síla vyvolaná přetlakem během výtlaku z kapiláry se v procesu neuplatňuje). Tyto síly (zejména Coulombovská)

způsobí energické vytažení hmoty roztoku směrem ke kolektoru. Dojde k vytvoření tzv. Taylorova kužele (Obr. 14), což je mikroskopický prostorový útvar, který je výslednicí coulombovských, viskozitních, mezipovrchových a popř. odstředivých sil, které panují na vrcholu trysky. Vytažené vlákno se pak na cestě ke kolektoru dluží a ještě štěpí, přičemž dochází k obrovskému nárůstu povrchu, který je spojen s masivním odchodem rozpouštědel. Při vhodném uspořádání trysky a kolektoru a správné volbě rozpouštědel pak dopadají na kolektor již suchá vlákna, která mají submikronové průměry. Náboj, který vytahovaná hmota nese a který má stejnou polaritu jako je náboj kapiláry, je pak vybit na kolektor, který zpravidla bývá uzemněn. Jednoduché schéma elektrospinningu ukazuje Obr. 15. [41]



Obr. 14 Taylorův kužel [42]

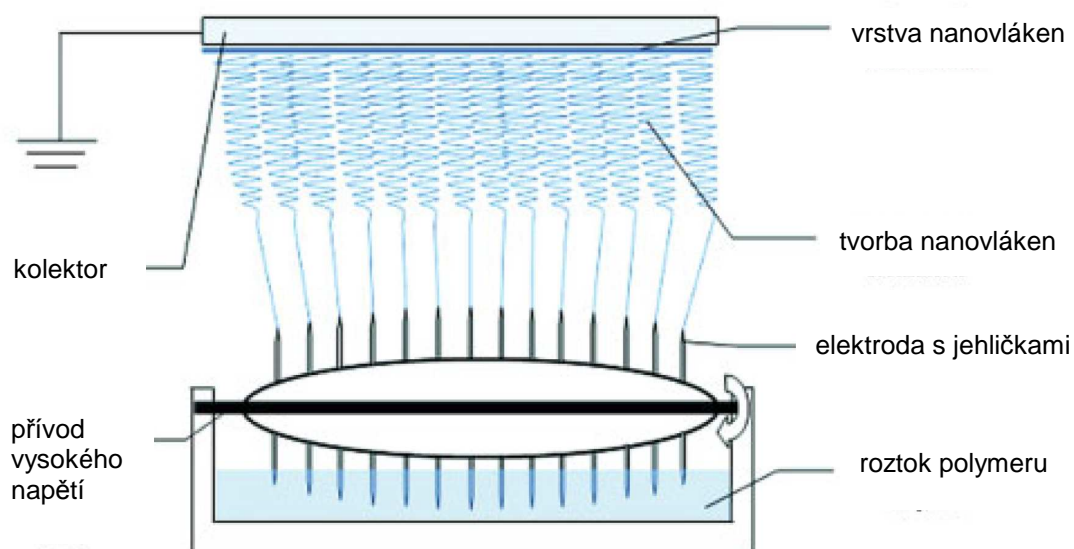


Obr. 15 Jednoduché schéma elektrospinningu;
 A – roztok polymeru, B – kovová jehla, C – zdroj vysokého napětí, D – proud polymerního roztoku,
 E – uzemněná elektroda (kolektor) [43]

Technologie Nanospider™

V principu se jedná o modifikovaný způsob přípravy nanovláken a nanovlákných vrstev metodou elektrostatického zvlákňování roztoků polymerů – způsob je založen na objevu, že lze zvlákňovat i z tenké vrstvy roztoku polymeru. Technologie Nanospider™ nepoužívá žádných trysek ani kapilár pro tvorbu vláken, ale slouží k tomu rotující válec s jehličkami na jeho povrchu částečně ponořený v roztoku polymeru – Obr. 16 a 17. Pro tuto metodu je možné využít polymery rozpuštěné ve vodě, v kyselinách či bipolárních rozpouštědlech anebo i taveniny polymeru. Hlavní výhodou této technologie je výrazný vzrůst výrobní kapacity, kterou tato metoda nabízí. [41, 44]

Technologie Nanospider™ je patentovaná technologie průmyslové výroby nanovláknenného materiálu Technické univerzity v Liberci (r. 2003). [41]



Obr. 16 Schéma elektrospinningu – Nanospider™ [45]



Obr. 17 Nanospider™ v reálném prostředí [46]

Materiály, které lze zpracovat technologií Nanospider™, jsou např. polyamid, polyuretan, polystyren, polyakrylonitril, ale také kovy (Pt, Cu, Mn), anorganické látky (TiO_2 , SiO_2) v polymerním nosiči a biopolymery (polykaprolaktam, kolagen). [47]

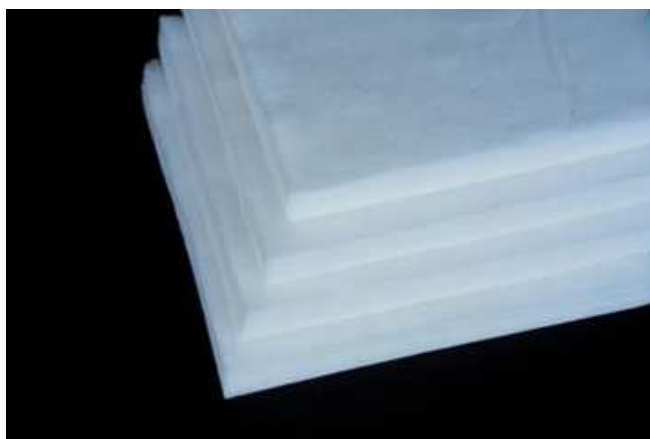
3.2 Vlastnosti nanotextilií

Nanovlákna, která tvoří nanotextilii, mají průměr menší než 500 nm. Netkané textilie z nanovláken: – mají nízkou hustotu,

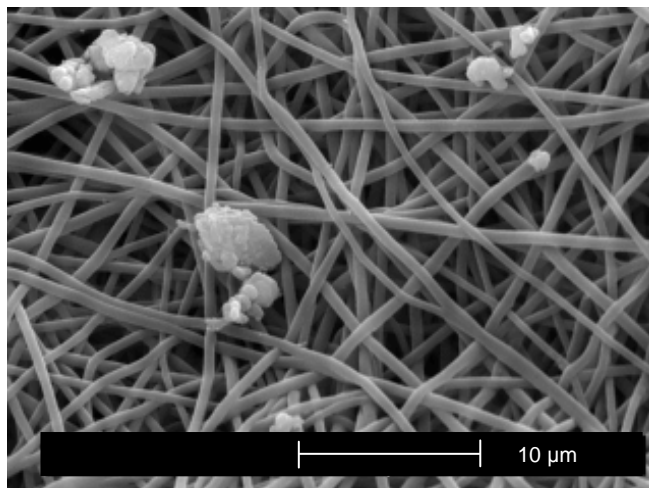
- mají velký specifický povrch,
- jsou prodyšné,
- jsou vysoce pórovité,
- vykazují vynikající mechanické vlastnosti v poměru k jejich váze. [40]

3.3 Použití nanotextilií

Využití nanotextilií (Obr. 18) se objevuje v mnoha odvětvích. Mohou se používat jako filtrační prvky k čištění odpadních vod či k odstranění kontaminantů jak z vody, tak ze vzduchu (Obr. 19). Nanotextilie je možné využít v tkáňovém inženýrství, pro respirátory a bariérové oděvy. Také nalézají využití v energetických zařízeních (např. u solárních článků). Další uplatnění mohou nalézt jako tepelné a zvukové izolace. [48]



Obr. 18 Makrosnímek nanotextilie [49]



Obr. 19 SEM analýza povrchu nanotextilie; bakterie *Escherichia coli* zachycena při filtraci vody na nanotextilii z polyuretanu [50]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

4 CÍLE PRÁCE

Cíle diplomové práce byly následující:

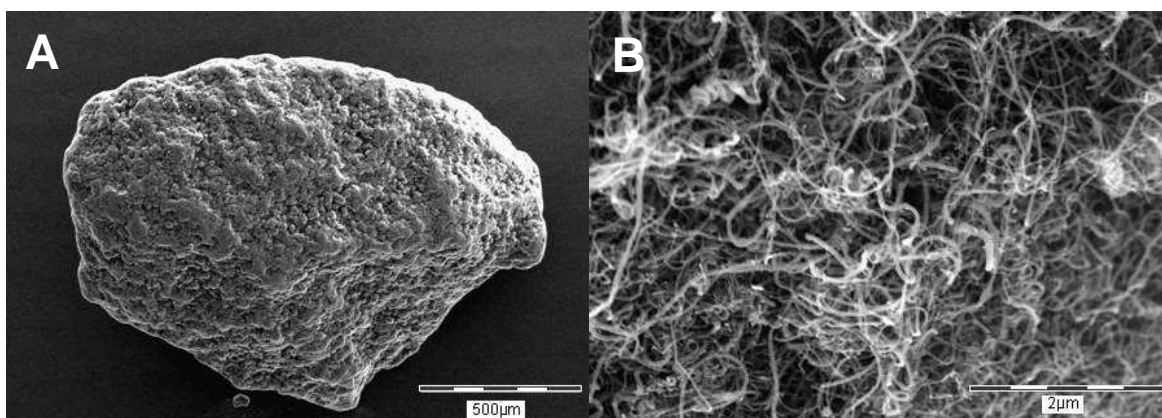
1. Vypracovat literární studii na dané téma s využitím dostupné odborné literatury.
2. Připravit disperzi vícevrstevnatých uhlíkových nanotrubiček (MWCNT) za použití vhodných povrchově aktivních látek a sonikace a provést filtraci s cílem získání 2D objektu tvořeného z volně zapletených vícevrstevnatých uhlíkových nanotrubiček.
3. Dvoubodovou metodou změřit elektrický odpor takto připravených vrstev a jeho změnu při absorpci a desorpci par vybraných organických rozpouštědel.
4. Optimalizovat kroky přípravy. Posoudit vhodnost použití takovéhoho členu jako detektoru par z pohledu parametrů jako jsou opakovatelnost, vratnost, citlivost a selektivita.

5 POUŽITÉ MATERIÁLY

Pro přípravu kompozitu byly použity vícevrstevnaté uhlíkové nanotrubičky (viz. podkapitola 5.1) a jejich sonikace probíhala ve vodě, byl použit surfaktant SDS (dodecylsulfát sodný; viz. podkapitola 5.2). Disperze uhlíkových nanotrubiček byla zfiltrována přes polystyrenovou membránu (podkapitola 5.3; popř. více viz. kapitola 3). Pro pokus byla vybrána dvě rozpouštědla s rozdílnou polaritou a s podobnou tenzí par, tj. heptan a etanol (viz. podkapitola 5.4).

5.1 Uhlíkové nanotrubičky

K experimentu byly použity uhlíkové nanotrubičky od firmy Bayer MaterialScience, a to Baytubes[®] C 150 HP. Použité uhlíkové nanotrubičky jsou vícestěnné (MWCNT) a tvoří aglomeráty – Obr. 20. Jejich podrobnější specifikaci uvádí Tab. 4.



Obr. 20 Vzhled aglomerátu MWCNT (A); vzhled MWCNT v aglomerátu (B) [51]

Tab. 4 Specifikace Baytubes[®] C 150 HP [51]

VLASTNOST	HODNOTA
čistota	>99 %
volný amorfni uhlík	nedetekovatelný
počet stěn	3–15
vnější průměr	13–16 nm
vnitřní průměr	4 nm
délka	1–10 μm
objemová hmotnost	140–230 kg/m^3

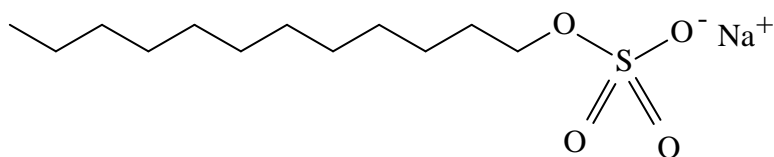
5.1.1 Výroba Baytubes[®] C 150 HP

Baytubes[®] C 150 HP jsou vyráběny chemickou depozicí par (CVD; chemical vapor deposition). Tento proces poskytuje aglomeráty s vysokou sypanou hmotností a pokud je optimalizován, získá se produkt s vysokým stupněm čistoty tj. s nízkou koncentrací zbytkového katalyzátoru a s absencí volného amorfniho uhlíku. [51]

Více o výrobní metodě CVD je uvedeno v podkapitole 1.1.3.

5.2 Surfaktant

Jelikož uhlíkové nanotrubičky jsou ve formě aglomerátů, je zapotřebí tyto aglomeráty rozrušit a získat tak jednotlivé nanotrubičky. K tomu slouží sonikace (ultrazvuk) a surfaktant, který napomáhá k dobrému rozdispergování uhlíkových nanotrubiček ve vodě při sonikaci. Sonikací získáme homogenní disperzi a při její filtraci dosáhneme rovnoměrné vrstvy uhlíkových nanotrubiček na PS membráně. Použitý aniontový surfaktant (neboli povrchově aktivní látka; PAL) dodecylsulfát sodný (SDS) má amfifilní charakter, což znamená, že obsahuje polární (hydrofilní) i nepolární (hydrofobní) skupiny. SDS snižuje povrchové napětí (energii) a tím umožňuje dobré rozmíchání uhlíkových nanotrubiček. [52] Jeho vzorec je zobrazen na Obr. 21 a některé z jeho vlastností jsou uvedeny v Tab.5.



Obr. 21 Vzorec SDS – dodecylsulfát sodný

Tab. 5 Vlastnosti SDS [53]

VLASTNOST	HODNOTA
molární hmotnost	288,37 g/mol
hustota	1,1 g/cm ³
bod tání	204–207 °C
rozpustnost ve vodě	150 g/l

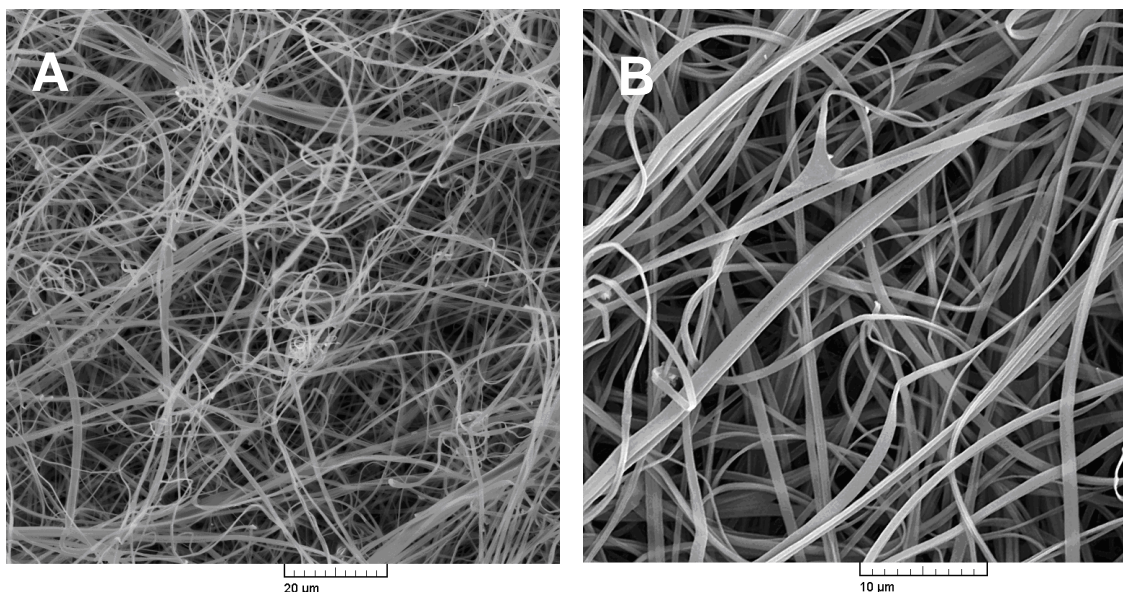
5.3 Polystyrenová membrána

Polystyrenová membrána pro filtraci disperze nanotrubiček byla vyrobena pro tento experiment firmou SPUR a.s.

Membrána je vyrobena z roztoku polystyrenu elektrospinningem. Polystyren (PS) se rozpustí ve směsi MIBK/DMF (metyl izobutyl keton/dimetylformamid) v objemovém poměru 3:1. Koncentrace PS je 15 hm. %. Elektrická vodivost roztoku byla upravena pomocí bromidu tetraethylamonného na 75 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Vrstva PS nanovláken byla vyrobena na Nanospideru[™], který byl vybaven ocelovou rotující elektrodou s jehličkami a ocelovou válcovou sběrnou elektrodou. Elektrospinning byl proveden za následujících podmínek: elektrické napětí 75 kV, teplota 20–25 °C, relativní vlhkost 25–35 % a rychlost otáčení elektrody 8 ot./min. Rychlost chodu netkané textilie z antistatického polypropylenu, na kterou se sbírají nanovlákná PS, byla 0,16 m/min. Nakonec se tato vrstva nanovláken lisovala při tlaku 0,6 MPa a teplotě 80 °C a výsledkem byla membrána použitelná pro filtraci (viz. Obr. 22).

Membrána je na omak velmi jemná a hladká. Je tvořena vlákny o průměru 0,3–1,3 μm , která se vzájemně proplétají. Membrána má porézní strukturu s póry

v rozměrech v nanometrech, což umožňuje filtraci látek obsahující nanočástice (v tomto případě nanotrubičky), kdy se tyto nanočástice (větší než póry) zachytí na membráně.



Obr. 22 SEM snímky povrchu PS membrány připravené elektrospinningem

5.4 Rozpouštědla pro detekci

Rozpouštědla byla vybrána tak, aby měla různou polaritu a podobnou tenzi par – Tab. 6. V této tabulce jsou uvedeny Hansenovy parametry rozpustnosti etanolu a heptanu definované rovnicí:

$$\delta_t^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2, \quad (2)$$

kde δ_t je celkový Hildebrandův parametr rozpustnosti, δ_d je disperzní složka, δ_p je polární složka a δ_h je složka vazby vodíkovým můstkem. Také je v ní uveden příslušný objemový zlomek nasycených par organického rozpouštědla x_i při experimentálních podmínkách vypočítaný dle rovnice:

$$x_i = \frac{p_i}{p_A}, \quad (3)$$

kde p_i je tenze par rozpouštědla a p_A je atmosférický tlak.

Tab. 6 Parametry rozpouštědel

ROZPOUŠTĚDLO	HEPTAN	ETANOL
δ_d [Mpa ^{1/2}]	15,3	15,8
δ_p [Mpa ^{1/2}]	0,0	8,8
δ_h [Mpa ^{1/2}]	0,0	19,4
δ_i [Mpa ^{1/2}]	15,3	26,5
p_i [kPa]	6,1	7,9
x_i [obj. %]	5,5	7,8

6 PŘÍPRAVA KOMPOZITU A ZAŘÍZENÍ POUŽITÉ K HODNOCENÍ JEHO STRUKTURY

6.1 Příprava kompozitu

Byly připraveny 2 typy kompozitu, a to z neupravených uhlíkových nanotrubiček (kompozit MWCNT_{čistý}) a z oxidovaných uhlíkových nanotrubiček pomocí KMnO₄ (kompozit MWCNT_{KMnO4}).

První kompozit (neoxidovaný) byl připraven z 0,17 g uhlíkových nanotrubiček Baytubes[®] C 150 HP, které se prvně roztřely v 5 ml destilované vody pomocí třecí misky a paličky. Tato pasta se přenesla do kádinky, přidalo se 95 ml destilované vody, 6,6 g SDS a upravilo se pH na hodnotu ~10 roztokem NaOH. Směs se 15 minut sonikovala ultrazvukem Dr. Hielscher GmbH UP 400s (Obr. 23) s nastavením na poloviční výkon 200 W a pulzní mód 12 kHz. Pro sonikaci se použila sonotroda H3. Poté se obsah kádinky rozlil do kyvet a ty se vložily do centrifugy (Obr. 24) nastavené na 3000 ot./min. na 15 minut. Po odstředění se z kyvet opatrně slil tekutý podíl (usazenina zůstala na dně patron) zpět do kádinky a opět se nechalo 15 minut sonikovat. Takto připravená disperze se filtrovala přes PS membránu podloženou filtrem ze skelných vláken (filtrační aparatura – Obr. 25) za použití Büchnerovy nálevky a podtlaku. Po dokončení filtrace se vzniklá vrstvička uhlíkových nanotrubiček promyla metanolem a horkou vodou. Vzniklý produkt se vysušil mezi filtračními papíry navlhčenými acetonem a vložil se mezi sklíčka. Ze 100 ml disperze nanotrubiček byly připraveny 4 kompozity, tj. na jeden kompozit se použilo 25 ml disperze uhlíkových nanotrubiček.

Oxidace uhlíkových nanotrubiček pro druhý typ kompozitu (oxidovaný) byla provedena následovně: roztřené uhlíkové nanotrubičky Baytubes[®] C 150 HP (3 g) v 5 ml 0,5 M roztoku H₂SO₄ se vložily do 100ml kádinky, přidalo se 95 ml 0,5 M roztoku H₂SO₄ a disperze se nechala 2 hodiny sonikovat (200 W, 12 kHz, sonotroda H3). Po uplynutí doby sonikace se disperze přelila do 300ml kádinky, přidal se KMnO₄ (1,5 g) a 200 ml 0,5 M roztoku H₂SO₄ a opět se kádinka s disperzí vložila do sonikátoru na 1 hodinu (200 W, 12 kHz, sonotroda H3). Zhomogenizovaná disperze se filtrovala přes filtr ze skelných vláken. Ze vzniklého koláče se pomocí HCl vypíral vzniklý MnO₂ a poté se koláč propíral vodou do neutrálního pH. Koláč se seškrábal z filtru a postup vytvoření

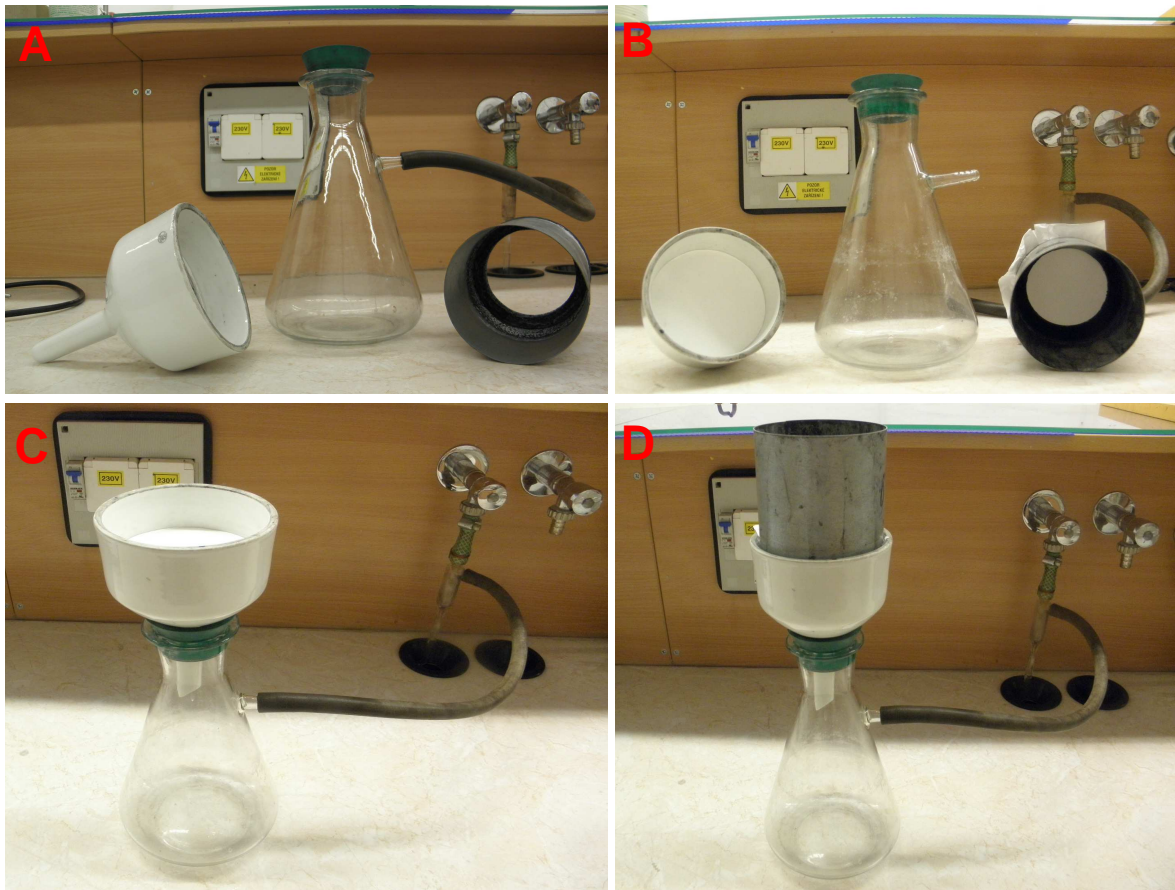
druhého typu kompozitu (oxidovaného) byl stejný jako u neoxidovaného kompozitu s tím rozdílem, že navážka oxidovaných nanotrubiček byla 0,5 g a přídavek SDS 20 g.



Obr. 23 Sonikátor UP 400s



Obr. 24 Centrifuga Rotina 35



Obr. 25 Filtrační aparatura: A – potřebné vybavení k filtraci (Büchnerova nálevka, filtrační baňka, nástavec), B – Büchnerova nálevka s filtrem ze sklených vláken a nástavec s napnutou PS membránou, C – Büchnerova nálevka s filtrem vložená do filtrační baňky, D – celá filtrační sestava (nástavec s napnutou PS membránou vložený do Büchnerovy nálevky)

6.2 Skenovací elektronová mikroskopie – SEM

K zobrazení struktury povrchu kompozitu byl použit skenovací (rastrovací) elektronový mikroskop Vega LMU, Tescan Ltd.

K identifikaci a kvantifikaci prvků obsažených ve vyrobeném kompozitu (důležitá je změna obsahu kyslíku způsobená oxidací) se použila analýza EDX (energy-dispersive X-ray spectroscopy), která je součástí SEM.

7 DETEKCE PAR MĚŘENÍM ZMĚNY ELEKTRICKÉHO ODPORU

7.1 Elektrický odpor, výpočtový vzorec sensitivity

Elektrický odpor je veličina, která popisuje schopnost vést elektrický proud. Převrácenou hodnotou elektrického odporu je elektrická vodivost. Čím je větší elektrický odpor, tím je materiál méně vodivý a naopak.

Absorpce molekul plynu způsobuje zvýšení elektrického odporu kompozitu, což je představováno jako sensitivity (citlivost) S , která je definována rovnicí:

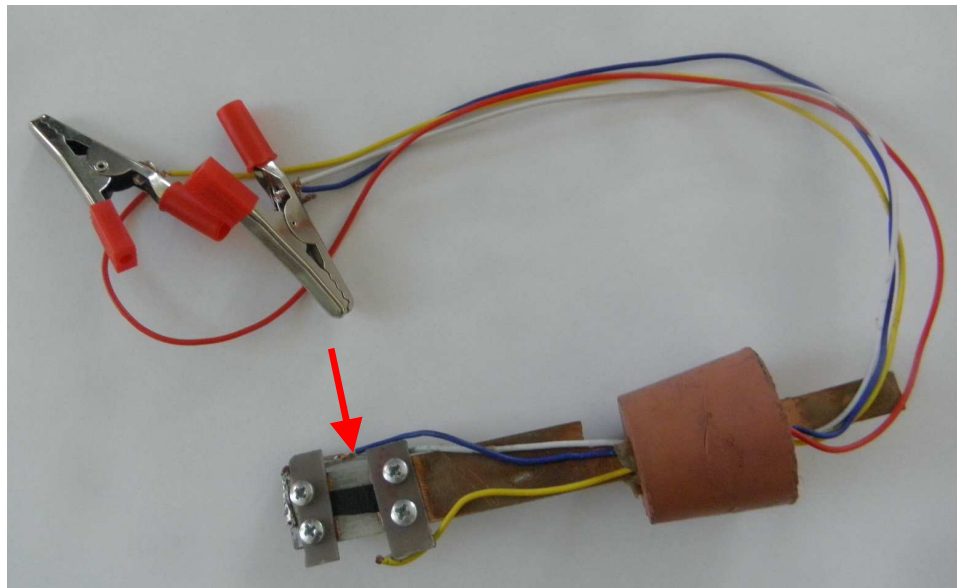
$$S = \frac{R_g - R_a}{R_a} = \frac{\Delta R}{R_a}, \quad (4)$$

kde R_a je odpor vzorku na vzduchu, R_g odpor vzorku exponovaný v plynu a ΔR je změna odporu.

7.2 Popis měření elektrického odporu

Měření se provádělo na páscích o délce 20 mm a šířce 5 mm, které se vystříhly z vyrobených kompozitů. Tyto vystříhnuté pásky se upnuly na obou koncích do držáku s měděnými elektrodami (viz Obr. 26) a elektrický odpor se měřil podél vzorku dvoubodovou metodou pomocí multimetru Metex M-3860D – Obr. 27. Držák se vzorkem se vložil do Erlenmayerovy baňky s rozpouštědlem a baňka se ponořila do temperační lázně (25 °C) – viz Obr. 28, držák se připojil k multimetru a měřil se elektrický odpor vzorku v závislosti na čase. Měřený odpor se zaznamenával do počítače. Kompletní sestava pro měření elektrického odporu vzorků je zobrazena na Obr. 29. Měření se provádělo za atmosférického tlaku.

Byly změřeny odezvy 3 vzorků od každého typu kompozitu. U každého vzorku se měřilo 5 cyklů po 12 minutách, tzn. 6 minut v parách rozpouštědla (absorpce) a 6 minut na volném vzduchu (desorpce).



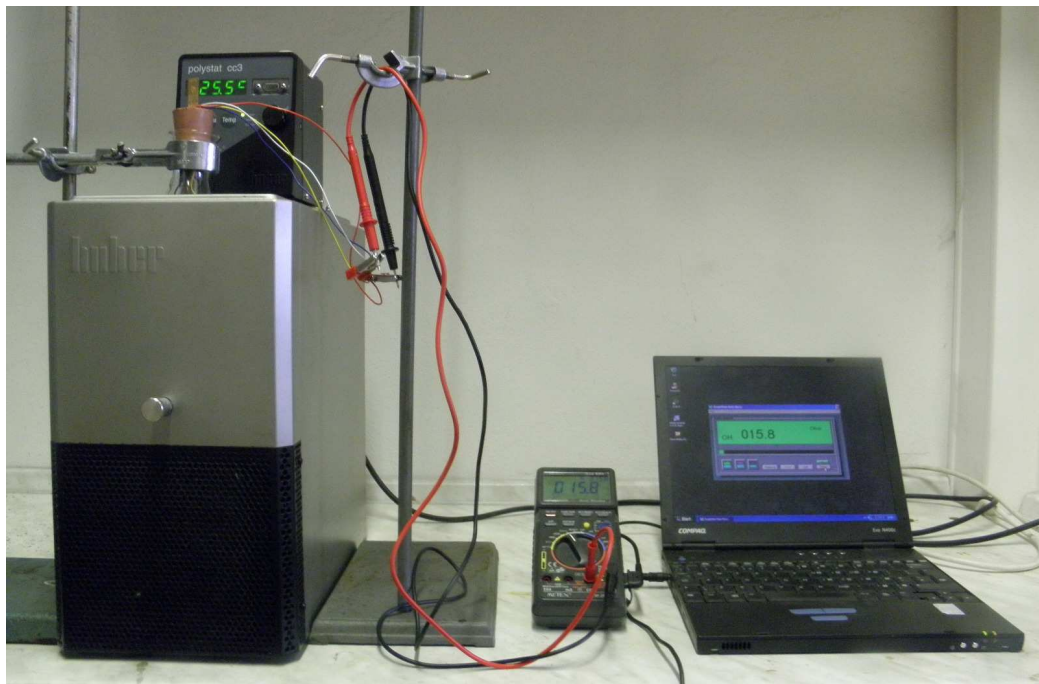
Obr. 26 Držák s uchyceným vzorkem (vzorek je označen červenou šipkou)



Obr. 27 Multimetr Metex M-3860D



Obr. 28 Temperační lázeň



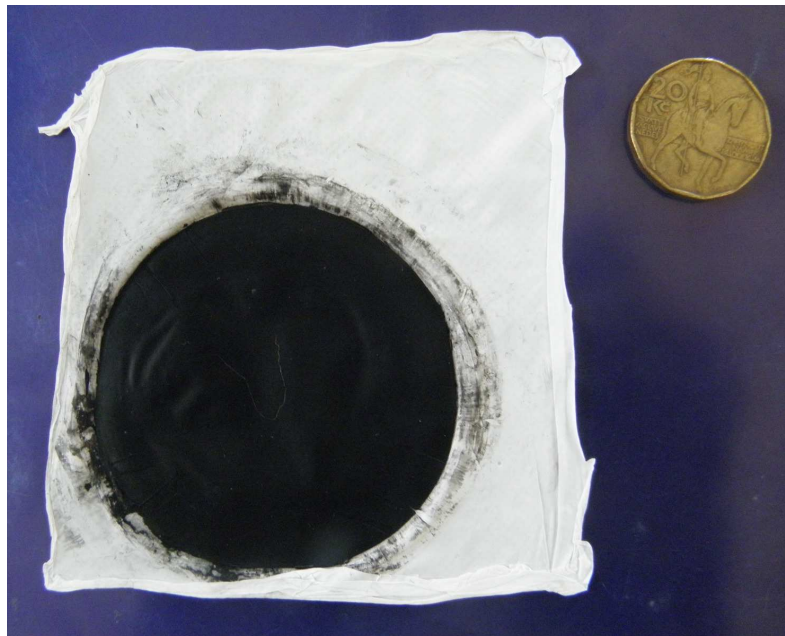
Obr. 29 Kompletní sestava pro měření elektrického odporu vzorků

8 VÝSLEDKY A DISKUZE

8.1 Struktura kompozitu

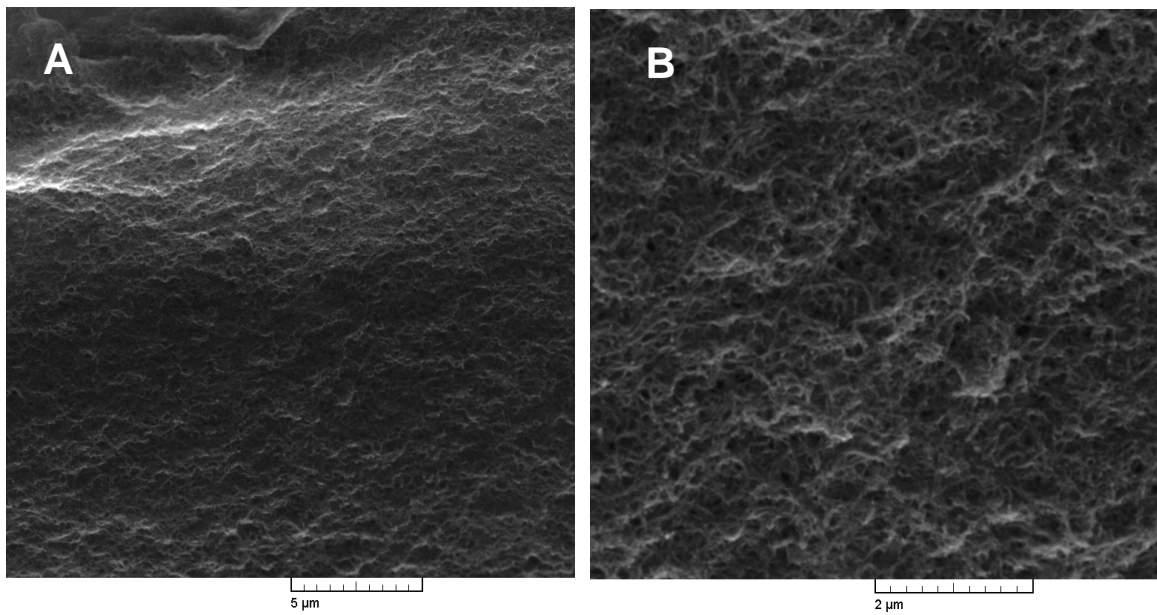
8.1.1 Výsledky

Jak vypadal vyrobený kompozit demonstruje Obr. 30. Průměr disku s filtračním koláčem s CNT je 48 mm. PS membrána měla tloušťku ~60 μm a vrstva CNT se pohybovala ~50 μm.

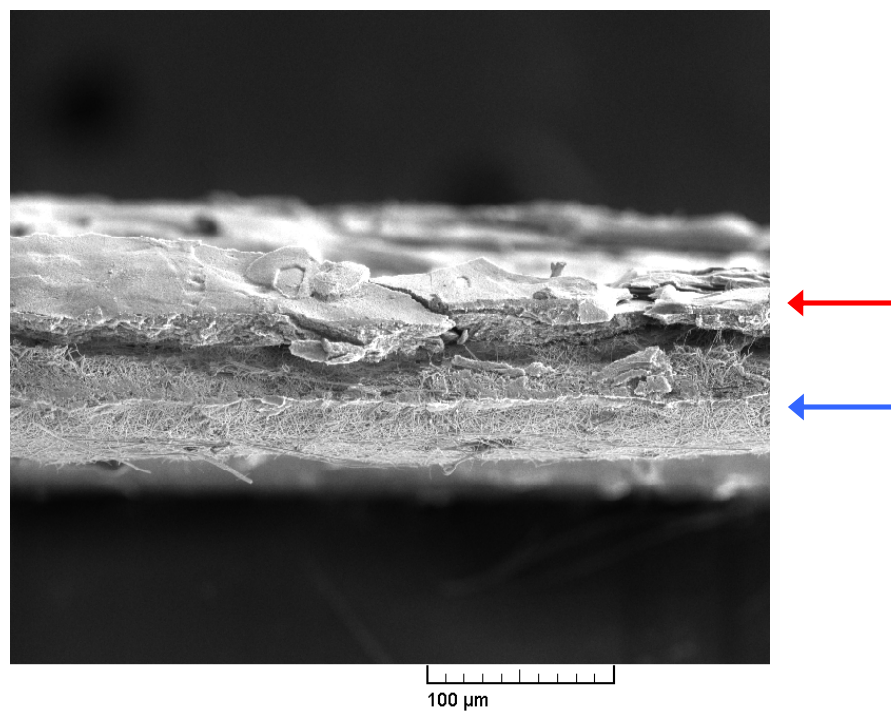


Obr. 30 Kompozit

Následující snímky jsou ze skenovacího elektronového mikroskopu. Obr. 31 A, B ukazuje povrch kompozitu, kde jsou nafiltrovány nanotrubičky. Na Obr. 32 je řez kompozitem, kde je vidět hranice mezi PS membránou a nafiltrovanou vrstvičkou nanotrubiček.

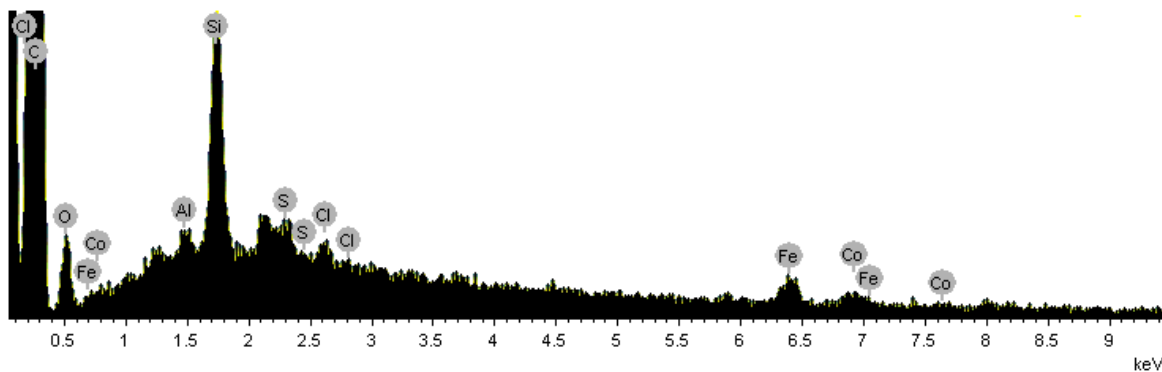


Obr. 31 Povrch kompozitu – nafiltrovaná vrstvička CNT

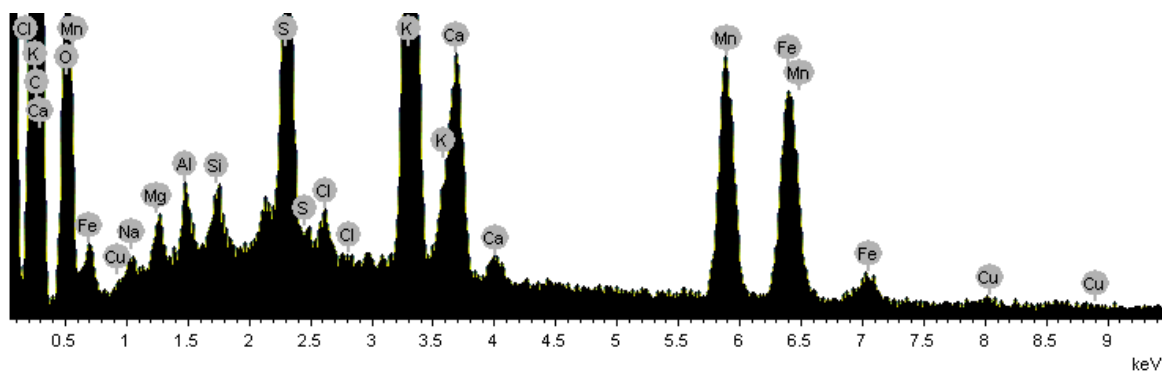


Obr. 32 Řez kompozitem: vrchní vrstva označená červenou šipkou je vrstva CNT tvořená volně zapletenými MWCNT; spodní vrstva označená modrou šipkou je PS filtrační membrána

Obr. 33 a 34 představují výsledky z analýzy EDX a v Tab. 7 jsou rozepsány jednotlivé nalezené prvky a jejich atomové zastoupení v procentech (at. %).



Obr. 33 Výsledky z EDX analýzy neoxidovaných uhlíkových nanotrubiček



Obr. 34 Výsledky z EDX analýzy oxidovaných uhlíkových nanotrubiček

Tab. 7 Výsledky z analýzy EDX

PRVEK	NEOXIDOVANÉ CNT [at. %]	OXIDOVANÉ CNT [at. %]
C	94,58	74,99
O	4,86	21,26
Na	-	0,11
Mg	-	0,14
Al	0,04	0,13
Si	0,38	0,09
S	0,03	0,55
Cl	0,03	0,06
K	-	1,12
Ca	-	0,36
Mn	-	0,60
Fe	0,06	0,57
Cu	-	0,02
Co	0,03	-
celkem	100	100

8.1.2 Diskuze

Vyrobený kompozit má hladký povrch, který je bez trhlinek. Snadno se s ním manipuluje. Tloušťka kompozitu je závislá na množství nanotrubiček ve filtrované disperzi. Na řezu kompozitu (Obr. 32) je vidět popraskaná vrstva CNT při okraji. K popraskání došlo při vystřihnutí vzorku z kompozitu.

Vrstvu na PS membráně tvoří nafiltrované volně zapletené vícestěnné uhlíkové nanotrubičky – vzhled povrchu vrstvy nanotrubiček je na Obr. 31. Jednotlivé nanotrubičky se vzájemně proplétají a kříží, a díky tomu je přes tyto vzájemná propojení realizována vodivost. Mezi nanotrubičkami a jejich vzájemným dotykem se objevují volná místa („póry“).

Analýza EDX ukázala, že oxidací nanotrubiček se zvýšil obsah kyslíku z 4,86 na 21,26 at. %. Došlo pravděpodobně k navázání funkčních skupin obsahující kyslík

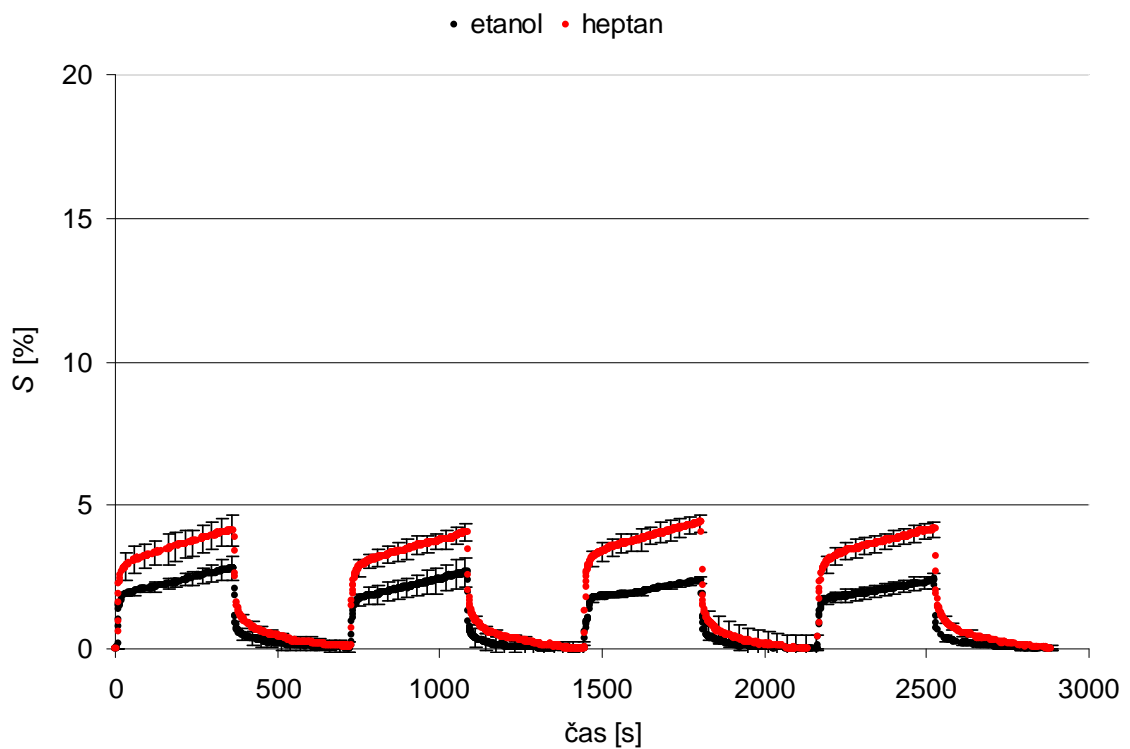
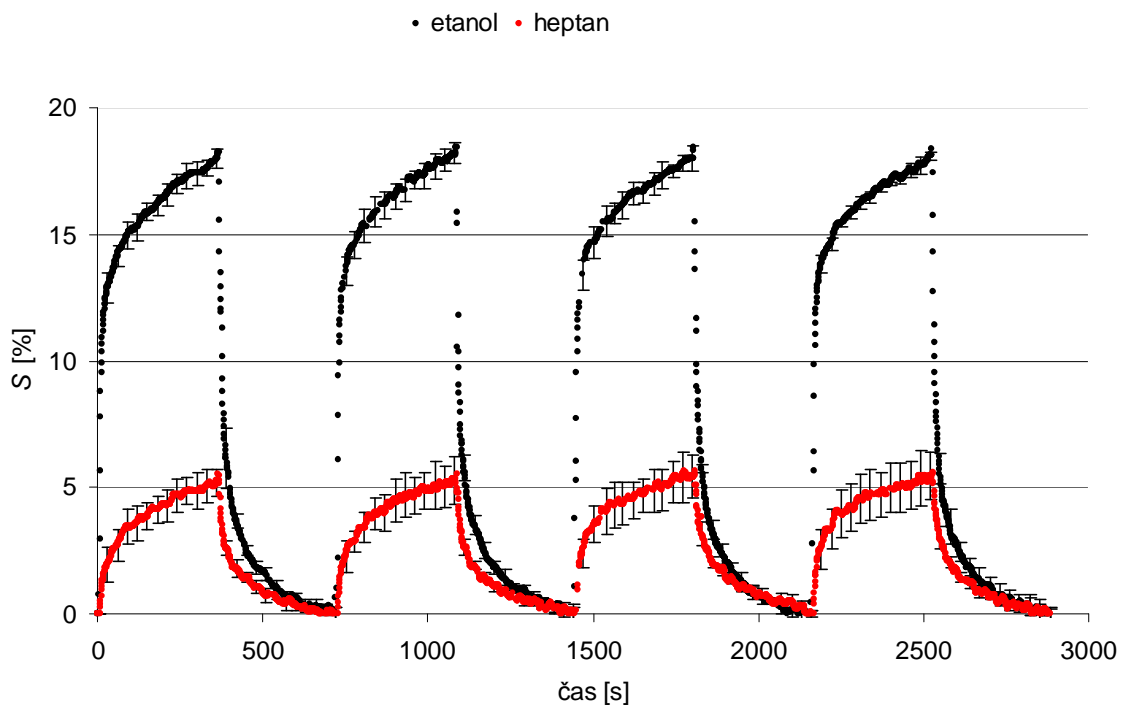
(–COOH, –OH, –C=O) a důsledkem toho se zvýšil obsah kyslíku na 21,26 at. %. U obou kompozitů se objevilo malé množství nečistot (Si, K, Mn, S). Ty mohou pocházet z výroby nanotrubiček, také to mohou být zbytky nedostatečně vymytého surfaktantu či oxidačního činidla. U oxidovaného vzorku se detekovalo cca 0.6 at. % manganu → nedostatečné vyprání MnO_2 pomocí HCl.

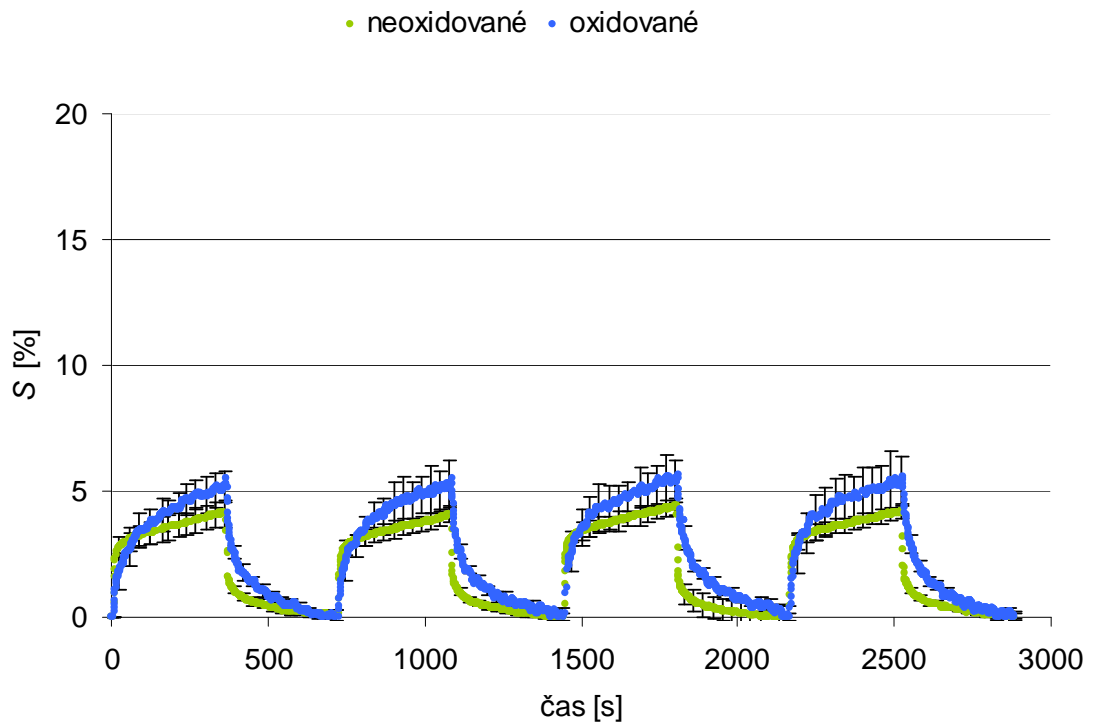
8.2 Detekce par měřením změny elektrického odporu

8.2.1 Výsledky

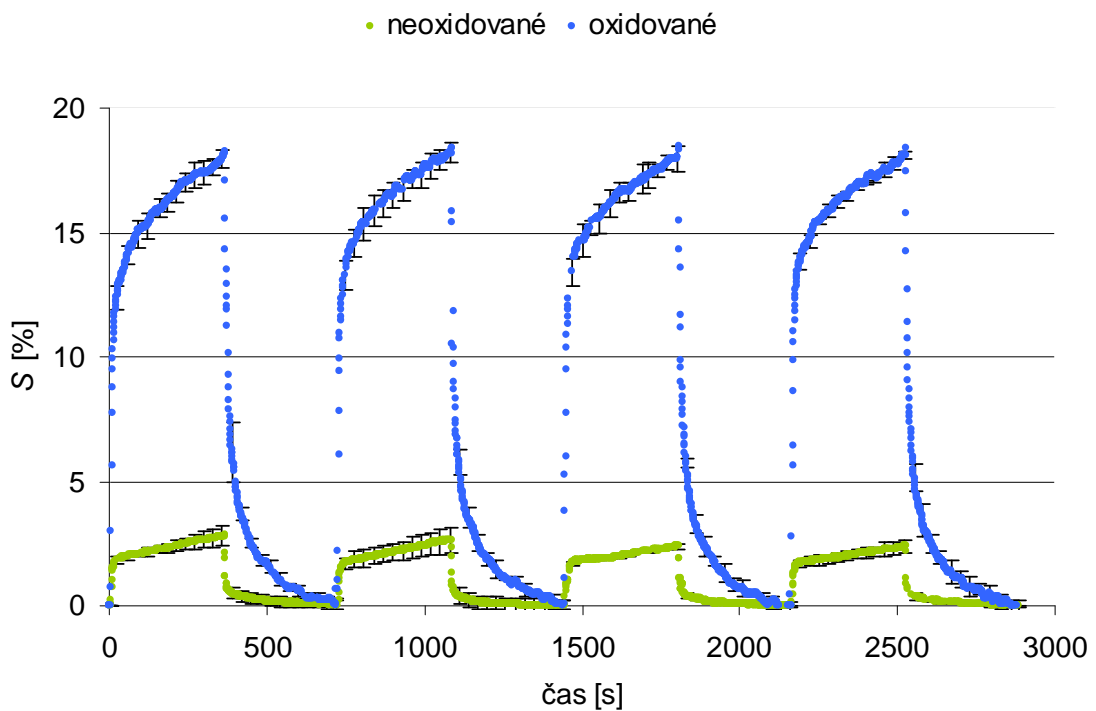
Naměřený elektrický odpor u vzorků neoxidovaného kompozitu ($\text{MWCNT}_{\text{čistý}}$) se pohyboval ~200 ohmů. U vzorků oxidovaného kompozitu ($\text{MWCNT}_{\text{KMnO}_4}$) se naměřil elektrický odpor vyšší, a to ~800 ohmů (při přibližně stejné geometrii testovaného vzorku).

Grafy 1 a 2 ukazují časovou závislost sensitivity S u neoxidovaného a oxidovaného kompozitu a Grafy 3 a 4 časovou závislost sensitivity S pro rozpouštědla etanol a heptan. V grafech jsou vyneseny 4 cykly absorpce/desorpce. V Tab. 8 jsou vypsány dosažené hodnoty sensitivity. $S_{\text{čistý}}$ je sensitivity neoxidovaného kompozitu, S_{KMnO_4} je sensitivity oxidovaného kompozitu a poměr $S_{\text{KMnO}_4}/S_{\text{čistý}}$ udává změnu sensitivity způsobenou oxidací.

Graf 1 Časová závislost sensitivity (S) u kompozitu $\text{MWCNT}_{\text{čistý}}$ pro etanol a heptanGraf 2 Časová závislost sensitivity (S) u kompozitu $\text{MWCNT}_{\text{KMnO}_4}$ pro etanol a heptan



Graf 3 Časová závislost sensitivity (S) u kompozitů $\text{MWCNT}_{\text{KMnO}_4}$ a $\text{MWCNT}_{\text{čistý}}$ pro heptan



Graf 4 Časová závislost sensitivity (S) u kompozitů $\text{MWCNT}_{\text{KMnO}_4}$ a $\text{MWCNT}_{\text{čistý}}$ pro etanol

Tab. 8 Sensitivita kompozitů MWCNT/PS; konkrétně

MWCNT_{čistý} a MWCNT_{KMnO4}

ORGANICKÉ ROZPOUŠTĚDLO	$S_{\text{čistý}}$ [%]	S_{KMnO4} [%]	$S_{\text{KMnO4}}/S_{\text{čistý}}$
heptan	4,2±0,1	5,3±0,1	1,3
etanol	2,6±0,2	18,1±0,1	7,0

8.2.2 Diskuze

V kapitole 7 se píše, že bylo naměřeno 5 cyklů u každého vzorku, ale v grafech jsou vidět pouze 4 cykly. Je to z toho důvodu, že první cyklus u každého měřeného vzorku byl vždy tzv. záběhový. První cyklus se částečně liší od následujících cyklů hodnotou počátečního odporu (růst či pokles). Testovaný vzorek byl vždy sušen a následně uchovávan v laboratoři za normálních podmínek. To znamená, že vzorek interaguje s okolní atmosférou (plyny a vlhkost). Při začátku měření dojde pravděpodobně k tomu, že se vlivem par rozpouštědla některé složky atmosféry více sorbují/desorbují. Při dalších cyklech, při ustáleném režimu expozice a odstranění vzorku z par, se ukazuje detekce již plně vratnou na počáteční hodnotu. Do budoucna by bylo dobré použít místo vzduchu, jako nosný plyn pro měření detekce organických par, například dusík z tlakové lahve.

Při absorpci molekul par dochází k oddálení kontaktů mezi uhlíkovými nanotrubičkami – adsorbovanými molekulami rozpouštědla na povrch CNT – a tím ke zvýšení elektrického odporu (snížení vodivosti). Při desorpci molekul se kontakty opět obnovují a elektrický odpor klesá (vodivost se zvyšuje). Grafech 1–4 jde vidět, jak probíhala absorpce a desorpce par rozpouštědla – je to vyjádřeno sensitivitou S v % (rovnice 4). Po vložení vzorku do par rozpouštědla proběhne 50 % změn do 10 s (výjimku tvoří oxidovaný kompozit exponovaný v heptanu, zde 50 % změn proběhne v čase 60 s) a dále sensitivity roste do rovnovážné hodnoty. Po vyjmutí vzorku z par proběhne 50 % změn opět v čase 10 s (výjimkou je oxidovaný kompozit exponovaný v heptanu, zde tato změna proběhne v čase 30 s) a klesá k nulové hodnotě. Jedná se tedy o **vratný** proces.

Malé chybové úsečky v grafech značí, že absorpce a desorpce par rozpouštědla probíhala stejně pro dané tři vzorky. Z toho tedy plyne, že proces je **opakovatelný**.

To, že došlo k odezvě vzorků kompozitů na změnu chemického složení okolního prostředí (vlození kompozitu do par rozpouštědla), se posuzuje jako **citlivost** neboli *sensitivita* (S). Grafy 1 a 2 ukazují odezvu dvou kompozitů – $\text{MWCNT}_{\text{čistý}}$ a $\text{MWCNT}_{\text{KMnO}_4}$ – na etanol a heptan. Kompozit $\text{MWCNT}_{\text{čistý}}$ má velmi podobnou odezvu citlivosti na obě rozpouštědla (etanol ~3 %; heptan ~4 %). Kompozit $\text{MWCNT}_{\text{KMnO}_4}$ má větší odezvu citlivosti na etanol (~18 %), než na heptan (~5 %).

Z Grafů 3 a 4 vidíme, že úpravou nanotrubiček oxidací se citlivost na heptan více méně nezměnila, ale došlo k výraznému zvýšení citlivosti kompozitu $\text{MWCNT}_{\text{KMnO}_4}$ na etanol (oproti kompozitu $\text{MWCNT}_{\text{čistý}}$). Toto může být způsobeno tím, že u $\text{MWCNT}_{\text{KMnO}_4}$ došlo oxidací k navázání funkčních skupin obsahující kyslík a tím pádem má kompozit lepší afinitu k polárnějšímu rozpouštědлу (Hildebrandův parametr rozpustnosti v Tab. 6: $\delta_{\text{heptan}} = 15 \text{ Mpa}^{1/2}$, $\delta_{\text{etanol}} = 26 \text{ Mpa}^{1/2}$), což je v tomto případě etanol. Z těchto slov plyne, že bylo dosaženo **selektivity** neboli schopnosti změnit (zvýšit) citlivost úpravou nanotrubiček (oxidací) pro jedno ze dvou vybraných rozpouštědel (etanol).

ZÁVĚR

Cílem diplomové práce bylo zjistit, zda je vhodné využít síť připravené z volně zapletených uhlíkových nanotrubiček jako detektory pro páry organických rozpouštědel, a to pro etanol a heptan.

Sítě uhlíkových nanotrubiček byly v tomto experimentu vyrobeny filtrací disperze vícečetných uhlíkových nanotrubiček (MWCNT) přes polystyrenovou (PS) membránu, na které byla tato síť ponechána a vznikl tak kompozit. Pro kompozit byly použity dva typy nanotrubiček – neupravené (čisté) a upravené (oxidované pomocí KMnO_4). U vzorků vyrobených z těchto kompozitů byl měřen elektrický odpor při absorpci a desorpci par rozpouštědel a jejich struktura a složení se vyhodnotili pomocí skenovacího elektronového mikroskopu (SEM). Z těchto naměřených dat se poté vyhodnocovaly výsledky.

Díky nafiltrování nanotrubiček na PS membránu se zlepšila manipulace s CNT vrstvou. Výsledky z EDX analýzy ukázaly, že oxidací nanotrubiček vzrostl podíl kyslíku z 4,86 na 21,26 at. %. Je to důsledek toho, že oxidací došlo k vytvoření a navázání kyslíkových funkčních skupin na nanotrubičky (v místech defektů a na jejich koncích).

Z výsledků měření elektrického odporu kompozitů lze usuzovat, že kompozit je citlivý na daná rozpouštědla. Oxidovaný kompozit vykázal výrazné zvýšení citlivosti na etanol. Stalo se to díky funkcionalizaci nanotrubiček – oxidaci. Došlo ke snížení hydrofobního charakteru CNT, ke zvýšení jejich polaritu a tím ke zvýšení afinity k etanolu, což mohly způsobit kyslíkové funkční skupiny navázané na nanotrubičkách. Toto lze označit jako selektivitu – možnost pomocí funkcionalizace zvýšit citlivost na jeden druh rozpouštědla. Jak lze vidět v předešlých grafech proces detekce (absorpce/desorpce) je vratný a opakovatelný.

Vhodnost použití tohoto kompozitu jako detektoru par organických rozpouštědel (konkrétně etanolu) hodnotím kladně (s ohledem na hodnotící parametry) s tím, že pokud se vhodně upraví nanotrubičky, lze dosáhnout vysoké citlivosti na jeden druh rozpouštědla (oxidací na alkohol).

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Dai, L., *From conventional technology to carbon nanotechnology: The fourth industrial revolution and the discoveries of C₆₀, carbon nanotube and nanodiamond*, v: Liming Dai, Carbon nanotechnology: recent developments in chemistry, physics, materials science and device application, Elsevier, Amsterdam, 2006, ISBN 9780444518552
- [2] Paleček, J., Linhart, I., Horák, J., *Toxikologie a bezpečnost práce v chemii*, Vysoká škola chemicko-technologická, Praha, 1999, ISBN 80-7080-266-9
- [3] *Nanotrubky s diamantovým povlakem, nejtvrdší materiál světa a torzní pružina*, dostupné z [2011-03-05]
< <http://www.techblog.cz/nano/nanotrubky-s-diamantovym-povlakem-nejtvrdsi-material-sveta-a-torzni-pruzina.html> >
- [4] *Carbon nanotubes could create better solar cells*, dostupné z [2011-03-22]
< <http://inhabitat.com/carbon-nanotubes-could-create-better-solar-cells/> >
- [5] *Research on double-wall carbon nanotubes heats up*, dostupné z [2011-05-04]
< <https://nanonet.nims.go.jp/magazine/index.php?Vol.%201%2C%20No.%204%2C%202008%20C7%20AF4%20B7%20EE28%20C6%20FC%20C8%20AF%20B9%20D4> >
- [6] Joselevich, E., Dai, H., Liu, J., et al., *Carbon nanotube synthesis and organization*, v: Claus Ascheron, Carbon nanotubes: advanced topics in the synthesis, structure, properties and applications, Springer, Berlin, 2008, ISBN 978-3-540-72864-1
- [7] Govindaraj, A., Rao, C., *Synthesis, growth mechanism and processing of carbon nanotubes*, v: Liming Dai, Carbon nanotechnology: recent developments in chemistry, physics, materials science and device application, Elsevier, Amsterdam, 2006, ISBN 9780444518552
- [8] Cui, S., Scharff, P., Siegmund, C., et al., *Investigation on preparation of multiwalled carbon nanotubes by DC arc discharge under N₂ atmosphere*, Carbon, 2004, č. 42, s. 931–939
- [9] Wang, S.-D., Chang, M.-H., Lan, K., et al., *Synthesis of carbon nanotubes by arc discharge in sodium chloride solution*, Carbon, 2005, č. 43, s. 1792–1795
- [10] Kokai, F., Nozaki, I., Okada, T., et al., *Efficient growth of multi-walled carbon nanotubes by continuous-wave laser vaporization of graphite containing B₄C*, Carbon, 2011, č. 49, s. 1173–1181

- [11] *Wondrous world of carbon nanotubes*, dostupné z [2011-05-04]
< <http://students.chem.tue.nl/ifp03/synthesis.html> >
- [12] Moulton, S., Minnet, A., Wallace, G., *Electrochemical properties of carbon nanotubes*, v: Liming Dai, Carbon nanotechnology: Recent developments in chemistry, physics, materials science and device application, Elsevier, Amsterdam, 2006, ISBN 9780444518552
- [13] Tománek, D., Jorio, A., Dresselhaus, M., et al., *Introduction to the important and exciting aspects of carbon-nanotube science and technology*, v: Claus Ascheron, Carbon nanotubes: advanced topics in the synthesis, structure, properties and applications, Springer, Berlin, 2008, ISBN 978-3-540-72864-1
- [14] Ponížil, P., *Nanomateriály a nanotechnologie*, [přednášky], 2010–2011, Zlín
- [15] Bernholc, J., Nardelli, M., Fattebert, J.-L., et al., *Mechanical properties and electronic transport in carbon nanotubes*, v: Tománek, D., Enbody, R., Science and application of nanotubes, Springer-Verlag, New York, 2000, ISBN 0-306-46372-5
- [16] Forro, L., Salvétat, J.-P., Bonard, J.-M., et al., *Electronic and mechanical properties of carbon nanotubes*, v: Tománek, D., Enbody, R., Science and application of nanotubes, Springer-Verlag, New York, 2000, ISBN 0-306-46372-5
- [17] Yamamoto, T., Watanabe, K., Hernández, E., *Mechanical properties, thermal stability and heat transport in carbon nanotubes*, v: Claus Ascheron, Carbon nanotubes: advanced topics in the synthesis, structure, properties and applications, Springer, Berlin, 2008, ISBN 978-3-540-72864-1
- [18] Ando, T., *Role of the Aharonov-Bohm phase in the optical properties of carbon nanotubes*, v: Claus Ascheron, Carbon nanotubes: advanced topics in the synthesis, structure, properties and applications, Springer, Berlin, 2008, ISBN 978-3-540-72864-1
- [19] Endo, M., Strano, M., Ajayan, P., *Potencial applications of carbon nanotubes*, v: Claus Ascheron, Carbon nanotubes: advanced topics in the synthesis, structure, properties and applications, Springer, Berlin, 2008, ISBN 978-3-540-72864-1
- [20] Qu, L., Lee, K., Dai, L., *Functionalization and application of carbon nanotubes*, v: Liming Dai, Carbon nanotechnology: recent developments in chemistry, physics, materials science and device application, Elsevier, Amsterdam, 2006, ISBN 9780444518552

- [21] Hwang, K., *Efficient cleavage of carbon graphene layers by oxidants*, Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1995, č. 2, s. 173–174
- [22] Rasheed, A., Howe, J., Dadmun, M., et al., *The efficiency of the oxidation of carbon nanofibers with various oxidizing agents*, Carbon, 2007, č. 45, s. 1072–1080
- [23] Hernadi, K., Siska, A., Thien-Nga L., et al., *Reactivity of different kinds of carbon during oxidative purification of catalytically prepared carbon nanotubes*, Solid State Ionics, 2001, č. 141–142, s. 203–209
- [24] Ohashi, T., Dai, L., *C₆₀ and carbon nanotube sensors*, v: Liming Dai, Carbon nanotechnology: recent developments in chemistry, physics, materials science and device application, Elsevier, Amsterdam, 2006, ISBN 9780444518552
- [25] Sayago, I., Santos, H., Horrillo, M., et al., *Carbon nanotube networks as gas sensors for NO₂ detection*, Talanta, 2008, č.77, s. 758–764
- [26] Agnitori, S., Mota, J., Rostam-Abadi, M., Rood, M., *Theoretical and experimental investigation of morphology and temperature effects on adsorption of organic vapors in single-walled carbon nanotubes*, The Journal of Physical Chemistry B, 2006, č. 110, s. 7640–7647
- [27] Romanenko, A., Anikeeva, O., Kuznetsov, V., et al., *Influence of helium, hydrogen, oxygen, air and methane on conductivity of multiwalled carbon nanotubes*, Sensors and Actuators A, 2007, č. 138, s. 350–354
- [28] Mowbray, D., Morgan, C., Thygesen, K., *Influence of O₂ and N₂ on the conductivity of carbon nanotube networks*, Physical review B, 2009, č. 79
- [29] Allaoui, A., Hoa, S., Evesque, E., et al., *Electronic transport in carbon nanotube tangles under compression: The role of contact resistance*, Scripta Materialia, 2009, č. 61, s. 628–631
- [30] Zhang, B., Dong, X., Fu, R., et al., *The sensibility of the composites fabricated from polystyrene filling multi-walled carbon nanotubes for mixed vapors*, Composites Science and Technology, 2008, č. 68, s. 1357–1362
- [31] *Nanotube filters*, dostupné z [2011-05-09]
< <http://www.cemag.us/article/nanotube-filters?page=0,0> >
- [32] Choi, W., Lee, Y., Chung, D., et al., *Fabrication of full-color carbon-nanotubes field-emission displays: Large area, high brightness, and high stability*, v: Tománek, D., Enbody, R., Science and application of nanotubes, Springer-Verlag, New York, 2000, ISBN 0-306-46372-5

- [33] Kajiwara, K., Saito, Y., *Carbon nanotubes for electron emitting devices*, v: Liming Dai, Carbon nanotechnology: recent developments in chemistry, physics, materials science and device application, Elsevier, Amsterdam, 2006, ISBN 9780444518552
- [34] Horák, J., Linhart, I., Klusoň, P., *Úvod do toxikologie a ekologie pro chemiky*, Vysoká škola chemicko-technologická, Praha, 2004, ISBN 80-7080-548-X
- [35] Smallwood, I., *Handbook of organic solvent properties*, Arnold, Great Britain, 1996, ISBN 0340645784
- [36] *Rozpouštědla – vlastnosti a použití*, dostupné z [2011-04-26]
< www.sandragon.eu/publicdoc/rozpoustedla.pdf >
- [37] Kupec, J., *Toxikologie*, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Zlín, 2004, ISBN 80-7318-216-5
- [38] Mach chemikálie, *Bezpečnostní list: n-heptan*, dostupné z [2011-03-05]
< www.mach-chemikalie.cz/download.php?id=125 >
- [39] Mach chemikálie, *Bezpečnostní list: Ethanol*, dostupné z [2011-03-05]
< www.mach-chemikalie.cz/download.php?id=88 >
- [40] *Key features of nanofibers*, dostupné z [2011-03-22]
< <http://www.elmarco.com/technology/key-features-of-nanofibers/> >
- [41] *Technologie electrospinningu*, dostupné z [2011-03-22]
< <http://old.elmarco.com/obsah.php?id=27&s=25> >
- [42] *Free webinar: Optimize your microfluidic designs using CFD*, dostupné z [2011-05-09]
< http://www.flow3d.com/resources/news_08/res_news_summer08_09.html >
- [43] *Electrospinning*, dostupné z [2011-03-22]
< <http://www.neotherix.com/technology.php> >
- [44] *Nanospider™ technology*, dostupné z [2011-03-22]
< <http://www.elmarco.com/technology/nanospider<sup>tm<sup>-technology/> >
- [45] Kimmer, D., Slobodian, P., Petráš, D., et al., *Polyurethane/multiwalled carbon nanotube nanowebs prepared by an electrospinning process*, Journal of Applied Polymer Science, 2009, č. 111, s. 2711–2714
- [46] *Nanotechnologie z Liberce mají budoucnost i za oceánem*, dostupné z [2011-03-23]
< http://digiweb.ihned.cz/c3-23053440-009000_d-nanotechnologie-z-liberce-maji-budoucnost-i-za-oceanem >

- [47] *NS material flexibility*, dostupné z [2011-03-22]
< <http://www.elmarco.com/technology/ns-material-flexibility> >
- [48] *Applications*, dostupné z [2011-03-22]
< <http://www.elmarco.com/application-areas/applications/> >
- [49] *Elmarco, výrobce nanovláken, posiluje výzkum*, dostupné z [2011-03-23]
< <http://www.inovace.cz/for-high-tech/nanotechnologie/clanek/elmarco--vyrobce-nanovlaken--posiluje-vyzkum/> >
- [50] *Filtrace vody nanotextilií*, dostupné z [2011-03-23]
< <http://voda.tzb-info.cz/vlastnosti-a-zdroje-vody/6311-filtrace-vody-nanotextilii> >
- [51] *Baytubes® C 150 HP*, dostupné z [2011-04-04]
< http://www.baytubes.com/kr/downloads/datasheet_baytubes_c_150_hp.pdf >
- [52] Vaisman, L., Wagner, H., Marom, G., *The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes*, *Advances in Colloid and Interface Science*, 2006, č. 128–130, s. 37–46
- [53] *Dodecylsulfát sodný*, dostupné z [2011-04-04]
< http://www.merck-chemicals.com/czech-republic/dodecylsulfat-sodn%C3%BD/MDA_CHEM-112533/p_NFib.s1LBqoAAAEWD.EfVhTI >

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

2D	dvoudimenzionální
AFM	mikroskopie atomárních sil (atomic force microscopy)
Al	hliník
BaCO ₃	uhličitan barnatý
BaSO ₄	síran barnatý
C	uhlík
C ₂ H ₂	etyn (acetylen)
C ₂ H ₄	eten (etylen)
C ₂ H ₆	etan
Ca	vápník
CH ₄	metan
Cl	chlor
CNS	centrální nervový systém
CNT	uhlíkové nanotrubičky (carbon nanotubes)
CNT-FED	emisní displej s uhlíkovými nanotrubičkami (carbon nanotube field emission display)
Co	kobalt
CO	oxid uhelnatý
CRT	katodová trubice (cathode ray tube)
Cu	měď
CVD	chemická depozice par (chemical vapor deposition)
ČR	Česká republika
DDS	systém dodávající léky (drug delivery system)
DMF	dimetylformamid

DWCNT	dvoustěnné uhlíkové nanotrubičky (doublewalled carbon nanotubes)
EDX	energeticky-disperzní rentgenová spektroskopie (energy-dispersive x-ray spectroscopy)
Fe	železo
FED	emisní displej (field emission display)
FET	tranzistor řízený polem (field-effect transistors)
H ₂	vodík
H ₂ SO ₄	kyselina sírová
HCl	kyselina chlorovodíková
HClO ₄	kyselina chloristá
HEPA	vysoce účinný filtr vzduchových částic (high efficiency particulate air filter)
HNO ₃	kyselina dusičná
IBM	International Business Machines Corporation
K	draslík
K ₂ Cr ₂ O ₇	dichroman draselný
KMnO ₄	manganistan draselný
MIBK	metyl izobutyl keton
Mg	hořčík
Mn	mangan
MnO ₂	oxid manganičitý
MWCNT	vícestěnné uhlíkové nanotrubičky (multiwalled carbon nanotubes)
N ₂	dusík
Na	sodík
NaCl	chlorid sodný
NaOH	hydroxid sodný

např.	například
NH ₃	amoniak
Ni	nikl
NO ₂	oxid dusičitý
NPK-P	nejvyšší přípustná koncentrace v pracovním ovzduší
O ₂ , O	kyslík
PAL	povrchově aktivní látka
PEL	přípustný expoziční limit
popř.	popřípadě
ppm	dílů na jeden milion (parts per million)
PS	polystyren
Pt	platina
RTG	rentgenové záření
S	síra
SDS	dodecylsulfát sodný
SEM	skenovací elektronová mikroskopie (scanning electron microscopy)
Si	křemík
SiO ₂	oxid křemičitý
STM	skenovací tunelovací mikroskopie (scanning tunnelling microscopy)
SWCNT	jednotěnné uhlíkové nanotrubičky (singlewalled carbon nanotube)
THF	tetrahydrofuran
TiO ₂	oxid titaničitý
tj.	to je
tzn.	to znamená
tzv.	tak zvaný

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 Uhlíkové nanotrubičky	13
Obr. 2 Schématické znázornění zařízení pro výrobu MWCNT obloukovým výbojem.....	14
Obr. 3 Zařízení k syntéze MWCNT v magnetickém poli – schématicky	15
Obr. 4 Schéma metody „plasma-rotating arc-discharge“	16
Obr. 5 Schéma „plasma-enhance CVD“	17
Obr. 6 Absorpční místa svazku CNT	21
Obr. 7 Časová závislost změny odporu kompozitu MWCNT/PS	22
Obr. 8 SEM snímek mikrokatetrů	23
Obr. 9 SEM snímek uspořádání uhlíkových nanotrubiček v HEPA filtru.....	24
Obr. 10 CNT-FED (carbon nanotube-field emission display).....	25
Obr. 11 Chemický vzorec heptanu.....	28
Obr. 12 Chemický vzorec etanolu.....	29
Obr. 13 Srovnání lidského vlasu, pylového zrnka a nanotextilie	30
Obr. 14 Taylorův kužel	31
Obr. 15 Jednoduché schéma elektrospinningu.....	32
Obr. 16 Schéma elektrospinningu – Nanospider™	33
Obr. 17 Nanospider™ v reálném prostředí	33
Obr. 18 Makrosnímek nanotextilie	34
Obr. 19 SEM analýza povrchu nanotextilie; bakterie Escherichia coli zachycena při filtraci vody na nanotextilii z polyuretanu.....	35
Obr. 20 Vzhled aglomerátu MWCNT; vzhled MWCNT v aglomerátu	38
Obr. 21 Vzorec SDS – dodecylsulfát sodný.....	40
Obr. 22 SEM snímky povrchu PS membrány připravené elektrospinningem	41
Obr. 23 Sonikátor UP 400s	44
Obr. 24 Centrifuga Rotina 35.....	44
Obr. 25 Filtrační aparatura.....	45
Obr. 26 Držák s uchyceným vzorkem.....	47
Obr. 27 Multimetr Metex M-3860D	47
Obr. 28 Temperační lázeň.....	48
Obr. 29 Kompletní sestava pro měření elektrického odporu	48
Obr. 30 Kompozit	49

Obr. 31 Povrch kompozitu – nafiltrovaná vrstvička CNT.....	50
Obr. 32 Řez kompozitem.....	50
Obr. 33 Výsledky z EDX analýzy neoxidovaných uhlíkových nanotrubiček.....	51
Obr. 34 Výsledky z EDX analýzy oxidovaných uhlíkových nanotrubiček.....	51

SEZNAM TABULEK

Tab. 1 Příklady hodnot NPK-P	27
Tab. 2 Vybrané vlastnosti heptanu.....	28
Tab. 3 Vybrané vlastnosti etanolu.....	29
Tab. 4 Specifikace Baytubes [®] C 150 HP	39
Tab. 5 Vlastnosti SDS.....	40
Tab. 6 Parametry rozpouštědel.....	42
Tab. 7 Výsledky z analýzy EDX.....	52
Tab. 8 Sensitivita kompozitů MWCNT/PS; konkrétně MWCNT _{čistý} a MWCNT _{KMnO4}	56

SEZNAM GRAFŮ

Graf 1 Časová závislost sensitivity (S) u kompozitu $\text{MWCNT}_{\text{čistý}}$ pro etanol a heptan.....	54
Graf 2 Časová závislost sensitivity (S) u kompozitu $\text{MWCNT}_{\text{KMnO}_4}$ pro etanol a heptan	54
Graf 3 Časová závislost sensitivity (S) u kompozitů $\text{MWCNT}_{\text{KMnO}_4}$ a $\text{MWCNT}_{\text{čistý}}$ pro heptan	55
Graf 4 Časová závislost sensitivity (S) u kompozitů $\text{MWCNT}_{\text{KMnO}_4}$ a $\text{MWCNT}_{\text{čistý}}$ pro etanol	55