

Uhlíkové nanotrubičky (CNT) a jejich aplikační možnosti

Martina Koutná

Bakalářská práce
2014



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství polymerů
akademický rok: 2013/2014

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Martina Koutná**
Osobní číslo: **T12218**
Studijní program: **B2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Chemie a technologie materiálů**
Forma studia: **kombinovaná**

Téma práce: **Uhlíkové nanotrubičky (CNT) a jejich aplikační možnosti**

Zásady pro vypracování:

Bakalářská práce se zabývá popisem uhlíkových nanotrubiček (CNT) – struktura, syntéza a aplikačními možnostmi. Součástí je i nástin výhod a nevýhod těchto nanoplňiv. Jedná se o rešeršní práci. U studenta se předpokládá znalost anglického jazyka.

Rozsah bakalářské práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

1. HARRIS, Peter J. F.; **Carbon nanotube Science – Synthesis, Properties an Applications;** Cambridge University Press; Cambridge 2009; ISBN 978-0- 521-82895-6.
2. HAYDEN, Oliver; **Molecular- and nano- tubes;** Springer; New York 2011; ISBN 978-1-4419-9442-4.
3. **Impaktované zdroje z odborných časopisů**

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Barbora Šafaříková

Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání bakalářské práce:

10. ledna 2014


Termín odevzdání bakalářské práce:

28. května 2014

Ve Zlíně dne 7. února 2014


doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan




Ing. Lubomír Beníček, Ph.D.
ředitel ústavu

Příjmení a jméno: KOLUTNÁ MARTINA

Obor: CHTM

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 8.5.2014

Kolutná Martina

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 nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.*

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

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

(3) *Do práva autorského také 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 vzdělávacímu zařízení (školní dílo).*

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

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

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

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

ABSTRAKT

Tato práce se zabývá popisem uhlíkových nanotrubiček (CNT).

První část práce je věnována historii a struktuře uhlíkových nanotrubiček. V další větší části jsou popsány metody syntézy a metody diagnostiky uhlíkových nanotrubiček a v závěru práce je nastíněn popis vlastností a konkrétních aplikačních možností uhlíkových nanotrubiček.

Klíčová slova: uhlíkové nanotrubičky, fullerény, jedностěnné nanotrubičky, víceštěnné nanotrubičky.

ABSTRACT

This Bachelor thesis deals with the description of carbon nanotubes (CNTs).

The first part is devoted to the history and structure of carbon nanotubes. Next larger part describes the methods of synthesis and methods for the diagnosis of carbon nanotubes and the final part outlines specific properties and application possibilities of carbon nanotubes.

Keywords: carbon nanotubes, fullerenes, single-walled nanotubes, multi-walled nanotubes.

Ráda bych touto cestou poděkovala vedoucí mé bakalářské práce Ing. Barboře Šafaříkové za spolupráci, rady a trpělivost.

Dále bych chtěla poděkovat své rodině, zejména mým rodičům – Haně a Františku Koutným, za jejich duševní podporu a zájem o mé studium.

Mé díky patří také mému příteli a mým blízkým přátelům, kteří mi byli velkou oporou.

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

OBSAH

ÚVOD	10
1 HISTORIE	11
1.1 HISTORIE VÝROBY FULLERENŮ	12
1.2 OD FULLERENŮ K NANOTRUBIČKÁM	14
2 STRUKTURA CNT	16
2.1 TYPY UHLÍKOVÝCH VAZEB	16
2.2 TYPY NANOTRUBIČEK	17
2.3 STRUKTURA NANOTRUBIČEK.....	18
3 SYNTÉZA CNT	21
3.1 OBLOUKOVÝ VÝBOJ	21
3.2 LASEROVÁ ABLACE	22
3.3 METODA CVD – CHEMICAL VAPOUR DEPOSITION	23
3.4 RŮST CNT	24
3.5 ČIŠTĚNÍ CNT	25
3.5.1 Oxidace	25
3.5.2 Čištění kyselinou	25
3.5.3 Žhání a tepelné zpracování	26
3.5.4 Ultrazvuk	26
3.5.5 Magnetické čištění	27
3.5.6 Mikrofiltrace	27
3.5.7 Chromatografie	27
4 METODY DIAGNOSTIKY CNT	28
4.1 FOTOLUMINISCENČNÍ SPEKTROSKOPIE	28
4.2 X-RAY FOTOELEKTRONOVÁ SPEKTROSKOPIE (XPS)	28
4.3 ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE (SEM, TEM)	29
4.4 SKENOVACÍ TUNELOVÁ MIKROSKOPIE (STM).....	31
4.5 X-RAY DIFRAKCE (XRD)	31
4.6 NEUTRONOVÁ DIFRAKCE.....	32
4.7 RAMANOVA SPEKTROSKOPIE.....	32
4.8 TERMICKÁ ANALÝZA (TGA/DTG)	34
4.9 ABSORPČNÍ SPEKTROSKOPIE (UV, VIS A IR).....	35

5	VLASTNOSTI CNT	36
5.1	ELEKTRICKÉ VLASTNOSTI.....	36
5.2	CHEMICKÉ VLASTNOSTI.....	37
5.3	MECHANICKÉ VLASTNOSTI.....	37
5.4	MAGNETICKÉ VLASTNOSTI.....	38
5.5	OPTICKÉ VLASTNOSTI.....	38
5.6	ABSORPČNÍ VLASTNOSTI	38
5.7	TEPELNÉ VLASTNOSTI	38
6	VYUŽITÍ CNT	40
6.1	SENZORY	40
6.2	APLIKACE V ELEKTRONICE	40
6.3	APLIKACE V ENERGETICE	43
6.4	MECHANICKÉ APLIKACE.....	43
6.5	VODIVÉ PLASTY	43
6.6	KOMPOZITNÍ MATERIÁLY	43
6.7	BIOLOGICKÉ APLIKACE.....	43
6.8	NANOTEXTÍLIE	44
	ZÁVĚR.....	45
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	46
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	52
	SEZNAM OBRÁZKŮ.....	54

ÚVOD

Žijeme v době obrovského technického rozvoje. Moderní technologie se vyvíjí závratným tempem a přináší lidstvu např. nové způsoby léčení pomocí moderních přístrojů nebo biomedicíny, umožňují lidem komunikovat přes celý svět i létat do vesmíru. 20. století nám také přineslo objev nanotechnologií. Tato vědecká oblast pracuje s nanočásticemi, které lze najít v každém živém i neživém objektu na Zemi a snaží se pochopit jejich vznik a možný užitek pro lidstvo.

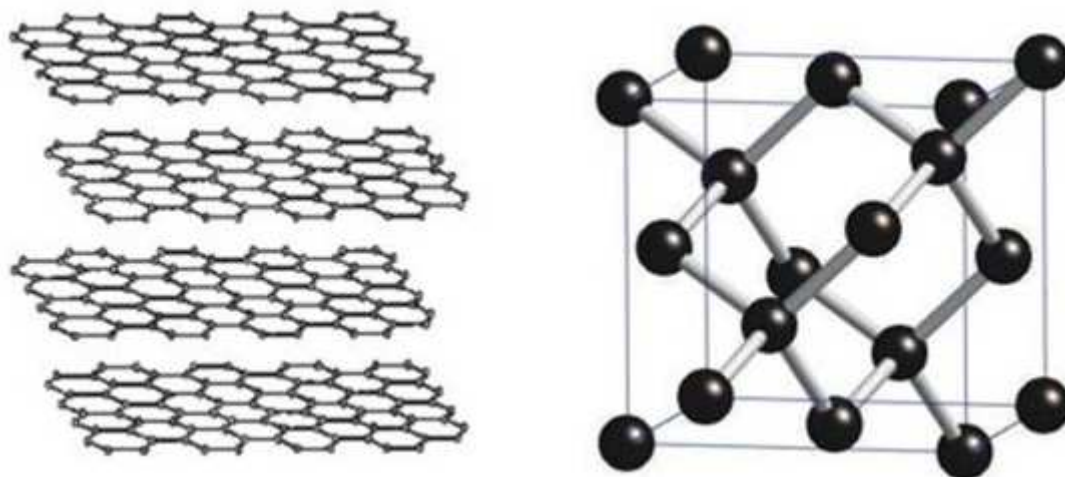
Konkrétně uhlíkové nanotrubičky, kterými se budeme v této práci zabývat, mají díky svým jedinečným vlastnostem velký potenciál. Mohou se využívat v mnoha oborech jako např. v biomedicínských aplikacích, v integrovaných obvodech či v kompozitních materiálech.

Cílem je shrnout současné poznatky o nanotrubičkách, o jejich historii, výrobě a možnostech jejich využití.

1 HISTORIE

Uhlík v jeho různých formách byl využíván již v prehistorických dobách. Některé z prvních jeskynních maleb nalezené např. v Lascaux, v jeskyni Altamira či jinde, byly provedeny za použití uhlí a sazí. [1] Grafit obecně se používá pro psaní již stovky let. Uhlí se také používá jako palivo a stálo při zrodu jedné z prvních technologií vymyšlené lidmi - tavení železa. Dřevěné uhlí bylo tímto způsobem využíváno až do 18. století, kdy bylo nahrazeno koksem. V roce 1896 Edward Acheson vyrobil první syntetický grafit. [2] Ve dvacátém století se aktivní uhlík používal převážně pro čištění vody.

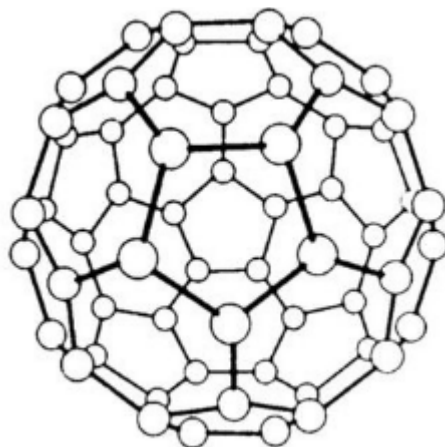
Další formou uhlíku, která je lidstvu velmi blízká, je diamant. Diamanty jsou lidem známy již od středověku, ale až do nedávna byly používány pouze ve šperkařství. V roce 1950 byly vyrobeny první syntetické diamanty, které otevřely cestu jejich průmyslovému využití. [3]



Obrázek 1 Krystalové struktury grafitu (vlevo) a diamantu (vpravo)[32]

V roce 1985 se Harry Kroto a Richard Smalley podíleli na vzniku chemie fullerenu. Kroto se nechal inspirovat výzkumem složení hvězdné atmosféry a mezihvězdného prachu. Jeho cílem byla snaha o reprodukování podmínek, za kterých vznikají tzv. kyanopolyyny, jejichž existence v kosmu byla spektrálně potvrzena. Spojil se tehdy s Richardem Smalley, který pracoval mnoho let na výzkumu kovových klastrů (vznikající odpařování kovů) pomocí hmotnostní spektrometrie. Spo-

lečně tuto metodiku aplikovali na grafitový substrát a zjistili, že laserovým odpařováním grafitu vznikají uhlíkové klastry se sudým počtem atomů, přičemž mezi nimi výrazně vyčnívají maxima odpovídající složení klastrů C_{60} a C_{70} . Také se ukázalo, že zmíněné klastry jsou za určitých experimentálních podmínek neobyčejně stálé. Studium různých molekulových modelů dospěli autoři k tomu, že nejintenzivnější signál m/e 720 může odpovídat jediné molekule a to uzavřené uhlíkové struktuře, složené z pěti a šestiúhelníků. Protože tato struktura ikosaedru (dvacetistěn) připomínala zajímavé konstrukce projektované architektem R. Buckminster Fullerenem, nová molekula dostala název buckminsterfulleren a objev byl publikován v prestižním časopise Nature. [4]



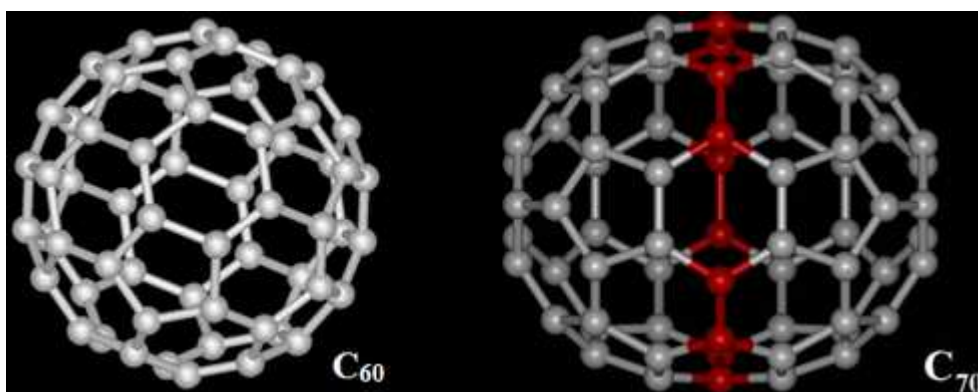
Obrázek 2 C_{60} : Buckminsterfulleren [4]

1.1 Historie fullerenu

Fullereny tedy představují třetí alotropickou modifikaci uhlíku (vedle grafitu a diamantu), přičemž jde o kondenzované polycyklické klecovité struktury, složené ze sudého počtu uhlíkových atomů, poskládaných přednostně z pěti a šestiúhelníků. Dnes je známo mnoho takových systémů. Studium jejich struktury vedlo k formulování pravidla o izolovaných pětiúhelnících. Toto pravidlo říká, že stabilní jsou pouze ty fullereny, u nichž se ve struktuře nachází 2 pětiúhelníky vedle sebe. Zároveň předpokládá minimum násobných vazeb v těchto pětiúhelnících. Nejmenším systémem splňujícím toto pravidlo je právě ikosaedrální struktura C_{60} . [4]

Aby bylo možné pokračovat v dalším zkoumání, bylo zapotřebí vyrobit více C_{60} . Metoda výroby podle experimentu Krota a Smaylleho byla velice pomalá a neefektivní. Nakonec toho bylo

dosaženo za použití mnohem jednodušší techniky. Místo vysoce výkonného laseru začali Wolfgang Kratschmer z Institutu Maxe Plancka v Heidelbergu, Donald Huffman z University of Arizona a jejich spolupracovníci získávat fullery z fullerových sazí vzniklých ochlazením uhlíkového plazmatu, vznikajícího v důsledku elektrického oblouku mezi dvěma grafitovými elektrodami (proud ~ 40-60 A). Tato reakce se provádí v prostředí inertního plynu, zde bylo použito helium, přičemž bylo zjištěno, že existuje závislost mezi celkovým výtěžkem a tlakem použitého inertního plynu. Ukázalo se, že nejlepších výsledků lze dosáhnout při tlaku 10 Mpa (zatímco při 1 Mpa fullereny prakticky nevznikají). Vzniklé surové saze obvykle obsahují kolem 10 % fullerenů, jež se izolují následnou extrakcí. [4]



Obrázek 3 Fullereny C_{60} a C_{70} [34]

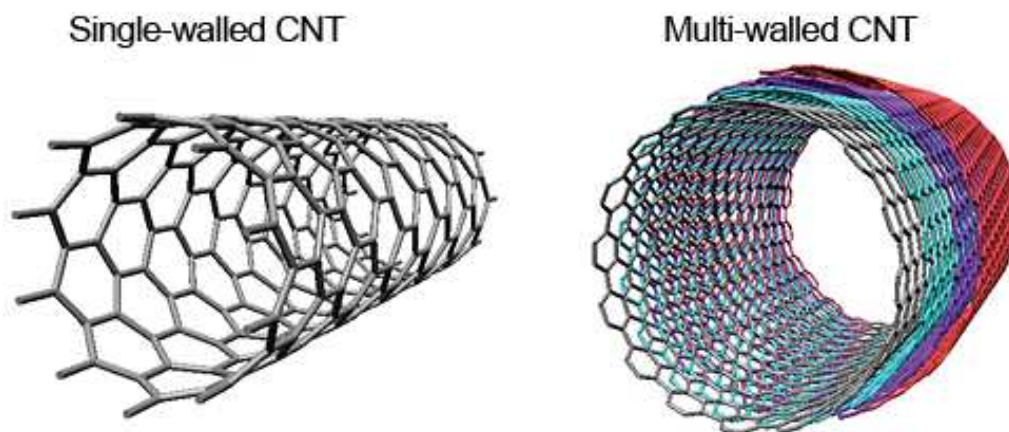
Podstatnou část extraktu tvoří fullereny C_{60} a C_{70} v poměru cca 85/15, přičemž podíl vyšších fullerenů představuje pouze nepatrný zlomek procenta. Tato metoda zpřístupnila C_{60} a C_{70} pro vědecké účely, ovšem samotný výrobní proces trpí celou řadou nedostatků a různých omezení, takže není vhodný pro výrobu fullerenů v průmyslovém měřítku. Také samotná izolace vyžaduje použití extrakčních a chromatografických metod, což celý postup významně prodražuje. Celosvětový hlad po fullerech vedl k celé řadě vylepšení původního procesu, ovšem nedostatky přetrvávaly. Revolučním průlomem se ukazuje být výroba fullerenů pomocí spalování organického materiálu. I tato metoda potřebuje složité čištění, ovšem dovoluje poměrně jednoduše zvýšit objem výroby a kontinuální provádění procesu. [4]

1.2 Od fullerenů k nanotrubičkám

Objev C_{60} Buckminsterfullerenu, krásné klecovité molekuly uhlíku, jejíž průměr je 7 Å, stimuloval velkou představitivost vědců a umožnil rozvoj nanotechnologií tak, jak je známe dnes. V roce 1980 Sumio Iijima poprvé uviděl pod elektronovým mikroskopem něco, co označil za uhlíkové cibule. V roce 1988, Kroto přišel s myšlenkou, že se tyto nanostruktury skládají z ikosahedrálních Fullerenů C_{60} , C_{240} , C_{540} a C_{960} . [5]

Pomocí metody obloukového výboje objevil Sumio Iijima v roce 1991 nanotrubičky (CNT). Tato metoda, vychází z metody, kterou použil v roce 1990 W. Kratschmer k výrobě fullerenů. Jedná se o výboj mezi dvěma uhlíkovými elektrodami za sníženého tlaku v plynu. V případě Iijimova pokusu šlo o depozici při tlaku 133 Pa v Argonu a mezi elektrodami z čistého uhlíku bylo aplikováno stejnosměrné napětí (10 – 20 V, 100 A). Při depozici se část anody odpařila a vytvořila v sazích na stěnách aparatury fullereny, část však na katodě vytvořila depozit, který obsahoval MWNT. Jedná se o vícevrstevné nanotrubičky (MWNT – Multi Walled Nanotubes), které musí tvořit minimálně dvě stěny a jejichž vnější průměr se pohybuje od 3 nm do 30 nm. Pozorované fullereny byly uzavřené na obou koncích. [6]

O dva roky později objevil opět Sumio Iijima jednovrstevné nanotrubičky SWNT (Single Walled Nanotubes). Tyto nanostruktury jsou obecně užší a jejich vnější průměr se pohybuje v rozmezí 1 – 2 nm. Mají tendenci se více zakřivovat, než trubičky vícevrstevné. Velmi brzy bylo zjištěno, že tyto nové struktury mají výjimečné vlastnosti a to vedlo ke zvýšenému zájmu o jejich výzkum. [6]



Obrázek 4 SWNT, MWNT [34]

Nanotrubičky byly ve skutečnosti známy již o třicet let dříve, ale nikdo jim v té době nevěnoval velkou pozornost. Hlavním důvodem byla jejich nedokonalá struktura, takže neměly nijak zvláštní vlastnosti. V padesátých letech dvacátého století pozoroval Robert Bacon nový druh uhlíkového vlákna při studiu uhlíku v blízkosti jeho trojného bodu. Jednalo se o duté a přímé trubičky, jejichž složení bylo podobné grafitovým vrstvám. O dvacet let později Morinobu Endo pozoroval tyto trubičky také. Tentokrát se jednalo o produkt procesu v plynné fázi. Mnozí ale považují za objevitele nanotrubiček až Sumi Iijima, který nanotrubičky přinesl do podvědomí vědecké veřejnosti. [5]

2 STRUKTURA UHLÍKOVÝCH NANOTRUBIČEK

2.1 Typy uhlíkových vazeb

K pochopení struktury a vlastností uhlíkových nanotrubiček (CNT) je třeba znát vazby mezi jednotlivými molekulami uhlíku. Uhlík je základním stavebním prvkem mnoha materiálů, a to jak z pohledu jejich vlastností, tak i struktury. V přírodě se v elementárním stavu vyskytuje jako grafit nebo diamant. Uplatnění uhlíku úzce souvisí s velkým množstvím konfigurací jeho elektronových stavů tzv. hybridizací atomových orbitalů. Uhlík se skládá z 6 elektronů, dva z nich obsadí 1s orbital a další čtyři potom obsadí sp^3 , sp^2 nebo sp hybridní orbital. [7]

Ve struktuře diamantu jsou atomy vázány pevnými kovalentními vazbami do plošně centrované kubické mřížky. Čtyři valenční elektrony zde obsazují sp^3 hybridní orbital a tvoří ekvivalentní σ vazby, při jejichž vzniku dojde k překryvu dvou orbitalů na spojnici jader. Pomocí těchto vazeb se valenční elektrony váží na čtyři další uhlíkové atomy. Díky této struktuře je diamant nejtvrdší přírodní látkou. V struktuře diamantů chybí π vazby, které vznikají bočním překryvem orbitalů mimo spojnici jader, proto je diamant elektricky nevodivý. Elektrony jsou k diamantu pevně vázány prostřednictvím vazeb mezi atomy [7]. V grafitu jsou krystaly tvořeny z vrstev atomů uspořádaných do šestiúhelníků. Tři vnější elektrony každého atomu zde zabírají rovinný sp^2 hybridní orbital a tvoří tři rovinné σ vazby se čtvrtým elektronem v mimorovinném π orbitalu. Van der Waalovy síly pak drží jednotlivé listy hexagonálních sítí souběžně s ostatními ve vzdálenosti 0,34 nm. sp^2 orbitální σ vazba je 0,14 nm dlouhá a 42 kcal/mol silná, zatímco sp^3 orbitální σ vazba je dlouhá 0,15 nm a 360 kcal/mol silná. V rovině je tak grafit pevnější než diamant. Díky tomu, že je mimorovinný π elektron distribuovaný nad rovinou grafitu, je tato modifikace uhlíku více teplotně i elektricky vodivá. Grafit se jeví jako černý díky interakci světla s volnou π vazbou. Slabé Van der Waalovy síly mezi jednotlivými listy grafitu způsobují, že je velmi měkký a je tak ideálním lubrikantem, protože se jednotlivé listy po sobě mohou lehce posunovat. [7]

Bohatost uhlíkových struktur lze pozorovat právě na nanotrubičkách, které jsou tvořeny srolovanými uhlíkovými rovinami s sp^2 konfigurací. Kruhové zakřivení způsobí σ - π rehybridizaci, kde jsou σ vazby lehce mimo rovinu. Zbývající π orbital je více delokalizovaný vně trubičky. Struktura nanotrubiček je tvoří víc elektricky i teplotně vodivými, mechanicky silnějšími a biologicky i chemicky aktivnějšími než grafit. Díky této delokalizaci můžeme do struktury nanotrubiček zapojit

určité defekty, jako například pentagony a heptagony, což má za následek vytvoření zahnutých, toroidních nebo spirálovitých nanotrubiček, ve kterých budou elektrony lokalizovány právě v pentagonech a hexagonech z důvodu redistribuce π elektronů. Nanotrubičky rozlišujeme nejen na vícevrstvé a jednovrstvé, ale také na defektní a bezdefektní. Za bezdefektní považujeme ty nanotrubičky, které se skládají pouze z hexagonální struktury. Za defektní potom považujeme ty nanotrubičky, které obsahují topologické defekty, jako pentagony, heptagony nebo jiné strukturní či chemické defekty. [6]

2.2 Typy nanotrubiček

Mezi dva hlavní typy nanotrubiček patří jednostěnné a vícevěnné, které řadíme také mezi bezdefektní. Ovšem existují i jiné vzácné druhy, jako toroidní nebo spirálovité, tedy nanotrubičky defektní. [8]

Za jednostěnné uhlíkové nanotrubičky považujeme ty, které jsou tvořeny srolováním jedné vrstvy grafitu (tzv. grafénová vrstva) do hladkého válce. Nanotrubičky obecně mají poměr délky k průměru asi 1000, takže je vlastně můžeme považovat za jednorozměrné struktury. Většina jednostěnných nanotrubiček (SWNT) mají průměr okolo 1 nm. Při podrobném zkoumání struktury zjistíme, že se skládá ze dvou částí s odlišnými fyzikálními vlastnostmi. První část tvoří boční stěna trubice a druhou koncovka trubice. SWNT jsou důležitou skupinou nanotrubiček, protože vykazují mimořádné elektrické vlastnosti, které vícevěnná varianta nanotrubiček (MWNT) nemá. SWNT jsou tak velmi dobrými vodiči. Výroba jednostěnných nanotrubiček je stále velmi drahá, což může mít negativní vliv na budoucnost uhlíkové nanotechnologie. [8]

Za vícevěnné uhlíkové nanotrubičky (MWNT) můžeme považovat soubor soustředných SWNT. Strukturu trubice tak tvoří více srolovaných vrstev grafitu s různými průměry v sobě. Délka a průměr MWN jsou velmi odlišné od těch, které měly SWNT. Samozřejmě jsou velmi odlišné i jejich vlastnosti. Vzdálenost mezi jednotlivými vrstvami trubičky je podobná vzdálenosti mezi vrstvami grafénu v grafitu, přibližně $3,3^\circ$. Zvláštním případem MWNT jsou dvoustěnné uhlíkové nanotrubičky, jejichž vlastnosti jsou spíše podobné SWNT než MWNT. [8]

2.3 Struktura nanotrubiček

Uhlíkové nanotrubičky jsou vlastně desky zhotovené z grafitu, které byly srolovány do válcového tvaru. Grafitové listy mohou být rolovány více než jedním způsobem a mohou produkovat různé typy uhlíkových nanotrubiček. Jak již bylo řečeno, CNT jsou považovány za téměř jednodimenzionální struktury, v závislosti na jejich velkém poměru délky k průměru. Nejvýznamnějšími zástupci jsou jednostěnné a víceštěnné uhlíkové nanotrubičky. Za jednostěnné nanotrubičky považujeme ty, s jen jedním srolovaným grafémovým listem, zatímco za víceštěnné považujeme několik soustředných jednostěnných trubek. [6]

Typ CNT závisí na tom, jak byly grafitové listy svinuty. Toto je charakterizováno pomocí tzv. chirálního vektoru \vec{C} , který definuje, jak se grafitový list svinul. Vektor je určen dvěma celými čísly (n, m) korespondujícími s vektory mřížky v grafitu \vec{a}_1 a \vec{a}_2 a směr osy CNT je kolmý k tomuto vektoru. Vektor je definován vztahem: [6]

$$\vec{C} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$$

Jednostěnné uhlíkové nanotrubičky jsou tedy konstruovány svinutím grafitového listu tak, že oba koncové body vektoru \vec{C} jsou přes sebe. Velikost vektoru \vec{C} je úměrná obvodu nanotrubičky a je dána vztahem: [6]

$$c = |\vec{C}| = a\sqrt{(n^2 + nm + m^2)}$$

kde $a = |a_1| = |a_2| = a_{cc}\sqrt{3}$, je mřížková konstanta grafitu a hodnota $a_{cc}=0,1421$ nm.

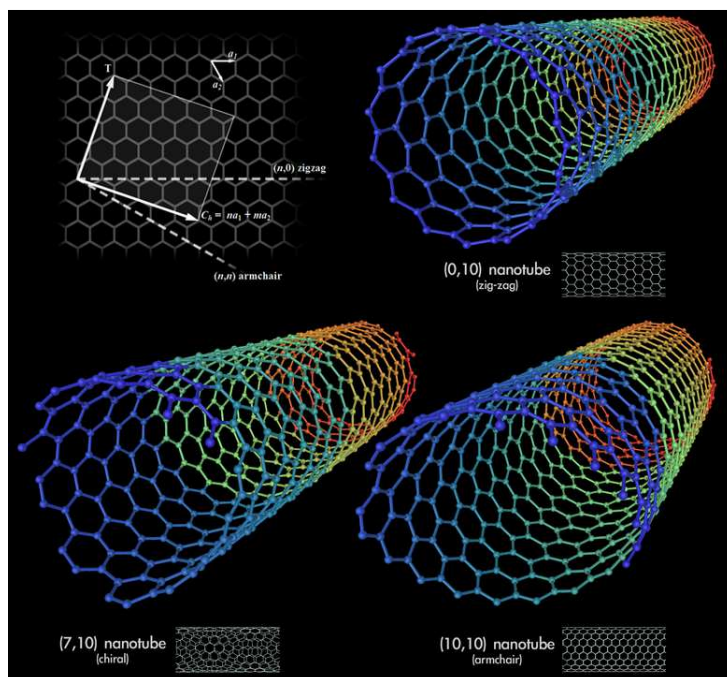
CNT lze tedy určit za pomoci vektoru (n, m) a poloměru trubičky vztahem: [6]

$$D = \frac{|\vec{C}|}{\pi} = \frac{a(n^2 + nm + m^2)}{\pi}$$

Uhlíkové nanotrubičky, ve kterých se $m=0$ mají přívlasek zig-zag, trubky kde $m=n$ mají přívlasek armchair. Ostatní trubky mají přívlasek chiral a jsou charakterizovány úhlem θ , který je definován jako úhlový rozdíl mezi vektorem \vec{C} a směrem vektoru \vec{a}_1 . [6]

$$\theta = \tan^{-1}\left(\frac{\sqrt{3}m}{(m + 2n)}\right)$$

Pro $m=0$, tedy zig-zag trubice je $\theta= 30^\circ$. Pro $n= m$, tedy armchair trubice je $\theta= 0^\circ$ a pro ostatní trubičky, kde $n\neq m$, tedy pro chirální trubičky je $0^\circ < \theta < 30^\circ$. Hodnota (n, m) ovlivňuje optické, mechanické a elektronické vlastnosti CNT. Armchair a zig-zag trubičky mají vysokou míru symetrie. Je to dáno způsobem, jakým jsou uspořádány šestiúhelníkové struktury kolem obvodu trubičky. Koncovka trubičky se skládá z pětiúhelníků a šestiúhelníků. Nejmenší koncovka, která se hodí k tělu trubičky je polokoule C_{60} . Stabilita nanotrubičky je závislá na deformační práci v nanotrubičkách a je úměrná $1/D$. Průměr SWNT by měl být alespoň 0,4 nm, aby si udržela válcovou strukturu a nehroutila se. Experimentálně byly vytvořeny nanotrubičky s průměrem od 0,6 nm do 2,0 nm a i s průměrem menším než 0,4 nm i větším než 3,0 nm. Větší SWNT mají tendenci se hroutit, pokud nejsou obklopeny sousedními CNT, například MWNT. Průměr vícečetných nanotrubiček se pohybuje od 2 nm do stovek nm. Jak již bylo řečeno, struktura nanotrubiček určuje jejich vlastnosti. Například zig-zag trubičky se vyskytují pouze jako MWNT. Je to způsobeno tím, že mezera mezi těmito deskami se nemůže přiblížit k hodnotě 0,34 nm. Ovšem MWNT se dají vytvořit ze všech armchair nanotrubiček jejichž parametrem je $(5n, 5m)$ kde $n= 1, 2, 3$. Mezera mezi těmito jednotlivými nanotrubičkami bude 0,334 nm, což se blíží hodnotě 0,34 nm. [6]



Obrázek 5 Typy CNT (chirální, zig-zag, armchair) [35]

Uhlíkové nanotrubičky, které jsou označovány jako jeden z nejdůležitějších materiálů budoucnosti, mají díky svým pozoruhodným vlastnostem potenciální možnosti využití v široké škále aplikací, například v elektronických zařízeních, v biomedicíně nebo lékařství. SWNT mají zajímavé elektrické vlastnosti, které jsou závislé na chemickém složení, uspořádání, průměru a délce. Kromě bezdefektních nanotrubiček, které byly popsány výše, se setkáváme i s trubičkami defektními.[9]

Vlastnosti těchto nanostruktur jsou výrazně modifikovány za přítomnosti různých defektů, jako jsou pentagony, heptagony, volná místa nebo příměsi. Přítomnost jednoho nebo více defektů, např. 5 – 7 (pětiúhelníkový – sedmiúhelníkový pár), produkují změny v topologii, které mají vliv na elektronickou strukturu a mechanické vlastnosti nanotrubiček a navozují plastické deformace v jinak křehkém materiálu. Přítomnost pětiúhelník – sedmiúhelník defektu v heterogenních nanotrubičkách má za následek zvláštní elektronické vlastnosti, které jsou potenciálně využitelné při navrhování nových mikroelektronických zařízení. Také bylo prokázáno, že přítomnost defektů mění adsorpční chování nanotrubiček. [9]

Molekulární dynamické simulace a výpočty ukázaly, že defekty vytvořené na vnější straně MWNT, mají za následek zvýšené adsorpce vodíku. Molekuly vodíku na bezdefektních nanotrubičkách se desorbují, zatímco na defektních se adsorbují. Této vlastnosti defektních uhlíkových lze využít jako ochranný prostředek v oblasti životního prostředí. Defekty se v nanotrubičkách vyrábí za přítomnosti velkého napětí. Každá takto vyrobená vada se chová jako nukleární centrum pro vytváření dalších vad. Tyto vady jsou opět začleněny do struktury nanotrubiček a vytváří nový soubor vad, zahrnující pětiúhelníky a sedmiúhelníky nebo pětiúhelníky a osmiúhelníky. [9]

Výroba těchto defektů ovšem není jednoduchá. Algoritmy pro automatické generování CNT s pravidelnou hexagonální stěnou, bez jakýchkoli vad, nejsou příliš složité a byly vyřešeny pomocí různých nástrojů a softwaru. Většina řešení se opírá o indexy vektoru \vec{C} (n, m) a využívá algoritmus navíjení grafitového listu pro generování jednotlivých stěn CNT. Pro výrobu defektních nanotrubiček Melchor a Dobado vyvinuli software CoNTub, který bere v úvahu celou řadu kombinací a relativní orientaci mezi minimálním počtem vad pomocí kontinuálního pásu šestiúhelníků. [9]

3 SYNTÉZA UHLÍKOVÝCH NANOTRUBIČEK

Způsob, jakým jsou tvořeny CNT, není přesně znám. Mechanismus růstu nanotrubiček je stále předmětem studia. Předpokládá se, že na tvorbě nanotrubičky se podílí více než jeden mechanismus. Mezi hlavní technologie, které se podílejí na tvorbě nanotrubiček, jsou obloukový výboj, laserová ablace (laserové odpařování) a metoda CVD (Chemical Vapour deposition). [10]

Metoda CVD má několik modifikací, mezi které patří zejména:

- PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition – plazmou podpořená chemická depozice par)
- Termická CVD (Thermal CVD)
- HF CVD (Hot filament CVD)
- Aerogel-supported CVD
- ACCVD (Alkohol catalytic CVD)
- Vapor Phase Growth. [40]

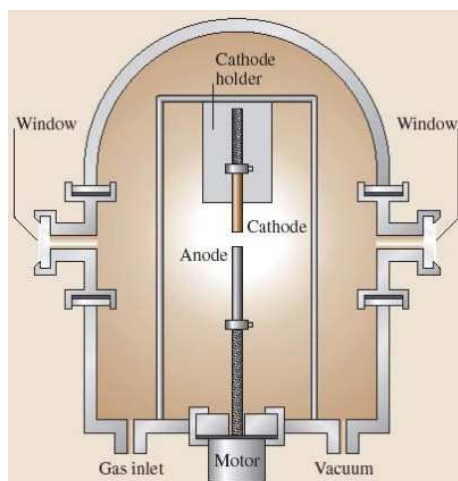
Metody čištění mohou ovlivnit vlastnosti uhlíkových nanotrubiček, proto je potřeba věnovat jejich výzkumu pozornost.

3.1 Obloukový výboj

V roce 1991, Iijima pomocí této metody v podstatě objevil uhlíkové nanotrubičky. Původně se tato metoda používala na výrobu fullerenů C_{60} . Iijima pozoroval uhlíkové jehly, které měly průměr od 4 do 30 nm a délku až 1 mm. Pomocí transmisní elektronové mikroskopie bylo zjištěno, že každá z jehel zahrnuje koaxiální trubičky z grafitových listů, jejichž počet byl od 2 do 50, které se později označily za vícestěnné uhlíkové nanotrubičky (MWNT). [11]

Jak již bylo řečeno dříve, tato metoda pracuje na principu obloukového odpařování dvou uhlíkových elektrod. Tyto elektrody jsou umístěny zhruba 1 mm od sebe v reaktoru naplněném inertním plynem. [11] Jako inertního plynu se nejčastěji používá helium (He), případně argon (Ar). [40] Pracuje se za nízkého tlaku, zhruba 5 až 70 kPa. Tato metoda využívá stejnosměrný proud 50 až

100 A a napětí 20 V, pomocí nichž vytváří vysokoteplotní výboj mezi uhlíkovými elektrodami. Tímto výbojem se odpařuje uhlík na kladné elektrodě a vytváří malé uhlíkové klastry na záporné elektrodě. [11]



Obrázek 6 Schéma obloukového výboje [39]

Na tom, jakou použijeme směs argonu a helia, závisí statistické rozložení průměrů výsledných nanotrubiček. Každá směs má jiné difuzní koeficienty a tepelné vodivosti, což ovlivňuje rychlosti, jakými se mísí a ochlazují molekuly katalyzátoru a uhlíku. V závislosti na míře ochlazování v plazmě, tak uhlík tvoří na kovových klastrech nanotrubičky různých velikostí. [11]

Výhodou této metody je díky vysoké teplotě možnost produkovat nanotrubičky s velmi dobrou krystalografií a ve velkých množstvích s výtěžkem 30 – 90 %. [11]

3.2 Laserová ablace

Nejprve v roce 1996 Smalley a jeho spolupracovníci vyvinuli metodu pulzního laserového odpařování (laserové ablace), jež zahrnovala výrobu fullerenu a nanotrubiček. Množství materiálu, které bylo touto metodou vyrobeno, bylo velice malé, a tak stejná skupina vědců později vyvinula metodu laserové ablace neboli metodu laserového odpařování. Tato metoda se ukázala být vhodná spíše pro výrobu SWNT, než fullerenu. [12]

Metoda využívá přerušovaného nebo kontinuálního laserového paprsku k odpařování grafitového prášku v peci při teplotě 1200 °C. Kontinuální režim této metody pracuje se světelnou husto-

tou 12 kW/cm^2 , kdežto pulzní režim potřebuje daleko větší světelnou hustotu a to 100 kW/cm^2 . Pec je naplněna argonem nebo heliem a je v ní udržován konstantní tlak 500 Torrů. Na povrchu se odpařují velice horké výpary, které velmi rychle expandují a při chladnutí kondenzují a vytváří větší uhlíková uskupení, předpokládá se, že se vytváří i fullereny. Katalyzátory kondenzují pomaleji a váží se na uhlíkové struktury, kterým brání v uzavírání do klecí. Pokud se klecovité struktury uzavřou, dokážou je katalyzátory, které se na ně navážou otevřít. Jednotěnné uhlíkové nanotrubičky pak vyrůstají tak dlouho, dokud je dostatečná teplota okolí a uhlík se stále dostane na povrch katalyzátoru nebo dokud nejsou částice katalyzátoru příliš velké. [12]

Výhody této metody zahrnují kvalitu připravených CNT, která je vyšší (až 90% čistota), a přítomností katalyzátoru lze kontrolovat průměr vznikajících CNT. [40]

Tato metoda se velice podobá metodě obloukového výboje. Pracuje se za stejného atmosférického tlaku i směsi katalyzátorů. Reakce, ke kterým zde dochází, se s největší pravděpodobností dějí stejným způsobem jako u metody obloukového odpařování. [12]

3.3 Metoda CVD – Chemical Vapour Deposition

Jedná se o chemickou depozici z plynné fáze v reaktoru, kde je zdrojem energie plazma nebo topný odporový drát. Pec se skládá ze tří částí. První částí je vstupní část, která slouží k regulování množství plynů vstupujících do reaktoru pomocí speciálních ventilů řízených počítačem. Druhou částí je reaktor, ve kterém probíhají chemické reakce a způsobují usazování požadovaného materiálu na substrát. V případě uhlíkových nanotrubiček je zdrojem uhlíku etylen nebo acetylen a katalyzátorem jsou částice Fe, Ni nebo Co. Teplota uvnitř trubičkového reaktoru se pohybuje v rozmezí 550°C až 750°C . Poslední výstupní část slouží k regulování tlaku v reaktoru. Regulace tlaku se provádí pomocí škrtících ventilů. [13]

Zdroj energie se v této metodě používá na rozštěpení molekul na atomární uhlík a zbytkový plyn. Atomární uhlík poté difunduje na vyhřívaný substrát, na který se váže. Aby bylo možné dosáhnout homogenního rozkladu molekul uhlíku, používají se jako substráty různé katalyzátory, nejčastěji elementární kovy. Hlavní funkcí těchto katalyzátorů je snížit aktivační energii reakce a tím dosáhnout snížení teploty v reaktoru. Uhlíkové nanotrubičky se budou v katalyzátoru tvořit jen tehdy, zůstanou-li zachovány určité podmínky. Volbou katalyzátoru a reakčních podmínek, lze ovlivňovat typ nanotrubiček, jejich orientaci nebo průměr. [13]

Katalyzátory používané v metodě CVD jsou nejčastěji kovy, do kterých může difundovat uhlík. Při zvýšené teplotě pronikají uhlíkové atomy usazené na povrchu katalyzátoru do intersticiálních vrstev katalyzátoru. Pokud nevhodně zvolíme rychlost chlazení, může dojít k tomu, že se atomy uhlíku budou vracet zpět na povrch a bude docházet k růstu vrstvy z opačné strany, což je pro nás nežádoucí jev. Kvalitu vzniklých nanostruktur také ovlivňuje drsnost katalyzátoru. Uhlíkové atomy se přednostně usazují na místech s vyšší povrchovou energií, tedy v místech hranic zrn a v místech poruch. [13]

3.4 Růst uhlíkových nanotrubiček

Bylo zjištěno, že pro růst SWNT jsou důležité kovové katalyzátory, ale nejsou nutné pro MWNT. Tato skutečnost naznačuje různé mechanismy růstu pro každou skupinu uhlíkových nanotrubiček. Vliv růstových podmínek na strukturální charakteristiky byl studován jak na experimentální tak teoretické úrovni. [11]

Růst nanotrubiček na katalyzátoru lze shrnout do několika základních kroků. Za prvé dochází k difuzi prekurzoru do tenké vazebné vrstvy nad substrátem. Poté dojde k adsorpci reaktivních prvků na povrchu substrátu. To vede k povrchovým reakcím, které vytvoří nanotrubičky za vzniku vedlejších plynných produktů. Následuje desorpce vedlejších plynných produktů z povrchu a rozptýlení vzniklého plynu skrze tenkou vazebnou vrstvu do okolí. [14]

Při použití metody CVD, obloukového výboje nebo laserové ablace rostou nanotrubičky rozdílým způsobem. Při laserové ablaci nebo při obloukovém výboji katalyzátor nejprve zachytí a rozkládá uhlovodík na jednotlivé prvky. Takto vzniklý uhlík pak difunduje skrze částici a ve chvíli, kdy je částice plně saturovaná dochází k vysrážení uhlíku na jejím povrchu ve válcové krystalické formě. Při CVD a PECVD metodách (PECVD – Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, plazmou podpořená chemická depozice par) se však uhlovodíky nebo radikály zbavují svých vodíků nebo přerušují vzájemné vazby a vytváří uhlíkové nanotrubičky přímo na povrchu částice katalyzátoru. CVD reaktory obsahují velmi málo jiných prvků v plynné fázi než uhlovodíků. V případě PECVD metody jsou v reaktorech přítomny ještě další reaktivní radikály, atomární vodík a ionty. To vede k tomu, že se uhlík může dostat na povrch i při nižších teplotách než při CVD.[14]

Růst nanotrubiček, je také ovlivněn způsobem přichycení nanotrubičky k povrchu substrátu. Pevné přichycení znamená ukládání uhlíku nad částicí a nanotrubička roste nahoru, jedná se o takzvaný vrcholový růst. Pokud je přichycení slabé ukládá se uhlík pod částicí a růst pak tlačí částici vzhůru,

jedná se o kořenový růst. Nerovnoměrné rozložení uhlíku na částici má za následek různou rychlost růstu nanotrubičky a to vede k jejímu zakřivení. [14]

3.5 Čištění CNT

Velkým problémem aplikace CNT je vedle jejich syntézy také čištění. Každá metoda výroby obsahuje kromě uhlíkových nanotrubiček také spoustu nečistot, jejichž druh a množství závisí právě na použité technice. Mezi nejběžnější nečistoty patří uhlíkaté materiály, jako jsou grafitové listy nebo amorfni uhlík, a dále kovové katalyzátory a menší fullereny. Všechny tyto nečistoty ovlivňují vlastnosti CNT. Aby bylo možné lépe porozumět výsledkům studia nanotrubiček, je nutné, aby studované vzorky byly co nejčistší a homogenní. Běžné průmyslové techniky používají pro čištění metodu zahřívání pod zpětným chladičem, kde se používají silné kyseliny, které mají vliv na strukturu trubiček. Čištěním uhlíkových nanotrubiček se odstraní amorfni uhlík, zlepšuje se povrch, zvyšuje se nebo se snižuje objem mikropórů atd. [6]

Techniky čištění lze rozdělit do dvou skupin a to strukturální selekce a velikostně selektivní separace. První z nich oddělí CNT od nečistot, druhá zajistí stejný průměr nebo velikost. Technik, které lze k čištění využít je několik. [6]

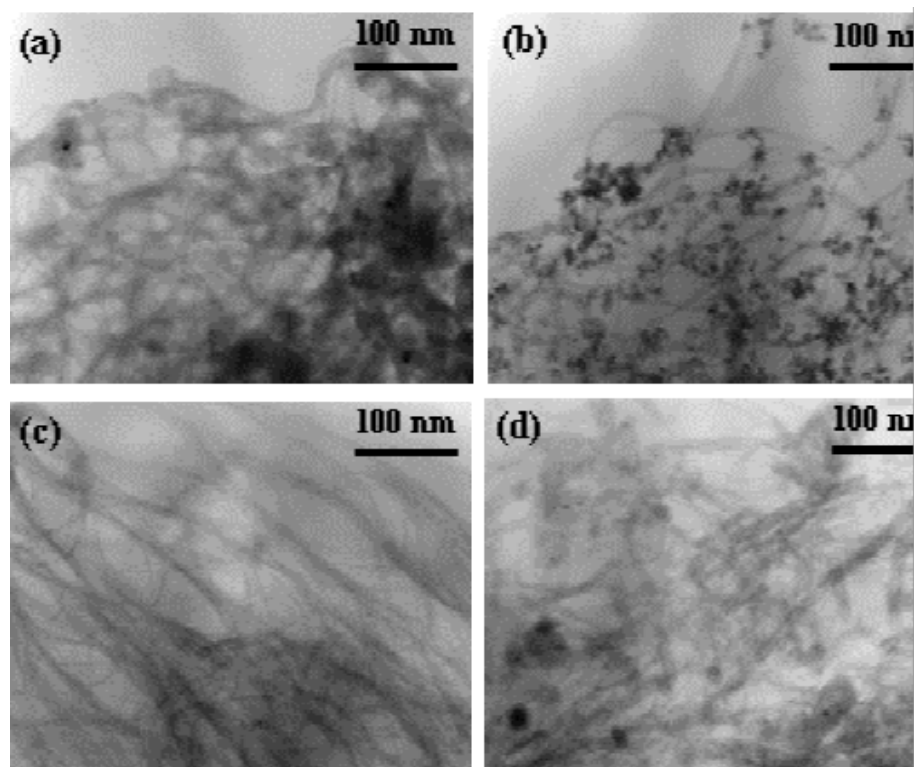
Metody čištění mohou ovlivnit vlastnosti uhlíkových nanotrubiček, proto je potřeba věnovat jejich výzkumu pozornost.

3.5.1 Oxidace

Oxidací se odstraňují uhlíkaté nečistoty a kovy. Hlavní nevýhodou této metody je to, že kromě nečistot dochází i k oxidaci CNT. Naštěstí poškození CNT je relativně malé. Výhodou této metody je to, že nečistoty jsou často připojeny ke katalyzátorům, které působí také jako oxidační katalyzátory. Účinnost této metody závisí na mnoha faktorech, jako například na obsahu kovu, době oxidace, oxidačním činidlem a teplotě. [6]

3.5.2 Čištění kyselinou

Obecně platí, že pokud chceme odstranit kovový katalyzátor kyselinou, musí být povrch kovu vystaven oxidaci nebo ultrazvuku. Na kovový katalyzátor se potom nechá působit kyselina chlorovodíková (HCl) nebo kyselina dusičná (HNO₃) po dobu 24 hodin a dojde k jeho vyleptání. [6]



Obrázek 7 Ukázka TEM snímků: a) původní vyrobený SWNT vzorek b) teplotně zpracovaný vzorek - oxidace c) vzorek čištěný pomocí HCl a d) vzorek dočištěný pomocí HNO₃ [39]

3.5.3 Žihání a tepelné zpracování

Vzhledem k vysokým teplotám (1146,15 °C – 2146,15 °C), které se v této metodě využívají, dojde ke změnám CNT a odstranění nečistot. Vysoká teplota způsobuje také pyrolýzu grafitu a krátkých fullerenu. Při použití vysoké teploty dojde k roztavení a odstranění kovu. [6]

3.5.4 Ultrazvuk

Tato technika je založena na separaci částic v důsledku ultrazvukové vibrace. Aglomeráty různých částic budou nuceny vibrovat a dojde k jejich rozptýlení. K separaci částic dochází na povrchově aktivních látkách, jako jsou rozpouštědla a činidla, které činí tuto metodu pak velice spolehlivou. Rozpouštědlo ovlivňuje stabilitu dispergovaných trubek v systému. Ve slabých rozpouštědlech jsou CNT více stabilní a jsou stále připojeny ke kovu. Při použití kyseliny závisí čistota CNT na době expozice. [6]

3.5.5 Magnetické čištění

V této metodě jsou feromagnetické částice mechanicky odstraněny z jejich grafitických skořepin, kde suspenze CNT je ve směsi s anorganickými nanočásticemi, zejména oxid zirkoničitý (ZrO_2) a uhličitan vápenatý ($CaCO_3$). V ultrazvukové lázni dojde k odstranění feromagnetických částic, které jsou zachyceny permanentními magnety. Po následném čištění kyselinou dostáváme vysoce čisté CNT. Tato metoda nevyžaduje velká zařízení a umožňuje výrobu CNT, které neobsahují žádné magnetické nečistoty, v laboratorních podmínkách. [6]

3.5.6 Mikrofiltrace

Mikrofiltrace je založena na velikostní separaci částic. CNT a malé množství uhlíkových nanočástic jsou zachyceny uvnitř filtru. Ostatní kovové nanočástice a katalyzátory, fullereny a uhlíkové nanočástice filtrem procházejí. Jedním ze způsobů oddělování fullerenu z CNT mikrofiltrací je, že je nutno je nejdříve namočit do roztoku CS_2 (sulfid vápenatý). Nerozpustné CNT, jsou pak zachyceny ve filtru. [6]

3.5.7 Chromatografie

Tato technika se používá především k oddělení malých množství uhlíkových nanotrubiček od frakcí s malou délkou a nevhodným průměrem. CNT jsou vedeny přes sloupec s porézním materiálem. Počet pórů závisí na velikosti CNT. To znamená, že menší molekula bude mít delší dráhu při průchodu sloupcem i delší čas příchodu, větší molekula bude tudíž mít delší čas průchodu. [6]

4 METODY DIAGNOSTIKY UHLÍKOVÝCH NANOTRUBIČEK

Každá metoda používaná k výrobě uhlíkových nanotrubiček produkuje materiál, který kromě nanotrubiček obsahuje i nečistoty, katalyzátory, vady, ale také nanotrubičky různých délek a průměrů. Proces čištění zvýší podíl CNT ve vzorku. Diagnostika umožňuje určit množství, kvalitu a vlastnosti CNT ve vzorku. Pro zkoumání morfologie a strukturní charakteristiky se používá mnoho různých metod.

4.1 Fotoluminiscenční spektroskopie

Nízkoteplotní fotoluminiscenční spektroskopie umožňuje zkoumat elektronovou strukturu materiálů. SWNT jsou díky Van der Waalsovým silám seskupeny do svazků, aby bylo možné pozorovat fotoluminiscenční jev, je nutné jednotlivé trubky oddělit. K tomuto oddělení se nejčastěji používá ultrazvuk s povrchově aktivními látkami ve vodní suspenzi. [15]

Fotoluminiscence je zářivá rekombinace excitovaných nosičů náboje. V principu se jedná o opačný děj k absorpci fotonu. Jedná se o nerovnovážný děj, kdy foton dodává energii nutnou pro přechod do excitovaného stavu. Energie potřebná k excitaci je u nanotrubiček ovlivněna hlavně jejich průměrem. Charakteristiky (n, m) ve vzorku vykazují superpozice z různých přechodů, které mají různé vlnové délky. Takto lze pozorovat různé průměry a délky nanotrubiček. Spektrum luminescence je velice citlivé na přítomnost chemických vad a na čistotu vzorků. [16]

4.2 X- ray fotoelektronová spektroskopie (XPS)

Tato metoda poskytuje informace o chemické struktuře CNT. Také poskytuje údaje o strukturní úpravě stěn v důsledku chemických interakcí s organickými sloučeninami nebo adsorpcí plynů. Pomocí této metody také bylo studováno začlenění dusíku do CNT. [6]

Tato metoda je založena na principu měření energetického rozdělení elektronů emitovaných z povrchu pevné látky vlivem ozáření primárními fotony nebo elektrony. Samotné měřicí zařízení je složeno ze zdrojů primárního záření a z energetického analyzátoru. Tyto analyzátory pracují jako energetické filtry s elektrostatickým polem, které propustí pouze elektrony s danou energií. Bylo pozorováno, že energie SWNT se projevuje na třech pících, sp^2 uhlík na energii 284,3 eV, sp^3 uhlík 285 eV a karboxylové skupiny na 288,5 eV. MWNT s průměry okolo 15 -20 nm vykazují rozdíly

v energiích. Je zde negativní posun o 0,3 eV, který je charakterizován zakřivením grafitových listů a menšími vazebnými silami mezi jednotlivými vrstvami. Tento rozdíl se vysvětluje silným vlivem strukturálních defektů na elektronickou strukturu. [17]

4.3 Elektronová mikroskopie (SEM, TEM)

Elektronová mikroskopie (skenovací a transmisní elektronová mikroskopie) jsou základní nástrojem pro charakterizaci jakýchkoli nanomateriálů. Umožňují přímé pozorování velikosti, tvaru a struktury nanotrubiček. [6]



Obrázek 8 Elektronové mikroskopy: vlevo SEM a vpravo TEM [36]

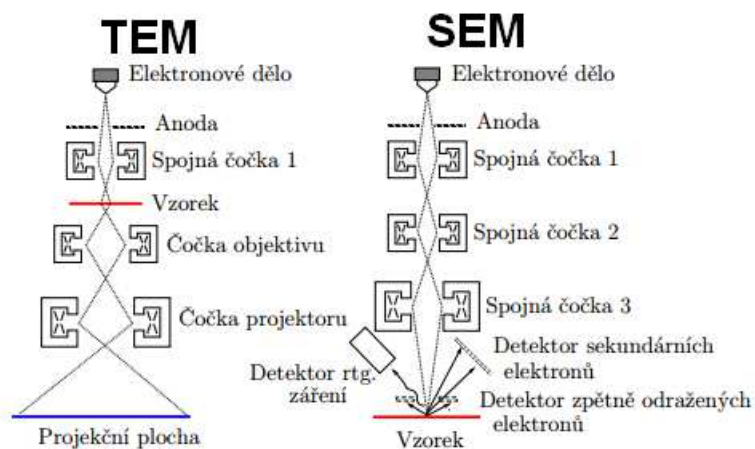
SEM (skenovací elektronová mikroskopie) nám umožňuje pozorovat svazky SWNT či MWNT, které se vytvořili na křemíkovém substrátu. Rozlišení této metody je od 1 nm do 5 nm a umožňuje nám sledovat strukturu MWNT, nečistoty jako amorfni uhlík nebo zbytky katalyzátorů. Tato metoda pracuje na principu získávání elektronů termoemisí z katody, které jsou následně urychlovány směrem k anodě. Elektronový svazek s energií od stovek eV do 50 keV je zaostřen jednou nebo dvěma spojnými elektromagnetickými čočkami s přesností až 1 nm. Tento paprsek postupně prochází zvolenou obdélníkovou sítí po jednotlivých řádcích. Atomy vzorku jsou po do-

padu paprsku nepružně rozptylovány. Při těchto rozptylech se rozpadem paprsku vytváří interakční oblast, která má tvar kapky, její hloubka je až 5 μm . V této oblasti dochází k interakci s atomy, což vede k emisi sekundárních elektronů, které jsou spolu se zpětně odraženými elektrony zachycovány a vytváří tak výsledný obraz. [10]

Nejběžněji se monitorují nízkoenergetické sekundární elektrony s energií menší než 50 eV. Nízkoenergetické elektrony pocházejí z oblasti několika nanometrů od povrchu vzorku. Elektrony jsou poté detekovány scintilačním fotonásobičem, přičemž světlost signálu ovlivňují počty sekundárních elektronů, které dosáhnou detektoru. V případě, že paprsek vstoupí do vzorku kolmo k povrchu, aktivovaný region je uniformní vzhledem k ose paprsku a ze vzorku tak unikne pouze určitý počet elektronů. Pokud se zvýší úhel dopadu paprsku na vzorek, přiblíží se část oblasti dopadu k povrchu vzorku a unikne více elektronů. Strmé oblasti se tak oproti plochým oblastem jeví jasnější. Toto vytváří dobře čitelné, trojrozměrně působící snímky. [10]

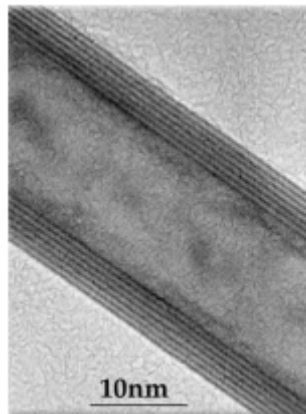
Tato metoda umožňuje snímat i zpětně odražené elektrony. Tyto zpětně odražené elektrony se používají pro detekci oblasti s různým chemickým složením. Je to dobře patrné v oblastech s různým atomovým číslem. [10]

Rozlišení metody SEM závisí na velikosti oblasti dopadu primárním elektronů, na magneto-optice, která produkuje paprsek, na velikosti interakčního objemu a na reakci materiálu s elektronovým svazkem. Obecně je rozlišení SEM metody asi 1 nm. [10]



Obrázek 9 Zjednodušené schéma transmisního a skenovacího mikroskopu [37]

TEM (transmisní elektronová mikroskopie) má mnohem větší rozlišení než SEM a to až 0,08 nm. TEM dokáže zobrazit jednotlivé vrstvy MWNT, jednotlivé nanotrubičky v trsu, umožňuje studovat jejich délku a průměr a také studovat defekty. [10]



Obrázek 10 Snímek MWNT v TEM [38]

4.4 Skenovací tunelová mikroskopie (STM)

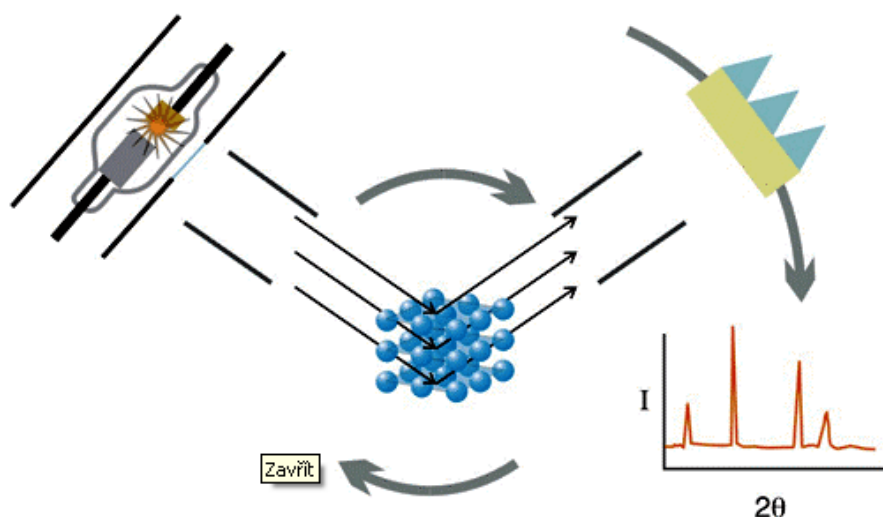
Tato metoda je založena na principu tunelování elektronu skrze potenciálovou bariéru. Studium elektronických vlastností nanotrubiček, byly vědci schopni spočítat elektronovou hustotu nanotrubiček. Tunelová mikroskopie může zobrazovat i atomové struktury a také dokáže jednoznačně určit chiralitu. Déle se používá pro měření vlivu symetrie, defektů, elektronických kontaktů atd. Výstupem této metody jsou přímo trojrozměrné obrázky morfologie nanotrubiček. [6]

4.5 X- ray difrakce (XRD)

Tato technika se používá pro zjištění rozteče mezi jednotlivými vrstvami MWMT, pro zjištění strukturálních deformací a nečistot. Dále můžeme pomocí této metody pozorovat průměry a chiralitu trubiček. To umožňuje statistickou charakterizaci CNT. [6]

Tato metoda je založena na interakci rentgenového záření s elektrony atomů, které jsou v pružném, bezfotonovém rozptylu. Atomy jsou v krystalické fázi periodicky pravidelně uspořádány a díky tomu dochází po rozptylu a následné interferenci rentgenového záření ke vzniku difrakčních maxim. Tvar, poloha a intenzita difrakčních maxim je závislá na dokonalosti uspořádání atomů

v 3D prostoru a také na druhu atomů. Studium difrakčního obrazce umožňuje zpětně studovat krystalické složení vzorku a jeho mikrostrukturu. [18]



Obrázek 11 Difrakce rentgenových paprsků na krystalové mřížce [18]

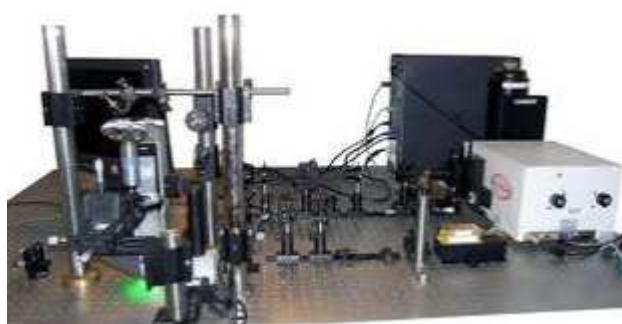
4.6 Neutronová difrakce

Tato metoda se používá pro studium strukturních vlastností a narušení hexagonální sítě. Pevné látky tvoří trojrozměrnou periodicky uspořádanou síť atomů. Vzdálenosti těchto atomů se pohybují v rozmezí 0,2 nm až 0,6 nm. V takovém prostředí vznikají pozorovatelné difrakční jevy, použije-li se při jejich ozáření záření s vlnovými délkami menšími nebo stejnými s mřížkovými parametry ozářené látky. Aby nastala difrakce, je nutné používat záření na vlnových délkách v oboru 10^{-3} nm až 1 nm. Takovéto vlnové délky má svazek tepelných neutronů o rychlosti $4 \cdot 10^3 \text{ ms}^{-1}$. Geometrické podmínky difrakce jsou závislé na geometrii krystalové mřížky a hodnotě vlnové délky užitého záření. [19]

4.7 Ramanova spektroskopie

Ramanova spektroskopie je jedním z nejdůležitějších nástrojů pro charakterizaci CNT. Analýza je možná bez dlouhé přípravy vzorků a je nedestruktivní. Všechny alotropické formy uhlíku jsou v této metodě aktivní. [6]

Podstatou této metody je Ramanův jev založený na neelastickém rozptylu fotonů monochromatického záření v ultrafialové, viditelné nebo v blízké infračervené oblasti světla. Tato technika se používá pro studium rotačních, vibračních a dalších nízkofrekvenčních přechodů v materiálech. Znalost těchto přechodů pak umožňuje analyzovat detailní molekulární strukturu, tzn. rozložení elektronů a mezimolekulárních sil a postavení atomů v molekule. Pokud dojde k ozáření vzorku intenzivním monochromatickým světlem, kterým je obvykle laser, dojde k přechodu molekul do vyšších elektronových stavů a většina z nich vytvoří tímto přechodem foton se stejnou vlnovou délkou jako má záření dopadající, zde se jedná o elastický rozptyl. Pokud má záření rozptýlené jinou vlnovou délku než záření dopadající nastává Ramanův jev a zde se jedná o neelastický rozptyl. Tento jev, kdy dojde k interakci dopadajícího záření s molekulami vzorku, nastává jen velmi zřídka a podléhá mu asi jeden foton z milionu. Změny rotačních a vibračních energií molekuly způsobují rozdíly energií rozptýlených fotonů. U pružného rozptylu se během interakce fotonu s molekulou molekula vrátí z virtuálního stavu do stavu původního. Nepružný rozptyl je naopak charakterizován výměnou kvanta vibrační, rotační nebo jiné energie mezi fotonem dopadajícího záření a molekulou a dojde ke změně polohy jader. Molekula se nevrátí do původního stavu, ale vyše foton, který má nižší energii, protože část energie byla spotřebována na zvýšení vibrační energie molekuly. [10]



Obrázek 12 Laboratorní Ramanův spektrometr [19]

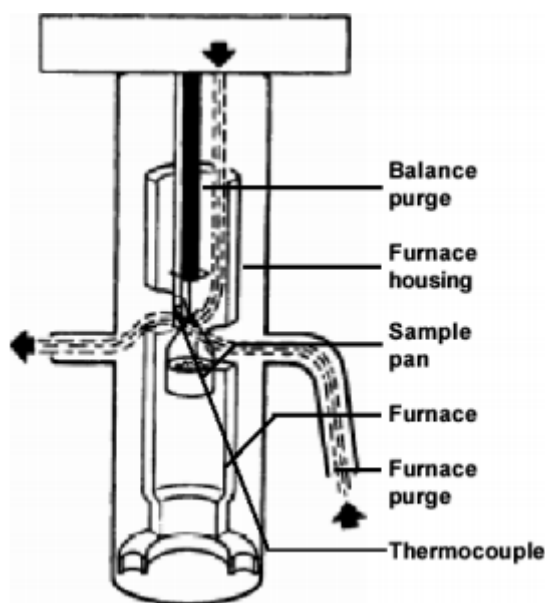
„V Ramanově spektru dochází k absorpci záření v důsledku interakce vibračního módu molekuly s oscilujícím indukovaným dipólem vibrující molekuly, který vzniká změnou polarizovatelnosti molekuly vlivem vnějšího elektrického pole dopadajícího záření. Intenzita Ramanova rozptylu je pak

úměrná čtverci změny polarizovatelnosti molekuly. „ Tvar Ramanovských spekter je závislý na symetrii molekul a vibračních pohybů. [10]

4.8 Termická analýza (TGA/DTG)

Teplotní analýza zahrnuje dynamický fenomenologický přístup ke studiu materiálů pozorováním reakcí materiálů na změnu teploty. Tato analýza se používá ke studiu stupně znečištění CNT. [6]

Teplotní gravimetrická analýza (TGA) je proces řízené oxidace, který poskytuje kvantitativní údaje o hmotnostních podílech uhlíku a kovových katalyzátorů ve vzorku. Přístroje, které se v současné době v této metodě používají, jsou velmi přesné termosky. Tyto váhy jsou založené na principu kompenzace. Změna hmotnosti vzorku je elektromagneticky vyrovnána a je i snadno zaznamenána. Tyto váhy jsou dvojího typu, horizontální a vertikální. [20]



Obrázek 13 Příklad konstrukce TGA, jednotlivé popisy vyjadřují (v pořadí): čištění vah, topná komora, umístění vzorku, ohřev, čištění ohřevu, termočlánek [20]

Výsledkem měření je termogravimetrická křivka, která udává okamžitou hmotnost vzorku v závislosti na teplotě a čase. Tvar křivky je závislý na teplotě, pokud bude teplota moc vysoká, bude interval, kde probíhá změna hmotnosti úzký. Pro lepší rozlišení jednotlivých procesů, měří některé přístroje první derivaci termogravimetrické křivky (DTG). [20]

4.9 Absorpční spektroskopie (UV, VIS a IR)

V této metodě jsou pomocí tepelné energie studované vzorky převedeny do atomárního stavu. Atomy absorbují záření podle toho, o jaký atom se jedná. Díky svým vlastnostem mají CNT a hlavně SWNT jedinečné hodnoty absorpce, které nemá žádná jiná grafitová částice. Poté se vloží speciální lampa s katodovou trubicí, která je vyrobena z materiálu, který chceme studovat, do paprsku atomového absorpčního spektrometru, který je vybaven zařízením na uvedení prvků do atomárního stavu a detektorem. Takto vytvořené atomy studovaného prvku pohltní, v závislosti na koncentraci studovaného prvku, určitou intenzitu záření katodové trubice. Za použití dvou fotonásobičů se měří intenzita záření po průchodu atomizačním zřízením, které obsahuje studovaný prvek, a intenzita nezeslabeného záření. Z rozdílu těchto intenzit můžeme stanovit koncentraci příslušného prvku. [21]

5 VLASTNOSTI UHLÍKOVÝCH NANOTRUBIČEK

Jednou z nejdůležitějších vlastností uhlíkových nanotrubiček je, že se mohou chovat buď jako vodiče, nebo jako polovodiče v závislosti na struktuře. To z nich dělá ideální materiál pro uplatnění v elektronice či nanoelektronice. Jejich mechanické vlastnosti z nich zase dělají ideální materiál využívaný jako plnivo do plastů.

5.1 Elektrické vlastnosti

Jak již bylo řečeno, uhlíkové nanotrubičky se chovají buď jako vodiče nebo jako polovodiče, v závislosti na struktuře a chirálním vektoru. Rozdíly ve vodivosti jsou způsobeny molekulární strukturou, která ovlivňuje natočení vazeb a tedy vodivé pásy a potenciální bariéry. V jednoduché aproximaci můžeme pro výpočet energie použít vzorec pro grafitovou rovinu: [4]

$$E(k_x, k_y) = \pm \gamma_0 \left\{ 1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right) \right\}^{1/2},$$

kde a je mřížkový faktor, γ_0 je nearest neighbour – hopping parametr a jeho hodnoty se pohybují od 2,5 – 3,2 eV. Dále je nutné vzít v úvahu to, že grafitový list je svinutý do tvaru trubky, z čehož vyplývá vazebná podmínka periodické symetrie kolem obvodu trubky nebo vektoru \vec{C} . Taje vyjádřena vztahem: [22]

$$\vec{k} \vec{C} = 2\pi q,$$

kde q je celočíselné. Bylo zjištěno, že jako vodič se chovají takové nanotrubičky, pro které platí, že rozdíl $(n-m)$ je dělitelný třemi nebo je nulový. [23]

$$(m - n) = 3q$$

V ostatních případech se uhlíková nanotrubička chová jako polovodič. Struktura CNT také umožňuje, aby nesly největší proudovou hustotu ze všech vodivých materiálů a to $10^9 - 10^{10}$ a/cm².

Vzhledem ke geometrii nanotrubiček u nich dochází ke kvantování vodivosti, která závisí na počtu vodivých kanálů. [4]

5.2 Chemické vlastnosti

CNT jsou chemicky inertní a jsou odolné vůči silným kyselinám nebo zásadám. Hybridizace CNT je sp^2 , tak jako u uhlíku. Chemickou reaktivitu ovlivňuje změna π orbitalů, která je způsobena zvýšenou zakřiveností. Dále ji ovlivňuje množství defektů v nanotrubičkách, čím více defektů, tím větší reaktivita. CNT mají velký poměr délka/průměr, tzn. velký specifický povrch, který může reagovat se svým okolím. CNT jsou díky silným Van der Waalovým silám přitahovány k sobě a vytvářejí trsy. Jsou proto velice těžko dispergovatelné. Jejich dispergovatelnost snižujeme pomocí funkcionálního. [40]

Funkcionalizace CNT způsobuje změnu jejich chemické reaktivity, tepelných, transportních a mechanických vlastností. Funkcionalizaci dělíme na kovalentní a nekovalentní. Při procesu funkcionálního se prostřednictvím kovalentních vazeb vážou funkční karboxylové skupiny (-COOH) a hydroxylové skupiny (-OH) na otevřené konce, nebo volná místa v uhlíkové síti přímo na povrch uhlíkových nanotrubiček. [40]

Jednou z možností chemické reakce funkcionálního je oxidace CNT. K těmto reakcím dochází buď na koncích CNT, nebo v místech otevření uhlíkového cyklu. Reakce začíná v chemicky reaktivnějších místech, na které se naváže oxidační činidlo, tím se oslabí elektronová hustota na okolních vazbách, ty přestane chránit obal z π elektronů a ty se mohou lehčeji oddělit. [40]

5.3 Mechanické vlastnosti

Uhlíkové nanotrubičky mají díky vazbě uhlík – uhlík velice vysokou mechanickou pevnost. Jedná se o nejpevnější materiál, který byl kdy vyroben. Youngův modul pružnosti může dosahovat hodnot až 1000 GPa, což je přibližně pětkrát více než má ocel. Jejich pevnost v tahu může být až 63 GPa, to je asi padesátkrát více, než má ocel. Tyto vlastnosti dávají nanotrubičkám, spolu s jejich nízkou hustotou, velký potenciál v celé řadě konstrukčních aplikací, nebo mohou být začleněny do kompozitních materiálů. CNT jsou také velmi dlouhé a pružné. [4]

MWNT jsou velice pružné a houževnaté, mohou se opakovaně ohýbat, aniž by došlo k jejich poškození. Vratná deformace je způsobena mezerami mezi jednotlivými soustřednými vrstvami. Různé defekty ve struktuře uhlíkové trubice způsobují prudké snížení hodnot mechanických parametrů. MWNT vykazují nižší mechanické vlastnosti než SWNT. Youngův modul pro SWNT dosa-

huje hodnot 1000 GPa a pevnost 50 – 500 GPa. Youngův modul pro MWNT dosahuje hodnot 300 – 1000 GPa a pevnost 10 – 60 GPa. [4]

5.4 Magnetické vlastnosti

Uhlíkové nanotrubičky ať už SWNT nebo MWNT vykazují diamagnetické chování zeslabující účinky působícího vnějšího magnetického pole. [13]

5.5 Optické vlastnosti

Optické vlastnosti uhlíkových nanotrubiček zajišťují π plasmony, jde o tzv. kvazičástice (kvantum) podélných oscilací elektronového plynu v pevných látkách. [4, 41] Na absorpčním spektru jsou viditelné tři píky o energiích přibližně 0,68 eV, 1,2 eV a 1,7 eV. Bylo prokázáno, že pozice píků se mírně liší pro různé průměry SWNT. Pomocí optických vlastností nanotrubiček lze určit chiralitu trubic ve vzorku. K určení optických vlastností uhlíkových nanotrubiček se nejvíce používá metoda optické absorpční spektroskopie. [4]

5.6 Absorpční vlastnosti

CNT vykazují velký specifický povrch, díky čemuž jsou schopny absorbovat plyny a kapaliny. Tato schopnost nanotrubiček se využívá při výrobě palivových článků. CNT mají jedny z nejlepších akumulčních schopností ze všech uhlíkových materiálů. Pro SWNT je udávána akumulční kapacita 110 mAh/g. Při absorpci plynu dochází u CNT ke změnám elektrických vlastností, CNT se proto mohou používat jako senzory plynu. [4]

5.7 Tepelné vlastnosti

Krystalický uhlík vykazuje nejvyšší naměřenou hodnotu tepelné vodivosti ze všech známých materiálů a to $2000 - 2500 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$. Tepelná vodivost grafitu při pokojové teplotě může dosáhnout hodnoty až $2000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$. Pro uhlíkové nanotrubičky se předpokládají hodnoty podobné nebo vyšší. [4]

Tepelná vodivost i teplotní roztažnost jsou u CNT anizotropní. Ve směru os nanotrubiček jsou hodnoty obou parametrů vyšší, než ve směru kolmém na osu trubky. Uhlíkové nanotrubičky jsou stabilní do teploty 2800°C ve vakuu a 750°C ve vzduchu. Pokud jsou nanotrubičky vystaveny vysokým teplotám po delší dobu, nastává u nich degradační oxidace. V inertní atmosféře N_2 nebo Ar

jsou uhlíkové nanotrubičky stabilní do teplot 1500°C až 1800 °C. Po delším vystavení nanotrubičky inertní atmosféře za vysoké teploty dojde k přetvoření na polyaromatickou pevnou látku. [4]

6 VYUŽITÍ UHLÍKOVÝCH NANOTRUBIČEK

Od publikace Iijimova objevu se nanotrubičky se začaly v širokém měřítku používat v mnoha aplikacích díky svým unikátním vlastnostem elektrickým, mechanickým, optickým, tepelným a dalším vlastnostem. Aplikace je dána právě strukturou nanotrubiček (počet stěn, průměr, délka, chirální úhel, atd.), která jim dává specifické vlastnosti. [42]

6.1 Senzory

Princip senzorů je založen na změně elektrických vlastností. V současnosti jsou uhlíkové nanotrubičky studovány pro vývoj fyzikálních, optických, plynových a biosenzorů. Takeo Yamada a jeho tým pracovali na výzkumu senzorů, které umístili na punčochy, obvazy a rukavice pro výrobu zařízení, která mohou detekovat různé typy lidského pohybu, včetně pohybu rukou při psaní, dýchání a řeči. [24]

Vědci z MIT (Massachusetts Institute of Technology) studovali nanočástice, které dokážou rozpoznat specifické molekuly. Tato vlastnost se dá použít pro detekci různých chemických látek. Pro sestavení těchto chemických senzorů použily uhlíkové nanotrubičky, které fosforeskují při ozáření laserem. Na jejich povrchu, vytvořili struktury, které jsou schopny se vázat na specifické cílové struktury. Po jejich navázání se změnila intenzita fluorescence. Dále zjistili, že nové senzory mohou vyrobit tak, že na nanotrubičky umístí povlak speciálně navrhnutých amfifilických polymerů, které jsou rozpustné ve vodě i tucích. Takovýmto způsobem je možné vytvořit senzory na rozpoznávání chorobných stavů u živých organismů, jako je například cukrovka nebo nádor. [25]

Nanotrubičky jsou citlivé na plyny jako je NO_2 (oxid dusičitý) nebo NH_3 (amoniak, čpavek), proto je možné je využít jako detektory plynů. Uhlíkové nanotrubičky mají 3 různá absorpční místa a to vnější povrch, vnější drážky a intersticiální kanály. Když dojde k adsorpci molekuly plynu na povrch CNT, dojde k výrazné změně elektrického odporu nanotrubičky, který lze snadno měřit a tím zaznamenávat přítomnost daného plynu. [26]

6.2 Aplikace v elektronice

Jak již bylo řečeno, uhlíkové nanotrubičky mají jedinečné elektrické vlastnosti. Také jejich nanorozměry jsou v elektronických aplikacích výhodné. CNT mohou tvořit jak vodiče, tak PN pře-

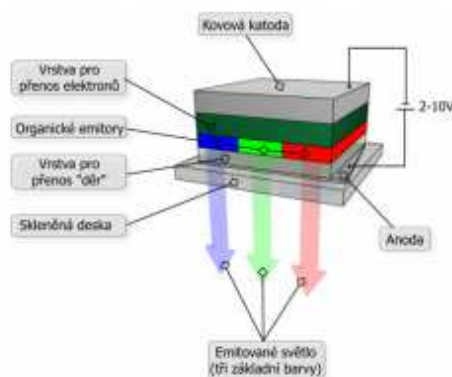
chody, tedy i tranzistory. V budoucnu se předpokládá jejich využití také jako mikroprocesorů, jejichž miniaturizace bude o několik řádů vyšší než v případě techniky napařování, která se používá dnes. [27]

V současné době se ve velké míře používají displeje LCD (Liquid Crystal Display), vyrobené z kapalných krystalů. Jejich značnou nevýhodou je marný zorný úhel, pod kterým je možné se na monitor dívat. Tuto nevýhodu by měly odstranit obrazovky NED (Nano Emissive Display), vyvinuté firmou Motorola Labs. Technologie jejich výroby je založena na speciální metodě, kdy přímo na skle jsou vertikálně umístěny nanotrubičky. Vybuzená nanotrubička emituje elektrony podobně jako u vakuových televizních obrazovek, ty narážejí na fosforový plát a vytvářejí světelnou stopu. Prototyp představený Motorolou má tloušťku obrazové plochy 3,3 nm a napětí potřebné k vybuzení trubičky je 5 až 10 V. [38]



Obrázek 14 Display NED, vyvinutý firmou Motorola Labs [38]

Současně byly vyvinuty i displeje OLED (Organic Light Emitting Diode). Podobně jako u NED displejů slibují výrobci OLED větší kontrast, ostrost a rychlejší odezvu. Základem displejů je organická luminiscenční dioda, která vyzařuje světlo určité barvy. Přivedeme-li na katodu a anodu stejnosměrné napětí, začnou přes vodivou vrstvu přecházet elektrony. V organické vrstvě dojde ke srážce elektron – díra, spojené s vyzářením energie o určité vlnové délce. Velkou výhodou OLED je jejich variabilita. Volbou vrstvy určené pro nanesení organického materiálu lze získat FOLED (Flexible Organic Light Emitting Diode) displeje, kde sklo je nahrazeno flexibilním materiálem. [38]



Obrázek 15 Schéma jednoho pixelu OLED displeje [38]



Obrázek 16 Pružný displej FOLED [38]

Další oblastí použití v elektronice je chlazení. Nanotrubičky mají výjimečnou tepelnou vodivost podél trubičky a malý přestup mezi jednotlivými trubičkami. Nanotrubičky mají možnost odvádět teplo z malého horkého jádra procesoru na větší plochu. [27]

Účinné chlazení počítačů vyvinuli vědci na univerzitě v Purdue (USA) na bázi iontového větru. Systém využívá pole záporných elektrod z nanotrubiček o průměru cca 5 nm, umístěných na čipu. Přivedeme-li na tyto elektrody napětí (nižší než 100 V), začnou od záporných ke kladným elektrodám proudit elektrony ionizující přítomný vzduch (podobně jako při bouřce). Vzniká proud částic hnaný vpřed pravidelnými změnami napětí na třech různě nabitých elektrodách v tzv. „pumpovací oblasti“. Popoháněný mrak navíc současně naráží na neutrální atomy, čímž vznikají další ionty. Výhodou tohoto typu chladicího systému je jeho umístění přímo na čipu, a také nehluknost. [38]

6.3 Aplikace v energetice

Výborné elektrické a elektronické vlastnosti, chemická stabilita a velký specifický povrch, jsou vlastnosti potřebné pro materiály, ze kterých se vyrábí elektrody, baterie a kondenzátory. Velký specifický povrch (okolo 1000 m²/g) a jejich rozměry činí povrch nanotrubiček přístupný pro elektrolyt. SWNT mají největší vratnou kapacitu ze všech uhlíkových materiálů použitelných v Li-Ion bateriích. Nanotrubičky jsou také nadějně pro aplikace, jako jsou palivové články, solární články nebo superkondenzátory. [28]

6.4 Mechanické aplikace

Nanotrubičky mají vysokou pevnost v tahu a vysoký modul pružnosti. CNT se využívají pro kompozitní materiály, jako jsou výstužná lana, která mají řádově 100 x vyšší pevnost a 6 x nižší hmotnost, tj. 600 x vyšší poměr pevnosti k hmotnosti než v případě oceli. Této vlastnosti se v budoucnu plánuje využít pro stavbu výtahu do vesmíru. [27]

6.5 Vodivé plasty

Plastovými materiály se v poslední době snažíme nahradit materiály kovové. Ovšem tam, kde je potřeba elektrické vodivosti jsou plastové materiály nepoužitelné. Tuto nevýhodu lze odstranit použitím vhodných plnidel, jako jsou právě uhlíkové nanotrubičky, jejichž elektrická vodivost je vysoká. Jejich vlastnost se shlukovat do provazců navíc pomáhá k tvorbě dlouhých vodivých cest už při velmi nízkých objemech plnidla. To lze dobře využít v materiálech pro stínění, rozptyl elektrostatického náboje a pro různé antistatické nátěry a materiály absorbující radarové vysílání. [29]

6.6 Kompozitní materiály

Nanotrubičky se používají jako výztuž v kompozitních materiálech. Elastické flexibilní chování nanotrubiček, které jsou použity, jako plnivo polymerních kompozitů zvyšuje jejich odolnost vůči mechanickému namáhání. Dobrá elektrická a tepelná vodivost nanotrubiček a jejich nízká hustota také zlepšují vlastnosti výsledního materiálu. [30]

6.7 Biologické aplikace

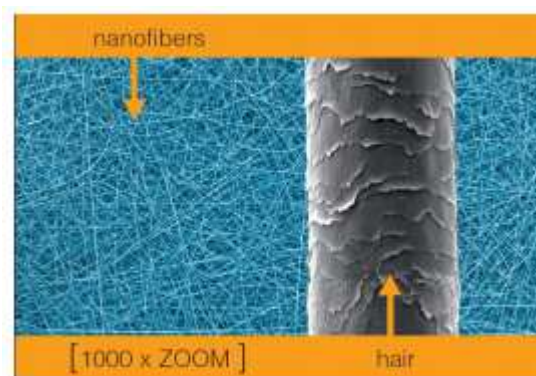
Nanotrubičky mají velký specifický povrch, mají vyšší poměr plochy povrchu k objemu, a tak se na ně může připojit více funkčních skupin než na fullereny. Tyto vlastnosti jsou využitelné pro

cílený transport léčiv. V současné době se provádí rozsáhlý výzkum, který má přinést informace o toxicitě a interakci nanotrubiček s krví a tkáněmi. [31]

6.8 Nanotextilie

Další využití uhlíkových nanotrubiček je např. při zpevnění nemačkových a nešpinících se bavlněných tkanin nebo rámců tenisových raket. [38]

Dále také se ubírá možnost vetkání CNT do speciálních tkanin, ze kterých by bylo možné vyrobit oblečení odolné vůči průniku střel do těla, kde by pak mohlo dojít „pouze“ ke zlomeninám a vnitřnímu krvácení. [39]



Obrázek 17 Porovnání nanovláken s lidským vlasem [38]

ZÁVĚR

Ještě v polovině minulého století byly nanotechnologie neznámým oborem. Technologický rozvoj v posledních asi 30 letech umožnil rozšířit fyzikální výzkum do oblastí velmi malých rozměrů, do oblasti nanotechnologie, kde se pracuje s nanostrukturami, tj. strukturami o rozměrech přibližně v intervalu od 1 nm do 100 nm. [38]

Z hlediska dlouhodobé perspektivy jsou uhlíkové nanotrubičky hlavním kandidátem uplatnění výsledků výzkumu v oblasti nanotechnologií informační a komunikační technologie, jež nahradí stávající mikroelektroniku nanoelektronikou. [38]

Nevýhodou nanotrubiček je, že zatím nelze průmyslově tyto částice vyrobit s naprostou čistotou a bez defektů a proto je potřeba provádět následné čištění. [42]

Uhlíkové nanotrubičky jsou tedy novým unikátním materiálem. Jejich jedinečné vlastnosti jako tepelná a elektrická vodivost, pevnost a chemická stabilita umožňují jejich použití v mnoha oborech. Jejich výroba je zatím velice drahá, ovšem lze očekávat, že v ne příliš vzdálené budoucnosti již tento materiál bude na trhu běžně k dostání.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

[1] **Glenn, Martina.** Pravěk, Artmuseum.cz. *artmuseum.cz*. [Online] 21. 5. 2009. [Citace: 29. 3. 2014.] http://www.artmuseum.cz/smery_list.php?smer_id=124.

[2] **Bellis, Mary.** Edward Goodrich Acheson - Inventor of Carborundum. *inventors.about.com*. [Online] 5. 3. 2014. [Citace: 29. 3. 2014.] <http://inventors.about.com/library/inventors/blacheson.htm>.

[3] **Kilian, Martin.** Přírodní diamanty jsou nepřekonatelné. *best-diamonds.cz*. [Online] 20. 12. 2013. [Citace: 5. 4. 2014.] <http://best-diamonds.cz/2012/12/20/prirodni-diamanty-jsou-neprekonatelne/>.

[4] **Harris, Peter J. F.** *Carbon Nanotube Science - Synthesis, properties and applications*. 1. vydání. Londýn : Cambridge University Press, 2009. str. 301. ISBN 978-0-521-53585-4.

[5] **Terrones, Mauricio, Botello-Méndez, Andrés R. a Campos-Delgado, Jessica.** Graphene and graphite nanoribbons: Morphology, properties, synthesis, defect and applications. *Science Direct*. Nano Today, 2010, 5, stránky 351 - 372.

[6] **Aqel, Ahmad, Ammar, Reda A.A a Al-Warthan, Abdulrahman.** Carbon nanotubes, science and technology part (I) structure, synthesis and characterisation. *Arabian Journal of Chemistry*. Review, 2012, 5, stránky 1-23.

[7] **Ebbing, Darrell D. a Gammon, Steven D.** *General Chemistry*. 9. vydání. Boston : Cengage Learning, 2007. str. 1030. ISBN 978-0-618-85748-7.

[8] **Lionetto, Francesca, a další.** A methodology to orient carbon nanotubes in a thermosetting matrix. *Composite Science and Technology*. 2013, Sv. 96, stránky 47-55.

- [9] **Contreras, M. Leonor, a další.** Computational algorithms for fast - building 3D carbon models with defects. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*. 2012, Sv. 38, stránky 389-395.
- [10] **Zítka, Ondřej.** *Moderní nanotechnologie na počátku 21. století*. 1. vydání. Brno : Mendelova univerzita v Brně, 2013. str. 240. ISBN 978-80-214-4802-5.
- [11] **Popov, Valentin N.** Carbon nanotubes: properties and application. *Materials Science and Engineering. Reports: A Review Journal*, 2004, 43, stránky 61-102.
- [12] **Merchan - Merchan, Wilson, a další.** Combustion synthesis of carbon nanotubes and related nanostructures. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2010, Sv. 36, stránky 696-727.
- [13] **Dai, Hongjie.** Carbon nanotubes: opportunities and challenges. *Surface Science*. 2002, Sv. 500, stránky 218-241.
- [14] **Rahmanian, S.** Synthesis of vertically aligned carbon nanotubes on carbon fiber. *Applied Surface Science*. 2013, Sv. 271, stránky 424-428.
- [15] **Barberio, M., a další.** Photoluminescence from silver/carbon nanotubes composites. *Superlattices and Microstructures*. 2013, Sv. 53, stránky 129-138.
- [16] **Schöppler, Friedrich, Rühl, Nicolas a Hertel, Tobias.** Photoluminescence microscopy and spectroscopy of individualized and aggregated single wall carbon nanotubes. *Chemical Physics*. 2013, Sv. 413, stránky 112-115.
- [17] **Mašek, K. a Bátor, P.** Matody povrchové a tenkovrstvé analýzy prvkového složení (XPS, AES, SIMS), difrakce fotoelektronů. *Material Structures*. 20014, Sv. 18, 4, stránky 251-257.

- [18] **Másilko, Jiří.** Rentgenová difrakční analýza na práškových vzorcích. *chempoint*. [Online] 24. 3. 2011. [Citace: 16. 4. 2014.] <http://www.chempoint.cz/rentgenova-difrakcni-analyza-na-praskovych-vzorcich>.
- [19] **Sodomka, Lubomír.** Nanostruktury (Nanovlákná), materiály 21. století. *kap.fp.tul*. [Online] 3. 4. 2014 [Citace: 17. 4. 2014.] http://kap.fp.tul.cz/~simunkova/jcmf/Lubomir_Sodomka_nanovlakna_materialy_21_stoleti.pdf.
- [20] **Vaníček, Jiří.** Metody termické analýzy. *kmi.tul*. [Online] 17. 4 2013. [Citace: 20. 4. 2014.] http://www.kmi.tul.cz/studijni_materialy/data/2013-04-17/08-43-33.pdf.
- [21] **Merck, Millipore.** Atomová spektroskopie - analytický princip AAS, OES, ICP. *merckmillipore*. [Online] 1. 5. 2014. [Citace: 2. 5. 2014.] http://www.merckmillipore.cz/chemicals/the-analytical-principle/c_K2eb.s1OFCYAAAEdye1RbT2M.
- [22] **Mintmire, J. W. a White, C.T.** Electronic and structural properties of carbon nanotubes. *Pergamon*. 1995, Sv. 95, stránky 893-902.
- [23] **Dresselhaus, M.S., Dresselhaus, G. a Saito, R.** C60 - Related Tubules. *Solid State Communication*. 1992, 84, stránky 201-205.
- [24] **Yamada, Takeo, a další.** A stretchable carbon nanotubes strain sensor for human - motion detection. *Nature Nanotechnology*. Article, 2011, 6, stránky 296-301.
- [25] **Čiernik, Martin.** Nanočástice ako senzory, rozpoznávajúce špecifické molekuly. *osel*. [Online] 2. 12. 2013. [Citace: 4. 5. 2014.] <http://www.osel.cz/index.php?clanek=7309>.

- [26] **Dino, Jonas.** NASA - Carbon Nanotube Sensor for Gas Detection. *nasa.gov*. [Online] 29. 3. 2008. [Citace: 4. 5. 2014.] http://www.nasa.gov/centers/ames/research/technology-onepaggers/gas_detection.html.
- [27] **Purkrt, Adam.** Nanotrubky a další uhlíkové makromolekuly. *fyzsem.fjfi*. [Online] 3. 1. 2011. [Citace: 5. 5. 2014.] <http://fyzsem.fjfi.cvut.cz/2001-2002/Zima01/procs/nanotubes.pdf>.
- [28] **Shimoda, H., a další.** Lithium Intercalation into Opened Single -Wall Carbon Manotuves: Storage Capacity and Electronic Properties. *Physical Review Letters*. 2002, Sv. 88, 1, stránky 1-4.
- [29] **Aitola, Kerttu, Halme, Janne a Feldt, Sandra.** Highly catalytic carbon nanotubes counter electrode on plastic for dye solar cells utilizing cobalt - based redox mediator. *Electrochimica Acta*. 2013, 111, stránky 206-209.
- [30] **Costa, P., Ansós - Casaos, A. a Matinez, M.T.** Effect of carbon type and functionalization on the electrical, thermal, mechanical and electromechanical properties of carbon nanotube/ styrene - butadiene- styrene composite for large strain sensor applications. *Composite: Part B*. 2014, 61, stránky 136-146.
- [31] **Battigelli, Alessia, Ménard - Moyon, Cécilia a Da Ros, Tatiana.** Endowing carbon nanotubes with biological ane biomedical propertie by chemical modifications. *Advanced Drug Delivery Reviews*. 2013, 65, stránky 1899-1920.
- [32] **RNDr. Stanislav Daniš, Ph.D.** Nobelova cena za fyziku - výzkum grafenu. *fyzweb.cz*. [Online] 09. 10. 2010. [Citace: 11. 5. 2014.] <http://fyzweb.cz/clanky/index.php?id=155>
- [33] **Electric Carbon.** *tumblr.com*. [Online] 11. 5. 2013. [Citace: 11. 5. 2014.] <http://electric-carbon.tumblr.com/>

[34] **The Fractal Mind.** *tumblr.com*. [Online] 11. 5. 2011. [Citace: 11. 5. 2014.] <http://fractalmind.tumblr.com/page/10>

[35] **Uhlíkové nanotrubičky.** *wikipedia.org*. [Online] 30. 4. 2013. [Citace: 11. 5. 2014.] https://cs.wikipedia.org/wiki/Uhl%C3%ADkov%C3%A9_nanotrubičky#mediaviewer/Soubor:ESEMimages.jpg

[36] **Elektronový mikroskop.** *wikipedia.org*. [Online] 8. 5. 2014. [Citace: 13. 5. 2014.] http://en.wikipedia.org/wiki/Electron_microscope#Transmission_electron_microscope_.28TEM.29

[37] **Synek, Petr.** Objemová syntéza uhlíkových nanotrubiček a železných nanočástic metodou plazmochemické depozice z plynné fáze. Brno, 2008. Diplomová práce. Masarykova Univerzita, Přírodovědecká fakulta, Ústav fyziky. Vedoucí diplomové práce Mgr. Lenka Zajíčková, Ph.D.

[38] **doc. RNDr. Roman Kubínek, CSc.** Nanotechnologie v praxi. 1. vydání. Olomouc, 2010. Moravská vysoká škola Olomouc, o. p. s., 2010, ISBN 978-80-87240-52-6

[39] **Ing. Eva Košťáková.** Uhlíkové nanotrubičky. [Online] [Citace: 22. 5. 2014] http://www.ft.tul.cz/depart/knt/nanotex/3.%20prednaska%20TNA_kombinovane%20studium%20LS%20%C5%A1k.rok%202009-10_Eva%20Kostakova,%20KNT,%20FT,%20TUL.pdf

[40] **Beran, Zdeněk.** Vysoce deformovatelný kompozitní materiál na bázi polyuretanu a elektricky vodivé síťky z uhlíkových trubiček pro detekci deformace. Zlín, 2012. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Petr Slobodian, Ph.D.

[41] **Plazmon.** *wikipedia.org*. [Online] 6. 5. 2013. [Citace: 22. 5. 2014.][http://cs.wikipedia.org/wiki/Plazmon_\(kvazi%20%C3%A1stice\)](http://cs.wikipedia.org/wiki/Plazmon_(kvazi%20%C3%A1stice))

[42] **Prášek, Jan.** Uhlíkové nanočástice: grafen, nanočástice, fullereny. [Online][Citace: 22. 5. 2014.]<http://www.umel.feec.vutbr.cz/nanoteam/data/soubory/CTN,%20grafen,%20fullerenCNTs+grafen+fullereny.pdf>

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

C	Uhlík
CNT	Uhlíkové nanotrubičky (Carbon Nanotubes)
SWNT	Jednostěnné nanotrubičky (Single Walled Nanotube)
MWNT	Vícestěnné nanotrubičky (Multi Walled Nanotubes)
CVD	Chemická depozice z par (Chemical Vapour Deposition)
PECVD	Plazmou zesílená chemická depozice z par (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)
sp^2	Hybridizace π pí
(n, m)	Celá čísla, kterými je určen chirální vektor / Charakteristika
HCl	Kyselina chlorovodíková
HNO ₃	Kyselina dusičná
SEM	Skenovací elektronová mikroskopie (Scanning Electron Microscopy)
TEM	Transmisní elektronová mikroskopie (Transmission Electron Microscopy)
He	Helium
Ar	Argon
ZrO ₂	Oxid zirkoničitý
CaCO ₃	Uhličitan vápenatý
CS ₂	Sulfid vápenatý
XPS	X-ray fotoelektronová spektroskopie (X-Ray Photoelectron Spectroscopy)

STM	Skenovací tunelová mikroskopie (Scanning Tunneling Microscopy)
XRD	X-ray difrakce (X-Ray Diffraction)
TGA/DTG	Termická analýza (Thermogravimetric Analysis/Differential Thermogravimetric)
UV, VIS a IR	Absorpční spektroskopie (Ultraviolet Light, Visible a Infrared)
-COOH	Karboxylová skupina
-OH	Hydroxylová skupina
MIT	Massachusetts Institute of Technology
NO ₂	Oxid dusičitý
NH ₃	Amoniak, čpavek
LCD	typ displeje (Liquid Crystal Display)
NED	typ displeje (Nano Emissive Display)
OLED	typ displeje (Organic Light Emitting Diode)
FOLED	typ displeje (Flexible Organic Light Emitting Diode)

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obrázek 1 Krystalové struktury grafitu (vlevo) a diamantu (vpravo)</i>	11
<i>Obrázek 2 C₆₀: Buckminsterfulleren</i>	12
<i>Obrázek 3 Fullereny C₆₀ a C₇₀</i>	13
<i>Obrázek 4 SWNT, MWNT</i>	14
<i>Obrázek 5 Typy CNT (chirální, zig-zag, armchair)</i>	19
<i>Obrázek 6 Schéma obloukového výboje</i>	22
<i>Obrázek 7 Ukázka TEM snímků</i>	26
<i>Obrázek 8 Elektronové mikroskopy: vlevo SEM a vpravo TEM</i>	29
<i>Obrázek 9 Zjednodušené schéma transmisního a skenovacího mikroskopu</i>	30
<i>Obrázek 10 Snímek MWNT v TEM</i>	31
<i>Obrázek 11 Difrakce rentgenových paprsků na krystalové mřížce</i>	32
<i>Obrázek 12 Laboratorní Ramanův spektrometr</i>	33
<i>Obrázek 13 Příklad konstrukce TGA</i>	34
<i>Obrázek 14 Display NED, vyvinutý firmou Motorola Labs</i>	41
<i>Obrázek 15 Schéma jednoho pixelu OLED displeje</i>	42
<i>Obrázek 16 Pružný displej FOLED</i>	42
<i>Obrázek 17 Porovnání nanovláken s lidským vlasem</i>	44