

# Uhlíkové nanostruktury I

# Historie

**Masivní výzkum uhlíku v submikronové oblasti** začal s rozvojem nanotechnologií v polovině 80. let a převážně pak na začátku 90. let s objevem dalších forem uhlíku v podobě uhlíkových nanočástic, tedy částic s jedním rozměrem minimálně pod 100 nm. **Právě tento rozměr jim dává nějaké speciální vlastnosti**, kterými se odlišují od běžných mikročástic. Z geometrického hlediska lze uhlíkové nanočástice rozdělit:

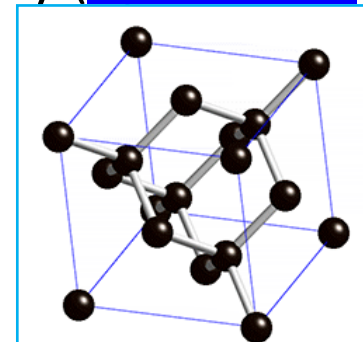
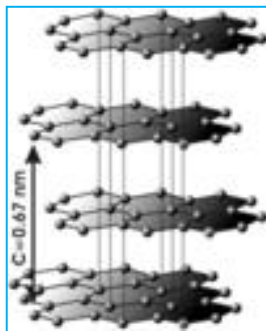
- **3D** – částice se všemi rozměry v oblasti 100 nm nebo kombinace předchozích (nanokrystaly).
  - **2D** – částice se dvěma rozměry většími než 100 nm (plošné nanoútvary),
  - **1D** – částice s jedním rozměrem větším než 100 nm (nanovlákná, nanoty- činky, nanotrubičky),
  - **0D** – částice o všech rozměrech v oblasti jednotek nm (nanokuličky),
- 
- Podle doby objevu uhlíkových nanočástic rozlišit další uhlíkové nanoalotropy:
  - 1985 – **fullerény 0D**,
  - 1991 – **uhlíkové nanotrubičky 1D**,
  - 1994 – **(ultra) nanokrystalický diamant 3D**,
  - 2004 – **grafen 2D**.

# Uhlíkové nanostruktury

Uhlík je typický nekovový chemický prvek, který se v elementárním stavu jako minerál vyskytuje v přírodě ve dvou základních alotropních modifikacích a v posledních přibližně 30 letech byly objeveny v přírodě nebo laboratorně vytvořeny modifikace další:

Grafit (tuha) je nejčastější přírodní modifikace uhlíku, jejíž struktura se skládá z vrstev tzv. *grafenu*, které jsou tvořeny uhlíky navázanými do šestiúhelníků. Na každý uhlík jsou kovalentně vázány další tři uhlíky (hybridizace  $sp^2$ ). Tvoří se zde rozsáhlý systém delokalizovaných elektronů ( $\pi$ -systém). Jednotlivé vrstvy spolu drží pouze pomocí slabých interakcí tzv. van der Waalsovy síly.

Diamant je tvořen uhlíkem krystalizujícím v soustavě krychlové, na každý uhlík jsou kovalentně vázány další čtyři uhlíky (hybridizace  $sp^3$ ).



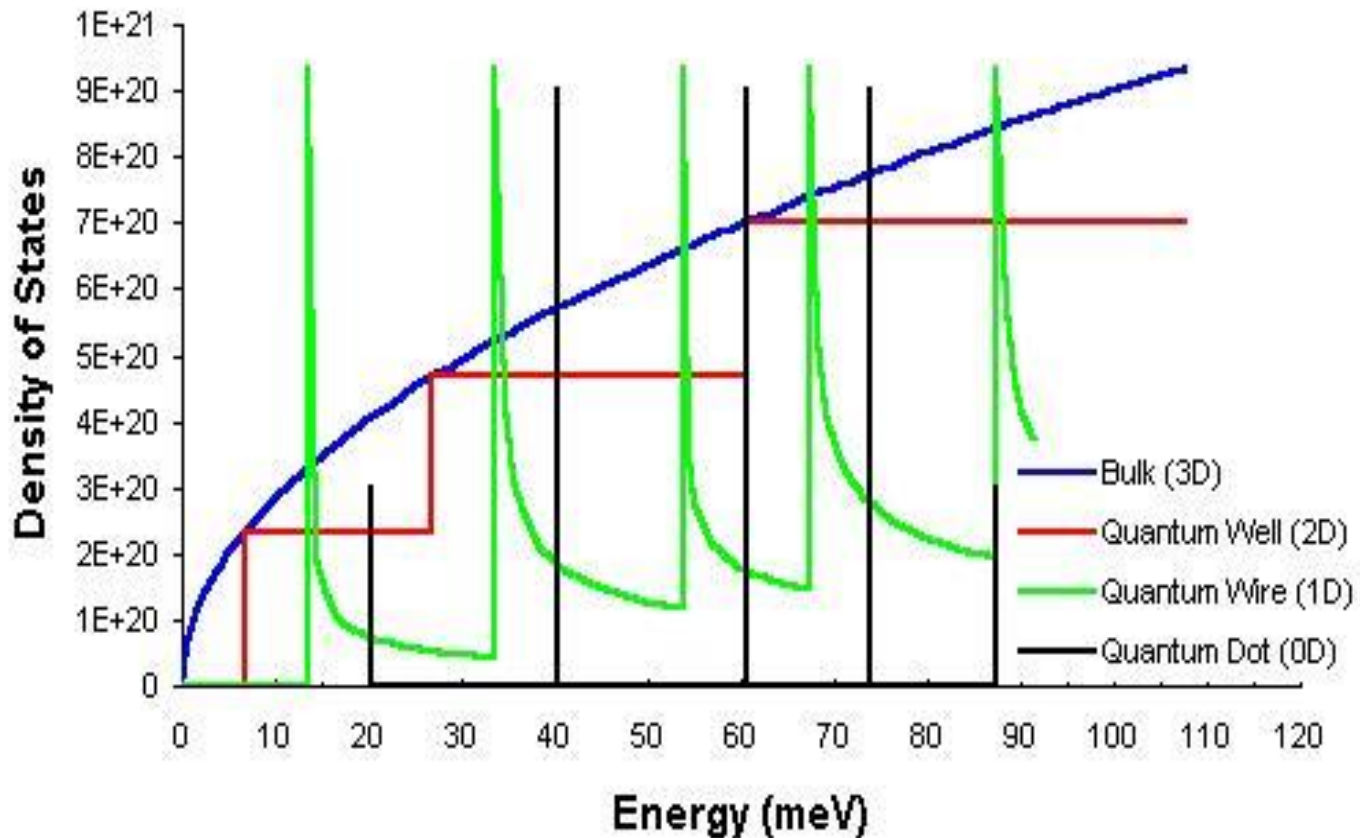
# Hustota stavů jednoduše

- Energie elektronů může uvnitř jámy nabývat pouze diskrétních hodnot. Se zmenšující se jamou roste energie lokalizovaných elektronů (plyne s Heisenbergova principu určitosti). Energii elektronu můžeme popsat kvaziklasickou aproximací:

$$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$$

- Efektivní hmotnost  $m^*$  určuje zakřivení pásu v pásovém schéma  $E$  pro volný elektron (což je parabola). Čím je efektivní hmotnost větší, tím je parabola pásového schéma na krajích 1.BZ méně strmá a více zaoblená. Pro díry je efektivní hmotnost záporná.
- Elektron je uvnitř kvantové jámy omezován v jednom směru - má tedy pouze dva stupně volnosti. Vytváří se proto **2D elektronový plyn** (2DEG). V pásovém schéma se přítomnost 2DEG projeví rozštěpením energie do subpásů.
- Výpočtem hustoty elektronových stavů uvnitř jámy dostáváme schodovitý profil křivky  $g(E)$ , který kopíruje profil pro 3D hustotu stavů (volný elektron). Pro nekonečnou šířku jámy se hustota stavů kvantové jámy blíží k hustotě stavů volných elektronů

# Hustota stavů



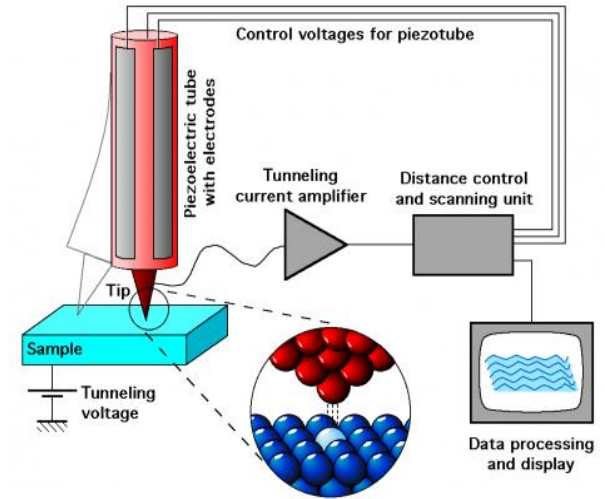
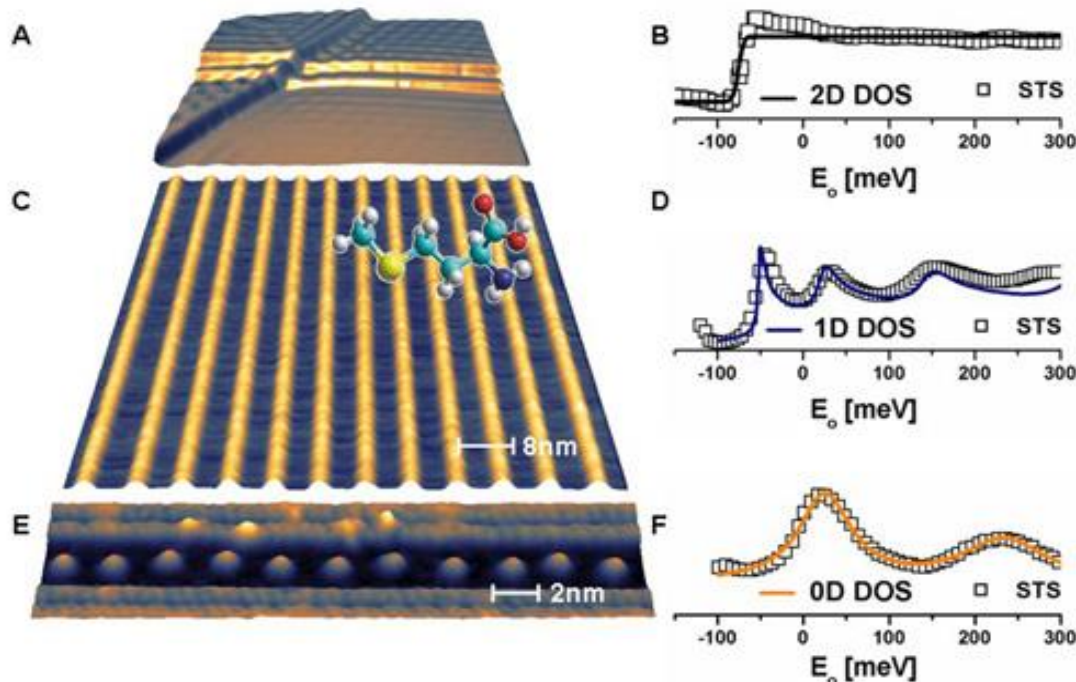
Pro 1D strukturu (kvantový drát) je hustota stavů úměrná  $g(E) \propto 1/\sqrt{E}$   
a pro 0D strukturu (kvantovou tečku) je hustota stavů delta-funkční.

# Měření hustot stavů

STM - proud je úměrný integrálu přes všechny stavy.

Takže můžeme měřit také hustotu stavů (DOS) na povrchu.

$$I \propto e^{-d} \int_0^{eV} \rho_s(E) dE$$



A – povrch Ag 111 tedy 2D elektronový plyn, B – DOS na povrchu Ag dle teorie jednotkový skok

C – přidány self-assembled methionine „mřížka“, D – Van Hove singularity na 1D objektech  
E – přidány Fe rezonátory, F – hustota stavů pro 0D objekty - quantum corral

# Uhlíkové nanostruktury - fullerény

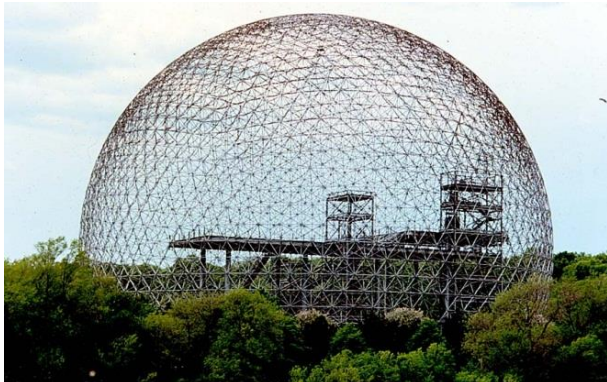
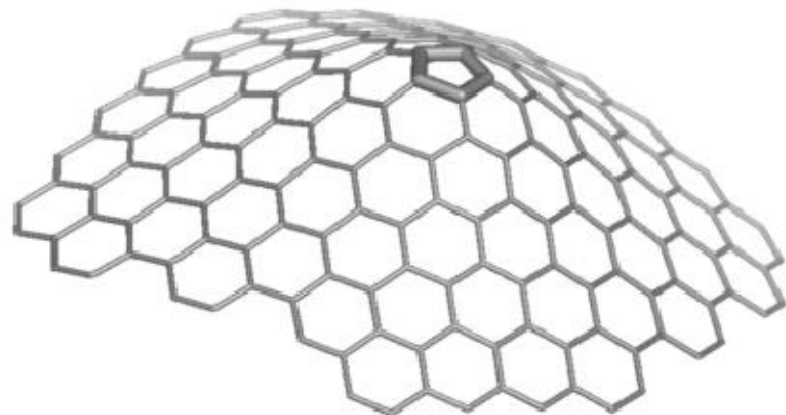
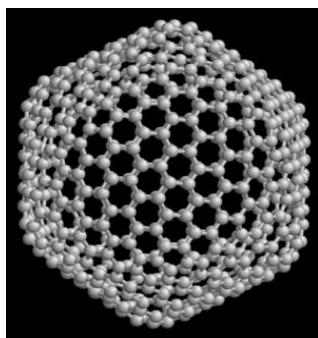
- pětiúhelníková porucha“ grafenu → způsobí zakřivení

## Fullereny

objev 1985

- Robert F. Curl
- Richard E. Smalley
- Harold W. Kroto

Nobelova cena 1996



Název získaly podle staveb,  
které projektoval americký  
architekt a matematik

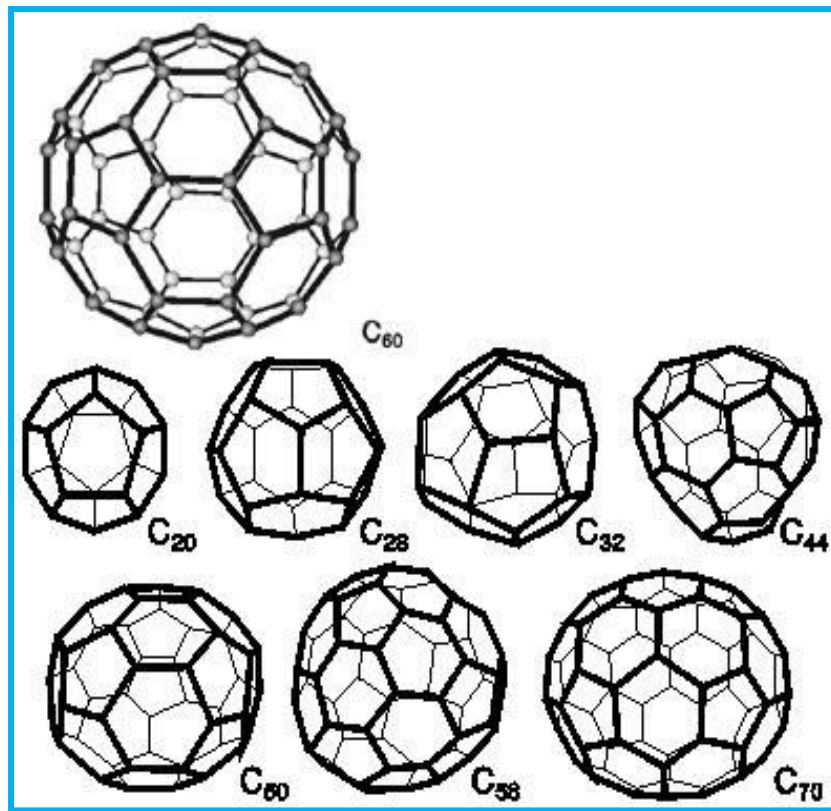
**Richard Buckminster Fuller**  
(1895- 1983)

Pro EXPO 67 v Montrealu,  
CA

# Fullerény

Strukturou se jedná o molekuly z atomů uhlíku s meziatomární vzdáleností  $\sim 0,142$  nm, které jsou uspořádány do jediné grafenové vrstvy tvořené pěti a šestiúhelníky, která je prostorově sbalena do uzavřeného, obvykle sférického nebo elipsoidního, tvaru. Příkladem může být fullerén  $C_{60}$ , který se skládá ze šedesáti atomů uhlíku.

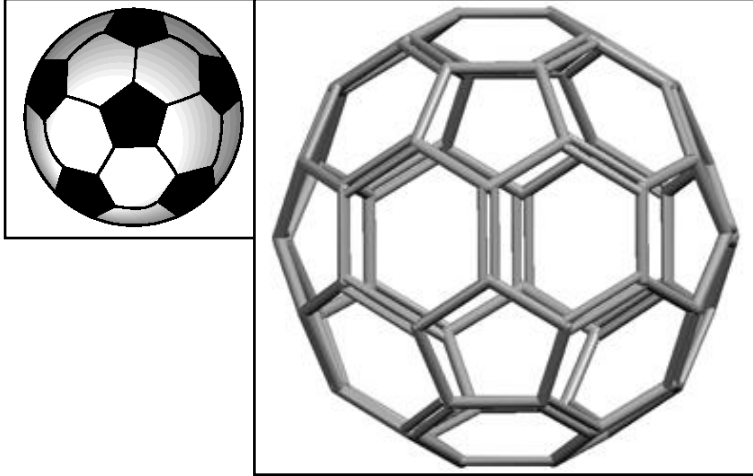
Mezi základní vlastnosti fullerénů patří velmi malá velikost ( $C_{60}$  průměr 1,1 nm), odolnost vůči vnějším fyzikálním vlivům, jako je teplota a tlak, v některých případech magnetické vlastnosti, supravodivost při teplotách (19–40) K, možnost optimalizovat jejich vlastnosti vložením atomů jiných prvků do jejich struktury, možnost navazovat různé funkční skupiny a vytvářet tak deriváty s katalytickými, antioxidantními a antibakteriálními vlastnostmi.



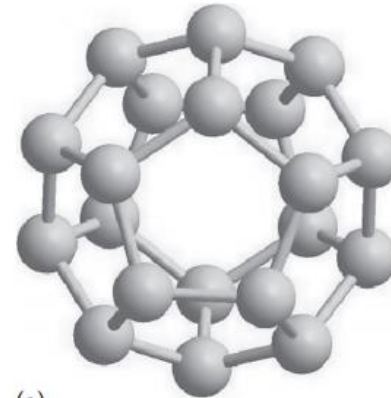
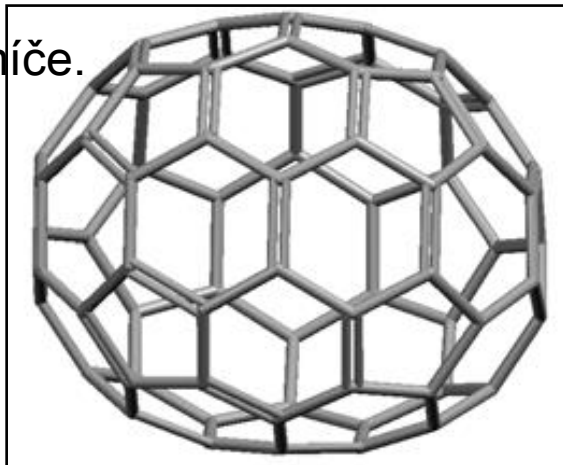


# Různé druhy

**C 60** - Nejrozšířenější a nejstabilnější  
Průměr této téměř dokonalé koule je asi 1 nm.



**C 70** má tvar  
ragbyového míče.



(a)

**C 20** (pravidelný  
dvanáctistěn)  
Nejmenší a nejméně  
stabilní C20 – 12  
pětiúhelníků a 30  
vazeb

Existují i větší tvary **C 240**, **C 270**, **C 540**...



C 270

# Platónská tělesa

- Platónská tělesa byla známa již ve starověku. Nazývají se podle řeckého filosofa Platóna (427–347 př. n. l.),
- který krychli, osmistěn, čtyřstěn a dvacetistěn považoval za představitele čtyř základních živlů: země, vzduch, oheň a voda. Dvanáctistěn byl představitelem jsoucna neboli všeho, co existuje.



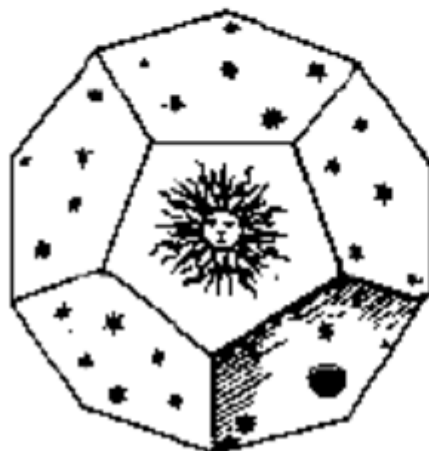
OCTAHEDRON  
Air



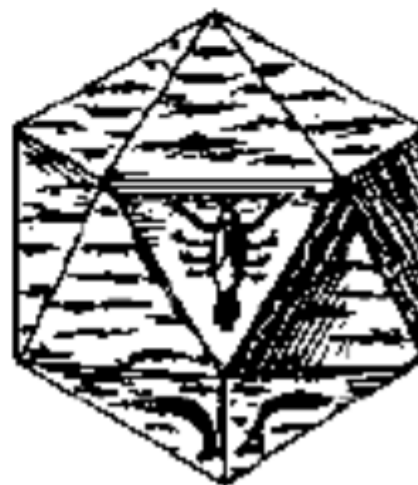
CUBE  
Earth



TETRAHEDRON  
Fire



DODECAHEDRON  
the Universe



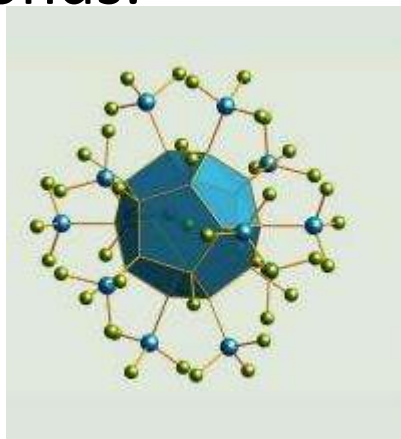
ICOSAHEDRON  
Water

# Lze použít i Si - Silafullerane

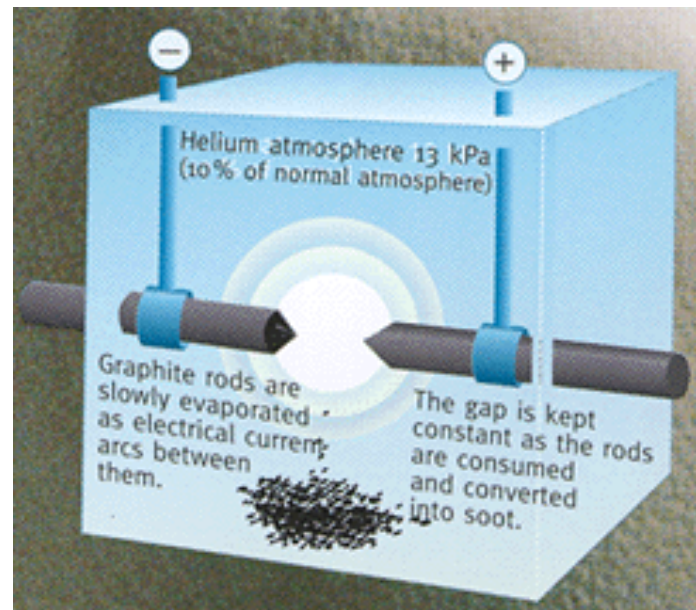
- $\text{Si}_{20}$  dodecahedron.
- is roughly as large as the  $\text{C}_{60}$  molecule. However, there are some crucial differences between the types of bonding: All of the carbon atoms in  $\text{C}_{60}$  have a [coordination number](#) of three and form double bonds. In the silicon dodecahedron, in contrast, all atoms have a coordination number of four and are connected through single bonds.



a) Dodecahedral core with an endohedral  $\text{Cl}^-$  ion. b) Full structure including substituents.



# Výroba



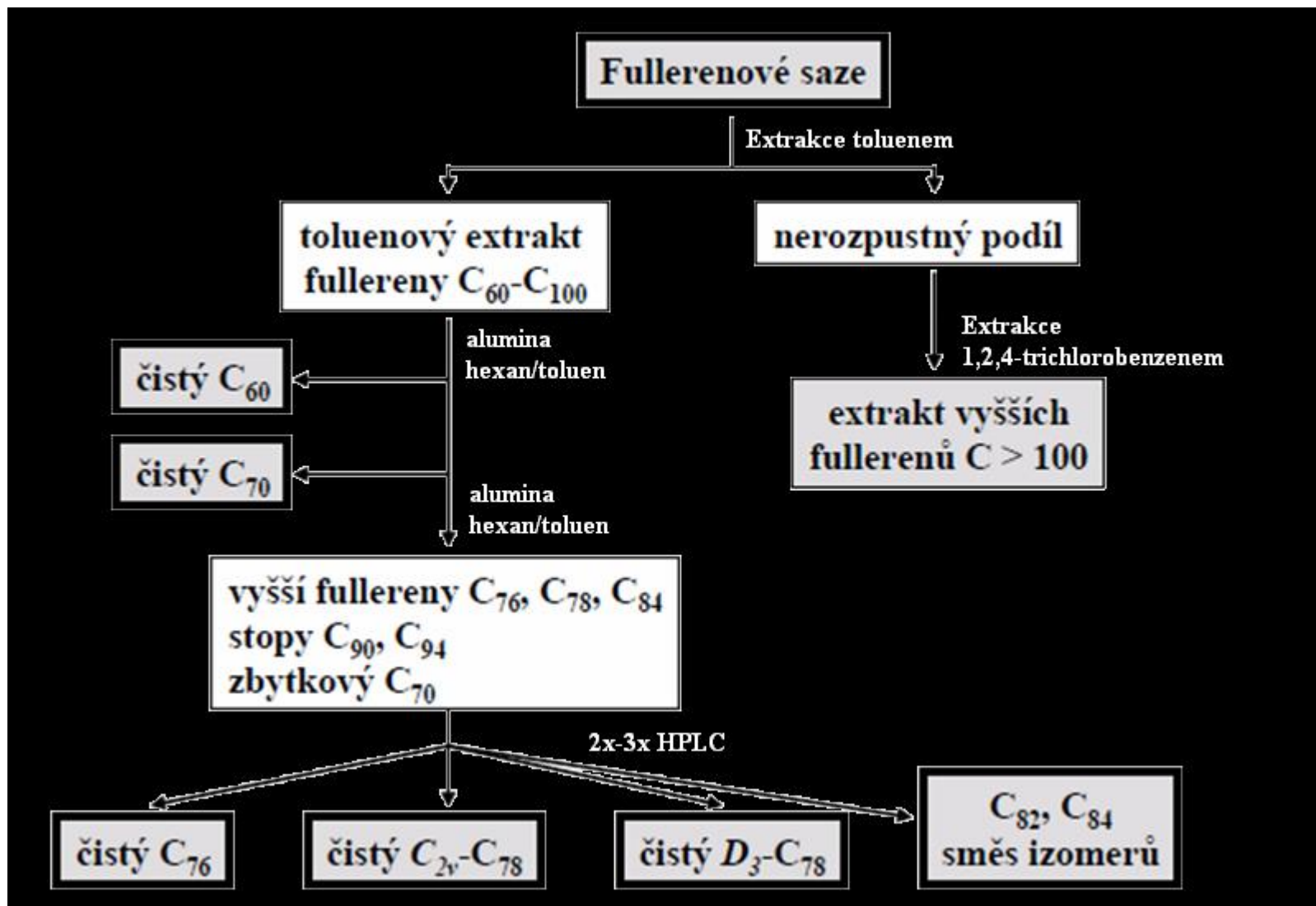
## Výroba fullerenů

1)  
odpařováním grafitu  
H. Kroto, 1985

2)  
původně z fullerenových sazí (elektrický oblouk mezi grafitovými elektrodami)  
saze: 10 % fullerenů ( $C_{60}$ ,  $C_{70}$ )-následná extrakce  
Krätschmer a Huffman, 1990

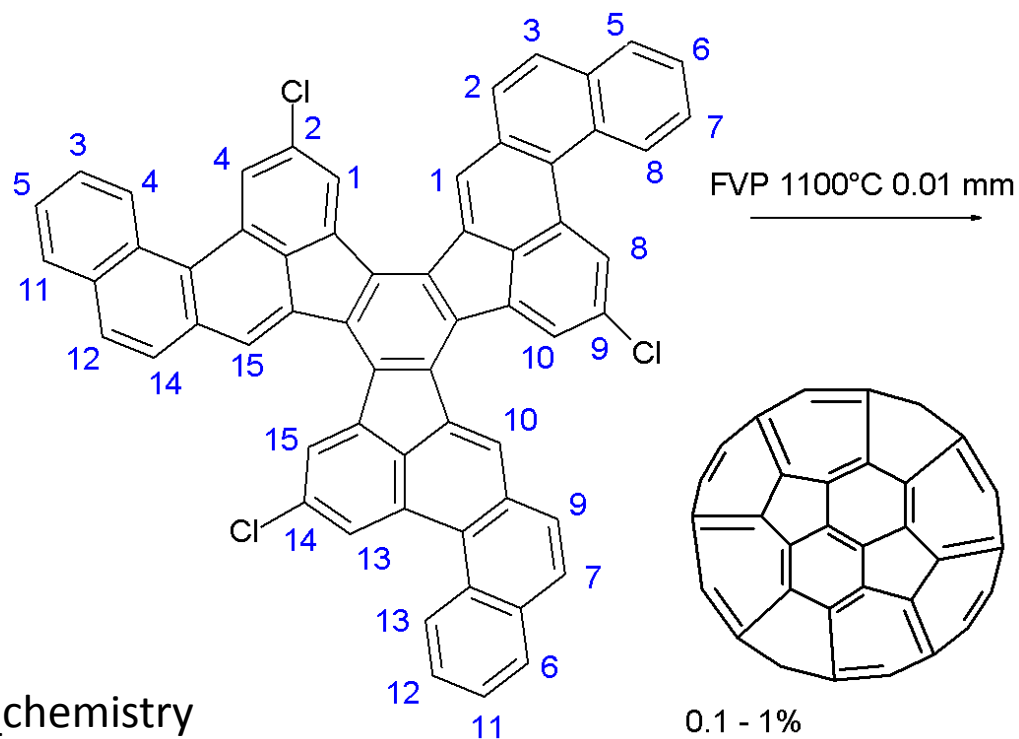
3)  
spalování organického materiálu (vedlejší produkt: aromatické polykondenzované systémy)  
opět nutné čištění, ale: větší měřítko výroby, kontinuální provádění procesu  
J. Howard, J. T. McKinnon, MIT, 1991

Vždy bude smět – nutno roztřídit

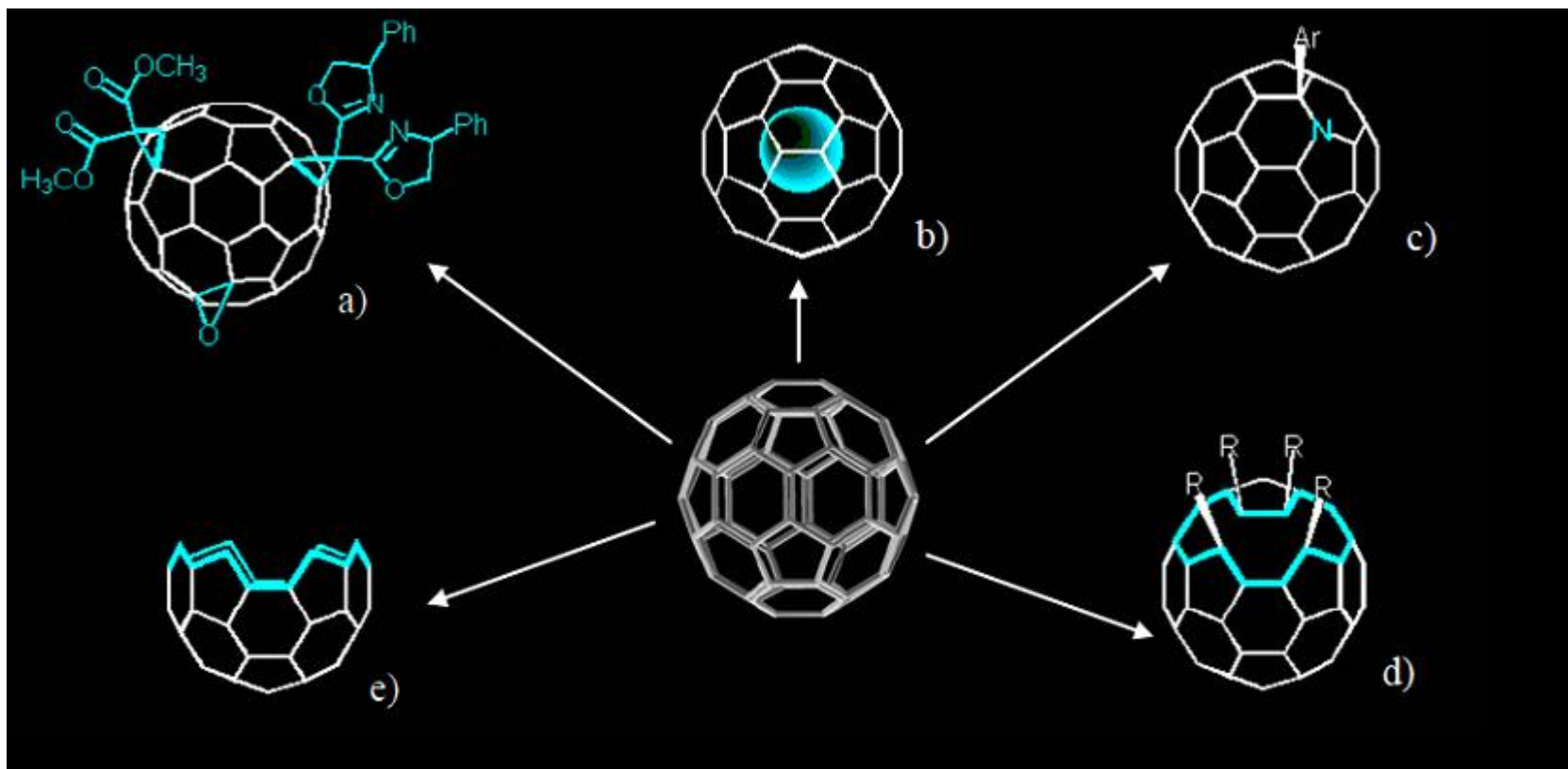


# Multistep fullerene synthesis

- In the final step a large polycyclic aromatic hydrocarbon consisting of 13 hexagons and three pentagons was submitted to flash vacuum pyrolysis at 1100 °C and 0.01 Torr.
- The three carbon chlorine bonds served as free radical incubators and the ball was stitched up in a no-doubt complex series of radical reactions. The chemical yield was low: 0.1 to 1%.

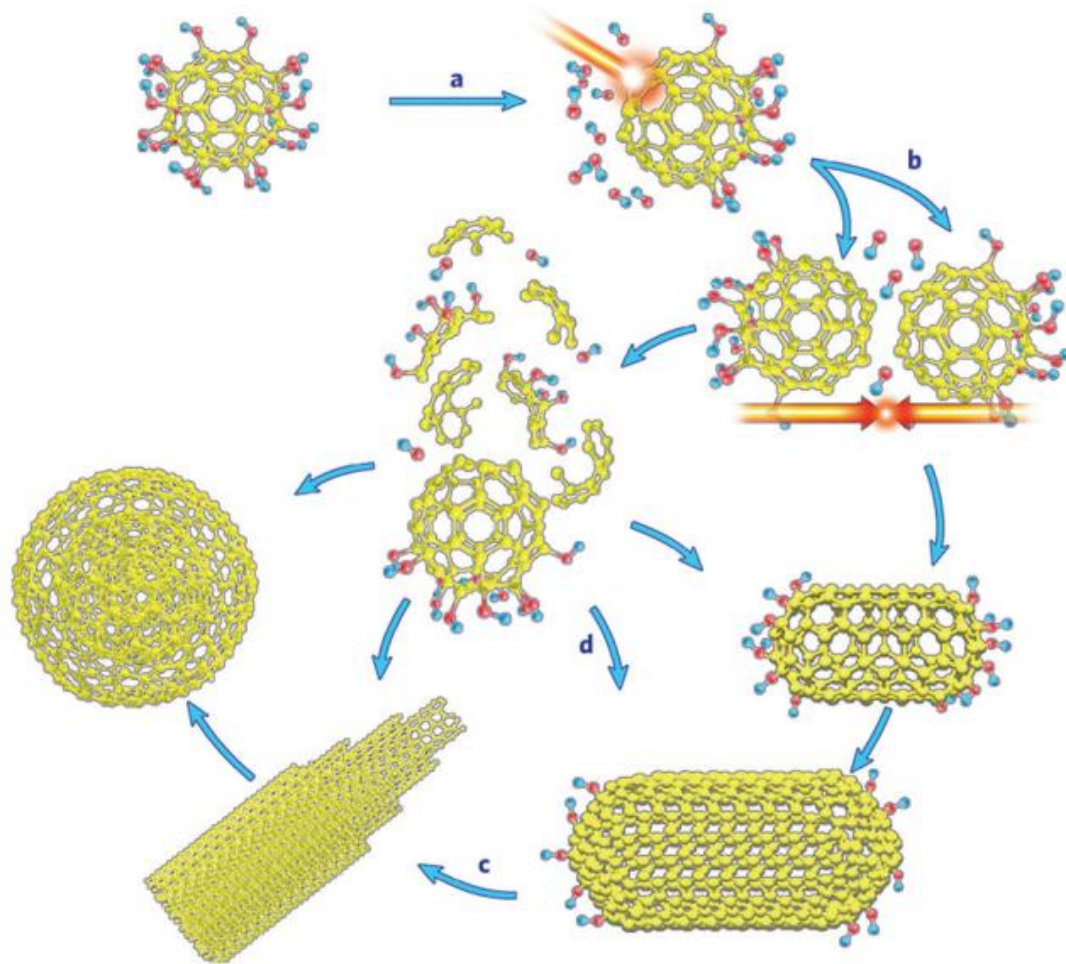


# Funkcionalizace ?





# Modifikace?



**Fig. 9** Proposed mechanism for laser-induced transformation of functionalized fullerenes. Reprinted from ref. 107 with permission. Copyright © 2008, American Chemical Society.

# Deriváty

byly popsány tisíce derivátů, které bychom mohli rozdělit do několika základních kategorií

:

- a) exohedrální deriváty fullerenu - do této kategorie spadá drtivá většina dnes známých derivátů jako jsou různé soli a adukty;
- b) endohedrální komplexy - zajímavé sloučeniny, u nichž je uvnitř fullerénové struktury uzavřena jiná molekula nebo ion;
- c) heterofullerény - sloučeniny, v nichž je jeden nebo více uhlíkových atomů nahrazen atomem jiného prvku (např. dusík, bor);
- d) sloučeniny s otevřenou sférou - fullerény s částečně otevřenou strukturou (fullerény s „okýnkem“, kterým může do struktury proniknout jiná molekula nebo ion);
- e) degradační produkty fullerenu - produkty izolované při rozpadu matečných fullerenu.

# Aplikace

Aplikace fullerénů :

- fotovoltaiické články, kde jsou využity buď čisté fullereny, nebo jejich deriváty zlepšující jejich rozpustnost a elektrické vlastnosti, účinnost článků byla zvýšena o 8%,
- v oblasti medicíny. Fullereny jsou dobrými antioxidanty velmi dobře reagujícími s volnými radikály, které jsou často příčinou poškození buněk následně způsobující smrt. Jsou schopny pohltnout 20 i více volných radikálů na jeden fulleren.

# Organic Solar Cells

- Integrate organických fotodetektorů a polymerním vlnovodů
- ZnPc:C60 as active material of the photosensitive device s Zinc phtalocyanine

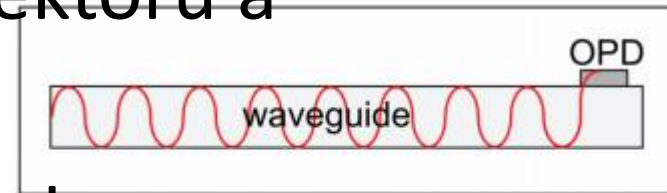


Fig. 1. Layout of a polymer waveguide with an organic photodetector.

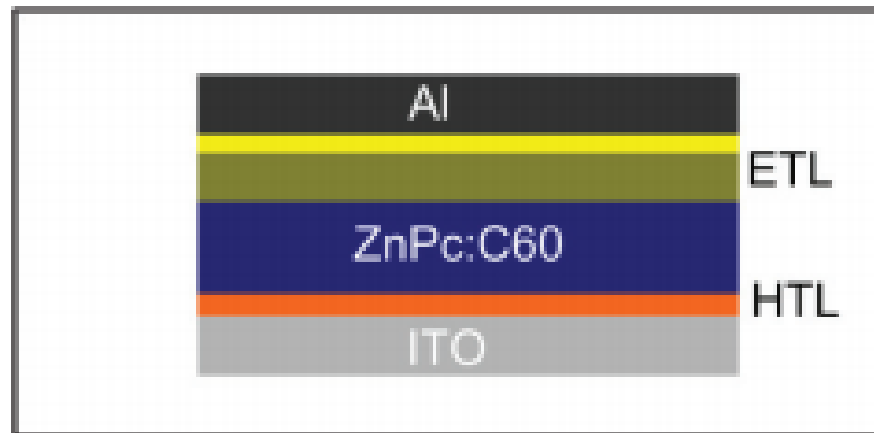


Fig. 2. Cross section of an OPD stack based on an organic solar cell. The light absorbing layer is made of Zinc phtalocyanine (ZnPc) and Fullerene C60. Additional layers (yellow and orange) act as hole-transport (HTL) and electron-transport layer (ETL). The stack is clad by aluminum (Al) and indium tin oxide (ITO) contacts.

# El. conductivity

- El. conductivity of alkali-doped C<sub>60</sub>:
  - insulator K<sub>2</sub>C<sub>60</sub> but
  - superconductors K<sub>3</sub>C<sub>60</sub> at 18 K and
  - Rb<sub>3</sub>C<sub>60</sub> at 30 K (however, it is still too low transition T<sub>c</sub> )

# Skladování vodíku

- When fullerenes are hydrogenated, the C=C double bonds become CC single bonds and C-H bonds. The bond strength of single C-C bonds is 83 kcal/mole, and theoretical calculations show that the bond strength of the hydrogenated C-H bond is 68 kcal/mole.
- This means that for fullerene hydrides, the H-C bond is appreciably weaker than C-C bonds. Therefore, when heat is applied to fullerene hydrides, the H-C bonds will break before the C-C bonds, and the fullerene structure should be preserved. The considerably lower heat of formation for C<sub>60</sub>H<sub>36</sub> indicates that C<sub>60</sub>H<sub>36</sub> as a molecule is thermally more stable than C<sub>60</sub>. Therefore, hydrogenation of C<sub>60</sub> is thermodynamically favored and can be accomplished under the right chemical conditions. The color of the hydrogenated fullerene changes from black to brown, then to red, orange, and light yellow with increasing hydrogen content.
- Fullerenes with up to 6.1% hydrogen content has been developed experimentally

- Fullerene Strengthening/Hardening of Metals
  - hardness of a popular aerospace intermetallic compound Ti- 24.5Al-17Nb, with and without fullerene additives, a 30% hardness enhancement was measured for the material with fullerene additives
- Fullerene as Precursor to Diamond

- Optical Application of Fullerene
  - Based on the optical limiting properties of fullerenes, one can make an optical limiter, which allows all light below an activation threshold to pass and maintains the transmitted light at a constant level below the damage threshold for the eye or the sensor.

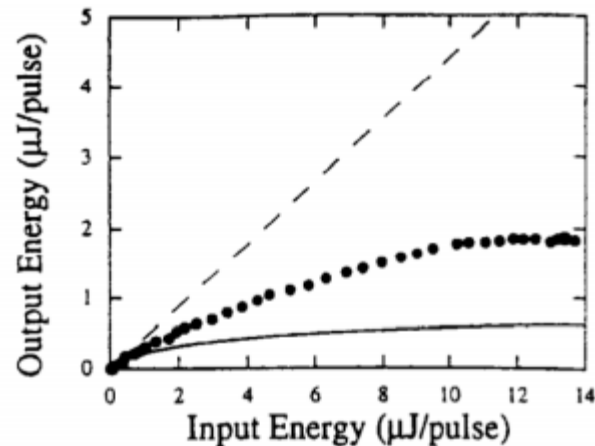
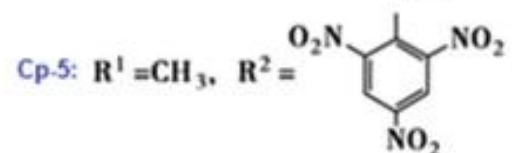
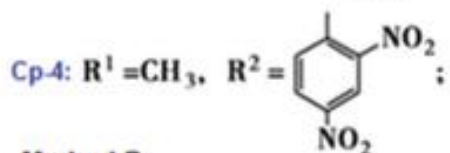
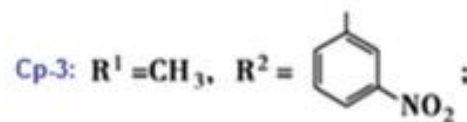
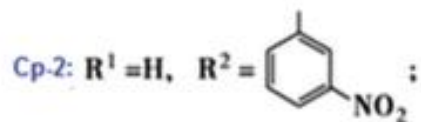
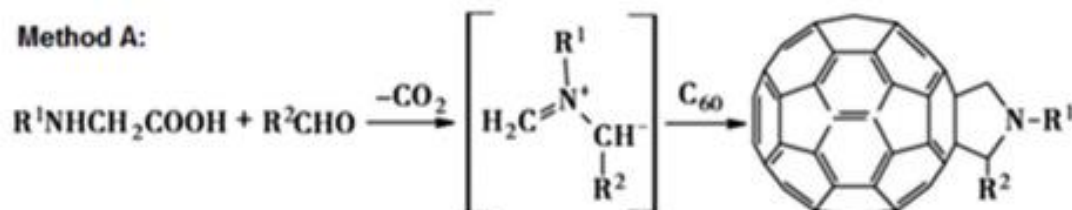


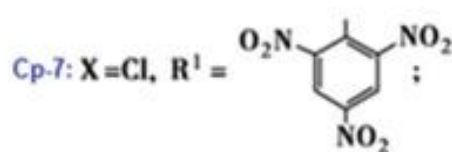
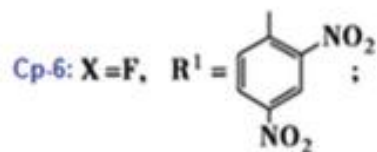
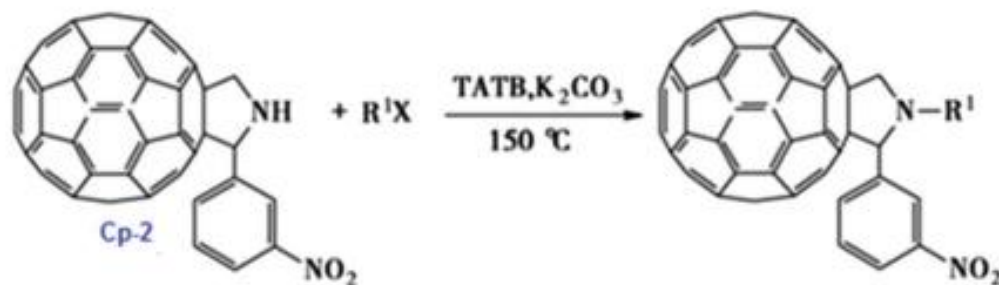
Fig. 2 Optical Limiter Transfer Characteristic



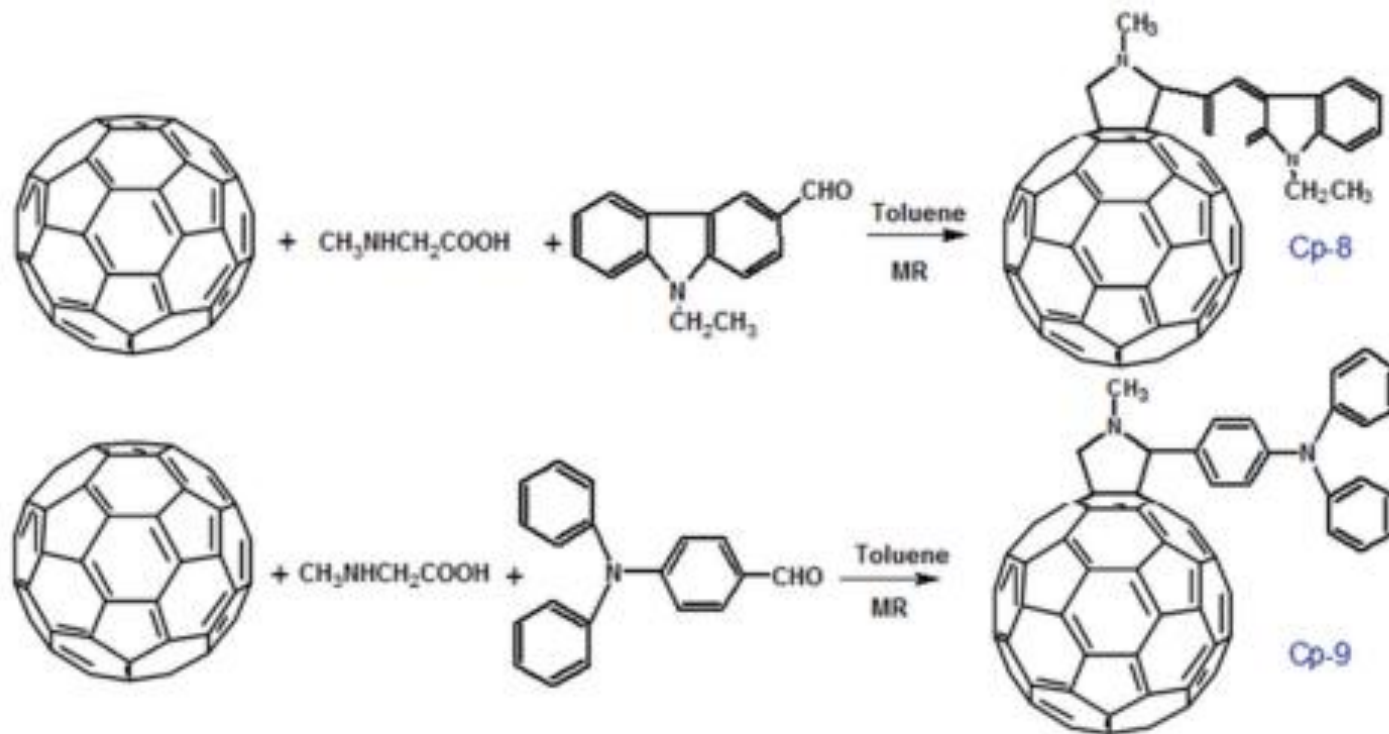
# Navázání funkční skupiny - schéma



**Method B:**



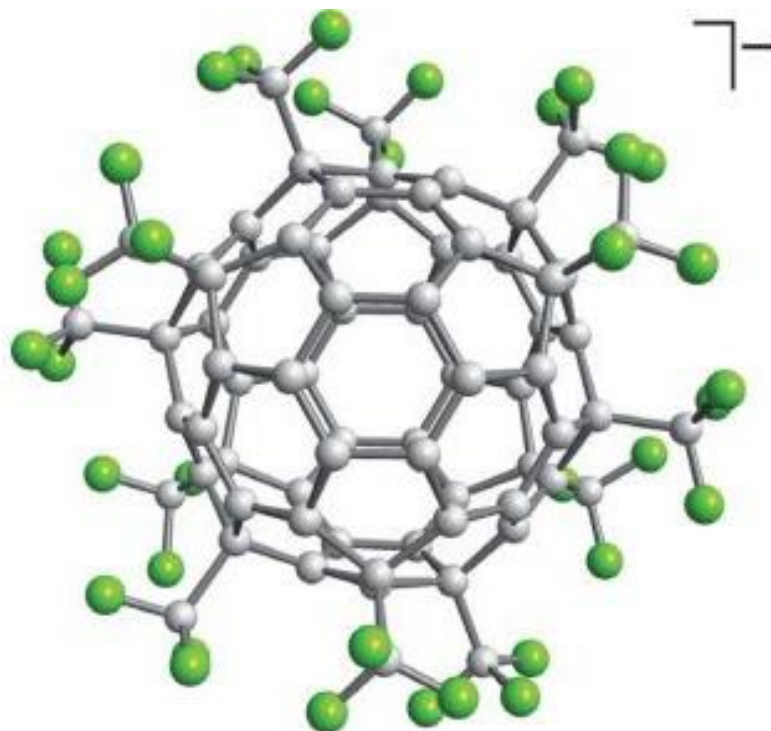
# V mikrovlnce?? I tak lze aktivovat chemické reakce – místo zahřívání



Scheme 3 Preparation method of *N*-methyl-2-(4'-*N,N*-diphenylaminophenyl)-fulleropyrrolidine under microwave irradiation.

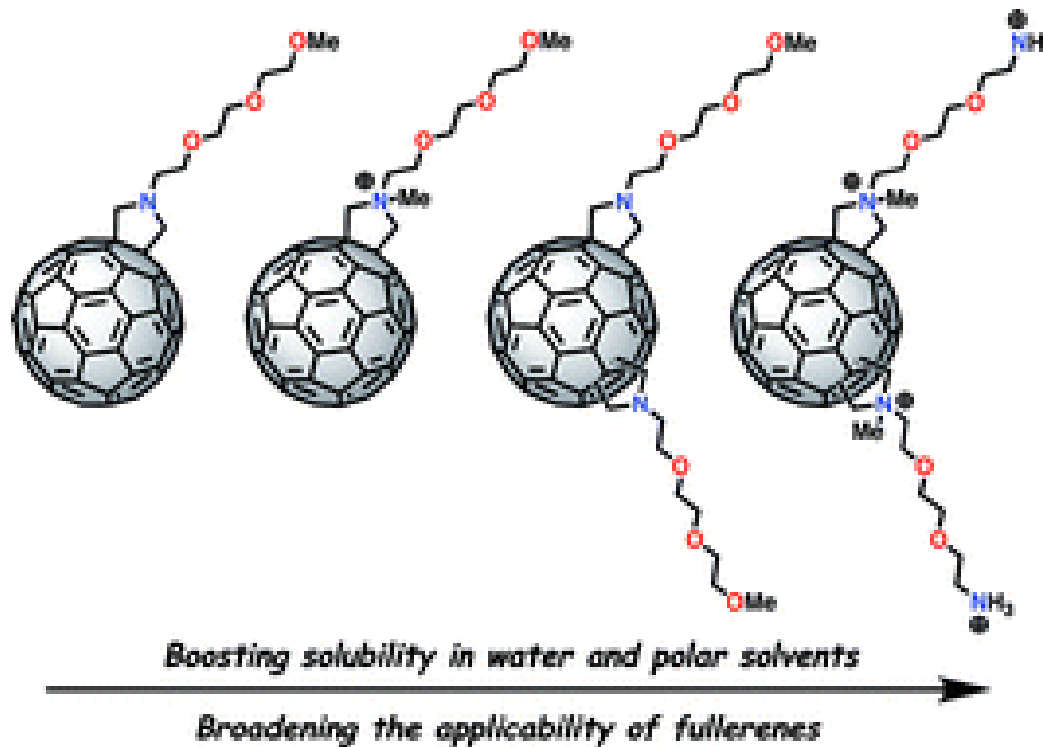
# Functionalized Fullerene Radical Anion Salt

- CF<sub>3</sub> – 12 krát
- DOI: 10.1002/chem.201304850



# Synthesis and applications of amphiphilic fulleropyrrolidine derivatives

- DOI: 10.1039/B516948H



# Metal – fullerene complex

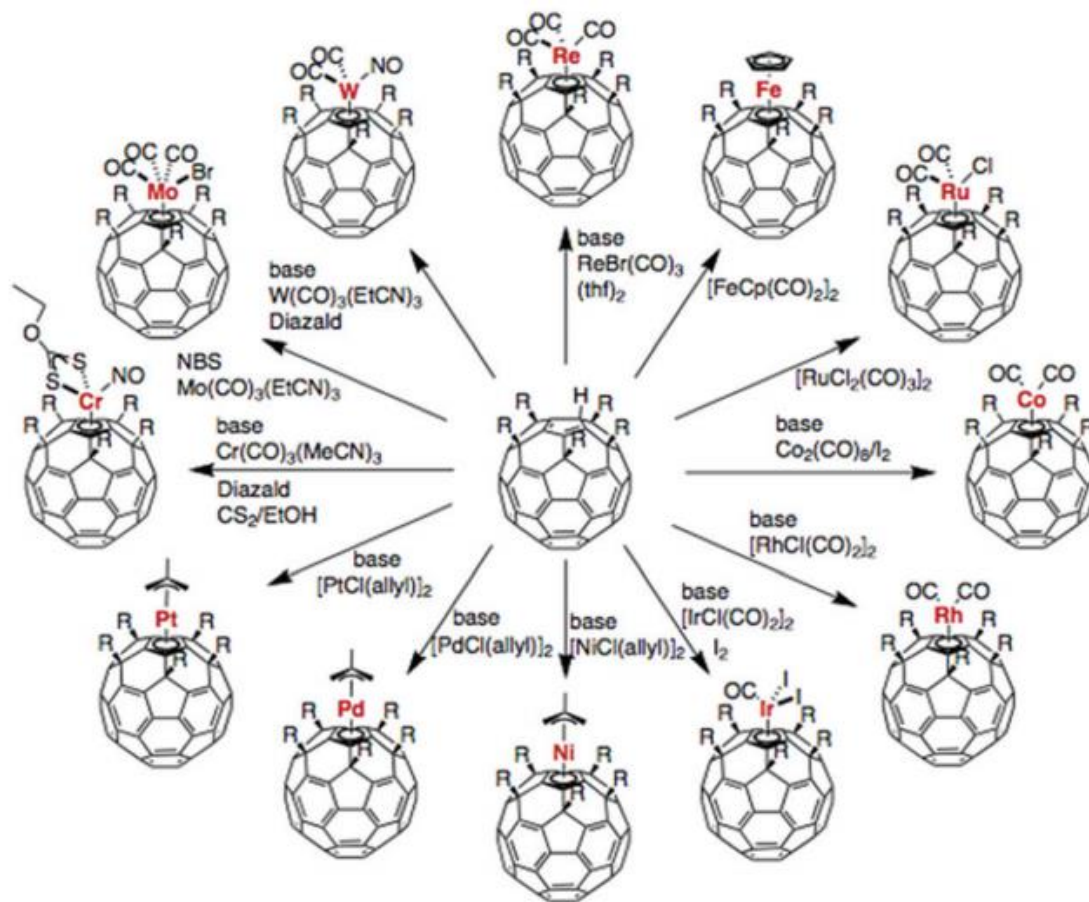
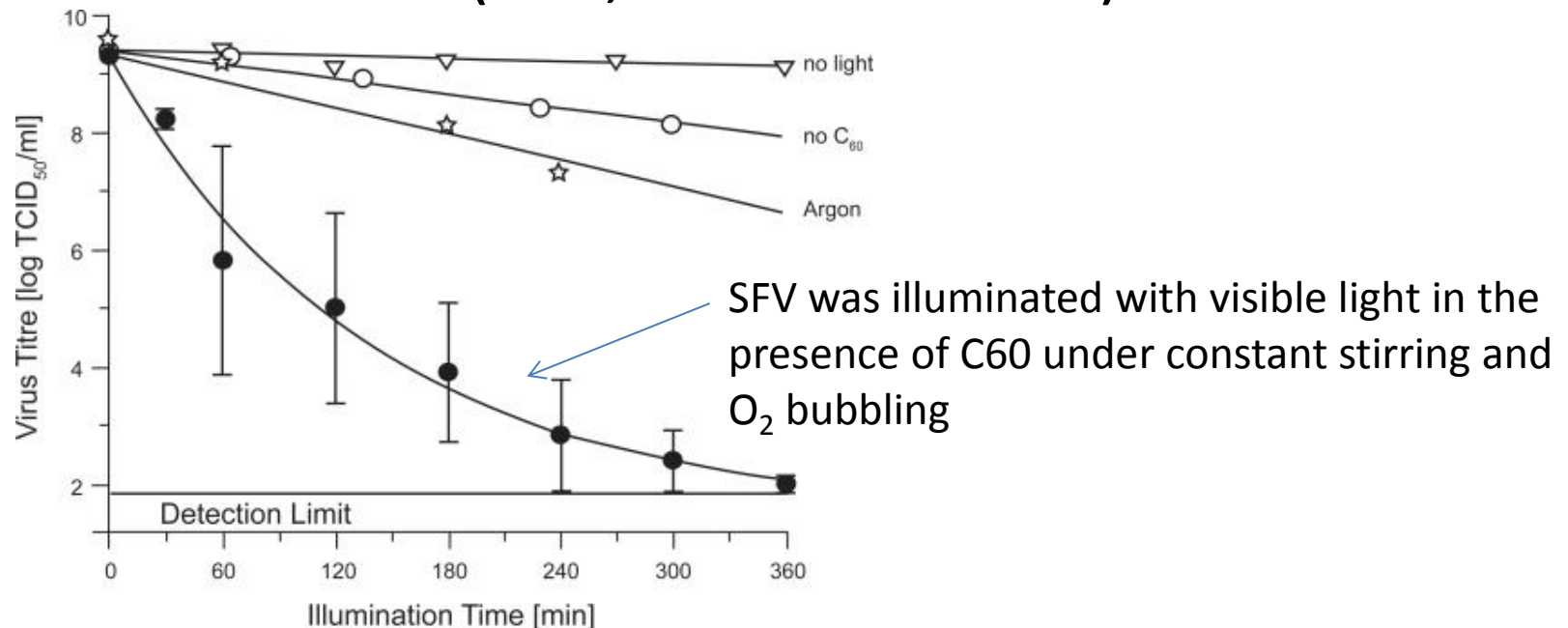


Fig. 8 Synthesis paths for exohedral metal fullerene complexes. Reprinted from ref. 106 with permission from Copyright © 2011, Royal Society of Chemistry.

DOI: 10.1039/c5nr07855e

# Inactivation of SFV

- water-insoluble fullerene (C60) derivatives have antiviral activity against enveloped viruses.
- After visible light illumination for 5 h of semliki forest virus (SFV, *Togaviridae*) or vesicular stomatitis virus (VSV, *Rhabdoviridae*)



# Aplikace

- **Antioxidant activity**
- **Diagnostic application**
  - fullerene derivatives were used as a carrier for serum protein profiling, which is a powerful tool for the identification of protein signatures for pathologies and biomarker discovery, using material-enhanced laser desorption/ionisation (MELDI) technique.

# Aplikace

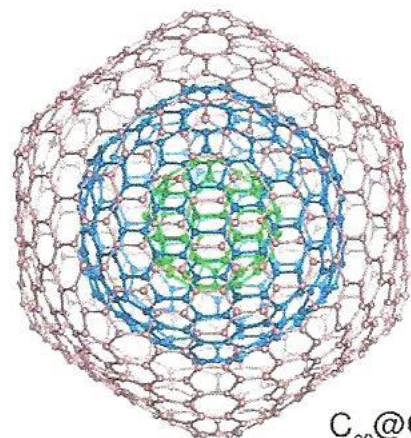
- **Fullerenes in drug and gene delivery**

- The direct delivery of drugs and biomolecules through cell membrane into cells has attained increasing attention and has put a main focus on the development of efficient and safe carriers to transport genes or drugs. Transport of any compound into the nucleus of an intact cell is a major challenge, as transfer is limited by at least three membrane barriers which are the cell membrane, the endosomal membrane and the nuclear membrane. Hence it is important to fully understand the mechanism through which carriers enter cells.
- Fullerenes belong to the class of inorganic nanoparticles and show wide availability due to their small size ( $\sim 1$  nm) and biological activity.
- Although water-soluble fullerenes are not acutely toxic, they are retained in the organism for long periods, raising concerns about chronic toxic effects. However there is striking evidence that hydrophilic functional groups on the surface of fullerenes dramatically decrease toxicity of raw C60 molecule

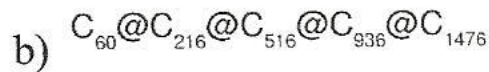
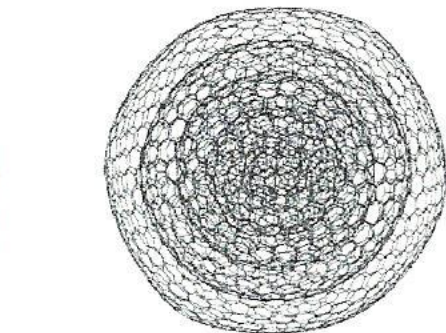
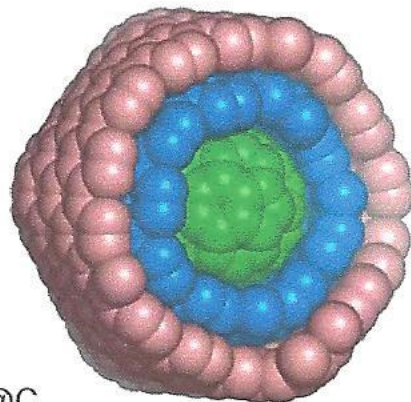
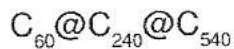


# Vícevrstvé fulerény

- Uhlíkové nanocibule byly objeveny v roce 1992 a jsou to multivrstvé fullerény (obdoba multivrstvých nanotrubek) s průměrem (6 – 47) nm.
- Připravují se například grafitizací nanodiamantů (N-CNOs) nebo pod vodou výbojem mezi grafitovými elektrodami.



a)



Obr. 7.23: Počítačové modely jednoduchých uhlíkových cibulí

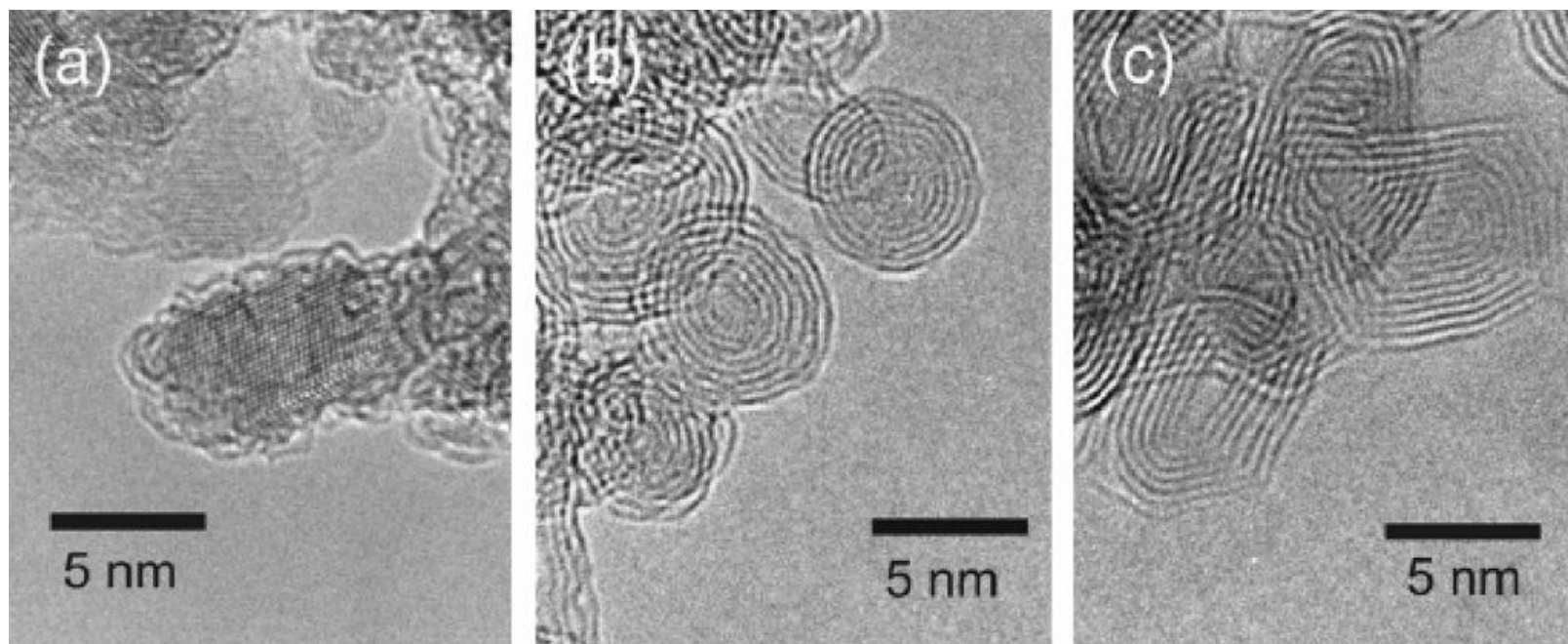
# Příprava

Over the years many other ways have been utilized to synthesize CNOs. These methods include:

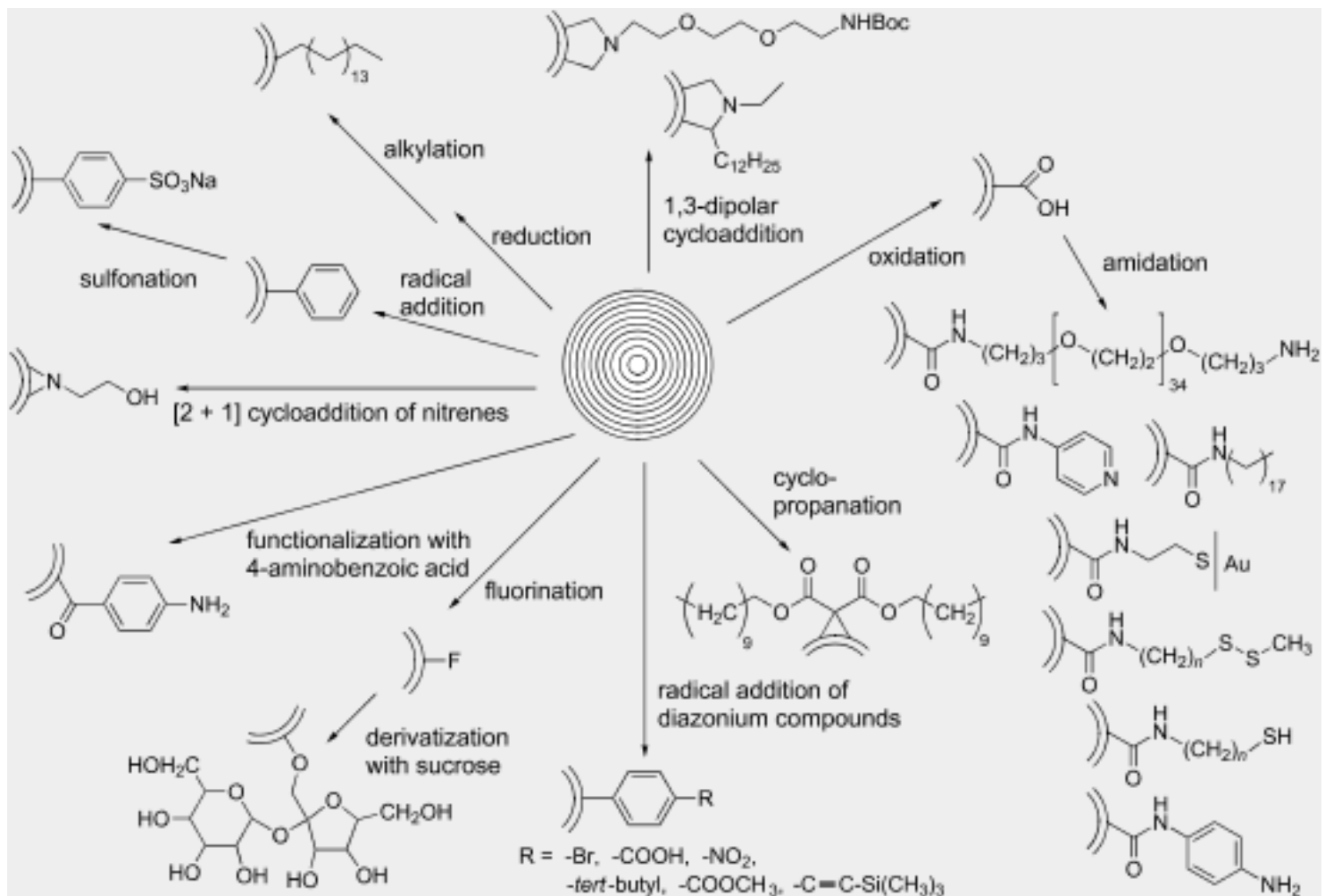
- RF plasma
- Shock compression
- High energy ball milling
- Laser irradiation

# HRTEM images

- (a) diamond nanoparticles, (b) spherical carbon onions, and (c) polyhedral carbon onions. Diamond nanoparticles are transformed into spherical onions at about 1700 °C. Polyhedral onions are dominant in the sample annealed above 1900 °C.

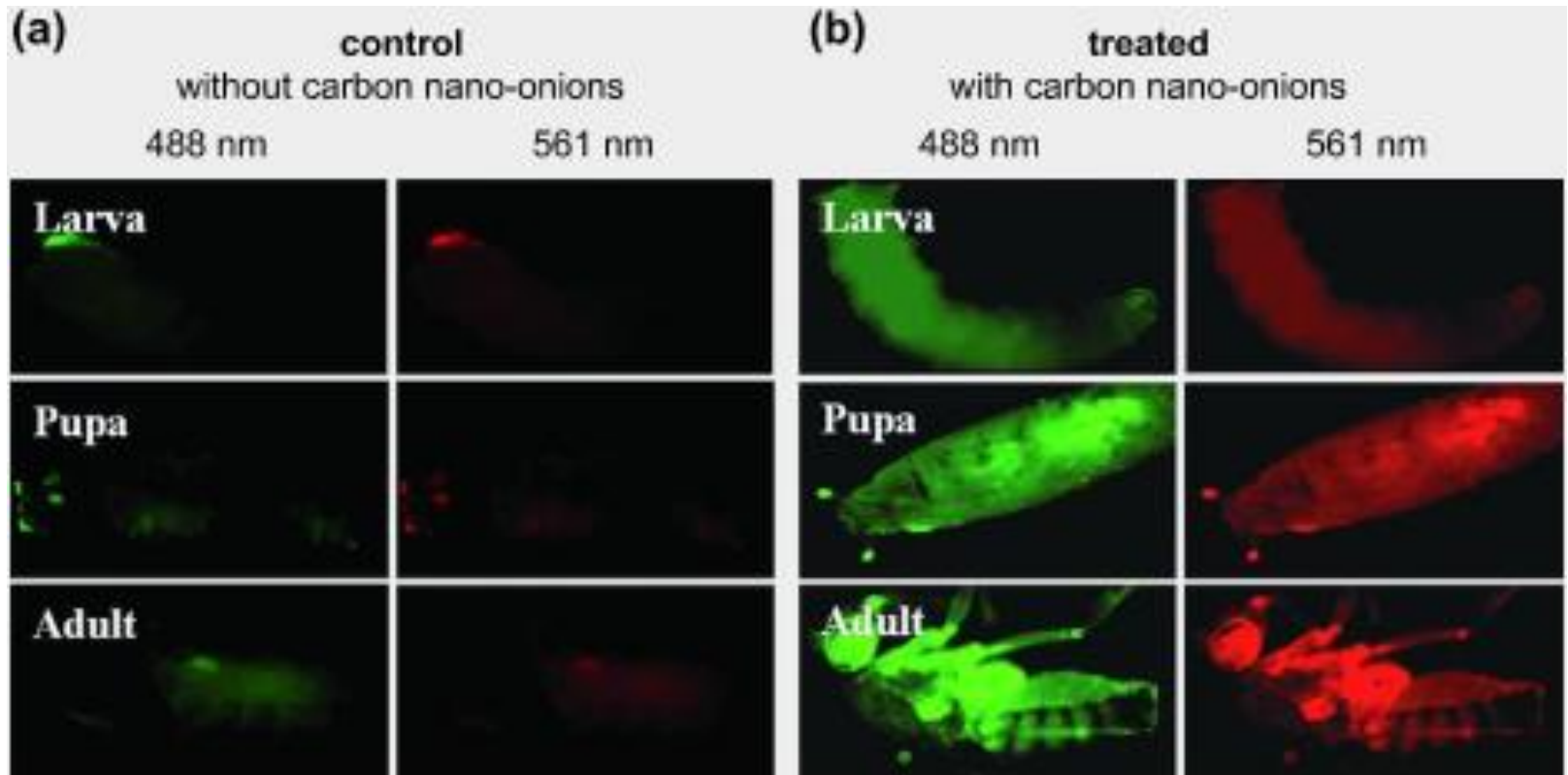


# Lze funkcionalizovat



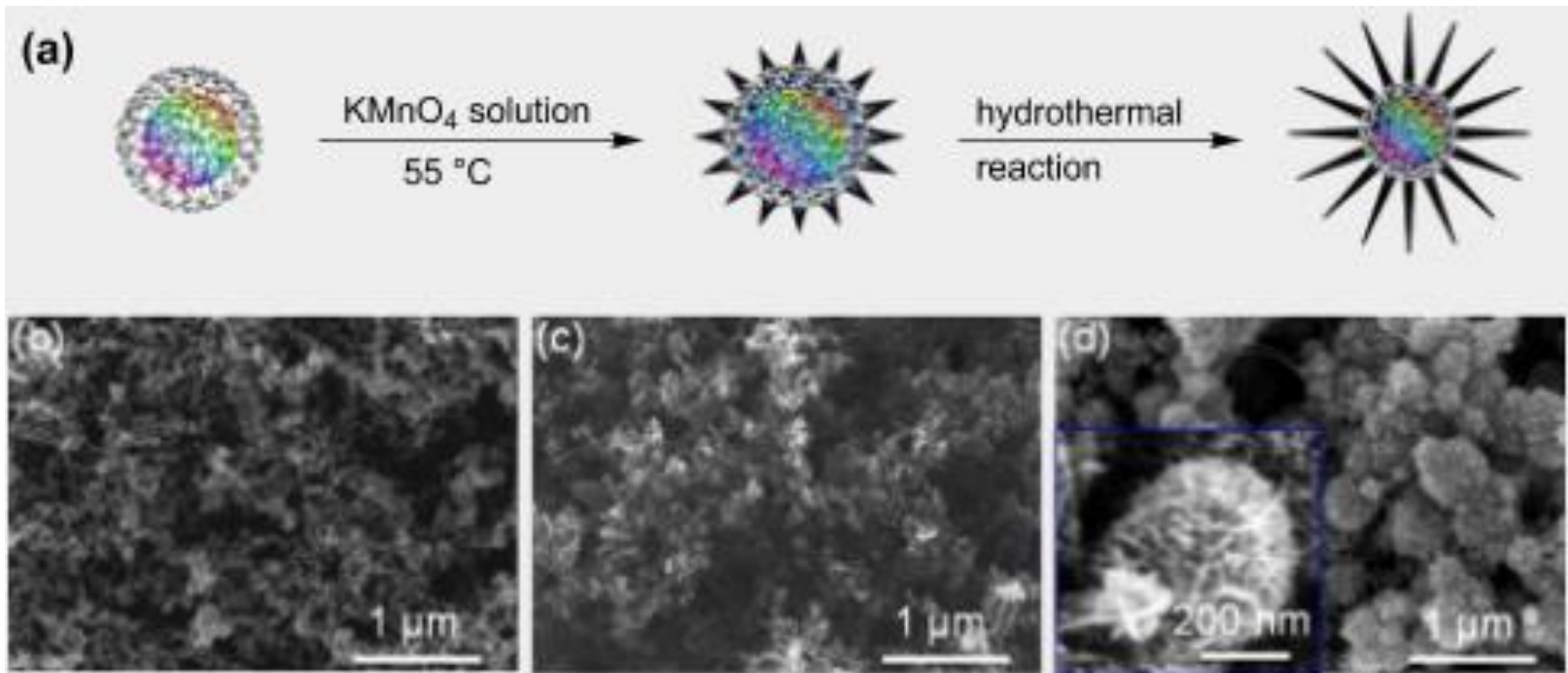
# Aplikace

- Autofluorescence images of different developmental stages of *Drosophila melanogaster* from larva to adult. b) *D. melanogaster* fed with water-soluble CNO, under 488 and 561 nm filters.



# onion-like carbon

- (a) Schematic diagram of the synthesis procedure of the core-leaf OLC-MnO<sub>2</sub> hybrid nano-urchins. Scanning electron micrographs of (b) pure OLC, (c) intermediate product, and (d) final hybrid nano-urchins. Inset in (d) is the magnified image of a single urchin-like nano-architecture.



# Reference v DOI: 10.1039/c5nr07855e

**Table 4** The preparation methods and application of fullerene-based energetic materials

Materials	Preparation method	Application field	Contributors
FPGN	Through a modified Bingel reaction of C <sub>60</sub> and bromomalonic acid PGN ester in the presence of amino acid and dimethyl sulfoxide	Energetic binder	Gong <i>et al.</i> (2015) <sup>120</sup>
FFGAP	Using a modified Bingel reaction of [60]fullerene (C <sub>60</sub> ) and bromomalonic acid glycidyl azide polymer ester (BM-GAP)	Energetic binder	Huang <i>et al.</i> (2015) <sup>121</sup>
FPL	Fullerene phenylalanine (FP) was dissolved in 10 mL water, then the pH of the FP water solution was adjusted to 6.96 using 1 mol L <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub> by adding Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (0.01 mol) and the mixture was stirred at 30 °C for 3 h	Propellant catalyst	Guan <i>et al.</i> (2014) <sup>117</sup>
FHN	Fullerene hydrazine is synthesized from fullerene and hydrazine hydrate and then it reacts with concentrated nitric acid to form fullerene hydrazine nitrate	Energetic combustion catalyst	Guan <i>et al.</i> (2014) <sup>119</sup>
FEN	Using fullerene, ethylenediamine and dilute nitric acid as raw materials	Propellant catalysts	Chen <i>et al.</i> (2014) <sup>116</sup>
FED	Via ion exchange reaction of fullerene ethylenediamine nitrate and ammonium dinitramide (ADN)	Energetic components	Chen <i>et al.</i> (2014) <sup>114</sup>
mPF	Glycyl-porphyrin (20 mg) and C <sub>60</sub> (42 mg) are dissolved in 45 ml of anhydrous toluene under stirring, then three-fold excess of benzaldehyde was added	Catalyst for explosives	Jin <i>et al.</i> (2014) <sup>114</sup>
FIA-Pb	Prepared <i>via</i> a two-step reaction using C <sub>60</sub> , itaconic acid and lead nitrate as raw materials	Propellant catalyst	Liu <i>et al.</i> (2013) <sup>115</sup>
PF	Prolonged treatment of C <sub>60</sub> in benzene with very high concentrations of N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Magnetic material	Cataldo <i>et al.</i> (2013) <sup>113</sup>
MTNBFP	Not available in the literature	Primary explosive	Tan <i>et al.</i> (2010) <sup>112</sup>
NFD	Synthesized by 1,3-dipolar cycloaddition reactions of C <sub>60</sub> and a nucleophilic substitution reaction of <i>N</i> -unsubstituted fulleropyrrolidine	Propellant catalyst	Jin <i>et al.</i> (2009) <sup>110</sup>
FDFP	Prepared by the Prato reaction with a reactant molar ratio of C <sub>60</sub> , 2,4-dinitrobenzaldehyde and <i>N</i> -methylglycine 1 : 2 : 6	Energetic catalyst	Jin <i>et al.</i> (2006) <sup>109</sup>
NPF	Prepared <i>via</i> C <sub>60</sub> reaction with trinitrochlorobenzene and sodium azide	Energetic components	Wang <i>et al.</i> (1996) <sup>108</sup>

FEN, fullerene ethylenediamine nitrate; FED, fullerene ethylenediamine dinitramide H<sub>12</sub>C<sub>60</sub>(HNCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>·HN(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)<sub>12</sub>; mNPF, *N*-methyl-2-(3-nitrophenyl) pyrrolidino-[3',4':1,2] fullerene; NFD, nitro fulleropyrrolidine derivatives; PF, polynitro[60]fullerene, C<sub>60</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>14</sub>; MTNBFP, *N*-methyl-3-(2',4',6'-trinitrobenzene)-fulleropyrrolidine; FPGN, [60]Fullerene-poly(glycidyl nitrate); MDFP, *N*-methyl-2-(1,3-dinitrophenyl) fulleropyrrolidine; FIA-Pb, fullerene itaconic acid copolymer lead salt; FFGAP, functionalized [60]fullerene-glycidyl azide polymer; FPL, fullerene phenylalanine lead salt; FHN, fullerene hydrazine nitrate; NPF, trinitrophenyl C<sub>60</sub> derivative.

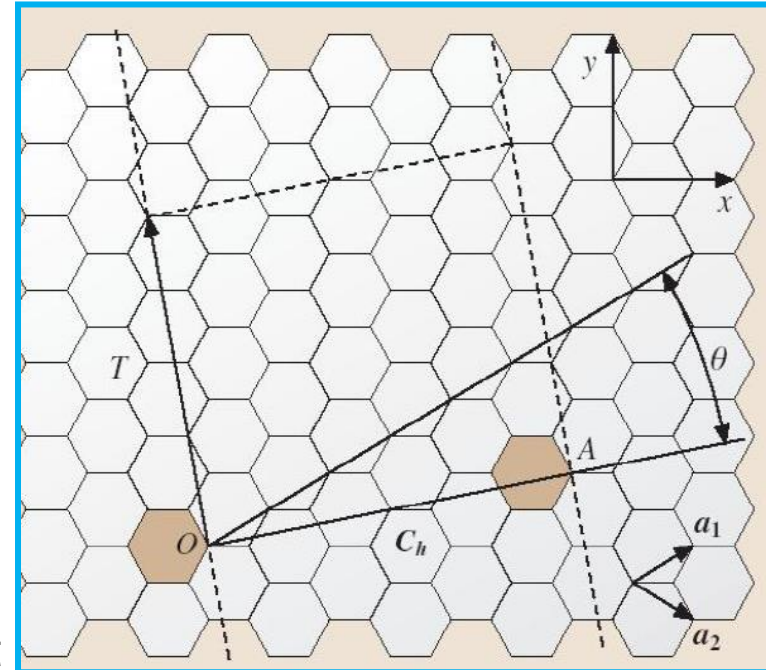
# Nanotrubky

## Nanotrubky jsou velmi důležitou formou nanostrukturovaného uhlíku

Strukturou lze SWNTs (single wall nanotubes) přirovnat ke srolovanému listu grafenu. Směr, kterým je grafen srolován podél své šestiúhelníkové struktury je dán **chirálním vektorem**

$C$ , který je výsledkem páru celých čísel  $(n, m)$ , které odpovídají grafenovým vektorům  $A$  a  $T$ .

Princip konstrukce SWNT z listu grafenu podél chirálního vektoru je zobrazen na obrázku. Podle hodnoty čísel  $(n, m)$  existují dva základní typy konstrukce SWNTs. Struktura  $(n, 0)$  se nazývá „zigzag“ a struktura, kde  $n = m$   $(n, n)$  „armchair“. Třetím, nestandardním, typem konstrukce CNTs, kterou lze charakterizovat rovnicí, kde  $n > m > 0$ , se nazývá „chirální“. Chiralita CNTs určuje elektrické, mechanické, optické, chemické a další vlastnosti CNTs.





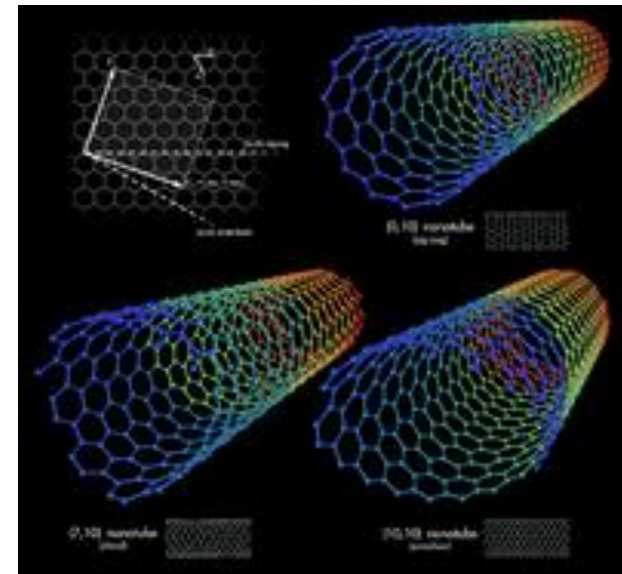
# Mechanické vlastnosti

Youngův modul/modul pevnosti v tahu pro SWNTs i MWNTs (multiwall nanotubes) je větší než 1 TPa/100 GPa, maximální vratná deformace dosahuje hodnoty (10–30) % a hustota 1,35 g/cm<sup>3</sup>. Co se týká elektrických vlastností, CNTs mají elektrický odpor 10–4 Ω/cm. Maximální proudová hustota dosahuje hodnoty až 10<sup>13</sup> A/m<sup>2</sup>.

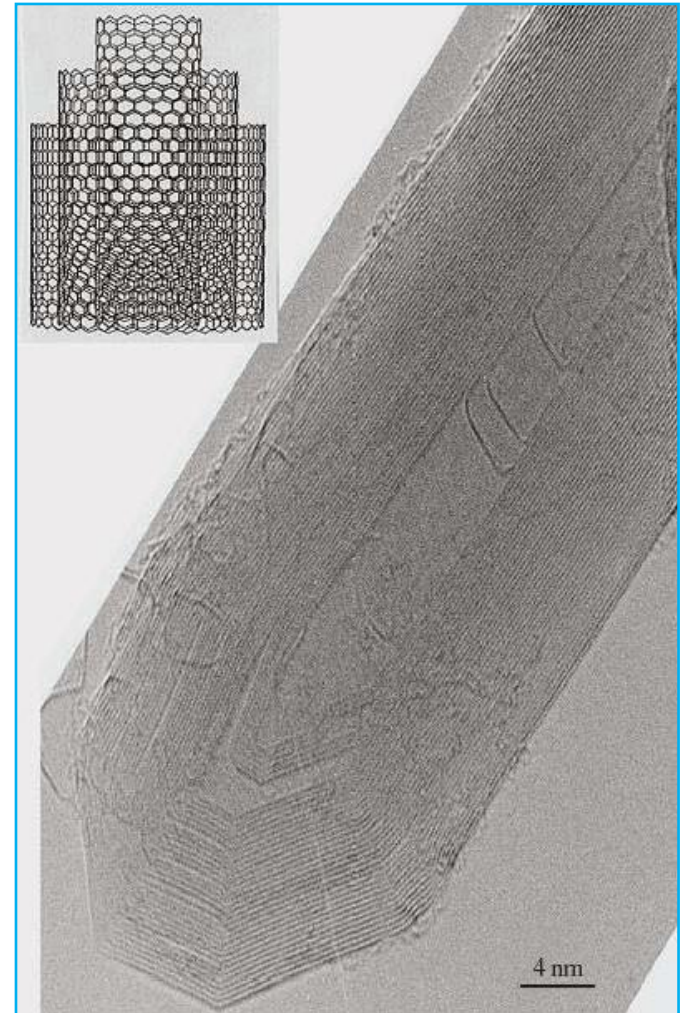
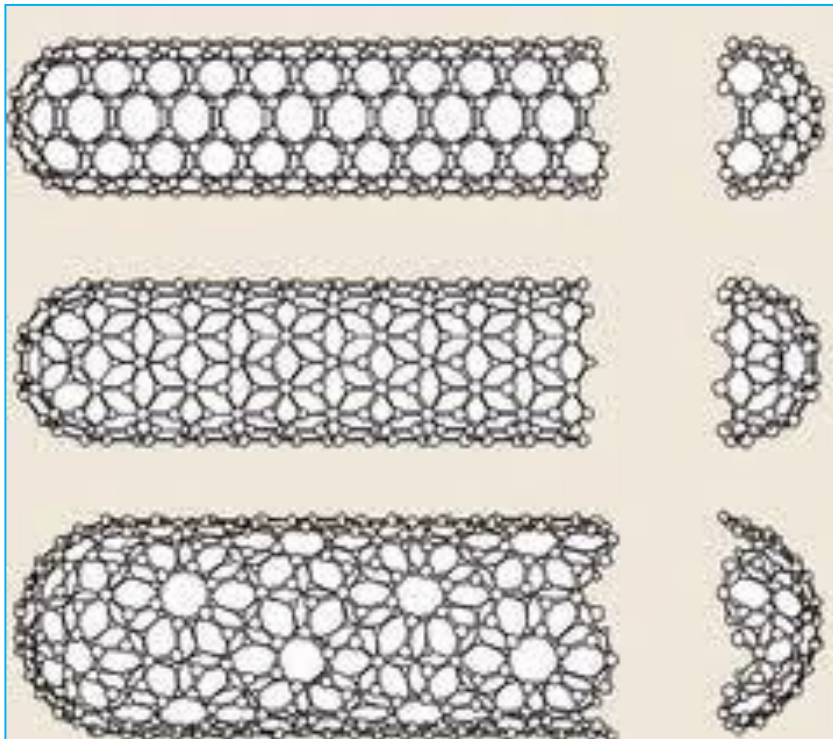
Pro SWNTs obecně platí, že nanotrubičky typu armchair mají vodivý charakter. U zigzag a chirální struktury platí, že CNTs mají vodivý charakter, pokud je rozdíl  $n - m$  dělitelný třemi. V ostatních případech mají CNTs polovodivý charakter. U MWNTs se předpokládá, že alespoň jedna vrstva má vodivý charakter.

Tepelná vodivost SWNTs dosahuje hodnoty (1 750–5 800) W/mK a více než 3 000 W/mK pro MWNTs.

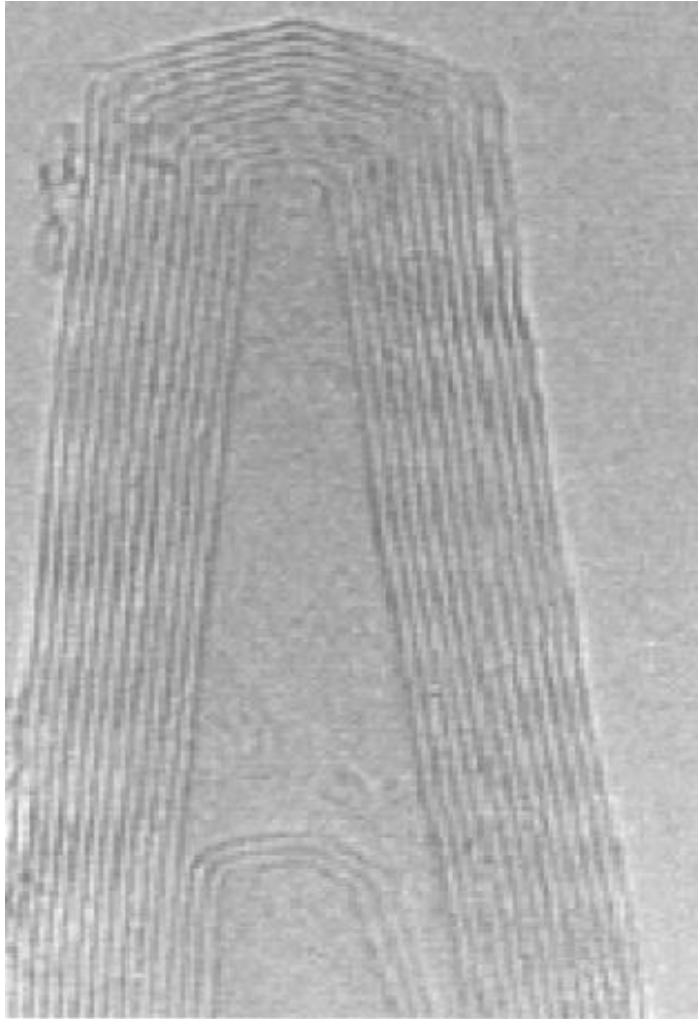
CNTs rovněž vykazují výborné autoemisní vlastnosti s nízkým prahovým napětím v řádu několika V/mm.



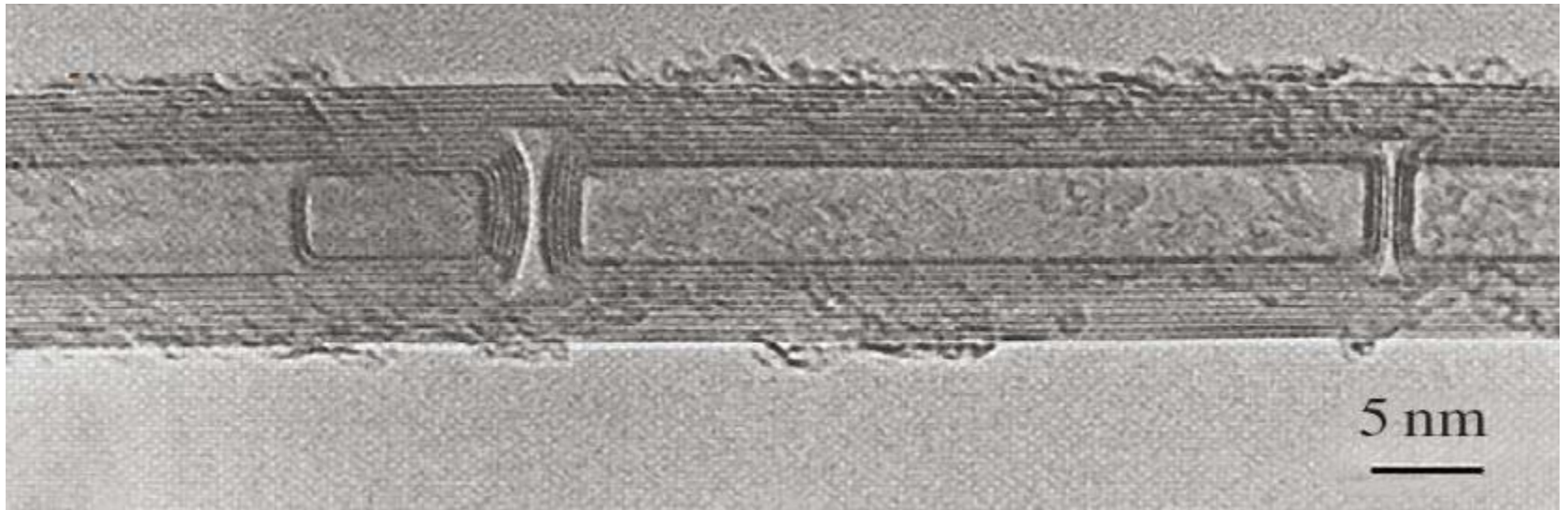
# Nanotrúbky MWNTs – typ c – koaxiální



# Nanotrúbky MWNTs – typ *h* – rybí kost (herringbone)



# Nanotrúbky MWNTs – typ *b* – bambus



# Parametry

Fiber Material	Specific Density	E (TPa)	Strenght (GPa)	Strain at Break (%)
Carbon Nanotube	1.3 - 2	1	10 - 60	10
HS Steel	7.8	0.2	4.1	< 10
Carbon Fiber - PAN	1.7 - 2	0.2 - 0.6	1.7 - 5	0.3 - 2.4
Carbon Fiber - Pitch	2 - 2.2	0.4 - 0.96	2.2 - 3.3	0.27 - 0.6
E/S - glass	2.5	0.07 / 0.08	2.4 / 4.5	4.8
Kevlar* 49	1.4	0.13	3.6 - 4.1	2.8

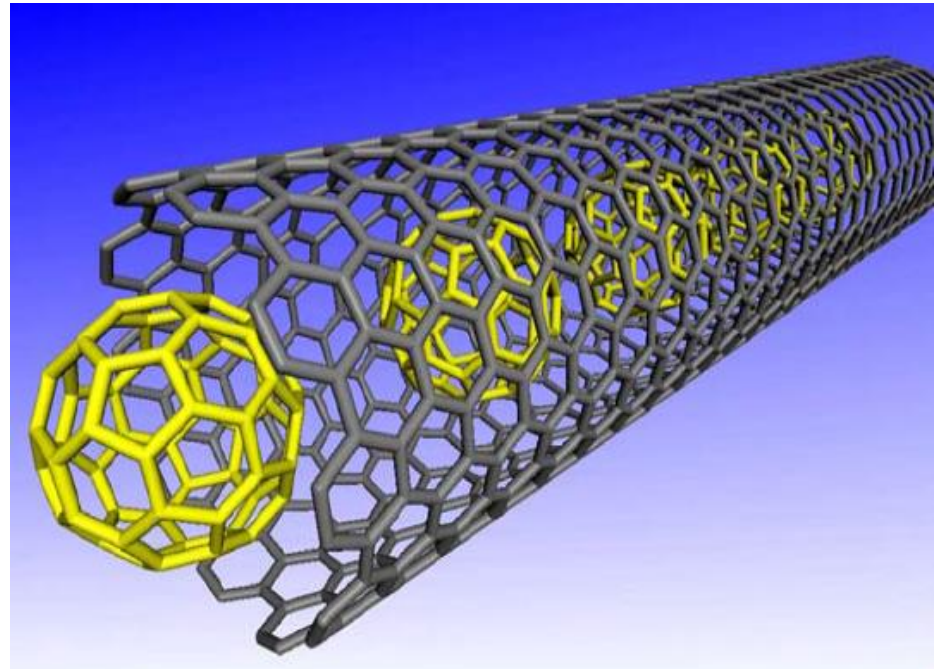
Material	Thermal Conductivity (W/m.k)	Electrical Conductivity
Carbon Nanotubes	> 3000	$10^6 - 10^7$
Copper	400	$6 \times 10^7$
Carbon Fiber - Pitch	1000	$2 - 8.5 \times 10^6$
Carbon Fiber - PAN	$8 - 10^5$	$6.5 - 14 \times 10^6$

# Srovnání mechanických vlastností

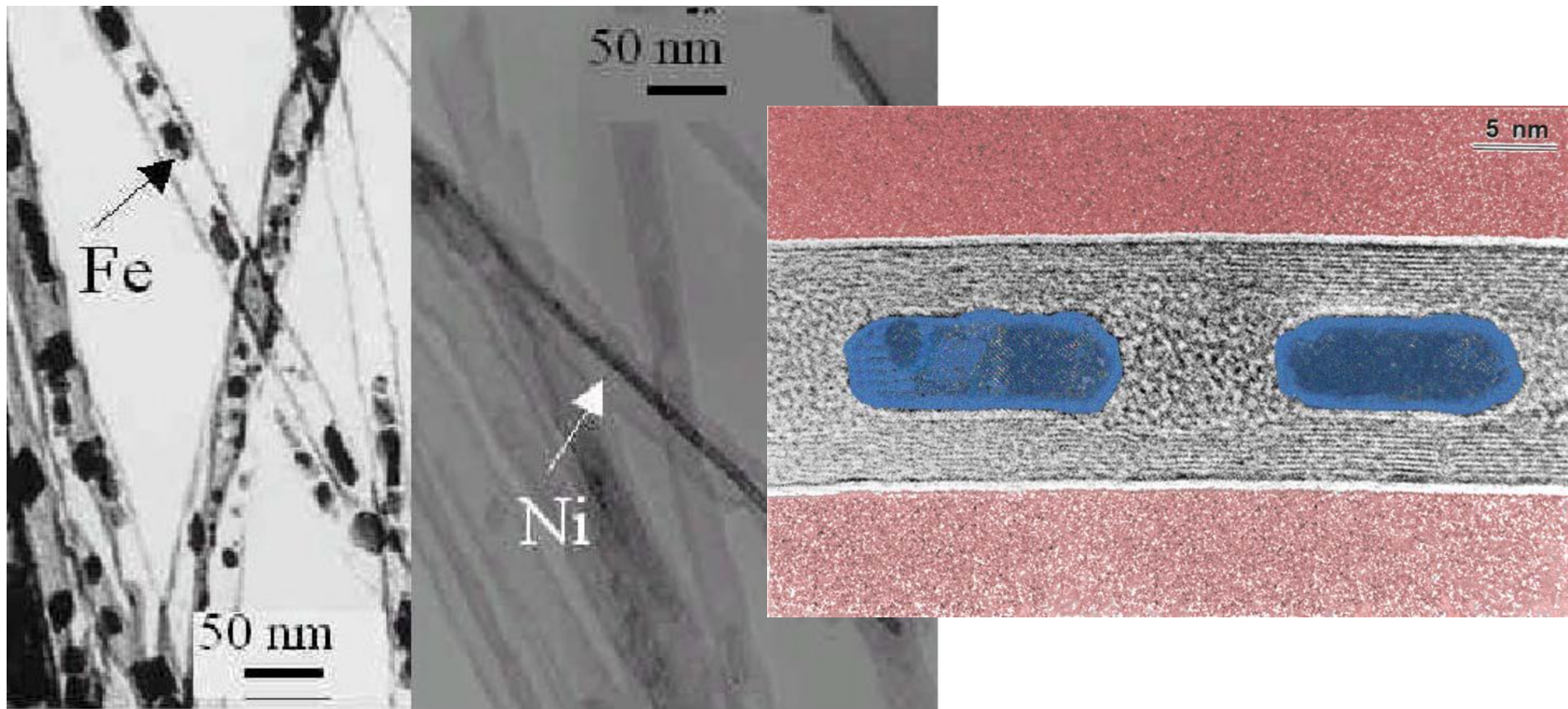
Young's modulus, tensile strength and density of carbon nanotubes compared with some other materials

Material	Young's modulus (GPa)	Tensile Strength (GPa)	Density ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
Single wall nanotube	1054	150	
Multi wall nanotube	1200	150	2.6
Steel	208	0.4	7.8
Epoxy	3.5	0.005	1.25
Wood	16	0.008	0.6

# Možnosti plnění nanotrubeček různými částicemi



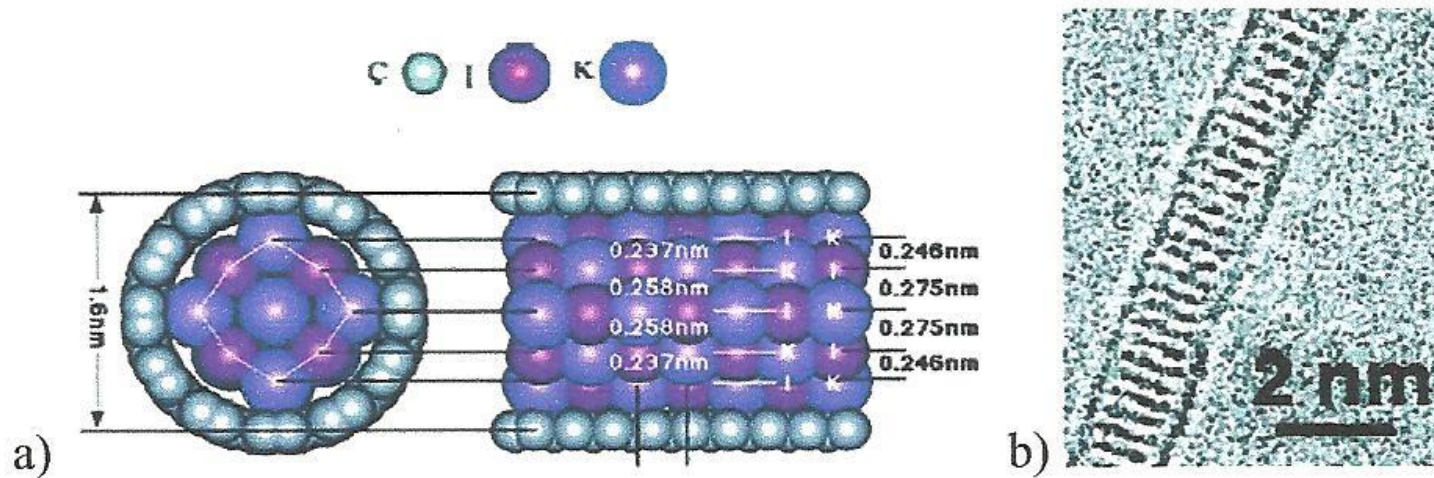
# Metody plnění



*TEM images of MWNTs filled with Fe (left) and Ni (right).*

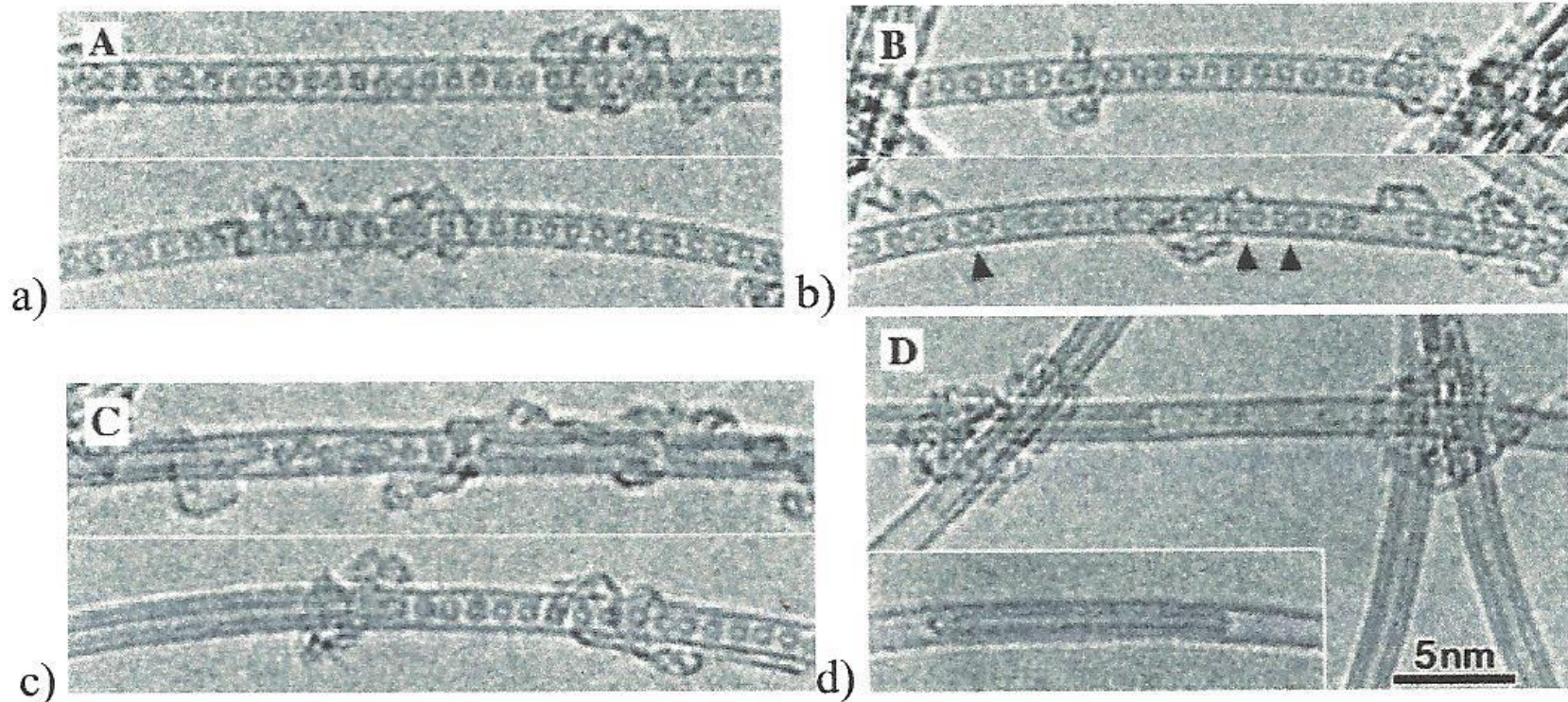


# Modifikace



Obr. 7.21: a) Počítačový model SWNT naplněné krystalickým KI, b) TEM mikrofotografie

# Fullereny v nanotrubicce



Obr. 7.22: Struktura  $(C_{60})_n@SWNT$

# Aplikace nanotrubelek

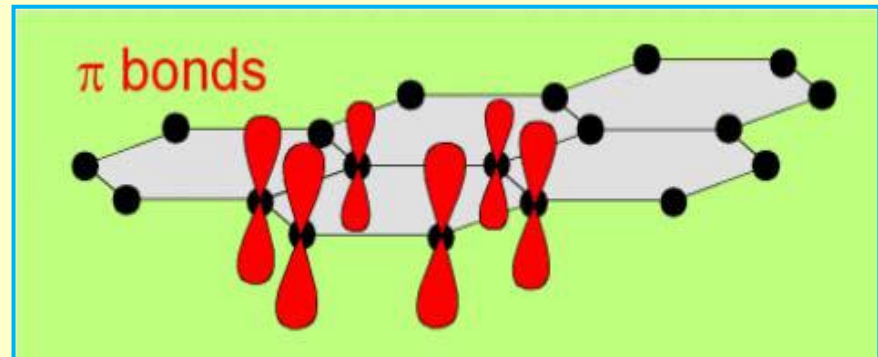
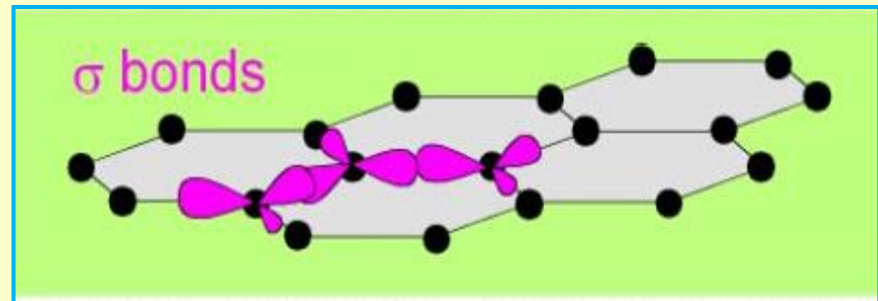
Vlastnosti uhlíkových nanotrubic jsou dány zejména:

- strukturním typem CNTs
- kvalitou CNTs
- reaktivita, mechanické vlastnosti, tepelná odolnost,
- adsorbční vlastnosti, .....

- **Chemická reaktivita**

uhlíkových nanotrubic je ve srovnání s reaktivitou grafenových plátů zvětšena v důsledku zvýšené křivosti!

- Menší průměr trubice = větší reaktivita!
- Kovalentní chemické modifikace povrchu = změny rozpustnosti uhlíkových nanotrubic!



# Aplikace nanotrubek

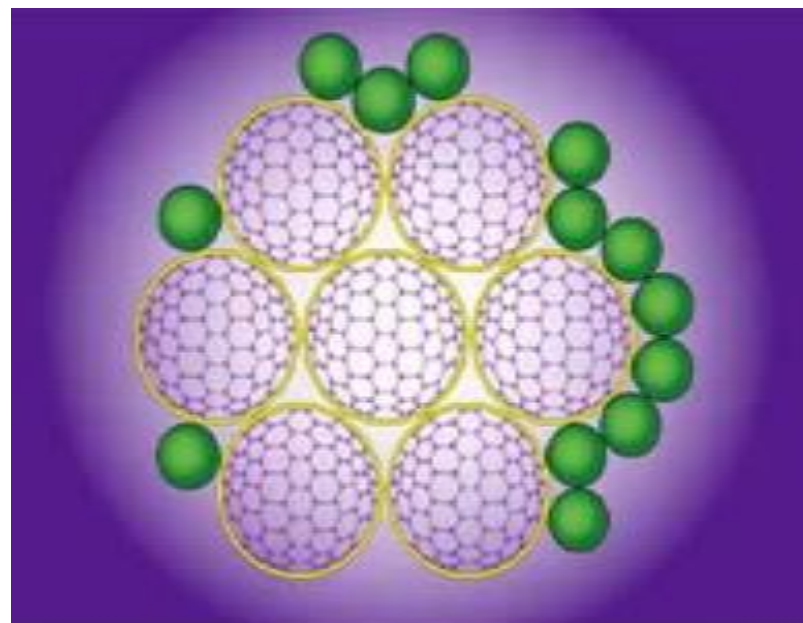
**Extrémně malé objekty = velký specifický povrch, kterým mohou „komunikovat“ se svým okolím.**

**Ideálně: specifický povrch SWNTs je větší než specifický povrch MWNTs.**

**SWNTs – 400-900 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>**

**MWNTs – 200-400 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>**

*Experiment: B.E.T. analyza = adsorbce*



# Chemická reaktivita nanotrubek

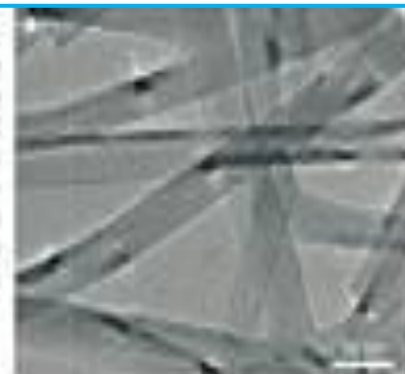
- **Otvírání nanotrub – např. oxidací (oxidačními činidlo – Cl, O<sub>2</sub>,...)**
- **Reakce začíná na nestabilnějších – chemicky reaktivnějších pětiúhelnících (zakřivení + menší úhel)**
- **Naváže se oxidační činidlo (např. Cl) – tím se oslabí elektronová hustota na okolních vazbách („přestane je chránit obal z  $\pi$  elektronů“) a ty mohou snadněji povolit dojde k otevření C-nanotrubičky**

# Schéma otevírání nanotrubeček

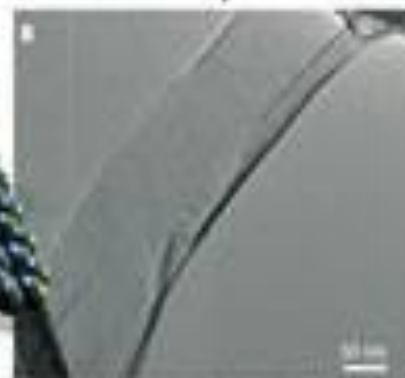
**Nanotrubičky, otevřete se!**

Postupně rozevíráni grafenových nanotrubiček na počítačové simulaci

Průhledná mnohobuněčná stělná nanotrubička v plochy pásce zachycená transmisním elektronovým mikroskopem



22 - 70 °C  
2 hod  
 $\text{KMnO}_4$   
 $\text{H}_2\text{SO}_4$



obrázky zveřejněny v práci: Saito et al.



Metoda chemického „rozevření“  
trubiček navrhli tým vedený  
**Smitrijem Kopynkem** z Rice  
University v texaském Houstonu

# Tepelná odolnost

- **SWNTs** – stabilní do 750°C na vzduchu (ale jen krátkodobě, při delším působení nastává degradační oxidace)
- - stabilní do 1500-1800°C v interní atmosféře (dusík, argon), dále dojde k přetvoření na polyaromatickou pevnou látku
- **Pro MWNTs** – podobné hodnoty

# Výroba nanotrubek

## Zdroj uhlíku

- **pevná látka (vyšší teplota)** *Solid Carbon Source-Based production Techniques for Carbon Nanotubes*
- zdroj energie - laser *Laser Ablation*
- elektrický oblouk *Electric – Arc Method*
- solární ohřev *Solar Energy method – Solar Furnace*
  
- **plynný uhlík (nižší teplota)** *Gaseous Carbon Source – Based Production Techniques for Carbon Nanotubes (CVD, CCVD) – chemical vapour deposition*
- zdroj energie (běžný ohřev, plazma,...)

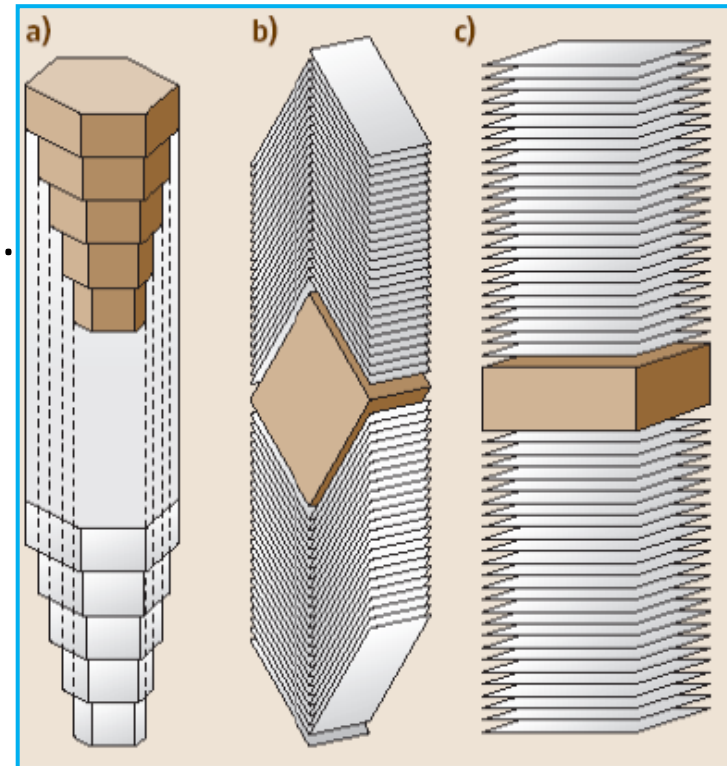


# Výroba nanotrubek

## Pro výrobu CNTs je často nutné používat KATALYZÁTORY

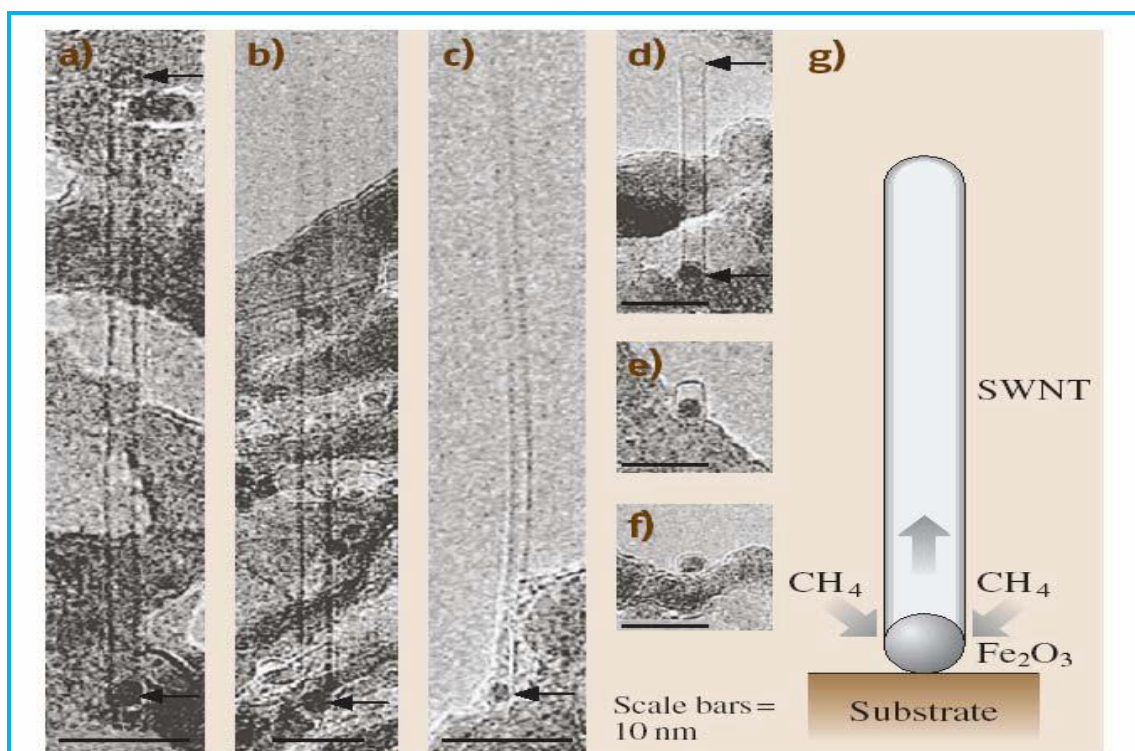
Katalýzou se nazývá změna rychlosti chemické reakce způsobená látkami, které se reakcí chemicky nezmění.

- Zejména katalyzátory na bázi kovů (kovy, oxidy kovů) – pevné látky, kapaliny (taveniny),..
- Kovy jsou schopny reagovat za určitých podmínek (teplota, tlak) s uhlíkem na svém povrchu.
- Fungují jako dehydrogenační činidla.
- **Typ katalyzátoru – jeho morfologie ovlivňuje strukturu vznikajícího objektu.**



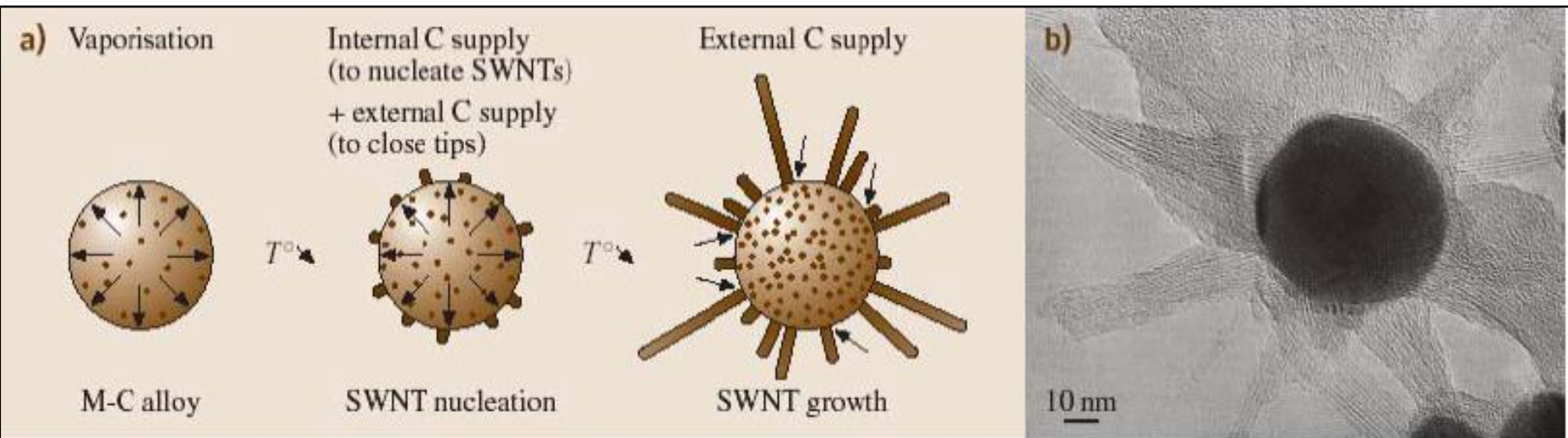
# Výroba nanotrubek

- Mechanismus růstu – ze základu Base growth



**Fig. 3.20** High resolution transmission electron microscopy images of several SWNTs grown from iron-based nanoparticles by CCVD method, showing that particle sizes determine SWNT diameters in that case (adapted from [3.116])

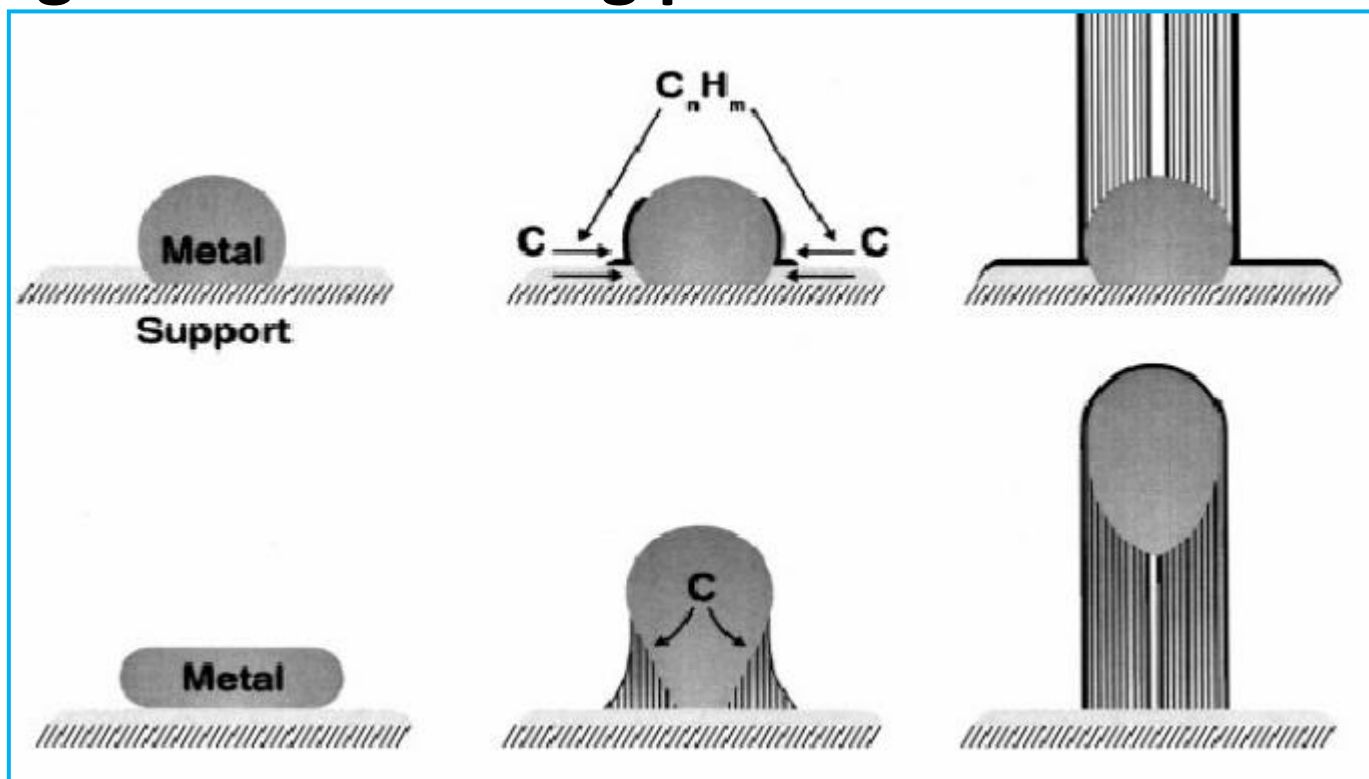
# Výroba nanotrubek



**Fig. 3.21** (a) Mechanism proposed for SWNT growth (see text). (b) Transmission electron microscopy image of SWNT growing radial to a large Ni catalyst particle surface in the electric arc experiment. (modified from [3.17])

# Výroba nanotrubek

- Mechanismus růstu – ze špičky
- Plovoucí proces
- „tip-growth“ – floating process



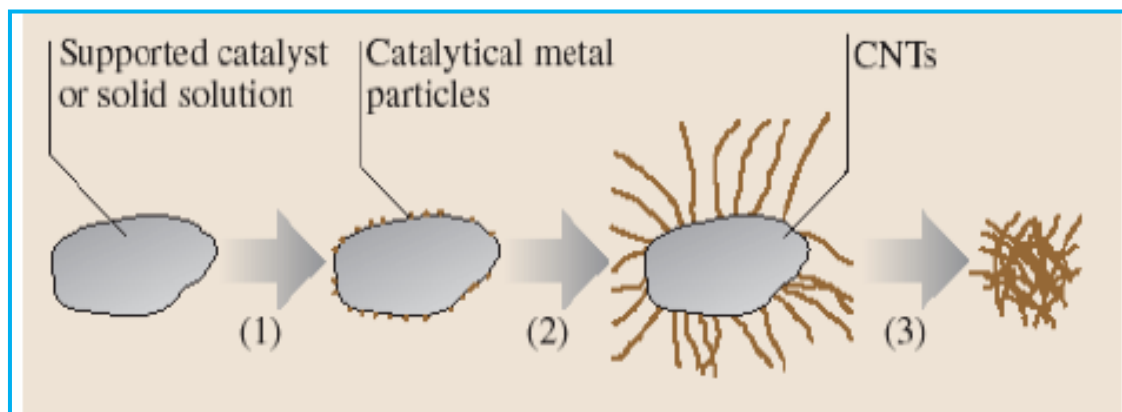
# Výroba nanotrubek

**Table 3.2** Guidelines indicating the relationships between possible carbon nanofilament morphologies and some basic synthesis conditions

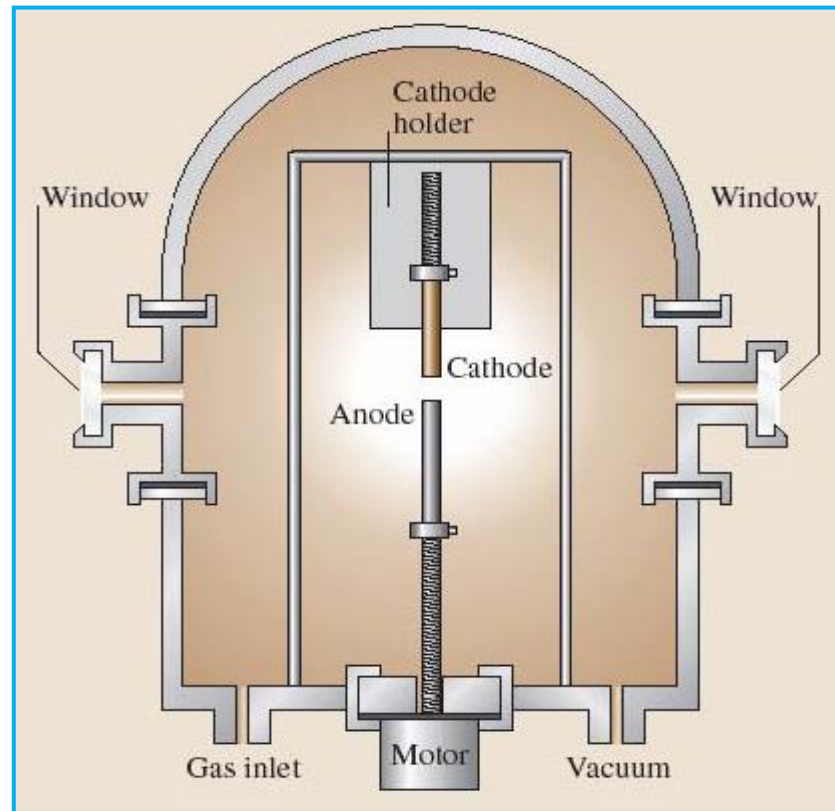
		Increasing temperature . . . ... and physical state of catalyst →			Substrate		Thermal gradient	
		Solid (crystallized)	Liquid from melting	Liquid from clusters	Yes	No	Low	High
Catalyst particle size	< ~ 3 nm	SWNT	SWNT	?	base- growth			
	> ~ 3 nm	MWNT (c,h,b) platelet nanofiber  (heterogeneous related to catalyst particle size)	c-MWNT	SWNT  homogeneous (independent) from particle size)	tip- growth	tip- growth	long length	short length
Nanotube diameter								
Nanotube/particle		one nanotube/particle		several SWNTs/particle				

# Výroba nanotrubelek

Výroba nanotrubelek impregnační technikou na bázi CCVD:  
(1) vytvoření katalytické kovové částice redukcí prekurzoru  
(2) katalytické rozložení plynu obsahujícího uhlík  
(3) odčerpání katalyzátoru a vytvoření nanotrubelek

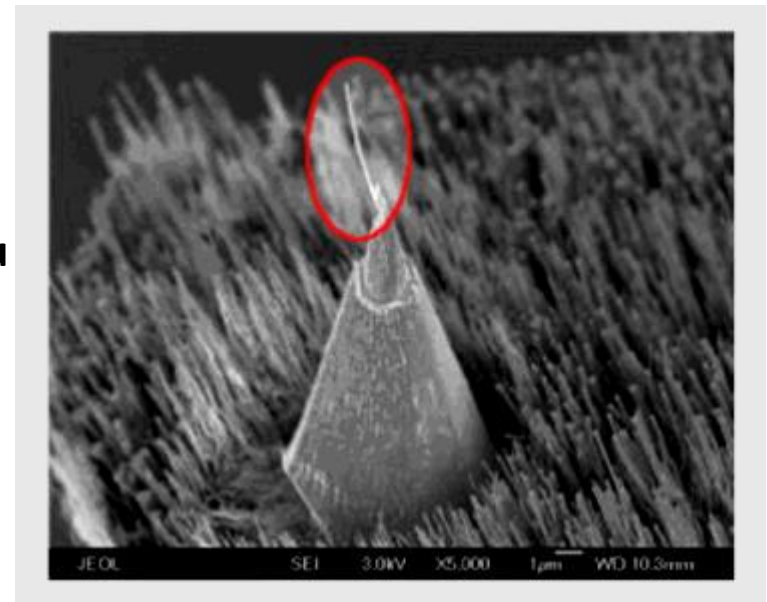


**Fig. 3.15** Formation of nanotubes by the CCVD-based impregnation technique. (1) Formation of the catalytic metal particles by reduction of a precursor; (2) Catalytic decomposition of a carbon-containing gas, leading to the growth of carbon nanotubes (CNTs); (3) Removal of the catalyst to recover the CNTs (from [3.80])



# Aplikace

- Sensory, sondy a detektory
- Díky pevnosti a ohebnosti a malým rozměrům
- mohou být CNTs použity jako skenovací sondy či detektory.
- Např. AFM (atom force microscope) – vodivá
- MWNTs – jako detektor povrchu zkoumaného vzorku.
- Výhody – zvětšení rozlišení výsledného obrazu
- oproti dříve používaným křemíkovým či kovovým hrotům (křehké, relativně velké).
- Jsou potřeba spíše kratší CNTs – dlouhá nanotuba se při pohybu po povrchu vzorku rozechvívá a to může rušit výsledný obraz.
- **SWNTs- průměr 1,4nm; délka 10  $\mu\text{m}$**
- **Obvykle platí cca 7000x rozdíl průměr x délka**
- **Představa: Dutá špageta o délce 200m.**

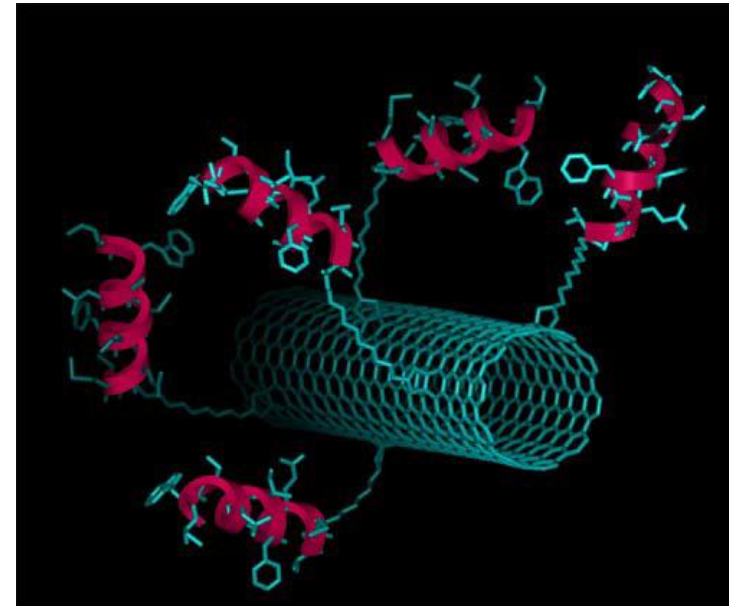




# Aplikace

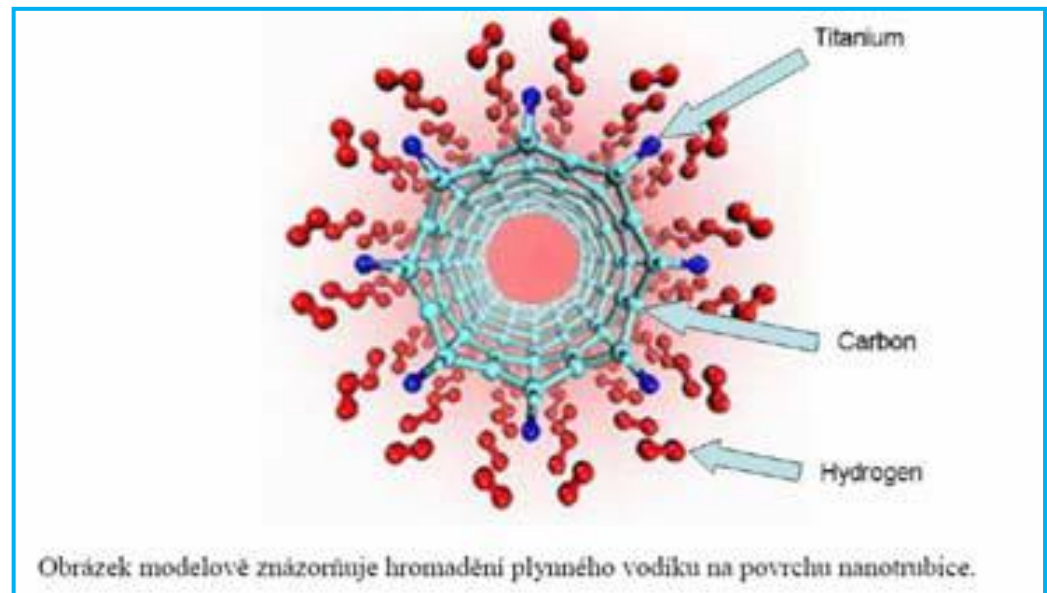
- ***Systemy s řízeným dodáváním léčiv***
- - *Na povrchu či v dutině*
- ***Kompozitní nanomateriály***
- ***CNTs – výztužný materiál***

**Nosiče katalyzátorů –**  
velký povrch, velká  
tepelná odolnost,...



# Aplikace

- Skladování vodíku – potenciální aplikace
- Výhodou vodíku jako zdroje energie je to, že při jeho spalování vzniká voda.
- Vodík je možné snadno obnovit. = Výborný zdroj energie!
- Ovšem je nutné nalézt vhodný mechanismus skladování (hmotnost, objem, cena!).
- CNTs – skladování ve vnitřní dutině - kapilarita
- skladování fyzikální adsorbací na povrch CNTs – uvolnění zahřátím
- Chybí – dokonalé pochopení procesu skladování vodíku a vlivy různých materiálů na tento proces.



# Další příklady aplikací

- Nanotube-based transistors, also known as carbon nanotube field-effect transistors (CNTFETs), have been made that operate at room temperature and that are capable of digital switching using a single electron.

- Printed CNT thin-film transistors (TFTs) are attractive for driving organic light-emitting diode displays, showing higher mobility than amorphous silicon ( $\sim 1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) and can be deposited by low-temperature, nonvacuum methods.
- A vertical CNT FET showed sufficient current output to drive OLEDs at low voltage, enabling red-green-blue emission through a transparent CNT network. CNTs are under consideration for [radio-frequency identification](#) tags. Selective retention of semiconducting SWNTs during spin-coating and reduced sensitivity to adsorbates were demonstrated.

# Improve batteries

- Carbon nanotubes' (CNTs) exciting electronic properties have shown promise in the field of batteries, where typically they are being experimented as a new electrode material, particularly the [anode](#) for lithium ion batteries. This is due to the fact that the anode requires a relatively high reversible [capacity](#) at a potential close to metallic lithium, and a moderate irreversible capacity, observed thus far only by graphite-based composites, such as CNTs. They have shown to greatly improve capacity and cyclability of [lithium-ion batteries](#), as well as the capability to be very effective buffering components, alleviating the degradation of the batteries that is typically due to repeated charging and discharging. Further, electronic transport in the anode can be greatly improved using highly metallic CNTs