



# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

## FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

## ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD A INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

## PŘÍPRAVA KERAMICKÝCH VLÁKEN ELEKTROSTATICKÝM ZVLÁKŇOVÁNÍM

ELECTROSPINNING OF CERAMIC FIBERS

### DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

### AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Jakub Nemčovský

### VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Klára Částková, Ph.D.

BRNO 2017

# Zadání diplomové práce

Ústav:	Ústav materiálových věd a inženýrství
Student:	<b>Bc. Jakub Nemčovský</b>
Studijní program:	Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor:	Materiálové inženýrství
Vedoucí práce:	<b>doc. Ing. Klára Částková, Ph.D.</b>
Akademický rok:	2016/17

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma diplomové práce:

## **Příprava keramických vláken elektrostatickým zvlákňováním**

### **Stručná charakteristika problematiky úkolu:**

Práce bude zaměřena na přípravu prekurzorů na bázi ZrO<sub>2</sub> a TiO<sub>2</sub>, jejich zvlákňování metodou electrospinning a na charakterizaci připravených vláken. Bude studován vliv složení prekurzoru a procesních podmínek na morfologii vláken.

### **Cíle diplomové práce:**

Příprava vláken na bázi ZrO<sub>2</sub> a TiO<sub>2</sub> elektrostatickým zvlákňováním. Popis vlivu složení prekurzoru a procesních parametrů na morfologii vlákna.

### **Seznam doporučené literatury:**

Ramaseshan, R., S. Sundarrajan, R. Jose and S. Ramakrishna. Nanostructured ceramics by electrospinning. J Appl Phys, 102[11] (2007).

Li, D., J. T. McCann and Y. N. Xia. Electrospinning: A simple and versatile technique for producing ceramic nanofibers and nanotubes. J Am Ceram Soc, 89[6] 1861-69 (2006).

Wu, H., W. Pan, D. D. Lin and H. P. Li. Electrospinning of ceramic nanofibers: Fabrication, assembly and applications. J Adv Ceram, 1[1] 2-23 (2012).

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2016/17

V Brně, dne

L. S.

---

prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.  
ředitel ústavu

---

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.  
děkan fakulty

## ABSTRAKT

Diplomová práca je zameraná na prípravu keramických vlákien elektrostatickým zvlákňovaním.

Teoretická časť diplomovej práce zhrňuje doposiaľ známe informácie v oblasti keramických vlákien, ich vlastností, aplikácií a výroby. Teoretická časť tiež popisuje proces elektrostatického zvlákňovania ako jednu z najpoužívanejších metód výroby nanovlákien a parametre, ktoré tento proces ovplyvňujú.

Experimentálna časť je zameraná na prípravu keramických vlákien na báze oxidu titaničitého, čistého nedopovaného oxidu zirkoničitého a ytriom dopovaného oxidu zirkoničitého metódou elektrostatického zvlákňovania a na charakterizáciu takto pripravených vlákien. Zvlákňované boli keramické prekursorov zložené z propoxidu a polyvinylpyrolidonu. Experimentálna časť diplomovej práce tiež popisuje vplyv zloženia prekursorov, procesných podmienok a teploty kalcinácie na morfológiu a fázové zloženie vlákien. Prekursorov boli charakterizované pomocou merania viskozity. K popisu vlákien bola použitá termogravimetrická analýza (TGA), röntgenová analýza (RTG) a elektrónová rastrovacia mikroskopia (SEM). Elektrostatickým zvlákňovaním prekursorov na báze propoxidu titaničitého a následnou kalcináciou pri teplote 500 až 1300 °C boli pripravené TiO<sub>2</sub> vlákna s hrúbkou 100 až 2500 nm, pričom sa fázové zloženie s kalcinačnou teplotou menilo od anatasovej fázy, cez zmes s rutilom až po čistý rutil. Elektrostatickým zvlákňovaním prekursorov na báze propoxidu zirkoničitého a následnou kalcináciou pri teplotách 550 až 1100 °C boli pripravené ZrO<sub>2</sub> vlákna dopované 0 – 8 mol.% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> s hrúbkou v rozmedzí 50 až 1000 nm.

Analýza vlákien na báze nedopovaného ZrO<sub>2</sub> kalcinovaných na teplotu 550 °C ukázala prevažujúce zloženie monoklinickej fázy. Analýza 3 resp. 8 mol.% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopovaného ZrO<sub>2</sub> kalcinovaných na teplotu 900 °C ukázala zloženie prevažujúcej tetragonálnej fázy resp. zloženie čisto kubickej fázy. V závislosti na zvyšujúcej sa teplote kalcinácie dochádzalo ku zmene morfológie vlákien od poréznej nanoštruktúry po retiazkovitú neporéznu štruktúru, ktorá bola tvorená mikrometrovými zrnami TiO<sub>2</sub>, resp. ZrO<sub>2</sub>. Vlákna ZrO<sub>2</sub> po kalcinácii na teplotu 700 °C zostávali stále pružné, rovnako ako tie zvláknené (as spun), pričom so zvyšujúcou sa teplotou kalcinácie sa zvyšovala aj ich krehkosť.

### KLÚČOVÉ SLOVÁ:

elektrostatické zvlákňovanie, nanovlákná, keramické nanovlákná, oxid titaničitý, oxid zirkoničitý, ytriom dopovaný oxid zirkoničitý, polyvinylpyrolidon

## ABSTRACT

This diploma thesis focuses on the fabrication of ceramic fibres by electrospinning.

The theoretical part of the thesis summarizes the currently available information regarding ceramic fibres, their properties, applications and fabrication. The theoretical part also describes the process of electrospinning as one of the most frequently used methods of nanofibre fabrication, as well as the parameters influencing this process.

The experimental part is aimed at the fabrication of ceramic fibres based on titania, pure non-doped zirconia and yttria-doped zirconia by electrospinning and at the characterization of thus fabricated fibres. Ceramic precursors based on propoxide and polyvinylpyrrolidone were subjected to electrospinning. The experimental part of this diploma thesis also describes the influence of precursor composition, process conditions and calcination temperature on the morphology and phase composition of the fibres. Precursors were characterized by viscosity measurements. Thermogravimetric analysis (TGA), Röntgen analysis (RTG) and scanning electron microscopy (SEM) were used to describe the fibres. By performing electrospinning of precursors based on titanium propoxide and subsequent calcination at 500-1300 °C, TiO<sub>2</sub> fibres with thickness of 100-2500 nm were fabricated. The phase composition changed with calcination temperature from 500 °C from anatase phase through rutile blend to pure rutile at 900 °C.

By performing electrospinning of precursors based on zirconium propoxide and subsequent calcination at 550-1100 °C, 0 – 8 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped ZrO<sub>2</sub> fibres with thickness of 50-1000 nm were fabricated.

An analysis of fibres based on non-doped ZrO<sub>2</sub>, calcined at 550 °C showed a composition of predominantly monoclinic phase. An analysis of 3 or 8 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped ZrO<sub>2</sub> fibres calcined at 900 °C showed a composition of predominantly tetragonal phase or purely cubic phase, respectively.

With the increasing calcination temperature, the morphology of the fibres changed from porous nanostructure to chain-like non-porous structure consisting of micrometer grains of TiO<sub>2</sub> or ZrO<sub>2</sub>. The ZrO<sub>2</sub> fibres calcined at 700 °C remained flexible as well as the spun ones, while their fragility increased with the increase in calcination temperature.

## KEYWORDS :

electrospinning, nanofibers, ceramic nanofibers, titania, zirconia, yttria doped zirconia, polyvinylpyrrolidone

### **Bibliografická citácia**

NEMČOVSKÝ, J. *Příprava keramických vláken elektrostatickým zvlákňováním*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2017. 42s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Klára Částková, Ph.D..

## **ČESTNÉ PREHLÁSENIE**

Týmto prehlasujem, že predkladanú diplomovú prácu som vypracoval samostatne, s využitím danej literatúry a podkladov, na základe konzultácií a pod vedením vedúceho diplomovej práce.

V Brne dňa 17.5.2017

.....  
Podpis

## **Pod'akovanie**

Na tomto mieste by som rád poďakoval mojej vedúcej diplomovej práce doc. Ing. Kláre Částkovej, Ph.D. za cenné rady, pripomienky, odbornú pomoc a trpezlivosť. Ďalej by som rád poďakoval celému kolektívu Odboru keramiky a polymérov na Ústave materiálových vied a inžinierstva na FSI VUT v Brne. Osobité poďakovanie patrí mojej rodine a priateľke, ktorých trpezlivosť sa limitne blížila k nekonečnu a tiež priateľom, ktorí ma za každých okolností podporovali.

# Obsah

<b>1. Úvod</b> .....	<b>1</b>
<b>2. Ciele práce</b> .....	<b>2</b>
<b>3. Keramické vlákna</b> .....	<b>3</b>
3.1 Výrobné procesy anorganických vlákien .....	4
3.2 Metódy zvlákňovania východiskových keramických prekursorov .....	4
3.3 Štruktúra a mechanické vlastnosti vlákien .....	5
3.4 Vlastnosti komerčných produktov z keramických oxidových a neoxidových vlákien .....	7
3.5 Aplikácie keramických vlákien .....	7
<b>4. Elektrostatické zvlákňovanie – electrospinning</b> .....	<b>10</b>
4.1 Príprava roztoku .....	10
4.2 Zvlákňovanie pripraveného roztoku .....	10
4.3 Riadiace parametre procesu elektrostatického zvlákňovania .....	11
4.3.1 Parametre roztoku .....	11
4.3.2 Parametre procesu .....	13
4.3.3 Okolité podmienky .....	13
<b>5. Vlákna na báze TiO<sub>2</sub> a ZrO<sub>2</sub> pripravené metódou electrospinning</b> .....	<b>14</b>
5.1 Morfológia, vlastnosti a aplikácie elektrostaticky zvlákných TiO <sub>2</sub> nanovlákn .....	14
5.2 Morfológia, vlastnosti a aplikácie elektrostaticky zvlákných ZrO <sub>2</sub> nanovlákn .....	16
<b>6. Experimentálna časť</b> .....	<b>19</b>
6.1 Nanovlákn na báze TiO <sub>2</sub> .....	19
6.2 Nanovlákn na báze ZrO <sub>2</sub> .....	22
<b>7. Výsledky a diskusia</b> .....	<b>25</b>
7.1 Nanovlákn na báze TiO <sub>2</sub> .....	25
7.2 Nanovlákn na báze ZrO <sub>2</sub> .....	28
7.2.1 Vlákna na báze nedopovaného ZrO <sub>2</sub> .....	28
7.2.2 Vlákna na báze dopovaného ZrO <sub>2</sub> .....	29
<b>8. Záver</b> .....	<b>32</b>

## Zoznam literatúry

## Zoznam tabuliek a skratiek

## Prílohy:

Príloha A: Obrázková príloha

Príloha B: Publikácia a prezentácia

# 1. Úvod

Jedným z najvýznamnejších materiálov určených pre pokročilé technické aplikácie, v ktorých je požadovaná vysoká chemická a tepelná odolnosť (biomedicína, materiálové inžinierstvo, oblasti využívajúce chemické a fyzikálne vlastnosti materiálov) sú keramické materiály. Využitie nanovlákien na báze keramických materiálov je samo o sebe veľmi široké, nakoľko priemer týchto vlákien je menší než 100 nm. Ich miniatúrna veľkosť im dáva takmer zázračné vlastnosti, hlavne vysoký merný povrch.

Jednou z najpoužívanejších metód výroby nanovlákien je elektrostatické zvlákňovanie (elektrospinning). Elektrostatické zvlákňovanie je spôsob prípravy ultra jemných vlákien z polymérneho roztoku, resp. polymérnej taveniny pomocou elektrostatických a kapilárnych síl. Táto metóda je pre svoju energetickú nenáročnosť a pomerne vysokú produkciu nanovlákien vhodná aj pre priemyselnú výrobu nanovlákienných materiálov.

Samotná výroba nanovlákien z východiskových keramických prekurzorov je náročná, nakoľko výrobný proces elektrostatického zvlákňovania ovplyvňuje mnoho premenných, čo znamená ťažkosti pri výrobe nanovlákien rovnakej štruktúry, morfológie a veľkosti. Z tohto dôvodu je hlavným cieľom experimentálnej časti príprava a charakterizácia nanovlákien na báze  $ZrO_2$  a  $TiO_2$  metódou elektrostatického zvlákňovania, a štúdium vplyvu zloženia východiskových prekurzorov a procesných parametrov na morfológiu vlákien.

## 2. Ciele práce

Cieľom diplomovej práce je príprava rešerše na tému keramických vlákien, ich prípravu, charakterizáciu a aplikácie.

Ďalším cieľom je experimentálna príprava vlákien na báze  $ZrO_2$  a  $TiO_2$  elektrostatickým zvlákňovaním. Popis vplyvu zloženia prekursoru a procesných parametrov na morfológiu vlákien.

### 3. Keramické vlákna

Keramické vlákna sú vlákna určené pre pokročilé technické aplikácie, najmä v oblastiach, kde je požadovaná vysoká tepelná a chemická odolnosť [1]. Vlákňité prvky sa používajú z dôvodu, aby kompozity s keramickou matricou (CMC) vydržali pomerne vysoké teploty potrebné pre výrobu keramiky, a to bez významného poškodenia. Ďalšie požiadavky, ktoré musia spĺňať sú odolnosť voči tečeniu, stabilita pri dlhodobých vysokých teplotách a oxidačná stabilita. Význam každej z týchto požiadaviek závisí od typu aplikácie. Organické, polymérne vlákňité materiály nemožno použiť v CMC z dôvodu ich degradácie pri teplotách pod 500 °C, podobne konvenčné sklené vlákna s teplotou topenia alebo mäknutia pod 700 °C. Z týchto dôvodov sa na zosilnenie keramických materiálov používajú polykryštalické alebo amorfné anorganické vlákna, alebo uhlíkové vlákna [2].

Termín "keramické vlákna" zahŕňa všetky nekovové anorganické vlákna (oxidové/neoxidové), s výnimkou vlákien vyrobených pomocou tuhnutia sklenených tavenín (viď. obr. 1). Keramické vlákna môžu byť polykryštalické, čiastočne kryštalické alebo amorfné avšak termín "sklené vlákna" sa používa len u vlákien, ktoré sa vyrábajú pomocou tuhnutia sklenej taveniny na báze silikátových systémov.

- neoxidové vlákna - SiC, nitrid bóru (BN),
- oxidové vlákna - oxid hlinitý ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , vrátane monokryštálu oxidu hlinitého), zmes oxidu hlinitého a oxidu zirkoničitého ( $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$ ), ytrium-hlinitý granát (YAG) [1].

Neoxidové vlákna, napr. vlákno z nitridu bóru na obr. 2, majú vynikajúcu pevnosť a dobrú odolnosť proti tečeniu, ale sú náchylné k degradácii oxidáciou. Neoxidové vlákna zahŕňajú polykryštalické SiC vlákna a viacfázové (amorfné alebo kryštalické) vlákna pozostávajúce z B, C, N, Ti alebo Si. Neoxidové vlákna sú všeobecne získané z polymérnych prekursorov, ktoré často vyžadujú zložité spracovanie predtým, než môžu byť pyrolyzované do keramických vlákien.

Oxidové vlákna, napr. vlákna  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na obr. 3, sú prirodzene rezistentné voči oxidácii, ale majú obmedzenú odolnosť proti tečeniu pri vysokých teplotách vzhľadom k vyššej difúzii oxidových materiálov. Monokryštalické oxidické vlákna sú všeobecne silnejšie a odolnejšie voči tečeniu ako polykryštalické oxidové vlákna. Intenzita tečenia polykryštalických vlákien klesá s rastúcou veľkosťou zŕn [3].

Najsilnejšie polykryštalické oxidové vlákna sú získané z mokrých chemických prekursorov, nakoľko takto získané vlákna dosahujú jemnozrnnú veľkosť vlákna a dochádza k zamedzeniu tvorby veľkých zŕn limitujúcich pevnosť vlákna. Materiály s jemnozrnnou mikroštruktúrou sú však menej odolné proti tečeniu, než materiály rovnakého zloženia s hrubozrnnou mikroštruktúrou.

Keramické vlákna poskytujú kostrové štruktúry kompozitov s keramickou matricou (ceramic matrix composites CMC) a zásadným spôsobom prispievajú k mechanickým a fyzikálnym vlastnostiam kompozitu. Sieť keramických vlákien udržuje štruktúrnu integritu kompozitu pri praskaní matrice, čím sa zvyšuje odolnosť kompozitu voči poškodeniu. Povlaky keramických vlákien prispievajú k chemickej stabilite medzi vláknom, matricou a pracovným prostredím. Vytvárajú tiež slabé rozhranie medzi krehkou keramickou matricou a keramickým vláknom, umožňujúce pseudo húževnatosť v CMC. Keramické vlákna a povlaky z keramických vlákien spoločne vytvárajú odolnosť voči poškodeniu, ktorá dáva CMC ich robustnosť [3].

### 3.1 Výrobné procesy anorganických vlákien

Výrobné postupy pre výrobu anorganických vlákien možno rozdeliť do dvoch kategórií:

1. **nepriamy proces** - vlákna prekursorov nie sú získané procesom zvlákňovania, ale za použitia iných vláknitých materiálov. Vlákno sa napustí keramickým východiskovým materiálom, alebo je tento východiskový materiál uložený na povrchu. Anorganické vlákno sa potom vytvorí pyrolýzou organických podkladových vlákien.
2. **priamy proces** - anorganické prekursory (solné roztoky, soli alebo prekursorov taveniny) sú priamo zvlákňované do tzv. "surových vlákien", v niektorých prípadoch pomocou organických polymérnych prísad.

Ďalší dôležitý rozdiel výrobných postupov je založený na dĺžke vlákna. Existujú výrobné postupy výroby vlákien, tak pre krátke vlákna s dĺžkami vlákien od milimetrov, tak pre dlhé vlákna, až do niekoľkých centimetrov. Krátke vlákna sa zvyčajne vyrábajú fibriláciou zvlákňovacích pást na formy pomocou rýchlych rotačných diskov, alebo metódami založenými na fúkaní vzduchu. Obr. 4 ukazuje schematické znázornenie výroby keramických vlákien [2].

### 3.2 Metódy zvlákňovania východiskových keramických prekursorov

Proces zvlákňovania východiskových keramických prekursorov, má dôležitý vplyv na výsledné vlastnosti a štruktúru vlákien, nakoľko počas výrobného procesu dochádza k formovaniu vlákien a vzniku ich štruktúry. Medzi najvýznamnejšie metódy patrí elektrostatické zvlákňovanie (electrospinning), založené na tvorbe vlákien procesom spriadania a prenosom prúdu elektricky nabitých polymérov v silnom magnetickom alebo elektrickom poli. Nakoľko je electrospinning praktickou súčasťou tejto práce, je tejto metóde venovaná samostatná kapitola 4. Medzi ďalšie dôležité metódy zvlákňovania keramických materiálov patria:

- **Melt-spinning** - v tomto procese zvlákňovania, sú vlákna formované z taveniny. Vlákna sa formujú prechodom cez trysky pri vysokom tlaku a následným chladnutím tuhnú.
- **Dry-spinnig** - v procese suchého zvlákňovania sa používajú roztoky polymérov, pričom vlákna sú tiež formované prechodom cez trysky. Pri tvorbe vlákna dochádza k odpareniu rozpúšťadla zo zvlákňovaného roztoku. Tuhnutie vlákna sa dosiahne odparením rozpúšťadla použitím tepla.
- **Wet-spinning** –v procese mokrého zvlákňovania polymérnych roztokov sú vlákna formované vyzrážaním polyméru v tekutom precipitačnom kúpeli. Dochádza ku stuhnutiu a koagulácii polymérneho roztoku v inej kvapaline.

Dôležité procesné parametre, ktoré ovplyvňujú tvorbu štruktúry vlákien, sú zvlákňovacia rýchlosť, napínací pomer, teplota a okolité podmienky.

Ak sú žiadúce špeciálne vlákna, po zvlákňovacom procese často nasleduje ošetrovanie vlákien, ktorým sa určuje ich konečná štruktúra. Takéto povrchové úpravy zahŕňajú priečne spojenie tavne zvláknených keramických prekursorov pred pyrolýzou, žihanie a spekanie oxidov, aby vznikli keramické vlákna a špeciálne povrchové úpravy uhlíkových vlákien [2].

### 3.3 Štruktúra a mechanické vlastnosti vlákien

Keramické vlákna používané v kompozitoch majú v porovnaní s polymérnymi vláknami vynikajúce mechanické vlastnosti ( a v CMC tiež vynikajúce tepelné vlastnosti). Štruktúra vlákien sa vyvíja v rôznych fázach výrobného procesu, pričom molekulárna orientácia a kryštalizácia sa rozvíja nielen počas procesu zvlákňovania, ale aj počas procesov, ktoré prebiehajú už v zvláknených vláknach. Samotná štruktúra má teda prevažujúci vplyv na vlastnosti vlákien [2;5].

Na molekulárnej úrovni sa vlákno skladá z reťazca molekúl (vid'. obr. 5). Táto chemická štruktúra určuje tepelnú a chemickú stabilitu a teoretickú pevnosť vlákna. Väčšina vlákien má tiež supramolekulárne štruktúry, ktoré sú určené molekulárnou orientáciou a oblasťami kryštalických a/alebo amorfných fází.

Tieto štruktúry sú tvorené v priebehu výroby a môžu byť významne ovplyvnené parametrami výrobného procesu. Táto "fázová štruktúra" má významný vplyv na termomechanické vlastnosti vlákien.

Dôležitým faktorom je tiež morfológia vlákien, ktorá ovplyvňuje vlastnosti vlákien na makroskopickú úroveň. Dôležitými kritériami sú prierez vlákna, jednotnosť prierezu pozdĺž vlákien, porézności a konštrukčné nedostatky, rovnako ako povrchové vlastnosti, ako je drsnosť, povrchová energia.

Tvorenie štruktúry vlákien závisí nielen na samotnom materiáli vlákien, ale tiež na parametroch výrobného procesu, ktoré ovplyvňujú tvorbu špecifických supramolekulárnych a makroskopických štruktúr.

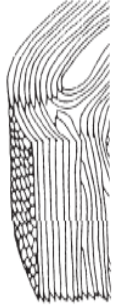
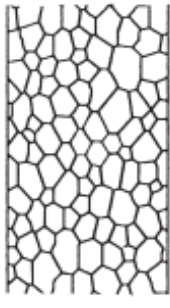
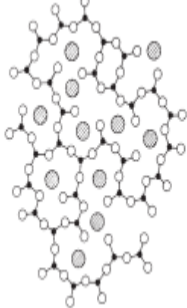
Fyzikálne vlastnosti vlákien sú v podstate určené tromi štruktúrnymi parametrami: typ väzby, kryštalinita a molekulárna orientácia [5].

Energetická kapacita rôznych typov chemických väzieb je znázornená v Tabuľke 1. Kovalentné a iónové väzby, ktoré môžu byť orientované jedno-, dvoj- alebo trojdimenzionálne v rámci vlákna, majú vyššiu energetickú kapacitu, a určujú tak mechanickú pevnosť a modul pružnosti vlákien.

V Tabuľke 2. sú uvedené rôzne druhy vlákien s typom ich väzby a energiou. Je zrejmé, že rôzne vlákna majú rôznu stavbu a vlastnosti (napr. modul pružnosti a pevnosť), a ich konečné vlastnosti sú tak určené kombináciou týchto štruktúrnych parametrov. V prípade, že pre dobré mechanické vlastnosti bolo hlavným kritériom typ väzby a ich priestorová orientácia, potom keramické vlákna a tiež sklené vlákna s trojrozmernými kovalentnými alebo iónovými väzbami, budú mať oveľa lepšie vlastnosti než iné typy vlákna. Avšak, nakoľko sú tieto vlákna izotropné, bez molekulárnej orientácie, majú nižšiu pevnosť ako uhlíkové vlákna. Je to preto, že uhlíkové vlákna majú štruktúru dvojdimenzionálnych kovalentných väzieb, pričom takáto štruktúra vykazuje výraznú kryštalinitu a vysokú orientáciu.

Na základe týchto výhodných kombinácií štruktúrnych parametrov, vlákna na báze uhlíku majú vysoké hodnoty pevnosti a modulu pružnosti. V závislosti na podmienkach výroby môže modul pružnosti takýchto vlákien dosiahnuť 600 GPa, alebo extrémne vysoké hodnoty pevnosti (nad 700 GPa) [6].

Tabuľka 1 Štruktúra vlákna a vlastnosti [5].

Typ vlákna	Uhlík	Keramika (kryštalická)	Keramika (amorfná) sklo
Štruktúra	 2D vrstvená	 3D izotropná	 3D izotropná
Typ väzby	2D kovalentná, Van der Waalsová	3D kovalentná/ iontová	3D kovalentná/ iontová
Kryštalinita	parakryštalická	polykryštalická	amorfná
Orientácia	vyšoká	-	-

Tabuľka 2 Typy chemických väzieb, ich energie a príklady materiálov [5].

Typ väzby	Energia kJ/mol	Príklady
Iónová	800-15 000	NaCl ZrO <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Kovalentná	200-600 (jednoduchá väzba)	Aramid grafit (v rovine) sklo, SiC
Kovová	100-800	kovy
Vodiková	20-50	Aramid celulóza
Dipól – dipól	cca 2	Polyester
van der Waalsová	cca 1	Polyolefíny Grafit (medzi rovinami)

### 3.4 Vlastnosti komerčných produktov z keramických oxidových a neoxidových vlákien

Komerčne dostupné oxidové vlákna sú väčšinou založené na  $\text{Al}_2\text{O}_3$  alebo  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  keramike. Majú vysoké hodnoty pre pevnosť v ťahu a modul pružnosti, a vzhľadom na ich oxidovú povahu sú stabilné voči oxidácii pri vysokých teplotách. Bohužiaľ, aj tie najlepšie polykryštalické oxidické vlákna sú náchylné na creep pri zaťažení pri teplote  $1100^\circ\text{C}$ . Nad touto teplotou nemôžu byť oxidové vlákna použité v CMC pre dlhodobé aplikácie. Oxidové vlákna majú tiež tendenciu vytvárať väčšie zrná pri dlhodobej výdrži na vysokej teplote. Väčšie zrná majú tendenciu rásť na úkor menších zrn, z dôvodu difúzných procesov na hraniciach zrn, čo môže viesť ku skrehnutiu vlákien. Obr. 6 ukazuje štruktúru 10-12  $\mu\text{m}$  multi-keramického oxidového vlákna, na bázy  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ .

Komerčne dostupné neoxidové vlákna sú založené na SiC a Si-C-(N)-O materiáloch, ktoré vo väčšej, či menšej miere obsahujú nežiaduci kyslík a môžu tiež obsahovať Ti, Zr alebo Al. Neoxidové vlákna tiež vykazujú vysoké hodnoty pre pevnosť v ťahu a modulu pružnosti (dokonca vyššie ako pri oxidových vláknach) a vzhľadom na ich štruktúru, ktorá je v mnohých prípadoch amorfná, majú nižšiu intenzitu creepu pri vysokých teplotách v porovnaní s polykryštalickými oxidovými vláknami. Nevýhodou týchto vlákien je ich náchylnosť na oxidáciu, čo vedie v priebehu času k degradácii vlákien v oxidačnej atmosfére. Čím nižší je obsah kyslíka vo vlákne, tým lepšia je jeho odolnosť voči oxidácii [7-13]. Obr. 7 ukazuje amorfné neoxidické Si-C-N vlákno po tepelnom spracovaní pri  $1500^\circ\text{C}$  počas 12 hod. na vzduchu.

Vedľa vrstvy oxidu kremičitého na povrchu vlákien nie sú viditeľné žiadne ďalšie degradácie [15].

### 3.5 Aplikácie keramických vlákien

Ako je znázornené na obr. 8, existujú štyri hlavné kategórie aplikácií keramických nanovlákien.

A) Aplikácie založené na chemickej afinite nanoštruktúry

#### *Senzory*

Snímače vyrobené z nanomateriálov majú jedinečné vlastnosti vzhľadom na veľkosť nanomateriálov. Tento kvantový rozmerový efekt je videný v nanomateriáloch o veľkosti  $< 50\text{ nm}$ , pričom dochádza k zlepšeniu vlastností a funkcií sensorov – dochádza k zvýšeniu citlivosti, selektívnosti a stability. Napr. plynový senzor na báze nanotrubic, ktorý sa skladá z viacvrstvových nanotrubic oxidu vanádu uložených na keramickom čipe s dvoma Ag-Pd elektródami, reaguje iba na NO a vodnú paru vo vydychovanom vzduchu, pričom odozva je závislá na koncentrácii. Obr. 9 ukazuje duté nanovlákná (nanotrubice) na báze oxidu vanádu.

Absorpcia rôznych plynov vo vrstve nanotrubic oxidu vanádu by mohla spôsobiť zmenu permitivity a vodivosti materiálu a následne meniť napätie na senzore. Meraním zmeny napätia snímača, môžu byť určené rôzne koncentrácie plynu.

## **Membrány: „Filtrácia / oddelovanie“**

Keramické materiály sú tiež vhodné pre použitie ako membrány pre separáciu kvapalina/kvapalina alebo plyn/kvapalina. Nano rozmer zabezpečuje vysokú povrchovú aktivitu, čo pomáha selektívnemu zachytávaniu nečistôt alebo funkčných skupín. Nanokeramické membrány vyrobené elektrostatickým zvlákňovaním, sa používajú ako špeciálne filtre. Napr. membrány z vlákien oxidu hlinitého dokážu zachytávať zap vírusy a baktérie, pričom nano rozmer týchto membrán zabezpečuje ich nezanášanie submikrónovými časticami, narozdiel od bežných membrán, ktoré sa zanášajú rýchlejšie. Keramické membrány môžu byť použité na zachytenie ťažkých kovov ako je kadmium, či arzén a nečistôt z priemyselných odpadových vôd alebo riek. Keramické nanoštruktúry je možné použiť aj ako oddelovače v Li-iónových batériách. Keramický oddelovač je tvorený nano rozmerovým keramickým materiálom, ktorý pokrýva obidve strany vysoko poréznej netkanej matrice, ako je znázornené na obr. 10, čo zvyšuje bezpečnosť tým, že udrží veľmi stabilný rozmer aj pri veľmi vysokých teplotách, aby sa zabránilo priamemu kontaktu elektródy.

## **Katalyzátory a reakčné substráty**

Plocha je dominantným faktorom, ktorý rozhoduje o rozsahu katalýzy a jej účinnosti. Keramické nanovlákná sú špecializované materiály, ktoré vyhovujú tejto aplikácii, pretože majú mimoriadne vysoký merný povrch. DSSC (dye-sensitized solar cell) je prezentovaný ako solárny článok budúcej generácie vďaka svojim nízkym výrobným nákladom a relatívne vysokej účinnosti premeny energie. Doteraz DSSC mohol dosiahnuť 10,7 % účinnosti premeny energie s veľkosťou článku  $0,158 \text{ cm}^2$ , avšak nedávno dosiahol 15 % účinnosti premeny tým, že DSSC pozostával z tandemovej štruktúry Cu (Ga) Se<sub>2</sub> článkov. Pre ďalšie zvýšenie výkonu článkov, musí morfológia elektród na báze oxidov kovov poskytovať vysokú povrchovú plochu pre maximálnu absorpciu fotónov a efektívny prenos elektrónov. Na obr. 11 je schematicky znázornená zostava DSSC a SEM snímka prierezu DSSC, ktorý bol vyrobený za použitia TiO<sub>2</sub> nanotyčínok (nanorods).

Katalyzátory využívajúce keramické nanovlákná sú tiež vhodné pre detoxikáciu bojových chemických látok (nervových paralytických látok), nakoľko tieto nebezpečné látky reagujú s oxidmi kovov (Mg, Al, Fe, Ti, Zn, Cr, Cu, Mn, atď.) a pôsobia tak ako katalyzátory, ktoré takéto látky detoxikujú do netoxických vedľajších produktov.

### **B) Aplikácie keramických nanovláknien na základe ich mechanických vlastností**

Mechanické vlastnosti nanoštruktúrnych materiálov sú závislé od štruktúry a správania hraníc zrn. Objemový podiel v prípade nanokryštalických štruktúr je na hranici zrna pomerne vysoký, pričom v nanokeramikách sú hranice zrn krátke a často obsahujú vysokú hustotu vonkajších vád. Vzhľadom na tieto unikátne vlastnosti hrajú vlastnosti zrn dôležitú úlohu pri určovaní mechanických vlastností nanokryštalickej keramiky. Potenciálne využitie nano rozmerných, super a ultra tvrdých materiálov, zahŕňa kostné a zubné implantáty, ochranné nátery, komponenty v leteckom priemysle, štruktúry odolné proti zemetraseniu a výbuchom.

### **C) Biomedicínske aplikácie keramických nanovláknien**

Biomedicínske aplikácie patria medzi mnoho potenciálnych aplikácií elektrostaticky zvláknených keramických nanovláknien. Mnoho ľudských tkaním a orgánov, zahrňujúc kosti, kožu, chrupavky a kolagén, tiež pozostáva z nanovláknenej formy alebo štruktúry. Elektrostaticky zvláknené nanovlákná sa využívajú v rôznych oblastiach biomedicíny, vrátane zdravotníckych protéz, tkaninového inžinierstva, krytia rán, či podávania liekov.

Napríklad, prírodné kosti pozostávajú z nano rozmerných ihlovitých kryštálov hydroxyapatitu, ktoré rastú v tesnom kontakte s kolagénom. Tieto nanovlákná hydroxyapatitu sú asi 5 až 20 nm široké a 60 nm dlhé, a pôsobia ako malé výstuhy pre zvýšenie tvrdosti a pevnosti, pričom pomocou elektrostatickej metódy výroby vlákien môžeme takéto štruktúry napodobniť [16].

## 4. Elektrostatické zvlákňovanie – electrospinning

Elektorstatické zvlákňovanie (electrospinning) je proces, pri ktorom sa vytvárajú „nekonečné“ ultratenké vlákna s priemermi v rozsahu desiatok nanometrov až niekoľko mikrometrov. Tieto vlákna sú vytvárané procesom spriadania a manipuláciou prúdu elektricky nabitých polymérov v silnom magnetickom alebo elektrickom poli [17].

### 4.1 Príprava roztoku

Keramické vlákna môžu byť získané priamo z elektrostaticky zvlákneného roztoku obsahujúceho anorganický prekursor, a rozpúšťadlá. Anorganické prekursor, ako sú napríklad alkoxydy kovov alebo soli kovov, majú vyššiu mieru hydrolýzy a nevhodné reologické vlastnosti na rozdiel od iných prekursorov [18].

V dôsledku tohto konkrétneho dôvodu dochádza k nekontrolovateľnému procesu elektrostatického zvlákňovania. Jednoduchý spôsob, ako prekonať tieto prekážky, je prídanie polyméru do roztoku tak, aby sa v konečnom dôsledku zlepšila reologická nerovnováha a vplyv katalyzátoru, ako prísady pre riadenie rýchlosti hydrolýzy anorganických prekursorov. Polyméry, ako napríklad PVP (polyvinylpyrolidon), PVA (polyvinylalkohol), PVAc (polyvinylacetát), PAN (polyakrylonitril), PMMA (polymetakrylát), sú zvyčajne rozpustné v relatívne prechavých rozpúšťadlách ako je etanol, voda, izopropanol, chloroform a dimetylformamid (DMF). Z týchto uvedených polymérov, je PVP najviac používaný polymér, ktorý je vysoko rozpustný vo vode a etanole, rovnako tak vykazuje dobrú kompatibilitu s mnohými alkoxydami kovov a solí kovov ako napr. acetylacetonátu, isopropoxidu titaničitého a zirkónia [19]. Niekoľko občas používaných prísad, akými sú katalyzátory a soli, sa zvyčajne pridávajú v malom množstve, ale i v malom množstve uľahčujú elektrostatické zvlákňovanie stabilizáciou prekursoru. Tieto katalyzátory, akými je kyselina octová [20], kyselina chlorovodíková [21] a propiónová kyselina, uľahčujú kontinuálne zvlákňovanie, nakoľko zabraňujú upchatiu zvlákňovacej trysky a vyrovnávajú pomer hydrolýzy a gélovatenia [22]. V Tabuľke 3. sú uvedené rôzne druhy keramických nanovláken vyrobené elektrostatickým zvlákňovaním.

Tabuľka 3 Rôzne druhy keramických nanovláken vyrobené elektrostatickým zvlákňovaním [26].

Materiál	Prekursor	Rozpúšťadlo	Priemer (nm)
TiO <sub>2</sub>	Tetraisopropoxid titaničitý / PVP	Kyselina octová	~ 200
SiO <sub>2</sub>	Tetraethylorthosilikát / PVA	Voda	200-300
ZnO	Zinok acetát / PVA	Voda	~ 100
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Chlorid hlinitý / PVP	Voda	~ 1,000
ZrO <sub>2</sub>	Chlorid oxidu zirkoničitého / PVP	Voda/etanol	~ 40
SnO <sub>2</sub>	Chlorid cínatý / PVAc	DMF	100-150
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mangan acetát / PVP	Etanol	38-80

### 4.2 Zvlákňovanie pripraveného roztoku

Jednoduché elektrostatické zariadenie sa skladá z napájacieho zdroja vysokého napätia, injekčnej pumpy z kovovej ihly a kolektoru (viď. obr. 12).

Zdroj vysokého napätia poskytuje jednosmerný prúd (DC) s napätím v rozmedzí 0-50 kV. Pripravený viskózný roztok sa natiahne do injekčnej striekačky s kovovou ihlou.

K tejto kovovej ihle je pripojený zdroj vysokého napätia tak, aby sa zvýšil elektrostatický potenciál roztoku. Nárast tohto potenciálu v konečnom dôsledku zvyšuje povrchový náboj kvapaliny. Povrchové napätie kvapaliny na špičke zvlákňovacej trysky zvyčajne určuje normálny tvar objemu roztoku na špičke trysky, ale v prítomnosti externého elektrostatického potenciálu sa tekutý prúd nabije, pričom dôjde k zmenou pôvodného tvaru objemu roztoku na špičke trysky - vzniká Taylorov kužel. Tento proces je schematicky znázornený na obr. 13 a na obr. 14 je zachytená reálna deformácia kvapky vplyvom vysokého napätia v rôznych časoch.

Jedná sa zväčša o naprogramované zariadenie vedené pomocou grafického užívateľského rozhrania (GUI). Toto rozhranie umožňuje užívateľom nastaviť potrebné údaje, ako je prietok, objem injekčnej striekačky a pod. Vysoké napätie použité v priebehu procesu, sa môže meniť ručne pomocou tlačidla pripojeného k zariadeniu. Vzniknuté vlákna sa ukladajú na zberný kolektor pri konštantnej rýchlosti kolektora [23]. Na obr. 15 je možné vidieť experimentálne pozorovanie procesu elektrostatického zvlákňovania po vytvorení stabilného Taylorovho kužela.

### **4.3 Riadiace parametre procesu elektrostatického zvlákňovania**

Proces elektrostatického zvlákňovania je riadený mnohými parametrami, ktoré sa delia do troch častí: parametre roztoku, procesné parametre a okolité podmienky. Parametre roztoku zahŕňajú viskozitu, koncentráciu, molekulovú hmotnosť, povrchové napätie, vodivosť/povrchovú hustotu, dipólový moment a dielektrickú konštantu. Procesné parametre zahŕňajú prietok, aplikované napätie, kolektory, vzdialenosť medzi kolektorom a špičkou ihly, ako aj typ, geometria ihly a jej umiestnenie.

Každý z týchto parametrov podstatne ovplyvňuje morfológiu a štruktúru elektrostaticky zvláknených nanovlákien. Vhodnou úpravou týchto parametrov tak môžeme získať nanovláčna s požadovanou morfológiou a priemerom. Okrem toho, okolité podmienky zahŕňajúce vlhkosť a teplotu okolia, tiež hrajú významnú úlohu pri stanovení štruktúry elektrostaticky zvláknených nanovlákien [26,28].

#### **4.3.1 Parametre roztoku**

##### ***Viskozita***

Prvou základnou požiadavkou pre elektrostatické zvlákňovanie je stabilný, koloidný, homogénny roztok, disperzia alebo tavenina s viskozitou, ktorá je vhodná pre zvlákňovanie. Viskozita môže byť upravená voľbou organického, rozpustného polyméru s vysokou molekulovou hmotnosťou a optimalizáciou koncentrácie roztoku. Presná hodnota viskozity umožňujúca stabilné zvlákňovanie je ďalej ovplyvnená parametrami rozpúšťadla – tlak pary, povrchové napätie. Viskozitu v priebehu zvlákňovania tiež ovplyvňuje teplota [29].

##### ***Koncentrácia***

V procese elektrostatického zvlákňovania je pre vytvorenie vlákna nutná minimálna koncentrácia roztoku. Bolo pozorované, že pokiaľ je koncentrácia roztoku veľmi nízka, sú získané mikro (nano) častice, pri nízkych koncentráciách sa vytvára zmes korálok a vlákien. Tvar korálok sa mení z guľovitého na vretenový, ak sa koncentrácia roztoku zvyšuje. Nakoniec pri vysokej koncentrácii polymérneho roztoku, sa tvoria vlákna so zväčšeným priemerom. V prípade, že je koncentrácia roztoku veľmi vysoká, budú sa tvoriť mikro stuhly

v tvare špirály [30]. Tento vývoj popisuje obr. 16, na ktorom sú uvedené SEM snímky rôznych kritických koncentrácií od najnižšej po najvyššiu.

Ak sú namiesto vlákien vytvorené guľôčky pri nízkych koncentráciách roztoku a naopak pri vysokých koncentráciách sa tvoria kontinuálne vlákna veľkých priemerov, je to z toho dôvodu, že nedochádza k udržaniu kontinuálneho prietoku na špičke ihly, čo vedie k tvorbe väčších vlákien. Obecne platí, že so zvyšujúcou sa koncentráciou roztoku, sa zvyšuje aj priemer vlákna [31].

### ***Molekulová hmotnosť polyméru***

Molekulová hmotnosť polyméru má veľký vplyv na elektrické a reologické vlastnosti, akými sú napríklad vodivosť, viskozita, povrchové napätie a dielektrická pevnosť.

Je to jeden z najdôležitejších parametrov roztoku, ktorý má vplyv na morfológiu vlákien. Ukázalo sa, že príliš vysoké molekulové hmotnosti podporujú tvorbu mikro-stúh aj pri nízkych koncentráciách polyméru (viď. obr. 17). Tiež sa preukázalo, že roztoky s vysokou molekulovou hmotnosťou, vytvárajú vlákna s vyšším priemerom a roztok s nižšou molekulovou hmotnosťou, má tendenciu vytvárať korálky. Pri nízkej koncentrácii polyméru v roztoku a veľmi vysokej molekulovej hmotnosti dochádza k tvorbe vzorovaného vlákna (viď. obr. 18) [33].

### ***Povrchové napätie***

Povrchové napätie je závislé od použitých rozpúšťacích prostriedkov roztoku a je faktorom, ktorý ovplyvňuje morfológiu vznikajúcich vlákien pri elektrostatickom zvlákňovaní, i keď nie vo výraznej miere.

So stabilnou koncentráciou polymérneho roztoku sa znižuje povrchové napätie roztoku. Dochádza tak k premene koráľkových vlákien na hladké vlákna [34].

### ***Vodivosť/ povrchová hustota***

Väčšina polymérov sú vodivé. Vodivosť roztoku závisí predovšetkým na type polyméru, rozpúšťadla, ktorý sa používa, a dostupnosti ionizovateľných solí. Bolo zistené, že so zvýšením elektrickej vodivosti roztoku, dochádza k významnému zníženiu priemeru elektrostaticky zvláknených vlákien. Na druhú stranu, ak je vodivosť roztoku nízka, má to za následok nedostatočné predĺženie prúdu roztoku elektrickými silami a môžu tak vzniknúť jednotné vlákna a korálky [35].

Vysoko vodivé roztoky sú veľmi nestabilné v prítomnosti silných elektrických polí, čo má za následok dramatické nestabilné ohýbanie vlákien ako aj širokú distribúciu priemerov vlákien. Obvykle sa elektrostaticky zvláknené vlákna s najmenším priemerom vyrábajú z roztoku s najvyššou elektrickou vodivosťou. Je zistené, že polomer prúdu sa mení inverzne s treťou odmocninou elektrickej vodivosti roztoku.

### ***Dipólový moment a dielektrická konštanta***

Úspešné zvlákňovanie prebieha pri použití rozpúšťadiel s vysokou dielektrickou konštantou [36].

### 4.3.2 Parametre procesu

#### *Prietok*

Rýchlosť prietoku polyméru z injekčnej striekačky má vplyv na rýchlosť prúdu a prenosovú rýchlosť materiálu. Pri nižších rýchlostiach prenosu materiálu dochádza k lepšiemu odparovaniu rozpúšťadla zo vznikajúcich vlákien. Takto vznikajúce vlákna budú teda obsahovať vo svojej štruktúre menej rozpúšťadla, a nebude v nich dochádzať k sekundárnej degradácii. Pri vyššom prietoku polyméru dochádza k tvorbe pórov a zvyšuje sa priemer vlákien. Prietok teda výrazne ovplyvňuje morfológiu vlákien a ich veľkosť. Vysoké prietoky majú za následok tvorbu korákových vlákien z dôvodu nedostatočného odparenia rozpúšťadla pred dosiahnutím kolektoru.

#### *Aplikované napätie*

Jeden z najdôležitejších jednoducho ovládaných parametrov je účinok aplikovaného napätia. Pri nízkych napätiach sa kvapka zvyčajne zvesí z hrotu ihly a prúd roztoku tak bude pochádzať z Taylorovho kužela, pričom sa budú vytvárať korálky a nebude dochádzať k zvlákňovaniu (predpokladá sa, že sila elektrického poľa je dostatočná na prekonanie povrchového napätia). Ojem kvapky na špičke ihly zvyčajne klesá so zvyšujúcim sa napätím, čo spôsobuje, že Taylorov kužeľ ustupuje. Ak sa napätie i naďalej zvyšuje, je možné pozorovať tvorbu veľkého množstva guľôčok. Vyššie napätie tiež vytvára vlákna väčších priemerov.

#### *Kolektory (typ, geometria a ich zloženie)*

Typ kolektora je jedným z najdôležitejších aspektov pre elektrostatické zvlákňovanie nanovlákn. V tomto procese slúži kolektor ako vodivý substrát, kde sa zhromažďujú nanovlákná. Zvyčajne sa ako zberač používa hliníková fólia, avšak vzhľadom k obtiažnosti prenosu zozbieraných vlákien a s požiadavkou na tvorbu rôznych vlákien vzhľadom na daný typ aplikácie, sa používajú aj iné kolektory, ako napríklad vodivý papier, vodivé tkanivá, drôtené pletivá, kolíky, paralelné kolektory, otáčacie valce, rotujúce kolesá, kvapalné nerozpúšťacie (napr. metanol) koagulačné kúpele a pod (viď. obr. 19).

#### *Typ, geometria, umiestnenie ihly a vzdialenosť medzi kolektorom a špičkou ihly,*

Typ ihly, jej veľkosť, geometria a umiestnenie majú výrazný vplyv na samotnú tvorbu vlákien. Vzdialenosť medzi kolektorom a špičkou zvlákňovacej ihly (obr. 20) má výrazný vplyv na tvorbu vlákien. Pokiaľ je táto vzdialenosť príliš malá, vlákno nebude mať dostatok času aby stuhlo a aby sa pred dosadnutím na zberný kolektor vyparilo prebytočné množstvo rozpúšťadla (viď. obr. 20a). Dlhšia vzdialenosť medzi kolektorom a špičkou ihly uprednostňuje tvorbu tenších vlákien (viď. obr. 20b).

### 4.3.3 Okolité podmienky

Výrazný vplyv na proces elektrostatického zvlákňovania majú aj okolité podmienky (teplota a vlhkosť vzduchu). S rastúcou teplotou sa priemer vlákien znižuje. Pri zvýšení vlhkosti dochádza k tvorbe pórov a k zhlukovaniu vlákien do väčších útvarov (viď. obr. 21) [34].

## 5. Vlákna na báze TiO<sub>2</sub> a ZrO<sub>2</sub> pripravené metódou electrospinning

Metóda elektrostatického zvlákňovania bola nedávno rozšírená na prípravu keramických nanovlákien (viď. obr. 22), a to zvlákňovaním zmesi keramického prekurzora a roztoku polyméru a následnej kalcinácie vzniknutých vlákien za účelom odstránenia polymérnej šablóny [37].

### 5.1 Morfológia, vlastnosti a aplikácie elektrostaticky zvlákných TiO<sub>2</sub> nanovlákien

Oxid titaničitý (TiO<sub>2</sub>) sa nachádza v troch rôznych kryštalických formách: anatas, rutil a brookit. Kryštalovú štruktúru týchto troch foriem TiO<sub>2</sub> je možné vidieť na obr. 23, resp. morfológiu jednotlivých fáz na obr. 24.

TiO<sub>2</sub> je polovodič so zaujímavými vlastnosťami, ako je transparentnosť pre viditeľné svetlo, má vysoký index lomu, a nízky absorpčný koeficient.

Tvorba nanovlákien na bázy TiO<sub>2</sub> je jediná forma kombinujúca vysokú povrchovú plochu a vlastné polovodičové vlastnosti TiO<sub>2</sub>, čím sa otvára obrovský potenciál tohto materiálu.

Fáza rutilu je termodynamicky stabilnejšia než anatas/brookit. Anatas je fotoaktívnejšia fáza, kvôli nízkej rekombinačnej rýchlosti fotogenerovaných nábojov umiestnených v jeho štruktúre, preto má táto fáza TiO<sub>2</sub> široké uplatnenie v snímačoch a solárnych článkoch, optoelektrických zariadeniach a katalytických zariadeniach, ktoré majú významnú úlohu v dezinfekčných aplikáciách alebo pri čistení ovzdušia, či vody [37,39,40].

Rutilová fáza, vďaka svojej vlastnej fotokatalytickej aktivite, môže byť použitá v kozmetike. Nanovlákná rutilovej fázy TiO<sub>2</sub> je taktiež možné použiť v oblasti medicíny ako nosič v tkaninovom inžinierstve [43, 44].

Bianca Caratão a spol. študovali vplyv teploty kalcinácie, pri ktorej sa odstraňuje polymérna šablóna a ostávajú tak čisté vlákna TiO<sub>2</sub>, na vznik jednotlivých fáz TiO<sub>2</sub> (rutil, brookit, anatas). V Tabuľke 4. je uvedené zloženie zvlákňovaných prekurzorov. Roztoky A, B a C boli zvláknené pomocou zvlákňovacej ihly s rozmerom 21 (vnútorný priemer 500 μm), s dávkovaním roztoku 0,1 až 0,5 ml/h, so vzdialenosťou medzi špičkou zvlákňovacej ihly a zberným kolektorom 12 cm a pri napätí 8 kV. V Tabuľke 5. sú uvedené zmeny veľkosti zrna TiO<sub>2</sub> a jeho fáz v závislosti na teplote kalcinácie. Na obr. 23 sú uvedené SEM snímky vlákien zvlákných z prekurzorov A, B, C pred a po kalcinácii.

Tabuľka 4 Zloženie roztokov A,B,C – PVP s  $M_w = 13\,000\,000$  g/mol [45].

Prekurzor	TiPr (Ti propoxid) + kyselina octová	PVP + etanol
A	1,5 mL + 3 mL	0,45 g + 10 mL
B	0,75 mL + 1,5 mL	0,45 g + 10 mL
C	1,5 mL + 3 mL	0,5 g + 5 mL

Tabuľka 5 Zmena veľkosti zrna a fáz v závislosti na zmene teploty [45].

Teplota (°C)	Kryštalografické roviny	Fáza	Veľkosť zrna (nm)
400	(011)	Amorfná	5,0
500	(011)	Anatas	8,4
600	(011)	Anatas	15,7
700	(110)	Rutil	38,4
800	(110)	Rutil	48,1
1000	(110)	Rutil	64,2
1200	(110)	Rutil	71,0
1400	(110)	Rutil	613,0

Fázová transformácia anatas/rutil bola pozorovaná pri teplote 600 °C. Bola tiež vykonaná termogravimetrická a diferencná termická analýza (TGA / DTA), pričom rozklad TiPr (Ti – propoxidu) a odparovanie PVP bolo pozorované pri teplote 225 °C [45].

A.Kumar a spol. študovali TiO<sub>2</sub> nanovlákná pripravené kontrolovaným elektrostatickým zvlákňovaním roztoku zloženého z TiO<sub>2</sub> solu, pripraveného hydrolýzou tetraisopropoxidu titaničitého (97 %) so zmesou 1 ml etanolu (98 %) a 1 ml kyseliny octovej (100 %) a polymérneho roztoku polyvinylpyrolidonu (PVP,  $M_w = 13\,000\,000$  g/mol, 9 hm.%), rozpusteného v 2,75 ml etanolu. Bola použitá zvlákňovacia ihla s rozmerom 27 (vnútorný priemer 210 μm), vzdialenosť špičky zvlákňovacej ihly a zberného kolektoru bola 10 cm a vlhkosť vzduchu 50 %. Následne boli vlákna žihané pri teplote 120 °C počas 12 hod. (sušenie a odstránenie rozpúšťadla) a kalcinované pri teplote 500 °C počas 30min (rýchlosť ohrevu 1 °C/min). Takto vzniknuté vlákna TiO<sub>2</sub> so štruktúrou anatasu, mali priemernú hodnotu priemeru 60, 100 a 150 nm (viď. obr. 24). Kalcinované vlákna boli polykryštalické a skladali sa z TiO<sub>2</sub> zŕn s veľkosťou ~ 12 nm. Bolo zistené, že rutilová fáza nukleuje na rozhraní častíc TiO<sub>2</sub> nanovláknien so štruktúrou anatasu pri teplote < 570 °C z dôvodu prítomnosti zvýšeného povrchového napätia [46].

Wiwat Nuansing a spol. študovali morfológiu TiO<sub>2</sub> nanovláknien pripravených elektrostatickým zvlákňovaním roztoku zloženého z východiskových látok: bis(2,4 – pentandianát) dispropoxid titaničitý (75 hm.%), 99 % 2-propanol, PVP ( $M_w = 13\,000\,000$  g/mol), kyseliny octovej (100 %) a etanolu (100 %). Roztok bol zvláknený pomocou zvlákňovacej ihly s rozmerom 22 (vnútorný priemer 410 μm), pri napätí 8.5 kV, dávkovaní 0,5 ml/hod. a vzdialenosti medzi špičkou zvlákňovacej ihly a zberným kolektorom 12 cm. Vlákna boli následne kalcinované pri teplote 300 – 700 °C počas 3 hod. (rýchlosť ohrevu 5 °C/min).

Bol zistený významný vplyv teploty kalcinácie na tvorbu kryštalických fáz vo forme anatasu resp. zmesi anatas – rutil a morfológiu vláknien (viď. obr. 25). Transformácia anatas/rutil a rast zŕn počas kalcinácie TiO<sub>2</sub>/PVP nanovláknien prebiehali súčasne a vzájomne sa ovplyvňovali. Vyšší obsah rutilu (~ 80 %) bol zistený pri teplote 800 °C a možno tak očakávať, že úplná premena anatas/rutil prebehne pri teplote vyššej ako 800 °C (viď. obr. 26.) [47]. Elektrostaticky zvláknené nanovlákná TiO<sub>2</sub>, ktoré sú založené na nano-kryštalových sieťach majú mechanické vlastnosti odlišné od zŕn a vláknien mikrónových veľkostí. Mechanické vlastnosti týchto vláknien sa odlišujú i v závislosti na tom, či takto vzniknuté vlákna obsahujú alebo neobsahujú polymérnu šablónu – vlákna pred. resp. po kalcinácii.

Sung-Hwan Lee a spol. študovali vplyv priemeru ( $D$ ) a dĺžky ( $L$ ) nekalcinovaných a kalcinovaných TiO<sub>2</sub> nanovláknien na mechanické vlastnosti. Zvlákňované boli roztoky zložené z 1,5 ml tetraisopropoxidu titaničitého a 3 ml kyseliny octovej, ku ktorým sa pridal polymérny roztok zložený z 10 ml etanolu a PVP ( $M_w = 13\,000\,000$  g/mol). Tento roztok bol

zvláknový pomocou zvlákňovacej ihly s rozmerom 22 (vnútorný priemer 410  $\mu\text{m}$ ), pri prietokovej rýchlosti 0,5 ml/hod., napätí 10 kV. Mechanické vlastnosti boli študované trojbodovým ohybom (vid'. obr. 27), pričom bolo zistené, že priemerná hodnota modulu pružnosti ( $E$ )  $\text{TiO}_2/\text{PVP}$  nanovlákiem (nekalcinovaných) bola 0,9 GPa a priemerná hodnota  $\text{TiO}_2$  nanovlákiem (kalcinovaných) bola 75,6 GPa. Na obr. 28 je znázornená grafická závislosť Youngovho modulu pružnosti ( $E$ ) na priemere  $\text{TiO}_2/\text{PVP}$  a  $\text{TiO}_2$  nanovlákiem [48].

## 5.2 Morfológia, vlastnosti a aplikácie elektrostaticky zvláknovaných $\text{ZrO}_2$ nanovlákiem

Oxid zirkoničitý, je známy v troch kryštalografických modifikáciách, monoklinickej, tetragonálnej a kubickej. Existuje aj vysokoteplotná orthorombická forma. Pri nízkych teplotách je monoklinická forma najviac stabilná fáza  $\text{ZrO}_2$ , ktorá sa prirodzene vyskytuje ako minerál Baddeleit. Pri teplote 1478 K (1205,85  $^\circ\text{C}$ ) a tlaku okolitého prostredia, je termodynamicky stabilnejšia tetragonálna štruktúra. Pri teplote 2650 K (2377,85  $^\circ\text{C}$ ) sa tetragonálna štruktúra mení na kubickú štruktúru fluoridu vápenatého. Fázový diagram a kryštalografické modifikácie  $\text{ZrO}_2$  je možné vidieť na obr. 29. je možné vidieť [49].

Keramické materiály na bázy oxidu zirkoničitého ( $\text{ZrO}_2$ ) sú charakteristické jedinečnou kombináciou vysokej pevnosti, lomovej húževnatosti a chemickej odolnosti, čo umožňuje široké využitie v náročných podmienkach. Nanovláčna  $\text{ZrO}_2$  majú vysokú teplotu topenia (2750  $^\circ\text{C}$ ), vysoké dielektrické konštanty, index lomu a tvrdosť, nízku tepelnú vodivosť (2 W/mK), vynikajúcu tepelnú a chemickú stabilitu, vysoká odolnosť voči korózii.

$\text{ZrO}_2$  je materiál so špecifickými optickými a elektrickými vlastnosťami, ktoré vytvárajú množstvo oblastí pre aplikácie nanovlákiem z tohto materiálu. Jedná sa o oblasti transparentných optických prístrojov, elektrochemických kondenzátorov elektród, kyslíkových senzorov, palivových článkov, katalyzátorov a pokročilej keramiky [50].

Vývoj fázového zloženia  $\text{ZrO}_2$  vlákien v závislosti na teplote kalcinácie publikovali Majling a Plesch. Bolo zistené, že zmena objemu spôsobená transformáciou kubickej na tetragonálnu a monoklinickú formu pri znižovaní teploty indukuje v objeme veľké napätia, čo môže byť sprevádzané tvorbou trhlín. Na stabilizáciu tetragonálnej a/alebo kubickej formy sa využíva prídavok rôznych oxidov ( $\text{MgO}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ , a iné). Tento jav sa využíva pri transformačnom zhúževnatení keramických materiálov [51].

Výrobou ultratenkých  $\text{ZrO}_2$  nanovlákiem elektrostatickým zvlákňovaním a následným kalcinovaním sa zaoberal Nan Jing a spol. Pre výrobu vlákien bol použitý roztok zložený z 0,5 g  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (zirconium oxide chloride -8- hydrate), 0,5 g PVP ( $M_w = 13\,000\,000$  g/mol), 1,5g etanolu a 1,5 g deionizovanej vody. Pre zvlákňovanie tohto roztoku bola použitá zvlákňovacia ihla s rozmerom 24 (vnútorný priemer 310  $\mu\text{m}$ ), napätie 6 kV, dávkovanie roztoku 1  $\mu\text{l}/\text{min}$  a vzdialenosť medzi špičkou zvlákňovacej ihly a kolektorom 6,5 mm. Vlákna boli následne kalcinované pri teplote 773 K (500,85  $^\circ\text{C}$ ) po dobu 3 hod. Bolo zistené, že pri koncentrácii 12,3 hm.% PVP, je priemerná hodnota priemeru vlákien 168 nm pred kalcináciou (vid'. obr. 30a) a 36 nm po kalcinácii (vid'. obr. 30b). Pri koncentrácii 4,5 hm.% bola priemerná hodnota kalcinovaných vlákien 32 nm, pri 6,6 hm.% - 21 nm, 8,9 hm.% - 38 nm, pričom takto vyrobené nanovláčna môžu byť vyrobené opakovane [52].

Guo-Xun Sun a spol. študovali vplyv procesných parametrov a mechanizmus tvorby  $\text{ZrO}_2$  nanovlákiem vyrobených elektrostatickým zvlákňovaním a následnou kalcináciou. Zvlákňovaný bol roztok  $\text{CH}_2\text{O}_7\text{Zr}_2$  (zirconium carbonate), do ktorého bolo pridané minimálne množstvo destilovanej vody a následne bol  $\text{CH}_2\text{O}_7\text{Zr}_2$  rozpustený v kyseline octovej ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). Molárny pomer  $\text{Zr}:\text{CH}_3\text{COOH}$  bol 1:2. Ako stabilizátor bol použitý dusičnan

ytříty hexahydrát  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  v molárnom pomere  $ZrO_2:Y_2O_3 - 97:3$ . Takto vzniknutý roztok bol miešaný pri teplote 30-40 °C a následne bol zmiešaný s polymérom PVP v molárnom pomere  $ZrO_2:PVP - 1:0,001-0,0012$ . Za účelom homogenizácie bol roztok miešaný pri teplote 30-40 °C. Pri zvlákňovaní bolo použité napätie v rozsahu 18-20 kV, vzdialenosť medzi špičkou zvlákňovacej ihly a zberným kolektorom 10-12 cm, dávkovanie roztoku v rozsahu 0,7-1,0 ml/hod. Takto získané vlákna boli následne kalcinované pri teplote 1200°C počas 2 hod. s rýchlosťou ohrevu 0,5 °C/min (do  $t = 300$  °C), 1 °C/min (od  $t = 300$  do  $t = 800$  °C) s výdržou na teplote 800°C 1 hod. a 5 °C/min (od  $t = 800$  do  $t = 1200$  °C). Bolo zistené, že elektrostaticky zvláknené  $ZrO_2$  nanovlákná kalcinované pri teplote 1200°C (viď. obr. 31) majú jednotný priemer 400-600 nm (viď. obr. 31a). Pozorovanie jedného samostatného vlákna (viď. obr. 31b, resp. 31c) ukázalo, že takto vyrobené vlákna boli tvorené z 20-40 nm veľkých zŕn a bez trhlín s hladkým povrchom a hladkým prierezom vlákna (viď. obr. 31d). Takto vzniknuté vlákna tiež vykazovali miernu pružnosť.

Morfológiu výsledných vlákien ovplyvňuje okrem podmienok pri ktorých boli vlákna zvlákňované (viď. kapitola 4.3), aj samotný proces kalcinácie (doba a teplota).

Luping Li a spol. študovali vplyv doby a teploty kalcinácie na morfológiu výsledných  $ZrO_2$  vlákien. Zvlákňovaný bol roztok zložený z 17 hm.% PVP ( $M_w = 13\,000\,000$  g/mol), ktorý bol rozpustený v etanole. Následne bola do tohto roztoku pridaná disperzia Zr častíc (20 hm.%, veľkosť častí 5 až 10 nm) v hmotnostnom pomere 4,9:1 (Zr:PVP). Pri zvlákňovaní bolo použité napätie 6,2 kV, dávkovanie roztoku 2 ml/hod. a vzdialenosť medzi špičkou zvlákňovacej ihly a zberným kolektorom 8 cm. Typické FESEM (Field emission scanning electron microscopy) snímky takto vyrobených nanovláknien sú zobrazené na obr. 32. Jedná sa o vlákna s priemerom 300 nm, ktoré sú pomerne dlhé, hladké, jednotné a koráلكovej štruktúry. Obr. 33 ukazuje  $ZrO_2$  nanovlákná, ktoré boli kalcinované pri teplote 1000 °C (vľavo) a 1370 °C (vpravo). Z obr. 33 (vľavo) je možné vidieť, že po rozklade PVP polyméru, boli pôvodné kontinuálne vlákna valcovitého tvaru zachované a dochádzalo k dramatickému zmršteniu priemeru v porovnaní s obr. 32 (vpravo). Sú jasne viditeľné zrná  $ZrO_2$ , ktorých veľkosť je cca 50 nm a ich hranice sú jasne znázornené ako drážky, ktoré dramaticky zdrsňujú povrch vlákien. Vývoj mikroštruktúry vlákna po tepelnom spracovaní bol teoretizovaný Mullinsom a pomenovaný ako "tepelné (hranica zŕn) drážkovanie".

Predpokladá sa, že k ryhovaniu dôjde vždy, keď sa za vysokej teploty spojí stacionárne rozhranie zŕn a polykryštály sa na povrchu pretínajú. Sú popísané dva mechanizmy pre tepelné drážkovanie:

- 1) odparovanie - kondenzácia
- 2) povrchová difúzia

V tomto prípade (viď. obr. 33) bola dominantnou hnacou silou tepelného drážkovania povrchová difúzia, nakoľko nie je viditeľné zmrštenie vlákien.

Keď sa teplota kalcinácie zvýšila z pôvodných 1000 °C na 1370 °C (viď. obr. 33(vľavo)), dochádzalo k ďalšiemu rastu zrna a vznikali tak tzv. "bambusové drôty". Obr. 33 (vpravo) tiež ukázal, že kalcinácia pri teplote 1370 °C je dostatočná na odstránenie pórovitosti slinovaním susedných zŕn. Obr. 34 ukazuje  $ZrO_2$  nanovlákná, ktoré prešli cez 5 tepelných okruhov v HTDSC (vysoko teplotný diferenčný skenovací kalorimeter) medzi 100 °C a 1370 °C. V porovnaní s obr. 33 (vpravo), je možné vidieť, že dochádzalo k väčšiemu zmršteniu a zúženiu hraníc zŕn, zrná rástli dlhšie, čo znamená, že sa zvýšili ekvivalentné veľkosti častíc. Pri takto kalcinovaných vláknach, tiež dochádzalo k rozsiahlemu premosteniu a spájaniu vlákien a vlákna tak tvorili prepojenú nano sieť  $ZrO_2$  [53].

Tunc a Uslu študovali účinok dopovania bórom na vlastnosti roztoku a morfológiu  $ZrO_2$  nanovláknien. Zvlákňovaný bol roztok zložený z granulovaného PVA, ktorý bol

rozpustený v deionizovanej vode za stáleho miešania pri teplote 80-90 °C, čím sa získak 10 % roztok PVA. Následne bolo pri teplote 60 °C do 50 g roztoku PVA pridaných 2,0 g Zr-acetátu, 2,0 g Y-acetátu a 0,2 g kyseliny boritej. Pri zvlákňovaní bola použitá zvlákňovacia ihla s rozmerom 18 (vnútorný priemer 840 µm), napätie 18 kV, vzdialenosť medzi špičkou zvlákňovacej ihly a zberným kolektorom 11-13 cm, dávkovanie 0,8 ml/h. Takto získané vlákna boli následne sušené pri teplote 70 °C a kalcinované pri teplote 200, 500 a 800 °C. Vlastnosti zvlákňovaných roztokov sú uvedené v Tabuľke 6.

Tabuľka 6 Fyzikálne vlastnosti zvlákňovaných roztokov [55].

Roztok	Vodivosť (mS.cm <sup>-1</sup> )	Viskozita (mPa.s <sup>-1</sup> )	pH	Povrchové napätie (mN.m <sup>-1</sup> )
PVA/Zr-Y acetát	2,43	1,60	4,71	51
PVA/Zr-Y acetát dopovaný B	2,63	1,62	4,80	53

Na obr. 35 je možné vidieť nekalcinované vlákna dopované bórom (vid' obr. 35a) resp. nedopované (vid' obr. 35b), ktorých priemerná hodnota priemeru vlákna bola 531 nm pre bórom dopované PVA / Zr-Y acetát nanovlákná a 402 nm pre bórom nedopované nanovlákná. Distribúciu priemerov nekalcinovaných vlákien dopovaných a nedopovaných bórom vlákien je možné vidieť na obr. 36. Bolo zistené, že priemery vlákien dopovaných bórom po kalcinácii pri teplote 250 resp. 500 °C boli 360 resp. 305 nm (vid. obr. 37a, b), pričom na snímkach (obr. 37a, b) bolo pozorované výrazné prepojenie takto vzniknutých vlákien a stredný priemer nedopovaných vlákien kalcinovaných pri teplote 800 °C bol 256 nm (vid' obr. 37c). Na obr. 37d je vidieť morfológiu vlákien dopovaných bórom kalcinovaných pri teplote 800 °C, pričom u týchto vlákien došlo k odstráneniu štruktúry označovanej ako vláknitá sieť. XRD analýza ukázala, že dopovanie bórom má tiež vplyv na kryštalickú štruktúru, pričom bórom dopované vzorky kalcinované pri teplote 800 °C majú najväčšiu veľkosť kryštálov [55].

Vzhľadom k veľkému množstvu parametrov, ktoré ovplyvňujú proces elektrostatického zvlákňovania (procesné parametre, parametre roztoku), uvedených v kapitole 4. a nadobudnutiu poznatkov o výrobe TiO<sub>2</sub> a ZrO<sub>2</sub> vlákien uvedených v kapitole 5., bola realizovaná experimentálna časť diplomovej práce zameraná na štúdium vplyvu zloženia keramických prekursorov na báze TiO<sub>2</sub> a ZrO<sub>2</sub> a vplyvu procesných parametrov elektrostatického zvlákňovania a teploty kalcinácie na morfológiu vlákien.

## 6. Experimentálna časť

### 6.1 Nanovlákná na báze TiO<sub>2</sub>

#### 1) Chemikálie

- Polyvinylpyrolidon PVP K90 (PVP) – Fluka
- Etanol 96 % - Lachner
- Tetraisopropoxid titaničitý (TiPr) – Sigma Aldrich
- Acetylaceton (AcAc) – Dorapis

#### 2) Príprava prekursorov

Boli pripravené prekursorov na báze TiO<sub>2</sub>. Najskôr boli pripravené roztoky polyvinylpyrolidonu (PVP) rozpustené v etanole (EtOH) v rozsahu koncentrácií 10-15-20 hm.% PVP. Zvlášť boli pripravené roztoky propoxidu titaničitého (TiPr) stabilizované acetylacetonom (AcAc). Schéma prípravy prekursorov je uvedené na obr. 38. Ihneď po príprave týchto roztokov boli nadávkované jednotlivé roztoky o predpísaných hmotnostných pomeroch TiPr:PVP = 40:60; 50:50; 60:40 vid'. Tabuľka 7. Po nadávkovaní boli prekursorov miešané na magnetickej miešačke po dobu 24 hod. z dôvodu homogenizácie výsledného prekursoru.

Tabuľka 7 Označenie, zloženie a zvlákňovacie parametre prekursorov na báze TiO<sub>2</sub>

Označenie	Koncentrácia PVP v EtOH (hm.%)	Hm. pomer TiPr:PVP	U (kV)	Dávkovanie (μl/min)	H (cm)	Ihla (veľkosť); d <sub>2</sub> (μm)
TiO2_10PVP_01	10	40:60	15	20	17	21; 510
TiO2_10PVP_02	10	40:60	20	20	17	21; 510
TiO2_15PVP_01	15	40:60	20	15	17	21; 510
TiO2_15PVP_02	15	40:60	15	20	17	21; 510
TiO2_20PVP_01	20	40:60	27	70	17	21; 510
TiO2_20PVP_02	20	50:50	27	70	17	21; 510
TiO2_15PVP_03	15	40:60	20	20	10	15; 1370
TiO2_15PVP_04	15	40:60	20	20	15	15; 1370
TiO2_15PVP_05	15	40:60	20	20	20	15; 1370
TiO2_15PVP_06	15	40:60	20	20	25	15; 1370
TiO2_15PVP_07	15	40:60	20	20	10	17; 1070
TiO2_15PVP_08	15	40:60	20	20	15	17; 1070
TiO2_15PVP_09	15	40:60	20	20	20	17; 1070
TiO2_15PVP_10	15	40:60	20	20	25	17; 1070
TiO2_15PVP_11	15	40:60	20	20	10	21; 510
TiO2_15PVP_12	15	40:60	20	20	15	21; 510
TiO2_15PVP_13	15	40:60	20	20	20	21; 510
TiO2_15PVP_14	15	40:60	20	20	25	21; 510
TiO2_15PVP_15	15	40:60	20	20	10	23; 340
TiO2_15PVP_16	15	40:60	20	20	15	23; 340
TiO2_15PVP_17	15	40:60	20	20	20	23; 340
TiO2_15PVP_18	15	40:60	20	20	25	23; 340
TiO2_15PVP_19	15	50:50	30	68	17	21; 510
TiO2_15PVP_20	15	50:50	15	20	17	21; 510
TiO2_15PVP_21	15	50:50	27	50	17	21; 510
TiO2_15PVP_22	15	50:50	60	100	17	21; 510
TiO2_15PVP_02	15	50:50		Pre stanovanie viskozity		
TiO2_15PVP_19	15	40:60		Pre stanovanie viskozity		
TiO2_10PVP_01	10	40:60		Pre stanovanie viskozity		
TiO2_10PVP_03	10	50:50		Pre stanovanie viskozity		
TiO2_10PVP_04	10	60:40		Pre stanovanie viskozity		

### 3) Analýza prekursorov

Na vybraných vzorkách (vid'. Tabuľka 7.), bol študovaný vplyv zmeny viskozity prekursoru v závislosti na teplote, čase/dobe gelácie (starnutie prekursoru), vplyv zmeny viskozity v závislosti na hm. pomere medzi TiPr:PVP a vplyv zmeny viskozity v závislosti koncentráci PVP v EtOH. Viskozita prekursorov bola meraná na vibračnom viskozimetri SV – 10 (A&D Instruments), s dosahovanou presnosťou merania ± 3 %.

Zmena viskozity prekursorov na báze TiO<sub>2</sub> v závislosti na teplote bola meraná v teplotnom intervale 40 °C až 25 °C.

Pre štúdium zmeny viskozity prekursorov v závislosti na čase/dobe gelácie bol vybraný prekursor s označením TiO<sub>2</sub>\_15PVP\_19. Viskozita tohto prekursoru bola meraná

ihneď po zhomogenizovaní prekursoru (v deň prípravy prekursoru), po 2; 5; 8; 10; 13 a 21 dňoch od prípravy prekursoru. Meranie viskozity prebiehalo za konštantnej teploty prekursoru 25 °C.

#### 4) Elektrostatické zvlákňovanie

Prekuzory boli zvlákňované na prístroji 4SPIN® C4S LAB1 (Contipro, ČR, vid' obr. 39). Pre zvlákňovanie bol zvolený ihlový emitor E1 a ihla s rozmerom 21 (vnútorný priemer 510 µm) vid' obr. 40. Pre zber vlákien bol vybraný rotujúci kolektor typu C3 (vid' obr. 40), na ktorý bola pre ľahšiu manipuláciu pripevnená hliníková fólia. Zvlákňovanie prebiehalo s použitím parametrov uvedených v Tabuľke 7.

#### 5) Kalcinácia vlákien

Bol tiež študovaný vývoj mikroštruktúry vlákien v závislosti na zmene veľkosti slinovacej teploty. Vlákna boli kalcinované na teplotu 500; 600; 700; 900; 1100 a 1300 °C. Režim kalcinácie pozostával z ohrevu na danú teplotu (rýchlosť ohrevu bola 0,5 °C/min), nasledovala výdrž na danej teplote po dobu 2 hod. a potom voľné chladnutie.

#### 6) Analýza vlákien

Analýza zvláknených (as spun) a kalcinovaných vlákien bola vykonaná pomocou rastrovacieho elektronového mikroskopu (SEM) Ultra Plus (Zeiss). Bol študovaný vplyv vzdialenosti medzi kolektorom a emitorom ( $H$ ), veľkosti zvlákňovacej ihly, viskozity a vplyv aplikovaného napätia na morfológiu vlákien. Hrúbka vlákien bola stanovená výpočtom z hodnôt priemerov odčítaných zo SEM snímok. Štandardne bolo spriemerovaných 20 hodnôt, pri podrobnejšej analýze 150 hodnôt.

Bola tiež vykonaná termogravimetrická analýza (TGA) zvláknených vlákien a tiež röntgenová difrakčná analýza (RTG). TG analýza bola zameraná na prístroji Seiko Instruments TG/DTA 6300 s teplotnou rampou 20 °C/min a atmosférou tvorenou technickým vzduchom a argónom v pomere 1:1. RTG difrakcia kalcinovaných vlákien bola prevedená na röntgenovom difraktometre Smart Lab (Rigaku) v stredovom fokusačnom usporiadaní s využitím žiarenia  $\text{CuK}\alpha$ .

## 6.2 Nanovlákná na báze ZrO<sub>2</sub>

### 1) Chemikálie

- Polyvinylpyrolidon PVP K90 (PVP) – Fluka
- Dimethylformamid (DMF) – Lachema a.s
- Etanol (denaturovaný, Kojetín), následne laboratórne čistený a sušený
- Propoxid zirkoničitý 70 % - Sigma Aldrich
- Yttrium(III) chloride hexahydrate – Sigma Aldrich
- Dusičnan yttritý hexahydrát – Sigma Aldrich
- Acetylaceton (AcAc) – Dorapis

### 2) Príprava prekursorov

Ako prvé boli pripravené nedopované prekursorov na báze ZrO<sub>2</sub>. Polymérny roztok polyvinylpyrolidonu (PVP), ktorý bol rozpustený v etanole (EtOH) s koncentráciou 10 hm.% PVP bol zmiešaný s propoxidom zirkoničitým (ZrPr) v hm. pomeroch ZrPr:PVP = 20:80; 30:70; 40:60; 50:50 (viď. Tabuľka 8.).

Ďalej boli pripravené prekursorov na báze Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopovaného ZrO<sub>2</sub> pričom boli použité 3; 5,5; 6,2; 6,5; 7 a 8 mol.% roztoky yttria. Schéma prípravy prekursorov je uvedené na obr. 41. Najskôr bol pripravený polymérny roztok A: 17,5 hm.% polyvinylpyrolidonu (PVP), ktorý bol rozpustený v dimethylformamide (DMF). Ďalej bol pripravený roztok B: Dusičnan yttritý (resp. chlorid yttritý) bol rozpustený vo vode v hmotnostnom pomere 1:1. ZrPr bol stabilizovaný acetylacetonom, ktorý pôsobil ako inhibítor hydrolyzy, v hm. pomere 4,6:1.

Roztoky A a B boli následne zmiešané v hm. pomere ZrPr:PVP = 40:60;50:50;60:40 (viď. Tabuľka 8, 9).

Po nadávkovaní boli prekursorov miešané na magnetickej miešačke po dobu 24 hod. z dôvodu homogenizácie výsledného prekursorov.

Tabuľka 8 Označenie, zloženie a zvlákňovacie parametre prekursorov na báze nedopovaného ZrO<sub>2</sub>

Nedopované prekursorov na báze ZrO <sub>2</sub>						
Označenie	Koncentrácia PVP v EtOH (hm.%)	Hm. pomer ZrPr:PVP	U (kV)	Dávkovanie (μl/min)	H (cm)	Ihla (veľkosť), d <sub>2</sub> (μm)
ZrO <sub>2</sub> _10PVP_01	10	20:80	30	300	17	21; 510
ZrO <sub>2</sub> _10PVP_02	10	30:70	30	300	17	21; 510
ZrO <sub>2</sub> _10PVP_03	10	40:60	30	300	17	21; 510
ZrO <sub>2</sub> _10PVP_04	10	50:50	30	300	17	21; 510

Tabuľka 9 Označenie, zloženie a zvlákňovacie parametre prekursorov na báze dopovaného ZrO<sub>2</sub>

<b>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopované ZrO<sub>2</sub> prekursorzy</b>						
<b>Označenie</b>	<b>Koncentrácia PVP v DMF (hm.%)</b>	<b>Hm. pomer ZrPr:PVP</b>	<b>U (kV)</b>	<b>Dávkovanie (µl/min)</b>	<b>H (cm)</b>	<b>Ihla (veľkosť), d<sub>2</sub> (µm)</b>
<i>3 mol.% Y(NO)-ZrO<sub>2</sub>_17,5PVP_04</i>	17,5	40:60	30	300	17	21; 510
<i>5,5 mol.% Y(NO)-ZrO<sub>2</sub>_17,5PVP_05</i>	17,5	40:60	30	300	17	21; 510
<i>8 mol.% Y(NO)-ZrO<sub>2</sub>_17,5PVP_06</i>	17,5	40:60	30	300	17	21; 510
<i>3 mol.% Y(NO)-ZrO<sub>2</sub>_17,5PVP_7</i>	17,5	60:40	30	40	17	21; 510
<i>8 mol.% Y(NO)-ZrP2_17,5PVP_08</i>	17,5	60:40	30	50	17	21; 510
<i>8 mol.% Y(NO)-ZrO<sub>2</sub>_17,5PVP_06</i>	17,5	40:60	Pre stanovanie viskozity			
<i>8 mol.% Y(NO)-ZrO<sub>2</sub>_17,5PVP_07</i>	17,5	50:50	Pre stanovanie viskozity			
<i>8 mol.% Y(NO)-ZrO<sub>2</sub>_17,5PVP_08</i>	17,5	60:40	Pre stanovanie viskozity			
<i>3 mol.% Y(NO)-ZrO<sub>2</sub>_17,5PVP_09</i>	17,5	40:60	Pre stanovanie viskozity			
<i>3 mol.% Y(NO)-ZrO<sub>2</sub>_17,5PVP_10</i>	17,5	50:50	Pre stanovanie viskozity			
<i>3 mol.% Y(NO)-ZrO<sub>2</sub>_17,5PVP_11</i>	17,5	60:40	Pre stanovanie viskozity			
<i>8 mol.% Y(Cl)-ZrO<sub>2</sub>_17,5PVP_12</i>	17,5	40:60	Pre stanovanie viskozity			
<i>8 mol.% Y(Cl)-ZrO<sub>2</sub>_17,5PVP_13</i>	17,5	50:50	Pre stanovanie viskozity			
<i>8 mol.% Y(Cl)-ZrO<sub>2</sub>_17,5PVP_14</i>	17,5	60:40	Pre stanovanie viskozity			
<i>3 mol.% Y(Cl)-ZrO<sub>2</sub>_17,5PVP_15</i>	17,5	40:60	Pre stanovanie viskozity			
<i>3 mol.% Y(Cl)-ZrO<sub>2</sub>_17,5PVP_16</i>	17,5	50:50	Pre stanovanie viskozity			
<i>3 mol.% Y(Cl)-ZrO<sub>2</sub>_17,5PVP_17</i>	17,5	60:40	Pre stanovanie viskozity			

### 3) Analýza prekursorov

Na vybraných vzorkách (vid'. Tabuľka 8.), bol študovaný vplyv zmeny viskozity prekursoru v závislosti na teplote (interval teplôt 25 °C – 40 °C), resp. zmena viskozity v závislosti na obsahu a zlúčenine použitého dopantu (dusičnan resp. chlorid yttritý), a zmena

viskozity v závislosti na hm. pomere medzi ZrPr:PVP. Viskozita prekursorov bola meraná na vibračnom viskozimetri SV – 10, s dosahovanou presnosťou merania  $\pm 3 \%$ .

#### 4) Elektrostatické zvlákňovanie

Prekuzory na báze  $ZrO_2$  boli zvlákňované na rovnakom prístrojovom vybavení ako prekuzory na báze  $TiO_2$  (viď. kapitola 6.1) Zvlákňovanie prebiehalo s užitím parametrov uvedených v Tabuľke 8.

#### 5) Kalcinácia vlákien

Bol tiež študovaný vývoj mikroštruktúry vlákien v závislosti na zmene veľkosti slinovacej teploty. Vlákna boli kalcinované na teplotu 550; 700; 800; 900 a 1100 °C, pričom režim kalcinácie sa zhodoval s režimom použitým u  $TiO_2$  vlákien (viď. kapitola 6.1).

#### 6) Analýza vlákien

Analýza zvlákných (as spun) a kalcinovaných vlákien bola vykonaná pomocou rastrovacieho elektronového mikroskopu (SEM) Ultra Plus (Zeiss). Zo SEM snímok bolo nameraných približne 150 hodnôt hrúbok vlákien a následne stanovená stredná hodnota a distribúcia veľkostí hrúbok vlákien. Bola tiež vykonaná termogravimetrická analýza (TGA) zvlákných vlákien a tiež röntgenová difrakčná analýza (RTG). TG analýza bola zameraná na prístroji Seiko Instruments TG/DTA 6300 s teplotnou rampou 20 °C/min a atmosférou tvorenou technickým vzduchom a argónom v pomere 1:1. RTG difrakcia kalcinovaných vlákien bola prevedená na röntgenovom difraktometre Smart Lab (Rigaku) v stredovom fokusačnom usporiadaní s využitím žiarenia  $CuK\alpha$ .

## 7. Výsledky a diskusia

### 7.1 Nanovlákná na báze TiO<sub>2</sub>

#### Viskozita TiO<sub>2</sub> prekurzorov

Viskozita je jedným z hlavných parametrov, ktoré ovplyvňujú zvlákniteľnosť prekurzorov a morfológiu vlákien [29]. Z tohto dôvodu boli prekurzory pripravené pre elektrostatické zvláknovanie charakterizované pomocou merania viskozity v závislosti na procesných parametroch a parametroch prekurzoru.

#### - *Zmena viskozity prekurzorov v závislosti na teplote*

Pri štúdiu zmeny viskozity prekurzorov na báze TiO<sub>2</sub> v závislosti na teplote (vid' obr. 42 – 43) v intervale teplôt 25 °C – 40 °C bolo zistené, že podľa predpokladu, s rastúcou teplotou prekurzoru dochádzalo k poklesu viskozity. Napr. u prekurzoru s 10 hm.% PVP a pomerom medzi TiPr:PVP = 60:40 klesla viskozita z cca 38 mPa.s (pri teplote 25 °C) na cca 26 mPa.s (pri teplote 40 °C).

#### - *Zmena viskozity prekurzorov v závislosti na dobe starnutia*

Pri štúdiu zmeny viskozity prekurzorov na báze TiO<sub>2</sub> v závislosti na dobe starnutia prekurzorov na báze TiO<sub>2</sub>, (vid'. obr. 44), bol s rastúcou dobou starnutia zistený nárast viskozity prekurzoru s 15 hm.% PVP a pomerom medzi TiPr:PVP = 50:50 z cca 93 mPa.s na cca 129 mPa.s počas 21 dní. Hodnoty viskozity v závislosti na dobe starnutia sú uvedené v Tabuľke 10.

Tabuľka 10 Zmena viskozity roztoku TiO<sub>2</sub>\_15PVP\_02 v závislosti na čase/dobe gelácie – starnutie roztoku

Vzorka_ počet dní	Počet dní	Viskozita [mPa.s]
<i>TiO2_15PVP_02_0d</i>	0	92,8
<i>TiO2_15PVP_02_2d</i>	2	99,3
<i>TiO2_15PVP_02_5d</i>	5	105,0
<i>TiO2_15PVP_02_8d</i>	8	111,3
<i>TiO2_15PVP_02_10d</i>	10	111,4
<i>TiO2_15PVP_02_13d</i>	13	122,1
<i>TiO2_15PVP_02_21d</i>	21	129,2

#### - *Zmena viskozity prekurzorov v závislosti na hm. pomere medzi propoxidom Ti a PVP*

Pri štúdiu zmeny viskozity prekurzorov na báze TiO<sub>2</sub> v závislosti na hm. pomere medzi TiPr:PVP bolo zistené, že vyšších hodnôt viskozity dosahovali roztoky s vyšším obsahom PVP, tzn. pomer medzi TiPr:PVP bol 40:60.

Napr. roztok s hm. pomerom TiPr:10%PVP = 40:60 dosahoval pri teplote 25 °C viskozitu cca 52 mPa.s, pričom roztok s hm. pomerom TiPr:10%PVP = 60:40 dosahoval pri teplote 25 °C viskozitu cca 38 mPa.s (vid'. obr 42).

- **Zmena viskozity prekursorov v závislosti na koncentrácii PVP v EtOH**

Pri štúdiu zmeny viskozity prekursorov na báze  $\text{TiO}_2$  v závislosti na koncentrácii PVP v EtOH bolo zistené, že roztoky s vyššou koncentráciou PVP v EtOH (15 hm%) dosahovali rádovo 2 krát vyšších hodnôt viskozity ako roztoky s nižšou koncentráciou PVP v EtOH (10 hm%). Viskozita roztokov s 10 hm.% PVP v EtOH sa pohybovala v intervale cca od 26 mPa.s do 52 mPa.s, pričom viskozita roztokov s 15 hm.% PVP v EtOH sa pohybovala v intervale cca od 65 mPa.s do 117 mPa.s v závislosti na teplote a hm. pomere medzi TiPr a PVP. Napr. roztok s 15 hm.% PVP v EtOH a hm. pomerom medzi TiPr:PVP = 40:60 dosahoval pri teplote 25 °C viskozitu cca 117 mPa.s, pričom roztok s 10 hm.% PVP v EtOH a hm. pomerom medzi TiPr:PVP = 40:60 dosahoval pri teplote 25 °C viskozitu cca 52 mPa.s (viď. obr 42 a 43).

Vyššie uvedené výsledky popisujú rozsah viskozity zvlákniteľných prekursorov, pričom namerané dáta sú v súlade s viskozitami zvlákniteľných roztokov na báze propoxidu Ti a PVP zistenými autormi Deuk Yong Lee, Se-Jong Lee a spol., ktorí uvádzajú, že viskozita prekursorov sa v závislosti od koncentrácie PVP mení od 5 mPa.s (0,04 g/mL PVP) do 75 mPa.s (0,1 g/mL PVP) [57].

Výsledky charakterizujúce chovanie prekursorov pri rôznych podmienkach budú v nasledujúcej podkapitole dané do súvislosti s morfológiou vlákien.

### **Morfológia $\text{TiO}_2$ vlákien**

Na morfológiu zvláknených vlákien má vplyv mnoho parametrov, či už prekursorov alebo samotného procesu elektrostatického zvláknovania. V tejto práci boli študované nasledujúce parametre – koncentrácia PVP, viskozita prekursoru, vzdialenosť medzi kolektorom a emitorm, veľkosť zvláknovacej ihly a veľkosť aplikovaného napätia.

- **Vplyv koncentrácie PVP na zvlákniteľnosť (schopnosť roztoku byť elektrostaticky zvláknená) a morfológiu vlákien**

Pri štúdiu zvlákniteľnosti roztokov v rozsahu koncentrácií PVP 10-15-20 hm.% bolo zistené, že zvlákniteľné sú roztoky s väčším obsahom PVP vzhľadom k obsahu TiPr (roztoky  $\text{TiO}_2$ \_10PVP\_01,  $\text{TiO}_2$ \_10PVP\_02,  $\text{TiO}_2$ \_15PVP\_01,  $\text{TiO}_2$ \_15PVP\_02,  $\text{TiO}_2$ \_20PVP\_01 a  $\text{TiO}_2$ \_20PVP\_02). Ostatné prekursorové vlákna buď netvorili (vrstva sa tvorila skôr elektrostatickým sprejovaním, teda bola tvorená nanočasticami), resp. vzniknutú vrstvu nebolo možné z kolektora odobrať. Vlákna pripravené z uvedených zvlákniteľných prekursorov pri parametroch uvedených v Tabuľke 7. sú uvedené na obr. 45 až obr. 47.

Z obr. 45 až 47 je viditeľné, že rozdiel v koncentrácii PVP nemal významný vplyv na morfológiu zvláknených vlákien. Zvláknovaním sa tvorili neporézne, hladké vlákna v širokom rozpätí hrúbky vlákien 300-850 nm.

- **Vplyv starnutia prekursorov na morfológiu vlákien**

Pri štúdiu zmeny hrúbky vlákien v závislosti na zmene viskozity, ku ktorej došlo dôsledkom starnutia roztokov, neboli zistené výrazne rozdiely v hrúbkach vlákien (viď. obr. 48a, b). Vlákna pripravené z prekursorov, ktoré mali viskozitu 111,4 mPa.s (doba starnutia 10 dní), resp. 129,3 mPa.s (doba starnutia 21 dní) mali hrúbku v porovnateľných rozpätiach 180-950 nm, resp. 150-800 nm. Uvedené výsledky ukázali, že pripravené prekursorové vlákna sa dajú použiť opakovane počas danej doby bez ovplyvnenia morfológie vlákien. Tieto výsledky naznačujú, že viskozita v študovanom zvláknovacom rozmedzí zrejme nie je parametrom, ktorý umožňuje kontrolu veľkosti vlákien.

- ***Vplyv vzdialenosti medzi kolektorom a emitom na morfológiu vlákien***

Pri štúdiu vplyvu vzdialenosti ( $H$ ) medzi kolektorom a emitom na morfológiu vlákien nebol zistený výrazný vplyv tohto parametru na morfológiu vznikajúcich vlákien. Na obr. 49 sú v grafe uvedené priemerné hodnoty priemerov vlákien, ktoré boli zvláknené ihlou veľkosti 21 (vnútorný priemer 510  $\mu\text{m}$ ) pri rôznych vzdialenostiach medzi kolektorom a emitom – 10; 15; 20; 25 cm. Priemerné hodnoty hrúbky vlákien sa pohybovali v rozmedzí 500-1700 nm. V dôsledku širokého rozptylu od priemerov vlákien však nie je možné stanoviť jednoznačnú závislosť medzi  $H$  a priemerom vlákien.

- ***Vplyv veľkosti zvláknovacej ihly na morfológiu vlákien***

Pri štúdiu vplyvu veľkosti zvláknovacej ihly na priemer vlákien, bol potvrdený predpoklad, že so znižujúcim sa vnútorným priemerom ihly dochádza k znižovaniu priemeru vlákien (viď. obr. 50).

Pri použití zvláknovacej ihly s rozmerom 15 (vnútorný priemer ihly  $d_2 = 1370 \mu\text{m}$ ) bola priemerná hodnota priemeru zvláknených vlákien cca 2500 nm, pri zvláknovacej ihle s rozmerom 17 ( $d_2 = 1070 \mu\text{m}$ ) bola priemerná hodnota priemeru zvláknených vlákien cca 1500 nm a pri zvláknovacej ihle s rozmerom 21 ( $d_2 = 510 \mu\text{m}$ ) bola priemerná hodnota priemeru zvláknených vlákien cca 500 nm. Rovnako ako v prípade rôznej vzdialenosti medzi kolektorom a emitom, bol aj pri štúdiu vplyvu priemeru zvláknovacej ihly zaznamenaný široký rozptyl od priemerov vlákien, avšak trend závislosti je v tomto prípade naznačený.

- ***Vplyv aplikovaného napätia na morfológiu vlákien***

V prípade štúdia vyššie uvedených parametrov existoval určitý predpoklad závislosti vznikajúcej morfológie a hrúbky vlákien. Avšak jednoznačný predpoklad v prípade vývoja morfológie a hrúbky vlákien v závislosti od veľkosti aplikovaného napätia, nebol v literatúre nájdený. Z tohto dôvodu boli merania hrúbky vlákien v závislosti na veľkosti aplikovaného napätia, podrobnejšie.

Pri štúdiu vplyvu veľkosti napätia na hrúbku vlákien, boli použité prekurzory s 15 hm.% roztokom PVP pripravené v hm. pomere TiPr/PVP = 50:50 a 40:60 (vzorky TiO<sub>2</sub>\_15PVP\_19 a TiO<sub>2</sub>\_15PVP\_03). Tieto prekurzory boli zvláknované pri čo najnižšom a následne pri čo najvyššom napätí (tzn. 10 kV a 60 kV). V prípade vzorky s 15 hm.% roztokom PVP a hmotnostným pomerom TiPr/PVP = 50:50, ktorá bola zvláknovaná pri napätí 10 kV vznikali vlákna, ktorých stredná hodnota priemeru bola ~ 582 nm. Pri napätí 60 kV vznikali vlákna, ktorých stredná hodnota priemeru bola ~ 414 nm (viď. obr. 51 a 52). Ako ukazuje obr. 51a, pri nižšom napätí (10 kV) vznikali vlákna s užšou distribúciou priemerov (~ 200 až 1000 nm). Naopak obr. 51b ukazuje, že pri vyššom napätí (60 kV) bola distribúcia priemerov vlákien širšia (~ 100 až 1300 nm).

V prípade vzorky s 15 hm.% roztokom PVP a hm. pomerom TiPr/PVP = 40:60, ktorá bola zvláknovaná pri napätí 10 kV vznikali vlákna, ktorých stredná hodnota priemeru bola ~ 614 nm a pri napätí 60 kV vznikali vlákna, ktorých stredná hodnota priemeru bola ~ 366 nm (viď. obr. 53 a 54). Ako ukazuje obr. 53a, b, pri napätí 10 kV resp. 60 kV vznikali vlákna s relatívne podobnou distribúciou ich priemerov (~ 200 až 1200 nm pre napätie 10 kV resp. ~ 100 až 1100 nm pre napätie 60 kV).

Výsledky ukázali, že distribúcia veľkostí vlákien zvláknených pri 10 kV a 60 kV, je veľmi podobná. Nižšie napätie však produkovalo vlákna s menšou hrúbkou. Nepotvrdil sa však predpoklad, že pri nízkych napätiach dochádza k tvorbe korálok (nedochádza k samotnému elektrostatickému zvláknovaniu), a pri vyšších napätiach dochádza k tvorbe vlákien s väčším priemerom, ako publikoval Md. Mahabub Hasan a spol. [34].

## Tepelné spracovanie TiO<sub>2</sub> vlákien

### - *Termická analýza a analýza fázového zloženia TiO<sub>2</sub> vlákien*

TG analýza bola vykonaná na vzorkách vlákien s označením TiO<sub>2</sub>\_10PVP\_02. Z grafu na obr. 55 je viditeľné, že najvýraznejší pokles hmotnosti (tzn. odstránenie organických zložiek zo štruktúry vlákien) prebiehal od teploty 340 °C, pričom došlo k 55 % úbytku celkovej hmotnosti vzorku. Ďalší pokles hmotnosti bol zaznamenaný v intervale teplôt 340 – 550 °C, pričom došlo k 60 % úbytku hmotnosti.

Prvý exotermický pík pri teplote okolo 300 °C zodpovedal rozkladu polymérnej zložky vlákien a zvyšku organických zložiek propoxidu titaničitého. Druhý exotermický pík pri teplote okolo 450 °C odpovedal kryštalizácii TiO<sub>2</sub>, čo bolo tiež potvrdené RTG analýzou vzorku kalcinovaného na teplotu 500 °C (vid'. obr. 56). RTG analýza TiO<sub>2</sub> vlákien kalcinovaných na teplotu 500, 600, 700, 900, 1100 a 1300 °C (vid'. obr. 56) ukázala vývoj fázového zloženia vzoriek. Pri teplotách od 500 °C do 600 °C obsahovali vlákna 96-98 hm.% anatasu a 4-2 hm.% rutilu (vid'. obr. 56, 57). Pri teplote 700 °C došlo k fázovej transformácii a vlákna obsahovali 93 hm.% rutilu a 7 hm.% anatasu (vid'. obr. 56, 58). Pri teplotách od 900 °C vyššie vlákna obsahovali len jedinú fázu – rutil (vid'. obr. 56, 58).

### - *Vývoj mikroštruktúry vlákien v závislosti na veľkosti kalcinačnej teploty*

Vývoj mikroštruktúry v závislosti na veľkosti teploty kalcinácie je možné vidieť na obr. 57 a 58. Kalcináciou pri teplotách 500 °C resp. 600 °C (vid'. obr. 57) sa vplyvom odstránenia organických zložiek vytvorila porézna štruktúra vlákien. Pri teplote 700 °C, kedy došlo k čiastočnej fázovej transformácii (vid'. obr. 56), vznikla porézna štruktúra, ktorá bola tvorená veľkostne odlišnými zrnami dvoch fáz – väčšie zrná rutil, menšie zrná – anatas (vid'. obr. 58). Na obr. 58 je ďalej možné vidieť, že s ďalším zvyšovaním teploty kalcinácie na 900 – 1300 °C dochádzalo k zníženiu, až úplnému odstráneniu pórovitosti vplyvom rastu zrn rutilovej fáze. Pri teplote 900 °C boli vlákna tvorené slinutými zrnami rutilovej fáze o veľkosti 100 - 200 nm. So zvyšujúcou sa teplotou zrná rutilovej fáze rástli až do rozmeru hrúbky vlákna a morfológia vlákien tak pri teplote 1100 °C tvorila retiazkovú štruktúru (vid'. obr. 58). Pri teplote 1300 °C došlo pri zachovaní hrúbky vlákien k rastu zrn rutilovej fáze v smere dĺžky vlákien (vid'. obr. 58). Takto podlhovasté zrná mali mikrometrové dĺžky.

Voľbou kalcinačnej teploty je tak možné riadiť fázové zloženie vlákien pre špecifické účely a tiež pórovitosť štruktúry vlákien.

## 7.2 Nanovlákná na báze ZrO<sub>2</sub>

### 7.2.1 Vlákna na báze nedopovaného ZrO<sub>2</sub>

Pre počiatočné experimenty stanovenia zvlákniteľnosti prekursorov a charakterizáciu vlákien boli z dôvodu zjednodušenia procesu prípravy testované vlákna čistého, nedopovaného ZrO<sub>2</sub>.

### Morfológia nedopovaných ZrO<sub>2</sub> vlákien

#### - *Vplyv hm. pomerov medzi ZrPr a PVP*

Pri štúdiu vplyvu rôznych hmotnostných pomerov medzi propoxidom Zr a PVP (ZrPr:PVP = 20:80, 30:70, 40:60 a 50:50) na morfológiu vlákien bolo zistené, že pomery v danom rozmedzí nemali významný vplyv na morfológiu zvláknených (nekalcinovaných) vlákien (vid'. obr. 59a až 62a). Pri všetkých pomeroch boli pripravené vlákna so zrovnateľnou

hrúbkou vlákien v rozmedzí 400 nm – 1  $\mu$ m s hladkým povrchom a jednotlivé vlákna boli od seba separované.

### **Tepelné spracovanie ZrO<sub>2</sub> vlákien**

Nakoľko bol po kalcinácii predpokladaný vysoký hmotnostný úbytok, odpovedajúci vysokému obsahu organickej fáze, hrúbka vlákien zostala po kalcinácii na teplotu 550 °C resp. 800 °C takmer bez zmeny: hrúbka vlákien pripravených z prekurzorov o rôznych pomeroch ZrPr/PVP bola u všetkých vzoriek v rozmedzí 400 nm - 1  $\mu$ m. Povrchová štruktúra nie je zo SEM snímok dobre viditeľná (viď. obr. 59b, c až 62b, c), pravdepodobne mohlo teda kalcináciou dôjsť k vytvoreniu poréznej štruktúry so zachovaním veľkostí vlákna zvlákného.

Detailnejšie štúdium morfológie ZrO<sub>2</sub> vlákien je ďalej popísané v nasledujúcej kapitole venované dopovanému ZrO<sub>2</sub>.

### **Analýza fázového zloženia nedopovaných ZrO<sub>2</sub> vlákien**

RTG analýza vzorku ZrO<sub>2</sub>\_10PVP\_04 kalcinovaného na 550 °C ukázala zloženie prevažujúcej monoklinickej fáze (viď. obr. 63). 4 hm.% obsah tetragonálne fáze v nedopovanom ZrO<sub>2</sub> bol zrejme spôsobený nanokryštalickou štruktúrou, ktorá môže byť i nedopovaná stabilná pri izbovej teplote [58].

Na základe uvedených výsledkov, ktoré načrtli chovanie ZrO<sub>2</sub> prekurzorov pri zvláknovaní a základnú charakteristiku vlákien, boli ďalej naplánované experimenty prípravy vlákien dopovaného ZrO<sub>2</sub>.

#### **7.2.2 Vlákna na báze dopovaného ZrO<sub>2</sub>**

Vzhľadom k predčasnej hydrolyze propoxidu Zr a pravdepodobne predčasnej precipitácii fází alebo zložiek zmesi počas pridávania dusičnanu (resp. chloridu) yttritého, ako zdroja dopantu, bolo potrebné zmeniť doposiaľ pripravované postupy prípravy prekurzorov pre zvláknovanie, ako je uvedené v experimentálnej časti prípravy prekurzorov – etanol ako rozpúšťadlo, bol nahradený DMF a k propoxidu Zr bol pridaný acetylacetón pre zvýšenie jeho hydrolytickej stability. Ďalej vzhľadom k uvedeným zmenám, bola pre zlepšenie zvlákniteľnosti zvýšená koncentrácia PVP v DMF na 17,5 hm.%. Táto zmena umožnila pripraviť zvlákniteľný prekurzor, ktorý bol dostatočne stabilný pre zvláknovanie.

#### **Viskozita ZrO<sub>2</sub> prekurzorov**

##### ***- Zmena viskozity prekurzorov v závislosti na teplote***

Pri štúdiu zmeny viskozity prekurzorov 3 a 8 mol.% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopovaného ZrO<sub>2</sub> (prekurzory dopované dusičnanom, resp. chloridom yttritým) v závislosti na teplote v intervale teplôt 25 °C – 40 °C bolo zistené, že podľa predpokladu s rastúcou teplotou prekurzoru, dochádza k poklesu viskozity (viď. obr 64 a 65).

Napr. viskozita vzorky 3 mol.% Y(NO) – ZrO<sub>2</sub>\_17,5PVP\_11 klesla z cca 90 mPa.s (pri 25 °C) na cca 63 mPa.s (pri 40 °C).

##### ***- Zmena viskozity prekurzorov v závislosti na obsahu dopantu***

Pri štúdiu zmeny viskozity prekurzorov v závislosti na obsahu dopantu (3 resp. 8 mol.%) bolo zistené, že 8 mol.% roztoky dosahovali vyšších hodnôt viskozity než 3 mol.% roztoky.

Napr. vzorka 8 mol.% Y(Cl) –ZrO<sub>2</sub>\_17,5PVP\_12 dosahoval pri teplote 25 °C viskozitu 185,5 mPa.s, naproti tomu vzorka 3 mol.% Y(Cl) –ZrO<sub>2</sub>\_17,5PVP\_15 dosahoval pri teplote 25 °C 143 mPa.s (viď. obr. 64 a 65).

- **Zmena viskozity prekurzorov v závislosti na zlúčenine dopantu**

Pri štúdiu zmeny viskozity prekurzorov v závislosti na zlúčenine dopantu bolo zistené, že viskozita sa v závislosti na zlúčenine dopantu (dusičnan, resp. chlorid yttritý) výrazne nemenila.

Napr. vzorka s 3 mol.% Y(NO) – ZrO<sub>2</sub>\_17,5PVP\_09 dosahoval pri teplote 25 °C viskozitu cca 135 mPa.s, pričom vzorka 3 mol.% Y(Cl) – ZrO<sub>2</sub>\_17,5PVP\_15 dosahoval pri teplote 25 °C viskozitu cca 143 mPa.s (viď. obr. 64).

- **Zmena viskozity prekurzorov v závislosti na hm. pomere medzi propoxidom Zr a PVP**

Pri štúdiu zmeny viskozity prekurzorov v závislosti na hm. pomere medzi ZrPr:PVP bolo zistené, že vyšších hodnôt viskozity dosahovali roztoky s vyšším obsahom PVP, tzn. pomer medzi ZrPr:PVP bol 40:60.

Napr. vzorka 3 mol.% Y(NO) – ZrO<sub>2</sub>\_17,5PVP\_09 (ZrPr:PVP = 40:60) dosahoval pri teplote 25 °C viskozitu cca 135 mPa.s, pričom vzorka s 3 mol.% Y(NO) – ZrO<sub>2</sub>\_17,5PVP\_11 (ZrPr:PVP = 60:40) dosahoval pri teplote 25 °C viskozitu cca 90 mPa.s (viď. obr. 64).

Vyššie uvedené výsledky popisujú rozsah viskozity zvlákniteľných prekurzorov, pričom namerané dáta sú v súlade s viskozitami zvlákniteľných roztokov na báze propoxidu Zr a PVP zistenými autormi Zhao, Yiyang a spol., ktorí uvádzajú, že viskozita prekurzorov s 9 hm.% PVP je približne 436 mPa.s [59].

Tieto výsledky sú v nasledujúcej kapitole dané do súvislosti s morfológiou pripravených vlákien.

## **Morfológia ZrO<sub>2</sub> vlákien**

Pre posúdenie vplyvu koncentrácie dopantu na morfológiu vlákien boli zvláknované prekurzory s 3-8 mol.% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Na obr. 67 sú zachytené mikroštruktúry zvlákných vlákien Y-ZrO<sub>2</sub> s rozdielnym množstvom dopantu: 3; 5,5; a 8 mol.%. Snímky ukazujú, že koncentrácia dopantu nemala vplyv na morfológiu zvlákných vlákien. Na výslednú morfológiu vlákien nemala v porovnaní s predchádzajúcimi experimentmi zásadný vplyv ani zmena viskozity prekurzorov. Súčasne bola tiež zrovnateľná morfológia vlákien, ktoré boli zvláknené z prekurzorov s rôznym zdrojom yttria (viď. obr 67). Bolo preukázané, že z dusičnanu i chloridu yttritého boli zvláknením získané hladké vlákna s približne mikrometrovou hrúbkou.

Získané výsledky ukazujú, že zvýšenie obsahu dopantu v prekurzore ZrO<sub>2</sub> nezmenilo jeho schopnosť zvláknenia a jeho zvláknením vznikli bez defektné, separované vlákna.

## **Tepelné spracovanie dopovaných ZrO<sub>2</sub> vlákien**

- **Termická analýza a analýza fázového zloženia ZrO<sub>2</sub> vlákien**

Z grafu TGA vzorku 3 mol.% Y(NO) – ZrO<sub>2</sub>\_15PVP\_04 na obr. 68 je vidieť, že k zásadnému hmotnostnému úbytku došlo pri teplotách do 550°C, kedy s celkovým úbytkom cca 66 hm.% došlo k rozkladu všetkých organických látok a vzhľadom k tomu, že sa výsledná hmotnosť v teplotnom rozsahu do 1200 °C už nezmenila, môžeme považovať pri teplotách

nad 600 °C chemické zloženie za stabilné a konečné – tzn. produktom je oxid zirkoničitý. Zrovnateľné termické chovanie môžeme predpokladať tiež u ostatných vlákien.

RTG analýza vlákien na báze  $Y_2O_3$  dopovaného  $ZrO_2$  kalcinovaných na teplotu 900 °C potvrdila predpokladané fázové zloženie (viď. obr. 69, 70). Vlákná s obsahom 3 mol.%  $Y_2O_3$  obsahovali 97,1 % tetragonálnej a 2,9 % kubickej fáze. Nakoľko by malo byť toto fázové zloženie čisto tetragonálne, je prítomnosť 2,9 % kubickej fáze  $ZrO_2$  v rozpore s fázovým diagramom. Fázový diagram, s ktorým boli získané dáta porovnávané bol vytvorený z experimentálnych dát pre keramiku s mikrometrickou veľkosťou zŕn [60], a teda nanometrická veľkosť zŕn vlákien môže ovplyvniť fázové zloženie. U vzorky s obsahom 8 mol.%  $Y_2O_3$  sa fázové zloženie (100 % kubickej fáze) nelíšilo od fázového diagramu.

#### - *Vývoj mikroštruktúry vlákien v závislosti na veľkosti kalcinačnej teploty*

Ďalšie experimenty boli zamerané na štúdium vplyvu veľkosti teploty kalcinácie na morfológiu vlákien. Analýza mikroštruktúry bola prevedená na vláknach zvláknených z roztokov s 3 a 8 mol.% dopantu dusičnanu, resp. chloridu yttritého ( $Y(NO)$  resp.  $Y(Cl)$ ) pri rôznych pomeroch propoxidu Zr ku PVP (40:60; 50:50, 60:40). Na obr. 71 (3 mol.% dopantu) je vidieť, že s rastúcou teplotou kalcinácie dochádza k znižovaniu priemeru vlákien, čo potvrdzuje, že vplyvom kalcinácie dochádza k odstráneniu organickej zložky vlákien. Napr. u vzorky 3 mol.%  $Y(NO)$  –  $ZrO_2$ \_17,5PVP\_04 klesla stredná hodnota priemerov zvláknených vlákien po kalcinácii na teplotu 1100 °C z cca 450 nm (as spun) na cca 130 nm (vlákna kalcinované na teplotu 1100°C). Vývoj mikroštruktúry vlákien zvláknených zo vzorky 3 mol.%  $Y(NO)$  –  $ZrO_2$ \_17,5PVP\_04, v závislosti na teplote kalcinácie, je vidieť na obr. 72. Zvláknené vlákna (as spun) mali hladkú neporéznu štruktúru. Pri kalcinácii na teplotu 700 °C vznikla porézna štruktúra vlákien s nano-metrovou (nm) veľkosťou zŕn. Pri ďalšom náraste teploty kalcinácie, na 1100 °C, dochádzalo k rastu zŕn oxidu zirkoničitého, pričom dochádzalo k postupnému odstráneniu poréznej štruktúry.

Na obr. 73 (8 mol.% dopantu) je vidieť, že s rastúcou teplotou kalcinácie opäť dochádza k znižovaniu priemeru vlákien, čo potvrdzuje, že vplyvom kalcinácie dochádza k odstráneniu organickej zložky vlákien. Avšak na rozdiel od vlákien, zvláknených z roztoku s 3 mol.% dopantu, priemery vlákien, zvláknených z roztoku s 8 mol.% dopantu, dosahovali vyšších hodnôt. Napr. vlákna zvláknené z prekursoru s 8 mol.%  $Y(NO)$  a pomerom medzi  $ZrPr:PVP = 40:60$  po kalcinácii na teplotu 1100 °C dosahovali priemernú hodnotu priemeru vlákien cca 300 nm, pričom vlákna s 3 mol.%  $Y(Cl)$  a pomerom medzi  $ZrPr:PVP = 40:60$  po kalcinácii na teplotu 1100 °C dosahovali priemernú hodnotu priemeru vlákien cca 150 nm.

Vlákná po kalcinácii na teplotu 700 °C zostávali stále pružné, rovnako ako tie zvláknené (as spun). Pri zvyšujúcej sa teplote kalcinácie sa zvyšovala aj krehkosť vlákien (viď. obr. 74). Príčinou flexibility  $ZrO_2$  vlákien môže byť rozptýlenie mechanickej energie v rámci pružnej deformácie v dôsledku dlhej dĺžky nanovlákien. Navyše zhutňovanie bez spekanie pri teplote 850 °C by mohlo prispieť k ich voľnému pohybu a tým k ich pružnosti zvýšenej [61].

## 8. Záver

Teoretická časť diplomovej práce obsahuje rešerš doposiaľ publikovaných poznatkov v oblasti keramických vlákien (ich výroby, aplikácií) a elektrostatického zvlákňovania prekursorov na báze  $\text{TiO}_2$  a  $\text{ZrO}_2$ .

Experimentálna časť práce je zameraná na prípravu a charakterizáciu  $\text{TiO}_2$  a  $\text{ZrO}_2$  vlákien, pričom bolo zistené, že:

### *Vlákná na báze $\text{TiO}_2$*

Z prekursorov na báze propoxidu titaničitého a kalcináciou pri teplote 500; 600; 700; 900; 1100 a 1300 °C boli elektrostatickým zvlákňovaním pripravené  $\text{TiO}_2$  vlákna s hrúbkou v rozmedzí 100 - 2500 nm.

Pri štúdiu vplyvu prekursoru na zvlákňiteľnosť a morfológiu vlákien bolo zistené, že viskozita v rozmedzí 25 – 130 mPa.s a koncentrácia PVP v EtOH v rozsahu 10-15-20 hm.% boli vhodné pre zvlákňovanie a významne neovplyvňovali morfológiu vlákien.

Pri štúdiu vplyvu procesných parametrov na morfológiu vlákna bolo zistené, že veľkosť aplikovaného napätia v rozsahu 10 – 60 kV a vzdialenosť medzi kolektorom a emitomom v rozsahu 10; 15; 20 a 25 cm nemala výrazný vplyv na morfológiu vlákien. Bol však potvrdený predpoklad, že so znižujúcim sa priemerom ihly dochádza k znižovaniu priemeru vlákien.

Pri tepelnom spracovaní vlákien (kalcinácii) došlo k najväčšiemu hmotnostnému úbytku v intervale teplôt 340 – 550 °C, pričom bol tento úbytok spôsobený rozkladom polymérnej zložky a odstránením organických zložiek zo štruktúry vlákien. Pri teplote okolo 450 °C dochádzalo ku kryštalizácii  $\text{TiO}_2$ . Fázové zloženie sa s kalcinačnou teplotou od 500 °C menilo od anatasovej fázy, cez zmes s rutilom až po čistý rutil pri teplote 900 °C. So zmenou fázového zloženia došlo ku zmene morfológie vlákien od poréznej nanoštruktúry po retiazkovitú štruktúru, ktorá bola tvorená zrnami  $\text{TiO}_2$  o veľkosti okolo 2  $\mu\text{m}$ .

### *Vlákná na báze $\text{ZrO}_2$*

Elektrostatickým zvlákňovaním a kalcináciou pri teplotách 550; 700; 800; 900 a 1100 °C boli z prekursorov na báze propoxidu zirkoničitého pripravené  $\text{ZrO}_2$  vlákna dopované 0 – 8 mol.%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  s hrúbkou v rozmedzí 50 – 1000 nm.

Pri štúdiu vplyvu prekursoru na zvlákňiteľnosť a morfológiu vlákien bolo zistené, že viskozita v rozmedzí 65 – 170 mPa.s, koncentrácia PVP v EtOH 10 hm.% a v DMF 15 - 17,5 hm.%, typ a obsah dopantu  $\text{Y}_2\text{O}_3$  v rozsahu 0 – 8 mol.% boli vhodné pre zvláknenie. Tento rozsah parametrov nemal významný vplyv na morfológiu vlákna.

Pri tepelnom spracovaní vlákien (kalcinácii) došlo k zásadnému hmotnostnému úbytku pri teplotách do 550°C. Bolo zistené, že s rastúcou teplotou kalcinácie dochádza k znižovaniu priemeru vlákien, čo potvrdzuje, že vplyvom kalcinácie dochádza k odstráneniu organickej zložky vlákien.

V závislosti na zvyšujúcej sa teplote kalcinácie dochádzalo ku zmene morfológie vlákien od poréznej nanoštruktúry po retiazkovitú neporéznu štruktúru, ktorá bola tvorená mikrometrovými zrnami  $\text{ZrO}_2$ .

RTG analýza vlákien na báze nedopovaného  $\text{ZrO}_2$  kalcinovaných na teplotu 550 °C ukázala zloženie prevažujúcej monoklinickej fázy.

RTG analýza vlákien na báze  $\text{Y}_2\text{O}_3$  dopovaného  $\text{ZrO}_2$  (3 mol.%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) kalcinovaných na teplotu 900 °C ukázala zloženie prevažujúcej tetragonálnej fázy. RTG analýza vlákien na

báze  $Y_2O_3$  dopovaného  $ZrO_2$  (8 mol.%  $Y_2O_3$ ) kalcinovaných na teplotu  $900\text{ }^\circ\text{C}$  ukázala zloženie čisto kubickej fáze.

Bolo zistené, že vlákna po kalcinácii na teplotu  $700\text{ }^\circ\text{C}$  zostávali stále pružné, rovnako ako tie zvláknené (as spun). Pri zvyšujúcej sa teplote kalcinácie sa zvyšovala aj krehkosť vlákien.

Uvedené experimenty boli realizované v rámci výskumu projektu COST LD 15068 a výsledky sú súčasťou článku „Electrospinning and thermal treatment of yttria doped zirconia fibres“, publikovaného v *Ceramics International: Volume 43, Issue 10, July 2017, Pages 7581-7587* a ďalej boli prezentované formou 3 plagátov na medzinárodných konferenciách. Článok a náhľady plagátov sú súčasťou prílohy B tejto práce.

## Zoznam literatúry

- [1] CLAUSS, Bernd a Dirk SCHAWALLER. Modern Aspects of Ceramic Fiber Development. *Advances in Science and Technology* [online]. 2006, 50, 1-8 [cit. 2016-08-02]. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AST.50.1. ISSN 1662-0356. Dostupné z: <http://www.scientific.net/AST.50.1>
- [2] KRENKEL, Walter. Ceramic matrix composites: fiber reinforced ceramics and their applications. Weinheim: Wiley-VCH, c2008. ISBN 3527313613
- [3] Ceramic Fibers and Coatings [online]. Washington, D.C: National Academies Press, 1998 [cit. 2016-08-02]. ISBN 978-0-309-05996-1.
- [4] Inorganic nanofibrous powders: NnF CERAM® – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Pardam nanotechnology [online]. [cit. 2016-10-17]. Dostupné z: <http://pardam.cz/wpcproduct/nnf-ceram-al2o3/>
- [5] Chemiefasern textil-industrie: Zeitschrift für die gesamte textil-industrie : Internationale Fachzeitschrift für Faser- und Textiltechnik, Textilveredlung und Textilwirtschaft. Frankfurt a/Main, 1981.
- [6] Zircar Zirconia, Inc. [online]. Florida, NY 10921-0287, 2007 [cit. 2016-08-09]. Dostupné z: <http://zircarzirconia.com/>
- [7] BELITSKUS, David. Fiber and whisker reinforced ceramics for structural applications. New York: M. Dekker, c1993. Materials engineering (Marcel Dekker, Inc.), 4. ISBN 0824791118.
- [8] BUNSELL, A. R. Fibre reinforcements for composite materials. New York: Elsevier, c1988.
- [9] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry [online]. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000 [cit. 2016-08-10]. ISBN 9783527306732.
- [10] REINHART, Theodor J. Composites : Ohio: Metals Park, 1987. ISBN 0-87170-279-7.
- [11] COOKE, Theodore F. Inorganic Fibers-A Literature Review. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 1991, 74(12), 2959-2978 [cit. 2016-08-10]. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1991.tb04289.x. ISSN 0002-7820. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1151-2916.1991.tb04289.x>
- [12] WEDDELL, J. K. Continuous Ceramic Fibres. *The Journal of The Textile Institute* [online]. 2008, 81(4), 333-359 [cit. 2016-08-10]. DOI: 10.1080/00405009008658717. ISSN 0040-5000. Dostupné z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00405009008658717>

- [13] CONTRIBUTORS, Frederick T. Wallenberger .. [et al.] a Frederick T. Wallenberger. EDITOR. Advanced inorganic fibers processes--structures--properties--applications. Boston: Kluwer Academic, 2000. ISBN 9781441987228.
- [14] Ziegelindustrie International: Technical Paper | Fachbeitrag. Ziegelindustrie International [online]. [cit. 2016-08-10]. Dostupné z: [http://www.zi-online.info/en/artikel/zi\\_2011-7-8\\_Oxide-ceramic\\_continuous\\_fibres\\_and\\_ceramic\\_fibre\\_reinforced\\_composites\\_1240758.html](http://www.zi-online.info/en/artikel/zi_2011-7-8_Oxide-ceramic_continuous_fibres_and_ceramic_fibre_reinforced_composites_1240758.html)
- [15] SCHAWALLER, D. a B. CLAUSS. Preparation of Non-Oxide Ceramic Fibers in the Systems Si-C-N and Si-B-C-N. High Temperature Ceramic Matrix Composites [online]. Weinheim, FRG: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2001, s. 56 [cit. 2016-08-10]. DOI: 10.1002/3527605622.ch10. ISBN 9783527605620. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/3527605622.ch10>
- [16] RAMASESHAN, Ramakrishnan, Subramanian SUNDARRAJAN, Rajan JOSE a S. RAMAKRISHNA. Nanostructured ceramics by electrospinning. Journal of Applied Physics [online]. 2007, 102(11), 111101- [cit. 2016-10-24]. DOI: 10.1063/1.2815499. ISSN 00218979. Dostupné z: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/102/11/10.1063/1.2815499>
- [17] SALALHA, W, J KUHN, Y DROR a E ZUSSMAN. Encapsulation of bacteria and viruses in electrospun nanofibres. Nanotechnology [online]. 2006, 17(18), 4675-4681 [cit. 2016-08-23]. DOI: 10.1088/0957-4484/17/18/025. ISSN 0957-4484. Dostupné z: <http://stacks.iop.org/0957-4484/17/i=18/a=025?key=crossref.8f6a45e08ebaf7c20c25013d12e02d4c>
- [18] LI, Dan, Jesse T. MCCANN, Younan XIA a Manuel MARQUEZ. Electrospinning: A Simple and Versatile Technique for Producing Ceramic Nanofibers and Nanotubes. Journal of the American Ceramic Society [online]. 2006, 89(6), 1861-1869 [cit. 2016-08-23]. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2006.00989.x. ISSN 0002-7820. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1551-2916.2006.00989.x>
- [19] Yang X, Shao C, Liu Y, Mu R, Guan H. Nanofibers of CeO<sub>2</sub> via an electrospinning technique. Thin Solid Films. 2005;478(1–2):228-31
- [20] LI, Dan a Younan XIA. Fabrication of Titania Nanofibers by Electrospinning. Nano Letters [online]. 2003, 3(4), 555-560 [cit. 2016-08-23]. DOI: 10.1021/nl034039o. ISSN 1530-6984. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl034039o>
- [21] CHOI, Sung-Seen, Seung Goo LEE, Seung Soon IM, Seong Hun KIM a Yong L. JOO. Silica nanofibers from electrospinning/sol-gel process. Journal of Materials Science Letters [online]. 22(12), 891-893 [cit. 2016-08-23]. DOI: 10.1023/A:1024475022937. ISSN 02618028. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1023/A:1024475022937>

- [22] Viswanathamurthi P, Bhattarai N, Kim HY, Khil MS, Lee DR, Suh EK. GeO<sub>2</sub> fibers: Preparation, morphology and photoluminescence property. *The Journal of Chemical Physics*. 2004;121(1):441-5.
- [23] Jon Stanger NTaMS. *Electrospinning: Smithers Rapra Technology*; 2005. 206 p
- [24] Illustration of electrospinning setup. Researchgate [online]. [cit. 2016-08-23]. Dostupné z: [https://www.researchgate.net/figure/224285290\\_fig2\\_Illustration-of-electrospinning-setup-consisting-of-a-power-supply-injection-pump-and](https://www.researchgate.net/figure/224285290_fig2_Illustration-of-electrospinning-setup-consisting-of-a-power-supply-injection-pump-and)
- [25] Schematic illustration of compound Taylor cone formation. Omicsonline [online]. [cit. 2016-08-23]. Dostupné z: <http://www.omicsonline.org/JBBSimages/2155-9538-3-121-g005.html>
- [26] BIN DING, Jianyong Yu. *Electrospun nanofibers for energy and environmental applications*. Aufl. 2014. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2014. ISBN 9783642541605.
- [27] WENDORFF, Joachim H., Seema AGARWAL a Andreas GREINER. *Electrospinning: materials, processing, and applications*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2012.
- [28] BHARDWAJ, Nandana a Subhas C. KUNDU. *Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique*. *Biotechnology Advances*[online]. 2010, 28(3), 325-347 [cit. 2016-08-30]. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2010.01.004. ISSN 07349750. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0734975010000066>
- [29] LI, Haoyi a Weimin YANG. *Electrospinning Technology in Non-Woven Fabric Manufacturing*. *Non-woven Fabrics* [online]. InTech, 2016 [cit. 2016-08-23]. DOI: 10.5772/62200. ISBN 978-953-51-2271-5. Dostupné z: <http://www.intechopen.com/books/non-woven-fabrics/electrospinning-technology-in-non-woven-fabric-manufacturing>
- [30] Sukigara S, Gandhi M, Ayutsede J, Micklud M, Ko F (2003) Regeneration of Bombyx mori silk by electrospinning – part 1: processing parameters and geometric properties. *Polymer* 44: 5721-5727.
- [31] Zeng J, Haoqing H, Schaper A, Wendorff JH, Grein A (2003) Poly-L-lactide nanofibers by electrospinning- influence of solution viscosity and electrical conductivity on fiber diameter and fiber morphology. *Polymer* 3: 102-110.
- [32] *One-dimensional nanostructures*. New York: Springer, 2013, p. cm. ISBN 9783642364266.

- [33] SON, Won Keun, Ji Ho YOUK, Taek Seung LEE a Won Ho PARK. The effects of solution properties and polyelectrolyte on electrospinning of ultrafine poly(ethylene oxide) fibers. *Polymer* [online]. 2004, 45(9), 2959-2966 [cit. 2016-08-23]. DOI: 10.1016/j.polymer.2004.03.006. ISSN 00323861. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S003238610400223X>
- [34] MOHAMMAD ANWARUL AZIM, Abu Yousuf. Effect of Electrospinning Parameters on Fiber Morphology of Tissue Engineering Scaffolds: A Review. *Journal of Fashion Technology & Textile Engineering* [online]. 2014, 02(03), - [cit. 2016-08-23]. DOI: 10.4172/2329-9568.1000114. ISSN 23299568. Dostupné z: [http://www.scitechnol.com/effect-of-electrospinning-parameters-on-fiber-morphology-of-tissue-engineering-scaffolds-a-review-oNlk.php?article\\_id=2475](http://www.scitechnol.com/effect-of-electrospinning-parameters-on-fiber-morphology-of-tissue-engineering-scaffolds-a-review-oNlk.php?article_id=2475)
- [35] Fong H, Chun I, Reneker DH (1999) Beaded nanofibers formed during electrospinning. *Polymer* 40: 4585-4592.
- [36] ZUO, Weiwei, Meifang ZHU, Wen YANG, Hao YU, Yanmo CHEN a Yu ZHANG. Experimental study on relationship between jet instability and formation of beaded fibers during electrospinning. *Polymer Engineering & Science* [online]. 2005, 45(5), 704-709 [cit. 2016-08-23]. DOI: 10.1002/pen.20304. ISSN 0032-3888. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pen.20304>
- [37] J. Watthanaarun, V. Pavarajarn, and P. Supaphol, "Titanium (IV) oxide nanofibers by combined sol-gel and electrospinning techniques: preliminary report on effects of preparation conditions and secondary metal dopant," *Science and Technology of Advanced Materials*, vol. 6, no. 3-4, pp. 240–245, 2005.
- [38] SU, Meiyong, Jing WANG, Haiying DU, Pengjun YAO, Yangong ZHENG a Xiaogan LI. Characterization and humidity sensitivity of electrospun ZrO<sub>2</sub>: TiO<sub>2</sub> heteronanofibers with double jets. *Sensors and Actuators B: Chemical* [online]. 2012, 161(1), 1038-1045 [cit. 2016-09-28]. DOI: 10.1016/j.snb.2011.12.005. ISSN 09254005. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400511010951>
- [39] K. Fujihara, A. Kumar, R. Jose, S. Ramakrishna, and S. Uchida, "Spray deposition of electrospun TiO<sub>2</sub> nanorods for dyesensitized solar cell," *Nanotechnology*, vol. 18, no. 36, Article ID 365709, pp. 1–5, 2007
- [40] K. Nakata and A. Fujishima, "TiO<sub>2</sub> photocatalysis: design and applications," *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, vol. 13, no. 3, pp. 169–189, 2012.
- [41] Progress on mesoporous titanium dioxide Synthesis, modification – Scientific Figure on ResearchGate. Available from: [https://www.researchgate.net/279059134\\_fig1\\_Fig-1-The-crystal-structure-of-titania-for-a-rutile-b-brookite-c-anatase-Adapted](https://www.researchgate.net/279059134_fig1_Fig-1-The-crystal-structure-of-titania-for-a-rutile-b-brookite-c-anatase-Adapted) [accessed 24 Jan, 2017]

- [42] KAPLAN, Renata, Boštjan ERJAVEC a Albin PINTAR. Enhanced photocatalytic activity of single-phase, nanocomposite and physically mixed TiO<sub>2</sub> polymorphs. *Applied Catalysis A: General* [online]. 2015, 489, 51-60 [cit. 2017-01-24]. DOI: 10.1016/j.apcata.2014.10.018. ISSN 0926860x. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926860X14006310>
- [43] A. R. Boccaccini, J. J. Blaker, V. Maquet, W. Chung, R. Jerome, ^ and S. N. Nazhat, "Poly(D,L-lactide) (PDLLA) foams with TiO<sub>2</sub> nanoparticles and PDLLA/TiO<sub>2</sub>-Bioglass foam composites for tissue engineering scaffolds," *Journal of Materials Science*, vol. 41, no. 13, pp. 3999–4008, 2006.
- [44] Z. Ma, M. Kotaki, R. Inai, and S. Ramakrishna, "Potential of nanofiber matrix as tissue-engineering scaffolds," *Tissue Engineering*, vol. 11, no. 1-2, pp. 101–109, 2005.
- [45] CARATÃO, Bianca, Edgar CARNEIRO, Pedro SÁ, Bernardo ALMEIDA a Sandra CARVALHO. Properties of Electrospun TiO<sub>2</sub> Nanofibers. *Journal of Nanotechnology* [online]. 2014, 2014, 1-5 [cit. 2016-08-24]. DOI: 10.1155/2014/472132. ISSN 1687-9503. Dostupné z: <http://www.hindawi.com/journals/jnt/2014/472132/>
- [46] KUMAR, A., R. JOSE, K. FUJIHARA, J. WANG a S. RAMAKRISHNA. Structural and Optical Properties of Electrospun TiO<sub>2</sub> Nanofibers. *Chemistry of Materials* [online]. 2007, 19(26), 6536-6542 [cit. 2017-01-24]. DOI: 10.1021/cm702601t. ISSN 0897-4756. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm702601t>
- [47] NUANSING, Wiwat, Siayasunee NINMUANG, Wirat JARERNBOON, Santi a Supapan SERAPHIN. Structural characterization and morphology of electrospun TiO<sub>2</sub> nanofibers. *Materials Science and Engineering: B* [online]. 2006, 131(1-3), 147-155 [cit. 2017-01-24]. DOI: 10.1016/j.mseb.2006.04.030. ISSN 09215107. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921510706002352>
- [48] LEE, Sung-Hwan, Cagri TEKMEEN a Wolfgang M. SIGMUND. Three-point bending of electrospun TiO<sub>2</sub> nanofibers. *Materials Science and Engineering: A* [online]. 2005, 398(1-2), 77-81 [cit. 2016-09-28]. DOI: 10.1016/j.msea.2005.03.014. ISSN 09215093. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921509305002364>
- [49] Temperature-Dependent Phase Transitions of ZrO<sub>2</sub>. *Materials design* [online]. 2016 [cit. 2016-08-30]. Dostupné z: <http://www.materialsdesign.com/appnote/temperature-dependent-phase-transitions-zro2>
- [50] SHAO, Changlu, Hongyu GUAN, Yichun LIU, Jian GONG, Na YU a Xinghua YANG. A novel method for making ZrO<sub>2</sub> nanofibres via an electrospinning technique. *Journal of Crystal Growth* [online]. 2004, 267(1-2), 380-384 [cit. 2016-09-28]. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2004.03.065. ISSN 00220248. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022024804003720>

- [51] MAJLING, Ján a Gustav PLESCH. *Technológia špeciálnych anorganických materiálov*. Bratislava: Slovenská technická univerzita, 2002. Edícia skript. ISBN 80-227-1734-7.
- [52] JING, Nao, Miao WANG a Jun KAMEOKA. Fabrication of Ultrathin ZrO<sub>2</sub> Nanofibers by Electrospinning. *Journal of Photopolymer Science and Technology* [online]. 2005, 18(4), 503-506 [cit. 2016-08-30]. DOI: 10.2494/photopolymer.18.503. ISSN 0914-9244. Dostupné z: <http://joi.jlc.jst.go.jp/JST.JSTAGE/photopolymer/18.503?from=CrossRef>
- [53] SUN, Guo-Xun, Fu-Tian LIU, Jian-Qiang BI a Chang-An WANG. Electrospun zirconia nanofibers and corresponding formation mechanism study. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2015, 649, 788-792 [cit. 2016-09-28]. DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.03.068. ISSN 09258388. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838815007768>
- [54] LI, Luping, Peigen ZHANG, Jiandong LIANG a S.M. GUO. Phase transformation and morphological evolution of electrospun zirconia nanofibers during thermal annealing. *Ceramics International* [online]. 2010, 36(2), 589-594 [cit. 2016-09-29]. DOI: 10.1016/j.ceramint.2009.09.030. ISSN 02728842. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0272884209003642>
- [55] TUNÇ, Tuncay a İbrahim USLU. Fabrication and characterization of boron doped yttria-stabilized zirconia nanofibers. *Polymer Engineering & Science* [online]. 2013, 53(5), 963-969 [cit. 2017-01-25]. DOI: 10.1002/pen.23345. ISSN 00323888. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pen.23345>
- [56] 4spin. [online]. [cit. 2015-05-02]. Dostupné z: <https://www.4spin.info/portfolio>
- [57] Lee D.Y, Kim B, Lee S, Lee M, Song Y., Lee J., Titania Nanofibers Prepared by Electrospinning. *Journal of the Korean Physical Society*, Vol. 48, No. 6, June 2006, pp. 1686~1690
- [58] Trunec, M., K. Castkova, and P. Roupcova, *Effect of Phase Structure on Sintering Behavior of Zirconia Nanopowders*. *Journal of the American Ceramic Society*, 2013. 96(12): p. 3720-3727.
- [59] ZHAO, Yiyang, Yufeng TANG, Yingchen GUO a Xiaoyu BAO. Studies of electrospinning process of zirconia nanofibers. *Fibers and Polymers* [online]. 2010, 11(8), 1119-1122 [cit. 2017-04-25]. DOI: 10.1007/s12221-010-1119-0. ISSN 1229-9197. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s12221-010-1119-0>

- [60] WANG, Chong, Matvei ZINKEVICH a Fritz ALDINGER. Phase diagrams and thermodynamics of rare-earth-doped zirconia ceramics. *Pure and Applied Chemistry* [online]. 2007-01-1, 79(10), - [cit. 2017-05-09]. DOI:10.1351/pac200779101731. ISSN 1365-3075. Dostupné z: <http://www.degruyter.com/view/j/pac.2007.79.issue-10/pac200779101731/pac200779101731.xml>
- [61] G. Cadafalch Gazquez, H. Chen, S.A. Veldhuis, A. Solmaz, C. Mota, B.A. Boukamp, C.A. van Blitterswijk, J.E. ten Elshof, L. Moroni Flexible yttrium-stabilized zirconia nanofibers offer bioactive cues for osteogenic differentiation of human mesenchymal stromal cells *ACS Nano*, 10 (2016), pp. 5789–5799

## Zoznam tabuliek a skratiek

### Zoznam tabuliek

Tabuľka 1	Štruktúra vlákna a vlastnosti
Tabuľka 2	Typy chemických väzieb, ich energie a príklady materiálov
Tabuľka 3	Rôzne druhy keramických nanovláknien vyrobené elektrostatický zvlákňovaním
Tabuľka 4	Zloženie roztokov A,B,C – PVP s $M_w = 13\,000\,000$ g/mol
Tabuľka 5	Zmena veľkosti zrna a fáz v závislosti na zmene teploty
Tabuľka 6	Fyzikálne vlastnosti zvlákňovaných roztokov
Tabuľka 7	Označenie, zloženie a zvlákňovacie parametre prekursorov na báze $TiO_2$
Tabuľka 8	Označenie, zloženie a zvlákňovacie parametre prekursorov na báze nedopovaného $ZrO_2$
Tabuľka 9	Označenie, zloženie a zvlákňovacie parametre prekursorov na báze dopovaného $ZrO_2$
Tabuľka 10	Zmena viskozity roztoku $TiO_2$ _15PVP_02 v závislosti na čase/dobe gelácie – starnutie roztoku

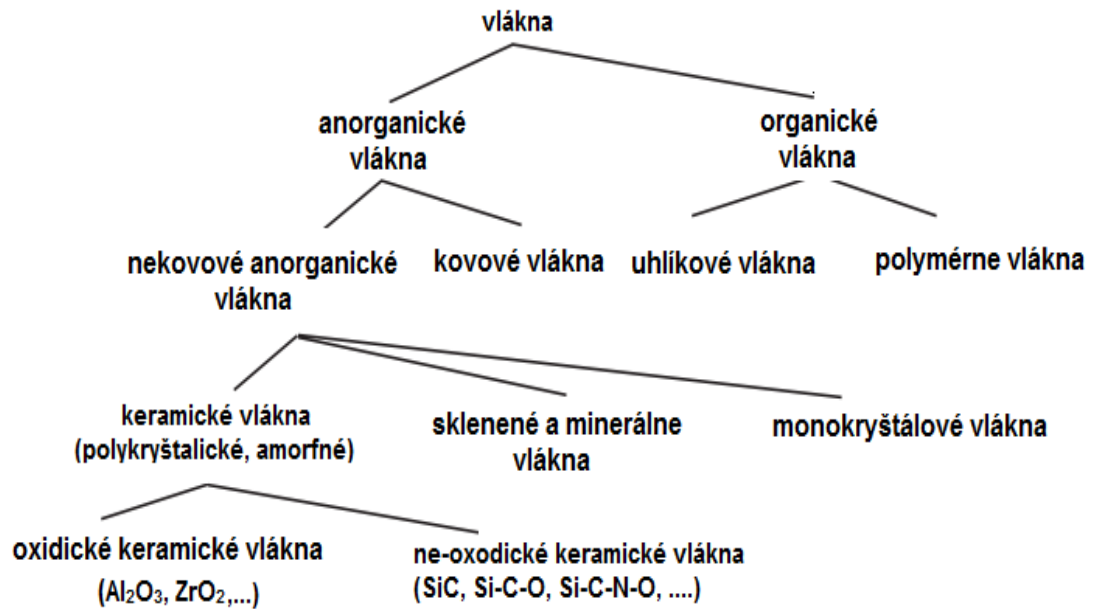
### Zoznam skratiek

AcAc	Acetylacetón
CMC	Kompozit s keramickou maticou
$d_2$	Vnútorý priemer zvlákňovacej ihly
DSSC	Farbivom senzitivovaný solárny článok
DTA	Diferenciálna termická analýza
FESEM	Rastrovacia elektronová mikroskopia v emisnom poli
GUI	Grafické užívateľské rozhranie
HTDSC	Vysoko teplotný diferenčný skenovací kalorimeter
RTG	Röntgenová difrakčná analýza
SEM	Rastrovacia elektronová mikroskopia
TGA	Termogravimetrická analýza

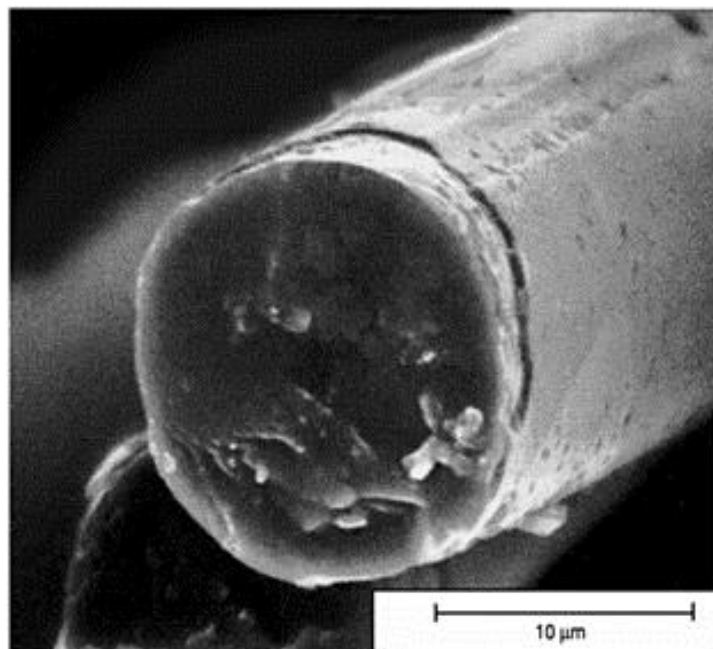
TiPr	Propoxid titaničitý
XRD	Difrakcia röntgenovým paprskom
Y(Cl)	Chlorid yttritý
Y(NO)	Dusičnan yttritý
Y-ZrO <sub>2</sub>	Yttriom dopovaný oxid zirkoničitý
ZrPr	Propoxid zirkoničitý

## Prílohy:

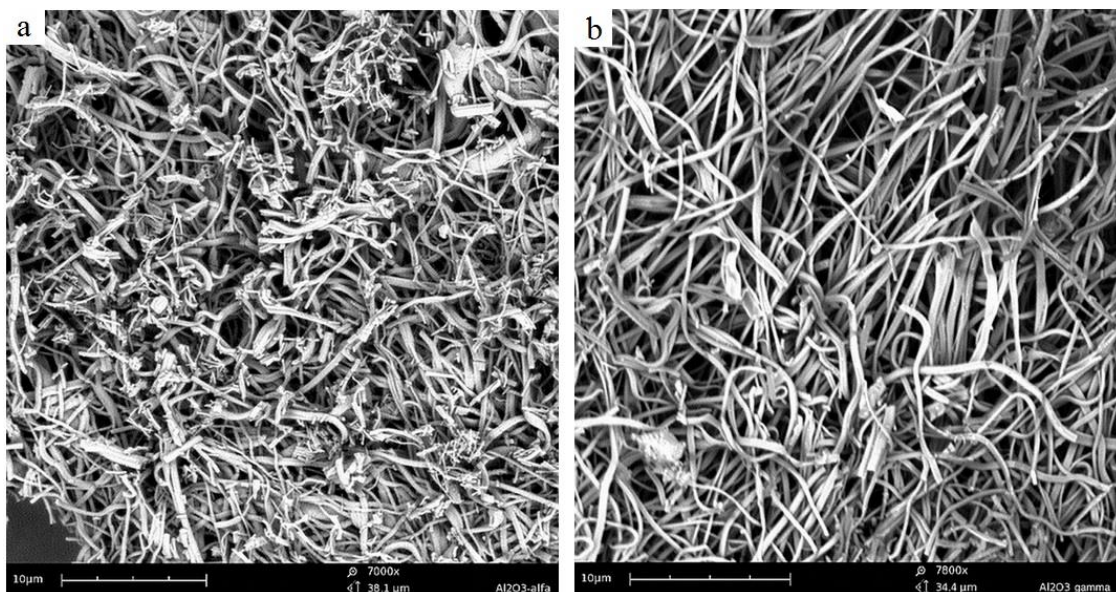
### Príloha A: Obrázková príloha



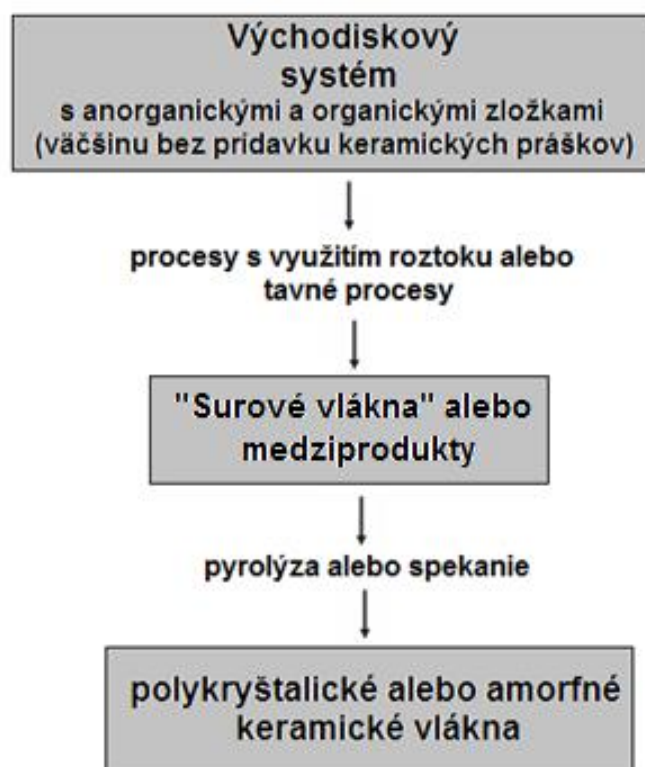
Obr. 1 Všeobecné zaradenie keramických vlákien [2].



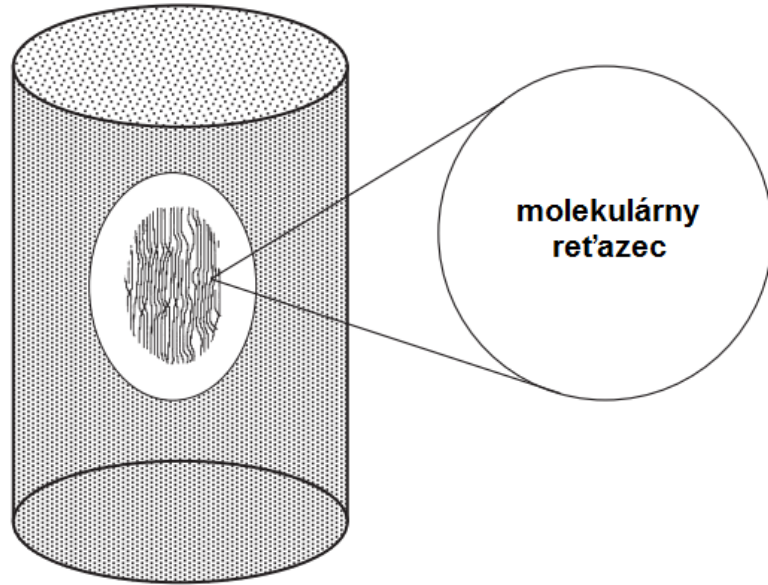
Obr. 2 Jednoduché vlákno z nitridu bóru potiahnuté Nippon Carbon Nicalon™ -neoxidové keramické vlákno [3].



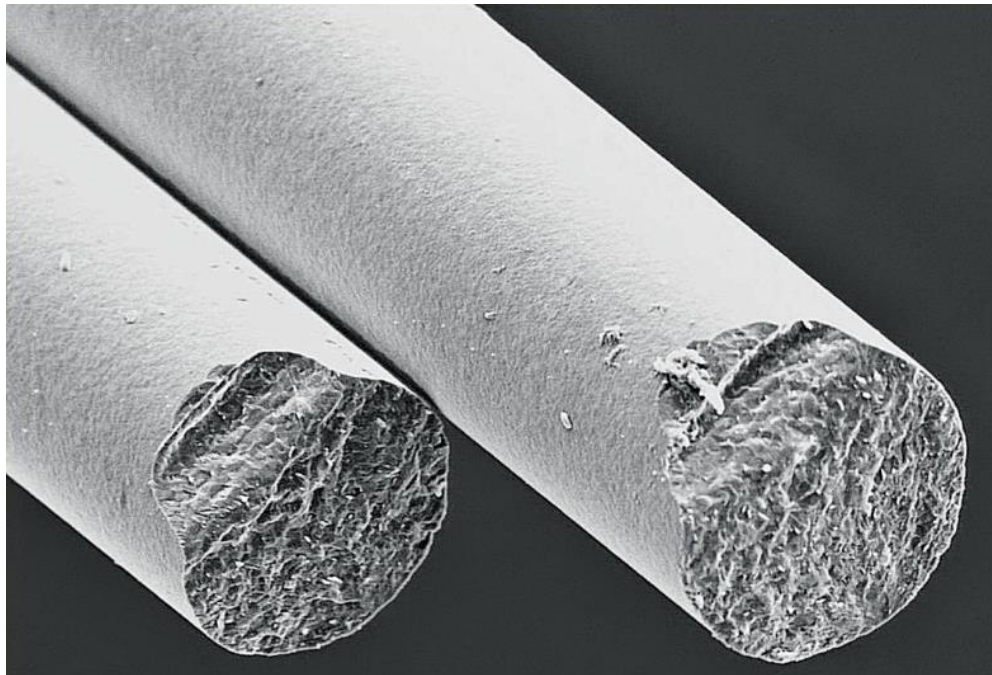
Obr. 3. SEM snímka oxidových vlákien (a)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - alfa (b)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - gama [4].



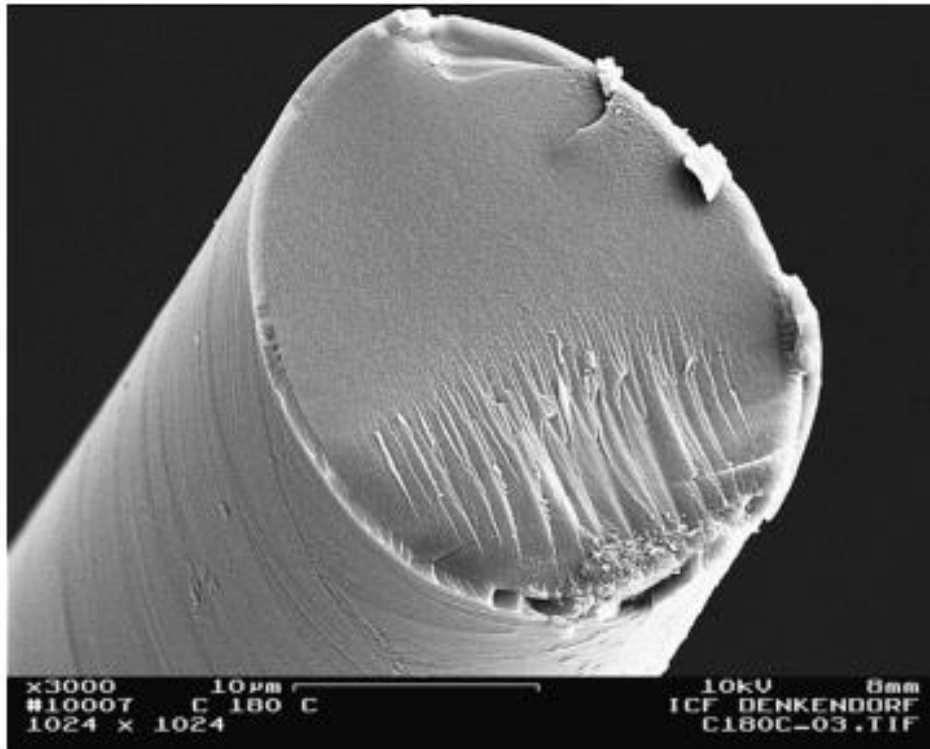
Obr. 4 Proces výroby keramických vlákien [2].



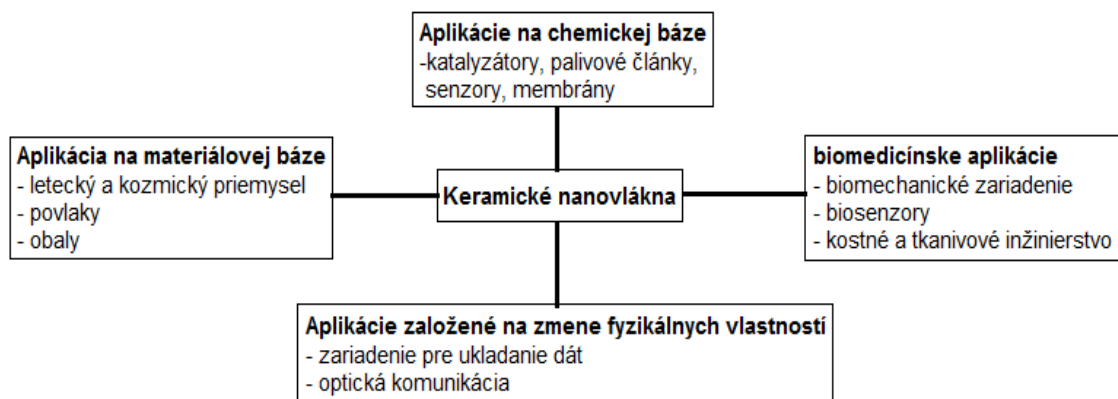
Obr. 5 Dvojfázová kryštalická a amorfná štruktúra vlákna [5].



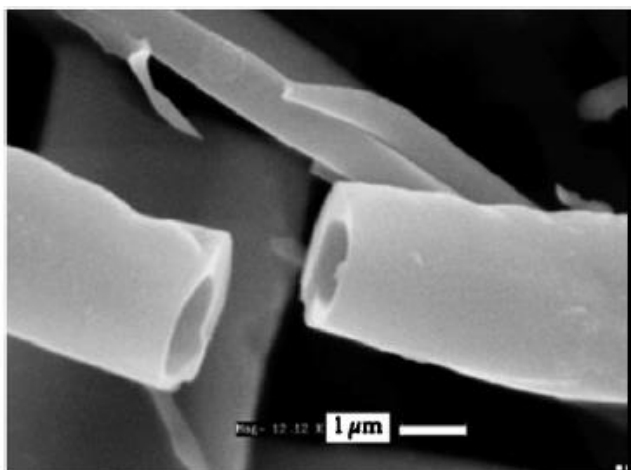
Obr. 6 Mulit-keramické oxidické vlákno na bázy  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  – hrúbka vlákien 10 – 12  $\mu\text{m}$  [14].



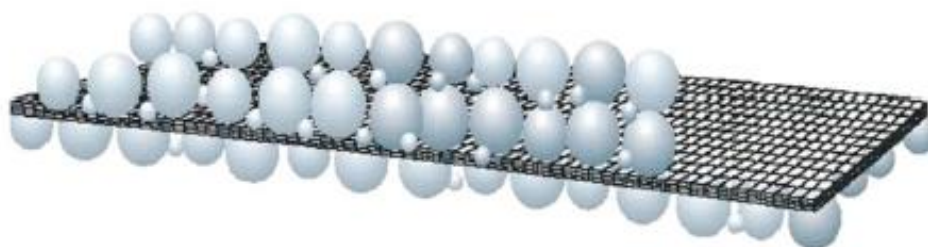
Obr. 7 Si-C-N-vlákno vyrobené z polykarbosilánových prekurzorov. Znáznorené vlákno bolo kalcinované po dobu 12 hod. pri teplote 1500 °C na vzduchu [1].



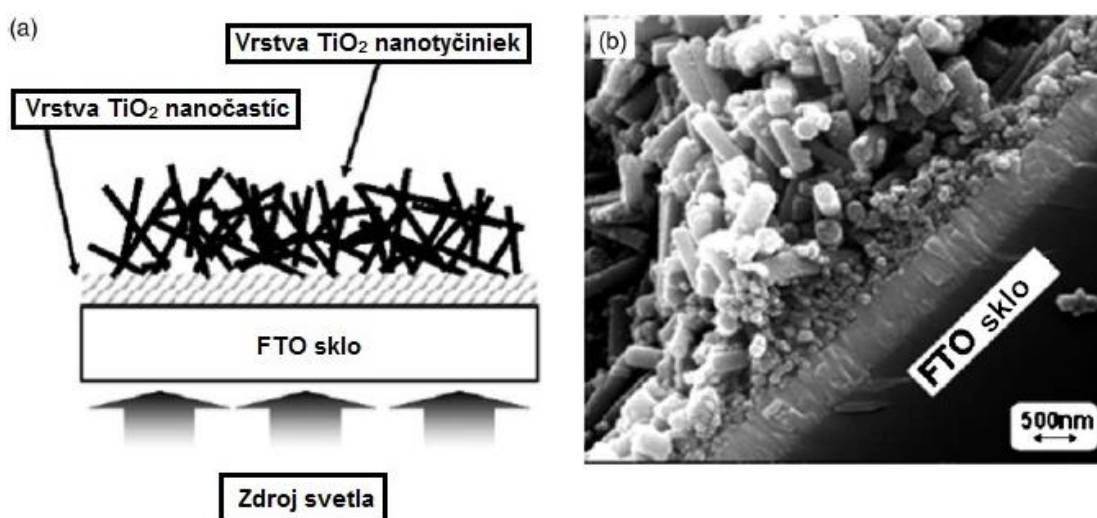
Obr. 8 Aplikácie keramických nanovláknien [16].



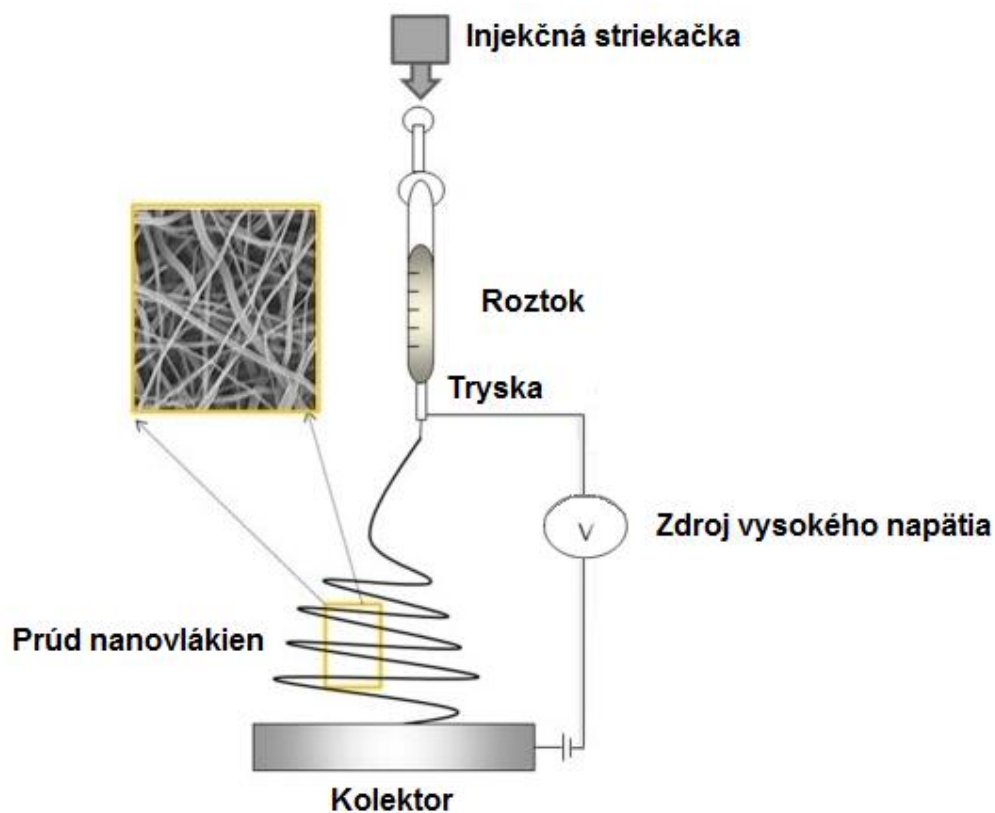
Obr. 9 SEM snímka dutých nanovlákien na báze oxidu vanádu, ktoré boli vyrobené elektrostatickým zvlákňovaním [16].



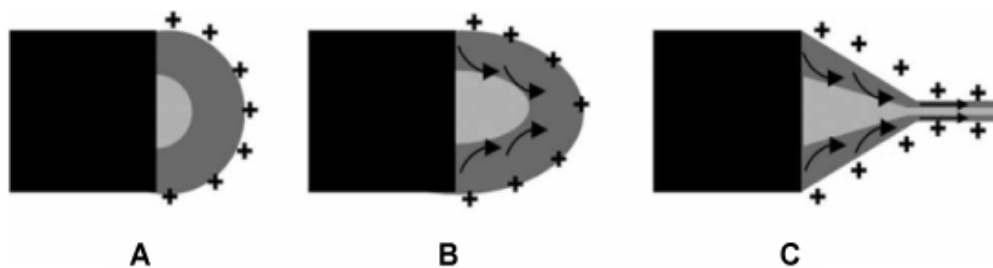
Obr. 10 Konfigurácia keramického oddeľovaču Li-ion batérie [16].



Obr. 11 (a) Schématický prierez DSSC, ktorý využíva vrstvy TiO<sub>2</sub> nanotyčíniek a nanočastíc, (b) SEM snímka vytvoreného DSSC [16].

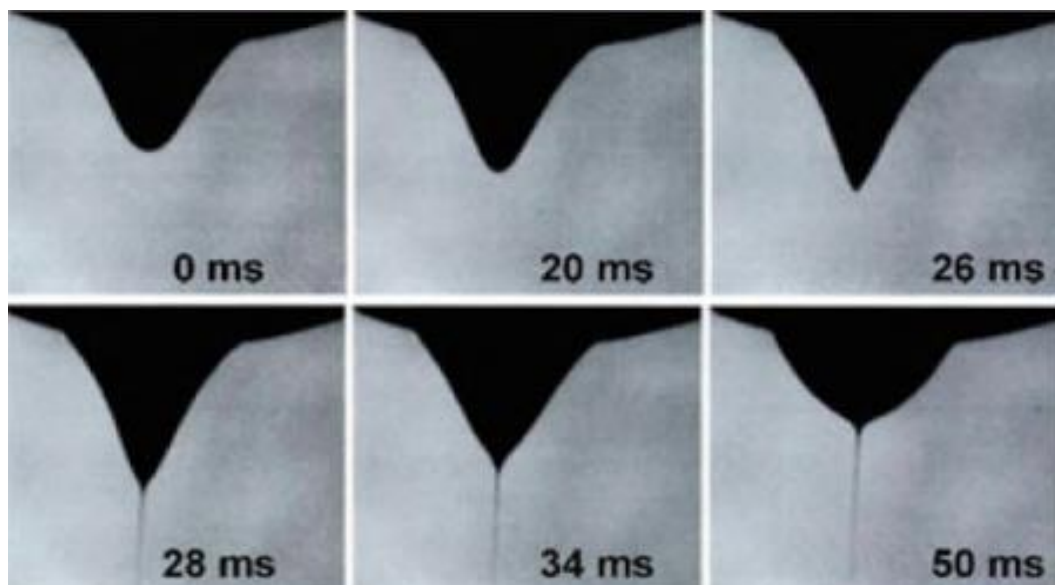


Obr. 12 Nastavenie zariadenia pre elektrostatické zvlákňovanie [24].

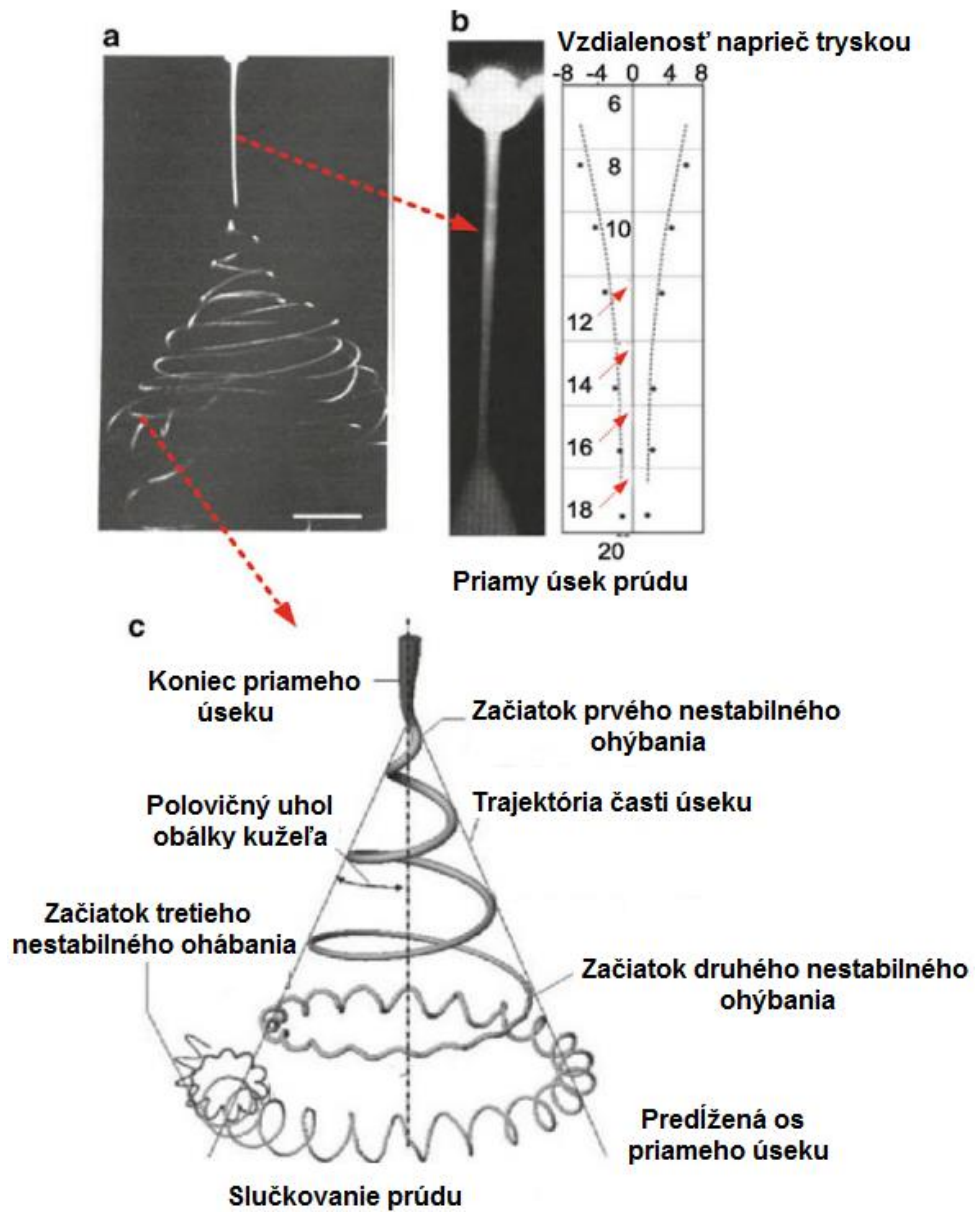


Obr. 13 Schematické znázornenie tvorby Taylorovho kužeľa.

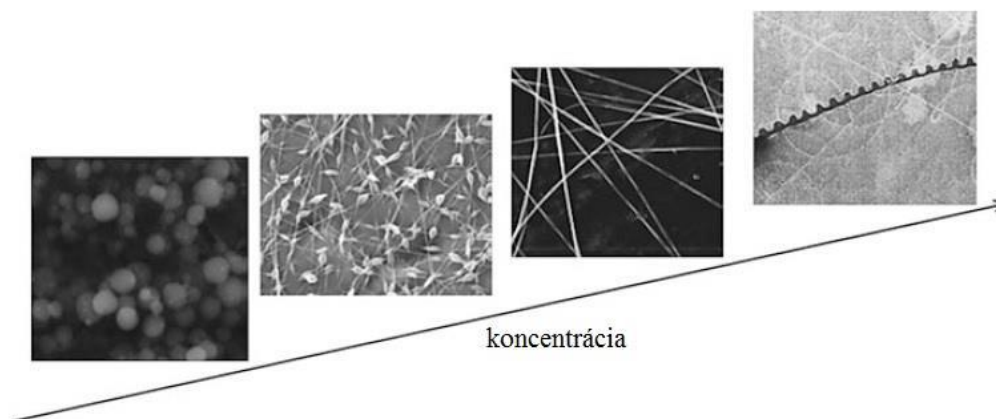
- A) Povrchový náboj povrchu roztoku, B) viskózne ťahanie, ktoré sa prejavuje deformovaním jadra, C) stredová zložka (plášť- jadro) Taylorovho kužeľa, ktorá vzniká v dôsledku neustáleho viskózneho ťahania [25].



Obr. 14 Priebeh deformácie kvapôčky pod vplyvom elektrického poľa pri rôznych časoch po aplikácii vysokého elektrického potenciálu (vysokého napätia) [26].

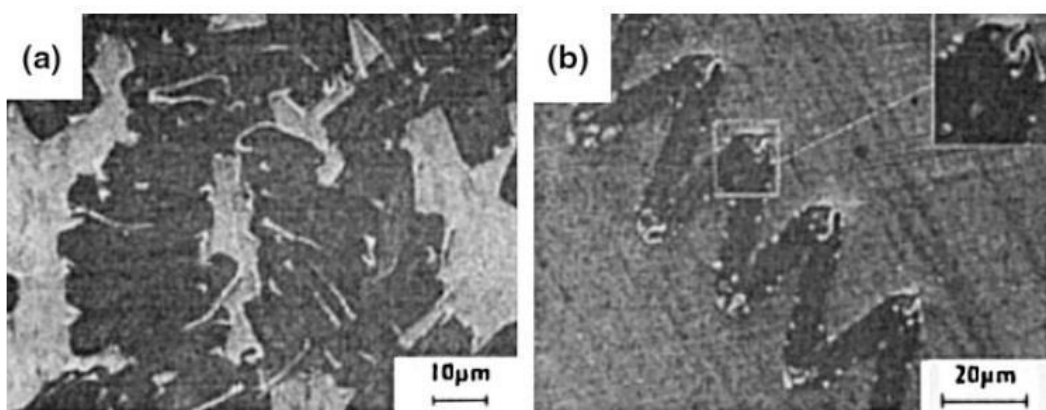


Obr. 15 Proces elektrostatického zvlákňovania: a) experimentálne pozorovanie procesu elektrostatického zvlákňovania [27], b) lineárna časť prúdu s príslušnými zmenami priemeru pozdĺž prúdu (analýza prostredníctvom interferencie farieb) [27], c) schematické znázornenie existujúcej cyklickej časti prúdu ukazuje úsek nestabilného ohýbania [26].

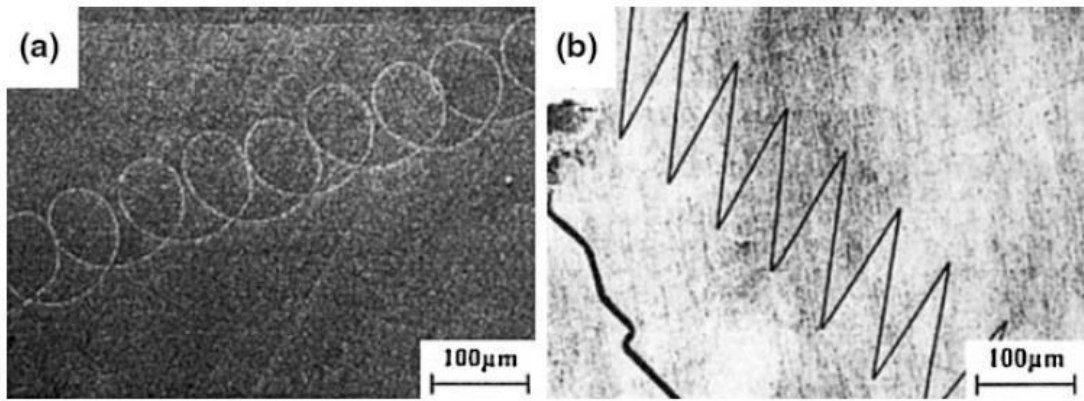


Obr. 16 SEM snímky popisujúce zmenu produktov elektrostatického zvlákňovania v závislosti od koncentrácie roztoku. Snímky sú usporiadané od najnižšej koncentrácie po najvyššiu

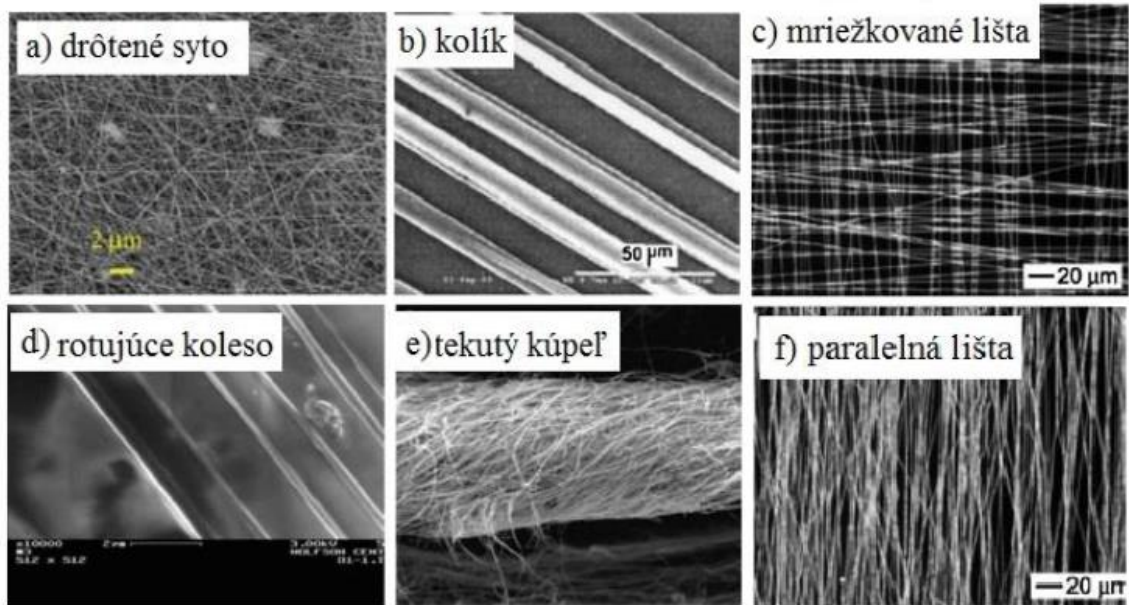
[32].



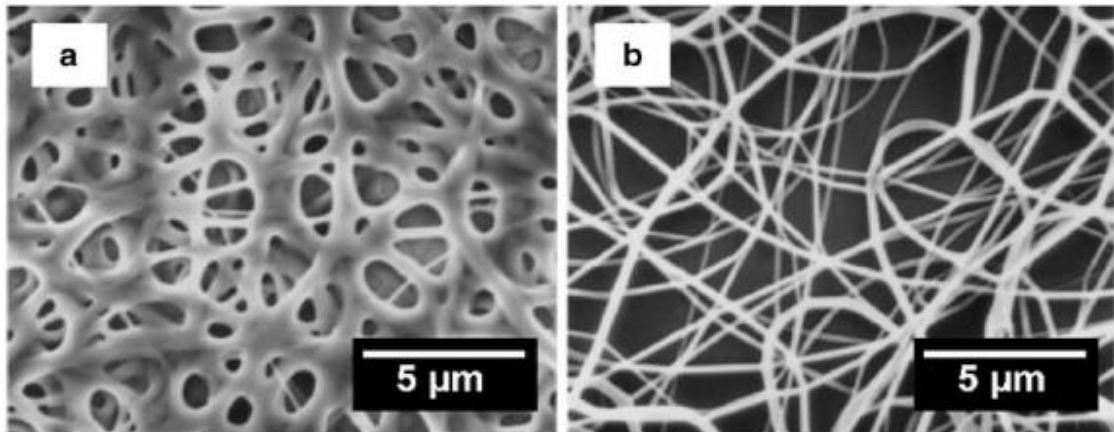
Obr. 17 SEM snímky morfológie polyakrylamidu s ultra vysokou molekulovou hmotnosťou ( $9 \times 10^6$  g/mol) . Koncentrácia a) a b) je 2 hm.% resp. 2,5 hm.% [32].



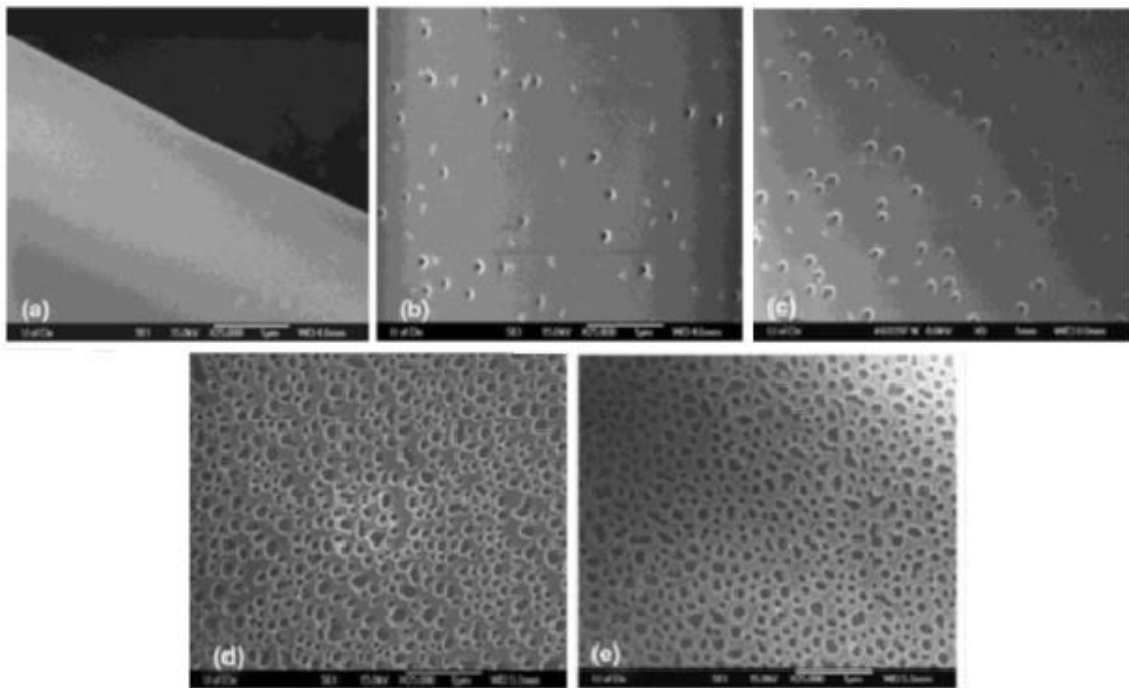
Obr. 18 SEM snímky špirálových vlákien a cik-cak stuhy. Molekulárna hmotnosť polyakrylamidu je  $9 \times 10^6$  g/mol [32].



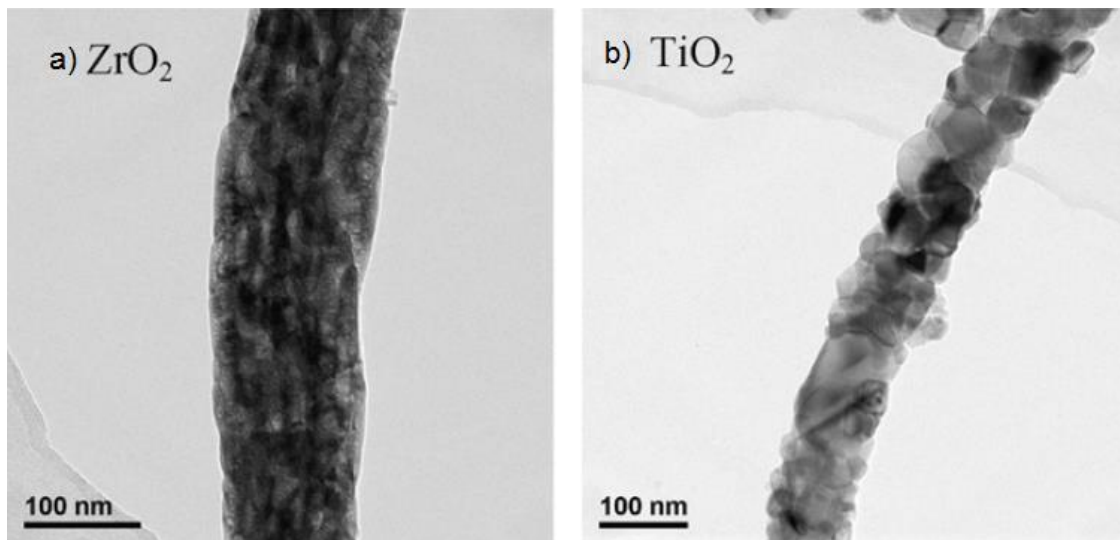
Obr. 19 SEM snímky morfológie elektrostaticky zvlákněných vlákien v závislosti na type kolektoru [32].



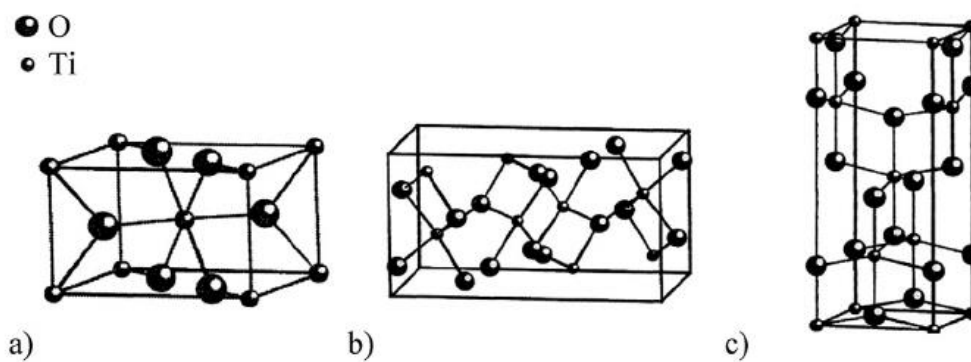
Obr. 20 FESEM snímky elektrostaticky zvláknených PA6 nanovláknien so vzdialenosťou medzi špičkou ihly a kolektorom a) 0,5 cm a b) 2 cm [26].



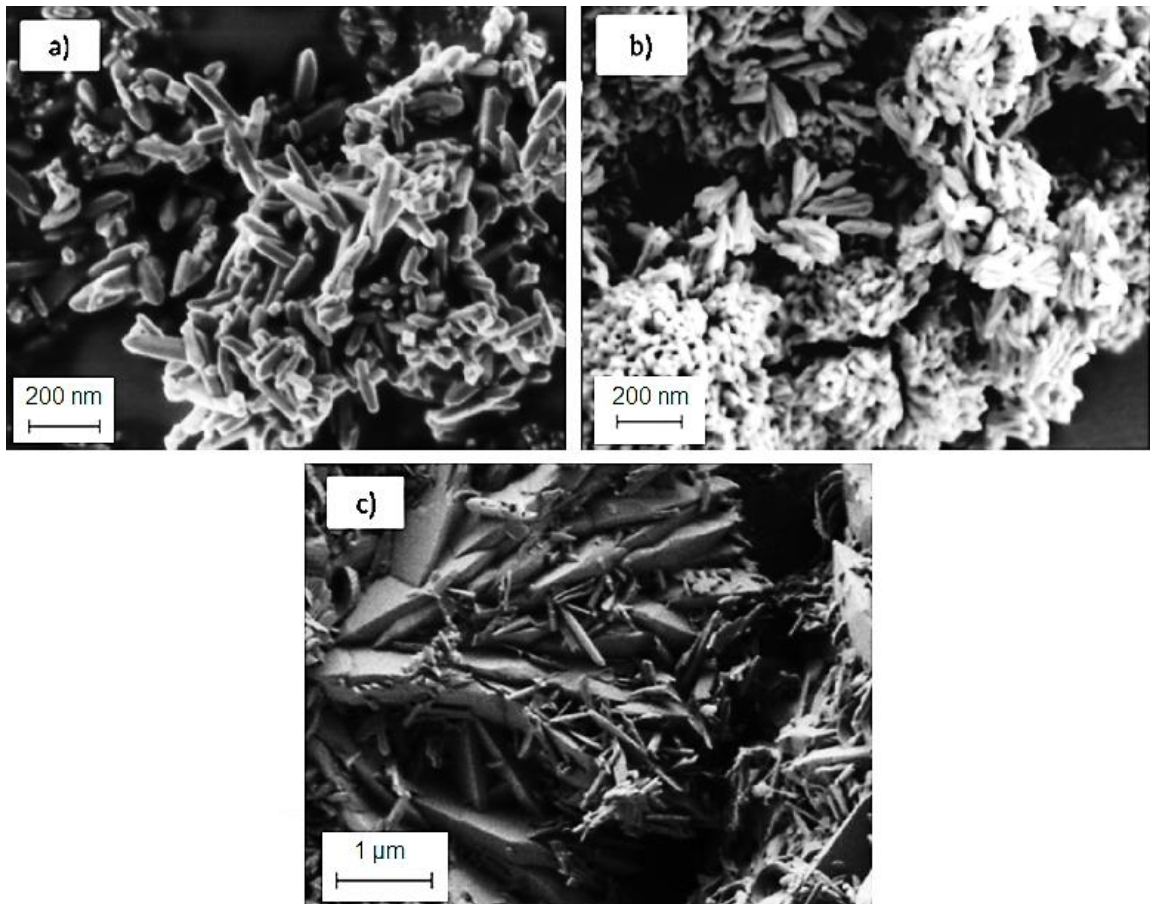
Obr. 21 FESEM snímky morfológie povrchu elektrostaticky zvláknených PS (polystyrén) vláknien v rámci rôznych vlhkostí. a) 25 %, b) 31-38 %, c) 40–45 %, d) 50-59 %, e) 60-72 % [32].



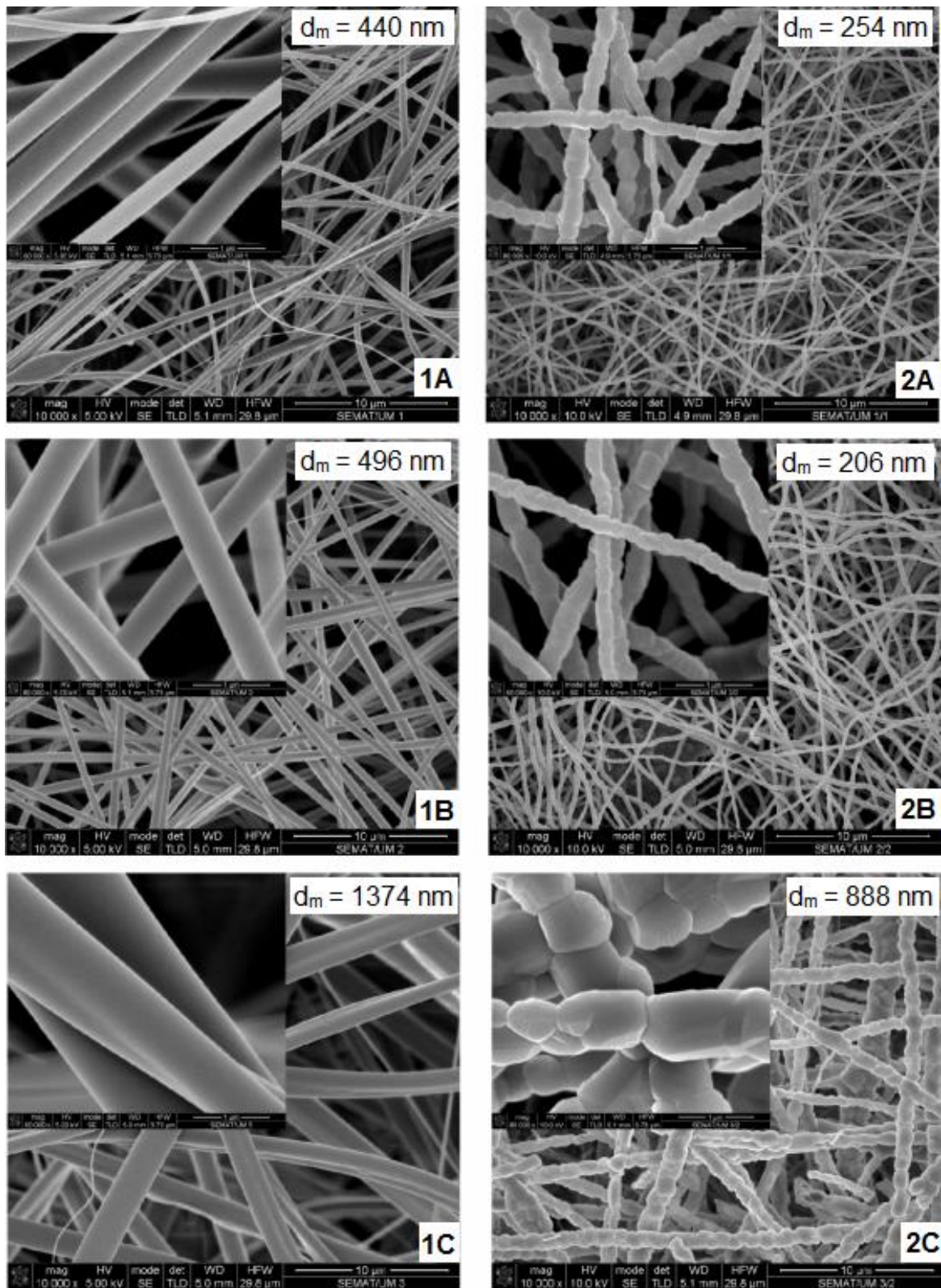
Obr. 22 Keramické nanovlákná a)  $ZrO_2$  a b)  $TiO_2$  pripravené elektrostatickým zvlákňovaním a následnou kalcináciou [38].



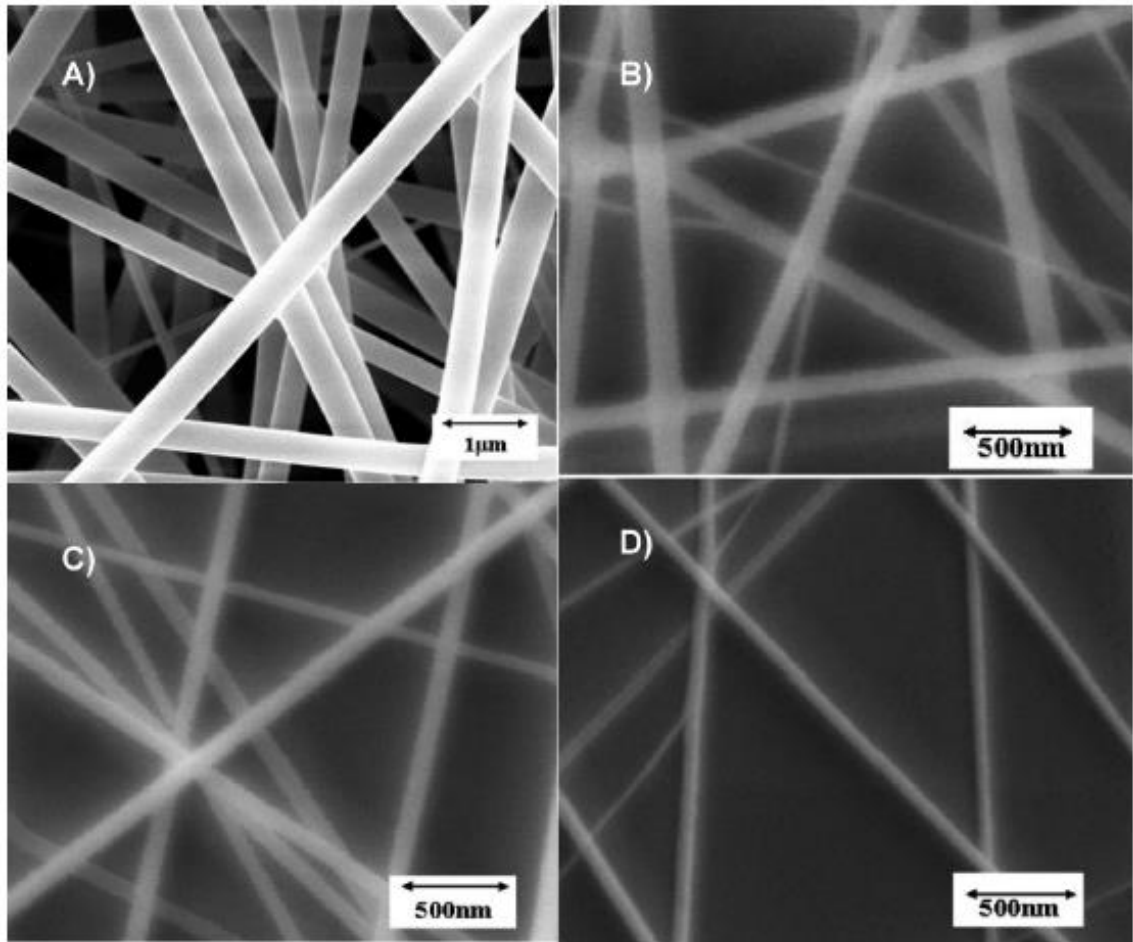
Obr. 23 Kryštálová štruktúra  $TiO_2$  a) rutilu; b) brookit; c) anatas [41].



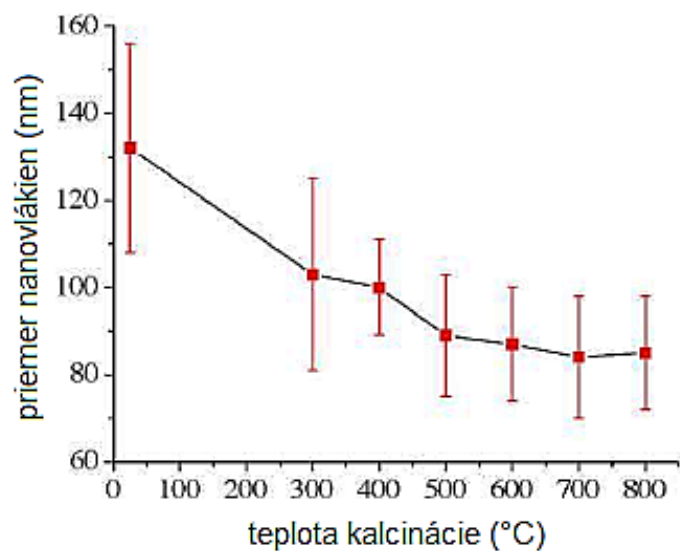
Obr. 24 SEM mikrosnímky a), anatas, b) ruti, c) brookit [42].



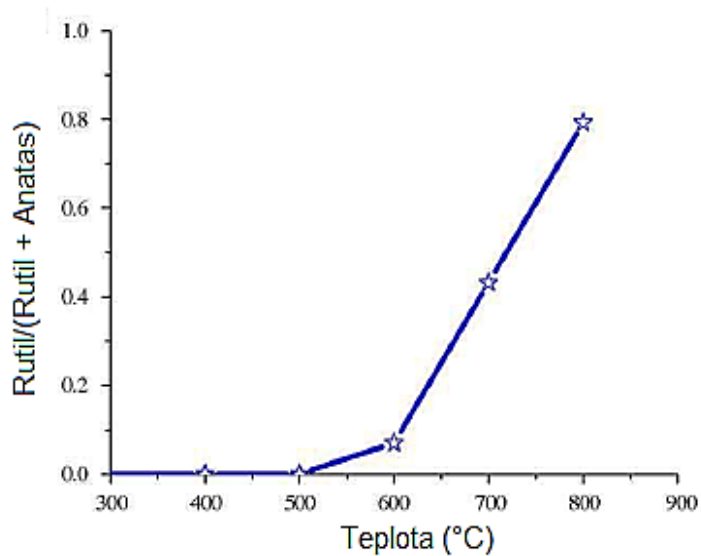
Obr. 23 SEM analýza vlákien zvláknených z roztokov A,B,C (viď. Tabuľka 4.) pred (1) a (2) po kalcinácii [45].



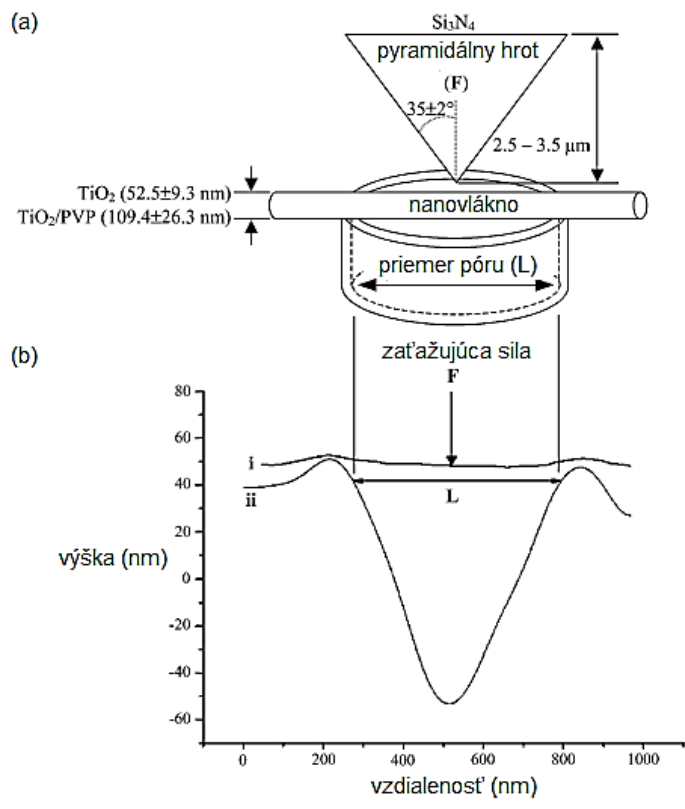
Obr. 24. SEM snímky A)  $\text{TiO}_2/\text{PVP}$  kompozitných nanovlákién vyrobených elektrostatických zvlákňovaním, B) vlákna s priemerom 150 nm (napätie 10 kV a dávkovanie roztoku 1 ml/hod.), C) vlákna s priemerom 100 nm (napätie 20 kV a dávkovanie roztoku 1 ml/hod.), a D) vlákna s priemerom 60 nm (napätie 20 kV a dávkovanie 0,5 ml/hod) [46].



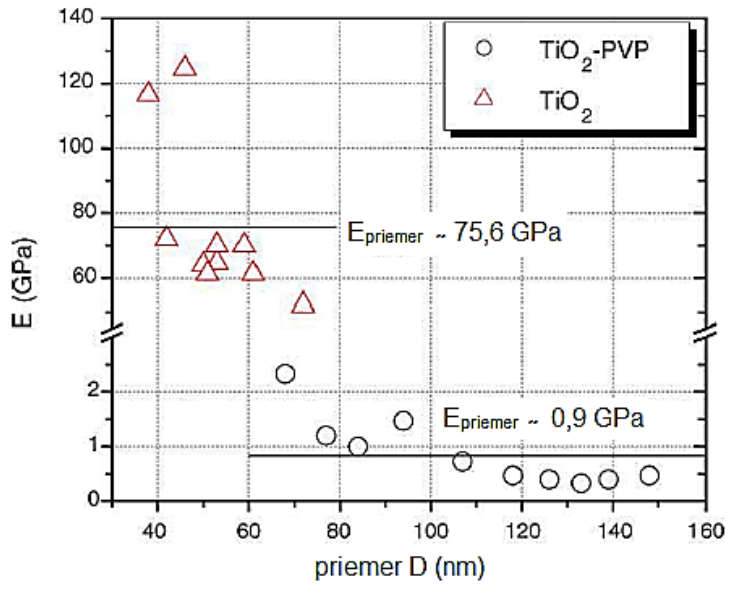
Obr. 25 Zmena priemeru nanovlákién s teplotou kalcinácie [47].



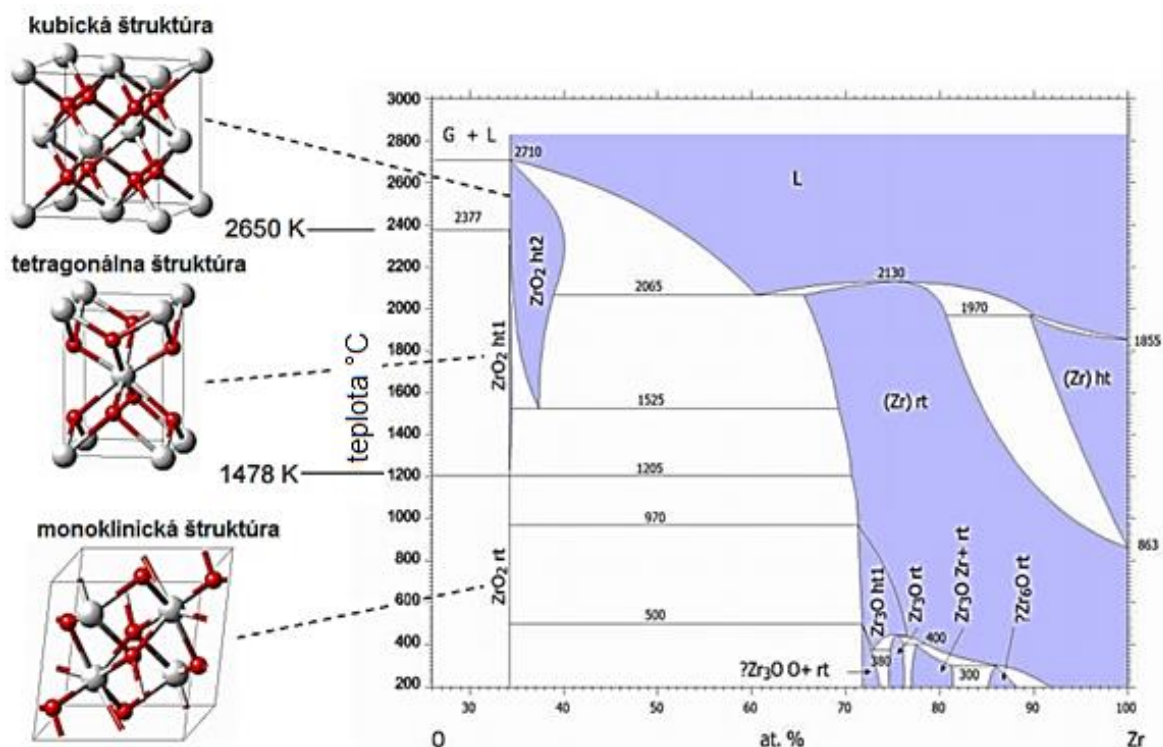
Obr.26. Obsah rutilovej fázy normalizovaný na súčet anatasu a rutilu v kompozitných nanovláknach TiO<sub>2</sub> / PVP - kalcinácia na vzduchu počas 3 hod. pri rôznej teplote. Dáta boli získané z výsledkov XRD s použitím rovnice Spurr [47].



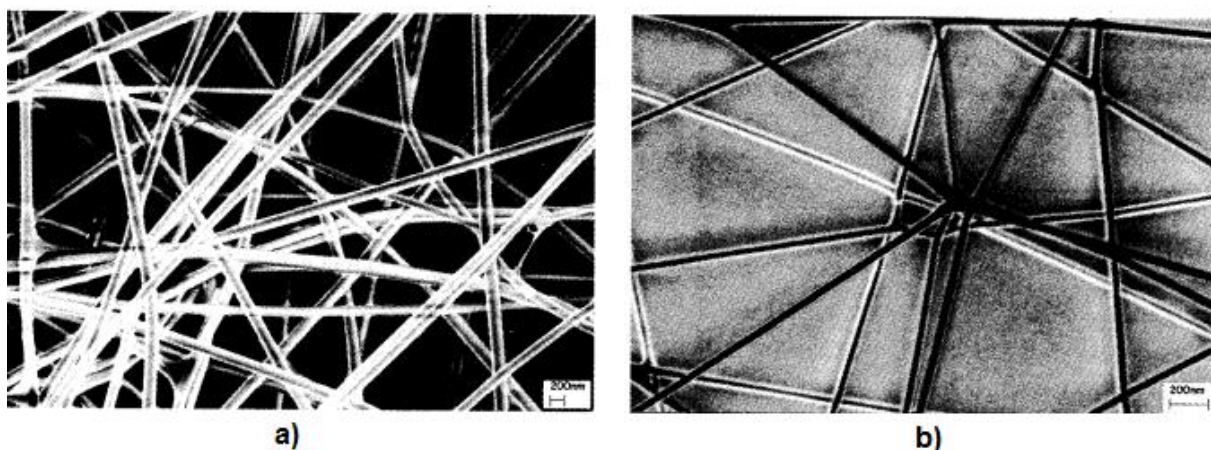
Obr. 27. a) schéma skúšky trojbodovým ohybom, b) skutočné údaje AFM (*atomic force microscopy*) skenovania - vlákna (i) a póru (ii) [48].



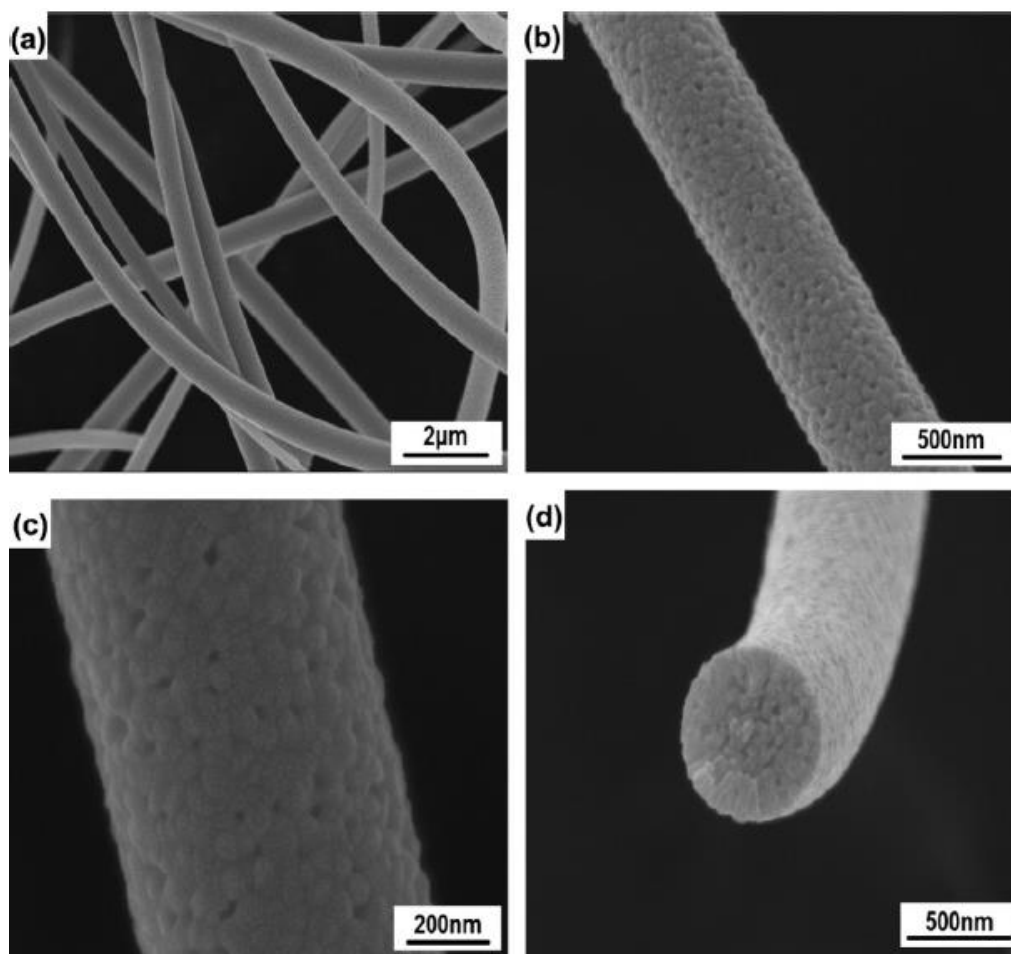
Obr. 28. Grafická závislosť Youngovho modulu pružnosti ( $E$ ) na priemere TiO<sub>2</sub>/PVP a TiO<sub>2</sub> nanovlákiek [48].



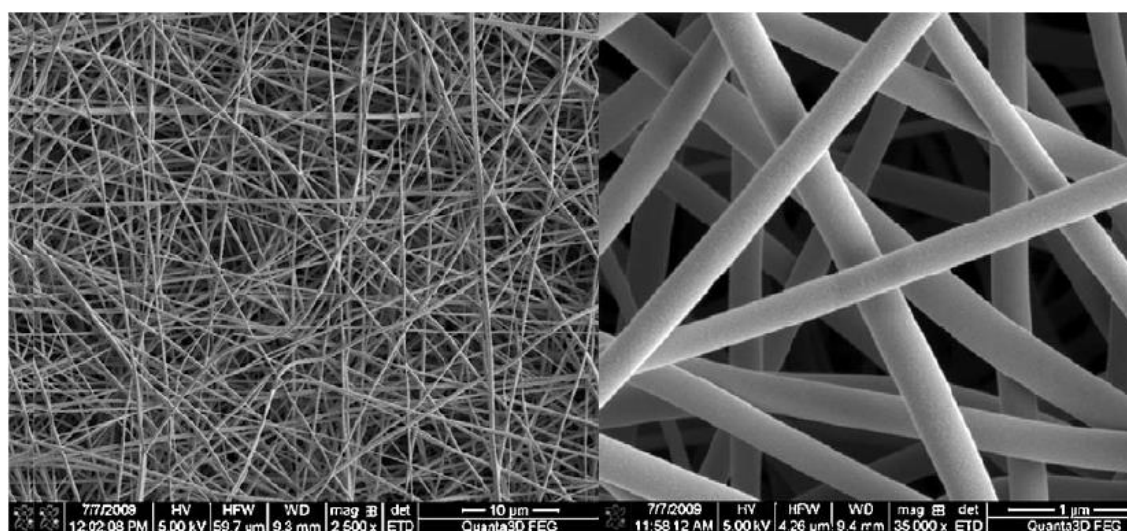
Obr.29. O-Zr fázový diagram a štruktúry  $ZrO_2$  v závislosti na teplote. Monoklinická fáza pri pokojovej teplote (rt), tetragonálna fáza pri vysokej teplote (ht1) a kubická fáza pri najvyšších teplotách (ht2). Fázové prechody sú pozorované pri 1205 °C (1478 K) a 2377 °C (2650 K) [49].



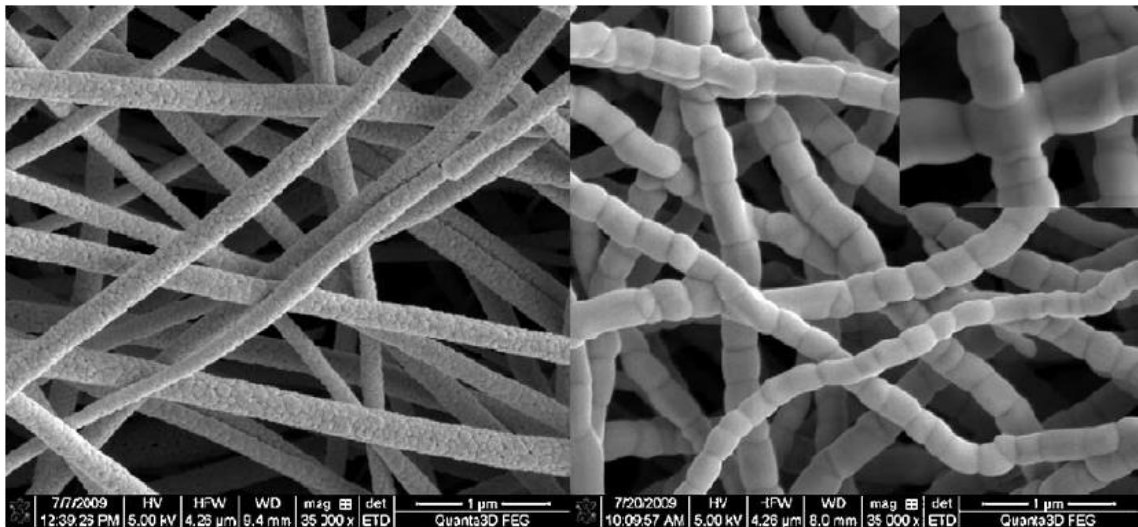
Obr. 30 a) SEM obraz nanovlákien na báze  $ZrO_2$  / PVP, b) SEM obraz kalcinovaných  $ZrO_2$  nanovlákien pri 773 K (500,85 °C) počas 3 hod. Koncentrácia PVP je 12,3 hm% [52].



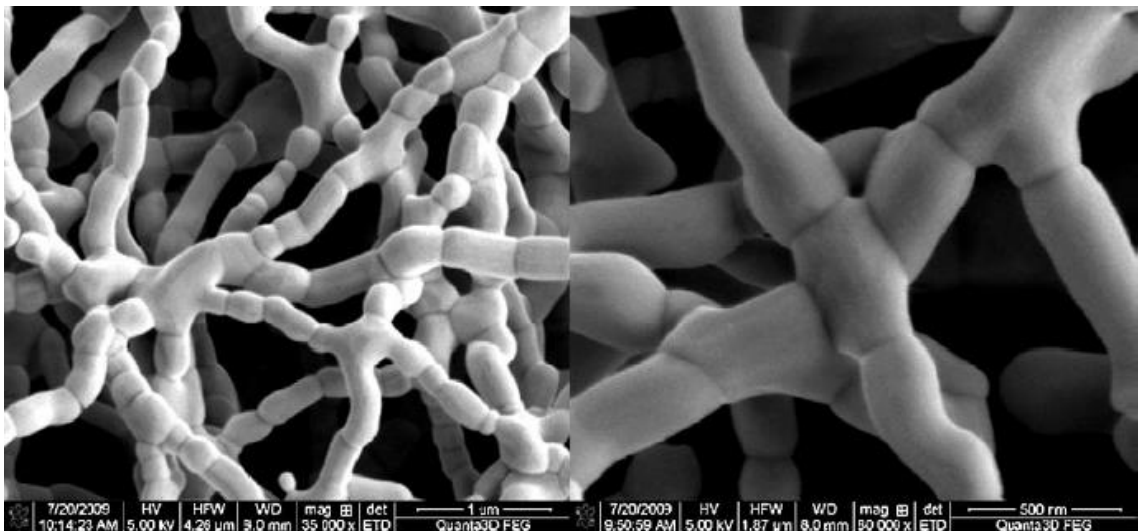
Obr. 31 Morfológia  $ZrO_2$  nanovlákién (kalcinované pri teplote 1200 °C) [54].



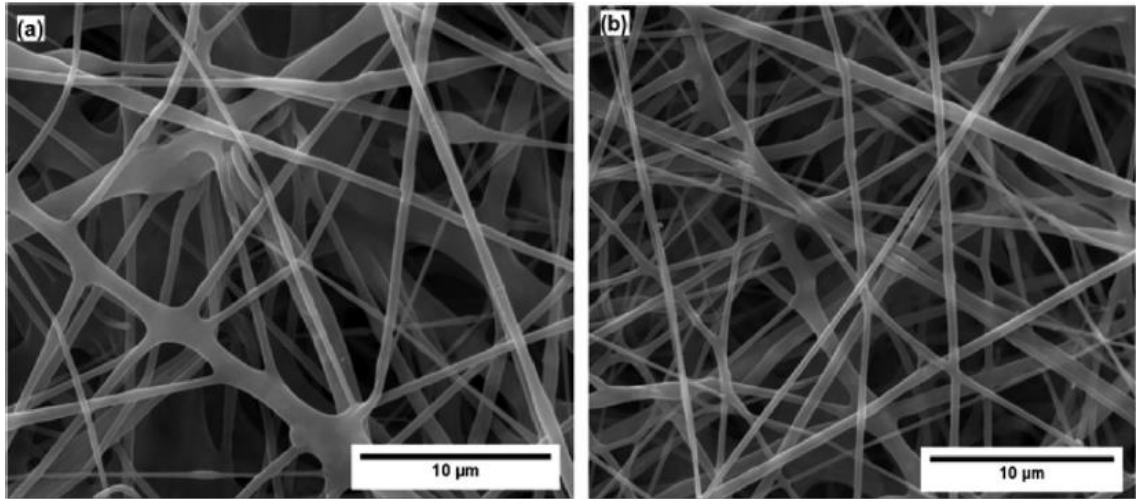
Obr. 32 FESEM snímky zvlákněných  $ZrO_2/PVP$  nanovlákién [54].



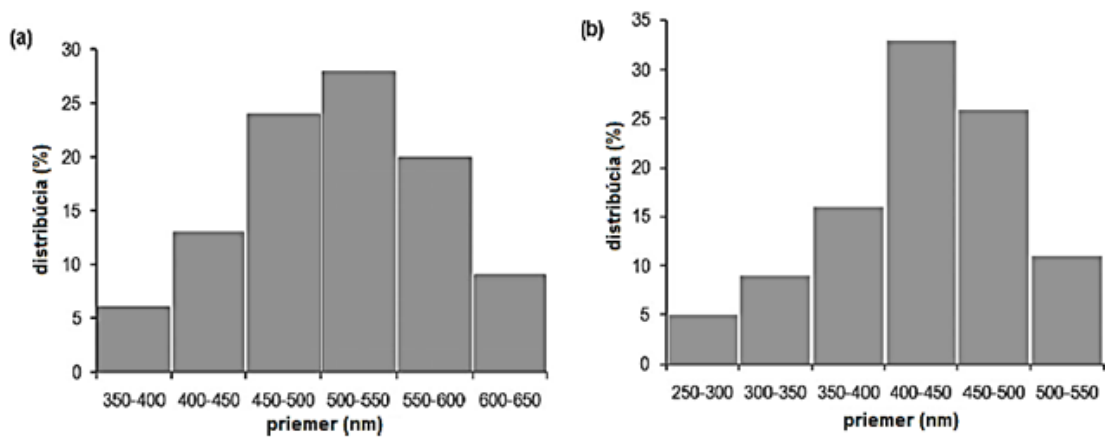
Obr. 33 FESEM snímky  $\text{ZrO}_2$  nanovlákien kalcinovaných pri 1000 °C (vľavo) a 1370 °C (vpravo) s použitím DSC; detail snímky vpravo ukazuje typické premostenie dvoch pretínajúcich sa vlákien [54].



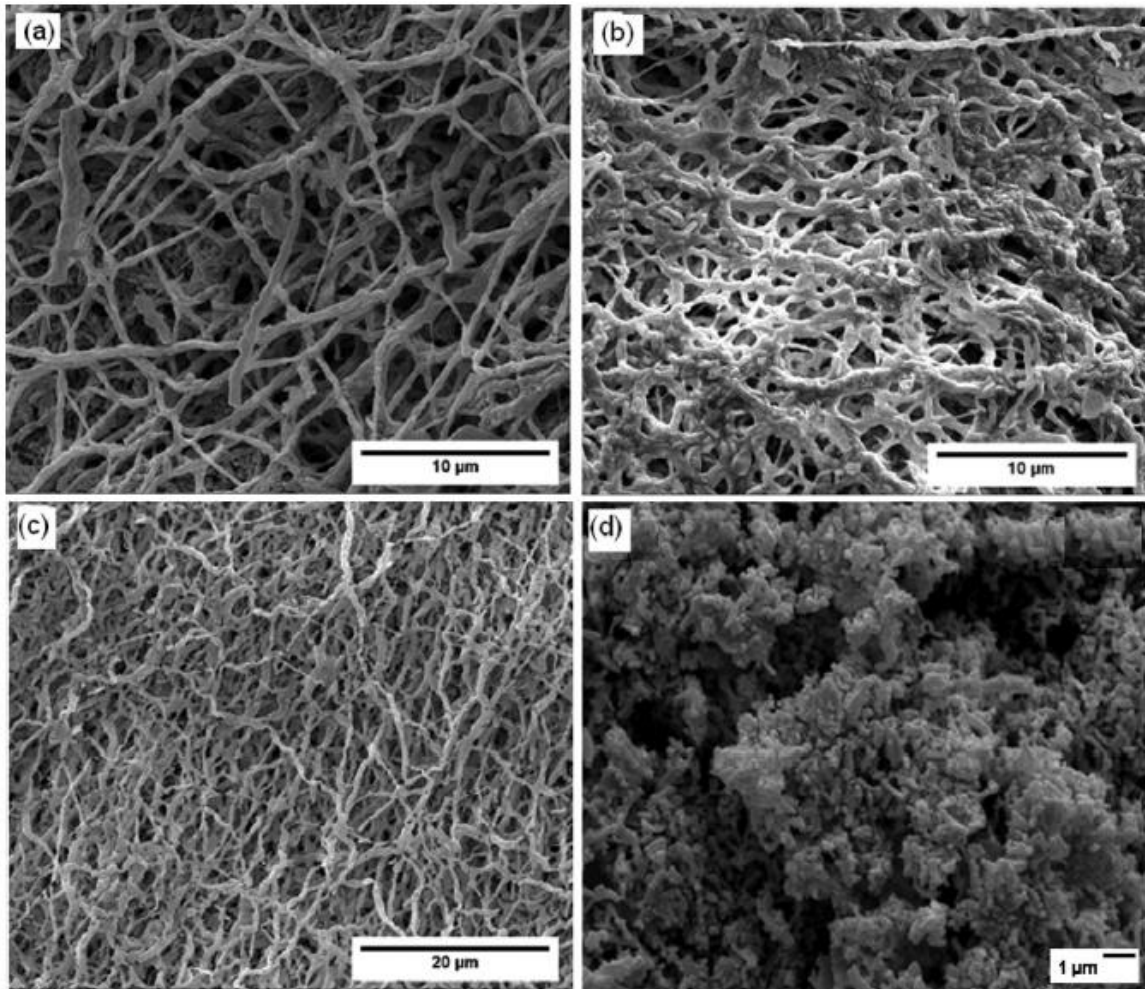
Obr. 34 FESEM snímky  $\text{ZrO}_2$  nanovlákien po 5 cykloch v HTDSC (ohrev na teplotu 1370 °C) [54].



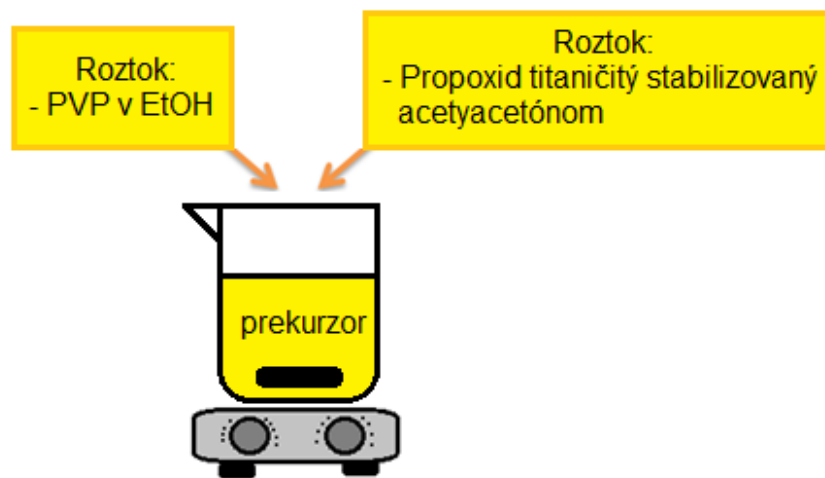
Obr. 35 SEM snímky nekalcinovaných a) bórom dopovaných PVA / Zr-Y acetát nanovlákieň, b) bórom nedopovaných PVA / Zr-Y acetát nanovlákieň [55].



Obr. 36 Distribúcia priemerov PVA/Zr-Y-acetát nanovlákieň a) dopovaných bórom b) nedopovaných [55].



Obr. 37 SEM snímky a) bórom dopované PVA / Zr-Y vlákna kalcinované pri teplote 250 °C, b) bórom dopované PVA / Zr-Y vlákna kalcinované pri teplote 500 °C, c) bórom nedopované PVA / Zr-Y vlákna kalcinované pri teplote 800 °C, a d) bórom dopované PVA / Zr-Y vlákna s krištáľovými útvarmi po kalcinácii pri teplote 800 °C [55].



Obr. 38 Schéma prípravy prekursoru na báze TiO<sub>2</sub>.



Obr. 39 Prístroj 4SPIN® C4S LAB1 [56].

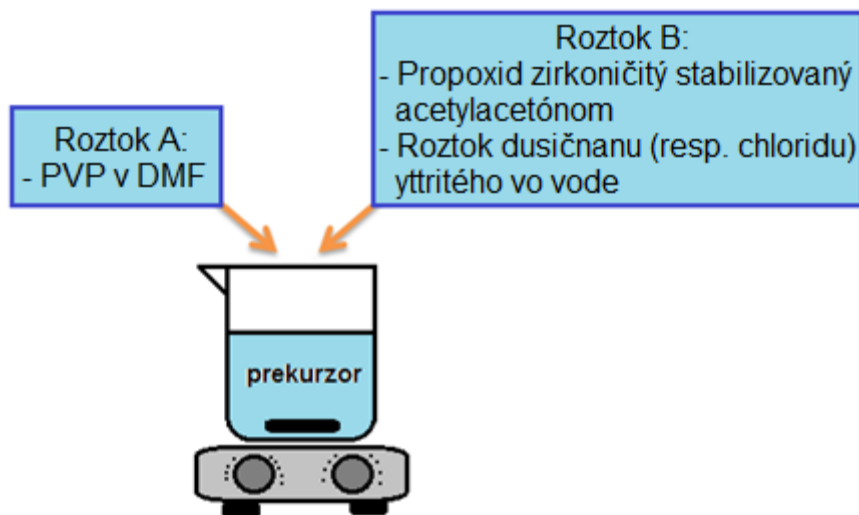


Rotujúci kolektor typu C3

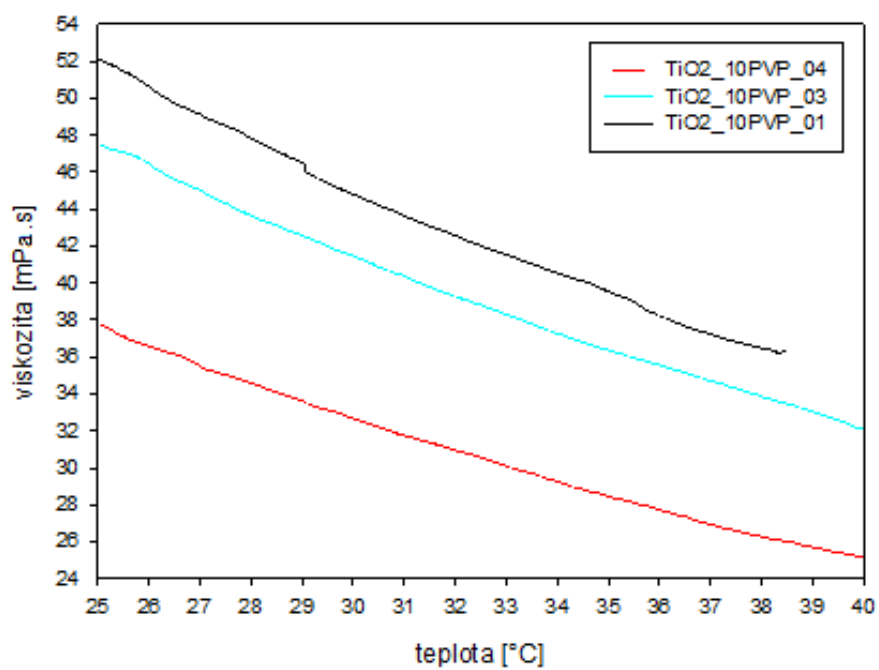
Ihlový emitor typu E1

Zvlákňovacia ihla

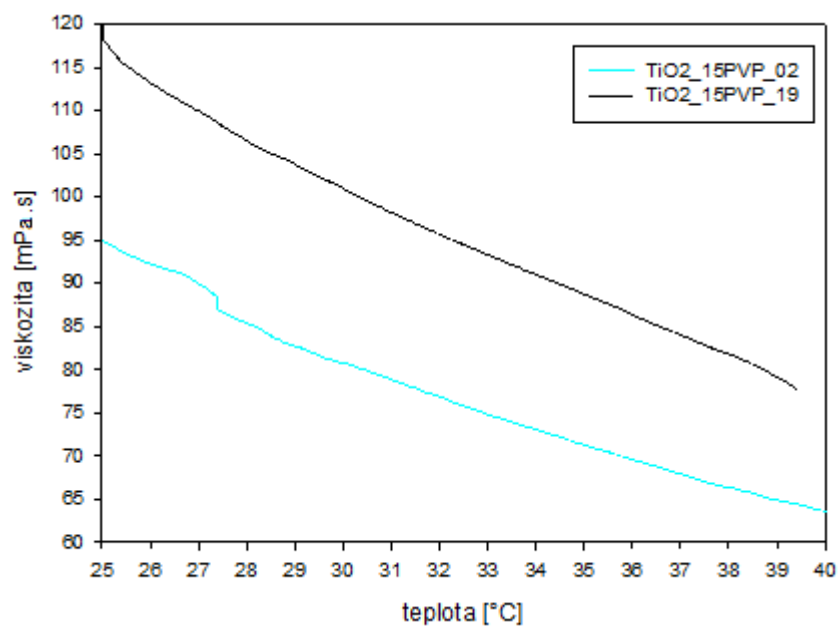
Obr. 40 Prístrojové vybavenie určené k elektrostatickému zvlákňovaniu [56].



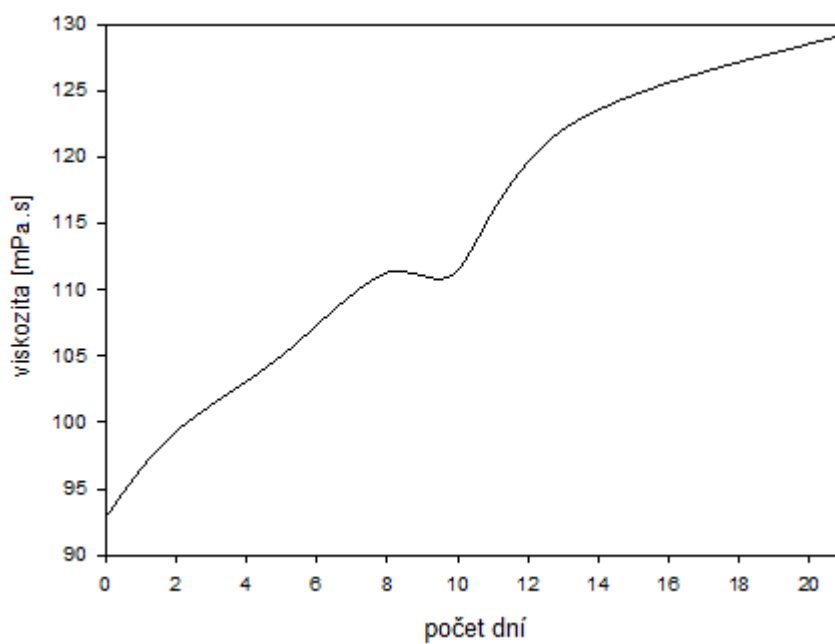
Obr. 41 Schéma prípravy prekurzoru Y-ZrO<sub>2</sub>.



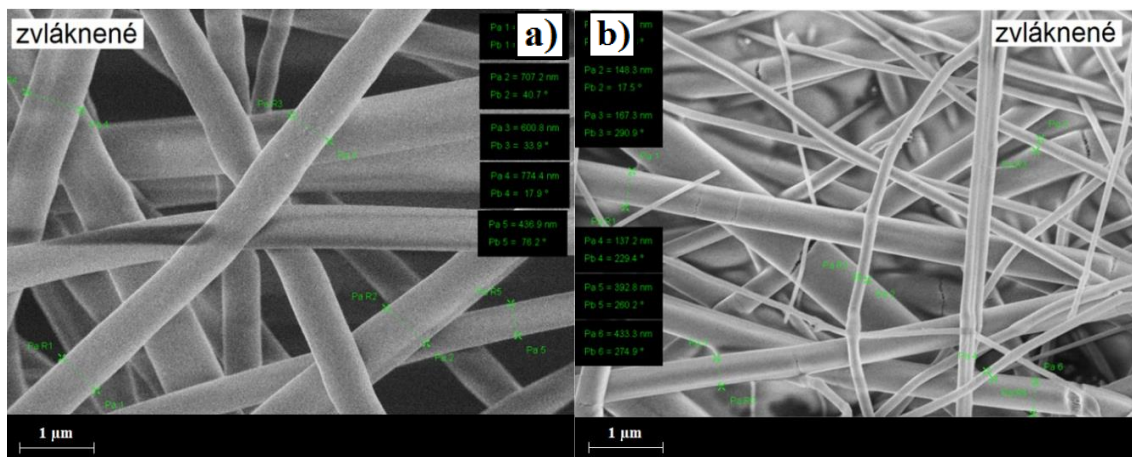
Obr. 42. Viskozita roztokov TiO<sub>2</sub> s 10 hm.% PVP v závislosti na teplote.



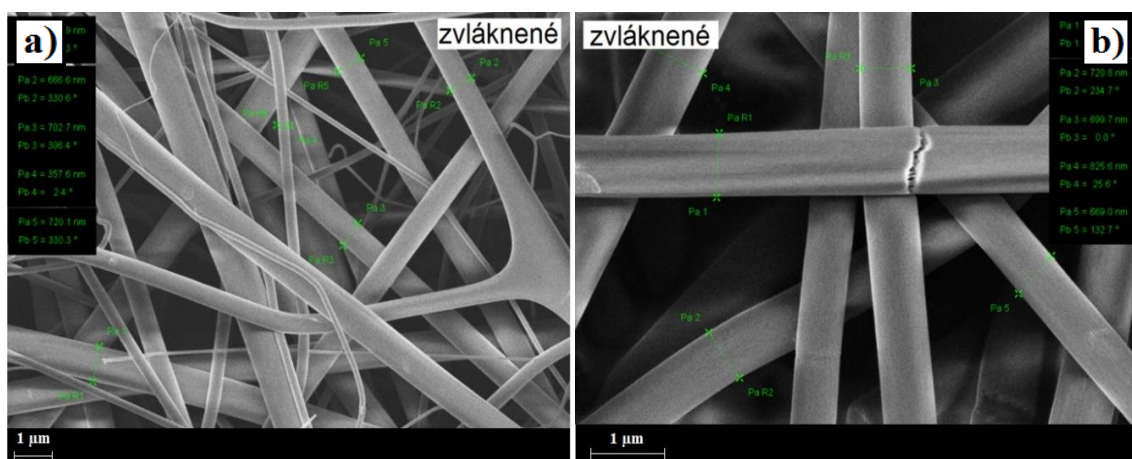
Obr. 43. Viskozita roztokov TiO<sub>2</sub> s 15 hm.% PVP v závislosti na teplote.



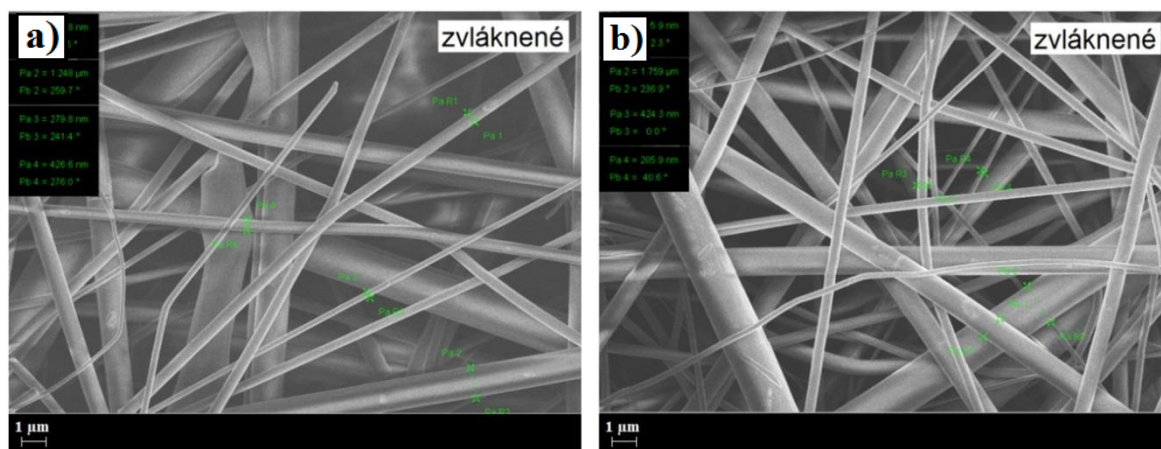
Obr. 44 Zmena viskozity roztoku TiO<sub>2</sub>\_15PVP\_02 v závislosti na dobe starnutia roztoku.



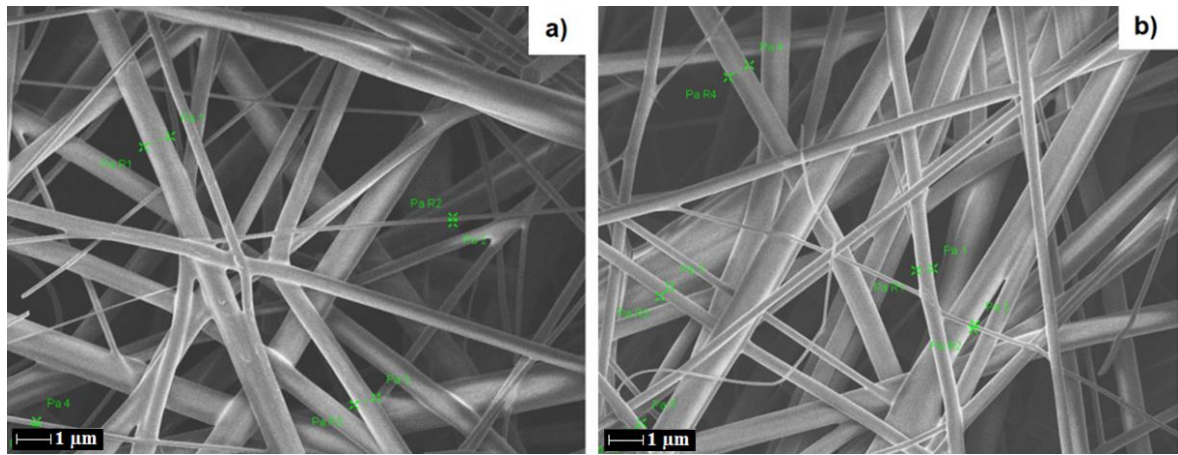
Obr. 45 Vlákna vzoriek a) TiO<sub>2</sub>\_10PVP\_01 a b) TiO<sub>2</sub>\_10PVP\_02.



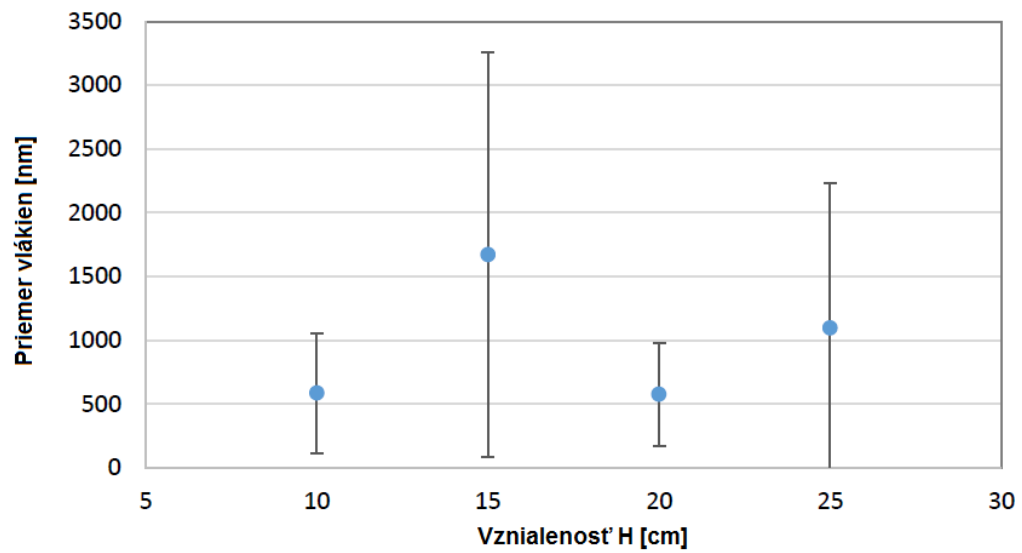
Obr. 46 Vlákna vzoriek a) TiO<sub>2</sub>\_15PVP\_01 a b) TiO<sub>2</sub>\_15PVP\_02.



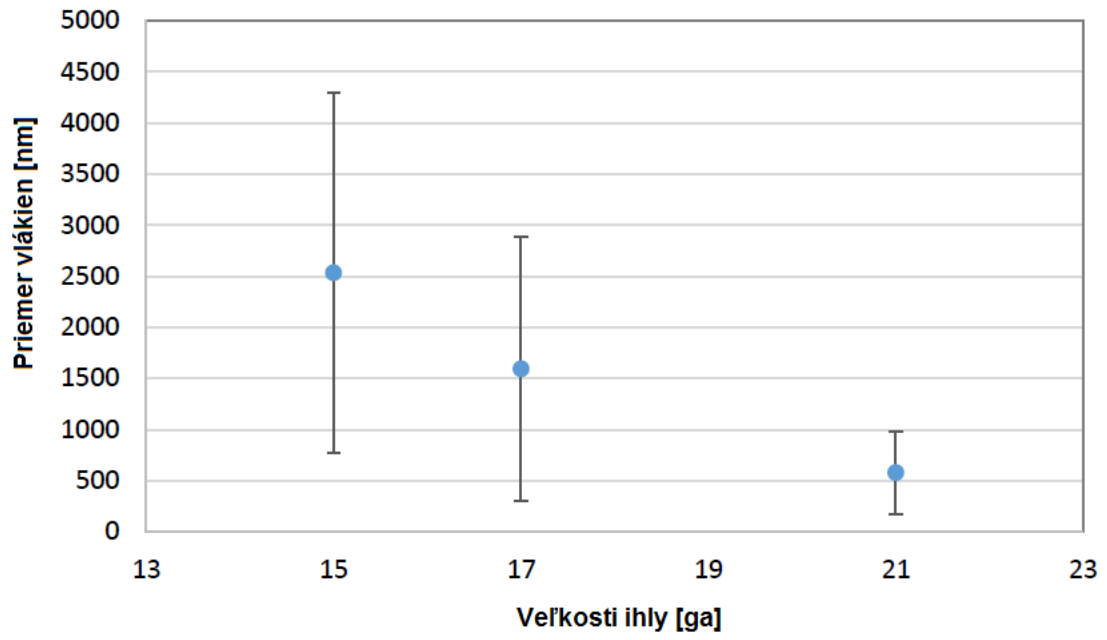
Obr. 47 Vlákna vzoriek a) TiO<sub>2</sub>\_20PVP\_01 a b) TiO<sub>2</sub>\_20PVP\_02.



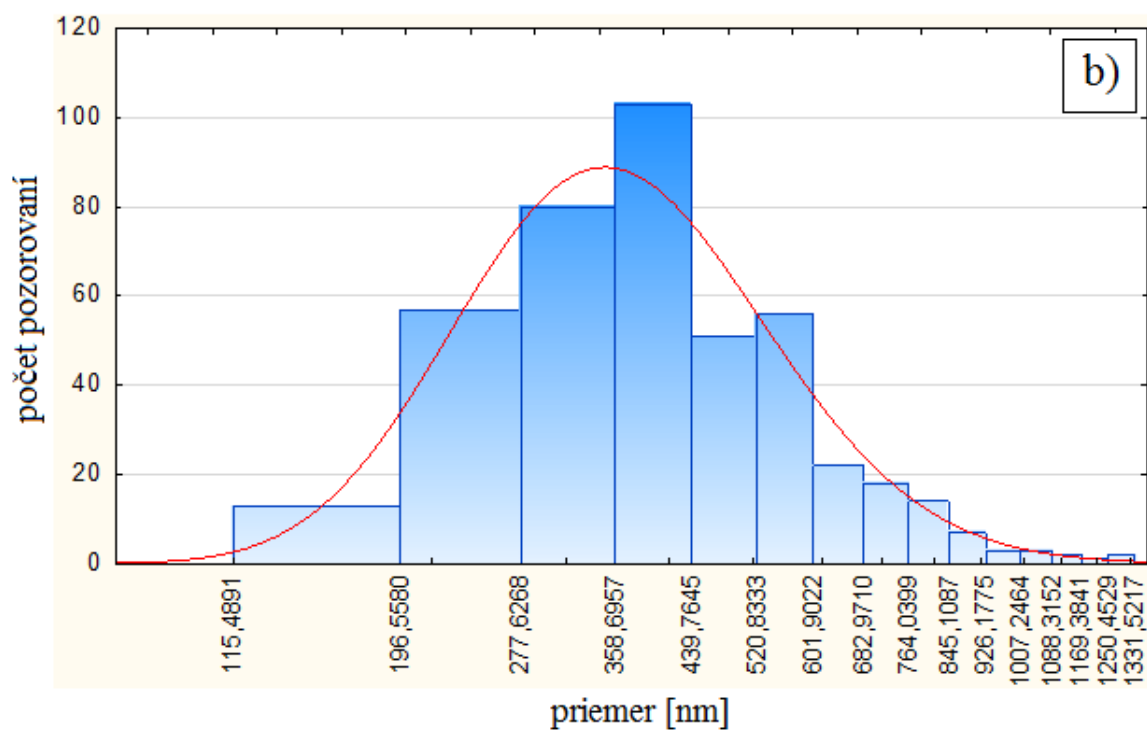
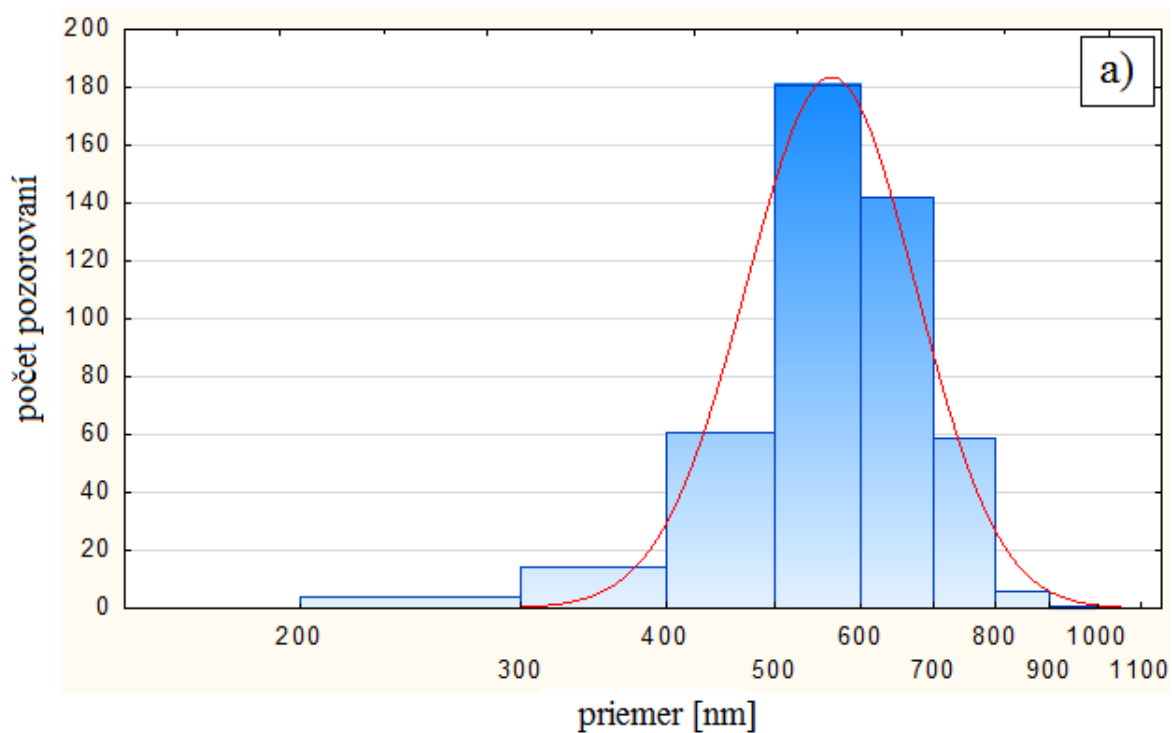
Obr. 48 Mikroštruktúra TiO<sub>2</sub> vlákien a) TiO<sub>2</sub>\_15%PVP\_4\_21d a b) TiO<sub>2</sub>\_15%PVP\_4\_10d.



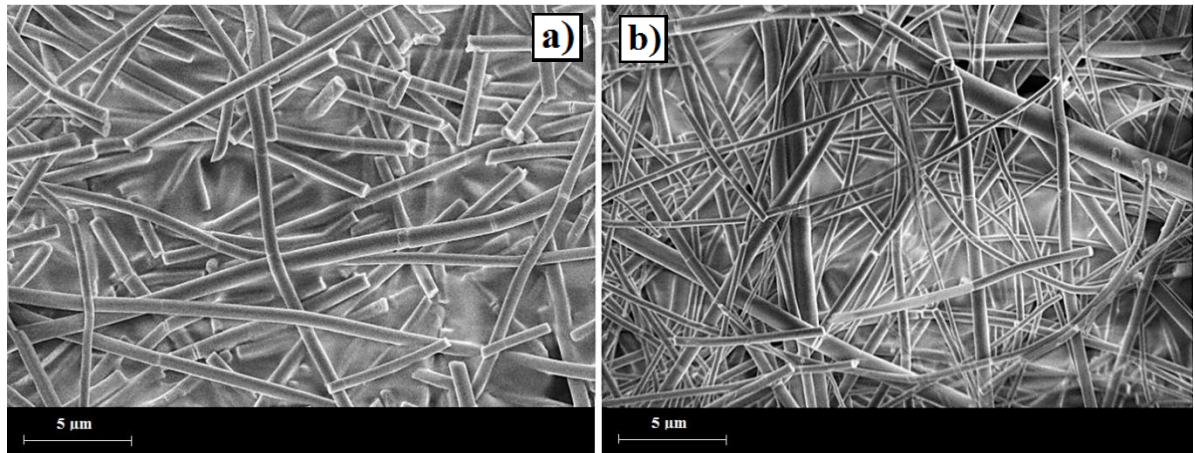
Obr. 49 Závislosť priemeru vlákien na vzdialenosti medzi kolektorom a emitorm ( $H$ ).



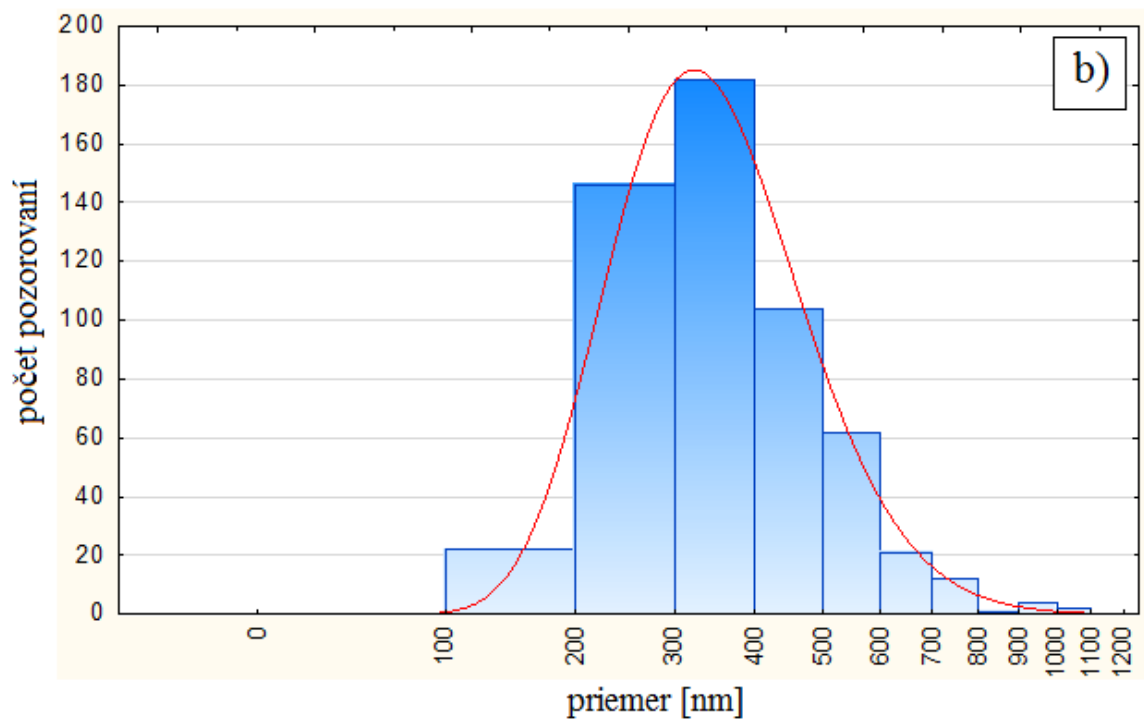
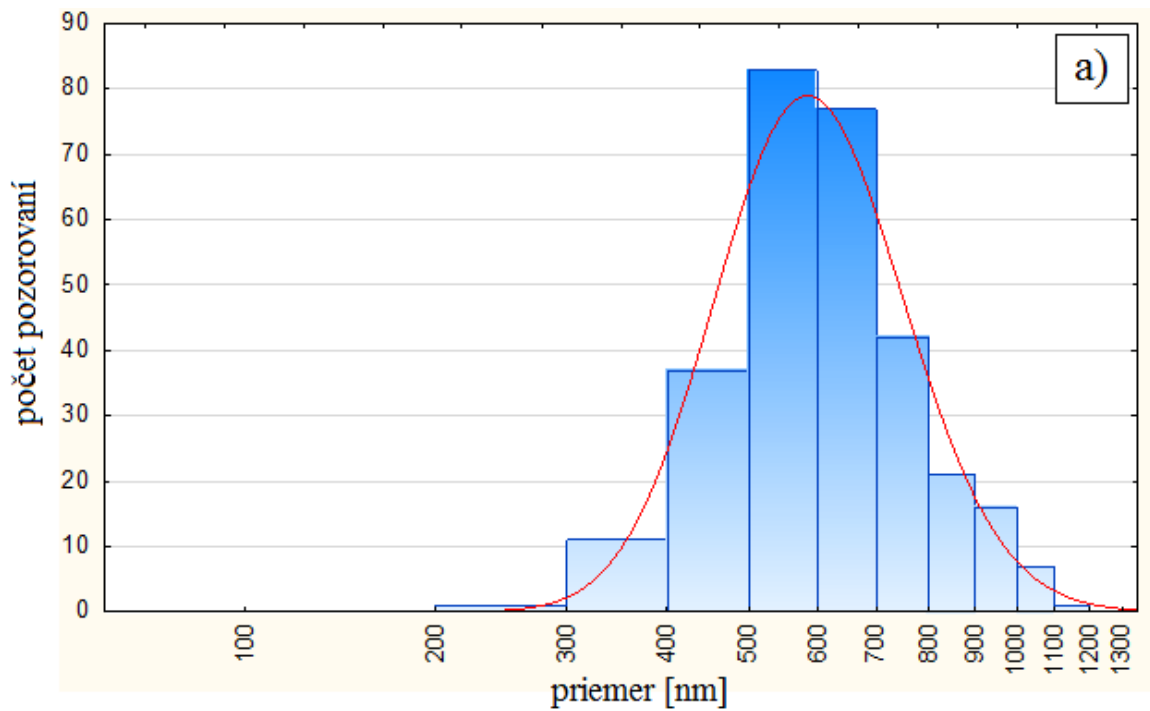
Obr. 50 Závislosť priemeru vlákien na veľkosti zvlákňovacej ihly. Ihla : ga 15 – vnútorný priemer 1370  $\mu\text{m}$ , ga 17 – vnútorný priemer 1070  $\mu\text{m}$  a ihla ga 21 – vnútorný priemer 510  $\mu\text{m}$ .



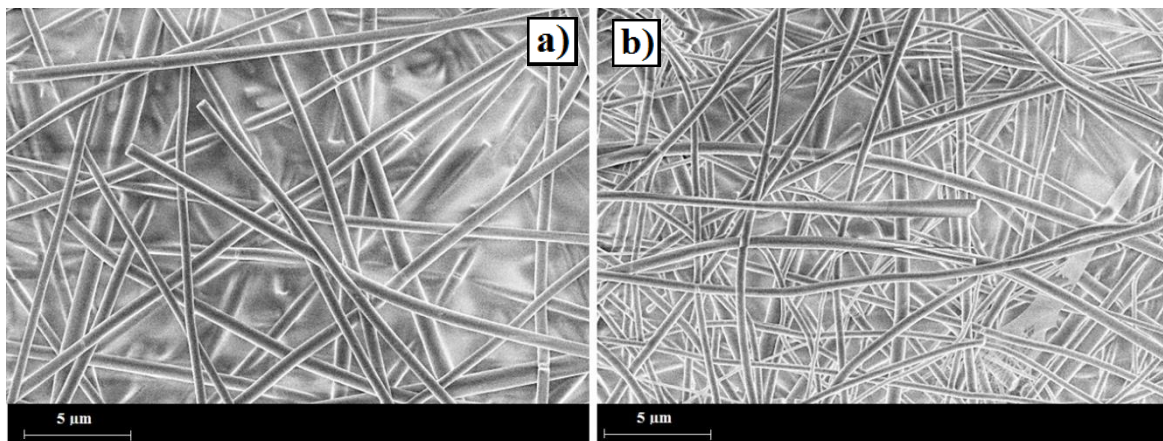
Obr. 51 Distribúcia priemerov vlákien v závislosti na použitém napätí: a) 10kV, b) 60 kV – vzorka TiO<sub>2</sub>\_15PVP\_19 (TiPr/15%PVP = 50:50).



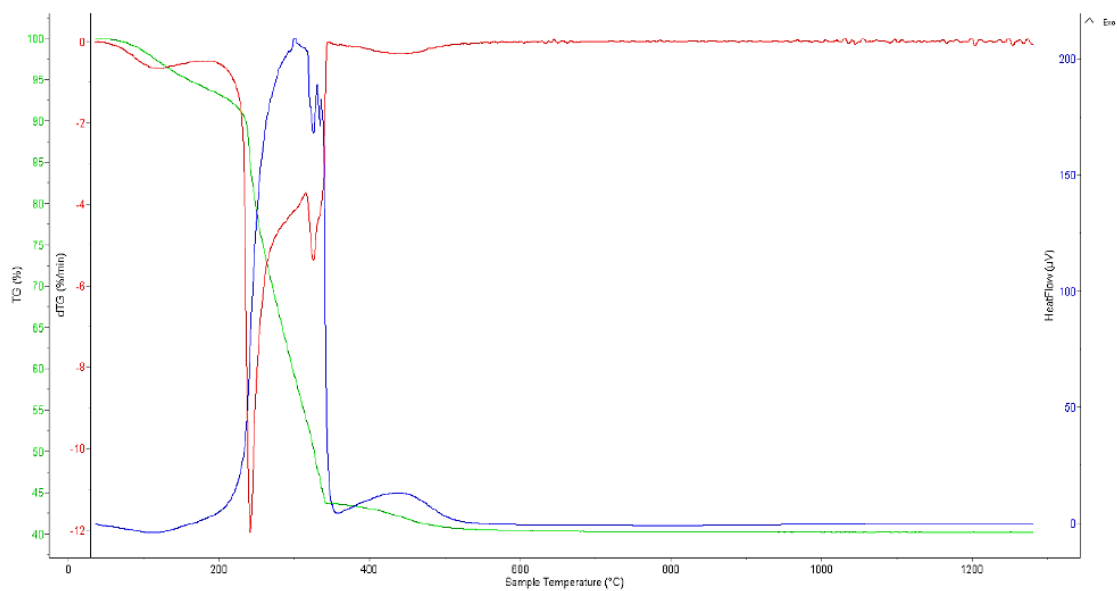
Obr. 52 Morfológia vlákien zvláknených pri napätí a) 10 kV a b) 60 kV - vzorka TiO<sub>2</sub>\_15PVP\_19 (TiPr/15%PVP = 50:50).



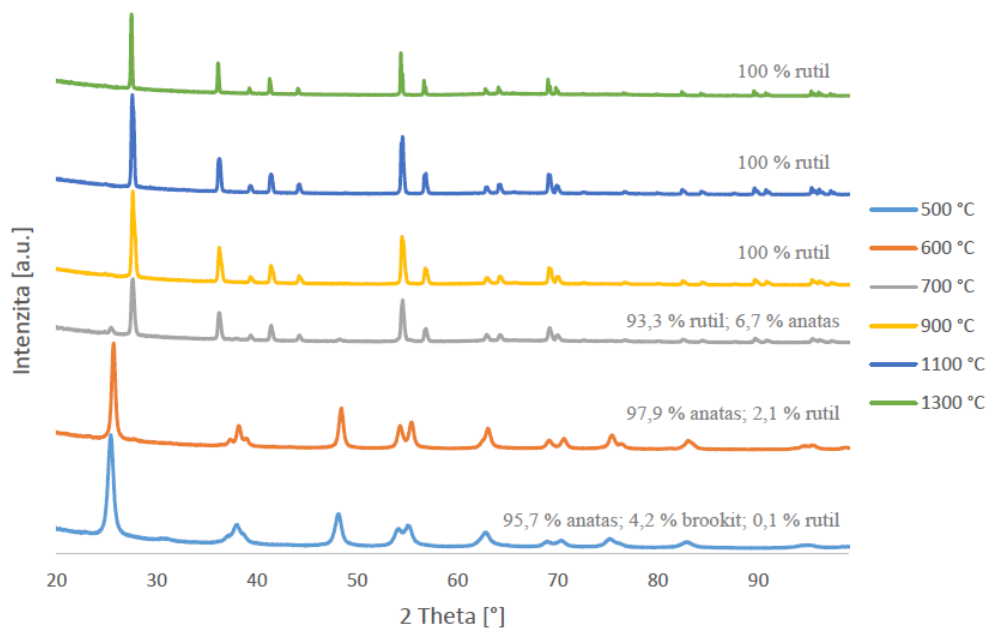
Obr. 53 Distribúcia priemerov vlákien v závislosti na použitém napätí: a) 10 kV, b) 60 kV – vzorka TiO<sub>2</sub>\_15PVP\_03 (TiPr/15%PVP = 40:60).



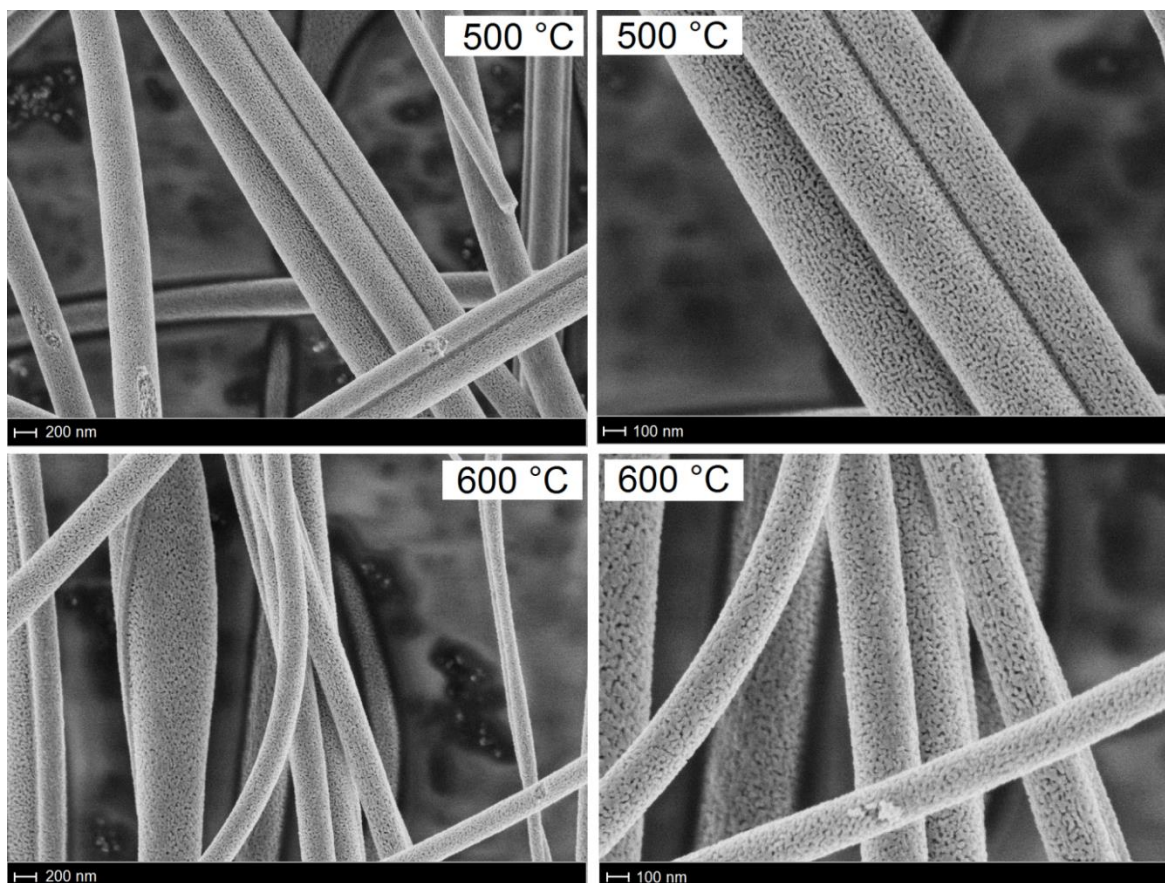
Obr. 54 Morfológia vlákien zvláknených pri napätí a) 10 kV a b) 60 kV - vzorka TiO<sub>2</sub>\_15PVP\_03 (TiPr/15%PVP = 40:60).



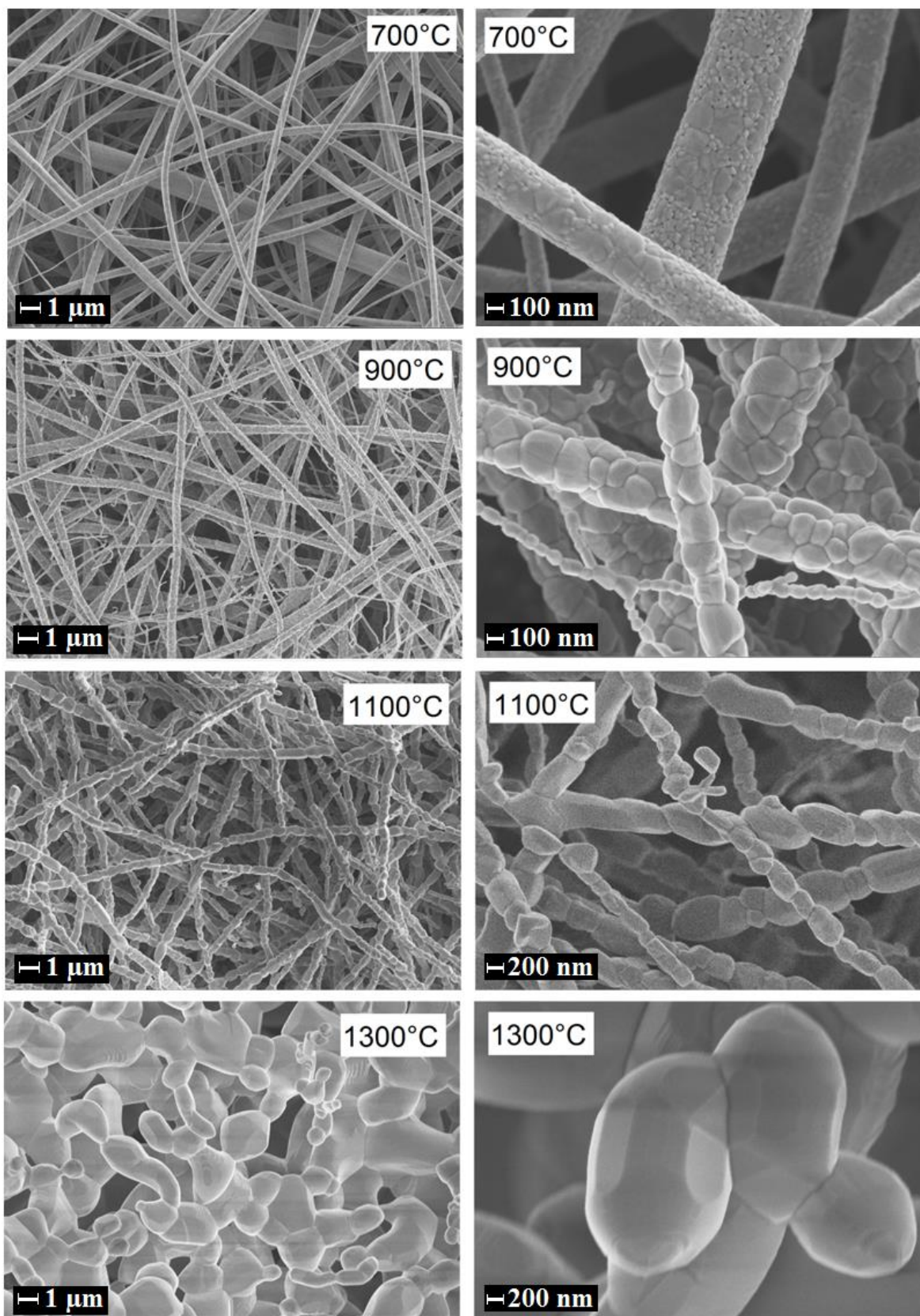
Obr. 55 Termická analýza zvláknených TiO<sub>2</sub> vlákien – vzorka TiO<sub>2</sub>\_10PVP\_02.



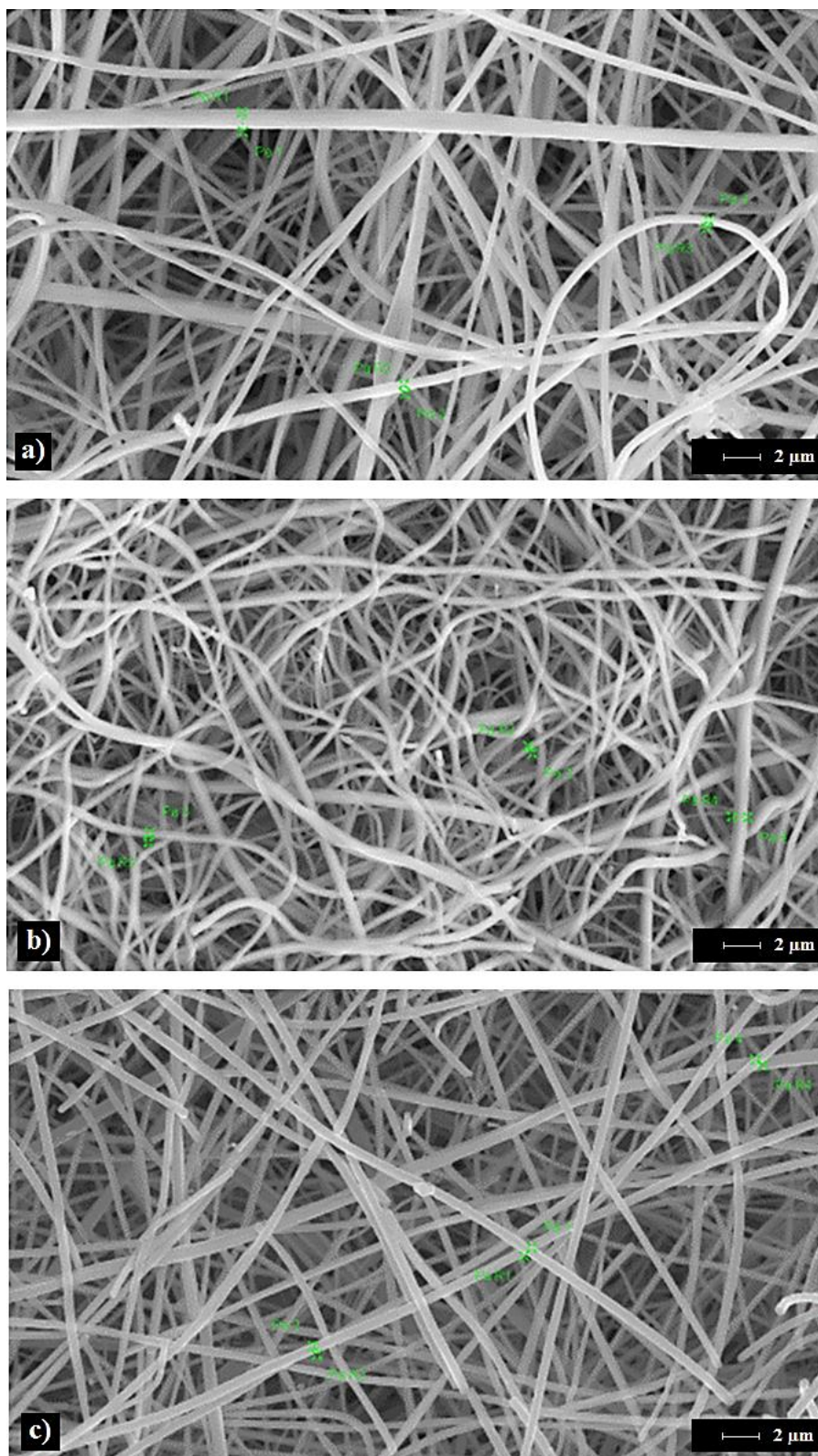
Obr. 56 RTG analýza  $\text{TiO}_2$  vlákien (vzorka  $\text{TiO}_2$ \_10PVP\_02) kalcinovaných pri rôznych teplotách.



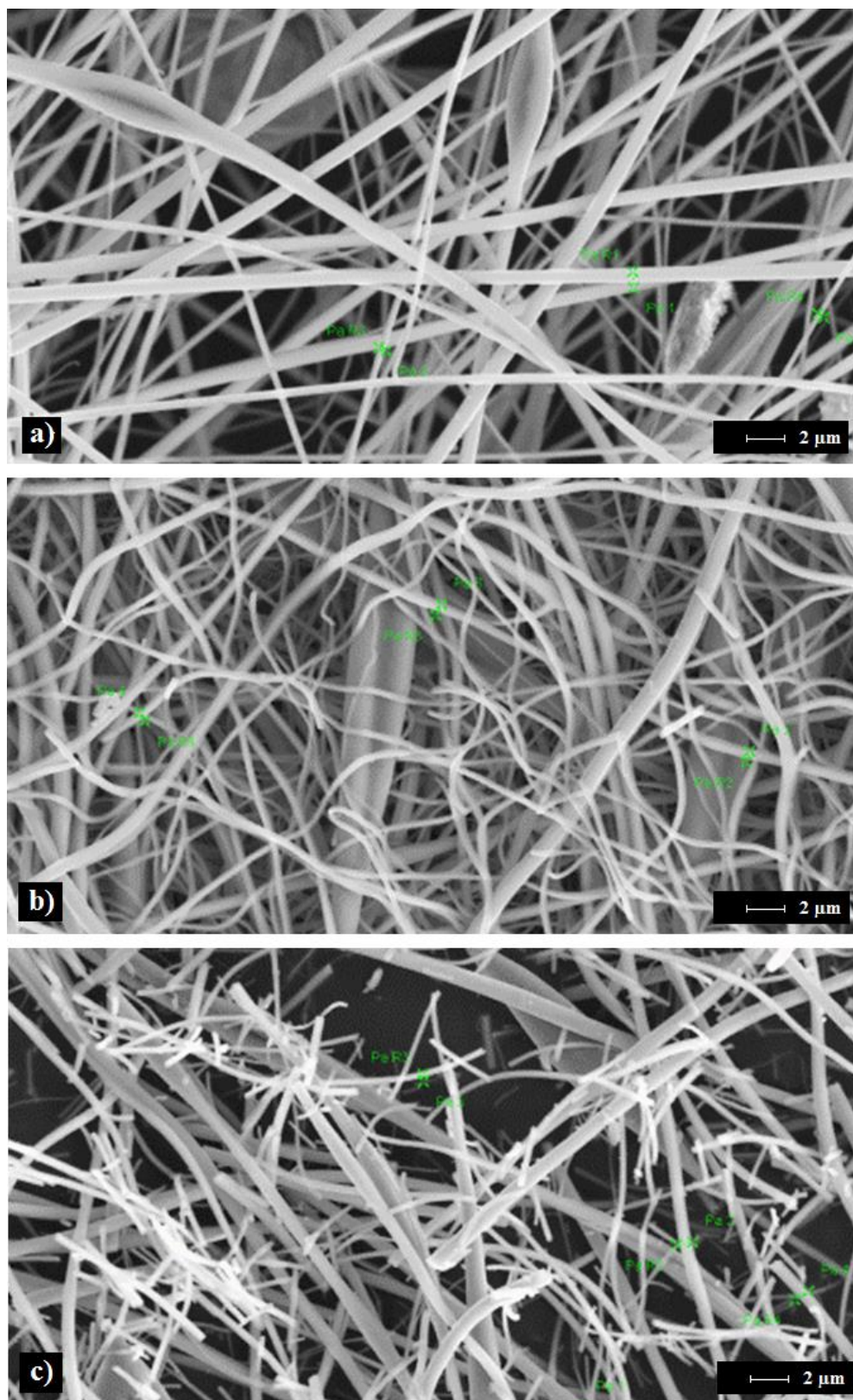
Obr. 57 Morfológia vlákien kalcinovaných na teplotu 500 °C resp. 600 °C.



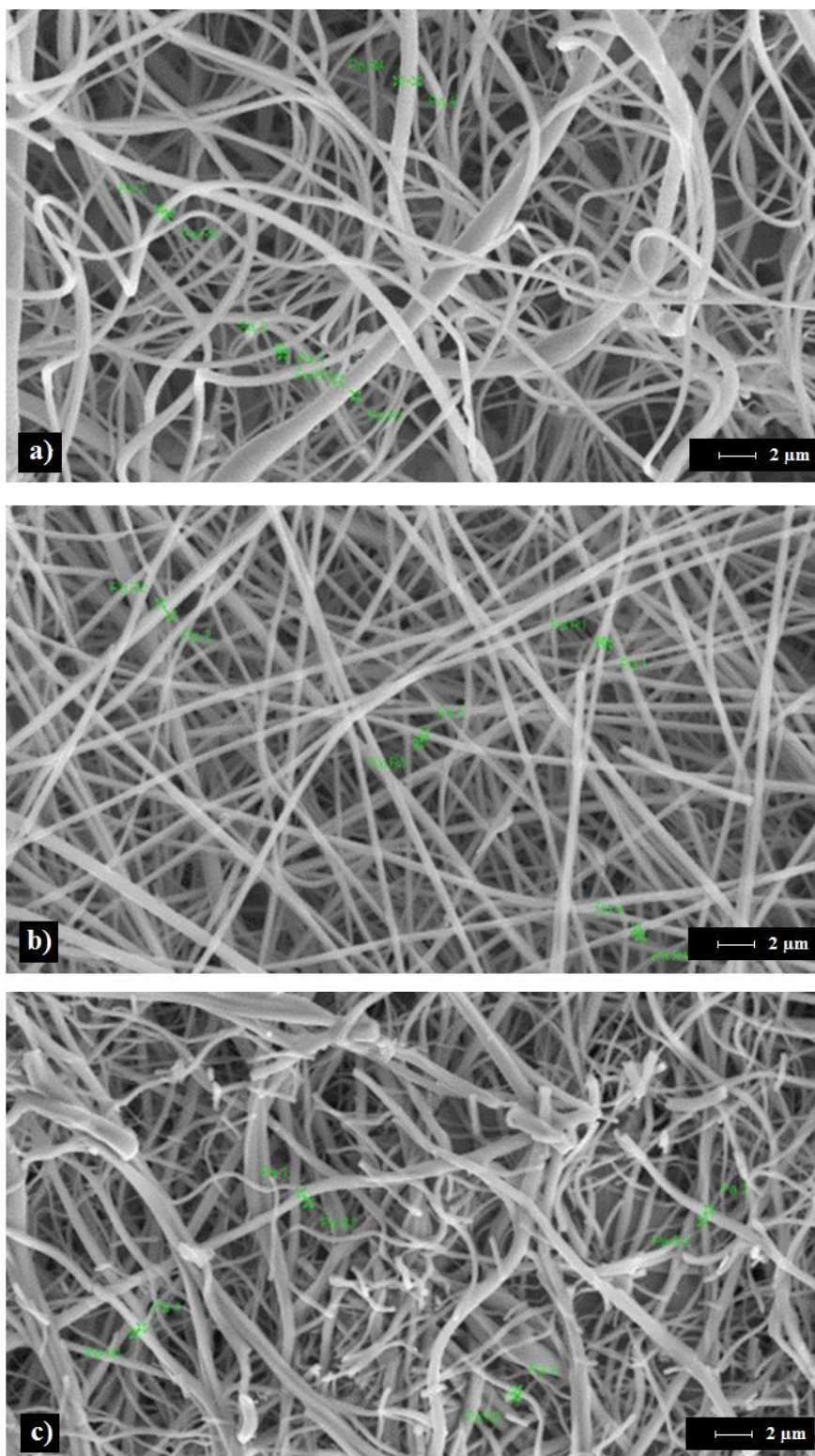
Obr. 58 Zmena morfológie vlákien vzorky - TiO<sub>2</sub>\_10PVP\_02 v závislosti na teplote kalcinácie.



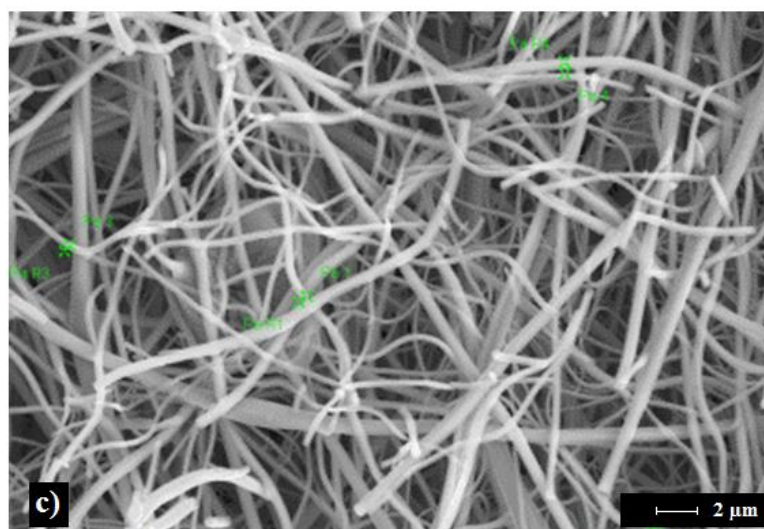
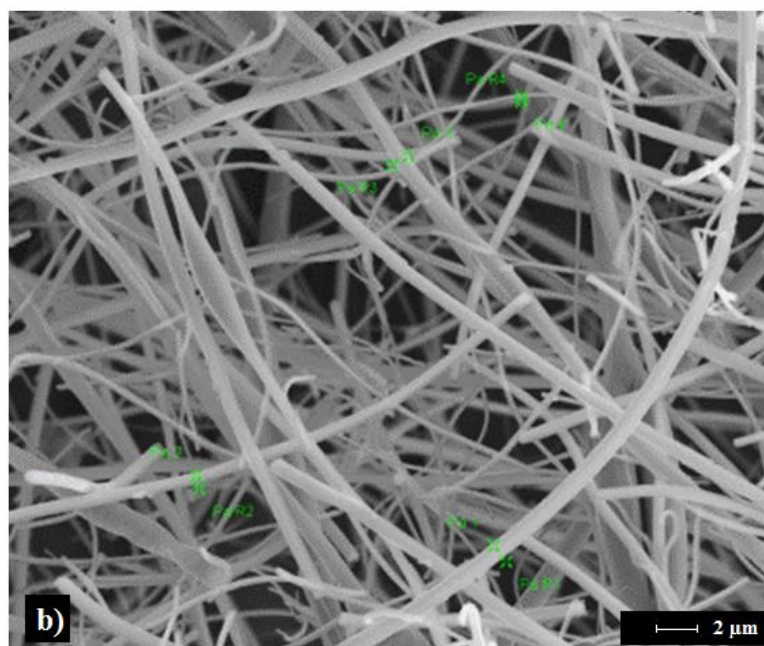
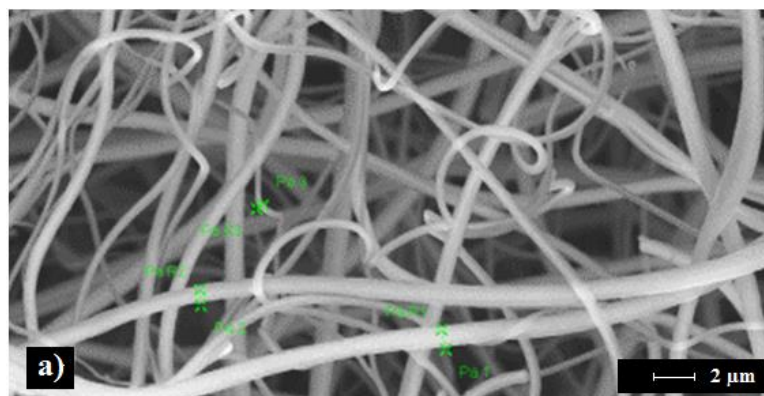
Obr. 59 Mikroštruktúra  $\text{ZrO}_2$  vlákien vzorky –  $\text{ZrO}_2\text{-10PVP-01}$  a) zvláknených (as spun), b) kalcinovaných na  $550\text{ °C}$  a c) kalcinovaných na  $800\text{ °C}$ .



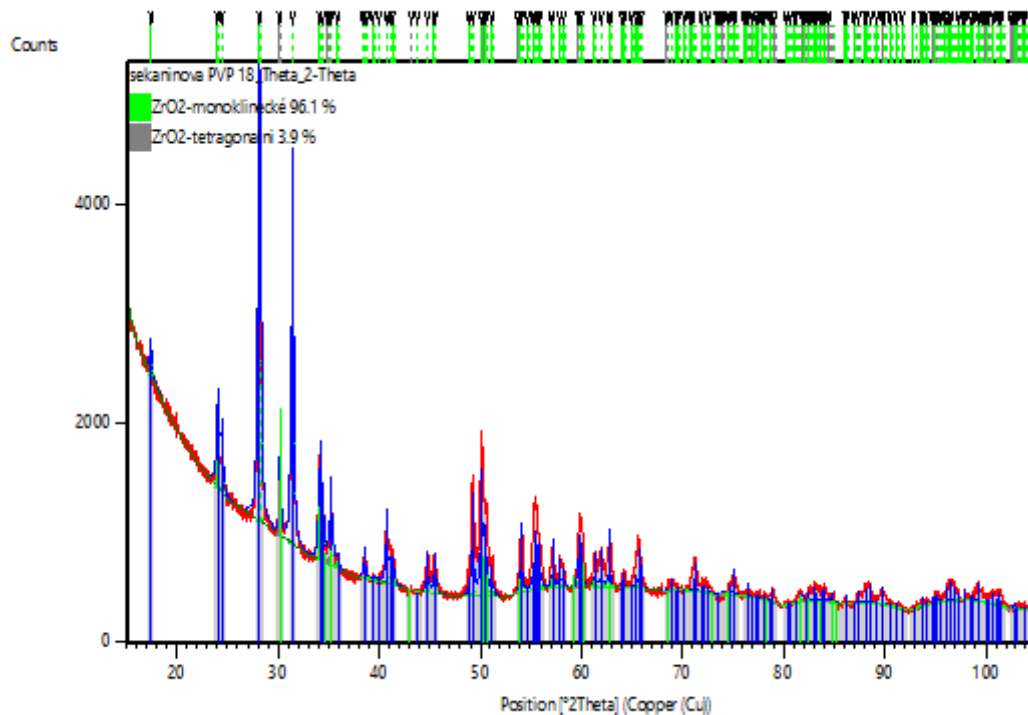
Obr. 60 Mikroštruktúra  $ZrO_2$  vlákien vzorky – ZrO2\_10PVP\_02 a) zvláknených (as spun), b) kalcinovaných na  $550^\circ C$  a c) kalcinovaných na  $800^\circ C$ .



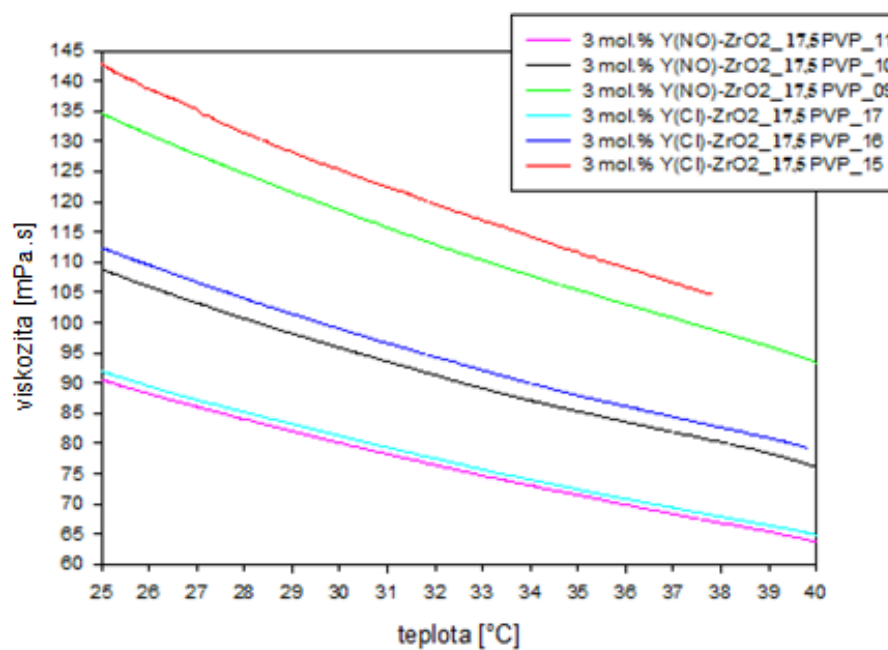
Obr. 61 Mikroštruktúra  $\text{ZrO}_2$  vlákien vzorky –  $\text{ZrO}_2\text{-10PVP-03}$  a) zvláknených (as spun), b) kalcinovaných na  $550\text{ °C}$  a c) kalcinovaných na  $800\text{ °C}$ .



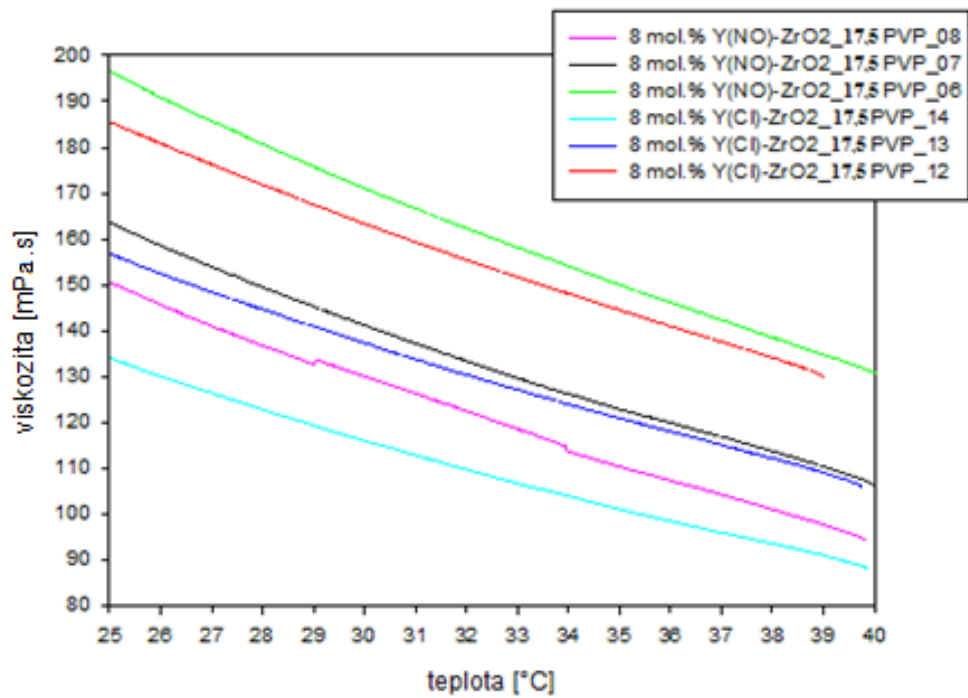
Obr. 62 Mikroštruktúra  $ZrO_2$  vlákien vzorky –  $ZrO_2$ \_10PVP\_04 a) zvláknených (as spun), b) kalcinovaných na 550 °C a c) kalcinovaných na 800 °C.



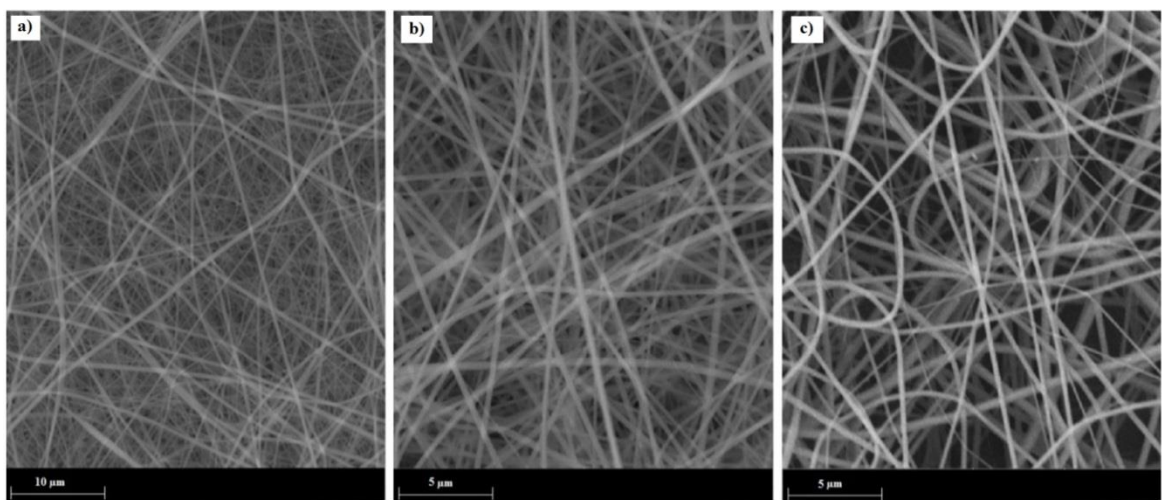
Obr. 63 RTG difrakčné spektrum vzorky ZrO<sub>2</sub>\_10PVP\_04 (vzorka kalcinovaná na teplotu 550 °C) - 96,1 % monoklinického ZrO<sub>2</sub> a 3,9 % tetragonálneho ZrO<sub>2</sub>.



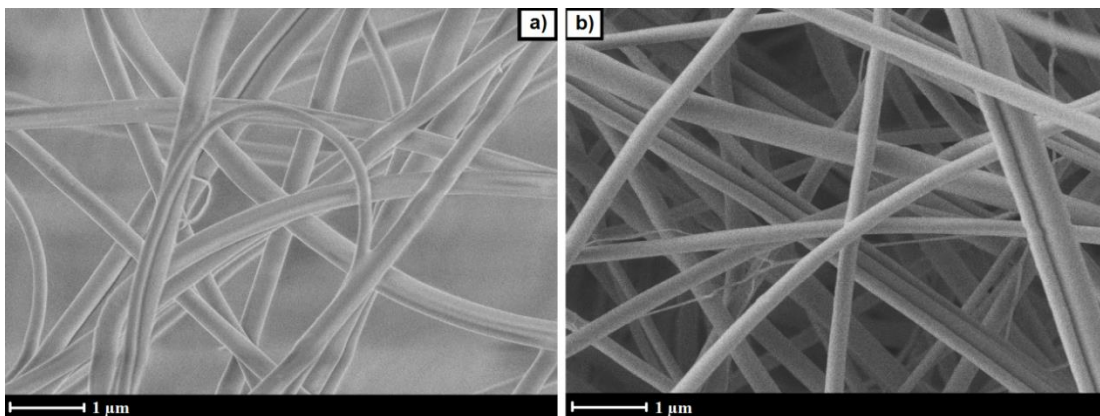
Obr. 64 Zmena viskozity v závislosti na teplote – 3 mol.% roztoky s dusičnanom, resp. chloridom yttrickým.



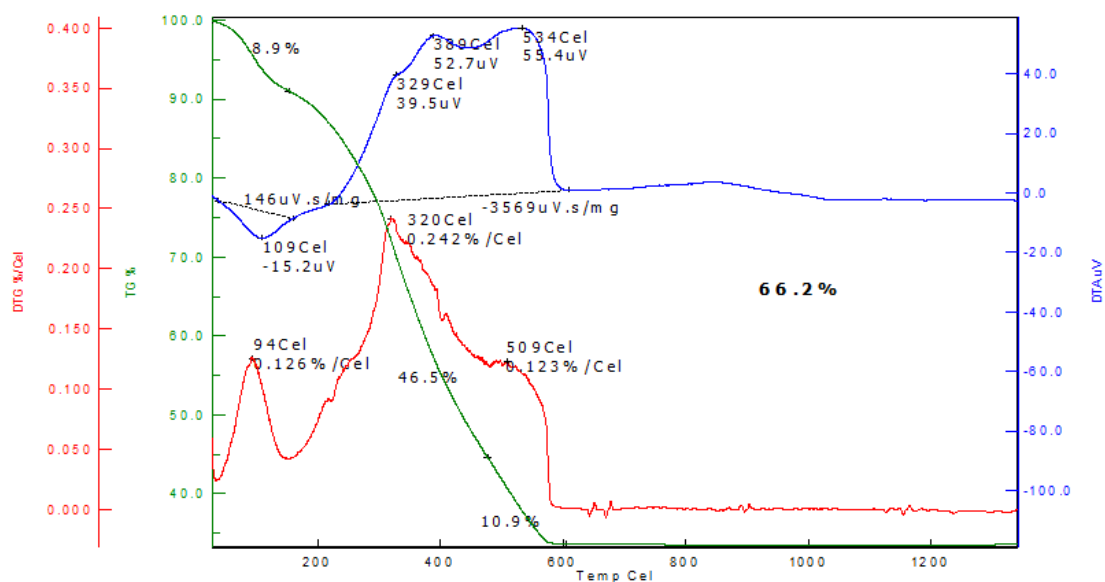
Obr. 65 Zmena viskozity v závislosti na teplote – 8 mol.% roztoky s dusičnanom, resp. chloridom yttritým.



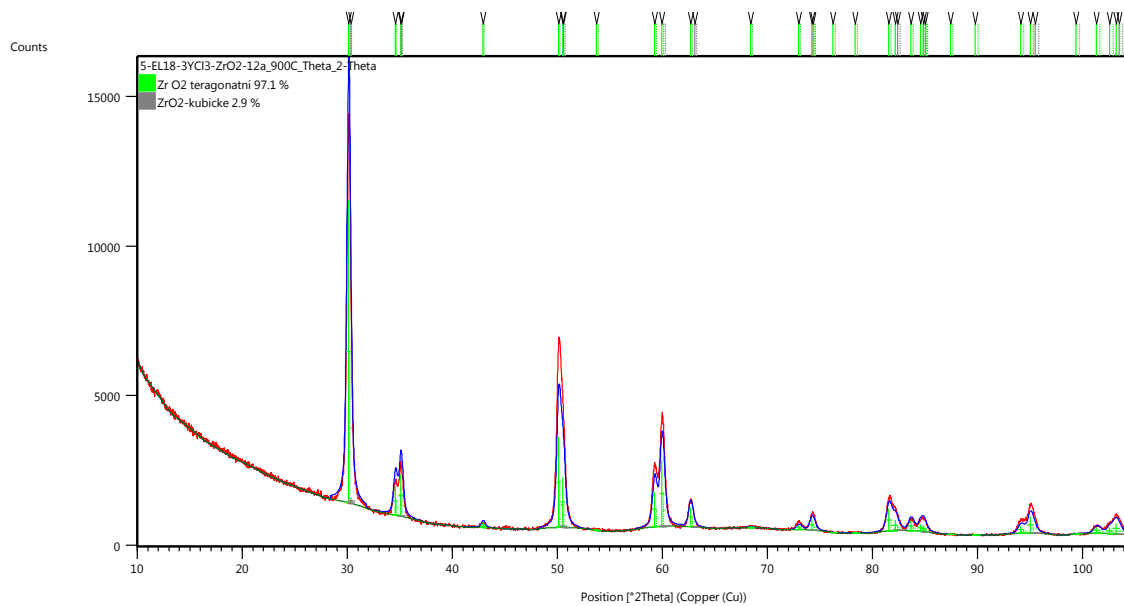
Obr. 66 Mikroštruktúra zvláknených (as spun) vlákien:  
 a) 3 mol.% Y(NO)-ZrO<sub>2</sub>\_17,5PVP\_04, b) 5,5 mol.% Y(NO)-ZrO<sub>2</sub>\_17,5PVP\_05 a  
 c) 8 mol.% Y(NO)-ZrO<sub>2</sub>\_17,5PVP\_06.



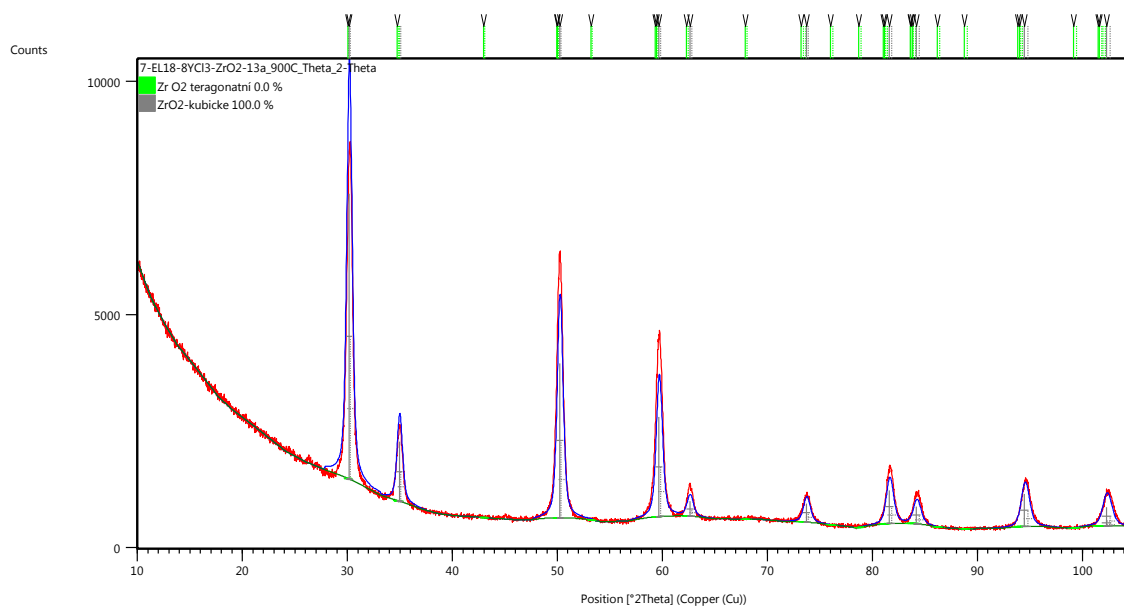
Obr. 67 Zmena morfológie vlákien v závislosti na zdroji yttria:  
 a) 8 mol.% Y(NO) ZrO<sub>2</sub>\_17,5PVP\_07 b) 8 mol.% Y(Cl)-ZrO<sub>2</sub>\_17,5PVP\_13



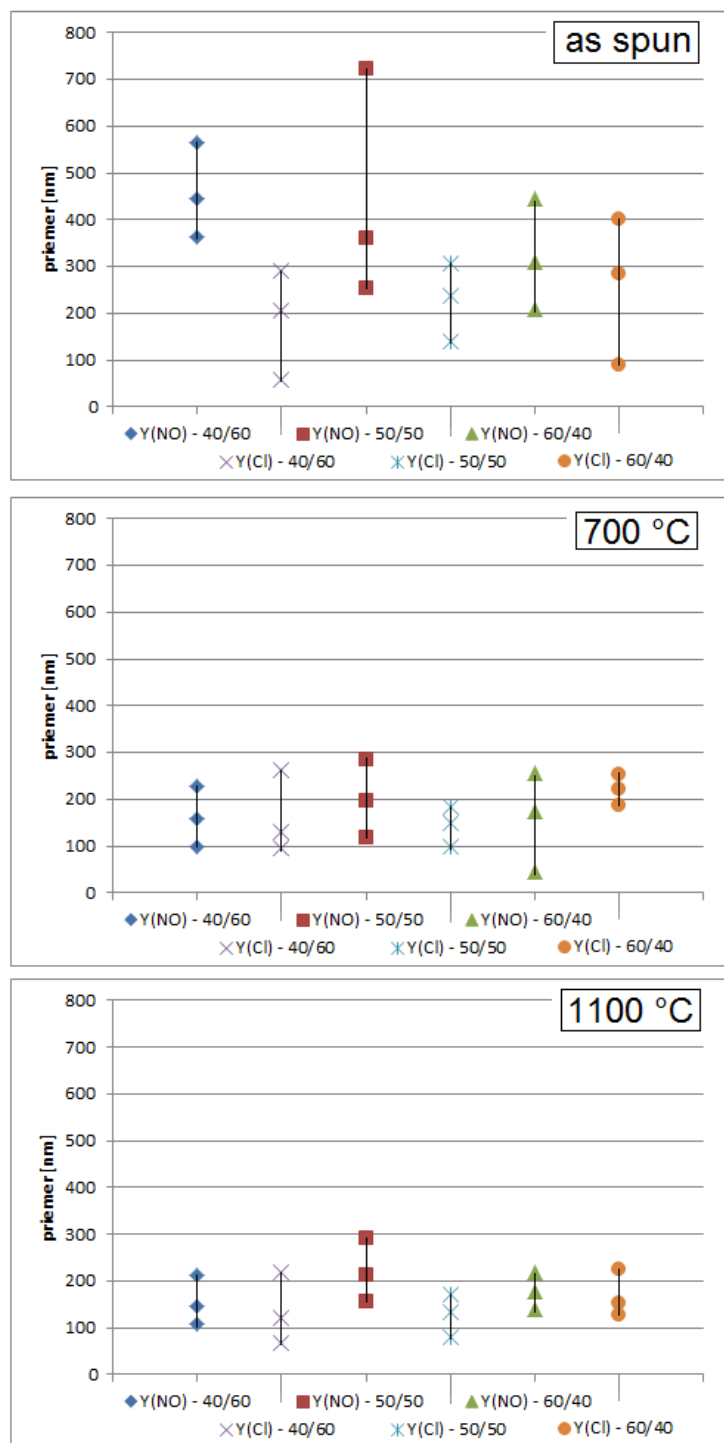
Obr. 68 TG analýza vzorku 3 mol.% Y(NO) – ZrO<sub>2</sub>\_15PVP\_04.



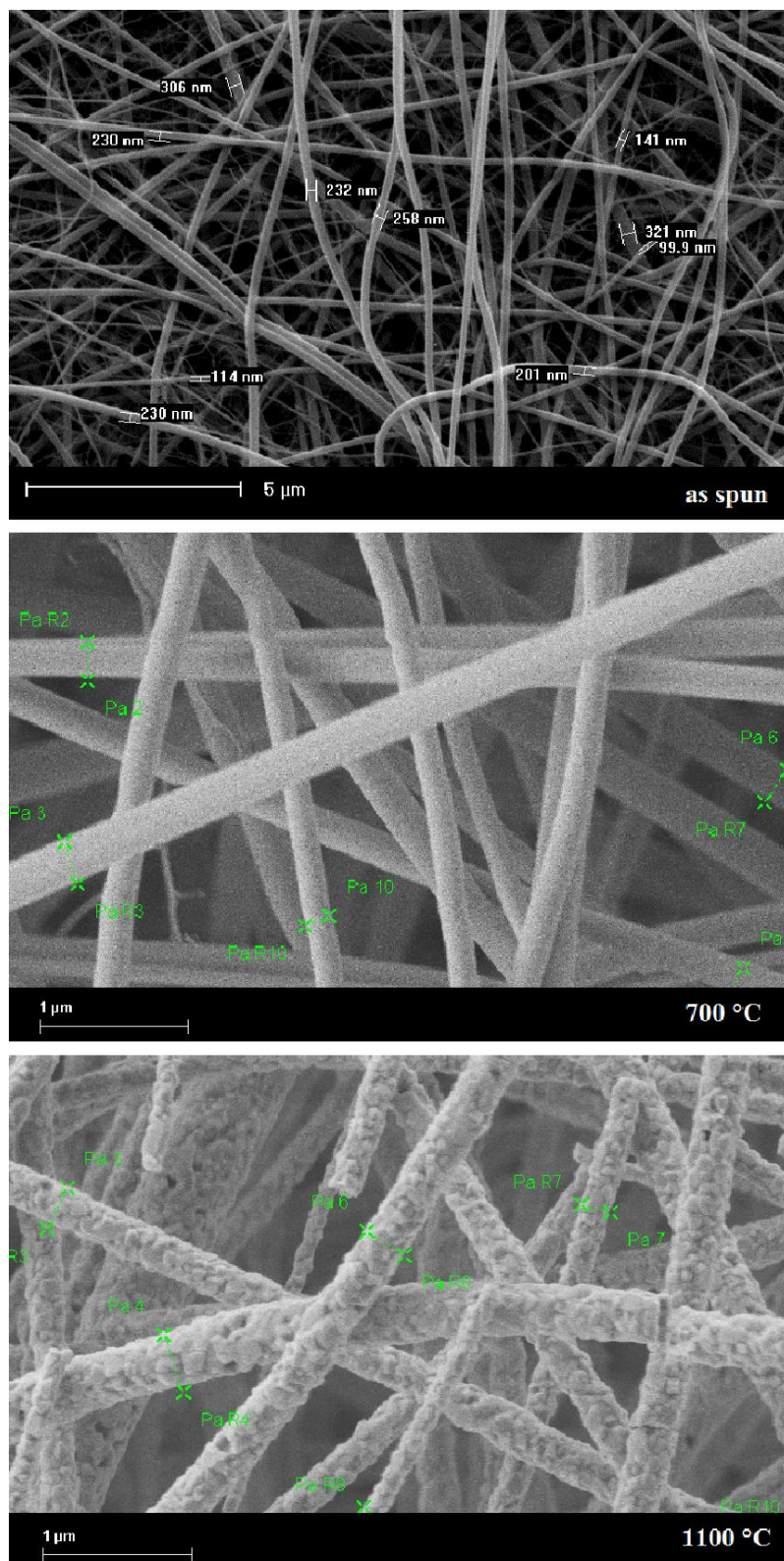
Obr. 69 RTG difrakčné spektrum vzorky 3 mol.% Y(Cl)-ZrO<sub>2</sub>\_17,5PVP\_15 (vzorka kalcinovaná na teplotu 900 °C) – 97,1 % tetragónneho ZrO<sub>2</sub> a 2,9 % kubického ZrO<sub>2</sub>.



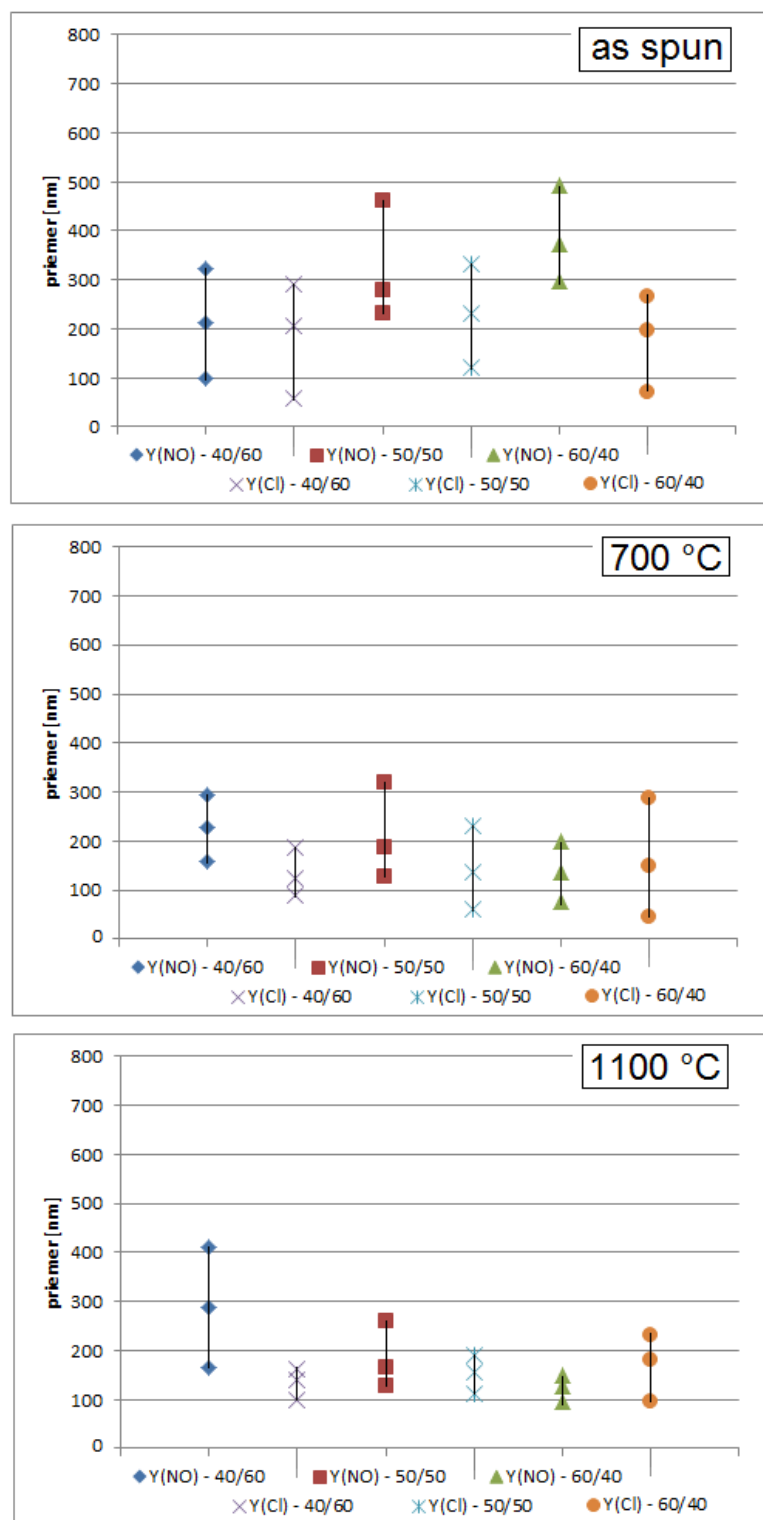
Obr. 70 RTG difrakčné spektrum vzorky 8 mol.% Y(Cl)-ZrO<sub>2</sub>\_17,5PVP\_12 (vzorka kalcinovaná na teplotu 900 °C) – 100 % kubického ZrO<sub>2</sub>.



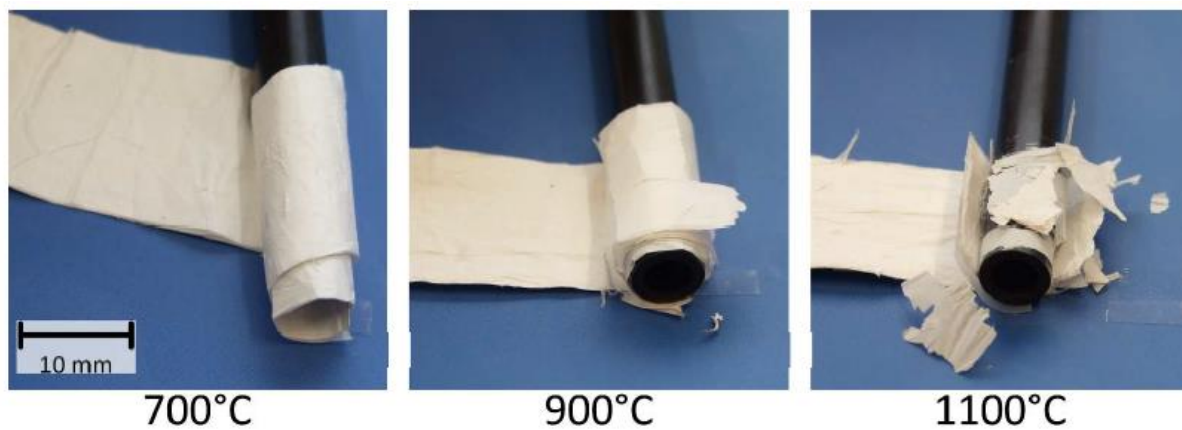
Obr. 71 Zmena priemeru vlákien (minimálna, maximálna a priemerná hodnota) v závislosti na zmene pomeru ZrPr/17,5%PVP nekalcinovaných vlákien (as spun), kalcinovaných na 700 a 1100 °C – 3 mol.% dopantu - dusičnanu resp. chloridu yttritého.



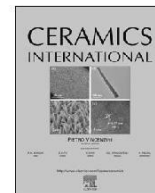
Obr. 72 Vývoj mikroštruktúry vlákien v závislosti na teplote kalcinácie – vzorka: 3 mol.% Y(NO)-ZrO<sub>2</sub>\_17,5PVP\_04.



Obr. 73 Zmena priemeru vlákien (minimálna, maximálna a priemerná hodnota) v závislosti na zmene pomeru ZrPr/17,5%PVP nekalcinovaných vlákien (as spun), kalcinovaných na 700 a 1100 °C – 8 mol.% dopantu - dusičnanu resp. chloridu yttritého.



Obr. 74 Pružnosť 8 mol.%<sub>Y(Cl)</sub>-ZrO<sub>2</sub>\_17,5PVP\_06 vlákien kalcinovaných na 700 °C, 900 °C a 1100 °C.



## Electrospinning and thermal treatment of yttria doped zirconia fibres

Klara Castkova<sup>a, b</sup>, Karel Maca<sup>a, b</sup>, Jana Sekaninova<sup>a</sup>, Jakub Nemcovsky<sup>b</sup>, Jaroslav Cihlar<sup>a, b</sup>

<sup>a</sup> CEITEC - Central European Institute of Technology, Brno University of Technology, Purkynova 123, 61200 Brno, Czech Republic

<sup>b</sup> Faculty of Mechanical Engineering, Brno University of Technology, Technicka 2, 61600 Brno, Czech Republic

### ARTICLE INFO

#### Keywords:

Nanofibre  
Zirconia  
Electrospinning  
Sintering

### ABSTRACT

As compared to a bulk material, the fibres exhibit novel physical and chemical properties arising from their unique geometric features such as high surface area, surface to volume ratio and small fibre diameter. This paper is focused on the fabrication of nanosized 8 mol% yttria doped zirconia fibres by electrospinning from propoxide/polyvinylpyrrolidonebased precursors and physical-chemical characterization of the ceramic fibres with an energy application potential. Fully crystalline composition of cubic zirconia was detected after fibre heat treatment at 700 °C. The fibre morphology was changed with increasing temperature from flexible nonsintered nanoparticle system at 700 °C through porous nanograin structure at 900 °C and nonporous structure with coarser nanograins at 1100 °C to fragile chain-like fibre structure formed of elongated submicrometer grains at 1300–1450 °C. The densification and grain growth kinetics were described in two stages in the temperature range from 700 °C up to 1450 °C.

### 1. Introduction

Ceramic fibres have gained much attention due to their diverse potential applications including catalysis [1,2], electrode and mem-brane materials [3–5], filters, sensors [6], biomedical materials [7,8], etc. As compared with a bulk material, the fibres exhibit novel physical and chemical properties arising from their unique geometric features such as high surface area, high surface area to volume ratio and small fibre diameter [9–11].

Many methods have been published that deal with the fabrication of ceramic fibres including those based on spinning and pyrolyzing chemically-derived precursors. The process of spinning fibres with the help of electrostatic forces is known as electrospinning. It is a one-step and straightforward method for generating fibres with diameters in the nano- and micro-meter ranges and with solid, porous or hollow structures. Electrospinning is a suitable method for the fabrication of various inorganic fibres [10,11] based on titania, alumina, zirconia, barium titanate, etc., and their composites. The process includes preparation of an electrospinning solution (stable sol and carrier polymer), electrospinning of the prepared solution and collection of the product, and calcination of the precursor fibres to remove the undesirable polymer and to obtain the desired ceramic phase. Optimizing both the solution and the process parameters can lead to a formation of a long, thin and uniform fibre for specific applications.

The present paper is concerned with electrospinning and the

characterization of the zirconia-based fibres. Zirconia fibres have significant potential to be utilized in a variety of applications such as supports for catalysts [1,2,12], material for SOFC [4,13,14] or a biomedical material [15,16]. In the last decade, several papers focused on the electrospinning of zirconia fibres have been published [1,12,17–21]. In these reports, the spinning solution was usually prepared by mixing a zirconium-source compound with a polymer solution of polyvinylalcohol or polyvinylpyrrolidone. As the main controlling parameters of the zirconia fibre morphology have been reported the process parameters (voltage, collection distance and flow rate) [18–20] and composition of the spinning solution [21]. Since the chemistry of the process is based on the sol-gel route, hydrolysis and condensation rates, too, can significantly influence the fibre morphology [6,22]. The fibre morphology is further affected by the thermal treatment of the spun fibre, which is necessary to fabricate pure ceramic fibre. Different calcination and sintering temperatures lead to different fibre morphologies with various electric or catalytic properties [9,23].

Due to its availability and price, zirconium oxychloride is used most often as the zirconium fibre precursor. The also-used halide precursor has disadvantages in terms of generating corrosive gas during heat treatment, requiring inert atmosphere, etc. As another drawback could be seen the fact that the oxychloride hydrolysis is not fast enough and proceeds even after the electrospinning solution has been spun to form nanofibres. During continuous hydrolysis and condensation the as-spun fibres can lose their fibrous morphology and this process is not

\*Corresponding author at: CEITEC - Central European Institute of Technology, Brno University of Technology, Purkynova 123, 61200 Brno, Czech Republic. E-mail addresses: [castkova@fme.vutbr.cz](mailto:castkova@fme.vutbr.cz) (K. Castkova), [maca@fme.vutbr.cz](mailto:maca@fme.vutbr.cz) (K. Maca), [jana.sekaninova@ceitec.vutbr.cz](mailto:jana.sekaninova@ceitec.vutbr.cz) (J. Sekaninova), [j.nemcovsky@gmail.com](mailto:j.nemcovsky@gmail.com) (J. Nemcovsky), [jaroslav.cihlar@ceitec.vutbr.cz](mailto:jaroslav.cihlar@ceitec.vutbr.cz) (J. Cihlar).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.03.050>

Received 31 January 2017; Received in revised form 6 March 2017; Accepted 7 March 2017

Available online 08 March 2017

0272-8842/ © 2017 Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l. All rights reserved.

easy to control [22]. Another potential electrospinning precursor, zirconium propoxide, seems to be more environmentally friendly and more advantageous in terms of commercial production of zirconia fibres. To the best of our knowledge, just a few papers [16,18,19,23] are aimed at electrospinning of zirconia from alkoxides, and no information about the effect of chemical composition of the alkoxide-based electrospinning precursor on the fibre morphology and as well as about its thermal behavior have been published so far. Thus the present work is focused on the fabrication of nanosized 8 mol% yttria-doped zirconia fibres by electrospinning from alkoxide-based zirconia/polyvinylpyrrolidone precursors and on the physical-chemical characterization of the ceramic fibres with potential in energy application.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Preparation and characterization of electrospinning solution

The electrospinning solutions consisted of zirconium (Zr) propoxide (70% solution, Aldrich, Germany), yttrium (Y) chloride hexahydrate (Aldrich, Germany) or nitrate hexahydrate (Aldrich, Germany) and polyvinylpyrrolidone K90 (PVP, Fluka, Germany). Two series of solutions, one with yttrium nitrate and one with yttrium chloride, were prepared by mixing Zr-Y solution and PVP solution in the following weight ratios: 2/3; 1/1; 3/2.

The Zr-Y solution consisted of zirconium propoxide, yttrium chloride or nitrate (aqueous 50 wt% or 70 wt% solution respectively) and acetylacetone in the molar ratio 0.92/0.16/0.92 (8 mol%  $Y_2O_3$ -doped  $ZrO_2$  fibres).

The PVP solution consisted of 17.5 wt% solution of PVP in dimethylformamide (DMF, Penta, CR). See Table 1 for a sample identification.

The dynamic viscosities of all electrospinning solutions were measured using an SV 10 series vibrational viscometer (A & D Company) at temperatures from 40 °C to 25 °C.

### 2.2. Fibre preparation

The electrospinning solutions were electrospun using the 4spin electrospinning equipment (Contipro, CR) at a feeding rate of  $40 \mu\text{l min}^{-1}$  through a needle with a diameter of 1.19 mm (16 G). The accelerating voltage was 30 kV. The distance between the needle tip and the collector (rotating cylinder covered by aluminum foil) was 17 cm. The fibres were collected in the form of non-woven mats, which were piled up to form a fibre congeries. The congeries were cut to form pillow-like samples (1 cm×1cm). The fibre samples were thermally treated according to the following regimes: annealing at 450 °C for 4 h at a heating rate of 30 °C/h, and heating at 700, 900, 1100 and 1300 °C for 2 h at a heating rate of 100 °C/h (see Table 1). To compare the high temperature behavior of the free fibres with that of the dense fibrous structure, a dense sample was prepared from the fibres by cold isostatic pressing (150 MPa) and then heat-treated after annealing at 1450 °C for 1 h at a heating rate of 100 °C/h.

Table 1  
Composition of spinning solution and fibre heat treatment.

Sample	Material	Yttrium source	Zr-Y solution/PVP solution wt. ratio	Heat treatment (°C)
8YNZr-3/2	8Y-ZrO <sub>2</sub>	nitrate	3/2	700/900/1100
8YNZr-1/1	8Y-ZrO <sub>2</sub>	nitrate	1/1	700/900/1100
8YNZr-2/3	8Y-ZrO <sub>2</sub>	nitrate	2/3	700/900/1100
8YClZr-3/2	8Y-ZrO <sub>2</sub>	chloride	3/2	700/900/1100
8YClZr-1/1	8Y-ZrO <sub>2</sub>	chloride	1/1	700/900/1100/ 1300/1450
8YClZr-2/3	8Y-ZrO <sub>2</sub>	chloride	2/3	700/900/1100

8Y-ZrO<sub>2</sub> ~ 8 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped ZrO<sub>2</sub>

### 2.3. Fibre characterization

The morphology of thermally treated fibres was investigated by scanning electron microscopy (SEM, Zeiss, Germany). The average thickness of the fibres was established from the SEM images (a minimum of 50 fibres were measured for each sample). Yttria content in the calcined samples (1100 °C) was qualitatively measured using energy dispersive spectroscopy (EDS). Thermal analysis including thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC) and mass spectroscopy (MS) of the as-spun fibres was performed for the temperature range from laboratory temperature to 1200 °C, using the STA 409 CD apparatus with Skimmer and 403C Aëolos Coupling system (NETZSCH-Gerätebau GmbH, Germany). The phase composition of the heat-treated fibres was determined by X-ray diffraction (XRD, SmartLab, Rigaku, Japan). The average crystallite size of the fibres was calculated from peak broadening by means the Scherrer equation [24] using Rietveld method with external Si standard. High Score Plus (PanAnalytical, Nederland) program with ICSD database was used.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Characterization of electrospinning solutions and as-spun fibres

The viscosity of all investigated suspensions (summarized in Table 1) increased with decreasing temperature from 40 °C to 25 °C. The viscosities of the solutions measured at spinning temperature of 25 °C are given in Table 2 and Fig. 2. The values decreased with increasing PVP amount from 195 to 150 mPa s for the nitrate series, and from 185 to 133 mPa.s for the chloride ones. Solutions with viscosities within these ranges were well spinnable which is in agreement with literature data [25]. Zr-Y solutions of either higher or lower viscosity (than that of the given range) were either totally unspinnable or produced fibres with drop-like defects. The small difference in the water amount (1.5 wt%) between the nitrate and chloride solutions caused only insignificant changes in their viscosity.

Mohammadi et al. studied the effect of various precursors on electrospinning [6]. It was found that the viscosity of the PVP-based electrospinning solution was affected by polymer conformation during interaction with different metal complexes; for chloride salt solutions the viscosity increased more than for nitrate salt solutions. Due to the higher steric hindrance of the metallic ions in the chloride solution, the interaction between metal ions and PVP was lower than that in the nitrate solution [16]. Our experiments did not confirm such behavior. As the yttrium coordination number (8) and the Y-O bond distance (2.3–2.5 Å) are similar for the hydrated yttrium nitrate and chloride, the compounds behave similarly in aqueous solution. Nitrate and chloride complexes were found to be weak and only yttrium pure aqueous complexes could be observed even at a concentration of 0.1–0.2 M [26]. The similar nature of the yttrium salts caused analogous rheological behavior, which could allow preparation of yttria-doped zirconia without being restricted by the type of the yttrium precursor used.

Fig. 1 shows SEM images of as-spun nanofibres prepared from the

Table 2  
Viscosity of the spinning solution and thickness of the as-spun fibre.

Sample	Viscosity $\eta$ (mPa s) at 25 °C	As-spun fibre average thickness (nm)
8YNZr-3/2	195.2	312.0
8YNZr-1/1	162.3	297.1
8YNZr-2/3	149.1	255.7
8YClZr-3/2	184.5	288.6
8YClZr-1/1	155.7	250.0
8YClZr-2/3	132.8	231.4

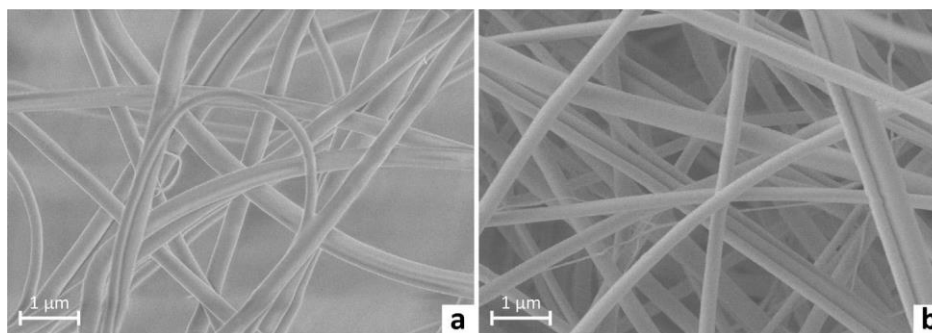


Fig. 1. Microstructure of as-spun fibres prepared from a) 8YNZr-1/1 sample and b) 8YClZr-1/1 sample.

8YNZr-1/1 and 8YClZr-1/1 solutions. As shown in Fig. 1a, the 8YNZr-1/1 fibres were uniform in shape, with a smooth surface and an average thickness of 297 nm (see Table 2).

The fibre morphology of the 8YClZr-1/1 sample (Fig. 1b) with an average thickness of 250 nm (see Table 2) was similar to that of the 8YNZr-1/1 sample. The morphology was also similar for the whole range of the Zr-Y solution/PVP solution ratios. For both types of the solution it holds that as the amount of Zr-Y solution increased, the average thickness also increased in correlation with the increasing viscosity (see Table 2 and Fig. 2).

### 3.2. Thermal treatment of fibres

The fibres were heat-treated at 700, 900, 1100 and 1300 °C. Compared with the as-spun fibres, after heat treatment at a temperature of 700 °C, the fibre thickness decreased distinctly to values around 150–200 nm and then changed only insignificantly, keeping the diameter about 100–200 nm at temperatures from 900 °C to 1100 °C (Fig. 3). This thickness decrease corresponds to the weight changes determined by the TG/DSC/MS analysis (see Fig. 4). The TG curve of as-spun fibres 8YNZr-1/1 (see Fig. 4a) shows in the temperature range from 20 to 800 °C three separate weight losses giving a total weight decrease of ca 60 wt%. The first weight loss is caused by the removal of water and alcohol; the second one, at a temperature of around 330 °C, is related to exothermic reactions as shown by the DTA curve. This strong exothermic peak is associated with the decomposition of the main organic components present in the as-spun fibres (PVP and alkoxide residues) because the observed DSC peak is in the same temperature range as are the strong thermogravimetric weight drop and mass (m/z) peaks of decomposition products (H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub> and NO) registered by the mass spectrometer. The last TG, DSC and MS peaks, which are related to the oxidation of pyrolytic products of

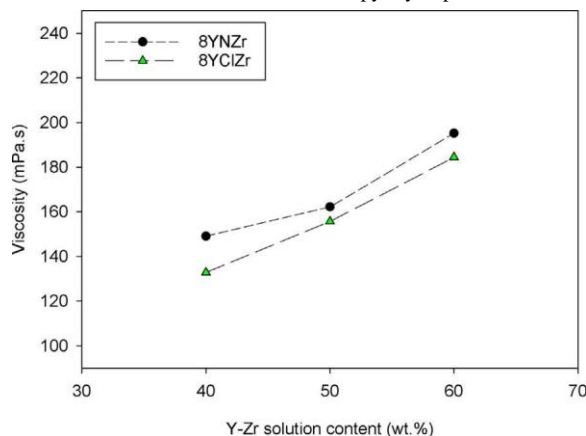


Fig. 2. Dependence of the viscosity on Zr-Y-content in electrospinning solution. (40 wt% ~ Zr-Y/PVP=2/3; 50 wt% ~ Zr-Y/PVP=1/1; 60 wt% ~ Zr-Y/PVP=1/1).

organics present inside the fibres, were observed at about 670 °C. As an exothermic process, the crystallization of zirconium oxide sets in at around 400 °C, according to the previously published data [27]. We therefore assume that the cubic zirconia crystallization peak is hidden in the region of the DSC peak at around 400 °C. The TG/DSC/MS curves of as-spun fibres 8YClZr-1/1 were similar in nature to the previous sample. The weight loss of the 8YClZr-1/1 sample was about 55 wt% (see Fig. 4b). Intensive decomposition of the organics occurred at about 330 °C (see DSC and MS curves). The not very pronounced TG, DSC and MS peaks for the temperature of about 670 °C have the same origin as the peaks observed in the 8YNZr-1/1 sample. It is again assumed that the exothermic crystallization peak of cubic zirconia is hiding in the DSC peak at 406.5 °C.

The evolution of the crystalline structure of the 8YClZr-1/1 and 8YNZr-1/1 samples heat-treated at 450–1100 °C is shown in Fig. 5. The XRD patterns of both samples are similar at the given temperatures. According to these patterns the onset of the crystallization is visible at 450 °C. Fully crystalline cubic zirconia was detected in both samples at temperatures from 700 °C to 1100 °C, when increasing the temperature led to peaks becoming tapered and having higher intensity. The extension of crystallinity was accompanied by an enlargement of the crystallite size from ca 10 nm at 700 °C to ca 50 nm at 1100 °C, as given in Table 3.

Cubic zirconia as a final phase consisting of about 8 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped ZrO<sub>2</sub> was confirmed by XRD and EDS analyses, detecting 8.1 mol% of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the 8YNZr-1/1 fibres and 8.0 mol% of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the 8YClZr-1/1 fibres, heat-treated at 1100 °C.

Due to similar morphology and similar chemical and phase compositions of the prepared fibres, only the 8YClZr-1/1 fibres were chosen for the further study of the fibre behavior under thermal treatment. The evolution of the morphology of the fibres after heat treatment at temperatures ranging from 700 °C to 1300 °C is shown in the SEM images (see Fig. 6a-d). As reported above, the average thickness of the heat-treated fibres (for both types of sample) did not change significantly (100–200 nm) in this temperature range, in contrast to the changing surface morphology. The surface morphology of the fibres was changed from a smooth surface without visible grains at 700 °C through a fine-grain surface between 900 and 1100 °C to a surface formed by coarse grains at 1300 °C, as can be seen from Fig. 6a-d. According to the TG analysis, the PVP content was removed at 300–400 °C, thus no polymer effect on the fibre characteristics could be considered. Nevertheless, the fibre surface was smooth like the as-spun fibre surface at a temperature of 700 °C (compare Fig. 6a with Fig. 1a, b) and the fibres stayed still flexible (see Fig. 7) like the as-spun ones.

As has already been published [28], flexible titania-silica fibres of nanometer diameter were prepared by electrospinning and calcination at 600 °C. The flexibility of the ceramic fibres has been attributed to the amorphous nature of the material. The flexibility of the crystalline ceramic nanofibres has not still been fully explained, but the phenomenon has already been observed and described for titania (anatase/

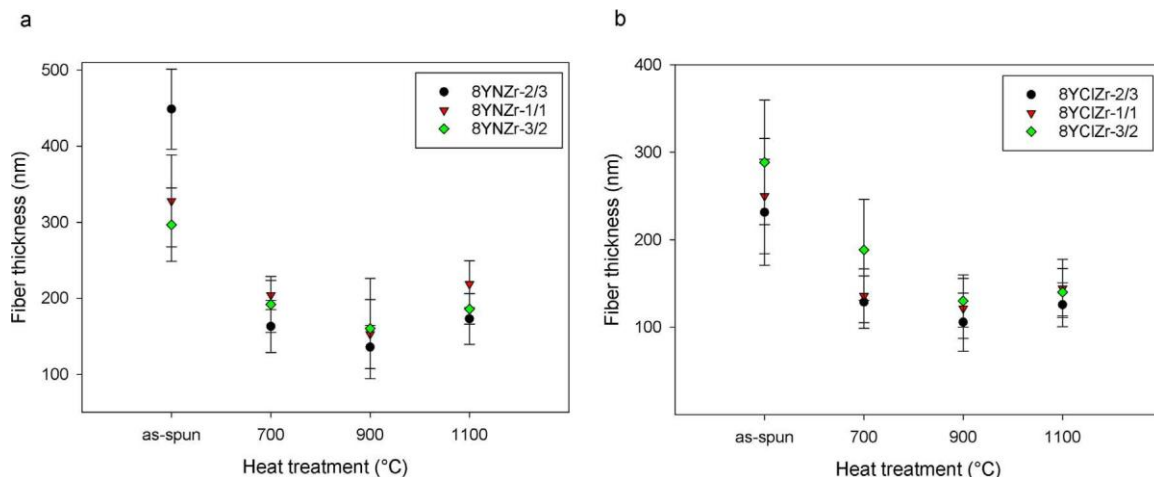


Fig. 3. Dependence of the fibre thickness on heat temperature for fibres prepared from a) yttrium nitrate and b) yttrium chloride at different Zr-Y/PVP solution weight ratios.

rutile) and tetragonal zirconia nanofibres [7,29]. The authors attributed flexibility of zirconia fibres to a dissipation of the mechanical energy under the elastic deflection due to the long length of the nanofibers. Moreover the densification without sintering at 850 °C could contribute to their freedom of movement and thus to their flexibility [7].

Based on mentioned results and our previous experiments [30], we suppose that the zirconia particles forming the fibres are not sintered yet and are still small enough at a temperature of 700 °C, so they do not have any other bonds than the Van der Waals forces among themselves and are therefore free to slide over each other. In our opinion, it could be the main cause of the flexible behavior of the fibrous mats.

With increasing temperature the fibre surface became coarser, with visible grains. At 900 °C, when the grain size was around 30–50 nm, an evident porosity can be seen from the images (Fig. 6b). Keeping in mind that the fibre diameter (and therefore also the total volume of pores) remains unchanged, we suppose that the coarsening of the fibre microstructure (growth of grains and pores) occurs by the mechanism of preferential sintering in the initial and the intermediate stage of sintering [31]. The grain size further increased (up to ca 70 nm) and the open porosity disappeared at a temperature of 1100 °C as a result of continued sintering. Since the similar behavior was observed with bulk samples made from an identical powder precursors [30], the thermal behavior of the fibres in the temperature range from 700 °C to 1100 °C can be considered as a conventional sintering behavior of the bulk nanoparticle zirconia system in the temperature range from 700 °C to 1100 °C. This can also explain the partial loss of the mat flexibility at 900 °C (Fig. 7), when the particles have already formed

necks [30], and the mat fragility at 1100 °C (Fig. 7), when the fibres are already in the intermediate or final sintering stage [30].

At the highest temperature, 1300 °C, grain coarsening took place and a chain-like structure was formed when the grains reached the size equal to the fibre diameter. At points where the fibres touched each other they joined and the fibrous sample became strongly interconnected. Despite the fact that the grain growth of nanosized 8 mol.% yttria stabilized zirconia (8YSZ) is generally known to be accelerated during sintering above 1100 °C and that nanopowders of 8YSZ are usually sintered to micrometer grains by the conventional sintering [32,33], in our case the grain size of cubic zirconia sintered at 1300 °C was up to 500 nm. Assuming that the fibrous system sintered at 1300 °C can be regarded as an interconnected microcomplex, its sintering behavior could be likened to the sintering behavior of a highly porous material with its specific characteristics [34].

In order to study the high-temperature (sintering) behavior of the prepared fibrous system in more detail, free-standing and pressed (uniaxial pressing at 150 MPa) 8YClZr-1/1 fibres were sintered at 1450 °C for 1 h. The difference between the sintering of 1D structure (free-standing fibres) and 3D structure (pressed fibres) is demonstrated in Fig. 8. Pressed fibres sintered at 1450 °C for 1 h formed a dense structure with the grain size in the range 1–3 μm, with enormous grain growth quite evident. On the other hand, the sintering of free fibres resulted, under the same conditions, in a porous scaffold, in which the grain growth was limited to a submicrometer size.

The densification and grain growth kinetics of fibres made by electrospinning of suspensions containing nanometric c-ZrO<sub>2</sub> particles was found to proceed in two stages. Firstly, the fibre sintered in a

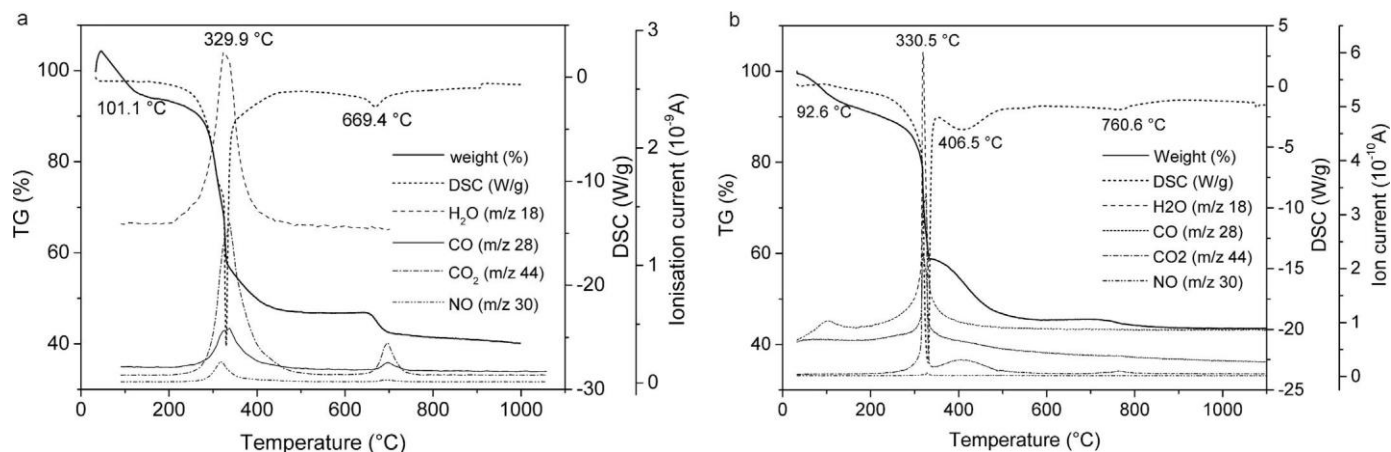


Fig. 4. TG and DTA curves of as-spun fibres prepared from a) 8YNZr-1/1 sample and b) 8YClZr-1/1 sample.

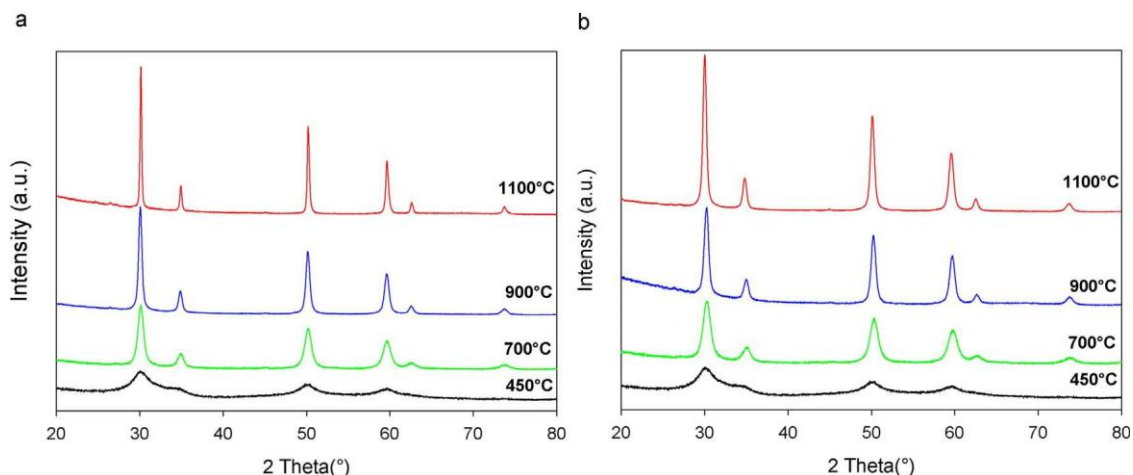


Fig. 5. XRD patterns of fibres prepared from a) 8YNZr-1/1 sample and b) 8YClZr-1/1 and heat treated at 450 °C, 700 °C, 900 °C a 1100 °C.

Table 3  
Crystallite size of heat treated fibres.

Sample	Heat treatment (°C)	Crystallite size (nm)
8YNZr-1/1	450	poorly crystalline
	700	10
	900	20
	1100	47
8YClZr-1/1	450	poorly crystalline
	700	9
	900	16
	1100	44

similar way to the bulk sample when the disappearance of its intrinsic porosity was accompanied by isotropic grain growth. Once the grains reached the size equal to the fibre diameter (ca 100 nm at temperatures between 1100 and 1300 °C), the grain growth kinetics was changed to anisotropic, resulting in elongated grains in chain-like arrays. Our results showed a variety in the fibre grain morphology with a stable phase composition of cubic zirconia at temperatures from 700 °C to

1450 °C. As identical experiments with comparable results were made with tetragonal zirconia fibres (not published yet), we see here an opportunity to tailor fibrous nanostructures of different zirconia phases for achieving high-performance devices with enhanced properties in a wide range of applications such as photocatalytic, energetic, structural or biomedical applications.

4. Conclusions

Nanofibres of cubic zirconia were prepared by electrospinning zirconium propoxide/polyvinylpyrrolidone precursors. No significant effect of the type of a precursor composition on the fibre morphology and phase composition was observed.

Fully crystalline composition of cubic zirconia was detected after fibre heat treatment at 700 °C. The phase composition was stable up to 1450 °C.

The fibre morphology changed with increasing temperature from the flexible nonsintered nanoparticle system with smooth surface at 700 °C through a porous nanograin structure at 900 °C and a non-porous structure with coarser nanograins at 1100 °C to a fragile chain-

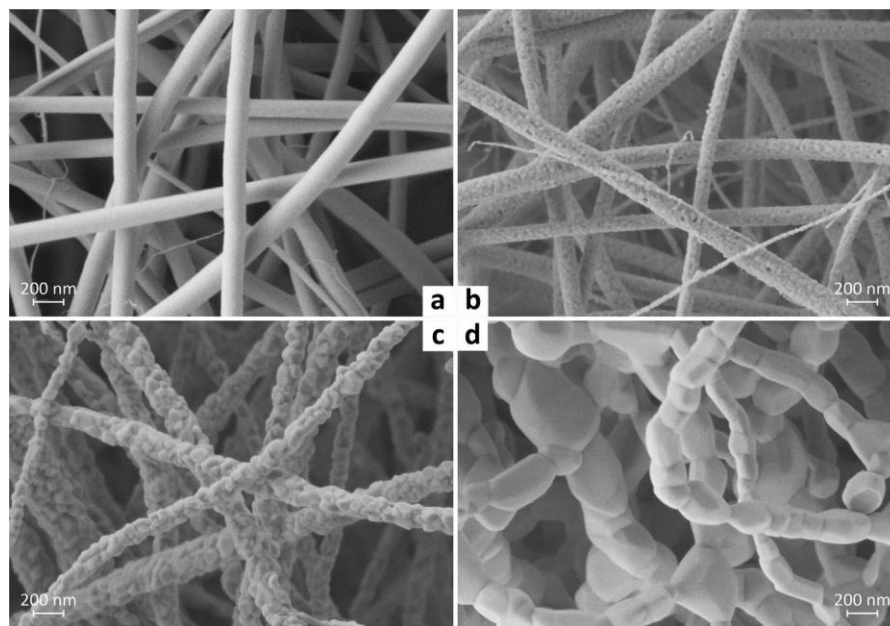


Fig. 6. Microstructure of fibres prepared from 8YClZr-1/1 and heat treated for 2 h at a) 700 °C, b) 900 °C, c) 1100 °C, and d) 1300 °C.

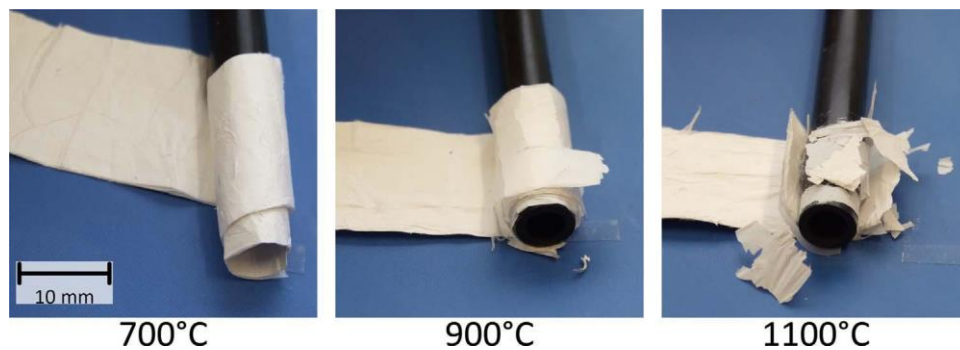


Fig. 7. Flexibility of 8YClZr-1/1 fibres heat treated at 700 °C, 900 °C and 1100 °C.

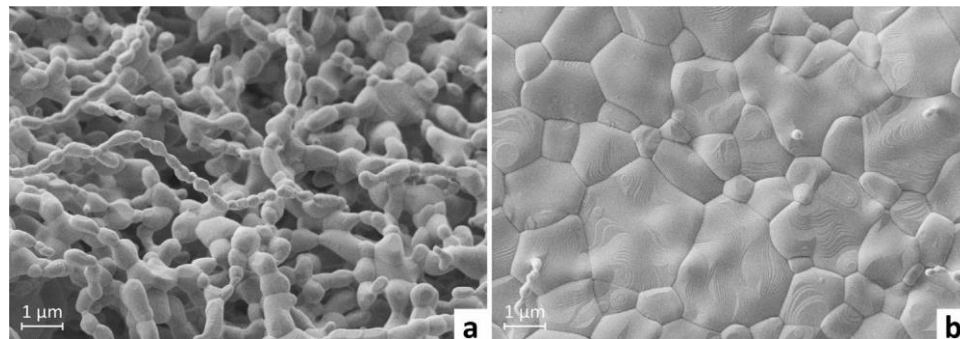


Fig. 8. Microstructure of a) free fibres and b) pressed fibres prepared from 8YClZr-1/1 and heat treated at 1450 °C.

like fibre structure formed by elongated submicrometer grains at 1300–1450 °C.

The densification and grain growth kinetics were described in two stages. In the temperature range 700–1100 °C the thermal behavior of the cubic zirconia fibres corresponded to standard sintering of bulk nanoparticle cubic zirconia. Above 1300 °C the fibres sintered as a chain-like structure forming an interconnected macroporous system.

### Acknowledgements

This research was carried out under the project COST ELCERSPIN (LD 15068) and CEITEC 2020 (LQ1601) with financial support from the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic under the National Sustainability Programme II.

### References

- [1] R. Ruiz-Rosas, J. Bedia, J.M. Rosas, M. Lallave, I.G. Loscertales, J. Rodriguez-Mirasol, T. Cordero, Methanol decomposition on electrospun zirconia nanofibers, *Catal. Today* 187 (2012) 77–87.
- [2] L. Yin, J. Niu, Z. Shen, Y. Bao, S. Ding, Preparation and photocatalytic activity of nanoporous zirconia electrospun fiber mats, *Mater. Lett.* 65 (2011) 3131–3133.
- [3] Y.Z. Liang, L.W. Ji, B.K. Guo, Z. Lin, Y.F. Yao, Y. Li, M. Alcoutlabi, Y.P. Qiu, X.W. Zhang, Preparation and electrochemical characterization of ionic-conducting lithium lanthanum titanate oxide/polyacrylonitrile submicron composite fiber-based lithium-ion battery separators, *J. Power Sources* 196 (2011) 436–441.
- [4] N. Yang, X. Tan, Z. Ma, A phase inversion/sintering process to fabricate nickel/yttria-stabilized zirconia hollow fibers as the anode support for micro-tubular solid oxide fuel cells, *J. Power Sources* 183 (2008) 14–19.
- [5] T. Yuan, B.T. Zhao, R. Cai, Y.K. Zhou, Z.P. Shao, Electrospinning based fabrication and performance improvement of film electrodes for lithium-ion batteries composed of TiO<sub>2</sub> hollow fibers, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 15041–15048.
- [6] M. Mohammadi, P. Alizadeh, F.J. Clemens, Synthesis of CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> nanofibers by electrospinning, *Ceram. Int.* 41 (2015) 13417–13424.
- [7] G. Cadafalch Gazquez, H. Chen, S.A. Veldhuis, A. Solmaz, C. Mota, B.A. Boukamp, C.A. van Blitterswijk, J.E. ten Elshof, L. Moroni, Flexible yttrium-stabilized zirconia nanofibers offer bioactive cues for osteogenic differentiation of human mesenchymal stromal cells, *ACS Nano* 10 (2016) 5789–5799.
- [8] T. Wang, J.K.-H. Tsoi, J.P. Matinlinna, A novel zirconia fibre-reinforced resin composite for dental use, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 53 (2016) 151–160.
- [9] Y. Dai, W. Liu, E. Formo, Y. Sun, Y. Xia, Ceramic nanofibers fabricated by electrospinning and their applications in catalysis, environmental science, and energy technology, *Polym. Adv. Technol.* 22 (2011) 326–338.
- [10] R. Ramaseshan, S. Sundarajan, R. Jose, S. Ramakrishna, Nanostructured ceramics by electrospinning, *J. Appl. Phys.* 102 (2007).
- [11] H. Wu, W. Pan, D.D. Lin, H.P. Li, Electrospinning of ceramic nanofibers: fabrication, assembly and applications, *J. Adv. Ceram.* 1 (2012) 2–23.
- [12] J.Y. Li, Y. Tan, F.M. Xu, Y. Sun, X.Q. Cao, Y.F. Zhang, Hollow fibers of yttria-stabilized zirconia (8YSZ) prepared by calcination of electrospun composite fibers, *Mater. Lett.* 62 (2008) 2396–2399.
- [13] N. Droushiotis, U. Doraswami, K. Kanawka, G.H. Kelsall, K. Li, Characterization of NiO-yttria stabilized zirconia (YSZ) hollow fibres for use as SOFC anodes, *Solid State Ion.* 180 (2009) 1091–1099.
- [14] C.L. Yang, W. Li, S.Q. Zhang, L. Bi, R.R. Peng, C.S. Chen, W. Liu, Fabrication and characterization of an anode-supported hollow fiber SOFC, *J. Power Sources* 187 (2009) 90–92.
- [15] C. Shao, H. Guan, Y. Liu, J. Gong, N. Yu, X. Yang, A novel method for making ZrO<sub>2</sub> nanofibers via an electrospinning technique, *J. Cryst. Growth* 267 (2004) 380–384.
- [16] S. Li, J.-F. Zhang, J. Chen, Y. Zhao, X. Zhao, X. Xu, Core-sheath zirconia/silica microfibers for dental composites reinforcement, *Mater. Lett.* 142 (2015) 204–206.
- [17] A.-M. Azad, Fabrication of yttria-stabilized zirconia nanofibers by electrospinning, *Mater. Lett.* 60 (2006) 67–72.
- [18] S. Singh, V. Singh, M. Vijayakumar, V.V. Bhanu Prasad, ZrO<sub>2</sub> fibers obtained from the halide free synthesis of non-beaded PVA/Zr n-propoxide electrospun fibrous composites, *Ceram. Int.* 39 (2013) 1153–1161.
- [19] S. Singh, V. Singh, M. Vijayakumar, V.V. Bhanu Prasad, Electrospun ZrO<sub>2</sub> fibers obtained from polyvinyl alcohol/zirconium n-propoxide composite fibers processed through halide free sol-gel route using acetic acid as a stabilizer, *Mater. Lett.* 115 (2014) 64–67.
- [20] G.-X. Sun, F.-T. Liu, J.-Q. Bi, C.-A. Wang, Electrospun zirconia nanofibers and corresponding formation mechanism study, *J. Alloys Compd.* 649 (2015) 788–792.
- [21] Y.Y. Zhao, Y.F. Tang, Y.C. Guo, X.Y. Bao, Studies of electrospinning process of zirconia nanofibers, *Fiber Polym.* 11 (2010) 1119–1122.
- [22] S.P. Wen, L. Liu, L.F. Zhang, Q. Chen, L.Q. Zhang, H. Fong, Hierarchical electrospun SiO<sub>2</sub> nanofibers containing SiO<sub>2</sub> nanoparticles with controllable surface-roughness and/or porosity, *Mater. Lett.* 64 (2010) 1517–1520.
- [23] D.K. Qin, A.J. Gu, G.Z. Liang, L. Yuan, A facile method to prepare zirconia electrospun fibers with different morphologies and their novel composites based on cyanate ester resin, *RSC Adv.* 2 (2012) 1364–1372.
- [24] A.L. Patterson, The Scherrer formula for X-ray particle size determination, *Phys. Rev.* 56 (1939) 978–982.
- [25] V. Pillay, C. Dott, Y.E. Choonara, C. Tyagi, L. Tomar, P. Kumar, L.C. du Toit, V.M.K. Ndesendo, A review of the effect of processing variables on the fabrication of electrospun nanofibers for drug delivery applications, *J. Nanomater.* (2013).
- [26] W.W. Rudolph, G. Irmer, Hydration and ion pair formation in aqueous Y<sup>3+</sup>-salt solutions, *Dalton T* 44 (2015) 18492–18505.
- [27] E. Davies, A. Lowe, M. Sterns, K. Fujihara, S. Ramakrishna, Phase morphology in electrospun zirconia microfibers, *J. Am. Ceram. Soc.* 91 (2008) 1115–1120.
- [28] A. Biswas, H. Park, W.M. Sigmund, Flexible ceramic nanofiber mat electrospun from TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> aqueous sol, *Ceram. Int.* 38 (2012) 883–886.

- [29] S.-J. Park, G.G. Chase, K.-U. Jeong, H.Y. Kim, Mechanical properties of titania nanofiber mats fabricated by electrospinning of sol–gel precursor, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 54 (2010) 188–194.
- [30] M. Trunec, K. Castkova, P. Roupčova, Effect of phase structure on sintering behavior of zirconia nanopowders, *J. Am. Ceram. Soc.* 96 (2013) 3720–3727.
- [31] F.F. Lange, Sinterability of agglomerated powders, *J. Am. Ceram. Soc.* 67 (1984) 83–89.
- [32] V. Pouchly, K. Maca, Sintering kinetic window for yttria-stabilized cubic zirconia, *J. Eur. Ceram. Soc.* 36 (2016) 2931–2936.
- [33] K. Rajeswari, M.B. Suresh, U.S. Hareesh, Y.S. Rao, D. Das, R. Johnson, Studies on ionic conductivity of stabilized zirconia ceramics (8YSZ) densified through conventional and non-conventional sintering methodologies, *Ceram. Int.* 37 (2011) 3557–3564.
- [34] M.N. Rahaman, *Sintering of Ceramics*, CRC Press, 2007.

# Electrospinning and thermal treatment of titania nanofibers

Eva Jindrova<sup>1</sup>, Jakub Nemcovsky<sup>2</sup>, Klara Castkova<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Central European Institute of Technology, Purkyňova 123, 612 00 Brno

<sup>2</sup>Faculty of Mechanical Engineering, Brno University of Technology, Technická 2896/2, 616 69 Brno

Eva.Jindrova@ceitec.vutbr.cz

## Objectives

Electrospinning of nanosized titania fibers from alkoxide based titania/polyvinylpyrrolidone precursors and physical-chemical characterization of the ceramic fibers. Statistical analysis of the electrospun fiber thickness.

## Materials and Methods

### Preparation of the spinning precursors

Titanium propoxide (TiPr, 70% solution, Sigma Aldrich, Germany) was stabilized by acetyl acetone (Lach-Ner, CZ).

Polyvinylpyrrolidone (PVP, Sigma Aldrich, Germany) was dissolved in ethanol (Lach-Ner, CZ) to prepare 15w% solution. Both solution were mixed in weight ratio TiPr:PVP 40:60 or 50:50.

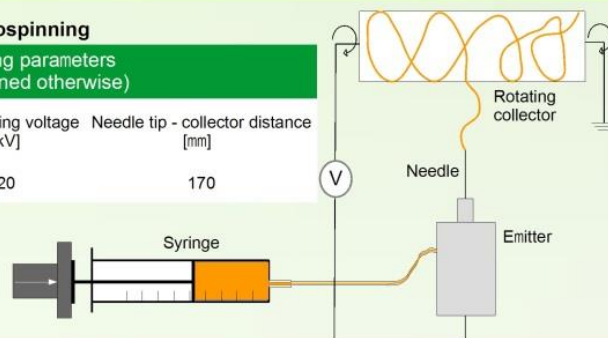
### Heat treatment of electrospun fibers

All samples were heat-treated at temperatures of 600°C, 700°C, 900°C, and 1100°C for 2 hours.

### Electrospinning

Electrospinning parameters  
(if it is not defined otherwise)

Feeding rate [mm/min]	Needle inner diameter [mm]	Accelerating voltage [kV]	Needle tip - collector distance [mm]
20	0.514	20	170



## Spinning parameters and morphology of the fibers

The most important influence on the fiber morphology (thickness of the fibers) had accelerating voltage and spinning needle diameter:

### Influence of the accelerating voltage on the fibers morphology

Accelerating voltage [kV]	TiPr:15%PVP ratio	Median of fiber thickness [nm]
10	40:60	613
60	40:60	366
10	50:50	582
60	50:50	414

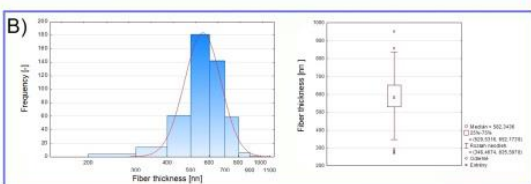
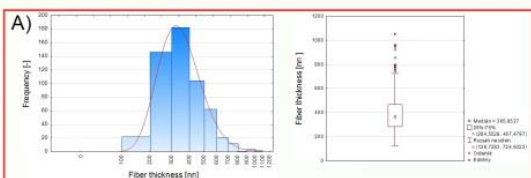
### Influence of the needle diameter on the fibers morphology

Needle inner diameter [mm]	TiPr:15%PVP ratio	Median of fiber thickness [nm]
1.372	40:60	2533
1.067	40:60	1593
0.514	40:60	577

(The samples were documented by SEM (Zeiss, Germany) and the fiber thickness was measured at GIMP 2.8.18. The thickness values were analyzed at STATISTICA.)

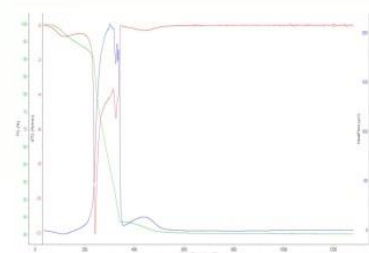
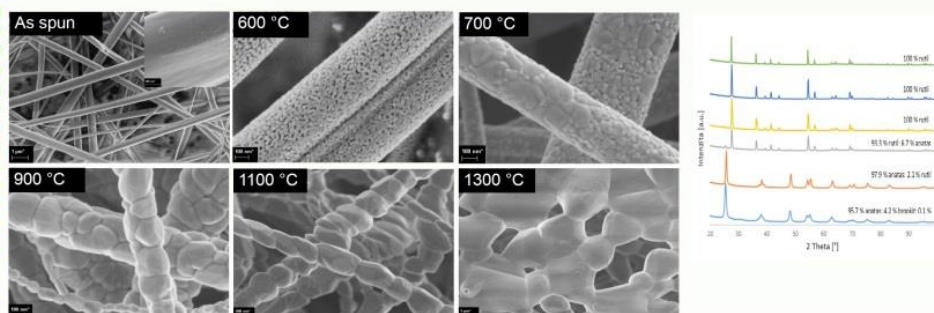
The lowest thickness of the fibers was obtained with 21ga needle, as was expected. (Thinner needle could not be used because it got clogged quickly.)

(The samples were documented by SEM (Zeiss, Germany) and the fiber thickness was measured at GIMP 2.8.18. The thickness values were analyzed at Microsoft Excel.)



Histograms and box plots of fiber thickness values obtained from the sample A) accelerating voltage 60 kV and TiPr:15%PVP ratio 40:60, B) accelerating voltage 10 kV and TiPr:15%PVP ratio 50:50. Both histograms are fitted with log-normal distribution (which is usually considered at statistical processing of fibers). Although sample A) has the lowest median of the samples, the distribution of the values is rather wide. To the contrary, the fiber thickness median of the sample B) is higher but its distribution is the narrowest of the samples. Therefore, this sample was considered as the best choice for TiO<sub>2</sub> fibers preparation.

## Heat treatment of the fibers



From the TGA analysis of the fibers was set the lowest calcination temperature of the fibers – 500 °C. Fibers were calcinated at various temperatures from 600 °C to 1300 °C. The structure of the fibers changed from porous fibers (600 °C), through crystalline fibers (700 – 900°C) and chain-like crystalline fibers (1100 °C) to crystalline porous structure (1300°C). With the calcination temperature changed also the phase composition of the fibers. For our purposes was chosen temperature of 600 °C when mostly anatase phase is formed.

## Conclusions

Nanofibers of TiO<sub>2</sub> were prepared by electrospinning of titanium propoxide/polyvinylpyrrolidone precursors.

The influence of various spinning parameters on the fibers morphology was investigated. As the most important parameters was found diameter of the spinning needle and accelerating voltage of the process. The influence of the accelerating voltage was statistically analyzed by statistical software. The analysis revealed log-normal distribution of the values. As the best compromise of fiber thickness and width of the values distribution was chosen precursor composition TiPr:15%PVP = 50:50 and accelerating voltage 10 kV.

The influence of the calcination temperature on the phase composition and morphology of the fibers was investigated, too. With increasing calcination temperature changed both characteristics. As the best calcination temperature was chosen 600 °C when porous ceramic fibers are formed and when nearly only anatase phase is created.

**Acknowledgment:** This research was carried out under the project COST ELCERSPIN (LD 15068) and CEITEC 2020 (LQ1601) with financial support from the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic under the National Sustainability Programme II.

# Electrospinning and thermal treatment of yttria doped zirconia fibers

Eva Jindrova<sup>1</sup>, Jakub Nemcovsky<sup>2</sup>, Klara Castkova<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Central European Institute of Technology, Purkyňova 123, 612 00 Brno

<sup>2</sup>Faculty of Mechanical Engineering, Brno University of Technology, Technická 2896/2, 616 69 Brno

Eva.Jindrova@ceitec.vutbr.cz

## Objective

Fabrication of nanosized 8mol.% yttria doped zirconia fibers by electrospinning from alkoxide based zirconia/ polyvinylpyrrolidone precursors and physical-chemical characterization of the ceramic fibers.

## Materials and Methods

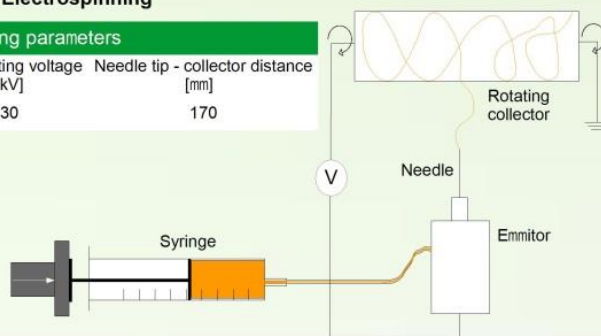
### Preparation of the spinning precursors

Sample	Spinning precursors					
	N-1	N-2	N-3	CI-1	CI-2	CI-3
Yttrium source	Nitrate	Nitrate	Nitrate	Chloride	Chloride	Chloride
ZrY solution/PVP solution wt. ratio	3/2	1/1	2/3	3/2	1/1	2/3

As ZrO<sub>2</sub> source was used zirconium propoxide (70% solution, Aldrich, Germany).  
As yttrium source was used either nitrate hexahydrate or chloride hexahydrate (both Aldrich, Germany).  
As spinnable solvent was used polyvinylpyrrolidone (PVP) (Aldrich, Germany).

### Electrospinning

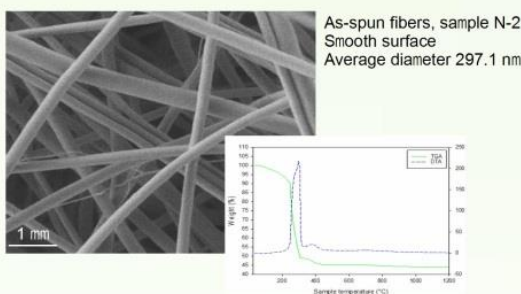
Electrospinning parameters			
Feeding rate [mm/min]	Needle diameter [mm]	Accelerating voltage [kV]	Needle tip - collector distance [mm]
40	1.19	30	170



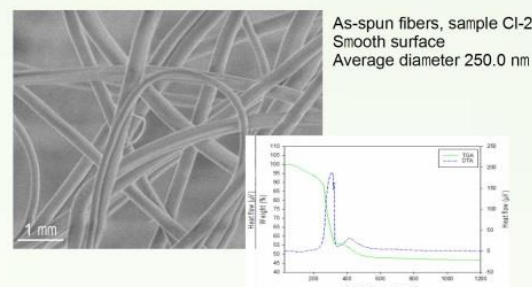
### 3) Heat treatment of electrospun fibers

All samples were heat-treated at temperatures 450°C, 700°C, 900°C, 1100°C and 1300°C for 2 hours.

Sample	As-spun fiber average diameter [nm]
N-1	312.0
N-2	297.1
N-3	255.7
CI-1	288.56
CI-2	250.0
CI-3	231.4

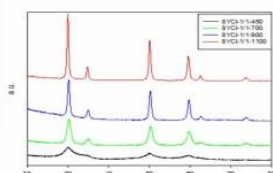


TGA and DTA curves of as-spun fibres N-2



TGA and DTA curves of as-spun fibres CI-2

Sample	Heat treatment [°C]	Crystallite size [nm]
8YNZr-1/1	450	Poorly crystalline
	700	10.3
	900	19.5
	1100	46.7
8YClZr-1/1	450	Poorly crystalline
	700	8.8
	900	15.6
	1100	43.6



XRD patterns of heat treated fibres CI-2

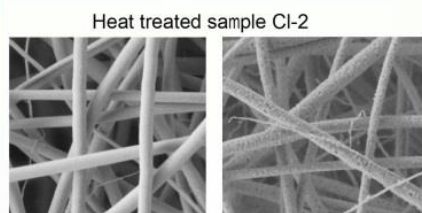
### Flexibility of zirconia nanofibres

Temperature of heat treatment: 700 °C

Ⓡ The polymer solvent is totally removed

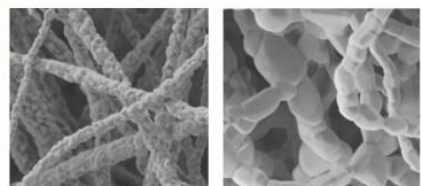
The treatment temperature is not high enough for zirconia sintering

Ⓡ The zirconia particles remain very small without any interconnections among themselves and therefore the sliding on each other is possible



Heat treatment 700 °C:  
Very smooth surface  
comparable to as-spun fibres

Heat treatment 900 °C:  
Fine-grain structure



Heat treatment 1100 °C:  
Fine-grain structure

Heat treatment 1300 °C:  
Coarse-grain structure

Heat treatment 700 °C



Heat treatment 900 °C



Heat treatment 1100 °C



## Conclusions

Nanofibers of cubic zirconia were prepared by electrospinning of zirconium propoxide/polyvinylpyrrolidone precursors.

No significant effect of type of precursor composition on the fiber morphology and phase composition was observed.

Fully crystalline composition of cubic zirconia was detected after fiber heat treatment at 700°C. The phase composition was stable up to 1450°C.

The fiber morphology was changed with increasing temperature from flexible nonsintered nanoparticle system with smooth surface at 700°C through porous nanograin structure at 900°C and nonporous structure with coarser nanograins at 1100°C to fragile chain-like fiber structure formed of elongated submicrometer grains at 1300-1450°C.

## Acknowledgment

This research was carried out under the project COST ELCERSPIN (LD 15068) and CEITEC 2020 (LQ1601) with financial support from the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic under the National Sustainability Programme II.

# Ceramic fibers for energy applications

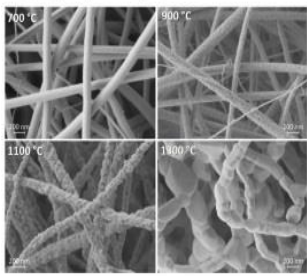
Klara Castkova, Eva Jindrova, Jakub Nemcovsky, Ondrej Cech, Ladislav Chladil,  
Vitezslav Novak and Petr Vanysek

Central European Institute of Technology, Brno University of Technology, Brno 612 00, Czech Republic  
Faculty of Mechanical engineering, Brno 616 69, Czech Republic

E-mail: klara.castkova@ceitec.vutbr.cz

## 8 mol.% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped ZrO (8Y-ZrO<sub>2</sub>)

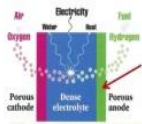
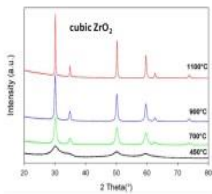
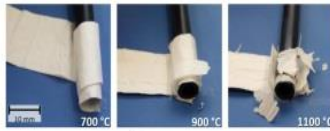
Morphology and phase composition of calcined zirconia fibers



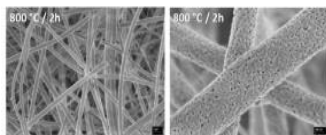
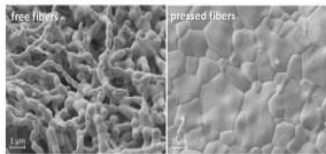
Electrospinning sol-gel precursor:

- Zirconium propoxide
- Yttrium nitride/chloride
- Polyvinylpyrrolidone
- Dimethylformamide

Flexibility of calcined zirconia fibers

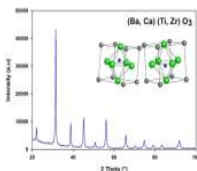


Grain growth of zirconia fibers at 1450°C



Electrospinning sol-gel precursor:

- Zirconium/titanium propoxide
- Barium/calcium acetate
- Acetic acid
- Polyvinylpyrrolidone
- Ethanol



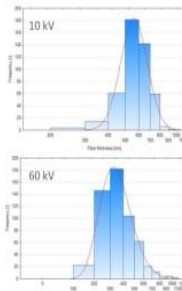
Effect of the collector design on the fiber alignment



## (Ba<sub>0.95</sub>Ca<sub>0.15</sub>)(Zr<sub>0.1</sub>Ti<sub>0.9</sub>)O<sub>3</sub> (BCZT)

## TiO<sub>2</sub>

Effect of accelerating voltage on titania fiber thickness distribution

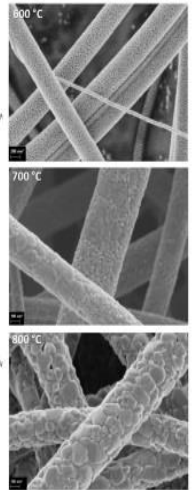


Electrospinning sol-gel precursor:

- Titanium propoxide
- Polyvinylpyrrolidone
- Ethanol

Phase composition and morphology of calcined titania fibers

Calcination	Phase composition
500 °C	96 wt.% anatase + 4 wt.% brookite
600 °C	98 wt.% anatase + 2 wt.% rutile
700 °C	97 wt.% rutile + 3 wt.% anatase
800 °C	100 wt.% rutile
900 °C	100 wt.% rutile
1100 °C	100 wt.% rutile



## Experimental equipment

Emitters

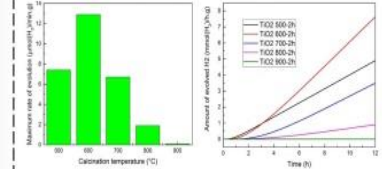
Collectors



PROCESSING PARAMETERS:

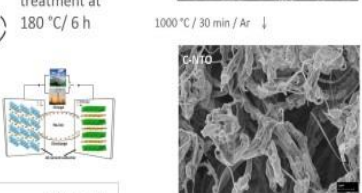
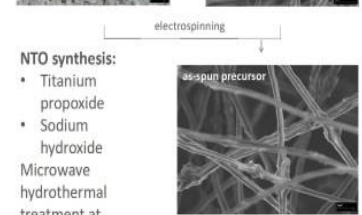
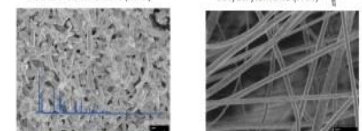
- High voltage supply: 0-60 kV
- High voltage current: 0-999 μA
- Collector rotations: 10-5000 rpm
- Maximum solution volume: 2 x 30 ml
- Feed rate: 0-9999 μl/min
- Deposition time: 1-1400 min
- Airflow: 3-999 l/min
- Heated air temperature: 30-80 °C
- Electrode distance: 5-25 °C

Photocatalytic activity of titania fibers in H<sub>2</sub> production (water/methanol photolysis)



Sodium hexatitanate (NTO)

Polycrylonitrile (PAN)

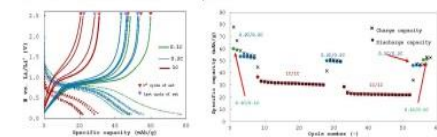


NTO synthesis:

- Titanium propoxide
  - Sodium hydroxide
- Microwave hydrothermal treatment at 180 °C / 6 h

## Energy Storage

Electrochemical characterization of NTO particles



## Carbon/Na<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub> (C-NTO)