

UHLÍKOVÉ NANOTRUBICE- MATERIÁL PRE BUDÚCNOSŤ

Ing. Branislav Duleba

prof. Ing. František Greškovič, CSc.

Department of Technologies and Materials, Faculty
of Mechanical Engineering,
Technical University of Košice, Letná 9, Košice,
Slovakia

e-mail: branislav.duleba@tuke.sk

e-mail: frantisek.greskovic@tuke.sk

Ph.D. Eng. Volodymyr Krasinskiy

Department of Chemical Technology of Plastics,
Lviv Polytechnic National University,
12, Bandera Str., Lviv, 79013, Ukraine
e-mail: vkrasinsky82@gmail.com

Abstract

Like graphite and carbon fiber, the CNT has a very solid and stable crystallographic structure and not only from chemical but also from mechanical and thermal point of view. It is shown that the CNT is one of the toughest and strongest materials ever built. Covalent binding of carbon-carbon bond is the strongest in nature and structure based on a perfectly organized system of these bonds can be extremely tough. They are characterized by high elastic modulus (Young's modulus), its value could theoretically take up to 1.2 TPa (in practice for MWCNT <60 GPa and 300 GPa for SWCNT). CNT, unlike carbon fibers are very flexible and at mechanical stress are more resistant to breakage.

Key words: nanocomposites, nanotechnology, carbon nanotubes, CNT

ÚVOD

Nanotechnológia je tiež vnímaná ako skupina rozvíjajúcich sa technológií. V súčasnej dobe sa skladá zo štyroch hlavných oblastí: nanoelektroniky, nanomateriálov, molekulárnej nanotechnológie a mikroskopov pracujúcich s rozlíšením v nanometroch.

NANOMATERIÁLY

Stavebnými časticami nanomateriálov sú nanočastice s definovanými vlastnosťami: rozmermi, tvarom, atómovou štruktúrou, kryštálovou mriežkou, medzifázovým rozhraním, resp. nehomogénnym zložením a chemickým zložením. Rozmery sú limitované v oblasti od molekúl k pevným časticiam menším ako 100 nm. Z dôvodu malých rozmerov v niektorých prípadoch počet povrchových atómov prevyšuje počet atómov vo vnútornom objeme.

Tieto stavebné jednotky sú usporiadané v makroskopických multiklastrových materiáloch s veľmi rozdielnym topologickým „poriadkom“. Chemicky identické častice môžu byť tesne usporiadané a kompaktné za vzniku hraníc zŕn. Častice môžu byť spojené koalescenciou alebo podložkou a môžu vytvárať nanodrôty, nanotrubičky, nanokompozity, keramické alebo iné tenké filmy alebo vrstvy.

Veľkosti nanočastíc sú v rozmedzí 1 – 100 nm, prinajmenšom v jednom rozmere. Pri tejto veľkosti častíc majú nanomateriály väčší špecifický povrch a tak aj väčší exponovaný povrch než obyčajné častice. Veľký exponovaný povrch ovplyvňuje, ako budú atómy a jednotlivé častice medzi sebou integrovať. Prvé aplikácie nanomateriálov sa objavili v systémoch, v ktorých môžu byť vo voľnej forme použité prášky o rozmeroch nanometrov bez zhutnenia a zmiešania.

VLASTNOSTI A VYUŽITIE NANOČÁSTIC

Nanokompozity sú hybridné materiály, ktoré môžu byť v rôznych kombináciách. Nové materiály používané pre štruktúrne aplikácie môžu mať nanometrický rozmer 1-D (jednodimenzionálne) – hliníkokremičitané nanočastice, 2-D (dvojdimenzionálne) – povlaky a filmy, uhlíkové trubičky a nanovlákná alebo 3-D (trojdimenzionálne) – používané na výrobu objemových častí, syntetické siloxany, silica. Kompozitné materiály vystužené mikro alebo nanovláknami, alebo vmeskami iného tvaru vedú k zvýšeniu pevnosti a lomovej húževnatosti, odolnosti proti opotrebovaniu a únave, vysokej tepelnej odolnosti, odolnosti proti poškrabaniu (samoliečba) a proti korózii.

Neobyčajne stúpa vývoj kompozitných materiálov spevňovaných nanotrubičkami – CNT's (carbon nanotubes), ktoré majú výnimočné mechanické vlastnosti, najmä vysokú pevnosť v ťahu a malú hmotnosť. Vďaka silnej väzbe medzi CNT's a maticou sú značne odolnejšie voči opotrebovaniu a erózii.

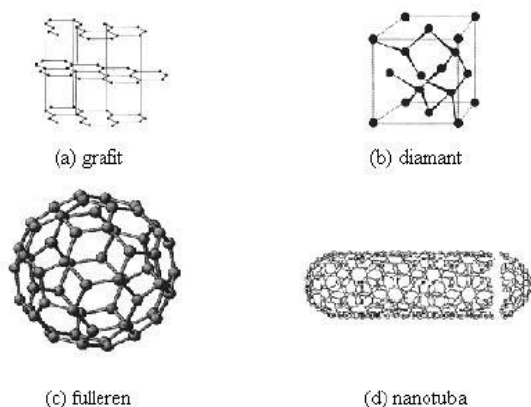
CNT – CARBON NANOTUBES

Najviac vyskytujúca sa forma čistého uhlíka na Zemi je grafit, je to ľahká vrstevnatá pevná látka, ktorá dobre vedie elektrický prúd. V podmienkach vysokých tlakov a teplôt uhlík tvorí diamant, čo je najpevnejšia prírodná látka, atómy uhlíka sú prítomné v tetrahedrálnej usporiadaní. Ďalšími formami čistého uhlíka sú fullerény a buckminsterfullerény v ktorých sú atómy uhlíka v hexagonálnej štruktúre (obr.1). Porovnanie vlastností klasických uhlíkových vlákien a uhlíkových nanotrubičiek CNT sú uvedené v tab.1.

Tab.1 Porovnanie vlastností uhlíkových vlákien a CNT

	Modul pružnosti v ťahu (GPa)	Pevnosť v ťahu (GPa)	Predĺženie (%)	Hustota [g/cm ³]
Uhlíkové vlákna	270 - 390	2.1	1,5	2,1
Jednostenné uhlíkové nanotrubicice (SWCNT)	1000 - 4500	< 100	15 - 23	1,3 - 1,4
Viacstenné uhlíkové nanotrubicice (MWCNT)	800 - 900	< 150	-	1,3 - 1,4

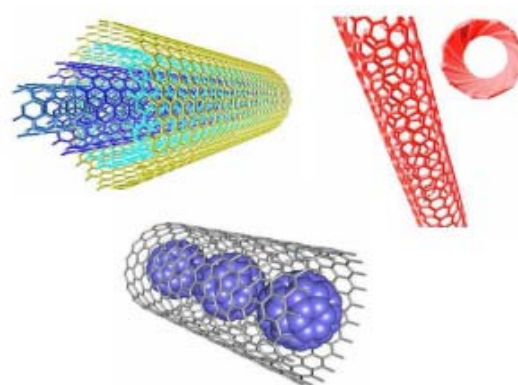
CNT sú jedným z mechanicky najpevnejších materiálov. Ich vysoká pevnosť, tuhosť a modul pružnosti im definujú ideálne mechanické vlastnosti, ktoré sa zúročia pri príprave nanokompozitných materiálov pre široké spektrum použitia. Časti lietadiel, rakiet, hi-tech materiálov pre vojenský, letecký, kozmický priemysel a v neposlednom rade medicínske zariadenia otvára široké použitie CNT ako plniva pre polymérne matrice.



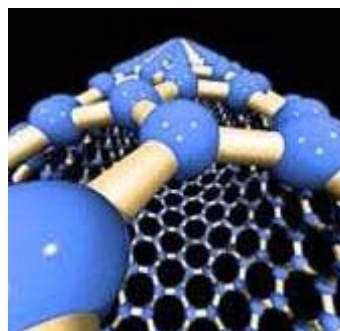
Obr. 1 Formy čistého uhlíku

ROZDELENIE CNT

Prvými skúmanými a objavenými nanotrubicami boli viacvrstvové (MWCNT – multi-walled carbon nanotubes), ktoré sa skladajú z dvoch a viac grafitových vrstiev. Grafitové vrstvy sú od seba vzdialené 0,34 nm tak isto ako v grafitu, tieto vrstvy sú stočené do valca, pričom vnútorná časť tvorí voľný priestor, znázornené na obr.3. Priemer MWCNT sa pohybuje medzi 2-25 nm, vnútorný otvor má rozmer 1-8 nm, dĺžka sa pohybuje v nanometroch. Ďalším typom sú jednovrstvové nanotrubicice (SWCNT – single-walled carbon nanotubes), jedná sa o jednu vrstvu grafitu stočenú do valca, ktorá má priemer medzi 1-2 nm, dĺžka môže dosahovať až niekoľko μm . Distribúcia priemeru týchto nanotrubic je veľmi úzka: 1-2 nm. Ďalším špecifickým typom týchto nanotrubic sú dvojvrstvové (DWCNT – dual-walled carbon nanotubes) a tzv. peapod, čo sú trubice plnené neuhlíkovými atómami alebo iónmi znázornené na obr.2.

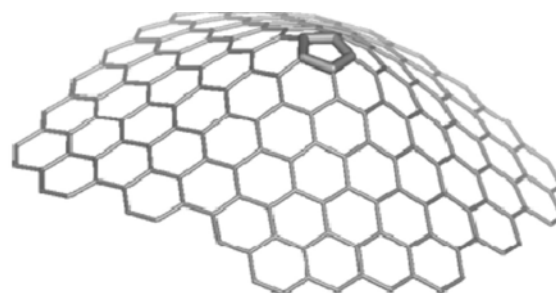


Obr. 2 Druhy CNT – viacvrstvové MWCNT, jednovrstvové SWCNT, peapod



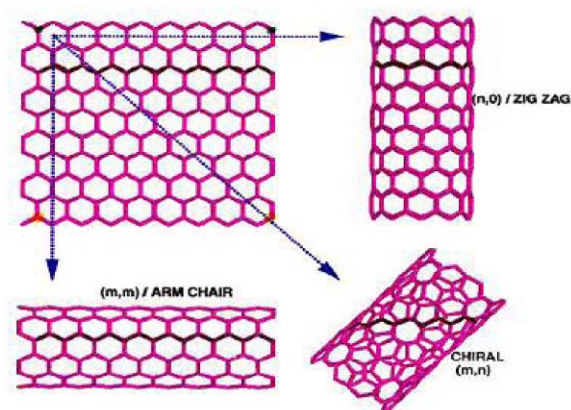
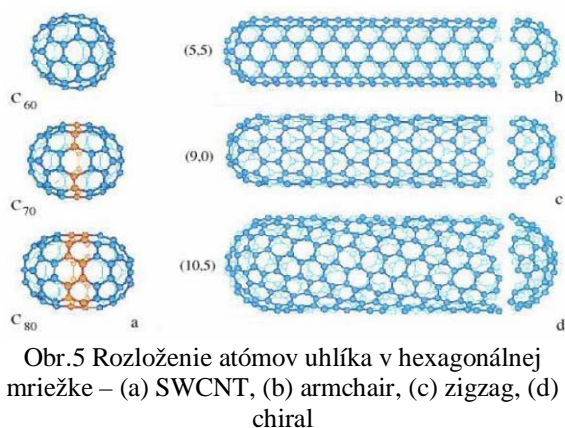
Obr. 3 Ukážka detailu štruktúry nanotrubic

Jednostenné CNT môžu ale nemusia mať uzavreté konce – obr.3. U mnohostenných CNT nie je možné zo šesťuholníkov vytvoriť úplne uzavretý útvar, preto na uzavretie hexagonálnej štruktúry každej nanotrubicice alebo jednej vrstvy je potrebný istý počet päťuholníkov, ktoré majú za následok zakrivenie plochy - „čiapočka“ fullerenu (obr.4).

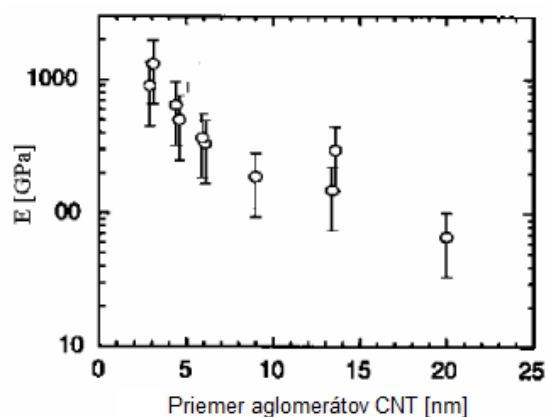


Obr.4 Zakrivenie plochy SWCNT vplyvom prítomnosti päťuholníka

Všetky druhy nanotrubic majú fyzikálne vlastnosti pevných látok a sú mikrokryštály, napriek tomu že ich priemer sa blíži rozmerom molekúl. Hexagonálna mriežka uhlíkových atómov poskytuje viacero možností priestorového usporiadania. Uhlíková nanotrubica podobne ako fullerén a grafit má sp^2 hybridizáciu. Štruktúra CNT sa dosiahne zrolovaním grafénu (jednoatomárna grafitová rovina) do tvaru vlaca. V závislosti od smeru rolovania rozlošujeme tri typy CNT mriežok: armchair, zigzag a chiral znázornené na obr.5 a obr.6.



Typ SWCNT vykazuje vyššie mechanické vlastnosti, Yongov modul pružnosti okolo 1 TPa a pevnosť 50 až 500 GPa. Typ MWCNT majú mechanické vlastnosti nižšie, modul pružnosti 0,3 až 1 TPa a pevnosť 10 až 60 GPa, ale sú vratne deformovateľné. Vratná deformovateľnosť MWCNT je spôsobená voľným priestorom medzi jednotlivými súosými súrkami. K meraniu mechanických vlastností nanotrúbic sa používa AFM (atomic force microscopy – mikroskopia atomárnych síl). Je zrejme, že s rastúcim priemerom agregátov nanotrúbic sa mechanické vlastnosti znižujú (obr 7).



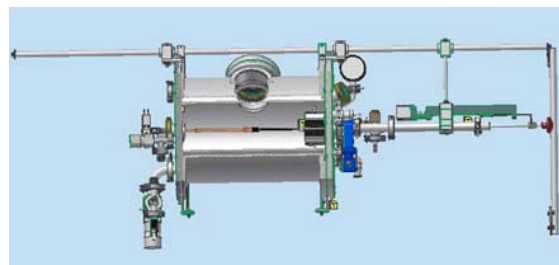
Obr.7 Závislosť Youngovho modulu pružnosti na priemere shlukov CNT

VÝROBA CNT

Oblúkový výboj

CNT boli po prvý krát vyrobené v roku 1991 z uhlíkových sadzí počas oblúkového výboja, použitím prúdu 100A, ktorý bol určený na produkciu fullerénov. Počas tohto procesu, karbón obsiahnutý v zápornej elektróde sublimuje z dôvodu vysokej teploty výboja. Vzhľadom k jednoduchosti metódy je najpoužívanejšou technikou pre syntézu CNT. Výnos tejto metódy je až do 30% hmotnosti a vytvárajú sa tak jedno- alebo viacvrstvové CNT s dĺžkou až 50 μ m a malým množstvom výstavbových defektov.

AD (Arc Discharge) reaktor pre syntézu uhlíkových nanotrúbic zobrazený na obr.8, pozostáva z komory, v ktorej sa vyrábajú uhlíkové nanotrúbice (CNTs) metódou oblúkového výboja medzi dvoma elektródami - anódou a katódou. Tieto sú od seba vzdialené niekoľko milimetrov. Anóda, ktorá počas procesu odhorieva, musí byť posúvaná k pevne uchytenej katóde. Napätie pre katódu a anódu dodáva zdroj jednosmerného napätia v rozsahu 0 V až 48 V. Prúd medzi elektródami je 50 až 120 A. Reaktor je naplnený inertnými plynom (He, Ar), prípadne ich zmesou s tlakom 50 až 700 mbar. Kvalita a kvantita nanotrúbic závisia od parametrov ako je tlak plynu, usporiadanie systému a veľkosť prúdu. Najdôležitejším faktorom pre rast kvalitných CNT je udržanie stabilného výboja medzi elektródami. Reaktor je dvojplášťový kvôli lepšiemu chladeniu tepelne namáhaných častí.



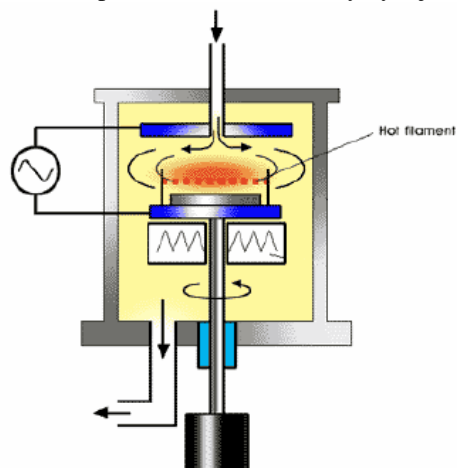
Obr.8 Zostava AD reaktora v reze

Laserové ožarovanie materiálu

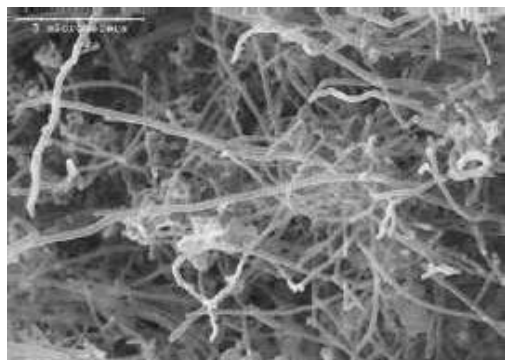
K najčastejším metódam výroby nanotrúbic patrí laserové ožarovanie materiálu (laser ablation) a výboj elektrického oblúka medzi dvoma elektródami, z ktorých jedna býva väčšinou grafitová. Princípom prvej metódy je ožarovanie kvapalín alebo pevných látok lúčmi laseru, materiál je zahrievaný absorbovaným teplom, začne sa odparovať a následne sublimovať. Pri vyšších výkonoch laseru materiál prechádza do plazmového skupenstva. Nevýhodou týchto metód je množstvo produkovaných nanomateriálov, ktoré z ďaleka nemôžu dosiahnuť množstvo potrebné pre priemyselnú výrobu.

Chemické nanášanie pár

Ďalšia metóda výroby je chemické nanášanie pár (CVD – chemical vapor deposition, obr.9). Ako substrát sa pri tejto metóde používajú uhľovodíky a katalyzátory na báze kovových iónov. Touto metódou sa dá pripraviť omnoho väčšie množstvo nanomateriálu v porovnaní s predchádzajúcimi metódami, ale slabou stránkou je nečistota a nepravidelnosť hexagonálnej mriežky. Jednou z príčin týchto problémov je nízka teplota nanášania pár v porovnaní s laserovou alebo oblúkovou metódou (600 až 1000 OC pre CVD a cca 2000 OC pre laser alebo oblúkový výboj).



Obr.9 Schematický diagram plasmového CVD zariadenia



Obr.10 SEM snímka CNT pripravených metódou CVD

Vysokotlaková konverzia oxidu uhoľnatého

Ďalším možným spôsobom prípravy, ktorý sa javí veľmi sľubne z hľadiska čistoty a množstva je HiPCO (high pressure CO conversion – vysokotlaková konverzia oxidu uhoľnatého). Princíp metódy spočíva v použití vysokých tlakov (niekoľko atmosfér) CO v prostredí plynných kovových katalyzátorov. Výsledný produkt obsahuje nanotrubičky o cca 80%nej čistote, čo ale nevadí, pretože zvyšná časť predstavuje zvyšky železných katalyzátorov, ktoré sa dajú jednoducho odstrániť.

Jedna z mála nevýhod nanotrubičiek je ich čistota, resp. obsah amorfného uhlíka, grafitových

štruktúr, fullerénov, zvyškov katalyzátorov a pod. Nanotrubičky sú nerozpustné, čo znamená že metódy čistenia musia byť založené na mikro alebo nanofiltrácii.

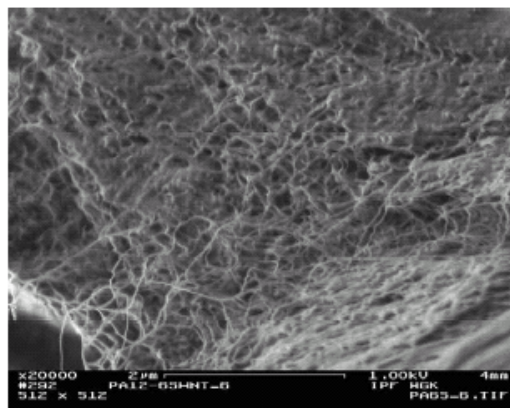
PRÍPRAVA NANOKOMPOZITOV S CNT

Príprava nanokompozitov s CNT je centrom záujmu súčasného výskumu. Existuje mnoho typov nanokompozitov s CNT, ale u väčšiny nie je doriešený problém dispergácie a distribúcie CNT v matrici (obr.11). Schopnosť deaglomerácie resp. dispergácie a distribúcie CNT do matrice ovplyvňuje najviac vlastnosti vzniknutého materiálu.



Obr.11 Schopnosť deaglomerácie CNT do matrice

Kvalitná disperzia CNT sa uskutočňuje pomocou ultrazvukového miešania nanotrubičiek vo vhodnom rozpúšťadle. Množstvo CNT v roztoku závisí na použitom rozpúšťadle, čase, frekvencii a amplitúde ultrazvukového miešania. Pri použití vhodného rozpúšťadla je možné dosiahnuť až 90% individuálnych nanotrubičiek o priemere 1,5 nm alebo menším, napr. roztok SWCNT / o-dichlorbenzén zobrazených na obr.12.

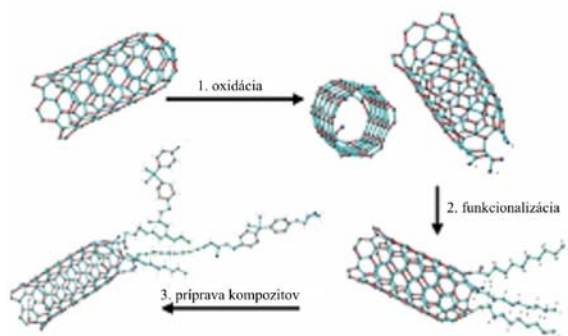


Obr.12 SEM Mikroskopia nanokompozitu- Kvalitná distribúcia a disperzia CNT v PA12 + 6wt% SWCNT

Variantom použitia rozpúšťadlovej metódy je priame miešanie CNT v rozpúšťadle a následné miešanie matrice do roztoku. Dôležitým aspektom je chemická inertnosť rozpúšťadla a matrice. Ďalším variantom vhodnej úpravy CNT pre miešanie do matrice je chemická úprava povrchu, či už koncových častí alebo valcovitej časti nanotrubic. K príprave nanokompozitu je možné použiť mechanické miešanie CNT a matrice, buď v závitovkovom vytlačovacom stroji alebo v podobných alternatívach. Príkladom môže byť miešanie polyfenyléter / polyamidová matrica s CNT v dvojzávitovkovom vytlačovacom stroji. Výhodou takéhoto materiálu je elektrická vodivosť bez straty mechanických vlastností.

Funkcionalizácia uhlíkových n

Okrem extrémne vysokých pevnostných charakteristík sa uhlíkové nanotrúbice vyznačujú extrémnou odolnosťou voči zmáčaniu. Zlá zmáčateľnosť uhlíkových nanotrubic polymérnou matricou preto predstavuje najväčší technologický problém pri príprave nanokompozitov. Modifikácia uhlíkových nanotrubic je v porovnaní s modifikáciou uhlíkových vlákien podstatne komplikovanejšia a technologicky náročnejšia.



Obr.13 Schéma funkcionálizácie uhlíkových nanotrubic

Modifikácia (funkcionálizácia) uhlíkových nanotrubic sa uskutočňuje v disperznom prostredí prostredníctvom zlúčením obsahujúcich funkčné skupiny (obr.13). Počas funkcionálizácie sa modifikátor adsorbuje na povrch uhlíkových nanotrubic. V optimálnom prípade dôjde k chemickému naviazaniu modifikátora na povrch CNT prostredníctvom slabších Van der Waalových väzieb, alebo silnejších kovalentných väzieb. Pretože uhlíkové nanotrúbice sú zakončené podstatne reaktívnejšími fullerénovými molekulami, k naviazaniu funkčných skupín dochádza prednostne na koncoch uhlíkových nanotrubic.

ZÁVER

Nanokompozity patria v poslednej dobe k veľmi populárnym materiálom v polymérnej technológii. Medzi ich prednosti patrí priaznivý pomer hmotnosti a ceny, zlepšenie mechanických vlastností ako napríklad zvýšenie pevnosti, tuhosti a tvrdosti, odolnosti voči horeniu, tepelná stabilita, tenkostennosť a pod. Zaujímavé je zvýšenie bariérových vlastností bez straty priehľadnosti materiálu. Tieto vlastnosti sú dosiahnuté vďaka čo najdokonalejšiemu rozvrstveniu a homogenizácii extrémne tenkých šupiniek nanoplňiva v polymére.

Vyššie zmienené vlastnosti je možné dosiahnuť omnoho nižším plnením (2 až 6 %) v porovnaní s konvenčnými typmi plnív (20 až 60%). Za tieto zlepšenia je zodpovedná enormne veľká medzifázová plocha polymér/nanoplňivo.

Unikátne fyzikálne a chemické vlastnosti uhlíkových materiálov a hlavne CNT, akými sú vysoká pohyblivosť nosičov náboja, vysoká pracovná teplota, tepelná vodivosť, priehľadnosť, biokompatibilita, nízka dielektrická konštanta, odolnosť voči radiácii, chemická inertnosť a možnosť koncentrovať vysoký výkon na malej ploche sú motiváciou pre výskum posúvajúci možnosti ich využitia v rôznych oblastiach.

Literatúra

- [1] Duleba Branislav: Písomná práca k dizertačnej skúške, Košice 2011
- [2] http://www.uochb.cas.cz/Zpravy/PostGrad2004/7_Lhotak.pdf
- [3] <<http://www.strojarstvo.sk/docwww/SK/242/cern04.pdf>>
- [4] JEYNES, J., JEYNES, C., KIRKBY, K., RÜMMELI, M., SILVA, S.: Nuclear instruments and methods in physics research B, (2008), University Cambridge, Cambridge, ENGLAND, 19th International Conference on Ion Beam Analysis 268 (11-12), ISBN 2168-2171
- [5] YUEN, S., MA, M., LIN, Y., KUANG, H.: Preparation, morphology and properties of acid and amine modified multiwalled carbon nanotube/polyimide composite, Composites Science and Technology 67, (2007), Lung-Tan, Taiwan, ISBN 2564-257,
- [6] MIČUŠÍK, M.: Polymérne mikro- a nanokompozity s modifikovanými plnivami, Ústav polymérov, Slovenská akadémia vied, Bratislava, SCHK, 2007
- [7] SATAPATHY, B., WEIDISCH, R., PÖTSCHKE, P., JANKE, A.: Tough-to-brittle transition in multiwalled carbon nanotube (MWNT)/polycarbonate nanocomposites, Composites Science and

- technology 67, 2007, 867-879, ISBN 2564-257
- [8] NALWA, H.: Nanostructured Materials and Nanotechnology, Academic Press, 329-360, San Diego, California, ISBN 0-12-513920-9
- [9] WANG, T., TSENG, CH.: Polymeric carbon nanocomposites from multiwalled carbon nanotubes functionalized with segmented polyurethane, Journal of applied polymer science 105, s.1642-1650, ISSN: 1097-4628, 2007
- [10] BREUER, O., SUNDARARAJ, U.: Big Returns from Small Fibers: A Review of Polymer/Carbon Nanotube Composites , Polymer composites 25, s.630-641, ISSN 0272-8397, 2004
- [11] AJAYAN, M., SCHADLER, S., BRAUN, V.: Nanocomposite Science and Technology, Wiley, Weinheim, s. 101, 2004, ISBN 3-527-30359-6
- [12] ANDREWS, R., JACQUES, D., RANTELL, T.: Macromolecular Material Engineering, 287-299, s. 395, ISSN 1439-2054, 2008,
- [13] DRESSELHAUS, M., DRESSELHAUS, G., EKLUND, P.: Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes, Academic Press, San Diego, s. 756 - 917, ISBN 0-12-221820-5, 2010
- Tento príspevok bol vytvorený realizáciou projektu „Technological and design aspects of extrusion and injection moulding of thermoplastic polymer composites and nanocomposites” (IRSES-GA-2010-269177) na základe podpory Seventh Frame Programme of European Union (FP7), Marie Curie Actions, PEOPLE, International Research Staff Exchange Scheme (IRSES).**