TÖBBFALÚ SZÉN NANOCSŐ FILMEK ELŐÁLLÍTÁSA ÉS TULAJDONSÁGAINAK VIZSGÁLATA

Ph.D. értekezés tézisei

Smajda Rita

Témavezetők:
Dr. Kukovecz Ákos
Dr. Kónya Zoltán

Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék
Szegedi Tudományegyetem

Szeged

2008

Előzmények és célok

Egyedi fizikai tulajdonságaik és széleskörű alkalmazási lehetőségeik miatt a szén nanocsövek felfedezésük óta a nanotechnológia sikeranyagai. Felfedezésüket követően egyre több anyagtudománnyal foglalkozó laboratórium kezdte tanulmányozni e különleges anyagok tulajdonságait. Napjainkban a szakirodalomban számos érdekes felhasználásukról olvashatunk, mint például rádiófrekvenciás szűrők, mesterséges izmok, kémiai szenzorok és mechanikai érzékelők.

Szén nanocső filmeket az 1990-es évek második fele óta állítanak elő, de sokáig csak a nanocsövek praktikusan kezelhető fizikai formájaként tekintettek rájuk. Csak a közelmúltban irányult a figyelem a nanocső filmek, mint önálló anyagok vizsgálatára. Jellemzőik: makropórusos szerkezet, széleskörű kémiai funkcionalizálhatóság, kis sűrűség, jó elektromos vezetőképesség és mechanikai stabilitás.

A nanocső filmek készítésére a szakirodalom több eljárást is ismer, közülük a legelterjedtebb a szűrés. Ennek előnyei az olcsó kivitelezhetőség, a jó méretnövelhetőség és a könnyű kombinálhatóság más módosító anyagokkal. A szűréssel előállított minták vastagsága a valódi „film”től (néhány μm) egészen a „papír” vastagságig (~250 μm) folyamatosan szabályozható.

Mivel a nanocső filmeket eredetileg főként az egyfalú szén nanocsövek kezelhetőségének javítására (pl. spektroszkópiai és elektrokémiai mérésekben) fejlesztették ki, ezért a többfalú szén nanocsövekből készült filmek szerkezetének és tulajdonságainak vizsgálata az irodalomban különösen hiányos. Doktori munkám során feladatom e terület ismeretanyagának bővítése volt, elsősorban az alábbi témákban:

1. Szén nanocső filmek morfológiai jellemzése
2. Gáz permeabilitás szén nanocső filmeken
3. Fém oxid- nanocső kompozit filmek spektroszkópiai vizsgálata
4. Hőmérséklet érzékelő szén nanocső filmek kialakítása
5. Többfalú szén nanocső filmek elektromos vezetőképességének változása oldószer cseppentés hatására

2. Kísérleti rész

A többfalú szén nanocső (CNT) filmeket szűréssel állítottuk elő. A katalitikus kémiai gőzleválasztással (Catalytic Chemical Vapor Deposition, CCVD) előállított szén nanocsöveket N,N-dimetil-formamidban vagy acetil-acetonban szuszpendáltuk 30 percen keresztül. Az ultrahangos kezelés végén kapott homogén szuszpenziót 0,45 μm pórusátmérőjű nylon membránon szűrtük, majd a szárítást követően önhordó, rugalmas filmet kaptunk.

A nanocső filmek morfológiai jellemzése elsősorban pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) felvételek segítségével történt. A szén nanocső filmek vizsgálatában kitűnően alkalmazhatónak bizonyultak az előállítás során saját fejlesztésű készülékünkkel rögzített szűrési görbék, melyekből meghatároztuk az α iszaplepény- és R_m szűrőközeg ellenállást. Vizsgáltuk az alapvető szintézis-paraméterek (CNT mennyiség, oldószer) hatását a CNT film szerkezetére, további morfológiai jellemzés céljából pedig felvettük a minták N_2 adszorpciós izotermáit is -196 ^{o}C-on. Filmjeink gázáteresztő képességét saját építésű permeabilitás-mérő rendszerrel mértük, melyben a vizsgált gáz 1 atm nyomásról dinamikus vákuumba terjed ki a mérendő nanocső filmen átjutva.

Három különböző módszerrel módosítottuk a tiszta CNT filmeket: (i) pulzáló lézeres leválasztással (Pulsed Laser Deposition, PLD) pórusos Teflon réteget építettünk a felületükre, (ii) piroelektromos tulajdonságú kristályok szuszpenzióit cseppentettük a felületükre, és (iii) ón-oxid és vanádium-oxid módosítókat építettünk a film belsejébe.

Mindhárom módosítástípus esetén elvégeztük az alapvető morfológiai méréseket. Emellett az oxidokkal módosított filmeket vizsgáltunk IR, XPS és Raman spektroszkópiával, a piroelektromosan módosított filmeken pedig megmértük az ellenállás-hőmérséklet függvényt 25-70 °C tartományban, saját építésű készülékünkben. Ez a készülék arra is alkalmas volt, hogy módosítatlan CNT filmek ellenállás-idő függvényeit mérjük különböző szerves oldószerek cseppentése esetén. Az így kapott függvényeket párolgási profilnak nevezzük. Megvizsgáltuk a mérési körülmények hatását a párolgási profil alakjára, és bizonyítottuk, hogy a párolgási profiljuk alapján az oldószerek egymástól megkülönböztethetők.

3. Új tudományos eredmények

1. Módosítatlan többfalú szén nanocső filmek szerkezetével kapcsolatos eredmények

1.1 Kidolgoztunk egy, a többfalú szén nanocső (CNT) szuszpenziók szűrésének kvantitatív megfigyelését lehetővé tevő méréstechnikát. Feltérképeztük a Carman-féle szűrőegyenletből számítható szűrési paraméterek (iszaplepény ellenállás és szűrőközeg ellenállás) függését a használt oldószertől és a szuszpenzió töménységétől. Magyarázni tudtuk a vékony és a vastag nanocső filmek fajlagos lepényellenállásában tapasztalható karakterisztikus különbségeket.

1.2 Pásztázó elektronmikroszkópiás felvételek elemzésével meghatároztuk a szűréssel készített többfalú szén nanocső filmek néhány morfológiai jellemzőjét. Elsőként mutattuk ki, hogy a szűréssel készített filmek szerkezete független a szűrés műveleti paramétereitől.

1.3 Ismert hossz-eloszlású tört CNT mintákból filmeket készítve bizonyítottuk, hogy a filmek látszólagos pórusátmérője és a nanocsövek hossza között telítési görbe jellegű függvénykapcsolat van. A 13,5-43 nm tartományban a legvalószínűbb pórusátmérő befolyásolható a nanocsövek hosszúságának változtatásával, ugyanakkor a pórusátmérő eloszlása minden esetben lognormális eloszlást követ.

1.4 Felépítettünk egy gázáteresztő képesség mérésére alkalmas rendszert. Ezzel meghatároztuk hat gáz (He, H_2, CO_2, CH_4, N_2, O_2) effektív diffúziós együtthatóját (D_{eff}) különböző CNT filmeken. Megállapítottuk, hogy D_{eff} nagysága és a gázmolekula kinetikus átmérője között kapcsolat mutatható ki, ugyanakkor D_{eff} kvázi független a CNT film készítési paramétereitől.

2. Módosított MWCNT filmekkel kapcsolatos eredmények

2.1 Elsőként alkalmaztuk a PLD technikát Teflon rétegek leválasztására szűréssel készített többfalú szén nanocső filmek felszínére. A kapott struktúrákat SEM és AFM mérésekkel jellemeztük, valamint megmértük bennük a N_2 effektív diffúziós együtthatóját is. Bizonyítottuk, hogy a CNT-Teflon kompozit filmek permeabilitását kizárólag a CNT réteg porozitása határozza meg.

2.2 Elsőként módosítottuk szűréssel készített többfalú szén nanocső filmek felszínét piroelektromos tulajdonságú kristályokkal ($CsNO_3$, $LiNbO_3$). Meghatároztuk az így kapott filmek hőmérséklet-ellenállás függvényét a 25-70 ^{o}C-os tartományban. Bizonyítottuk, hogy a piroelektromos módosítás révén a hőmérséklet-válasz egy nagyságrenddel nőhet, és módosított filmek a vizsgált tartományban használhatók hőmérsékletmérésre ~3 °C pontossággal és ~10 °C precizitással.

2.3 Szűréssel készített többfalú szén nanocső filmeket teljes mélységükben módosítottunk vanádium-oxid nanoszálak és ón-oxid nanorészecskék beépítésével. IR, XPS és Raman spektroszkópiás mérések alapján valószínűsíteni tudtuk egy határfelületi köztes réteg jelenlétét az *in situ* szintetizált nanorészecskék és a többfalú szén nanocsövek között. Ilyen réteget a nanocsövek és a nanorészecskék egyszerű fizikai keverékeiben nem tudtunk kimutatni.

3. MWCNT filmeken mért párolgási profilokkal kapcsolatos eredmények

3.1 Kidolgoztuk a párolgási profilok mérésének módszertanát szűréssel készített többfalú szén nanocső filmekre. Megmutattuk, hogy a párolgási profil alakja a gravitációtól és a 4 Hz- 400 kHz tartományban a mérési frekvenciától független, viszont a cseppentett oldószer anyagi minőségétől és a CNT film hőmérsékletétől függ.

3.2 17 különböző szerves oldószer párolgási profiljának mérésével bizonyítottuk, hogy a párolgási profil oldószerenként reprodukálható. Klaszteranalízis segítségével igazoltuk, hogy az oldószerek párolgási profiljaik alakja révén azonosíthatók, azaz a párolgási profil oldószer-specifikus.

3.3 Sikeres előkísérleteket végeztünk egy biner oldószerelegy összetétele és párolgási profiljának alakja közötti kapcsolat felderítésére. Eredményeink megerősítették a feltételezett kapcsolat létezését, és alapul szolgálhatnak a párolgási profil kvantitatív analitikai eszközzé való továbbfejlesztéséhez.

4. Az eredmények gyakorlati alkalmazása

Az elért eredmények jelenlegi formájukban főként az alapkutatás területén bírnak jelentőséggel. Ugyanakkor három olyan terület is azonosítható, melyek doktori munkám alapján a szén nanocső filmek gyakorlati alkalmazása felé továbbfejleszthetők lesznek. Ezek:

- Megfelelően funkcionalizált szén nanocsövekből készített, szabályozott pórusrendszerű filmek alkalmasak lehetnek környezetvédelmi, elsősorban vízkezelési technológiákban való felhasználásra.
- Piroelektromos kristályokkal felületmódosított szén nanocső filmek hasznosíthatók lehetnek hőmérsékletérzékelőkként olyan technológiákban, ahol a hagyományos, fémeket tartalmazó hőmérsékletmérő szenzorok (termoelemek, Pt-szál stb.) nem alkalmazhatók. Mivel a piroelektromos felületmódosítás a szén nanocső filmek egyéb tulajdonságait (pórusrendszer, gázáteresztő képesség, mechanikai jellemzők) nem befolyásolja, ezért az így kezelt filmek ugyanazokban az alkalmazásokban (pl. gázszűrő) használhatók, mint a módosítatlan filmek. Ebben az esetben a piroelektromos módosítással elért termoszenzibilizáció révén többlet információhoz juthatunk a rendszer viselkedéséről.
- Párolgási profilok alapján a tipikus gázkromatográfiás folyadékmintákkal összemérhető mennyiségű (0,5-1,5 μl) mintából számos tiszta oldószer azonosítható. A párolgási profil mérés alacsony költséggel, a szokásos szenzoroknál sokkal nagyobb szelektivitással adhat kvalitatív információt ismeretlen folyadékminták fő komponenséről, így elképzelhetőnek látszik rutin analitikai kiegészítő módszerré fejlesztése.

5. A doktori értekezés alapját képező közlemények

1. **Contact sensor behavior of multi-wall carbon nanotube films**

   R. Smajda, Á. Kukovecz, Z. Kónya

   Proceedings of the sixth students' meeting – SM-2005 School of Ceramics, December 1-2, 2005, Novi Sad, Serbia and Montenegro, Editors: V.V. Srdic, J. Ranogajec, ISBN 86-80995-52-5

   IF: -, idegen hivatkozás: 0

2. **Structure and gas permeability of multi-wall carbon nanotube buckypapers**

   R. Smajda; Á. Kukovecz; Z. Kónya; I. Kiricsi

   Carbon **45** (2007) 1176-1184

   IF: 3,884, idegen hivatkozás: 2

3. **Spectroscopic studies on self-supporting multi-wall carbon nanotube based composite films for sensor applications**

   R. Smajda, Z. Győri, A**.** Sápi, M. Veres, A. Oszkó, J. Kis-Csitári, Á. Kukovecz, Z. Kónya, I. Kiricsi

   J. Mol. Struct. **834-836** (2007) 471-476

   IF: 1.495, idegen hivatkozás: 2

4. **Morphology and N_2 permeability of multi-wall carbon nanotube– Teflon membranes**

   R.Smajda, Á. Kukovecz, B Hopp, M. Mohl, Z. Kónya, I. Kiricsi

   J. Nanosci. Nanotech. **7** (2007) 1604-1610

   IF: 2,194, idegen hivatkozás: 0

5. **Temperature response of carbon nanotube films modified with pyroelectric materials**

   R. Smajda, Á. Kukovecz, M. Őze, H. Haspel, Z. Kónya, I. Kiricsi

   Proceedings of the seventh students' meeting – SM-2007 School of Ceramics, December 6-8, 2007, Novi Sad, Serbia and Montenegro, Editors: V.V. Srdic, J. Ranogajec, ISBN 978-86-80995-62-5

   IF: -, idegen hivatkozás: 0

6. **Controlling the pore diameter distribution of multi-wall carbon nanotube buckypapers**
   Á. Kukovecz, R. Smajda, Z. Kónya, I. Kiricsi
   Carbon **45** (2007) 1696-1716
   IF: 3,884, idegen hivatkozás: 1

7. **Pyroelectric temperature sensitization of multi-wall carbon nanotube papers**
   Á. Kukovecz, R. Smajda, M. Őze, H. Haspel, Z. Kónya, I. Kiricsi
   Carbon (2008) nyomdában
   IF:3,884, idegen hivatkozás: 0

6. A doktori értekezéshez kapcsolódó előadások, poszterek

1. **Contact sensor behavior of multi-wall carbon nanotube films**
   R. Smajda, Á. Kukovecz, Z. Kónya
   SM-2005 School of Ceramics
   Novi Sad, Serbia and Montenegro, December 1-2, 2005, (előadás)

2. **Többfalú szén nanocső filmek permeabilitásának vizsgálata**
   R. Smajda, Á. Kukovecz, Z. Kónya, I. Kiricsi
   MTA Anyagtudományi munkabizottság
   Debrecen, 2006 tavaszi ülés (előadás)

3. **Buckypaper gas chromatograph: evaporation profile based identification of liquid analytes using multi-wall carbon nanotube films**
   R. Smajda, Á. Kukovecz, H. Haspel, Z. Kónya, I. Kiricsi
   IWEPNM 2007
   Kirchberg in Tirol, Austria, 2007. 03. 10 – 2007. 03. 17 (poszter)

4. **Morphology and gas permeability of multi-wall carbon nanotube based membranes**
   R. Smajda, Á. Kukovecz, Z. Kónya, I. Kiricsi
   CESEP, Carbon for Energy Storage and Environmental Protection
   Krakow, Polad, September 2-6 2007, (poszter)

5. **Temperature response of carbon nanotube films modified with pyroelectric materials**
   R. Smajda, Á. Kukovecz, M. Őze, H. Haspel, Z. Kónya, I. Kiricsi
   SM-2007 School of Ceramics
   Novi Sad, Serbia and Montenegro, December 6-8, 2007 (előadás)

6. **Low impedance multi-wall carbon nanotube films made suitable for temperature and pressure measurement by localized charge injection**
   Á. Kukovecz, R. Smajda, M. Őze, B. Schaeffer, H. Haspel Z. Kónya, I. Kiricsi
   IWEPNM 2008
   Kirchberg in Tirol, Austria, 2008. 03.01 - 2008. 03.08. (poszter)

7. Egyéb közlemények, konferenciák

1. **Wastewater treatment in the animal protein industry (ATEV Rt. Hódmezővásárhely)**
   R. Smajda, G. Szabó, J. Halász
   8th International Symposium on Interdisciplinary Regional Research,
   Hungary-Romania-Serbia and Montenegro, Szeged, 19-21 of April 2005 (poszter)

2. **Szervetlen nanocsövek előállítása és felhasználása**
   R. Smajda, Z. Kónya, Á. Kukovecz, I. Kiricsi
   7th Scientific student Conference on technical Sciences
   Timisoara, 22-24 of April 2005 (előadás)

3. **Tubular inorganic nanostructures**
   I. Kiricsi, Á. Fudala, D. Méhn, Á. Kukovecz, Z. Kónya, M. Hodos, E. Horváth, M. Urbán, T. Kanyó, É. Molnár, R. Smajda
   Current Applied Physics 6 (2006) 212-215
   IF: 1,116, idegen hivatkozás: 2

Összes referált közlemény: 8, ebből az értekezéshez kapcsolódik: 7
Összesített impakt faktor: 16,457, ebből az értekezéshez kapcsolódik: 15,341
Összes idegen hivatkozás: 7, ebből az értekezéshez kapcsolódik: 5