

Pórusos, szén alapú struktúrák mechanikai, elektromos és nedvesítési tulajdonságai

Doktori (Ph.D.) értekezés

Nagy Krisztina Anita

Témavezető:

Dr. Kukovecz Ákos

Vidákné Dr. Tóth Ildikó



Környezettudományi Doktori Iskola

Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék

Szegedi Tudományegyetem

Természettudományi és Informatikai Kar

2021

Szeged

Tartalomjegyzék

| | |
|---|-----------|
| Rövidítések jegyzéke..... | 4 |
| 1. Bevezetés..... | 5 |
| 2. Irodalmi áttekintés | 6 |
| 2.1 Napjaink környezeti problémái | 6 |
| 2.2 Szén nanocsövek és a belőlük készült pórusos filmek, kompozitok | 8 |
| 2.2.1 Szén nanocsövek előállítása és tulajdonságai | 8 |
| 2.2.2 Szén nanocsövek funkcionálizálása | 11 |
| 2.2.3 Szén nanocső tartalmú filmek és kompozitok..... | 11 |
| 2.2.4 Szén nanocsövek és szén nanocső filmek, kompozitok modern környezetvédelmi alkalmazásai | 13 |
| 2.3 Gázdiffúziós rétegek..... | 15 |
| 2.3.1 A tüzelőanyag-cellák felépítése, működése, a gázdiffúziós rétegek szerepe | 15 |
| 2.3.2 Gázdiffúziós rétegek tulajdonságai | 17 |
| 2.3.3 Gázdiffúziós rétegek egyes tulajdonságainak vizsgálati módszerei | 19 |
| 2.4 Mechanikai hatásra adott elektromos válasz szén alapú hálózatok esetében | 21 |
| 2.4.1 CNT filmek összenyomhatóságának és a nyomás hatására történő elektromos ellenállásváltozásuknak a modellezése | 22 |
| 2.5 A nedvesítési tulajdonságok és a párolgás vizsgálata | 28 |
| 2.5.1 A nedvesedést és párolgást befolyásoló tényezők | 28 |
| 2.5.2 A nedvesítés típusai és a párolgás egyes módjai..... | 30 |
| 2.5.3 A nedvesítési és párolgási tulajdonságok meghatározásának lehetőségei | 31 |
| 2.5.4 Funkcionalizált szénnanocső/nemszőtt textil kompozitok nedvesedési modellje..... | 33 |
| 3. Célkitűzés | 37 |
| 4. Felhasznált anyagok és módszerek | 39 |

| | | |
|-----------|---|-----------|
| 4.1 | A kísérleti munka során felhasznált anyagok | 39 |
| 4.2 | Szén nanocső filmek és kompozitok előállítása | 40 |
| 4.2.1 | Nem funkcionizált szén nanocsövek és szén nanocső filmek előállítása | 40 |
| 4.2.2 | Funkcionizált szén nanocső és ezek nemszőtt textillel alkotott kompozitjainak előállítása..... | 41 |
| 4.3 | Vizsgálati módszerek és eljárások | 42 |
| 4.3.1 | Transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM) | 42 |
| 4.3.2 | Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM) | 42 |
| 4.3.3 | Sűrűségmérés | 43 |
| 4.3.4 | Számítógépes tomográfia (Mikro CT) | 43 |
| 4.3.5 | Profilometria | 43 |
| 4.3.6 | Peremszög vizsgálatok | 44 |
| 4.3.7 | Párolgás vizsgálatok termikus képalkotás és tömegmérés segítségével ... | 44 |
| 4.3.8 | Nyomásfüggő elektromos ellenállásmérések - műszerfejlesztés | 46 |
| 5. | Eredmények és értékelésük..... | 49 |
| 5.1 | Különböző szénstruktúrák morfológiai jellemzői | 49 |
| 5.1.1 | Szén nanocsövek és CNT filmek morfológiai jellemzői | 49 |
| 5.1.2 | Funkcionizált szén nanocső/nemszőtt textil kompozitok morfológiai jellemzői..... | 52 |
| 5.1.3 | Gázdifúziós rétegek morfológiai jellemzői | 54 |
| 5.1.4 | A különböző önhordó szénstruktúrák/kompozitok térkitöltési hányadának és porozitásának meghatározási lehetőségei és problémái | 57 |
| 5.2 | Egyes önhordó szénstruktúrák mechanikai nyomás hatására adott elektromos válasza | 61 |
| 5.2.1 | Önhordó CNT filmek elektromos ellenállás változása mechanikai nyomás hatására - a térkitöltési hányad szerepe | 61 |
| 5.2.2 | A GDR elektromos ellenállás változása mechanikai nyomás hatására..... | 64 |

| | | |
|-----------|---|------------|
| 5.3 | Egyes szénstruktúrák felületnedvesítési tulajdonságai..... | 70 |
| 5.3.1 | Szén nanocső/nemszőtt textil kompozitok nedvesítési tulajdonságainak hangolása a szén nanocső tartalommal | 70 |
| 5.3.2 | Gázdifúziós rétegek nedvesítési tulajdonságainak meghatározása <i>ex situ</i> technikákkal | 73 |
| 5.3.3 | GDR-en ülő folyadékcseppek peremszögének vizsgálatai | 74 |
| 5.3.4 | Oldószerek tömegcsökkenésének vizsgálata a GDR-ekről történő párolgás során | 78 |
| 5.3.5 | Termikus képződés a GDR-ekről történő párolgás során..... | 83 |
| 6. | Összefoglalás | 90 |
| 7. | Summary | 92 |
| 8. | Köszönetnyilvánítás..... | 94 |
| 9. | Irodalomjegyzék | 95 |
| | Melléklet | 107 |

Rövidítések jegyzéke

| | |
|-----------|--|
| BL | A GDR hátoldala (<i>Backing layer</i>) |
| CCA | Konstans peremszög (<i>Constant contact angle</i>) |
| CC-MPR | <i>Carbon cloth</i> típusú GDR mikropórusos réteggel ellátva |
| CCR | Konstans érintkezési sugár (<i>Constant contact radius</i>) |
| CC-tiszta | <i>Carbon cloth</i> típusú GDR mikropórusos réteg nélkül |
| CCVD | Katalitikus kémiai gőzfázisú leválasztás (<i>Catalytic chemical vapour deposition</i>) |
| CNT | Szén nanocső (<i>Carbon nanotube</i>) |
| CT | Számítógépes tomográfia (<i>Computer tomography</i>) |
| CVD | Kémiai gőzfázisú leválasztás (<i>Chemical vapour deposition</i>) |
| DAFC | Direkt alkoholos tüzelőanyag-cella (<i>Direct alcohol fuel cell</i>) |
| fCNT | Funkcionalizált szén nanocső (<i>Functionalized carbon nanotube</i>) |
| fCNT/NSZT | Funkcionalizált szén nanocső/nemszőtt textil kompozit |
| GDR | Gázdiffúziós réteg (<i>Gas diffusion layer</i>) |
| IR | Infravörös (<i>Infrared</i>) |
| MCO | Metanol átszivárgás (<i>Methanol-crossover</i>) |
| MPR | Mikropórusos réteg (a GDR mikropórusos szénnel borított oldala) |
| Mtoe | Millió tonna kőolaj egyenérték |
| MWCNT | Többfalú szén nanocső (<i>Multi-wall carbon nanotube</i>) |
| nfCNT | Nem funkcionalizált szén nanocső (<i>Non-functionalized carbon nanotube</i>) |
| NSZT | Nemszőtt textil (<i>non-woven textile</i>) |
| PEM | Polimer elektrolit membrán (<i>Polymer electrolyte membrane</i>) |
| PTFE | Poli-tetrafluor-etilén |
| SEM | Pásztázó elektronmikroszkópia (<i>Scanning electron microscopy</i>) |
| STS | Pásztázó alagútspektroszkópia (<i>Scanning tunneling spectroscopy</i>) |
| SWCNT | Egyfalú szén nanocső (<i>Single-wall carbon nanotube</i>) |
| SZÖVET | GDR mikropórusos réteg nélküli oldala |
| TEM | Transzmissziós elektronmikroszkópia |

1. Bevezetés

A modern civilizációs környezeti ártalmak mértéke egyre jelentősebb, ezek közül kiemelhető például a vizek olajjal történő szennyezése vagy a levegő szennyezése a növekvő CO₂ emisszió által. Egyes szén struktúrák, mint a szén nanocsövek, vagy a szénszálakból felépülő gázdifúziós rétegek közvetlen vagy közvetett módon hozzájárulhatnak ezen problémák megoldásához. A szén nanocsöveket Iijima munkája [1] ismertette meg a világgal 1991-ben, és azóta is igen népszerű nanoanyagnak számítanak. Számos felhasználási módjuk ismert, például a szenzorikában vagy a víztisztításban [2, 3]. Doktori munkám során részben szén nanocsőből szűrt filmeket állítottam elő, melyek vizsgálatához megterveztünk és megépítettünk egy, a mechanikai nyomás hatására bekövetkező elektromos ellenállás-változás követésére szolgáló műszert. A szén nanocsövek felhasználását továbbgondolva, szűrővel előállított funkcionizált szén nanocső/nemszőtt textil kompozitokat is létrehoztunk. Az anyag hangolható felületnedvesítési tulajdonságai miatt a későbbiekben lehetségessé válhat a víztisztításban való alkalmazása, például a víz-olaj szeparálás során.

Fosszilis tüzelőanyagok helyett a megújuló energiaforrások használatával csökkenthető a légszennyező komponensek emissziója. Napjaink sokat kutatott témája a fosszilis tüzelőanyagok kiváltására szolgáló tüzelőanyag-cellák alkalmazása. Ezek olyan elektrokémiai cellák, melyek a kémiai kötések energiáját közvetlenül elektromos energiává alakítják. Működésükhöz szükséges az ún. gázdifúziós réteg, mely a gázok és melléktermékek szabad áramlását biztosító, többnyire szénszálas anyag. Azért, hogy a cellák működhessenek, a gázdifúziós rétegek megfelelő hidrofób-hidrofil tulajdonságokkal kell rendelkezzenek, melyeket érdemes vizsgálni a felhasználás céljából. Továbbá, a tüzelőanyag-cellában a gázdifúziós rétegek préselése biztosítja a megfelelő kontaktust az elektronok vezetéséhez. Kézenfekvő volt tehát, hogy a szén nanocső filmek esetén is használt, mechanikai nyomás hatására bekövetkező elektromos ellenállást vizsgáló műszerrel méréseket végezzünk a gázdifúziós rétegeken is. Ezzel *ex situ* ismereteket szereztünk a tüzelőanyag-cellában is lezajló folyamatokról.

2. Irodalmi áttekintés

A szakirodalmi áttekintésben először is a környezetünk védelme felé irányult elhivatottságom tükrében szeretném bemutatni a doktori munkám során használt és előállított anyagokat, illetve sorra venni, hogy azok miként járulhatnak hozzá a környezeti problémák megoldásához. Másodsorban az alkalmazott anyagokhoz és módszerekhez szeretnék egy irodalmi áttekintést adni és a legújabb eredményeket bemutatni.

2.1 Napjaink környezeti problémái

A növekvő népesség rengeteg problémát vonz maga után. A növekvő lakosságszám alapvetően a fejlődő országokat érinti, ugyanakkor a fejlett országok egyre növekvő igényeit nagyrészt ezek a fejlődő országok szolgálják ki. Ez a problémaegyüttes az, ami meglátásom szerint olyan globális folyamatokat indított el, ami ellen az embernek és tudománynak együttesen kell tennie.

A problémák összetettek és sokszor kölcsönhatásban vannak egymással, erre egy példa Csennai „vízkrízise”. Ezt az indiai nagyvárost több, mint tíz millióan lakják és a népességszám még ma is erős növekedést mutat [4]. 2019 nyarán a Csennait ellátó kutak majdnem kiszáradtak, a lakásokban így megszűnt a vezetékes vízellátás. Sok probléma vezetett idáig, például a rossz vízgazdálkodás és növekvő népesség, de nagy szerepet játszik ebben a klímaváltozás is [5]. A környezetszennyező emissziók (pl. CO₂) gyorsítják a felmelegedést [6]. A környezetkárosító kibocsátások növekedése pedig a növekvő igények (energia, élelmiszer, kereskedelem, utazás...) kiszolgálásával van összefüggésben.

2050-re ~30 TW, míg 2100-ra már ~46 TW körülire jósolják a világ energiafogyasztását évente [7]. Ma még többnyire fosszilis tüzelőanyagok felhasználásával elégítik ki az elsődleges energiaigény legnagyobb részét. A Nemzetközi Energia Ügynökség adatai szerint 2018-ban a világ energiatermelése 14421 Mtoe volt, amely 3,2 %-os növekedést jelentett 2017-hez képest. Ennek legnagyobb részét fosszilis tüzelőanyagokból fedezték, mely több, mint 370 Mtoe növekedést mutatott 2018-ban [8]. A fosszilis tüzelőanyagok elégetésével viszont nő a CO₂ koncentráció a légkörben, ami mára a 400 ppm-et is elérte, de a rekord 2020 áprilisában 416,18 ppm volt [9]. Az üvegházhatású CO₂ emissziója pedig hozzájárul a gyorsabb globális felmelegedéshez. A

fosszilis tüzelőanyagok elégetésével a CO₂ mellett például kén- és nitrogéntartalmú vegyületek, illetve szilárd részecskék (korom) is a levegőbe kerülnek, amik egyéb módokon tovább növelik a légkör szennyezettségét [6]. Ezek miatt olyan más megoldásokra van szükség az energiatermelés tekintetében, amikkel csökkenthető a károsanyag-kibocsátás.

A növekvő energiaigény és a károsanyag-kibocsátás csökkentését együttesen alternatív energiatermelési megoldásokkal lehet segíteni. Alternatív lehetőség, ha valamilyen megújuló energiaforrást (szél, víz, nap vagy gravitációs) választunk energiatermelésre, de lehetséges alternatíva a nukleáris vagy geotermikus energia használata is [6]. Minden alternatív lehetőségnek van árnyoldala is, így mindig mérlegelni kell a környezetre gyakorolt rövid és hosszú távú hatásait is, például teljes életciklus analízissel. Alternatív energia választásánál a mobilitás is szempont lehet egy hordozható, mozgó eszköz esetén, hiszen például a víz- vagy a geotermikus energia semmiképpen sem lehet alkalmas hordozható energiatermelésre. Ebben az esetben vagy a hordozhatóságra kell megoldást találni, vagy – helyhez kötött energiatermelés esetén – az energiátárolást szükséges megoldani. A napenergia közvetlen hasznosítása napelemekkel [10] és kollektorokkal [11] egy reményteli lehetőség. Továbbá a tüzelőanyag-cellák használata, mint a kémiai kötésekben tárolt energia felhasználása is nagyon ígéretes [12]. Ezek ún. tiszta technológiáknak tekinthetők, hiszen a környezetkárosító kibocsátásuk jóval alacsonyabb (esetenként nincs is a használatuk közben), mint egy fosszilis tüzelőanyagot felhasználó egységnek. Meg kell említeni a teljesség kedvéért, hogy nem csak az üzemelés során kell figyelembe venni a kibocsátást, hanem annak az egység előállítás és az ártalmatlanítása során keletkező emissziókra is figyelmet kell fordítani.

A fokozódó igények kiszolgálásából eredően a légkör szennyeződése mellett a vizek és a talaj is szennyeződnek. Ezek szennyezése történhet szándékos kibocsátások útján (füstgázok, szennyvíz), de származhat balesetekből is. Ott van például a híres Deepwater Horizon katasztrófája, ami ~4,9 millió hordó olajjal szennyezte be a Mexikói-öböl vizét [13]. Vízszennyezőnek tekintünk minden olyan idegen anyagot, ami a felszíni vagy felszín alatti vizek minőségét olyan irányba változtatja meg, hogy az (i) emberi használatra alkalmatlanná válik, illetve (ii) a benne zajló természetes életfolyamatok fenntartása csökken vagy meg is szűnik [6]. A vízszennyezés általában lokális problémát okoz, míg a levegőben a különböző gőzök, gázok vagy szilárd szennyezők gyorsan felhígulnak. A legtipikusabb légszennyező anyagok többek között a

közlekedésből, tüzelésből származó, már korábban említett CO₂ vagy NO_x, SO₂ illetve a mezőgazdaságból és iparból származó NH₃ és CH₄ [6].

2.2 Szén nanocsövek és a belőlük készült pórusos filmek, kompozitok

A szén nanocső (CNT) a szén egy allotróp módosulata [14]. A szén nanocső szerkezetileg egy vagy több, egyetlen atomi rétegnyi grafénsík csővé feltekeredett állapotban. A grafénsíkot sp² hibridállapotú szénatomok alkotják hatszöges kötéselrendezésben. A szén nanocsövek felfedezése Iijima nevéhez fűződik 1991-ből [1]. Érdekesség, hogy Monthieux 2006-os Carbon cikke [15] cáfolja az előző állítást, ugyanis szerinte 1952-ben publikálták az első transzmissziós elektronmikroszkópos felvételeket szén nanocsövekről egy orosz nyelvű folyóiratban [16]. Így igazából az anyag felfedezőinek Radushkevich-et és Lukyanovich-ot kellene tekinteni.

2.2.1 Szén nanocsövek előállítása és tulajdonságai

Morfológiailag kétféle szén nanocsövet különböztetünk meg, az egyfalú (SWCNT – *single-wall carbon nanotube*) illetve a többfalú (MWCNT – *multi-wall carbon nanotube*) nanocsöveket. Az SWCNT esetében egy grafénsík tekeredik fel egy hengerré, míg az MWCNT több (kettőtől néhányszor tízig változóan) koaxiálisan egymásba rendeződött hengerekből áll. Két fal között a távolság 0,34 nm. A szén nanocsövek átmérője néhány nm-től néhány tíz nm-ig terjedhet [1]. Előállításuk sokféle módon történhet. Ebből csak néhány ismertebb módszer kerül ismertetésre a dolgozatban, kiemelve az általunk is használt katalitikus kémiai gőzfázisú leválasztást.

Kezdetben a legelterjedtebb előállítás az elektromos ívkisülés módszere volt. Ebben az esetben a szintézis 1700 °C feletti hőmérsékleten zajlik inert atmoszférában (pl. He, Ar). Két grafitелеktród egymáshoz közelítésével hozzák létre az ívkisülést, a szénforrást pedig maga az anód anyaga biztosítja [17-19].

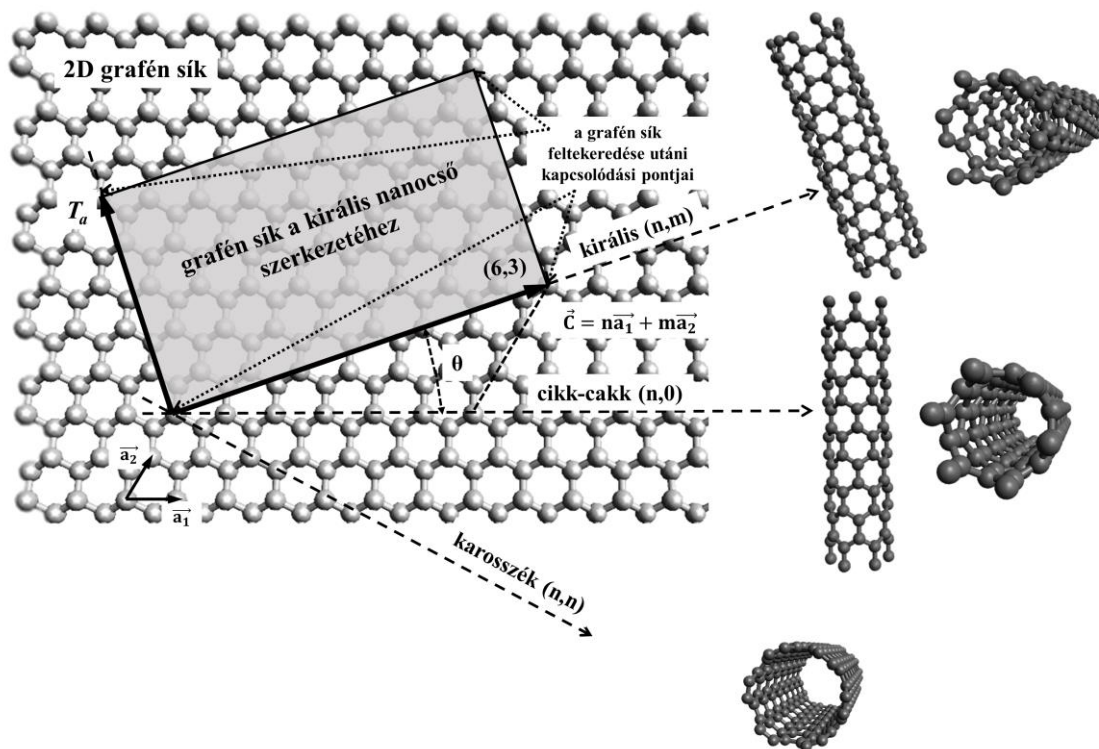
Szén nanocsövek előállíthatók lézeres elpárologtatással is. Ekkor egy grafitömb a szénforrás, amit 1200 °C hőmérsékleten lézerimpulzusok segítségével párologtatnak el inert (pl. Ar) atmoszférában. A magas hőmérsékletű szénplazmából az áramló gáz hatására a termék a rektor hideg vízűtőszakaszán lecsapódik [20].

A fenti módszereken túl láng pirolízissel is előállíthatók az említett szén nanostruktúrák. Ezzel a módszerrel, szénforrásként szén-monoxidot használva, sikeresen

állítottak elő kevés szennyeződéssel és nagy hozammal szén nanocsöveket. Az acetilén/levegő előkevert gázelegy biztosítja az égetéshez szükséges hőmérsékletet. Katalizátor prekursoraként pentakarbonil-vas vegyületet, míg hígító és védőgázként hidrogén/hélium előkevert gázelegyet használnak [21].

Egy nagyon elterjedt és a tanszékünkön is használatos reakció során szénhidrogének katalitikus bontásával nyerhető szén nanocső. A módszer kémiai gőzfázisú leválasztásként (CVD – *chemical vapour deposition*) vagy katalitikus kémiai gőzfázisú leválasztásként (CCVD – *catalytic chemical vapour deposition*) ismert. Először José-Yacamán [22] és Ivanov [23] végeztek sikeres szintéziseket CVD módszerrel szén nanocsövek előállítására. A katalitikus bontás előnye, hogy jóval alacsonyabb hőmérséklet is elegendő a nanocsövek szintéziséhez: a reakció jellemzően 900 °C körüli hőmérsékleten zajlik. Ezeknél a technikáknál a szénforrás valamilyen gáz halmazállapotú szénhidrogén, amit inert gázzal kevernek (N₂, Ar). Számos paraméter befolyásolja a végtermék minőségét és morfológiáját, például az alkalmazott katalizátor, illetve a hordozó. Ezekről bővebben összefoglaló cikkekből tájékozódhatunk [19, 24].

A szén nanocsövek változatos elektromos tulajdonságokkal rendelkezhetnek, melyeket a csövek szerkezete (átmérője és a feltekeredés módja) határoz meg [25]. A feltekeredésnek (helicitás) alapvetően 3 módja lehetséges: „karosszék”, „cikk-cakk” és „királis”. Ezeket az 1. ábra szemlélteti [19]. A „karosszék” szerkezet fémes (tehát vezető), a „cikk-cakk” típusú feltekeredés félvezető (még hozzá szűk energia gáttal rendelkező), míg a „királis” szerkezet lehet fémes és félvezető tulajdonságú is [25]. A többfalú szén nanocsövek viszont eltérő feltekeredésű csövekből állhatnak össze, amelyek válthatják egymást [26]. Pásztázó alagútspektroszkópiával (STS – *scanning tunneling spectroscopy*) jól lehet tanulmányozni az elektromos tulajdonságokat. A vegyértéksáv fotoemissziója azt mutatja, hogy az MWCNT hasonlít a félfémes grafithoz. Az STS vizsgálatok viszont azt mutatják, hogy lehet vezető vagy félvezető viselkedésű is. Ez azért lehetséges egyrészt, mert az STS-sel csak a nanocső legkülső rétegét látják. Másrészt a vizsgálat helye is befolyásolhatja a kapott eredményt, ugyanis egyetlen csövön is lehetnek eltérő helyek, például hibahelyek. [27].



1. ábra A grafén sík és a szén nanocső három feltekeredési formája: „királis”, „cikk-cakk” és „karosszék” konformáció [19].

A szén nanocsövek különösen jó mechanikai tulajdonságokkal bírnak. Ezek erősen függenek a CNT-k szerkezeti adottságaitól. Treacy és munkatársai 11 db MWCNT Young-modulusának (rugalmassági modulus) átlagára 1,8 TPa-os értéket kaptak. Azt a trendet figyelték meg, hogy a kisebb átmérőjű csöveknek nagyobb a modulusuk [28].

A CNT-k nagy fajlagos felülettel és jó adszorpciós képességgel is rendelkeznek, mely azt eredményezi, hogy alkalmasak lehetnek gázok érzékelésére. A gázérzékelés mechanizmusa a p-típusú félvezetők általános tulajdonságain alapszik. A CNT elektromos vezetőképessége megváltozik a nanocső és a felületükön adszorbeálódó, oxidálódó vagy redukálódó gázmolekulák közti elektrontranszfer miatt. Ha egy p-típusú félvezető CNT egy oxidálódó molekulát adszorbeál a felületén, akkor a CNT elektromos ellenállása lecsökken, ahogy nő az adszorbeálódott molekulák mennyisége [29].

2.2.2 Szén nanocsövek funkcionálizálása

A CNT-k szerkezetét és tulajdonságait befolyásolja az ún. funkcionizáltság, vagyis az, hogy a csövek külső grafén rétegén milyen és mennyi funkciós csoport található. A szén nanocsövek funkcionálizálása történhet kovalens és nem kovalens úton. A kovalens funkcionálizálással a nanocsövek grafitos váza megszakad, elektromos tulajdonságai megváltoznak, miközben stabil kovalens kötések jönnek létre. A nem kovalens kötések kialakításával viszont az elektromos tulajdonságok és a szerkezet alapvetően zavartalan marad. A kovalens funkcionálizálás történhet az oldalfalon ciklo- vagy gyökös addícióval, vagy a csővégeken és a csőfalon oxidálással vagy például amidálással is [30]. A nem funkcionizált szén nanocső (nfCNT) esetén is előfordulhatnak a külső rétegén kis mennyiségben például karboxil ($-\text{COOH}$) csoportok, valószínűleg a tisztításból eredően [31]. Funkcionizált szén nanocsövek esetén széles a repertoár a funkciós csoportok tekintetében: lehetnek egyszerű molekulák, de lehetnek sokkal összetettebb molekulák is a nanocsövek külső rétegén, mint például az etilén-diamin [32]. Salétromsavas kezelés hatására a szén nanocső felületén $-\text{OH}$; $=\text{O}$ és $-\text{COOH}$ csoportok alakulnak ki a legkülső grafén réteg hibahelyein. Kálium-permanganátos – perklórsavas további oxidálás hatására a meglévő $-\text{OH}$ és $=\text{O}$ csoportok átalakulnak $-\text{COOH}$ csoportokká [33-35]. Így ennek a szintézisnek az eredményeképpen $-\text{COOH}$ csoportokkal lesz borítva a szén nanocső külső grafén rétege. A szén nanocsövek egyes tulajdonságai megváltoztathatók, hangolhatók funkcionálizálással [30].

2.2.3 Szén nanocső tartalmú filmek és kompozitok

A szén nanocsövek változatos tulajdonságaik miatt sokféleképpen felhasználhatók, pl. önhordó filmeket lehet előállítani belőlük, vagy kompozitok részeként is lehet alkalmazni őket.

Szuszpendált szén nanocsövekből szűréssel önhordó filmeket lehet készíteni. Ezeket a nemzetközi szakirodalom „buckypaper”-nek nevezi, viszont a magyar szakirodalomban nem terjedt el rá semmilyen konkrét kifejezés. Így többnyire „önhordó nanocsőfilm”-ként említik [36]. Szűréssel előállított CNT alapú pórusos hálózatokat már a szén nanocsövek felfedezése után nem sokkal elkezdtek előállítani. Egyfalú szén nanocsövek tisztítása céljából mikroszűrést alkalmaztak, ahol szűrőlepenyként magát a

szén nanocső pórusos hálózátát kapták [37]. A CNT filmek tulajdonságai a nanocsövektől eltérőek. Például az előzőkben már bemutatott MWCNT rugalmassági modulusa 1,8 TPa körüli [28], ugyanakkor az ebből készített szén nanocső filmé csak 1,9 GPa kis megnyúlásnál, míg nagyobb megnyúlásnál csupán 0,6 GPa [38]. Ennek az oka, hogy a filmek tulajdonságait már nem csak az egyes nanocsövek, hanem a cső–cső közti kölcsönhatások is befolyásolják [39]. A szűréssel előállított CNT önhordó filmek réteges szerkezettel rendelkeznek. Ezt Smajda és munkatársai azzal magyarázták, hogy a rugalmas nanocsövek egyfajta szelepként viselkednek a szűrés során. Makroszkopikus szinten a szűrési sebesség folyamatosan csökken az idő előrehaladtával, de mikroszkopikus szinten a nyomáskülönbség fluktuál. A szűrés első szakaszában erős a szívóhatás, így egy tömörödött réteg tud kialakulni a nanocsövekből, ez viszont kissé „bezárja a szelepet”. Ezért a következő réteg lazább szerkezetű lesz, mivel ekkor az előző szakaszhoz képest alacsonyabb nyomáskülönbséggel rendelkezik a rendszer. Az első tömör réteg nanocsövei úgy reagálnak a megváltozott erőegyensúlyra, hogy egy lazább, nyitottabb pórusrendszerű szerkezetet vesznek fel, ami ismét nyomáskülönbség növekedést okoz, és így újraindítja a kezdeti ciklust. A szerzők feltételezték, hogy ez az ún. szelephatás jobban érvényesül a vékonyabb filmek esetében [39].

Ha a szén nanocsövet valamilyen kompozit részeként használjuk, azzal egy még előnyösebb tulajdonságokkal rendelkező anyagot tudunk előállítani. A teljesség igénye nélkül csak néhány CNT kompozit kerül megemlítésre. A CNT-vel erősített epoxi kompozit szakítószilárdsága a tiszta epoxi mátrixhoz képest 24,8 %-kal megnőtt [40]. Ha egy szénszállal erősített polimerhez kis mennyiségű mágnesesen irányított CNT-t adnak, akkor annak a hajlítási modulusza 46%-kal, míg a maximális teherbíró képessége 33%-kal nőtt [41]. Egy MWCNT és mágneses fluoreszcens szén kvantum pötty kompozitot pedig hordozóként használtak célzott hatóanyag transzportban, rákterápiában [42].

2.2.4 Szén nanocsövek és szén nanocső filmek, kompozitok modern környezetvédelmi alkalmazásai

A 2.1-es fejezet bevezetőjében már szó esett számos megoldásra váró környezeti problémáról, például a növekvő energiaigény kielégítéséről, vagy a vizeink szennyezéséről. Kitekintésként ebben a fejezetben a teljesség igénye nélkül megemlítsük a CNT és a CNT tartalmú anyagok környezetvédelmi szempontból fontos alkalmazási lehetőségei. A környezetkárosító folyamatok monitorozására különböző szenzorok állnak rendelkezésre, többek között CNT alapú gázszenzorok [43]. A szén nanocsövek különböző módosítások után vagy kompozitban felhasználva potenciálisan alkalmasak szenzorikai használatra, mivel a szén nanocsövek képesek a bennük (intra) vagy a csövek között fellépő (inter) effektusok által az érzékelő válaszadásra. A kölcsönhatások erősen függenek pl. a CNT mennyiségétől, az analitoktól, illetve az eszköz felépítésétől [2, 44, 45]. A szelektivitás fontos szempont a szenzorok használatánál, ami a CNT-k esetében megoldható funkcionálizálással vagy célmolekula-specifikus csoportok hozzáadásával a CNT-k polimer „csomagolásához”. A NO₂, O₃, NH₃, CH₄, CO vagy H₂S légszennyező gázok már szelektíven detektálhatók CNT alapú szenzorokkal. Szén nanocsöveket használnak továbbá benzol, toluol, xilol, illetve etil-benzol szelektív kimutatására is. A nanocső alapú szenzorok vízi környezetben is jó stabilitást mutatnak, ezért például pH-szenzorként és nehézfémek detektálására is alkalmasak lehetnek [2].

A CNT-k környezeti jelentősége azonban nem merül ki az egyes szennyezők detektálásában. A szén nanocsöveket ugyanis fel lehet használni például a szennyvizek tisztítására is. A CNT hatékonyan távolít el a vizekből egyes patogéneket, szerves festékanyagokat, illetve köt meg egyes nehézfémeket, és például szerves foszfát peszticideket is [43]. Mishra és munkatársai egy magnetit-szén nanocső (Fe₃O₄-MWCNT) nanokompozit alapú szuperkondenzátort alkalmaztak nagy koncentrációjú arzén eltávolításra a tengervízből, illetve annak sótanítására is [46]. A szén nanocsövekből előállított szivacsok pedig alkalmasak a vízből az olaj felvitására, ugyanis nagy fajlagos felülettel és porozitással, illetve kiváló rugalmassággal is rendelkeznek [3].

Az alternatív energiaforrások kutatásánál is jelentős szerep jut a CNT-knek. A Hordy és munkatársai által fejlesztett napkollektor CNT szuszpenziót használ elnyelő közegként, így a napsugárzás közel 100 %-át elnyeli a spektrum legnagyobb részén még

alacsony CNT koncentráció és kis gyűjtési térfogat mellett is [47]. A napelem cellák is fejleszthetők szén nanocsövekkel, újdonságként például a szén nanocső–vas (III) oxid nanokompozitok [48], a polipirrol/nátrium-dodecil-szulfát/szén nanocső filmek [49] és a szén nanocsöveken növesztett Ni_3S_2 nanorészecskék [50] említendők, melyeket elektródként fejlesztenek. Szén nanocsövek használatával növelhető a tüzelőanyag-cellákban használatos nemesfém katalizátorok teljesítménye, továbbá javul a nemesfém katalizátorok stabilitása és korrózióállósága is [51]. Napjainkban azonban a fő irányvonal a tüzelőanyag-cellák fejlesztésénél inkább a nemesfémmentes katalizátorok előállítása, főként a költségcsökkentés végett. Így nyert teret az olcsóbb, CNT tartalmú oxigénredukciós katalizátorok fejlesztése [52-54]. A szén nanocsövek eredményesen használhatók továbbá a gázdiffúziós rétegekhez is, ami szintén fontos része a tüzelőanyag-celláknak [55, 56]. Érdekességképpen megemlítendő, hogy egy szén nanocső kompozitot használtak egy olyan miniatűr enzimatis bio-tüzelőanyag-cellához, ami beültethető orvostechikai eszközök energiaellátásáról gondoskodhat a lítium-ion elemek helyett [57].

Számos CNT-kompozitról esik szó az irodalomban, azonban a disszertációban taglalt eredmények miatt csak a nagy porozitással rendelkező CNT-polimer kompozitok kerülnek említésre. Nagy környezeti jelentőséggel bírnak a jó olajfelszívó képességgel rendelkező anyagok. Egy jó olaj/víz szeparátor anyagnak megfelelő hidrofobicitással, jó olajfelvevő képességgel, tartóssággal, regenerálhatósággal és időtállósággal kell rendelkeznie [58]. A szén nanocsövek jól alkalmazhatóak ilyen rendszerekben kiváló tulajdonságaik (pl. kis sűrűség, jó mechanikai erősség, megfelelő hidrofobicitás és nagy porozitás) miatt [59-61].

2.3 Gázdiffúziós rétegek

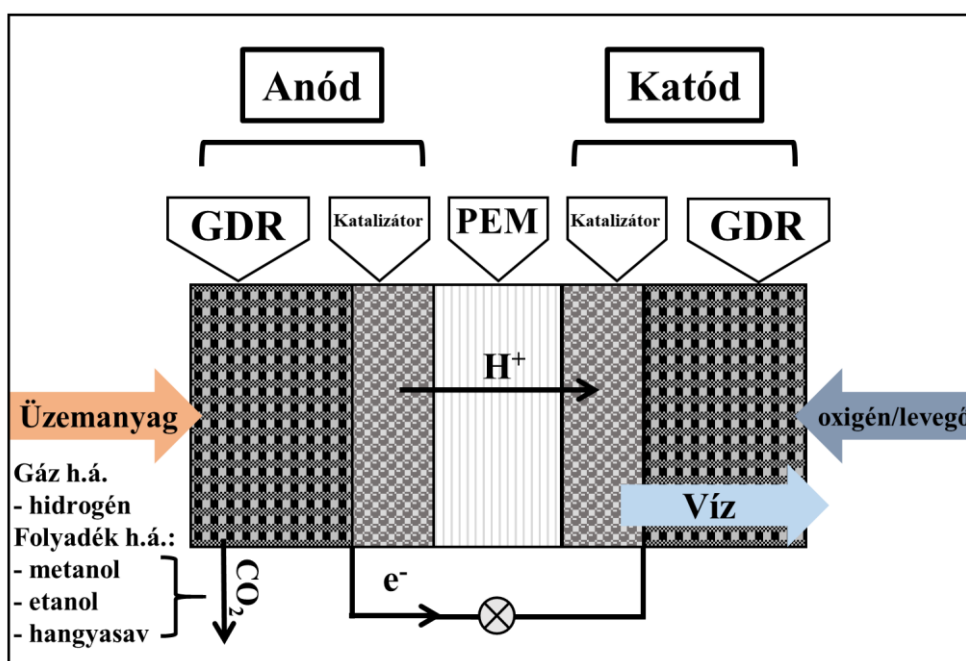
2.3.1 A tüzelőanyag-cellák felépítése, működése, a gázdiffúziós rétegek szerepe

Napjainkban a tüzelőanyag-cellák nagy hangsúlyt kapnak az alternatív energiatermelésben, mivel kisméretű és hordozható energiatermelő rendszerként komoly jelentőséggel bírnak. Tiszta energiaforrás, hiszen ha hidrogén gázt használunk tüzelőanyagként, akkor a folyamat során csak víz keletkezik. A tüzelőanyag-cellák elektrokémiai cellák, amik a kémiaiilag tárolt energiát elektromos energiává képesek alakítani [62-64]. Mint elektrokémiai cella két oldallal rendelkeznek: egy anód oldallal, ahol az üzemanyag oxidációja, és egy katód oldallal, ahol az oxigén redukciója zajlik le. Típustól függően a két oldal egy anion- vagy kationcserélő membránnal van elválasztva, mely membrán az elektronok és gázok számára szigetelő, így az elektronok egy külső áramkörön keresztül kerülhetnek az anód oldalról a katód oldalra [65]. Többféle tüzelőanyag-cella típus létezik, de jelen dolgozatban az eredmények bemutatásához elegendő a polimer elektrolit membrános (PEM) tüzelőanyag-cellákat bemutatni, melynek sematikus felépítését a 2. ábra szemlélteti. A tüzelőanyag lehet hidrogéngáz, ám ennek tárolása, szállítása nem egyszerű feladat [66]. Hordozhatóság szempontjából előnyösebb valamilyen folyékony halmazállapotú tüzelőanyagot választani, így léteznek közvetlenül metanolt, etanolt vagy hangyasavat felhasználó PEM tüzelőanyag-cellák is [65].

A PEM tüzelőanyag-cellák előnye a hordozhatóság mellett az, hogy nagy áramsűrűségek érhetők el a használatukkal és az ilyen típusú cellák esetén alacsony az üzemi hőmérséklet is (kevesebb, mint 100 °C) [63]. Például a 60 °C-on való üzemelés teljesen átlagosnak mondható [63, 67].

A dolgozat eredményeinek értelmezéséhez be kell mutatni a direkt alkoholos tüzelőanyag-cellákat (DAFC), melyek közvetlenül valamilyen alkoholt (etanolt, metanolt) használnak üzemanyagként. Működés szerint lehetnek aktív és passzív működésűek. Kamarudin és munkatársainak összefoglaló cikkében a direkt metanolos tüzelőanyag-cellákon keresztül mutatják be a különbségeket a kétféle működés között [68]. Míg az aktív üzemelésű cellák számos egységből állnak, szükséges például metanol adagoló szivattyú, keringtető szivattyú, CO₂ szeparátor, addig a passzív működésű cellák nem igényelnek semmilyen külső eszközt a metanol szivattyúzásához és a levegő befűvéséhez. Az oxigén a környezeti levegőből jut a katód oldalra, míg a metanol az anód

oldalra egy beépített adagolótartályból kerül be az anód és a tartály közötti koncentrációkülönbség hatására [68]. Ez a levegőt beszívó cella nyitott katóddal rendelkezik, ami a környezeti levegővel közvetlen kapcsolatban áll, így a katód oldalon keletkezett víz párolgás útján tud kijutni a rendszerből [69, 70]. Az aktív üzemelés előnyei, hogy megbízhatóbban és nagyobb teljesítménnyel működnek. Ugyanakkor a passzív működéssel egy kevésbé bonyolult és olcsóbb rendszert lehet létrehozni, ami magában hordozza a parazita teljesítményveszteségek csökkentésének a lehetőségét, illetve a rendszer térfogatának csökkentését [68].



2. ábra A PEM tüzelőanyag-cella sematikus ábrája, ahol a PEM a polimer elektrolit membrán és a GDR a gázdifúziós réteg (h.á.: halmazállapot) [65, 71].

Sok esetben használnak a folyadék betáplálású celláknál 2-4 M koncentrációjú vizes alkohol elegyet üzemanyagként [72-74]. Számos tanulmány foglalkozott a metanol koncentrációjának cellára gyakorolt hatásával, és többször is 3 M-os metanol használatával érték el a legnagyobb teljesítményt [75, 76]. Elméletben nagyobb cellateljesítmény is elérhető lenne, ha nagyobb metanol (alkohol) tartalmú tüzelőanyagokat használnának. A gyakorlatban viszont számos probléma van még ezzel, például az ún. metanol átszivárgás („methanol-crossover”=MCO) a membránon az anód oldalról a katód oldalra, ami a cella teljesítményének a csökkenéséhez vezet. Nagyobb metanol koncentrációjú tüzelőanyagok használatát nem folyadék, hanem gőz betáplálású cellával lehet megvalósítani [74]. Bár az alkoholok között a metanol a jelenleg leginkább

tanulmányozott és legkedveltebb tüzelőanyag, az etanol használata több szempontból is előnyösebb lehetne a metanolhoz képest, mivel kisebb toxicitással és nagyobb energiasűrűséggel rendelkezik [77]. Továbbá Song és munkatársai tanulmányukban megemlítik, hogy az etanol kisebb mértékben jut át a membránon, mint a metanol [78].

A gázdiffúziós réteg (GDR) a tüzelőanyag-cellák egyik építőeleme, mely a membrán mindkét oldalán, az anód és katód felől is megtalálható (2. ábra). A GDR egy pórusos anyag, mely általában szénszálakból áll, különböző morfológiával. Az elektrokémiai reakciók lejátézkodásához elengedhetetlen a katalizátor, ami a gázdiffúziós réteg egyik oldalára van felhordva. A GDR tehát egyrészt a katalizátort tartja, másrészt, ahogy az a beszédes nevéből adódik, egyik fő feladata a reaktáns gázok vagy folyadékok átengedése az anód oldalon a katalizátorrétegre, a másik fő feladata pedig a katód oldalon keletkezett víz kivezetése a rendszerből [71].

2.3.2 Gázdiffúziós rétegek tulajdonságai

A gázdiffúziós réteg (GDR) egy szén alapú, pórusos, általában kétrétegű anyag. Az egyik oldala az úgynevezett hátlap („*backing layer*” – BL), ami a dolgozatban szövetes oldalként van említve (SZÖVET), a másik oldalán pedig ez az alapszövet egy mikropórusos réteggel (MPR) van ellátva. A hátlap makropórusokkal rendelkező, elektromosan vezető, többnyire ~190-440 µm vastagságú szénszálak anyag [79, 80]. A szálak irányítottsága, eloszlása lehet véletlenszerű, mint a nemszőtt fileszerű anyagokban („*carbon felt*”), lehet félig-meddig véletlenszerű, mint a papíroknál („*carbon paper*”) és irányított, szőtt, mint a szöveteknél („*carbon cloth*”) [81]. Az MPR pórusos szén (többnyire az ún. „*carbon black*”) és poli-tetrafluor-etilén (PTFE), azaz Teflon® keveréke. A GDR-ek egyik fontos feladata a katódoldali víz kivezetése a cellából. A katód oldalon keletkezett víz eláraszthatja és így elzárhatja a GDR pórusrendszerét, ami akadályozza a reaktáns gázok szabad áramlását, ez pedig a tüzelőanyag-cella teljesítményének csökkenéséhez vezet. Ennek elkerülése érdekében vízhatlanná (hidrofóbbá) teszik az anyagot, pl. az esetek többségében PTFE-vel kezelik. A teljes készítési folyamat általában a következőképpen zajlik: (i) PTFE szuszpenzióba bemártják a szénszálak anyagot, ezzel 5-30 m/m%-os PTFE adalékolást érnek el, amit szárítás és szinterelés követ; (ii) ezután felviszik az egyik oldalára a katalizátorréteget és/vagy a mikropórusos réteget (MPR) [71].

A GDR-nek számos olyan tulajdonsággal kell rendelkeznie, ami alkalmassá teszi a feladata ellátására. Megfelelő pórusossággal kell bírjon, hogy a reaktáns gázok/folyadékok és a termékek szabadon áramolhassanak mind a GDR síkjára merőlegesen, mind azzal párhuzamos irányban. Ezenkívül jó elektromos- és hővezető-képességgel is rendelkeznie kell. Ebben az esetben a határfelületi vagy érintkezési ellenállás többnyire fontosabb, mint maga a tömbi vezetés. Továbbá a GDR pórusai nem lehetnek túl nagyok a kisméretű katalizátor szemcsékhez képest, valamint mechanikai szempontból egyszerre kell merevnek, de rugalmasnak is lennie [71].

A tüzelőanyag-cella teljesítményére közvetlenül hatással vannak az MPR tulajdonságai (úgy mint a vastagság [82], a PTFE tartalom [83] és a pórusos szén típusa [84]), illetve a hátlap tulajdonságai is (úgy mint a vastagság, a PTFE tartalom és a porozitás) [85]. Az átlagos porozitás széles skálán mozog: általában ~50-90 % [79, 86-92], de a pórusok nagyon változatos méreteloszlást mutatnak. A pórusos anyagokat a IUPAC a pórusátmérőjük szerint 3 mérettartományba sorolja, ezek név szerint: a makropórusok (> 50 nm), a mezopórusok (2-50 nm) és a mikropórusok (< 2 nm) [93]. Tae-Hee Lee és munkacsoportja egy tanulmányukban [94] a *carbon cloth* szubsztrátra felvitt diffúziós réteg pórusméret-eloszlását vizsgálta meg. Méretük alapján 5 osztályba sorolták be a pórusokat, azonban ezek közül csak 3-ra fordítottak nagyobb figyelmet, melyek pórusátmérők szerint a „makropórusok” (5-20 μm), a „mezopórusok” (0,06-5 μm) és a „mikropórusok” (0,03-0,06 μm). A tanulmányukban azonban megjegyezték, hogy az általuk megállapított pórusméretek teljesen eltérőek az általános osztályozástól, ezek a pórusméret tartományok a porozimetriás méréseik eredményein alapulnak. Megállapították, hogy a 100 μm feletti mérettel rendelkező pórusok a GDR felszínén található repedésekhez tartoznak [94]. A GDR mikropórusos rétegén számos repedés, csatorna található [80]. A makropórusoknak és a mikropórusoknak eltérő szerepük van a víztranszportban. A mikropórusok a kondenzált vizet vezetik a nagyobb áramló vízcseppekhez és általában ezeket a víz el is zárja, míg a makropórusok a gázdifúzió biztosításában játsszák a főszerepet, ezzel csökkentve a tömegáram veszteségeket [94-96].

2.3.3 Gázdiffúziós rétegek egyes tulajdonságainak vizsgálati módszerei

A tüzelőanyag-cellák fejlesztése és optimális üzemelése érdekében a GDR-ek tulajdonságait ismerni kell, hiszen a GDR-ek számos tulajdonsága befolyásolja a cellák teljesítményét (ld. 2.3.2. fejezet). A dolgozatban bemutatott eredmények értelmezéséhez a pórusosság, az érdesség és a hidrofób–hidrofil tulajdonságok meghatározásához használható technikák kerülnek említésre.

A porozitás az anyag szabad térfogatának és a teljes térfogatának az aránya [79]. Meghatározásához számos eszközt és technikát használnak a nemzetközi irodalomban, így például gáz piknométert (He-piknométert) [86], higany porozimétert [87, 88], tömegmérést (dekánnal való nedvesítést használva) [89], folyadék kiszorítást [90], pásztázó elektronmikroszkópos felvételek elemzését matematikai modellel [92] és röntgen számítógépes tomográfiát (X-Ray CT) [79, 91]. Ám sok probléma adódik a porozitás meghatározásakor a legtöbb technikánál. Mivel a GDR minta vékony és egyenetlen, ezért már a vastagság meghatározása sem triviális, így a tömbi porozitás meghatározása is nehézkes. Ráadásul a felület érdességét is figyelembe kell venni egyes esetekben: mivel vékony a minta, így a felszín egyenetlenségei jelentős részét tehetik ki a teljes pórusmennyiségnek [90]. További nehézséget okozhat a porozitás mérésben, hogy a GDR-ek könnyen összenyomhatók és inhomogén geometriával rendelkeznek. Ezek kiküszöbölésére alkalmas lehet a már említett röntgen CT alkalmazása, ugyanis használatával a belső szerkezet és az inhomogenitások is láthatók, továbbá a használata roncsolásmentes a mintára nézve. A CT további előnye, hogy nem csak a szerkezetet és a porozitást, de a tortouzitást, vagyis a pórusszerkezet kanyarulatosságát is meghatározhatjuk. A CT használatával kapcsolatban az egyetlen hátrányt az ún. küszöbérték helyes beállítása jelentheti. Ennek helytelen beállítása a kiértékelés során vagy az anyagból vagy a pórusokból képes ún. voxeleket elvenni [79], és így nagymértékű hibával terhelheti a porozitásmérést.

A GDR nedvesíthetőségének vizsgálata több aspektusból is fontos lehet. Egyrészt a katód oldalon keletkezett víz eltávolítása szempontjából van jelentősége, másrészt (folyadék betáplálású cella esetén) az anód oldali katalizátor rétegen a reaktánsok megfelelő eloszlásának a biztosítása miatt lényeges [76, 97, 98]. Továbbá a passzív üzemelésű (nyitott katódú) celláknál nem csak a víz nedvesítésének, hanem a párolgásának vizsgálata is ugyanolyan fontos, hiszen itt a katód oldalról pusztán párolgás útján tud kilépni a víz a rendszerből [98, 99]. A víz áramlását és telítődését a GDR-ben

ma már számos *in situ* és *in operando* technikával lehet vizsgálni [82, 100-102]. Shum és munkatársai szinkrotron alapú mikro röntgen CT-vel vizsgálták a GDR vízzel való telítődését üzemi körülmények között [102]. Chevalier és munkatársai *in operando* vizsgálták szinkrotron röntgen radiográfiával a víz telítődését a GDR-ben szintén üzemi körülmények mellett [101]. Ezek a technikák előnyt élveznek abból a szempontból, hogy üzemi körülmények mellett lehet követni a víz áramlását, telítődését a GDR-ben. Nagy hátrányuk, hogy nehezen hozzáférhető technikák; körülményes, ha egy új cellát kell építeni a vizsgálathoz, továbbá időigényesek és költségesek is. Ugyanakkor rendelkezésünkre állnak olyan kísérleti technikák, amik ugyan nem üzemi körülmények mellett vizsgálják a GDR-eket, de az előbb felsorolt hátrányokat kiküszöbölhetik. A nedvesedési tulajdonságok megállapítására az egyik legegyszerűbb technika a peremszög mérés. A párolgás sebességéről, dinamikájáról is képet kaphatunk a peremszög időbeli követésével. Ezen kívül lehetőség van további technikák használatára is. Például Sow és munkatársai egy alternatív elektrokémiai módszert fejlesztettek ki szénszálas anyagok nedvesíthetőségének meghatározására [103]. Az infravörös (IR) kamera is alkalmas porúsos anyagok nedvesíthetőségének tanulmányozására [104]. Néhány tanulmányban használnak is IR kamerát kifejezetten szénszálas anyagok nedvesítésének vizsgálatára [99, 105]. Az említett technikák, különös tekintettel az IR termikus képalkotás részletesen lesz tárgyalva a 2.5.3-as fejezetben.

A felszín érdekessége jelentős hatással van a párolgás dinamikájára, tüzelőanyag-cellás felhasználás esetén a csepp „elszakadására” a GDR felszínétől [106]. A felszíni érdekesség meghatározása alapvetően történhet kontakt (tűs) és nem-kontakt (optikai) módszerekkel [107]. A felszín érdekességének megadásához a standard technikákkal közvetlenül a csúcsokat és völgyeket mérik. Kontakt technika esetén maga a profilométer egy hegyes végű tűvel rendelkezik, ami egy konzolba van szerelve. Ez a vizsgálandó minta felszínén egy vonal mentén mozog. A felületi egyenetlenségeket, melyek a tű elmozdulását eredményezik, egy konverter rögzíti, amely az elektromos jelet erősíti. Ily módon a z irányú mozgás a tű x - y tengely menti mozgása során kerül rögzítésre. Általában egy mintadarabon több mérést végeznek és az eredményt átlagolják. A kontakt profilométer inkább mikrométeres nagyságrendű mérésekre alkalmas. Hátrányai a módszernek, hogy a tű megkarcolhatja a felszínt, ami befolyásolhatja az eredményt, illetve, hogy a puhább anyagok (pl. polimerek) vizsgálata nehézkes [108].

2.4 Mechanikai hatásra adott elektromos válasz szén alapú hálózatok esetében

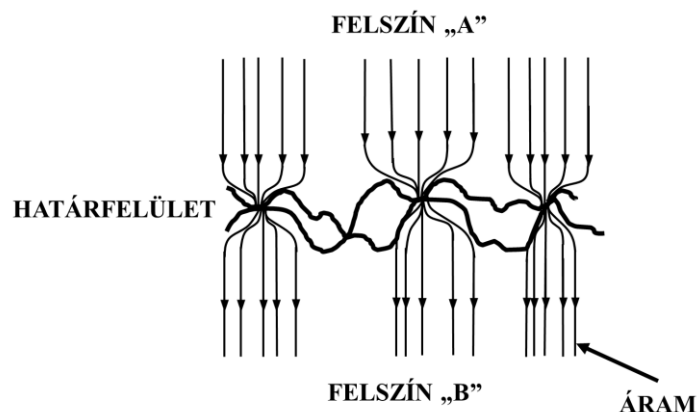
A korábban bemutatott szén nanocső önhordó filmek (2.2.3. fejezet) és a gázdifúziós rétegek (2.3. fejezet) mechanikai és elektromos tulajdonságait ismernünk kell a lehetséges felhasználások miatt (pl. szenzorikában vagy tüzelőanyag-cellákban). Ebben a két anyagban közös, hogy szén alapúak, illetve pórusos, önhordó struktúrák. Azonban morfológiailag és az őket felépítő szénstruktúrák méretében különbözőek.

A mechanikai hatásra bekövetkező ellenállásváltozást, vagyis a piezorezisztivitást vizsgálni kell a tüzelőanyag-cellás felhasználás során. A gázdifúziós réteg ugyanis mechanikai nyomásnak van kitéve a membrán–elektród rendszer készítése során, ez pedig hatással van a pórusok méretére, szerkezetére és eloszlására [109]. Fontos, hogy a GDR-nek vezetnie kell az elektronokat, ez a vezetőképesség viszont erős összefüggést mutat a gázdifúziós réteg szálak mikroszerkezetével, ami az összenyomás során megváltozik. Így tehát a GDR összenyomódása befolyással van a tüzelőanyag-cella teljesítményére [110].

A CNT hálózathoz felépülő önhordó réteg szintén változtatja az elektromos ellenállását mechanikai hatásra, vagyis piezorezisztív viselkedésű. Az anyag mikroszerkezete (a hálózat sűrűsége, a nanocsövek irányítottságának foka, a CNT hossz–átmérő aránya, stb.) itt is befolyásolja ezt a tulajdonságot [111]. A CNT tartalmú önhordó filmek piezorezisztív viselkedésük miatt alkalmasak lehetnek nyomás/deformáció érzékelő fejlesztésére is. Sokszor valamilyen polimer mátrix és CNT kompozitját használják ilyen célra. Wang és munkatársai epoxi, fenilacetilén és bis-maleimid gyantákkal impregnált CNT önhordó filmek piezorezisztív viselkedését vizsgálták mechanikai feszültségmérő szenzor fejlesztése céljából. Jó eredményeket értek el a fenilacetilén gyantákkal impregnált CNT filmeknél, ugyanis ez a kompozit rendelkezett a legnagyobb piezorezisztív válasszal. Megállapították, hogy a rugalmassági modulus fontos szerepet játszik a piezorezisztív viselkedésben (ugyanis a fenilacetilén alapú kompozit bírt a legnagyobb modulussal). A CNT-k karboxil csoportokkal való funkcionálizálása miatt pedig az epoxi gyantával erősebb határfelületi kötések alakultak ki, emiatt tovább fokozódott a piezorezisztív válasz és növekedett a bélyegállandó [111]. Maximális deformitás tekintetében kimagasló értékeket értek el szén nanocső alapú nyomásérzékelőknél az egyéb szén nanoanyag alapú érzékelőkhöz képest [112]. Olyan

CNT nanokompozitokat is vizsgálnak deformációérzékelőként, melyek nagyon ígéretesek a viselhető elektronikai eszközök fejlesztésének a területén [113-116].

Az elektromos tulajdonságok vizsgálatakor figyelembe kell venni, hogy minden szilárd felszín rendelkezik valamekkora érdességgel. Két test közti érintkezés különálló területeken (foltokban) történik, amelyek mechanikailag kontaktust teremtenek a felszín egyenetlenségei között. A töltésáramlást a testek között a 3. ábra szemlélteti. Minden szilárd anyag esetén a névleges érintkezési felületnek csak egy kis hányada a valódi érintkezési felület. Egy elektromos csatlakozási pontnál az elektromos áram vonalai egymásba kötegelődve, ezeken a különálló foltokon képesek áthaladni (3. ábra). Ezek a foltok szűkítésnek tekinthetők az áram haladása szempontjából, amik csökkentik az elektromos vezetőként használható anyag térfogatát, tehát növelik az anyag elektromos ellenállását. Tényleges elektromos vezetés esetén az elektromos érintkezés felületét növelni kell ameddig csak lehetséges, hogy csökkenjen az érintkezési ellenállás. Ez elérhető azzal, ha növelik az érintkezési pontok számát és a kiterjedését [117].



3. ábra Tömbi elektromos határfelület vázlata [117]

2.4.1 CNT filmek összenyomhatóságának és a nyomás hatására történő elektromos ellenállásváltozásuknak a modellezése

Ebben a fejezetben Kumar és munkatársainak a többfalú szén nanocső önhordó filmekre fejlesztett kétdimenziós (2D) piezorezisztív modellje kerül bemutatásra [118], ugyanis ezt a modellt igazoltuk a kísérleti munkánk során.

A szerzők az alábbi kikötéseket tették a CNT filmek elektromos ellenállását előrejelző modelljük felállításához:

- A filmekben a CNT-k ugyanolyan fizikai tulajdonságokkal rendelkeznek (átmérő, hossz) és lineárisan rugalmas tulajdonságokat mutatnak.
- Az összenyomás előtt a CNT szegmenseket a találkozási pontoknál egyenesnek tekintik. Azonban a geometriai valószínűségi megközelítés számol a CNT-k helyi hullámosságával, figyelembe véve a szén nanocsövek orientációs eloszlásának változását a hullámos vonalakon húzott érintőkön keresztül [119].
- A szén nanocsövek közti elcsúszás elhanyagolható és a CNT-k egyéb deformításait kismértékűnek kell tekinteni.
- A CNT saját ellenállása annyira alacsony, hogy az az elemzés során elhanyagolható [120].

A modell felállításához először a CNT filmek szerkezeti paramétereit kellett megadni. A szén nanocsövek hálózatát egy gömbi koordináta rendszerben elhelyezve a CNT-k síkbeli (ϕ) és nem-síkbeli (θ) irányszögét kellett megadni, mely két szög a CNT-k irányultságát adja meg. A CNT-eket a filmben, kísérleti tapasztalat alapján, véletlenszerűen orientált entitásokként rétegezték $\Omega(\theta, \phi)$ orientációs eloszlásfüggvénnyel (orientation distribution function, ODF) [121-123]. Komori és Makishima [119] a valószínűségi megközelítést alkalmazták a CNT filmek szerkezeti paramétereinek a számításához. Jelen modell Komori és Makishima munkája [119] nyomán a szén nanocsöveket szálaknak tekinti, ezért a CNT–CNT érintkezési pontok száma egységnyi térfogatban (n_v) és az érintkezési pontok átlagos távolsága (\bar{b}) a filmben a következő képletek segítségével számolható [119]:

$$n_v = \frac{16I\varphi^2}{\pi^2 d_0^3} \quad \text{és} \quad \bar{b} = \frac{\pi d_0}{8\varphi I} \quad (1,2)$$

ahol φ a CNT térkitöltési hányada a filmben, d_0 a CNT-k külső átmérője és I egy orientációs paraméter, amit a CNT-k irányítottsága határoz meg (5. egyenlet). Mivel a CNT önfordó filmeket kétdimenziós (2D) papírszerű szerkezeteknek tekinti az irodalom [124], így jelen modellben a szén nanocső filmek a szén nanocsövek 2D-s egymásra rétegzett hálózatának tekinthetők, ahol a csövek száma megegyezik a valódi 3D-s szerkezetben lévő csövek számával [125]. Ezt a szerkezetet a 4. ábra szemlélteti. A 3D-s szerkezetben a nem-síkbeli irányszöget folyamatosan igazítani kell az aktuális

összenyomottsági fokhoz. Feltéve, hogy az összes CNT egy síkban helyezkedik el, azaz $\theta = \theta' = \frac{\pi}{2}$, a Dirac delta függvények használatával a $\Omega(\theta, \phi)$ a következőképpen adható meg:

$$\Omega(\theta, \phi) = \Omega(\phi) \cdot \delta\left(\frac{\pi}{2} - \theta\right) \quad (3)$$

$$\Omega(\theta', \phi') = \Omega(\phi') \cdot \delta\left(\frac{\pi}{2} - \theta'\right) \quad (4)$$

ahol a $\Omega(\theta, \phi)$ és $\Omega(\theta', \phi')$ meghatározott irányú eloszlástípusok. Ezen megfontolások alapján az I orientációs paraméter:

$$I = \int_0^\pi d\phi \int_0^\pi d\phi' \Omega(\phi) \Omega(\phi') |\sin(\phi - \phi')| \quad (5)$$

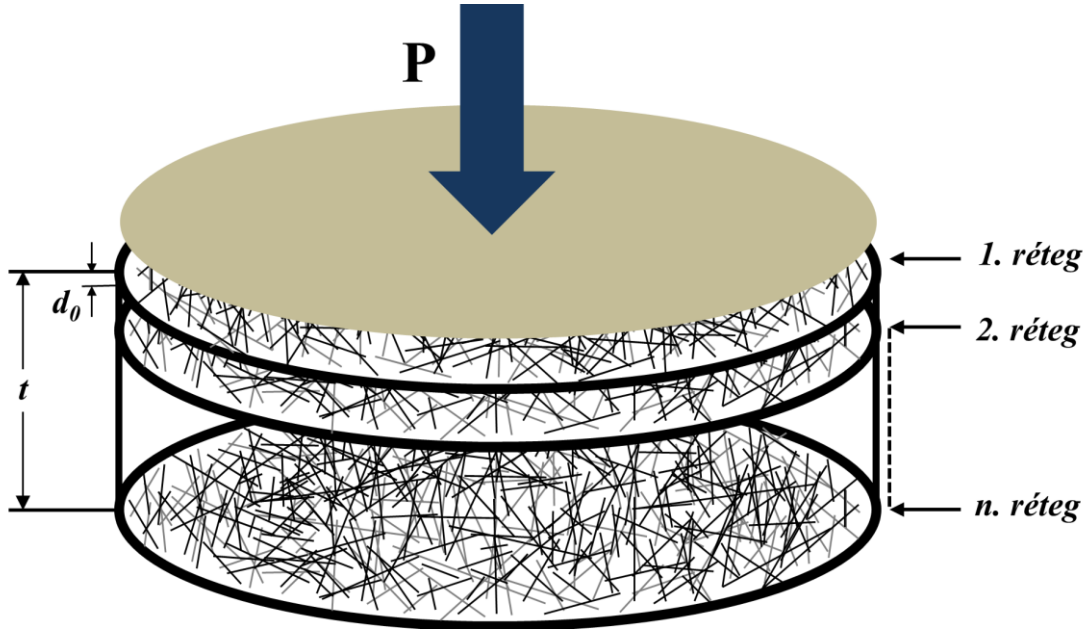
Az így kapott orientációs paraméter jól egyezik Toll és Manson orientációs függvényével (f) [126]. Véletlenszerű 2D-s hálózatban pedig a $\Omega(\phi) = \Omega(\phi') = \Omega_0 = \frac{1}{\pi}$ és $I = \frac{2}{\pi}$.

A filmekben a szén nanocsöveket gyenge van der Waals erők kötik össze a CNT–CNT érintkezési pontokon. Az összenyomás során ez az erő elhanyagolható [127], a tehermentesítés során viszont nem. Amikor a CNT film összenyomásnak van kitéve, a nyomófeszültség a hálózatban átadódik a CNT–CNT érintkezési pontok rétegein keresztül [123, 127-129] (ezt a 4. ábra szemlélteti). Minden réteg CNT–CNT érintkezés vastagságát egyenlőnek tekintik a CNT külső átmérőjével. Mivel a szén nanocsövek véletlenszerűen rendeződnek el, ezért az alkalmazott nyomófeszültség statisztikusan oszlik el [126]. Így az átlagos erő a CNT–CNT érintkezéseknél (\bar{p}) kifejezhető az alkalmazott összenyomó feszültség (P) függvényében a következőképpen:

$$\bar{p} = \frac{P}{n_v d_0} \quad (6)$$

Toll és Manson munkája szerint a hálózat összeomlik, ha $\bar{\delta} = d_0$, vagyis ha a hálózat teljes térfogata nulla lesz. A $\bar{\delta}$ a hálózat átlagos összenyomódását jelenti. Tekintve, hogy $\bar{\delta} \ll d_0$ [126], a hálózat átlagos összenyomásának változása a következőképpen fejezhető ki:

$$d\bar{\delta} = d_0 \frac{d\varphi}{\varphi} \quad (7)$$



4. ábra A CNT filmek egytengelyű nyomóvizsgálatának sematikus ábrázolása, ahol d_0 a CNT-k külső átmérője és így egy réteg vastagsága, t a CNT film vastagsága és P a nyomófeszültség

A CNT film összenyomásához a kezdeti térkitöltési hányadtól indulva (φ_0) a végső térkitöltési hányad (φ) eléréséig szükséges teljes nyomófeszültséget (P) a következő képlet segítségével kapjuk meg:

$$P = \frac{384E_{CNT}I^4}{5\pi^4} \left(1 - \frac{d_i^4}{d_0^4}\right) (\varphi^5 - \varphi_0^5) \quad (8)$$

ahol E_{CNT} a CNT Young-modulusa, I a már ismert szén nanocsőre vonatkoztatott orientációs paraméter (5. egyenlet), d_i a CNT belső átmérője.

A CNT filmre ható nyomófeszültség nem csak a CNT egyes részeit hajlítja meg, hanem elliptikus kontakt területeket is kialakít a transzverzális nyomás hatására [129]. Ezek az ellipszis alakú kontakt területek az elektronok vezetésére alkalmas foltok [117]. Mivel két szén nanocső χ szöggel keresztezi egymást, a szén nanocsövek közti kontakt terület első közelítésben Finch és munkatársainak egyenlete alapján számítható [130]. Azonban ezt a számolást kismértékben módosítani kell, ugyanis a szén nanocsövek egy CNT hálózatban véletlenszerű eloszlást mutatnak, így orientáció átlagolási megközelítést kell alkalmazni az átlagos kontakt terület ($\overline{A_c}$) számításához [129]:

$$\overline{A_c} = \pi mn \left\{ \frac{3\bar{p}d_0(1 - \nu^2)}{4E_{CNT}} \right\}^{2/3} \quad (9)$$

ahol \bar{p} a CNT–CNT érintkezési pontokon átlagosan ható erő, ν a CNT Poisson aránya és az m és n értékek pedig a keresztező szög (χ) transzcendens függvényei. Az m és n értéke

egy adott χ szöghöz Finch és munkatársainak a munkájából hozzáférhető [130]. Viszont a 9. egyenletben az m és n értékek számításához a χ értékek helyett szintén egy $\langle\chi\rangle$ átlagos keresztező szöget kell bevezetni.

A szén nanocső alapú anyagok elektrontranszportja általában két akadállyal néz szembe: az egyik az egyes nanocsövek belső ellenállása, a másik az ún. szűkületi ellenállás [120, 129]. A belső ellenállás (r_i) a nanocső saját belső elektromos ellenállásából fakad, míg a szűkületi vagy érintkezési ellenállás (r_c) két érintkező cső érintkezési területéből fakad; CNT-k esetén $r_c \gg r_i$ [120]. Az ellipszis alakú kontakt terület két CNT között jön létre és az r_c a következő képlet segítségével számítható [117]:

$$r_c = \frac{\rho}{4a_c} f(\sqrt{\eta}) \quad (10)$$

ahol $\eta = \frac{m}{n}$, a_c annak a körnek a sugara, aminek a területe megegyezik az „ a ” ellipszissel, ρ a fajlagos elektromos ellenállás és $f(\sqrt{\eta})$ az alaki tényező függvény. Azonban ismételten számításba kellett venni a CNT-k véletlenszerű rendeződését, ami miatt átlagértékkel kellett helyettesíteni a 10. egyenlet tagjait, így egy átlagos érintkezési ellenállás számítása a 11-12. egyenletek alapján történik:

$$\bar{r}_c = \frac{\rho}{4\bar{a}_c} f(\sqrt{\bar{\eta}}) \quad (11)$$

$$\bar{a}_c = \left(\frac{\bar{A}_c}{\pi} \right)^{1/2} \quad (12)$$

ahol $\bar{\eta}$ a szűkítés nagyobb tengelye felének és a kisebb tengelye felének átlagos aránya, amely ténylegesen a $\langle\chi\rangle$ függvénye.

Ahogy már korábban is említésre került, a CNT önhordó filmek CNT rétegek egymásra épüléséből áll, melyben egy réteg vastagsága a d_0 nagyságával egyenlő és minden réteg elektromos ellenállása párhuzamos ellenállások hálózatának tekinthetők [120]. Így a CNT filmek egyenértékű ellenállása (R):

$$R = \bar{r}_c \frac{n_l}{n_{cl}} \quad (13)$$

$$n_l = \frac{t}{d_0} \quad (14)$$

$$n_{cl} = n_v A d_0 = \frac{16I\varphi^2}{\pi^2 d_0^2} A \quad (15)$$

ahol az n_l a rétegek száma, t a CNT film vastagsága, A a CNT film keresztmetszete és n_{cl} a CNT–CNT érintkezési pontok száma az egyes rétegekben.

A CNT film fajlagos elektromos ellenállása (ρ_s) a következő képlet segítségével számítható:

$$\rho_s = \frac{RA}{t} \quad (16)$$

Mindent figyelembe véve, a 11-16. egyenletek összevonása után a következő képletek segítségével számítható a CNT filmek fajlagos elektromos ellenállása (ρ_s):

$$\rho_s = \frac{\pi^2 d_0 \rho}{64 I \varphi^2 \bar{a}_c} f(\sqrt{\eta}) \quad (17)$$

ahol d_0 a CNT-k külső átmérője, ρ a fajlagos elektromos ellenállás, I egy orientációs paraméter, amit a CNT-k irányítottsága határoz meg, φ a CNT térkitöltési hányada a filmben, illetve \bar{A}_c az átlagos érintkezési terület, $f(\sqrt{\eta})$ az átlagos alak tényező függvény.

Összességében elmondható, hogy a CNT önhordó filmek fajlagos elektromos ellenállása nagyban függ a szerkezeti adottságoktól. A modell figyelembe veszi, hogy a szűrővel előállított filmek réteges szerkezetűek, melyben bizonyos kikötések mellett elmondható, hogy egy réteg vastagsága (ami az összenyomottságtól függ) a szén nanocsövek átlagos külső átmérőjével megegyező nagyságú. Továbbá a modell számol a szén nanocsövek véletlenszerű elrendeződésével is a hálózatban.

2.5 A nedvesítési tulajdonságok és a párolgás vizsgálata

Az élet számos területén nagy érdeklődéssel vizsgálják a nedvesítés és párolgás folyamatát. Nedvesítésről akkor beszélünk, amikor egy folyadékcsepp egy szilárd anyaggal érintkezésbe kerül. A párolgás egy pórusos anyagról óriási jelentőséggel bír az élet számos területén: mezőgazdasági és gyógyszeripari termékek száradása, könnyűolaj visszanyerés, talaj remediáció [131], építkezés [132], cseppek/permetek felvitele felületekre, tűzoltó berendezések fejlesztése, mezőgazdasági és orvosbiológiai felhasználás, kerámia és fém felületek, illetve elektromos eszközök hűtése [133]. Az alternatív energiatermelésben is nagy jelentősége van ezen folyamatoknak, például a korróziógátlásban vagy az öntisztításban [134]. A felsoroltakon kívül a tüzelőanyag-cellák üzemelésében is jelentős szerep jut a nedvesítési és párolgási folyamatoknak, kiváltképpen a GDR-ek esetén. Ugyanis ha egy nyitott katódterű tüzelőanyag-celláról beszélünk, ahol természetes konvekció és párolgás útján lép ki a katód oldalon keletkező víz a cellából, akkor ott nem csak az aktuálisan használt GDR nedvesítési tulajdonságait, de a víz elpárolgásának folyamatát is ismerni kell [99]. A GDR-ek bizonyos alkoholok által történő nedvesíthetőségét pedig a direkt alkohol tüzelőanyag-cellák esetén érdemes vizsgálni az anód oldali folyamatok optimalizálása miatt [98]. A következő fejezetekben az egyes pórusos szénstruktúrák nedvesítésével és az azokról való párolgással kapcsolatos ismeretek kerülnek bemutatásra.

2.5.1 A nedvesedést és párolgást befolyásoló tényezők

A nedvesítés és párolgás összetett határfelületi jelenség. A szilárd anyag nedvesítését és a folyadékfázis párolgását számos tényező befolyásolja, ezek közül az egyik legtipikusabb a folyadék felületi feszültsége [135]. A szilárd anyag felületi energiáját pedig többek között annak kémiai összetétele befolyásolja. Birdi és Vu munkájából is látszik: ugyanannak a folyadékfázisnak (víz) a vizsgálata során vannak rendszerek, ahol nedvesítés történik (víz-üveg), ugyanakkor vannak nem-nedvesítő rendszerek is (víz-Teflon®). Ezek a tulajdonságok a párolgás folyamatára is kihatással vannak [135].

A nedvesítéssel kapcsolatos egyik legfontosabb fogalom a peremszög (vagy kontaktszög). A peremszög a szilárd/folyadék és folyadék/gáz határfelületek találkozásánál kialakuló szög, jele: Θ . A gravitációs tér hatása figyelmen kívül hagyható kisméretű folyadékcseppek esetén. A folyadékcsepp akkor tud szétterülni a szilárd anyag

felszínén, ha az adhéziós erő (szilárd–folyadék között) nagyobb, mint a kohéziós erő (folyadék–folyadék között). A peremszög-hiszterézis az ún. haladó és hátráló peremszögek közötti összefüggés. Amikor a szilárd felszínen egy folyadékcsepp mennyiségét növeljük, akkor a peremvonal „halad”, míg ha csökkentjük, akkor a peremvonal „hátrál”. Ez a jelenség döntött felszínen is megfigyelhető. A peremszög-hiszterézis kialakulásának fő oka a felület érdessége, de alkalmanként oka lehet a felszín energetikai inhomogenitása is [136]. Kulinich és munkatársai hasonló kémiai összetételű, de eltérő érdességgel rendelkező felszíneket vizsgáltak. Azt találták, hogy az eltérő érdesség eltérő peremszög-hiszterézist okoz, ami jelentősen befolyásolja a párolgás dinamikáját [137]. Az irodalomban számos további példa található arra, hogy óriási jelentőséggel bír az érdesség a nedvesítésre és párolgásra [81, 138, 139].

Gauthier és munkatársai egy *carbon paper* és egy *carbon cloth* típusú GDR nedvesíthetőségét vizsgálták és azt találták, hogy a *carbon cloth* típusú GDR kisebb peremszög-hiszterézist mutat, ami a két különböző nagyságrendű texturáltságából ered. Ugyanis ez a típusú GDR szerkezetéből adódóan kétféle nagyságrendbe tartozó pórusokkal rendelkezik: a kisebbek a szálak között, a nagyobbak pedig a szálakból felépülő kötegek között találhatóak [106]. Hao és munkatársai olyan szuperhidrofób anyagokat vizsgáltak, ahol mikrométeres szélességű pillérek borították a felszínt. Ezeknek a pilléreknek a szélességét változtatták az egyes mintákon. Azt kapták eredményül, hogy a kisebb szélességű oszlopokkal borított mintán nagyobb volt a víz kezdeti látszólagos peremszöge [140].

A nedvesítést és párolgást azonban nem csak a felszín egyes tulajdonságai, hanem a folyadék kémiai összetétele is befolyásolja. A különböző elegyek más és más nedvesítési és párolgási tulajdonságokkal rendelkeznek. Az elegyek felületi feszültsége és így a nedvesítés mértéke változik a folyadékfázis összetételével. A párolgással kapcsolatban vegyünk példának egy víz–metanol elegyet egy sima felszínű poli(dimetil-sziloxán)-nal borított hordozón [141] és egy víz–etanol elegyet egy érdes és egy csiszolt PTFE felszínen [142, 143]. Mindkét alkohol–víz elegy esetében megfigyelhető volt, hogy a kettős elegyeknek (ahol egy illékony és kevésbé illékony komponens van jelen) a párolgás során a kiindulásihoz képest változik az összetétele. Ennek a koncentráció-változásnak hatása van a párolgásra, méghozzá oly módon, hogy eleinte az alkohol párolgása, míg az utolsó szakaszban a víz párolgása fogja döntően meghatározni a folyamatot.

A párolgás folyamatára a szilárd anyag és folyadék tulajdonságain kívül a gázfázis összetétele és a hőmérséklet is jelentős hatással van. A szilárd anyagot és folyadékcseppet körülvevő gáz páratartalma például fontos tulajdonság [144]. Hőmérséklet szempontjából pedig nem csak a környező atmoszféra hőmérséklete számít, hanem a szilárd anyag és folyadékcsepp hőmérséklete is, ami kifejezetten hangsúlyos fűtött felület esetében [99].

2.5.2 A nedvesítés típusai és a párolgás egyes módjai

A nedvesíthetőség szerint megkülönböztetünk szuperhidrofil ($\Theta < 5^\circ$), hidrofil ($\Theta < 90^\circ$), hidrofób ($\Theta > 90^\circ$) és szuperhidrofób ($\Theta > 150^\circ$) anyagokat [137, 145].

Egy ülő csepp párolgásnak háromféle módja ismeretes: a konstans peremszöggel (*constant contact angle* – CCA), illetve a konstans érintkezési sugárral (*constant contact radius* – CCR) (melyet az irodalom néhányszor konstans érintkezési átmérővel vagy felülettel szokott helyettesíteni) történő párolgás. A harmadik típus az ún. kevert mód, ami a CCA és CCR típusok keveréke. A CCA mód esetén a peremszög állandó, míg a szilárd anyag és a csepp közötti érintkezési terület csökken. A CCR módban a csepp viszont rögzítve marad a felszínen, vagyis az érintkezési felület nem változik, míg a peremszög csökken. Ha az érintkezési terület és a peremszög egyszerre változik, akkor beszélünk a kevert módról [146]. Birdi és Vu munkáját [135] már említettük korábban (2.5.1. fejezetben) azzal kapcsolatban, hogy az eltérő kémiai összetételű szilárd anyagok hatással vannak a párolgásra. A víz–üveg nedvesedő ($\Theta < 90^\circ$), míg a víz–Teflon® nem-nedvesedő ($\Theta > 90^\circ$) rendszerek. A tanulmányban tömegmérési vizsgálatokat végeztek a párolgás során. A párolgás dinamikáját vizsgálva azt tapasztalták, hogy a tömegcsökkenés a víz–üveg rendszer esetén lineáris, ugyanakkor a víz–Teflon® rendszerben nemlineáris lefutású. Az előbbi esetben a CCR módot, míg utóbbiban a CCA módot azonosították [135].

A cseppeknek egy érdekes, szilárd felszínen alapvetően kétféle egyensúlyi állapotuk lehet: az egyik a Wenzel, a másik a Cassie-Baxter állapot. A Wenzel állapot akkor lehetséges, amikor az ülő csepp a felszín egyenetlenségeit teljesen kitölti maga alatt [147]. Amikor viszont a csepp a felszín egyenetlenségein „ül” és nincs teljesen kapcsolatban a szilárd anyaggal (tehát alatta gázfázis is van), akkor beszélünk Cassie-Baxter állapotról [148]. Árnyaltabban nézve, létezik például Cassie-Wenzel állapot is. Ilyenkor a csepp a felszín mikroméretű egyenetlenségein „ül”. Az egyenetlenségek között nincs nedvesítés

(tehát, mint a Cassie-Baxter állapotban), de ahol „ül” a csepp (az egyenetlenségek felszínén, melyek nanoméretű egyenetlenségekkel borítottak) ott viszont teljesen nedvesíti a felszínt [149]. Mind a Wenzel, mind a Cassie-Baxter állapotban magas peremszög értékek mutatkoznak, de alacsony peremszög-hiszterézis (vagyis szuperhidrofób állapot) csak a Cassie-Baxter állapotban lehetséges [150].

2.5.3 A nedvesítési és párolgási tulajdonságok meghatározásának lehetőségei

Számos technika áll rendelkezésre a nedvesítési tulajdonságok meghatározására és a párolgás követésére. A nedvesítési tulajdonságok vizsgálatára többféle módszer ismeretes: az egyik legelterjedtebb az ülő vagy nyugvó csepp optikai peremszögének mérése, ami többnyire teleszkóp-goniométerrel történik. Létezik még a buboréknyomásos, illetve döntött lemezes módszer, a kapillárisemelkedés módszere, továbbá a Wilhelmy-lemezes módszer, stb. A dolgozat eredményeinek a tárgyalásához csak a nyugvó csepp peremszögének meghatározásával kapcsolatos ismereteket részletezzük. A módszer előnyei, hogy gyors, kivitelezése könnyű. Továbbá alkalmas kisméretű (mikroliteres) cseppek peremszögének kisméretű szilárd felszíneken történő mérésére [151]. Érdekes azonban megjegyezni, hogy nagyméretű cseppek esetén a gravitáció miatt változhat a csepp alakja, ami befolyásolja a peremszöget [136], így a gravitáció hatása csak kisméretű cseppeknél hanyagolható el. Hagyományosan egy goniométer egy vízszintes tárgyasztalból, egy mikropipettából, egy fényforrásból és egy szögmérő lencsével felszerelt teleszkópból áll. A mérés úgy történik, hogy a csepp profiljához a felszínnel való érintkezési pontjába egy érintőt húznak, a bezárt szög pedig a lencsén keresztül a szögmérő segítségével olvasható le. Mára számos fejlesztésen ment keresztül ez a műszer, például motorral hajtott fecskendővel és kamerával is fel van felszerelve. A műszer pontossága a kezelő személy következetességétől és precizitásától is függhet, de jellemzően a módszer maga $\pm 2^\circ$ pontossággal rendelkezik [151].

Pórusos anyagok nedvesítésénél számolni kell azzal, hogy nem minden esetben marad a folyadék a felszínen, ugyanis beszívároghat annak pórusrendszerébe is. Ezért egy pórusos anyag nedvesíthetőségét egyszerű peremszög méréssel nem feltétlenül lehet meghatározni. Az irodalom beszámol néhány alternatív lehetőségről. Sow és munkatársai például hasonló peremszöggel rendelkező gázdifúziós rétegek nedvesíthetőségét vizsgálták egy elektrokémiai módszerrel, ahol képesek voltak meghatározni a szilárd-

folyadék határfelületet. Hasznos lehet ez a módszer abban az esetben, ha más vizualizációs technika korlátozottan alkalmazható [103].

A folyadék pórusrendszerben történő szétáramlásáról például szinkrotron röntgen számítógépes tomográfiával [102] vagy szinkrotron röntgen radiográfiával is nyerhető információ [101]. Az utóbbiak hátrányai, hogy időigényes és drága technikák, továbbá nehezen hozzáférhetőek.

A termikus képalkotással részben a nedvesíthetőségről és részben a pórusrendszerben való szétáramlásról lehet hasznos információkat nyerni. Ugyanis ezzel a technikával követni lehet a felszínen ülő, illetve a pórusrendszerbe beszivárgott folyadékot abban az esetben, ha van megfelelő mértékű hőmérséklet-különbség a szilárd anyag és a folyadék között. Ehhez egy infravörös (IR) kamerára van szükség [104]. Ezzel a technikával a folyadékcseppek és az általuk nedvesített területek méretéről, illetve a hőmérsékleteloszlásokról nyerhető információ. Az irodalomban van néhány példa arra, hogy termikus képalkotással vizsgálták pórusos anyagok nedvesítését és ezzel követték az azokról történő párolgást is. Zhang és munkatársai például etanol–víz elegy szétterülését tanulmányozták szénszálas pórusos anyagokon. A folyadék széleit pontosan meg tudták határozni a cseppek hőmérsékletgradiens görbéin lévő extrém pontok helyzetéből. Ezzel a technikával szintelen folyadékok pórusokba való áramlását és szétterülését könnyen meg lehet vizsgálni, főleg azokban az esetekben, ahol más optikai technika korlátozottan alkalmazható [105]. Obeisun és munkatársai szintén a termikus képalkotás módszerét használták, még hozzá vízcseppek párolgásának vizsgálatára papírszerű gázdifúziós rétegekről. A vízcsepp hőhatását is sikeresen megvizsgálták IR kamerával [99].

A párolgás dinamikájáról információt lehet nyerni különböző vizuális technikákkal, például IR kamerával [152], peremszög mérésekkel [99], vagy röntgen számítógépes tomográfiával [153]. De a vizuális technikák mellett a tömegmérés is egy lehetőség a párolgás dinamikájának vizsgálatára [154].

2.5.4 Funkcionalizált szénnanocső/nemszőtt textil kompozitok nedvesedési modellje

Doktori munkám egy részében önhasznós szerkezetű funkcionális szén nanocső és nem szőtt textilből álló kompozitokat készítettem. Ebben a fejezetben ismertetésre kerülnek ezen kompozitok nedvesítési modellje és annak elméleti háttere [155]. A publikált nedvesítési modell létjogosultságát és helyességét kísérletileg támasztottuk alá, mely részletezésre kerül az elért eredményeknél.

A modell felépítése során az első alapfeltevés, hogy a kompozitban a szén nanocső hálózat hasonlóan pórusos és véletlenszerű elrendeződést mutat, mint a nemszőtt textil véletlenszerűen irányított száalai [123]. Így a nemszőtt textil felszínének szén nanocsővel való dekorálása egy önhasznós szerkezetet eredményez. A jelen munkában használt poliészter nemszőtt textil háromdimenziós szerkezetű, pórusos, hidrofób tulajdonságokkal rendelkező anyag. Ezért a matematikai modellben a nedvesítési rendszer Cassie-Baxter állapotát egy metastabil állapotnak kell tekinteni a poliészter nemszőtt textil esetén. Vagyis a Cassie-Baxter állapotban a látszólagos egyensúlyi peremszög (θ_{CB}^*) a szálak területhányada mentén a folyadékseppel érintkezve (f_1), illetve a folyadék területhányada mentén a levegővel érintkezve (f_2) megadható a következő képlet segítségével [156]:

$$\cos \theta_{CB}^* = -1 + n[\sin \theta + (\pi - \theta) \cos \theta]; \quad (18)$$

$$f_1 = n(\pi - \theta); \quad (19)$$

$$f_2 = 1 - n \sin \theta; \quad (20)$$

$$n = \frac{8V_f IF}{\pi + 4V_f \psi}; \quad (21)$$

$$V_f = \frac{m_{nw}}{\rho_f T} \quad (22)$$

ahol I , F és ψ a poliészter szálak orientációjával kapcsolatos paraméterek (Melléklet 1.), V_f a szálak térkitöltési hányada, m_{nw} a nemszőtt anyag egységnyi felületre vonatkoztatott tömege, T a nemszőtt textil vastagsága, ρ_f a szálak sűrűsége és θ a Young peremszög.

A nedvesítésben szerepet játszik a felszín érdessége. Egy érdes felület tényleges felszínét kiszámíthatjuk annak érdességi együtthatója (R_{NW}) segítségével, amit a nemszőtt textilben a szálak átfedései hoznak létre (szál-szál érintkezések), így egy sima felszínen egy tipikus reprezentatív térfogat elemében [156]:

$$R_{NW} = 1 + \frac{(\pi + 4V_f\psi)k_j^2}{4I} \quad (23)$$

$$k_j = \int_0^\pi d\phi \int_0^\pi |\sin \beta \cos \beta| \Omega(\beta, \phi) d\beta \quad (24)$$

ahol az $\Omega(\beta, \phi)$ a poliészter szálak orientációs eloszlása.

A modell első alapfelvetése alapján a CNT hálózat hasonló szerkezeti jegyeket mutat, mint maga a nemszőtt anyag. A szén nanocsövek hálózatának kétdimenziós, egységes, véletlenszerű szerkezeti jellemzői a következők [157]:

$$I = \frac{2}{\pi}; \quad (25)$$

$$k_j = \frac{2}{\pi}; \quad (26)$$

$$\psi = \left(\frac{2}{\pi}\right)^2 A; \quad (27)$$

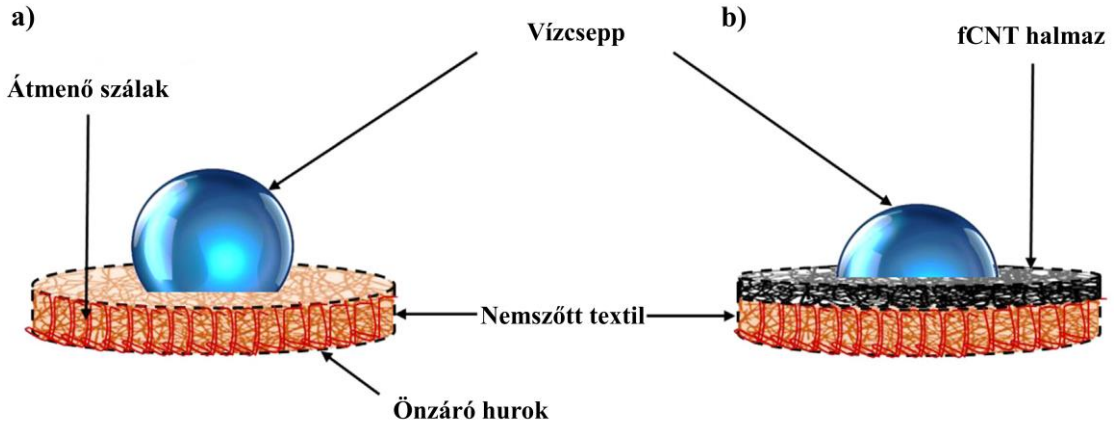
$$A = \ln \left[\cot \left(\frac{\sin^{-1}(1/s)}{2} \right) \right] \quad (28)$$

ahol s a CNT hosszának és külső átmérőjének aránya.

A 25-28. egyenletben szereplő értékeket behelyettesítve a 23. egyenletbe, illetve a V_f érték helyett a szén nanocsövek térkitöltési hányadát (V_{CNT}) használva kiszámítható a kétdimenziós szén nanocső hálózat érdességi tényezője (R_{CNT}) a következő képlet segítségével:

$$R_{CNT} = \frac{3}{2} + \frac{8V_{CNT}A}{\pi^3} \quad (29)$$

A kísérletben felhasznált szén nanocső felülete karboxil csoportokkal volt kémiaiilag módosítva, így ha ezt a hidrofób tulajdonságú nemszőtt textil felületére ráviszik, akkor azzal a felület hirofil karakterét erősítik. Ezért a szén nanocsővel dekorált nemszőtt textil a „Cassie-Wenzel” nedvesítési állapotot követi, azaz a csepp a szálakon ül, de közben nedvesíti a szén nanocső hálózatot is [149], ezt az 5. ábra szemlélteti.



5. ábra Sematikus rajz a nemszőtt textilen (a) és a szén nanocsővel borított nemszőtt textilen (b) ülő vízcseppről [155]

Cassie és Baxter [148, 158] illetve Cha és munkatársainak [149] tanulmánya alapján, az érintkezési vonal elmozdulása (dx) a szabadenergia változását (dE) okozza [149], mely a következő egyenlettel írható le:

$$\frac{dE}{dx} = -\cos(\pi - \theta_{CW}^*)\gamma_{LA} + f_2\gamma_{LA} + f_1R_{CNT}(\gamma_{SL} - \gamma_{SA}) \quad (30)$$

ahol θ_{CW}^* a Cassie-Wenzel rendszer látszólagos egyensúlyi peremszögét, γ pedig a folyadék–levegő (LA); szilárd–folyadék (SL) és a szilárd–levegő (SA) határfelületi energiáit jelöli.

A Young-egyenletet ($\gamma_{LA} \cos \theta_0 = \gamma_{SA} - \gamma_{SL}$) és az energiaminimum elvét ($\frac{dE}{dx} = 0$) felhasználva a 30. egyenlet a következő alakba írható át:

$$\cos \theta_{CW}^* = f_1R_{CNT} \cos \theta_0 - f_2 \quad (31)$$

ahol θ_0 a szén nanocső hálózat Young-peremszöge.

A számítások során feltétlenül figyelembe kell venni, hogy a kompozitok előállításához használt vákuumszűrés során a lecsökkent nyomás tömörödési hiszterézishez vezet [159]. Ebben az esetben viszont a szálak orientációs sűrűség függvényét ($\Omega(\beta, \phi)$) korrigálni kell az egyes előre meghatározott összenyomódási szintekkel ($\Delta\varepsilon$) [160], amit a következő képlet segítségével tehetünk meg:

$$\begin{aligned} \Omega(\beta, \phi) \sin \beta d\beta d\phi &\cong \Omega(\beta', \phi) \sin \beta' d\beta' d\phi = \\ &= \frac{c^2(1 + c^2 \tan^2 \beta)^{-3/2}}{\cos^3 \beta} \Omega(\beta, \phi) \sin \beta \end{aligned} \quad (32)$$

$$c = \frac{1 + \Delta\varepsilon}{1 - \nu_{jk}\Delta\varepsilon}; \quad (33)$$

$$\Delta\varepsilon = \frac{T_f - T_0}{T_0} \quad (34)$$

ahol ν_{jk} a nem-síkbeli Poisson-arány, β' a nem-síkbeli szálak orientációs szöge meghatározott nyomófeszültségek esetén, T_0 és T_f a nemszőtt textil és a CNT-vel borított nemszőtt textil kezdeti és végső vastagsága a szűrés előtt és után. A nemszőtt anyag állapota a vákuumszűrés során kötött, így a 33-34. egyenletek alapján $\nu_{jk}=0$ és $c=1+\Delta\varepsilon$.

Összefoglalva, a peremszögek meghatározásához felépített matematikai modell egyik legfontosabb feltevése, hogy a poliészter szálakból álló nemszőtt hordozó anyagot és a funkcionizált szén nanocsövet önhasznós szerkezeteknek tekinti. Kiemelten fontos a térkitöltési hányad szerepe mind a textil, mind a szén nanocső esetében, ugyanis a szén nanocső borítottsága fogja meghatározni a hidrofób–hidrofil tulajdonságokat. A modell figyelembe veszi továbbá a vákuumszűrés során létrejött nyomáskülönbség szerkezetre gyakorolt hatását is a térkitöltési hányadra és a szálorientáltságra vonatkozóan.

3. Célkitűzés

Doktori munkám során olyan szén tartalmú anyagokkal foglalkoztam, melyeknek jelentős a környezetvédelemben betöltött szerepük. A szén nanocsöveket, illetve a belőlük készült filmeket és kompozitokat használják például a szenzorikában, víztisztításban vagy a tüzelőanyag-cellákban is. A gázdifúziós rétegek környezetvédelmi jelentősége pedig egyértelműen a tüzelőanyag-cellás felhasználással függ össze.

A szén nanocsövek előállításában, vizsgálatában és felhasználási lehetőségeinek keresésében a Szegedi Tudományegyetem Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszéke nemzetközi szinten elismert tudományos műhely immár több, mint húsz éve. A szén nanocső kiváló tulajdonságokkal rendelkezik, ilyen például a nagy fajlagos felület vagy a jó elektromos vezetőképesség. A mai napig nagy figyelmet kap a kutatók körében. Megalapozott volt tehát, hogy doktori munkám egy részében a szén nanocsövekre fektessem a hangsúlyt, azok vizsgálatára új eljárásokat dolgozzak ki és felhasználásukra új lehetőséget keressek.

Doktori munkám másik részét szintén egy sokfigyelmet kapó, szén alapú struktúrának szenteltem. A gáz diffúziós réteg napjaink egyik legnagyobb környezeti problémájával kapcsolatban, az energiatermelés megoldásában játszik közvetett szerepet, méghozzá a fosszilis energiahordozók kiváltására megalkotott tüzelőanyag-cellák egyik építőeleme. A tüzelőanyag-cellák közül is a direkt alkoholos, passzív üzemű tüzelőanyag-cellák felé fordítottuk a figyelmünket, ugyanis ezek kisebb költségigényűek, könnyebbek, kisebbek, biztonságosabban használhatóak az aktív üzemű H_2 betáplálású társaikhoz képest. A gázdifúziós rétegek víz és alkoholok általi nedvesíthetőségét elengedhetetlen ismerni az optimális üzemelés érdekében. Ezen kívül az üzemelés szempontjából érdemes megvizsgálni a gázdifúziós rétegek összenyomhatóságát és annak elektromos vezetési tulajdonságait is. Így a munkám ezen részében néhány *ex situ*, egyszerű technikával terveztem vizsgálni a gázdifúziós rétegek nedvesítési illetve piezorezisztív tulajdonságait.

Doktori munkám céljai tételesen a következők:

- Pórusos struktúrák mechanikai hatásra megváltozott elektromos ellenállásának vizsgálatára alkalmas műszer tervezése és építése.
- Szén nanocsőből szűrt filmek mechanikai nyomásra bekövetkező elektromos ellenállás-változásának vizsgálata és az ezt leíró matematikai modell alátámasztása.
- Hangolható felületnedvesítési tulajdonságokkal rendelkező funkcionizált szén nanocső/nemszőtt textil kompozitok előállítása és vizsgálata, a peremszöget leíró matematikai modell alátámasztása.
- Gázdiffúziós rétegek mechanikai hatásra bekövetkező elektromos ellenállásának vizsgálata.
- Víz és alkoholok felületnedvesítési tulajdonságainak *ex situ* vizsgálata egy gázdiffúziós rétegen.

4. Felhasznált anyagok és módszerek

4.1 A kísérleti munka során felhasznált anyagok

- Nem funkcionális szén nanocső (nfCNT)
- Funkcionális szén nanocső (fCNT)
- Poliészter, túlyukasztott nemszőtt textil (NSZT) (készült: Indian Institute of Technology, Delhi)
- Nylon szűrőmembrán; d= 47 mm (0,45 μm névleges pórusátmérő) –Whatman
- Poliamid szűrőmembrán; d= 25 mm (0,45 μm névleges pórusátmérő) –Sartolon
- Carbon cloth – mikropórusos réteg nélkül (specifikációja az 1. táblázatban)
- Carbon cloth – mikropórusos réteggel (specifikációja az 1. táblázatban)
- Ioncserélt víz (VWR Puranity TU 12 víztisztító készülék, <5,5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ jellemző fajlagos vezetőképesség az ioncserélt vízre)
- Dimetil-formamid 99 % –Molar Chemicals
- Aceton 99% –Molar Chemicals
- Etanol absz. –Molar Chemicals
- Metanol 99,8 % –Sigma Aldrich

1. Táblázat A felhasznált kereskedelmi forgalomban kapható gázdiffúziós rétegek tulajdonságai [161]

| Tulajdonság | <i>Carbon cloth –</i> mikropórusos réteg nélkül (CeTech - W0S1009) | <i>Carbon cloth –</i> mikropórusos réteggel (CeTech - W1S1009) |
|---|--|--|
| | | |
| Vastagság (μm) | 330 | 410 |
| Felületi sűrűség (g/m^2) | 120 | 200 |
| Levegő áteresztés (s) | < 10 | < 8 |
| Elektromos ellenállás (síkra mérőleges) ($\text{m}\Omega\text{cm}^2$) | < 5 | < 13 |
| PTFE (Teflon®) kezelés | Nincs | Van, ~30 % |
| Mikropórusos réteg | Nincs | Van |

Az fCNT/NSZT kompozitok peremszög mérési kísérleteihez metilén kék (Reanal) ioncserélt vizes oldatát (0,21 mg/ml) használtuk; $V = 10 \mu\text{l}$.

A mikropórusos réteggel rendelkező *carbon cloth* típusú gázdifúziós réteg nedvesítési tulajdonságainak vizsgálatához minden esetben 5 μl oldószer cseppet helyeztünk a minta felszínére. Az etanol és ioncserélt víz elegyek 14 és 50 m/m% koncentrációban, míg a metanolos elegyek 10 és 50 m/m% koncentrációban készültek. A 14 m/m% etanol és 10 m/m% metanol tartalom 3 mol/dm^3 koncentrációval egyezik meg.

4.2 Szén nanocső filmek és kompozitok előállítása

4.2.1 Nem funkcionizált szén nanocsövek és szén nanocső filmek előállítása

A filmek előállításához szükséges többfalú szén nanocsöveket a tanszékünkön állították elő katalitikus kémiai gőzfázisú leválasztással (CCVD-*Catalytic Chemical Vapour Deposition*) [162]. Egy kvarc reaktorba a szintézis során etilén:nitrogén (30:300 cm^3/perc) gáz elegy volt vezetve. A reakció 650°C -on zajlott le 2 órán keresztül 2,5 % Co – 2,5 % Fe/ $\text{Al}(\text{OH})_3$ katalizátort alkalmazva. A szintézis eredményeként létrejött szén nanocsövek először 10 mol/dm^3 NaOH-dal, majd tömény HCl-dal voltak tisztítva. A kapott szén nanocső nem funkcionizáltnak (nfCNT) tekinthető, így mi a továbbiakban ezt a terméket nevezzük nfCNT-nek. A szintézist Nagy László végezte.

A nem funkcionizált szén nanocsövekből vákuumszűréssel szén nanocső filmeket (CNT filmek) állítottunk elő. A szűréshez először egy homogén szuszpenziót kellett készíteni. Az nfCNT jól diszpergálódik dimetil-formamidban, így a megfelelő mennyiségű nfCNT és dimetil-formamid szuszpenzióját ($0,1 \text{ g/dm}^3$) ultrahangos kádban (Elmasonic S 80 H típusú- Elma Schmidbauer GmbH) homogenizáltuk 60 percen keresztül. Ezt a homogén szuszpenziót egy poliamid membránszűrőn ($d = 25 \text{ mm}$; $0,45 \mu\text{m}$ névleges pórusátmérő) vízsugárszivattyú segítségével szűrtük, a nyomáskülönbség $\sim 980 \text{ mbar}$ volt. Az így kapott szűrőleplenyt a membránnal együtt 80°C -os szárítószekrénybe helyeztük egy éjszakára. A szárítás letelte után acetonnal átnedvesítettük a rendszert és a szűrőleplenyt, a CNT filmet lehúztuk a szűrőmembránról, majd újabb 12 órán át szárítottuk 80°C -on, mialatt egy a film keresztmetszetével megegyező átmérőjű, kör alakú üveg gyűrűvel rögzítettük a film peremét az esetleges alakdeformáció elkerülése miatt.

Ezzel a módszerrel több különböző tömegű (6, 8, 10 és 18 mg-os) mintát állítottunk elő és minden különböző tömegű filmből 3 db-ot készítettünk.

4.2.2 Funkcionalizált szén nanocső és ezek nemszőtt textillel alkotott kompozitjainak előállítása

Egy tipikus nem funkcionális szén nanocső funkcionálása – ebben az esetben oxidálása –, a következőképpen zajlik: 10 g nfCNT oxidálása 1000 ml tömény salétromsavban 6 órán keresztül folyamatos reflux mellett, majd a szilárd anyag mosása ioncserélt vízzel pH~7-ig. Szárítás után (80 °C; 12-24 óra) a kapott szén nanocső további oxidálása a következőképpen történt: 0,1 mol/dm³ KMnO₄ perklórsavas oldatában szuszpendáltuk a szén nanocsövet 10 g/l-es mennyiségben, ultrahangos kádban 15 percen keresztül. Ezután a maradék KMnO₄-ot oxálsavval reagáltattuk el. A MnO₂ eltávolítása érdekében a szén nanocső 0,01 mol/dm³ sósavval volt mosva és röntgen diffraktometriás mérésekkel igazolták a MnO₂ mentességet. Ezután még néhány sósavas és ioncserélt vizes mosás következett. Végül a teljes MnO₂ mentességet energiadiszipatív röntgenspektroszkópiával (EDX) ellenőrizték. A szárítás 80 °C-on 24 órán keresztül zajlott [155]. A szintézist Nagy László, az EDX vizsgálatot pedig Buchholcz Balázs végezte.

Az így kapott funkcionális szén nanocsőből (fCNT) a 4.2.1. fejezetben már leírt módon önálló filmet készítettünk vákuumszűrés segítségével, annyi különbséggel, hogy a szuszpenzió készítéséhez ioncserélt vizet használtunk diszpergáló közegként. Ilyen módon 10 mg-os fCNT filmeket állítottunk elő.

A funkcionális szén nanocső/nemszőtt textil (fCNT/NSZT) kompozitokat szintén vákuumszűrés segítségével állítottuk elő. A felhasznált textil egy túlyukasztásos technológiával készült nemszőtt anyag, ami poliészter szálakból (hossz: 48 mm, átmérő: 29 μm) áll. A textil felületi sűrűsége 452 g/m². Először a szűrőtölcsér belső keresztmetszetével szinte megegyező átmérőjű textilt vágunk ki (d= 25 mm). A kompozitok tervezett fCNT tartalma: 5; 10 és 15 m/m% fCNT a textil tömegéhez képest. A 0,1 g/dm³ CNT tartalmú szuszpenziót fCNT-ből és ioncserélt vízből ultrahangos fej és erőteljes kevertetés segítségével homogenizáltuk 1,5 órán keresztül. Ezután a szűrés hasonló módon zajlott, mint ahogy korábban bemutattuk, annyi különbséggel, hogy egy nagyobb keresztmetszetű szűrőtölcsér és membrán (Nylon, d= 47 mm) segítségével történt a szűrés. Az előzőektől eltérően a szárítás szobahőmérsékleten történt (T~25 °C).

Az összehasonlíthatóság érdekében a referenciaként használt textilmintán is elvégeztük a szűrést, melynek során az fCNT vizes szuszpenziója helyett 500 ml ioncserélt vizet szűrtünk át rajta.

4.3 Vizsgálati módszerek és eljárások

4.3.1 Transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM)

A nanoszerkezetek morfológiai vizsgálataihoz gyorsított elektronokat alkalmazó elektronmikroszkópot használnak. Az egyik típusa az általunk is használt transzmissziós elektronmikroszkóp, ahol az elektronok egy megfelelően vékony, stabil mintán haladnak át, így leképezve azt. Az nfCNT és fCNT minták egyes paramétereinek a meghatározásához egy FEI TECNAI G² 20 X-Twin, 200 kV-os gyorsítófeszültséget használó transzmissziós elektronmikroszkópot használtunk. A mintákból etanolos szuszpenziót készítettünk, majd néhány cseppet a mintatartóra cseppentettünk. A mintatartó egy 3 mm átmérőjű, szénfilmmel bevont rézrács volt. Az elkészített képekből a szén nanocsövek hosszát és külső/belső átmérőjét tudtuk meghatározni az *ImageJ*® nevű szoftver segítségével. A TEM méréseket Varga Tamás végezte.

4.3.2 Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM)

A CNT filmek, fCNT/NSZT kompozitok és a GDR morfológiai jellemzőit pásztázó elektronmikroszkópia segítségével határoztuk meg. Ehhez egy Hitachi S-4700 Type II hidegkatódos téremissziós pásztázó elektronmikroszkópot használtunk. Az alumínium mintatartóhoz egy néhány milliméter oldalhosszúságú mintadarabot rögzítettünk vezető kétoldalú ragasztóval (ún. *carbon tape*). A jobb képalkotás érdekében a mintákat kb. 10 nm vastagságú arany réteggel vontuk be. Erre azért volt szükség, mert pl. a GDR Teflon® tartalmának (szigetelő anyag) hatására a mintán töltés halmozódik fel az elektronok miatt, ami rontja a képalkotást. A munkatávolság 12-13 mm, a gyorsítófeszültség 10 kV volt. A felvételek másodlagos elektron üzemmódban lettek rögzítve. A szükséges adatokat a képekből az *ImageJ*® segítségével határoztuk meg. A felvételeket Havasi Viktor készítette.

4.3.3 Sűrűségmérés

A többfalú szén nanocsövek abszolút sűrűségét egy Micrometrics MultiVolume Pycnometer 1305 típusú gázpiknométer segítségével határoztuk meg. Hélium gázt használtunk nyomógázként. A CNT abszolút sűrűségét Hórits Zsuzsanna mérte meg.

4.3.4 Számítógépes tomográfia (Mikro CT)

A GDR minta (*carbon cloth*) esetében további morfológiai meghatározásokhoz illetve porozitás számításhoz egy Bruker Skyscan 2211 X-Ray Nanotomograph-ot használtunk. A készülék egyik nagy előnye az elérhető nagy felbontás (akár 400 nm/pixel). A mintát egy hűtött 11 Mp-es CCD kamerával pásztáztuk, melynek 300 ms az expozíciós ideje, és 0,5 mm-es alumínium filtert alkalmaztunk. A volfrám röntgenforrás 40 kV feszültséget és 60 μ A áramerősséget használt. A 360°-os elfordulás alatt 0,2°-onként 1801 db projekciós kép lett rögzítve $1 \times 1 \times 1 \mu\text{m}/\text{voxel}$ felbontással, így a teljes átvilágítási idő 83 perc volt. Az *NRecon* nevű rekonstrukciós szoftver segítségével megtörtént a projekciós képek rekonstrukciója, mely után megkaptuk a térfogat renderelt 3D-s képet a mintáról, melynek a megjelenítését a *CtVox* nevű program végezte el (Skyscan Bruker, Belgium). A porozitás számítása a *CTAn (CT Analyser)* szoftverrel történt. A CT méréseket Szent Imre végezte.

4.3.5 Profilometria

A GDR kétféle felszínéről további információkat nyertünk a Veeco Detak8 Advanced Development Profiler® típusú érintőtűs profilométerrel. Az alkalmazott érintőtű hegyének a görbületi sugara $\sim 2,5 \mu\text{m}$ volt és a felszín letapogatásához 10 μN erőt alkalmaztunk a mérés során. A feltérképezett terület $4 \times 4 \text{ mm}$ -es, a vízszintes felbontás $0,7 \mu\text{m}$, míg a függőleges felbontás 40 \AA volt. A vizualizációt és a felszín érdesség számítását a *Vision data analysis* szoftverrel végeztük el. A profilometriás méréseket Heszlerné Kopniczky Judit végezte.

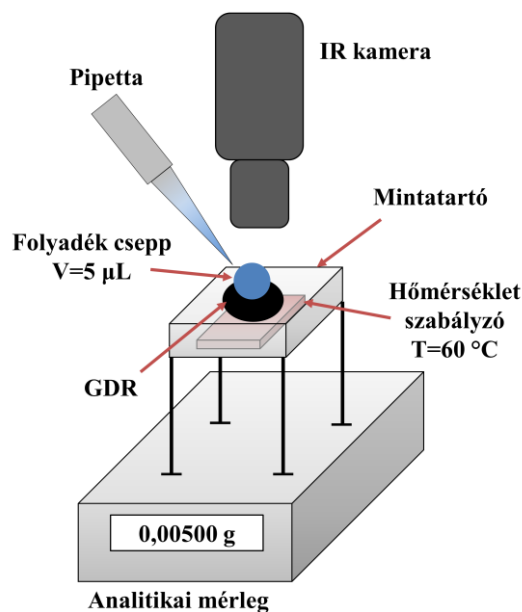
4.3.6 Peremszög vizsgálatok

Az optikai peremszög méréseket minden esetben szobahőmérsékleten végeztük ($\sim 25\text{ }^{\circ}\text{C}$) egy egyszerű elrendezésben. Először meggyőződünk egy vízmérték segítségével a mintatartó vízszintben állásáról, majd a mintát a mintatartó állványra helyezzük. Az fCNT/NSZT mintákon $10\text{ }\mu\text{l}$ -es ioncserélt vízcseppek (metilénkékkel festve a jobb láthatóság érdekében), míg a GDR-en $5\text{ }\mu\text{l}$ ioncserélt vízcsepp és víz-alkohol elegycseppek peremszögét vizsgáltuk. A cseppeket egy Eppendorf Explorer automata pipetta segítségével helyezzük a minta felszínére. A cseppekről (kezdeti és időben változó) képeket (és/vagy videót) rögzítettünk egy Dino-Lite Edge típusú digitális mikroszkóppal többnyire 70-90-szeres nagyítást alkalmazva, maga a kamera pedig $1,3\text{ Mp}$ -es felbontással rendelkezik. A cseppek peremszögét az *ImageJ*® szoftver segítségével mértük le.

4.3.7 Párolgás vizsgálatok termikus képalkotás és tömegmérés segítségével

Az SZTE Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszékén már évekkorábban megépült a mikroliteres folyadékcseppek párolgásának a követésére egy többfunkciós műszer [104]. A konstrukciónak alapvetően 4 része van: egy analitikai mérleg, egy hőmérsékletszabályozásra alkalmas Peltier-elem, egy infravörös (IR) kamera és természetesen egy mintatartó. A sematikus rajzot a műszerről a 6. ábra mutatja be. Itt meg kell jegyezzük - bár mi a kísérleteink során ezt a funkcióját nem használtuk - hogy a mintatartó 4 pontos elektromos ellenállásmérésre is alkalmas.

A mintát a mintatartóhoz egy műanyag lemezzel rögzítettük, melyet 4 db mágnessel szorítottunk le. Ez a műanyag lemez egy $0,7\text{ cm}$ sugarú kivágott körrel van ellátva, ahol a mintára ráhelyezhetjük a folyadékcseppet ($V=5\text{ }\mu\text{l}$). A mikroliteres folyadékcseppet egy Eppendorf Explorer automata pipettával helyezzük a mintára. Maga a mintatartó alatt egy külön egység található, melyen egy Peltier-elem biztosítja a szabályozható hőmérsékletet. Az itt bemutatott kísérleteinket $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on végeztük (azaz a szilárd minta induló hőmérséklete $60\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ volt), és folyamatosan fűtöttük erre a hőmérsékletre a kísérlet során. A vizsgált folyadék hőmérséklete a felcseppentés pillanatában a szoba hőmérsékletével egyezett meg.



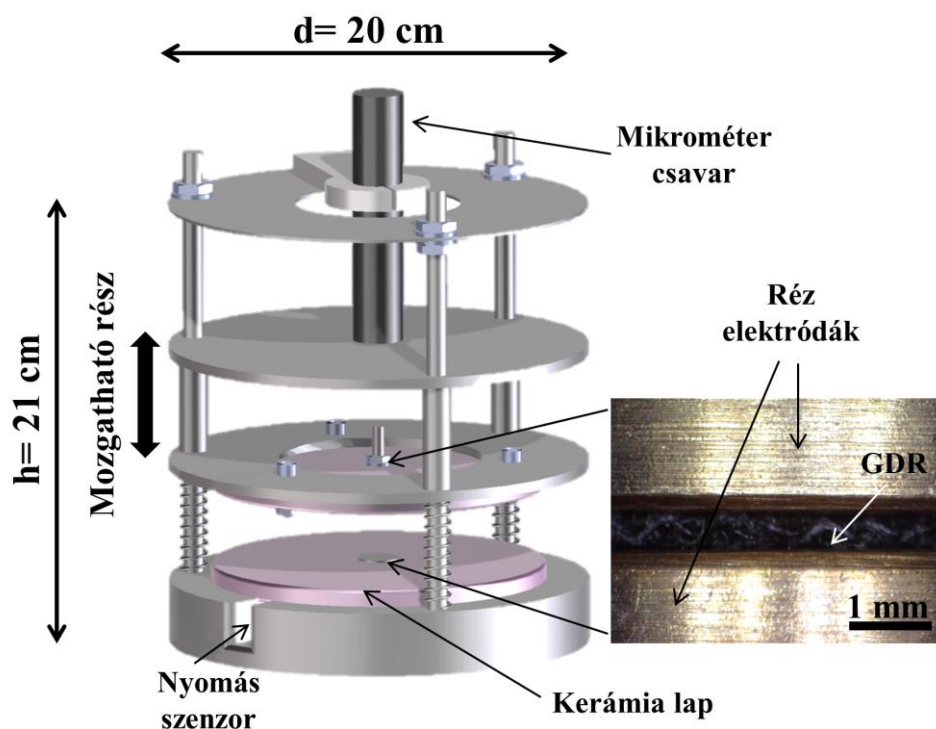
6. ábra Infravörös kamerával, analitikai mérleggel és hőmérsékletszabályzó egységgel felszerelt, folyadékcsepp párolgásának követésére épített műszer sematikus ábrája.

A mintatartó egy Sartorius Cubis MSU225S-000-DU típusú analitikai mérlegen áll, mellyel a folyadékcsepp tömegvesztése követhető nyomon a párolgás során. A szerkezet úgy van kialakítva, hogy a mérleg tálcáján csak a mintatartó állhat, a fűtőegység alatta egy külön állványon áll a mérleg tálcáján kívül eső részen. A tömeg adatokat a *SartoCollect* nevű szoftverrel lehet regisztrálni folyamatosan.

A mintatartó fölé 10 cm távolságban egy FLIR A655sc típusú infravörös (IR) kamera van felszerelve, mely segítségével a csepp méretét és a mintán a folyadék által megnedvesített területet, illetve ezek hőmérsékletét lehet követni képek vagy videó készítésével. A kamera hőérzékenysége 30 mK, pontossága ± 2 °C egészen 650 °C-ig, a felbontás pedig 640×480 pixel. A hőkamera egy hűtés nélküli 7,5-14 μm -es spektrális tartományú mikrobolométerrel rendelkezik. A minta és a kamera kis távolsága miatt a kamerára egy $2,9 \times (50 \mu\text{m})$ -es közeli objektívet is fel kell szerelni, aminek 32×24 mm a látótere és 50 μm -es a felbontása. A mérés során felvett képeket és videókat a *FLIR ResearchIR Max* szoftverrel és az *ImageJ*® programmal értékeltük ki. A termikus képalkotás során mindig figyelembe kell venni az atmoszféra aktuális hőmérsékletét és páratartalmát is, illetve a szilárd minta emisszivitását meg kell határoznunk egy referencia szalag ($\epsilon=0,95$) segítségével az adott hőmérsékleten. A képek kiértékelésénél a csepp hőmérsékletének meghatározásához a folyadék emisszivitását használtuk, a nedvesített terület hőmérsékletének megadásához pedig a szilárd minta és az oldószer emisszivitását átlagoltuk a számolások során [104].

4.3.8 Nyomásfüggő elektromos ellenállásmérések - műszerfejlesztés

Kumar és munkatársainak a többfalú szén nanocső önhordó filmekre fejlesztett kétdimenziós (2D) piezorezisztív modellje [118] már bemutatásra került a 2.4.1. fejezetben. A modell helyességének igazolásához szükségünk volt egy megfelelő mérőműszerre, amely követni és regisztrálni tudja az anyag összenyomódása során bekövetkező elektromos ellenállás változást. A tervezés során a kísérleti elrendezéséhez az alapötletet egy dielektromos mérőcella adta [163]. Maga a váz azonban nagyobb méretű, ugyanis a mechanikai vizsgálatokhoz szükségünk volt egy stabil vázra. Ennek magassága a mikrométer csavar nélkül 21 cm és az átmérője 20 cm. A műszer 3D-s szemléltetése és elrendezése a 7. ábrán látható, fő részei: a) egy fixen rögzített 1 μm pontosságú Moore and Wright Electronic Outside Micrometer digitális mikrométer (későbbi fejlesztésünk során egy Mitutoyo beépíthető mikrométer csavarra lett cserélve), b) cserélhető nyomásmérő szenzorok: Futek LLB130 50 lb (~222 N) és LLB130 5 lb (~22 N) illetve c) 2 db réz elektróda ($d=15\text{ mm}$), mely a kétpontos ellenállásmérést biztosítja. Az alsó réz elektróda maga a mintatartó is. Bármilyen 1,5 cm átmérőnél kisebb és maximum 2,5 cm magas minta összenyomása elvégezhető a műszerben.



7. ábra Erő-elmozdulás és elektromos ellenállás mérésére épített műszer 3D-s szemléltető ábrája, kiemelve fényképen a mintatartóként is szolgáló réz elektródák láthatóak.

Egyéb fontos részei a műszernek például a kerámia lapok. Ezekre azért van szükség, mert mechanikailag stabilak, az általunk használt erő kifejtések mellett nem összenyomhatóak, ugyanakkor elektromosan szigetelők. A felső kerámia lapba csavarral van rögzítve a felső réz elektróda, amihez az elektromos jel továbbításához egy réz vezeték van rögzítve. Az alsó kerámia lapba nem rögzítetten van belehelyezve az alsó réz elektróda, hogy ne tartsa azt és így a nyomásmérésben se zavarjon. Az alsó elektródához is egy vezeték van csavarral rögzítve. A felső és alsó elektródák ezeken a réz vezetékeken keresztül kapcsolódnak az adatgyűjtőhöz. Az alsó kerámia lap és az alsó elektróda alatt van elhelyezve a nyomásmérő szenzor. A szenzor (mivel fémből van) és az alsó elektróda között egy 3 mm vastagságú üveglap található, szintén szigetelés céljából. Ezzel biztosítjuk, hogy csak és kizárólag a két elektróda és a minta között legyen elektromos vezetés.

A fejlesztés során telepítettük a műszerbe a nyomásmérő szenzort. Ebből kétféle áll rendelkezésünkre (Futek LLB130 50 lb (~222 N) és LLB130 5 lb (~22 N)), melyek könnyen cserélhetőek. A dolgozatban bemutatott vizsgálatainkhoz a nagyobb tartományban mérő ~222 N-os cellát használtuk. A nyomásszenzor jelfeldolgozó egysége egy Futek IPM650 típusú intelligens panel. A feldolgozott jelet egy USB kábelon továbbítja a számítógép felé, ahol a *Sensit test and measurement* nevű program regisztrálja és megjeleníti az adatokat.

A műszerfejlesztés korai szakaszában még nem állt rendelkezésünkre olyan adatvevő egység, amely méri az elektromos ellenállás változást és továbbítja az adatokat számítógépre. Ezért eleinte egy Voltcraft VC920 digitális multimétert használtunk az ellenállás változás követésére, az adatbevitel pedig manuálisan történt. Később beépítésre került egy National Instruments (NI) USB-6003 adatgyűjtő, mely az elektromos ellenállás értékek regisztrálását biztosítja a két elektróda közti potenciálkülönbségen alapulva. Az adatgyűjtőhöz tartozik egy külső panel, melyen referencia ellenállások biztosítják az ellenállásmérés hitelességét. Ezen a külső panelen 3 tartomány áll rendelkezésre ellenállásmérésre (<1 kOhm, <10 kOhm és <100 kOhm), ezenkívül jelerősítővel is fel van szerelve. Az adatgyűjtő továbbítja az adatokat egy USB kábel segítségével a számítógépre, ahol az NI LabVIEW® program regisztrálja azokat.

A minta alakváltozását, vagyis a vastagság változását a mikrométer csavarral követjük nyomon. Az összenyomódást (ε) a következő képlet segítségével számítjuk:

$$\varepsilon = \frac{L_0 - L}{L_0} \quad (35)$$

ahol L a két elektróda közti aktuális vastagság és L_0 pedig a két elektróda közti kezdeti vastagságot jelöli.

A nyomásszenzor a mintára kifejtett erőt méri, így a mechanikai nyomás (P) számítása a mintán a következő képlet segítségével történik:

$$P = \frac{F}{A} \left[\frac{N}{m^2} \right] \quad (36)$$

ahol az F a mintára kifejtett erő és az A a minta felszíne, ahol a felső elektróda találkozik a mintával, vagyis ami nyomja a mintát.

Az ismételhetőség bizonyítása miatt minden esetben 3 ugyanolyan mintát mértünk a műszerrel.

5. Eredmények és értékelésük

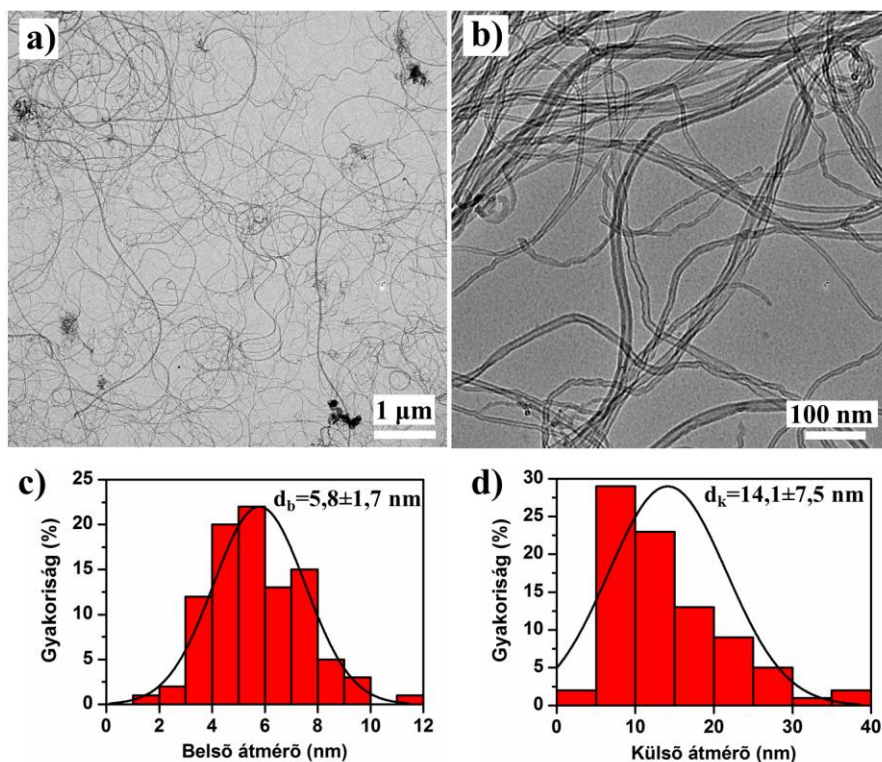
5.1 Különböző szénstruktúrák morfológiai jellemzői

Ebben a fejezetben bemutatjuk a később vizsgált anyagok morfológiai jellemzőit. Először a szén nanocsövet és szén nanocsőből készült filmeket, majd a funkcionális szén nanocső/nemszőtt textil kompozitokat, és végül egy, a kereskedelmi forgalomban kapható gázdifúziós réteget jellemzünk. A morfológia befolyással van a később bemutatott tulajdonságokra, így elengedhetetlen az ismerete.

5.1.1 Szén nanocsövek és CNT filmek morfológiai jellemzői

A szén nanocsöveket sokféleképpen lehet csoportosítani, ahogy azt a 2.2. fejezetben is kifejtésre került. Ebben a dolgozatban funkcionális szén nanocső (fCNT) alatt csak és kizárólag az oxigén tartalmú funkciós csoportokkal, azon belül is a karboxil csoportokkal funkcionális szén nanocsövet értjük. További csoportosítási lehetőséget ad a már szintén tárgyalt falak száma a nanocsőben, mely alapján az anyag lehet egyfalú vagy többfalú, a szintézis körülményeitől függően [1, 17].

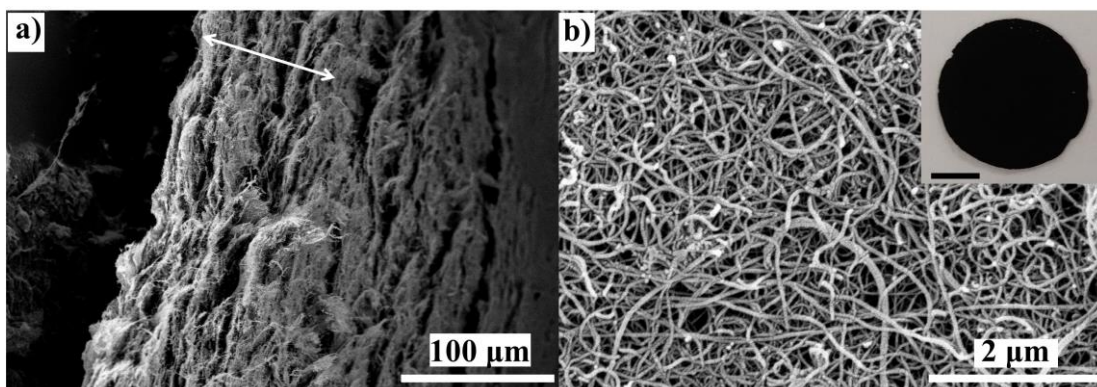
Munkánk során többfalú szén nanocsövet használtunk. A szén nanocsövek hosszát, illetve külső és belső átmérőjét transzmissziós elektronmikroszkóp (TEM) segítségével határoztuk meg. Tipikus TEM felvételek két különböző nagyításban a 8. a-b) ábrán láthatók. A hosszakról a 8. a), míg a keresztmetszetről a 8. b) felvételek adnak reprezentatív képet. A csövek morfológiai sajátosságait legfőképpen az előállítás módja befolyásolja. Meghatározó a katalizátor, a szénforrás és az előállítás paraméterei (hőmérséklet, inert gáz koncentrációja stb.) [164]. Az általunk használt oxidálási lépések (a 6 órás salétromsavas, illetve kálium-permanganátos további oxidálás) nem okoznak jelentős morfológiai változást az nfcNT és fcNT között [39, 165, 166]. Ez a 2. melléklet TEM és SEM felvételein is jól látható.



8. ábra A többfalú funkcionizált és nem funkcionizált szén nanocsövekre egyaránt jellemző transzmissziós elektronmikroszkópos felvételek (a-b) és a csövek belső (c) és külső átmérőjének (d) méreteloszlása; d_b : az átlagos belső átmérő, míg d_k : az átlagos külső átmérő értékét jelöli. (A bemutatott TEM felvételek (a-b) az nfCNT-ről készültek.)

A felhasználásra kerülő többfalú szén nanocsövek átlagos külső átmérője $14,1 \pm 7,5 \text{ nm}$, míg az átlagos belső átmérő $5,8 \pm 1,7 \text{ nm}$, a méreteloszlási hisztogramokat a 8. c-d) ábrák mutatják be. A külső átmérő változatos méretei a falak számával függ össze, mely a többfalú szén nanocsövekre jellemzően általában 8-30 réteg [162]. A szén nanocsövek átlagos hosszára $23,94 \pm 3,64 \text{ μm}$ -t kaptunk.

A szén nanocsövekből a 4.2.1. fejezetben leírt módon önálló szén nanocső filmeket (CNT filmek) állítottunk elő. A CNT filmek morfológiáját pásztázó elektronmikroszkópiával vizsgáltuk, a vizsgálat során készített felvételeket a 9. ábra és a 2. számú melléklet c) és d) ábrái mutatják be.



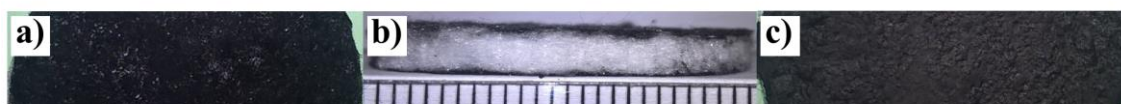
9. ábra Funkcionalizált és nem funkcionizált szén nanocsövekből előállított filmekre egyaránt jellemző pásztázó elektronmikroszkópos felvételek: döntött oldalnézetből (a) (ahol a fehér nyíl a z irányt jelöli) és felülnézetből (b), ahol a jobb felső sarokba beszúrt ábrán egy szén nanocső film fényképe látható (a fekete színű skála 0,5 cm-t jelöl). (A bemutatott SEM felvételek nfCNT-ből készített filmről készültek.)

A szén nanocső filmeket könnyű eltávolítani egyben a szűrőmembránról, így önholdónak tekinthetők. Ezek vékony, papírszerű lapok, melyek makroszkopikusan látszólag sima, egybefüggő felszínűek (9. b) jobb felső sarokba beszúrt ábra). Mikroszkopikusan viszont a felülnézeti SEM képből (9. b) ábra) is jól látható, hogy a szén nanocsövek véletlenszerű elrendeződésben, lazán, olykor tekeredve, kanyarulatingoslag nyugszanak egymáson. A porózus szerkezet is látszódik, a látszólagos pórusok néhány 10 nm-esek. Kukovecz és munkatársai SEM képek alapján korábban meghatározták a pórusok átlagos látszólagos átmérőit és ~39 nm körüli értéket kaptak az eredeti szén nanocsövekből készült filmeknél [167]. A CNT filmek szűrése során réteges szerkezet alakul ki, mely a 9. a) ábrán jól kivehető. Ez jól magyarázható a 2.2.3 fejezetben már kifejtett „szelephatással” [39]. A filmek morfológiájára nincs különösebb hatással a szén nanocsövek funkcionizálása, amit a 2. számú melléklet c) és d) ábráján látható SEM felvételek is bizonyítanak. Jól látható, hogy a szűrt filmekben a szén nanocsövek ugyanolyan kanyarulatingoslag nyugszanak egymáson és a látszólagos pórusméretben sem látható jelentős különbség.

5.1.2 Funkcionalizált szén nanocső/nemszőtt textil kompozitok morfológiai jellemzői

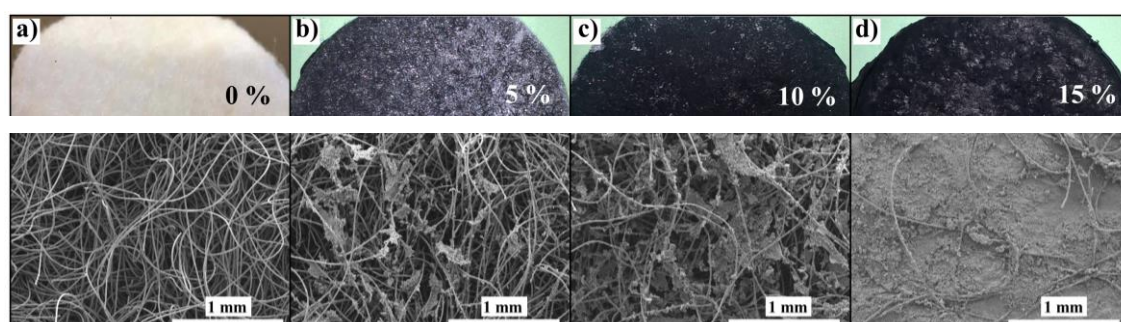
A túlyukasztott poliészter nemszőtt textilből (NSZT) és a rászűrt funkcionizált szén nanocsőből álló, különböző összetételű kompozitokat (fCNT/NSZT) a 4.2.2. fejezetben leírt módon állítottuk elő. A tényleges szén nanocső tartalmat utólagos tömegméréssel határoztuk meg, a pontos fCNT tartalmak értéke így 4,7; 9,5 és 14,4 tömegszázalék a különböző kompozitokra. A következőkben az egyszerűség kedvéért a mintákat a névleges szén nanocső tartalommal jelöljük: 5; 10 és 15 %. A referenciaként használt tiszta textilt pedig 0% fCNT tartalma miatt ekként is fogjuk jelölni.

A szűrés során a textil tetején mindig kevesebb, a szűrőmembrán felőli oldalán mindig több szén nanocső maradt, a textil belsejében pedig nincs vagy alig van jelen fCNT. Ezt szemléltetik a 10% fCNT/NSZT kompozitról készült fényképek a 10. ábrán, ahol szabad szemmel is megfigyelhető, hogy felül (10. a) ábra) még nem teljesen fedi be a fehér színű textilt a szén nanocső, néhol láthatóak kissé fehér foltok. Alulról megnézve viszont (10. c) ábra) az látható, hogy az fCNT réteg homogénen beteríti a felületet. Oldalnézetből (10. b) ábra) pedig a fehér szín arról árulkodik, hogy a textil belsejében nincs, vagy csak elhanyagolhatóan kevés szén nanocső található. Ez a szűrés következtében alakul így, és több oka is lehet. Az egyik lehetséges magyarázat a túlyukasztott nemszőtt textil morfológiai sajátágaiban keresendő. A textil felső és alsó része nem ugyanolyan tömörségű, ugyanis egy ún. önzáró hurok alakul ki a tűvel történő átlukasztás során a textil alsó részén. Ezáltal az alsó rész sűrűbb, mint a felső rész [168]. Ez a morfológiai sajátág okozhatja, hogy a tetején relatíve kevés, míg a textil alján több szén nanocső található. A magyarázat azonban a kísérleti elrendezés is lehet, mivel a textil keresztmetszete nem tökéletesen töltötte be a szűrőcsövet, így a textil darab mellett el tudott szivárogni a szén nanocső vizes szuszpenziója a kisebb nyomás felé a szűrőmembránhoz, így kevesebb nanocső szűrődhet a textil tetejére. A további kísérleteket minden esetben a kompozitok felső oldalain végeztük.



10. ábra A 10% fCNT tartalmú szén nanocső/nemszőtt textil kompozit fényképei felülről (a); oldalról (b), ahol egy beosztás 1 mm-t jelöl és alulról (c).

A makroszkopikus megfigyelések mellett a kompozitok szerkezetét pásztázó elektronmikroszkópiával is vizsgáltuk. A különböző fCNT tartalmú kompozitok fényképei és SEM képei felülnézetből készültek és a 11. ábrán láthatóak. A SEM képek alapján számolva a textil poliészter szálai $12,5 \pm 1,2 \mu\text{m}$ átmérőjűek (11. a) ábra). A szálak véletlenszerű, ugyanakkor részben rendezett elhelyezkedése is jól kivehető. Ez jellemző a túlyukasztott nemszőtt technológiával készült textilekre, melyek anizotróp szerkezetűek (a szálak többsége síkokba rendeződik, ugyanakkor a mélységi irányban álló szálak feszesítik, tömörítik az anyagot) [169, 170].



11. ábra Különböző szén nanocső/nemszőtt textil kompozitok felülnézeti fényképei (fent) és SEM képei (lent); (a): 0% fCNT; (b): 5% fCNT; (c): 10% fCNT; (d): 15% fCNT tartalmú kompozitok.

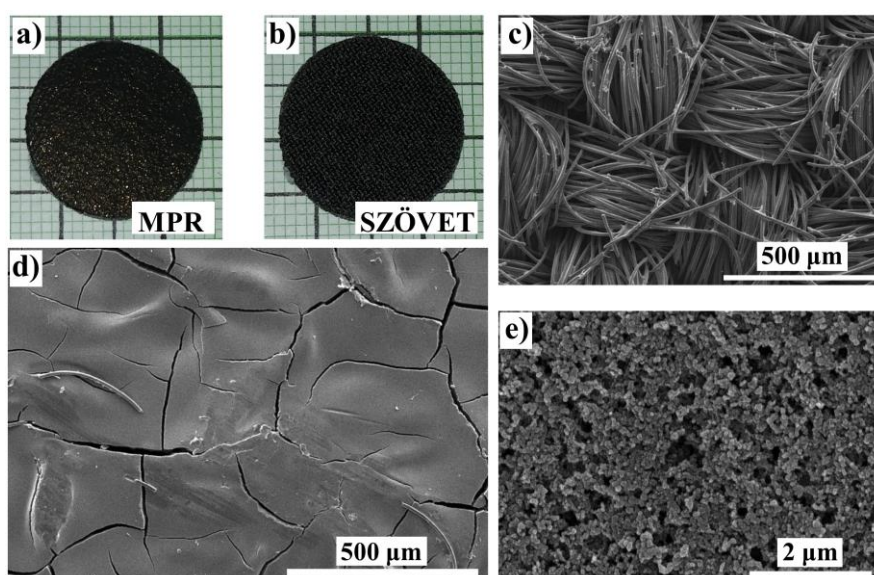
A pásztázó elektronmikroszkópos felvételek alapján az is megállapítható, hogy a felső oldalon teljes befedettséget csak a 15% fCNT/NSZT (11. d) ábra) mintánál kaptunk. Az 5 és 10%-os mintáknál (11. b-c) ábrák) viszont az látható, hogy a szén nanocső foltszerűen borítja a felszínt, kvázi „szigeteket” alkot rajta. Ezeket az fCNT „szigeteket” a későbbiekben úgy kezeljük, mintha fCNT filmek lennének.

Megállapítottuk továbbá, hogy a növekvő szén nanocső tartalommal a kompozitunk magassága csökken. Az eredeti, kezeletlen textil magassága 4,98 mm volt, ehhez képest az 5% fCNT tartalmú kompozit magassága 4,66 mm, a 10%-os minta 4,26 mm, míg a 15% fCNT/NSZT minta csupán 3,41 mm magas volt. Első közelítésben azt várnánk egy ilyen rendszertől, hogy növekedjen az összetett anyagunk magassága, mivel a textil tetején és az alján lévő szén nanocső plusz réteggel hozzájárulhatna az anyagunk magasságnövekedéséhez. A kísérleti tapasztalat alapján azt feltételeztük, hogy ez az anomália a szűrésnek a hatása. Ennek igazolására egy textil darabon 500 ml tiszta vizet szűrtünk át. Az így kezelt 0%-os mintának a szárítás utáni magassága 4,53 mm lett, azaz 0,45 mm-rel csökkent az eredeti textil magassághoz képest, tehát itt is egyfajta tömörödés

történt. Ezzel bizonyítottuk, hogy a szűrés során létrejött nyomáskülönbség hatással van erre a jelenségre, ami a szuszpenzió sűrűségével és a szívóhatással magyarázható. A nyomás hatására tehát nőtt a szálak térkitöltési hányada [159]. Ez a megfigyelés és a pontosan kimért eredmény (ami az 5.1.4. fejezetben kerül bemutatásra a 0-15%-os kompozitokra) elengedhetetlen volt a 2.5.4. fejezetben bemutatott modell kísérleti igazolásához.

5.1.3 Gázdiffúziós rétegek morfológiai jellemzői

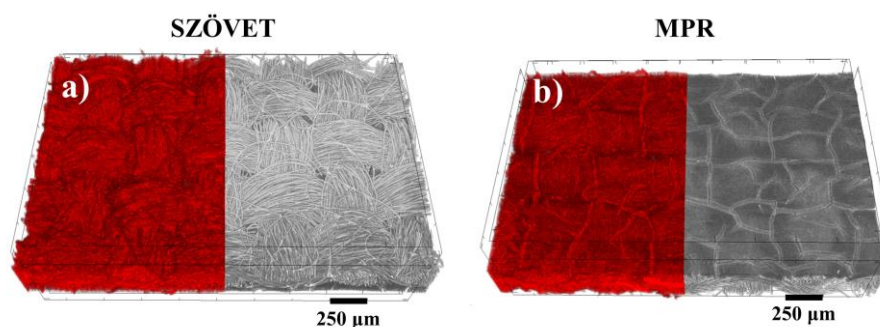
A kísérleteink modellanyagaként felhasznált *carbon cloth* típusú gázdiffúziós réteg (GDR) két eltérő oldallal rendelkezik. Az egyik oldalon csak a szénszálakból szőtt szövet található (12. b) ábra), míg a másik oldalán ezen az alapszöveten egy ún. mikropórusos réteg (12. a) ábra) van. A továbbiakban a mikropórusos réteggel rendelkező oldalt MPR-ként és a szövetes oldalt pedig SZÖVET-ként fogjuk jelölni. A szénszálak átlagos átmérője $9,7 \pm 1,9 \mu\text{m}$ a pásztázó elektronmikroszkópos felvételek alapján. A szálakból álló kötegek egymásra merőlegesen szöve láthatóak, ezt szemlélteti a 12. c) ábra. A mikropórusos réteg pórusos szenet, többnyire az ún. *carbon black*-et tartalmazza, melyet víztaszító anyaggal kevernek (ez a jelen esetben poli-tetrafluor-etilén, azaz Teflon®) és így viszik fel a már Teflonnal® átitatott szövetre. A mikropórusos oldal fényképén (12. a) ábra) látható csillogás a Teflonos® kezelésnek tulajdonítható.



12. ábra A *carbon cloth* fényképen: mikropórusos réteg (MPR) (a) és tiszta szövetes oldal (SZÖVET) (b), a képeken 1 egység 1 mm-t jelöl; SEM képek a szövetes (c) és a mikropórusos rétegről (d-e).

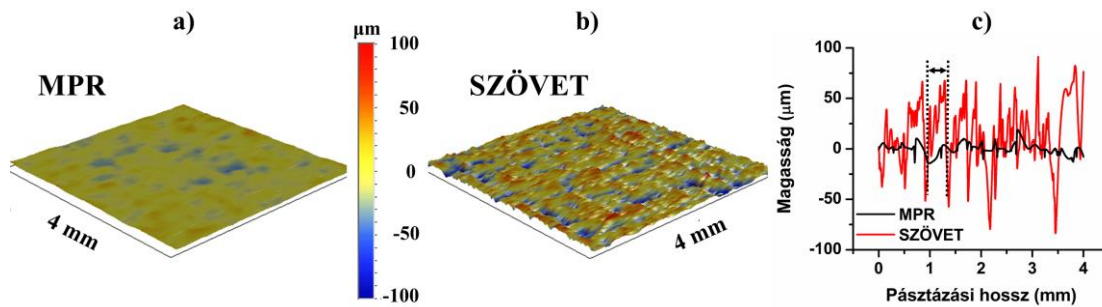
A mikropórusos réteg látszólag homogén, egybefüggő felszínű (12. a) ábra), ám pásztázó elektronmikroszkóppal vizsgálva már 100-szoros nagyítás mellett is látható (12. d ábra), hogy repedezett, „csatornázott” a felszíne. A repedések többnyire 2-20 μm szélesek [171, 172]. Ezek a repedések a tüzelőanyag-cellás felhasználás szempontjából kifejezetten előnyösek, ugyanis a csatornák csökkentik a folyadék nyomásesését és így gyorsítják a víz keresztülhaladását a gázdifúziós rétegen [73]. Ha nagyobb nagyítás mellett vizsgáljuk az MPR-t, akkor láthatjuk az 58 ± 15 nm körüli átmérőjű szén szemcséket, és azt, hogy köztük valóban pórusok találhatók (12. e) ábra). Az irodalom szerint a mikropórusok 30-60 nm közöttiek [96].

Számítógépes tomográfiával további morfológiai vizsgálatot hajtottunk végre a GDR-en. A pásztázó elektronmikroszkópiával megállapított szerkezeti elemek itt is jól láthatók. A 13. ábrán a szénszálak kötegelése és a szövésük jól megfigyelhető. A 13. a) ábrán látható a kötegek kanyarulatossága a merőleges szövések mentén. Az egyes kötegek megközelítőleg 200 db szénszálat tartalmaznak és az anyag egy centiméterén 23 db köteg található mindkét irányban a keresztmetszeti CT képek alapján. Egy köteg átlagos átmérője egyik és másik irányban 350 és 185 μm .



13. ábra A *carbon cloth* GDR számítógépes tomográfiás felvétele a textil felőli oldaláról (a) és a mikropórusos réteg felől (b). Mindkét felvételen a bal oldal a pórusokat, míg a szürkeárnyaltos jobb oldali rész az anyagot mutatja.

Az érdesség meghatározásához elkészítettük a vonalmenti (kétdimenziós) és a felszín térképet (háromdimenziós) is a *carbon cloth* mindkét oldaláról (14. ábra).



14. ábra *Carbon cloth* gázdifúziós réteg mikropórusos rétegének (a) és a szövetes oldalának felszíntérképe (b), illetve ezek vonalmenti térképei (c). A két szaggatott vonal között egy szálköteg szélessége van jelölve.

A vizsgált felület 4 mm x 4 mm-es, így a feltérképezett terület összevethető a vizsgált oldószercsepp (pl. a vízcsepp ~2,3 mm átmérőjű) méretével. A felszíntérképeken is látható, ám a vonalmenti felvételen (14. c) ábra) különösen szembeűnő a két oldal közti érdességkülönbség. Az átlagos érdességet a felszíntérképből kaptuk meg, ahol egy vonal mentén való meghatározása a következő képlet alapján szoftveresen történt:

$$R_a = \frac{1}{L} \int_{x=0}^{x=L} |y| dx \quad (37)$$

ahol $L=x$ a vizsgált út hossza, y pedig a felszín egyenetlenségeinek a magassága/mélysége a vizsgált úthosszon.

Ennek alapján az átlagos felszíni érdesség a mikropórusos réteg esetén 9,98 μm, míg a minta szövetes oldalán 26,71 μm. A szövetes oldal ~2,5-szer érdesebb a mikropórusos oldalnál.

5.1.4 A különböző önhordó szénstruktúrák/kompozitok térkitöltési hányadának és porozitásának meghatározási lehetőségei és problémái

Nyitott pórusrendszerű szálak anyagok porozitását nem könnyű feladat meghatározni. Ilyen anyag például a már bemutatott gázdifúziós réteg is. Rashapov és munkatársai egy összefoglaló műben több problémát is felsorakoztattak a gázdifúziós rétegek porozitásának meghatározása kapcsán. Az első a pontos térfogat és vastagság meghatározásával kapcsolatos, mivel nagyon vékony és nem egyenletes vastagságú anyagokról van szó, így ennek a meghatározása egyáltalán nem egyértelmű. További probléma, hogy a gázdifúziós rétegek porozitása nagy, általában 70-90 % közötti, így a legtöbb módszer nagyobb mintaigényű. Végül, mivel nagyon vékony mintákról van szó, így a felszín érdessége nagy részét teheti ki a térfogatnak, amit bizonyos technikáknál figyelembe kell venni [90]. Ezek a problémák, véleményem szerint, a CNT önhordó filmek esetén is fennállnak.

A szén nanocső önhordó filmek porozitását a következőképpen határoztuk meg. Hélium porozimetriával megmértük a felhasznált többfalú szén nanocső abszolút sűrűségét, melyre $2,88 \text{ g/cm}^3$ -t kaptunk. Így egy szén nanocső film esetén a szén nanocső térkitöltési hányada (φ) az alábbi módon számítható:

$$\varphi = \frac{\rho_f}{\rho_{CNT}} \quad (38)$$

ahol a ρ_f a szénnanocső film sűrűsége, míg a ρ_{CNT} a szén nanocső abszolút sűrűsége. Ebből már könnyen meghatározható a film porozitása (ε) is a következő képlet szerint:

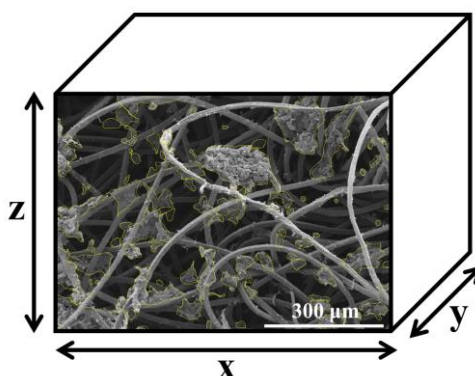
$$\varepsilon = 1 - \varphi = 1 - \frac{\rho_f}{\rho_{CNT}} \quad (39)$$

Ezzel a módszerrel $90,3 \pm 1,3$ % körüli porozitást számoltunk az általunk előállított CNT filmekre, ami jó összhangban van a szakirodalmi adatokkal. Zhang és munkatársai például hasonló módon határozták meg a CNT filmek porozitását, az általuk használt vákuumszűrt CNT film porozitása pedig $89,1 \pm 1,3$ % volt [173].

A szén nanocső/nemszőtt textil kompozitok esetén is szükséges volt meghatároznunk a szén nanocső térkitöltési hányadát a kompozitban, ugyanis ezzel korrigálni kell a peremszög számításához felállított matematikai modellt (2.5.4. fejezet). A kompozit esetében a CNT térkitöltését már nem lehet a CNT filmre bemutatott

egyszerű módszerrel számítani, mert a peremszöggel kapcsolatos vizsgálatokhoz csak a kompozitjaink felszínén lévő szén nanocső térkitöltési hányada volt releváns. A meghatározást nehezíti, hogy a kompozitok alján és tetején is található szén nanocső, de nem egyforma mértékben (ez a 10. ábrán látható), továbbá, ahogy az a 11. ábrán is látható, az egyes minták esetén a nanocsövek nem egyenletesen oszlanak el a felszínen, hanem „szigeteket” alkotnak. Amennyiben tudjuk a CNT „szigetek” területeit és a vastagságukat, ki lehet számolni a borítottsághoz tartozó térfogatot. A kiértékelést a kompozitok felső oldalára végeztük el, amelyeken a peremszögméréseket is végeztük.

Minimum 3 különböző helyről készített SEM képet elemeztünk ki minden kompozit esetén. Ekkor a szén nanocsővel borított terület nagyságát (A) összeszámoltuk a felülnézeti SEM képeken a 15. ábrán látható módon. Az oldalnézeti SEM képekről pedig megállapítottuk a szén nanocső „szigetek” átlagos vastagságát (d). Ezekből megkaptuk a CNT „szigetek” térfogatát ($V_{sziget}=A \cdot d$). Mivel a szén nanocső önhordó filmek esetén 90% körüli porozitásokat számoltunk, így a szén nanocső térkitöltési hányadát 10%-nak vettünk, melyet a szén nanocső „szigetekre” nézve is alkalmaztunk ($V_{CNT}=V_{sziget} \cdot 0,1$). Ahhoz, hogy a kompozit felső rétegére jellemző CNT térkitöltési hányadot (φ) meghatározhassuk, meg kellett határozni a 15. ábrán látható y értéket, ami azt a kompozit vastagságot (azaz mélységet) jelöli, ameddig szén nanocső található benne. A számítások során az y értékeként $200\text{ }\mu\text{m}$ -t használtunk. Így az ehhez a mélységhez tartozó kompozit térfogathoz viszonyítottuk a szén nanocső térfogatát, így pedig a CNT térkitöltési hányada már kiszámítható ($\varphi=V_{CNT}/V_{kompozit,200\mu m}$) az egyes kompozitokra nézve. Ezek alapján a 0, 5, 10 és 15 %-os fCNT/NSZT kompozitok releváns térfogatában a CNT térkitöltési hányada 0; 0,06; 0,19; 2,3 %-nak adódott.



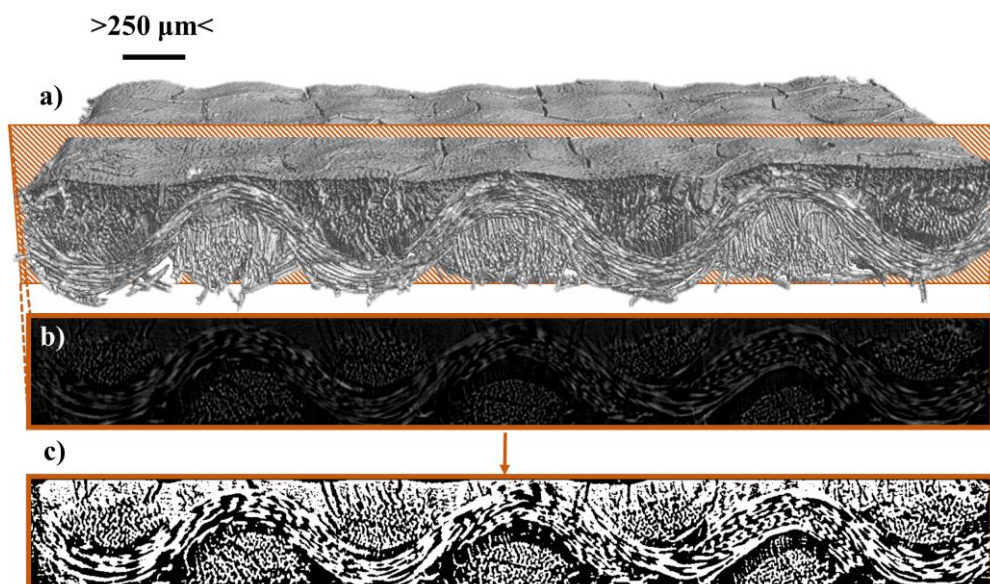
15. ábra A szén nanocső térkitöltési hányadának meghatározása az 5% fCNT/NSZT kompozit esetén. A SEM felvételen sárga színű vonallal vannak körbe rajzolva a CNT szigetek.

A szövött *carbon cloth* gázdiffúziós réteg porozitásának meghatározásakor még bonyolultabb a helyzet. Az általunk használt GDR-ben lévő szén-szálak sűrűségéről nem volt információnk, továbbá a GDR egyik oldalán található néhány mikrométer vastagságú mikropórusos réteg a teljes porozitás meghatározását tovább nehezíti. A GDR két rétege eltérő nagyságrendű pórusokat tartalmaz. Tae-Hee Lee és munkacsoportja több tanulmányukban is vizsgálták a GDR pórusrendszerét poroziméterrel, és ez alapján elkülönítettek „mikropórusokat” (ahol a pórusátmérők 0,03-0,06 μm közöttiek), „makropórusokat” (ahol a pórusátmérők 5-20 μm) és a két mérettartomány között „mezopórusokat” (0,06-5 μm pórusátmérővel) [94, 96]. Azonban ezek a pórusmérettartományok nem azonosak a IUPAC osztályozásával [93], melyet az egyik tanulmányban ki is emelnek [94]. A GDR esetében a fajlagos pórustérfogat nagy részét a mikropórusok és a makropórusok adják, és az előbbi a mikropórusos rétegben, míg utóbbi az alapszövetben van túlsúlyban [96].

Mikro CT technikát alkalmazva a képek szoftveres kiértékelésével számszerű adatot sikerült nyernünk a felhasznált GDR porozitásáról. Ugyanakkor ezt a technikát is körültekintően kell alkalmazni a porozitás meghatározása során. Komoly nehézség a kiértékelés során az ún. *threshold*, vagyis küszöbérték helyes beállítása, melyet a képek szegmentálásakor kell megadni. A szegmentáció során a 3D-s képet választják szét az anyag és az üres tér szerint. A helyes szegmentáció nagy hatással van a vizsgált anyag egyes tulajdonságainak a számítására, pl. a porozításra is [174, 175], mert ennek az értéknek a beállításával különítjük el az anyagot (vagyis annak a szélét) a háttértől [176].

A 3D-s megjelenített képből (16. a) ábra) egy szeletet választottunk ki (16. b)), melyen a megfelelő küszöbérték beállítása mellett a pórusok szegmentációját el lehetett végezni. Így megkaptuk a fekete-fehér szegmentált képet, ahol a fekete (16. c) ábra fekete szín) a pórusokat, a fehér (16. c) ábra fehér szín) pedig az anyagot mutatja. A porozitást a pórusok és anyag térkitöltési hányadából szoftveresen határoztuk meg, így a teljes porozításra ~54%-ot kaptunk. Ebbe az értékbe a mikropórusos réteg is beletartozik, azonban a felbontás nem engedi meg, hogy a képfeldolgozás során a néhány 10 nm-es pórusok is látszódnak, melyek a SEM felvételen (12. c) ábra) jól kivehetők. Ezt úgy korrigáltuk, hogy szoftveresen levágtuk a szövetről a mikropórusos réteget, így az általunk használt GDR szövetére a porozítás ~58%-nak adódott. A mikropórusok és a szövet pórusai közti nagyságrendbeli különbségek ellenére a porozításra kapott eredményünk a szakirodalomban közölt adatokkal jó összhangban van. Lee és munkatársai 3 különböző technikával vittek fel vízhatlanná tett *carbon cloth* típusú

szövetre 30% Teflon® tartalmú mikropórusos réteget. A porozitást poroziméterrel határozták meg és a mikropórusos réteg felviteli technikájától függően 51, 57 és 61 %-os értékeket kaptak a teljes porozitásra [96]. Tehát a mikro CT-s módszer az általunk alkalmazott beállításokkal alkalmas a porozitás meghatározására.



16. ábra Keresztmetszeti CT felvételek a *carbon cloth*-ról: reprezentatív 3D renderelt kép (a), egy metszet a 3D-s képből (b) és egy szegmentált (fekete-fehér) kép a metszetről (c).

5.2 Egyes önhordó szénstruktúrák mechanikai nyomás hatására adott elektromos válasza

Egyes szénszerkezetek, mint a szén nanocsövek vagy szénszálak, önmagukban jó elektromos vezetőképességgel rendelkezhetnek. Az egyes többfalú szén nanocsövek fajlagos elektromos ellenállása ballisztikus vezetőképesség mellett mérve $3 \times 10^{-5} \Omega \text{cm}$, ami azt jelenti, hogy szobahőmérsékleten jobb vezető számos fémhez, például a rézhez képest is. Sok esetben a szén nanocsöveken defektusok és egyéb szennyezések találhatók, amik miatt csökkenhet a vezetőképességük [177]. Ez nagyban függ az előállítás módjától és az esetleges további kezelésektől is [178]. Az egyes nanocsövek saját belső elektromos ellenállása azonban sokkal kisebb, mint az ún. érintkezési ellenállás, ami két érintkező cső közötti területen jön létre [120]. A szén nanocsövek kezdeti elrendezése és a térkitöltési hányada a filmben tekinthetők a legfontosabb paramétereknek a nyomás hatására bekövetkező elektromos ellenállás változásában. Amennyiben csak a CNT-k elrendeződését vesszük figyelembe, akkor a véletlenszerűen elrendeződött szén nanocsövek elektromos ellenállása alacsonyabb, mint egy irányítottan elrendezett szerkezeté (mechanikai nyomás hiányában), ugyanis a véletlenszerű szerkezetnek köszönhetően több a kontaktus a csövek között. Viszont, ha növeljük a nyomást, akkor a kétféle elrendeződésű minta között az ellenállás nagyságrendbeli különbsége csökken, mivel nagyjából hasonló számú érintkezési ponttal fognak rendelkezni [129]. Az önhordó filmekről általánosságban elmondható, hogy az összenyomás a térkitöltési hányad növekedését, ami pedig a kontaktusok számának növekedését okozza. Ahogy növekszik a kontaktusok száma, úgy csökken az anyag elektromos ellenállása, vagyis az anyag összenyomása megváltoztatja annak ellenállását, így az piezorezisztív viselkedést mutat.

5.2.1 Önhordó CNT filmek elektromos ellenállás változása mechanikai nyomás hatására - a térkitöltési hányad szerepe

A 2.4.1. fejezetben bemutatott modell (az elektromos ellenállás mechanikai nyomástól való függése önhordó CNT filmek esetében) létjogosultságát szerettük volna bebizonyítani [118]. Az ehhez szükséges kísérleteket az összenyomás – elektromos ellenállás mérésére szolgáló műszer fejlesztésének kezdeti szakaszában végeztük el.

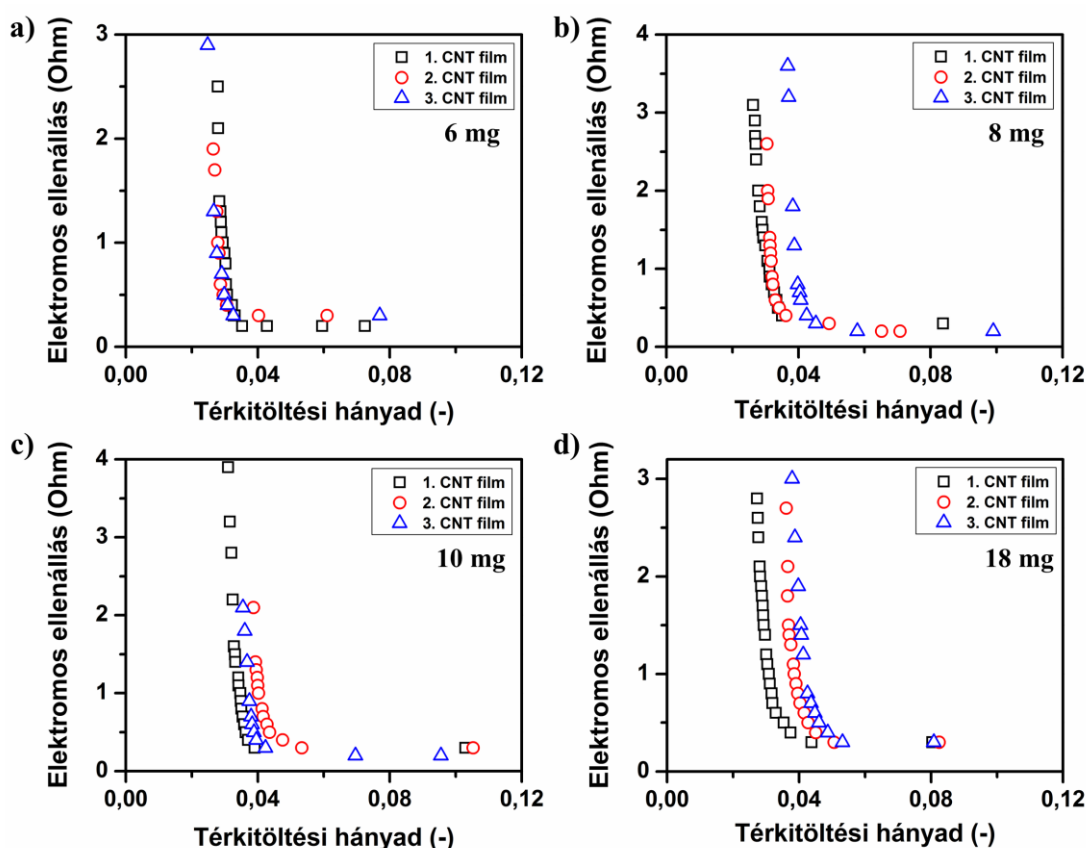
A 4.3.8.-as fejezetben részletesen tárgyaltuk a műszer sajátosságait, a következőkben csak a CNT filmek összenyomása és az elektromos ellenállás változása közti összefüggéseket mutatjuk be.

A kísérlet egyik legnagyobb nehézsége, hogy nagyon körülményes meghatározni a CNT film eredeti vastagságát. A CNT film keresztmetszeti pásztázó elektronmikroszkópos felvételén (9. a) ábra) jól látható, hogy a felszín egyenetlen, még nagyobb nagyításon pedig a felszínből kitörő csöveket is láthatnánk (ennek bemutatásától eltekintünk). Ezt figyelembe véve érthető, hogy miért nehéz meghatározni a kezdeti vastagságot, vagyis ha megfogalmazhatjuk így a kérdést: „Hol is kezdődik a film felszíne?”. Lomov és munkatársai is hasonló problémába ütköztek. Egy modellt készítettek a véletlenszerűen elrendeződő szén nanocsövekből felépülő lemezek nyomószilárdságának a meghatározására, melyet kísérleti adatokkal is összehasonlítottak. A számított és a mért eredményeik meglehetősen jól egyeznek, de azért vannak bizonyos eltérések. A tanulmány szerint ezek a kezdeti, vagyis a nulla pont meghatározásának a bizonytalanságából adódhatnak, és ha 5 %-ot eltolnak az összenyomódási fokon, akkor a modellezett és mért eredmények kimagaslóan jó egyezést mutatnak. A nulla pont meghatározása azért nagyon nehéz, mert a kezdeti szakaszban még nagyon alacsony a nyomás a mintán, de már kölcsönhat a préselő fej és a minta nem-sík felülete [123].

Ha a minta vastagságának meghatározásához egyéb eszköz, pl. mechanikai nyomásmérő cella vagy egyéb szenzor rendelkezésünkre áll, akkor pontosabb lehet a CNT film kezdeti vastagságának a meghatározása. Erre egy jó példa a mechanikai nyújtás vagy összenyomás teszteknel is alkalmazott ún. előfeszítés alkalmazása. Azonban, ahogy azt a mechanikai–elektromos tesztrendszerünk fejlesztésénél is tárgyaltuk (4.3.8. fejezet), a CNT filmekkel elvégzett kísérletekkor még nem volt felszerelve a műszer nyomásmérő cellával, amivel könnyen meghatározhattuk volna a kezdeti film vastagságát egy előfeszített mintán, a mérés nulla pontját kijelölendő. Mivel ennél a kísérletsorozatnál csupán elektromos ellenállásmérési és távolságmérési lehetőséggel rendelkezünk, így más explicit módon kellett meghatároznunk a filmek kezdeti vastagságát. Az összenyomás nulla pontjának azt vettük, ahol legelőször alakult ki megfelelő kontaktus az elektródák és a film között (azaz ekkor már konstans volt az ellenállás); ebben a helyzetben már meghatározhattuk a mikrométercsavar segítségével a filmek vastagságát. Ez a kezdeti ellenállás érték 2-6 Ohm között volt. A kezdeti vastagság meghatározásának bizonytalansága jobban érzékelhető a kisebb tömegű CNT filmeknél, ugyanis ezek kisebb

sűrűséggel és így kisebb térkitöltési hányaddal is rendelkeznek. A 6 mg-os filmek vastagsága $470 \pm 24 \mu\text{m}$ és a térkitöltési hányad $0,026 \pm 0,001$ volt, a 8 mg-os filmek vastagsága $550 \pm 109 \mu\text{m}$, a térkitöltési hányad $0,031 \pm 0,006$, a 10 mg-os filmek vastagsága $597 \pm 78 \mu\text{m}$, a térkitöltési hányada $0,035 \pm 0,004$ illetve a 18 mg-os filmek vastagsága $1117 \pm 206 \mu\text{m}$ és a térkitöltési hányada pedig $0,034 \pm 0,006$ volt.

A kísérleti eredmények alapján a filmek maximálisan az eredeti vastagságuk $\sim 70\%$ -áig voltak képesek az összenyomódásra. A filmek vastagságának csökkenésével az elektromos ellenállásuk is folyamatosan csökkent. Ahogy csökken egy film vastagsága, úgy nő a minta összenyomódásának mértéke, illetve a CNT térkitöltési hányada, amit a 38. egyenlet szerint számítottunk. Az összenyomás során pontról pontra mért elektromos ellenállás értékeket a térkitöltési hányad függvényében mutatom be (17. ábra). Mind a négy, különböző tömegű szén nanocső film esetében megállapítottuk, hogy a film elektromos ellenállása $\sim 0,04$ térkitöltési hányad értékig meredeken csökken, majd a további összenyomás során egyre lassul ez a csökkenés. Tehát az összenyomás során az elektromos ellenállás folyamatosan csökken, a CNT film vezetőképessége nő. Ez azt jelenti, hogy az általunk vizsgált CNT filmek, a CNT aerogélekhez hasonlóan, valóban piezorezisztív viselkedést mutatnak [179]. A filmek egytengelyű összenyomása során maga a nyomás a CNT – CNT érintkezési pontok rétegein keresztül adódik át a hálózaton belül. A szén nanocsövek mechanikai nyomás alatt elhajlítódhatnak, ami további CNT – CNT érintkezési pontok kialakulásához vezet. Ezek az új kontaktusok növelik a teljes érintkezési felületet, ami a CNT film elektromos ellenállásának csökkenéséhez vezet. Mivel a filmeket 2D-s természetűnek tekinthetjük, így a szén nanocsövek átrendeződése elhanyagolható. Ugyanakkor egy 3D hálózatban, pl. aerogélek vagy szivacsok esetén, a nem síkbeli irányultságú CNT-k átrendeződhetnek a nyomóterhelés hatására [128, 179].



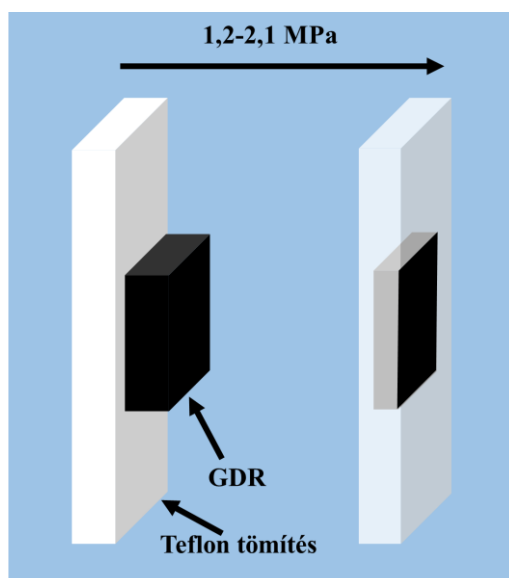
17. ábra Az elektromos ellenállás változása a térkitöltési hányad függvényében a különböző tömegű 6 mg (a); 8 mg (b); 10 mg (c) és 18 mg (d) CNT filmek esetén.

Összefoglalva elmondhatjuk, hogy bár az itt bemutatott kísérleteket még az összenyomás – elektromos ellenállás mérésére tervezett műszerünk fejlesztésének kezdeti szakaszában végeztük el, a mért értékeink megfelelően jó összhangban vannak a 2.4.1. fejezetben bemutatott modell (az elektromos ellenállás mechanikai nyomástól való függése önhordó CNT filmek esetében) alapján számított eredményekkel [118], így annak igazolása sikerült (Melléklet 3.).

5.2.2 A GDR elektromos ellenállás változása mechanikai nyomás hatására

A tüzelőanyag-cellákban a gázdifúziós rétegek különböző mértékű préselés/nyomás alatt vannak működés közben. Magában a cellában ezt úgy kell elképzelni, hogy van egy vastagabb gázdifúziós réteg, ami körül (Teflon® szigetelő esetén) egy nála vékonyabb szigetelő van, mely közepén akkora területen kivágott, mint maga a gázdifúziós réteg. A cella préselése magas hőmérsékletű sajtolással történik [180] akkora erővel, hogy a Teflon® a GDR körül tökéletesen szigeteljen. Ezt a

szerelvényt a 18. ábra szemlélteti. Ha a Teflon® összenyomhatóságától eltekintünk, akkor a GDR összeszerelt cellabeli vastagsága meg fog egyezni a körülötte lévő szigetelőével. Ezek ismeretében azt is ki lehet számolni, hogy mekkora összenyomódást szenvedett el a GDR a cellában. Ennek elméleti értéke (0,254 mm vastag Teflon® tömítés használata esetén) a mikropórusos réteggel ellátott gázdifúziós réteg esetén 38%, a mikropórusos réteg nélküli GDR esetében pedig 23%, melyek a gyárilag megadott névleges vastagságból (1. táblázat) a 35. egyenlet alapján számolt értékek, százalékban megadva. Egy erő – elmozdulás vizsgálattal azt is meg tudjuk mondani, hogy az adott összenyomódáshoz mekkora erő volt szükséges. Ez az információ az elektromos ellenállás mérésével együttesen releváns a napjainkban sokat kutatott tüzelőanyag-cellás mérések tekintetében.



18. ábra A gázdifúziós réteg összenyomódása a Teflon® tömítésben.

A gázdifúziós rétegek porozitása összenyomás hatására lecsökken, vagyis az azt felépítő szénuszálak térkitöltési hányada megnő [181]. Ez teljesen megszokott jelenség szálal, pórusos anyagoknál, tapasztalható az előző fejezetben említett CNT filmek esetében is. A következőkben részletezzük, hogy miért is fontos tudnunk azt, hogy a GDR mekkora erő hatására mennyire nyomódik össze, és ez milyen elektromos ellenállás változást okoz a mintában.

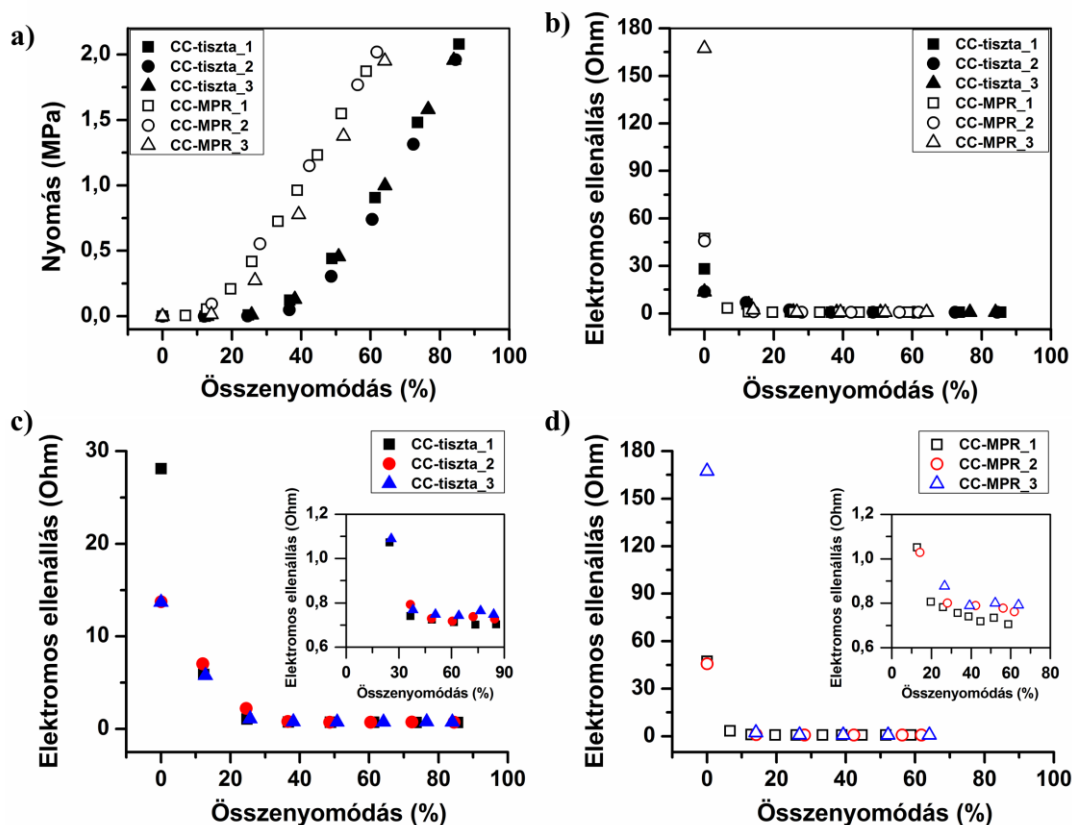
A lecsökkent porozitás miatt a reaktánsok nehezebben érik el a katalizátor réteget, illetve a keletkező víz nehezebben távozik el a cellából, így elősegítve a GDR elárasztódását, ami pedig méginkább akadályozza a gázok áramlását [180]. Khetabi és

munkatársai összefoglaló munkája számos olyan tanulmányt hoz példának, ahol felismerték, hogy az egyik legfontosabb befolyásoló tényező a tüzelőanyag-cella teljesítményére a mechanikai feszültség [181]. Korábbi kutatások szerint a teljesítményveszteség ~59 %-a tulajdonítható a GDR és a bipoláris lapok közti érintkezési ellenállásnak [182]. A GDR-ben az egyes felépítő szálak bizonyos mértékű elasztikus és plasztikus deformációt szenvednek az egyre növekvő összenyomás során. A nyomó-, szakító- vagy nyírási határ (vagyis a mechanikai roncsolódás) elérése függ az adott szál orientációjától, a szomszédos szálak kölcsönhatásától, és a bipoláris lemezek áramlási mezejének komplex geometriájától. Például a szál vastagsága, hossza, orientációja, a mátrix hullámossága mind fontos tényező a GDR összenyomása és a nagy mechanikai nyomások utáni helyreállása során. A túlzottan nagymértékű összenyomások nem csak plasztikus deformációt eredményeznek az egyes szálakban, hanem növelik azon pontok számát is, ahol a szálak keresztezik egymást. Ezek a pontok nagy mechanikai nyomásnak vannak kitéve, ami az anyag roncsolódásához vezet. A GDR túlzott összenyomódása nem csak a porozitást csökkenti, hanem növeli a szálkapcsolatokat is, ami pedig alacsonyabb érintkezési ellenállással jár [180]. Jól megválasztott kontakt nyomáseloszlás mellett növekszik a tüzelőanyag-cella teljesítménye [183]. Dafalla és Jiang 2018-as munkája átfogóan tárgyalja a mechanikai nyomás azon hatásait, melyeket a PEM tüzelőanyag-cellák elemeinek szerkezeti tulajdonságaira és teljesítményére gyakorol [184].

Az előző fejezetben a CNT filmek összenyomásához használt rendszer működését már tárgyaltuk. Az elektromos ellenállás változást a minta összenyomódása során ugyan már ki tudtuk volna mérni, de mivel még nem rendelkezett nyomásmérő cellával, így nem tudtuk volna megmondani, hogy a tüzelőanyag-cellás használat során a mintára kifejtett erőhöz mekkora elektromos ellenállás tartozik. Így, ahogy az a kísérleti részben (4.3.8 fejezet) is már bemutatásra került, a műszer kibővült egy nyomásmérő cellával. Így már nem csak a minta összenyomódását és ellenállás változását tudtuk regisztrálni, hanem a mintára kifejtett erőt is. Ebből a már leírt módon (36. egyenlet) kiszámolhattuk a mintára gyakorolt mechanikai nyomást is.

A mintákra kifejtett nyomás hatására a mikropórusos réteg nélküli (CC-tiszta) és a mikropórusos réteggel ellátott *carbon cloth* (CC-MPR) minták összenyomódási értékei között jól látható különbségek mutatkoznak (19. ábra). A CC-MPR minták esetén ~60 % körüli a maximális összenyomódás, míg a CC-tiszta minták esetén 80 % feletti összenyomódás érhető el maximálisan ~2 MPa nyomás hatására. Meg kell azonban

jegyeznem, hogy a CC-tiszta minták esetén 0-20 % között 0 MPa körül stagnál, és csak 20 % feletti összenyomódás esetén kezd el növekedni a nyomás a mintán, míg a mikropórusos réteggel ellátott mintán ez a növekedés már 10 % körüli összenyomódásnál megjelenik. A minták között látható különbség egyik magyarázata lehet az összenyomás kezdeti bizonytalansága, ahogy az az előző fejezetben is bemutatásra került (5.2.1 fejezet). Itt is felvetődik a kérdés (mivel szálas, pórusos anyagról van szó), hogy hol „kezdődik” a minta felszíne. A mikropórusos réteg a mintán lesimítja a szövetet, amit a felszín érdesség vizsgálatával már bizonyítottunk (5.1.3 fejezet). Az MPR oldal átlagos érdessége 9,98 μm , míg a minta szövetes, tiszta oldalának érdessége 26,71 μm volt. Tehát a mikropórusos réteg jobban behatárolja a minta felszínét. Ezzel szemben a 12. c) ábrán is jól látható, hogy a mikropórusos réteg nélküli, azaz tiszta oldalon az egymásra merőlegesen szőtt szálkötegek miatt sokkal rosszabbul behatárolható a felszín. A CC-tiszta minta, aminek egyik oldalán sincs mikropórusos réteg, sokkal egyenetlenebb, ezáltal a sík elektródák között a nyomás átadása lassabban zajlik le. Először, amíg nem „egyeneseedik” ki a minta felszíne, egy levegős rétegen kell átadódnia a nyomásnak, majd csak egy hosszabb tömörödési szakasz után tud nagyobb nyomás kifejtődni a mintára. Ez a 19. a) ábrán jól látható, ahol a 3-3 CC-tiszta és CC-MPR minták összenyomásához szükséges nyomást mutatjuk be.



19. ábra A *carbon cloth* típusú (CC) gázdifúziós rétegek összenyomódásához szükséges nyomás (a), az összenyomás hatására bekövetkező abszolút elektromos ellenállás változás összehasonlítva a két minta esetén (b), illetve a mikropórusos réteg nélküli (CC-tiszta) (c) és a mikropórusos réteggel (CC-MPR) fedett GDR-eken (d).

Az elektromos ellenállás, az előző fejezetben is tárgyalt CNT filmekhez hasonlóan, csökken az összenyomódás növekedésével. A CC-MPR és a CC-tiszta minták közötti lényeges különbség azok maximális ellenállásában mutatkozik meg. A CC-tiszta minták esetén jellemzően alacsonyabb ellenállás értéket mértük. Hasonló nyomásértékek mellett a kezdeti abszolút ellenállás ~30 Ohm körüli a CC-tiszta mintákra, míg a CC-MPR mintáknál valamivel magasabb, 50-170 Ohm közötti érték (19. b) ábra). A CC-tiszta és CC-MPR minták esetén az összenyomás hatására elért minimális ellenállás hasonló (~0,7 Ohm) értéket mutat. Azonban a 3 CC-tiszta mintánál meghatározott ellenállás értékek kicsit alacsonyabbak, továbbá a 3 párhuzamos mintára mért adatok sokkal egyenletesebbek és kisebb különbséggel terheltek (19. c) ábra). Ezeknek a különbségeknek az oka az lehet, hogy míg a CC-MPR Teflon®-os kezelést kapott, addig a CC-tiszta semmiféle kezelésnek nem volt alávetve. A Teflon®, mint elektromosan szigetelő anyag, pedig némiképp közrejátszhat a CC-MPR minta nagyobb ellenállásában, vagyis kismértékben rosszabb vezetésében.

A méréseinkből azt is meghatározhatjuk, hogy a vizsgált minták egy kiválasztott vastagsága mekkora nyomás mellett érhető el. Vegyük példának a fejezet elején is említett Teflon® szigetelőt, ami 0,254 mm vastagságú! Ekkor a saját adatainkkal számolva a CC-tiszta mintánál 1,217 MPa mechanikai nyomás alatt, míg a CC-MPR mintánál 2,133 MPa nyomás alatt érhető el ez az érték. Mindkét esetben a minta vastagsága ~70 % körülire csökkent, de meg kell jegyeznünk, hogy a számítás nincs normálva a minták gyári névleges vastagságára. A tüzelőanyag-cellás felhasználás során mindig meg kell találni az optimális vastagságot a választott GDR-re. Lin és munkatársai 60% körüli összenyomásnál találták optimálisnak ezt *carbon cloth* típusú GDR esetén [185]. Más tanulmányok szerint pedig 1 MPa körüli az ideális nyomás a GDR-en [186].

5.3 Egyes szénstruktúrák felületnedvesítési tulajdonságai

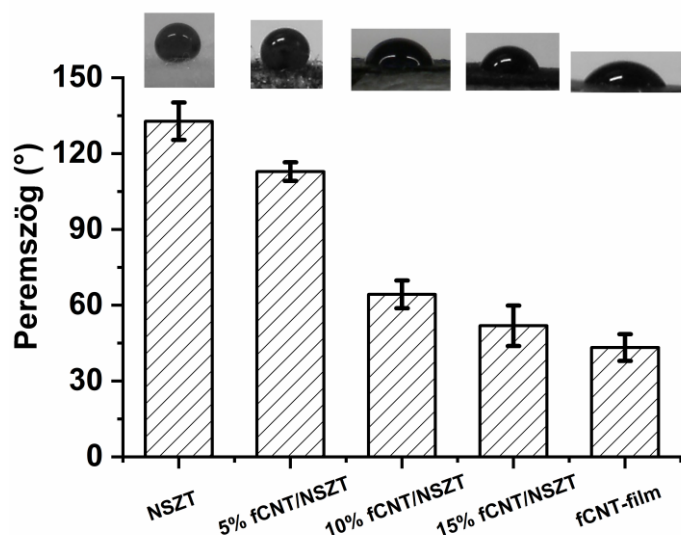
Ebben a fejezetben néhány különböző mérettartományú pórusos szénstruktúrának a nedvesedési tulajdonságait mutatjuk be. A munka egyik része a funkcionizált szén nanocső/nemszőtt textil kompozitok peremszög vizsgálatain alapul. A másik része pedig a munkának a tüzelőanyag-cellákban is használatos gázdifúziós réteg nedvesítési tulajdonságaink a vizsgálata.

5.3.1 Szén nanocső/nemszőtt textil kompozitok nedvesítési tulajdonságainak hangolása a szén nanocső tartalommal

Egy előző fejezetben (5.1.2.) a funkcionizált szén nanocső/nemszőtt textil (fCNT/NSZT) kompozitok morfológiai sajátosságai már bemutatásra kerültek. Ezek a kompozitok ígéretesek lehetnek számos területen (pl.: víztisztítás), ezért tartottuk fontosnak megismerni a nedvesítési tulajdonságaikat. Funkcionizált szén nanocső alatt a dolgozatban olyan szén nanocsövet értünk, ami oxigén tartalmú funkciós csoportokat (döntően karboxil csoportokat) tartalmaz a külső felszínén. A nem funkcionizált (nCfCNT) és funkcionizált szén nanocső (fCNT) között vannak különbségek nedvesítés tekintetében. Az nCfCNT rosszabbul nedvesíthető polárosabb oldószerekkel. Barber és munkatársai egy egyedi nanocsőnek a vízzel való nedvesíthetőségét vizsgálva 80° körüli peremszöget mértek [187]. Ehhez képest az fCNT (oxigéntartalmú funkciós csoportokkal módosított CNT) jobban nedvesíthető. Ezzel a kezeléssel a szén nanocső polárosabb tulajdonságokat fog mutatni [188]. A szén nanocsőből szűrt önhordó filmek nedvesítési tulajdonságait Bogya és munkatársai korábban már vizsgálták. A megállapításaik szerint az nCfCNT-ből szűrt film kezdeti peremszöge víz esetén 50° felett volt. Az fCNT-ből készített film viszont 30° körüli peremszöggel rendelkezett. Ennek a különbségnek a magyarázata, hogy az fCNT salétromsavval volt kezelve, így a felületi –OH és –COOH csoportok miatt a víz könnyen adszorbeálódott a szén nanocsőre [104]. Az általunk használt funkcionizált szén nanocső esetén a salétromsavas kezeléssel a felületen már kialakult hidroxil-, illetve egyéb oxigéntartalmú csoportokat tovább oxidáltuk karboxil csoportokká a kálium-permanganátos – perklórsavas kezeléssel. Zhang és munkatársai kísérleteikben növelték a –COOH csoportok mennyiségét a szén nanocső felületén, ezzel megnőtt a nanocső hidofil viselkedése a nem funkcionizált, illetve a kevesebb –COOH

csoportot tartalmazó nanocsövekhez képest. Mivel a $-\text{COOH}$ poláris funkciós csoport, így könnyen érthető a hidrofil viselkedés [189].

A nemszőtt textilek bizonyos fajtáira jellemző a hidrofób/szuperhidrofób viselkedés. A felület nedvesítését egyszerre befolyásolja az anyag kémiai összetétele és az érdes felület geometriai szerkezete [190, 191]. Megállapítottuk, hogy az általunk használt poliészter nemszőtt textil hidrofób tulajdonságú, ugyanis $132,8 \pm 7,4^\circ$ -os látszólagos egyensúlyi peremszöget mértünk $10 \mu\text{l}$ térfogatú vízre. A 20. ábrán mutatjuk be a nemszőtt textilhez képest az egyes kompozitok, illetve a funkcionális szén nanocsőből előállított filmen a víz peremszög értékeit. Sorrendben, az 5% fCNT/NSZT kompozitra $112,9 \pm 3,7^\circ$; a 10% fCNT/NSZT mintára $64,3 \pm 5,5^\circ$ míg a 15% fCNT/NSZT kompozitunkra $51,9 \pm 8^\circ$ -os peremszöget kaptunk. Viszonyításképpen megmértük az fCNT film peremszögét is, ami $43,3 \pm 5,3^\circ$ -nak adódott.



20. ábra $10 \mu\text{l}$ víz peremszög értékei szobahőmérsékleten mérve a nemszőtt textil (NSZT); a funkcionális szén nanocső önhordó film (fCNT film) és az egyes fCNT/NSZT kompozitok esetében a hibasávok megjelenítésével.

Mint az már említésre került, a kémiai környezet és az érdesség egyszerre befolyásolják egy felszín nedvesíthetőségét. Megállapítottuk, hogy a kompozitok esetében tapasztalható hidrofób – hidrofil viselkedés szoros összefüggésben áll a szén nanocső tartalommal (20. ábra) és a vákuumszűrés során történt térkitöltési hányad növekedésével (5.1.2. fejezet). A nagyobb szén nanocső tartalmakkal ugyanis csökkenő magasságot tapasztaltunk, amit az 5.1.2. fejezetben részletesen tárgyaltunk. Tehát nem csak az fCNT-nek a térkitöltési hányada növekszik a kompozitban, hanem magában a

textil szerkezetében is fellép egyfajta tömörödés. Ezek mind befolyással vannak a hidrofílis viselkedés erősödésére a növekvő szén nanocső tartalom mellett. A 2.5.4-es fejezet 33. és 34. egyenlete korrigálja az adott nyomásértékekhez a szálak orientációs sűrűségfüggvényét, ahol a kezdeti és végső vastagságokkal is számolnak a vákuumszűrés során.

Kísérletünkkel alapvetően a 2.5.4. fejezetben bemutatott modellt igazoltuk. Az elméleti tendenciát a kísérleti eredmények is követik (Melléklet 4.). A gyakorlatban mért peremszögek csak kicsit alacsonyabbak az elméletileg számított értékekhez képest. Ez alól kivétel az 5% fCNT/NSZT minta, azonban ennek a kompozitnak az esetében (5.1.2. fejezet 11. b) ábra) inhomogén a CNT szigetek eloszlása a felszínen. Úgy tűnik, ennyi szén nanocső nem volt elég az egyenletes lefedettséghez, ami miatt jobban tud érvényesülni a poliészter szálak kis felületi energiája és a nemszőtt textil 3D-s, érdes felszíne. Ezáltal a Cassie-Baxter állapot fog dominálni a nedvesítésben.

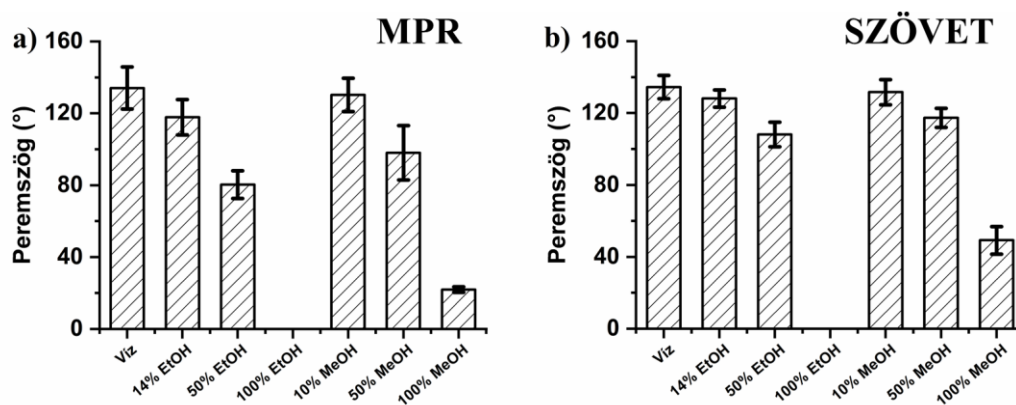
Összegezve elmondható, hogy sikeresen állítottunk elő különböző fCNT tartalmú nemszőtt textil kompozitokat, melyeknek így sikeresen hangoltuk a nedvesíthetőségi tulajdonságait. Ezek a kompozitok a későbbiekben felhasználhatóak lehetnek például a víztisztításban víz – olaj szeparálására. A részletes morfológiai vizsgálatokkal kiegészítve pedig sikeresen alátámasztottuk a 2.5.4-es fejezetben bemutatott, peremszöget számító modell helyességét is.

5.3.2 Gázdiffúziós rétegek nedvesítési tulajdonságainak meghatározása *ex situ* technikákkal

A gázdiffúziós rétegek (GDR) jelentős szerepet töltenek be a tüzelőanyag-cellák használatában, ez már a 2.3. fejezetben részletesen ismertetésre kerültek. Az egyik legfontosabb tulajdonságuk a nedvesíthetőség, ugyanis át kell, hogy engedjék a reaktánsokat, de oly módon, hogy a keletkező víz ne árhassa el a GDR pórusrendszerét. A GDR-nek megfelelő hidrofób – hidrofil aránnyal kell rendelkeznie ezen feltételek kielégítéséhez. Passzív üzemű, direkt alkoholos tüzelőanyag-cellák esetén az anódoldali folyamatokhoz az alkoholok megfelelő eloszlását, szétterülését érdemes megvizsgálni. Itt ugyanis a tüzelőanyag-nak át kell tudni jutnia a GDR-en a katalizátor rétegre, ahol megtörténik az elektrokémiai reakció [98]. A katódoldali folyamatokban a víz a főszerep, ugyanis itt a katalizátor rétegen melléktermékként keletkezik és egy részének ki kell jutnia a cellából. A víz egy passzív üzemű cellában azonban csak természetes folyamatok révén tud kijutni a rétegből. Így itt nem csak a GDR nedvesítési tulajdonságait érdemes vizsgálni, hanem magát a párolgás folyamatát is [70, 99]. Számos technika nyújt lehetőséget a nedvesíthetőség vizsgálatára, ám ezek többnyire drágák és időigényesek. Számunkra viszont rendelkezésre álltak olyan *ex situ* technikák, melyek gyorsak és olcsók. Többfajta mérési módszert is alkalmaztunk a vizsgálataink során. A felület nedvesítési tulajdonságainak meghatározásához először is peremszög mérési kísérleteket végeztünk. További vizsgálatokkal elsősorban nem a felület nedvesítéséről, hanem a folyadék pórusrendszerben való szétáramlásáról, a párolgás dinamikájáról és a hőmérséklet alakulásáról kaptunk képet. Ezt egy összetett mérőrendszerrel követtünk nyomon, ami a hőmérsékletet szabályzó egység mellett egy infravörös kamerából (IR kamera) és egy analitikai mérlegből állt. Ezekkel egyidejű információt kaptunk a folyadékok pórusrendszerben való szétterüléséről és magáról a párolgás folyamatáról is. A tömegméréssel a párolgás sebességét tudtuk meghatározni. Ebben a fejezetben az etanol–víz és metanol–víz elegyek, illetve a tiszta víz nedvesítési és párolgási tulajdonságait tárgyaljuk a *carbon cloth* típusú GDR-en. Ezzel nem csak szorosan a tüzelőanyag-cellás felhasználáshoz adunk hasznos információkat, de anyagtudományi szempontból az alkoholok nedvesítési és párolgási tulajdonságairól is képet kapunk pórusos, hidrofób rendszerek esetén.

5.3.3 GDR-en ülő folyadékcseppek peremszögének vizsgálatai

A peremszög (Θ) mérés egy gyors és kis eszközigényű mérési lehetőség a felületnedvesítés meghatározására. Egy folyadék peremszögét a felszín tulajdonságai, pl. az érdesség [81] és a kémiai összetétel [99, 135], illetve a folyadék tulajdonságai [141, 142] befolyásolják. Esetünkben digitális mikroszkóp segítségével néhány választott oldószer optikai peremszögét határoztuk meg szobahőmérsékleten. A kezdeti peremszög mellett a párolgás folyamán időben is figyeltük a peremszög változását, így a nedvesítési állapot változását tudtuk követni. Az átlagos kezdeti optikai peremszögek a 21. ábrán láthatóak. Az átlagos induló peremszög a GDR mindkét oldalán 90° feletti a víz, és a 14% etanolt vagy 10% metanolt tartalmazó elegyek esetében. Továbbá a minta szövetes oldalán az 50%-os alkohol–víz elegyek is 90° feletti kezdeti peremszöget mutattak. A víz és a víztartalmú elegyek nagy peremszöge a minta adott oldószerekkel szembeni nem-nedvesedő viselkedésére utal [135]. Ezek a magas peremszög értékek a minta hidrofób tulajdonságát mutatják, ami a Teflonos® (PTFE) kezelésnek tulajdonítható. Ez a tulajdonság fontos a tüzelőanyag-cellás felhasználás szempontjából, ugyanis így elkerülhető a GDR vízzel történő elárasztódása és biztosítja a gázok könnyű átjárását is, így növelve a cella teljesítményét [80, 88].



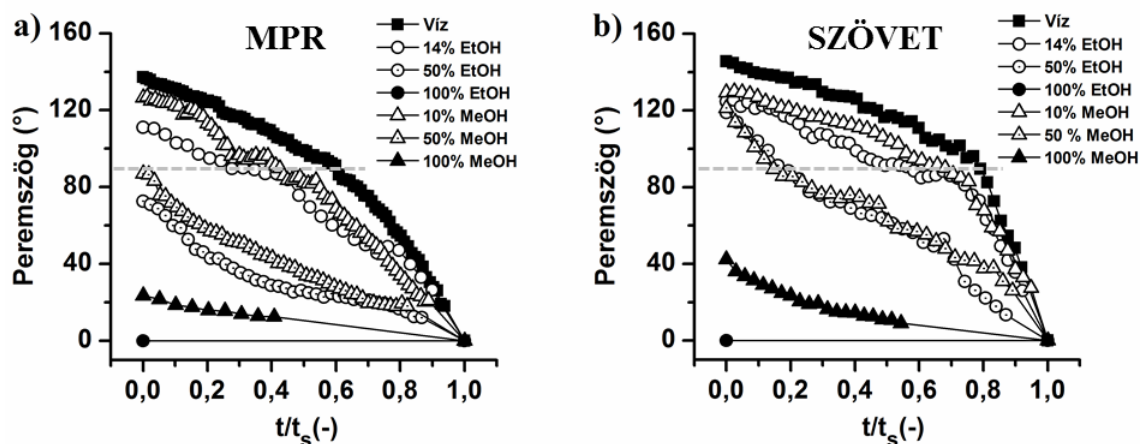
21. ábra Átlagos, kezdeti, optikai peremszögek hibaszávokkal a különböző oldószerekre nézve a GDR minta mikropórusos oldalán (a) és a szövetes oldalán (b). Minden esetben szobahőmérsékleten lettek elvégezve a kísérletek ($\sim 25^\circ\text{C}$) 5 μl térfogatú folyadékkal. Minimum 5 csepp átlaga látható az ábrán.

Jól látható a 21. ábrán, hogy a víz–alkohol elegyekre mért kezdeti peremszögek csökkennek a növekvő alkohol tartalommal a minta mindkét oldalán. A pontos értékeket a 2. táblázat rögzíti. Érdekes, hogy a mérés hibahatárán belül a minta mindkét oldala hasonló mértékű hidrofób viselkedést mutat a tiszta víz esetében (MPR~134°; SZÖVET~135°). Az alkoholos elegyek és a tiszta metanol induló peremszögei viszont minden esetben magasabbak a szövetes oldalon, mint a GDR minta mikropórusos oldalán. Például az 50%-os etanol elegy 80°-os átlagos peremszöget mutat a mikropórusos oldalon és 108°-ot a minta szövetes oldalán. Ezt a jelenséget a minta két oldala közti érdességkülönbségnek tulajdonítottuk, ugyanis a mikropórusos oldal átlagos felszín érdessége 9,98 µm, míg a minta szövetes oldalán ez 26,71 µm (5.1.3. fejezet). A felszín érdessége egyértelműen befolyással van a nedvesítésre [147, 148]. További észrevételünk, hogy az etanolos elegyek alacsonyabb peremszöget mutatnak a megfelelő metanolos elegyekhez képest, tehát az etanol jobban nedvesíti a vizsgált felszínt. A magyarázat erre a polarításban keresendő, ugyanis a vizsgált tiszta oldószereink polaritássorrendje: etanol<metanol<<víz. Az etanol átlagos dipólusmomentuma 1,69±0,03 D, a metanol dipólusmomentuma 1,7±0,02 D és a vize pedig 1,8546±0,0040 D [192]. A legalacsonyabb polaritással tehát az etanol rendelkezik, és ez esik a legközelebb a felszín polaritásához a felhasznált oldószerek közül. Ezt igazolja az a szembetűnő eltérés is, ami a tiszta etanol és metanol között mutatkozik. Míg a metanol ~50° átlagos peremszöggel rendelkezik a vizsgált felületen, az etanol minden esetben rögtön beszívódik a rétegbe, tehát a peremszöge 0°.

2. táblázat Kezdeti peremszög értékek a *carbon cloth* mikropórusos rétegén (MPR) és a mikropórusos réteg nélküli oldalán (SZÖVET), ahol az oldószercsepp 5 µl és a hőmérséklet ~25 °C volt. Az értékek minimum 5 csepp átlagértékei.

| Oldószer | Peremszög-MPR | Peremszög-SZÖVET |
|-----------|---------------|------------------|
| Víz | 134±12 | 134±6 |
| 14% EtOH | 118±10 | 128±5 |
| 50% EtOH | 80±8 | 108±7 |
| 100% EtOH | 0 | 0 |
| 10% MeOH | 130±9 | 132±7 |
| 50% MeOH | 98±15 | 117±5 |
| 100% MeOH | 22±2 | 49±8 |

A peremszögek időben csökkennek a párolgás folyamán. Ennek a csökkenésnek a mértéke az alkoholtartalomtól függően változik. A cseppek párolgása során felvett peremszögeket a 22. ábra mutatja be a t/t_s relatív idő függvényében. A relatív idő függvényében összehasonlíthatók az egyes oldószerek: t az aktuális időpillanatot, míg a t_s a felszínről való elpárolgás idejét jelöli. A görbék alakja utal arra, hogy nedvesítő vagy nem-nedvesítő viselkedésű a felszín az adott oldószerral szemben.



22. ábra Időben változó peremszögek a GDR mikropórusos oldalán (a) és a szövetes oldalán (b) a különböző oldószerek esetében, a t/t_s relatív idő függvényében (ahol t az aktuális időpillanat, míg a t_s a felszínről történő elpárolgás ideje az aktuális oldószer esetén). A hőmérséklet $\sim 25^\circ\text{C}$ volt, az oldószer cseppek térfogata 5 μl . A görbék pontjai a szem vezetése miatt kerültek összekötésre. A szürke szaggatott vonal a 90° -os peremszöget jelöli.

A Θ (peremszög) változása a párolgás során a görbék alakja szerint jellemzően két szakaszra osztható. A víz, a 14% EtOH és a 10% MeOH tartalmú elegyek esetén a GDR minta mindkét oldalán az első szakasz addig tart, míg a peremszög eléri a 90° -ot a párolgás során, ezalatt a peremszög lassú csökkenése figyelhető meg. A második szakaszban viszont gyors csökkenés tapasztalható, amíg a felszínről teljesen elpárolog az oldószer ($\Theta=0^\circ$). Ugyanakkor az 50%-os alkoholos elegyek esetében éppen fordított a helyzet: a Θ az első szakaszban gyorsan csökken, majd a második szakaszban a peremszög lassabb, fokozatosabb csökkenése tapasztalható. Ez a minta mindkét oldalára igaz, a szövetes oldalon mégis markánsabb. A tiszta metanol peremszög változása az 50%-os alkoholos elegyekéhez hasonló. Egy nedvesítési átmenet történik, akkor, amikor a csökkenő peremszög értéke eléri a 90° -ot. Ezt az időpillanatot a relatív idők szerint összehasonlítottuk és t_{90° -el jelöltük. A t_{90° idők a víz, a 14% EtOH és 10% MeOH tartalmú elegyekre az MPR oldalon a következőképpen alakultak: 0,6; 0,27 és 0,42. A

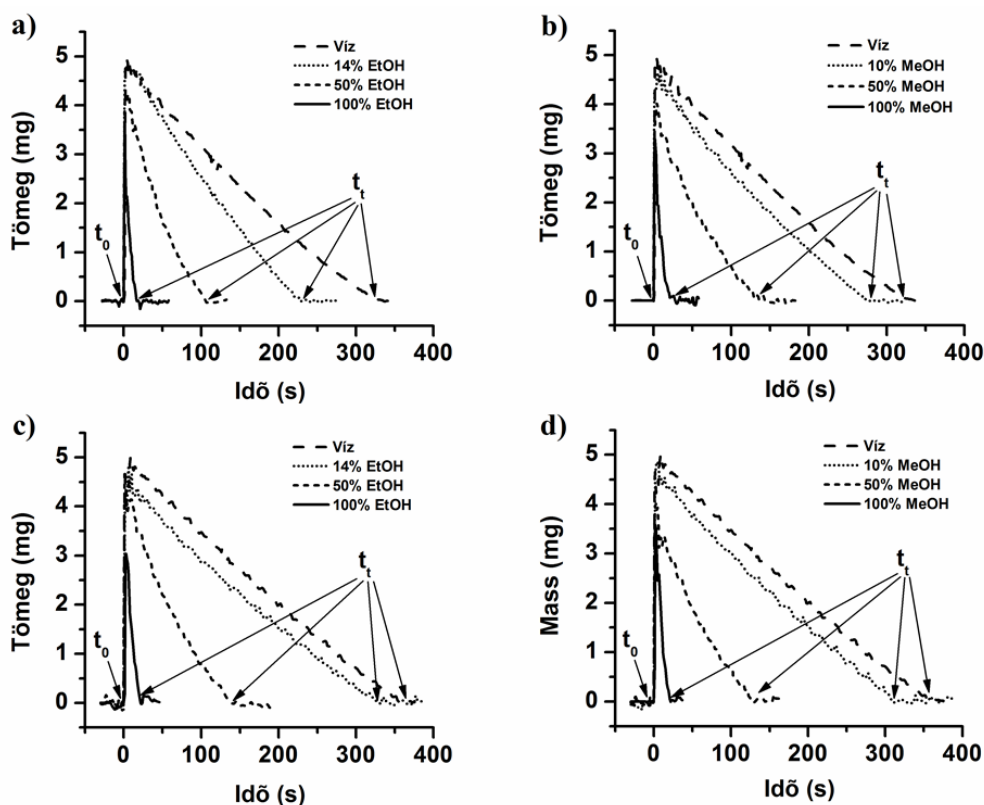
minta szövetes oldalán a víz; a 14% EtOH, 50% EtOH, 10% MeOH és 50% MeOH tartalmú elegyek pedig a következő t_{90° időkkal rendelkeznek: 0,78; 0,57; 0,17; 0,68 és 0,14. Ezekből a relatív időkből jól látszik, hogy ez az átmenet a párolgás során a tiszta víznél tart a legtovább, majd a növekvő alkoholtartalommal egyre rövidebb idő alatt következik be. A nedvesítési átmenetet jellemző t_{90° idők a minta szövetes oldalán minden esetben nagyobbak a mikropórusos oldalhoz képest. Ez jó összhangban van azzal, hogy a szövetes oldal nagyobb mértékű hidrofobicitást mutat a mikropórusos oldalhoz képest, ami az érdességbeli különbséggel magyarázható.

A passzív üzemű tüzelőanyag-cellákban keletkezett víz párolgás útján távozik. Ezért is fontos, hogy a GDR releváns oldala minél inkább hidrofób tulajdonságú legyen, hogy minél hamarabb kijusson a felesleges víz a tüzelőanyag-cellából [99]. A vizsgált GDR esetében ez a szövetes oldal, így az itt bemutatott vizsgálati módszer alkalmas ezen tulajdonság tesztelésére.

5.3.4 Oldószerek tömegcsökkenésének vizsgálata a GDR-ekről történő párolgás során

A tömegcsökkenés követése a párolgás folyamán olyan hasznos információkat nyújt, mint például a párolgás sebessége [135]. A tömegmérés arra is kiválóan használható, hogyha a csepp nem látható valamilyen oknál fogva (pl. a színe miatt, vagy, mert a felszínről már elpárolgott és csak a pórusrendszerben van jelen a folyadék), akkor is meghatározhatjuk a párolgási folyamat végét. A párolgás nyomonkövetését tömegméréssel 60 °C-on végeztük, szimultán az IR kamerával való méréssel. Egy-egy választott folyadékcsepp tömegcsökkenése a 23. ábrán látható, a párologtatást a GDR minta mikropórusos és szövetes oldalán is elvégeztük. A tömegcsökkenést leíró pontsoron két időpillanatot kell kiemelni, amit az ábrán is jelöltünk: az egyik a t_0 , a cseppentés időpillanata, a másik a t_i , ami a párolgás végét jelöli. Egy hirtelen ugrás látható a mért tömegben a cseppentés pillanatában (t_0). Ez akkor történik, amikor a minta felszínét eléri a csepp, majd a tömeg folyamatosan csökken, míg vissza nem tér az alapvonalra (t_i). Szembetűnő a 23. ábrán, hogy – a várakozásokkal összhangban – növekvő alkoholtartalommal csökken a folyadékcsepp párolgási ideje.

Az etanol és metanol a víznél nagyobb gőznyomással rendelkezik azonos hőmérsékleten, így ezek és vizes elegyeik is gyorsabban párolognak a tiszta víznél. Ezt Chiang és munkatársai is meghatározták a metanol esetében [193]. Az 5 µl-es cseppek az oldószer összetételétől függően eltérő elméleti tömeggel rendelkeznek, melyek szobahőmérsékleten a következők: $m_{(v\acute{z})}=4,98$ mg; $m_{(14\% \text{ EtOH})}=4,85$ mg; $m_{(50\% \text{ EtOH})}=4,65$ mg; $m_{(\text{EtOH})}=3,95$ mg; $m_{(10\% \text{ MeOH})}=4,91$ mg; $m_{(50\% \text{ MeOH})}=4,81$ mg és $m_{(\text{MeOH})}=3,96$ mg. Ezekről az elméleti tömegértékektől a kísérletek során lehet némi eltérés a cseppentés sikerességétől függően (ez a 23. ábrán is látható az elért maximális tömegekben).



23. ábra Az etanolos elegyek (a,c) és a metanolos elegyek (b,d) párolgása során történő tömegcsökkenések ábrái, külön a mikropórusos oldalon (a-b) és a szövetes oldalon (c-d). Minden esetben egy 5 μ l-es oldószercsepp tömegváltozása látható. A t_0 a cseppentés pillanatát, míg a t_i a teljes elpárolgás idejét jelöli. A mérések 60 °C-on zajlottak.

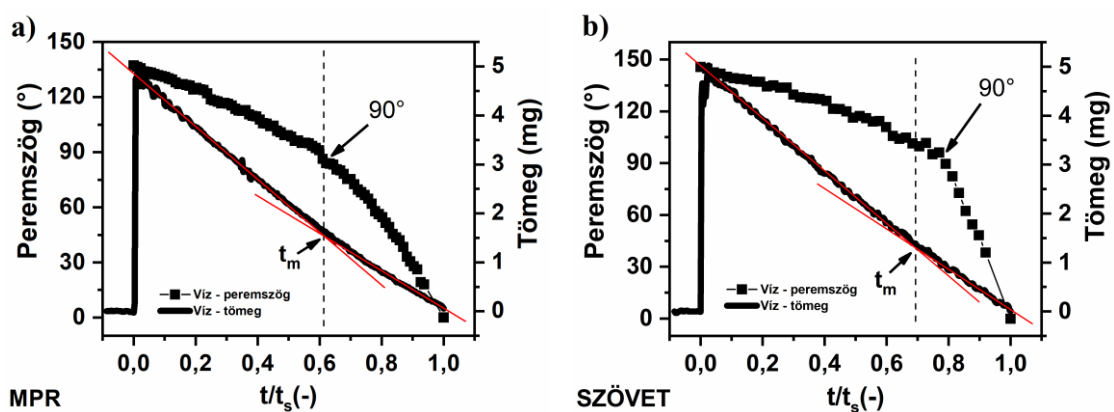
A teljes párolgás ideje majdnem minden esetben hosszabb a szövetes oldalon, mint a GDR mikropórusos oldalán. Ezt a 3. táblázat foglalja össze, ahol például látható, hogy a 14% EtOH elegy esetében a $t_i \sim 250$ s a mikropórusos oldalon, míg a szövetes oldalon ~ 308 s. Ez a tény azzal áll összefüggésben, hogy a szövetes oldal víztaszítóbb hatású, mint a mikropórusos oldal, amit a peremszög méréssel is bizonyítottunk. Ezt tovább erősíti a tömegcsökkenési görbék félértékszélessége is, melyek szintén magasabbak a minta szövetes oldalán történő párolgás során (ld. 3. táblázat). Fontos megjegyezni, hogy a víz a mikropórusos oldalról ~ 340 s, míg a szövetes oldalról ~ 350 s alatt párolog el. Tehát közel azonos ideig tart a víz párolgása mindkét oldalról, ami összeköthető a már korábban tárgyalt közel azonos peremszög értékekkel is.

3. táblázat A tömegmérésből meghatározott eredmények a GDR minta mikropórusos (MPR) és szövetes oldalán (SZÖVET). A t_t a teljes párolgás idejét, az FWHM a csúcsok félértékszélességeit jelöli. Minden adat minimum 4 csepp átlagát mutatja. A csepp térfogat 5 μ l, a hőmérséklet 60 °C volt.

| Oldószer | MPR | | SZÖVET | |
|-----------|--------------|-------------|--------------|--------------|
| | t_t s | FWHM s | t_t s | FWHM s |
| Víz | 339 \pm 17 | 149 \pm 7 | 350 \pm 11 | 160 \pm 3 |
| 14% EtOH | 249 \pm 17 | 103 \pm 1 | 308 \pm 21 | 130 \pm 8 |
| 50% EtOH | 109 \pm 3 | 38 \pm 3 | 133 \pm 6 | 50 \pm 3 |
| 100% EtOH | 19 \pm 2 | 5 \pm 1 | 22 \pm 1 | 8 \pm 1 |
| 10% MeOH | 283 \pm 14 | 116 \pm 4 | 321 \pm 39 | 150 \pm 10 |
| 50% MeOH | 149 \pm 4 | 50 \pm 3 | 147 \pm 3 | 57 \pm 4 |
| 100% MeOH | 21 \pm 4 | 4 \pm 2 | 22 \pm 3 | 6 \pm 2 |

A párolgás során a mért tömeg ugyan folyamatosan csökken, azonban a tömegcsökkenési görbék lefutása nem lineáris a teljes tartományban. Ezt a víz párolgása esetén a 24. ábra szemlélteti. A párolgás sebessége ($-dm/dt$) tehát nem állandó. A szakirodalom alapján elmondható, hogy a párolgás akkor halad állandó sebességgel, ha a felszín jól nedvesedő tulajdonságú, vagyis az induló peremszög $<90^\circ$. Ekkor jellemzően a párolgás során a peremszög fokozatos csökkenése figyelhető meg, míg a csepp érintkezési felszíne a felülettel közel állandó marad. Nemlineáris ütemű párolgás akkor figyelhető meg, ha nemnedvesedő felszínről van szó (induló peremszög $>90^\circ$). Ebben az esetben a párolgás során van egy olyan szakasz, amikor jellemzően a peremszög állandó marad, míg a csepp felülettel való érintkezési területe csökken [135, 137, 194].

A víz rosszul nedvesíti a GDR felületét (induló peremszög $>90^\circ$), a tömegcsökkenési görbék ebből adódóan két részre tagolhatók illesztett egyenesek segítségével. Ezt a tagolást a minta mindkét oldalához kapcsolódóan megtettük, ezeket a 24. ábra szemlélteti. Piros vonallal vannak jelölve az egyenesek metszéspontjai a 24. ábrán, a metszéspontokhoz tartozó relatív idő értékek pedig t_m -mel (MPR oldalon 0,61; szövetes oldalon 0,68). A peremszög méréseknél megfigyelt t_{90° relatív idők (MPR: 0,6; SZÖVET: 0,78) megközelítőleg jó egyezést mutatnak a t_m értékekkel. Ez bizonyíték lehet arra, hogy amikor a peremszög eléri a párolgás során a 90° -ot, akkor egy nedvesítési mód átmenet történik a minta mindkét oldalán.



24. ábra A vízcsepp tömegcsökkenési görbéi (—) a GDR minta mikropórusos (a) és szövetes oldalán (b), a görbékre illesztett egyenesekkel (—) és a peremszög mérésekkel (■) együtt ábrázolva. Az adatok a relatív t/t_s idők függvényében vannak ábrázolva, ahol t az aktuális idő, t_s pedig a csepp felszínről való elpárolgásának az idejét jelöli. Ezekben az esetekben a $t_s \sim t_f$ -vel, vagyis a csepp teljes párolgásának az ideje (t_f) egyenlő a felszínről való elpárolgással. A szaggatott vonalak jelölik az illesztett egyenesek metszéspontjait, ezek csak a szemet vezetik az ábrán. Minden esetben 5 μ l volt a víz térfogata, a hőmérséklet konstans 60 °C volt a tömegmérés és szobahőmérséklet (~25 °C) a peremszög mérés során [195].

Az alkohol–víz elegyek párolgása már bonyolultabb. Ezekben az esetekben számolnunk kell azzal is, hogy két eltérő párolgási sebességű oldószerből készültek az elegyek, változó összetételben. Ezeknek az elegyeknek az esetében szerepet játszik ezért az ún. Marangoni-áramlás. A Marangoni-konvekciós áramlásokat a felületi energia és felületi feszültség készlet mozgásra, mely a koncentráció különbség miatt jön létre. A metanol esetében a párolgás főleg a folyadék–szilárd érintkezési felület határán zajlik, ami a metanol gyorsabb párolgása következtében koncentrációkülönbséget hoz létre a folyadék–gőz fázishatáron [193]. A víz és az oldószer-elegyek párolgása során mért tömegcsökkenési görbék a 23. ábrán láthatóak, melyekből a teljes párolgás ideje könnyen megállapítható. A csepp felszínről történő elpárolgásának az ideje pedig a peremszög mérésekből állapítható meg. Mivel a tömegmérés és a peremszög mérés más hőmérsékleten volt elvégezve, így a tömegmérés eredményei csak abban az esetben vethetők össze a peremszög mérésekkel, ha $t_s \sim t_f$ -vel. Ekkor a t/t_s relatív idő felhasználásával együtt ábrázolhatjuk a két mérést (tömeg és peremszög). A tiszta alkohol kivételével ezek az idők (t_s és t_f) közel azonosak voltak, így ezek kivételével a többi oldószer esetében a t/t_s relatív időben való ábrázolást alkalmaztuk a könnyebb összehasonlíthatóság kedvéért (Melléklet 5-6.). Bár a tömegmérések a peremszög mérésekkel nem egy időben és nem ugyanazon a hőmérsékleten történtek, azok így is összehasonlíthatóak. Obeisun és munkatársai azt találták, hogy alapvetően nincs

befolyással a peremszögre és annak időbeli változására a mintafelület hőmérsékletének változtatása az általuk tanulmányozott 30-60 °C tartományban [99].

Chiang és munkatársai metanol–víz elegyek párolgását tanulmányozták sima és nanostrukturált felszínekről. A kísérletek során meghatározták a párolgás sebességét is [193]. Tanulmányuk szerint három különböző szakaszra bontható a párolgás, esetükben a CCR (*constant contact radius*), CCA (*constant contact angle*) és a zsugorodási módokra. A párolgás sebességének a változása (amit a térfogat csökkenésből határoztak meg) utalt erre a 3 szakaszra. A térfogat a leggyorsabb csökkenést az első szakaszban mutatja, a másodikban már lassabb a csökkenés, majd a harmadik szakaszban a leglassabb. A tanulmány szerint a térfogat csökkenése egy kicsit gyorsabb sima felületen, mint érdes felületen [193]. Esetünkben, ha a tömegcsökkenést az idő függvényében ábrázoljuk, a görbékre illesztett egyenesek meredekségei megadják a párolgás sebességét az adott szakaszokra vonatkoztatva. A 24. ábra a víz tömegcsökkenési görbéire illesztett egyeneseket szemlélteti t/t_s relatív időben. Jól láthatóan 2 szakaszt lehetett elkülöníteni az egyenesek segítségével. Az egyenesek meredekségének abszolút értéke megadja a párolgás sebességét, ezek az értékek a GDR minta mindkét oldalán meg lettek határozva. Az első szakasz sebessége az MPR oldalon $v_1=0,01701$ mg/s és a szövetes oldalon $v_1=0,01497$ mg/s; míg a második szakasz sebessége a minta MPR oldalán $v_2=0,01195$ mg/s és a szövetes oldalon $v_2=0,01203$ mg/s. Látható, hogy a párolgás a mikropórusos oldalon gyorsabb, mint a szövetes oldalon, ugyanis ez utóbbi nagyobb hidrofób jelleggel bír. Ez összhangban áll Chiang és munkatársainak a munkájával [193]. Ezen kívül az is megfigyelhető, hogy a párolgás lassul az idő előrehaladtával. Ezek a megfigyelések mind a hidrofób viselkedésből és a minta két oldalának eltérő érdességéből fakadnak.

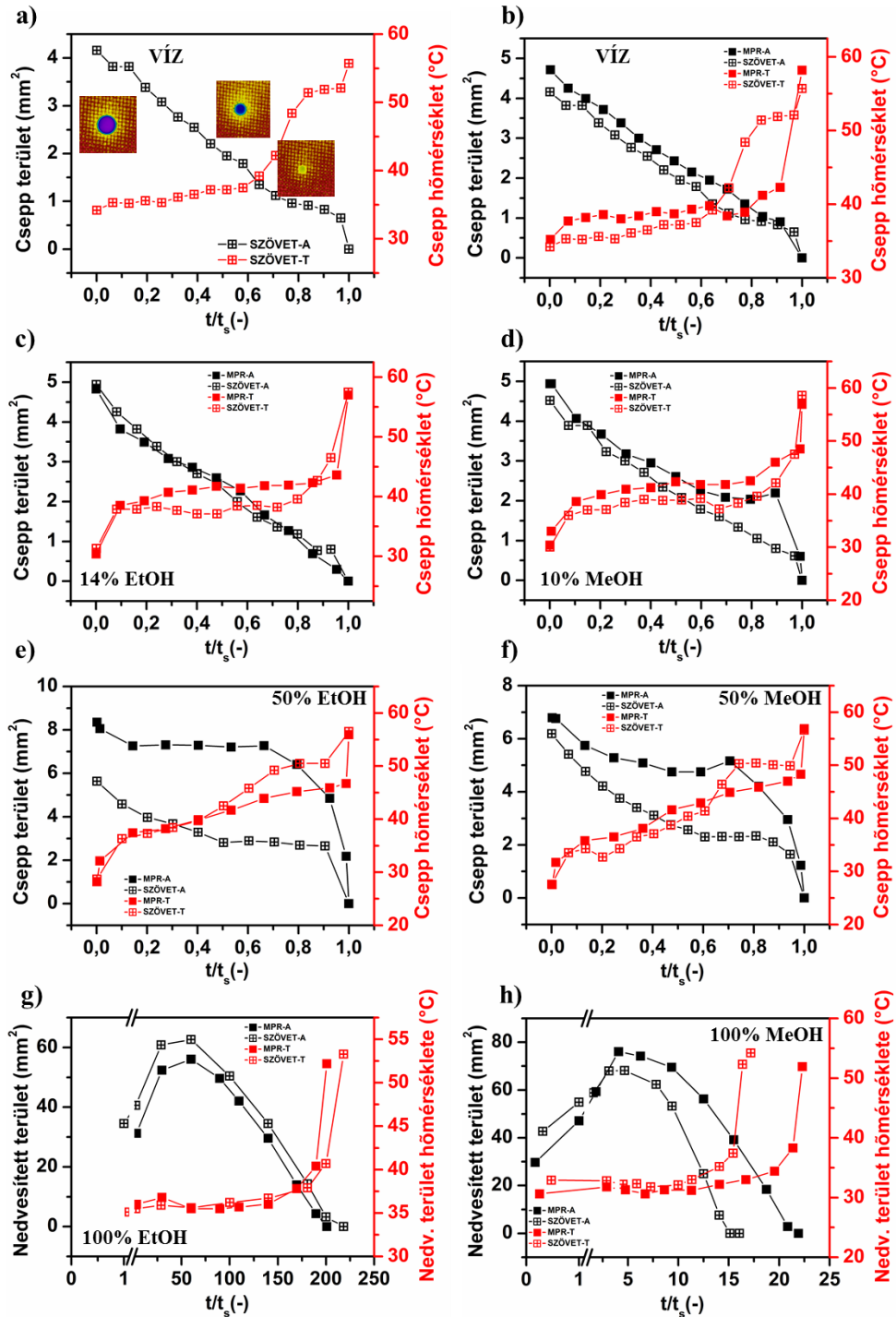
A gázdiffúziós réteg jól nedvesíthető tiszta alkoholokkal, amit a kis (metanol esetén) vagy 0°-os peremszög (etanol esetén) bizonyít. Az alkohol–víz elegyek vízhez viszonyított jobb nedvesítőképessége, illetve az, hogy ez a tulajdonság a mikropórusos oldalon némiképp karakteresebb a szövetes oldalhoz képest, fontos feltétel lehet a tüzelőanyag-cellák megfelelő üzemeltetéséhez. Működésük során ugyanis az alkoholos üzemanyagnak minél hamarabb szét kell terjednie a pórusrendszerben és a mikropórusos oldal katalizátorrétegén, hogy a reakció megfelelő hatékonysággal lejátszódhasson, ezt pedig a jobb nedvesítés elősegíti.

5.3.5 Termikus képalkotás a GDR-ekről történő párolgás során

Az infravörös (IR) termográfia segítségével még több információt nyerhetünk a párolgásról és annak egyes szakaszairól. Ez egy hasznos technika a hőmérsékletgradiens meghatározására is a párolgás során. Mindemellett a kamera segítségével tanulmányozható a csepp nagysága/területe a felszínen, illetve a pórusrendszerbe szétáramlott folyadék területe (ld. nedvesített terület) és ezek időbeli változása is. A kicsi és áttetsző folyadék cseppek szabad szemmel vagy optikai kamerával nehezen követhetők nyomon, ám IR kamerával könnyen detektálhatók a szubsztrát és a folyadék megfelelő hőmérséklet-különbsége mellett (és/vagy különböző emisszivitás mellett). Ebben a részben meghatároztuk annak a területnek a nagyságát és a hőmérsékletét, ahol a különböző folyadékok rajta ülnek a GDR-en vagy ahova beszivárogtak a pórusrendszerében. Obeisun és munkatársai tanulmánya megerősített minket abban, hogy releváns információkat lehet nyerni a GDR-ekről ezzel a technikával [99]. Az IR kamerás videókból exportált reprezentatív képkockák a Melléklet 7. ábráján láthatóak. A folyadékcsepp területek (ami a felszínén van a mintának – ülő csepp) és a nedvesített területek (ahova a minta pórusrendszerében beáramlott a folyadék) oldószerenként ábrázolva a t/t_s relatív idő függvényében a 25. ábrán láthatók (a t az aktuális idő, míg a t_s a csepp felszínről való elpárolgásának az ideje). Ülő csepp van a minta felszínén a víz, a 14% EtOH, 10% MeOH és az 50%-os alkohol-víz elegyek esetében a GDR minta mindkét oldalán. Ezekben az esetekben a minta pórusrendszerébe való beáramlás nem jelentős. Nagyon rövid ideig (<1 s) van ülő csepp a felszínen a tiszta metanolnál is, de itt a következőkben eltekintünk ennek az ábrázolásától.

A párolgás során a hőmérséklet növekedése és a csepp/nedvesített terület csökkenése mind a mikropórusos rétegen, mind a minta szövetes oldalán hasonló lefutást mutat külön-külön oldószerenként nézve. Alapvetően 3 csoportra tudjuk osztani az oldószereket viselkedésük alapján. (i) Az első csoportba tartozik a víz; a 14% EtOH és a 10% MeOH tartalmú elegy a csepp területek csökkenésének és a csepp hőmérséklet növekedésének az üteme alapján. Az jellemző rájuk, hogy az első szakaszban a hőmérséklet szinte konstans, csak kismértékű növekedés figyelhető meg. A víznél ez már a cseppentés pillanatától kezdve jellemző, ugyanakkor a 14% EtOH és 10% MeOH tartalmú elegy esetén $0-0,1 t/t_s$ relatív időig hirtelen növekszik, majd állandósul a hőmérséklet. A párolgás végén ($t/t_s > \sim 0,9$) hirtelen növekszik, majd visszaáll a GDR

minta a kiindulási hőmérsékletére. A csepp területe folytonos csökkenést mutat a párolgás során a fent említett 3 oldószer esetén (25. a-d) ábrák).



25. ábra Folyadékok párolgása a GDR minta MPR és szövetes oldaláról. A csepp (a-f) és a nedvesített terület (g-h) méretei (IR kamera felvételek alapján) párhuzamosan a területek hőmérsékletével a t/t_s relatív idő függvényében ábrázolva (ahol t az aktuális idő és t_s az oldószer elpárolgásának az ideje a felszínről). A csepp/nedvesített terület feketével, a hőmérséklet piros színnel van jelölve. A felcseppentett folyadék térfogata minden esetben 5 μ l és a GDR minta induló hőmérséklete 60 °C volt. A víz esetében néhány jellemző IR kamerás kép is bemutatásra került (a).

(ii) A második oldószercsoportba tartoznak az 50%-os alkohol elegyek, ahol a cseppek hőmérséklete folyamatos növekedést mutat és nem tapasztalható állandósult hőmérsékleti szakasz, mint az előző esetekben (25. e-f) ábrák). A cseppek méretcsökkenési üteme eltér a fentebb ismertetettektől. Kezdetben az oldószercsepp mérete lassú csökkenést mutat a minta mikropórusos oldalán. Rövid idő múlva ($t/t_s > 0,1$) stagnál a csepp területe, majd a párolgás végén gyors csökkenés mutatkozik. A minta szövetes oldalán kissé eltérő a csökkenés üteme: a csepp mérete csak később ($t/t_s \sim 0,5-0,6$) éri el a stagnáló szakaszt.

(iii) A tiszta alkoholokat sorolhatjuk a harmadik csoportba viselkedésük alapján. Az etanol esetében nincs a felszínen csepp, rögtön beszívja a GDR. A metanolnál csak egy nagyon rövid ideig látható ülő csepp a mintán, ezért, mint az már említve volt, ennek a bemutatásától itt eltekintünk. Tehát ezeknél az oldószereknél csak nedvesített területről beszélhetünk, ami azt jelenti, hogy a minta pórusrendszerébe beáramlik az oldószer és egy bizonyos térfogatban szétterül. A kezdeti szakaszban ($t/t_s \geq \sim 1$) a nedvesített terület növekszik. Ez a cseppentés és a beszívódás során zajlik le. Ezután lassú csökkenés mutatkozik egészen a párolgás végéig. Ez alatt ennek a területnek a hőmérséklete állandó egészen a párolgás végének a közeléig, ahol hirtelen megugrik és visszaáll a kiindulási hőmérsékletére a minta (25. g-h) ábrák).

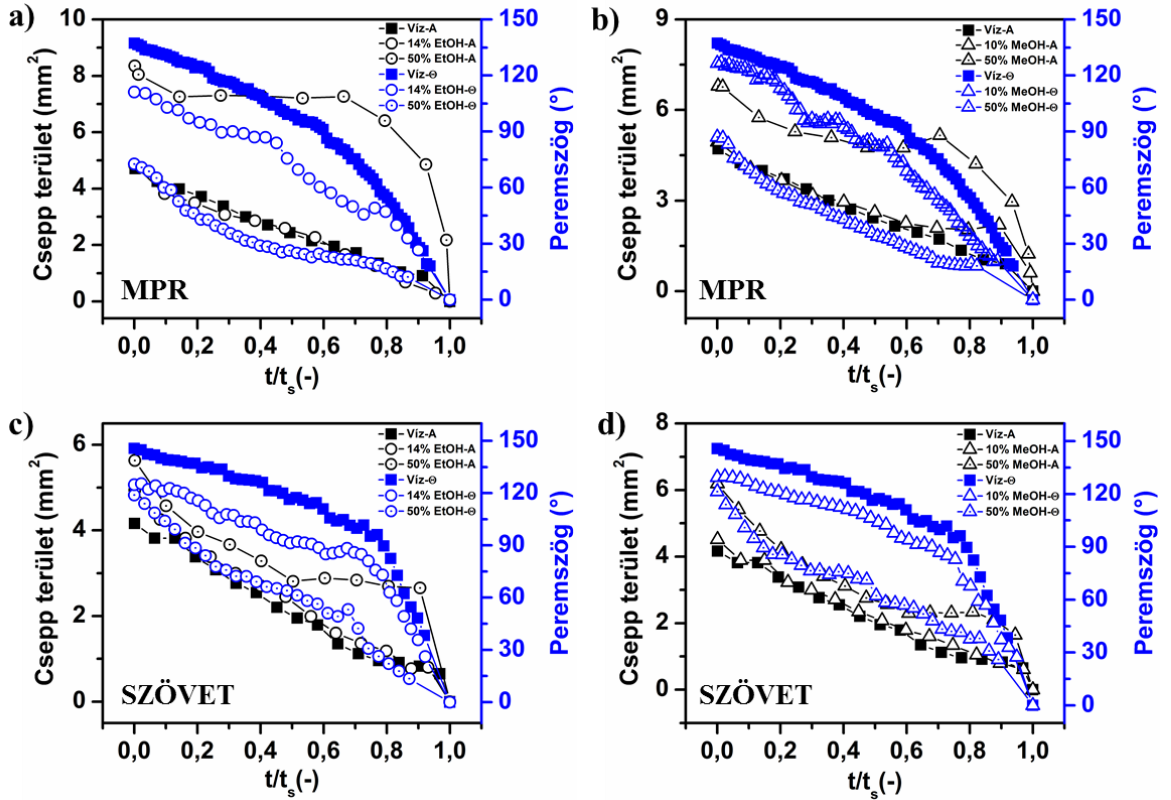
A cseppek hőmérsékletváltozását a párolgás során alapvetően három tényező szabályozza: (i) a cseppek hőkapacitása, melyet a térfogat és az anyagi minőség határoz meg; (ii) a GDR hőátadása a cseppeknek a kontakt terület, a hőátadási tényező és a felület fűtésének a mértéke által meghatározva, és (iii) a hőveszteség a légkör felé, amit pedig a csepp felülete és a hőátadási tényező határoz meg.

Durva közelítéssel emeljük ki ezek közül a folyamatosan fűtött GDR felszín és az oldószercsepp közötti kontakt terület hatását, eltekintve a többi paraméter hatásától. A folyamatokat így leegyszerűsítve elmondhatjuk, hogy ha az érintkezési terület a csepp és a felszín között kicsi (mint a víz vagy alacsony alkohol tartalmú elegyek esetén), akkor a hőátadás is lassabb. Ugyanakkor az 50%-os elegyek vagy a tiszta alkoholok esetén a cseppek vagy nedvesített területek hőmérséklete erőteljesebb növekedést mutat a párolgás során, mert ott a szétterülés sokkal nagyobb felületen történik az előzőekben említett oldószerekhez képest (25. e-h) ábra). Továbbá, ameddig egy csepp elegendően nagy, addig a cseppek hőmérsékletét főleg a hőnyereség – hőveszteség egyensúlya határozza meg, ami nagyjából egyenletesen tartja a hőmérsékletet (ez főleg a víz, a 14 % EtOH és 10 % MeOH elegyeknél tapasztalható (25. a-d) ábra). Amikor a csepp területe

elér egy kritikus értéket, akkor a térfogatvesztés (ezzel együtt a hőkapacitás) válik dominánssá, ami a párolgás befejezésekor a GDR hirtelen hőmérsékletnövekedését eredményezi. A GDR két oldala közt megfigyelt hőmérsékleti eltérések az eltérő érdességekből következhetnek [196]. Természetesen ez nagyon durva egyszerűsítése a lejátszódó folyamatnak, de egy közelítő jellegű magyarázatnak megfelelhet. A párolgás folyamatának leírására számos modell ismert a szakirodalomban [104], de ez már nem képezi a jelen dolgozat tárgyát.

Amennyiben összehasonlítjuk az egyes oldószerek esetén a GDR két különböző oldalán a peremszög és a csepp területének az időbeli változását (amit a már jól ismert t/t_s relatív idővel meg is tehetünk), akkor azt láthatjuk, hogy a víz; a 14% EtOH és a 10% MeOH tartalmú elegyek ismét nagyon hasonló lefutást mutatnak az egyes oldalakon. Ezt a 26. ábra mutatja be. A víz, a 14% EtOH és a 10% MeOH elegyek esetében megállapítható, hogy a peremszög a 90° eléréséig lassabban, utána gyorsan csökken, míg ezzel párhuzamosan a cseppek felülnézeti területei (a cseppátmérők) gyors csökkenést mutatnak a t_{90} időpontig, utána már lassabban változnak. Ezért ezekben az esetekben a párolgás első része a CCA, utána inkább a CCR módokhoz köthető [146].

Az IR kamerás felvételek elemzése során a cseppterületekkel kapcsolatban biztonsággal csak azt tudjuk megállapítani, hogy mi történik az után, hogy a peremszög eléri a 90° -ot az adott oldószercsepp esetén. Ugyanis, ha a peremszög $>90^\circ$, akkor a cseppterület (pontosabban vetület), amit mi felülnézetből látunk az IR kamerával, nem egyenlő azzal az érintkezési területtel, ami a csepp és a felszín között van. Az érintkezési vonal a folyadék–levegő és a szilárd felszín határán (a hármas érintkezési vonal) nem látható az IR kamerával 90° feletti peremszögek esetén. Viszont amikor a cseppünk eléri a 90° -os peremszöget, az IR kamerával látott csepp átmérője egyenlő a csepp és a szubsztrát közötti érintkezési terület átmérőjével. Ennek ellenére a CCA mód azonosítása valószínűleg helyes lehet a 90° -os peremszög eléréséig, még akkor is, ha nincs számszerű információnk az érintkezési felületről. Ugyanis a peremszög stagnálása, illetve lassú csökkenése 90° -ig és ezzel párhuzamosan a csepp átmérőjének csökkenése magával kell hozza azt is, hogy ezzel egyidőben a csepp és a felszín érintkezési területe is csökken.

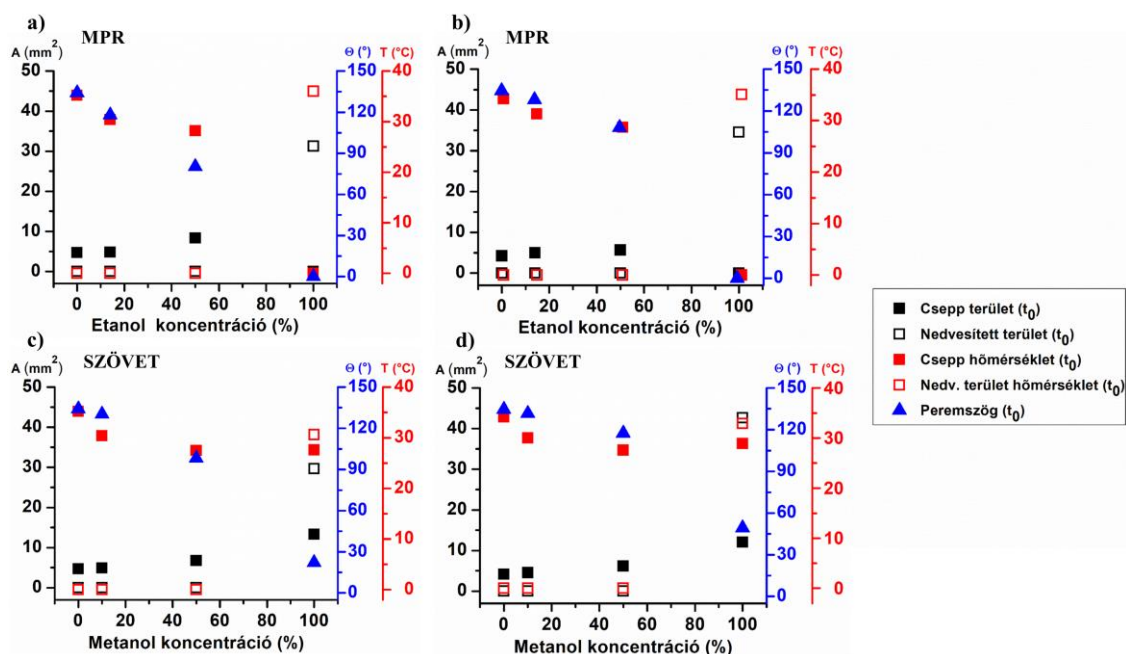


26. ábra Összehasonlító ábra az oldószer cseppek területeiről (IR kamera képekből) és peremszögeiről a t/t_s relatív idő függvényében, ahol t az aktuális idő és t_s az oldószer elpárolgásának az ideje a felszínről. A mikropórusos oldalról való párolgást az (a-b), a szövetes oldalról való párolgást a (c-d) ábrák mutatják be. A cseppterületek (A) feketével, míg a peremszögek (Θ) kék színnel vannak jelölve. A csepptérfogat minden esetben 5 μ l volt, az IR termográfias mérések 60 °C-on, míg a peremszög mérések szobahőmérsékleten történtek.

Egyes jellemző, a cseppentés pillanatában kísérletileg meghatározható paraméterek nagyon informatívak a különböző oldószerekre. Ezeket összefoglalóan a 27. ábra mutatja be. A kezdeti peremszögek csökkennek, és a cseppterületek növekednek az alkoholtartalom növekedésével. A tiszta etanol esetén fizikailag nincs ülő csepp a minta felszínén, tulajdonképpen azt is mondhatnánk, hogy a csepp területe „végtelenül nagy” (pontosabban akkora, amekkora területet igényelne az adott mennyiségű etanol monomolekulás borításban) a tökéletes nedvesítés miatt ($\Theta \sim 0^\circ$).

A csepp kezdeti hőmérséklete csökken a növekvő alkoholtartalommal, de tiszta alkoholoknál, ahol csak nedvesített területekről beszélünk, ott ezek hőmérséklete viszont nagyobb. Ennek oka az lehet, hogy ahol van ülő csepp a felszínen, ott nem elég hatékony a hőátadás a minta és a folyadék között. Ugyanakkor, ahol a csepp beszívódik a minta pórusrendszerébe (ami csak az alkoholok esetén jelentős), ott a két fázis közötti hőátadás

hatékonyabb. Egyértelmű az összefüggés a peremszög és a csepp hőmérsékletének a csökkenése között. A csepp jobban szétterül a mintán a nagyobb alkohol tartalmú oldószerek esetén, így ez és a csökkenő peremszög azt feltételezi, hogy maga a folyadékréteg vékonyodik. Tehát a nagyobb szétterültség és a folyadékréteg vékonyodása növekvő hőátadást eredményezhet a szilárd felszín felől a folyadék–gőz fázisok felé [197]. Lehet egy másik oka is annak, hogy a csepp kezdeti hőmérséklete csökken az alkoholtartalom növekedésével, méghozzá az, hogy az alkoholtartalommal növekszik annak a felszínre gyakorolt hűtő hatása. Fukatani és munkatársai tanulmányozták az etanolcsepp párolgását IR kamerával különböző hőmérsékletek és relatív páratartalmak mellett. Megfigyelésük alapján eltérő hőmérsékletet mutat az etanolcsepp a tömbi (belső) részén és a széle felé haladva a kísérletileg meghatározott feltételek mellett. A vízpára a levegőben csökkentette a hőmérséklet-különbséget a csepp felszínén [198]. A növekvő vízkoncentráció kevésbé van hűtőhatással a csepp felszínére. Esetünkben ugyan nem változtattuk a levegő páratartalmát, csak a víz/alkohol arányát az oldószerekben, de az jól látható, hogy a növekvő alkohol tartalomnak nagyobb a hűtőhatása a felszínre, hiszen az alkoholok gyorsabb párolgása jelentős hőelvonással járó folyamat.



27. ábra Összefoglaló ábrák a kezdeti csepp méretről (■); a kezdeti nedvesített területről (□); a csepp (■) és a nedvesített terület (□) kezdeti hőmérsékletéről és a kezdeti peremszögről (▲). A mikropórusos oldalon mért eredményeket az (a-b) és a szövetes oldalon mért eredményeket a (c-d) ábrák mutatják be. A cseppek kezdeti térfogata 5 μL volt minden esetben.

További megfigyelésünk, hogy a cseppek területei a minta szövetes oldalán alapvetően kisebbek, mint a mikropórusos oldalon. Ez az érdekességgel függhet össze, ugyanis kémiai minőségben a két felszín hasonló, de a szövetes oldal a tanulmányozott méretskálán 2,5-szer nagyobb érdekességgel rendelkezik, mint a minta mikropórusos oldala (14. ábra). Ez nem csak a peremszögre, de a csepp területére is hatással van. Az oldószer felületi feszültségének a hatása jobban érvényesül az érdekesebb hidrofób felszínen, mint a sima hidrofób felszínen.

Ezek mellett van még néhány további érdekes észrevétel az IR termográfiás mérések kapcsán. A csepp és a szubsztrát közötti érintkezési terület széle jól nyomon követhető a párolgás során, miután a cseppünk már 90° alatti peremszöggel rendelkezik. A csepp 90° feletti peremszög esetén nagyon szabályos kör alakú felülnézetből. Az IR kamerás felvételek alapján azonban 90° alatti peremszög esetén a csepp elveszíti ezt a szabályos kör alakot, a párolgás vége felé haladva pedig még inkább. Ez a szabálytalan alak a GDR mindkét oldalán jellemző, ahogy az a Melléklet 7. ábráján megfigyelhető. Gauthier és munkatársai egy modellt javasoltak a mozgó érintkezési vonal meghatározására egy *carbon cloth* típusú GDR-en, statikus és dinamikus állapotban. A felszínt úgy tekintik, mint különböző nedvesítési tulajdonsággal rendelkező mintázatokból álló foltvarrott anyagot. Két egymás mellett fekvő mintázatban a szálak 90° -ban futnak egymáshoz képest. A tanulmány szerint a csepp érintkezési vonala statikus állapotban a makroszkopikus periodicitásokkal rendelkező érdes felületen követni tudja a topológiai heterogenitásokat. Tehát a víz lokális peremszöge két szomszédos mintázaton eltérő. A makroszkopikus látszólagos peremszög gyakorlatilag a csepp pereme körüli mikroszkopikus peremszögek súlyozott átlagának tekinthető [106]. Ez a statikus állapot a mi munkánk során is megfigyelhető. A csepp pereme (ahol $\Theta < 90^\circ$) elveszíti szabályos kör alakját és néhol kidudorodások, hullámok láthatók rajta (Melléklet 7.). Párolgás közben, ahogy zsugorodik a csepp, úgy követi a felszín inhomogenitásait. Ez az összes oldószernél előfordul, ahol van ülő csepp a minta felszínén. A hullámok a növekvő alkoholtartalommal rendelkező cseppek szélén egyre markánsabbak, ami a jobb nedvesítés miatt tapasztalható. Vagyis annál amorfabb alakú a csepp, minél jelentősebb a szétterülés a felszínen. A nagyobb alkoholtartalommal nő a csepp szétterültsége és ezzel együtt kisebb peremszögeket mutat. A legnagyobb területtel és a legkisebb peremszöggel rendelkező oldószer a metanol, viszont az etanol esetében nem beszélhetünk ülő csepről a felszínen, így a peremszög 0° értéknek tekinthető. Ezekre a magyarázat a már korábban tárgyalt polaritás (5.3.3. fejezet).

6. Összefoglalás

Környezetmérnökként kiemelten fontos ügynek tartom mindenféle szinten megvalósítani a környezetünk védelmét. Máig rengetegféle szennyező tevékenység rombolja a természetes és épített környezetet. Ezért tartottam fontosnak doktori munkám során olyan anyagokkal foglalkozni, melyek közvetlenül vagy közvetett módon alkalmazhatóak a környezetvédelemben. Így doktori munkám nagy részében szén nanocsövekkel és a tüzelőanyag-cellákban is használatos gázdifúziós rétegek vizsgálataival foglalkoztam.

Kidolgoztunk olyan módszereket, melyek pórusos struktúrák elektromos és nedvesítési tulajdonságainak vizsgálatait szolgálják. *Ex situ*, párhuzamos mérés technikákat alkalmaztunk a *carbon cloth* típusú gázdifúziós réteg különböző folyadékok által történő nedvesítési és párolgási tulajdonságainak megállapítására. Részben infravörös képalkotással, tömegméréssel, részben egy digitális mikroszkóp segítségével követtük a folyadékcseppek párolgását a gázdifúziós rétegről. Továbbá egy olyan rendszert terveztünk és építettünk, amely pórusos anyagok mechanikai nyomás hatására adott elektromos válaszána regisztrálására alkalmas. Ez a mérőrendszer egy alsó és egy mozgatható felső réz elektródából áll, ahol a mozgatás egy mikrométer csavarral végezhető. Ez nem csak a mozgatást szolgálja, hanem általa az elmozdulás is pontosan követhető. A mechanikai nyomást egy nyomásmérő cella méri. Az elektromos választ a két rézelektroda között, a mérendő anyag mindenkor elektromos ellenállásából kapjuk.

Elsőként állítottunk elő olyan kompozitokat szűrési technikával, melyek karboxil csoportokkal funkcionizált szén nanocsőből és poliészter szálakat tartalmazó nemszőtt textilből állnak (melyek névleges szén nanocső tartalma: 0, 5, 10 és 15 m/m%). A szűrés egy réteges szerkezetű kompozitot eredményezett, ahol a minta felső részén koncentrálódott a szén nanocső egy része. Ezen anyagok esetében peremszögmérési kísérleteinkkel igazoltuk azt a modellt, mely szerint a szén nanocső/textil kompozitok növekvő szén nanocső tartalommal növekvő nedvesítést mutatnak a hidrofób, tiszta nemszőtt textilhez képest. Az induló peremszögek értékei a 0-15 m/m% mintákra 132,8° és 51,9° között csökkentő tendenciát mutattak és jól megegyeztek a modell által jósolt értékekkel. Kísérletekkel igazoltuk, hogy hangolható hidrofób/hidrofil tulajdonságokat érhetünk el a kompozitban az eltérő szén nanocső mennyiség által.

A kidolgozott módszer segítségével megvizsgáltuk a *carbon cloth* típusú gázdifúziós réteg felületnedvesítési tulajdonságait is. A víz párolgása során nem-lineáris tömegcsökkenést tapasztaltunk, ami összefügg az anyag hidrofób tulajdonságával. Megállapítottuk továbbá, hogy etanol/metanol – víz elegy esetén az alkoholtartalommal növekszik a gázdifúziós réteg nedvesítése. Megállapításunk alapját az infravörös kamerás mérések, illetve peremszög mérések adták. Növekvő alkoholtartalommal (0→100 m/m%) javuló nedvesítést tapasztaltunk, melyet a kezdeti csökkenő peremszögek (~135→0°) és növekvő csepp/nedvesített területek méretei (~4→30 mm²) támasztanak alá.

Végül néhány pórusos, szén tartalmú anyag mechanikai hatásra adott elektromos válaszát is megvizsgáltuk egy általunk tervezett és épített célrendszerrel. Kísérletsorozattal igazoltuk azt a modellt, miszerint a szén nanocsövekből szűrt önhordó filmek térkitöltési hányada hatással van azok piezorezisztív tulajdonságaira. Mechanikai nyomás hatására a filmek elektromos ellenállása lecsökken, melynek okai a tömörödés és az egyes szén nanocsövek közti megnövekedett kapcsolódási pontok száma. Továbbá, a gáz diffúziós rétegek mechanikai hatásra adott elektromos válaszát is fontosnak tartottuk megvizsgálni a tüzelőanyag-cellás felhasználás szempontjából. Méréseinkkel megállapítottuk, hogy a gázdifúziós rétegek az önhordó szén nanocső filmekhez hasonló viselkedést mutatnak a mechanikai nyomás – elektromos viselkedés kapcsán. Kísérleteinkben az összenyomás hatására a vizsgált *carbon cloth* típusú gázdifúziós réteg elektromos ellenállása ugyanis lecsökkent, hasonlóan a szén nanocső filmeknél tapasztaltakhoz.

Összességében elmondható, hogy a doktori munkám során bemutatott anyagok már ma is komoly környezetvédelmi jelentőséggel bírnak. Hasznos tulajdonságaik a pórusosságuk, illetve hogy jó mechanikai tulajdonságokkal rendelkeznek. A szén nanocsövek régóta használatosak a szenzorikában, de mint önhordó filmek, vagy szivacsok a víztisztításban bírnak rendkívüli alkalmazhatósággal. Ezért például az általunk előállított szén nanocső/nemszőtt textil kompozitnak az előbb említett víztisztításban lehetne jövője – nem csak azért, mert egy pórusos anyagról van szó, hanem hangolható nedvesíthetősége miatt is. A gázdifúziós rétegek környezetvédelemben betöltött hasznos szerepéről többször említést tettünk, mint a tüzelőanyag-cellák egy igen fontos eleme. Megmutattuk, hogy egyes *ex situ* mérési lehetőségekkel gyorsan és költséghatékonyan lehet vizsgálni ezen anyagok néhány fontos tulajdonságát.

7. Summary

As an environmental engineer, I consider the protection of our environment of uttermost importance at all levels. Nowadays, a broad variety of polluting activities damages both our natural and man-made environment daily. Therefore, I have chosen a doctoral research topic that involves materials with direct or indirect applications in environmental protection. This resulted in my thesis being focused on carbon nanotubes and gas diffusion layers applicable in fuel cells.

We developed methods for studying the electrical and wetting properties of porous structures. We applied an *ex situ* technique for determining the wetting and evaporation properties of a carbon cloth type gas diffusion layer simultaneously. The evaporation of a sessile liquid droplet was monitored by infrared imaging, weight measurement and digital microscopy. We have also designed and implemented a system capable of recording the electrical response of porous materials under compression load. This comprised of a bottom and a movable top copper electrode plate. The latter was positioned by a micrometer screw that doubled as a strain measurement scale. Mechanical stress was determined by a load cell, while the ohmic resistance measured between the two copper plates was taken as the electrical response.

We were the first to prepare filtration-derived composite materials consisting of carboxy-functionalized carbon nanotubes and non-woven polyester fiber textiles (nominal carbon nanotube loading: 0, 5, 10, 15 weight%). Filtration resulted in a layered composite with a part of the nanotubes being concentrated in the top segment. We used contact angle measurements to experimentally prove that the wettability of carbon nanotube/textile composites increases with increasing carbon nanotube content. Starting contact angles for 0–15 weight% samples exhibited a decreasing tendency from 132.8° to 51.9°, which can be considered as good agreement with our model predictions. We confirmed that the hydrophobic/hydrophylic behavior of the composite material can be tuned by the carbon nanotube content.

We applied the devised methodology to study the surface wetting behavior of carbon cloth type gas diffusion layers. The non-linear weight loss observed during the evaporation of water was found to be correlated with the hydrophobic properties of the material. Moreover, we demonstrated using infrared thermography and contact angle measurement that the wettability of the gas diffusion layer by ethanol/methanol – water mixtures increases with increasing alcohol content. Increasing the alcohol content from 0

to 100 weight% resulted in initial contact angle decrease from 135° to 0° and droplet/wetted area increase from 4 to 30 mm².

We analyzed the electrical response of certain porous carbon-containing materials to mechanical perturbation using our self-designed and built system. We have experimentally confirmed the hypothesis that the piezoresistive properties of self-supporting carbon nanotube films prepared by filtration are affected by their volume filling factor. The electrical resistance of the films decreases under compressive load, which can be explained by combined densification and the increased number of nanotube – nanotube contact points. It was also relevant to study this behavior for gas diffusion layers because of their fuel cell applications. We confirmed that carbon cloth gas diffusion layers exhibit an electrical resistance vs compressive stress behavior that is analogous with that of carbon nanotube films.

Summarizing, I believe that the materials discussed in my doctoral thesis have significant environmental protection relevance. Their main benefits are the porous nature and good mechanical properties. Even though carbon nanotubes have been used in sensorics for a while now, their applications in the form of self-supporting porous films in e.g. water purification are still developing. The carbon nanotube/non-woven textile composite material we developed appears to have considerable application potential in water purification applications both because of its porous nature and its tunable wettability. Gas diffusion layers play a major role in environmental protection as a key component of fuel cells. The *ex situ* characterization methods we developed offer rapid and cost-efficient alternatives to determine certain key parameters of these layers.

8. Köszönetnyilvánítás

Először is őszinte hálával tartozom témavezetőimnek, *Dr. Kukovecz Ákos* egyetemi docensnek és *Vidákné Dr. Tóth Ildikó* egyetemi adjunktusnak, hogy tanácsaikkal mindvégig támogattak és mindenben segítettek a doktori fokozat megszerzéséig. *Ildinek* külön köszönöm a támogató jó tanácsokat, a beszélgetős délutánokat és a sok türelmet, mert ezek voltak azok, melyek az igen nehéz időszakokon is átsegítettek. Köszönöm továbbá *Dr. Kónya Zoltán* tanszékvezető egyetemi tanárnak, hogy lehetőséget biztosított számomra az Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszéken folytatott munkára.

A publikációk létrejöttéhez köszönöttem tartozom *Dr. Haspel Henriknek*, *Ballai Gergőnek*, *Varga Ágnes Timeának*, *Dr. Szent Imrének*, *Dr. Sebők Dánielnek*, valamint *Dr. Hopp Bélának* és *Dr. Heszlerné Kopniczky Juditnak*. Továbbá szeretnék köszönetet mondani külföldi partnereinknek is a közös munkák és publikációk miatt, elsősorban *Amit Rawal* professzornak, illetve *Vijay Kumarnak*, *P.V. Kameswara Raonak*, *Sumit Sharmanak* és végül *Krishn Gopal Rajputnak*. Neki külön köszönöm, hogy néhány hónapot együtt dolgozhattunk Szegeden. A műszer fejlesztésében nyújtott segítségért pedig hálás vagyok *Juhász Koppány Leventének*.

Az értekezésem létrejöttéhez elengedhetetlen köszönetet mondanom kedves barátomnak, *Nagy Lászlónak*, aki megkönnyítette és segítette a munkámat a tanszéken, bármely kérdéssel fordulhattam hozzá. Itt szeretném megemlíteni *Dr. Pusztai Pétert*, *Dr. Buchholcz Balázst* és *Havasi Viktort*, akik hasznos tanácsokkal láttak el, amikor szükségem volt rá. A doktori munkám elején, az indulásban nyújtott segítségért mindig hálás leszek *Dr. Halász János Tanár Úrnak* és *Dr. Bogya Erzsébet Sárának*.

Az Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék összes dolgozójának köszönök mindent, minden kisebb-nagyobb segítséget és persze a jó hangulatot. Örülök, hogy a csapat tagja lehettem.

Nem tudok elég hálás lenni páromnak és jövődöbelimnek, aki nem csak a magánéletben, hanem szakmailag is mindvégig támogatott, ezt együtt csináltuk végig. Nem hagyhatom szó nélkül, hogy mennyire hálás vagyok a családomnak, a szüleimnek és húgomnak, és kedves barátaimnak az önzetlen és fáradhatatlan segítségükért. Köszönöm Nektek, Nélkületek ez tényleg nem jöhetett volna létre.

9. Irodalomjegyzék

- [1] S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature* 354(6348) (1991) 56-58.
- [2] T. Rasheed, F. Nabeel, M. Adeel, K. Rizwan, M. Bilal, H.M.N. Iqbal, Carbon nanotubes-based cues: A pathway to future sensing and detection of hazardous pollutants, *Journal of Molecular Liquids* 292 (2019) 111425.
- [3] X. Gui, J. Wei, K. Wang, A. Cao, H. Zhu, Y. Jia, Q. Shu, D. Wu, Carbon Nanotube Sponges, *Advanced Materials* 22(5) (2010) 617-621.
- [4] <http://worldpopulationreview.com/world-cities/chennai-population/>, (utolsó megtekintés: 2019.10.04.).
- [5] <https://edition.cnn.com/2019/07/12/india/india-chennai-water-crisis-train-intl/index.html>, (utolsó megtekintés: 2019.10.04.).
- [6] J. Halász, I. Hannus, I. Kiricsi, Környezetvédelmi technológia, Jate Press, Szeged, 2007.
- [7] U. Sahaym, M.G. Norton, Advances in the application of nanotechnology in enabling a 'hydrogen economy', *Journal of Materials Science* 43(16) (2008) 5395-5429.
- [8] <https://www.iea.org/>, (utolsó megtekintés: 2019.10.04.).
- [9] <https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/graph.html>, (utolsó megtekintés: 2019.10.03.).
- [10] S. Battersby, News Feature: The solar cell of the future, *Proc Natl Acad Sci U S A* 116(1) (2019) 7-10.
- [11] C.N. Papadimitriou, C.S. Psomopoulos, F. Kehagia, A review on the latest trend of Solar Pavements in Urban Environment, *Energy Procedia* 157 (2019) 945-952.
- [12] D.R. Dekel, Review of cell performance in anion exchange membrane fuel cells, *Journal of Power Sources* 375 (2018) 158-169.
- [13] M.K. McNutt, R. Camilli, T.J. Crone, G.D. Guthrie, P.A. Hsieh, T.B. Ryerson, O. Savas, F. Shaffer, Review of flow rate estimates of the *Deepwater Horizon* oil spill, *Proceedings of the National Academy of Sciences* 109(50) (2012) 20260.
- [14] S. Nasir, M. Hussein, Z. Zainal, N. Yusof, Carbon-Based Nanomaterials/Allotropes: A Glimpse of Their Synthesis, Properties and Some Applications, *Materials* 11(2) (2018) 295.
- [15] M. Monthieux, V.L. Kuznetsov, Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes?, *Carbon* 44(9) (2006) 1621-1623.
- [16] L.V. Radushkevich, V.M. Lukyanovich, About the structure of carbon formed by thermal decomposition of carbon monoxide on iron substrate, *Zurn. Fisic. Chim.* 26 (1952) 88-95.
- [17] T.W. Ebbesen, P.M. Ajayan, Large-scale synthesis of carbon nanotubes, *Nature* 358(6383) (1992) 220-222.
- [18] T.W. Ebbesen, Carbon Nanotubes, *Annual Review of Materials Science* 24(1) (1994) 235-264.
- [19] J. Prášek, J. Drbohlavova, J. Chomoucka, J. Hubalek, O. Jašek, V. Adam, R. Kizek, Methods for carbon nanotubes synthesis - Review, *Journal of Materials Chemistry* 21 (2011) 15872-15884.
- [20] T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D.T. Colbert, R.E. Smalley, Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization, *Chemical Physics Letters* 243(1) (1995) 49-54.
- [21] Yuanchao Liu, Nana Zheng, Jingdong Huang, B. Sun, Synthesis of carbon nanotubes with typical structure from the pyrolysis flame, in: Chuansheng Wang, Lianxiang Ma, W.

Yang (Eds.), *Advanced Polymer Science and Engineering*, Trans Tech Publications 2011, pp. 99-103.

[22] M. José-Yacamán, M. Miki-Yoshida, L. Rendón, J.G. Santiesteban, Catalytic growth of carbon microtubules with fullerene structure, *Applied Physics Letters* 62(6) (1993) 657-659.

[23] V. Ivanov, J.B. Nagy, P. Lambin, A. Lucas, X.B. Zhang, X.F. Zhang, D. Bernaerts, G. Van Tendeloo, S. Amelinckx, J. Van Landuyt, The study of carbon nanotubes produced by catalytic method, *Chemical Physics Letters* 223(4) (1994) 329-335.

[24] A. Szabó, C. Perri, A. Csató, G. Giordano, D. Vuono, J.B. Nagy, *Synthesis Methods of Carbon Nanotubes and Related Materials*, *Materials* 3(5) (2010) 3092-3140.

[25] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, Electronic structure of graphene tubules based on C₆₀, *Physical Review B* 46(3) (1992) 1804-1811.

[26] X.B. Zhang, X.F. Zhang, S. Amelinckx, G. Van Tendeloo, J. Van Landuyt, The reciprocal space of carbon tubes: a detailed interpretation of the electron diffraction effects, *Ultramicroscopy* 54(2) (1994) 237-249.

[27] P. Lambin, Electronic structure of carbon nanotubes, *Comptes Rendus Physique* 4(9) (2003) 1009-1019.

[28] M.M.J. Treacy, T.W. Ebbesen, J.M. Gibson, Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes, *Nature* 381(6584) (1996) 678-680.

[29] M. Penza, R. Rossi, M. Alvisi, M.A. Signore, G. Cassano, D. Dimaio, R. Pentassuglia, E. Piscopiello, E. Serra, M. Falconieri, Characterization of metal-modified and vertically-aligned carbon nanotube films for functionally enhanced gas sensor applications, *Thin Solid Films* 517(22) (2009) 6211-6216.

[30] N. Karousis, N. Tagmatarchis, D. Tasis, Current Progress on the Chemical Modification of Carbon Nanotubes, *Chemical Reviews* 110(9) (2010) 5366-5397.

[31] D.S. Ahmed, A.J. Haider, M.R. Mohammad, Comparison of Functionalization of Multi-Walled Carbon Nanotubes Treated by Oil Olive and Nitric Acid and their Characterization, *Energy Procedia* 36 (2013) 1111-1118.

[32] P. Cañete-Rosales, A. Álvarez-Lueje, S. Bollo, Ethylenediamine-functionalized multi-walled carbon nanotubes prevent cationic dispersant use in the electrochemical detection of dsDNA, *Sensors and Actuators B: Chemical* 191 (2014) 688-694.

[33] M. Burghard, V. Krstic, G.S. Duesberg, G. Philipp, J. Muster, S. Roth, C. Journet, P. Bernier, Carbon SWNTs as wires and structural templates between nanoelectrodes, *Synthetic Metals* 103(1) (1999) 2540-2542.

[34] T. Sainsbury, D. Fitzmaurice, Carbon-Nanotube-Templated and Pseudorotaxane-Formation-Driven Gold Nanowire Self-Assembly, *Chemistry of Materials* 16(11) (2004) 2174-2179.

[35] K. Kordás, T. Mustonen, G. Tóth, H. Jantunen, M. Lajunen, C. Soldano, S. Talapatra, S. Kar, R. Vajtai, P.M. Ajayan, Inkjet Printing of Electrically Conductive Patterns of Carbon Nanotubes, *Small* 2(8-9) (2006) 1021-1025.

[36] Á. Kukovecz, Egydimenziós nanoszerkezetek és hálózataik létrehozása, módosítása és néhány felhasználási lehetősége, 2017.

[37] S. Bandow, A.M. Rao, K.A. Williams, A. Thess, R.E. Smalley, P.C. Eklund, Purification of Single-Wall Carbon Nanotubes by Microfiltration, *The Journal of Physical Chemistry B* 101(44) (1997) 8839-8842.

[38] X. Zhang, Hydroentangling: A Novel Approach to High-Speed Fabrication of Carbon Nanotube Membranes, *Advanced Materials* 20(21) (2008) 4140-4144.

[39] R. Smajda, Á. Kukovecz, Z. Kónya, I. Kiricsi, Structure and gas permeability of multi-wall carbon nanotube buckypapers, *Carbon* 45(6) (2007) 1176-1184.

- [40] Y. Li, S. Wang, Q. Wang, M. Xing, Enhancement of fracture properties of polymer composites reinforced by carbon nanotubes: A molecular dynamics study, *Carbon* 129 (2018) 504-509.
- [41] S. Aldajah, Y. Haik, Transverse strength enhancement of carbon fiber reinforced polymer composites by means of magnetically aligned carbon nanotubes, *Materials & Design* 34 (2012) 379-383.
- [42] M. Zhang, W. Wang, F. Wu, P. Yuan, C. Chi, N. Zhou, Magnetic and fluorescent carbon nanotubes for dual modal imaging and photothermal and chemo-therapy of cancer cells in living mice, *Carbon* 123 (2017) 70-83.
- [43] C.W. Tan, K.H. Tan, Y.T. Ong, A.R. Mohamed, S.H.S. Zein, S.H. Tan, Energy and environmental applications of carbon nanotubes, *Environmental Chemistry Letters* 10(3) (2012) 265-273.
- [44] P. Bondavalli, P. Legagneux, D. Pribat, Carbon nanotubes based transistors as gas sensors: State of the art and critical review, *Sensors and Actuators B: Chemical* 140(1) (2009) 304-318.
- [45] A. Boyd, I. Dube, G. Fedorov, M. Paranjape, P. Barbara, Gas sensing mechanism of carbon nanotubes: From single tubes to high-density networks, *Carbon* 69 (2014) 417-423.
- [46] A.K. Mishra, S. Ramaprabhu, Magnetite Decorated Multiwalled Carbon Nanotube Based Supercapacitor for Arsenic Removal and Desalination of Seawater, *The Journal of Physical Chemistry C* 114(6) (2010) 2583-2590.
- [47] N. Hordy, D. Rabilloud, J.-L. Meunier, S. Coulombe, High temperature and long-term stability of carbon nanotube nanofluids for direct absorption solar thermal collectors, *Solar Energy* 105 (2014) 82-90.
- [48] F. Mousavi, A.A. Taherpour, A carbon nanotube-iron (III) oxide nanocomposite as a cathode in dye-sensitized solar cells: Computational modeling and electrochemical investigations, *Electrochimica Acta* 318 (2019) 617-624.
- [49] J.H. Lee, Y.J. Jang, D.W. Kim, R. Cheruku, S. Thogiti, K.-S. Ahn, J.H. Kim, Application of polypyrrole/sodium dodecyl sulfate/carbon nanotube counter electrode for solid-state dye-sensitized solar cells and dye-sensitized solar cells, *Chemical Papers* 73(11) (2019) 2749-2755.
- [50] W. Maiaugree, T. Tansoon, V. Amornkitbamrung, E. Swatsitang, Ni₃S₂@MWCNTs films for effective counter electrodes of dye-sensitized solar cells, *Current Applied Physics* 19(12) (2019) 1355-1361.
- [51] E. Akbari, Z. Buntat, Benefits of using carbon nanotubes in fuel cells: a review, *International Journal of Energy Research* 41(1) (2017) 92-102.
- [52] J. Luo, L. Yang, T. Li, L. Yang, X. Luo, J.C. Crittenden, Three-dimensional electrode interface assembled from rGO nanosheets and carbon nanotubes for highly electrocatalytic oxygen reduction, *Chemical Engineering Journal* 378 (2019) 122127.
- [53] W. Zhang, H. Sun, Z. Zhu, R. Jiao, P. Mu, W. Liang, A. Li, N-doped hard carbon nanotubes derived from conjugated microporous polymer for electrocatalytic oxygen reduction reaction, *Renewable Energy* 146 (2020) 2270-2280.
- [54] J. Shen, J. Gao, L. Ji, X. Chen, C. Wu, Three-dimensional interlinked Co₃O₄-CNTs hybrids as novel oxygen electrocatalyst, *Applied Surface Science* 497 (2019) 143818.
- [55] E. Kiseleva, A. Vasilenko, Gas Diffusion Layers from functional carbon materials for fuel cells used in energy installations, *MATEC Web Conf.* 161 (2018).
- [56] S. Kaushal, A.K. Sahu, M. Rani, S.R. Dhakate, Multiwall carbon nanotubes tailored porous carbon fiber paper-based gas diffusion layer performance in polymer electrolyte membrane fuel cell, *Renewable Energy* 142 (2019) 604-611.

- [57] Y. Song, C. Wang, High-power biofuel cells based on three-dimensional reduced graphene oxide/carbon nanotube micro-arrays, *Microsystems & Nanoengineering* 5(1) (2019).
- [58] G. Jiang, R. Hu, X. Wang, X. Xi, R. Wang, Z. Wei, X. Li, B. Tang, Preparation of superhydrophobic and superoleophilic polypropylene fibers with application in oil/water separation, *Journal of the Textile Institute* 104(8) (2013) 790-797.
- [59] X. Dong, J. Chen, Y. Ma, J. Wang, M.B. Chan-Park, X. Liu, L. Wang, W. Huang, P. Chen, Superhydrophobic and superoleophilic hybrid foam of graphene and carbon nanotube for selective removal of oils or organic solvents from the surface of water, *Chemical Communications* 48(86) (2012) 10660.
- [60] J. Gu, P. Xiao, J. Chen, J. Zhang, Y. Huang, T. Chen, Janus Polymer/Carbon Nanotube Hybrid Membranes for Oil/Water Separation, *ACS Applied Materials & Interfaces* 6(18) (2014) 16204-16209.
- [61] H. Parangusan, D. Ponnamm, M. Hassan, S. Adham, M. Al-Maadeed, Designing Carbon Nanotube-Based Oil Absorbing Membranes from Gamma Irradiated and Electrospun Polystyrene Nanocomposites, *Materials* 12(5) (2019) 709.
- [62] R. Yadav, A. Subhash, N. Chemmenchery, B. Kandasubramanian, Graphene and Graphene Oxide for Fuel Cell Technology, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 57(29) (2018) 9333-9350.
- [63] A. Kirubakaran, S. Jain, R.K. Nema, A review on fuel cell technologies and power electronic interface, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13(9) (2009) 2430-2440.
- [64] A. Ganesan, M. Narayanasamy, Ultra-low loading of platinum in proton exchange membrane-based fuel cells: a brief review, *Materials for Renewable and Sustainable Energy* 8(4) (2019).
- [65] R. O'Hayre, S.-W. Cha, W. Colella, F.B. Prinz, *Fuel Cell Fundamentals*, Third ed., Wiley 2016.
- [66] C.K. Dyer, Fuel cells for portable applications, *Journal of Power Sources* 106(1) (2002) 31-34.
- [67] M.W. Ellis, M.R.V. Spakovsky, D.J. Nelson, Fuel cell systems: efficient, flexible energy conversion for the 21st century, *Proceedings of the IEEE* 89(12) (2001) 1808-1818.
- [68] S.K. Kamarudin, F. Achmad, W.R.W. Daud, Overview on the application of direct methanol fuel cell (DMFC) for portable electronic devices, *International Journal of Hydrogen Energy* 34(16) (2009) 6902-6916.
- [69] W. Ying, J. Ke, W. Lee, T. Yang, C. Kim, Effects of cathode channel configurations on the performance of an air-breathing PEMFC, *International Journal of Hydrogen Energy* 30(12) (2005) 1351-1361.
- [70] S.U. Jeong, E.A. Cho, H.-J. Kim, T.-H. Lim, I.-H. Oh, S.H. Kim, Effects of cathode open area and relative humidity on the performance of air-breathing polymer electrolyte membrane fuel cells, *Journal of Power Sources* 158(1) (2006) 348-353.
- [71] N. Sammes, *Fuel cell technology: reaching towards commercialization*, Springer Science & Business Media 2006.
- [72] J. Li, D.-d. Ye, X. Zhu, Q. Liao, Y.-d. Ding, X. Tian, Effect of wettability of anode microporous layer on performance and operation duration of passive air-breathing direct methanol fuel cells, *Journal of Applied Electrochemistry* 39(10) (2009) 1771-1778.
- [73] Y.S. Li, T.S. Zhao, J.B. Xu, S.Y. Shen, W.W. Yang, Effect of cathode micro-porous layer on performance of anion-exchange membrane direct ethanol fuel cells, *Journal of Power Sources* 196(4) (2011) 1802-1807.

- [74] M.A. Abdelkareem, A. Allagui, E.T. Sayed, M. El Haj Assad, Z. Said, K. Elsaid, Comparative analysis of liquid versus vapor-feed passive direct methanol fuel cells, *Renewable Energy* 131 (2019) 563-584.
- [75] C. Xu, A. Faghri, X. Li, T. Ward, Methanol and water crossover in a passive liquid-feed direct methanol fuel cell, *International Journal of Hydrogen Energy* 35(4) (2010) 1769-1777.
- [76] V.B. Oliveira, J.P. Pereira, A.M.F.R. Pinto, Effect of anode diffusion layer (GDL) on the performance of a passive direct methanol fuel cell (DMFC), *International Journal of Hydrogen Energy* 41(42) (2016) 19455-19462.
- [77] M.Z.F. Kamarudin, S.K. Kamarudin, M.S. Masdar, W.R.W. Daud, Review: Direct ethanol fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy* 38(22) (2013) 9438-9453.
- [78] S. Song, W. Zhou, Z. Zhou, L. Jiang, G. Sun, Q. Xin, V. Leontidis, S. Kontou, P. Tsiakaras, Direct ethanol PEM fuel cells: The case of platinum based anodes, *International Journal of Hydrogen Energy* 30(9) (2005) 995-1001.
- [79] I.V. Zenyuk, D.Y. Parkinson, L.G. Connolly, A.Z. Weber, Gas-diffusion-layer structural properties under compression via X-ray tomography, *Journal of Power Sources* 328 (2016) 364-376.
- [80] A. Arvay, E. Yli-Rantala, C.H. Liu, X.H. Peng, P. Koski, L. Cindrella, P. Kauranen, P.M. Wilde, A.M. Kannan, Characterization techniques for gas diffusion layers for proton exchange membrane fuel cells – A review, *Journal of Power Sources* 213 (2012) 317-337.
- [81] J.Z. Fishman, H. Leung, A. Bazylak, Droplet pinning by PEM fuel cell GDL surfaces, *International Journal of Hydrogen Energy* 35(17) (2010) 9144-9150.
- [82] P. Antonacci, S. Chevalier, J. Lee, N. Ge, J. Hinebaugh, R. Yip, Y. Tabuchi, T. Kotaka, A. Bazylak, Balancing mass transport resistance and membrane resistance when tailoring microporous layer thickness for polymer electrolyte membrane fuel cells operating at high current densities, *Electrochimica Acta* 188 (2016) 888-897.
- [83] Z. Qi, A. Kaufman, Improvement of water management by a microporous sublayer for PEM fuel cells, *Journal of Power Sources* 109(1) (2002) 38-46.
- [84] L.R. Jordan, A.K. Shukla, T. Behrsing, N.R. Avery, B.C. Muddle, M. Forsyth, Diffusion layer parameters influencing optimal fuel cell performance, *Journal of Power Sources* 86(1) (2000) 250-254.
- [85] G.-G. Park, Y.-J. Sohn, T.-H. Yang, Y.-G. Yoon, W.-Y. Lee, C.-S. Kim, Effect of PTFE contents in the gas diffusion media on the performance of PEMFC, *Journal of Power Sources* 131(1-2) (2004) 182-187.
- [86] M. Möst, M. Rzepka, U. Stimming, Analysis of the diffusive mass transport in the anode side porous backing layer of a direct methanol fuel cell, *Journal of Power Sources* 191(2) (2009) 456-464.
- [87] J.T. Gostick, M.A. Ioannidis, M.W. Fowler, M.D. Pritzker, Wettability and capillary behavior of fibrous gas diffusion media for polymer electrolyte membrane fuel cells, *Journal of Power Sources* 194(1) (2009) 433-444.
- [88] M. Han, J.H. Xu, S.H. Chan, S.P. Jiang, Characterization of gas diffusion layers for PEMFC, *Electrochimica Acta* 53(16) (2008) 5361-5367.
- [89] R. Flückiger, S.A. Freunberger, D. Kramer, A. Wokaun, G.G. Scherer, F.N. Büchi, Anisotropic, effective diffusivity of porous gas diffusion layer materials for PEFC, *Electrochimica Acta* 54(2) (2008) 551-559.
- [90] R.R. Rashapov, J. Unno, J.T. Gostick, Characterization of PEMFC Gas Diffusion Layer Porosity, *Journal of The Electrochemical Society* 162(6) (2015) F603-F612.

- [91] Z. Fishman, J. Hinebaugh, A. Bazylak, Microscale Tomography Investigations of Heterogeneous Porosity Distributions of PEMFC GDLs, *Journal of The Electrochemical Society* 157(11) (2010) B1643.
- [92] J. Farmer, B. Duong, S. Seraphin, S. Shimpalee, M.J. Martínez-Rodríguez, J.W. Van Zee, Assessing porosity of proton exchange membrane fuel cell gas diffusion layers by scanning electron microscope image analysis, *Journal of Power Sources* 197 (2012) 1-11.
- [93] D.A. J. Rouquerol, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. H. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing, K. K. Unger, Recommendations for the characterization of porous solids, *Pure and Applied Chemistry* 66 (1994) 1739–1758.
- [94] C.S. Kong, D.-Y. Kim, H.-K. Lee, Y.-G. Shul, T.-H. Lee, Influence of pore-size distribution of diffusion layer on mass-transport problems of proton exchange membrane fuel cells, *Journal of Power Sources* 108(1) (2002) 185-191.
- [95] J.H. Nam, M. Kaviani, Effective diffusivity and water-saturation distribution in single- and two-layer PEMFC diffusion medium, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 46(24) (2003) 4595-4611.
- [96] H.-K. Lee, J.-H. Park, D.-Y. Kim, T.-H. Lee, A study on the characteristics of the diffusion layer thickness and porosity of the PEMFC, *Journal of Power Sources* 131(1-2) (2004) 200-206.
- [97] B.A. Braz, V.B. Oliveira, A.M.F.R. Pinto, Experimental studies of the effect of cathode diffusion layer properties on a passive direct methanol fuel cell power output, *International Journal of Hydrogen Energy* 44(35) (2019) 19334-19343.
- [98] N.K. Shrivastava, S.B. Thombre, R.B. Chadge, Liquid feed passive direct methanol fuel cell: challenges and recent advances, *Ionics* 22(1) (2015) 1-23.
- [99] O.A. Obeisun, D.P. Finegan, E. Engebretsen, J.B. Robinson, O.O. Taiwo, G. Hinds, P.R. Shearing, D.J.L. Brett, Ex-situ characterisation of water droplet dynamics on the surface of a fuel cell gas diffusion layer through wettability analysis and thermal characterisation, *International Journal of Hydrogen Energy* 42(7) (2017) 4404-4414.
- [100] J. Lee, R. Yip, P. Antonacci, N. Ge, T. Kotaka, Y. Tabuchi, A. Bazylak, Synchrotron Investigation of Microporous Layer Thickness on Liquid Water Distribution in a PEM Fuel Cell, *Journal of The Electrochemical Society* 162(7) (2015) F669-F676.
- [101] S. Chevalier, J. Lee, N. Ge, R. Yip, P. Antonacci, Y. Tabuchi, T. Kotaka, A. Bazylak, In operando measurements of liquid water saturation distributions and effective diffusivities of polymer electrolyte membrane fuel cell gas diffusion layers, *Electrochimica Acta* 210 (2016) 792-803.
- [102] A.D. Shum, D.Y. Parkinson, X. Xiao, A.Z. Weber, O.S. Burheim, I.V. Zenyuk, Investigating Phase-Change-Induced Flow in Gas Diffusion Layers in Fuel Cells with X-ray Computed Tomography, *Electrochimica Acta* 256 (2017) 279-290.
- [103] P.K. Sow, S. Prass, W. Mérida, An Alternative Approach to Evaluate the Wettability of Carbon Fiber Substrates, *ACS Applied Materials & Interfaces* 7(39) (2015) 22029-22035.
- [104] E.S. Bogy, B. Szilágyi, Á. Kukovecz, Surface pinning explains the low heat transfer coefficient between water and a carbon nanotube film, *Carbon* 100 (2016) 27-35.
- [105] B. Zhang, L. Lu, K.S. Teh, H. Wang, Z. Wan, Y. Tang, An IR thermal imaging method to investigate spreading process of ethanol solution droplets on carbon fiber mats, *Applied Physics A* 122(12) (2016).
- [106] E. Gauthier, T. Hellstern, I.G. Kevrekidis, J. Benziger, Drop Detachment and Motion on Fuel Cell Electrode Materials, *ACS Applied Materials & Interfaces* 4(2) (2012) 761-771.

- [107] R. Leach, Introduction to Surface Texture Measurement, in: R. Leach (Ed.), Optical Measurement of Surface Topography, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2011, pp. 1-14.
- [108] D. Chappard, I. Degasne, G. Huré, E. Legrand, M. Audran, M.F. Baslé, Image analysis measurements of roughness by texture and fractal analysis correlate with contact profilometry, *Biomaterials* 24(8) (2003) 1399-1407.
- [109] V. Senthil Velan, G. Velayutham, N. Rajalakshmi, K.S. Dhathathreyan, Influence of compressive stress on the pore structure of carbon cloth based gas diffusion layer investigated by capillary flow porometry, *International Journal of Hydrogen Energy* 39(4) (2014) 1752-1759.
- [110] D. Qiu, H. Janßen, L. Peng, P. Irmischer, X. Lai, W. Lehnert, Electrical resistance and microstructure of typical gas diffusion layers for proton exchange membrane fuel cell under compression, *Applied Energy* 231 (2018) 127-137.
- [111] Y. Wang, S. Wang, M. Li, Y. Gu, Z. Zhang, Piezoresistive response of carbon nanotube composite film under laterally compressive strain, *Sensors and Actuators A: Physical* 273 (2018) 140-146.
- [112] M.J. Yee, N.M. Mubarak, E.C. Abdullah, M. Khalid, R. Walvekar, R.R. Karri, S. Nizamuddin, A. Numan, Carbon nanomaterials based films for strain sensing application—A review, *Nano-Structures & Nano-Objects* 18 (2019) 100312.
- [113] Q. Li, S. Luo, Y. Wang, Q.-M. Wang, Carbon based polyimide nanocomposites thin film strain sensors fabricated by ink-jet printing method, *Sensors and Actuators A: Physical* 300 (2019) 111664.
- [114] D. Xiang, X. Zhang, Y. Li, E. Harkin-Jones, Y. Zheng, L. Wang, C. Zhao, P. Wang, Enhanced performance of 3D printed highly elastic strain sensors of carbon nanotube/thermoplastic polyurethane nanocomposites via non-covalent interactions, *Composites Part B: Engineering* 176 (2019) 107250.
- [115] M. Abshirini, M. Charara, P. Marashizadeh, M.C. Saha, M.C. Altan, Y. Liu, Functional nanocomposites for 3D printing of stretchable and wearable sensors, *Applied Nanoscience* 9(8) (2019) 2071-2083.
- [116] M.J. Yee, N.M. Mubarak, M. Khalid, E.C. Abdullah, P. Jagadish, Synthesis of polyvinyl alcohol (PVA) infiltrated MWCNTs buckypaper for strain sensing application, *Scientific Reports* 8(1) (2018).
- [117] S. Timsit, Electrical contact resistance: properties of stationary interfaces, *Electrical Contacts - 1998. Proceedings of the Forty-Fourth IEEE Holm Conference on Electrical Contacts* (Cat. No.98CB36238), 1998, pp. 1-19.
- [118] V. Kumar, H. Haspel, K. Nagy, A. Rawal, A. Kukovecz, Leveraging compressive stresses to attenuate the electrical resistivity of buckypaper, *Carbon* 110 (2016) 62-68.
- [119] T. Komori, K. Makishima, Numbers of Fiber-to-Fiber Contacts in General Fiber Assemblies, *Textile Research Journal* 47(1) (1977) 13-17.
- [120] A. Allaoui, S.V. Hoa, P. Evesque, J. Bai, Electronic transport in carbon nanotube tangles under compression: The role of contact resistance, *Scripta Materialia* 61(6) (2009) 628-631.
- [121] R.L.D. Whitby, T. Fukuda, T. Maekawa, S.L. James, S.V. Mikhlovsky, Geometric control and tuneable pore size distribution of buckypaper and buckydiscs, *Carbon* 46(6) (2008) 949-956.
- [122] R.L.D. Whitby, T. Fukuda, T. Maekawa, S.V. Mikhlovsky, A.B. Cundy, Real-time imaging of complex nanoscale mechanical responses of carbon nanotubes in highly compressible porous monoliths, *Nanotechnology* 21(7) (2010) 075707.
- [123] S.V. Lomov, L. Gorbatikh, I. Verpoest, A model for the compression of a random assembly of carbon nanotubes, *Carbon* 49(6) (2011) 2079-2091.

- [124] J. Che, P. Chen, M.B. Chan-Park, High-strength carbon nanotube buckypaper composites as applied to free-standing electrodes for supercapacitors, *Journal of Materials Chemistry A* 1(12) (2013) 4057.
- [125] D.A. Jack, C.S. Yeh, Z. Liang, S. Li, J.G. Park, J.C. Fielding, Electrical conductivity modeling and experimental study of densely packed SWCNT networks, *Nanotechnology* 21(19) (2010) 195703.
- [126] S. Toll, J.-A.E. Manson, Elastic Compression of a Fiber Network, *Journal of Applied Mechanics* 62(1) (1995) 223-226.
- [127] A. Allaoui, S. Toll, P. Evesque, J. Bai, On the compressive response of carbon nanotube tangles, *Physics Letters A* 373(35) (2009) 3169-3173.
- [128] A. Rawal, V. Kumar, Compressibility of highly porous network of carbon nanotubes, *Applied Physics Letters* 103(15) (2013) 153103.
- [129] V. Kumar, A. Rawal, Compression induced electrical response of entangled network of carbon nanomaterials, *Polymer* 84 (2016) 117-120.
- [130] R.B. Finch, Part II: Theory of the Pressure Distribution and Contact Area Between Fibers, *Textile Research Journal* 21(6) (1951) 383-392.
- [131] G. Schuszter, E.-S. Bogya, D. Horváth, Á. Tóth, H. Haspel, Á. Kukovecz, Liquid droplet evaporation from buckypaper: On the fundamental properties of the evaporation profile, *Microporous and Mesoporous Materials* 209 (2015) 105-112.
- [132] M. Abuku, H. Janssen, J. Poesen, S. Roels, Impact, absorption and evaporation of raindrops on building facades, *Building and Environment* 44(1) (2009) 113-124.
- [133] M. Guilizzoni, G. Sotgia, Experimental analysis on the shape and evaporation of water drops on high effusivity, microfinned surfaces, *Experimental Thermal and Fluid Science* 34(1) (2010) 93-103.
- [134] R. Gulfam, P. Zhang, Power generation and longevity improvement of renewable energy systems via slippery surfaces – A review, *Renewable Energy* 143 (2019) 922-938.
- [135] K.S. Birdi, D.T. Vu, Wettability and the evaporation rates of fluids from solid surfaces, *Journal of Adhesion Science and Technology* 7(6) (1993) 485-493.
- [136] T. Gilányi, *KOLLOIDKÉMIA: NANORENDSZEREK ÉS HATÁRFELÜLETEK-egyetemi jegyzet*, ELTE Kolloidkémiai és Kolloidtechnológiai Tanszék, Budapest, 2005.
- [137] S.A. Kulinich, M. Farzaneh, Effect of contact angle hysteresis on water droplet evaporation from super-hydrophobic surfaces, *Applied Surface Science* 255(7) (2009) 4056-4060.
- [138] N. Anantharaju, M. Panchagnula, S. Neti, Evaporating drops on patterned surfaces: Transition from pinned to moving triple line, *Journal of Colloid and Interface Science* 337(1) (2009) 176-182.
- [139] Y.-C. Liao, C.-K. Chiang, Y.-W. Lu, Contact Angle Hysteresis on Textured Surfaces with Nanowire Clusters, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 13(4) (2013) 2729-2734.
- [140] P. Hao, C. Lv, F. He, Evaporating behaviors of water droplet on superhydrophobic surface, *Science China Physics, Mechanics and Astronomy* 55(12) (2012) 2463-2468.
- [141] K. Sefiane, S. David, M.E.R. Shanahan, Wetting and Evaporation of Binary Mixture Drops, *The Journal of Physical Chemistry B* 112(36) (2008) 11317-11323.
- [142] K. Sefiane, L. Tadrist, M. Douglas, Experimental study of evaporating water–ethanol mixture sessile drop: influence of concentration, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 46(23) (2003) 4527-4534.
- [143] L. Shi, P. Shen, D. Zhang, Q. Lin, Q. Jiang, Wetting and evaporation behaviors of water-ethanol sessile drops on PTFE surfaces, *Surface and Interface Analysis* 41(12-13) (2009) 951-955.

- [144] M.E.R. Shanahan, C. Bourgès, Effects of evaporation on contact angles on polymer surfaces, *International Journal of Adhesion and Adhesives* 14(3) (1994) 201-205.
- [145] H.Z. Wang, Z.P. Huang, Q.J. Cai, K. Kulkarni, C.L. Chen, D. Carnahan, Z.F. Ren, Reversible transformation of hydrophobicity and hydrophilicity of aligned carbon nanotube arrays and buckypapers by dry processes, *Carbon* 48(3) (2010) 868-875.
- [146] R.G. Picknett, R. Bexon, The evaporation of sessile or pendant drops in still air, *Journal of Colloid and Interface Science* 61(2) (1977) 336-350.
- [147] R.N. Wenzel, RESISTANCE OF SOLID SURFACES TO WETTING BY WATER, *Industrial & Engineering Chemistry* 28(8) (1936) 988-994.
- [148] A.B.D. Cassie, S. Baxter, Wettability of porous surfaces, *Transactions of the Faraday Society* 40(0) (1944) 546-551.
- [149] T.-G. Cha, J.W. Yi, M.-W. Moon, K.-R. Lee, H.-Y. Kim, Nanoscale Patterning of Microtextured Surfaces to Control Superhydrophobic Robustness, *Langmuir* 26(11) (2010) 8319-8326.
- [150] A. Giacomello, S. Meloni, M. Chinappi, C.M. Casciola, Cassie–Baxter and Wenzel States on a Nanostructured Surface: Phase Diagram, Metastabilities, and Transition Mechanism by Atomistic Free Energy Calculations, *Langmuir* 28(29) (2012) 10764-10772.
- [151] Y. Yuan, T.R. Lee, Contact Angle and Wetting Properties, in: G. Bracco, B. Holst (Eds.), *Surface Science Techniques*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2013, pp. 3-34.
- [152] D. Brutin, B. Sobac, F. Rigollet, C. Le Niliot, Infrared visualization of thermal motion inside a sessile drop deposited onto a heated surface, *Experimental Thermal and Fluid Science* 35(3) (2011) 521-530.
- [153] I.V. Zenyuk, A. Lamibrac, J. Eller, D.Y. Parkinson, F. Marone, F.N. Büchi, A.Z. Weber, Investigating Evaporation in Gas Diffusion Layers for Fuel Cells with X-ray Computed Tomography, *The Journal of Physical Chemistry C* 120(50) (2016) 28701-28711.
- [154] S. Nešić, J. Vodnik, Kinetics of droplet evaporation, *Chemical Engineering Science* 46(2) (1991) 527-537.
- [155] K. Nagy, K.G. Rajput, I.Y. Tóth, P.V.K. Rao, S. Sharma, V. Kumar, A. Rawal, A. Kukovecz, Self-similar arrays of carbon nanotubes and nonwoven fibers with tunable surface wettability, *Materials Letters* 228 (2018) 133-136.
- [156] A. Rawal, S. Sharma, V. Kumar, H. Saraswat, Designing superhydrophobic disordered arrays of fibers with hierarchical roughness and low-surface-energy, *Applied Surface Science* 389 (2016) 469-476.
- [157] N. Pan, A Modified Analysis of the Microstructural Characteristics of General Fiber Assemblies, *Textile Research Journal* 63(6) (1993) 336-345.
- [158] A.B.D. Cassie, S. Baxter, Large Contact Angles of Plant and Animal Surfaces, *Nature* 155(3923) (1945) 21-22.
- [159] P.V. Kameswara Rao, A. Rawal, V. Kumar, K.G. Rajput, Compression-recovery model of absorptive glass mat (AGM) separator guided by X-ray micro-computed tomography analysis, *Journal of Power Sources* 365 (2017) 389-398.
- [160] D.H. Lee, G.A. Carnaby, S.K. Tandon, Compressional Energy of the Random Fiber Assembly: Part II: Evaluation, *Textile Research Journal* 62(5) (1992) 258-265.
- [161] <https://www.fuelcellstore.com/>, (utolsó megtekintés: 2019.08.06.).
- [162] Á. Kukovecz, Z. Kónya, N. Nagaraju, I. Willems, A. Tamási, A. Fonseca, J.B. Nagy, I. Kiricsi, Catalytic synthesis of carbon nanotubes over Co, Fe and Ni containing conventional and sol–gel silica–aluminas, *Physical Chemistry Chemical Physics* 2(13) (2000) 3071-3076.

- [163] K. Gelin, A. Bodin, P. Gatenholm, A. Mihranyan, K. Edwards, M. Strømme, Characterization of water in bacterial cellulose using dielectric spectroscopy and electron microscopy, *Polymer* 48(26) (2007) 7623-7631.
- [164] N. Hamzah, M.F.M. Yasin, M.Z.M. Yusop, A. Saat, N.A.M. Subha, Rapid production of carbon nanotubes: a review on advancement in growth control and morphology manipulations of flame synthesis, *Journal of Materials Chemistry A* 5(48) (2017) 25144-25170.
- [165] I.D. Rosca, F. Watari, M. Uo, T. Akasaka, Oxidation of multiwalled carbon nanotubes by nitric acid, *Carbon* 43(15) (2005) 3124-3131.
- [166] R. Barabás, G. Katona, E.S. Bogya, M.V. Diudea, A. Szentes, B. Zsirka, J. Kovács, L. Kékedy-Nagy, M. Czíkó, Preparation and characterization of carboxyl functionalized multiwall carbon nanotubes–hydroxyapatite composites, *Ceramics International* 41(10) (2015) 12717-12727.
- [167] Á. Kukovecz, R. Smajda, Z. Kónya, I. Kiricsi, Controlling the pore diameter distribution of multi-wall carbon nanotube buckypapers, *Carbon* 45(8) (2007) 1696-1698.
- [168] J.W.S. Hearle, M.A.I. Sultan, T.N. Choudhari, 9—A STUDY OF NEEDLED FABRICS. PART II: EFFECTS OF THE NEEDLING PROCESS, *The Journal of The Textile Institute* 59(2) (1968) 103-116.
- [169] J.W.S. Hearle, A.T. Purdy, The structure of needle punched fabric, *Fibre Science and Technology* 4(2) (1971) 81-100.
- [170] J.W.S. Hearle, A.T. Purdy, On the nature of deformation of needled fabrics, *Fibre Science and Technology* 5(2) (1972) 113-128.
- [171] C. Xu, T.S. Zhao, Y.L. He, Effect of cathode gas diffusion layer on water transport and cell performance in direct methanol fuel cells, *Journal of Power Sources* 171(2) (2007) 268-274.
- [172] J. Yu, M.N. Islam, T. Matsuura, M. Tamano, Y. Hayashi, M. Hori, Improving the Performance of a PEMFC with Ketjenblack EC-600JD Carbon Black as the Material of the Microporous Layer, *Electrochemical and Solid-State Letters* 8(6) (2005) A320.
- [173] J. Zhang, D. Jiang, H.-X. Peng, A pressurized filtration technique for fabricating carbon nanotube buckypaper: Structure, mechanical and conductive properties, *Microporous and Mesoporous Materials* 184 (2014) 127-133.
- [174] B. Gackiewicz, K. Lamorski, C. Sławiński, Saturated water conductivity estimation based on X-ray CT images – evaluation of the impact of thresholding errors, *International Agrophysics* 33(1) (2019) 49-60.
- [175] P.C. Baveye, M. Laba, W. Otten, L. Bouckaert, P. Dello Sterpaio, R.R. Goswami, D. Grinev, A. Houston, Y. Hu, J. Liu, S. Mooney, R. Pajor, S. Sleutel, A. Tarquis, W. Wang, Q. Wei, M. Sezgin, Observer-dependent variability of the thresholding step in the quantitative analysis of soil images and X-ray microtomography data, *Geoderma* 157(1-2) (2010) 51-63.
- [176] A. du Plessis, C. Broeckhoven, A. Guelpa, S.G. le Roux, Laboratory x-ray micro-computed tomography: a user guideline for biological samples, *GigaScience* 6(6) (2017).
- [177] Q.W. Li, Y. Li, X.F. Zhang, S.B. Chikkannanavar, Y.H. Zhao, A.M. Dangelewicz, L.X. Zheng, S.K. Doorn, Q.X. Jia, D.E. Peterson, P.N. Arendt, Y.T. Zhu, Structure-Dependent Electrical Properties of Carbon Nanotube Fibers, *Advanced Materials* 19(20) (2007) 3358-3363.
- [178] H. Kajiura, A. Nandyala, A. Bezryadin, Quasi-ballistic electron transport in as-produced and annealed multiwall carbon nanotubes, *Carbon* 43(6) (2005) 1317-1319.
- [179] K.H. Kim, Y. Oh, M.F. Islam, Graphene coating makes carbon nanotube aerogels superelastic and resistant to fatigue, *Nature Nanotechnology* 7 (2012) 562.

- [180] J. Millichamp, T.J. Mason, T.P. Neville, N. Rajalakshmi, R. Jervis, P.R. Shearing, D.J.L. Brett, Mechanisms and effects of mechanical compression and dimensional change in polymer electrolyte fuel cells – A review, *Journal of Power Sources* 284 (2015) 305-320.
- [181] E.M. Khetabi, K. Bouziane, N. Zamel, X. François, Y. Meyer, D. Candusso, Effects of mechanical compression on the performance of polymer electrolyte fuel cells and analysis through in-situ characterisation techniques - A review, *Journal of Power Sources* 424 (2019) 8-26.
- [182] L. Zhang, Y. Liu, H. Song, S. Wang, Y. Zhou, S.J. Hu, Estimation of contact resistance in proton exchange membrane fuel cells, *Journal of Power Sources* 162(2) (2006) 1165-1171.
- [183] P. Zhou, C.W. Wu, G.J. Ma, Contact resistance prediction and structure optimization of bipolar plates, *Journal of Power Sources* 159(2) (2006) 1115-1122.
- [184] A.M. Dafalla, F. Jiang, Stresses and their impacts on proton exchange membrane fuel cells: A review, *International Journal of Hydrogen Energy* 43(4) (2018) 2327-2348.
- [185] J.-H. Lin, W.-H. Chen, Y.-J. Su, T.-H. Ko, Effect of gas diffusion layer compression on the performance in a proton exchange membrane fuel cell, *Fuel* 87(12) (2008) 2420-2424.
- [186] A. Bates, S. Mukherjee, S. Hwang, S.C. Lee, O. Kwon, G.H. Choi, S. Park, Simulation and experimental analysis of the clamping pressure distribution in a PEM fuel cell stack, *International Journal of Hydrogen Energy* 38(15) (2013) 6481-6493.
- [187] A.H. Barber, S.R. Cohen, H.D. Wagner, Static and Dynamic Wetting Measurements of Single Carbon Nanotubes, *Physical Review Letters* 92(18) (2004).
- [188] L. Zhang, J. Wang, C.A. Fuentes, D. Zhang, A.W. Van Vuure, J.W. Seo, D. Seveno, Wettability of carbon nanotube fibers, *Carbon* 122 (2017) 128-140.
- [189] Y. Zhang, M. Li, M. Zhao, D. Li, Influence of polar functional groups introduced by COOH+ implantation on cell growth and anticoagulation of MWCNTs, *Journal of Materials Chemistry B* 1(41) (2013) 5543.
- [190] H.J. Lee, S. Michiels, Preparation of a superhydrophobic rough surface, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 45(3) (2007) 253-261.
- [191] H.J. Lee, Design of artificial lotus leaves using nonwoven fabric, *Journal of Materials Science* 44(17) (2009) 4645-4652.
- [192] D.R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, Internet Version 2005, CRC Press, Boca Raton, FL, 2005.
- [193] C.-K. Chiang, Y.-W. Lu, Evaporation phase change processes of water/methanol mixtures on superhydrophobic nanostructured surfaces, *Journal of Micromechanics and Microengineering* 21(7) (2011) 075003.
- [194] G. McHale, S.M. Rowan, M.I. Newton, M.K. Banerjee, Evaporation and the Wetting of a Low-Energy Solid Surface, *The Journal of Physical Chemistry B* 102(11) (1998) 1964-1967.
- [195] K.A. Nagy, I.Y. Tóth, G. Ballai, Á.T. Varga, I. Szenti, D. Sebők, J. Kopniczky, B. Hopp, Á. Kukovecz, Wetting and evaporation on a carbon cloth type gas diffusion layer for passive direct alcohol fuel cells, *Journal of Molecular Liquids* 304 (2020) 112698.
- [196] S.Y. Misyura, P.A. Strizhak, R.S. Volkov, V.S. Morozov, The influence of the wall microtexture on functional properties and heat transfer, *Journal of Molecular Liquids* 294 (2019) 111670.
- [197] S. Chandra, M. di Marzo, Y.M. Qiao, P. Tartarini, Effect of liquid-solid contact angle on droplet evaporation, *Fire Safety Journal* 27(2) (1996) 141-158.

[198] Y. Fukatani, D. Orejon, Y. Kita, Y. Takata, J. Kim, K. Sefiane, Effect of ambient temperature and relative humidity on interfacial temperature during early stages of drop evaporation, *Physical Review E* 93(4) (2016).

Melléklet

Melléklet 1. További egyenletek a funkcionalizált szénnanocső/nemszőtt textil kompozitok nedvesedési modelljéhez

$$I = \int_0^{\pi} d\beta \int_0^{\pi} J(\beta, \phi) \sin \beta \Omega(\beta, \phi) d\phi \quad (40)$$

$$J(\beta, \phi) = \int_0^{\pi} d\gamma \int_0^{\pi} \sin \chi(\beta, \phi, \gamma, \xi) \Omega(\gamma, \xi) \sin \gamma d\xi \quad (41)$$

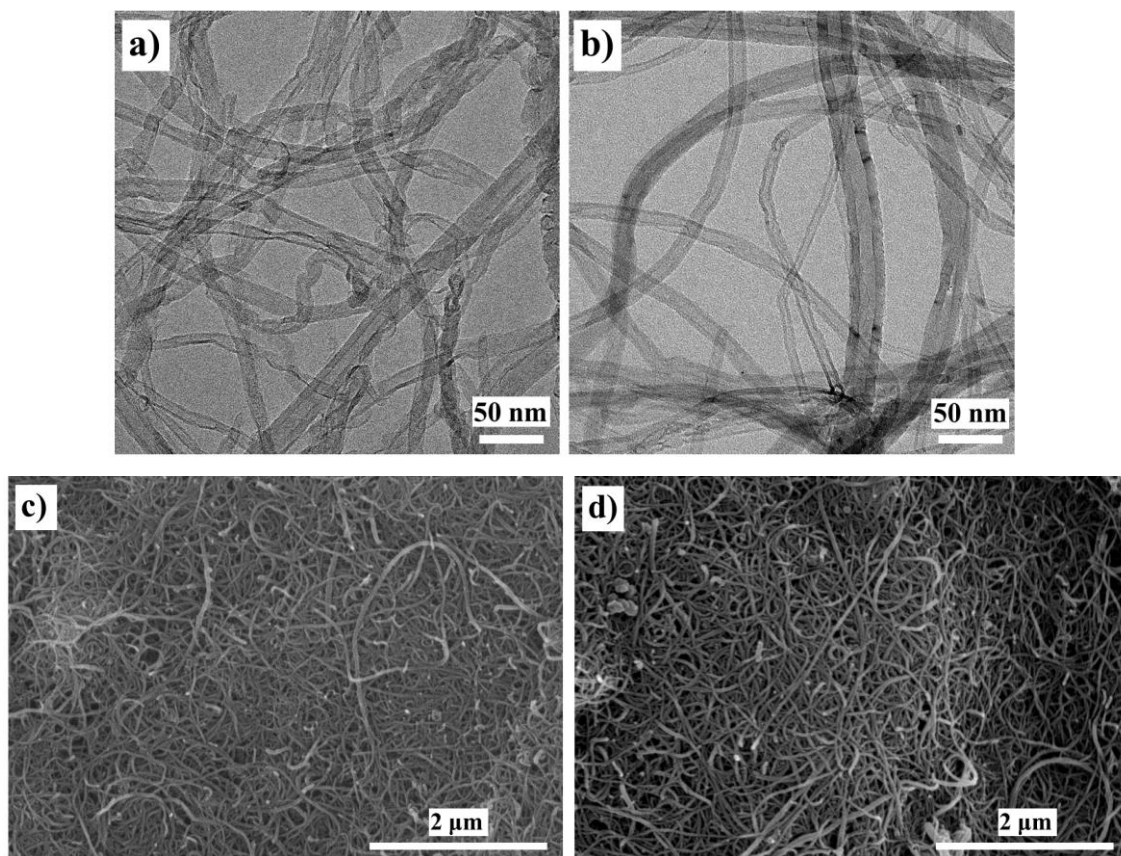
$$F = \int_0^{\pi} d\beta \int_0^{\pi} d\phi \Omega(\beta, \phi) K(\beta, \phi) \sin \beta \quad (42)$$

$$K(\beta, \phi) = \int_{\xi'_1}^{\xi'_2} d\xi \int_{\gamma'_1}^{\gamma'_2} d\gamma \Omega(\gamma, \xi) \frac{\sin \xi}{\sin \chi(\beta, \phi, \gamma, \xi)} \quad (43)$$

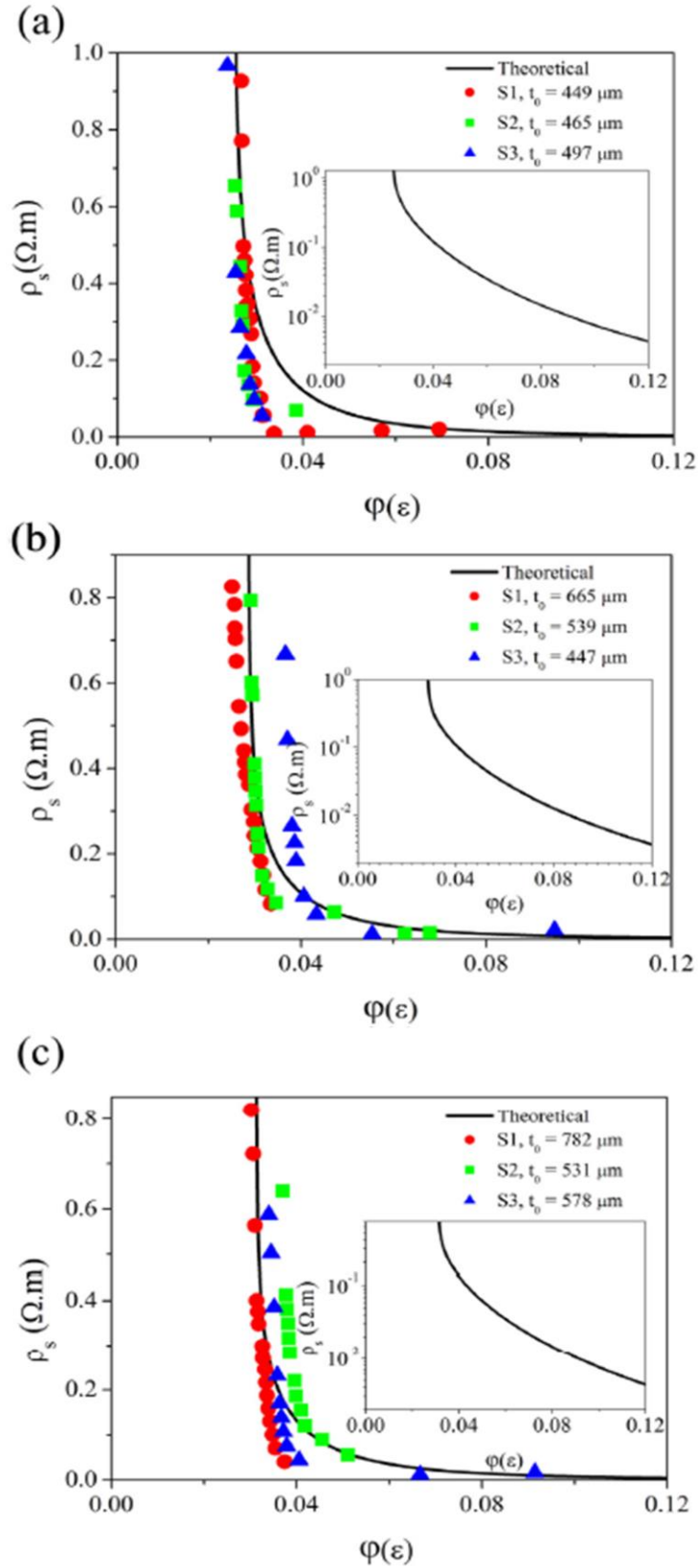
$$\psi = \int_0^{\pi} d\beta \int_0^{\pi} d\phi \Omega(\beta, \phi) J(\beta, \phi) K(\beta, \phi) \sin \beta \quad (44)$$

$$\cos \chi = \cos \beta \cos \gamma + \sin \beta \sin \gamma \cos(\phi - \xi) \quad (45)$$

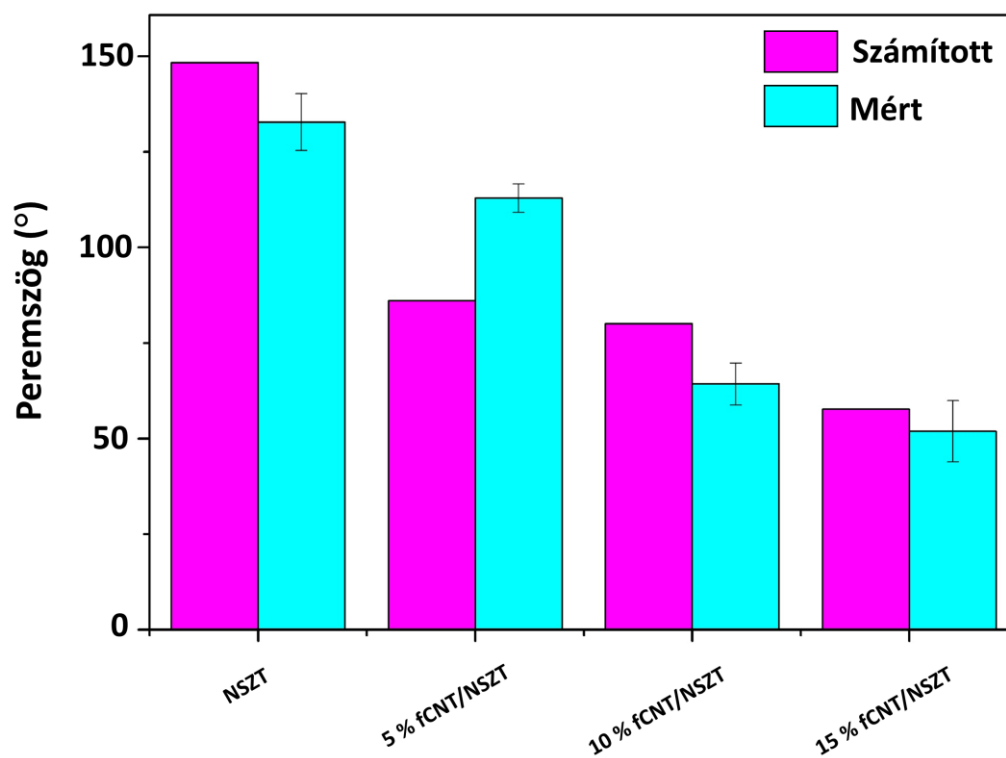
ahol, γ'_1 , γ'_2 , ξ'_1 és ξ'_2 kielégítik a következő feltételeket, azaz $\pi - \sin^{-1}\left(\frac{1}{s}\right) > \chi > \sin^{-1}\left(\frac{1}{s}\right)$, ahol s a szál hossz-átmérő aránya, χ két szál tengelyei által bezárt szög, $\Omega(\beta, \phi)$ és $\Omega(\gamma, \xi)$ pedig a szálak orientációs eloszlását fejezik ki.



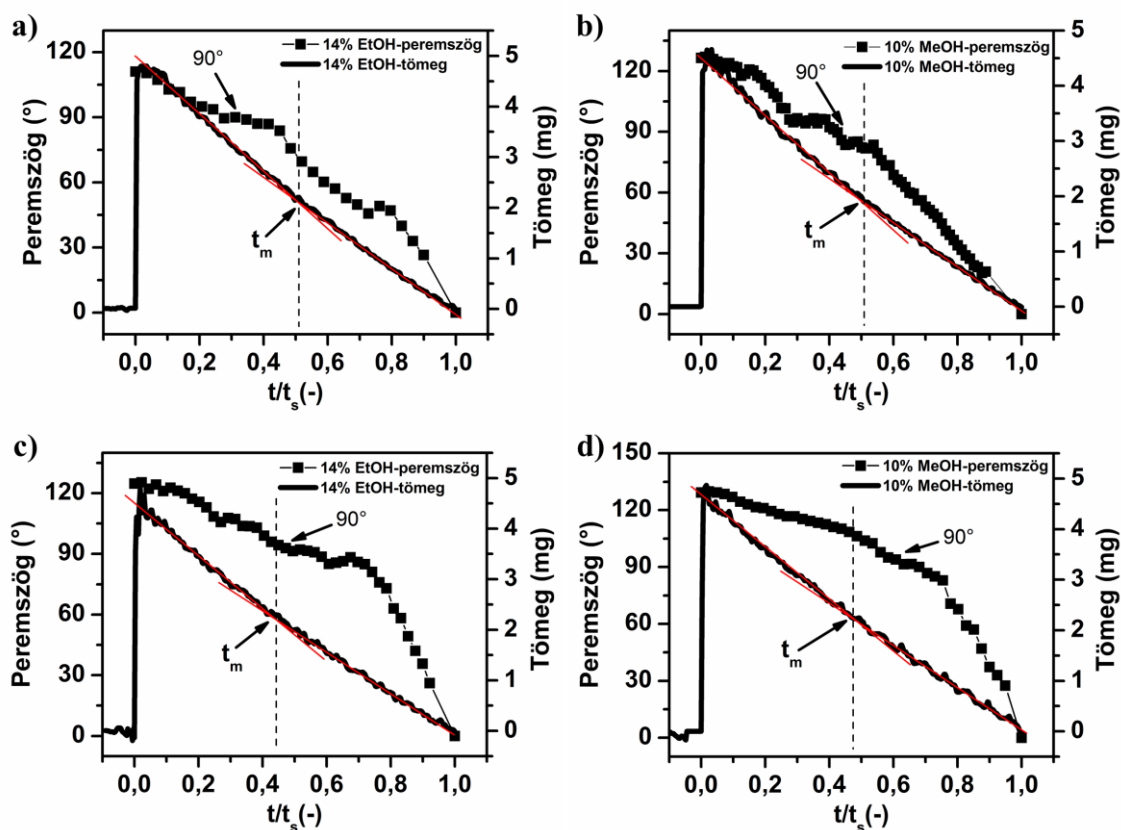
Melléklet 2. Karboxilcsoportokkal funkcionizált többfalú szén nanocső (a) és nem- funkcionizált szén nanocső (b) TEM, illetve fCNT (c) és nfcCNT (d) SEM felvételei.



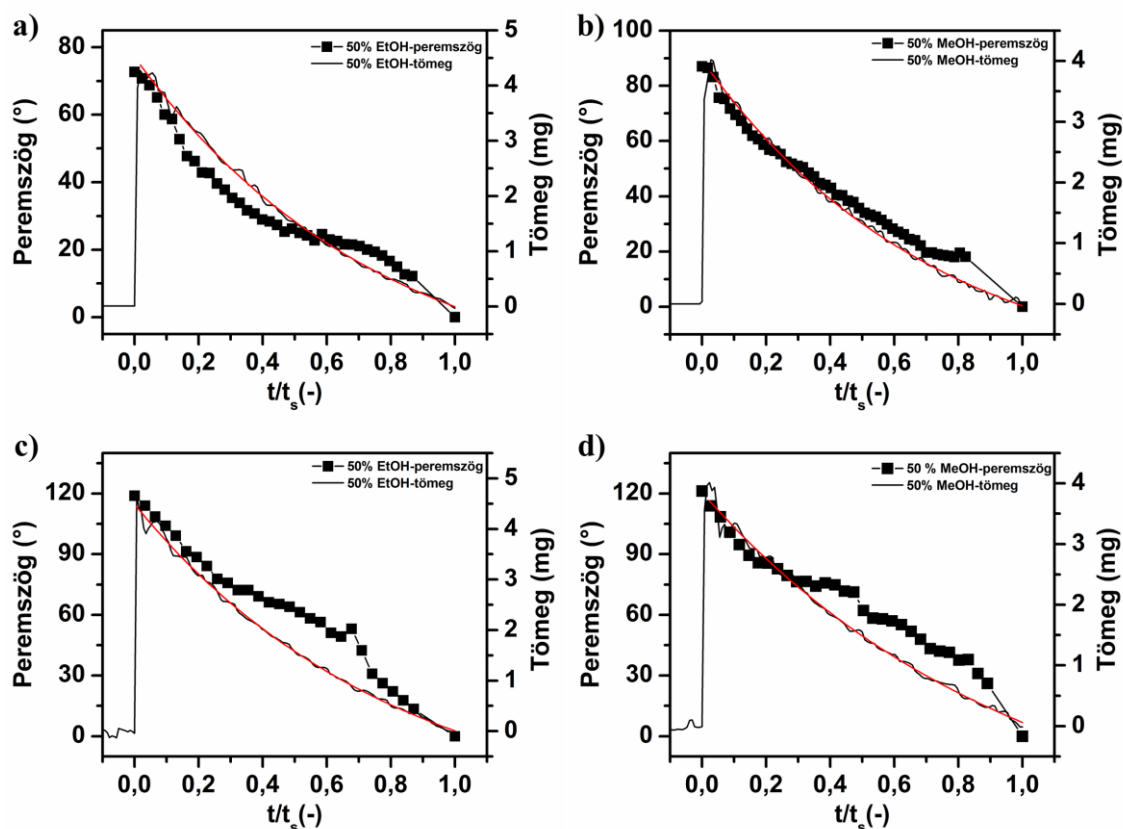
Melléklet 3. Az összenyomás által kiváltott elektromos ellenállás elméleti és kísérleti eredményeinek összehasonlítása az (a) BP1 (b) BP2 és (c) BP3 minták esetén, ahol a BP a „buckypaper” rövidítése, azaz a szén nanocső filmé. Minden minta esetén 3 film elektromos ellenállását határoztuk meg. A t_0 az egyes filmek kezdeti vastagságát jelölik [118].



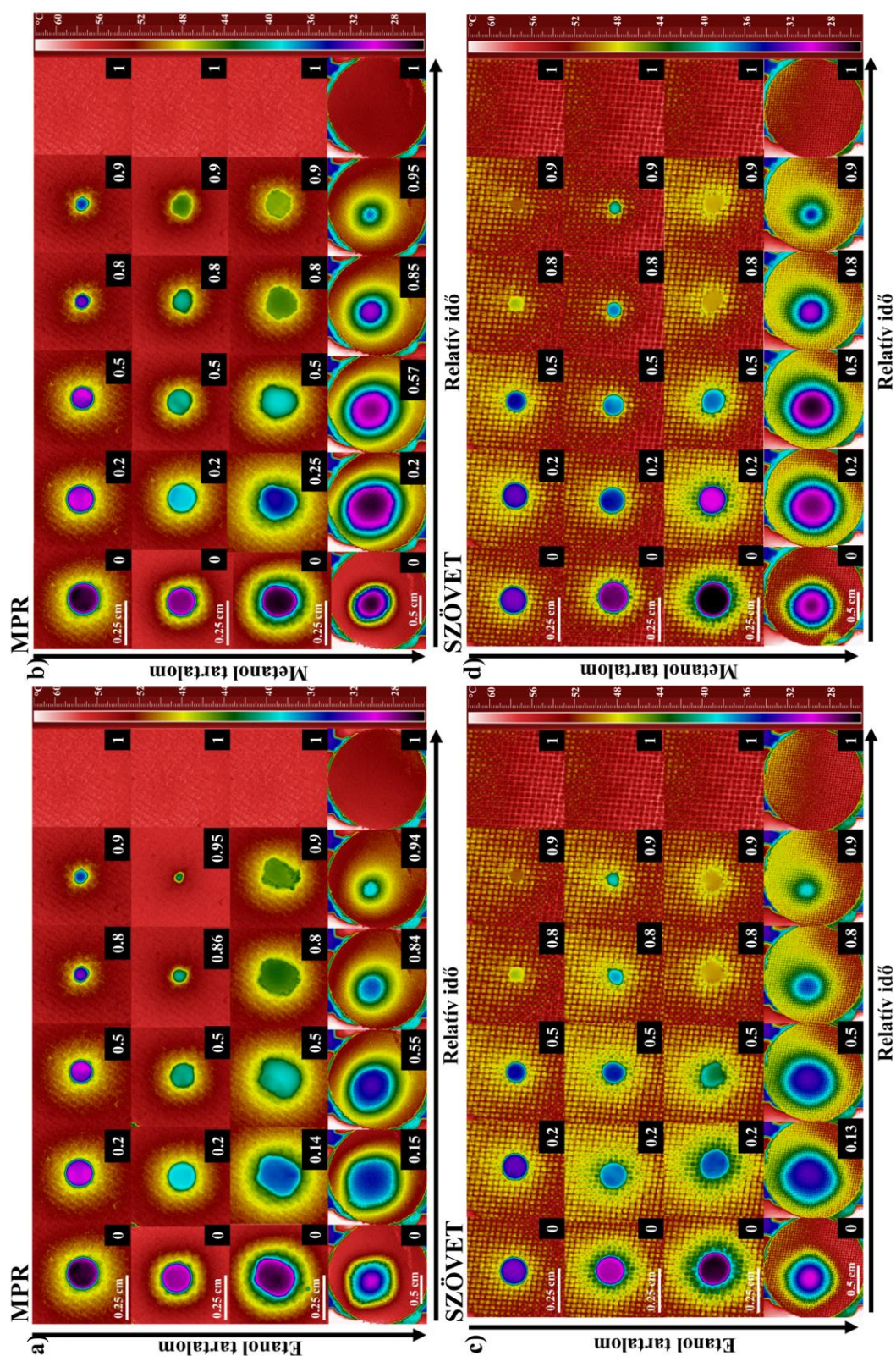
Melléklet 4. Az NSZT és az fCNT/NSZT kompozit mintákra számított és mintákon mért látszólagos egyensúlyi peremszög értékek [155].



Melléklet 5. A 14% EtOH (a) és a 10% MeOH (b) elegyek tömegcsökkenési görbéi (—). A minta mikropórusos (a-b) és a szövetes (c-d) oldali tömegcsökkenésére illesztett egyenesek (—) együtt vannak ábrázolva a peremszög mérésekkel (■). Az adatok a relatív t/t_s idők függvényében vannak ábrázolva, ahol t az aktuális idő és a t_s a csepp felszínről való elpárolgásának az idejét jelöli. Ezekben az esetekben a $t_s \sim t_t$ -vel, vagyis a csepp teljes párolgásának az ideje (t_t) egyenlő a felszínről való elpárolgással. A szaggatott vonalak jelölik az illesztett egyenesek metszéspontjait, ezek csak a szemet vezetik az ábrán. Minden esetben 5 μ l volt a folyadék térfogata, a hőmérséklet konstans 60 °C volt a tömegmérés, és szobahőmérséklet (~ 25 °C) a peremszög mérés során.



Melléklet 6. Az 50% EtOH (a) és az 50% MeOH (b) elegyek tömegcsökkenési görbéi (—). A minta mikropórusos (a-b) és szövetes (c-d) oldali tömegcsökkenésére illesztett exponenciális görbék (—) együtt vannak ábrázolva a peremszög mérésekkel (■). Az adatok a relatív t/t_s idők függvényében vannak ábrázolva, ahol t az aktuális idő és a t_s a csepp felszínről való elpárolgásának az idejét jelöli. Ezekben az esetekben a $t_s \sim t_f$ -vel, vagyis a csepp teljes párolgásának az ideje (t_f) egyenlő a felszínről való elpárolgással. Minden esetben 5 μ l volt a folyadék térfogata, a hőmérséklet konstans 60 °C volt a tömegmérés, és szobahőmérséklet (~ 25 °C) volt a peremszög mérés során.



Melléklet 7. Az egyes oldószerek infravörös felvételei a párolgás során néhány időpillanatban relatív időben jelölve azokat. A mikropórusos oldalról való csepp párolgások (a-b) és a minta szövetes oldaláról való (c-d) is láthatóak. Minden montázs esetében a felső képsor a víz, alatta pedig az etanolos elegyek esetén a 14% EtOH; 50% EtOH és 100% EtOH (a; c), míg a metanolos elegyek esetén a vizet követően a 10% MeOH; 50% MeOH és végül a 100% MeOH látható (b; d).