

Fakulta mechatroniky, informatiky a mezioborových studií

Studijní program: B3942 – Nanotechnologie

Studijní obor: 3942R002 – Nanomateriály

Nanočástice z exfoliovaných uhlíkových vláken

Nanoparticles of exfoliated graphite fibers

Bakalářská práce

Autor: **David Hartig**

Vedoucí práce: Ing. Jan Grégr

V Liberci 17. 5. 2013

Prohlášení

Byl (a) jsem seznámen (a) s tím, že na mou bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé bakalářské práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li bakalářskou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Bakalářskou práci jsem vypracoval (a) samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím bakalářské práce.

Datum: 17. 5. 2013

Podpis:

Poděkování:

Alespoň touto formou, bych rád poděkoval lidem, bez kterých by moje práce nevznikla.

V první řadě bych chtěl poděkovat mému vedoucímu bakalářské práce, Ing. Janu Grégrovi, díky jehož ochotě a cenným zkušenostem se podařilo značně urychlit přípravu vzorků.

Dále Ing. Janě Grabmüllerové za SEM snímky neupravených uhlíkových vláken, panu Ing. Vladimíru Kovačiči a RDNr. Věře Vodičkové, Ph.D. za precizní a velmi přínosné SEM snímky exfoliovaných uhlíkových vláken, které nám pomohli dokázat úspěšné kroky naší práce.

Ing. Veronice Šafářové z textilní fakulty, za změření elektrického odporu uhlíkových vláken, které byly užitečné v následném porovnání upravených vzorků vláken, s originálními.

Ing. Miroslavě Maršálkové, Ph.D. za ochotné a rychlé umožnění namletí vzorku vláken na nanočástice a užitečné informace týkající se této problematiky.

Ing. Jaroslavu Noskovi, Ph.D. za ochotné a vstřícné změření velikosti částic daných vzorků.

V neposlední řadě své rodině a kamarádům, kteří mě podpořili v nelehké době přípravy této práce.

Všem těmto lidem sem nesmírně vděčný a vyjadřuji veliký dík.

Anotace

Bakalářské práce se zabývá exfoliací uhlíkových vláken. V rámci práce byly elektrolyze podrobeny tři vzorky vláken. Jeden typ vlákna z PAN (UTS 5631) a další dva vzorky vláken ze smoly (K 637 a CN-80). Příprava exfoliovaných vláken probíhal ve třech krocích. Nejprve odstranění "sizingu" z povrchu vláken. Odstranění probíhalo v acetonu. Dále následovala interkalace (elektrolýza) v kyselině dusičné o molární koncentraci 6,35 a 15 mol/dm³. Vzorky vláken po promytí byly následně vysušeny. Následoval krok zvaný exfoliace (rychlé zahřátí). Upravená vlákna byla zkoumána pod rastrovacím mikroskopem. Následovalo proměření elektrického odporu takto připravených vláken. Takto připravená vlákna byla základem nanočástic, u kterých byla měřena elektrická vodivost.

Klíčová slova: uhlíková vlákna, exfoliace, interkalace.

Abstract

Thesis deals with the exfoliation of carbon fibers. The works were subjected to electrolysis three fiber samples. One type of fiber, from PAN (UTS 5631) and two further samples of fibers from the resin (K 637 and CN-80). Preparation of exfoliated fibers was carried out in three steps. First remove "sizing" of the fiber surface. Removal was carried out in acetone. Next followed intercalation (electrolysis) in nitric acid, the molar concentration of 6.35 and 15 mol/dm³. Samples of fibers after washing were subsequently dried. Followed step called exfoliation (rapid heating). The modified fibers were examined under a scanning electron microscope. Followed, by measuring the electrical resistance thus prepared fibers. Thus prepared fibers was precursor for nanoparticles, which was measured electrical conductivity

Keywords: carbon fibers, exfoliation, intercalation.

Obsah

1	Úvod.....	9
2	Teoretická část.....	9
2.1	Uhlík:.....	9
2.2	Historie uhlíkových vláken:.....	9
2.3	Historie uhlíku:	10
2.4	Alotropické modifikace uhlíku	11
2.4.1	Fullereny:.....	11
2.4.2	Uhlíkové nanotrubičky:	12
2.4.3	Grafeny:.....	13
2.4.4	Uhlíkové nanodestičky (xGnP):.....	14
2.5	Výroba vláken:.....	15
2.5.1	PAN vlákna.....	15
2.5.2	Vlákna vyrobená ze smoly:	18
2.6	Dělení vláken	20
2.7	Uspořádání vláken:.....	21
2.8	Literární rešerše:	23
2.8.1	Vysvětlení principu exfoliace	24
2.9	Exfoliace vláken.....	25
3	Experimentální Část:.....	29
3.1	Vlákna používaná pro náš experiment	30
3.2	Předinterkalační proces	33
3.3	Interkalační proces	33
3.4	Voltampérové charakteristiky.....	35
3.4.1	Interkalace v $6,4 \text{ mol/dm}^3 \text{ HNO}_3$	36
3.4.2	Interkalace v $15 \text{ mol/dm}^3 \text{ HNO}_3$	38

3.5	Množství přeneseného náboje.....	39
3.6	Exfoliace.....	40
3.6.1	Výsledky exfoliace.....	41
3.6.2	Exfoliované konce vláken	42
3.6.3	Částice na povrchu vláken.....	43
3.6.4	Zprohýbání jednotlivých pásků vláken	45
3.6.5	Přerušení vláken.....	46
3.7	Měření odporu exfoliovaných vláken	49
3.8	Namletí vzorků exfoliovaných vláken	50
3.9	Měření velikosti částic.....	50
3.10	Návrh účinnějšího zařízení	53
4	Závěr.....	54
	Seznam použité literatury.....	55
	Přílohy.....	58

Seznam symbolů, zkratek a termínů:

Chemické sloučeniny:

C – chemická značka uhlíku

C_x- X znamená počet atomů vodíku v molekule fullerenu

PAN – polyakrylonitril

H₂O, CO₂, CO, NH₃, HCN, CH₄ – chemická značka pro: vodu, oxid uhličitý, oxid uhelnatý, amoniak, kyanovodík, methan

HNO₃, CH₂O₂, H₂SO₄- kyselina dusičná, mravenčí, sírová

NO_x – Chemická zkratka pro oxidy dusíku

Zkratky:

AIDS – zkratka pro pohlavní chorobu

xGnP – exfoliované uhlíkové nano částice

HM – Anglická zkratka High Module (vyškový modul)

SEM – scanning electron microscope (skenovací elektronový mikroskop)

CN-80, UTS 5631, K 637 – Typy uhlíkového vlákna

mol. – zkratka pro molární

Veličiny:

nm, μm – zkratka vyjadřující 10⁻⁹, 10⁻⁶

°C/min – vyjádření rychlosti ohřevu v stupních celsia za minutu

σ – Pevnost v tahu

E – Modul pružnosti v tahu, také Youngův modul

GPa- vyjádření jednotek E a σ

mol/dm³ – molární koncentrace kyseliny

A/g – proudová hustota vztažená na gram

C/g – přenesený náboj vztažený na gram

K – jednotka termodynamické teploty

1 Úvod

I přesto, že se neustále objevují nové formy uhlíku, některé jsou už dlouho známé a tudíž i jejich užití se uplatňuje v praxi mnoho let. Právě pro tyto materiály nastává otázka recyklace. My jsme se pokusili zaměřit na uhlíková vlákna, která podrobíme elektrolyze v kyselině dusičné.

Cílem mé práce je připravit exfoliovaná uhlíková vlákna, která budou následným namletím základem uhlíkových nanočástic, u kterých lze se potvrdila dobrá elektrická vodivost. Zejména nanokompozity uhlíkových částic z namletých vláken spolu s epoxidovou pryskyřicí by mohli přinést značné zlepšení vodivosti u těchto sloučenin, což by mohlo mít za důsledek širší využití těchto kompozitů v mikroelektronice. Přínos práce by mohl být i v odpovědi co s uhlíkovým odpadem, který by mohl být základem pro potřebné nanočástice.

2 Teoretická část

2.1 Uhlík:

Má protonové číslo šest, je tedy šestým prvkem periodické soustavy. V zemské kůře zaujímá přibližně tisícinu celkové hmoty, přesto se jedná o významný prvek, který je velmi důležitou látkou pro život. Díky svým modifikacím tvoří mnoho jak anorganických, tak především i organických sloučenin, počet těchto sloučenin je přes šest milionů a neustále roste. Uhlík nalezneme v živé hmotě.

V přírodě se s ním setkáme v naprosté většině ve formě sloučenin, karbonátových horninách, ve vzduchu jako oxid uhličitý nebo i jako součást ropy a zemního plynu.

2.2 Historie uhlíkových vláken:

První uhlíková vlákna:

Éra uhlíkových vláken začala v roce 1956, kdy Union Carbide otevřela Pharma Technical Center. Komplex byl shromaždištěm mladých nadějných vědců z různých oborů. Ti mohli volně pracovat na svých projektech. Čerstvě vystudovaný fyzik Ph.D. Roger Bacon vzpomíná, „dostal jsem se do uhlíkové obloukové studie tání grafitu za vysokých teplot a tlaků“. Snažil se zjistit, při jaké teplotě nastává trojný bod grafitu. To je místo, kde kapalina, pevná látka a plyn jsou v tepelné rovnováze. „Zařízení bylo podobné začínající pouliční lampě na principu uhlíkového oblouku, jen pracovalo při mnohem vyšších tlacích. Malé množství odpařovaného uhlíku by cestovalo celým obloukem a poté skončilo jako kapalina. Bacon snížil tlak v oblouku a zjistil, že uhlík přechází z plynné fáze přímo na pevnou fázi. Na spodní elektrodě tvořil stalagmity, po jejich prozkoumání (zlomení) byly nalezeny tenké vlákna, která měla překvapivé vlastnosti. Tato vlákna měla desetinu průměru oproti lidskému vlasu. Ale při ohýbání se nezlomila a navíc nebyla křehká. Roku 1958 Bacon prokázal vlákna s pevností v tahu 20 (GPa) a Youngovým modulem 700 GPa. Ve srovnání s obyčejnou ocelí pevnost v tahu 1-2 GPa a Youngovým modulem 200

GPa, byly tyto výsledky fascinující, a proto se uhlíkovým vláknům dostalo takové pozornosti při vývoji. Zřejmě Bacon při tvoření vláken musel vytvořit i nanotrubičky, ale ty nebylo možné v té době prokázat. Vypočtené náklady na výrobu jedné libry vláken představovaly v té době 10.000.000 dolarů. Pro jejich využití bylo třeba přijít na levnější a efektivnější způsob výroby. [1]

2.3 Historie uhlíku:

Jak všichni víme, historii lidstva můžeme rozdělit na období, které se nazývali podle hlavních používaných materiálů dané doby.

- doba kamenná

- doba bronzová

A vstup do 21. století je některými autory označován jako doba uhlíková. O tom mimo jiné svědčí objev několika nových uhlíkových modifikací, o jejichž důležitosti svědčí udělení významných cen.

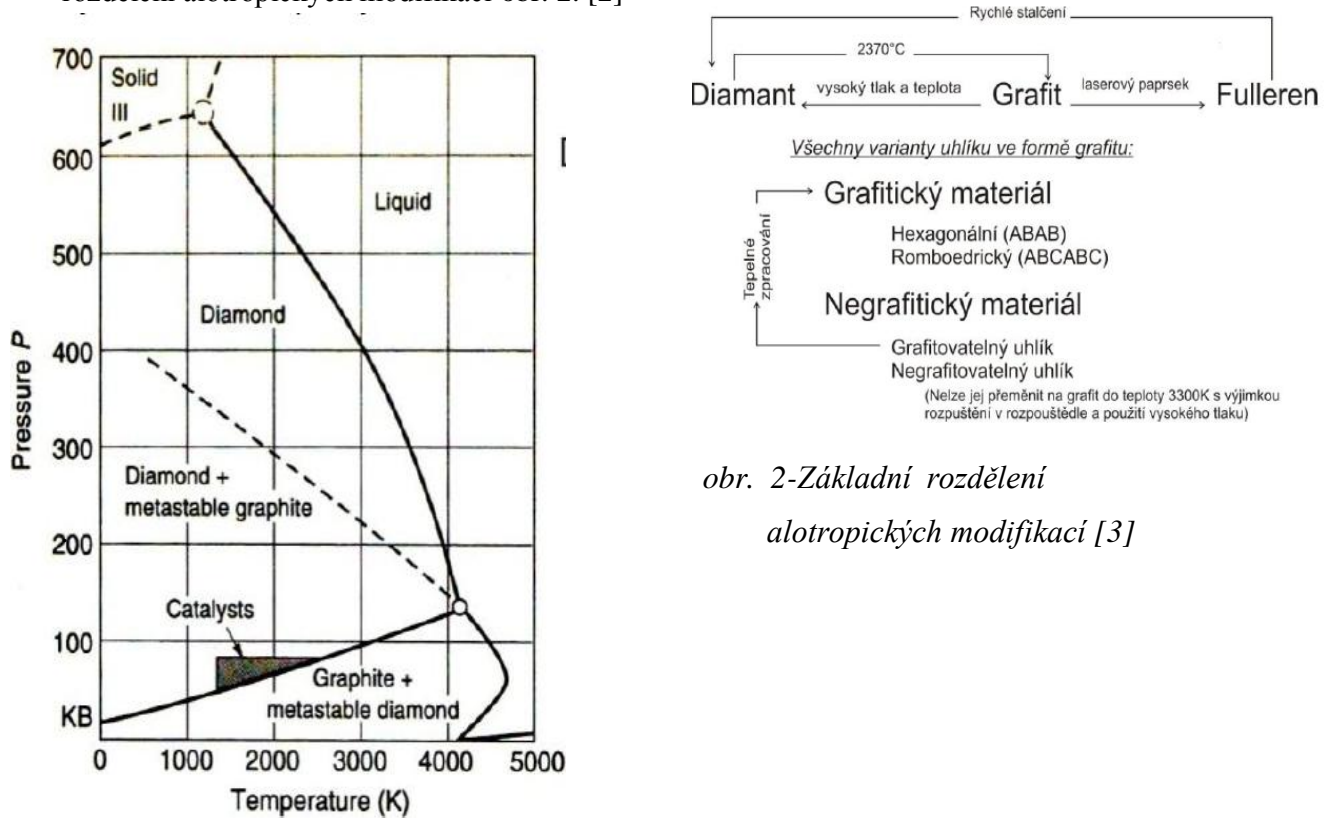
Zajímavá myšlenka P. L. Walker Jr.

„Carbon, an old but new material“

„Uhlík, starý, ale přesto nový materiál“

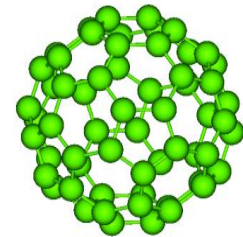
2.4 Alotropické modifikace uhlíku

Asi nejznámějšími alotropickými modifikacemi je grafit a diamant. Ale působením laserového paprsku lze získat další modifikaci a to fulleren. Nejčastěji C_{60} ale nejvyšší známá je až C_{960} . Pro lepší představu jsem přiložil fázový diagram obr. 1 a základní rozdělení alotropických modifikací obr. 2. [2]



obr. 2-Základní rozdělení alotropických modifikací [3]

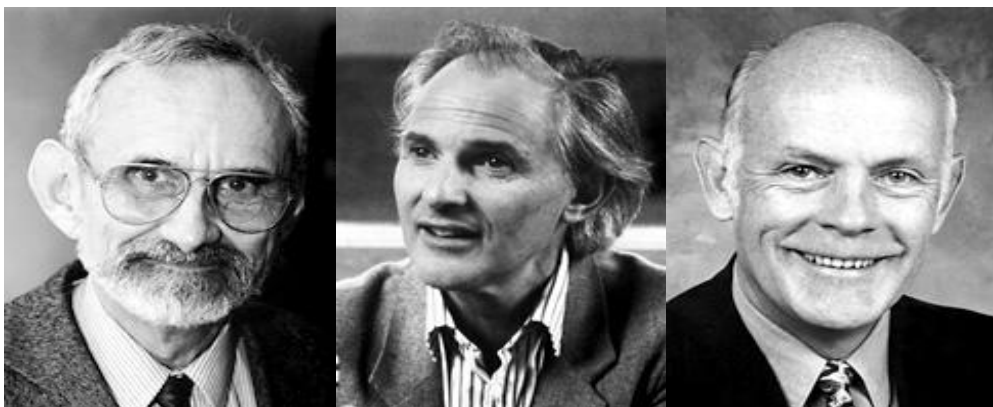
Obr. 1- Fázový diagram uhlíku (solid- pevná látka, liquid – kapalina, diamond – diamant, graphite – grafit, metastable – metastabilní, catalysts - katalýza)[2]



2.4.1 Fullereny:

První zmínku o fullerelech uvedl P. R. Buseck. Předpověděl, že mohou být nalezeny ve fulguritech, jinak ve sklech protavených úderem blesku. Tento předpoklad potvrdil o rok déle T. K. Dally při zkoumání fulguritu v Coloradu.

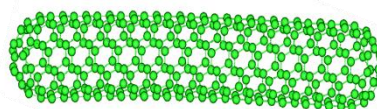
Roku 1996 získali společně Nobelovu cenu za fyziku za objev fullerenů Robert F. Curl Jr. obr. 3, Sir Harold W. Kroto obr. 4 a Richard E. Smalley obr. 5.



obr. 3 R. F. Curl Jr [4] obr. 4 W. Kroto [4] obr. 5 R. E. Smalley [4]

Příprava fullerenu se provádí nejčastěji pyrolýzou. Nyní jsou známy čtyři způsoby. Nejvýznamnější je metoda přípravy, která využívá vypařování grafitu v elektrickém oblouku v atmosféře inertního plynu.

Nejběžnějším fullerenem je C_{60} . Významné jsou díky elektrické vlastnosti, supravodivosti. Jako perspektivní se ukazují i v lékařství, kde lze předpokládat jejich použití při léčbě AIDS.



2.4.2 Uhlíkové nanotrubičky:

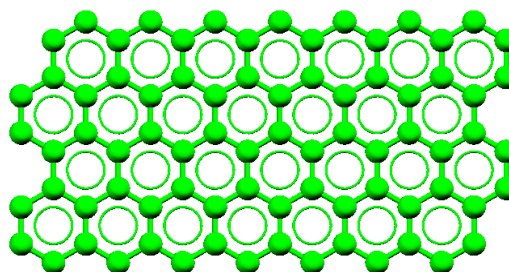
Jsou podobné fullerenům, jsou rovněž duté ale jejich rozměry se od fullerenu liší. Jejich průměr od 1 do 100 nm a délce do 1μ . Mohou být i vícevrstvé. První zmínky o vícevrstevných nanotrubicích pocházejí už z poloviny minulého století, avšak jejich prokázání se podařilo až s rozvojem elektronové mikroskopie v roce 1991 panu S. Iijimovi obr. 7. Který za tento objev v roce 2002 obdržel medaili Benjamina Franklina za fyziku obr. 6.



Obr. 6 Medaile Benjamina Franklina - [5]



obr. 7 S. Iijima - [6]



2.4.3 Grafeny:

O jejich objev se zasloužil roku 2004 Andre Geim 8 a jeho kolega Konstantin Novoselov 9. Kteří za průlomové experimenty vedoucí k objevu grafenu získali roku 2010 Nobelovu cenu za fyziku.

Jedná se o formu uhlíku, strukturou podobnou grafitu představující nejpevnější známý materiál.

Elektrony se v tomto materiálu chovají, jakoby neměli žádnou efektivní hmotnost a pohybují se téměř rychlostí světla. Tento jev doposud nebyl pozorován u žádného jiného materiálu.

Grafen je tvořen rovinnou sítí jedné vrstvy atomu uhlíků. Tato vrstva je propustná pro světlo, takže se dá použít pro výrobu displejů. Zároveň díky jeho polovodivosti je možné z něj vyrobit tranzistor. A díky jeho možnosti skládání do celků se dá do budoucna počítat s využitím grafenu v mikroprocesorech.



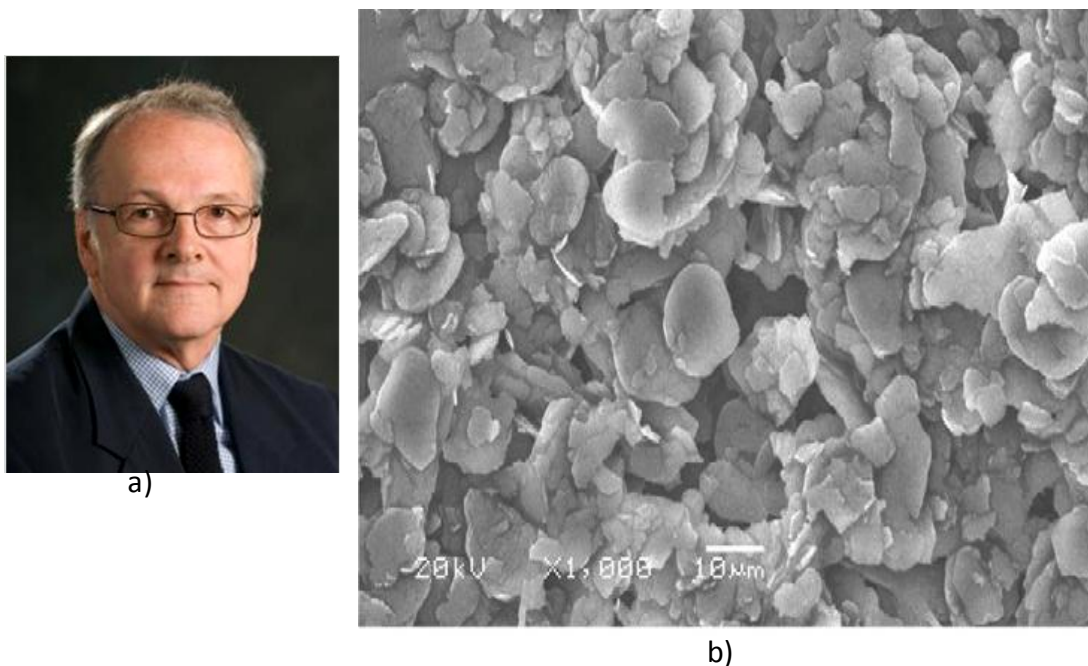
obr. 8 Andre Geim [7]



obr. 9 Konstantin Novoselov [8]

2.4.4 Uhlíkové nanodestičky (xGnP):

Velmi významným objevem sou uhlíkové nanodestičky. O jejich objev a zkoumání vlastností se zasloužil Lawrence Thomas Drzal [10]. Jedná se o částice skládající se z velmi tenkých destiček krystalického grafitu. Složení částice xGnP se skládá z jednoho, nebo více grafenových listů o rozměru do 100 μm . Jejich význam spočívá ve výrazném vylepšení elektrických a tepelných vlastností polymerních materiálů. Přidané xGnP do polymerních materiálů mají za následek vyšší tepelnou vodivost, snížení součinitele tepelné roztažnosti a zároveň poskytují elektrickou vodivost materiálů. [9]



Obr. 10 Lawrence Thomas Drzal (a) [10] snímek jeho objevu xGnP ze SEM (b) [11]

2.5 Výroba vláken:

Výroba vláken dnes:

Uhlíková vlákna můžeme dělit do několika kategorií. A to dle použitého prekurzoru:

- 1) Vlákna z polyakronitrilového prekurzoru (PAN) představují největší množství průmyslové výroby vláken. Tyto vlákna mají vysokou pevnost v tahu
- 2) Vlákna z dehtového prekurzoru se mohou dělit ještě na dvě skupiny. A to na méně finančně náročnou „isotropní smolná vlákna“, která mají špatné mechanické vlastnosti. A druhou skupinu „mezofázová dehtová vlákna“, která mají velmi vysokou pružnost v tahu, ale jsou dražší.
- 3) Vlákna z hedvábného prekurzoru, která nemají takovou pevnost jako vlákna z PAN. Jsou používána jako izolace. Díky jejich vysoké tepelné stabilitě.

Produkce uhlíkatých vláken za posledních 30 let prudce narůstá a to má přímý vliv na dva hlavní faktory:

- velmi dobré vlastnosti těchto vláken, které jsou nadále zlepšovány
- postupné snižování nákladů potřebných na výrobu vláken. [13]

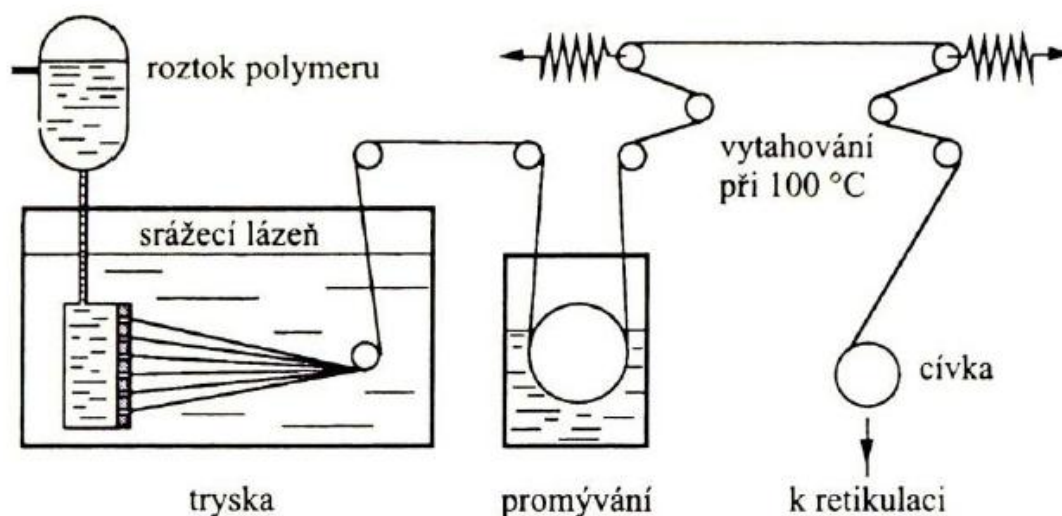
2.5.1 PAN vlákna

Nejprve k PAN vláknům, která představují největší objem průmyslové výroby.

Výroba vláken z polyakrylonitrilu (PAN):

Výrobní proces uhlíkatých vláken z PAN lze jednoduše řečeno rozdělit do následujících pěti fází:

- Předení a následná tvorba vláken.
- Napínání vláken.
- Oxidace a stabilizace cca 220 °C pod napětím.
- Karbonizace v inertní atmosféře do 1600 °C.
- Grafitizace při teplotě do 3000 °C. [13]



Obr. 11 – schéma procesu “mokrého předení” vláken z PAN [12]

Kapitola 2.5.1.1 až 2.5.1.4 zdroj [13]

2.5.1.1 Zvláknění:

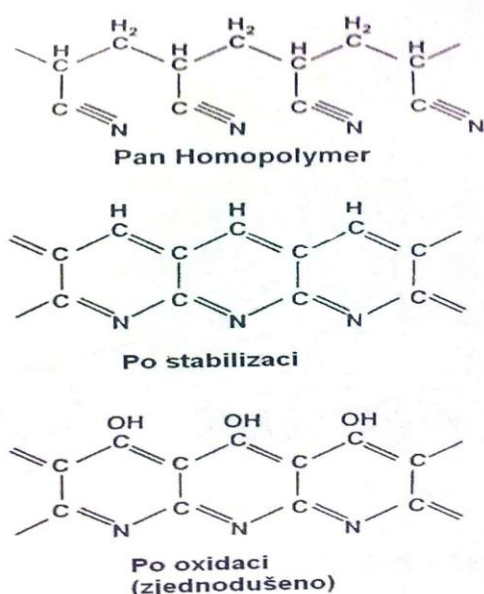
Aby bylo možné materiál spřádat do vláken, je nutné připravit roztok PAN s rozpouštědlem (např. dimetylformamidem), protože se PAN rozkládá ještě před tavením. Metoda spřádání je buď suchá, kde se rozpouštědlo vypařuje ve spřádacím zařízení, nebo mokrá, kde je vlákno umístěno v koagulační lázni rozpouštědla. V první metodě je rychlost odpařování rozpouštědla větší než difúze uvnitř vláken a povrch vláken tvrdne rychleji, než vnitřek což vede ke kolapsu pravidelné struktury (v průřezu vlákna vznikají nepravidelnosti). V druhé metodě se vlákna vysušují rovnoměrně a v průřezu tvoří stejnosměrné kruhy (cibulovitá struktura).

2.5.1.2 Dloužení:

Spředená vlákna mají podobu vláknité nebo lamelární sítě a preferenční orientace polyaromatických fragmentů se dosáhne jejich natahováním a to buď ještě v koagulační lázni, nebo následně ve vroucí vodě. Toto dloužení představuje prodloužení výsledného vlákna o 500 až 1300 % a je to jedním z kroků k získání pevného vlákna.

2.5.1.3 Stabilizace a oxidace:

Stabilizace je následným krokem úpravy vlákna po dlužení. Představuje pomalý ohřev dluženého vlákna při 200-300°C v oxidačním prostředí (obvykle vzduch) pod tlakem, abychom zachovali orientaci kostry polymeru a stabilizovali strukturu. Molekulární změny, které nastanou v průběhu stabilizace, jsou znázorněny na obr. 12. Tyto změny pomáhají zasíťování a termální stabilizaci vláken, které se již v tomto stadiu nemohou roztavit. Netaviteľnosť je dôležitá preto, aby sa zamezilo slepovaniu vláken. Schéma stabilizace v oxidační atmosféře je uvedeno na obr. 12. Následují procesy (cyklizace, dehydrogenace a oxidace), které mají za úkol větší diferenciaci mezi jednotlivými molekulami.



Obr. 12 – Molekulární změny v PAN po stabilizaci a oxidaci [13]

2.5.1.4 Karbonizace:

Tato je uskutečňována při 1000 – 1500°C v inertní atmosféře, kterou bývá obvykle N₂. Požadované teploty je dosahováno pozvolna při rychlosti ohřevu asi 20°C/min. V této fázi je uvolněn velký podíl těkavých produktů a to zejména H₂O, CO₂, CO, NH₃, HCN, CH₄ a jiných uhlovodíků. Do teploty 1000°C (případně až do 1500°C v závislosti na rychlosti ohřevu) se cyklizací do dvourozměrné sítě vytváří klasická hexagonální struktura greenové vrstvy. Podíl uhlíku v této fázi je mezi 50 až 55%. Morfologie průřezu vlákna je zachována a

finální průměr vlákna se pohybuje v rozsahu od 5 do 10 μm , což je přibližně polovina z původního průměru prekurzorního vlákna. Pevnost v tahu σ vláken může být následně zvýšena grafitizací.

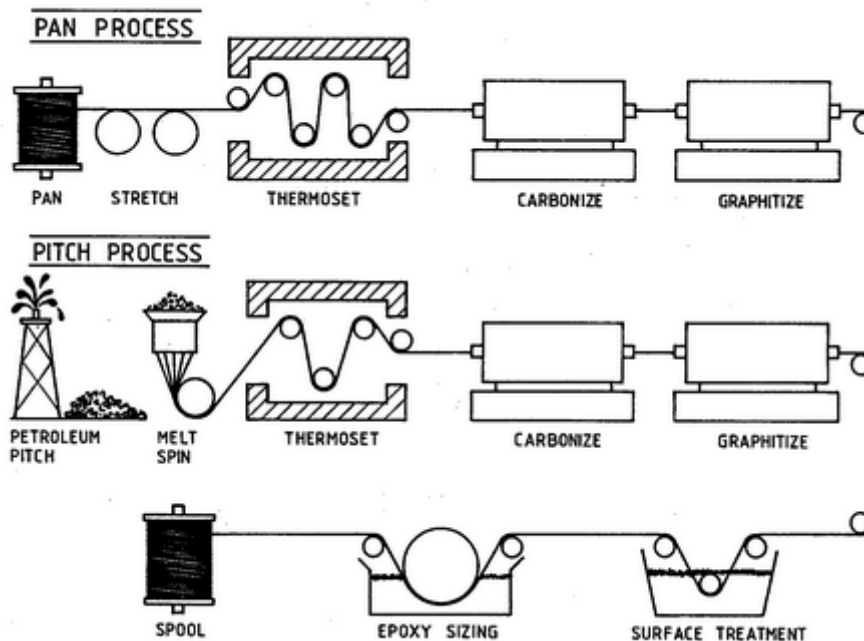
2.5.1.5 Grafitizace:

Tento proces, kdy dojde k vysokoteplotnímu ohřevu až do 3000°C, se používá především pro výrobu PAN vláken s vysokým Youngovým modulem pružnosti v tahu (vlákna HM). Finální obsah uhlíku ve vláknech je větší než 99%. [26]

2.5.2 Vlákna vyrobená ze smoly:

Smola je především produktem destilace uhlí, surové nafty s obsahem uhlíku blížící se 60%. Rozlišujeme dva typy vláken, z izotropní smoly a z mezofáze. Vlákna z izotropní smoly jsou vyráběna s nízkým bodem měknutí a při nízkých nákladech. Obecně mají vlákna malou pevnost a nízký Youngův modul pružnosti (30-70 GPa). Vlákna z mezofáze smoly vykazují, na rozdíl od vláken z PAN, obecně větší hustotu a vysoký modul pružnosti v tahu E (až přes 800 GPa).

Výrobní proces vláken z mezofáze je podobný výrobě vláken z PAN, až na nákladný proces dloužení při teplotním ohřevu, který zde není nutný, což potenciálně snižuje náklad. Viz. Obr. 13



Obr. 13 – schematické znázornění výroby vláken ze smoly. Je patrný stejný postup, jako při výrobě vláken z PAN až na nákladný krok (stretch – dloužení), (thermoset – stabilizace zahříváním, carbonize – karbonizace, graphitize – grafitizace, surface treatment – povrchová úprava, epoxy sizing- epoxidová velikost, spool - cívka) [14]

Celý proces je možno rozdělit do následujících kroků.

- Polymerace izotropní smoly pro výrobu mezifáze.
- Předání mezifáze k získání prefabrikátu vláken.
- Tepelné vytvrzování prefabrikátu vláken.
- Karbonizace a grafitizace vytvrzených vláken k získání vysokého modulu v tahu uhlíkatých vláken.

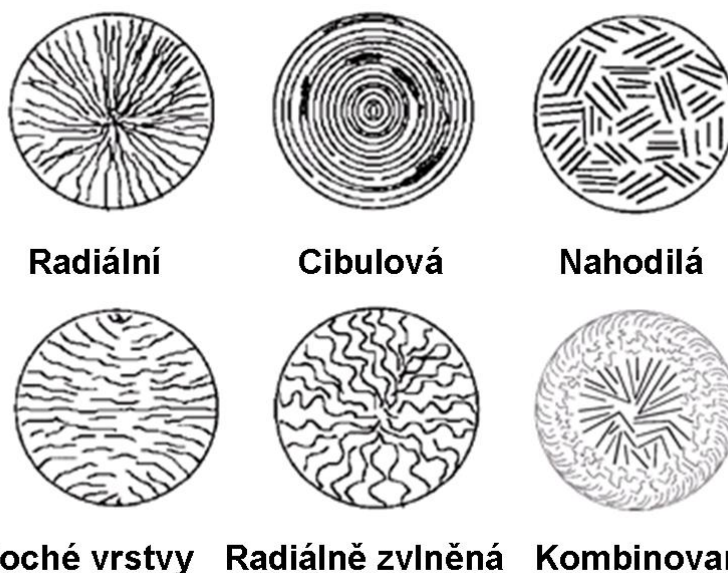
Pro posouzení uhlíkových vláken jsou zásadní mechanické vlastnosti jako je pevnost v tahu σ , ohybu a modul pružnosti v tahu E . Tyto, ale i další fyzikální vlastnosti, závisí především na způsobu a stupni uspořádanosti vnitřní struktury vláken, což zásadně ovlivňuje teplota karbonizace, popřípadě grafitizace, spolu s charakterem prekurzoru a způsobem výroby. Obecně platí, že s teplotou konečné tepelné úpravy stoupá Youngův modul pružnosti v tahu (E), tepelná a elektrická vodivost po směru vláken, ale klesá pevnost v tahu (σ). Podle mechanických vlastností dělíme vlákna do tří typů. [13]

2.6 Dělení vláken

Typ I – HM vlákna (High Modulus), která mají vysoký modul pružnosti E (517 – 724 GPa). A pevnost v tahu σ (1.86 – 2.24 GPa). Jde o typ vláken, která jsou vyráběna, jak už bylo řečeno z mezofáze smoly a grafitizována při teplotách nad 2500°C. Vnitřní struktura těchto vláken lze charakterizovat tím, že má vysoký stupeň orientace grafenových vrstev podle osy vlákna viz obr. 15.

Typ II – HS vlákna (High strength), která mají vysokou pevnost v tahu σ (3.64 – 7 GPa). A modulem pružnosti (200 – 300 GPa). Převážně vyráběna z PAN s konečnou úpravou do cca 1300 °C. Vnitřní orientace grafitových vrstev podle hlavní osy vlákna je horší. Jedná se o radiální, až náhodné uspořádání Viz obr. 14. Obsah uhlíku u HS vláken je mezi 93% až 98%.

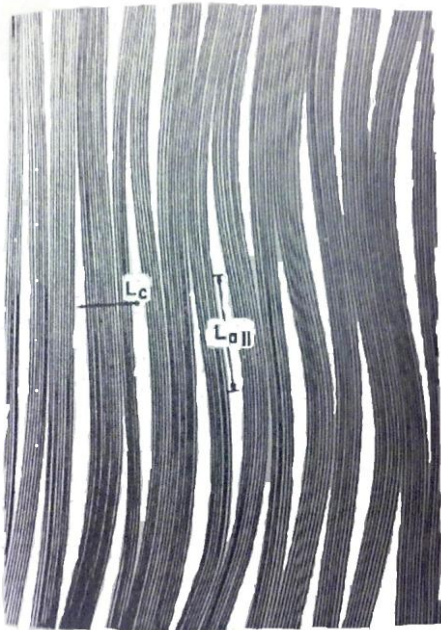
Typ III – IM vlákna (InterMediate), jejichž mechanické vlastnosti leží mezi oběma krajními případy HM a HS [25]



Obr. 14 – Schematické znázornění čtyř hlavních typů uspořádání grafenových vrstev v průřezových strukturách uhlíkových vláken. [15, 16]

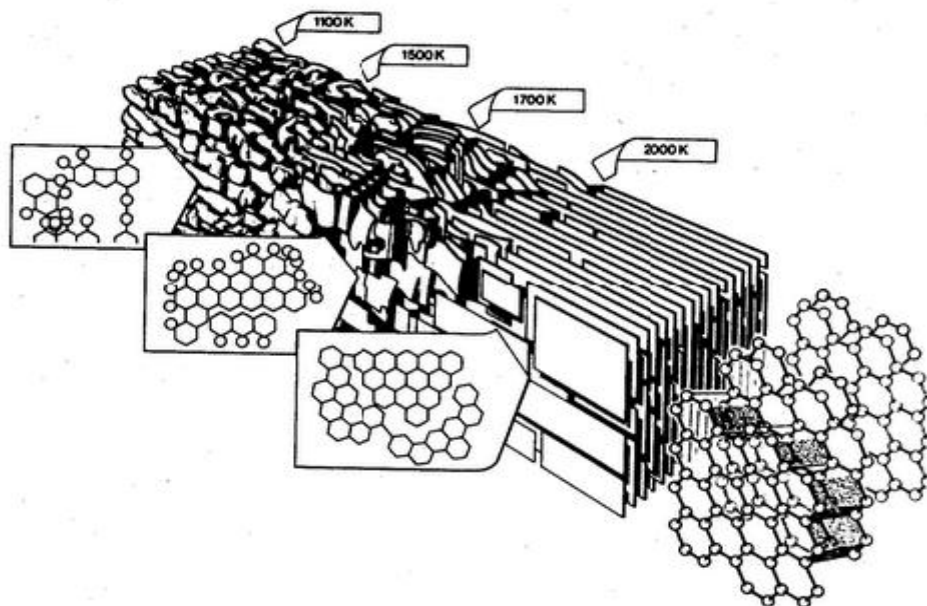
2.7 Uspořádání vláken:

Důležitou součástí výroby uhlíkových vláken jsou vysokoteplotní procesy, které následují po předení, čili vytlačování vláken skrze tenké kapiláry. Tyto procesy, které dotváří strukturu vláken, způsobují uspořádání grafenových vrstev ve struktuře výsledného uhlíkového vlákna. S nárůstem teploty karbonizace a grafítizace roste velikost krystalitů a klesá vzdálenost mezi grafenových vrstev. Mikroskopická analýza uhlíkatých vláken I. Typu ukázala, že jejich vnitřní struktura se dá charakterizovat pásovým modelem viz. Obr. 15. Grafenové vrstvy jsou sdruženy do pásů, které jsou orientovány stejně jako osa vlákna. [13]



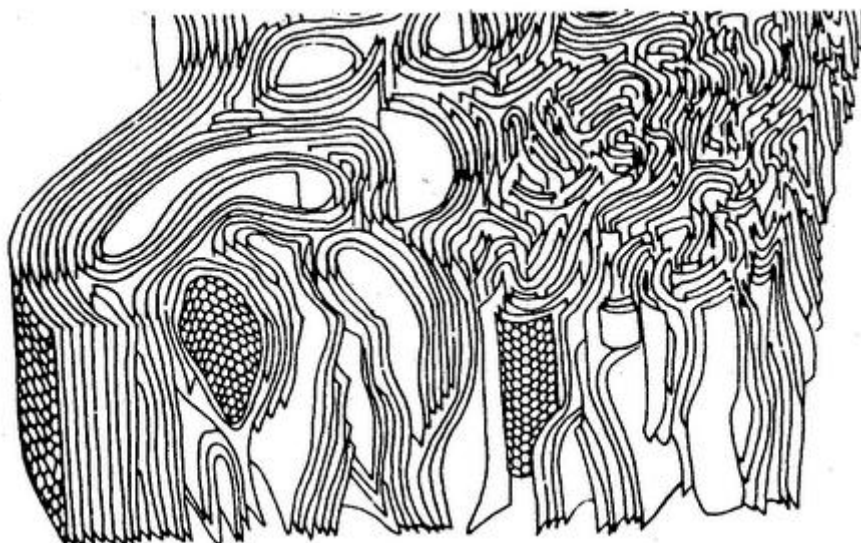
obr. 15 – Model vnitřní struktury uhlíkového vlákna I. typu (HM) v němž jsou jednotlivé vrstvy sdruženy do zprohýbaných pásků. Je zde vyznačena možná velikost krystalitů L_c ve směru osy C (kolmé na grafenové vrstvy) a velikosti L_a ve směru osy a (rovnoběžné s grafenovými vrstvami) [13]

Pro lepší představu uspořádanosti grafenových vrstev vlivem karbonizačního a grafitizačního procesu viz obr. 16



obr. 16 – Schematická představa strukturní transformace probíhající při karbonizačním a grafitizačním procesu. Převzato z práce, kterou publikoval Marsh a Menedez (1989). [14]

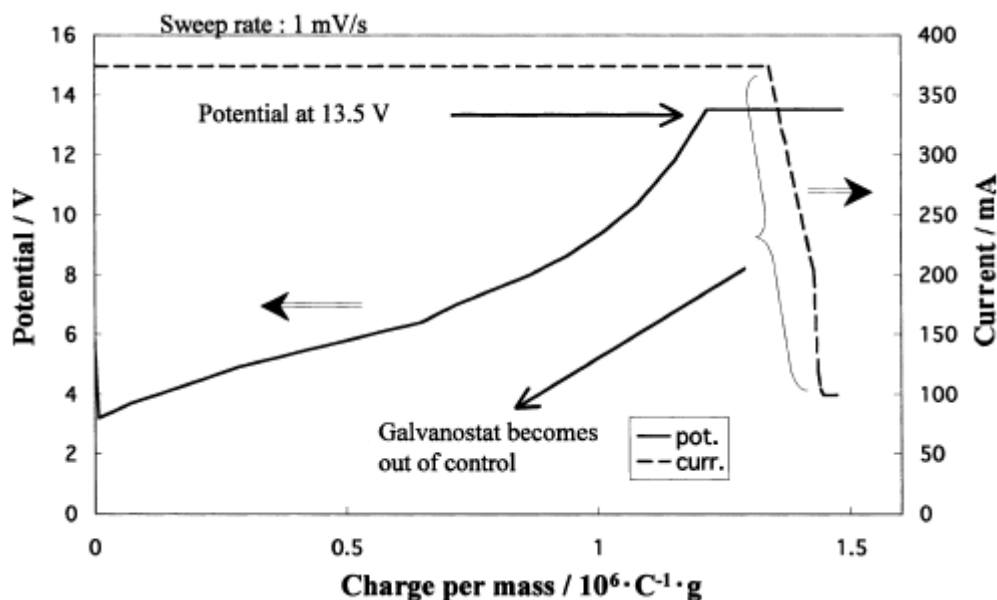
Pouze u uhlíkových vláken není uspořádanost grafitových vrstev konstantní. Snižuje se ve směru od povrchu vlákna ke středu. Pro lepší pochopení obr. 17



obr. 17 – Schematický trojrozměrný model vnitřní struktury uhlíkového vlákna I. Typu. [14]

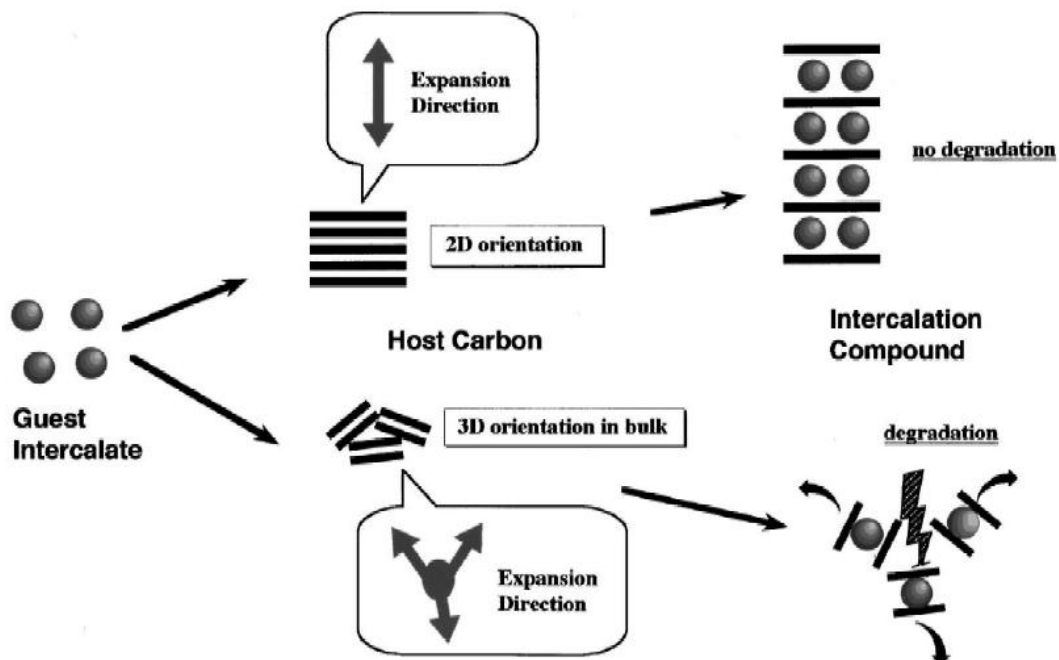
2.8 Literární rešerše:

V rešerši jsem se snažil pochytit všechny detaily, které nám při praktické části práce mohli jakkoli pomoci. Měl jsem k dispozici několik článků, které se týkali přímo tématu exfoliovaná uhlíková vlákna. Autorem těchto článků byl Masahiro Toyoda a jeho kolektiv z japonské univerzity Oitai. Informace, které jsem čerpal z těchto článků mi velice pomohly při přípravě vzorků. Což neznamená, že jsem se při práci nepotýkal s některými problémy, kterým jsem se předem vyvaroval. Mezi jednotlivými články byl rozdíl v použité kyselině a postupy se od sebe příliš nelišili. Pouze byla poznamenána doba, po kterou exfoliace probíhala. Doba se lišila dle teploty kyselého prostředí, ve kterém elektrolýza probíhala, tak ovšem i v koncentraci kyseliny. Nejdůležitější informace, podle které jsme se řídili při přípravě vzorků, byl graf změny v potenciálu a proudu s elektrickým nábojem dodávaným během elektrolýzy viz. obr. 18. Nejdůležitější kroky přípravy exfoliovaných vláken, jsou popsány v kapitole 2.9.



Obr. 18 - Změny v potenciálu a proudu s elektrickým nábojem dodávaného během elektrolýzy v kyselině mravenčí, při 30 °C. S proudovou hustotou, až 200 A/g. [17]

2.8.1 Vysvětlení principu exfoliace



Obr. 19 - Vysvětlení principu exfoliace (guest intercalate – interkalační host (ionty), host carbon – hostitel uhlík, expansion direction – směr expanze, orientation in bulk – orientace ve velkém, degradation – degradace (při kroku exfoliace) [24]

Při vložení vláken do elektrolytu kyseliny a následném připojení elektrického napětí začne probíhat interkalace dle obr. 19. Ionty kyseliny začnou vstupovat mezi grafitové vrstvy (mezi jednotlivé tenké svazky vláken viz. obr. 15) a začnou způsobovat oddalování jednotlivých vrstev, tenkých svazků vláken. Což má za následek větší zprohýbání tenkých svazků vláken viz. obr. 38 a 39 kapitola 3.6.4.

V některých případech může dojít až k přetržení. Ať už důsledkem interkalace, nebo manipulace s vlákny, kdy je jejich pevnost po podrobení interkalace značně snížena.

V následném kroku exfoliace, dojde k vypuzení iontů kyseliny zpět z interkalovaných vláken, což má za následek skokové zvětšení objemu.

2.9 Exfoliace vláken

Exfoliaci uhlíkových vláken lze rozdělit na tři důležité kroky:

Předinterkalační proces (odstranění sizingu). Překlad pro toto slovo do češtiny bohužel není. Jako sizing můžeme rozumět “lepidlo”, nebo “klíždlo” na povrchu vláken. To má za úkol držet tenké svazky vláken v jednom větším svazku.

V článcích jsem se setkal se dvěma způsoby jeho odstranění z povrchu vláken

- 1- Při teplotě 500 °C v proudu vzduchu po dobu 600 minut.
- 2- Při teplotě 700 °C v proudu dusíku (N₂) po dobu 180 minut.

Jednotlivé teploty se lišily kvůli opalování vláken v atmosféře vzduchu. Proto je v případě vzduchu uvedena nižší teplota a delší doba, než při zahřívání v atmosféře dusíku.

Po tomto procesu následuje interkalace. Rozumí se tím elektrolyza v kyselině, při kontrolování elektrického napětí pomocí galvanostatem. Opět se jednotlivé kyseliny pro elektrolyzu liší dle článků (kyselina dusičná HNO₃, mravenčí CH₂O₂, sírová H₂SO₄). Interkalační prostředí se lišilo dle koncentrací od jedno, až po osmnácti molární prostředí kyseliny. Koncentrace jednotlivých kyselin byly přibližně stejné 1 – 13 mol/dm³. Pouze u kyseliny mravenčí až do 18 mol/dm³, ještě pro tuto kyselinu byly interkalační podmínky uvedeny při různých teplotách.

Jediná důležitá věc, která byla zmíněná při použití kyseliny sírové, bylo nutné propláchnutí vláken po elektrolyze, aby nedocházelo při dalším postupu k působení oxidů síry na používané zařízení.

Pro lepší orientaci jsem přiložil tabulku chemických podmínek 1 a také jednoduchý přehled elektrických, podmínek v tabulce 2, použitých při elektrolyze:

elektrolyt	kyselina mravenčí	kyselina dusičná	kyselina sírová
koncentrace	1 – 18 mol/dm ³	1 – 13 mol/dm ³	13 mol/dm ³
teplota	10, 20, 30, 60 °C	20 °C	20 °C
délky vláken	30 – 50 mm	30 – 50 mm	30 – 50 mm

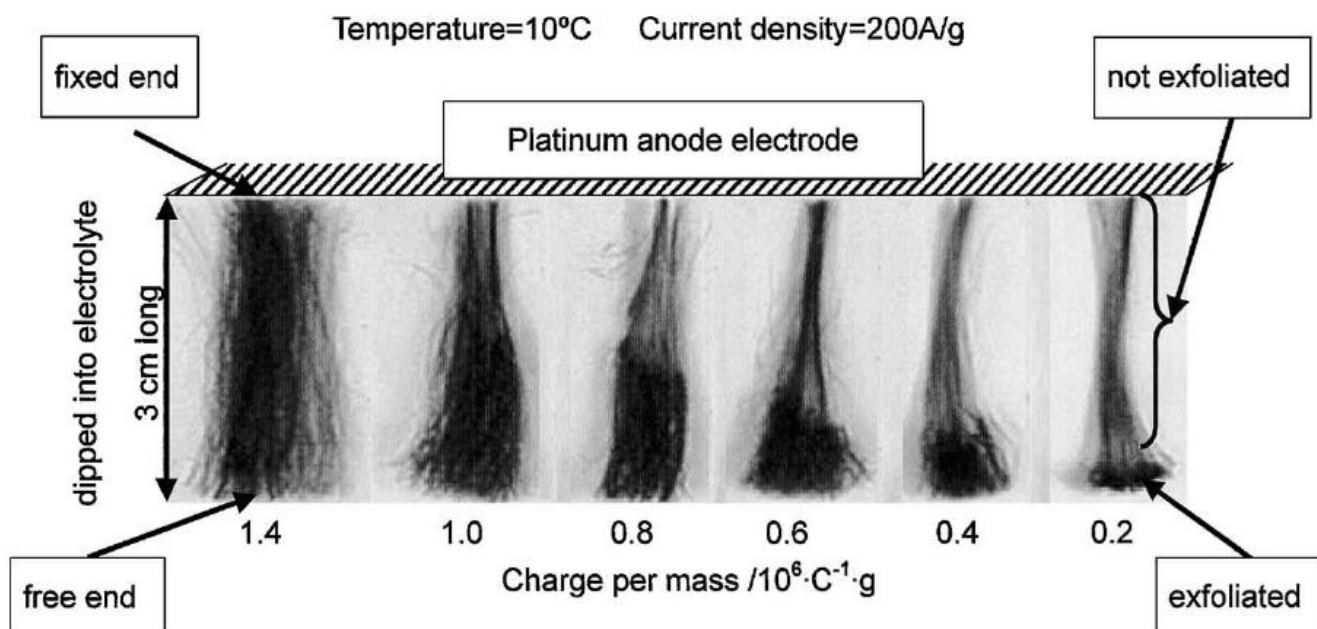
Tab. 1 – přehled chemických podmínek použitých při elektrolyze [17- 22]

- potenciál 3 – 13 V
- intenzita proudu 100 – 380 mA
- proudová hustota až 200 A/g
- přenesený náboj řádově 10^6 C/g
- použité časy elektrolýzy 10 – 40 minut

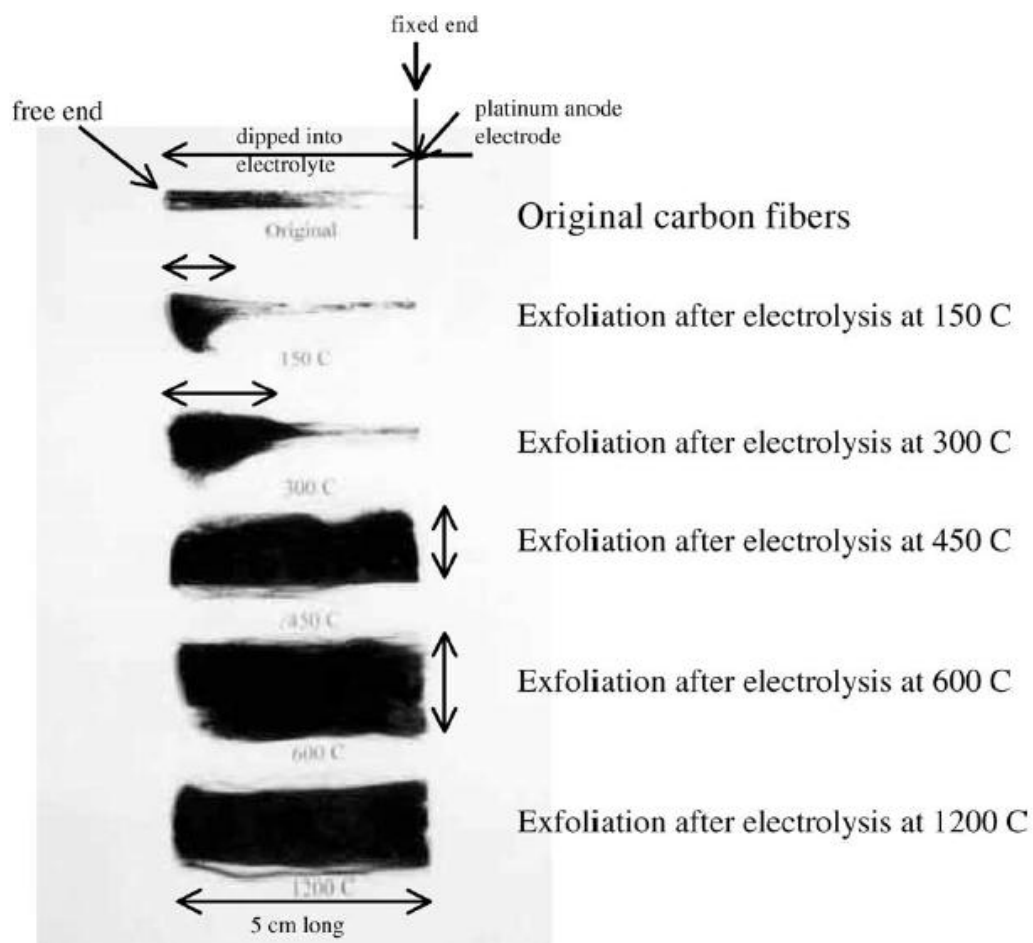
Tab. 2 – stručný přehled elektrických interkalačních podmínek [17- 22]

V pracích bylo diskutováno také použití delších vláken (elektrod), než jsou uvedeny v tabulce 1. U delších vláken, která byla přeříznuta v polovině, bylo zkoumáno rozrušení struktury. Větší porušení bylo na konci vláken a snižovalo se s délkou vlákna směrem k povrchu elektrolytu. Zjednodušeně řečeno lze přirovnat ke kapilárnímu jevu. Ionty kyseliny postupně narušují strukturu vláken a stoupají výše. Záleželo i na druhu vlákna a jeho uspořádanosti grafitových vrstev. Čím větší teplota úpravy vláken při výrobě, tím docházelo lépe k narušení struktury.

Byly zde také diskutovány rozdíly mezi katodou a anodou zkoumaných vláken. Na anodě docházelo k výrazně většímu rozrušení struktury vláken, vlivem oxidace.

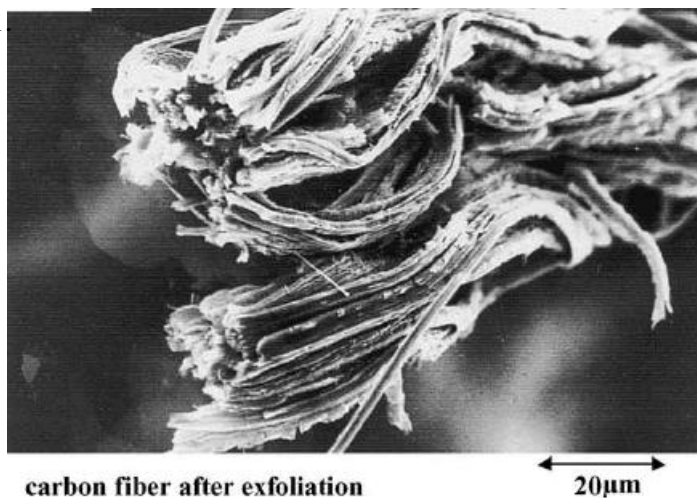


Obr. 20 – závislost stupně interkalace na množství přeneseného náboje. Vlákná fixována jedním koncem k platinové anodě, druhý konec volný. Interarkalace v kyselině mravenčí při 10 °C, při proudové hustotě 200 A/g. [17]

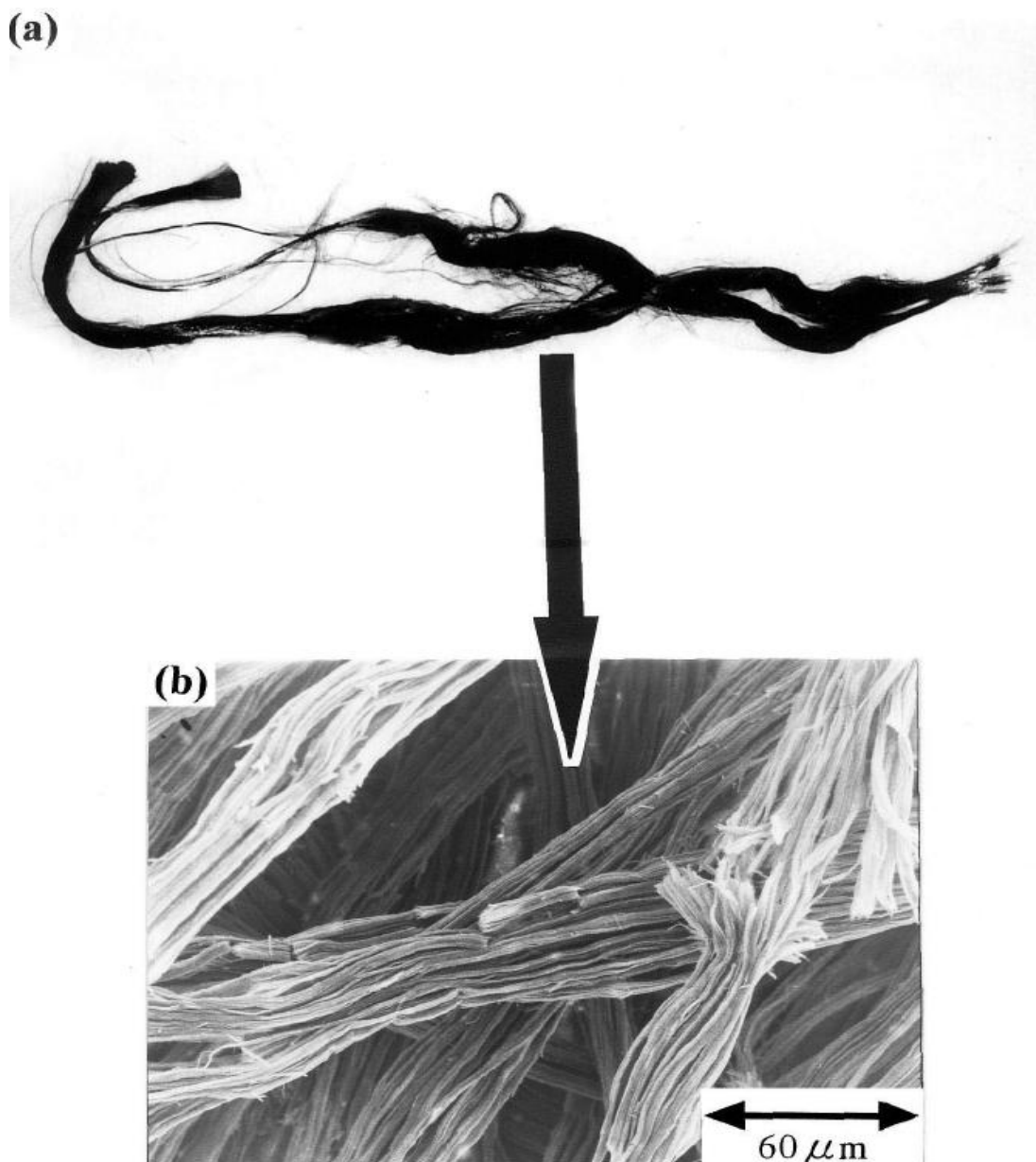


Obr. 21 – Vzhled uhlíkových vláken po exfoliaci při různých teplotách. [18]

Konečný krok (exfoliace) je podobný prvnímu kroku, jedná se o rychlé zahřátí interkalovaných vláken v trubkové peci nad teploty 300 °C. Díky tomuto kroku dojde k významnému zvýšení mezivrstevných roztečí jednotlivých svazků vláken. To je patrné z obrázku 21



Obr. 22 – mikronímek ze SEM. Pohled na exfoliované vlákno [17]



Obr. 23 – morfologie exfoliovaného dlouhého vlákna (a) a SEM mikrosnímek exfoliované části. [19]

3 Experimentální Část:

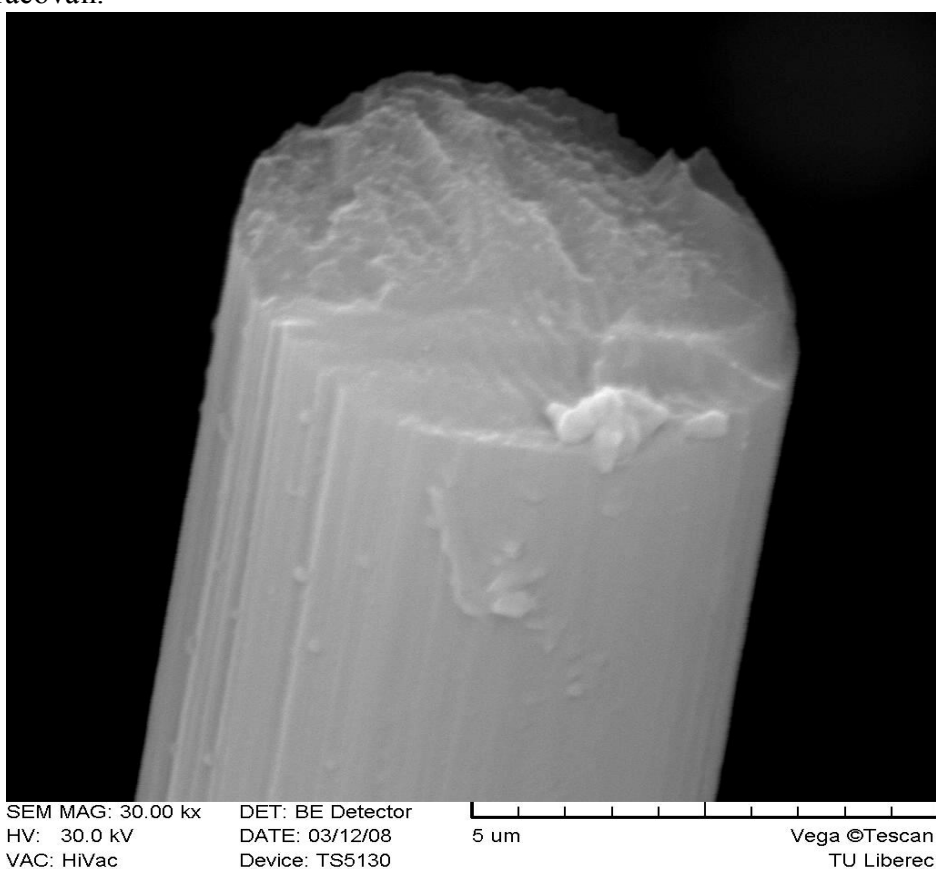
Pro experimentální část byly zvoleny tři druhy uhlíkových vláken. Jedno vlákno bylo z prekursoru PAN a další dvě vyrobeny ze smolného prekursoru. Tato vlákna byla vybrána záměrně, abychom zkusili exfoliaci různých typů vláken a výsledky poté mohli porovnat s články ze kterých jsme čerpaly podstatné informace pro tuto práci. Tato vlákna, jak už bylo řečeno, se liší jednak v prekursoru, ale tak i v tepelné úpravě. Pro každé vlákno, které ještě nebylo podrobena elektrolýze, byly změřeny elektrické a mechanické vlastnosti. Pro nás nejdůležitější bylo změření elektrických vlastností, které budeme v průběhu práce měřit na exfoliovaných vláknech a poté porovnávat s originálními nenarušenými vlákny. Dále byl pro každé vlákno, v jeho řezu, udělán snímek z rastrovacího elektronového mikroskopu, který nám mnohé napověděl o uspořádání grafenových vrstev. A z něhož jsme mohli usoudit, u kterých vláken bude probíhat elektrolýza lépe. Dle průběhu elektrolýzy a následně ze snímků z rastrovacího mikroskopu, budeme moci soudit, ze kterých vláken by se podařilo následným namletím vytvořit nejmenší částice. Jelikož lze předpokládat, že čím více bude narušena vlákenná struktura, tím menších částic lze při mletí dosáhnout. Snaha bude ovšem o co největší rozrušení struktury. Pokud by se podařilo získat dostatečně malé částice, je možné, že při úspěšné exfoliaci, by částice mohli naleznout uplatnění v přípravě kompozitu s epoxidovou pryskyřicí.

První typ, který budu popisovat, bude vlákno z PAN s označením UTS 5631.

3.1 Vlákna používaná pro náš experiment

UTS 5631 – vlákno vyrobeno z PAN s tepelnou úpravou 1500 °C. Už podle prvního snímku ze SEM 24 nám bylo jasné, že u tohoto vlákna bude elektrolyza probíhat nejhůře. Jelikož podle uspořádání struktury grafenových vrstev, lze soudit, že do tohoto vlákna bude vstupovat kyselina nejobtížněji.

To se také potvrdilo po první interkalaci a s tímto vláknem sme dále v experimentech nepokračovali.



Obr. 24 – SEM snímek uhlíkového vlákna UTS 5631

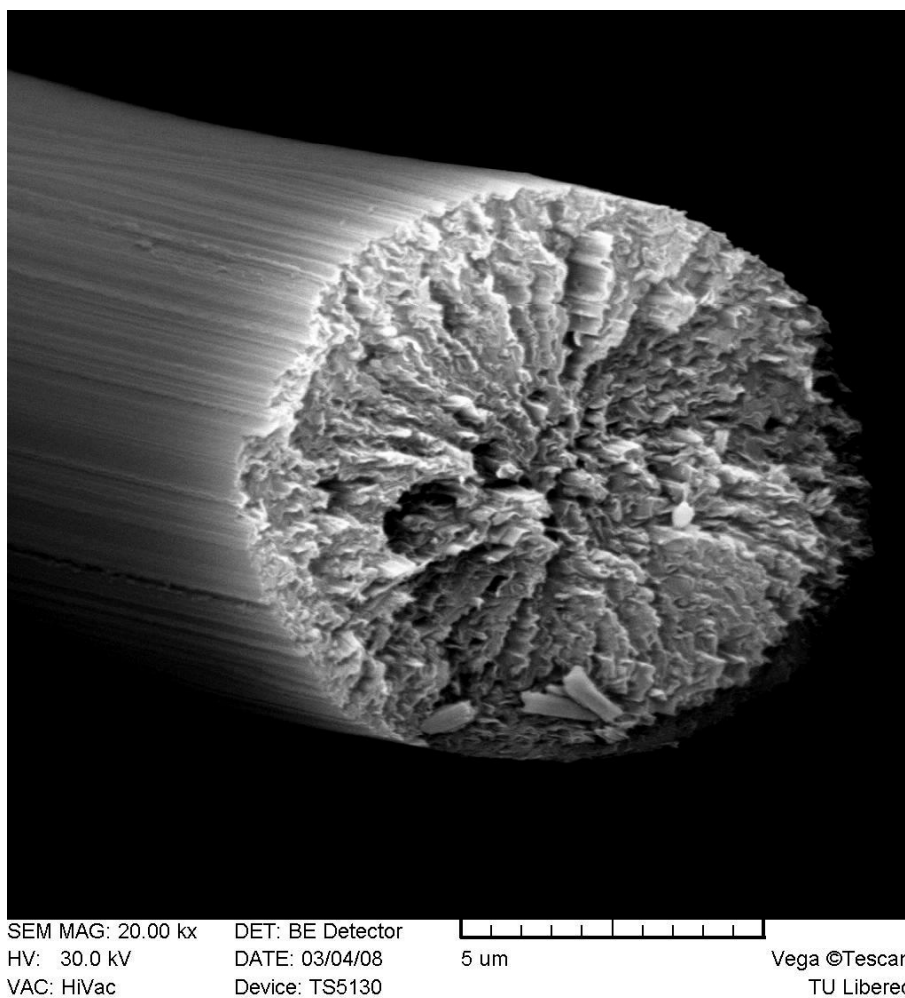
Mechanické a elektrické vlastnosti UTS 5631:

E-modul pružnosti - 238 GPa	průměr	- 7 µm
pevnost v tahu σ - 4,3 GPa	elektrický odpor	- 2,05 mΩ.cm
tažnost - 1,8 %	hustota ρ	- 1,76 g.cm ⁻³

Tab. 3 – Přehled elektrických, mechanických a chemických vlastností vlákna UTS 5631

Další dva typy vláken jsou vyrobeny ze smolného prekurzoru (CN-80, K 637). Teplota jejich úpravy je 2500 – 3000 °C. Vyznačují se velmi vysokou uspořádaností grafitových vrstev. Obzvláště u CN-80 stojí za zmínku ultra vysoký modul pružnosti 780 GPa.

K 637 – Dle snímku ze SEM 25 je patrná paprscitě zvlněná struktura, viz obr. 25 schematické znázornění uspořádání grafenových vrstev [14].



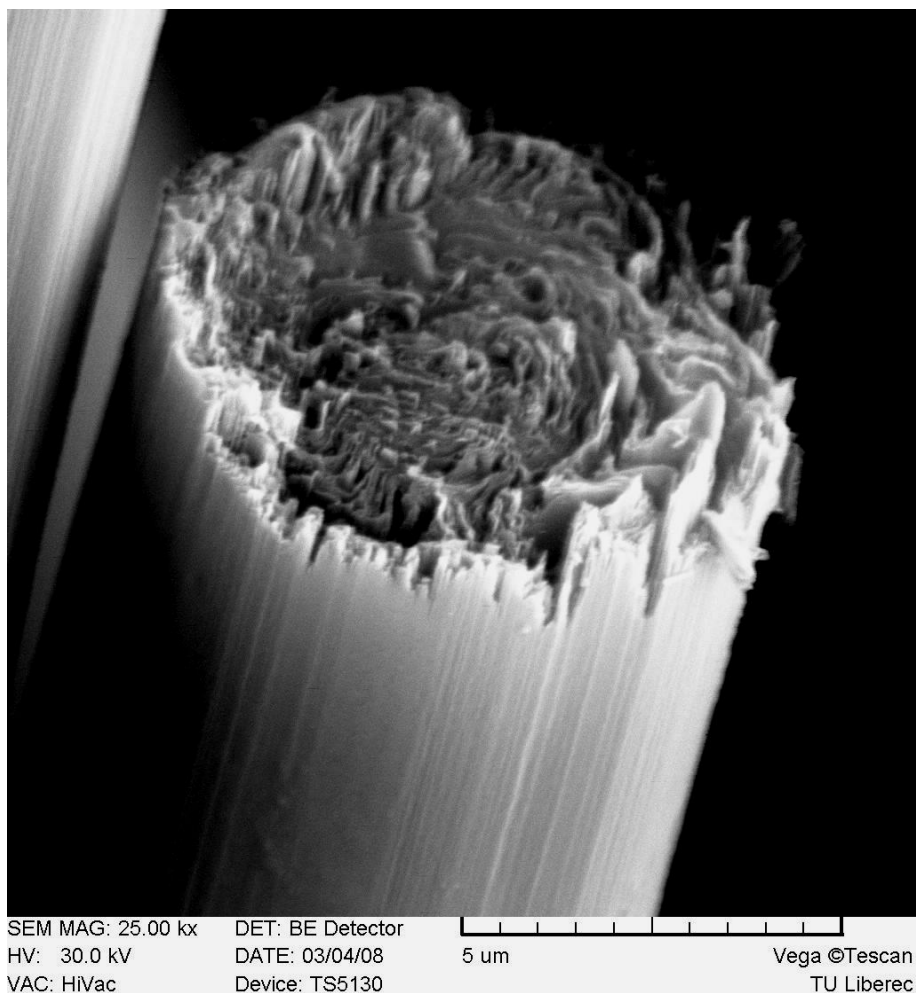
Obr. 25 – SEM snímek uhlíkového vlákna K 637.

Mechanické a elektrické vlastnosti K 637:

E-modul pružnosti - 630 GPa	průměr	- 10 μm
pevnost v tahu σ - 2,62 GPa	elektrický odpor	- 0,66 mΩ.cm
tažnost - 0,4 %	hustota ρ	- 2,17 g.cm ⁻³

Tab. 4 – Přehled elektrických, mechanických a chemických vlastností vlákna K 637

CN-80 – Patrně paprscitě cibulovité uspořádání grafitových vrstev viz obr. 26. Z tohoto důvodu lze předpokládat nejlepší narušení struktury vlákna. A pomocí kroků interkalace a exfoliace získat největší počet tenkých svazků vláken. To se také potvrdilo po interkalaci. Kdy svazek vláken byl nejobjemnější.



Obr. 26 – SEM snímek uhlíkového vlákna CN - 80.

Mechanické a elektrické vlastnosti CN - 80:

E-modul pružnosti - 780 GPa	průměr - 10 μm
pevnost v tahu σ - 3,43GPa	elektrický odpor - 0,5 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$
tažnost - 0,5 %	hustota ρ - 2,17 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$

Tab. 5 – Přehled elektrických, mechanických a chemických vlastností vlákna CN-80

3.2 Předinterkalační proces

V práci se uplatnilo, místo zdlouhavého odstraňování sizingu z povrchu vláken zahříváním v trubkové peci buď v proudu N_2 , nebo proudu vzduchu, což by podle prací zabralo od šesti až do deseti hodin, snadné opláchnutí vláken v acetonu. Tento krok značně urychlil přípravu vzorků. Aceton je triviální pojmenování pro propan-2-on, nebo také dimethylketon. Je používáno hlavně jako rozpouštědlo organických látek. Jeho reaktivita je způsobena přítomností karbonylové skupiny. Zejména pro tyto vlastnosti byl aceton zvolen, jako náhrada zdlouhavého zahřívání. Pouze malým problémem byla reaktivita acetonu s polystyrenem. Ten byl použit, jako oddělení jednotlivých elektrod uhlíkových vláken. O tomto oddělení elektrod více informací v další kapitole 3.3.

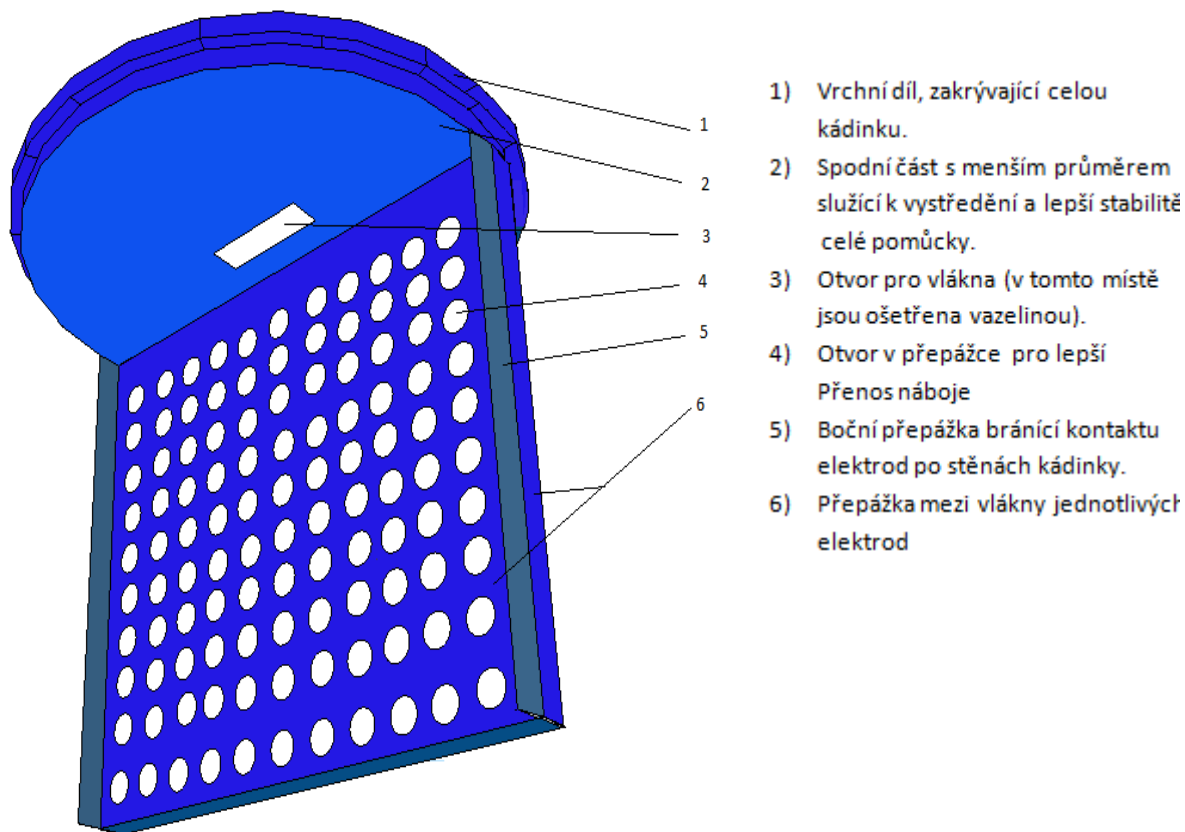
3.3 Interkalační proces

Nejprve bylo potřeba vyřešit problém oddělení elektrod, jelikož jako jednotlivé elektrody byla použita samotná vlákna. Ta se totiž okamžitě po ponoření do kyseliny rozprostřela po celém objemu. Protože se vlákna jednotlivých elektrod během elektrolýzy nemohou sebe dotýkat, bylo třeba je od sebe oddělit. Vhodným materiálem se ukázaly plasty, které bez větších problémů odolaly koncentrované kyselině dusičné. V našem případě čtyři milimetry silný polystyren. Kvůli dobré elektrické prostupnosti bylo potřeba přepážku mezi elektrodami proděravět.

Jelikož elektrolýza probíhala v kádince, museli být po stranách přepážky přilepeny ještě další malé přepážky, které zabránili kontaktu elektrod po stěnách kádinky.

Při větším proudu používaném při elektrolýze docházelo ke vzlínání kyseliny a kontakty galvanostatu podléhaly značné oxidaci. Proto jsme vlákna mezi kontaktem s galvanostatem a hladinou kyseliny ošetřili klasickou vazelinou.

Na obrázku 27 je nákres pomůcky, která sloužila k oddělení jednotlivých elektrod při přípravě vzorků exfoliovaných uhlíkových vláken.



- 1) Vrchní díl, zakrývající celou kádinku.
- 2) Spodní část s menším průměrem sloužící k vystředění a lepší stabilitě celé pomůcky.
- 3) Otvor pro vlákna (v tomto místě jsou ošetřena vazelínou).
- 4) Otvor v přepážce pro lepší Přenos náboje
- 5) Boční přepážka bránící kontaktu elektrod po stěnách kádinky.
- 6) Přepážka mezi vlákny jednotlivých elektrod

Obr 27 – Pomůcka sloužící k oddělení jednotlivých elektrod tvořených z uhlíkových vláken.

Při elektrolýze jsme pomocí galvanostatu nastavovali velikost proudu a napětí.

Takto jsme získali hodnoty pro voltampérové charakteristiky. K těmto datům byl zaznamenán i čas, aby později bylo možné vypočítat množství přeneseného elektrického náboje.

Elektrolýza byla prováděna v kádince o objemu 250 ml v kyselině dusičné. A to ve dvou koncentracích, 6,4 mol. a 15 mol. kyselině dusičné. Veškerá elektrolýza byla prováděna při pokojové teplotě a teplota kyseliny při exfoliaci vláken nebyla nijak kontrolována. Exfoliace byla prováděna v digestoři, kvůli odsávání nebezpečných oxidů dusíku (NO_x).

Zajímavým jevem, se kterým jsme se při exfoliaci setkali, bylo samovolné zvyšování a poté pokles proudu. Při měření volt-ampérových charakteristik a nastavování jednotlivých velikostí proudu se vyskytl problém při delší prodlevě mezi nastavením jednotlivých velikostí proudu. Z počátku exfoliace proud samovolně rostl

až do velikosti pěti ampér. Po změření voltampérové charakteristiky bylo třeba nastavení horní hranice proudu. Při každé interkalaci se objevili na anodě bublinky, které naznačovali počátek oxidace vláken na anodě (UTS - 0,5 A, K 637 - 0,25A v případě 6,4 mol. kyseliny).

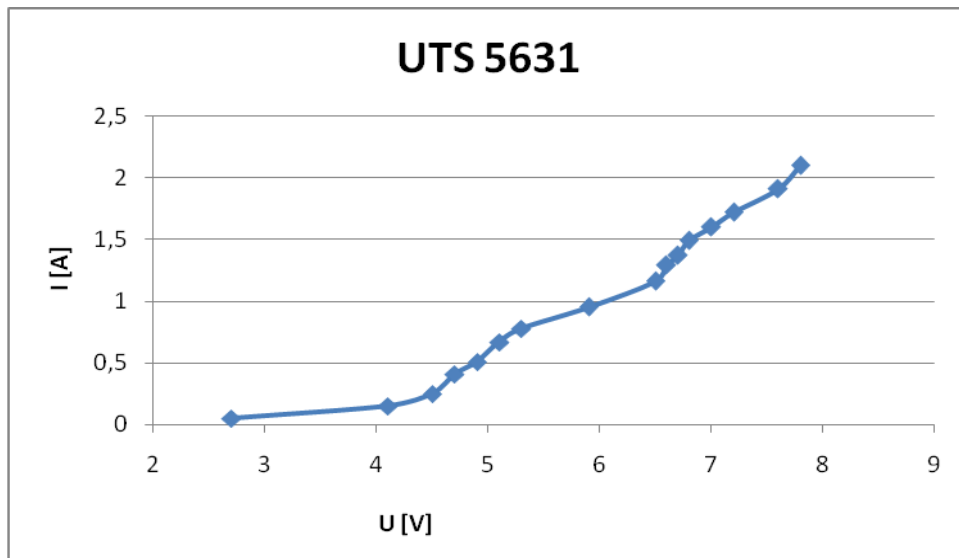
Průběh proudu během exfoliace bychom mohli rozdělit na 3 části. První kdy proud od určité hranice začal samovolně stoupat. Dále, kdy se držel na konstantní hodnotě a poté začal samovolně klesat. Tyto části zřejmě naznačovali průběh interkalace. U jednotlivých typů vláken se samozřejmě hodnoty proudů měnili, ale u všech třech typů vláken se tyto části interkalace odehrály, přesněji řečeno na anodě. Na katodě nebyla sledována interkalace, tudíž jsme s těmito vlákny dále nepracovali, což se týkalo exfoliace a zkoumání míry narušení pod rastrovacím mikroskopem.

3.4 Voltampérové charakteristiky

Jako první voltampérovou charakteristiku přiložím charakteristiku PAN vlákna UTS 5631. Důvodem měření voltampérových charakteristik bylo nalezení bodu, kde se bude proud minimálně měnit s libovolně velkou změnou napětí. Bohužel ne u všech typů vláken se nám podařilo tento bod nalézt. Důvodem byl buďto malý rozsah galvanometru nebo nám to neumožnily elektrochemické podmínky, které při vysokých hodnotách napětí a proudu neumožňovali dále pokračovat. Zejména u 6,4 mol/dm³ kyseliny dusičné se nám tyto body nepodařilo změřit. U koncentrované 15 mol/dm³ kyseliny se nám tyto body, alespoň co se týče výsledků, podařilo odhalit. Jednalo se o bod, kdy už libovolnou změnou napětí nebylo možné ovlivnit velikost proudu, což mělo přímý vliv na přenesení náboje.

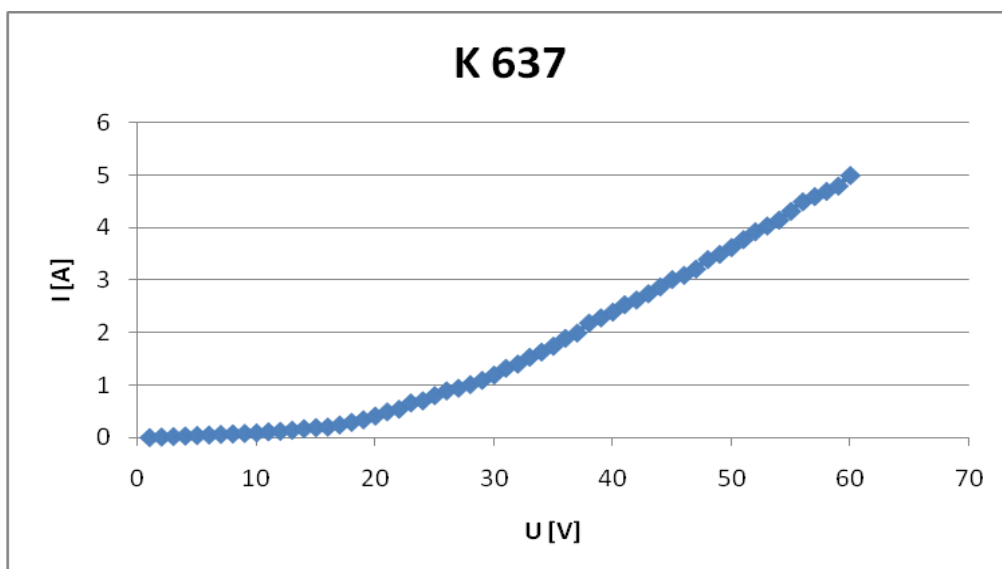
K těmto charakteristikám můžeme přiřadit grafy přeneseného náboje, u nichž byla pouze navíc zaznamenána doba, po kterou dané elektrické podmínky působily na vlákna. Nicméně graf přeneseného náboje během elektrolýzy je k dispozici pouze u vláken vyrobených ze smolného perzekutoru (K 637 a CN-80). Jelikož u vláken z PAN (UTS 5631) se nám nepodařilo dosáhnout takového rozrušení struktury, abychom se s nimi dále zabývaly.

3.4.1 Interkalace v $6,4 \text{ mol/dm}^3 \text{ HNO}_3$



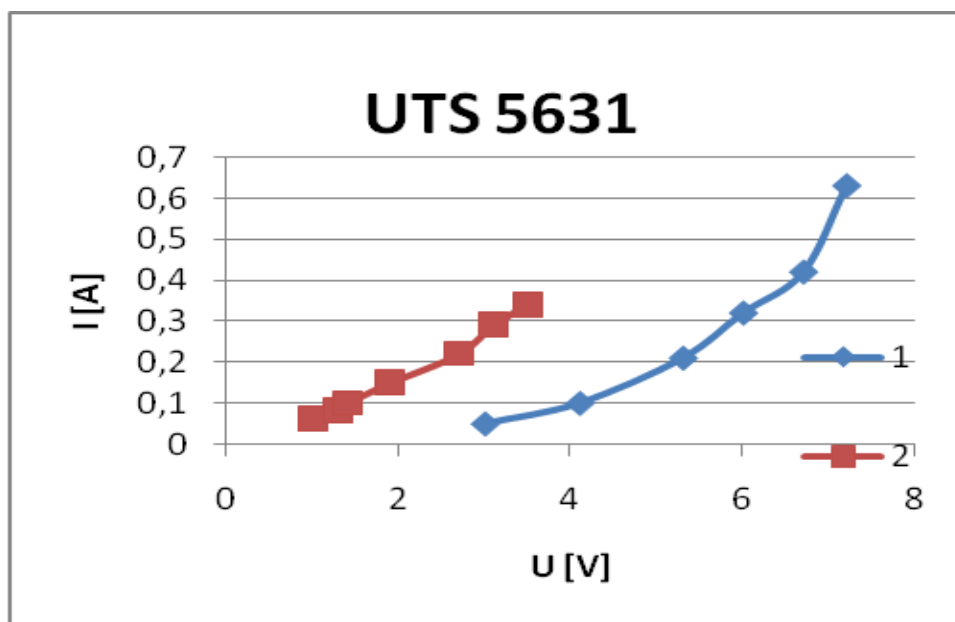
Obr. 28 – voltampérová charakteristika PAN vláken UTS 5631 v $6,4 \text{ mol/dm}^3 \text{ HNO}_3$

Z grafu viz obr. 28 je patrné, že se nepodařilo přiblížit k požadovanému bodu, což bylo způsobeno nevhodnými chemickými podmínkami způsobených vyšším napětím a elektrickým proudem. Nechtěné prohnutí křivky bylo způsobeno pomalým nastavováním hodnot, což mělo za následek samovolné narůstání proudu. Na obrázku 30 je znázorněna voltampérová charakteristika na počátku a konci elektrolyzy. Z ní je patrné, že přesnost rychlosti odečtu hodnot je důležitá.



Obr. 29 - voltampérová charakteristika vláken K 637 v $6,4 \text{ mol/dm}^3 \text{ HNO}_3$

Z obrázku 29 je patrné mírné prohnutí křivky, bohužel chybí další body, abychom věděli, kam by křivka směřovala. Nedostatek bodů pro vynesení křivky byl způsoben stejnou příčinou jako u předchozího grafu obr. 28



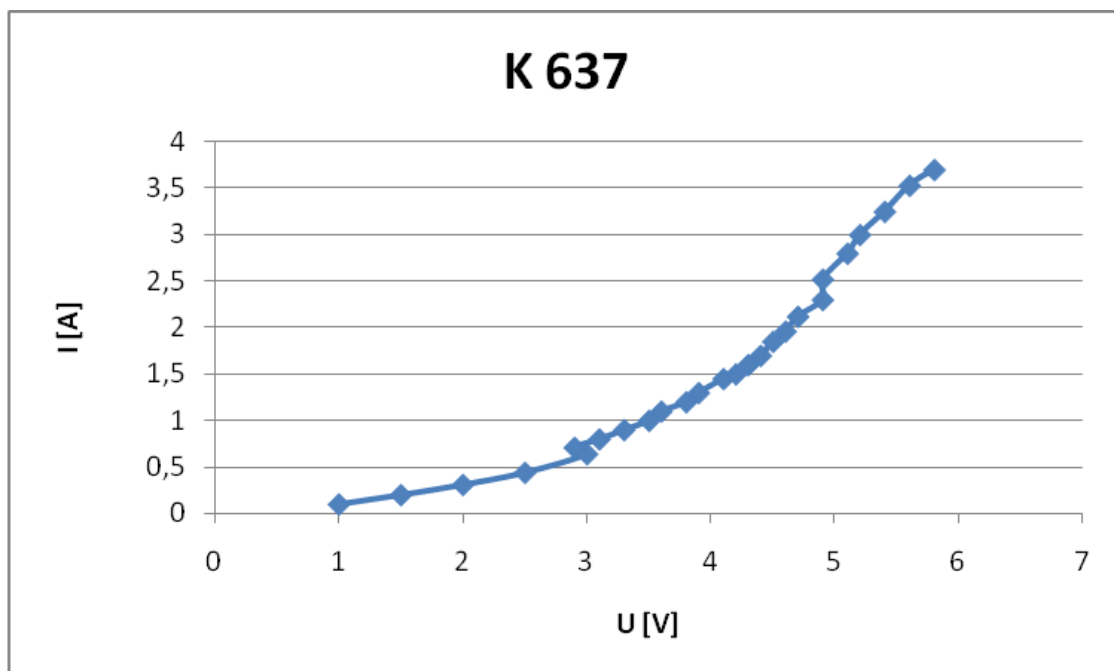
Obr. 30 – voltampérová charakteristika pro vlákna UTS 5631. 1) pro vlákna na počátku a 2) pro vlákna na konci interkalace.

Z grafu je patrné, že rozdíl na počátku a konci interkalace je významný. Na konci elektrolyzy bylo nemožné dostat stejné, nebo alespoň podobné hodnoty jako na začátku. Zejména proud i na největší možné napětí nedosáhl na požadovanou hodnotu. Domnívám se, že to mohlo být způsobeno narušením povrchové struktury vláken, čímž byl způsoben větší odpor průchodu proudu, a tudíž už nebylo možné získat tak velký proud.

Dalším pro mě méně pravděpodobným důvodem, by mohla být oxidace kontaktů vlivem vztlínání kyseliny. Jelikož vždy po odpojení kontaktu mezi vlákny a galvanostatem a následném očištění těchto kontaktů, došlo ke zvýšení proudu, nicméně ten za krátký čas opět klesl na předchozí hodnotu. Příčinnou nejspíše bylo nadměrné zatížení vláken v místě kontaktu, což mělo za následek jejich částečné narušení, které se po přepojení kontaktu vyrušilo.

3.4.2 Interkalace v 15 mol/dm³ HNO₃

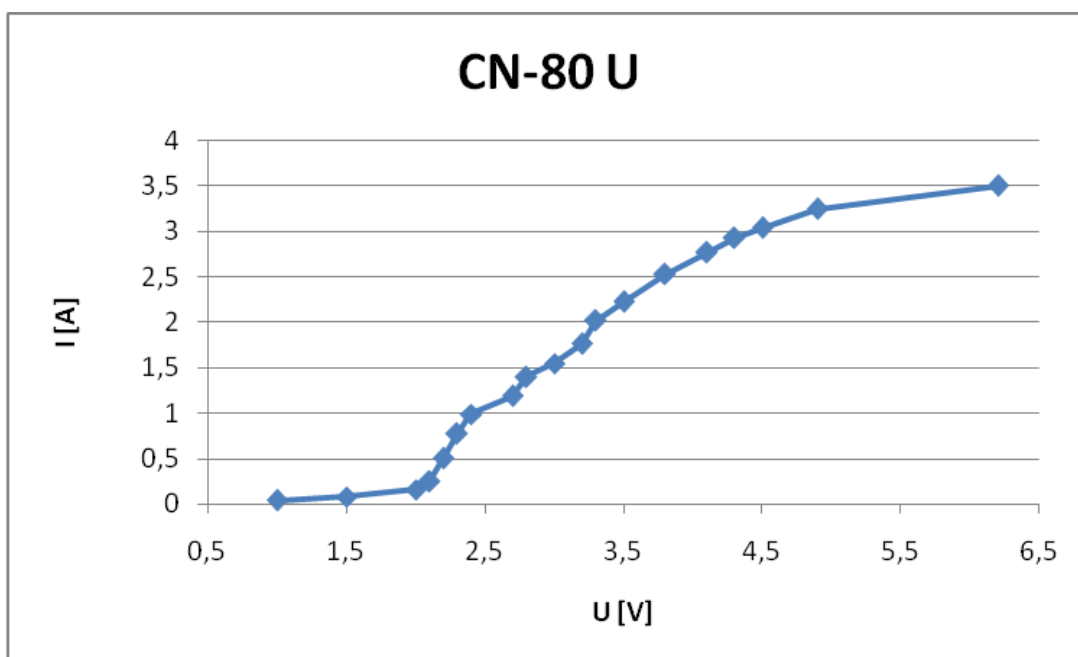
Lepších výsledků se podařilo dosáhnout interkalací v 15 mol/dm³ HNO₃. Při měření voltampérové charakteristiky se podařilo dosáhnout bodu, kdy se proud s velkou změnou napětí měnil jen nepatrně, je patrné z obrázků 31 a 32. Kvůli neuspokojivým výsledkům co se týče interkalace vláken UTS 5631 v 6,4 mol/dm³ kyselině dusičné jsme s nimi již v 15 mol/dm³ nepokračovali. Sice byly při interkalaci pozorovány tři části změny průtoku proudu, ale v následné exfoliaci se neodehrálo dramatické zvýšení objemu (rozskočení vláken), což bylo důsledkem toho, že ionty kyseliny nenarušily strukturu uvnitř vláken. Na obrázku 31 jsou vlákna K 637, z grafu je patrné mírné „narovnání“ křivky na jejím konci.



Obr. 31 – voltampérová charakteristika vláken K 637 v 15 mol. HNO₃. Z grafu je patrné mírné narovnání na konci křivky.

Nejlépe se interkalace dařila u vláken s ultra vysokým modulem pružnosti CN-80. Z grafu voltampérové charakteristiky obr. 32 je patrné nejlepší získání požadovaného bodu. Zdůraznil bych, že se jedná o vlákna s velmi vysokou uspořádaností grafitových vrstev a mezi našimi vlákny patří k těm nejuspořádanějším. Nejspíše to byla příčina získání nejlepších hodnot pro sestavení

voltampérové charakteristiky. Dále se budu věnovat množství přeneseného náboje pouze u vláken vyrobených ze smolného prekurzoru.



Obr. 32 - voltampérová charakteristika vláken K 637 v $15 \text{ mol/dm}^3 \text{ HNO}_3$. Z grafu je patrné narovnění křivky.

3.5 Množství přeneseného náboje

Pro oba typy vláken ze smolného prekurzoru bylo spočteno množství přeneseného náboje a velikost proudové hustoty na základě poznamenaných hodnot velikostí proudů a délky působení interakčního procesu na vlákna.

K 637:

V případě vláken K 637 byla délka interakce 205 minut. A průměrná hodnota proudu procházejícího vláknou byla 0,24 A. Z toho jsme pomocí jednoduchého vzorce (1) vypočetli množství prošlého náboje. K interkalaci byly použity dva svazky vláken o délce 13 cm a hmotnosti 0,523g. Z toho 6,5 cm vláken bylo ponořené v kyselině (podléhalo interkalaci). Tudíž hmotnost použitá pro výpočty byla (0,2615 g)

(1) - vztah použitý pro výpočet prošlého náboje

$$Q = I * t [C = A*s]$$

$$Q = 3099 C - \text{pro vztažené množství vláken } Q/m = 3099/0,2615$$

Množství prošlého náboje přes vlákna bylo 11850 C/g.

Maximální proudová hustota dosažená během interkalace byla:

$$11,2 A/g$$

CN - 80:

V případě vláken CN - 80 byla délka interakce 115 minut. A průměrná hodnota proudu procházejícího vlákny byla 0,413 A. Z toho jsme opět vypočetli množství prošlého náboje. K interkalaci byly použity dva svazky vláken o délce 12,5 cm a hmotnosti 0,44 g. Z toho 7 cm vláken bylo ponořené. Tudíž hmotnost použitá pro výpočty byla 0,25 g.

$$Q = 2900 C - \text{pro vztažené množství vláken } Q/m = 2900/0,25$$

Množství prošlého náboje přes vlákna bylo 11600 C/g.

Maximální proudová hustota dosažená během interkalace byla:

$$10 A/g.$$

V porovnání s přiloženým grafem viz. obr. 18 je jasné, že přenesený náboj byl o řád nižší než v pracích, ze kterých jsem čerpal, ale i to stačilo k úspěšné exfoliaci.

Větší proudové hustoty bohužel nebylo možné dosáhnout kvůli vzlínání kyseliny.

3.6 Exfoliace

Vlákna podrobená elektrolýze, bylo nutné nejprve opláchnout a poté nechat řádně proschnout. Následně jsme mohli přistoupit k samotné exfoliaci. Jedná se o rychlé zahřátí, kdy by vlákna měli výrazně zvětšit svůj objem. Nejedná se o plynulý přechod, ale o skokové zvětšení. Přesněji řečeno o mírnou explozi.

My jsme exfoliaci prováděli v křemenné trubici o vnitřním průměru přibližně dvou centimetrů nad plamenem kahanu. Z důvodu velkého zvětšení objemu vláken během exfoliace bylo dobré provádět žihání maximálně po dvou dvanáctitisícových

svazcích. Jinak by mohla klesnout účinnost exfoliace, v důsledku nedostatku místa pro rozpínání vláken. Značný nárůst objemu, nebo pokud chcete mezivrstevních vzdáleností je patrný z obrázku 21 kapitola 2.9.

Při exfoliaci jsme se potýkali s menšími problémy. Jedním z nich bylo nedostatečné vysušení vláken, což mělo za následek pomalejší rozestoupení vláken v několika krocích. Vlivem vypařování vodní páry a také vyhánění iontů kyseliny ven z vláken, které se během žihání uvolňovaly z interkalovaných vláken. Tyto jevy měly za následek vytlačování vláken ven z trubice.

Dalším problémem se stalo, již zmíněné, velké množství vláken na jedno žihání. Některá vlákna zůstala v nezměněné podobě a nebylo je možné ani při delším zahřívání plamenem od sebe oddálit.

3.6.1 Výsledky exfoliace

Exfoliovaná uhlíková vlákna jsme podrobili snímkům pod rastrovacím elektronovým mikroskopem (SEM). Jinak by ani nebylo možné zjistit v jaké míře a hlavně zda se vůbec exfoliace povedla.

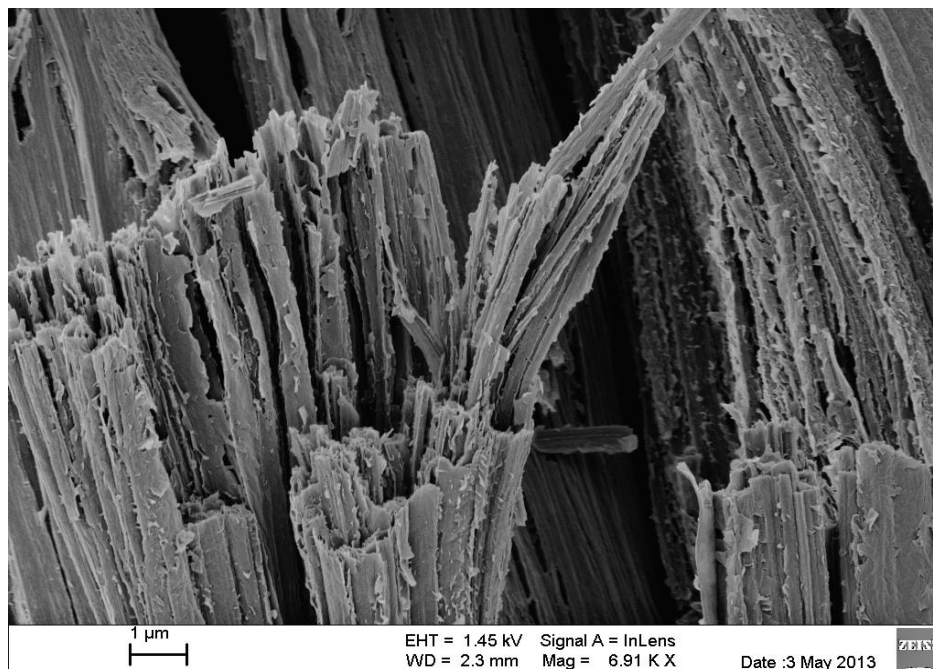
Rastrovací, nebo též řádkovací elektronový mikroskop, využívající k zobrazení pohyblivého svazku elektronů. Jejich zdrojem je elektronová tryska, nejčastěji se jedná o wolframové žhavené vlákno. Elektrony jsou urychlovány směrem ke vzorku napětím 0,1 až 30 kV. V případě snímků našich vláken bylo použito urychlovací napětí 1,45 a 1,5 kV. Obraz je následně upravován a zaostřován pomocí elektromagnetických čoček.

Obraz vzniká interakcí dopadajících elektronů s materiálem vzorku, tak vzniknou různé detekční složky, jejichž velikost je závislá na povrchu materiálu. Putováním paprsku po povrchu vzorku se mění velikost signálu v detektoru. Z jednotlivých signálů je pak sestaven monochromatický obraz.

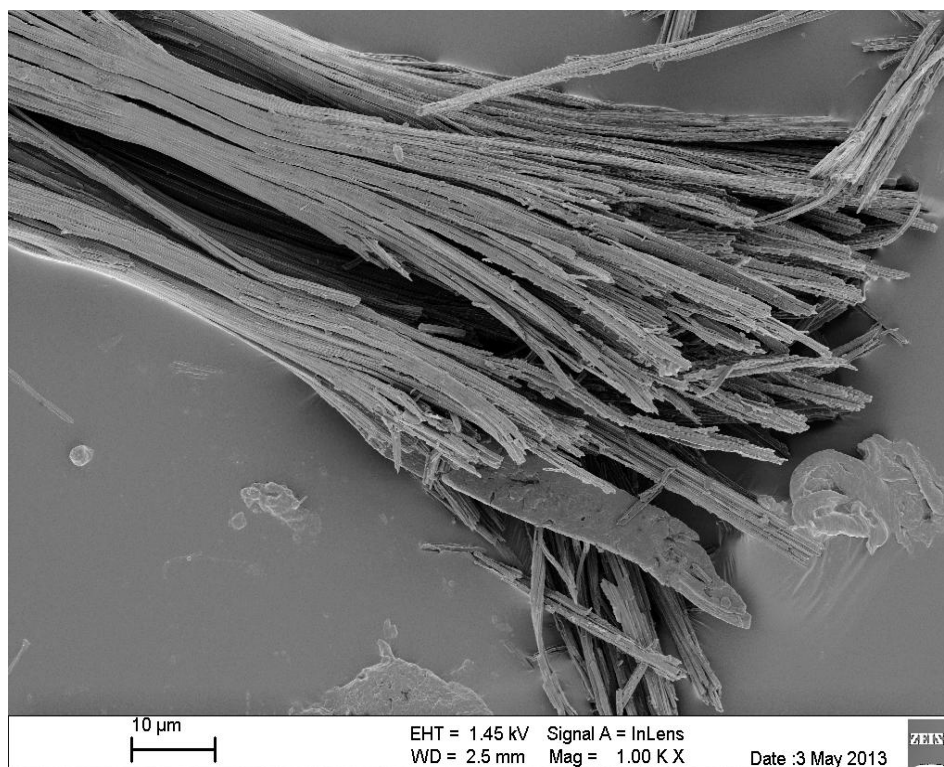
Nyní už k exfoliovaným vláknům K 637 a CN-80. Nejprve popíšu nejzřetelnější změny, ke kterým došlo během exfoliace.

3.6.2 Exfoliované konce vláken

Nejpatrnější změnou je roztřepení na konci vláken. Je to tím, že ionty kyseliny odtud vstupovaly do zbytku vláken a tudíž zde byla interkalace nejúčinnější. Viz. obr. 20 kap. 2.9



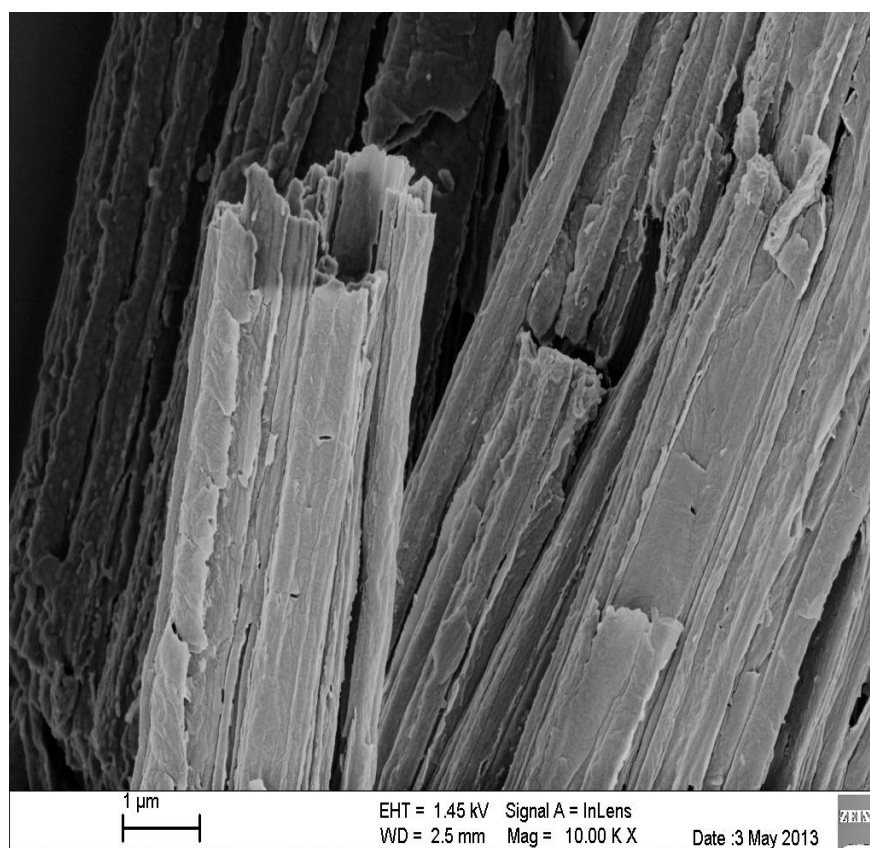
Obr. 33 – SEM snímek, pohled na exfoliované konce uhlíkových vláken CN-80



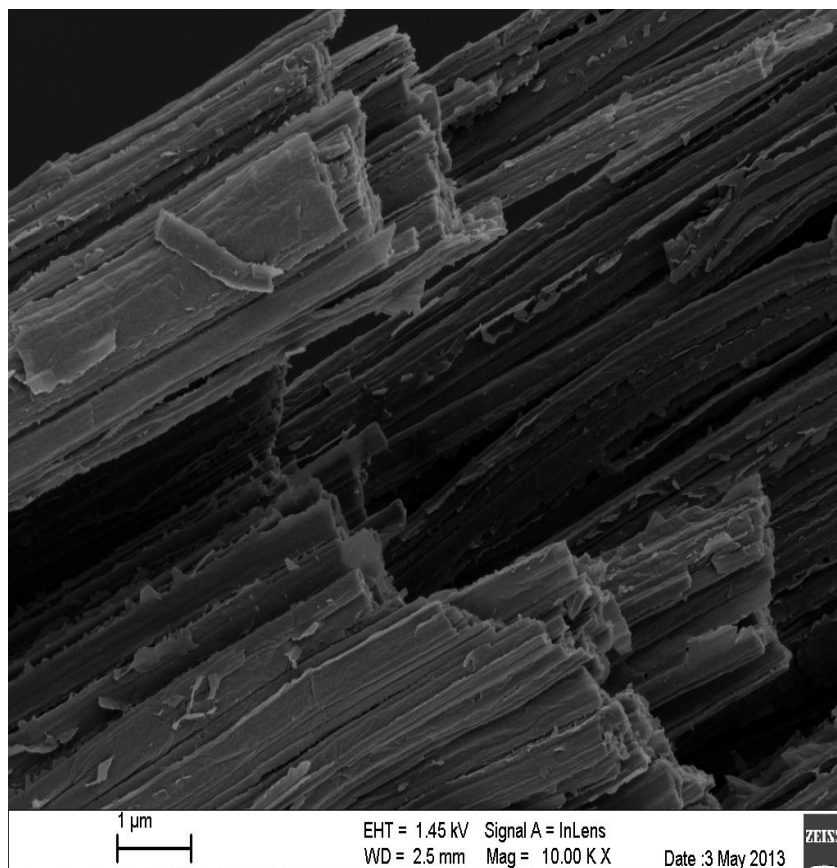
Obr. 34 – SEM snímek, pohled na exfoliované konce uhlíkových vláken K 637

Na obrázcích 33 a 34 je patrná exfoliace u obou typů vláken. U typu K637 je exfoliace patrnější díky menšímu přiblížení. U typu CN-80 je také zřejmá exfoliace. Ale co je zajímavější, díky většímu zvětšení jsou na povrchu patrné odlupující se částičky. Tvarem bych je přirovnal k xGNP, ale velikostí jsou mnohem menší. Po detailnějším zkoumání těchto částí se nám snad dostalo odpovědi.

3.6.3 Částice na povrchu vláken



Obr. 35 Snímky ze SEM, detailnější pohled na odlupující se částice (vlákna K 637).

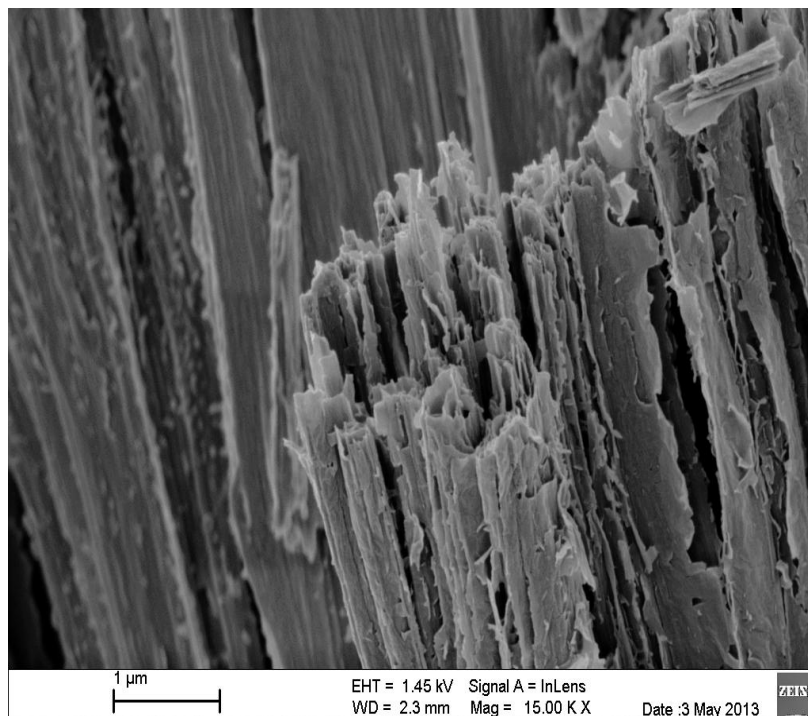


Obr. 36 Snímky ze SEM, detailnější pohled na odlupující se částice (vlákna K 637).

Ze snímků obrázků 35 a 36 je vidět detailněji vlákna z blízka. Při tomto zvětšení si můžeme všimnout drobných částic odlupujících se z povrchu vlákna. Zejména pak u snímku 36 jsou zřetelně vidět částice o rozměru přibližně 0,2 až 0,3 μm , výjimečně i některé mnohem menší. Za zmínku stojí určitě i jejich tloušťka, která bude v řádu desítek nanometrů. Na snímku 35 není patrný výskyt tak malých částic jako na snímku 36, ale je zde jasně vidět odlupování větších částí, přibližně 1 μm širokých a jejich tloušťka je větší, než u snímku následujícího.

Snímek 36 byl pořízen z volného konce vláken a snímek 35 byl získán z vlákna blíže hladině elektrolytu.

Na obrázku 37 je nejpatrněji vidět rozrušení vláken, které je doprovázeno velkým počtem odlupujících se částic. Jedná se o konec tenkého vlákna přibližně 2 μm v průměru, s narušenou cibulovitou strukturou. Viz. obr. 14, kapitola 2.6, vnitřní znázornění uspořádání grafitových vrstev.

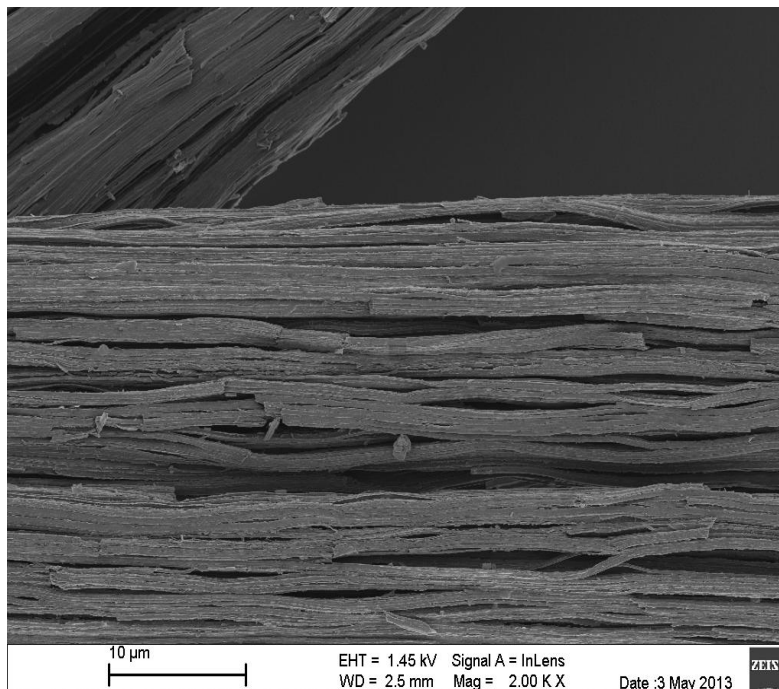


Obr. 37- snímek SEM. Ze snímku je zřejmé vysoké narušení vláken CN-80, s velkým počtem odlupujících se částic.

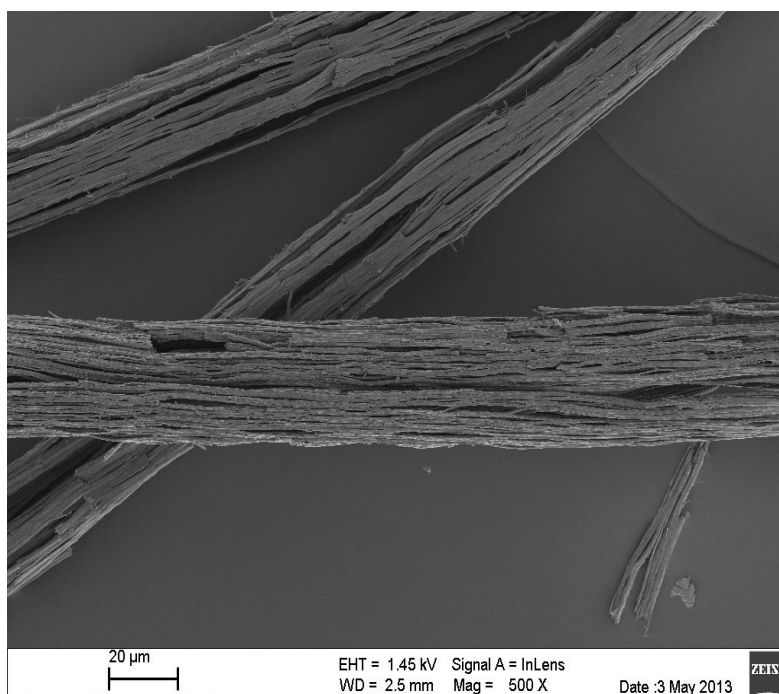
3.6.4 Zprohýbání jednotlivých pásků vláken

Jak už bylo vysvětlováno dříve v kapitole 2.7, jednotlivé vlákno se skládá z mnoha svazků tenkých vláken. Ne všechny jsou uspořádány ideálně symetricky podle osy vlákna. Různé zprohýbání svazků má tedy za důsledek vytvoření malých oblastí mezi vlákny, viz obr 15 kapitola. 2.7, kam se při elektrolýze budou dostávat ionty kyseliny. Toto hromadění bude mít při exfoliaci za následek větší prohnutí těchto tenkých svazků, v některých případech došlo i k jejich částečnému přerušení.

Snímky 38, 39 ukazují názorné zprohýbání jednotlivých tenkých svazků vláken. Pohled na to samé vlákno, pouze obr. 38 s větším přiblížením ukazuje jasné zvětšení „mezivláknenných prostor“, kdy v některých případech došlo, ke skoro přerušení vlákna. Dále budu popisovat větší poškození, které se bude týkat úplného přerušení vláken.



Obr. 38 – Detailnější SEM snímek obr. 39, vlákna typu CN-80

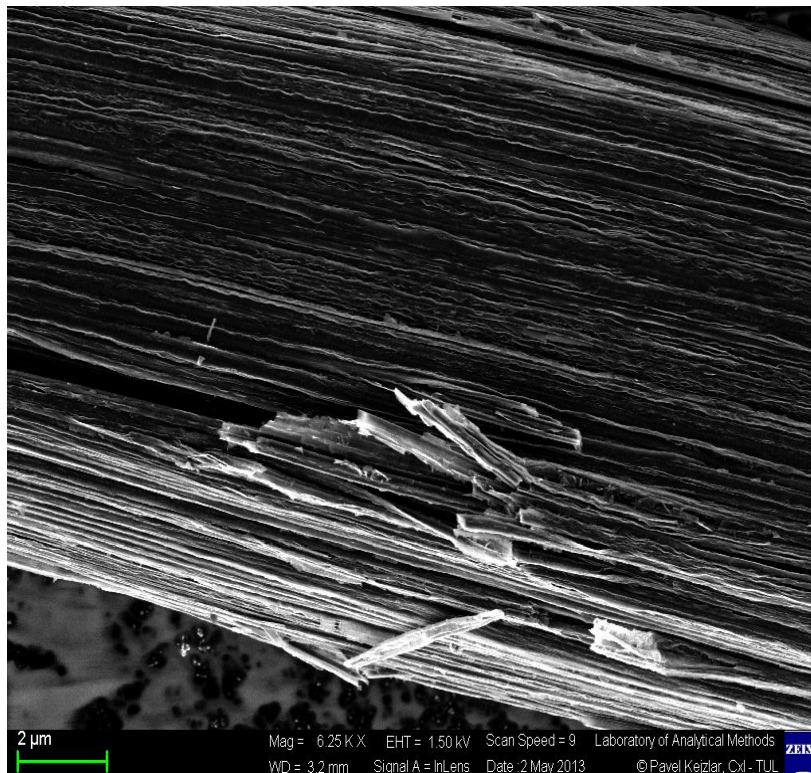


Obr. 39 SEM snímky s menším přiblížením v porovnání s obr. 38, vlákna typu CN-80

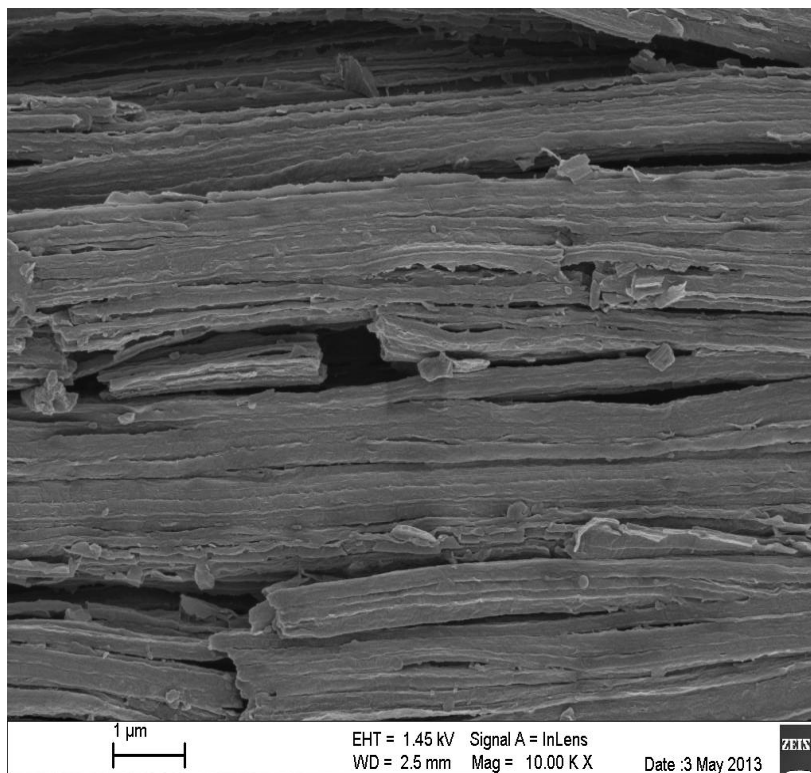
3.6.5 Přerušení vláken

Na jednom snímku z rastrovacího mikroskopu se podařilo zachytit přerušené tenké vlákno, což mělo za následek jeho odchýlení od osy vlákna obr 40. Tento jev se budu dále snažit vysvětlit, jelikož se může jednat o příčinu, která vedla k samovolnému poklesu proudu při konci interkalace. Narušení vláken nebylo během exfoliace tak významné, protože se vzdálenosti značně zvětšili až vlivem exfoliace,

stejně jako jejich objem. Na obr. 40 vlákno K 637, v dolní části si můžeme všimnout odloupnuté části v důsledku přerušení jednoho z vláken.

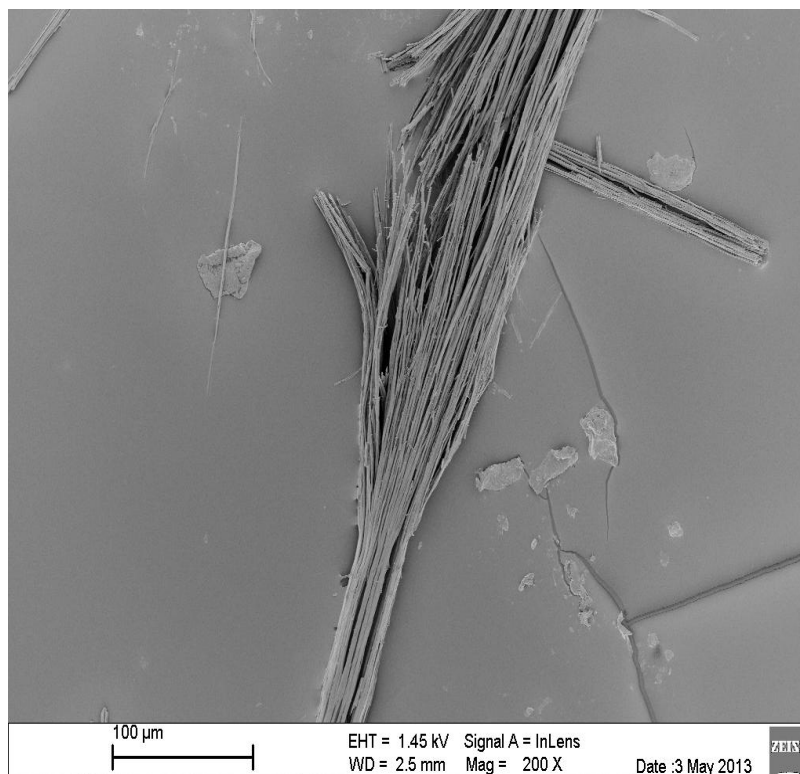


Obr. 40 - SEM snímek odlupující se části vlákna K 637

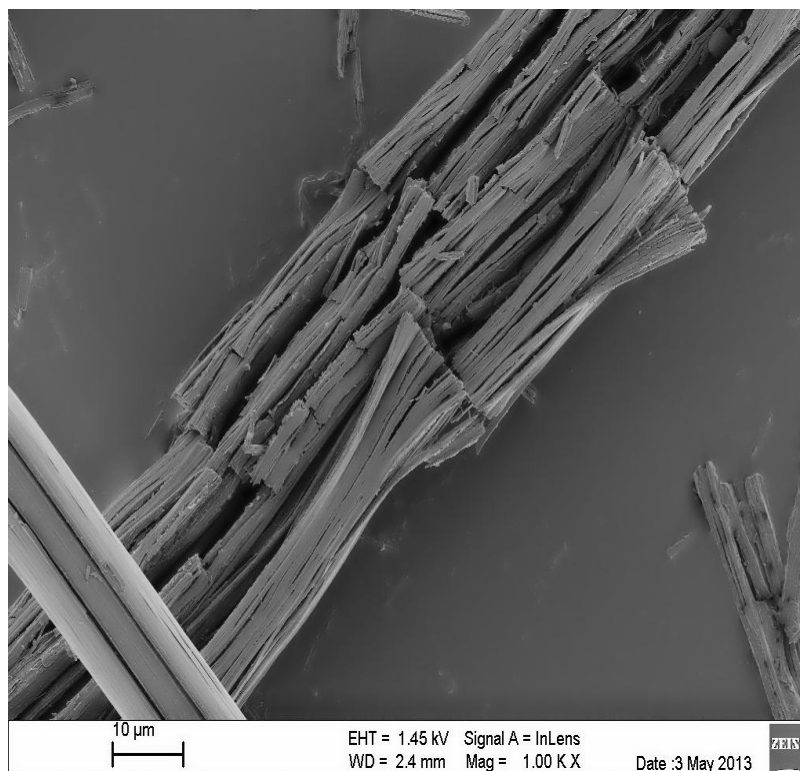


Obr. 41 - SEM snímek vlákna CN-80

Na snímku 41 je možné v levém dolním rohu vidět přerušené vlákno. Nad ním je přibližně 3 μm velká část vlákna, která je vlivem exfoliace přerušená po obou stranách.



Obr. 42- SEM snímek částečně přerušného vlákna K 637



Obr. 43 - SEM snímek přerušného vlákna CN- 80

Na další dvojici snímků 42 - vlákna K 637 a na 43 vlákna CN- 80. Zřejmě nejzajímavějším snímkem z naší práce se ukázal obrázek 42. Ze svazku vláken je najednou exfoliována část, kde některá vlákna jsou přetržená a následně se opět spojují do svazku. Daný snímek mě velice zaujal, nejspíše se muselo jednat o místo, kde se ionty kyseliny způsobily větší narušení struktury vlákna, než v jiné části vlákna. A při manipulaci s vlákny došlo k jejich částečnému přetržení vlivem snížené pevnosti v důsledku exfoliace.

Na snímku 43 je pěkně vidět přerušení vláken a to v několika místech. Spolu se snímkem 36 (42) je bezpochyby prokazatelná exfoliace. Jelikož se jedná o oba typy vláken, které jsme experimentu podrobili. Troufám si říct, že se exfoliace úspěšně zdařila.

3.7 Měření odporu exfoliovaných vláken

Bylo ověřeno změření elektrického odporu exfoliovaných vláken.

Pološný povrchový odpor exfoliovaných vláken měl **7,5 k Ω na ploše 5 cm²**.

Při měření elektrického odporu na svazku nebyla prokázána zřetelná změna odporu svazku vláken. Měřením odporu svazku vláken CN – 80 před a po interkalaci (exfoliaci) nebyla prokázána změna velikosti odporu. Velikosti odporu měli řádově $3 \cdot 10^5 \Omega$ na vzdálenost 3 cm. Vysvětlení pro tuto věc nejspíše bude, že při interkalaci byly porušeny jen zprohýbané vrstvy, které se na vedení proudu podíleli jen nepatrně. A rovné vrstvy se po exfoliaci (vyhnání iontů). Vrátili do téměř nezměněné podoby, a proto přerušené vlákna, která neměla na vedení proudu takový vliv, neovlivnila velikost výsledného odporu.

3.8 Namletí vzorků exfoliovaných vláken

Samotná exfoliace na přípravu co nejmenších částic z uhlíkových vláken nestačí.

Proto přišla na řadu technika, speciální mlýn na přípravu nanočástic FRITSCH-premium line. Upravená vlákna byla nastříhána na co nejmenší části a posléze dána do kelímků spolu s brusnými kuličkami o průměru 10 mm. Otáčky byly nastaveny na 800 ot./min. a příprava vzorku částic probíhala v pěti cyklech po třech minutách. Po dokončení posledního cyklu bylo nutné nechat kelímky vychladnout, jelikož byly značně zahřáté.

Po jejich otevření nás překvapila barva částic připravených z vláken CN-80. Nejednalo se o černou barvu, jako u druhého typu (K 637), ale o barvu šedou.

Jelikož toto byl poslední krok k dokončení mé práce, bylo potřeba ještě změřit velikost takto připravených částic.

3.9 Měření velikosti částic

Měření velikosti částic proběhlo na přístroji zetasizer. Jedná se o disperzní analyzátor pro charakterizaci disperzních soustav.

Koloidní analyzátor Zetasizer umožňuje charakterizovat koloidní disperze měřením velikosti jejich částic, molekulové hmotnosti a stability. Přístroj je schopen měřit vzorky v širokém rozmezí koncentrací a velikostí částic od několika desetin nanometrů až do řádů několika jednotek mikrometrů.

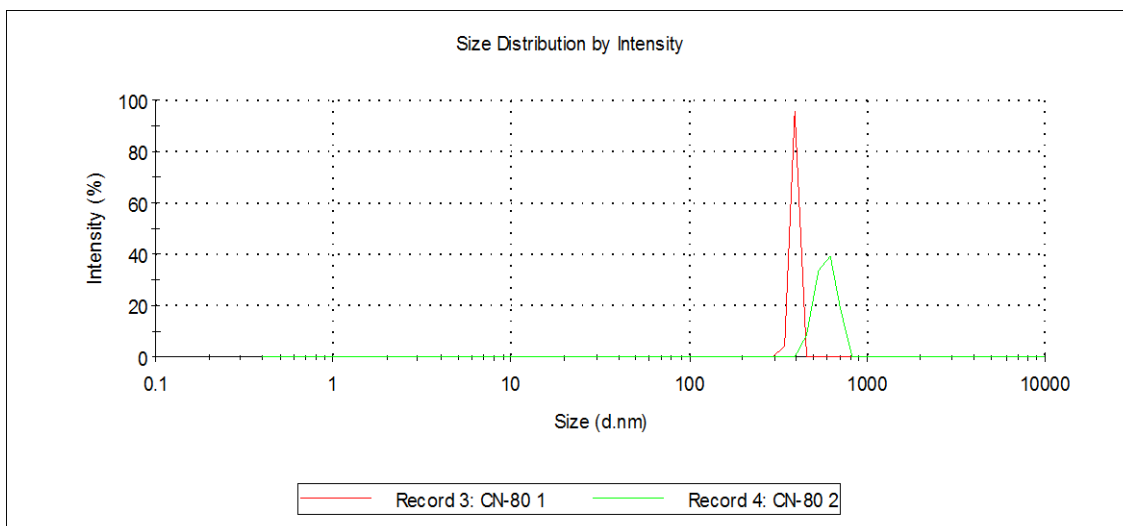
Zetasizer pro výše zmíněné tři charakteristiky koloidních systémů používá tři odlišné metody. První metodou, která umožňuje měřit velikost částic, je dynamický rozptyl světla. Částice se v systému na základě Brownova pohybu neustále neuspořádaně pohybují. Jako zdroj světla je využíván laser o vlnové délce 633 nm, kterým je vzorek osvětlován. Přístroj sleduje fluktuace intenzity rozptýleného světla pohybujícími se částicemi. Nejprve je určen difúzní koeficient, z kterého lze při znalosti teploty měření a viskozity lehce ze Stokes-Einsteinovy rovnice určit velikost

částic. Takto získaný průměr částic je označován jako hydrodynamický. Je to průměr kulové částice, která by měla stejný difúzní koeficient, jako měřená částice v systému. Výstupem z měření velikostí částic je pak intenzitní distribuce velikostí částic. Při znalosti indexů lomů disperzních částic a disperzního prostředí a absorbance částic je rovněž možné intenzitní distribuci převést na objemovou a početní, ve kterých je lépe zohledněn objem částic, které rozptylují světlo, respektive jejich počet.

Druhou metodou, kterou Zetasizer využívá je statický rozptyl světla. Principem toho měření je připravení koncentrační řady vzorků, která se postupně proměřuje. Detekuje se rozptýlené světlo. Ze sestrojeného Zimmova diagramu měřené koncentrační řady vzorků lze určit molekulovou hmotnost anebo také druhý viriální koeficient, který nám poskytuje informaci o interakcích disperzních částic s disperzním prostředím.

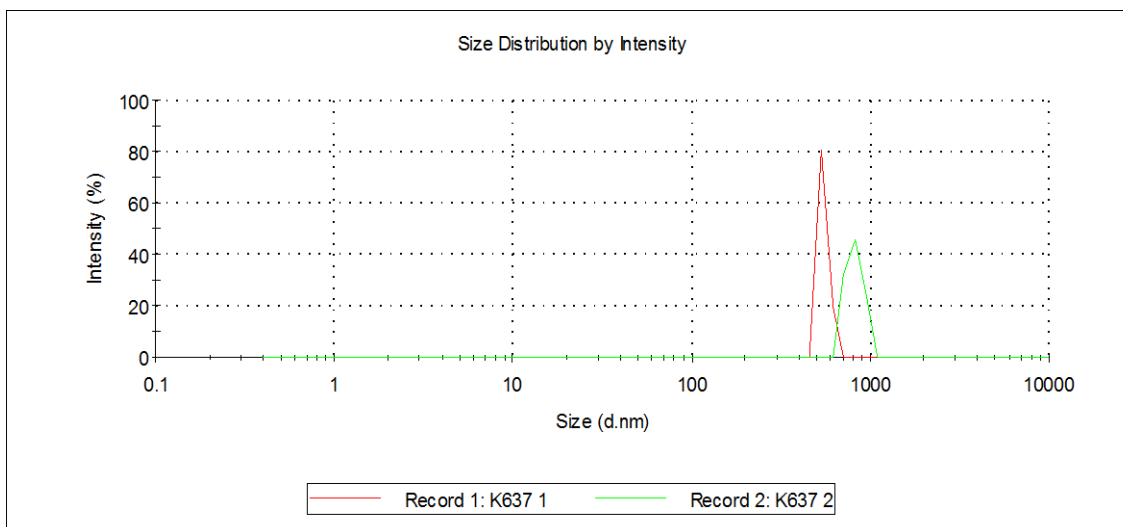
Poslední třetí metodou je Laserová dopplerová velocimetrie. Po aplikaci napětí se sleduje rychlost, kterou se nabitě částice pohybují k opačně nabitě elektrodě. Ze získané elektroforetické mobility lze opět jednoduše při znalosti viskozity a permitivity rozpouštědla určit zeta potenciál systému, který nám dává informaci o elektrostatické stabilitě systému. Pokud je naměřená hodnota potenciálu zeta v intervalu -30 až 30 mV, systém není stabilní. V tomto případě částice nemají dostatečně velký náboj, aby se odpuzovaly, a může nastávat jejich agregace. [23]

Problém našeho vzorku byl v tom, že v něm existovaly dvě frakce: velké částice viditelné pouhým okem, které ve vzorku masivně sedimentovaly (ty změřené nebyly) a druhá frakce menších částic, která již díky své velikosti do cca 1000 nm byla změřená. U druhé menší frakce se zdá, že částice jednak sedimentovaly a ještě spolu interagovaly, což se projevovalo změnou velikostní distribuce v čase (viz měření 2, zelená křivka) a poklesem intenzity odraženého světla (sedimentace větších aglomerátů). Výsledky jsou znázorněny v grafické formě. Pro každý typ vlákna byl vynesena graf s dvěma křivkami.



Obr. 43 – grafické znázornění velikosti částic připravených z vláken CN-80, změřeno v závislosti na intenzitě odraženého světla. První, červená křivka znázorňuje velikost částic na počátku měření. A druhá je udělána s časovým odstupem.

Na obrázcích 43 a 44 je vynesena grafická závislost velikosti částic na intenzitě odraženého světla. Jelikož vzorky roztoku byly připraveny s časovým předstihem a bohužel ani v jednom případě nebylo těsně před měření provedeno promíchání v ultrazvukové lázni. Domnívám se, že na základě dvou křivek, znázorněných graficky byly částice před přípravou roztoku menších rozměrů.



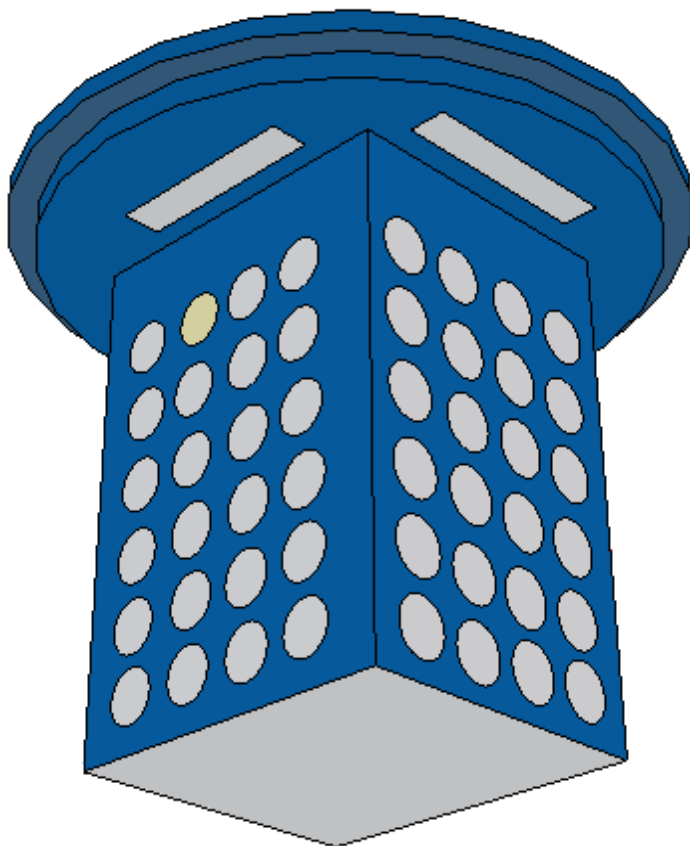
Obr. 44 – grafické znázornění velikosti částic připravených z vláken K 637, změřeno v závislosti na intenzitě odraženého světla. První, červená křivka znázorňuje velikost částic na počátku měření. A druhá je udělána s časovým odstupem.

V porovnání obou grafů z obrázků 43 a 44 je zřejmé, že exfoliace byla úspěšnější u vláken CN-80. I když to podle snímků pořízených pomocí SEM není tak zřejmé. Z důvodu úspěšné exfoliace jsem se snažil navrhnout přípravek pro interkalaci většího množství vláken v jednom kroce.

3.10 Návrh účinnějšího zařízení

Interkalace by mohla probíhat jednak v kádince většího objemu, než je 250 ml. Přípravek by tedy bylo nutné přizpůsobit této velikosti objemu, ale důležitější by bylo, že by vlákna katody byla umístěná uprostřed. A vlákna anodové elektrody by byla rozmístěná rovnoměrně okolo nich. Ochrana proti zkratu elektrod by byla, jako u předchozího přípravku viz obr. 27, stejně účinná a dostatečná což dokazuje úspěšná interkalace v našem případě. Pouze by bylo nutné vlákna anodové elektrody vzájemně spojit, například platinovou páskou.

Problém by asi nastal v případě dostupného galvanostatu, zda by byl schopný dodat potřebné množství napětí a proudu pro větší množství proudu.



Obr. 43 – Návrh účinnějšího přípravku pro interkalaci většího množství vláken

4 Závěr

V průběhu práce byly zkoumány tři vzorky uhlíkových vláken. Jeden typ vlákna z polyakrylonitrilu (PAN – UTS 5631) a další dva typy ze smolného perzektoru CN-80 a K 637. Uvedené typy vláken byly podrobeny interakci s acetonem (dimethylketonem), jejíž snahou bylo odstranění sizingu z povrchu vláken. Následnou elektrolýzou (interkalací) v kyselině dusičné (HNO_3) bylo snahou přenést během elektrolýzy přenést co největší možné množství náboje, které mělo za důsledek rozrušení struktury vláken. Bohužel u vláken UTS 5631 nebyly během interkalace pozorovány žádné změny, tak jsme s těmito vlákny dále v experimentu nepokračovali. Vlákna ze smolného perkurzoru byla podrobena následnému rychlému zahřátí (exfoliaci) v křemenné trubici. Takto upravená vlákna byla zkoumána pod rastrovacím elektronovým mikroskopem (SEM). Díky snímkům SEM byla patrná úspěšná exfoliace.

Vzorky upravených vláken byly následně speciálním mlýnem na přípravu nanočástic (FRITSCH-premium line) rozemlety. Takto vznikly částice, které byly rozmíchány do roztoku s destilovanou vodou, aby mohly být zkoumány jejich rozměry. Problém připraveného vzorku byl, že v něm vznikly dvě frakce. Částice jedné byly viditelné pouhým okem. Ty značně sedimentovaly a jejich velikost proto nebyla změřená. Druhá frakce velikosti do 1000 nm, také sedimentovala, ale částice spolu i interagovaly. To se projevilo dvěma rozdílnými výsledky měření v časovém odstupu.

Menší částice se podařilo připravit z vláken CN-80, které měli v porovnání s druhým vzorkem vyšší uspořádanost grafitových vrstev originálních vláken.

U těchto částic byla změřena elektrická vodivost, pro možné použití v přípravě polymerních kompozitů.

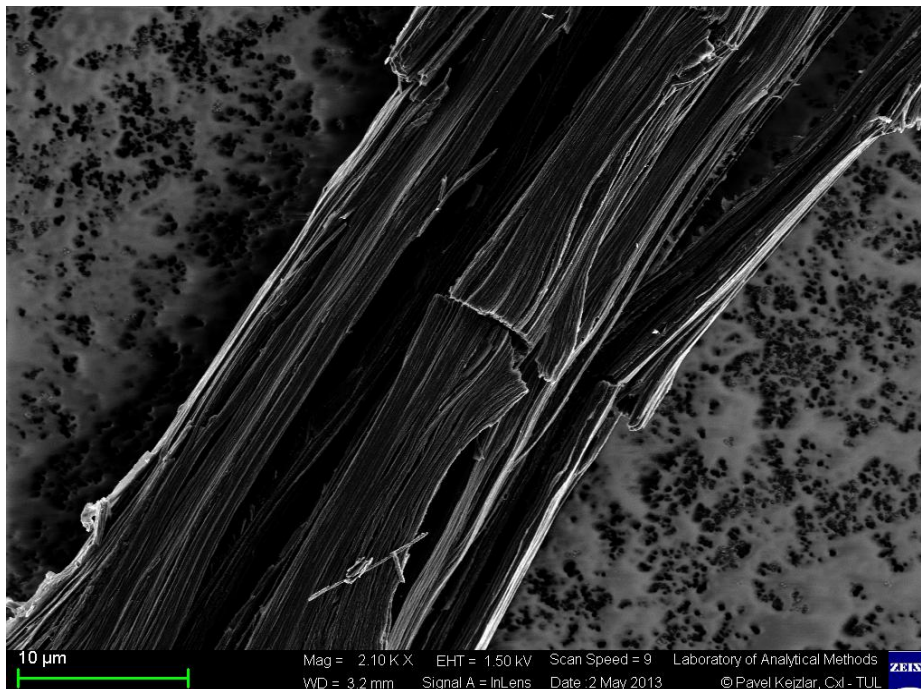
Seznam použité literatury:

- [1] - Historie uhlíkových vláken [online]. [cit. 2013-05-03]. Dostupné z: <http://acswebcontent.acs.org/landmarks/landmarks/carbon/car3.htm>
- [2] – BUNDY, F.P. Melting of Graphite at Very High Pressure. J Chem phys February 1963, vol 38, no 3, p 618. ISSN 0021-9606.
- [3] – HRAZDÍRA, Matěj. *MATERIÁLY NA BÁZI UHLÍKU A JEJICH VYUŽITÍ* [online]. Brno, 2010 [cit. 2013-05-03]. Dostupné z: https://dspace.vutbr.cz/bitstream/handle/11012/16300/2010_BP_Hrazdira_Matej_107253.pdf?sequence=1. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Ing. LENKA KLAČKOVÁ, Ph.D.
- [4] – Robert F. Curl Jr., Sir Harold W. Kroto, Richard E. Smalley. [online]. [cit. 2013-05-15]. Dostupné z: http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1996/
- [5] – Medaile Benjamína Franklina. [online]. [cit. 2013-05-15]. Dostupné z: <http://www.spektroskopie.cz/?q=Cornell>
- [6] – Sumio Iijima. [online]. [cit. 2013-05-15]. Dostupné z: <http://www.forskningradet.no/prognett-nanomat/Foredragsholdere/1226993620237>
- [7] – Andre Geim. [online]. [cit. 2013-05-15]. Dostupné z: http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2010/geim.html
- [8] – Konstantin Novoselov. [online]. [cit. 2013-05-15]. Dostupné z: http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2010/novoselov.html
- [9] – Uhlíkové nanodestičky. [online]. 2009. vyd. 2009 [cit. 2013-05-03]. Dostupné z: www.xgsciences.com/docs/XGSThermal09-A.pdf
- [10] – Lawrence Thomas Drzal. [online]. [cit. 2013-05-15]. Dostupné z: https://www.egr.msu.edu/sites/default/files/styles/profile_image/public/drzal_p.jpg?itok=HZyGwy7m
- [11] – LEI, Yajie, Guo-Hua HU, Rui ZHAO Preparation process and properties of exfoliated graphite nanoplatelets filled Bisphthalonitrile nanocomposites. [online]. 2012 [cit. 2013-05-14]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022369712002247>
- [12] – LEGENDRE, André. Uhlíkové materiály: Od černé keramiky k uhlíkovým vláknům. Praha: Informatorium, 2001. 173 s. ISBN 80-86073-82-3
- [13] – Uhlíkatá vlákna. Z. WEISS, Z.G. Nanostruktura uhlíkatých materiálů. Vyd. 1. Ostrava: Repronis, 2005, 71 - 82. ISBN 8073290839.

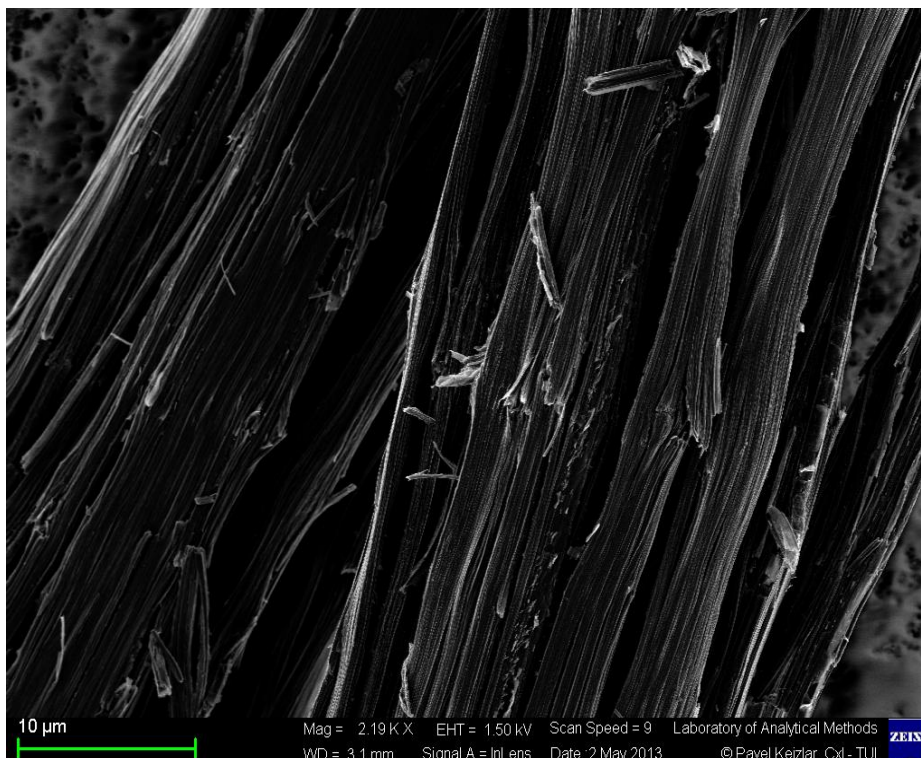
- [14] – BROSTRÖM, Mikael. The Structure of Carbon Fibers. [online]. San Diego, California, 2000 [cit. 2013-05-15]. Dostupné z: http://www.arrhenius.ucsd.edu/miakel/Miakel_B.html
- [15] – [1] Grégr J., Grabmüllerová J., Kovačič V.: Microstructure of carbon fibers, 14th International Conference Structure and Structural Mechanics of Textiles, Proc. p. 119-122, November 2007, Liberec, ISBN 978-80-7372-271-5
- [16] Edie D.D.: The effect of processing on the structure and properties of carbon fibers, *Carbon* 36, p. 345-362 (1998)
- [17] - M. Toyoda, J. Sedlacik, M. Inagaki: Intercalation of formic acid into carbon fibers and their exfoliation, *Synthetic Metals* 130. 2002, 39-43.
- [18] – M. TOYODA, M INAGAKI: Exfoliation of carbon fibers, *Journal of physics and chemistry of solids* 65. 2004, 109-117.
- [19] – M. TOYODA, etc all.: Exfoliation of carbon fibers through intercalation compounds synthesized electrochemically, *Carbon* 39. 2001, 1697-1707.
- [20] – TOYODA, M., Y. TANI a Y. SONEDA. Exfoliated carbon fibers as an electrode for electric double layer capacitors in a 1 mol/dm³ H₂SO₄ electrolyte: *Carbon* 42. 2004, 2833–2837.
- [21] – TOYODA, M., H. KATOV, A. SHIMIZU a M. INAGAKI. Exfoliation of nitric acid intercalated carbon fibers: effects of heat-treatment temperature of pristine carbon fibers and electrolyte concentration on the exfoliation behavior: *Carbon* 42. 2003, 731–738.
- [22] – TOYODA, M., H. KATOV, A SHIMIZU a M. INAGAKI. Exfoliation of nitric acid intercalated carbon fibers: effects of heat-treatment temperature of pristine carbon fibers and electrolyte concentration on the exfoliation behavior.: *Carbon* 42. 731–738.
- [23] - Využití disperzního analyzátoru Zetasizer Nano ZS pro charakterizaci disperzních soustav. In: [online]. 7.5.2012. [cit. 2013-05-16]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/vyuziti-disperzniho-analyzatoru-zetasizer-nano-zs-pro-charakterizaci-disperznich-soustav4>
- [24] - TANAIKE, Osamu a Michio INAGAKI. Degradation of carbon materials by intercalation: *Carbon* 37. [online]. 1999, 1759–1769 [cit. 2013-05-15]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622399000500>
- [25] - GRÉGR, Jan. Povrchové vlastnosti uhlíkových vláken [online]. Říjen 2004, [cit. 2013-05-16]. Dostupné z: http://centrum.tul.cz/centrum/centrum/3Aplikace/3.1_zaverecne_zpravy/%5B3.1.09%5D.pdf

[26] - SODOMKA, Lubomír. *STUPEŇ GRAFITIZACE UHLÍKOVÝCH VLÁKEN* [online]. 2005. vyd. [cit. 2013-05-12]. Dostupné z: <http://www.xray.cz/ms/bul2005-2/sodomka.pdf>

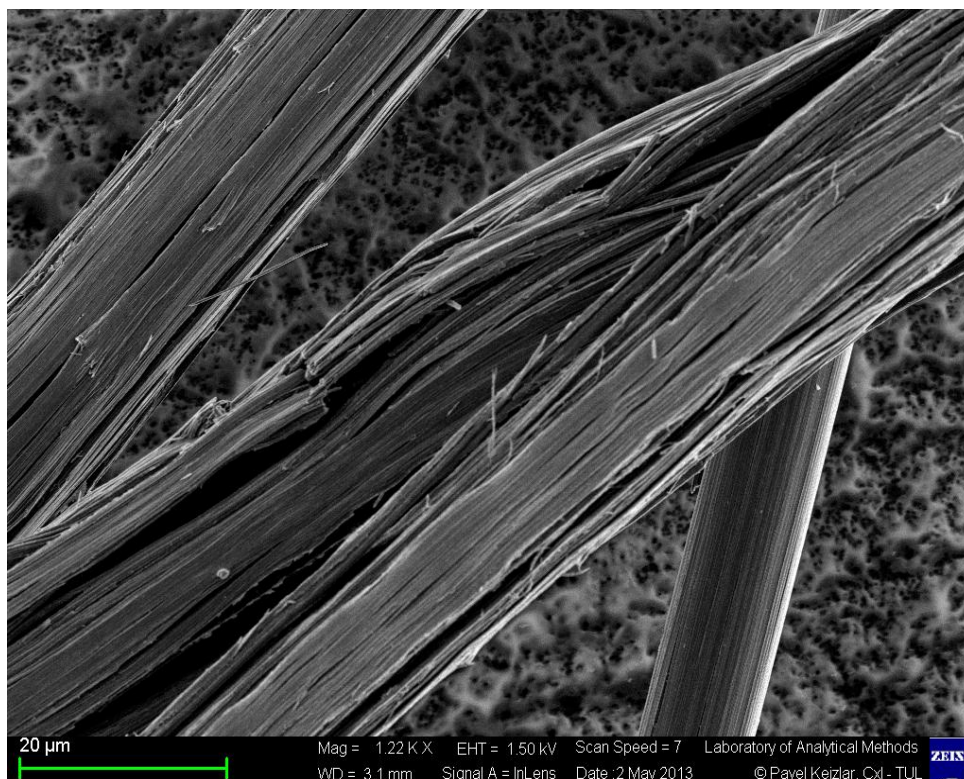
Přílohy:



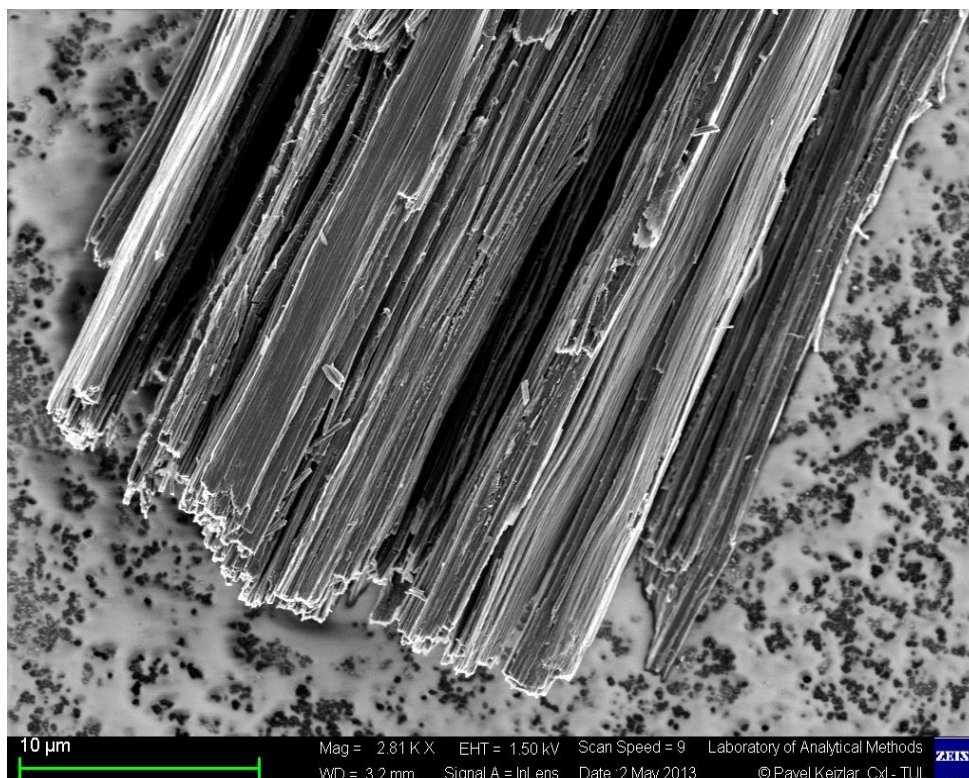
Obr. 44 – SEM snímek exfoliovaného uhlíkového vlákna CN – 80. Ze snímku je patrné téměř dvojnásobné zvětšení průměru vlákna. Jsou zde patrné i přerušené tenké svazky.



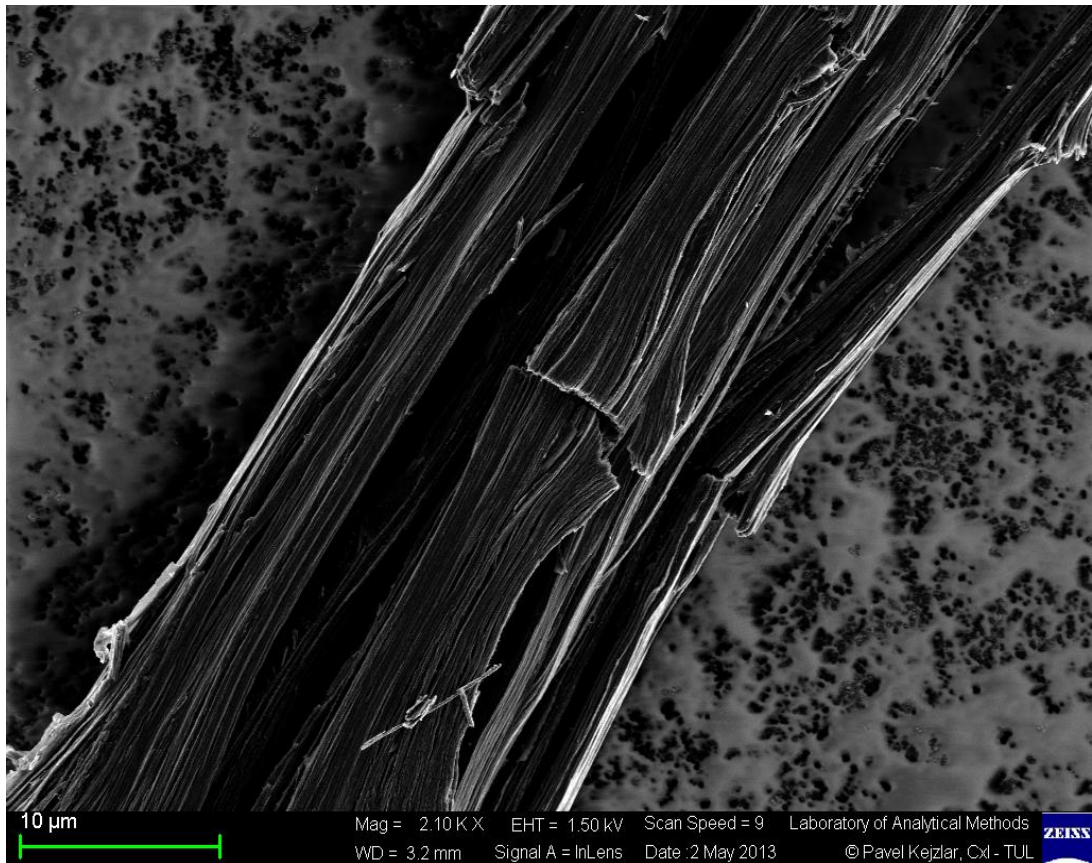
Obr. 45 - snímek exfoliovaného uhlíkového vlákna CN – 80. Detailnější pohled na odlupující se části a částečně narušené tenčí svazky vláken.



Obr. 46 - snímek exfoliovaného uhlíkového vlákna CN – 80. Jsou patrné zprohýbané vlákna narušených svazků. Po okrajích vlákna s většími mezivláčnými prostory.



Obr. 47 - snímek exfoliovaného uhlíkového vlákna CN – 80. Pohled na značně narušený konec vlákna. Na snímku jsou vidět rozestoupené jednotlivé svazky vláken.



48 – SEM snímek exfoliovaného uhlíkového vlákna K 637. Patrné zvětšení objemu vlákna s narušenými okrajovými tenkými svazky.