

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta elektrotechniky
a komunikačních technologií

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Brno, 2020

Romana Vlasáková



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION

ÚSTAV BIOMEDICÍNSKÉHO INŽENÝRSTVÍ

DEPARTMENT OF BIOMEDICAL ENGINEERING

ELEKTRICKÁ CHARAKTERIZACE FLEXIBILNÍCH NANOVLÁKENNÝCH PIEZOELEKTRICKÝCH MATERIÁLŮ

ELECTRICAL CHARACTERIZATION OF FLEXIBLE NANOFIBER PIEZOELECTRIC MATERIALS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Romana Vlasáková

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Pavel Tofel, Ph.D.

BRNO 2020



Bakalářská práce

bakalářský studijní obor **Biomedicínská technika a bioinformatika**

Ústav biomedicínského inženýrství

Studentka: Romana Vlasáková

ID: 203396

Ročník: 3

Akademický rok: 2019/20

NÁZEV TÉMATU:

Elektrická charakterizace flexibilních nanovláknenných piezoelektrických materiálů

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

1) Seznamte se s problematikou flexibilních nanovláknenných piezoelektrických materiálů, popište jejich současný stav, možnosti aplikací a nastudujte metody charakterizace funkčních vlastností u těchto materiálů. 2) Sestavte experimentální pracoviště pro měření funkčních vlastností u těchto materiálů. 3) Proveďte elektrickou charakterizaci vybraného flexibilního materiálu. 4) Popište, jaké mechanismy generování elektrického náboje se zde uplatňují. 5) Proveďte elektrickou charakterizaci dalších piezoelektrických flexibilních materiálů. 6) Proveďte diskusi získaných výsledků a zhodnoťte účinnost a využitelnost těchto materiálů pro senzorické a Energy Harvesting aplikace.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

[1] A. Erturk, D.J. Inman, Piezoelectric Energy Harvesting, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2011. doi:10.1002/9781119991151.

[2] S. Priya, D.J. Inman, eds., Energy Harvesting Technologies, Springer US, Boston, MA, 2009. doi:10.1007/978-0-387-76464-1.

Termín zadání: 3.2.2020

Termín odevzdání: 5.6.2020

Vedoucí práce: Ing. Pavel Tofel, Ph.D.

prof. Ing. Ivo Provazník, Ph.D.
předseda oborové rady

UPOZORNĚNÍ:

Autor bakalářské práce nesmí při vytváření bakalářské práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č.40/2009 Sb.

Abstrakt

Tato bakalářská práce se zabývá piezoelektrickými nanovláknennými materiály. V první části je popsán vznik, využití a možné aplikace nanovláken. Dále je probrán princip piezoelektrického jevu, jehož podstatou je přeměna mechanické energie na elektrickou a naopak. Druhá část práce je zaměřena na návrh experimentálního pracoviště pro měření funkčních vlastností těchto materiálů. Dále se práce zabývá elektrickou charakterizací PVDF nanovláken a měřením piezoelektrické nábojové konstanty.

Klíčová slova

Nanovláknna, elektrostatické zvlákňování, piezoelektrický jev, polarizace, polyvinylidenfluorid (PVDF), energy harvesting, piezoelektrická nábojová konstanta.

Abstract

This bachelor thesis is focused on piezoelectric nanofibrous materials. The first part describes the formation, use and possible applications of nanofibers. It further analyze the principle of piezoelectric effect. It is a conversion of mechanical energy into electric energy and conversely. The second part is focused on design of experimental workplace for measurement of functional material properties. The last section of the thesis is dedicated to the electrical characterization of PVDF nanofibers and to the measurement of the piezoelectric charge constant.

Keywords

Nanofibers, electrospinning, piezoelectric effect, polarization, polyvinylidene fluoride (PVDF), energy harvesting, piezoelectric charge constant.

Bibliografická citace:

VLASÁKOVÁ, Romana. *Elektrická charakterizace flexibilních nanovláknenných piezoelektrických materiálů*. Brno, 2020. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/126737>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav biomedicínského inženýrství. Vedoucí práce Pavel Tofel.

Prohlášení

„Prohlašuji, že svou bakalářskou práci na téma *Elektrická charakterizace flexibilních nanovlákných piezoelektrických materiálů* jsem vypracovala samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autorka uvedené bakalářské práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této bakalářské práce jsem neporušila autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhla nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědoma následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

V Brně dne:

.....

podpis autora

Poděkování

Děkuji vedoucímu bakalářské práce panu Ing. Pavlu Tofelovi, PhD. za účinnou metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc a další cenné rady při zpracování mé bakalářské práce.

V Brně dne:

.....

podpis autora

Obsah

1.	Úvod.....	11
2.	Nanotechnologie	12
2.1	Rozdělení nanotechnologií	12
2.1.1	Nanomateriály	12
2.1.2	Nanoelektronika.....	12
2.1.3	Molekulární nanotechnologie	13
2.1.4	Mikroskopy s nanometrovou rozlišovací schopností.....	13
3.	Nanovláčna	14
3.1	Vlastnosti nanovláken.....	14
3.2	Výroba nanovláken.....	15
3.2.1	Elektrostatické zvlákňování (Electrospinnig).....	15
3.2.2	Samo-uspořádání (Self-assembly).....	16
3.2.3	Fázová separace (Phase separation).....	17
3.2.4	Dloužení (Drawing).....	17
4.	Polymery	18
4.1	Rozdělení polymerů.....	18
4.2	Syntéza polymerů	18
4.2.1	Polymerace	19
4.2.2	Polykondenzace	19
4.2.3	Polyadice	19
4.3	Struktura polymerů a její vliv na vlastnosti	19
4.3.1	Tvar makromolekul	20
4.3.2	Velikost makromolekul	20
4.3.3	Mezimolekulární síly	21
4.3.4	Uspořádání makromolekul (Nadmolekulární struktura).....	21
4.4	Vlastnosti polymerů.....	21
4.4.1	Tepelné vlastnosti	21
4.4.2	Elektrické vlastnosti	22
4.4.3	Mechanické vlastnosti	23
5.	Dielektrika.....	24
5.1	Druhy elektrické polarizace.....	24
5.1.1	Pružná (deformační) polarizace	25
5.1.2	Relaxační polarizace.....	26

5.1.3	Migrační polarizace	26
5.1.4	Spontánní polarizace.....	27
6.	Piezoelektrický Jev.....	28
6.1	Princip piezoelektrického jevu	28
6.2	Piezoelektrické parametry	29
6.3	Piezoelektrické materiály	31
6.3.1	Krystalické piezoelektrické látky (monokrystaly).....	31
6.3.2	Polykrystalické piezoelektrické látky (piezoelektrická keramika)	31
6.3.3	Organické polymery (piezoelektrické polymery)	32
6.4	Polyvinylidenfluorid (PVDF).....	32
7.	Piezoelektrické nanovláknenné materiály.....	34
7.1	Piezoelektrické nanogenerátory.....	34
7.1.1	Energy harvesting	35
8.	Návrh experimentálního pracoviště	37
9.	Elektrická charakterizace PVDF nanovláken.....	40
10.	Elektrická charakterizace BCZT/PVDF nanovláken	44
11.	Měření piezoelektrické nábojové konstanty.....	45
11.1	Měření v příčném směru nanovláken	45
11.2	Měření v podélném směru nanovláken	48
12.	Závěr	50
	Literatura	51

Seznam obrázků

Obr. 1: Srovnání lidského vlasu s nanovláknou.	14
Obr. 2: Schéma electrospinningu.....	15
Obr. 3: Znázornění elektronové polarizace	25
Obr. 4: Znázornění iontové polarizace	25
Obr. 5: Znázornění dipólové relaxační polarizace	26
Obr. 6: Znázornění migrační polarizace	26
Obr. 7: Princip piezoelektrického jevu	28
Obr. 8: Směry sil ovlivňující piezoelektrické materiály	29
Obr. 9: Piezoelektrická keramika (a) před polarizací, (b) po polarizaci	32
Obr. 10: Zobrazení α a β fáze pro PVDF.....	33
Obr. 11: Schéma návrhu pracoviště pro měření vlastností PVDF nanovláken.....	37
Obr. 12: Elektroměr KEITHLEY 6517B.....	37
Obr. 13: Zařízení pro měření nábojové konstanty	38
Obr. 14: Působení závaží na boční část držáku	38
Obr. 15: Držák s elektrodou pro měření nábojové konstanty	39
Obr. 16: Držák se závažím ve stínícím boxu	39
Obr. 17: Přístroje pro měření permitivity a ztrátového činitele	40
Obr. 18: Ukázka bodového grafu pro získání směrnice u vzorku 21-24	41
Obr. 19: Skokové změny náboje pro vzorek 21-24	45

Seznam tabulek

Tabulka 1: Vybraná nanovlákná pro měření jejich elektrických vlastností.....	40
Tabulka 2: Hodnoty relativní permitivity ϵ_r a ztrátového činitele $\tan \delta$ pro vzorek 21-24...	42
Tabulka 3: Hodnoty relativní permitivity ϵ_r a ztrátového činitele $\tan \delta$ pro vzorek 23-1	42
Tabulka 4: Hodnoty relativní permitivity ϵ_r a ztrátového činitele $\tan \delta$ pro vzorek 23-2.....	42
Tabulka 5: Hodnoty relativní permitivity ϵ_r a ztrátového činitele $\tan \delta$ pro vzorek 23-4.....	43
Tabulka 6: Vybraná nanovlákná pro měření jejich elektrických vlastností.....	44
Tabulka 7: Hodnoty relativní permitivity ϵ_r a ztrátového činitele $\tan \delta$ pro vzorek 120	44
Tabulka 8: Hodnoty relativní permitivity ϵ_r a ztrátového činitele $\tan \delta$ pro vzorek 121	44
Tabulka 9: Piezoelektrická nábojová konstanta d_T pro vzorek 23-4 s mylarem.....	46
Tabulka 10: Piezoelektrická nábojová konstanta d_T pro vzorek 23-4 bez mylaru.....	46
Tabulka 11: Piezoelektrická nábojová konstanta d_T pro vzorek 23-2 s alobalem	46
Tabulka 12: Piezoelektrická nábojová konstanta d_T pro vzorek 23-2 bez alobalu	46
Tabulka 13: Piezoelektrická nábojová konstanta d_T pro vzorek 21-24 s alobalem	47
Tabulka 14: Piezoelektrická nábojová konstanta d_T pro vzorek 21-24 bez alobalu	47
Tabulka 15: Piezoelektrická nábojová konstanta d_L pro vzorek 21-24 o šířce 0,5 cm	48
Tabulka 16: Piezoelektrická nábojová konstanta d_L pro vzorek 21-24 o šířce 1 cm	48
Tabulka 17: Piezoelektrická nábojová konstanta d_L pro vzorek 21-24 o šířce 1,5 cm	49
Tabulka 18: Piezoelektrická nábojová konstanta d_L pro vzorek 23-4 o šířce 0,5 cm	49
Tabulka 19: Piezoelektrická nábojová konstanta d_L pro vzorek 23-4 o šířce 1 cm	49
Tabulka 20: Piezoelektrická nábojová konstanta d_L pro vzorek 23-4 o šířce 1,5 cm	49

1. ÚVOD

Piezoelektrické materiály jsou takové materiály, které umožňují přeměnu mechanické energie na elektrickou a naopak. Tento jev byl objeven v roce 1880 bratry Curieovými při zkoumání krystalů turmalínu.

V dnešní době je nejvíce používaným piezoelektrickým materiálem piezoelektrická keramika (zirkoničitan titaničitan olovnatý (PZT)). Ovšem nevýhoda piezoelektrické keramiky spočívá v náchylnosti k degradaci při příliš velké deformaci. Proto se jako dobrá alternativa jeví použití piezoelektrických polymerů, z nichž nejvíce používaný je polyvinylidenfluorid (PVDF). Vykazuje lepší flexibilitu a větší pružnost.

Co se týče aplikací piezoelektrických materiálů, čím dál více se do popředí dostávají nanomateriály, zejména pak nanovlákná. Jedná se o vlákna, jejichž rozměry jsou menší než 100 nm v jedné, resp. ve dvou dimenzích. Délka nanovláken mnohonásobně převyšuje jejich průměr. Nanovlákná mohou vznikat několika způsoby, z nichž nejpoužívanější je elektrostatické zvlákňování. Proces je založen na elektrostatickém odpuzování nábojů na povrchu zvlákňovatelného materiálu, který je pod vlivem vysokého elektrického napětí. Elektrostatickým zvlákňováním lze připravit keramická, polymerní i kompozitní nanovlákná. Tím, že se piezoelektrické materiály nachází ve formě nanovláken, mohou být zlepšeny jejich piezoelektrické vlastnosti.

Piezoelektrické nanovláknenné materiály nacházejí uplatnění především v elektronice a biomedicíně. Využívají se jako (nano)generátory pro získání malého množství energie např. z vibrací (tzv. energy harvesting). Dále nalézají využití jako převodníky, senzory nebo aktuátory.

Cílem této práce je seznámit se s problematikou flexibilních piezoelektrických nanovláknenných materiálů, dále navrhnout experimentální pracoviště pro měření funkčních vlastností těchto materiálů a provést elektrickou charakterizaci vybraných materiálů.

2. NANOTECHNOLOGIE

Nanotechnologie je vědní obor zabývající se studiem jevů, využíváním a zdokonalováním materiálů na atomické, molekulární a makromolekulární úrovni o rozměrech 1 nm až 100 nm. Nanotechnologie pokrývá oblast nanočásticové vědy, inženýrství a technologie. Zahrnuje zobrazování, měření, modelování a manipulaci s hmotou o těchto rozměrech [1].

Pojem nanotechnologie vznikl z řeckých slov nanos, v překladu trpaslík, a techné, což vyjadřuje zkušenost nebo dovednost [2]. Za zakladatele nanotechnologie bývá považován americký fyzik Richard Phillips Feynman, který roku 1959 na své přednášce *There's Plenty of Room at the Bottom (Tam dole je spousta místa)* šokoval kolegy, když se ptal: "Proč ještě neumíme zapsat všech dvacet čtyři svazků *Encyklopedie Britanniky* na špendlíkovou hlavičku?" Tehdy poprvé přednesl vizi nanotechnologie, když nastínil možnost manipulace s molekulami a atomy [3].

2.1 Rozdělení nanotechnologií

Pole působnosti nanotechnologií můžeme rozdělit do čtyř hlavních oblastí výzkumu a vývoje [2]:

- nanomateriály
- nanoelektronika
- molekulární nanotechnologie
- mikroskopy s nanometrovou rozlišovací schopností

2.1.1 Nanomateriály

Za nanomateriály jsou považovány objekty různých tvarů (vlákna, trubice, ...) a chemického složení (polymery, uhlík, oxidy kovů, ...), jejichž jeden rozměr je menší než 100 nm. V dnešní době dochází k rychlému růstu použití nejrůznějších nanomateriálů v řadě oborů, jako je např. potravinářský, textilní a automobilový průmysl, výroba kosmetiky a sportovních potřeb. Velké využití je i ve stavebnictví, biomedicíně a farmakologii. Patří sem například nanovlákna, fullereny a nanotrubičky, nanokrystaly [4][5].

2.1.2 Nanoelektronika

Obor nanoelektronika se zabývá aplikací nanotechnologií při konstrukci elektronických obvodů. Je založena na spínacích efektech na molekulární úrovni. Přestávají zde platit zákony klasické fyziky a uplatňují se tu kvantově mechanické jevy. Hlavní oblast využití nanoelektroniky se rýsuje v nových generacích počítačových systémů (procesory a paměti) a také v senzorech [2][6].

2.1.3 Molekulární nanotechnologie

Výzkumné pole molekulární nanotechnologie spočívá v kombinaci poznatků chemie a mechaniky k produkci strojů v nanometrových rozměrech a miniaturních strojů, jejichž konstrukčními prvky jsou jednotlivé atomy a molekuly [2].

2.1.4 Mikroskopy s nanometrovou rozlišovací schopností

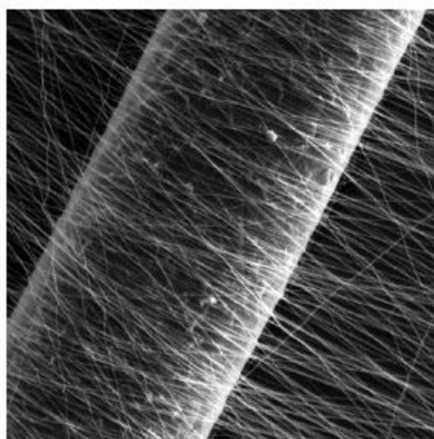
Do oblasti nanotechnologií bývají zařazovány i některé mikroskopické metody, např. řádkovací tunelová mikroskopie (STM, z angl. Scanning Tunneling Microscopy) či mikroskopie atomárních sil (AFM, z angl. Atomic Force Microscopy). Konstrukce jejich snímacích částí je nanotechnologii poměrně blízká [2].

3. NANOVLÁKNA

Jako nanovlákná se označují vlákna submikronových rozměrů menších než 100 nm v jedné, resp. ve dvou dimenzích. Délka nanovláken mnohonásobně převyšuje jejich průměr [6].

Nanovlákná mohou být považována za dvojfázové materiály, kde jedna fáze je tvořena povrchem nanovláken a druhá fáze jejich vnitřkem. Povrch je tvořen dvojrozměrnou strukturou, vnitřek pak zase trojrozměrnou. Nanovlákná poskytují spojení mezi světem nanočástic a makroskopickým světem. Srovnání nanovláken s lidským vlasem lze vidět na Obr. 1 [8].

Technologie nanovláken je začleněna do různých oblastí použití, jako jsou např. baterie a palivové články, systémy pro přenos energie, kompozity pro letecké struktury, dodávky léčiv nebo tkáňové inženýrství [4][8].



Obr. 1: Srovnání lidského vlasu s nanovláknou [8]

3.1 Vlastnosti nanovláken

Mezi nejvýznamnější vlastnosti nanovláken patří:

- velký měrný povrch způsobený velmi tenkým průměrem
- vysoká pórovitost
- malá velikost pórů
- velká ohebnost (flexibilita)
- skvělé mechanické vlastnosti v poměru k jejich váze

Vlastnosti nanovláken silně ovlivňuje materiál, ze kterého jsou nanovlákná vyrobena. Lze je vyrobit z několika desítek přírodních i syntetických polymerů [8].

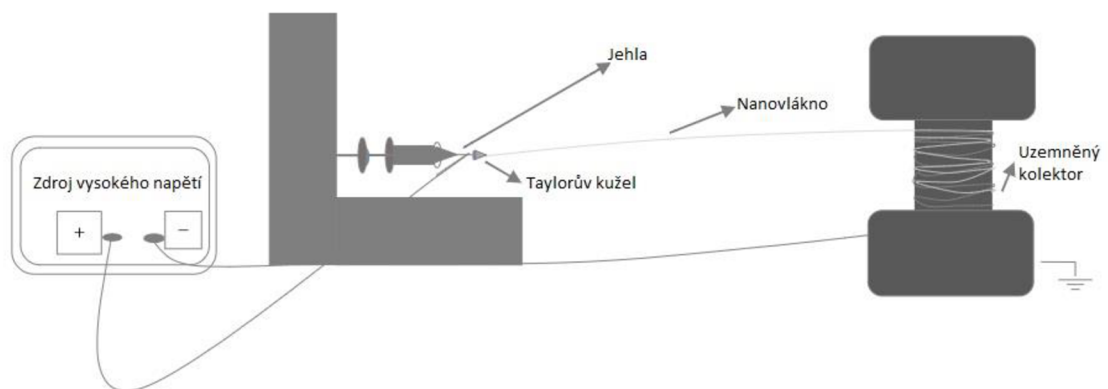
3.2 Výroba nanovláken

V současné době jsou vlákna vyráběna pomocí několika technik. Mezi nejznámější a nejpoužívanější patří elektrostatické zvlákňování. Dalšími technikami jsou např. samo-uspořádání, fázová separace, dloužení.

3.2.1 Elektrostatické zvlákňování (Electrospinning)

Koncept elektrostatického zvlákňování je znám již více než století, avšak výroba polymerních nanovláken elektrostatickým zvlákňováním se stala předmětem zájmu až v posledním desetiletí [9]. První patent popisující elektrostatické zvlákňování pochází z roku 1934, kdy Anton Formhals vynalezl přístroj pro tvorbu polymerních vláken s využitím elektrostatických odpudivých sil mezi povrchovými náboji látek [10].

Princip tvorby nanovláken electrospinningem je založen na jednotvárném natahování viskoelastického proudu roztoku zvlákňitelného materiálu. Zařízení pro realizaci electrospinningu (Obr. 2) obsahuje tři základní komponenty: zdroj vysokého napětí, zvlákňovací elektrody (kovová tyčinka, jehla nebo váleček) a kolektor (sběrač, který může být rotující nebo stacionární) [11].



Obr. 2: Schéma electrospinningu [29]

Podstatou elektrostatického zvlákňování je využití účinku vysokého napětí, které je aplikováno na polymerní roztok nebo taveninu. Když se do polymerního roztoku přivede vysoké napětí, dojde ke vzniku náboje. To způsobí, že systém získá kladný náboj a kolektor záporný náboj. V důsledku toho se vytvoří elektrické pole mezi špičkou jehly a kolektorem. Když se elektrostatická síla stane dominantní nad povrchovým napětím kapičky kapaliny, kapička se rozruší a na jejím povrchu se objeví tzv. Taylorův kužel, což je stav, kdy je z kapičky polymeru emitováno vlákno směrem k uzemněnému kolektoru (sběrači).

Polymerní jet, který letí směrem k opačně nabitému kolektoru, je dlužen chaotickým pohybem. Během jeho letu dochází k odpařování rozpouštědla. Proto na podkladovou netkanou textilii pak dopadají již tuhá vlákna, a to nahodile nebo uspořádané v jednom směru, podle typu sběrného kolektoru [11][29].

Parametry ovlivňující zvlákňování

Parametry, které ovlivňují elektrostatické zvlákňování, můžeme dělit na:

1. Materiálové parametry

- Polymer- Na výsledný vzhled vytvořených nanovláken má vliv molekulová hmotnost, distribuce molekulové hmotnosti a topologie polymeru.
- Rozpouštědlo- Jeho vlastnosti (těkavost, permitivita, povrchové napětí) ovlivňují vlastnosti polymerního roztoku a často i tvar vláken.
- Polymerní roztok- Nejdůležitější jsou reologické vlastnosti (viskozita, viskoelastická). Do roztoku mohou být přidány i další aditiva (organického i neorganického typu), které vylepšují vlastnosti výsledné nanovlákněné vrstvy (antibakteriální, magnetické, hydrofobní).

2. Procesní parametry

- Elektrické napětí- Běžně se využívá stejnosměrné napětí. Elektrické napětí celkově urychluje proces zvlákňování a ovlivňuje kvalitu nanovlákněné vrstvy.
- Vzdálenost zvlákňovací elektrody od kolektoru- Vzdálenost bývá v rozmezí od 5 do 40 cm, a je závislá na těkavosti rozpouštědla. V průběhu této vzdálenosti se rozpouštědlo musí plně odpařit a vlákno dostatečně vydloužit do tenkých průměrů.
- Prostředí- Nejdůležitějšími parametry prostředí je teplota a vlhkost. Ovlivňují vlastnosti polymerního roztoku, tím tedy i výslednou kvalitu nanovlákně [11].

3.2.2 Samo-uspořádání (Self-assembly)

Slouží k tvorbě nanovláken za použití malých molekul jako základních stavebních bloků. Molekuly jsou soustředně uspořádány. Molekulové samo-organizování probíhá na základě chemické komplementarity a na základě strukturální kompatibility. Částice se samy organizují a seskupují do stálé a dobře strukturálně definovatelné podoby [9][12].

3.2.3 Fázová separace (Phase separation)

Při tomto procesu dochází k separaci fází na základě odlišných fyzikálních vlastností. Tato metoda se tedy skládá z 5 kroků: rozpuštění polymeru, proces oddělování kapalné fáze, zgelovatění polymeru, extrakce rozpouštědla z gelu vodou, zmrazení a lyofilizace ve vakuu [9][12].

3.2.4 Dloužení (Drawing)

Dloužení lze charakterizovat jako suché zvlákňování na molekulární úrovni. Tento proces může probíhat pouze na viskoelastických materiálech, které mohou vykazovat vysoký stupeň deformací, ale zároveň zůstávají dostatečně pevné, aby se během tahu udrželo vyvinuté napětí [9][12].

4. POLYMERY

Z chemického hlediska jsou polymery především organické látky, které mohou být přírodního nebo syntetického původu. Polymery jsou tvořeny velkými molekulami, tzv. makromolekulami. Jedná se o molekulové systémy složené z velkého počtu atomů vázaných chemickými vazbami do dlouhých řetězců. V makromolekulách se jako díl v řetězci mnohonásobně opakuje jejich základní stavební jednotka, nazývána mer. Počet stavebních jednotek udává tzv. polymerační stupeň n , který určuje vlastnosti daného polymeru a má hodnotu 10 až 10^6 . Sloučeniny s nízkým polymeračním stupněm ($n < 10$) se nazývají oligomery, s vyšším polymeračním stupněm ($n \geq 10$) jsou polymery [13].

4.1 Rozdělení polymerů

Polymery můžeme dělit na elastomery a plasty.

Elastomery

Elastomer je vysoce pružný (elastický) polymer s nízkou tuhostí, který lze za běžných podmínek deformovat malou silou bez porušení. Tato deformace je převážně vratná. Hlavními zástupci elastomerů jsou kaučuky, z nichž se vulkanizací vyrábí pryže (vysoce pružný materiál odolný trvalé deformaci, známý jako guma).

Plasty

Plasty jsou polymery, které za běžných podmínek bývají tvrdé, často i křehké. Za zvýšených teplot se stávají plastickými a tvarovatelnými. Tato změna, tj. z pevného do tvarovatelného stavu, může být buď vratná, nebo nevratná. Při vratné změně se jedná o termoplasty, při nevratné jde o reaktoplasty, u nichž dochází k chemické reakci mezi molekulami vlivem tepelné reakce.

Polymery lze rozdělit podle dalších kritérií, a to např. podle způsobu vzniku na polymery přírodní a syntetické [13].

4.2 Syntéza polymerů

Syntetické polymery vznikají třemi chemickými reakcemi: polymerací, polykondenzací a polyadicí. Jedná se o mnohokrát se opakující chemické reakce, takže původně nízkomolekulární organická (případně anorganická) sloučenina monomer přechází ve vysokomolekulární látku polymer. K polyreakci může dojít tehdy, obsahuje-li monomer v molekule alespoň dvě funkční skupiny schopné reakce [14].

4.2.1 Polymerace

Polymerace je řetězová chemická reakce velkého počtu molekul monomeru, při které vznikají dlouhé makromolekuly polymeru. Při této reakci nejsou vytvářeny vedlejší produkty a chemické složení polymeru je stejné jako u složení monomeru. Polymerovat může pouze ta sloučenina, která má alespoň jednu dvojnou nebo trojnou vazbu.

Polymerace se skládá ze 3 dějů: iniciace (začátek reakce), propagace (růst reakce), terminace (končení reakce). Rychlost polymerace a velikost vznikajících makromolekul je na těchto dějích závislá [14].

4.2.2 Polykondenzace

Polykondenzace je sled stejných opakujících se reakcí funkčních skupin výchozích látek, přičemž je třeba nejméně dvou funkčních skupin ve vzájemně reagující molekule. Polykondenzace je tedy reakce, při které vzniká ze dvou nízkomolekulárních látek polymer a nějaká jiná nízkomolekulární látka, většinou voda. Produkt polykondenzace má jiné chemické složení než monomery, ze kterých vznikl. Děje, které při polykondenzaci probíhají, jsou převážně rovnovážného charakteru, neliší se aktivační energií ani reakční rychlostí. Růst makromolekul je závislý na koncentraci funkčních skupin a pohybujících se makromolekul [14].

4.2.3 Polyadice

Sloučeniny, jejichž molekuly jsou tvořeny násobnými vazbami nebo kruhy s malým počtem členů, se spojují nejen řetězením, ale také adičními reakcemi se sloučeninami, jejichž molekuly obsahují vhodné funkční skupiny. Mají-li tyto sloučeniny ve svých molekulách alespoň dvě funkční skupiny, vzniká mnohonásobnou adicí polymer. Výsledný produkt polyadice není doprovázen vznikem další nízkomolekulární látky, jako je tomu u polykondenzace a složení výsledného polymeru se neliší od složení původního monomeru [14].

4.3 Struktura polymerů a její vliv na vlastnosti

Vlastnosti polymerů jsou dány jejich chemickou strukturou, molekulovou strukturou a nadmolekulární strukturou.

Makromolekula se skládá z velkého počtu malých, monomerních jednotek. Hlavní řetězec makromolekul je tvořen atomy uhlíku, mohou se v něm ale vyskytovat i jiné prvky, jako

kyslík, křemík, dusík, a další. Chemická struktura makromolekul určuje všechny základní vlastnosti polymerů: mechanické, tepelné, elektrické, chemické, nebo např. i hořlavost [13].

4.3.1 Tvar makromolekul

Tvar makromolekul dělíme na lineární, rozvětvené nebo síťované (vzájemně propojené do souvislé trojrozměrné struktury). Lineární makromolekuly se vytváří spojováním monomerních jednotek se dvěma funkčními skupinami.

U rozvětvených makromolekul se na základní řetězec vážou krátké boční substituenty, které mají za následek zhoršení jejich pohyblivosti. Rozvětvení makromolekul způsobí jejich oddálení, které je příčinou poklesu sil mezi makromolekulami. Tím dojde i ke zhoršení mechanické pevnosti, tvrdosti, modulu pružnosti atd.

Zesíťované makromolekuly vznikají z lineárních makromolekul, a to spojením sousedních řetězců na různých místech příčnými chemickými vazbami. Zesíťováním dochází k omezení pohyblivosti makromolekul jako celku. Polymery ztrácí rozpustnost, tavitelnost, a naopak se zvyšuje tvrdost, teplotní odolnost a modul pružnosti. Výsledné vlastnosti tedy závisí na hustotě zesíťování [13].

4.3.2 Velikost makromolekul

Velikost molekul je vyjádřena molární hmotností (relativní molekulovou hmotností). Je to fyzikální veličina, která udává hmotnost jednoho látkového množství dané látky (tedy hmotnost 1 molu). Jednotkou je g/mol.

Podle hmotnosti látek je můžeme dělit na nízkomolekulární a makromolekulární. Za makromolekulární látky se považují látky takové, které mají molární hmotnost vyšší než 10 000 g/mol. Velikost makromolekul je kromě molární hmotnosti vyjádřena také polymeračním stupněm n . Ten udává počet stavebních jednotek tvořící makromolekulu. Molární hmotnost polymeru (M) můžeme vypočítat ze vztahu:

$$M = M_0 \cdot n \quad (1)$$

kde M_0 je molární hmotnost stavební jednotky a n je polymerační stupeň.

Velikost makromolekul určuje fyzikálně mechanické vlastnosti polymeru. Molární hmotnost ovlivňuje teplotu tání, tekutost taveniny i mechanické vlastnosti polymeru. S vyšší molární hmotností se zvyšuje jeho pevnost, modul pružnosti, a naopak se snižuje jeho tažnost. Polymer obsahuje makromolekuly různé délky, takže výsledné složení polymerů, co se velikosti molekul týče, je velmi různorodé. Této vlastnosti se říká polydisperzita. Proto se

hodnoty fyzikálních veličin polymerů udávají v určitém rozmezí (např. hustota teflonu je od 2,10 do 2,21 g/cm³). Obecně platí, že polymery s delším řetězcem (vyšším polymeračním stupněm) se stávají pevnější, zvyšuje se jejich odolnost vůči rozpouštědlům a roste jejich teplota měknutí [13].

4.3.3 Mezimolekulární síly

Velikost sil, která drží pohromadě atomy a molekuly, ovlivňuje vlastnosti materiálu. Atomy v makromolekulách jsou vázány silnými primárními silami (kovalentními vazbami). Mezi jednotlivými makromolekulami se uplatňují sekundární síly (dipólové, indukované, disperzní síly), jejichž příčinou jsou přirozené a indukované elektrické dipóly. Dipól je soustava dvou nábojů se stejnou velikostí, ale opačným znaménkem (+), (-). Vzniká, když jsou v prostoru různě rozmístěny kladné a záporné náboje. O velikosti sil mezi makromolekulami rozhoduje jejich chemické složení, resp. polarita. Polární makromolekula má nesymetrické rozložení nábojů, a tedy trvalý elektrický dipól. U nepolární molekuly jsou náboje rozloženy symetricky a molekula nemá trvalý elektrický dipól. Charakter těchto sil ovlivňuje tání polymeru, jeho rozpustnost, mechanické vlastnosti atd [13].

4.3.4 Uspořádání makromolekul (Nadmolekulární struktura)

U polymerů mohou nastat 2 formy uspořádání makromolekul:

1. Amorfni (nepravidelné)- Makromolekuly se vyskytují jako náhodná klubka, která mohou být vzájemně propletena.
2. Semikrystalické (částečně uspořádané)- Makromolekuly vytváří uspořádané oblasti (tzv. krystality), které jsou obklopeny neuspořádanými makromolekulami. Tomuto procesu se říká krystalizace [13].

4.4 Vlastnosti polymerů

4.4.1 Tepelné vlastnosti

Téměř všechny vlastnosti polymerů jsou na teplotě závislé. Co se týče mezní teploty použití, u plastů je jako horní teplota použití uváděna teplota, při které si plast zachová minimálně 50 % svých vlastností po 10 000 až 20 000 hodinách expozice.

S klesající teplotou polymer křehne, roste jeho tuhost a klesá rychlost zotavení. S rostoucí teplotou dochází u polymerů k jejich měknutí, případně tání. Při hodně zvýšené teplotě může nastat tzv. degradace polymeru neboli jeho rozklad. Dochází ke změně struktury polymeru. Je to nevratný proces, který může probíhat jako depolymerace, destrukce nebo degradační

síťování. Další významnou vlastností je teplotní roztažnost. Bývá o řád vyšší než u kovů, což velmi ovlivňuje konstrukci polymerních dílů. Je totiž příčinou jejich rozměrových a objemových změn, způsobených změnou teploty. Teplotní roztažnost závisí na druhu polymeru a jeho struktuře, typu a množství přísad a na orientaci makromolekul vlivem zpracovatelských podmínek.

Jako další vlastnost je tepelná vodivost, což je schopnost vést teplo a představuje rychlost, s jakou je teplo šířeno ze zahřáté části látky do jiných, chladnějších částí. Polymery se vyznačují nízkou tepelnou vodivostí. V porovnání s kovy je to o 2-3 řády nižší, jelikož souvisí s velikostí sil mezi makromolekulami, které jsou celkem slabé. Polymery jsou ovšem výbornými tepelnými izolátory. Běžné polymery jsou organické látky, takže jsou svojí povahou poměrně hořlavé. Hořlavost závisí zejména na chemické struktuře polymeru, dále na některých fyzikálních činitelích, které hoření ovlivňují (např. množství kyslíku, velikost povrchu) [13].

4.4.2 Elektrické vlastnosti

Polymery patří mezi dobré elektrické izolanty. Toho se využívá v izolacích vodičů a kabelů, nebo také v součástkách různých elektrospotřebičů. Některé polymery, obsahující elektricky polarizovatelné dipóly, se na elektrickou izolaci hodí méně (např. chloroprenový kaučuk). Izolační vlastnosti mohou být zhoršeny některými vodivými přísadami (např. sazemí, grafitem, uhlíkovými vlákny apod.), absorpcí vody u navlhavých polymerů nebo vystavením polymerů prostředí vodní páry. Na druhé straně polymery, které se vyznačují dobrou elektrickou vodivostí (tzv. vodivé polymery), se využívají čím dál více v mikroelektronice. Na izolační vlastnosti polymeru má velký vliv měrný vnitřní (ρ_v) nebo povrchový izolační odpor (ρ_p), který vyjadřuje velikost elektrického odporu vodiče redukovaný na jeho objem nebo plochu. Čím je hodnota odporů menší, tím je větší vodivost polymeru. V praxi se uvádí, že polymery mající $\rho_p < 10^4 \Omega$, se označují jako elektricky vodivé. Polymery s $10^4 < \rho_p < 10^8 \Omega$ jsou antistatické a s $\rho_p > 10^8 \Omega$ jsou izolační. Důsledkem vysokého povrchového izolačního odporu je, že se polymery snadno nabíjí statickou elektřinou (elektrostatický náboj se nestačí dostatečně rychle odvádět). Tento problém lze jednoduše vyřešit přidáním antistatických přísad snižující povrchový odpor polymeru (tj. přidání pevných elektricky vodivých látek) nebo látkami, které jsou schopné udržovat povrch materiálů navlhlý.

Polymery jsou i výbornými dielektriky, tj. materiály, které mohou být polarizovány v elektrickém poli (Platí, že každý izolant je dielektrikem. Obráceně to tak už není. Tj. ne každé dielektrikum může sloužit jako izolant) [13].

4.4.3 Mechanické vlastnosti

Mechanické vlastnosti polymerů můžeme chápat jako chování, které polymery vykazují za působení vnější síly. Rozlišujeme 4 druhy mechanických vlastností (pevnost, pružnost, elasticita a houževnatost). Ovšem mechanických charakteristik, poskytujících důležité informace pro jejich použití, je o mnoho více. Jsou to veličiny do jisté míry závisející na přípravě i tvaru zkušebních těles, podmínkách zkoušky atd. Pro jejich experimentální určení byla vyrobena zkušební tělesa, na kterých je zkoušen vliv vnější síly. Rozlišujeme mechanické charakteristiky dle časového hlediska, charakteru působení síly a způsobu namáhání.

Podle časového hlediska je dělíme na krátkodobé (jejich stanovení netrvá déle než několik minut) a dlouhodobé (vyjadřují vlastnosti polymerů z dlouhodobého hlediska až 10^5 hodin). Dle charakteru působení síly na statické (na těleso působí klidná síla) a dynamické (na těleso působí síla proměnlivá s časem) a podle způsobu namáhání na tahové, tlakové, ohybové a smykové [13].

5. DIELEKTRIKA

Z hlediska vedení elektrického proudu se látky dělí na vodiče, nevodiče a polovodiče.

Látky schopné vést elektrický proud se nazývají vodiče. Nosiče elektrických nábojů (elektrony, ionty) se mohou volně pohybovat v celém jejich objemu. Působí-li vnější elektrické pole na vodič, dojde k tomu, že volné nosiče se začnou pohybovat ve směru působení elektrického pole. Hlavními představiteli vodičů jsou kovy, dále roztoky elektrolytů a ionizované plyny (plazma). Látky, které nemají schopnost vést elektrický proud, se nazývají nevodiče (izolanty, dielektrika). Všechny nosiče náboje jsou zde vázány určitými silami, a tak k přenosu náboje objemem nevodiče nedochází snadno. Působí-li vnější elektrické pole na nevodič, nastane změna polohy (posun, natočení) nosičů. Mezi nevodiče patří např. sklo a většina umělých hmot.

Látky, jež jsou lépe vodivé než nevodiče a hůře vodivé než vodiče, se označují jako polovodiče. Jejich schopnost přenášet elektrický náboj je závislá na vnějších podmínkách a jejich chemické čistotě. Patří sem např. germanium, křemík [15].

Dielektrika jsou tedy látky (většinou izolanty, mohou ale být i polovodiče), jejichž valenční elektrony jsou pevně svázané s jádrem, není možné je uvolnit, a proto nejsou schopny být volnými nosiči elektrického náboje. Hlavní vlastností dielektrik je schopnost polarizovat se v elektrickém poli. Jedná se o proces, při němž dochází k posuvu vázaných nosičů náboje a ke vzniku elektrických dipólů. Velkou roli zde hraje polarita dielektrik [16].

U polárních dielektrik se vyskytují elektrické dipóly i bez přítomnosti vnějšího elektrického pole. Směr elektrických dipólů je ovšem neuspořádaný, a tak při polarizaci dojde pouze k uspořádání dipólů do jednoho směru. Příkladem je molekula vody, amoniaku, kyseliny chlorovodíkové.

Nepolární dielektrika jsou taková dielektrika, která nemají vlastní dipólové momenty. Při polarizaci se z atomů nebo molekul stanou elektrické dipóly a dojde k nesymetrickému rozložení elektricky nabitých částic [16][17].

5.1 Druhy elektrické polarizace

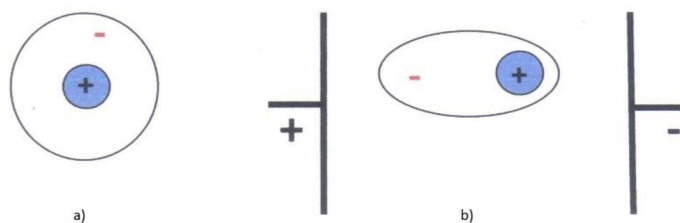
Elektrickou polarizaci dielektrik můžeme rozdělit do několika skupin:

- Pružná (deformační)
- Relaxační
- Migrační
- Spontánní

5.1.1 Pružná (deformační) polarizace

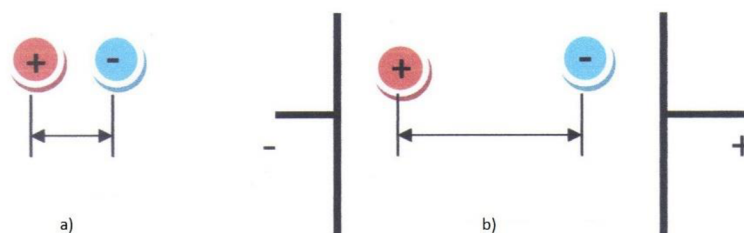
U tohoto typu polarizace dochází k velmi rychlému vychýlení pružně vázaných nábojů (elektrony, ionty) na malé vzdálenosti. Díky tomu, že náboje jsou v krystalické mřížce pevně vázány, probíhá deformační polarizace bez ztrát energie. Rozlišují se dva druhy pružné polarizace: elektronová a iontová.

Elektronová polarizace se vyskytuje u všech izolantů, a to posunutím jader atomů a elektronů v atomovém obalu. Celkový elektrický náboj atomu, který není vložen do elektrického pole, je neutrální (Obr. 3 a). Vlivem polarizace v elektrickém poli se atomy změní na indukované dipóly (Obr. 3 b). Elektronová polarizace není závislá na teplotě [16].



Obr. 3: Znárodnění elektronové polarizace [16]

Iontová polarizace se vyskytuje především u izolantů s iontovou vazbou. Dochází zde ke vzájemnému posouvání kladných a záporných iontů (Obr. 4 a), čímž vznikne elektrický dipól (Obr. 4 b). Tato polarizace není závislá na frekvenci, ale na rozdíl od elektronové polarizace je závislá na teplotě (čím vyšší teplota, tím větší polarizovatelnost) [16].

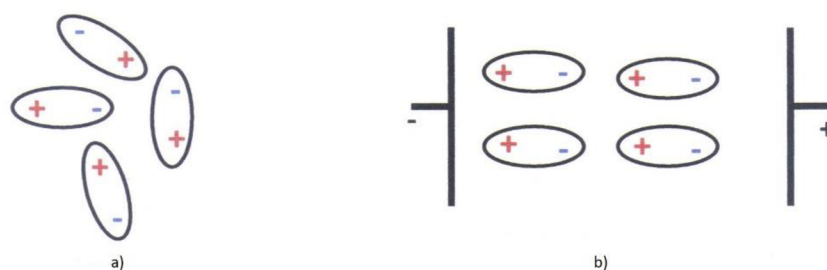


Obr. 4: Znárodnění iontové polarizace [16]

5.1.2 Relaxační polarizace

Relaxační polarizace se vyskytuje u izolantů, jejichž polární částice (např. ionty nebo dipólové molekuly) postupně přecházejí z nepolarizovaného do polarizovaného stavu vlivem působení elektrického pole. Tato polarizace není teplotně závislá, ale dochází ke ztrátám energie v dielektriku. Rozlišujeme zde iontovou a dipólovou relaxační polarizaci.

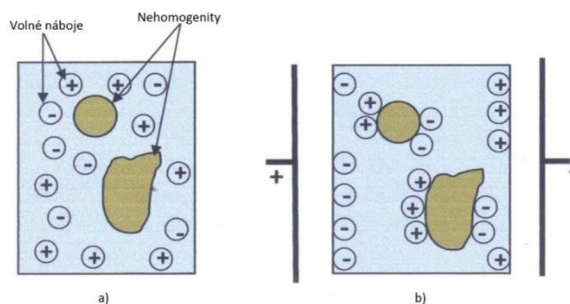
Dipólová relaxační polarizace probíhá u polárních dielektrik, tedy u dielektrik s výskytem elektrických dipólů bez působení elektrického pole (Obr. 5 a). Při polarizaci dochází tedy pouze k postupnému uspořádání dipólů do jednoho směru (Obr. 5 b). K iontové relaxační polarizaci dochází u dielektrik s nepravidelně uspořádanými ionty. Dochází k polarizaci iontů v mezerách struktury [16].



Obr. 5: Znárodnění dipólové relaxační polarizace [16]

5.1.3 Migrační polarizace

Migrační polarizace, též mezivrstevová, probíhá u dielektrik s nehomogenní strukturou (vyskytují se zde rozhraní, poruchy a přechody mezi materiály (Obr. 6 a). Působením elektrického pole na dielektrikum dochází k tvorbě prostorového náboje, a to díky pohybu volných nábojů a hromadění nosičů na rozhraní látek (Obr. 6 b). Migrační polarizace je z výše jmenovaných polarizací nejpomalejší a je závislá na teplotě [16].



Obr. 6: Znárodnění migrační polarizace [16]

5.1.4 Spontánní polarizace

Spontánní polarizace vzniká bez působení vnějšího elektrického pole. Probíhá u látek s doménovou strukturou (feroelektrika). Tato polarizace je závislá na teplotě (s teplotou klesá) a je podmíněna vzájemnou interakcí dipólů a strukturou látky [16].

Pro feroelektrické látky jsou charakteristické nenulové elektrické dipólové momenty u jednotlivých buněk krystalu (krystalová mřížka nemá střed symetrie). Tyto dipólové momenty jsou v nulovém nebo malém elektrickém poli orientovány v určitých směrech. Celý krystal se následně rozpadne na určitý počet oblastí, tzv. feroelektrických domén, které mohou být spontánně polarizované jako celek. Pro každou doménu je typická určitá orientace výsledného dipólového momentu. Vnější elektrickým polem lze tuto orientaci ovlivnit a vyvolat velkou výslednou polarizaci [15].

U všech feroelektrických krystalů se projevuje také pyroelektrický a piezoelektrický jev (viz kapitola 6). Pyroelektrický jev spočívá v deformaci krystalické mřížky změnou teploty. U látek s jednou polární osou symetrie (jeden směr postrádající středovou souměrnost) lze vytvářet změnou teploty dipólový moment, který má směr této polární osy symetrie [19].

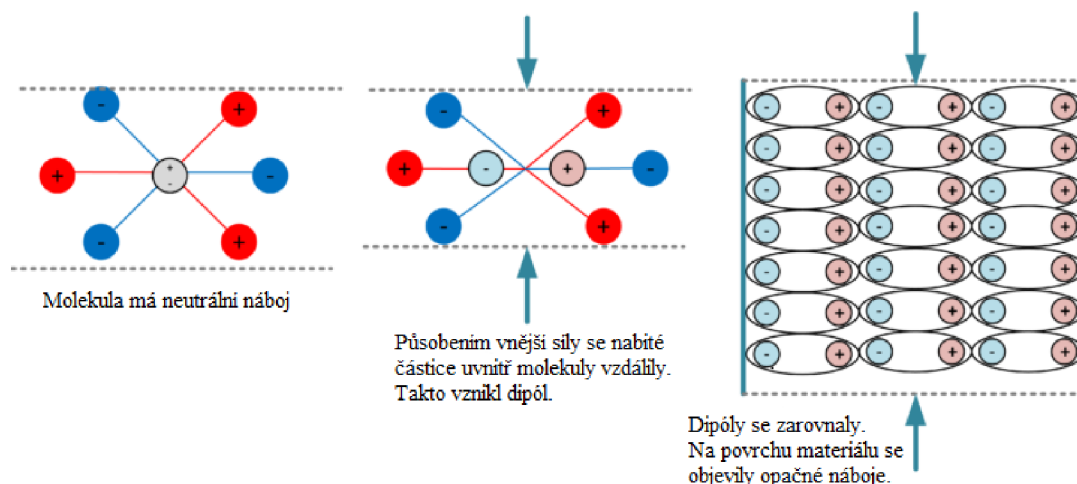
6. PIEZOELEKTRICKÝ JEV

Piezoelektrický jev byl objeven v roce 1880 bratry Pierem a Jacquem Curieovými při pozorování krystalů turmalínu. Zjistili, že vlivem mechanického napětí dochází k polarizaci materiálu, tedy ke vzniku nábojů různé polaritě na určitých plochách krystalu. Tento jev se nazývá jako přímý piezoelektrický jev, tedy jako schopnost krystalu generovat elektrické napětí při jeho deformování.

Roku 1881 pan Gabriel Lippmann přišel na to, že může docházet i k opačnému jevu, tzv. nepřímému piezoelektrickému jevu, kdy po vložení materiálu do elektrického pole dojde k jeho deformaci [20][22][32].

6.1 Princip piezoelektrického jevu

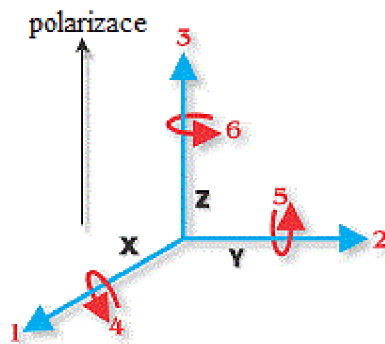
K piezoelektrickému jevu může docházet pouze u krystalů, které nemají střed symetrie. Tj. střed kladného náboje nesouhlasí se středem záporného náboje, k čemuž dochází právě při deformaci struktury. V nedeformovaném krystalu jsou náboje rozmístěny symetricky a celkový náboj na povrchu je nulový (Obr. 7 vlevo). Deformace vnější silou, jako je stlačení, tah, ohyb nebo stříh, způsobí, že se ionty opačných nábojů posunou v krystalové mřížce tak, že elektrická těžiště záporných a kladných iontů, která v nezdeformovaném krystalu souhlasí, se od sebe vzdálí (Obr. 7 vpravo). Na určitých plochách krystalu se poté objeví elektrický náboj a ten vyvolá vnitřní elektrické pole v krystalu [20][21][22].



Obr. 7: Princip piezoelektrického jevu [21]

6.2 Piezoelektrické parametry

Piezoelektrické parametry popisují elektromechanické chování piezoelektrických materiálů, které jsou anizotropní (tj. vlastnosti materiálu se odlišují v závislosti na směru síly, orientaci a polarizaci elektrod). Fyzikální konstanty se proto vztahují jak na směr aplikované mechanické nebo elektrické síly, tak na směr kolmý na aplikovanou sílu. V důsledku toho má každá konstanta dva indexy, které určují směr souvisejících hodnot. Proto je nutné tyto materiály popisovat pomocí souřadnicového systému (Obr. 8) [23][24][32].



Obr. 8: Směry sil ovlivňující piezoelektrické materiály [23]

Kladnému směru osy z odpovídá směr polarizace. Indexy 1, 2 a 3 postupně určují směr orientace os x, y, z a indexy 4, 5, 6 určují smykové napětí kolem těchto os. Tyto indexy jsou využívány jako dolní indexy jednotlivých piezoelektrických parametrů [23][24].

Piezoelektrická nábojová konstanta

Značí se d a jednotkou je C/N . Pro přímý piezoelektrický jev platí:

$$d = \frac{\text{vyvolaná polarizace}}{\text{aplikované mechanické napětí}} \quad (2)$$

Pro nepřímý piezoelektrický jev používáme vztah:

$$d = \frac{\text{vyvolaná deformace}}{\text{aplikované elektrické pole}} \quad (3)$$

Piezelektrická nábojová konstanta má dva dolní indexy. První index označuje směr polarizace nebo elektrického pole a druhý index označuje směr působení aplikovaného napětí nebo směr deformace. Nejčastěji jsou určovány koeficienty d_{33} , d_{31} , d_{15} [23][24].

Piezelektrická napěťová konstanta

Piezelektrická napěťová konstanta se značí g a pro přímý piezelektrický jev má jednotku V·m/ N. Dále platí vztah:

$$g = \frac{\text{indukované elektrické napětí}}{\text{aplikované mechanické napětí}} \quad (4)$$

Pro nepřímý piezelektrický jev má konstanta jednotku m²/C a platí vztah:

$$g = \frac{\text{vyvolaná deformace}}{\text{aplikovaná elektrická indukce}} \quad (5)$$

Piezelektrická napěťová konstanta má také dva dolní indexy. První určuje směr indukce a druhý směr mechanického napětí, resp. směr vyvolané deformace. Nejčastěji jsou určovány koeficienty g_{33} , g_{31} , g_{15} [23][24].

Dielektrická konstanta (permitivita)

Značí se ϵ a udává velikost elektrické indukce uvnitř materiálu vyvolané vnějším elektrickým polem o určité intenzitě. Jednotkou je F/m. Vypočítá se ze vztahu:

$$\epsilon = \frac{D}{E} \quad (6)$$

kde D je elektrická indukce, E značí intenzitu elektrického pole.

Permitivita je materiálová vlastnost a pro vakuum se značí ϵ_0 a má hodnotu $8,85 \cdot 10^{-12}$ F/m.

Poměr permitivity daného materiálu vůči permitivitě vakua se nazývá relativní permitivita ϵ_r , pro kterou platí [23][24]:

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} [-] \quad (7)$$

Faktor dielektrické disipace

Faktor dielektrické disipace, nazýván také jako ztrátový činitel, se značí δ nebo $\tan \delta$ a je určen poměrem efektivní vodivosti k účinné susceptanci v paralelním obvodu. Pro piezoelektrický materiál je ztrátový činitel tangenta úhlu dielektrických ztrát a měří neefektivnost izolačního materiálu [23][24].

$$\tan \delta = \frac{\text{vodivost}}{\text{susceptance}} \quad (8)$$

6.3 Piezoelektrické materiály

Piezoelektrické materiály jsou materiály, které vykazují piezoelektrický jev (viz kapitola 6). Piezoelektrické materiály můžeme dělit podle struktury na:

- Krystalické piezoelektrické látky (monokrystaly)
- Polykrystalické piezoelektrické látky (piezoelektrická keramika)
- Organické polymery (piezoelektrické polymery)

Dále se tyto materiály mohou dělit např. dle hodnoty Curieovy teploty (nad Curieovou teplotou ztrácí látka své piezoelektrické vlastnosti), vhodnosti pro objemové nebo tenkovrstvé prvky apod [22].

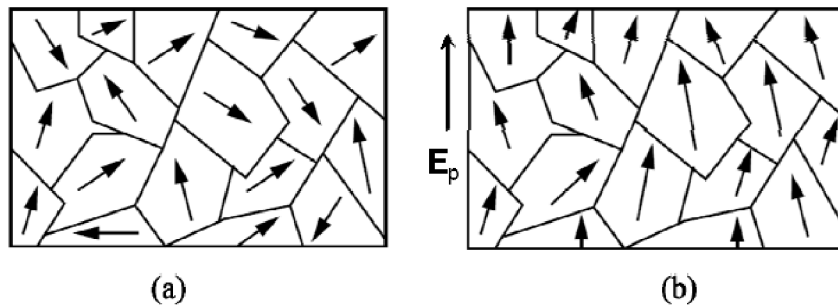
6.3.1 Krystalické piezoelektrické látky (monokrystaly)

Krystalické látky byly nejprve omezené na látky přírodní a až zvýšená poptávka způsobila průmyslovou výrobu krystalů. Mezi nejznámější krystalické látky patří oxid křemičitý SiO_2 (křemen, modifikace α), lithium niobát LiNbO_3 , lithium tantalát LiTaO_3 (titaničitan lithia) a turmalíny [22]. Piezoelektrický materiál pak získáme vhodným výbrusem z monokrystalu. Jeho velikost, rozmístění elektrod a poměr jednotlivých rozměrů určují výsledné vlastnosti materiálu [18].

6.3.2 Polykrystalické piezoelektrické látky (piezoelektrická keramika)

První používanou piezoelektrickou keramikou byl titaničitan barnatý BaTiO_3 (BT), který byl ovšem později nahrazen zirkoničitanem titaničitanem olovnatým (PZT). PZT keramiky jsou založeny na bázi tuhých roztoků zirkoničitanu olovnatého PbZrO_3 (PZ) a titaničitanu olovnatého PbTiO_3 (PT). Poměr jednotlivých složek činí cca 48 % PZ a 52 % PT. Piezokeramiky jsou polykrystalického charakteru a tvoří se spečením zrn z určité piezoelektrické látky. Vzhledem k zrnitému charakteru však materiál po spečení

piezoelektrický jev nevykazuje, protože jednotlivá zrna jsou orientována náhodně a jejich účinek je vzájemně vyrušen. Po vložení materiálu do stejnosměrného elektrického pole dojde k jeho polarizaci jako celku a elektrické dipólové momenty domén srovnají svoji orientaci, která tak z velké části zůstane i po vyjmutí z pole (Obr. 9) [20][22][25].



Obr. 9: Piezoelektrická keramika (a) před polarizací, (b) po polarizaci [20]

Piezokeramiky můžeme rozdělit na olovnaté a bezolvnaté. Do olovnatých řadíme PZT keramiky a jeho deriváty, které vykazují výborné piezoelektrické vlastnosti v širokém rozsahu teplot. Jejich výroba je velice jednoduchá, zejména díky tvárnosti PZT. Proto tyto keramiky patří mezi nejpoužívanější. K bezolvnatým keramikám řadíme již zmiňovaný BT, dále KNN keramiky ((K,Na)NbO₃), BNT-BT keramiky ((Bi_{0,5}Na_{0,5})TiO₃-BaTiO₃) a BCZT keramiky ((Ba,Ca)(Zr,Ti)O₃), které se snaží nahradit PZT kvůli obsahu toxického olova. Ovšem zatím se nepodařilo nalézt adekvátní náhradu [20][25][32].

6.3.3 Organické polymery (piezoelektrické polymery)

Piezoelektrický jev v polymerech byl poprvé popsán r. 1969 H. Kawaiem, kdy tento jev byl připsán určité krystalické struktuře v polymerech během tuhnutí z taveniny. Piezoelektrické polymery se vyznačují vysokou pevností, jednoduchou zpracovatelností, nízkou toxicitou a možností zpracování do formy nanostruktur. Poskytují větší flexibilitu než piezokeramiky a mohou být vyrobeny do filmu o velkých plochách, řezaných a tvarovaných do jakéhokoliv tvaru. Nejznámějšími zástupci jsou PVDF a PVF2 [26].

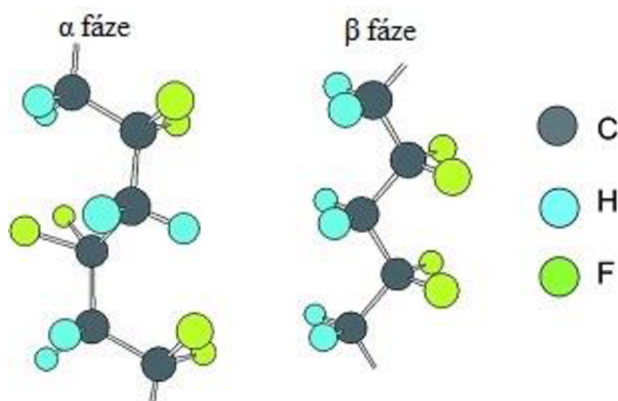
6.4 Polyvinylidenfluorid (PVDF)

Polyvinylidenfluorid je semikrystalický termoplastický polymer vykazující piezoelektrické, pyroelektrické a ferroelektrické vlastnosti. Vyznačuje se nízkou hmotností, flexibilitou a odolností vůči rozpouštědlům. Je složen z opakujícího se uhlíkového řetězce se střídavými vodíkovými a fluorovými jednotkami $-(CH_2-CF_2)_n-$. PVDF má 4 různé krystalické fáze: α , β (Obr. 10), γ , δ . Fáze se od sebe liší konformací a řetězením. Fáze α je nepolární, β , γ a δ jsou

polární. Všechny polární fáze vykazují piezoelektrické vlastnosti, nejsilnější vlastnosti pak vyazuje β fáze.

α fáze je nejčastěji se vyskytující fází v PVDF. Dipólové momenty krystalitů jsou uspořádány antiparalelně, což má za následek jejich vzájemné vyrušení. α fáze vzniká přirozeně při tuhnutí z taveniny.

β fáze vzniká řízenou krystalizací nebo mechanickým protažením za vyšších teplot. β fáze má atomy vodíku a fluoru uspořádány tak, aby poskytovaly maximální dipólový moment na jednotku buňky. Vazby C-F jsou polární a nejvyšší dipólový moment se získá seřazením všech dipólů polymeru ve stejném směru. Piezoelektrická odezva polymerů PVDF je výsledkem síťové polarizace. β fáze má ze všech polárních fází nejvíce spontánní polarizaci a vykazuje nejlepší piezoelektrické a ferroelektrické vlastnosti [27][28].



Obr. 10: Zobrazení α a β fáze pro PVDF [28]

PVDF se primárně používá v izolaci vodičů a kabelů díky vysoké dielektrické konstantě a rozptylovému faktoru. Slabé elektrické vlastnosti umožňují výrobu PVDF filmů s piezoelektrickým a pyroelektrickým chováním. Dále se PVDF používá pro výrobu nanovláken nebo také ve filtračních a separačních zařízeních (membrány, filtry, pouzdra). Membrána PVDF může být použita jako separátor v lithium-iontové baterii, k čištění odpadních vod nebo nalezne využití v biomedicínských membránových aplikacích. Vyznačuje se dobrou chemickou odolností a tepelnou stabilitou, dobrou mechanickou pevností, vhodnou velikostí pórů a vypínacími vlastnostmi [28].

7. PIEZOELEKTRICKÉ NANOVLÁKENNÉ MATERIÁLY

Piezoelektrické nanovláknenné materiály nachází v dnešní době čím dál větší uplatnění. Tím, že se piezoelektrické materiály nachází ve formě vláken, se upravují či dokonce zlepšují jejich vlastnosti. V kapitole 3.2 byly popsány způsoby výroby nanovláken, z nichž nejpoužívanější je elektrostatické zvlákňování, tzv. electrospinning. Aby vznikla piezoelektrická nanovláknna, vybírají se pro přípravu takové materiály, které vykazují piezoelektrický jev. Electrospinningem mohou vznikat polymerní, keramická i kompozitní nanovláknna.

Bylo prokázáno, že elektrostatickým zvlákňováním může být zlepšena piezoelektrická vlastnost materiálů, a to zejména u polymerů. Typickým příkladem je již výše zmiňovaný polyvinylidenfluorid. Díky své flexibilitě a biokompatibilitě je PVDF nejrozšířenějším piezoelektrickým polymerním materiálem.

Nanotechnologie nachází širokou škálu uplatnění téměř ve všech oblastech života (v medicíně, textilním průmyslu, strojírenství, kosmetice atd). Mezi speciální aplikace piezoelektrických nanovláken patří výroba (nano)generátorů pro sběr energie, tzv. energy harvesting. Dále se využívají v oblasti tkáňového inženýrství, pro výrobu elektromechanických senzorů, jako piezoelektrické převodníky [29].

7.1 Piezoelektrické nanogenerátory

S rozvojem lidské civilizace, a rychlým pokrokem ve vědě a výzkumu, nastává otázka, jak nahradit neobnovitelné zdroje energie, jako je uhlí, ropa a zemní plyn. Proto se čím dál více populárními stávají zdroje energie mikroelektronických zařízení. Existuje mnoho forem zdrojů energie, které lze sbírat a využívat v okolním prostředí, např. tepelná, chemická, biologická a mechanická energie. Největším kandidátem na výrobu elektřiny se stala mechanická energie, protože je všudypřítomně k dispozici, nejvíce distribuována a vhodná pro aplikace související s lidským pohybem.

Piezoelektrické nanogenerátory se jeví jako nový produkt se slibnými schopnostmi přeměňovat mechanickou energii na elektrickou. Ve srovnání s chemickými bateriemi jsou šetrnější k životnímu prostředí a mohou poskytovat udržitelnou elektrickou energii. První piezoelektrický nanogenerátor na světě byl vyvinut v roce 2006 Z. Wangem. Toto zařízení používá nanočástice oxidu zinečnatého ZnO. Když se nanočástice deformují vlivem slabé síly, vytvoří se piezoelektrické potenciály na horních a dolních koncích nanočástic. Pulzní proudy jsou generovány externími obvody pro převod mechanické energie na elektrickou. Výstupní napětí zde bylo pouze 9 mV. V průběhu let došlo k vyvinutí výkonnějších

generátorů. V roce 2018 byl vyroben ultraprůžný piezoelektrický nanogenerátor, který byl připraven z kompozitu nanočástic BT a PVDF, jehož výstupní napětí bylo 7 V a proud 2500 nA. To, z jakého materiálu jsou nanogenerátory vyrobeny, má zásadní vliv na jeho výkon. Nejpoužívanějšími materiály jsou ZnO, BT, PZT a PVDF.

Nyní je hlavním cílem v oblasti piezoelektrických nanogenerátorů zvýšit flexibilitu zařízení a zlepšit poměr napětí/ proud na výstupu [30].

7.1.1 Energy harvesting

Energy harvesting je přeměna okolní energie na elektrickou energii pro napájení autonomních elektronických zařízení nebo obvodů. Dochází zde k zachycení malého množství energie, která by jinak byla ztracena. Jedná se např. o vibrace, zvuk, pohyb nebo teplo. Právě vibrace, zvuk a pohyb lze zachytit a transformovat na elektrickou energii pomocí piezoelektrických materiálů. Teplo lze přeměnit pomocí termoelektrických a pyroelektrických materiálů.

Energy harvesting je velice perspektivní obor. Hlavní výhodou je snížení nákladů na instalaci zařízení (žádné kabely) a také jejich prakticky bezúdržbový provoz.

Proces energy harvesting je složen ze dvou hlavních aktivit: ze získání energie (vhodným převodem primární fyzikální energie na elektrickou) a z uskladnění získané elektrické energie ve vhodných elektronických obvodech nebo součástkách (baterie, kondenzátor). Ve většině případů se jedná o získání energie pro napájení elektronických obvodů s malou spotřebou, jde např. o bezdrátové senzory, malá přenosná elektronická zařízení, aj.

Piezoelektrický princip energy harvesting je založen na přeměně mechanické energie na elektrickou pomocí piezoelektrických generátorů. Generátor je většinou složen z nosníku, který je tvořen nebo obsahuje piezoelektrický materiál (polymery, keramika) s elektrickými elektrodami. Mechanickým namáháním dochází k ohýbání nosníku, což vede k namáhání piezoelektrického materiálu a ke generování elektrické energie. Nosník může pracovat v horizontálním nebo vertikálním režimu. Mechanickou energii lze sbírat např. z chůze lidského těla (během nebo chůzí) nebo také z otřesů podlah, strojů, atd [31][32][33].

7.2 Senzory s piezoelektrickými nanovláknami

S nástupem flexibilní elektroniky dochází k nárůstu ve vývoji inteligentních zařízení, a to v různých aspektech života. Tato zařízení pokrývají oblasti jako je zdravotnictví, sport nebo robotická a komunikační zařízení. Srdcem těchto zařízení jsou právě senzory.

Piezoelektrické senzory se používají k měření tlaku, mechanického napětí nebo vibrací. Vibrace mohou být žádoucí (energy harvesting) nebo naopak nežádoucí (kmitání mostů nebo budov). V minulosti bylo vyvinuto mnoho senzorů pro měření vibrací, ovšem většina byla

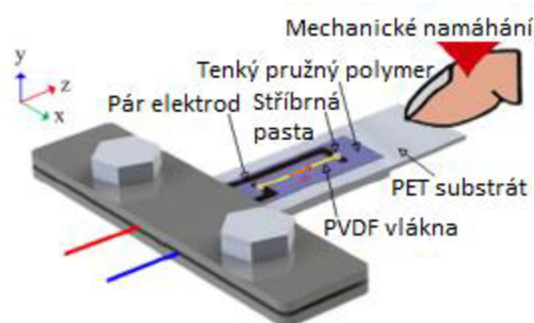
určena pro rovné povrchy, a ne pro malé, zakřivené plochy. Například se hojně využívalo piezorezistivních filmů. Ovšem tyto senzory vyžadovaly externí zdroj energie a bylo obtížné je miniaturizovat.

Proto se čím dál více do popředí dostávají piezoelektrická nanovlákná, zejména PVDF. Tato vlákna jsou citlivější a flexibilnější než filmy a také hodnota jejich prodloužení dosahuje až 17 %, což je výrazně větší než u filmů. Proto mohou být tato vlákna využita pro měření vibrací na pružném a elastickém povrchu. PVDF nanovlákná se využívají u senzorů, jako jsou např. biosenzory, senzory pro robotiku, nositelné senzory, dotykové senzory nebo tlakové senzory [34].

8. NÁVRH EXPERIMENTÁLNÍHO PRACOVIŠTĚ

Pro ověření piezoelektrických vlastností u nanovlákných materiálů bylo potřeba navrhnout experimentální pracoviště. Celkem byla navržena tři pracoviště. Dvě byla pro měření piezoelektrické nábojové konstanty v podélném směru nanovláken, jedno pro měření nábojové konstanty v příčném směru nanovláken.

První návrh pracoviště (Obr. 11) je určen pro měření v podélném směru vláken. Skládá se ze zkoumaných piezoelektrických nanovláken, PET substrátu s elektrodami, elektricky vodivé stříbrné pasty, elektroměru KEITHLEY (Obr. 12) a ze závaží.



Obr. 11: Schéma návrhu pracoviště pro měření vlastností PVDF nanovláken [35]

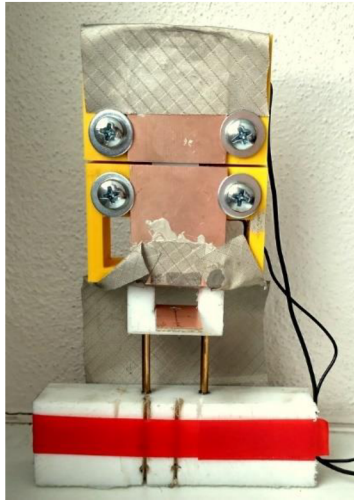


Obr. 12: Elektroměr KEITHLEY 6517B [36]

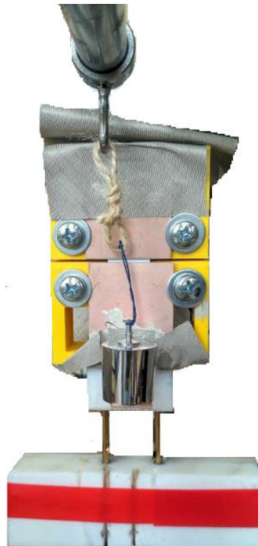
Vybraná piezoelektrická nanovlákná se sejmou z podkladu a nanosou se na PET substrát. Oba konce se napojí na 2 měděné elektrody. Poté se na konce nanovláken nanese stříbrná pasta, a tím dojde k vytvoření kontaktu. Dále se celá struktura zabalí do tenkého pružného polymeru, aby se zachovala jeho stabilita. Deska se následně pomocí elektrod připojí na elektroměr.

Měření probíhá tak, že se na desku působí malou silou, např. závažím nebo opakovaným „tukaním“ prstu ruky do desky. Vlivem mechanického namáhání nanovláken dojde ke generování elektrického náboje, který je měřen pomocí elektroměru.

Další návrh pro měření nábojové konstanty v podélném směru vláken je dle Obr. 14. Zařízení se skládá z držáku vláken (Obr. 13) a závaží, přístroje KEITHLEY (Obr. 12) a stínící látky. Nanovlákná jsou v podélném směru umístěna a upevněna do držáku, který se poté pomocí tří elektrod upevní k elektroměru. Držák s elektrodami je potřeba odstínit látkou, aby se zamezilo působení vlivu okolí. Následně se působí závažím o vybrané hmotnosti na boční část držáku (Obr. 14) a elektroměr měří skokovou změnu náboje. Velikost nábojové konstanty se získá vydělením skokové změny náboje silou působící na vzorek.



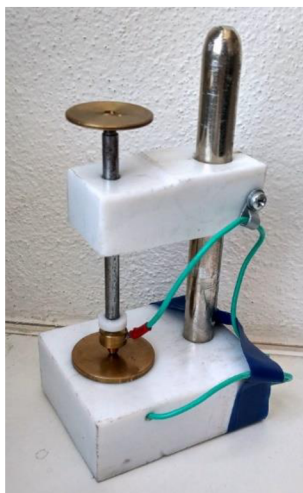
Obr. 13: Zařízení pro měření nábojové konstanty



Obr. 14: Působení závaží na boční část držáku

Posledním návrhem je pracoviště pro měření nábojové konstanty v příčném směru vláken. Pracoviště se skládá z držáku vzorku s elektrodami (Obr. 15), elektroměru KEITHLEY (Obr. 12), stínící látky, stínícího boxu a z držáku závaží.

Vzorek nanovláken se umístí mezi elektrody držáku. Opět je potřeba zamezit působení okolních vlivů, a tak se držák s elektrodami umístí do stínícího boxu (Obr. 16). Následně se působí závažím na horní část držáku v pravidelně opakujících se intervalech a opět je elektroměrem měřena skoková změna náboje.



Obr. 15: Držák s elektrodou pro měření nábojové konstanty



Obr. 16: Držák se závažím ve stínícím boxu

9. ELEKTRICKÁ CHARAKTERIZACE PVDF NANOVLÁKEN

Bylo provedeno měření relativní permitivity ϵ_r a ztrátového činitele $\tan \delta$ pomocí digitálního LCR metru 4263B značky Hewlett Packard a pomocí přístroje Dielectric Test Fixture 16451B (Obr. 17).



Obr. 17: Přístroje pro měření permitivity a ztrátového činitele

Tabulka 1: Vybraná nanovlákná pro měření jejich elektrických vlastností

Druh vláken	Číslo vzorku	Průměr vláken [nm]	Typ vláken
PVDF	23-1	657,8	usměrněná
PVDF	23-2	473	usměrněná
PVDF	23-4	276,4	usměrněná
PVDF	21-24	648,8	usměrněná

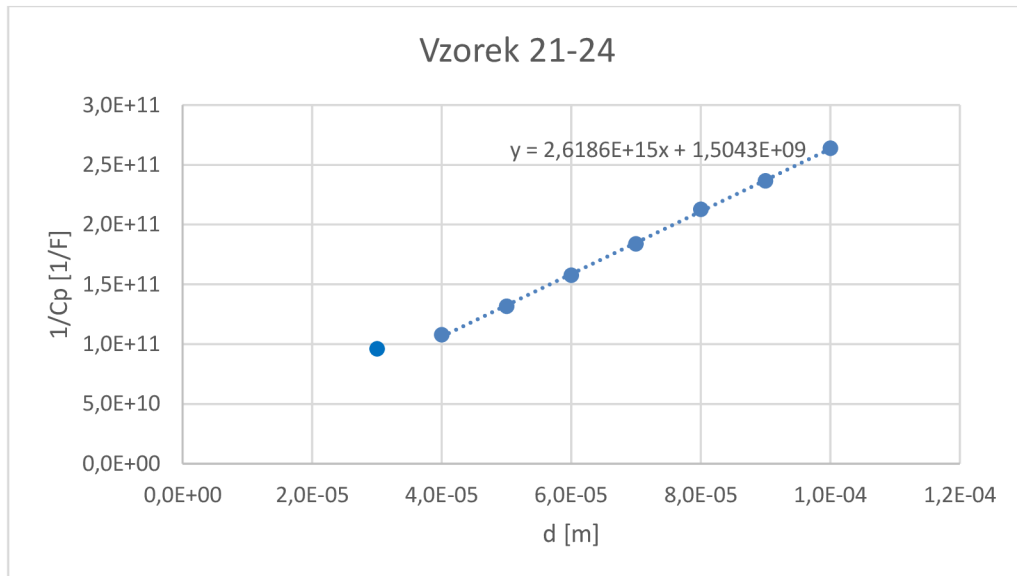
Měření proběhlo na čtyřech vzorcích PVDF nanovláken (Tabulka 2). U tohoto typu měření se předpokládá, že je známa tloušťka vzorku a plocha prostřední aktivní elektrody. Měřilo se pomocí malé elektrody o průměru 5 mm, ovšem tloušťka vzorku byla neznámá, jelikož vlákna na alobalu byla různě „pokrabacena“. Proto se vymyslel následující postup měření: Nejprve bylo třeba přístroj řádně zkalibrovat. Jakmile byl připraven k použití, nastříhaly se vzorky nanovláken o rozměrech 1,5 x 1,5 cm. Poté se vzorek vložil mezi elektrody přístroje Dielectric Test Fixture. Postupovalo se tak, že se nanovlákná mezi elektrodami zmáčkla pomocí nanometrického šroubu. Z přístroje se následně odečetly hodnoty kapacity

a ztrátového činitele při frekvenci 1 kHz a napětí 1 V.

Nejprve byla zapsána tloušťka zmáčknutého materiálu mezi elektrodami a k ní patří kapacita a ztrátový činitel. Poté pomocí nanometrického šroubu došlo k uvolnění sevření vláken o krok měření, který byl 1, a opět se zapsala tloušťka vláken, kapacita a ztrátový činitel. Takto měření pokračovalo do té doby, než byl naměřen potřebný počet hodnot. Dále došlo k přepočítání kapacity na permitivitu podle vzorce:

$$\varepsilon = \frac{\text{krok měření}}{\text{směrnice} \cdot \text{plocha elektrody}} \quad (9)$$

K výpočtu tohoto vzorce bylo třeba sestavit graf, jehož příklad je vidět na Obr. 18. Na osu x se vynesl krok měření a na osu y převrácená hodnota kapacity měření. Z grafu se pak získala směrnice.



Obr. 18: Ukázka bodového grafu pro získání směrnice u vzorku 21-24

Plocha elektrody se vypočítala pomocí vzorce:

$$S = \pi \cdot \frac{d^2}{4} \quad (10)$$

kde d je průměr elektrody.

Jakmile byla vypočítána permitivita, bylo potřeba ji přepočítat na relativní permitivitu podle vzorce (7).

Tabulka 3: Hodnoty relativní permitivity ϵ_r a ztrátového činitele $\tan \delta$ pro vzorek 21-24

Číslo měření	Relativní permitivita	Ztrátový činitel
1	2,420	0,006
2	1,849	0,002
3	2,198	0,003
4	1,941	0,003
5	2,507	0,101

$$\epsilon_r = 2,183 \pm 0,257$$

$$\tan \delta = 0,023 \pm 0,039$$

Tabulka 4: Hodnoty relativní permitivity ϵ_r a ztrátového činitele $\tan \delta$ pro vzorek 23-1

Číslo měření	Relativní permitivita	Ztrátový činitel
1	1,746	0,003
2	2,485	0,013
3	2,347	0,026
4	1,534	0,013
5	2,823	0,006

$$\epsilon_r = 2,187 \pm 0,477$$

$$\tan \delta = 0,012 \pm 0,008$$

Tabulka 5: Hodnoty relativní permitivity ϵ_r a ztrátového činitele $\tan \delta$ pro vzorek 23-2

Číslo měření	Relativní permitivita	Ztrátový činitel
1	2,650	0,082
2	1,858	0,011
3	1,737	0,018
4	2,236	0,017
5	3,150	0,041

$$\epsilon_r = 2,326 \pm 0,521$$

$$\tan \delta = 0,035 \pm 0,026$$

Tabulka 6: Hodnoty relativní permitivity ϵ_r a ztrátového činitele $\tan \delta$ pro vzorek 23-4

Číslo měření	Relativní permitivita	Ztrátový činitel
1	1,024	0,011
2	1,073	0,019
3	1,077	0,019
4	1,017	0,007
5	1,065	0,018

$$\epsilon_r = 1,051 \pm 0,025$$

$$\tan \delta = 0,015 \pm 0,005$$

10. ELEKTRICKÁ CHARAKTERIZACE PVDF/BCZT A PVDF/BT NANOVLÁKEN

V další části experimentální práce byla změřena relativní permitivita ϵ_r a ztrátový činitel $\tan \delta$ u PVDF/BCZT a u PVDF/BT nanovláken. Postup měření byl stejný jako u měření PVDF nanovláken (kapitola 9).

Tabulka 7: Vybraná nanovlákná pro měření jejich elektrických vlastností

Druh vláken	Číslo vzorku	Průměr vláken [nm]	Typ vláken
PVDF/BCZT	120	328	usměrněná
PVDF/BT	121	310	usměrněná

Tabulka 8: Hodnoty relativní permitivity ϵ_r a ztrátového činitele $\tan \delta$ pro vzorek 120

Číslo měření	Relativní permitivita	Ztrátový činitel
1	2,087	0,021
2	1,703	0,013
3	2,272	0,012
4	1,904	0,027
5	2,050	0,019

$$\epsilon_r = 2,003 \pm 0,190$$

$$\tan \delta = 0,018 \pm 0,005$$

Tabulka 9: Hodnoty relativní permitivity ϵ_r a ztrátového činitele $\tan \delta$ pro vzorek 121

Číslo měření	Relativní permitivita	Ztrátový činitel
1	1,283	0,015
2	1,095	0,008
3	1,081	0,005
4	1,240	0,016
5	1,265	0,016

$$\epsilon_r = 1,193 \pm 0,087$$

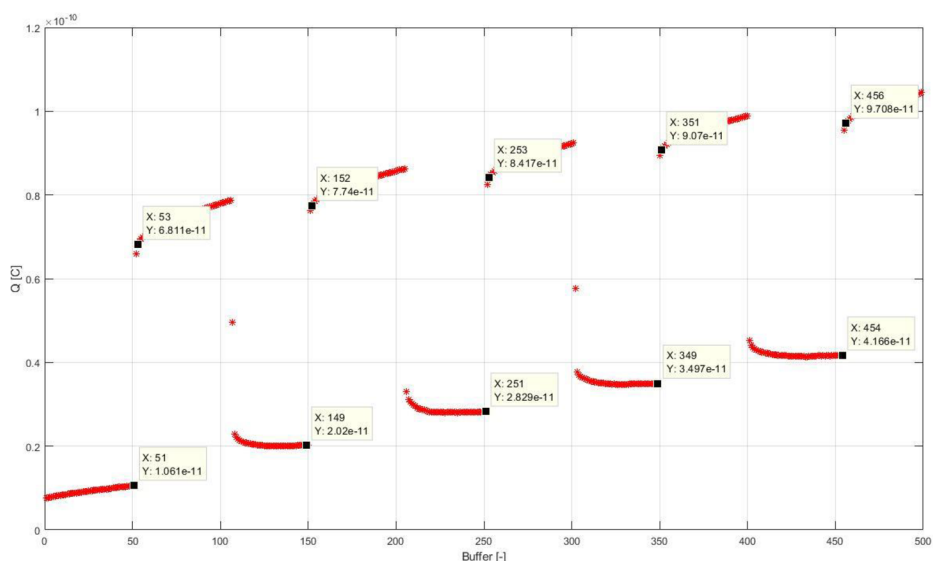
$$\tan \delta = 0,012 \pm 0,005$$

11. MĚŘENÍ PIEZOELEKTRICKÉ NÁBOJOVÉ KONSTANTY

11.1 Měření v příčném směru nanovláken

Měření piezoelektrické nábojové konstanty d_T v příčném směru nanovláken probíhalo na třech různých vzorcích PVDF nanovláken. Každý vzorek byl měřen jak s alobalem, tak i bez alobalu, a to celkem třikrát.

Měření se uskutečnilo na navrženém experimentálním pracovišti (Obr. 16) na VUT. Vzorek nanovláken o rozměrech 2x2 cm se umístil do držáku (Obr. 15) a pomocí tří elektrod se připojil k elektroměru KEITHLEY (Obr. 12). Dále se celý držák s elektrodami vložil do stínícího boxu. Na horní část držáku se vzápětí působilo 50 gramovým závažím o pravidelně opakujících se intervalech. Došlo tak ke měření skokové změny náboje pomocí elektroměru. Naměřené hodnoty se poté načetly a vykreslily pomocí naprogramované funkce v Matlabu. Z grafů se vybraly poslední hodnoty před zdvižením a první hodnoty po zdvižení závaží (Obr. 19). Z vybraných hodnot se nakonec vypočítala piezoelektrická nábojová konstanta pomocí další funkce v Matlabu.



Obr. 19: Skokové změny náboje pro vzorek 21-24

Tabulka 10: Piezoelektrická nábojová konstanta d_T pro vzorek 23-4 s mylarem

Číslo měření	d_T [pC/N]
1	13,961
2	16,436
3	14,679

$$d_T = 15,025 \pm 1,040 \text{ pC/N}$$

Tabulka 11: Piezoelektrická nábojová konstanta d_T pro vzorek 23-4 bez mylaru

Číslo měření	d_T [pC/N]
1	6,259
2	6,834
3	5,786

$$d_T = 6,293 \pm 0,429 \text{ pC/N}$$

Tabulka 12: Piezoelektrická nábojová konstanta d_T pro vzorek 23-2 s alobalem

Číslo měření	d_T [pC/N]
1	14,695
2	15,560
3	15,980

$$d_T = 15,412 \pm 0,535 \text{ pC/N}$$

Tabulka 13: Piezoelektrická nábojová konstanta d_T pro vzorek 23-2 bez alobalu

Číslo měření	d_T [pC/N]
1	2,504
2	2,744
3	2,834

$$d_T = 2,694 \pm 0,139 \text{ pC/N}$$

Tabulka 14: Piezoelektrická nábojová konstanta d_T pro vzorek 21-24 s alobalem

Číslo měření	d_T [pC/N]
1	27,751
2	23,478
3	20,139

$$d_T = 23,789 \pm 3,115 \text{ pC/N}$$

Tabulka 15: Piezoelektrická nábojová konstanta d_T pro vzorek 21-24 bez alobalu

Číslo měření	d_T [pC/N]
1	7,441
2	5,403
3	4,047

$$d_T = 5,630 \pm 1,395 \text{ pC/N}$$

11.2 Měření v podélném směru nanovláken

Měření piezoelektrické nábojové konstanty d_L v podélném směru nanovláken probíhalo na dvou vzorcích nanovláken. Každý vzorek byl opět třikrát přeměřen.

Měření se uskutečnilo na navrženém experimentálním pracovišti (Obr. 14) na VUT. Vybraná nanovlákná se nastříhala na vzorky o šířce 0,5 cm, 1 cm a 1,5 cm a sejmula se z alobalu. Vzorek se vložil a pomocí šroubů s podložkami upevnil do držáku (Obr. 13). Držák s elektrodami se odstínil látkou, aby došlo k omezení vlivu okolí. Na boční část držáku se působilo 50 gramovým závažím o pravidelně opakujících se intervalech. Elektroměr vzápětí změřil skokovou změnu náboje. Hodnoty se poté načetly a vykreslily pomocí funkce v Matlabu a z grafu se opět vybraly poslední hodnoty před zdvižením a první hodnoty po zdvižení závaží (Obr. 19). Z těchto hodnot se pomocí další funkce v Matlabu vypočítala piezoelektrická nábojová konstanta.

Tabulka 16: Piezoelektrická nábojová konstanta d_L pro vzorek 21-24 o šířce 0,5 cm

Číslo měření	d_L [pC/N]
1	0,734
2	1,081
3	1,138

$$d_L = 0,984 \pm 0,179 \text{ pC/N}$$

Tabulka 17: Piezoelektrická nábojová konstanta d_L pro vzorek 21-24 o šířce 1 cm

Číslo měření	d_L [pC/N]
1	2,536
2	2,712
3	2,267

$$d_L = 2,505 \pm 0,183 \text{ pC/N}$$

Tabulka 18: Piezoelektrická nábojová konstanta d_L pro vzorek 21-24 o šířce 1,5 cm

Číslo měření	d_L [pC/N]
1	1,664
2	1,941
3	1,483

$$d_L = 1,696 \pm 0,188 \text{ pC/N}$$

Tabulka 19: Piezoelektrická nábojová konstanta d_L pro vzorek 23-4 o šířce 0,5 cm

Číslo měření	d_L [pC/N]
1	0,987
2	0,943
3	0,767

$$d_L = 0,899 \pm 0,095 \text{ pC/N}$$

Tabulka 20: Piezoelektrická nábojová konstanta d_L pro vzorek 23-4 o šířce 1 cm

Číslo měření	d_L [pC/N]
1	0,469
2	0,526
3	0,537

$$d_L = 0,511 \pm 0,030 \text{ pC/N}$$

Tabulka 21: Piezoelektrická nábojová konstanta d_L pro vzorek 23-4 o šířce 1,5 cm

Číslo měření	d_L [pC/N]
1	1,529
2	0,970
3	0,701

$$d_L = 1,067 \pm 0,345 \text{ pC/N}$$

12. ZÁVĚR

Jak již bylo zmíněno v úvodu, cílem práce bylo seznámit se s problematikou flexibilních piezoelektrických nanovláknenných materiálů, navrhnout experimentální pracoviště pro měření funkčních vlastností těchto materiálů a provést elektrickou charakterizaci vybraných materiálů.

V teoretické části se práce nejprve zabývala vznikem, využitím a možnými aplikacemi nanovláken. Dále byl probrán piezoelektrický jev a materiály, které tento jev vykazují. Nakonec byla navržena tři pracoviště pro měření piezoelektrické nábojové konstanty. Dvě pracoviště byla pro měření konstanty v podélném směru vláken a jedno bylo pro měření nábojové konstanty v příčném směru vláken.

Experimentální část práce bylo možné rozdělit do dvou částí. V první části došlo k měření dielektrických vlastností vláken, a to k měření relativní permitivity ϵ_r a ztrátového činitele $\tan \delta$. Průměrné hodnoty ztrátového činitele se pohybovaly mezi 0,012 a 0,034. Nejmenší ztráty vykazovala usměrněná PVDF/BT nanovláknena o průměru 310 nm a největší PVDF nanovláknena o průměru 473 nm. Hodnoty průměrné relativní permitivity se pohybovaly mezi 1,0 a 2,4.

V druhé části práce byla sestavena dvě pracoviště pro měření piezoelektrické nábojové konstanty. První pracoviště bylo určeno pro měření konstanty d_T v příčném směru vláken. Průměrné hodnoty d_T u vláken bez alobalu se pohybovaly v rozmezí 2,694 až 6,293 pC/N. Hodnoty d_T u vláken s alobalem byly mezi 15,025 a 23,789 pC/N. U měření nábojové konstanty d_L v podélném směru vláken bylo zjištěno, že šířka vláken nijak výrazně neovlivňuje její hodnotu. Průměrná hodnota d_L u vláken se pohybovala mezi 0,511 a 2,505 pC/N.

Navazující diplomová práce bude zaměřena na vylepšení návrhu experimentálního pracoviště, zejména na omezení vlivu okolí na měřené vzorky vláken. Dále bude hodnocena také morfologie vyrobených materiálů a jejich složení.

LITERATURA

- [1] *Nanotechnologie, nanočástice a nanomateriály* [online]. [cit. 2019-10-24]. Dostupné z: <http://www.nanocastice.cz/definice-nanotechnologie/>
- [2] ŠRÁMEK, Jaromír. *Nanotechnologie v medicíně* [online]. Brno, 2009 [cit. 2019-10-24]. Dostupné z: <https://www.med.muni.cz/biofyz/doc/NMgr/nanotech.pdf>
- [3] RICHARD FEYNMAN. *Techmania Science Center/ EDUPORTÁL* [online]. Plzeň: Techmania Science Center [cit. 2019-10-24]. Dostupné z: <https://edu.techmania.cz/cs/encyklopedie/vedec/1140/feynman>
- [4] DANIHELKA, prof. RNDr. Pavel. *Nanomateriály, jejich použití a přínosy* [online], 2016 [cit. 2019-10-24]. Dostupné z: https://www.enviprofi.cz/33/nanomaterialy-jejich-pouziti-a-prinosy-uniqueidmRRWSbk196FNf8-jVUh4EpBD1fgKtdWTOtYiXp_UDT4/
- [5] TOPINKA, Jan. Je nutné studovat možná rizika nanomateriálů pro lidské zdraví? *Vesmír* [online]. 2011, **90**(4), 212-213 [cit. 2019-10-24].
- [6] MUSIL CSC., Vladislav prof. Ing. Nanoelektronika – část 1. *DPS Elektronika od A do Z* [online]. 2013, (5), 4-6 [cit. 2019-10-24]. ISSN 1805-5044.
- [7] MORNSTEIN, Vojtěch. *Lékařská fyzika a biofyzika*. Brno: Masarykova univerzita, 2018. ISBN 978-80-210-8984-6
- [8] SODOMKA, Lubomír. Nanovlákná – materiály budoucnosti. *Rozhledy matematicko-fyzikální* [online]. 2016, **91**(4), 14-18 [cit. 2019-11-25].
- [9] VASITA, Rajesh a Dhirendra S KATTI. Nanofibers and their applications in tissue engineering. *International Journal of Nanomedicine* [online]. 2006, **1**(1), 15-30 [cit. 2019-11-23]. DOI: 10.2147/nano.2006.1.1.15. ISSN 1176-9114.
- [10] UM, In Chul, Dufei FANG, Benjamin S. HSIAO, Akio OKAMOTO a Benjamin CHU. Electro-Spinning and Electro-Blowing of Hyaluronic Acid. *Biomacromolecules* [online]. 2004, **5**(4), 1428-1436 [cit. 2019-11-28]. DOI: 10.1021/bm034539b. ISSN 1525-7797.
- [11] Nanovlákná. *ÚSTAV PRO HYDRODYNAMIKU Akademie věd České republiky, v. v. i.* [online]. Praha [cit. 2019-11-24]. Dostupné z: <https://www.ih.cas.cz/nanovlakna/>
- [12] ALMETWALLY, Alsaid Ahmed, M. EL-SAKHAWY, M. H. ELSHAKANKERY a M. H. KASEM. Technology of Nano-Fibers: Production Techniques and Properties - Critical Review. *Journal of the Textile Association* [online]. 2017, **78**(1), 5-14 [cit. 2019-11-23].

- [13] BĚHÁLEK Ph.D., Luboš Ing. *Polymery* [online]. Liberec: Code Creator, 2014 [cit. 2019-11-24]. ISBN 978-80-88058-68-7.
- [14] DUCHÁČEK, V. *Polymery - výroba, vlastnosti, zpracování, použití* [online]. 2. vyd. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2006 [cit. 2019-11-24]. ISBN 80-7080-617-6.
- [15] SEDLÁK, Bedřich a Ivan ŠTOLL. *Elektrina a magnetismus* [online]. Univerzita Karlova: Karolinum, 2017 [cit. 2020-04-25]. ISBN 978-80-246-3146-2.
- [16] MUDRUŇKOVÁ, Anna. *Elektrotechnické materiály I.* [online]. VOŠ a SPŠ elektrotechnická Františka Křížika, 2016 [cit. 2020-04-25]. ISBN 978-80-88058-90-8.
- [17] HOFMANN, Jaroslav a Marie URBANOVÁ. *Fyzika I.* [online]. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha, 2005 [cit. 2020-04-25].
- [18] BERNARD, Jan Hus, Rudolf ROST a kol. *Encyklopedický přehled minerálů.* Praha: Academia, 1992. ISBN 80-200-0360-6.
- [19] ERHART, Jiří. Piezoelektrina a další elektromechanické jevy I. *Třípól: e-zin popularizující vědu a techniku* [online]. Tábor, 22. června 2009 [cit. 2020-04-26]. Dostupné z: <https://www.3pol.cz/cz/rubriky/astronomie/40-piezoelektrina-a-dalsi-elektromechanicke-jevy-i>
- [20] ZHU, Xinhua. Piezoelectric ceramic materials: Processing, properties, characterization, and applications. *Piezoelectric materials: structure, properties, and applications.* New York: Nova Science Publishers, c2010, s. 1-36. Materials science and technologies series. ISBN 978-1-60876-272-9
- [21] Piezo and Piezo Electricity. *Pechmol: Pure Technology* [online]. Pechmol, 2017 [cit. 2019-12-08]. Dostupné z: <http://learn.pechnol.com/2017/02/14/piezo-electricity-overshadowed-applications/>
- [22] *Piezoelektrické jevy: Základy piezoelektrických jevů a jejich aplikace v moderních technologiích* [online]. Praha: ČVUT, Ústav fyziky, 2013 [cit. 2019-11-30]
- [23] Piezoelectric Constants. *American Piezo Ceramics* [online]. APC International, 2016 [cit. 2019-12-08]. Dostupné z: <https://www.americanpiezo.com/knowledge-center/piezo-theory/piezoelectric-constants.html>
- [24] *Piezoelectric Ceramics: Principles and Applications.* Mackeyville: APC International, 2011. ISBN 978-0615565033.

- [25] SUASTE GÓMEZ, E., C. O. GONZÁLEZ MORÁN a J. J. A. FLORES CUAUTLE. Ceramic-controlled piezoelectric: development, applications and potentiality in electrical and biomedical engineering. In: SUASTE GÓMEZ, Ernesto. *Piezoelectric Ceramics*. Croatia: Sciyo, 2010, s. 209-228. ISBN 978-953-307-122-0.
- [26] SONG, Hang. *Fabrication and characterisation of electrospun polyvinylidene fluoride (PVDF) nanocomposites for energy harvesting applications*. London, 2016. Wolfson Centre of Material Processing, Brunel University London.
- [27] BAR-COHEN, Yoseph, Tianji XUE a Shyh-Shiuh LIH. Polymer Piezoelectric Transducers For Ultrasonic NDE. *NDTnet* [online]. 1996, **1**(9) [cit. 2019-12-07].
- [28] Polyvinylidene Fluoride (PVDF): Complete Guide. *Omnexus: The material selection platform* [online]. SpecialChem, 2019 [cit. 2019-12-07]. Dostupné z: <https://omnexus.specialchem.com/selection-guide/polyvinylidene-fluoride-pvdf-plastic>
- [29] ALHASSAN, Zainab Abu, Yasmeen S. BUREZQ, Remya NAIR a Nader SHEHATA. Polyvinylidene Difluoride Piezoelectric Electrospun Nanofibers: Review in Synthesis, Fabrication, Characterizations, and Applications. *Journal of Nanomaterials*. 2018, **2018**, 1-12. DOI: 10.1155/2018/8164185. ISSN 1687-4110.
- [30] HU, Dengwei, Minggang YAO, Yong FAN, Chunrui MA, Mingjin FAN a Ming LIU. Strategies to achieve high performance piezoelectric nanogenerators. *Nano Energy*. 2019, **55**, 288-304. DOI: 10.1016/j.nanoen.2018.10.053. ISSN 22112855.
- [31] HOWELLS, Christopher A. Piezoelectric energy harvesting. *Energy Conversion and Management*. 2009, **50**(7), 1847-1850. DOI: 10.1016/j.enconman.2009.02.020. ISSN 01968904.
- [32] HUSÁK, Miroslav. Autonomní mikronapájecí zdroje s piezoelektrickým principem - I. *DPS: Elektronika od A do Z*. 2013, **5**, 12-16.
- [33] HUSÁK, Miroslav. Mikroelektronické zdroje energie z okolí – Energy harvesting. *DPS: Elektronika od A do Z*. 2013, **2**, 8-13.
- [34] SINGH, Rahul Kumar, Sun Woh LYE a Jianmin MIAO. PVDF Nanofiber Sensor for Vibration Measurement in a String. *Sensors* [online]. 2019, **19**(17) [cit. 2020-05-03]. DOI: 10.3390/s19173739. ISSN 1424-8220.
- [35] LIU, Z H, C T PAN, L W LIN, J C HUANG a Z Y OU. Direct-write PVDF nonwoven fiber fabric energy harvesters via the hollow cylindrical near-field electrospinning process. *Smart Materials and Structures*. 2014, **23**(2). DOI: 10.1088/0964-1726/23/2/025003. ISSN 0964-1726.

- [36] *6517B - Source Meter / Unit, Electrometer / High Resistance Meter, 20 mA* [online]. [cit. 2019-11-26]. Dostupné z: <https://www.newark.com/keithley/6517b/electrometer-high-resistance-meter/dp/56P3700>