



## **Bakalářská práce**

# **Využití střídavého zvlákňování k přípravě uhlíkových vláken**

*Studijní program:*

B0723A270001 Textilní technologie, materiály  
a nanomateriály

*Autor práce:*

**Michal Holada**

*Vedoucí práce:*

Ing. Radek Jirkovec, Ph.D.

Katedra netkaných textilií a nanovláknenných  
materiálů

Liberec 2023



## Zadání bakalářské práce

# Využití střídavého zvlákňování k přípravě uhlíkových vláken

*Jméno a příjmení:*

**Michal Holada**

*Osobní číslo:*

T20000247

*Studijní program:*

B0723A270001 Textilní technologie, materiály a nanomateriály

*Zadávající katedra:*

Katedra netkaných textilií a nanovláknenných materiálů

*Akademický rok:*

2022/2023

### Zásady pro vypracování:

- 1) Vypracování literární rešerše na dané téma
- 2) Výběr vhodných polymerních materiálů pro přípravu vláknenných vrstev
- 3) Příprava polymerních roztoků a vláknenných vrstev
- 4) Karbonizace vyrobených vláknenných vrstev a následná charakterizace připravených struktur
- 5) Zpracování výsledků a závěr

*Rozsah grafických prací:* dle potřeby dokumentace  
*Rozsah pracovní zprávy:* 40-60 dle potřeby  
*Forma zpracování práce:* tištěná/elektronická  
*Jazyk práce:* Čeština

### **Seznam odborné literatury:**

- 1) Mohamed, A. Synthesis, Characterization, and Applications Carbon Nanofibers. Carbon-Based Nanofillers and Their Rubber Nanocomposites. Elsevier, 2019. 402 s. ISBN 978-0-12-813248-7.
- 2) Sivan, M., et al. Alternating current electrospinning: The impacts of various high-voltage signal shapes and frequencies on the spinnability and productivity of polycaprolactone nanofibers. Materials & Design, 2022, vol. 213.
- 3) Nguyen, T., et al. Electrospinning-Based Carbon Nanofibers for Energy and Sensor Applications. Applied Sciences, 2022, vol. 12.

*Vedoucí práce:* Ing. Radek Jirkovec, Ph.D.  
Katedra netkaných textilií a nanovláknenných materiálů

*Datum zadání práce:* 1. listopadu 2022  
*Předpokládaný termín odevzdání:* 2. června 2023

doc. Ing. Vladimír Bajzík, Ph.D.  
děkan

L.S.

doc. Ing. Jiří Chvojka, Ph.D.  
vedoucí katedry

V Liberci dne 1. listopadu 2022

## Prohlášení

Prohlašuji, že svou bakalářskou práci jsem vypracoval samostatně jako původní dílo s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé bakalářské práce a konzultantem.

Jsem si vědom toho, 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 nezasahuje do mých autorských práv užitím mé bakalářské práce pro vnitřní potřebu Technické univerzity v Liberci.

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

Současně čestně prohlašuji, že text elektronické podoby práce vložený do IS/STAG se shoduje s textem tištěné podoby práce.

Beru na vědomí, že má bakalářská práce bude zveřejněna Technickou univerzitou v Liberci v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů.

Jsem si vědom následků, které podle zákona o vysokých školách mohou vyplývat z porušení tohoto prohlášení.

## **Poděkování**

Chtěl bych poděkovat panu doktoru Jirkovcovi za vedení mé práci a skvělou bezproblémovou domluvu a vždy rychlou zpětnou vazbu během celé tvorby bakalářské práce.

Dále bych chtěl poděkovat panu inženýru Holcovi za pomoc se zpracováním elementární analýzy.

Také děkuji své rodině za trpělivost během všech let studia, speciálně mé mamce za největší podporu.

## **Anotace**

Účelem této studie je prozkoumat proveditelnost zvlákňování polyakrylonitrilu (PAN) střídavým proudem (AC) za účelem vytvoření uhlíkových nanovláken. Hlavním cílem studie je prozkoumat možnost zvlákňování polyakrylonitrilu pomocí zvlákňování střídavým proudem a následnou karbonizaci vyrobeného nanomateriálu. Studie rovněž posoudí možné výhody a nevýhody použití střídavého zvlákňování namísto konvenčních metod zvlákňování pro tvorbu uhlíkových nanovláken. Výsledky této studie poskytnou cenné informace o použití AC zvlákňování pro syntézu uhlíkových nanovláken a pomohou při vytváření nových metod pro tvorbu vysoce výkonných uhlíkových nanomateriálů.

## **Klíčová slova:**

Střídavé zvlákňování, uhlíková nanovlákná, polyakrylonitril

## **Annotation**

The purpose of this study is to examine the viability of spinning polyacrylonitrile (PAN) with alternating current (AC) in order to create carbon nanofibers. The study's main objective is to investigate the possibility of spinning polyacrylonitrile using AC spinning and subsequent carbonization of fabricated nanomaterial. The study will also assess the possible benefits and drawbacks of employing AC spinning in place of conventional spinning methods for the creation of carbon nanofibers. The results of this study will offer insightful information on the application of AC spinning for the synthesis of carbon nanofibers and will aid in the creation of new methods for the creation of high-performance carbon nanomaterials.

## **Key words:**

Alternating current spinning, carbon nanofibers, polyacrylonitrile

# Obsah

Seznam obrázků.....	3
Seznam tabulek.....	3
Seznam zkratk a symbolů .....	4
1. Úvod.....	6
2. Teoretická část .....	7
2.1. Uhlíková vlákna.....	7
2.1.1. Používané materiály.....	8
2.1.2. Příprava uhlíkových vláken .....	8
2.1.3. Využití uhlíkových vláken.....	9
2.2. Uhlíková nanovlákna .....	9
2.2.1. Používané materiály.....	11
2.2.2. Příprava uhlíkových nanovláken .....	12
2.2.3. Využití uhlíkových nanovláken .....	15
2.3. Elektrické zvlákňování .....	18
2.3.1. Stejnoseměrné zvlákňování .....	20
2.3.2. Střídavé zvlákňování.....	21
2.4. Karbonizace .....	22
2.6. Předchozí studie .....	23
2.7. Cíl práce .....	25
3. Experimentální část.....	26
3.1. Výběr materiálu .....	26
3.2. Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací .....	27
3.3. Příprava a zvlákňování polymerních roztoků .....	29
3.4. Termogravimetrická analýza .....	31
3.5. Oxidace a karbonizace nanovláknenných vrstev .....	34
3.6. Elementární analýza.....	37

3.7. Elektrická vodivost .....	40
4. Závěr .....	41
5. Literatura.....	43

## Seznam obrázků

Obrázek 1 - cena polyakrylonitrilu u Sigma-Aldrich [64].....	27
Obrázek 2 - FTIR spektrum naměřených Dralon vláken. Z výsledků FTIR bylo zjištěno, že se jedná o PAN s podílem akrylové kyseliny. ....	28
Obrázek 3 - AC zvlákňování A) Schéma použitého AC zařízení. B) Detail zvlákňovací elektrody. ....	29
Obrázek 4 - Zvlákňování roztoku PAN o 10hm% koncentraci. ....	30
Obrázek 5 - SEM snímky nanovlákných vrstev PAN. A) PAN nanovlákná z 8hm% roztoku. B) PAN nanovlákná z 10hm% roztoku. C) PAN nanovlákná z 12 hm% roztoku. Měřítko 20 $\mu\text{m}$ . ....	30
Obrázek 6 - Zobrazení rozdílů průměrů vláken koncentrací 8, 10, a 12 %. ....	31
Obrázek 7 - Výsledný graf termogravimetrické analýzy.....	33
Obrázek 8 - Spálený vzorek PAN bez oxidace.....	34
Obrázek 9 - Zobrazení rozdílů průměrů vláken různých karbonizačních teplot u 10% koncentrace.....	35
Obrázek 10 - - SEM snímky nanovlákných vrstev vytvořených pomocí roztoku PAN o 10% koncentraci. SEM snímky jsou po oxidaci a karbonizaci. Oxidace byla prováděna u všech vzorků na 200 °C po dobu 120 minut. Karbonizace se lišila u vzorků A) 400 °C, B) 500 °C, C) 600 °C, D) 700 °C, E) 800 °C. Měřítko u SEM snímků je 20 $\mu\text{m}$ . ....	36
Obrázek 11 - Zastoupení jednotlivých prvků u vlákných vrstev po oxidaci a karbonizaci.....	39

## Seznam tabulek

Tabulka 1 - Data k úbytku hmotnosti. ....	36
Tabulka 2 - Průměrné hodnoty elektrické vodivosti.....	40



## Seznam zkratek a symbolů

% – procenta

% hm – hmotnostní procenta

% RH – relativní vlhkost vzduchu

°C – stupně Celsia

°C·min<sup>-1</sup> – jeden stupeň Celsia za minutu

°K – stupně Kelvina

μm – mikrometr

μS/cm – mikrosiemens na centimetr

2D – dvou dimenzionální

3D – tři dimenzionální

AC – střídavý proud

Atd. – a tak dále

C – uhlík

C=N – série spojených atomů uhlíku a dusíku v aromatickém řetězci při stabilizaci polyakrylonitrilu

C<sub>60</sub> – molekula fullerenu obsahující 60 atomů uhlíku

cm – centimetr

CO<sub>2</sub> – molekula oxidu uhličitého

DMF – dimethylformamid

DNA – Deoxyribonukleová kyselina

FTIR – Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací

g – gramy

GPa – gigapascal

h – hodina

H – vodík

H<sub>2</sub>O – molekula vody

Hz – Hertz

Kč – Koruny české

kV – kilovolty

mg – miligramy

ml – mililitr  
ml/min – mililitrů za minutu  
ml·h<sup>-1</sup> – mililitry za hodinu  
mm – milimetr  
MPa – megapascal  
N – dusík  
N<sub>2</sub> – dusík  
nm – nanometr  
O – kyslík  
PAN – Polyakrylonitril  
Pd – Palladium  
PI – Polyimid  
PMMA – Polymethylmethakrylát  
PS – Polystyren  
Pt – Platina  
Rh – Rhodium  
S – síra  
S/cm – Siemens na centimetr  
S/m – Siemens na metr  
SEM – Skenovací elektronová mikroskopie  
Sp<sub>2</sub> – jedna dvojná a dvě jednoduché vazby v atomu  
TG – Termogravimetrická analýza  
Zn – Zinek  
ZnO – oxid zinečnatý

# 1. Úvod

Jedním z nejslibnějších materiálů pro různé aplikace, včetně kompozitních materiálů, skladování energie a nanoelektroniky, jsou uhlíková nanovlákná, což je forma materiálu na bázi uhlíku. Charakteristická struktura uhlíkových nanovláken, která je tvořena zarovnanými uhlíkovými vlákny o velikosti v nanorozměrech, je odlišuje od ostatních materiálů. Jedním ze způsobů výroby uhlíkových nanovláken je zvlákňování střídavým proudem z polyakrylonitrilu (PAN).

Při výrobě uhlíkových nanovláken z PAN se používají různé postupy. PAN se po předchozím rozpuštění v rozpouštědle zvlákňuje do nanovláknenné vlečky. Rozpouštědlo je během zvlákňování odpařeno před ulpěním na kolektoru. Výsledná vlákna jsou poté oxidována a karbonizována za vzniku uhlíkové struktury. Konečný produkt, vzniká karbonizací výsledného materiálu při vysokých teplotách.

Metoda zvlákňování střídavým proudem má oproti jiným postupům výroby uhlíkových nanovláken řadu výhod. Jednou z nejvýznamnějších výhod je jednoduchost a cenová dostupnost procesu, díky nimž je vhodný pro masovou výrobu. Výsledná uhlíková nanovlákná mají také vysokou úroveň zarovnání a uniformity, takže jsou vhodné pro mnoho aplikací, které vyžadují vysokou úroveň zarovnání a uniformity.

Uhlíková nanovlákná jsou díky řadě charakteristických vlastností ideální pro různé aplikace. Uhlíková nanovlákná jsou například díky vysokému poměru povrchu k objemu ideálním materiálem pro aplikace skladování energie, jako jsou superkondenzátory. Dále jsou vhodná pro použití v elektronických zařízeních a kompozitních materiálech díky své vysoké elektrické vodivosti a tepelné stabilitě.

Závěrem lze říci, že uhlíková nanovlákná vyrobená z polyakrylonitrilu zvlákňováním střídavým proudem jsou slibným materiálem s širokou škálou možných využití. Jsou vynikajícím materiálem pro různá odvětví díky snadnosti a efektivitě výrobního procesu i zvláštním vlastnostem výsledných uhlíkových nanovláken.

## 2. Teoretická část

Uhlíková nanovlákna z polyakrylonitrilu tvořena pomocí střídavého proudu jsou jedním z neprozkoumaných území vědy, z důvodu malého využívání střídavého proudu pro tvorbu nanovláken, které by mohlo mít vysoký potenciál v oblasti tkáňového inženýrství například pro výrobu biosenzorů. Dalším z využití by mohlo být pro zásobu energie neboli vysokokapacitní baterie s vysokou konduktivitou a vysokou životností.

### 2.1. Uhlíková vlákna

Uhlíková vlákna mají nízkou specifickou hustotu, vysoký modul, vysokou pevnost, a dále vysokou elektrickou kondukcí. Díky tomu, že uhlíková vlákna slouží jako elektrický konduktor, tak mohou tvořit elektrické nebezpečí, pokud budou tato vlákna vypuštěna do životního prostředí. Problém s elektřinou se stupňuje díky velikosti, hustotě a chemické netečnosti uhlíkových vláken. Díky jejich lehkosti a mikronové velikosti v diametru se tak jedno uhlíkové vlákno může chovat jako aerosol. Jakmile je vypuštěno do atmosféry, tak uhlíkové vlákno vlaje a pohybuje se se vzdušnými proudy. Toto naznačuje, že náhodné vypuštění uhlíkových vláken může kontaminovat velkou oblast po větru od místa vypuštění. Ve skutečnosti elektrické problémy způsobené uhlíkovými vlákny mohou být věčné díky tomu, že jsou vlákna chemicky inertní a nedegradují s postupem času. [1]

Uhlíková vlákna jsou využívána převážně z důvodů lepší strukturálního a aerodynamického výkonu jako je efektivnější struktura a nižší váha, větší schopnost dynamicky přizpůsobovat strukturu, větší schopnost se flexibilně adaptovat pokročilým geometrickým tvarům a strukturálním konceptům. [2] Dále je zvýšená bezpečnost a přežití materiálu, do této kategorie spadají lepší únavové vlastnosti materiálu, vyšší tolerance na poškození, dostatečná balistická tolerance. [2]

Nižší výsledná cena je další z výhod. Pod nižší cenu spadá lepší automatizace výroby, méně součástí, méně odpadu základních materiálů, méně testování, delší životnost materiálu. Je tudíž potřeba méně výměn. [2]

### **2.1.1. Používané materiály**

Historie uhlíkových vláken sahá až do 19. století, kdy Edison vytvořil uhlíkové filameny karbonizací přírodních celulózových vláken jako je bavlna a len. V letech následujících po roku 1950 byl rozmach hledání nových materiálů díky zvýšenému zájmu o uhlíková vlákna. Jako jedním z prvních nových prekurzorů se stalo viskózní hedvábí. Tato vlákna se však příliš neujala z důvodu špatných vlastností a špatné reprodukovatelnosti stálé výroby. Později bylo zjištěno, že tyto špatné vlastnosti se daly zlepšit pomocí karbonizace za napětí.

Komerční uhlíková vlákna lze vytvořit pomocí jakéhokoliv uhlíkatého, vláknenného, surového materiálu, který pyrolyzuje na uhlí, netaví se a zanechává po sobě vysoký uhlíkový zbytek.

Do roku 1973 většina Amerických výrobců preferovala výrobu uhlíkových vláken z viskózního hedvábí. Kdežto od roku 1976 již většina těchto výrobců a výrobců z celého světa začalo používat polyakrylonitril jako prekurzor. Dále byla využívána smola anebo dehet, jako levnější varianta oproti PAN. [2]

### **2.1.2. Příprava uhlíkových vláken**

Uhlíková vlákna se převážně vyrábí z polyakrylonitrilu nebo polyakrylonitrilu a dalších komponent tudíž kopolymerů. Kdy vlákna z polyakrylonitrilu jsou vyráběna běžnými způsoby zvláknování jako je za sucha anebo za mokra. Tvorba tohoto materiálu je důležitá pro další postup. Tento postup sestává ze zahřívání vláknenného materiálu v roztoku, který podporuje cyklizaci postranních nitrilových skupin a následně jsou vlákna přiváděna do atmosféry obsahující oxidační plyny při teplotě 200 až 400 °C za dloužení. Tato oxidace způsobuje, že polymer nebo kopolymer se stává chemicky stabilním a vhodným pro další zpracování a tvorbu uhlíkových nebo grafitových vláken.

Cyklizace může trvat různou dobu, ale obecně se tato část považuje za velmi časově náročnou a je snaha o to dobu cyklizace, co nejvíce zkrátit. Nejvíce záleží na průměru vláken. Například při tloušťce vláken 20 mikrometrů a teplotě 220 °C v kyslíkové atmosféře cyklizace řetězců trvá 20 hodin.

Po provedení cyklizace lze přejít ke kroku karbonizace, která se provádí při teplotách okolo 1000 °C v inertní atmosféře dusíku za napětí. Lze pokračovat na vyšší teploty okolo 2500 °C, kde už se však mluví o grafitizaci a většinou se provádí v argonové atmosféře.

Bylo zjištěno, že protahování vláken PAN zahřátým roztokem kyselin obsahujících uhlík, sulfonové anebo fenolové skupiny na 150 až 300 °C pomáhá snižovat dobu cyklizace. [3]

### **2.1.3. Využití uhlíkových vláken**

Vynikající mechanické vlastnosti uhlíkových vláken se pouze stanou významnými, pokud jsme schopni efektivně přenést tato vlákna do viditelné struktury jako je kompozit z uhlíkových vláken. Do tvorby vhodné kompozitní matrice bylo vynaloženo velké množství času. [2]

Nynější generace kompozitů z uhlíkových vláken má unikátní kombinaci vlastností, které ústí ve velice významné snížení hmotnosti ve vzdušných a pozemních transportačních systémech. Dále díky těmto vlastnostem je schopno zajistit vyšší bezpečnost pro statické a rotační stroje. [2] Kompozity z uhlíkových vláken jsou tedy využívány v leteckém průmyslu, vesmírném průmyslu, energetických generátorů, automobilovém průmyslu, ve spotřební elektronice jako jsou třeba počítače, telefony, televize a další elektronické komponenty. [2] V neposlední řadě kompozity z uhlíkových vláken poskytují nové možnosti v oblastech sportovního vybavení, zdravotního vybavení, elektronických komponentů. [2]

## **2.2. Uhlíková nanovlákna**

Uhlíková nanovlákna byla klasifikována jako  $sp^2$  (jedna dvojná vazba a dvě jednoduché vazby) nekontinuální filamenty, kdy podíl rozměrů je větší než 100. [4]

Transmisní elektronová mikroskopie odhalila, že jednotlivé roviny grafenových vrstev většiny uhlíkových nanovláken nejsou běžně srovnána s osou vlákna. Nanovláknenné filamenty jako jsou uhlíková nanovlákna byla klasifikována v předchozích pracích, kdy záleží na úhlu grafenových vrstev k ose vlákna.

Klasifikace uhlíkových nanovláken lze rozdělit na:

- Skládané (grafenové vrstvy jsou kolmo skládané k ose vlákna)
- Rybí kost nebo Kelímkovité (grafenové vrstvy jsou skládané pod úhlem, který je mezi kolmým a paralelní k ose vlákna)
- Paralelní (grafenové vrstvy jsou paralelní k ose vlákna)

Tato uspořádání vrstev jsou možná díky rostoucím mechanismům uhlíkových nanovláken, které závisí na geometrických aspektech kovových katalyzátorů a přidávaném plynu, který slouží jako zdroj uhlíku. Tato obecná klasifikace nechává prostor pro další kategorie uhlíkových nanovláken. Avšak toto rozdělení se týká hlavně uhlíkových nanovláken tvořených pomocí chemické depozice par a pomocí elektrického zvláknování. Struktura je většinou závislá na produkčním procesu, který byl využit. [5]

Lze udělat další rozdělení, které však úzce souvisí s předchozím rozdělením. A to je rozdělení na jednostěnné uhlíkové nanotrubičky, několikastěnné uhlíkové nanotrubičky a uhlíková nanovláčka, která jsou však občas nazývána jako několikastěnné uhlíkové nanotrubičky díky jejich podobné morfologii, avšak jejich fyzikální a chemické vlastnosti jsou rozdílné.

Toto rozdělení vychází z výzkumu chemiků z roku 1985, kdy byl vytvořen nový alotrop uhlíku pomocí zahřívání grafitu na velice vysoké teploty. [6] Tento alotrop byl nazván buckminsterfuleren po Americkém architektovi Richardu Buckminsterovi Fullerovi. Molekula buckminsterfuleren obsahuje pouze 60 atomů uhlíku (s molekulovým vzorcem  $C_{60}$ ). Molekuly jsou tvarované jako malé fotbalové míče s atomem v každém bodě, kde by se běžně spojoval míč. [6] Struktura grafenových vrstev právě dovoluje tvorbu těchto fulerenů a nanokelímů. Uhlíková nanotrubička neboli jednostěnná uhlíková nanotrubička s více koncentrickými grafenovými vrstvami tvoří několikastěnné uhlíkové nanotrubičky. Uhlíková nanovláčka je třída fulerenů, která obsahuje zahnuté grafenové vrstvy nebo nanokelímky, které jsou na sebe naskládané a tvoří tak kvazi jednodimenzionální filament/vláčko, s interní strukturou, kterou lze charakterizovat pomocí úhlu grafenových vrstev a osou vlákna. Kdy v případě uhlíkové nanotrubičky je tento úhel nula. [7]

Nanotrubičky ukazují balistický elektronový transport a pevnost v tahu podobnou diamantu po ose vláken. Nanovlákeny prokázaly svou robustnost jako individuální samostatné struktury s vyšší chemickou reaktivitou a elektronovým transportem přes jejich boční stěny, což je důležité pro funkcionalizaci a elektrochemické aplikace. [8]

Ačkoli je většina vlastností uhlíkových nanovláken stejná jako u uhlíkových vláken, tudíž vysoká pevnost, vysoká elektrická konduktance, lehkost a křehkost. Tak uhlíková nanovlákeny poskytují mnoho nových využití, pro které se hodí mnohem více než běžná uhlíková vlákna. Uhlíková nanovlákeny mají vyšší využití ve zdravotnickém průmyslu díky jejich velikosti, která je spíše podobná lidskému tělu. Proto je možné využít uhlíková nanovlákeny na různé biosenzory a implantáty díky jejich elektrické vodivosti a velikosti vláken. Dále je mnohem výhodnější využít uhlíková nanovlákeny jako zásobníky energie neboli baterie díky jejich specifickému povrchu a velikosti vláken. Kdežto běžná uhlíková vlákna takto využít nelze.

Zdálo by se, že mají uhlíková nanovlákeny pouze výhody oproti běžným vláknům. Avšak jejich nevýhodou je jejich výroba. Která je dražší a náročnější než výroba uhlíkových vláken. Nebyl zatím vynalezen způsob, který by byl vhodný pro průmyslovou velkovýrobu uhlíkových nanovláken. Běžnými způsoby výroby uhlíkových nanovláken lze vyrobit pouze omezené množství.

### **2.2.1. Používané materiály**

Materiály používané k výrobě uhlíkových nanovláken se nijak zásadně neliší od materiálů využívaných k výrobě běžných uhlíkových vláken. Tudíž nejvyužívanějším materiálem stále zůstává PAN, dále se dá využít lignin, smola, a dehet. [2]

Rozdíl ve využívaných materiálech nastává při výrobě vláken pomocí chemické depozice par, kdy je třeba využít kovový katalyzátor a nějaký plyn jako zásoba uhlíku. V tomto případě se využívá například železo, nikl, kobalt a měď a jako plyn kysličník uhelnatý a uhlovodíkový plyn. [9]



## 2.2.2. Příprava uhlíkových nanovláken

Techniky výroby uhlíkových nanovláken mohou být rozděleny na chemickou depozici par a karbonizace nanovláken z prekurzoru. Prekurzorová nanovlákná mohou být tvořena pomocí šablonových metod anebo pomocí spinningových metod. (odstředivé zvlákňování, meltblown anebo elektrospinning), kdy následuje karbonizační proces skrze tepelnou úpravu. Vlákna, která lze spatřit v přírodě jako jsou celulózová vlákna, chitinová, ligninová anebo chitosanová vlákna lze převést na uhlíková nanovlákná skrze přímý karbonizační proces. [10,11]

Tvorba uhlíkových nanovláken za využití chemické depozice par se datuje zpátky do roku 1889 a syntézy uhlíkových nanovláken za pomoci uhlovodíkového plynu v kovových nádobách určených pro vysoké teploty. Tyto nanomateriály lze také nazývat uhlíková vlákna rostoucí z páry. Od té doby bylo provedeno mnoho studií na vytvoření a optimalizaci syntézy pomocí této metody. Bylo využíváno mnoho různých uhlovodíkových plynů jako kysličník uhelnatý, benzen, acetylen, methan, ethan jako prekurzory. Jako katalyzátory byly využívány kovy jako je železo, kobalt a nikl. [12]

V této metodě lze pozorovat dekompozici uhlovodíkových molekul na kovový katalyzátor. Tato dekompozice probíhá při teplotách mezi 700-1200 °K a uhlíková nanovlákná se formují skrz difuzi atomů uhlíku. Bylo zjištěno, že druh kovového katalyzátoru udává strukturu vytvořených uhlíkových nanovláken. Například při použití železa jako katalyzátoru bylo zjištěno, že se tvoří uhlíková nanovlákná s vyšším průměrem vláken s jádrem tvořeným několikastěnnými nanotrubicemi z uhlíku. Zatímco nikl produkuje vlákna, která mají pohárovitě-skládanou strukturu. [13]

Uhlíková nanovlákná tvořená pomocí metody chemické dekompozice par obsahují vynikající elektrickou kondukcí díky jejich vysokým grafitizačním teplotám pro různé aplikace. I přes jejich fascinující vlastnosti, vlákna tvořená pomocí chemické dekompozice par se nepoužívají v mnoha případech, a to díky jejich vysokým výrobním nákladům a díky jejich hydrofobnímu povrchu. [14]

Technika výroby uhlíkových nanovláken za pomoci šablon užívá porézní membrány, hydrogely, nebo aerogely charakterizované s dobře definovanou porozitou a kanálky, které slouží jako šablona pro požadovaný prekurzorový materiál. Při použití porézní membrány prekurzorový materiál prochází kanálky pomocí fyzikálních sil (pístový tlak nebo ultrazvukové vlny). Tímto způsobem je dosaženo, že jsou vytvořena vlákna o průměrech rovnající se velikosti pórů. Výsledná vlákna jsou poté převedena na uhlíková nanovlákná skrze karbonizační proces využívající tepelnou úpravu. Technika za použití šablony je relativně jednoduchá a průměr uhlíkových nanovláken záleží na velikosti pórů membrány využité jako šablony. [15]

Uhlíková nanovlákná založená na hydrogelech nebo aerogelech lze nazývat uhlíkový gel. Tato výroba se skládá ze tří kroků zesíťování polymerních řetězců, sušení nebo odpařování rozpouštědla a tepelná úprava karbonizací. Síťování může být dosaženo pomocí fyzikálních, chemických nebo enzymatických metod. Krok sušení je kritický díky tomu, že musí být zachována porózní struktura a velikost pórů. Sušení pomocí mražení a superkritické sušení jsou běžně užívané metody. [16]

Metody spinningu jsou založené na extruzi polymerních prekurzorů ze spinnerety za vlivu síly (odstředivé síly, pro odstředivé zvlákňování, elektrického pole pro elektrické zvlákňování, a foukání horkého vzduchu pro meltblown).[17]

Polymerní prekurzory mohou být rozpuštěny ve vhodných rozpouštědlech nebo rozpouštědlových systémech nebo mohou být zahřáty a formovat tak taveninu se správnou viskozitou díky které mohou projít zvlákňovací tryskou. U odstředivého zvlákňování tavenina nebo polymerní roztok prochází otvory za působení odstředivé síly. Díky odstředivé síle jsou tvořena mikro/nanovlákná, to, jaká vlákna se budou tvořit záleží na procesních parametrech jako jsou rotační rychlost spinnerety, průměr a tvar otvorů, typ kolektoru a teplota. [18]

Při zvlákňování pomocí metody meltblown je roztavený polymer extrudován skrz otvory a je foukán do tvaru vláken pomocí horkého vysokorychlostního vzduchu. Vytvořená vlákna jsou chytána na rotující válec. Morfologie a průměr vláken záleží na proudění vzduchu, teplotě vzduchu, morfologii extrudéru a teplotě polymeru, rychlosti podávání polymeru. [19,20]

Na rozdíl od mechanicky poháněného zvlákňování, vysokonapěťové elektrické pole je využíváno k metodě elektrického zvlákňování mikro/nanovláknenných struktur. Polymerní roztok anebo tavenina je nabitá za použití elektrického pole a je podáván skrz trysku, prochází zvlákňovací zónou a je zvlákněn na kolektor. Tato technika je více sofistikovaná a efektivnější pro tvorbu nanovláken a uhlíkových nanovláken, s nastavitelným průměrem, morfologií a strukturou. Dále je možné vytvořit více komplikovaná uhlíková nanovláknena, jako jsou dutá uhlíková nanovláknena společně s běžnými uhlíkovými nanovláknny, za pomoci elektrického zvlákňování. Vytvořená nanovláknenná morfologie, průměr a struktura záleží na druzích polymerů, procesních parametrech a parametrech prostředí ve kterém je zvlákňováno.

U karbonizačních metod má typ polymerního prekurzoru rozhodující efekty, spolu s procesními parametry. Různé druhy polymerů mohou být využity k výrobě uhlíkových nanovláken. Některé z těchto polymerů jsou využívány jako zdroj uhlíku k vytvoření uhlíkových nanovláken za pomoci správné tepelné úpravy. Tyto polymery jsou hlavně PAN a také to může být polyimid (PI), (tyto polymery slouží jako tzv. hostitelské prekurzory). Dále můžeme mít tzv. návštěvnické prekurzory jako jsou např. polystyren (PS) nebo polymethylmethakrylát (PMMA), které jsou odstraněny během tepelné úpravy a zanechávají specifické funkce ve finálním produktu uhlíkových nanovláken.

PAN je využíván jako hlavní prekurzor díky jeho relativně vysokému podílu uhlíku, který je vyšší než 50 %, dobré zpracovatelnosti, zvláknitelnosti a skvělým mechanickým vlastnostem.

Elektricky zvlákněná nanovláknena z PAN jsou převedena na uhlíková pomocí dvou krokové tepelné úpravy, která se skládá ze stabilizace a karbonizačního procesu. Během stabilizačního procesu polymer prochází cyklizací a dehydrogenací při teplotách 200-280 °C na vzduchu, což vede k formaci žebříčkové struktury obsahující sérii spojených C=N aromatických kruhů. Stabilizace je kritická, pokud chceme zachovat nanovláknennou strukturu během vysokoteplotního karbonizačního procesu. [21]

Karbonizace je většinou prováděna při vysokých teplotách přesahujících 800 °C v inertní atmosféře obsahující dusík anebo argon. Při karbonizaci roste aromatická struktura a heteroatomy jako je dusík jsou eliminovány. [22,23,24]

Další polymerní prekurzory mohou být převedeny na uhlíková nanovlákná pomocí podobné dvoukrokové tepelné úpravy, ačkoli procesní parametry se mohou lišit.

Ačkoli technologie chemické depozice par produkuje uhlíková nanovlákná s vysokou grafitizací a elektrickou vodivostí, jejich produkce je vysoce nákladnější než výroba vláken pomocí zvlákňování. Dále pomocí elektrického zvlákňování je možné vytvořit různé morfologie vláken jako jsou (plná, porézní, jádro/obal) v různých průměrech (10 nm do 10 μm). Uhlíková nanovlákná vytvořená pomocí elektrického zvlákňování nejsou však zdaleka tak vhodná pro nanokompozity oproti uhlíkovým nanovláknům vytvořeným pomocí chemické depozice par. Naopak pro biomedické aplikace jsou zase lepší uhlíková nanovlákná vytvořená pomocí elektrického zvlákňování díky jejich nižší toxicitě, protože k jejich výrobě nebyly využity kovové katalyzátory, jako tomu je u chemické depozice par. [25]

### **2.2.3. Využití uhlíkových nanovláken**

Hlavním důvodem pro nedávnou popularitu nanotechnologie a nanovláken je redukce dimenzí materiálu do nanovelikostí, což vede k novým specifickým vlastnostem. [26]

Uhlíková nanovlákná mají velmi vysokou tahovou sílu, která může dosahovat hodnot až 12000 MPa a Youngův modul pružnosti, který může dosahovat až 600 GPa, což je přibližně až 10x více než ocel. Kromě mechanické síly jsou uhlíková nanovlákná atraktivní z důvodu jejich elektrických aplikacích díky jejich vysoké elektrické vodivosti. Tyto vlastnosti poskytují mnoho možností využití v budoucnu ve všech sférách života. [27]

Velká povrchová plocha porézních nanovláknenných materiálů může být využita pro konverzi energie a její skladování. Většina nynějších baterií využívá elektrody podobné houbičkám s vysokým vybíjecím proudem a kapacitou a porézním rozdělovačem mezi elektrodami což může zabránit zkratu a umožnit volnému pohybu iontů. Nanovláknna s dobře propojenými póry, vysokou mechanickou silou a elektrochemickou stabilitou se zdají být velmi vhodné jako porézní separátory. Udržují podstatnou absorpci roztoku elektrolytu a umožňují vysokou iontovou vodivost. Dále mohou být uhlíková nanovláknna využita jako bateriové elektrody pro zlepšení reverzibilní kapacity (dlouhá životnost při znovudobíjení) anebo jako materiál pro ukládání vodíku. [28]

Vynikající mechanické vlastnosti uhlíkových nanovláken z nich dělají velmi dobrý zpevňující materiál pro různé syntetické materiály. V porovnání s makroskopickými vlákny, tak je potřeba menší množství nanovláken na dosažení stejných zpevňujících výsledků a snížení křehkosti; jejich vysoký specifický povrch podporuje relaxační proces v matrici, a také zlepšuje odolnost vůči impaktu. Dále malé průměry uhlíkových nanovláken mají velmi nízký lom světla, což je dělá průhlednými v matrici. [26]

Díky velké povrchové ploše a chemické odolnosti uhlíkových nanovláken je možné je použít při katalýze. Například nanovláknna naložena kovovými nanočásticemi (Rh, Pt, Pd) jsou vhodné katalytické nosiče pro hydrogenační reakce. Eliminace a recyklace katalyzátoru po reakci není problém, nanovláknna jsou velmi efektivní z pohledu času a konverze a mohou být využity několikrát bez ztráty vlastností. [26]

Uhlíková nanovláknna se dají využít také ve zdravotnickém průmyslu. Důvodem jejich možnosti využití jsou rozměry, které jsou podobné rozměrům proteinů, virů a bakterií, které se vyskytují v nanorozměrech. Využití uhlíkových nanovláken lze pozorovat například v tkáňovém inženýrství. Impalefekce, je metoda dodávání genů pomocí uhlíkových nanovláken, díky kterým se napojí plazmid DNA obsahující gen, který je určen pro vstup do buňky. Tato genem aktivovaná matrice je lisovaná proti buňkám nebo tkáni způsobující následnou genovou expresi. [29]

Podobnost v rozměrech uhlíkových nanovláken v porovnání s krystalickým hydroxyapatitem, který je k nalezení v kostech, a také jeho vysoký poměr pevnosti k hmotnosti může tento materiál udělat aplikovatelným jako ortopedické/dentální implantáty. [30]

Membrány vyrobené z uhlíkových nanovláken mohou být efektivním nástrojem pro filtraci poskytující spíše nevýznamné snížení propustnosti a vyšší schopnost zachytit malé částice oproti běžným filtračním vláknům. Adsorpce částic je určena síťovým efektem pro velké částice a přitahování částic menších, než jsou póry pomocí statické elektřiny. Toto je vhodná metoda pro filtrování částic v rozměrech 0.5-200  $\mu\text{m}$ . [28]

Uhlíková nanovláknina představují slibný materiál k výrobě elektrochemických senzorů a biosenzorů. [31] Přímá imobilizace enzymů na povrch uhlíkových nanovláken byla potvrzena jako efektivní metoda pro výrobu nové třídy senzitivních, stabilních a reprodukovatelných elektrochemických biosenzorů. Tyto senzory poskytují dobrou přesnost, vysokou senzitivitu, vhodnou stabilitu a reprodukovatelnost. Bylo prezentováno užití vysoce aktivovaných uhlíkových nanovláken pro přípravu glukózových biosenzorů v porovnání s jednotěnými nanotrubicemi a grafitovým práškem. Tato demonstrace ukázala, že uhlíková nanovláknina jsou vysoce nadřazena uhlíkovým nanotrubicím a grafitovému prášku jako matrice pro imobilizaci proteinů a enzymů a pro rozvoj biosenzorů. Byla charakterizována vyrovnávací kapacita a elektrochemické vlastnosti nosičů. Glukózové biosenzory založené na uhlíkových nanovlákninách poskytují vysokou senzitivitu, reprodukci a delší životnost. Toto je díky vysoké povrchové ploše nanovláken, která dohromady s velkým množstvím aktivních míst poskytuje vhodné prostředí pro adsorpci enzymů. Navíc umožňují přímý přenos elektronů a zvýšenou stabilizaci enzymatické aktivity. Tyto materiály z uhlíkových nanovláken jsou velmi slibnými substráty pro vývoj nových vysoce stabilních biosenzorů. [32]

Využití uhlíkových nanovláken v leteckém průmyslu je velice diverzifikované. Jsou využívána v armádních a civilních letadlech a helikoptérech jako kompozity vystužující předky letadel, motorové turbíny, interiér a exteriér, křídla, stabilizátory atd. Uhlíková nanovláknina nejen přináší pevnost, ale snižují celkovou hmotnost letadel až o 1,5 tuny. Jsou také využívána v letectví jako zvukový izolátor. [33,34,35]

### 2.3. Elektrické zvlákňování

Elektrospinning neboli elektrické zvlákňování je v mnoha ohledech podobné běžným způsobům zvlákňování. Bylo vynaloženo spoustu energie na evoluci způsobů zvlákňování běžnými způsoby stejně tak jako elektrospinningu.

Při běžném zvlákňování je vlákno běžně vystaveno napětí, reologickým, gravitačním, inerčním a aerodynamickým silám. Rozdíl u elektrospinningu je založen v rozdílu působení napětí. U elektrospinningu volné elektrony unášené tekutým polymerem interagují s elektrickým polem a tažnou silou, což vyvolává zvlákňování díky potenciálnímu rozdílu mezi nabitým polymerem ve spinneretě a uzemněném kolektoru. Kdežto u běžného zvlákňování je toto vyvoláno pomocí mechanických sil.

Konvenční elektrospinning z roztoku, jako nejběžnější forma elektrospinningu, produkuje ultra jemná vlákna z polymerního roztoku dodávaného z jehly, která působí jako spinnereta, která je pod elektrickým polem. Konvenční elektricky zvlákněná vlákna se zpevní díky odpaření rozpouštědla jako tomu je při suchém zvlákňování. Teplota, vlhkost a tlak mohou být kontrolovány u elektrospinningu a dá se tak kontrolovat vlákenná morfologie, která je zajištěna pomocí externích podmínek. Jsou preferována nestálá rozpouštědla, protože se rychle odpařují díky své těkavosti a zajišťují tak velikost vláken v mikronových či nanovláknenných velikostech. Stejně tak jako u suchého zvlákňování lze zajistit různé průřezy vláken jako jsou kruhové, stužkové nebo iregulární. [36]

Vzpěrná a ohybová nestabilita během elektrospinningu limitují přesnost depozice. Zlepšení v kontrole depoziční oblasti a urovnání vláken lze u elektrospinningu zajistit pomocí manipulování s elektrickým polem. [37]

Lze popsat více druhů elektrického zvlákňování, kdy dvě základní rozdělení jsou dle využitého typu elektrického proudu a těmi jsou stejnosměrný a střídavý. Tyto druhy zvlákňování budou popsány detailněji v následujících kapitolách. V této kapitole budou zběžně popsány ostatní druhy zvlákňování, které však využívají stejnosměrného proudu.

Elektrostatické zvlákňování z taveniny je jedním z druhů, který není tolik využíván. Vlákna tvořena pomocí tohoto typu jsou běžně vyšších průměrů než u zvlákňování z roztoku díky nižší konduktivitě a vyšší viskozitě polymerního roztoku. [38] Uniformní zahřívání a elektrická izolace jsou hlavními obavami, které zvyšují komplexitu celého zařízení. V dnešní době je používán na zahřívání buď elektrický zahříváč, laserový zahříváč, olejový/vodní zahříváč anebo vzduchový zahříváč. Avšak nejvíce se používá elektrický zahříváč, protože nejlépe dokáže udržet stálou teplotu, která může být až 270 °C. [39]

Pokud je zvlákňovací hlavice uložena do translační 3D roviny, tak zvlákňování z roztoku se změní na blízký elektrospinning a elektrostatické zvlákňování z taveniny se změní na elektropsání z taveniny. [40] Obě tyto technologie se dají nazvat 3D tiskem. Koncept technologie blízkého elektrospinningu byl zveřejněn Lin laboratoří v roce 2006. [41] Tento koncept byl založen na změně vzdálenosti zvlákňovací hlavice a kolektoru na několik milimetrů případně až jeden milimetr, kdy díky zmenšení vzdálenosti se eliminuje bičíkovitý pohyb vláken při zvlákňování, což vede k rovnému pohybu vláken kolmo ke kolektoru. Jakákoliv variace Taylorova kužele je nežádoucí a vede k neúspěšnosti tisku.

Pokud jde o elektropsání z taveniny, lze jej znázornit jako vysokonapěťově nabitě modelování tavené depozice. Bez přivedení vysokého napětí dojde k bobtnání, které nastane ihned při výstupu taveniny polymeru z trysky. [42] To znamená, že rozlišení produktu vytvořeného pomocí modelování tavené depozice je nízké ( $>200 \mu\text{m}$ ). Kdežto při zařazení elektrického pole je bobtnání nahrazeno Taylorovým kuželem a rozlišení elektropsání z taveniny tak může dosáhnout submikrometru. Tento způsob výroby lze využít pro výrobu scaffoldů pro tkáňové inženýrství. [43]

Dalším z příkladů je elektrické zvlákňování za pomoci magnetického pole. Pomocí této kombinace lze vytvořit urovnanou vrstvu vláken. U běžného elektrického zvlákňování jsou vlákna urovnána anizotropně díky jejich odpuzování pomocí náboje akumulovaného na povrchu. Pohyblivé náboje v magnetickém poli generují tzv. Lorentzovu sílu, která mění bičíkování vláken. Urovnání vláken lze měnit pomocí intenzity magnetického pole. [44]



Elektrické zvlákňování za pomoci proudění vzduchu je jedna z možností, jak pomoci protahování vláken. Proudění vzduchu výrazně snižuje průměr vláken. Čím vyšší je proudění vzduchu, tím nižší jsou průměry vláken. To znamená, že je možné dosáhnout stejného průměru vláken za asistence proudění vzduchu při nižším dávkování polymerního materiálu než u běžného elektrického zvlákňování. Tím je také zvýšená produktivita při zanechání malého průměru vláken. [45]

Koaxiální elektrospinning je využíván pro tvorbu jádro-obal nanovláken. Místo jedné jehly je využita koaxiální jehla, která rozděluje vnitřní a vnější tekutiny, které prochází tryškou. Koaxialita je kritický index, který ovlivňuje správnou distribuci jádrového komponentu v kompozitním vlákne. Cena koaxiální jehly se zvyšuje s koaxialitou. Čištění koaxiální jehly je důležité pro znovupoužití. Existují též jehly triaxiální, které lze využít pro dopravu léčiv. [46]

Jednou z hlavních nevýhod elektrospinningu je nízká produktivita díky velmi nízkému dávkování polymeru. Využití několika zvlákňovacích trysek může přejít tento problém do nějaké míry, kdy ucpávání trysek je dalším problémem. Lze využít bezjehlové zvlákňování. Takových metod je mnoho, kdy nejvyužívanější a neproduktivnější je zvlákňování ze struny, kdy je polymer nanášen na strunu pohyblivou kazetou. Dalšími druhy bezjehlového zvlákňování může být zvlákňování z bubliny nebo z válce. [47]

### **2.3.1. Stejnoseměrné zvlákňování**

Základní princip stejnoseměrného zvlákňování lze popsat na nejjednodušším zařízením pro zvlákňování pomocí stejnoseměrného proudu tudíž zvlákňování z jehly. Vodič se zdrojem vysokého napětí je napojen buď na jehlu nebo na kolektor. Běžně je vysoké napětí přiváděno na jehlu, protože dochází k tvorbě stabilnějšího elektrostatického pole. U stejnoseměrného zvlákňování je třeba minimálně uzemnit kolektor. Ale také se dá kolektor napojit na záporný proud, což může nadále zlepšit celkovou stabilitu elektrostatického pole. [48] V elektrostatickém poli tryška nese náboje, které se navzájem odpuzují a protahují tak polymer z tryšky do formy nanovláken. [49]

Proto úprava distribuce a intenzity elektrostatického pole může manipulovat s prodloužením, ukládáním vláken, a vláknou morfologií. [50] Pokud není uvedeno jinak, tak za elektrospinning je považováno zvláknění z roztoku. Kdy roztok musí obsahovat důležité vlastnosti, jako je viskoelastická, povrchové napětí, a dielektrickou konstantu, která ovlivňuje zvláknitelnost. Je důležité zmínit, že proces elektrospinningu je velice náchylný na relativní vlhkost vzduchu a teplotu okolního prostředí. Stabilní prostředí garantuje opakovatelnost a reprodukovatelnost. Relativní vlhkost vzduchu by se měla pohybovat přibližně mezi 30-50 % a teplota vzduchu okolo 15-25 °C. [51] Avšak jsou případy jako třeba u zvláknění polymeru jako je kolagen, že je potřeba nižší teplota. [52]

### **2.3.2. Střídavé zvláknění**

Výroba polymerní nanovlákněné vrstvy pomocí střídavého zvláknění je prováděna především pomocí bezjehlového zvláknění, které lze provádět i bez kolektoru díky vlastnostem poskytnutým střídavým proudem, kdy tvořená vlákna jsou odnášena pomocí elektrického větru.

Ke střídavému zvláknění je zapotřebí vysoké napětí, které se pohybuje okolo 35 kV a je zapotřebí vysokonapěťový transformátor (např. ABB KGUG 36) a variabilní autotransformátor (např. Thalheimer-Trafowerke ESS 104). Dále je důležitá frekvence, která je vhodná okolo 50 Hz. Je potřeba také sledovat teplotu a vlhkost okolního prostředí.

Ke zvláknění je zapotřebí vhodná zvláknovací elektroda, která je připojena k napětí. Elektroda je většinou ve formě tyčky s hranou neboli přeplavovací elektroda připojená ke šnekové pumpě, která vyplavuje polymerní roztok nahoru z lahve skrz otvor uprostřed elektrody, kdy roztok se následně přeplaví přes hrany elektrody, která má zkosenou hranu. Přebytný roztok následně ztéká zpět do lahve, kde je znovu vynesena šnekovou pumpou nahoru, což zajišťuje, že je zvlákněno co nejvíce roztoku bez odpadu. Šnekovou pumpou lze ovlivňovat množství dodávaného polymerního roztoku. Čím rychleji se bude otáčet, tím více roztoku bude vynášet nahoru.

Vlákna se poté vytváří hlavně z ostrých hran elektrody, ale mohou se tvořit i z plochého povrchu. Vytvořená vlákna jsou poté unášena elektronovým větrem směrem nahoru, kde je umístěn kolektor. Může být například využit rotující kolektor ve tvaru válce. Pokud je využit jako kolektor válec, tak je většinou potažen nějakou spunbondovou vrstvou případně papírem, který se po dokončení zvláknění sundá i se zvlákněnou vrstvou. [53]

## 2.4. Karbonizace

Karbonizace je proces konverze prekurzorových vláken nebo textilií na uhlíková vlákna či textilie za přítomnosti inertního media jako je dusík nebo argon, které zajišťují eliminaci oxidace při vyšších teplotách. Karbonizační proces odstraňuje nestálé prvky jako jsou metan, ethan, vodík, dusík, kyanovodík, voda, amoniak, oxid uhličitý, oxid uhelnatý a další plyny. Tyto plyny musí být rychle a účinně odstraněny, jinak hrozí, že z kondenzují a přichytí se ke karbonizovaným vláknům, což má za následek, že se vlákna spojí k sobě a způsobí se tak přehřívání. Z toho pak vznikají zlomená vlákna a vysoká redukce v pevnosti a modulu. [54]

Karbonizace provádí tepelnou dekompozici prekurzorových vláken, což má za následek zuhelnatění materiálu a vznik čisté uhlíkové struktury. Teplota karbonizace je zvolena dle daného využití finálního materiálu. Pohybuje se však od 600 °C až 3000 °C, kdy přibližně od 2000 °C se většinou mluví už spíše o grafitizaci. [55]

Karbonizace zahrnuje spoustu komplexních fyziokemických transformací, včetně polymerizace, aromatizace, a eliminace většiny anorganických nečistot. Karbonizace má ve většině případech za následek zvýšení v termické a chemické odolnosti, zlepšení vodivosti a dimenzionální stability. V závislosti na prekurzorech lze zařadit do procesu předúpravu tepelnou anebo chemickou, aby byly zajištěny požadované vlastnosti finálního produktu. Tato předúprava zahrnuje oxidaci neboli stabilizaci, která je velice důležitá pro další proces karbonizace.

Oxidace probíhá přibližně od 200 °C do 400 °C, kdy dochází k cyklizaci PAN molekul a dochází k odstraňování atomů vodíku a vzniká tak aromatická mřížka obsahující ostatní prvky, které je potřeba odstranit při dalším procesu. Při 400-600 °C dochází k odstraňování atomů dusíku a zbylých atomů vodíku.

Při 600 °C lze už mluvit o karbonizaci. Avšak vytvořená síť 2D vrstev z hexagonálně spojených prvků uhlíku není dostatečně čistá. Proto se proces karbonizace většinou provádí při teplotách okolo 1000-1500 °C.

Pokud se bavíme o karbonizaci vláken nacházejících se v mikronových velikostech, tudíž filamenty PAN vláken, tak se karbonizace provádí pod napětím, které napomáhá k urovnání aromatických struktur a ke vzniku vyššího podílu krystalizace.

Avšak nanovláknenné struktury nelze karbonizovat pod napětím díky jejich anizotropní struktuře, tudíž se karbonizují v peci, ve které je vytvořen podtlak. [56]

## 2.6. Předchozí studie

Byly prohledány různé předchozí studie s PAN a tvorbou nanovláken z jeho roztoku. Všechny práce se však zabývají výrobou nanovláken pomocí stejnosměrného proudu a zvlákňováním z jehly a následnou karbonizací, která se liší pouze parametry. V následujících odstavcích je uvedeno několik příkladů různých prací, které všechny zmiňují tvorbu nanovláken z PAN pomocí zvlákňování z jehly za pomoci stejnosměrného proudu.

Dobře uspořádané nanovláknenné membrány byly připraveny pomocí elektrostatického zvlákňovacího zařízení (TL-Pro) při 30-50 % vlhkosti prostředí. Nejprve byl připraven roztok PAN (12 % hm.) rozpuštěním 2 g PAN v 15,6 ml DMF a následným mícháním po dobu 24 h. Roztok PAN byl poté naplněn do 10 ml injekční stříkačky opatřené kovovou jehlou s vnitřním průměrem 0,7 mm a naplněná stříkačka byla připevněna k posuvnému stolu. Roztok PAN byl poté protlačován kovovou jehlou pod kladným napětím 7,5-9,5 kV. [57]

Vzdálenost mezi hrotem jehly a přijímací jednotkou byla 20 cm. Během letu dochází k fázové separaci kapalného roztoku PAN, což vede k jeho ztuhnutí do vláken, která byla zachycena kolektorem. [57]

Ve studii Jia a kolektivu byl roztok pro elektrospinning vložen do plastové stříkačky o objemu 10 ml s kapilárním hrotem a vnitřním průměrem jehly 0,33 mm. Jehla z nerezové oceli byla připojena ke kladnému napětí 17 kV. Rychlost vstřikování jehly byla  $0,7 \text{ ml}\cdot\text{h}^{-1}$ . Na válcovém kolektoru byla nanášena hliníková fólie, na kterou působilo záporné napětí 1,5 kV. Vzdálenost od hrotu k rotujícímu kolektoru byla 15 cm. Odvíjení probíhalo při teplotě  $\sim 30 \text{ }^\circ\text{C}$  a relativní vlhkosti  $\sim 30 \%$ . Na konci zvláknování byly získány hnědé pavučiny uhlíkových nanovláken. [58]

Elektricky předené pavučiny byly následně stabilizovány při teplotě  $280 \text{ }^\circ\text{C}$  po dobu 3 h elektrotepelnou pecí s rychlostí ohřevu  $1 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  na vzduchu. Po stabilizaci byla pavučina vláken rozřezána na plátky s průměrem 15 mm a následně vložena do trubkové pece při teplotě  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  na 2 h s rychlostí ohřevu  $5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  v  $\text{N}_2$  za účelem karbonizace.[58]

V další studii byl roztok prekurzoru nalit do plastové stříkačky o objemu 10 ml. Ke zvláknování se použil multifunkční elektrospinningový stroj. Příslušné parametry byly následující: napětí a vzdálenost mezi jehlou a kolektorem byly 25 kV a 30 cm. Průměr jehly byl 0,5 mm. Rychlost pohonu vestavěné injekční pumpy byla nastavena na 0,015 ml/min. Teplota odstředování byla  $28 \text{ }^\circ\text{C}$  a relativní vlhkost 45 % RH. Přibližně po 4 h byly vzorky na hliníkové fólii odebrány. Poté byla hliníková fólie rozřezána na vhodnou velikost a zapékána v peci při  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  po dobu 4 h, aby se odstranilo zbytkové rozpouštědlo. Nakonec byla vytvořená fólie z hliníkové fólie odstraněna pinzetou. [59]

Odstraněná fólie byla rozřezána na obdélník vhodné velikosti a vložena do křemenné lodičky. Křemenná lodička s nanovláknem byla vložena do trubkové pece, nastavena do střední polohy tak, aby oba konce křemenné trubky byly spojeny s vnější atmosférou. Rychlost zahřívání byla nastavena na  $1 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , přičemž teplota stoupala z pokojové teploty na  $220 \text{ }^\circ\text{C}$  a udržovala se po dobu 60 minut. [59]

Poté byla teplota trubkové pece zvýšena na 410 °C rychlostí 5 °C/min po dobu 60 minut pro oxidaci atomů Zn. Potřetí byl zaveden argon, aby se teplota zvýšila na 600 °C rychlostí 2 °C/min po dobu 60 minut. Nakonec byl po ochlazení trubkové pece na pokojovou teplotu získán pružný kompozitní film z uhlíkových nanovláken zdobených ZnO. [59]

## **2.7. Cíl práce**

Cílem bakalářské práce je zjistit, zda je možné zvláknovat PAN pomocí střídavého proudu za účelem vytvoření objemné nanovlákněné vrstvy, kterou by bylo možno následně karbonizovat. Vytvoření uniformní soudržné nanovlákněné vrstvy, která by se dala stabilizovat a karbonizovat je důležité pro další postup s karbonizační pecí. Cílem je vyzkoušet zvláknování roztoků o různých koncentracích a následné karbonizování s, ale i bez předchozí oxidace o různých teplotách.

### 3. Experimentální část

Experimentální část se zabývá výběrem správné koncentrace roztoku polyakrylonitrilu a následného zvlákňování pomocí elektrického zvlákňování připojenému ke střídavému proudu. Zvlákňování bylo prováděno z přeplavovací elektrody se šnekovou pumpou. Vytvořená vlákna byla zachycena na válcový kolektor se spunbondovým podkladem. Vlákenná vrstva vytvořená z PAN byla následně oxidována v karbonizační peci a po stabilizaci za pomoci oxidace byla vrstva karbonizována na různě vysoké teploty. Výsledky experimentu byly zkoumány pomocí Infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací, termogravimetrické analýzy, elementární analýzy. Snímky vlákenných vrstev byly pořizovány pomocí skenovací elektronové mikroskopie (SEM).

#### 3.1. Výběr materiálu

Byl využit PAN s obchodním názvem Dralon od firmy Bayer ve formě vláken, který byl k dispozici. Tento materiál byl využit z důvodu vysoké ceny nového materiálu viz obrázek 1. Cena za 100 gramů běžně zvlákňovaného PAN od firmy Sigma Aldrich je 18100 Kč. Z důvodu vysoké ceny byl využit dostupný materiál, který byl rozpuštěn.

Vlákna PAN byla rozpuštěna v dimethylformamidu (DMF) a byl tak vytvořen zvlákňovací roztok. Z důvodu neznámé molekulové hmotnosti byly pro střídavé zvlákňování připraveny tři koncentrace polymerních roztoků PAN.

Bylo rozhodnuto, že budou připraveny tři koncentrace, a to 8, 10 a 12 hm%. Po připravení roztoků o různých koncentracích byly roztoky zvlákňovány a následně zkoumány pomocí SEM. Dle snímků SEM byl vybrán roztok s nejvhodnější koncentrací pro další postup a následnou karbonizaci.

**181315** ▶ Sigma-Aldrich.

## Polyacrylonitrile

★★★★★ (0) [Write a review](#)

average  $M_w$  150,000 (Typical)

Synonym(s):  
Vinyl cyanide

Linear Formula:  
 $(C_3H_3N)_n$

CAS Number: **25014-41-9** MDL number: **MFCD00084395** PubChem Substance ID: **24850927**

NACRES: NA.23

SKU	Pack Size	Availability	Price	Quantity
181315-50G	50 G	Available to ship on May 10, 2023 <a href="#">Details...</a>	CZK 9,670.00	<input type="text" value="0"/> - <input type="text" value="1"/>
181315-100G	100 G	Available to ship on May 10, 2023 <a href="#">Details...</a>	CZK 18,100.00	<input type="text" value="0"/> - <input type="text" value="1"/>

Obrázek 1 - cena polyakrylonitrilu u Sigma-Aldrich [64].

### 3.2. Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací

Pro ověření materiálového složení použitých PAN vláken Dralon byla využita infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR). FTIR bylo měřeno na přístroji Nicolet iZ10 instrument (Thermo Fisher, USA) a na ATR diamantovém krystalu.

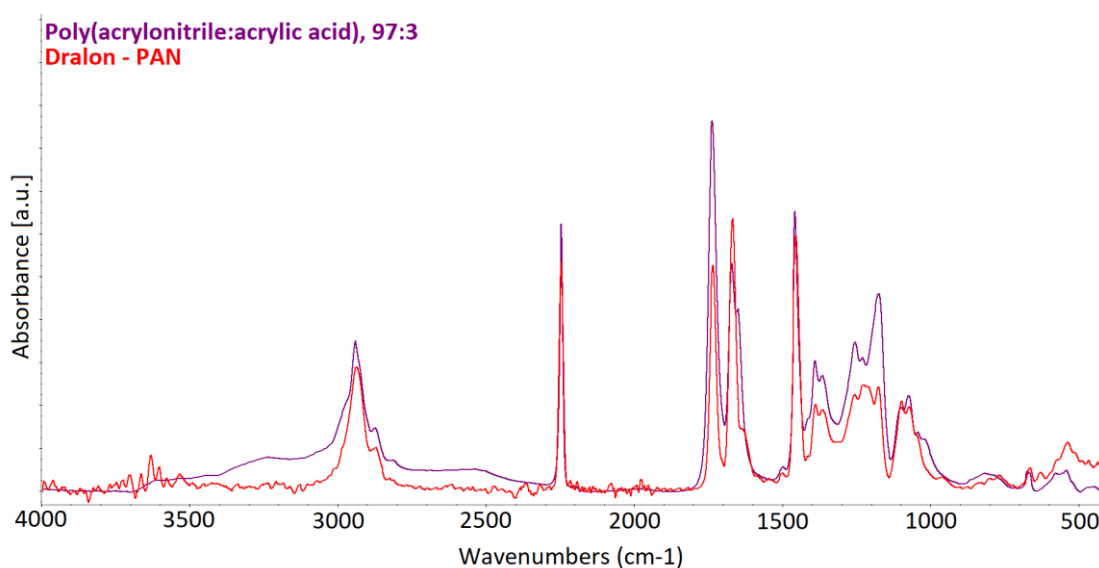
FTIR je výkonná analytická technika, která se používá k identifikaci a kvantifikaci chemických látek měřením absorpce nebo propustnosti infračerveného záření. Princip FTIR spektroskopie je založen na skutečnosti, že každá chemická sloučenina má jedinečný soubor vibračních módů, které odpovídají specifickým frekvencím infračerveného záření. Když je vzorek vystaven infračervenému záření, absorbuje určité frekvence záření, které jsou charakteristické pro chemické vazby přítomné ve vzorku. Výsledné spektrum je měřítkem, které lze použít k identifikaci a kvantifikaci chemických látek ve vzorku.

FTIR spektrometr pracuje tak, že měří intenzitu infračerveného záření, které prochází vzorkem, a poté tento signál převádí na spektrum pomocí Fourierovy transformace. Spektrometr obsahuje interferometr, který rozdělí dopadající paprsek záření na dvě části a poté, co jedna část projde vzorkem a druhá část projde referenční dráhou, je opět spojí. Při změně délky dráhy referenčního paprsku vzniká interferenční obrazec, který se zaznamenává jako interferogram.



Interferogram obsahuje informace o absorpci infračerveného záření vzorkem v závislosti na rozdílu drah mezi vzorkem a referenčním paprskem. Fourierovou transformací interferogramu se získá absorpční spektrum, které poskytuje informace o molekulárních vibracích ve vzorku. Absorpční spektrum je graf intenzity prošlého nebo absorbovaného záření jako funkce frekvence a je charakteristické pro chemické složení vzorku.

Stručně řečeno, FTIR spektroskopie je výkonná analytická technika, která poskytuje informace o molekulárních vibracích ve vzorku, které lze použít k identifikaci a kvantifikaci chemických látek. Tato technika je založena na principu, že každá chemická sloučenina má jedinečný soubor vibračních módů, které odpovídají specifickým frekvencím infračerveného záření, a funguje tak, že měří absorpci nebo transmissi infračerveného záření přes vzorek a poté převádí signál na spektrum pomocí Fourierovy transformace.[60]

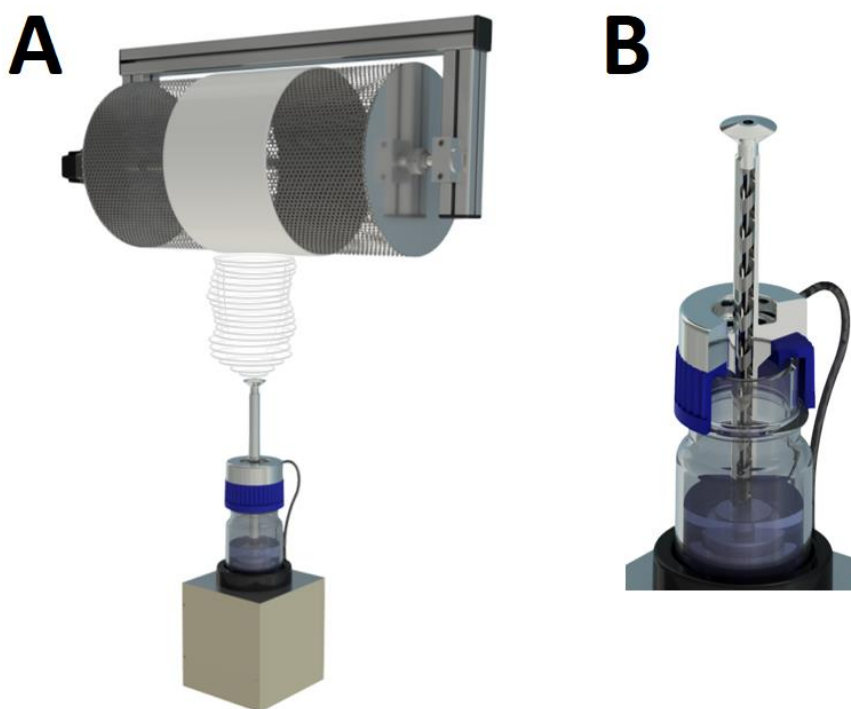


Obrázek 2 - FTIR spektrum naměřených Dralon vláken. Z výsledků FTIR bylo zjištěno, že se jedná o PAN s podílem akrylové kyseliny.

Z výsledků FTIR bylo zjištěno, že použitá Dralon vlákna mají obdobné absorpční píky jako kopolymer PAN s kyselinou akrylovou, což lze vidět na obrázku 2.

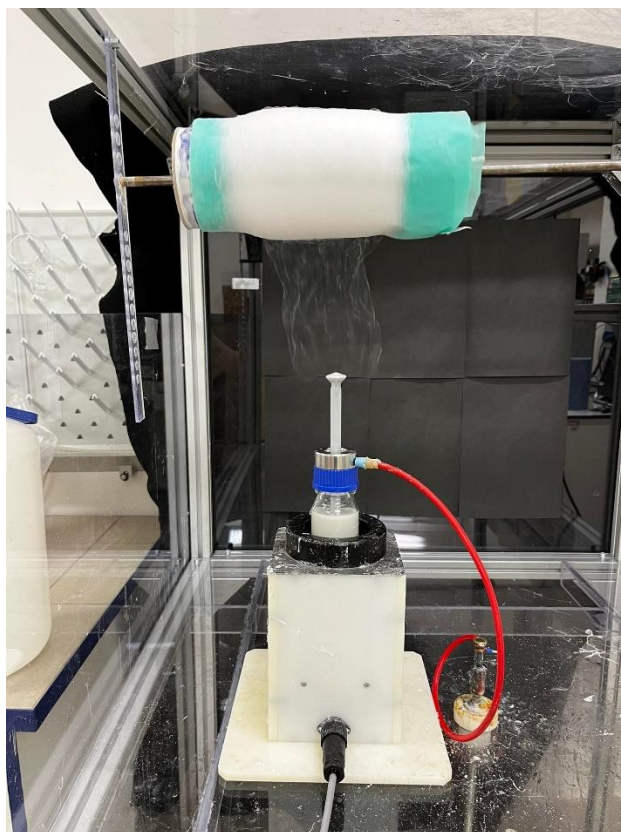
### 3.3. Příprava a zvlákňování polymerních roztoků

Pro střídavé zvlákňování byly připraveny tři koncentrace polymerního roztoku. Roztoky PAN byly připraveny o koncentraci 8, 10 a 12hm%, přičemž jako rozpouštědlový systém byl zvolen dimethylformamid. Polymerní roztoky byly míchány na magnetickém míchadle po dobu 24 hodin při pokojové teplotě. Připravené roztoky byly zvlákňovány pomocí střídavého zvlákňování, kde ke zvlákňování bylo využito vysokonapěťového transformátoru ABB KGUG 36 a variabilního autotransformátoru Thalheimer-Trafowerke ESS 104. Zvlákňování bylo provedeno při efektivním napětí 35 kV a frekvenci 50 Hz při teplotě 21 °C a relativní vlhkosti 45 %. Zvlákňování bylo provedeno na elektricky neutrální rotační buben se spunbondovým podkladem. Vzdálenost bubnu od elektrody byla 160 mm. Polymerní roztok byl dávkován pomocí šnekové pumpy a ke zvlákňování byla využita přeplavovací elektroda. Schéma použitého zařízení je znázorněno na obrázku 3.



Obrázek 3 - AC zvlákňování A) Schéma použitého AC zařízení. B) Detail zvlákňovací elektrody.

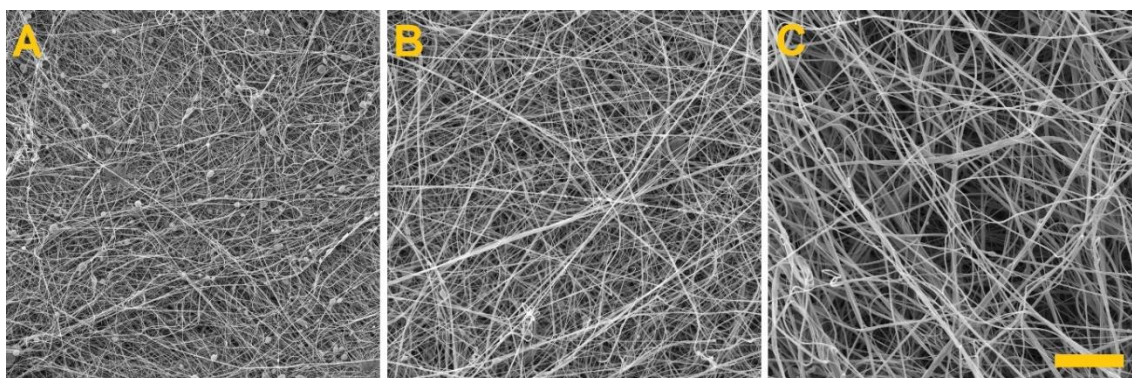
Zvlákňování roztoku PAN o koncentraci 8hm% vedlo k tvorbě trhané vlákenné vlečky. Zvlákňování roztoků PAN o koncentraci 10 a 12hm% pak vedlo k tvorbě homogenní vlákenné vlečky.



Obrázek 4 - Zvlákňování roztoku PAN o 10hm% koncentraci.

Na obrázku 4 lze vidět zvlákňování roztoku PAN o 10hm% koncentraci pomocí střídavého proudu a přeplavovací elektrody.

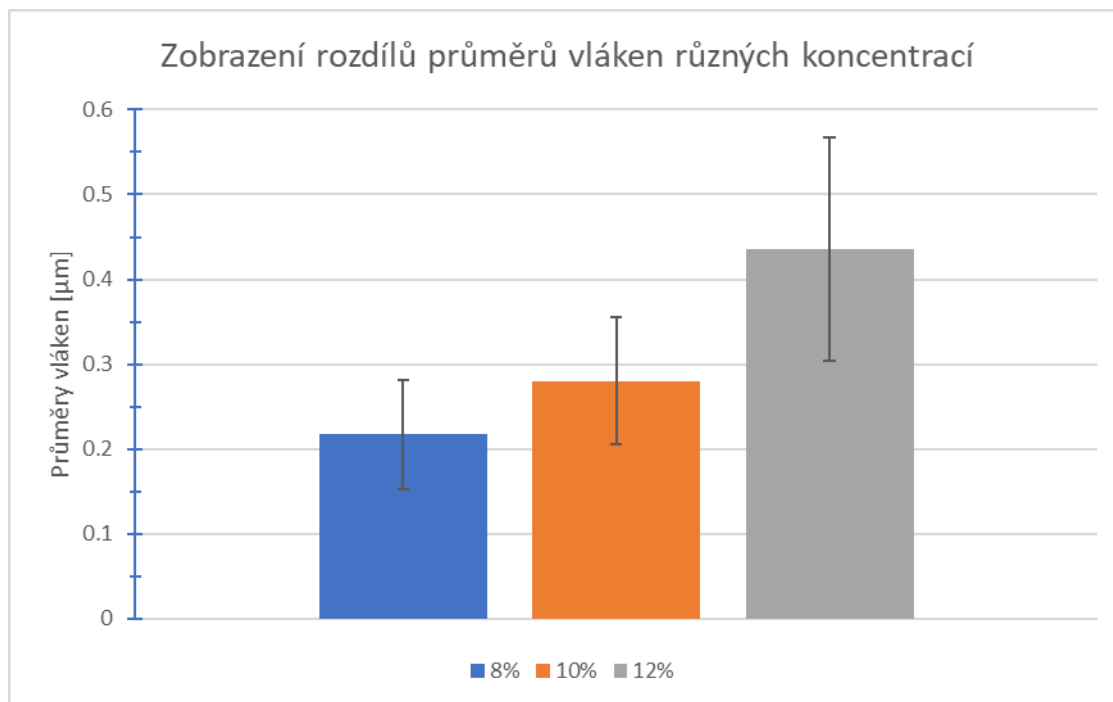
Na obrázku 5 jsou zachyceny SEM snímky vyrobených PAN nanovláknenných vrstev.



Obrázek 5 - SEM snímky nanovláknenných vrstev PAN. A) PAN nanovláknna z 8hm% roztoku. B) PAN nanovláknna z 10hm% roztoku. C) PAN nanovláknna z 12 hm% roztoku. Měřítko 20  $\mu\text{m}$ .

Ze SEM snímků lze pozorovat, že u 8% koncentrace PAN vzniká korálkovitá/kapkovitá struktura. Při 10% koncentraci vzniká velmi dobrá struktura bez většího počtu korálků/kapek. U 12% koncentrace vznikají vyšší průměry vláken,

kteře jsou zobrazeny v grafu na obrázku 6, proto byla vybrána vrstva zvlákněna pomocí 10% koncentrace.



Obrázek 6 - Zobrazení rozdílů průměrů vláken koncentrací 8, 10, a 12 %.

### 3.4. Termogravimetrická analýza

Termogravimetrická analýza (TG) je termodynamická metoda, která měří změny hmotnosti analyzovaného vzorku během kontinuálního zahřívání nebo ochlazování. Tyto změny hmotnosti jsou výsledkem odpařování, rozkladných procesů, chemických reakcí nebo absorpce plynů (např. kyslíku, vlhkosti a dalších). V kombinaci s infračervenou nebo hmotnostní spektroskopií nabízí TG možnost přesné identifikace neznámých materiálů. Kromě toho se TG používá například ke stanovení oxidační stability, účinnosti přísad, obsahu plniv a vývinu plynů.

Hmotnost materiálů se může při zahřívání měnit dvěma způsoby. Může se snížit v důsledku uvolňování plynných složek ( $m_{AB}(s) = m_A(s) + m_B(g)$ ) nebo zvýšit, pokud materiál reaguje s plynnou fází ( $m_A(s) + m_B(g) = m_{AB}(s)$ ). Nejdůležitější součástí zařízení TG jsou analytické váhy, které jsou schopny přesně měřit široký rozsah teplot. Na váhy se umísťují držáky vzorků, které vstupují do komory s řízenou teplotou.

Stejně jako u ostatních měřících metod hraje důležitou roli volba parametrů měření a množství a tvar sledovaného vzorku. Rychlost ohřevu je obvykle několik stupňů za minutu (2-10 °C za minutu). Vyšší rychlosti vedou ke zvýšení počáteční a konečné teploty přechodu. Zvýšení hmotnosti se projeví také zvýšením teploty počátku reakce, a pokud dvě reakce probíhají v úzkém teplotním rozmezí, nemusí být rozlišeny. Důležitá je také velikost částic; reakce probíhá rychleji s jemnějšími částicemi, které jsou reaktivnější a snižují počáteční a konečnou teplotu. Naopak větší částice reakce zdržují a mohou umožnit vznik meziproductů, které by v případě rychlejší reakce zanikly.

Dobrý tepelný kontakt mezi zkušebním vzorkem a jeho držákem zajišťují držáky vzorků, což jsou kovové misky nebo kelímky různých velikostí v závislosti na hmotnosti vzorku. Existují dva způsoby záznamu změny hmotnosti zkoušených vzorků: výchylkový, kdy se sleduje a zaznamenává každá výchylka vah, nebo kompenzační, kdy se výchylka vah kompenzuje tak, aby váhy zůstaly v rovnovážném stavu.

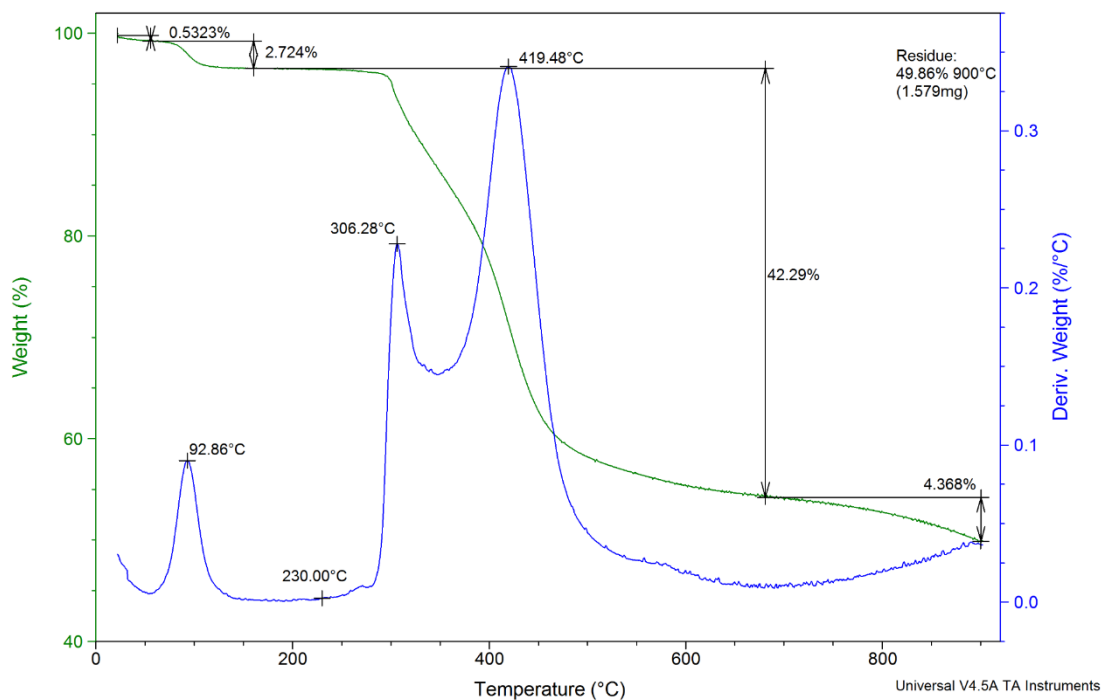
Naměřená změna hmotnosti se vyjádří jako křivky TG v závislosti na teplotě nebo čase. Tyto křivky poskytují informace o složení zkoumaného vzorku, jeho tepelné stabilitě, tepelném rozkladu a produktech vznikajících při rozkladu. Křivky se skládají z vodorovných úseků, tzv. plošiny, a zlomy. Plošiny ukazují konstantní hmotnost, zatímco zlomy ukazují změnu hmotnosti v důsledku tepelných účinků. Analýzou TG křivky lze určit typ probíhající reakce a složení vzorku. Je také možné určit teplotní rozsah tepelné stability a množství plynu uvolněného během reakce. [61]

Termogravimetrická analýza (TGA) byla provedena k určení teplotního nastavení při následné karbonizaci. Pro TGA bylo využito zařízení TGA-FTIR (Q500, TA Instruments - Nicolet iS10, Thermo Scientific, USA).

Sample: Vlákna PAN  
Size: 3.1660 mg

File: Vlákna PAN\_M001.001  
Instrument: TGA Q500 V20.13 Build 39

Comment: N60 R10>900



Obrázek 7 - Výsledný graf termogravimetrické analýzy.

Z výsledků TGA, které jsou zobrazeny na obrázku 7, bylo zjištěno, že kolem teploty 90 °C se z vlákenného materiálu něco uvolňuje. Mohlo by se jednat o sorbovanou vlhkost nebo zbytky rozpouštědla.

Jedná se o 2,724 % materiálu. Samotný materiál pak začíná degradovat při teplotě nad 230 °C a jeho karbonizace probíhá ve dvou neseparovatelných krocích. Pravděpodobně nad teplotu 900 °C a vyšší by stále docházelo k úbytku karbonizačních zbytků. Při 900 °C je obsah karbonizačních zbytků vztažených k navážce téměř 50 %.

Při teplotě okolo 150 °C začal velice mírný pokles hmotnosti naváženého vzorku. Okolo 300 °C začal exponenciální pokles až do okolo 680 °C. Během tohoto intervalu byl zaznamenán nejvyšší pokles hmotnosti materiálu a to 42.29 %.

### 3.5. Oxidace a karbonizace nanovláknenných vrstev

Vláknenná vrstva PAN vytvořena pomocí střídavého zvlákňování z roztoku o 10% koncentraci byla karbonizována při 800 °C bez předchozí oxidace v karbonizační peci v dusíkové atmosféře s teplotním gradientem 10 °C za minutu. Po dosažení požadované teploty byla karbonizace prováděna po dobu 30 minut. Karbonizační pec se vzorkem bylo třeba nechat vychladnout do následujícího dne. Výsledný vzorek je zobrazen na obrázku 8. Vzorek byl kompletně spálen na prach.



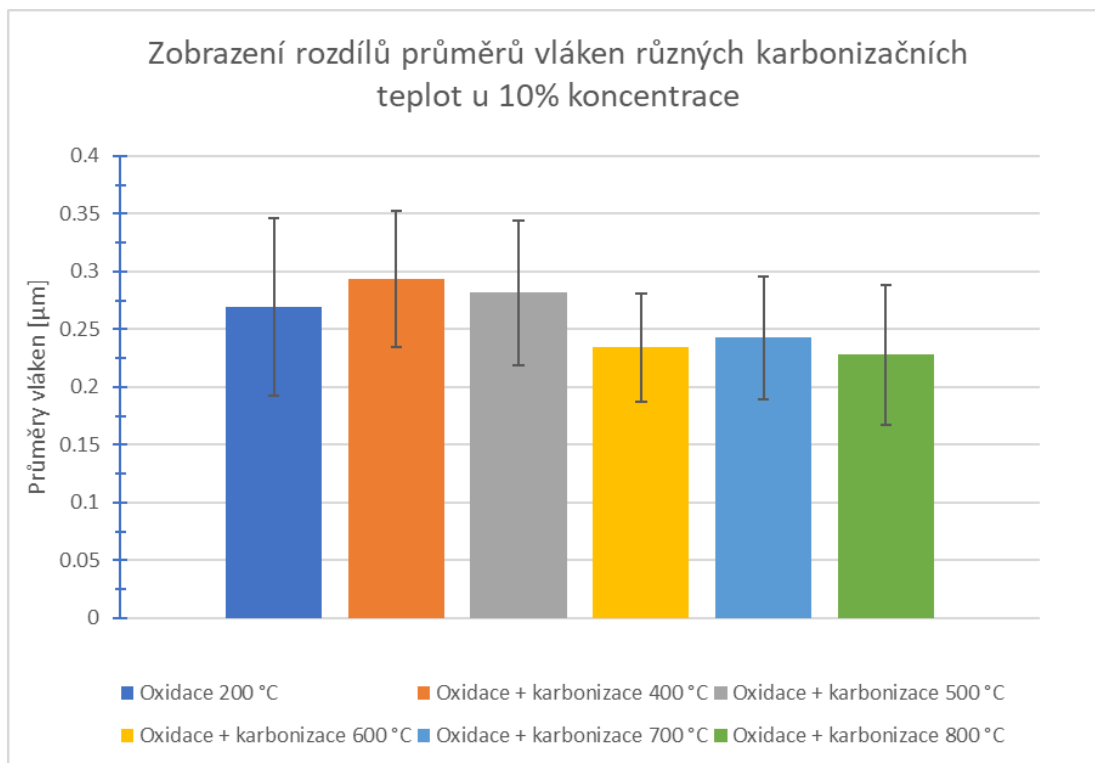
Obrázek 8 - Spálený vzorek PAN bez oxidace.

PAN nanovláknenná vrstva byla tedy z důvodu předchozího spálení oxidována. Oxidace probíhala při teplotě 200 °C po dobu 120 minut. Oxidace byla prováděna v karbonizační peci.

Po oxidaci PAN nanovláknenných vrstev bylo přistoupeno ke karbonizaci. Karbonizace byla provedena při teplotách 400 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C a 800 °C s teplotním gradientem 10 °C za minutu. Vždy po dosažení požadované teploty byla doba karbonizace nastavena na 30 minut. Pec se vždy po 30 minutách automaticky vypnula a bylo třeba čekat do dalšího dne na vychladnutí pece pro vyjmutí vzorku.



Vzorky byly karbonizovány v keramických miskách, které byly schopné odolat vysokým teplotám karbonizace.



Obrázek 9 - Zobrazení rozdílů průměrů vláken různých karbonizačních teplot u 10% koncentrace.

V grafu na obrázku 9, jsou zobrazeny průměry vláken po oxidaci a po karbonizaci. Jak lze pozorovat v porovnání s grafem 1 a vzorkem vytvořeným z roztoku o 10% koncentraci, tak vlákna pouze po oxidaci snížila své průměry. Avšak po oxidaci a karbonizaci při 400 °C lze pozorovat, že vlákna dokonce zvýšila své průměry oproti původnímu materiálu. Toto může být způsobeno karbonizací bez přidaného napětí a dloužením vláken a cyklizací molekul PAN, kdy zatím nedošlo k dostatečně velké redukci ostatních molekul.

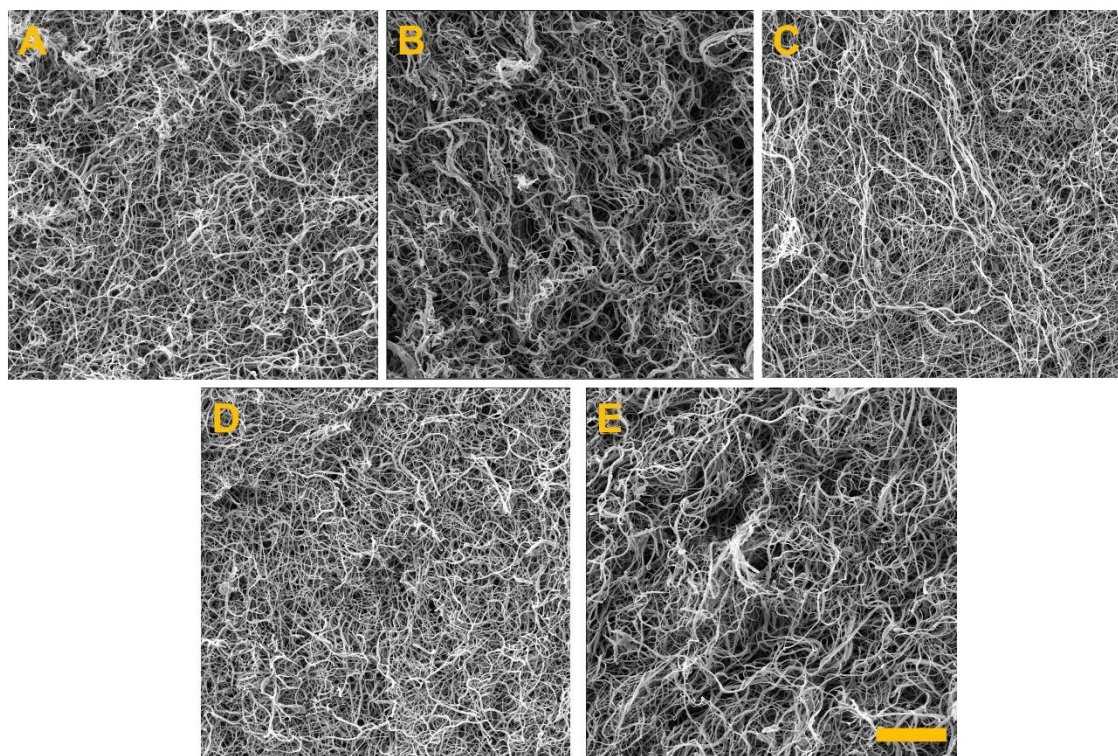
U následujících teplot karbonizace lze vidět pokles průměrů vláken. Lze tedy předpokládat, že již došlo k redukci značného množství přebytečných atomů.

Na obrázku 10 lze vidět SEM snímky oxidovaných a karbonizovaných vzorků zvlákněných z roztoku o 10hm%.



Tabulka 1 - Data k úbytku hmotnosti.

Vzorek	Procentuální úbytek	Celkový úbytek [%]
Oxidace 200 °C	4.61	4.61
Karbonizace 400 °C	23.15	27.76
Karbonizace 500 °C	38.71	43.32
Karbonizace 600 °C	40.43	45.04
Karbonizace 700 °C	41.73	46.34
Karbonizace 800 °C	42.63	47.24



Obrázek 10 - - SEM snímky nanovlákněných vrstev vytvořených pomocí roztoku PAN o 10% koncentraci. SEM snímky jsou po oxidaci a karbonizaci. Oxidace byla prováděna u všech vzorků na 200 °C po dobu 120 minut. Karbonizace se lišila u vzorků A) 400 °C, B) 500 °C, C) 600 °C, D) 700 °C, E) 800 °C. Měřítka u SEM snímků je 20  $\mu\text{m}$ .

Z dat v tabulce 1 lze vidět, že úbytek hmotnosti karbonizovaného materiálu stoupá se stoupající teplotou. U oxidace při 200 °C je procentuální úbytek 4,61. Následně u karbonizace při 400 °C je skokový úbytek hmotnosti a to 27,76 %. Při karbonizaci o teplotě 500 °C má úbytek hmotnosti další skok a to na 43,32 %. U dalších teplot karbonizace, tudíž 600 °C, 700 °C, 800 °C, není skokový úbytek hmotnosti, ale hodnoty úbytku se drží něco málo pod 50 %.

### 3.6. Elementární analýza

Aby bylo zřejmé, jak karbonizace ovlivnila PAN nanovlákná a zda vůbec dochází ke změně v procentuálním zastoupení uhlíku byla provedena elementární analýza. V grafech na obrázku 11 je zachyceno zastoupení jednotlivých prvků v nanovláknenných vrstvách před oxidací, po oxidaci a po karbonizaci.

Elementární analýza se používá ke kvalitativnímu a kvantitativnímu stanovení složení látky. Výsledky analýzy určují empirický vzorec, který vyjadřuje poměr atomů tvořících organickou molekulu. Provedení elementární analýzy zahrnuje rozklad molekul organických látek a stanovení jednotlivých prvků ve formě plynných sloučenin nebo iontů pomocí osvědčených metod anorganické analýzy.

Jednotlivé metody se liší množstvím látky potřebným k analýze a lze je rozdělit do čtyř skupin:

- a) Makrometody (stovky miligramů látky)
- b) Semimikrometody (desítky miligramů látky)
- c) Mikrometody (miligramy)
- d) Ultramikro metody (desetiny miligramu).

Snížení množství látky potřebného k analýze sice snižuje spotřebu chemických látek, ale zároveň zvyšuje nároky na vybavení. Za tvůrce prvních metod organické elementární analýzy je považován organický chemik Fritz Pregl.

Vzhledem k nedokonalým součástem tehdejšího montovaného zařízení bylo pro ostatní chemiky obtížné jeho pokusy zopakovat. Dlouhodobý výzkum zdokonalil Preglovy metody k dokonalosti a vedl k možnosti analyzovat pouhé desetiny miligramu analyzované látky.

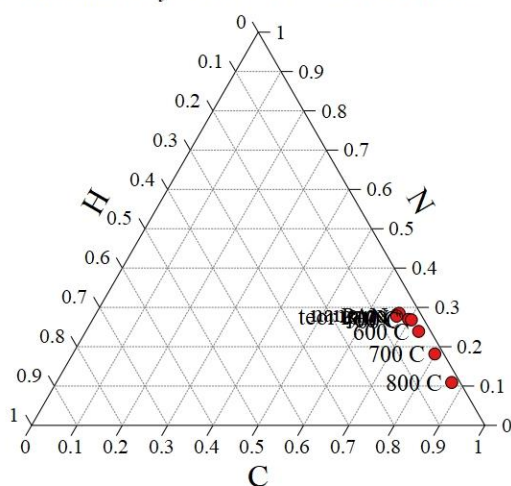
Syntéza nových molekul nebo získávání nových sloučenin z přírodních zdrojů vyžaduje kvantitativní elementární analýzu k objasnění jejich struktury. Tato analýza zahrnuje buď měření jednoho prvku (k ověření správnosti navrženého vzorce), nebo porovnání experimentálních výsledků s teoretickými (u sloučenin, jejichž molekulová hmotnost a složení jsou známy). Atomová absorpční spektroskopie není pro analýzu těchto lehkých prvků (C, H, N, O, S atd.) vhodná z důvodu nevhodných zdrojů záření. Podobně se nepoužívá rentgenová fluorescenční spektroskopie kvůli ztrátě citlivosti v důsledku nízkenergetického záření. Proto se používá spalování několika miligramů vzorku v proudu kyslíku. Analyzované prvky se získají ve formě plyných sloučenin, které se snadno oddělí od matrice.

Dumas je považován za zakladatele metody, která odhaduje množství dusíku v organické látce. Vynález mikroanalýzy organických látek se však připisuje nositeli Nobelovy ceny Preglovi, který dokázal provést přesné experimenty s pouhými 3-5 mg vzorku.

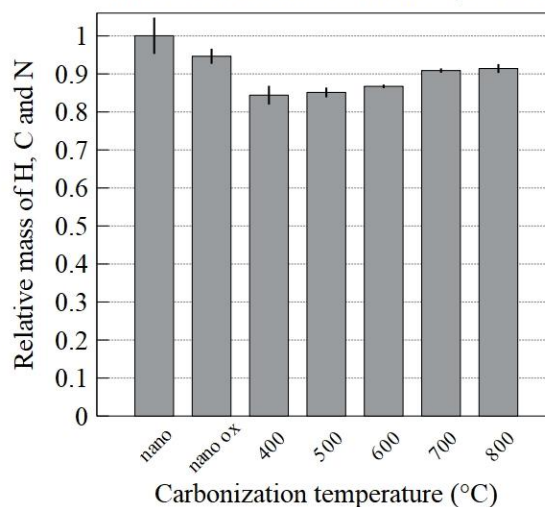
Při původní mikroanalýze podle Pregla se spalování provádělo při 750 °C v proudu kyslíku. Úplná přeměna oxidu uhelnatého na oxid uhličitý byla dokončena po průchodu plynou směsí oxidu měďnatého a chromanu olovnatého. Hmotnost prvků C a H byla stanovena změnou hmotnosti dvou zkumavek. První byla naplněna chlorečnanem hořečnatým (pro H<sub>2</sub>O) a druhá byla naplněna páleným vápnem (pro CO<sub>2</sub>). Přesnost stanovení mohla dosáhnout 0,1 %.

Později byla vyvinuta druhá generace analyzátorů, které dokázaly odstranit interference (halogeny atd.) a zvýšit přesnost. Vývoj těchto mikroanalytických metod znamenal revoluci v organické chemii a umožnil vědcům přesně stanovit empirické vzorce a molekulové hmotnosti složitých organických molekul.

Elemental analysis of the carbonized PAN fibers



Difference in mass of elements H, C and N



Obrázek 11 - Zastoupení jednotlivých prvků u vlákněných vrstev po oxidaci a karbonizaci.

Z ternárního grafu na obrázku 11 lze vidět, že se stoupající teplotou karbonizace se zvyšuje podíl uhlíku ve struktuře, který u karbonizace při 800 °C dosahuje skoro až 90 %. Počáteční hodnoty se pohybují okolo 65-75 %. Podíl vodíku již ze začátku není značný a z původní hodnoty okolo 5 % se sníží přibližně na 2 %. Dusík ve struktuře zůstává značné množství a to okolo 30 % a karbonizací se postupně snižuje jeho zastoupení až na přibližně 11 %.

Ve sloupcovém grafu na obrázku 11 lze vidět první sloupec, který udává 100% zastoupení prvků uhlíku, dusíku, a vodíku. Po oxidaci lze vidět, že zastoupení těchto prvků se sníží, což se dá očekávat z důsledků oxidace, tudíž lze předpokládat, že do struktury pronikly atomy kyslíku.

Avšak další sloupce by měly následně po oxidaci znovu stoupat a růst ve prospěch uhlíku. Lze však vidět, že i následující sloupec klesl. Toto lze odůvodnit zjištěním netěsnění karbonizační pece, kdy tento problém byl zjištěn při kontrole pece, která následně musela projít servisem. Z dalších sloupců však lze vyčíst, že zvyšování teploty částečně problém netěsnosti pece eliminuje a zastoupení atomů uhlíku stoupá.

### 3.7. Elektrická vodivost

Z důvodu dobré elektrické vodivosti grafitu neboli uhlíku, tudíž uhlíkových vláken byla zkoumána elektrická vodivost vytvořených uhlíkových nanovláken.

Článek [62] uvádí, že uhlíková vlákna mají elektrickou vodivost 106 S/m. Další zdroj [63] uvádí, že uhlík v grafitové fázi mají elektrickou vodivost  $2-3 \cdot 10^5$  S/m a patří tak mezi jedny z velmi vodivých materiálů.

Tudíž byl měřen elektrický odpor karbonizovaných vzorků pomocí OMEGA TrueRMS SUPERMETER – HHM290. Odpor byl následně přepočten na elektrickou vodivost. Vzdálenost elektrod, pomocí kterých byly materiály měřeny byla přibližně 1-2 mm. Byla vypočítána průměrná hodnota z deseti měření. Výsledky lze vidět v tabulce 2.

Tabulka 2 - Průměrné hodnoty elektrické vodivosti.

	Nanovlákná	Oxidace	400 °C	500 °C	600 °C	700 °C	800 °C
Elektrická vodivost [ $\mu$ S/cm]	0,299	0,297	0,323	0,293	0,307	162,970	12099,220

Z dat v tabulce 2 lze vidět, že až do vzorků karbonizovaných po teplotu 600 °C je vodivost velice nízká, avšak to se začne výrazně měnit při vzorcích karbonizovaných alespoň na teplotu 700 °C a ještě lepší výsledky jsou u karbonizace na teplotu 800 °C. Lze tudíž předpokládat, že při rostoucí teplotě karbonizace bude růst i elektrická vodivost materiálu.

## 4. Závěr

Uhlíková nanovlákná jsou díky svým charakteristickým vlastnostem fascinující a rychle se rozvíjející oblastí výzkumu. Díky těmto vlastnostem jsou atraktivní pro celou řadu aplikací, včetně skladování energie, biosenzorů a kompozitů. Jedním z nejslibnějších postupů pro výrobu uhlíkových nanovláken je zvlákňování střídavým proudem z PAN prekurzorů vláken.

Protože má vysoký obsah uhlíku a lze z něj vyrábět vysoce kvalitní uhlíková vlákna, byl PAN zvolen jako prekurzorový materiál. Užitečnou metodou pro hodnocení PAN je infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR), ze které bylo zjištěno, že se jedná o PAN s podílem akrylové kyseliny, která dokáže přesně určit různé chemické skupiny přítomné v polymeru a sledovat změny látky v průběhu času.

Termogravimetrická analýza (TG), která zjišťuje ideální teplotu a podmínky pro oxidaci a karbonizaci, je jednou z mnoha fází zpracování a zvlákňování PAN na uhlíková nanovlákná. Z výsledků TG bylo zjištěno, že kolem teploty 90 °C se z vlákenného materiálu něco uvolňuje. Mohlo by se jednat o sorbovanou vlhkost nebo zbytky rozpouštědla. Jedná se o 2,724 % materiálu. Samotný materiál pak začíná degradovat při teplotě nad 230 °C a jeho karbonizace probíhá ve dvou neseparovatelných krocích. Pravděpodobně nad teplotu 900 °C a vyšší by stále docházelo k úbytku karbonizačních zbytků. Při 900 °C je obsah karbonizačních zbytků vztažených k navážce téměř 50 %.

Při teplotě okolo 150 °C začal velice mírný pokles hmotnosti naváženého vzorku. Okolo 300 °C začal exponenciální pokles až do okolo 680 °C. Během tohoto intervalu byl zaznamenán nejvyšší pokles hmotnosti materiálu a to 42.29 %.

Prekurzorový PAN materiál se stabilizoval oxidací při 200 °C po dobu 120 minut, po níž následovala karbonizace, která z prekurzorového materiálu vytvořila vlákna bohatá na uhlík. Konečná uhlíková nanovlákná byla testována na elektrickou vodivost, přičemž bylo zjištěno, že se zvyšující se karbonizační teplotou se zvyšuje i elektrická vodivost. Významné zvýšení elektrické vodivosti bylo zaznamenáno okolo karbonizační teploty sedmi set stupňů. Dále byla vlákna testována pomocí prvkové analýzy neboli elementární analýzy, aby se zjistily jejich chemické a fyzikální vlastnosti.

Celkově lze říci, že vývoj uhlíkových nanovláken z PAN pomocí střídavého zvlákňování je fascinující oblastí studia, která je významným příslibem pro různé aplikace. Nové objevy a využití těchto fascinujících materiálů budou nepochybně výsledkem pokračujícího výzkumu v této oblasti.

Oblasti dalšího výzkumu by se mohly týkat například zdrojů ukládání elektrické energie jako jsou baterie. Zlepšení vodivosti a lepší aktivace tvoření cyklických struktur při stabilizaci pomocí přidání aditiv jako je například grafenový prášek do zvlákňovacího roztoku. Lepší stabilizace by šlo také zajistit pomocí delší doby oxidování, která by trvala minimálně 6 hodin.

Díky lepší vodivosti by bylo vhodné využít nanovláknennou vrstvu dále pro biosenzory či různé elektrické součástky.

Z důvodu objemné porézní vrstvy lze říci, že by bylo vhodné využít tento produkt pro kompozitní materiály díky lepší prostupnosti epoxidu do materiálu.

Z důvodu vysoké ceny polymerního materiálu by bylo vhodné zamyslet se nad vlastní syntetizací materiálu.

## 5. Literatura

1. Improved high modulus carbon fibers - NASA Technical Reports Server (NTRS). *NASA Technical Reports Server (NTRS)* [online]. Dostupné z: <https://ntrs.nasa.gov/citations/19790012963>
2. Carbon fiber study - NASA Technical Reports Server (NTRS). *NASA Technical Reports Server (NTRS)* [online]. Dostupné z: <https://ntrs.nasa.gov/citations/19780016349>
3. Process for the manufacture of carbon or graphite fibers - NASA Technical Reports Server (NTRS). *NASA Technical Reports Server (NTRS)* [online]. Dostupné z: <https://ntrs.nasa.gov/citations/19810013569>
4. VAJTAI, Robert. *Springer handbook of nanomaterials*. Berlin: Springer, c2013. ISBN 978-3-642-20594-1.
5. NALWA, Hari Singh. *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*. Los Angeles: American Scientific Publishers, 2003. ISBN 1-58883-066-7.
6. KROTO, H.W., HEATH, J.R., O'BRIAN, S.C., CURL, R.F., SMALLEY. *Nature* 318, 162–163, 1985.
7. MELECHKO, A.V., MERKULOV V.I., MCKNIGHT T.E., GUILLORN M.A., KLEIN K.L., LOWNDES D. H., and SIMPSON M.L. *Journal of Applied Physics* 97, Art. No. 041301, 2005.
8. RATH, Tanmoy. *Carbon Nanofibers: Synthesis, Properties and Applications*. Department of Polymer Science and Technology, University of Calcutta, West Bengal, India.
9. MARTIN-GULLON, I., VERA, J., C, J. A., GONZÁLEZ, J. L., & MERINO, C. (2006). *Differences between carbon nanofibers produced using Fe and Ni catalysts in a floating catalyst reactor*. *Carbon*, 44(8), 1572–1580.
10. FANG, W. et al. *Manufacture and application of lignin-based carbon fibers (LCFs) and lignin-based carbon nanofibers (LCNFs)*, *Green Chem.* 19 (8) (2017) 1794–1827.
11. GAMINIAN, H. et al. *Capacitance performance boost of cellulose-derived carbon nanofibers via carbon and silver nanoparticles*, *Cellulose* 26 (4) (2019) 2499–2512.
12. DE JONG, K.P., GEUS J.W. *Carbon nanofibers: catalytic synthesis and applications*, *Catalysis Reviews* 42 (4) (2000) 481–510



13. MARTIN-GULLON, I. et al. *Differences between carbon nanofibers produced using Fe and Ni catalysts in a floating catalyst reactor*, *Carbon* 44 (8) (2006) 1572–1580
14. ZHANG, B. et al. *Recent advances in electrospun carbon nanofibers and their application in electrochemical energy storage*, *Prog. Mater. Sci.* 76 (2016) 319–380
15. DEENEY, C. et al. *Template-assisted synthesis of luminescent carbon nanofibers from beverage-related precursors by microwave heating*, *Molecules* 24 (8) (2019) 1455.
16. LIANG, H.W. et al. *Macroscopic-scale template synthesis of robust carbonaceous nanofiber hydrogels and aerogels and their applications*, *Angew. Chem. Int. Ed.* 51 (21) (2012) 5101–5105
17. MINGJUN, C. et al. *An example of industrialization of melt electrospinning: Polymer melt differential electrospinning*, *Adv. Ind. Eng. Polymer Res.* 2 (3) (2019) 110–115.
18. SARKAR, K. et al. *Electrospinning to forcespinning™*, *Mater. Today* 13 (11) (2010) 12–14.
19. GUPTA, B., EDWARDS, J., *Textile materials and structures for topical management of wounds*, in: *Advanced Textiles for Wound Care*. 2019, Elsevier. p. 55-104.
20. BROCHOCKA, A. et al. *Multifunctional polymer composites produced by melt-blown technique to use in filtering respiratory protective devices*, *Materials* 13 (3) (2020) 712.
21. SAMADIAN, H. et al. *Osteoconductive and electroactive carbon nanofibers/hydroxyapatite nanocomposite tailored for bone tissue engineering: in vitro and in vivo studies*, *Sci. Rep.* 10 (1) (2020) 1–14
22. RAHAMAN, M.S.A., ISMAIL, A.F., MUSTAFA, A., *A review of heat treatment on polyacrylonitrile fiber*, *Polym. Degrad. Stab.* 92 (8) (2007) 1421–1432.
23. ZHU, D. et al. *Study of carbon films from PAN/VGCF composites by gelation/crystallization from solution*, *Carbon* 40 (3) (2002) 363–373.
24. LAFFONT, L. et al. *An EELS study of the structural and chemical transformation of PAN polymer to solid carbon*, *Carbon* 42 (12–13) (2004) 2485–2494
25. KESHAVARZ, Samaneh et al. *Synthesis, surface modifications, and biomedical applications of carbon nanofibers: Electrospun vs vapor-grown carbon*

- nanofibers*, *Coordination Chemistry Reviews*, Volume 472, 2022, 214770, ISSN 0010-8545
26. GREINER, A. et. al., *Angew. Chem. Int. Ed.* 46, 5670–5703, 2007.
  27. KHANNA, V., BAKSHI, B.R., LEE, L.J. *Journal of Industrial Ecology* 12 394–410, 2008.
  28. FANG, J., NIU, H.T., LIN, T., and WANG, X.G. *Chinese Science Bulletin* 15, 2265–2286, 2008.
  29. MCKNIGHT, T.E., MELECHKO, A.V., HENSLEY, D.K. et. al. *Nano Letters* 4, 1213–1219, 2004.
  30. PRICE, R.L., WAID, M.C., HABERSTROH, K.M., WEBSTER, T.J. *Biomaterials* 24, 1877–1887, 2003.
  31. BAKER, S.E., COLAVITA P.E., TSE, K.Y., and HAMERS, R.J. *Chem. Mater.* 18, 4415–4422, 2006.
  32. VAMVAKAKI, V., TSAGARAKI, K., and CHANIOTAKIS, N. *Anal. Chem* 78, 5538-5542, 2006.
  33. MILLS, A., *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 32 955–62, 2001.
  34. PARKS, B.R., *Composites* 5, 144, 1974.
  35. GOODWIN, J.R. UK Patent 1,186,486, 1970.
  36. KOOMBHONGSE, S., LIU, W. X. and RENEKER D. H., *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 2001, 39, 2598–2606.
  37. LUO, C. J., STOYANOV, S. D., STRIDE, E., PELAN, E., & EDIRISINGHE, M. (2012). *Electrospinning versus fibre production methods: from specifics to technological convergence*. *Chemical Society Reviews*, 41(13), 4708.
  38. BROWN, T. D., DALTON, P. D., HUTMACHER, D. W., *Prog. Polym. Sci.* 2016, 56, 116.
  39. MENG, J., BOSCHETTO, F., YAGI, S., MARIN, E., ADACHI, T., CHENG, X., PEZZOTTI, G., SAKURAI, S., YAMANE, H., XU, H., *Mater. Des.* 2021, 210, 110063.
  40. HE, X.-X., ZHENG, J., YU, G.-F., YOU, M.-H., YU, M., NING, X., LONG, Y.-Z., *J. Phys. Chem. C* 2017, 121, 8663.
  41. SUN, D., CHANG, C., LI, S., LIN, L., *Nano Lett.* 2006, 6, 839.
  42. KADE, J. C., DALTON, P. D. *Adv. Healthcare Mater.* 2021, 10, 2001232.

43. HOCHLEITNER, G., JA, T., BROWN, T. D., HAHN, K., MOSEKE, C., JACOB, F., DALTON, P. D., GROLL, J. *Biofabrication* 2015, 7, 035002.
44. LIASHENKO, I., ROSELL-LLOMPART, J., CABOT, A. *Nat. Commun.* 2020, 11, 753.
45. ZHMAYEV, E., CHO, D., JOO, Y. L., *Polymer* 2010, 51, 4140.
46. YANG, G.-Z., LI, J.-J., YU, D.-G., HE, M.-F., YANG, J.-H., WILLIAMS, G. R. *Acta Biomater.* 2017, 53, 233.
47. ALCOUTLABI, M., LEE, H., WATSON, J. V., ZHANG, X., *J. Mater. Sci.* 2012, 48, 2690.
48. TONG, H.-W., WANG, M. *Mater. Lett.* 2013, 94, 116.
49. RENEKER, D. H., YARIN, A. L., *Kobunja Kwahak Kwa Kisul* 2008, 49, 2387.
50. DU, L., XU, H., ZHANG, Y., ZOU, F. *Fibers Polym.* 2016, 17, 751.
51. DE, VRIEZE, S., VAN CAMP, T., NELVIG, A., HAGSTRAM, B., WESTBROEK, P., CLERCK, K., *J. Mater. Sci.* 2009, 44, 1357.
52. CHEN, X., MENG, J., XU, H., SHINODA, M., KISHIMOTO, M., SAKURAI, S., YAMANE, H., *Polymers* 2021, 13, 755.
53. SIVAN, M. et. al. *Plasma treatment effects on bulk properties of polycaprolactone nanofibrous mats fabricated by uncommon AC electrospinning: A comparative study*, *Surface and Coatings Technology*, Volume 399, 2020, 126203, ISSN 0257-8972
54. SINGH, Virendra Vikram, VERMA, Akash, PANDEY, Lokesh K., BHARATI, Suraj, SHARMA, Pushpendra K., GANESAN, K., BOOPATHI, Mannan, THAKARE, Vikas B. *Chapter 2 - Metal-organic-framework composite-based rapid self-detoxifying smart textile filters for chemical warfare agents*. Editor(s): Sangita Das, Sabu Thomas, Partha Pratim Das, *Sensing of Deadly Toxic Chemical Warfare Agents, Nerve Agent Simulants, and their Toxicological Aspects*, Elsevier, 2023, Pages 33-79, ISBN 9780323905534.
55. ZHANG, X.H., LI, Q.W. *3 - Carbon fiber spinning*. Editor(s): Jonathan Y. Chen, In *Woodhead Publishing Series in Textiles, Activated Carbon Fiber and Textiles*, Woodhead Publishing, 2017, Pages 39-60, ISBN 9780081006603.
56. WANG, Ru-Min, ZHENG, Shui-Rong, ZEHNG, Ya-Ping, *2 - Reinforced materials*. Editor(s): Ru-Min Wang, Shui-Rong Zheng, Ya-Ping Zheng, In *Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering, Polymer*

Matrix Composites and Technology, Woodhead Publishing, 2011, Pages 29-548, ISBN 9780857092212.

57. CHENG, Xiao, ZHAO, Lei, ZHANG, Zhiwei, DENG, Cheng, LI, Chao, DU, Yaohua, SHI, Jianwei, ZHU, Mengfu. *Highly efficient, low-resistant, well-ordered PAN nanofiber membranes for air filtration*. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Volume 655, 2022, 130302, ISSN 0927-7757.
58. JIA, Jia, QIN, Zhihong, YANG, Xiaoqin, GU, Bo, YIN, Menghui, LIN, Zhe. *Electrospun carbon nanofibers from PAN and a loose medium component of coal as binder-free electrodes for supercapacitors*. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, Volume 132, 2022, 104233, ISSN 1876-1070.
59. XING FAN, Shu, TANG, Wei. *Synthesis, characterization and mechanism of electrospun carbon nanofibers decorated with ZnO nanoparticles for flexible ammonia gas sensors at room temperature*. *Sensors and Actuators B: Chemical*, Volume 362, 2022, 131789, ISSN 0925-4005.
60. 302 Found [online]. Copyright © [cit. 23.04.2023]. Dostupné z: <https://web.natur.cuni.cz/analchem/pprakt/ftir.pdf>
61. Ústav fyziky a materiálového inženýrství [online]. Copyright ©B [cit. 23.04.2023]. Dostupné z: [https://ufmi.ft.utb.cz/texty/kzm/KZM\\_06.pdf](https://ufmi.ft.utb.cz/texty/kzm/KZM_06.pdf)
62. Applied Sciences | Free Full-Text | Review on the Electrical Resistance/Conductivity of Carbon Fiber Reinforced Polymer. MDPI - *Publisher of Open Access Journals* [online]. Copyright © 2019 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution [cit. 28.04.2023]. Dostupné z: <https://www.mdpi.com/2076-3417/9/11/2390>
63. Table of Electrical Resistivity and Conductivity. *ThoughtCo.com is the World's Largest Education Resource* [online]. Dostupné z: <https://www.thoughtco.com/table-of-electrical-resistivity-conductivity-608499>
64. [online]. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/CZ/en/product/aldrich/181315>