DOKTORI (Ph.D.) ÉRTEKEZÉS

KÉMIA A SZÉN NANOCSÖVEKKEL

NIESZ KRISZTIÁN

SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM
ALKALMAZOTT ÉS KÖRNYEZETI KÉMIAI TANSZÉK
SZEGED

2003

Témavezetők:

Dr. Kiricsi Imre

Dr. Kónya Zoltán

Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretném megköszönni mindazok lelkiismeretes munkáját, akik segítséget nyújtottak a dolgozat elkészítésében.

Elsősorban köszönettel tartozom témavezetőimnek, Dr. Kiricsi Imre tanszékvezető egyetemi tanárnak és Dr. Kónya Zoltán adjunktusnak azért a felbecsülhetetlen értékű elméleti és gyakorlati tudásért, amit a tanszéken eltöltött évek során kaptam tőlük. Segítségük és kitartó ösztönzésük nélkül ez a munka nem készülhetett volna el.

Köszönet illeti Dr. B.Nagy János professzort, aki lehetővé tette számomra, hogy kutatásaimat egy olyan nagyszabású nemzetközi program keretein belül végezhessem, mint a NANOCOMP, és aki munkatársaival együtt nagy segítségemre volt a Namurben eltöltött idő alatt.

Köszönöm Dr. Pálinkó Istvánnak a dolgozatommal kapcsolatos építő jellegű kritikai észrevételeit, amelyek nélkülözhetetlen segítséget jelentettek a dolgozat végleges formába öntésekor.

Köszönettel tartozom Dr. Rázga Zsoltnak, aki bevezetett a transzmissziós elektronmikroszkópia gyönyöreibe, és Asbóth Csabának, aki folyamatosan pótolta az általunk leamortizált üvegeszközöket.

Természetesen köszönöm a tanszék összes dolgozójának azt a rendkívüli légkört, amelyben igazán öröm volt dolgozni. Rengeteg kellemes emlékkel lettem gazdagabb a tanszéken eltöltött idő során.

Végül, de nem utolsó sorban szeretnék köszönetet mondani szüleimnek és bátyámnak a mindenkori támogatásukért és a belém vetett feltétlen bizalmukért, valamint menyasszonyomnak a velem szemben mutatott óriási türelméért és a bíztatásáért, amely hatalmas ösztönző erőt jelentett számomra.

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés 1
2. Irodalmi áttekintés 3
2.1. A szén nanocsövek és jellemző tulajdonságaik 3
2.2. Szén nanocsövek előállításának módszerei 6
2.2.1. Nanocsövek szintézise elektromos ívkisülésben 6
2.2 2. Nanocsövek szintézise lézeres elpárologtatással 7
2.2.3. Nanocsövek szintézise szénhidrogének katalitikus bontásával 7
2.2.4. Egyéb módszerek nanocsövek előállítására 9
2.3. A szén nanocsövek tisztítása 9
2.4. Szén nanocsövek módosítása mechanikai és kémiai módszerekkel 11
2.4.1. A szén nanocsövek mechanokémiai funkcionalizálása golyósmalomban 11
2.4.2. Szén nanocsövek kémiai módosítása 13
2.4.2.1. Oxigéntartalmú csoportok kialakítása 14
2.4.2.2. Amidocsoportok kialakítása 15
2.4.2.3. Reakció F_2 gázzal 16
2.4.2.4. Reakció arildiazónium vegyületekkel 16
2.4.2.5. Reakció karbénekkel 17
2.4.2.6. Reakció nitrénekkel 18
2.4.2.7. Reakció szerves vegyületek gyökeivel 19
2.4.2.8. Reakció azometin-ilidekkel 20
2.4.2.9. Birch-redukció 21
2.4.2.10. Nanocsövek funkcionalizálása polimerekkel 21
2.4.3. Stratégiák nanocsövek közti elágazások létrehozására 22
2.5. A szén nanocsövek lehetséges felhasználási területei 23
2.5.1. Szén nanocsövek alkalmazása a heterogén katalízisben 24
2.5.2. Nanocsövek alkalmazása polimerekben erősítőanyagként 27
3. Célkitűzés 29
4. Kísérleti rész 31
4.1. Felhasznált anyagok 31
4.2. Többfalú szén nanocső katalitikus előállítása 32
4.2.1. Katalizátorkészítés 32

4.2.2. Nanocső szintézis 32
4.2.3. Tisztítási módszerek 33
4.3. Nanocsövek funkcionalizálása és további felhasználási lehetőségei 34
4.3.1. Kémiai funkcionalizálás 34
4.3.2. Szén nanocsövek tördelése golyósmalomban 36
4.3.3. Mechanokémiai funkcionalizálás 37
4.3.4. „Cső a csövön” szintézis 37
4.3.5. Nanocső, mint katalizátorhordozó 38
4.3.6. Epoxigyanta/nanocső kompozitanyagok előállítása 38
4.4. Vizsgálati módszerek 39
4.4.1. Transzmissziós elektronmikroszkópia 39
4.4.2. Fajlagos felület és pórusméret-eloszlás meghatározás 39
4.4.3. Infravörös spektroszkópia 40
4.4.4. Gázkromatográfiás analízis 40
4.4.5. Röntgen fotoelektron spektroszkópia 40
4.4.6. Pásztázó alagútmikroszkópia, pásztázó alagútspektroszkópia 40
4.4.7. Röntgenfluoreszcencia analízis 41
4.4.8. Elemanalízis 41
4.4.9. Kompozitanyagok elektromos tulajdonságainak mérése 41
4.4.10. Kompozitanyagok keménységének és Young-modulusának meghatározása 41
5. Eredmények és értékelésük 43
5.1. Szén nanocsövek előállítása és tisztítása 43
5.2. Szén nanocsövek kémiai funkcionalizálása 45
5.2.1. Szén nanocsövekhez kapcsolt etil-acetoacetát észtercsoportjának aminolízise 45
5.2.2. Elágazások létrehozása nanocsövek kémiai úton történő összekapcsolásával 47
5.3. Szén nanocsövek mechanikai módosítása 52
5.4. Szén nanocsövek mechanokémiai funkcionalizálása 54
5.5. „Cső a csövön” szintézis 61
5.6. Nanocső, mint katalizátorhordozó 63
5.7. Epoxigyanta/nanocső kompozitok előállítása és jellemzése 65
6. Összefoglalás 69
7. Summary 73
8. Irodalomjegyzék 77

1. Bevezetés

A XX. század vége jelentős áttöréseket tartogatott az emberiség számára a tudomány világában. Az egyre növekvő igények kielégítése érdekében szükségessé vált, hogy mind jobban kiaknázzuk a természet adta lehetőségeket, illetve újabb és hasznosabb technológiákat építsünk ki a már létezők továbbfejlesztése céljából. Az új módszerek tervezésekor, illetve a régiek átalakításakor egyre inkább előtérbe kerültek a környezetvédelmi szempontok a gazdasági oldallal szemben. Ez annak köszönhető, hogy az ember kezdte felismerni azt a tényt, hogy a rohamos ütemű fejlődést csak a környezetvédelmi előírások betartása mellett lehet folytatni.

A vegyipar, mint az egyik húzó ipari ágazat fejlődése maga után vonta a szénkémia fejlődését is. Új katalizátorokat fejlesztettek ki egyes szénalapú anyagok nagy mennyiségű és szelektív előállításának és átalakításának céljából. A termékek analizálására használt módszerek érzékenysége is jelentős mértékben növekedett az évek során, ami lehetővé tette a folyamatok mechanizmusának felderítését és pontosabb megértését.

A szénkémia fejlődésével párhuzamosan újabb szénmódosulatok vonták magukra a kutatók figyelmét. A gyémánt és a grafit társaként 1985-ben Kroto és együttműködő partnerei felfedezték a „gömbszerű”, nanométeres átmérőjű fulleréneket[1], amiért kiérdemelték a kutatóknak szánt legnagyobb elismerést, a Nobel-díjat. A következő jelentősebb fordulópontra 6 évet kellett várni, amikor is Iijima az általa egy „Krätschmer”-reaktorban előállított koromrészecskék elektronmikroszkópos vizsgálatakor szálszerű alakzatokat talált a részecskék között[2]. Ezek a szénből álló, néhány nanométer átmérőjű, nagyon hosszú molekulák nem sokkal később szén nanocső néven váltak ismertté a kutatók körében.

A nanocsöveket a fentebb említett szénmódosulatoktól az különbözteti meg, hogy amíg a háromdimenziós gyémánt a szénatomokat tetraéderes elhelyezkedésben tartalmazza, az egydimenziós fullerénben pedig váltakoznak az ötös, illetve a hatos gyűrűk, addig a nanocsövek leginkább a szénatomokat hexagonális rendszerben tartalmazó grafittal állnak rokonságban. A nanocső ugyanis úgy fogható fel, mint egy egydimenziós, nagyon vékony csővé feltekert grafitsík. Ha a nanocső nem egy, hanem több koncentrikusan feltekert grafitsíkból áll, akkor többfalú nanocsőről beszélünk. A nanocsövek szerkezetükből adódóan egyedülálló elektromos és mechanikai tulajdonságokkal vannak felruházva. Ahhoz azonban, hogy ezek a tulajdonságok az ipari eljárások során alkalmazott

technológiákban is érvényre jussanak, mindenekelőtt meg kell oldani nagy mennyiségű és szelektív előállításukat, tisztításukat, illetve a további felhasználásukhoz (pl. katalizátorhordozóként, energiaraktározóként, erősítőanyagként kompozitanyagokban, nanoáramkörök építőköveként, fényforrásként stb.) célszerű mechanikai, illetve kémiai módosításokat végezni rajtuk.

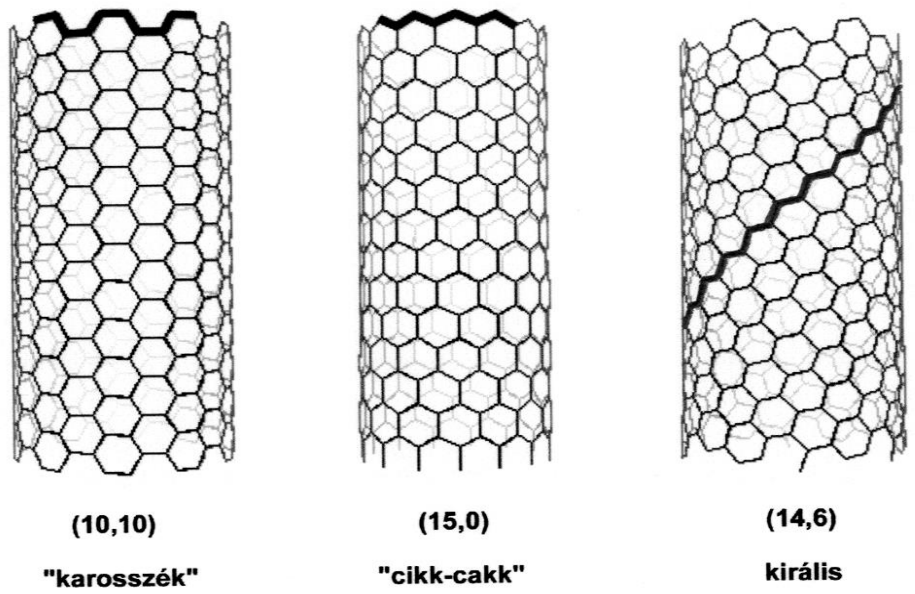
A Szegedi Tudományegyetem Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszékén 1995 óta folytak kutatások a témában, előtérbe helyezve a nanocsövek katalitikus körülmények közötti előállítását és tisztítását. Jelen dolgozat ezek mellett nagyobbrészt a nanocsövek mechanikai és kémiai módosítását tárgyalja kitérve ezen anyagok lehetséges alkalmazási területeinek bemutatására is.

2. Irodalmi áttekintés

Az utóbbi évtized talán legtöbbet vizsgált nanoszerkezetei a fullerénekkel rokon szén nanocsövek voltak, amelyeket 1991-ben fedezett fel Iijima a C_{60} vegyületek ívkisüléses szintézise közben[2]. A nanocsövek különleges sajátságaiknak köszönhetően, beleértve méretüket és szerkezeti felépítésüket, speciális mechanikai, elektromos és termikus tulajdonságokkal rendelkeznek[3]. Kihasználva ezeket a jellegzetes tulajdonságokat számos alkalmazási lehetőség nyílt, illetve nyílik meg folyamatosan előttünk, amelyek kiaknázásához nagy mennyiségű szén nanocsőre van szükség.

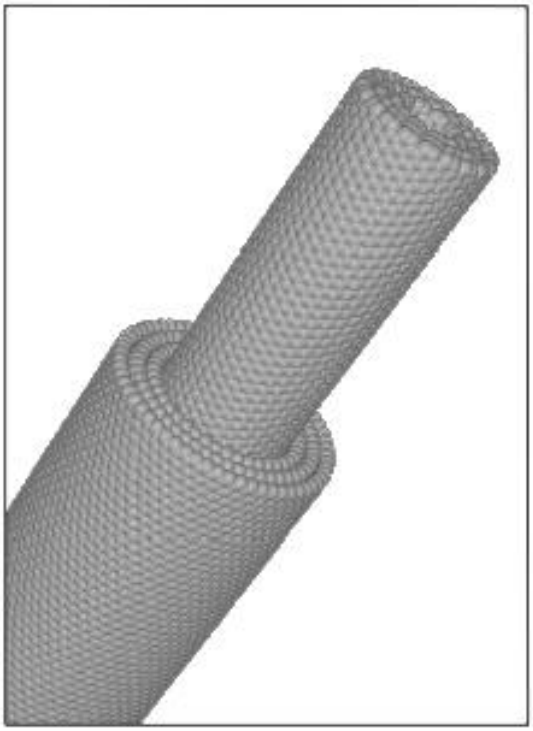
2.1. A szén nanocsövek és jellemző tulajdonságaik

A szén nanocsöveknek két alapvető típusuk létezik. Az egyfalú szén nanocső (SWNT – single wall nanotube) egy tökéletes hengerré tekert, egyetlen atom vastagságú grafitsík, amelynek jellemző átmérője az 1–2 nm tartományba esik. A grafitréteg feltekerésének mikéntje, amint a későbbiekben látni fogjuk, meghatározza a nanocsövek elektromos tulajdonságait. A különböző feltekerési módokat, a „karosszék” és a „cikk-cakk” valamint ún. királis esetet az 1. ábra szemlélteti.



1. ábra: Az egyfalú szén nanocsövek három jellegzetes családja: a “karosszék”, a “cikk-cakk” és a királis csövek. A zárójelben található (*n, m*) értékek a kiralitás vektorának (C_h) a komponensei a $C_h = na_1+ma_2$ egyenlet szerint. Az a_1 és a_2 egységvektorokat jelölnek.

Sokkal bonyolultabb szerkezetük van a többfalú szén nanocsöveknek (MWNT - multi wall nanotube) (2. ábra**)**, amelyek koncentrikusan egymásba épülő, egyfalú csövekből állnak úgy, hogy az egyes hengerpalástok közötti távolság 0,34 nm. Ez az érték a természetes grafitkristályok rétegei közötti távolság (0,335 nm), valamint a turbosztratikus grafit rétegei közötti távolság (0,344 nm) közé esik. A többfalú nanocsövek jellemző hossza elérheti az 1–10 μm-t, ami a jellemzőnek tekinthető 10–20 nm-es külső átmérő esetén 10^2–10^3 hosszúság/átmérő arányt eredményez. A nanocsövek szerkezetéről és alakjáról a pásztázó (SEM – Scanning Electron Microscopy), illetve a transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM – Transmission Electron Microscopy) segítségével nyerhetünk információt.



2. ábra: A többfalú nanocsövek sematikus ábrája.

Az irodalomból jól ismert tény, hogy a nanocsövek szerkezete (átmérője, helicitása) befolyással van az elektromos tulajdonságaikra[4]. Minden „karosszék” konfigurációjú egyfalú cső fémes viselkedésű, míg a „cikk-cakk” csövek közül csak minden harmadik az, a többi félvezető. Akkor beszélünk fémes csőről, ha a Fermi-energia körüli energiákon véges elektronállapot-sűrűséget találunk, míg a félvezető csövek esetében az állapotsűrűség nulla a Fermi-energia környezetében. Az elméleti számítások alapján nyert elektronszerkezeti adatok, valamint a kísérleti eredmények meglepően jól egyeznek az egyfalú szén nanocsövek esetében[5]. A többfalú nanocsöveket tekintve bonyolultabb a kép.

Kimutatták, hogy általában rendezetlenül változnak a fémes és félvezető tulajdonságú rétegek[6], és a legkülső fal szerkezete határozza meg a cső elektromos jellegét. A nanocsövek elektromos viselkedésének felderítésére legalkalmasabb módszernek a pásztázó alagútmikroszkópiás (STM – Scanning Tunneling Microscopy) technika bizonyult[7,8].

A szén nanocsövek nemcsak az elektromos tulajdonságaikkal, hanem a páratlan mechanikai sajátságaikkal (hajlíthatóság, szakítószilárdság, rugalmasság) is felhívták magukra a figyelmet. Az említett tulajdonságokat méretük, szerkezetük és csöves felépítésük együttesen határozza meg. Elméleti számítások azt igazolják, hogy az egyfalú szén nanocsövek Young-modulusa elérheti akár az 1 TPa értéket is[9]. Természetesen ezek az értékek kizárólag hibamentes csövekre jellemzőek, amelyek előállítása a gyakorlatban nem könnyű. Az elméleti számításokkal kapott értékek helyénvalóságát azonban atomerő-mikroszkópiás (AFM – Atomic Force Microscopy) mérésekkel is megerősítették[10]. Többfalú csövek nyújtási modulusa általában egy nagyságrenddel kisebb érték a szerkezetükből adódó hiányosságok miatt. Fontos szólni a szén nanocsövek sajátos törési, illetve deformációs tulajdonságairól is, mivel igen nagy hajlító és csavaró erőknek kitéve is visszanyerik eredeti alakjukat, és csak nagyon nehezen törhetők egyszerű mechanikai erők hatására[11].

A nanocsövek tulajdonságai között fontos szerepe van termikus stabilitásuknak és hővezető-képességüknek is. Ruoff és csoportja tanulmányozta a szén nanocsövek mechanikai és termikus tulajdonságait[12], és analógiák alapján arra következtettek, hogy a nanocsövek hővezető képessége megegyezik a grafit síkirányban mért hővezető képességével. Ez azt is jelenti, hogy náluk jobb hővezető képessége már csak egyes gyémántoknak van. Érdekes a csövek hővel szembeni viselkedésének vizsgálata is, azaz, hogy milyen változások mennek, mehetnek végbe különböző hőmérsékletű kezelések hatására. Andrews és munkatársai nagytisztaságú többfalú szén nanocsöveket állítottak elő és vizsgálták szerkezetük változását magas hőmérsékletű kezelés hatására[13]. A grafitizálásnak nevezett folyamatot 1900 és 3300 K között hajtottak végre, több hőmérsékleten, mindig 45 percig, N_2-atmoszférában. A kezelések hatására a szén nanocsövek kristályossága fokozatosan javult, a hibahelyek nagy része „begyógyult”, és a többfalú csövek rétegei közötti távolság csökkent. További lényeges kérdés lehet a szén nanocső gyulladási hőmérséklete. Erre vonatkozóan Sui és munkacsoportja végzett vizsgálatokat[14]. Ők acetilén katalitikus bontásával állítottak elő nanocsöveket és hasonlították össze termikus viselkedésüket levegőben. Azt tapasztalták, hogy a

fullerénekhez képest a nanocsövek nagyobb stabilitásúak levegőben hevítve. Míg a fullerének 700 K-en, az alumínium-oxidban előállított csövek 753–758 K-en gyulladnak meg. Az elektromos kisüléssel előállított és tisztított többfalú nanocsövek termikus stabilitása messze meghaladja az előbbi értékeket, ezek ugyanis 983 K-en gyulladnak meg.

A fentebb említett elektromos, mechanikai, illetve termikus tulajdonságaiknak köszönhetően a nanocsövek számos kutatási területen kiválóan alkalmazhatók, mint például polimer töltőanyagok, nanoáramkörök, fényforrások stb., ha az ilyen mérettartományt képesek vagyunk kezelni. Ezeket és az egyéb felhasználási lehetőségeiket a 2.5. fejezetben mutatjuk be bővebben.

2.2. Szén nanocsövek előállításának módszerei

A szén nanocsövek felfedezése után azonnal gyorsan növekvő érdeklődés mutatkozott irántuk. Mind alapkutatási, mind pedig lehetséges alkalmazási célból egyre nagyobb mennyiségű nanocső előállítására lett igény. Mivel a nanocsöveket, a fullerénekkel ellentétben, természetes állapotban nem találjuk meg sem a Földön, sem a világűrben, ki kell fejleszteni olyan módszereket, amelyek alkalmazásával az igények kielégíthetők. Bár a nanocsövek felfedezése óta sok szintézismódszert dolgoztak ki, ezidáig még nem sikerült az ipari léptékű előállításukat megbízhatóan megvalósítani. Ebben a fejezetben a szén nanocsövek előállítására alkalmazott legismertebb laboratóriumi eljárásokat mutatjuk be.

2.2.1. Nanocsövek szintézise elektromos ívkisülésben

A nanocsövek felfedezését követő években a szintézisre leginkább használt módszer az Iijima által is alkalmazott ívkisüléses technika volt[2]. Lényege, hogy inert (He, Ar) atmoszférában, két grafitelektród között létrehozott ívkisülést használják fel a szén nanocsövek képződéséhez szükséges hőmérséklet eléréséhez. A reakcióban a magas hőmérséklet hatására (T>3773 K) az anód anyaga fokozatosan elpárolog, majd a katódon, illetve a reaktor falán lerakódik. Attól függően, hogy az anód tiszta grafit[15] vagy fémmel kevert grafit, különböző szénmódosulatokat kapunk termékként (egyfalú szén nanocső kötegek, többfalú nanocsövek, üres vagy fémrészecskével töltött grafitizált falú nanorészecskék, fullerének, amorf szén). A katalizátorként leggyakrabban használt fémek: Co, Fe, Ni, Y, illetve ezek keverékei[16,17]. Az eljárás hátránya a költségein felül az, hogy

nagy mennyiségű nanocső előállítására nem alkalmas, illetve, hogy használatával csak kismértékben befolyásolható a kialakuló nanocsövek hossza és geometriája[18].

2.2.2. Nanocsövek szintézise lézeres elpárologtatással

A lézeres elpárologtatás során a kiindulási anyagként használt grafittömböt egy magas hőmérsékletű (1473 K) csőkemencében helyezik el, majd inert atmoszférában folyamatos vagy impulzus lézerrel elpárologtatják. A kialakuló magas hőmérsékletű szén-plazma a vivőgázzal együtt mozogva a reaktor hátsó részén lévő, vízhűtött térbe kerül, és ott lerakódik[19]. Javítani lehet a termék minőségén, ha egy második impulzust is beiktatunk az eljárásba, mivel ezzel a szénplazmában lévő nagyobb részecskéket újból elpárologtatjuk, és homogénebb plazma jön létre[20]. További módosításokat érhetünk el a termék szerkezetében, ha az ívkisüléses technikához hasonlóan átmenetifémekkel kevert grafittömböt használunk a szintézisben[20,21].

2.2.3. Nanocsövek szintézise szénhidrogének katalitikus bontásával

A fentebb említett eljárások óriási hátránya, hogy a szintézis magas hőmérsékleten történik, és csak kis mennyiségű szén nanocső előállítására nyílik lehetőség. Yacaman[22] és Ivanov[23] azonban bebizonyította, hogy a szénszálak szintézisekor alkalmazott CVD-, illetve CCVD-eljárások (CVD – Chemical Vapour Deposition; CCVD – Catalytic Chemical Vapour Deposition) szintén jól használhatók a nanocsövek előállításában. Ezzel az eljárással, amely a szénhidrogének katalitikus bomlásán alapszik, már jóval alacsonyabb hőmérsékleten és enyhébb körülmények között sikerült megvalósítani az egy- és többfalú szén nanocsövek szintézisét. A CVD-technikák többségénél valamilyen gázhalmazállapotú szénforrást kevernek inert gázzal (N_2, Ar), és áramoltatják keresztül a katalizátort tartalmazó kvarcreaktoron. A reaktor egy előzetesen a kívánt hőmérsékletre felfűtött kemencében helyezkedik el. A reakció körülményeinek módosításával szabályozhatóvá válik a nanocsövek néhány jellemző tulajdonsága, pl. hossz, grafitizáció, falszám. A továbbiakban ez utóbbi szerint csoportosítjuk a szintézisekben használt reakciókörülményeket.

A többfalú szén nanocsövek előállításakor leggyakrabban Co-, Fe-, Ni-átmenetifémeket vagy ezek keverékét tartalmazó SiO_2-, Al_2O_3- vagy MgO-hordozós katalizátort használnak a kutatók[24]. A katalizátorokat impregnálással, ioncserével, vagy

nedves őrléssel állítják elő, és a legtöbb esetben az átlagos fémkoncentráció 2,5–5,0 t%. Mivel a szénforrás (acetilén, etén, benzol) bomlása meglehetősen reduktív atmoszférát eredményez, nincs szükségünk a katalizátorrészecskék előzetes redukálására. A reakció hőmérsékletének megállapításában jelentős szerepe van az alkalmazott katalizátornak, mivel a különböző fémek és hordozók eltérő hőmérsékleten fejtik ki optimális hatásukat. Ugyanilyen jelentős szereppel bír az adott szénforrás is, hiszen a magasabb hőmérséklet nemcsak a grafitizációnak, hanem a szénforrás homogén bomlásának is kedvez. Ezek figyelembevételével az ideális reakcióhőmérsékletet 973–1173 K között állapították meg. A reakcióidő vizsgálata során kiderült, hogy már az első percben keletkeznek szén nanocsövek a katalizátor felületén, és ezek hossza nő a reakcióidővel. 60 perc letelte után azonban az amorf szén mennyisége is jelentőssé válik[25]. A CVD-technika fejlődésével olyan problémák leküzdésére is sor került, mint a hordozón sorba rendezett nanocsövek gyártása, amelyeknek a síkképernyős tv-készülékek előállításában van igazi szerepe. A megoldást rendezett egyfalú nanocsövek előállítására Thess és munkatársai közölték először[20]. Ezzel párhuzamosan többfalú nanocsövek rendezett növelését is megvalósították, mezopórusos szilikába ágyazott vasrészecskéket használva katalizátorként[26]. A probléma legígéretesebb megoldását Ren és csoportja által kidolgozott módszer jelenti, amellyel a kutatók képesek nikkellel bevont üveg akár 1 cm^2-es felületén rendezett sorban, többfalú nanocsöveket szintetizálni[27].

A CVD-technikával történő szén nanocső-szintézis kutatásának korai időszakában úgy tartották, hogy ezzel a módszerrel nem állíthatók elő egyfalú nanocsövek. Ezt az elképzelést Dai[28] és Fonseca[25] kutatásai oszlatták szét, amelyekben kimutatták, hogy kis mennyiségben mégiscsak képződik egyfalú nanocső. Ezekben a kísérletekben Fe, Co, Mo, Ni részecskéket használtak katalizátorként szilícium-oxid és alumínium-oxid alapú hordozón. A reakció hőmérséklete 1073–1473 K volt. Dai és munkatársai a fémrészecskék kis méretének tulajdonítottak meghatározó szerepet az egyfalú szén nanocsövek szintézisében. Dai későbbi kísérleteiben kimutatta[29], hogy egyfalú szén nanocsövek előállítására legalkalmasabb katalizátor a hordozós Fe_2O_3. Szénforrásként metánt használtak, mivel ez nagy kinetikus stabilitást mutat még magas hőmérsékleten is. Az ideális reakcióidőt 10 percben állapították meg, hogy minimálisra csökkentsék a keletkezett egyéb szénformák mennyiségét. Colomer és munkatársai nagy mennyiségben állítottak elő metán bontásával egyfalú szén nanocsöveket[30]. A reakciót Co-Fe/MgO-katalizátoron, 10 perces reakcióidővel és 1353 K hőmérsékleten hajtották végre. Az irodalomban ismert módszerek közül fontos még megemlíteni az ún. „HiPco” (high

pressure CO deposition) módszert, vagyis a CO bontását, amelyet 1073–1473 K-en végeznek, $Fe(CO)_5$-katalizátor használatával[31]. Az egyfalú nanocsövek fémorganikus vegyületekkel, mint katalizátorokkal történő előállításához használnak egy-[32] vagy kétkemencés[33] rendszert, amelyekben a ferrocén elpárologtatásával hozzák létre a megfelelően kisméretű fémrészecskéket.

2.2.4. Egyéb módszerek nanocsövek előállítására

A fentebb említett eljárások mellett több módszert is találunk az irodalomban, amelyeket alkalmazva ugyan nem tudunk nagy mennyiségű nanocsövet előállítani, de érdekességük miatt fontosnak tartom megemlíteni őket.

- Nanocső-mintázatok növesztése síkfelületű hordozóra litográfiás módszerrel[34]. Az ily módon növesztett, megfelelő nanocső-mintázatok sikeresen alkalmazhatók elektronemitterként síkképernyőkben.
- A nanocsövek szolvotermális szintézise, amelyet már 623 K-en elvégezhetünk a hexaklór-benzol benzolos oldatát, mint szénforrást és Co-Ni keveréket, mint katalizátort használva[35].
- Szén nanocsövek szintézise amorf szénből megoldható hidrotermális körülmények között 1073 K-en, 100 MPa nyomást alkalmazva[36]. A módszer előnye az amorf szén alacsony árában rejlik.
- A szilárdfázisú nanocső-szintézisre egy másik módszer a fémkarbidokból magas hőmérsékleten, átmenetifém-katalizátor jelenlétében végzett nanocsőképzés[37].
- Jelentős előrelépésként megvalósítható az egymáshoz kapcsolódó nanocsövek előállítása is. Ehhez a gélben történő szintézisük jelent megfelelő módszert[38].
- Az egyik legérdekesebb és egyben legjelentősebb eredményt e területen az IBM kutatói publikálták[39], akik nanocső egykristályokat növesztettek mágneses térben, speciális szerkezetű és összetételű prekurzor felhasználásával.

2.3. A szén nanocsövek tisztítása

A szén nanocsövek, előállításuk módjától függően, különböző mértékben tartalmazhatnak szennyezéseket, így szükséges ezektől való megtisztításuk. A szennyezéseket két csoportba soroljuk. Az első csoportba a szintézisekben katalizátorként alkalmazott fémrészecskék tartoznak, amelyek a leggyakrabban használt három

szintézismódszer mindegyikében (ívkisüléses, lézeres elpárologtatás, CCVD-technika) átmenetifém-részecskék (Fe, Co, Ni, V), illetve ezek keverékei. Ezek a szennyezők erős ásványi savakban történő forralással távolíthatóak el a termékből[40], azonban ezzel az eljárással a nanocsövek oxidálódását is előidézhetjük, amely lerontja a termék minőségét, és mennyiségét is csökkenti. Nehezíti a tisztítást, ha a fémrészecskék be vannak zárva nehezen megbontható, grafitos szénképződményekbe, ugyanis a mai napig nem fejlesztettek ki olyan módszert, amellyel ezek a bezárt részecskék eltávolíthatóak lennének a nanocsövek sérülése nélkül.

A szénhidrogének katalitikus bontásával előállított nanocsövek tisztításakor a katalizátor fémrészecskéi mellett a hordozó eltávolítása is feladatunk. Attól függően, hogy milyen anyagot használunk katalizátorhordozóként (szilícium-dioxid, alumínium-oxid, zeolitok), más-más reagenssel (HF, NaOH) távolíthatjuk el őket[41,42]. A szabadon lévő fémrészecskék is kioldhatók HF-ban történő ultrahangos kezeléssel, ezáltal egylépésben megvalósítható a tisztítás.

A szennyezések másik csoportját a nanocsövek mellett képződő egyéb szénmódosulatok jelentik (pl. amorf szén, grafitos szénképződmények stb.). Ezek eltávolítására gáz- és folyadékfázisú oxidációs eljárások alkalmazhatók. A gázfázisú oxidációt 1073 K körüli hőmérsékleten levegő vagy oxigén jelenlétében, illetve alacsonyabb hőmérsékleten ózonatmoszféra alatt végzik. Az oxidáció termékeként CO_2 távozik el a rendszerből[43,44]. A gázfázisú oxidációs eljárások hibájaként tüntetik fel, hogy használatukkal nemcsak az amorf szenet vagyunk képesek eloxidálni, hanem a szén nanocsövek egy részét is elégetjük.

A folyadékfázisban végzett tisztítási módszerek közül (pl. H_2SO_4/HNO_3, H_2O_2, $HClO_4$) a leghatékonyabbnak a $KMnO_4$ enyhén savas oldatával végzett oxidáció mutatkozik[45,46]. Azonban, mint mindegyik eljárásnak, ennek is vannak hibái. A reakció során ugyanis barna színű MnO_2 csapadék keletkezik, ami egy további, tömény HCl-os mosással távolítható csak el, ezáltal a tisztítási folyamat egy újabb lépéssel bővül.

Ezek a módszerek alkalmasak nagy mennyiségű nanocső-termék tisztítására, és egyben ezek a leggyakrabban használt módszerek is.

Az eddig felsorolt tisztítási eljárások mind megegyeztek abban, hogy használatukkal a nanocsövek is roncsolódnak. Ennek elkerülése végett szükségessé vált más, nem destruktív módszerek kifejlesztése. Ilyen módszer, ha a kiindulási anyagot szerves polimer molekulák toluolos oldatában ultrahanggal keverik, majd állni hagyják. A polimer molekulák szerepe az, hogy körbefogják, és oldatban tartják a nanocsöveket, amíg

a grafitos szennyeződések leülepednek[47]. Ülepítés után a nanocsövek dekantálással elválaszthatók a szennyező részecskéktől.

2.4. Szén nanocsövek módosítása mechanikai és kémiai módszerekkel

Ebben a fejezetben arról fogunk szólni, hogy milyen módosításokat végeztek a kutatók a szén nanocsövek külső, illetve belső felületén annak érdekében, hogy további felhasználásaikhoz átalakítsák őket. Az erre a célra kidolgozott mechanikai és kémiai eljárások alkalmazásával képesek vagyunk felszabdalni a nanocsöveket rövidebb darabokra, funkciós csoportokat kötni a legkülső rétegükre, elágazásokat kialakítani köztük, illetve fémekkel bevonni és megtölteni őket.

2.4.1. Szénmódosulatok mechanokémiai funkcionalizálása golyósmalomban

A golyósmalomban való aprítást már számos kutatócsoport alkalmazta arra, hogy különböző szénmódosulatokat állítsanak elő, mint például a nanopórusos szén, az ún. „hagymaszerű” szerkezettel bíró nanorészecskék, vagy igen rövid szén nanocsövek. A továbbiakban az e területeken végzett kutatásokat tekintjük át a grafit aprításától kezdve egészen az utóbbi években kidolgozott, igen hatékony és egyszerű törési eljárásokig.

Chen és munkatársai az elsők között valósították meg grafit törését golyósmalomban[48]. Két különböző berendezésben végezték a kísérleteket. Az egyik esetben rozsdamentes acélgolyókat, míg a másikban volfrámkarbid golyót használtak a töréshez. A kísérlet során a mintában bekövetkező változásokat a fajlagos felület mérésével és röntgendiffrakciós módszerrel követték. Azt tapasztalták, hogy a törés első szakaszában hirtelen megnőtt a kezelt anyag belső és külső felülete is, ami a részecskék törésének, illetve a nanopórusos szerkezetű szénformák kialakulásának egyértelmű következménye. A két felület kb. fele-fele arányban osztozott a teljes fajlagos felület nagyságán. A törés folytatása során azonban a külső felület elkezdett csökkenni, a keletkező részecskék agglomerációja miatt. Ez addig folytatódott, amíg egy egyensúlyi helyzet alakult ki a két folyamat között. A felállított mechanizmus berendezéstől függetlenül jellemezte a grafit törését. A szerzők azt is tapasztalták, hogy folyadékban végezve a roncsolást csak a külső felület növekedett, ebben az esetben tehát nem volt jellemző a nanopórusos anyagok létrejötte. A fentebb említett kísérletek kiegészítéseként elmondható, hogy a grafit sík, sp^2-

szerkezetű rétegeinek a nagy mechanikai erőkifejtés hatására történő közvetlen meghajlása eredményezi a görbült felületű szénmódosulatokat[49].

A szén nanocsövek az utóbbi évek nanotechnológiájának alapanyagává váltak, de egyes potenciális felhasználási területeiken (hidrogéntárolás, molekulaszűrő anyagok előállítása) további előnyöket jelentene, ha sikerülne felnyitni az addig zárt végüket, és ezzel a belső üregeik megközelíthetővé válnának idegen molekulák számára. Egyéb előnyökre tehetünk szert azáltal, ha lerövidítjük a több mikrométeres hosszukat, mivel ezzel egyidejűleg áthidaljuk a diffúziós gátlásból eredő problémákat is. Mindkét módosítás megvalósítható a nanocsövek törésével, amelyre több eljárás is használható.

Egyes kutatócsoportok[50] kísérleteikben ultrahanggal történő keveréssel közvetítettek megfelelő energiát a töréshez. Mások igen erős savakat (koncentrált salétromsavat, kénsavat, illetve ezek keverékét) használtak a nanocsövek szerkezetének megbontásához[51,52]. Ezek a módszerek azonban igen erősen károsítják a csövek legkülső felületét, ami által egyre több szerkezeti hibahely keletkezik, és az eljárás további folytatása során a minta amorf szénné alakul. Kíméletesebb technikai megoldások közé tartozik, amikor a nanocső-mintát két gyémántlemez közé helyezik, szorosan egymáshoz préselik, és a lemezeket elforgatják egymással ellentétes irányba, így valósítva meg a nanocsövek darabolását[53].

A CCVD-módszerrel szintetizált többfalú szén nanocsövek koncentrált salétromsav általi törését vizsgálva egyes kutatók arra az eredményre jutottak, hogy növelve a tömény salétromsavas kezelés idejét, csökken a nanocsövek hossza, és ezzel egyidőben nő a felületen, illetve a nyitott végeken lévő oxidált szénatomok száma[54]. Kimutatták, hogy ez a kezelés funkciós csoportokat (–OH, –CO, –COOH) generál a csővégeken, és a kezelés idejével arányosan nő az oxidációs folyamatok által eltávozott szén mennyisége is. Kétórás kezelés után már 18 t% volt az eltávozott szénmennyiség.

A többfalú szén nanocsövek aprítására a fentebb említett eljárásokon kívül sikeresen alkalmazható módszer a golyósmalomban történő törésük. Összehasonlítva a savas kezelést a mechanikai aprítással azt tapasztalták, hogy az utóbbi technikát alkalmazva rövidebb idő alatt hasonló méretű nanocsöveket lehet előállítani, és sokkal kisebb mértékű volt a minták kezelés során bekövetkezett tömegvesztése. Pierard és munkatársai szintén vizsgálták a többfalú szén nanocsöveknek mechanikai töréssel szemben mutatott ellenállását[55]. A por alakú, CCVD-technikával előállított mintát egy speciálisan erre a célra kialakított mozsárba öntötték, amely egy achát golyót is tartalmazott. A nanocsövek törése, a berendezés vibrációs mozgásának hatására, a csövek

és az achát golyó közötti ütközés következményeképpen játszódott le. Transzmissziós elektronmikroszkópiás vizsgálatokkal kimutatták, hogy a csövek végleges hossza, amely lecsökkenhet akár 700–900 nanométerre is, legfőképp az alkalmazott berendezés sajátságaitól függ, a töréssel szembeni ellenállásukat pedig az átmérőjük és a felületi hibahelyek száma határozza meg. Minél vékonyabb egy cső, illetve minél több hibahelyet tartalmaz, annál könnyebb aprítani. Ez azt is jelenti, hogy erre a célra a legalkalmasabb minták a szénhidrogének katalitikus bontásával készült nanocsövek, mert sokkal több felületi hibahelyet találunk rajtuk, mint az ívkisüléses és a lézeres elpárologtatásos módszerekkel előállítottakon. Azt is tapasztalták, hogy a tördelés idejének (akár 120 órára való) növelése nem vezetett más szénformák képződéséhez. Ezzel szemben Li és csoportja arra az eredményre jutott, hogy az aprítás idejének változtatása igenis hatással van más szénformák kialakulására[56]. Ők szintén szénhidrogének katalitikus bontása során keletkezett szén nanocsövet használtak a kísérletek alapanyagaként, de a tartályba a rozsdamentes acélgolyók mellé még vasport is tettek különböző mennyiségben. Ezzel azt érték el, hogy a csövek már viszonylag rövid idő alatt teljesen összetörtek, és 60 perc elteltével a minta már csak amorf szenet tartalmazott. Ezt a vasrészecskék kis méretével magyarázták, mivel ezek ugyanazzal a szereppel bírnak, mint a nagyobb rozsdamentes acélgolyók, de méretüknél fogva sokkal hatékonyabbak. A szerzők felállítottak egy mechanizmust az aprítás vélhető lefolyására. Ez azt mutatja, hogy már az első 5 percben megkezdődik a csövek törése a külső felület mechanikailag könnyen megtámadható hibahelyeinél. Az első lépésben ellipszoid alakú részek szakadnak le a csövekről metastabil fázist alakítva ki. Mivel ebben az esetben is él a legkisebb felület elérésére való törekvés, ezek a nanorészecskék a következő lépésben átalakulnak ún. „hagymaszerű”, gömb alakú részecskékké, amelyek a további őrlésben tovább darabolódnak, míg végül amorf szenet kapunk.

2.4.2. Szén nanocsövek kémiai módosítása

Ebben a fejezetben a nanocsövek felületének és a csövek végeinek kémiai úton történő módosítását mutatjuk be, a felhasznált reagensek és a kialakult funkciós csoportok szerinti csoportosításában.

2.4.2.1. Oxigéntartalmú csoportok kialakítása

A szén kémiájának fejlődésével egyenes arányban számos publikáció jelent meg az irodalomban, amelyek a különböző szénmódosulatok oxidációjával[57,58,59], illetve az azok felületén lévő oxigéntartalmú csoportokkal foglalkoznak[60,61]. Miért ne lehetnének ezek a jól ismert módszerek eredményesek a nanocsövek esetében is? Nem szabad azonban elfelejtenünk, hogy amikor a nanocsövek oxidációs reakcióiról beszélünk, egy nagyon széles területet vizsgálunk. Többféle cél érdekében alkalmazhatjuk ezen eljárásokat, ennek megfelelően a módosítások következményeinek száma is igen nagy.

Először is, mint a tisztításról szóló fejezetben említettük, oxidációs eljárásokat használunk a nanocsövek tisztításakor, hogy eltávolítsuk a szintéziskor keletkező amorf szenet[40,43-46], és az így nyert nagytisztaságú nanocső-mintákat sikeresen fel tudjuk használni a további kísérleteinkben. Több kutatócsoport vizsgálta a nanocsövek gázfázisú oxidációval történő tisztítását[62,63]. Ajayan és csoportja azt tapasztalta, hogy az oxidáció hatására a nanocsövek végét borító félfullerének szerkezete megbomlik, és a szénatomok további oxidálásával a megkezdett réteg eltávolítható. A reakció eredményeként karboxil- (–COOH), karbonil- (–CO) és hidroxilcsoportok (–OH) alakulnak ki a felületen. A nanocsövek ózonos oxidációval történő funkcionalizálását első ízben Deng és munkatársai valósították meg[64]. Kimutatták, hogy a nanocsövek, a C_{70} típusú fullerénhez hasonlóan, sokkal kevésbé oxidálhatóak ózonnal, mint a C_{60}. Ennek oka a szerkezetükben lévő hatszögek magasabb száma.

Az előző fejezetben szó esett a nanocsövek erős savakkal végzet tördeléséről is[51,52,54], amely reakciók alkalmazásával jelentősen lerövidíthetjük azok hosszát, számos alkalmazási terület kívánalmainak megfelelően.

Szintén oxidációs módszereket használnak az általában zárt csővégek felnyitására is, hogy az így szabaddá váló üregeket megtöltsék különböző fémekkel[65]. Rao és munkatársai ezekben a kísérletekben különböző oxidáló ágenseket hasonlított össze (cc. HNO_3, cc. H_2SO_4, királyvíz, $KMnO_4$/sav, $KMnO_4$/lúg, OsO_4, OsO_4-$NaIO_4$, HF/BF_3). Azt tapasztalták, hogy a reakció alatt nemcsak a csővégek nyíltak fel, hanem a kezelés idejével arányosan csökkent a csövek külső átmérője, tehát a külső héjak is oxidálódtak. Sav–bázis titrálással mérték a keletkező savas (fenolos) hidroxil- és karboxilcsoportok számát, amiből megállapították, hogy a salétromsavas kezelés hatására képződnek a legnagyobb számban ($2{,}5 \times 10^{20}$ savhely/g) savas funkciós csoportok a felületen. A funkcionalizálást H_2SO_4-HNO_3 3:2 térfogatarányú elegyével végezve ez az érték tovább növekedhet, de

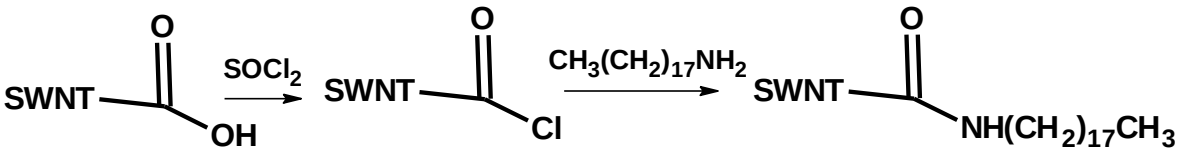
ekkor már nagymértékben romlik a csövek minősége, a falak grafitizációja csökken, a csövek aggregálódnak.

Eddig csak a nanocsövek végeinek, illetve legkülső rétegének módosításáról esett szó, de meg kell említenünk egy szellemes módszert, amelyet Kyotani és csoportja dolgozott ki annak érdekében, hogy a nanocsövek belsejében elhelyezkedő üregek felületét oxidálja[66]. Az eljárás első lépésében olyan alumínium-oxid filmet állítottak elő, amely szabályos elrendezésben 30 nm átmérőjű csatornákat tartalmaz. Ezután CVD-technikát alkalmazva ezekben a csatornákban nanocsöveket növesztettek. Mivel ezek a csövek úgymond be voltak ágyazva, így a salétromsavban történő oxidációjukkor csak az elérhető, belső felületükön alakultak ki funkciós csoportok. A templát lúgos kezeléssel történő eltávolítása után a visszamaradó nanocsövek külső felülete hidrofób maradt, míg a belső a módosítás hatására hidrofillá vált.

A fentebb említett oxidációs eljárások mindegyike megegyezik abban, hogy alkalmazásukkal aktiváljuk a nanocsöveket[67], amelyek ezek után számos olyan reakcióban lesznek aktívak, amelyekben a kiindulási anyagaink inertnek mutatkoztak.

2.4.2.2. Amidocsoportok kialakítása

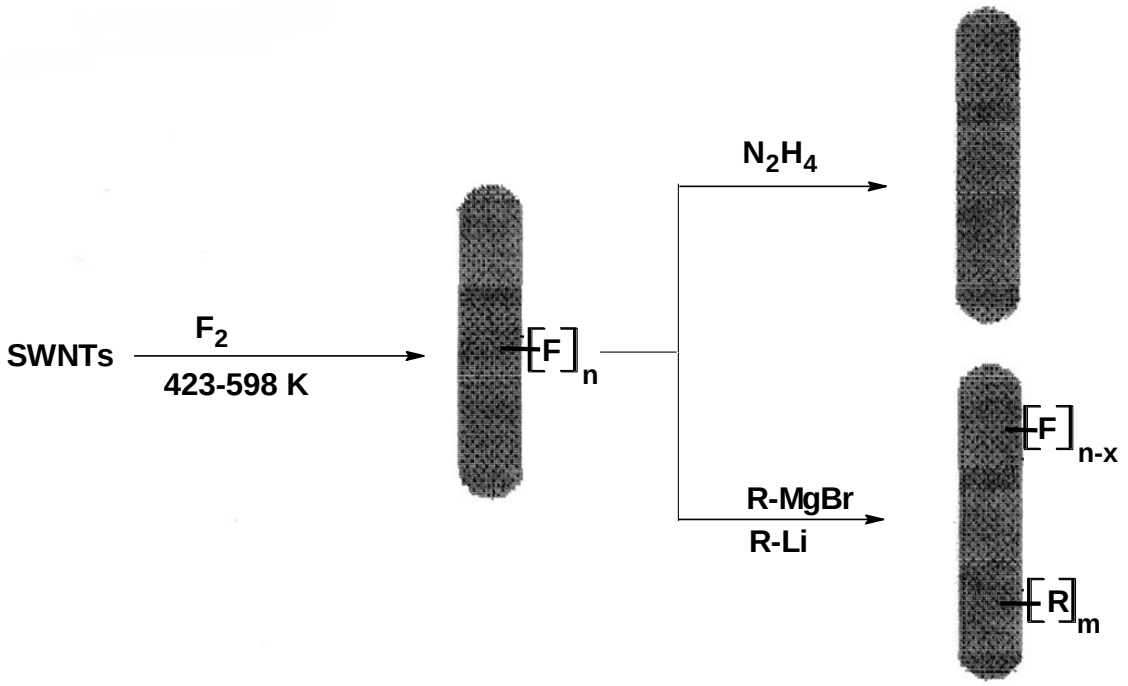
Az előzetesen funkcionalizált nanocsövek további módosítására alkalmas módszert dolgozott ki Rao és csoportja[68,69]. A salétromsavval kezelt egyfalú nanocsöveket $SOCl_2$-dal vitték reakcióba, melynek eredményeképp a felületi karboxilcsoportok klórkarbonil-csoportokká (–COCl) alakultak át. Ezeket aztán amidációs reakciókban oktadecil-aminnal (ODA) vagy alkilaril-aminnal hozzák össze. A reakció a 3. ábrán látható. Óriási mértékben megnövelhető a nanocsövek vízoldhatósága, ha az amidációs reakcióban a glükózamint használunk fel reagensként[70]. Habár a legtöbb kutatócsoport alkalmazza az oxidált csövek szulfinil-dikloridos előkezelését, a primer aminok és a karboxilcsoportok közti közvetlen reakció is megvalósítható az ún. diciklohexil-karbodiimid kapcsolással[71].



3. ábra: Amidocsoportok kialakítása szén nanocsövön.

2.4.2.3. Reakció F_2 gázzal

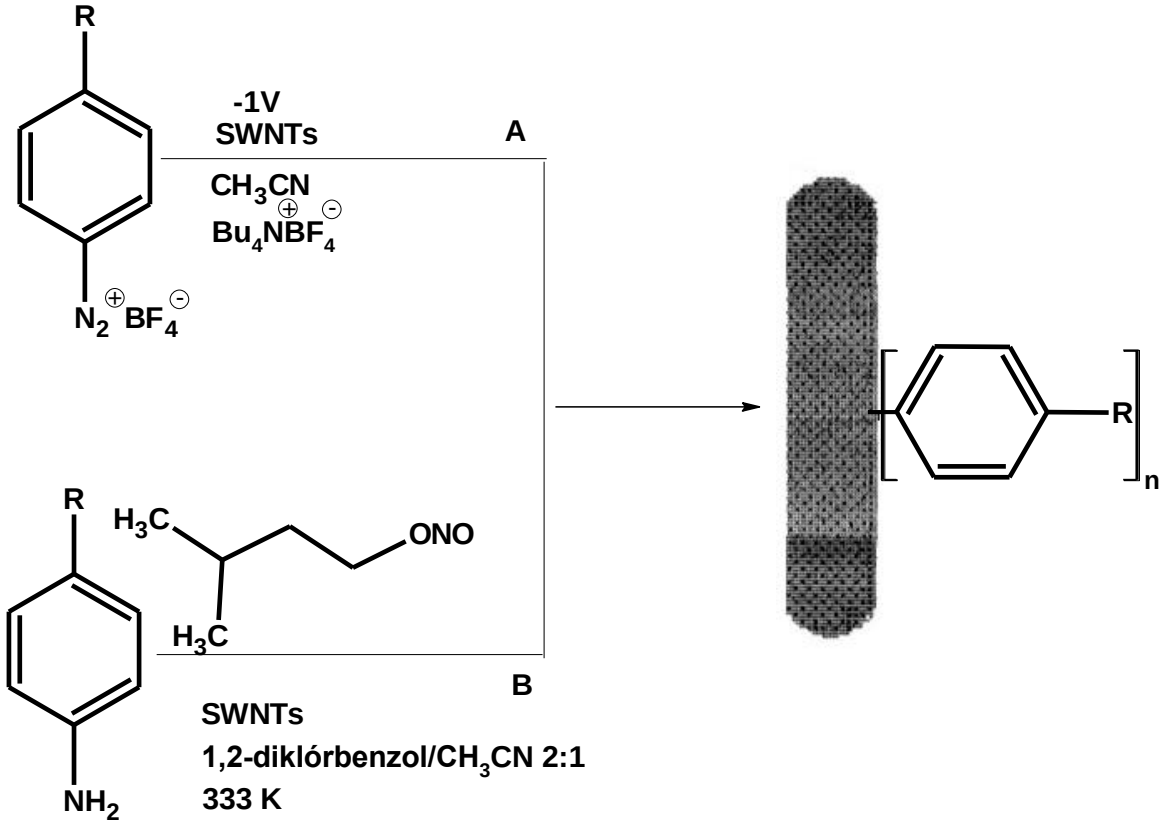
Margrave és munkatársai voltak az elsők, akik egyfalú szén nanocsövek felületéhez kémiailag fluort kötöttek[72]. Azt tapasztalták, hogy reakciót 423–598 K között végezve akár C_2F sztöchiometriájú termékek is létrejöhetnek, és a reakcióhőmérséklet további emelése a nanocsövek irreverzibilis károsodásához vezethet. Azt is kimutatták, hogy a kémiailag kötött fluoratomok hidrazinnal vagy más erős nukleofil reagenssel (pl. Grignard-reagens) eltávolíthatóak a nanocsövek felületéről[73,74] (4. ábra).



4. ábra: Szén nanocső reakciója F_2 gázzal, majd a fluor atomok eltávolítása.

2.4.2.4. Reakció arildiazónium vegyületekkel

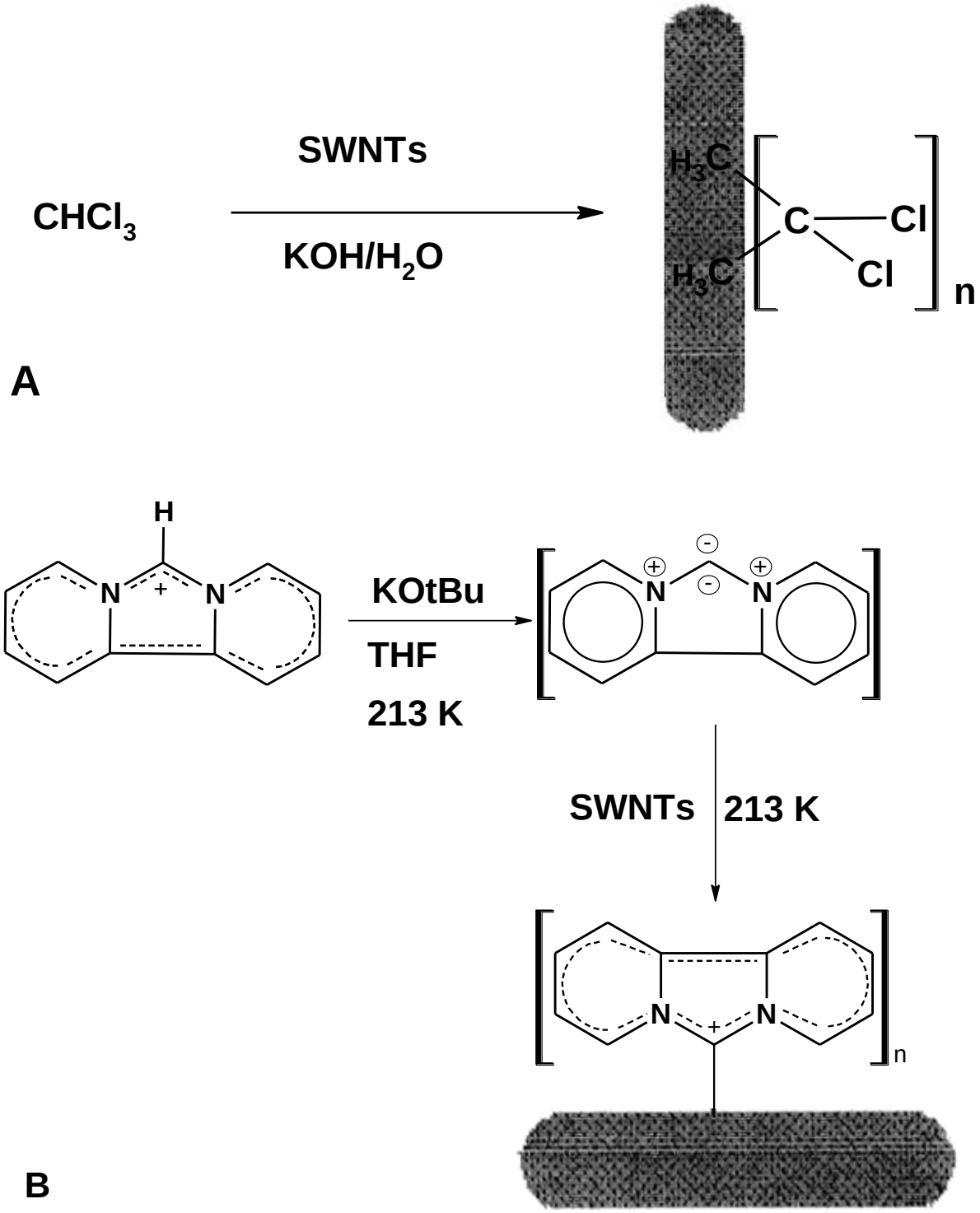
Az irodalomban jól ismertek a különféle szénmódosulatok és az arildiazóniumsók között lejátszódó rekaciók[75]. Ezeket az eljárásokat továbbfejlesztve alkalmassá tették őket nanocsövek funkcionalizálására is[76,77]. Az elektrokémiai (5/A ábra) vagy hőmérséklet (5/B ábra) hatására indukált reakció *in situ* játszódik le a diazóniumsóból képződött gyök és az egyfalú nanocső felülete között.



5. ábra: Szén nanocső és arildiazóniumsók között lejátszódó reakciók sémája.

2.4.2.5. Reakció karbénekkel

A nanocsövek szerkezetében lévő szén-szén kettőskötések megbontásához, és ezzel egyidőben a csövek funkcionalizálásához is ideális reagensnek mutatkozik az elektrofil tulajdonságú diklórkarbén. Haddon és munkatársai kloroformból KOH-dal generált diklórkarbén molekulákat építettek egyfalú nanocsövekre[78] (6/A ábra). A csövek funkcionalizálódása ebben az esetben kismértékű volt. Más kutatók nukleofil karbéneket használtak reagensként[79]. Hirsch és csoportja sikeresen használta a stabil imidizolínium kation deprotonált formáját a reakciókban (6/B ábra).

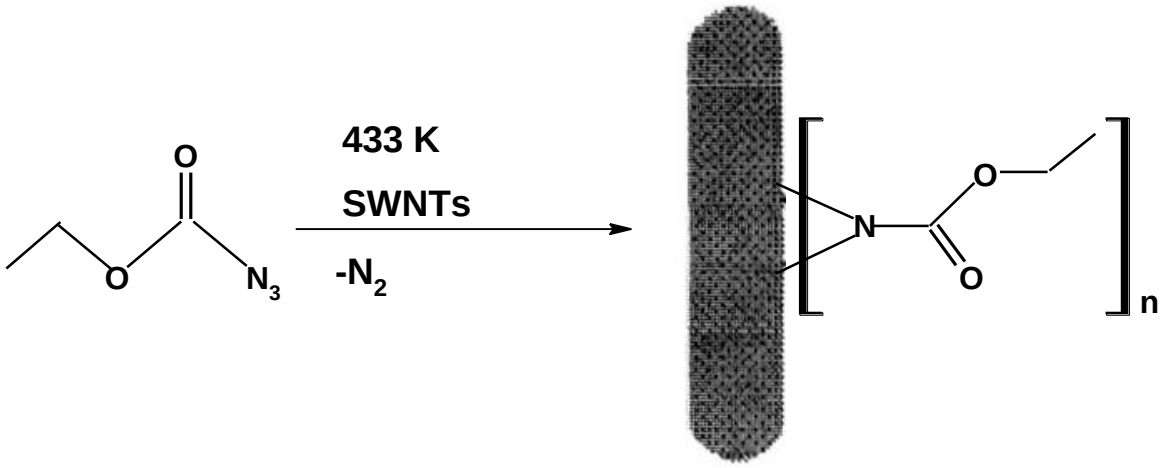


6. ábra: Szén nanocső és diklórkarbén (A), illetve nukleofil karbén (B) között lejátszódó reakció sémája.

2.4.2.6. Reakció nitrénekkel

Az előző reakciókhoz hasonlóan a nitrénekkel történő felületi reakciók is a kapcsolódó csoporton lévő negatív töltés hatására mennek végbe. Az erre alkalmas formát

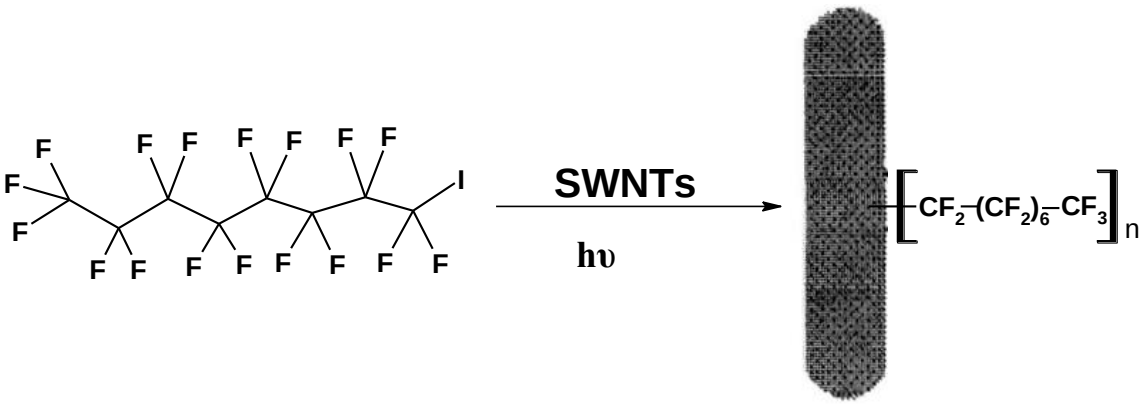
az alkilazido-formiátok hőmérséklet hatására történő N_2-vesztésével hozzák létre[79]. A kutatók tapasztalatai szerint a csövek funkcionalizálódásának foka alig haladta meg az abszorpciós spektroszkópiával kimutatható mennyiség alsó határát. A reakcióút a 7. ábrán látható.



7. ábra: Szén nanocső és etilazido-formiát közötti reakció sémája.

2.4.2.7. Reakció szerves gyökökkel

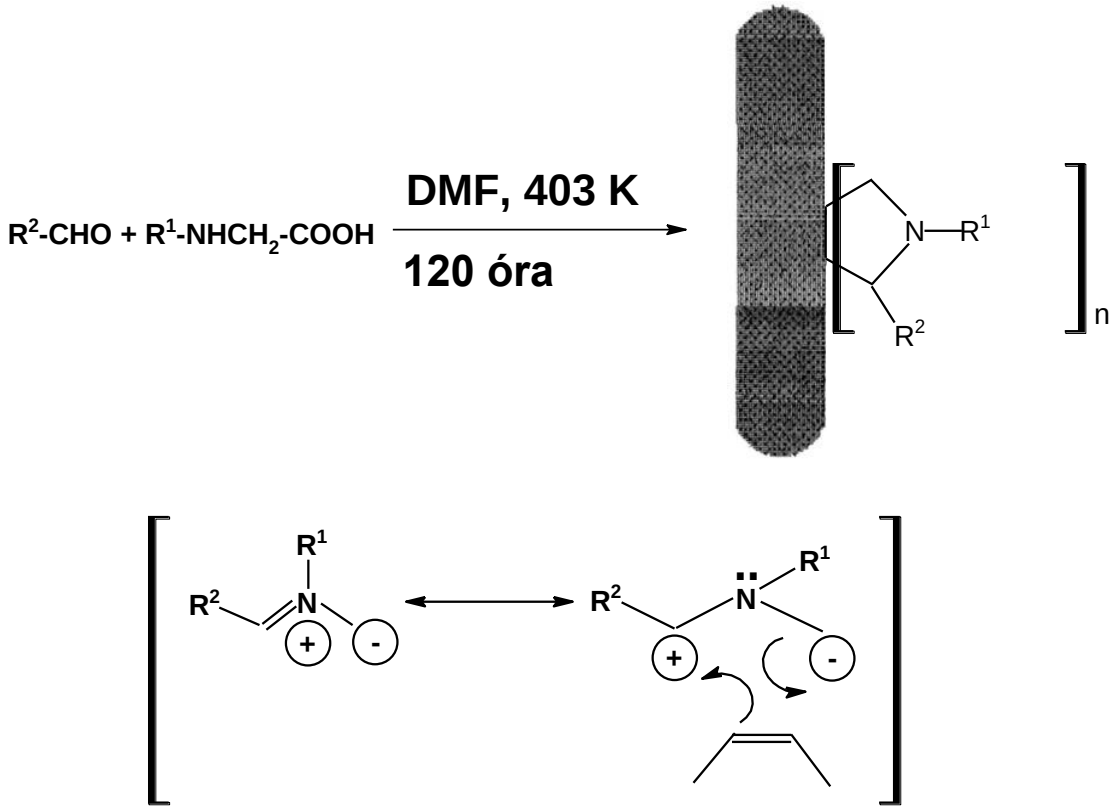
Hirsch és munkatársai az egyfalú nanocsövek funkcionalizálására az előző módszerek mellett perfluorozott alkilgyököket is használtak[79]. A reagens molekulák addíciója négyórás fotonindukció hatására következett be (8. ábra). Mások a benzofenon gyökös addícióját is megvalósították a jól grafitizált felületeken[78].



8. ábra: Szén nanocső funkcionalizálása perfluorozott alkilgyökkel.

2.4.2.8. Reakció azometin-ilidekkel

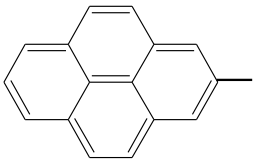
A C_{60} molekula módosítására sikeresen alkalmazott reakció az azometin-ilidek 1,3-dipoláris addíciója a kettős kötésekre[80]. Prato volt az, aki kipróbálta e módszer alkalmazhatóságát egyfalú szén nanocsöveket használva kiindulási anyagnak[81]. A módszer minden esetben jól működött, függetlenül a nanocsövek szintézisének módjától és az előkezelés meglététől vagy hiányától. A reakció sémája a 9. ábrán látható.



(a) $R^1=CH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_3$, $R^2=H$

(b) $R^1=CH_2(CH_2)_5CH_3$, $R^2=H$

(c) $R^1=CH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_3$, $R^2=H_3CO$

(d) $R^1=CH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_3$, $R^2=$ 

9. ábra: Szén nanocső reakciója azometin-ilidekkel.

2.4.2.9. Birch-redukció

A Birch-redukció a szerves kémia egy jól ismert hidrogénezési reakciója, és egyben ez volt az egyik legelső kémiai reakció, amit a C_{60} molekulán kipróbáltak[82]. Az egyfalú szén nanocsövek Birch-redukcióját első ízben Haddon publikálta[78]. Ezekben a kísérletekben még lítiumot és etán-1,2-diamint használtak a nanocsövek hidrogénezésére. Néhány év múlva már folyékony ammónia töltötte be a hidrogénező ágens szerepét[83]. Több szénmódosulatot hasonlítottak össze a becsült hidrogénfelvétel szempontjából, ezek közül legaktívabbnak a turbosztratikus grafit mutatkozott szén/hidrogén ~ 4,5 aránnyal. Ez a becsült érték a nanocsövek esetében 10,6 volt.

2.4.2.10. Nanocsövek funkcionalizálása polimerekkel

Lin és munkatársai aminopolimereket kötöttek kémiailag CVD-technikával szintetizált többfalú szén nanocsövek felületére[84]. Két módszert dolgoztak ki és mindkettő hasonlóan jónak mutatkozott. Az első eljárás során a már ismertetett amidációs reakciót alkalmazták a szerzők. $SOCl_2$-dal kezelt, –COCl csoportokat tartalmazó nanocsövet 433-453 K-en reagáltattak poli(propionil-etilén-imin-co-etilén-imin) (PPEI-EI) aminopolimerrel. A második módszer, amit közvetlen melegítéses módszernek („direct heating”) hívnak, abban különbözik az előzőtől, hogy nem előkezelt nanocsöveket használtak benne. A polimer és a kiindulási nanocső keverékét fűtik fel 433–453 K-re, és 12 órán keresztül hagyják őket reagálni egymással ezen a hőmérsékleten, nitrogénatmoszférában.

Iijima és társai ultrahanggal történő keverés során építettek polimer molekulákat nanocsövekre[85]. Az ultrahangos kezelés ún. forró részeket („hot spot”) hoz létre a nanocsövek és szerves vegyületek keverékében. Ezekben a forró részekben a nyomás és a hőmérséklet nagyon magas értékeket vehet fel, ami által a szerves vegyületek, a szerzők esetében a poli(metil-metakrilát) (PMMA) bomlanak, de ugyanakkor aktiválódnak is. A kezelés hatására a nanocsövek felülete is sérül, hibahelyek képződnek, amelyekhez kapcsolódnak az aktív szerves csoportokat tartalmazó polimerek. Ezek a felületi csoportok könnyen el is távolíthatóak oxigénben való égetéssel, ami lyukak képződését vonja maga után.

2.4.3. Stratégiák nanocsövek közti elágazások létrehozására

A nanocsövek közti elágazások felfedezése a ’90-es évek közepéig váratott magára, amikor egy speciális körülmények között, ívkisüléses technikával szintetizált termék nagyfelbontású mikroszkópiás analízise során kiderült, hogy a minta nagy százalékban tartalmaz Y-, L-, illetve T-formájú elágazásokat[86]. A kutatók számára egyre érdekesebbé kezdett válni ez a terület, hiszen nagy fantáziát láttak az ilyen nanocsövek „nanochipként” való alkalmazásában a jövő nanoméretű elektromos eszközeiben. További sikeres alkalmazási területnek mutatkozott a polimererősítő-anyagként való felhasználásuk is. Számos elméleti és kísérleti munka született, amelyekben megpróbálták megmagyarázni az elágazások létrejöttét, illetve vizsgálták nagy mennyiségű előállításuk lehetőségeit. A probléma egyik legegyszerűbb megoldásának a nanocsövek irányított növesztése mutatkozott. Ehhez Y-alakú csatornákat tartalmazó alumínium-oxid templátot alkalmaztak[87]. A csatornák mérete és iránya meghatározta a kialakuló nanocsövek szerkezetét. Szintén jelentős eredményeket ért el Rao és csoportja az Y elágazások szintézisében[88,89]. Ők metallocének és tiofén keverékének pirolízisét végezték el egy kétkemencés rendszerben, és kaptak végeredményül elágazásokat tartalmazó nanocsöveket. Annak érdekében, hogy gazdaságosabbá tegyék az eljárást, a későbbiek folyamán a metallocének pótlására Ni(Fe)/SiO_2-katalizátort használtak, ami szintén jó megoldásnak mutatkozott.

Az Y-alakú elágazások létrejöttének magyarázatára többféle elmélet létezik. Gan és társai szerint az elágazások által bezárt szögek nagysága arra utal, hogy két ún. „könyök” kombinációjával jönnek létre ezek az összenövések[90]. Számítógépes szimulációval bizonyították, hogy két, heptagon-pentagon párokat tartalmazó görbült nanocső összenövése olyan, heptagonokkal körülvett Y elágazást eredményez, amelyben a csövek által bezárt szögek nagysága megegyezik a kísérletekben tapasztaltakkal. A T elágazások létrejöttét is le lehet írni öt- és héttagú gyűrűket tartalmazó nanocsövek kombinációjával[91], de ebben az esetben megoszlanak a vélemények, mert egyes kutatók oktagonok létét is szükségesnek tartják ehhez[92]. Elágazásokat tartalmazó nanocsöveket azonban nemcsak szintézis útján lehet előállítani, hanem már meglévő, egyedülálló nanocsöveket is össze lehet kapcsolni. Erre kitűnően alkalmas módszer, amikor egymáson fekvő nanocsöveket összeforrasztanak az érintkezési felületükön. Ez úgy történik, hogy megfelelő energiát fókuszálnak a kapcsolódási pontra, és ezzel megbontják a csövek szerkezetét, végül a két cső a kialakított hibahelyeken keresztül összekapcsolódik. A hibahelyeket vagy pásztázó

elektronmikroszkóppal[93] vagy alacsony energiájú ionokkal történő bombázással[94] alakítják ki. Más módszer, de az előzőhöz hasonlóan a már meglévő nanocsövek közötti elágazások létrehozására alkalmas, ha a kiindulási anyagainkat egy nagy szerves molekulán keresztül csatoljuk egymáshoz[95]. A csatolás első lépésében funkcionalizálják a nanocsöveket és aktív klórkarbonil-csoportot hoznak létre a felületükön. A tényleges kapcsolási reakció e csoportok és egy alifás, a két végén aminocsoportot tartalmazó szénhidrogén között megy végbe. A klórkarbonil-csoportok helyétől függően más-más típusú elágazásokat kapunk végeredményül.

2.5. A szén nanocsövek lehetséges felhasználási területei

A szén nanocsövek egyedülálló szerkezetüknek, speciális mechanikai és elektromos tulajdonságaiknak köszönhetően várhatóan egyre nagyobb szerephez jutnak majd az ipar sok területén. A szén nanocsövekre alapozott ipari nanoelektronika kifejlesztéséhez több komoly kutatási feladatot is meg kell oldani, például a szelektív nanocső-növesztést[96], vagy pedig megfelelő technikát kell találni a nanocsövek „szétválogatására". Ebbe az irányba mutatnak az IBM-cég kutatásai is, amelyben arról számolnak be, hogy a többfalú nanocsövek külső rétegeinek szelektív oxidációja nyomán „kiválogatható" a kívánt tulajdonságokkal rendelkező réteg[97]. Problémát jelent a nanocsövek nanométeres pontossággal történő manipulálása is, amelyre kiváló módszer lehet a pásztázószondás mikroszkópok – az AFM és STM – alkalmazása[98]. A nanocsövek elektromos tulajdonságainak kiaknázását napjainkban „nanochipként”[97], fényforrásként[99] és síkképernyős tévékészülékként[100] való alkalmazásuk jelenti.

A szén nanocsövek üreges szerkezete miatt, mivel ezek az üregek hozzáférhetők különböző anyagok számára (szilárd anyagok, gázok), nagyszámú érdekes felhasználási lehetőség merül fel. Az egyik ilyen terület a gázok adszorpciója. Egyfalú nanocső kötegek esetén kétféle adszorpciós centrumot különböztetünk meg: az egyik a nanocsövek belsejében, a másik pedig a kötegek intersticiális járataiban található. Ez a szerkezet előrevetíti nagy mennyiségű gáz tárolásának lehetőségét. Fujiwara és csoportja vizsgálta a nitrogén és az oxigén adszorpcióját különböző módon kezelt egyfalú nanocsöveken[101].

A nanocsövek hidrogéntároló képességének kutatása környezetvédelmi okokra vezethető vissza. Sokan a jövő energiaforrását látják a hidrogénben, de egyelőre tárolását még nem sikerült az Amerikai Egyesült Államok Energiaügyi Minisztériumának hidrogénprogramja által előírt mennyiségben megvalósítani (6,5 t%). Grafitot, szénszálakat

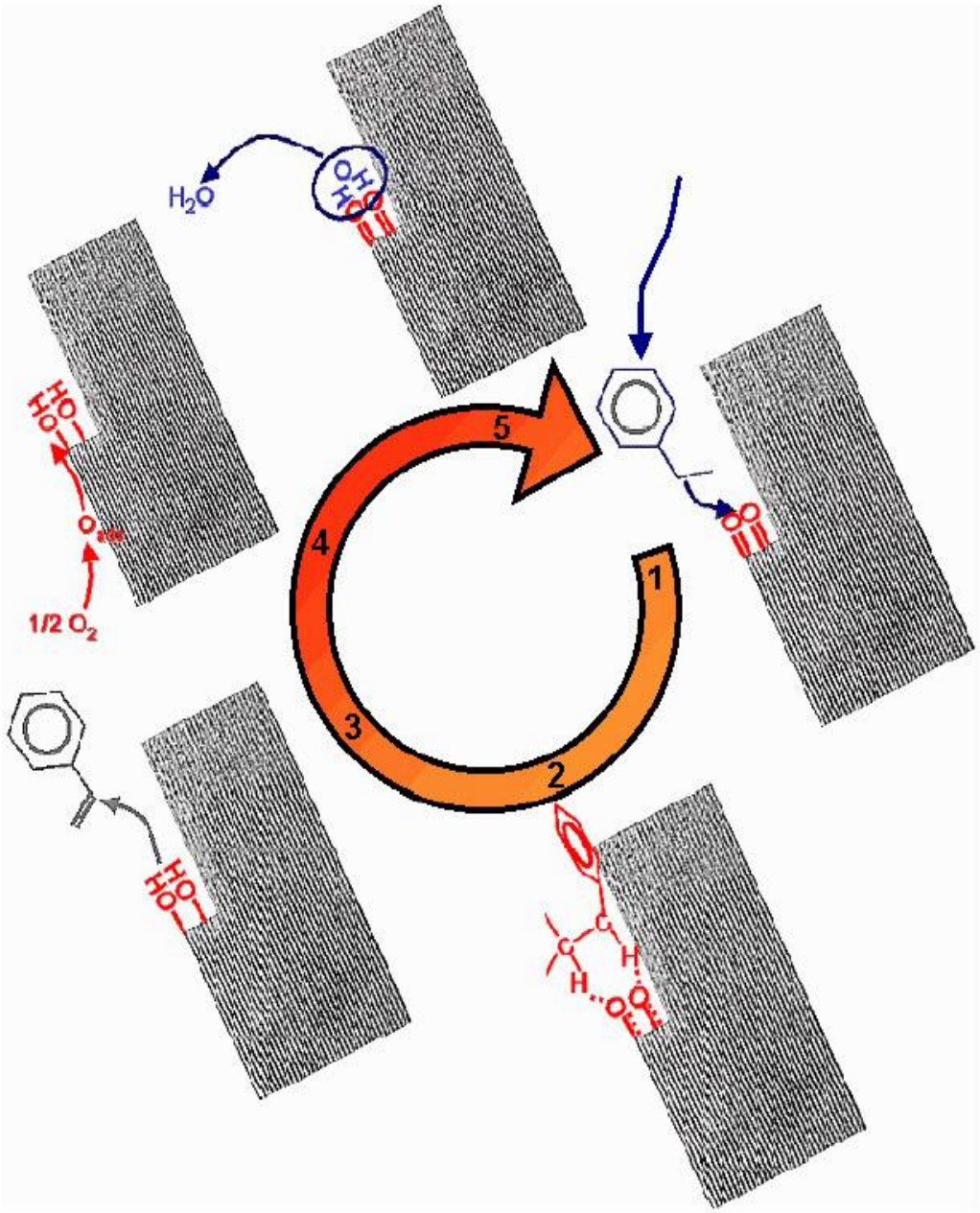
és nanocsöveket használva alapul a kísérletek során egymásnak eléggé ellentmondó eredmények születtek az egyes csoportok között. Chambers és csoportja kiugróan magas hidrogénadszorpciót[102] mért (>65 t%), amit más kutatócsoportoknak nem sikerült reprodukálni. A legelső biztató eredményeket egyfalú nanocsöveken Dillon és munkatársai mérték[103], ami 5–10 t% hidrogénnek felelt meg. Mellor eredményei is megközelítették a minisztérium által optimálisnak tartott értéket[104]. Az is kiderült, hogy a többfalú szén nanocsövek nem vehetik fel a versenyt az egyfalú nanocsövekkel, a hidrogén ugyanis nem tud behatolni a koncentrikus csövek közé, így csak a belső cső és a legkülső cső felülete jöhet számításba. Az eddig mért eredmények 0,05 és 0,7 t% hidrogén között változnak a nyomás és a hőmérséklet függvényében. Az elektrokémiai hidrogéntárolást is kipróbálták egyfalú nanocsöveken. Nützenadel és csoportja 1,95 t% hidrogént adszorbeáltatott, ami kb. 30 %-kal lecsökken 100 töltés–kisülés ciklus után[105].

Az előzőekben röviden bemutattunk néhány olyan felhasználási területet, amelyekben a következő években komoly szerep vár a szén nanocsövekre, speciális tulajdonságaikból adódóan. A továbbiakban olyan nem kevésbé fontos alkalmazásaikról esik szó kicsit bővebben, amelyekkel kutatásaink során mi is foglalkoztunk.

2.5.1. Szén nanocsövek alkalmazása a heterogén katalízisben

A nanocsövek katalizátorként, illetve katalizátorhordozóként való alkalmazása a heterogén katalízisben rövid múltra tekint vissza, amely múlt az aktív szénen és a szénszálakon végzett sikeres kísérletekkel kezdődött. Alkhazov és munkatársai[106] voltak a terület úttörői, akik megmutatták, hogy mekkora jelentőséggel bír, ha az aktív szén, mint katalizátor felületét oxidatív kezelésnek vetik alá, kialakítva ezzel a felületen az aktív csoportokat. Ezek az aktív oxigéntartalmú csoportok (karbonil-, kinoncsoportok) meghatározó szerepet játszanak az általuk figyelemmel kísért etilbenzol dehidrogénezésében. Pereira és munkatársai bebizonyították, hogy a gázfázisban történő előkezelés sokkal hatékonyabb katalizátorhoz vezet, mint a folyadékfázisú oxidáció, és a kialakuló felületi csoportok koncentrációja arányban áll a katalitikus aktivitással[107]. Összehasonlítva több különböző kiindulási anyagból készített aktivált szénszálat azt is megmutatták a kutatók, hogy a szálak szerkezete és a bennük található mikropórusok nagysága is befolyással van az etilbenzol oxidatív dehidrogénezésére[108]. A legaktívabbnak az 1,2 nm-nél szélesebb mikropórusokat tartalmazó szénszálak bizonyultak. Schlögl és munkatársai saját tapasztalataikat felhasználva egy elméleti mechanizmust is ismertetettek

az aktív felületi csoportok szerepének pontosabb megértésének érdekében[109]. Eszerint erősen nukleofil, oxigéntartalmú csoportok alakítják át az etilbenzolt sztirollá –OH csoportok képződése közben. Ezek az –OH csoportok azután a levegő oxigénjének hatására, víz képződése mellett visszaalakulnak a kiindulási igen reaktív bázikus csoportokká, majd elölről kezdődik az egész körfolyamat, ahogy azt az 10. ábra reakciósémája is mutatja.



10. ábra: Az etilbenzol katalitikus oxidatív dehidrogénezésének mechanizmusa: 1) az etilbenzol adszorpciója, 2) dehidrogéneződése a bázikus csoportokon, 3) a sztirol deszorpciója, 4) az oxigén adszorpciója és reakciója az –OH csoportokkal, 5) a víz deszorpciója.

Eddig azzal foglalkoztunk, hogy hogyan viselkednek az aktivált szénmódosulatok katalizátorként, de ezeknek az anyagoknak katalizátorhordozóként való alkalmazása is előtérbe került az utóbbi években. Vizsgálták többek között különböző grafitszálak és ródium fémrészecskék közötti kölcsönhatást és a katalizátorok aktivitását az etilén hidroformilezésében[110]. Az így létrehozott katalizátorok aktívabbnak bizonyultak, mint a jól ismert SiO_2-hordozós változatok. A megnövekedett aktivitás egyrészt a fémrészecskék hordozó által meghatározott morfológiájának, másrészt a hordozó elektromos tulajdonságainak tulajdonítható. Hasonló magyarázattal szolgálnak a kutatók a grafitszál-hordozós nikkel-, illetve a nanocsőhordozós ruténiumkatalizátoroknak az α,β-telítetlen aldehidek szelektív hidrogénezésében mutatott aktivitására[111,112]. Zhong és munkatársai szerint a különböző szénmódosulatok átmenetifémekkel történő bevonásának eredményét a szénhordozó felületén található hibahelyek mennyisége határozza meg[113].

Vizsgálataik megmutatták, hogy a grafit és az egyfalú szén nanocső nehezen nedvesíthető átmenetifémekkel (Ni, Fe, Co), míg a többfalú nanocsövek és az aktív szén teljesen bevonható velük. Lordi egyfalú, 10–100 egyedi nanocsőből álló kötegekre 10 t% platinát vitt fel, és az így készített katalizátort hidrogénezési reakcióban vizsgálta[114]. A platinaszigetek átmérője 1–2 nm volt. Kimutatták, hogy különleges fém–hordozó kölcsönhatás alakul ki a katalizátoron. Ezt a kémiai kötés erősségű kölcsönhatást a nanocsöveken lévő, a tisztítás során képződő karboxilcsoportok és a platinaionok között végbement ioncserére vezették vissza. A katalizátor szelektívnek mutatkozott a prenál (3-metilbut-2-énal) prenollá történő hidrogénezésében (3-metilbut-2-énol), míg a 3-metilbutanollá való hidrogénezés visszaszorult.

Egy másik, az iparban fontos intermedier (ciklohexanon) előállítására folytatott kísérletek során vizsgálták a Co/nanocső-katalizátorok aktivitását[115]. A ciklohexanol hidrogénezésében összehasonlították az aktív szén és a nanocső, mint katalizátorhordozó hatását a fémrészecskére. A reakció fő terméke mindkét esetben ciklohexanon volt, de ennek szelektivitása és a melléktermékek aránya (ciklohexén, fenol) jelentős eltérést mutatott. Ezt a különbséget az aktív szénen lévő savas csoportokkal magyarázták, melyek katalizálják a ciklohexanol dehidratációját, így a ciklohexén válik meghatározó melléktermékké. A nanocsöveken, mivel nagy mennyiségben képesek hidrogént felvenni, a kobalt-oxid teljes redukálódásának köszönhetően kevesebb a savas csoportok száma. Ennek következtében a reagens dehidrogénezése sokkal preferáltabb reakció, mint dehidratálódása.

Ezekkel a példákkal szerettük volna illusztrálni, hogy a szénalapú katalizátoroknak lehet jövője a kémiai iparban. Ehhez és sok más alkalmazáshoz azonban az kell, hogy a nanocső viszonylag olcsón, nagy mennyiségben álljon rendelkezésre.

2.5.2. Nanocsövek alkalmazása polimerekben erősítőanyagként

A szénszálakat már évtizedek óta alkalmazzák a műanyagok erősítőanyagaként kiváló mechanikai tulajdonságaiknak köszönhetően. Ezek a termékek jól hasznosíthatók az űrhajózásban, technikai sportágak sportszereinek előállításakor, építkezéseken és mindezek mellett elektronikai és egészségügyi segédeszközökként való felhasználásuk is egyre széleskörűbb. A szálerősítés egyik legfontosabb oka az, hogy a két komponens, a szál és a polimermátrix egyesítése egy olyan új anyagot eredményez, amelynek tulajdonságai jobbak, mint a komponenseké külön-külön. A kompozitokban a rendkívül merev szál hordozza a terhelést, míg a polimer közvetíti azt a szálak között.

A szénszálak mellett a hasonló tulajdonságokkal bíró nanocsövek is alkalmasak arra, hogy polimererősítőanyagként használjuk őket kompozitokban, és így rendkívül könnyű, ugyanakkor nagyon erős terméket hozzunk létre[116]. A polimer/nanocső kompozitanyagok előállítására alkalmas módszer a monomerek *in situ* polimerizálása az erősítőanyag jelenlétében[117]. A reakció alatt az iniciátor megbontja a nanocső konjugált π-kötésrendszerét, és így a nanocső kémiailag hozzá tud kötődni a polimerhez. A módszer hátránya, hogy nem kívánt reakciók játszódhatnak le a nanocső és az iniciátor között. További jó megoldást jelent a kompozitanyagok szintézisére, ha összekeverjük a nanocső szuszpenzióját és a polimer oldatát, azonban ekkor fennáll a veszélye annak, hogy a termékben oldószer marad vissza, ami erősen leronthatja annak mechanikai tulajdonságát.

Következő említésre méltó módszer az, amikor a megolvasztjuk a polimert, majd összekeverjük a nanocsővel[118]. Jin és munkatársai poli(metil-metakrilát) (PMMA)/nanocső kompozitok előállítására alkalmazta ezt a módszert. Segítségével nagyon homogén kompozitanyagot állítottak elő a nanocsövek szerkezetének megsértése nélkül. Kimutatták, hogy kis mennyiségű poli(vinilidén-flourid) hozzáadása segíti az alkotórészek egymás közti keveredését, és ezzel még előnyösebb tulajdonságú termékeket nyerhetünk[119]. A fentebb említett eljárásokat egymással kombinálhatjuk is, mint Haggenmueller és munkatársai tették[120]. A PMMA mellett más típusú polimereket is használnak kompozitanyagok gyártásra. Ilyen vegyületek például a polisztirol[121], poli(vinil-alkohol)[122] és a polipirrol[123].

Általában elmondhatjuk, hogy a kompozitok nyújthatósági modulusa a bennük lévő nanocsövek koncentrációjával arányosan növekszik. Ajayan és munkatársai vizsgálták az epoxi/többfalú nanocső kompozitok nyújthatóságát és összenyomhatóságát[124]. Vizsgálataik során az utóbbi modulusa (4,5 GPa) nagyobbnak mutatkozott az előbbiénél (3,7 GPa). Ezt azzal magyarázták, hogy a terhelés átvitelében a nyújtásnál csak a külső héjak játszanak szerepet, míg összenyomásnál az összes réteg igénybe van véve. A szerzők elektronmikroszkópiás vizsgálatai szerint a epoxipolimer/szén nanocső kompozitok fizikai tulajdonságait az egyfalú nanocsövek esetén a nanocsövek egyenletes elkeverésének foka, többfalú nanocsöveknél pedig az alkalmazott töltőanyag aránya (a polimermátrixhoz képest) határozza meg[125].

A szén nanocsövek nemcsak kitűnő mechanikai sajátságaikkal befolyásolhatják a velük képzett kompozitanyagok tulajdonságait, hanem elektromosan vezető vagy félvezető jellegükkel is. Sandlernek és munkatársainak sikerült az egyébként szigetelő tulajdonságokkal bíró epoximátrixba kis mennyiségben nanocsövet tölteni, és ezzel alapjaiban megváltoztatni annak elektromos jellegét[126]. Az így, igen intenzív keveréssel előállított kompozit vezetőképessége 10^{-2} Sm^{-1}-re nőtt anélkül, hogy a mátrix elveszette volna igen előnyös mechanikai tulajdonságait. Nemcsak szigetelő, hanem vezető polimerek kompozitanyagokban való használatára is találunk kiváló példákat az irodalomban[123,127].

3. Célkitűzés

A szén nanocsövek ’90-es évek elején történt felfedezése óta egyre több kutatócsoport kezdett el foglalkozni, és ma is foglalkozik e szénmódosulatok lehetséges előállítási technikáival és alkalmazási lehetőségeivel. Manapság fokozatosan ez utóbbira tevődik át a hangsúly, mivel a szintézisükben alkalmazott igen változatos módszerek egyre kidolgozottabbakká váltak az évek során. Igaz ez annak ellenére, hogy még nem ismerünk igazi ipari léptékű technológiát nanocsövek szintézisére. Az előállítási módszerek kutatása iránti érdeklődés csökkenését mi sem mutatja jobban, mint a megjelent cikkek számának évről évre való csökkenése. A másik oldalon viszont egyre nagyobb tömegben jelentek meg a nanocsövek ipari felhasználását elősegítő kutatások. Ezért választottuk Ph.D. munkám témájául a szén nanocsövek módosítását és a módosított anyagok további felhasználását néhány ipari szempontból is fontos alkalmazási területen.

Célul tűztük ki, hogy az általunk az acetilén katalitikus bontásával előállított többfalú szén nanocsöveket funkcionalizáljuk. A funkcionalizálás során kémiai csoportokat tudunk a csővégekre és többfalú csövek esetén a legkülső rétegen lévő hibahelyekre kapcsolni. A cél érdekében alkalmaztunk mechanikai és kémiai eljárásokat, sőt a kettő kombinációját is. A kémiai eljárások első lépésében valamely oxidációs módszer használatát tartottuk célszerűnek, ugyanis az oxidációs reakciókban kialakuló csővégi vagy a felületi hibahelyeken található oxigéntartalmú csoportokhoz (–OH, –CO, –COOH) a funkcionalizálás második lépésében más anyagokat már könnyebben hozzákötheténk.

A több mikrométeres hosszúságú nanocsövek mechanikai módosítására a golyósmalomban való tördelésüket tartottuk alkalmasnak. Célszerűnek látszott azt is megvizsgálni, mi történik, ha az aprítást nem csak levegőben, hanem reaktív gázok jelenlétében végezzük el. Ekkor ugyanis a törés során keletkező hibahelyekhez, illetve nyitott csővégekhez már a törés pillanatában hozzákapcsolódhatna valamilyen funkciós csoport. Ezzel a módszerrel kialakíthatónak véltük a felületi funkciós csoportok igen széles skáláját.

További célunk volt az egyedülálló nanocsövek összekapcsolása úgy, hogy különböző geometriájú, pl. Y, X, T, E stb. elágazások jöjjenek létre. Ezeknek fontos szerepe lehet a jövő nanotechnológiájában. A csövek egymáshoz csatlakoztatásában jó módszernek mutatkozott a kémiai funkcionalizálást követő összekapcsolásuk, amit két különálló csövön lévő funkciós csoporton keresztül láttunk megvalósíthatónak. Az

elágazások létrehozásának másik módszere az ún. „cső a csövön” szintézis lehet. Ebben az esetben a nanocsövet, mint katalizátorhordozót használtunk fel új nanocsövek szintéziséhez, létrehozva ezáltal egy nanocső-fémrészecske-nanocső kapcsolatot.

A nanocsövek által hordozott fémek a heterogén katalízis teljesen új területét jelentik, amit bizonyít a témában megjelent dolgozatok alacsony száma. Vizsgáltuk a szén nanocső hordozott fémkatalizátorok heterogén katalitikus reakcióban mutatott aktivitását.

A szén nanocsöveknek, rendkívüli mechanikai és elektromos tulajdonságaik következtében, egyik legelterjedtebb felhasználási módjuk a polimererősítő-anyagként való alkalmazásuk különböző kompozitokban. Ha a nanocsöveket megfelelő funkciós csoportokkal látjuk el, akkor azok kovalens kötéssel tudnak polimerek monomerjeihez vagy oligomerjeihez hozzákapcsolódni, s ezáltal erősítő hatást kifejteni. Ezt a lehetőséget tanulmányoztuk egyszerű epoxi típusú polimerekben.

4. Kísérleti rész

4.1. Felhasznált anyagok

Szén nanocső előállításához használt anyagok:

$Al(OH)_3$ (Acros)

$Fe(CH_3COO)_2$ (Aldrich)

$Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ (Aldrich)

$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ (Reanal)

etanol (Molar)

acetilén (Messer)

nitrogén (Messer)

metán (Linde)

hidrogén (Messer)

Tisztításhoz felhasznált anyagok:

NaOH (Molar)

HCl (37 t%, Molar)

Nanocsövek módosításához felhasznált anyagok:

H_2SO_4 (96 t%, Carlo Erba)

HNO_3 (65 t%, Carlo Erba)

$SOCl_2$ (Aldrich)

etil-acetoacetát (Aldrich)

NaCN (Aldrich)

propán-1,3-diamin (Aldrich)

etán-1,2-diamin (Aldrich)

N,N-dimetil-formamid (Reanal)

melamin (Fluka)

C_4H_8OK (Aldrich)

aktív szén (Aldrich)

grafitlapkák (ABCR Germany)

klór (Fluka)

foszgén (Merck)

ammónia (Linde)

szén-monoxid (Messer)

metántiol (Fluka)

K_2PtCl_4 (Aldrich)

etilénglikol (Reanal)

50 tagszámú, DNS típusú, funkcionalizált oligonukleotid (MTA SZBK)

Módosított nanocsövek további felhasználásában alkalmazott anyagok:

propán-2-ol (Molar)

812 epoxigyanta (Taab)

812 keményítő komponens (Taab)

iniciátor (Taab)

4.2. Többfalú szén nanocsövek katalitikus előállítása

4.2.1. Katalizátorkészítés

A szén nanocsövek szintézisét, az irodalomból vett adatok alapján[128], kobaltot és vasat 2,5–2,5 tömegszázalékban tartalmazó alumínium-hidroxid-hordozós katalizátoron végeztük. A katalizátor előállításához 2,22 g kristályvizes kobalt(II)-acetátot és 1,635 g vas(II)-acetátot feloldottunk 1000 ml etanolban és 15 percen keresztül ultrahanggal kezeltük szobahőmérsékleten. Miután hozzáadagoltunk 20 g alumínium-hidroxidot, további fél órát tartottuk az ultrahangos fürdőben, majd rotációs vákuumbepárlóval 333 K-en bepároltuk és egy éjszakán át 393 K-en szárítottuk.

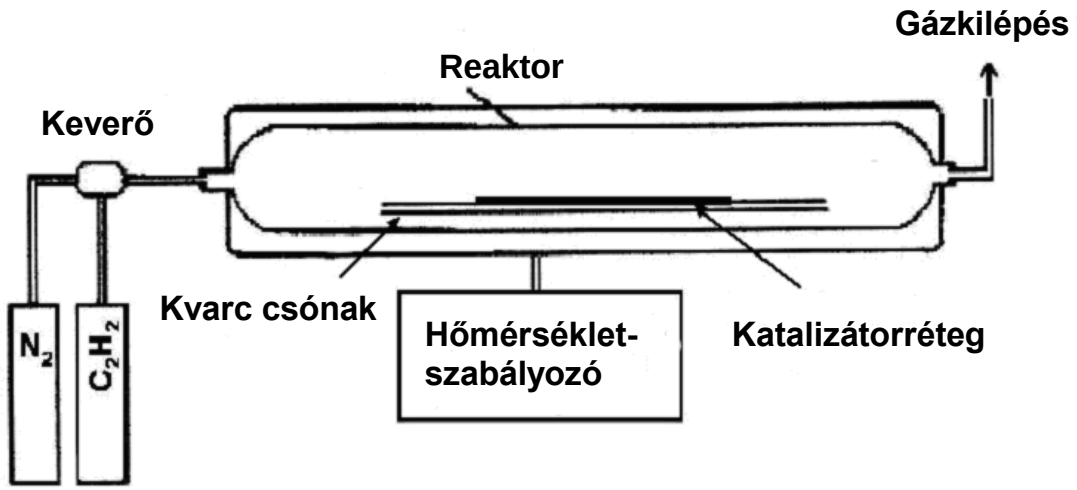
4.2.2. Nanocső-szintézis

A nanocsöveket acetilén magas hőmérsékleten végzett katalitikus bontásával állítottuk elő (CCVD). Ez a technika a tanszék korábbi munkáiból is jól ismert[128,129]. A reakciót CARBOLITE típusú vízszintes kemencébe helyezett, kvarcból készült reaktorban hajtottuk végre. A rendszer leegyszerűsített vázlatát a 11. ábra mutatja.

A Fe-Co/$Al(OH)_3$-katalizátor 3 grammját vékony rétegben rászórtuk a kvarc csónakra, melyet ezután behelyeztünk a vízszintes, állóágyas kvarc reaktorba (hossza: 100 cm, átmérője: 6,5 cm). Annak érdekében, hogy levegőmentesítsük a rendszert, első lépésként 5 percen keresztül nitrogént áramoltattunk át a reaktoron 300 cm^3/min áramlási sebességgel. Miután ez megtörtént, lassan betoltuk a reaktort az előzetesen már 973 K-re felfűtött kemencébe, majd 30 cm^3/min áramlási sebességgel átáramoltattuk a reaktoron a szénforrásként alkalmazott acetilént. A 60 perces reakcióidő eltelte után elzártuk az acetilénáramot és kihúztuk a kvarc reaktort a kemencéből. A végterméket még további 10 percen át hűtöttük nitrogénáramban. A reakció hatásfokát, amely a képződött széntermék százalékos arányát mutatja a felhasznált katalizátoréhoz képest, az alábbi egyenlet alapján számítottuk ki,

$$(M_{termék}-M_{kat.v.})/M_{kat.b.}*100 = \text{szénlerakódás (\%)} \qquad (1)$$

ahol $M_{termék}$ jelenti a reakció után kapott termék tömegét a visszamaradt katalizátorral együtt, $M_{kat.\ v.}$ a reakció után visszamaradt katalizátor tömege, melyet vakpróbákból számítottunk ki, és $M_{kat.b.}$ a bemért katalizátor tömege.



11. ábra: Az acetilén katalitikus bontására szolgáló berendezés leegyszerűsített vázlata.

4.2.3. Tisztítási módszerek

Mivel a reakciótermék tartalmazza a képződött széntartalmú anyag mellett a katalizátort is, szükséges a termék tisztítása[42]. Szándékosan írtam széntartalmú anyagot, hiszen nemcsak nanocső képződik az acetilén katalitikus bontása során, hanem kisebb mennyiségben egyéb szénmódosulatok is kialakulhatnak a szénforrás bomlása következtében. A tisztítás első lépésében a katalizátorhordozót oldjuk ki. Ehhez 1 liter 10 M-os nátrium-hidroxid oldatban refluxáltattunk körülbelül 40 gramm terméket viszafolyós hűtővel felszerelt rendszerben egy napon át, majd szűrtük és ioncserélt vízzel mostuk.

A hordozótól mentes anyagot a tisztítás második lépésében 37 t%-os sósavban kevertettük 5 órán keresztül, hogy kioldjuk belőle az átmenetifém-részecskéket. A szilárd anyagot szűrtük, majd ioncserélt vízzel és etanollal mostuk. A tisztítás hatékonyságának növelésére megismételtük a fentebb említett két lépést. A reakció során nem, vagy csak nagyon kis mennyiségben képződött amorf szén, ezért ennek eloxidálását nem tartottuk fontosnak. A minták tisztítása után transzmissziós elektronmikroszkópia segítségével meghatároztuk a nanocsövek átlagos külső és belső átmérőjét, majd a kettő különbségéből az alábbi egyenlet felhasználásával kiszámítottuk az átlagos falszámot.

$$(d_k - d_b)/0{,}34 \sim \textbf{falszám} \qquad (2)$$

Az egyenletben $\mathbf{d_k}$ jelenti a nanocső külső átmérőjét, $\mathbf{d_b}$ a nanocső belső átmérőjét és a **0,34** a grafitos falak közti távolságot nm-ben.

Annak érdekében, hogy az átlagos termékminőséget jól megközelítő eredményt kapjunk, a tisztított nanocső tömegéből több helyről vettünk mintát az analízishez, és 100 darab különálló nanocsövet jellemeztünk.

4.3. Nanocsövek funkcionalizálása és további felhasználásai

4.3.1. Kémiai funkcionalizálás

Mint már említettük, az előzetesen megtisztított nanocsövek kémiai funkcionalizálásán olyan módosításukat értjük, amelyek segítségével különböző funkciós csoportokat kötünk kémiailag a többfalú csövek külső héjához vagy a csővégeihez. Az irodalomból ismert eljárásokat az irodalmi áttekintésben (2.4. fejezet) mutattam be. A dolgozatban az általunk használt és kidolgozott módszereket ismertetem.

Az acetilén katalitikus bontásával előállított nanocsövek külső felülete gyakran tartalmaz hibahelyeket, illetve a nem teljesen grafitizált rétegről „lelógó” gyököket. Mivel ezek igen reakcióképesek lehetnek, könnyen köthetünk rájuk más, szintén reaktív vegyületeket. Egy általunk is használt reakció példáján ez a következő módon valósítható meg:

100 cm^3 etanolban feloldottunk 20 g kálium-*terc*-butilátot. Miután hozzáadtunk az elegyhez 2 g tisztított nanocsövet, lassan hozzácsöpögtettünk 24 cm^3 etil-acetoacetátot. A 24 órás reakció letelte után leszűrtük, mostuk etanollal, majd szárítottuk a terméket 333 K-en. A szerves kémiában jól ismert tény az etil-acetoacetát 2-es szénatomján lévő protonok mozgékonysága ($C^4H_3C^3(O)C^2H_2C^1OOC_2H_5$) a mellettük lévő karbonilcsoportok mezomer hatása miatt. A kálium-*terc*-butilátnak köszönhetően ezek a protonok leszakadnak és a visszamaradt negatív töltésű ion egy ciklopropán-gyűrűt kialakítva a nanocső felületéhez kapcsolódik.

A szén nanocsövek funkcionalizálásának egyik leggyakrabban használt módja, amikor különböző oxidációs reakciókkal megbontjuk a legkülső réteg grafitos szerkezetét, vagy felnyitjuk az addig zárt csővégeket, és ezáltal oxigéntartalmú csoportokat (–COOH, –OH, –CO,) hozunk létre a külső felületen. Munkánk során gázfázisú és folyadékfázisú oxidációs reakciókat egyaránt használtunk erre a célra.

Gázfázisú oxidációk során adott mennyiségű nanocsövet 573–673 K-en oxidáltunk levegővel, atmoszférikus nyomáson, 3 órán keresztül. Az reakció során CO_2 távozott el az

amorf szén oxidációjának köszönhetően, és a nanocső könnyen támadható helyein oxigéntartalmú csoportok képződtek.

A nedves oxidációt $KMnO_4$ 1 mol/dm^3 koncentrációjú kénsavas oldatában a következőképpen végeztük: 3 g nanocsövet szonikáltattunk 250 cm^3 1 mol/dm^3-es kénsavoldatban, amely oldathoz lassan 7,9 g $KMnO_4$-ot adagoltunk. Az elegyet 8 órán át szobahőmérsékleten kevertettük, majd szűrtük. A reakció során keletkező MnO_2-ot koncentrált sósavval oldottuk ki. Újbóli szűrés után ioncserélt vízzel mostuk, majd szárítottuk 393 K-en.

Erős savakkal végzett oxidációs eljárás során[43,46] 2 g tisztított többfalú nanocsövet kevertettünk szobahőmérsékleten 200 cm^3 koncentrált H_2SO_4 és HNO_3 3:1 térfogatarányú elegyében egy napon át. A funkcionalizált végterméket szűrtük, ioncserélt vízzel mostuk és szárítottuk 393 K-en. A keletkező SO_2 és a nitrózus gőzök, gázok miatt fontos követelmény, hogy a reakciót elszívófülkében hajtsuk végre.

Az oxidációs kezelés során kialakult oxigéntartalmú funkciós csoportokban gazdag szén nanocsöveket közvetlenül általában nem használják fel, hanem ezek funkciós csoportjait más csoportokká alakítják át.

Ilyen reakció a karboxilcsoportok aminolízise etilén-diaminnal, amely során 33 cm^3 etán-1,2-diamin és 17 cm^3 metanol elegyében feloldottunk 250 mg NaCN-ot és hozzáadtunk 150 mg felületi karboxilcsoportot tartalmazó nanocsövet. 24 órás reakció után szűrtük, mostuk etanollal, majd 333 K-en szárítottuk. A NaCN-katalizált reakció[130] végterméke amidocsoporttal funkcionalizált szén nanocső.

A karboxilcsoportok könnyen átalakíthatók klórkarbonil-csoportokká a nanocsövek felületén, amelyek azután tovább reagálhatnak aminocsoportot tartalmazó vegyületekkel. A reakció első lépésében 2 g koncentrált H_2SO_4 és HNO_3 3:1 arányú elegyével előkezelt nanocsövet adtunk 200 cm^3 $SOCl_2$-hoz és 24 órán át kevertettük. A leszűrt anyagot hozzáadtuk 200 cm^3 propán-1,3-diaminhoz és további 24 órán keresztül refluxáltattuk visszafolyóshűtővel felszerelt rendszerben. Szűrés után mostuk etanollal, majd szárítottuk 333 K-en. Ezzel az ún. háromlépéses funkcionalizálással képesek voltunk elágazásokat létrehozni az egyedülálló nanocsövek között.

Ha propán-1,3-diamin helyett három aminocsoportot tartalmazó vegyületet (például melamint) használunk, elméletileg nemcsak kettes, hanem hármas elágazások kialakítására is van lehetőségünk. A savazott és $SOCl_2$-dal kezelt nanocső adott mennyiségét ioncserélt víz tömény melaminos oldatához adagoltuk és 24 órán át kevertettük. Szűrtük, mostuk vízzel, majd 393 K-en szárítottuk.

Azért, hogy a nanocsövek között nagyobb kapcsoló elemekkel biztosítsuk a kapcsolatot, oligonukleotidokkal kíséreltük meg összekötni őket. Kétféle oligonukleotidot használtunk fel aszerint, hogy kettes-, vagy hármas elágazások létrehozása volt a célunk. Kettes elágazások kialakítása esetén 10 mg savazott és $SOCl_2$-dal kezelt nanocsövet adtunk 20 cm^3 dimetil-formamid és 5 cm^3 ioncserélt víz elegyében oldott 45,2 nmol oligonukleotidhoz, és szobahőmérsékleten kevertettük 24 órán keresztül. A felhasznált oligonukleotid, egy 50 tagszámú, DNS-típusú, az 5'-terminálison egy amino-hexil-foszforil-diészter-csoporttal, a 3'-terminálison pedig ugyancsak egy primer aminocsoporttal és egy szekunder hidroxilcsoporttal végződő vegyület volt. Hármas elágazások létrehozása esetén az oligonukleotid a fentebb említetthez hasonló volt, azzal a különbséggel, hogy a 3'-as terminálisa nem volt funkcionalizálva. A kiindulási anyagunkat először melaminnal reagáltattuk úgy, hogy 87,4 nmol oligonukleotid dimetil-formamidos oldatához hozzáadtunk $1x10^{-5}$ g melamint, kevertettük 5 órán keresztül, majd hozzáöntöttünk 10 mg savazott és $SOCl_2$-dal kezelt nanocső szintén dimetil-formamidos szuszpenzióját. Szűrtük, mostuk ioncserélt vízzel, majd 393 K-en szárítottuk.

4.3.2. Szén nanocsövek tördelése golyósmalomban

A szén nanocsövek néhány további felhasználási területén célravezetőnek tűnik, hogy közelítőleg egységes hosszú csöveket használjunk, vagyis több mikrométeres hosszukat lerövidítsük, és ezzel lecsökkentsük a hossz/átmérő arányukat („aspect ratio"). Ennek gyakorlati megoldása, amelyet több kutatócsoport is alkalmaz, a golyósmalomban történő őrlés („ball milling").[55]

A nanocsövek golyósmalomban történő aprítása során körülbelül 15 g előzetesen megtisztított nanocsövet helyeztünk el két rozsdamentes acéldobban 100 darab 5–7 mm átmérőjű rozsdamentes acélgolyócskával. A csövek aprítása a malom vibrációs mozgása következtében mozgó golyók ütközései révén történik. A tördelés ideális idejét 100 órában állapítottuk meg. Az aprítást atmoszférikus nyomáson hajtottuk végre. Mivel az aprítás során nagyon apró, struktúrát nem mutató darabok is keletkeztek, a tört mintákat meg kellett tisztítani ettől a melléktermékẗől, ami a következőképp történt. Egy liter 1 mol/dm^3-es kénsav oldatba 20 g tört nanocsövet öntöttünk, majd enyhe melegítés közben, kis részletekben hozzáadagoltunk 22 g $KMnO_4$-ot. Az utolsó adagtól számítva 8 órán keresztül kevertettük az elegyet, majd leszűrtük és mostuk ioncserélt vízzel. Mivel az oxidációs reakcióban a Mn^{7+} Mn^{4+}-é alakul és ez barna színű MnO_2-ként jelentkezett a

rendszerünkben, ezt is el kellett távolítani. Ezt tömény sósavas mosással sikerült megvalósítani. A leszűrt, majd vízzel mosott végterméket 393 K-en szárítottuk.

4.3.3. Mechanokémiai funkcionalizálás

Ha nemcsak a nanocsövek hosszát akarjuk lerövidíteni, hanem ezzel egy időben különböző kémiai csoportokat is el akarunk helyezni a tördelés során kialakult szabad végeken és a legkülső rétegen képződött hibahelyeken, akkor célszerű a speciálisan e célra átalakított golyósmalom dobot használni. Ezek a dobok fel vannak szerelve egy bemeneti és egy kimeneti nyílással is, lehetővé téve ezzel, hogy a mechanikai aprítást ne csak levegőben lehessen elvégezni, hanem bármilyen általunk kívánt gázban. A tördelés előtt, melegítés közben nitrogénnel átöblítettük a megtöltött dobokat, hogy eltávolítsuk a reakció szempontjából nem kívánatos levegőt és a csövek felületén adszorbeálódott anyagokat, majd a kívánt gázokat átáramoltatva a rendszeren, szintén 100 órán át végeztük az aprítást. A reakciókban Cl_2-t, NH_3-t, CO-t, $COCl_2$-t és CH_3SH-t használtunk. A reakció lejárta után ismét nitrogént áramoltattunk át a dobokon, hogy megtisztítsuk az eszközünket az alkalmazott gázoktól. Az előző fejezetben említett $KMnO_4$-os tisztítást nem végeztük el, hogy megőrizzük a kialakult funkciós csoportokat.

4.3.4. „Cső a csövön” szintézis

Fémrészecskék nanocsövekre történő ráépítését két cél elérése érdekében végeztük el. Az egyik szempont az volt, hogy a szén nanocsövek felületén megtapadó fémrészecskék segítségével katalitikus reakcióban újabb nanocsöveket növesszünk, azaz a nanocsövet itt katalizátorhordozóként alkalmaztuk. Kísérleteink másik célja az volt, hogy a „cső a csövön” szintézissel nanocsövek közti elágazásokat hozzunk létre. Ezek az elágazások különböznek a kémiai funkcionalizálásnál bemutatottaktól, hiszen ebben az esetben nem egyedülálló csövek kapcsolódnak össze funkciós csoportok által, hanem az eredeti csőről nő ki az új cső a reakciók folyamán. Ezekben a kísérletekben a nanocsövek katalitikus előállításában már jól ismert fémeket impregnálással vittük fel a hordozóra. 3 g tisztított nanocsövet kezeltünk ultrahanggal 500 ml etanolban szuszpendálva, majd hozzáadtuk az adott fém kívánt mennyiségű sóját ($Fe(CH_3COO)_2$, $Co(CH_3COO)_2.4H_2O$, $(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$), és további fél órát kevertettük ultrahanggal. Így előállítottunk 2,5

t% vasat, 2,5 t% kobaltot, 1,25–1,25 t% vas és kobalt keverékét, illetve 5–2,5 t% kobalt és molibdén keverékét tartalmazó többfalú szén nanocső mintákat.

4.3.5. Nanocső, mint katalizátorhordozó

Ezekben a kísérletekben Pt-részecskéket vittünk fel impregnálással különféle módon előkezelt szénmódosulatokra azért, hogy megvizsgáljuk, van-e különleges hatása a nanocsőnek, mint katalizátorhordozónak. A készített katalizátorokat a propán-2-ol dehidrogénezésében alkalmaztuk. Grafitot, aktív szenet és általunk gyártott, tisztított és tört nanocsöveket használtunk fel és hasonlítottunk össze a reakcióban. A katalizátorok előállításához Lordi és munkatársainak munkáját használtuk alapul[114]. Az impregnálás előtt $KMnO_4$-tal oxidáltuk a hordozóként használt anyagokat a kémiai funkcionalizálás alpontban (4.3.1.) már ismertetett módon.

Az impregnálás úgy történt, hogy 150 mg K_2PtCl_4-ot feloldottunk 120 cm^3 etilénglikol és 80 cm^3 ioncserélt víz elegyében, majd hozzáadtunk 1 g előkezelt szén módosulatot, végül 8 órán keresztül 393 K-en kevertettük. Szűrés után mostuk enyhén savas vízzel, végül szárítottuk 333 K-en.

A reakciót egy CHROM-5 típusú gázkromatográfhoz „*on line*” kapcsolt rozsdamentes acél mikroreaktorban végeztük. 100 mg katalizátort töltöttünk a reaktorba, amelynek hossza 40 mm, belső átmérője 5 mm volt. A reaktort behelyeztük a kromatográfba, majd a katalizátort 60 ml/min térfogati áramlási sebességű hidrogénben kezeltük elő 673 K-en, egy órán keresztül. Miután lehűtöttük a reaktorteret a reakció hőmérsékletére, 1 μl propán-2-olt fecskendeztünk a katalizátorágyra, és a keletkező termékeket analizáltuk. A reakció hőmérsékletét 473, 523, 573 K-nek választottuk.

4.3.6. Epoxigyanta/nanocső kompozitanyagok előállítása

Első lépésben az alap epoximátrixot állítottuk elő úgy, hogy a kereskedelemben kapható Taab 812 epoxigyanta 48 grammját összekevertük 52 g Taab keményítőreagenssel és 2,5 ml Taab iniciátorral. Annak érdekében, hogy elkerüljük a monomer idő előtti polimerizációját, a keveréket 253 K-en tároltuk.

A kompozitanyagok előállításakor adott mennyiségű és minőségű nanocsövet ultrahanggal 30 percet, majd mágneses keverővel 3 órát kevertettünk a szobahőmérsékletre felmelegített monomerben. További vizsgálatok elvégzésének céljából a jól elkevert

monomer és nanocső keverékét a Taab által gyártott gumiformába öntöttük. A polimerizációt szárítószekrényben 333 K-en végeztük, 5 órán keresztül. A polimer töltőanyagaként az 1. táblázatban megadott nanocsöveket használtuk fel. A táblázat a kompozitanyagokban lévő nanocső-mennyiség tömegszázalékos arányát is tartalmazza.

1. táblázat: Az epoxi/nanocső kompozitanyagok előállításához felhasznált nanocsövek fajtái, és azok tömegszázalékban megadott mennyisége.

nanocső minősége:	tisztított	NH_3-ban tört	funkcionalizált	funkcionalizált, majd golyósmalomban 10 percet tört
nanocső mennyisége:	1 t%	1, 5 t%	1 t%	1, 2 t%
minta jele:	C7	C1,C2	C8	C9,C11

4.4. Vizsgálati módszerek

4.4.1. Transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM)

A szén nanocsövek vizsgálatának egyik legcélszerűbb és leghatékonyabb módja a transzmissziós elektronmikroszkópia. Az általunk előállított, tisztított és módosított nanocsöveket Philips CM10 típusú elektronmikroszkóppal vizsgáltuk, 100 kV-os üzemmódban. A mintákat kétféle módon készítettük elő. A ragasztásos technikát választva, Cu-Rh rostélyra vittük fel őket ragasztóanyag segítségével. Ezzel az a probléma, hogy nem minden minta esetében vagyunk képesek megfelelően vékony filmet képezni a mintatartón, és emiatt nehezebben, vagy egyáltalán nem készíthetőek a mintára jellemző felvételek. A másik fajta technikát alkalmazva egy membránnal borított rostélyra visszük fel a minta etanolos szuszpenziójának egy cseppjét. Ezzel a módszerrel karakterisztikusabb képet kaphatunk a mintákról. Az epoxi/nanocső kompozitanyagok jellemzése során a mintákból készült metszetet vizsgáltuk. A metszeteket Reichert Ultracut S típusú Ultra-microtome-mal készítettük.

4.4.2. Fajlagos felület és pórusméret-eloszlás meghatározás

A nanocsőminták fajlagos felületét volumetrikus adszorpciós berendezéssel határoztuk meg, 77 K-en adszorbeált nitrogén mennyiségének mérésével. A mintákat a mérés előtt 723 K-en vákuumban 1 órán keresztül kezeltük elő. A berendezés holtterének kalibrálásához héliumot használtunk.

A minták pórusméret-eloszlását a deszorpciós ág segítségével kaptuk meg a Kelvin- és a Barett-Joyner-Halenda-egyenletek felhasználásával.[131]

4.4.3. Infravörös spektroszkópia (IR)

A funkcionalizált minták analíziséhez infravörös spektrofotométert és KBr-os technikát használtunk. 2 mg nanocső mintát elkevertünk 200 mg KBr-ban, megőröltük, majd pasztillát nyomtunk belőle. A spektrumokat Mattson Genesis 1 FTIR készülékkel vettük fel és korrigáltuk a KBr spektrumával.

4.4.4. Gázkromatográfiás analízis (GC)

A propán-2-ol dehidrogénezésében keletkező termékeket CHROM-5 típusú gázkromatográffal analizáltuk. Az elválasztására 15% Carbowax 20 M típusú kolonnát használtunk, amelynek hőmérséklete az analízis alatt 353 K volt.

4.4.5. Röntgen fotoelektron-spektroszkópia (XPS)

A mechanokémiai funkcionalizálás során a különböző gázokban tört mintákat röntgen fotoelektron-spektroszkópiával is jellemeztük. A vizsgálatok ion-getter pumpa által létrehozott 10^{-9} mbar nyomáson történtek. A spektrumok Al Kα monokromatikus sugárforrás (15 kV, 15 mA) és félgömb alakú elektronenergia analizátor (Kratos XSAM 800) használatával készültek. Az ablakszélesség 40 eV, a csatorna szélessége 50 meV volt. 300 ms ideig gyűjtöttük a jelet csatornánként és a spektrumokat tízszer vettük fel. A C_{1s}, N_{1s} és az S_{2p} elektronok kötési energiáit az Al_{2p} jelére (74,7 eV) vonatkoztatva határoztuk meg.

4.4.6. Pásztázó alagútmikroszkópia (STM), pásztázó alagútspektroszkópia (STS)

A kémiailag, illetve mechanokémiai módon funkcionalizált nanocsöveket STM-mel, illetve STS-sel jellemeztük és vizsgáltuk a funkciós csoportoknak a nanocsövek elektronszerkezetére gyakorolt hatását. A vizsgálatokhoz a mintákat ultrahanggal kevertettük toluolban, majd nagy rendezettségű pirolitikus grafit (HOPG), illetve Au-fólia felületére cseppentettünk kis mennyiséget a szuszpenzióból. A minták letapogatásához

Pt/Ir tűt használtunk. A mérésekhez alkalmazott áramerősség 200 pA, a feszültség 1 V volt.

4.4.7. Röntgenfluoreszcencia-analízis (XRF)

A tisztított, a golyósmalomban tört és a törés után tisztított nanocsövek Fe- és Co-tartalmát XRF-mérések segítségével határoztuk meg. A vizsgálatok egy Cd-109 izotóp által indukált röntgenspektrométerben történtek, Canberra 7333 E típusú detektor használatával.

4.4.8. Elemanalízis (ICP-OES)

A tisztított nanocsövek tisztasági fokát és a katalizátorként használt Pt/szénmódosulatok platinatartalmát induktív csatolású plazma-optikai emissziós spektroszkópiai mérések segítségével határoztuk meg. Az analízis előtt a mintát 1473 K-en oxigénben előkezeltük, majd 4 ml HF/HCl savkeverék és 96 ml ioncserélt víz elegyében ultrahanggal kevertettük 30 percig. A szuszpenzió porlasztása után a spektrumokat Jobin-Yvon 24 típusú szekvenciális ICP-OES spektrométerrel vettük fel.

4.4.9. Kompozitanyagok elektromos tulajdonságainak mérése

Az epoxigyanta/nanocső kompozitanyagok ellenállásainak mérésére egy kétpontos, KEITHLEY típusú (Model 2400 Series SourceMeter), többfunkciós mérőműszert használtunk. A mérések során 10 μA-es áramerősséggel dolgoztunk, 21 V kapocsfeszültség mellett.

4.4.10. Kompozitanyagok keménységének és Young-modulusának meghatározása

A kompozitanyagok keménységének és Young-modulusának meghatározásához egy CSEM Instrument Ltd./Switzerland típusú műszert használtunk. A készülék egy gyémántfejjel volt ellátva, amellyel a minta felületére merőlegesen bemetszéseket készítettünk. A kiindulási terhelési erő 200 mN volt, amelyet 400 mN/min sebességgel növeltünk és mértük a gyémántfej behatolási mélységét a mintába. Több vizsgálatot végeztünk el változtatva a gyémántfej pozícióját a mintán. Az eredményekből a következő

egyenletek (3. és 4. egyenlet) felhasználásával meghatároztuk a minták átlagos keménységét és Young-modulusát.

$$H = \frac{F}{A}\left[\frac{N}{m^2} = 10^{-6} MPa\right] \tag{3}$$

Az egyenletben H jelenti a minta keménységét, F a mintára ható erő és A a minta felülete.

$$Y = \frac{E}{\varepsilon \cdot V_0}\left[\frac{J}{m^3} = \frac{N}{m^2} = 10^{-6} MPa\right] \tag{4}$$

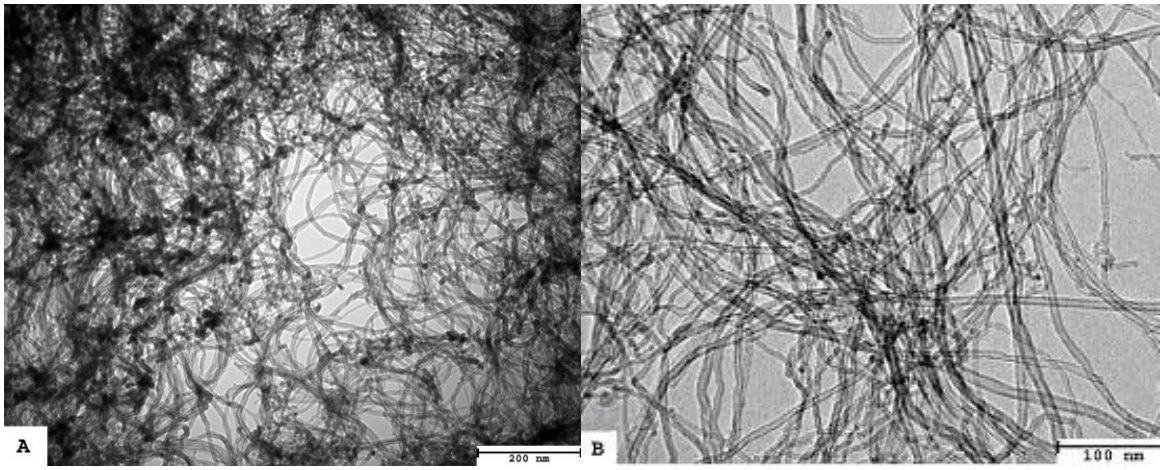
Ahol Y a minta Young-modulusa, E a totális energia, ε a minta terhelése a deformáció irányában és V_0 a minta egyensúlyi térfogata.

5. Eredmények és értékelésük

5.1. Szén nanocsövek előállítása és tisztítása

Gazdaságossági szempontok alapján a szén nanocső előállítási technológiák közül az alacsony hőmérsékletű CCVD-módszer mutatkozik a legjelentősebbnek. Az ipar számára szükséges mennyiségek előállítására azonban napjainkig még nem dolgoztak ki megfelelő eljárást. Ahhoz, hogy ezt megvalósítsák szükséges a reakcióhoz megfelelő katalizátorok kiválasztása, illetve a reakciókörülmények optimalizálása. Jelen fejezetben ezzel foglalkozunk és mutatjuk be a kísérleti berendezéseinkhez optimálisnak vélt körülmények között előállított nanocsövek mennyiségére és minőségére vonatkozó adatokat.

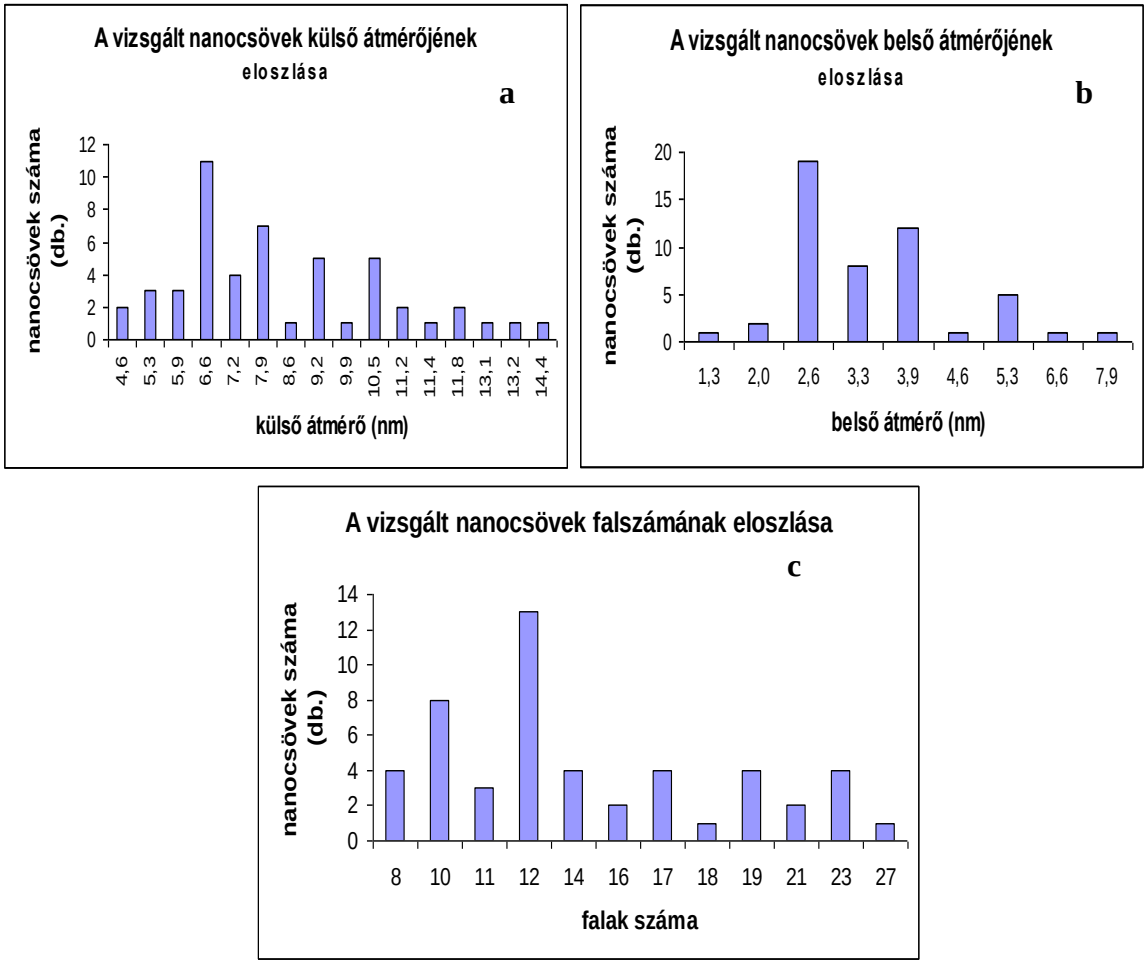
Az acetilén magas hőmérsékletű katalitikus bontásával (CCVD) nagy mennyiségben állítottunk elő jól grafitizált többfalú szén nanocsöveket. A reakció hatásfoka a 4.2.2. fejezetben található (1)-es egyenletet felhasználva 105 %-nak adódott, tehát a betáplált katalizátor tömegét meghaladó szénlerakódás volt megfigyelhető a katalizátor felületén. A 12/A ábrán látható elektronmikroszkópos kép jól mutatja a katalizátorrészecskéket és a felületükön képződött nagy mennyiségű szén nanocsövet. Az alkalmazott Fe-Co/Al$(OH)_3$-katalizátor nemcsak aktivitásával, hanem magas szelektivitásával is alkalmasnak tűnt a reakció végrehajtására. Ez utóbbi abban mutatkozott meg, hogy a grafitos falú nanocsövek mellett alig képződött amorf szén és egyéb szénforma a reakció alatt, megkönnyítve ezzel a tisztítás menetét.



12. ábra: Többfalú szén nanocsövek elektronmikroszkópos képe tisztítás előtt (A) és tisztítás után (B).

A kétlépéses tisztítás alkalmazásával sikerült szinte teljesen eltávolítani a katalizátor fémrészecskéit és a hordozót a végtermékből. Elemanalízist használva a tisztítás fokának meghatározásához azt tapasztaltuk, hogy tisztítás után a minta >98,75 %-os tisztaságú, és csak elenyésző mértékben tartalmaz Co-ot, Fe-at, Al-ot és Mg-ot. A 12/B ábrán a tisztított nanocsövekről készített elektronmikroszkópos felvétel látható.

A tisztított minták TEM képeit alapul véve meghatároztuk 50 db nanocső külső és belső átmérőjét, majd a 4.2.3. fejezet (2)-es egyenletét használva kiszámoltuk a falak valószínűsíthető számát. Az eredmények a 13. ábrán láthatóak.



13. ábra: A vizsgált nanocsövek külső (a) és belső átmérőjének (b), illetve falszámának (c) eloszlása.

Jól látszik, hogy a CCVD-technikával előállított nanocsövek igen változó átmérővel rendelkeznek, ezzel a módszerrel tehát nem lehetséges a nanocsövek átmérőszelektív szintézise. A külső átmérő értéke 4,6 nm és 14,4 nm között változott, amely értékek közül a leggyakoribbnak a 6,6 nm mutatkozott. A belső átmérők között, melynek értéke 1,3–7,9 nm közöttinek adódott, legnagyobb számban a 2,6 nm fordult elő.

Figyelembe véve, hogy a többfalú nanocsövek falai közötti távolság 0,34 nm, a képződött szén nanocsövek átlagban 12 grafitizált falból épülnek fel, de keletkeztek ennél kevesebb (8), illetve ennél jóval több (27) falat tartalmazó csövek is.

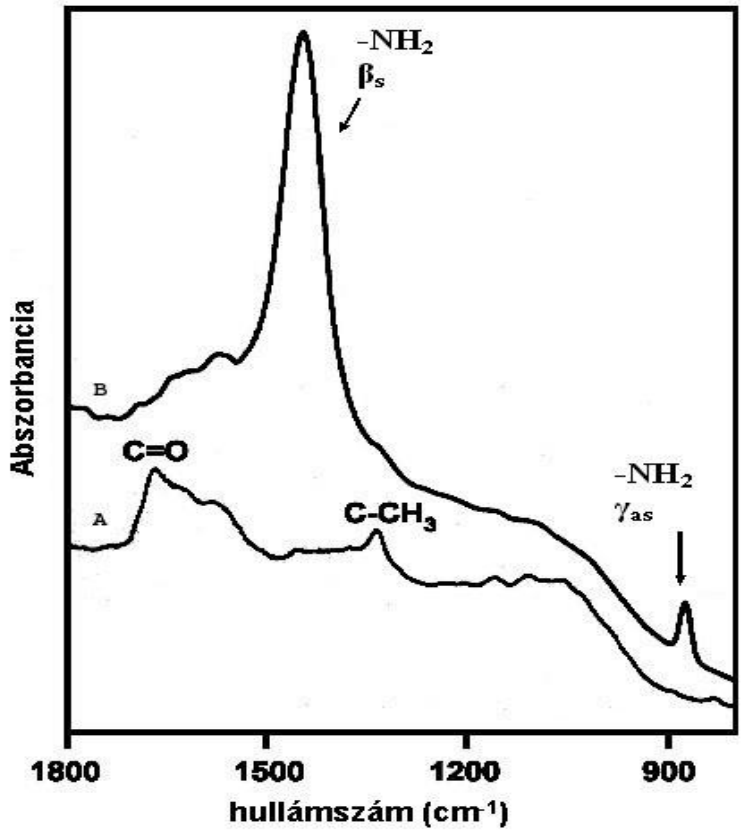
5.2. Szén nanocsövek kémiai funkcionalizálása

Ha abból indulunk ki, hogy a „tökéletes” szén nanocsövek hengerré feltekert grafitsíkkokból épülnek fel, és felületük hibahelyektől mentes, akkor egy nagyon kompakt anyagot kell elképzelnünk, amit stabilitása miatt nagyon nehéz reakcióba vinni. Ez nemcsak előnyös tulajdonsága lehet a nanocsöveknek, hanem hátránya is.

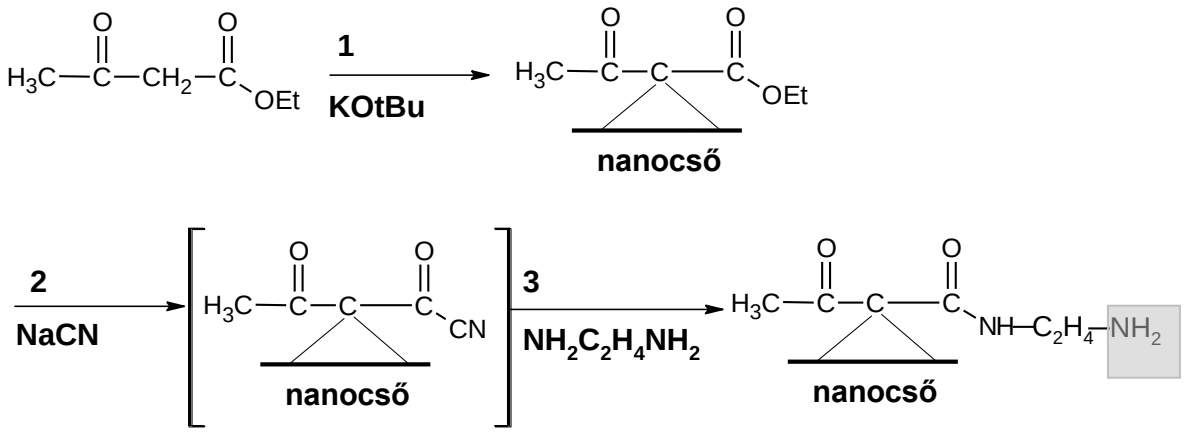
A nanocsövek kémiai funkcionalizálásának célja tehát az volt, hogy a csövek felületére olyan aktív csoportokat tartalmazó vegyületeket építsünk, amelyek további reakciókba vihetők a módosított csövek későbbi felhasználása esetén (epoxigyanta/nanocső kompozitok előállításában). Ehhez előzetes kísérleteket végeztünk felületi aminocsoport kialakítása céljából, amihez két reakciósort használtunk fel, amelyeket a következő két pontban fogok bemutatni. A második reakciót ezek mellett alkalmasnak találtuk arra is, hogy egyedülálló nanocsöveket kössünk össze egymással, ami különböző formájú szén nanocső elágazások létrejöttét eredményezte. Ezen elágazások pedig fontos szerephez juthatnak a jövő nanotchnológiájában, illetve erősítőanyagként való alkalmazásuk polimerekben is jelentős lehet.

5.2.1. Szén nanocsövekhez kapcsolt etil-acetoacetát észtercsoportjának aminolízise

A nanocsövekhez az első lépésben kapcsolt etil-acetoacetát észtercsoportjának aminolízisével sikerült előállítanunk aminocsoportot tartalmazó funkcionalizált nanocsöveket. A végtermék infravörös spektroszkópiás vizsgálatával bebizonyítottuk a funkciós csoportok jelenlétét a csövek felületén. A mintáról a reakció különböző fázisában készített IR-spektrumok a 14. ábrán láthatók. Az „A” spektrumon jól látszik a etil-acetoacetát 1675 cm^{-1}-nél jelentkező C=O csoportja, illetve a metilcsoportok jelenlétére utaló sáv 1341 cm^{-1}-nél. Az aminolízis után felvett infravörös spektrumon („B” spektrum) jól látható éles sávok valószínűsíthetően a felületen képződött amidcsoportokhoz köthetők, és az őket lezáró $–NH_2$ jellemző rezgéseit mutatják. A kémiai reakció sémáját a 15. ábra mutatja be.



14. ábra: Az etil-acetoacetát észterrel (A), majd a diaminnal (B) reagáltatott nanocső IR spektruma.

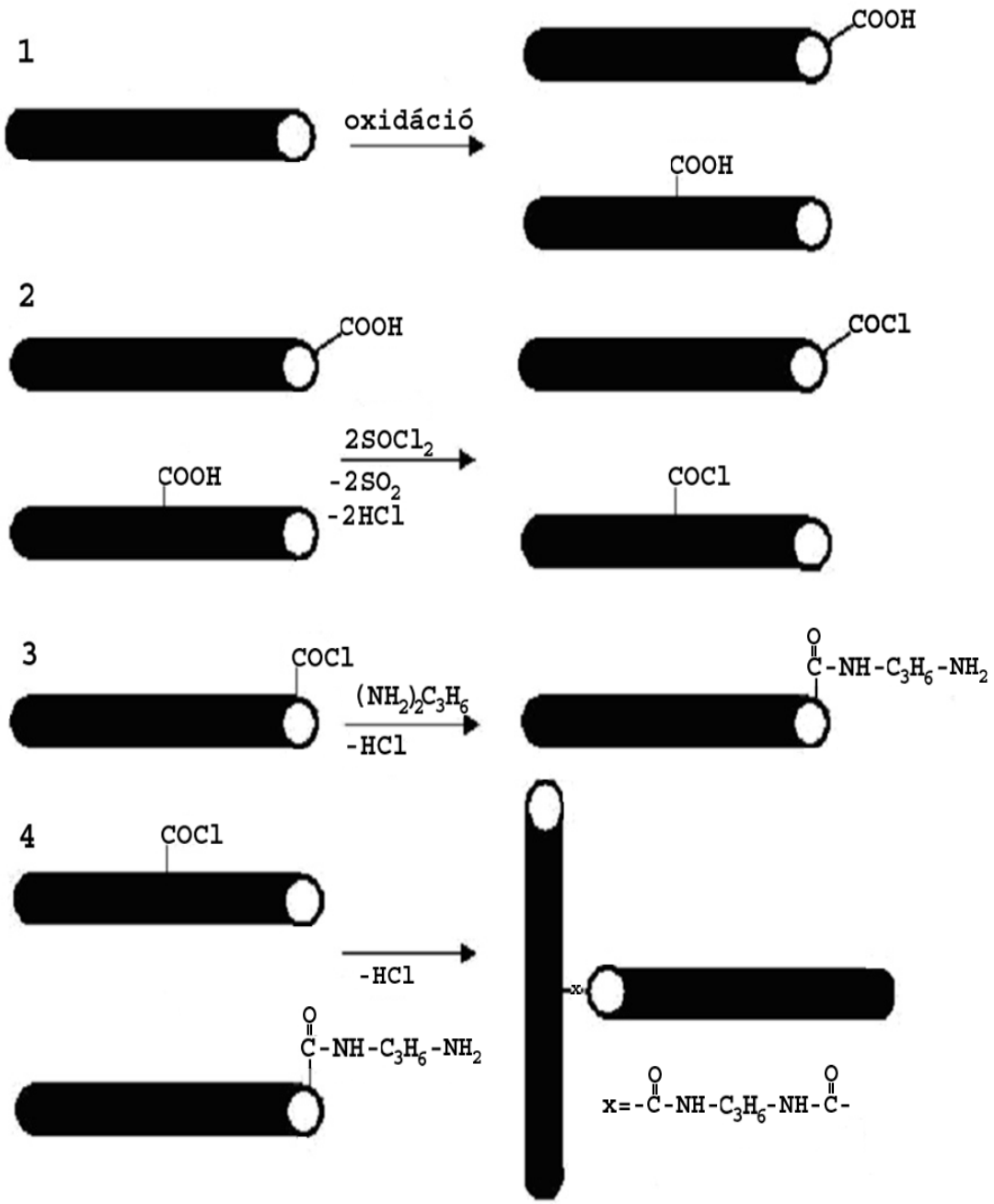


15. ábra: Szén nanocsövekhez kapcsolt etil-acetoacetát és észtercsoportjának aminolízise.

A reakció első lépésében a kálium-*terc*-butilát hatására az etil-acetoacetát hármas szénatomjáról leszakad az aktív proton, majd egy ciklopropángyűrűt kialakítva hozzákapcsolódik a nanocső felületéhez. A második lépésben a NaCN katalizátorként viselkedik, és egy olyan átmeneti terméket hoz létre, ami igen gyorsan reagál aminocsoportot tartalmazó vegyületekkel. Ez az átmeneti termék a reakció harmadik lépésében átalakul, és létrejön a felületi aminocsoportot tartalmazó végtermék.

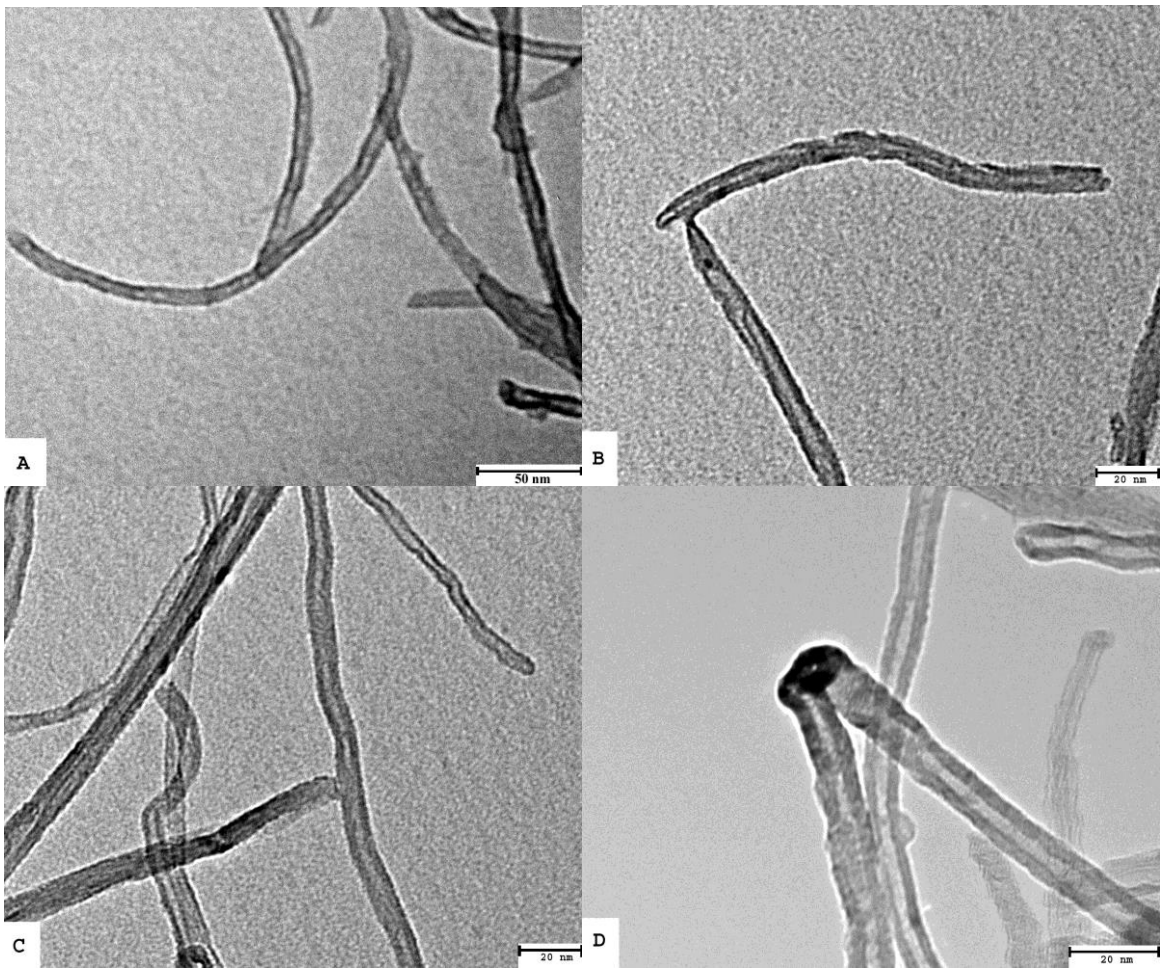
5.2.2. Elágazások létrehozása nanocsövek kémiai úton történő összekapcsolásával

Kísérleteinkben kémiailag kapcsoltunk össze szén nanocsöveket egy többlépéses reakcióban. Az elágazások valószínűsíthető létrejöttét a 16. ábrán mutatjuk be. Attól függően, hogy milyen kapcsoló molekulát használtunk a reakció harmadik lépésében, nemcsak kettes, hanem hármas elágazásokat is létrehoztunk.



16. ábra: Szén nanocsövek közti elágazások kialakulásának sémája

A propán-1,3-diamin kapcsoló molekulával létrehozott kéttagú elágazásokról készített transzmissziós elektronmikroszkópos képek a 17. ábrán láthatók. Az összekötésben résztvevő funkciós csoportok helyétől függően kialakulhatnak Y-, L-, T- és V-típusú elágazások. A reakció első lépésének eredményeképpen karboxilcsoportok alakulnak ki a felületen, majd ezek a csoportok szulfinil-dikloriddal reagálva átalakulnak klórkarbonil-csoportokká HCl és SO_2 molekula képződése közben. A klórkarbonil-csoportok könnyen reakcióba lépnek aminokkal, illetve diaminovegyületekkel; a reakció harmadik lépésében a propán-1,3-diamin aminocsoportja egy HCl molekula leszakadása mellett reagál a nanocső klórkarbonil-csoportjához egy amid-kötésen keresztül. Mivel a funkciós csoport tartalmaz egy másik $–NH_2$ csoportot is, lehetővé válik, hogy két nanocső összekapcsolódjon egy $–C(O)HNC_3H_6NHC(O)–$ csoporton keresztül, amint azt az utolsó, negyedik lépés mutatja.



17. ábra: TEM felvételek Y- (A), L- (B), T- (C) és V-alakú (D) elágazásokról.

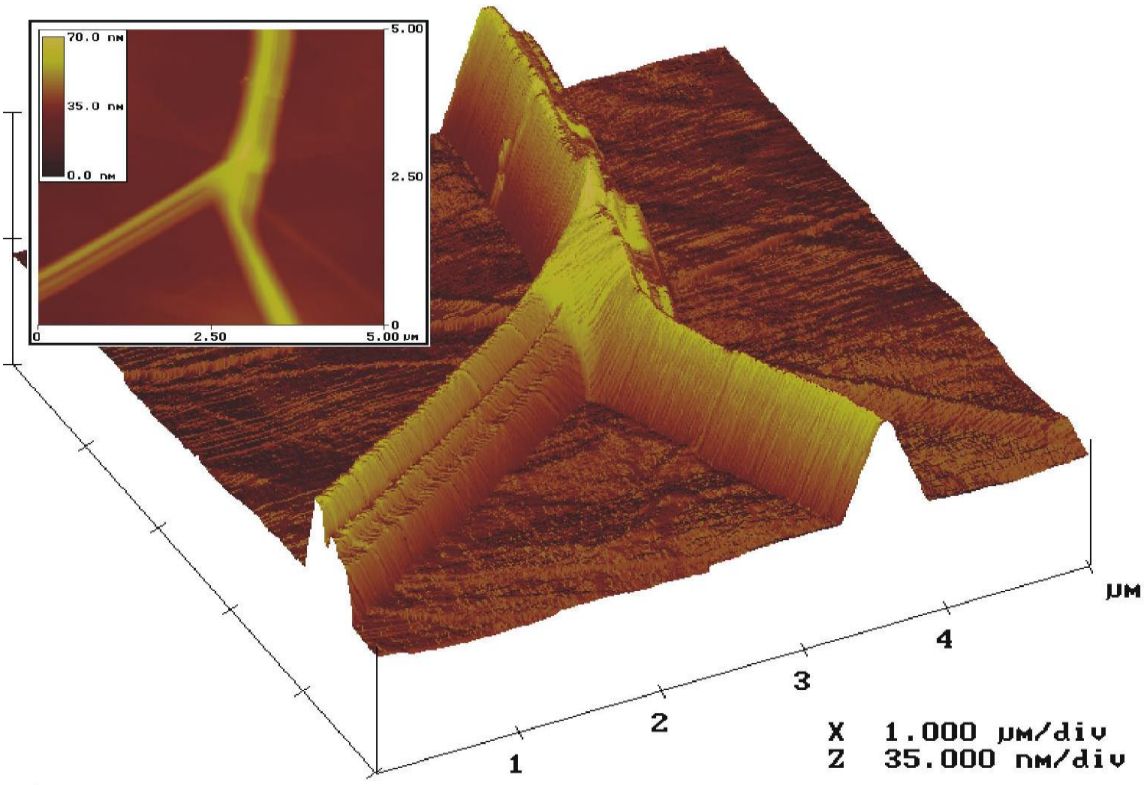
Az előbbiek során bemutatott séma a nanocsöveket, amelyek nagyságukból következően nagyon sok atomot tartalmaznak, egy molekulának tekinti. Ezért kell

hangsúlyozni a séma elméleti, jelentősen egyszerűsített voltát. A reakcióban a valóságban reális méretű molekulák pl. propán-1,3-diamin reagálnak a szén nanocsővel, mint óriásmolekulával. A méretbeli különbségek abban az esetben is jelentősek maradnak, ha a kapcsoló ágens módosított oligonukleotid, amely a propán-1,3-diaminnál sokkal több, de „megszámlálható” atomból áll.

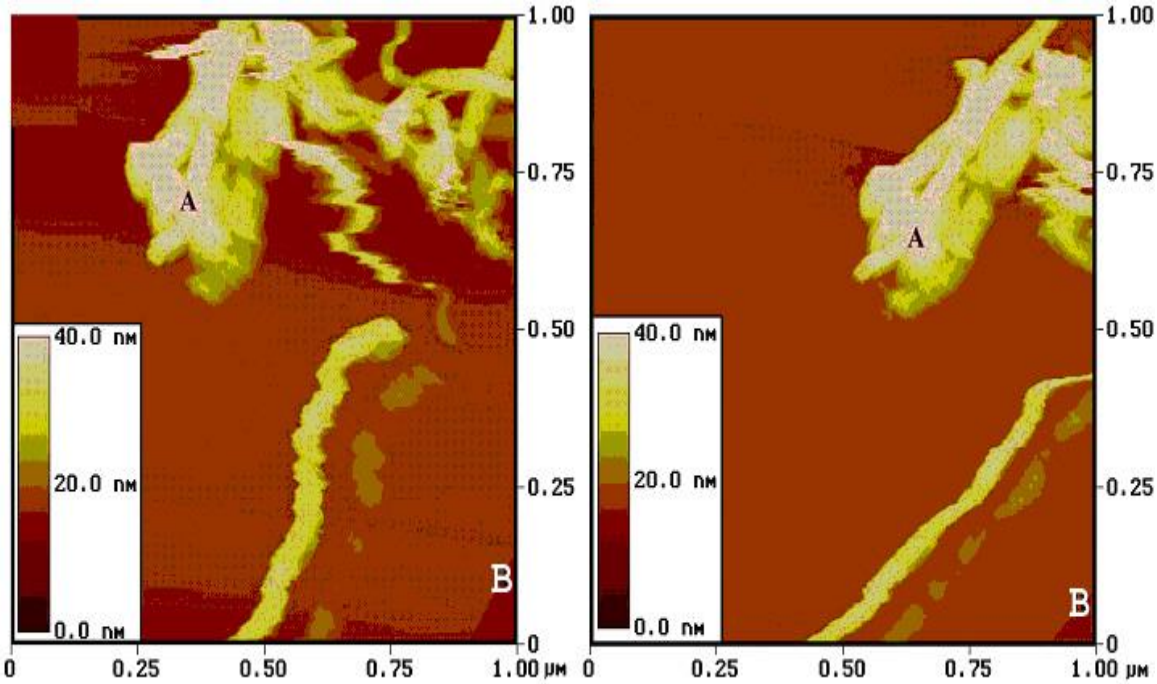
A séma egy másik oldalról nézve is egyszerűsített: a szén nanocsövön egy funkciós csoport kiépítését írja le, holott tudjuk, hogy a nanocső külső héjain lévő hibahelyek valamilyen funkciós csoporttal (–OH, –CO, –COOH) zárulnak, továbbá a nyitott csővégeken „hemzsegnek” az ilyen jellegű funkciós csoportok. Mivel ezen csoportok eloszlása nem egyenletes, feltételezhető, hogy egy aminálási reakció eredményeként funkciós csoportokból ($–C(O)NH(CH_2)_nNH_2$) álló szigetek alakulnak ki és ezek vesznek részt a további átalakulásokban. Ha az így kialakított funkciós csoportokon keresztül nanocső elágazásokat szeretnénk létrehozni, mindenképpen figyelembe kell venni, hogy a kémiai reakció, pl. egy –COOH funkciós csoportot a csővégeken tartalmazó nanocső és egy $–NH_2$ funkcionalizált cső között nem egyszeri, hanem többszörös kötések kialakulásával megy végbe. A séma azonban alkalmas az elágazások képződési mechanizmusának bemutatására. A valóságos történést akkor tekinthetjük a séma szerint lefutónak, ha bebizonyítjuk a kémiai kötés létrejöttét, illetve a funkciós csoportok szigetszerű kialakulását.

Az elektronmikroszkópos analízis során felmerült az a kérdés is, hogy az összekapcsoltnak tűnő csövek csak érintkeznek egymással, azaz köztük csak fizikai erők hatnak, vagy kémiai kapcsolat van közöttük. Ezt a felvetést STM vizsgálatokkal sikerült tisztáznunk. A 18. ábrán egy Y elágazás STM felvétele látható, amely szintén jól mutatja a csövek közti szoros kapcsolatot.

Vizsgálatokat végeztünk a nanocsövek közti kölcsönhatás erősségének becslése érdekében, melyek során az mikroszkóp tűjének hegyével megpróbáltuk elmozdítani egymástól az összekapcsolt csöveket. A 19. ábra mutatja a konszekutív vizsgálatok eredményét. A felvételek a felület ugyanazon részéről készültek a vizsgálat előtt, illetve után. Jól látszik, hogy a vizsgált rész együtt mozgott a külső erő hatására anélkül, hogy a „gombolyagban” lévő nanocsövek egymáshoz viszonyított helyzete jelentős mértékben megváltozott volna. Ebből azt a következtetést vontuk le, hogy a csövek elsődleges kémiai kötőerők által vannak egymáshoz kapcsolva.



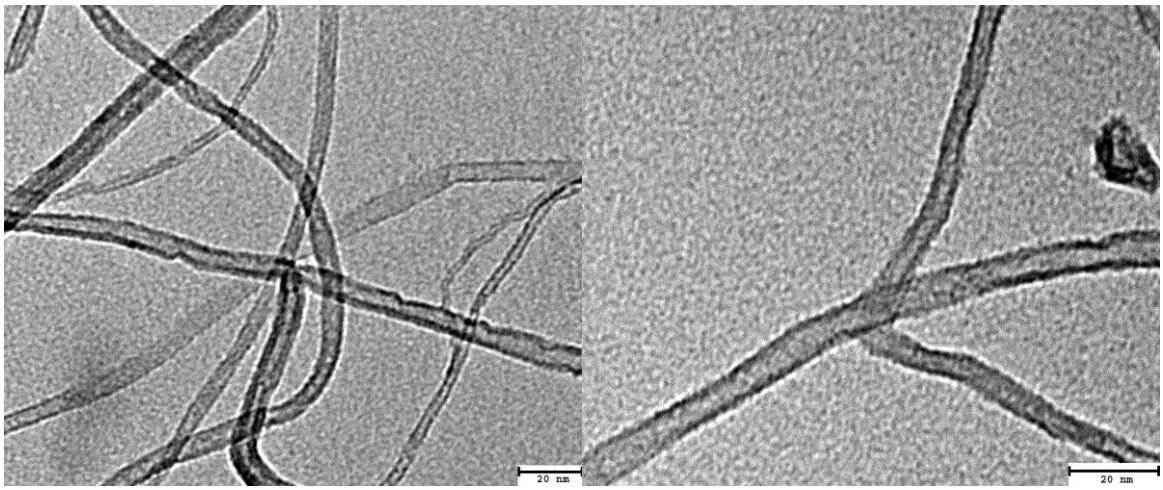
18. ábra: Kémiai úton kialakított Y-típusú elágazás STM képe.



19. ábra: Konszekutív STM képek az elágazás tűvel történő mozgatásáról. B-vel jelöltük a felületet, amin a kísérlet történt. A-val pedig az összekapcsolt nanocső gombolyagot, ami együtt mozgott a „lökdösés” hatására.

Mint említettük, a csatoló molekula célszerű megválasztásával nemcsak két, hanem több nanocsövet is összeköthetünk. A 19. ábra olyan hármas elágazásokról készült elektronmikroszkópos képeket mutat be, amelyeket a három aminocsoportot tartalmazó melamin ($C_3N_3(NH_2)_3$), mint csatoló molekula felhasználásával állítottunk elő.

Mivel az eddig használt kapcsoló reagens mérete és a csövek átmérőjének nagysága közti különbség egyfajta sztérikus gátlásként hat a csövek összekapcsolódására, lecsökkentve ezzel az elágazások létrejöttének valószínűségét, megpróbáltuk egy hosszabb csatoló molekulán keresztül megvalósítani két, illetve három cső összekapcsolását.

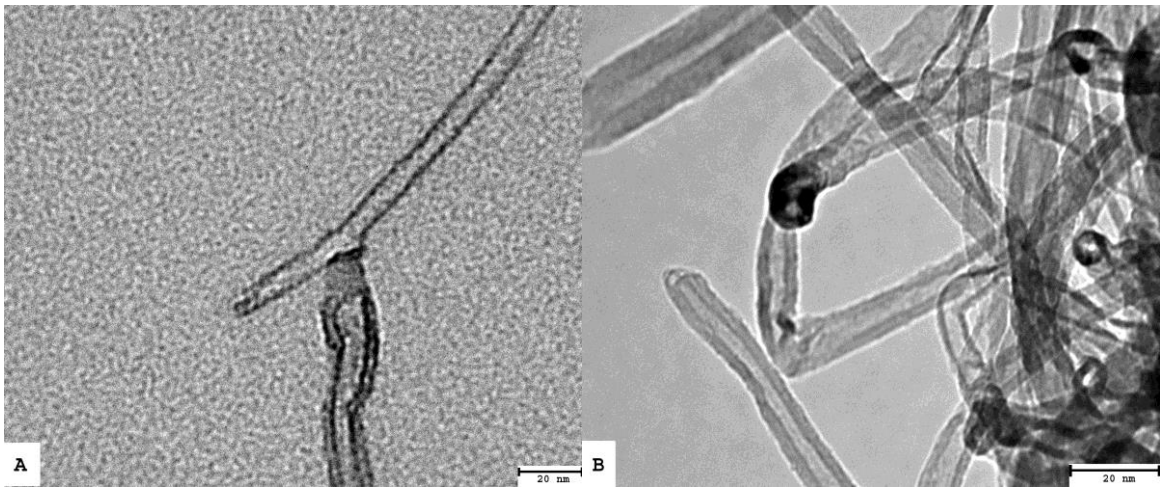


19. ábra: TEM képek a nanocsövek közötti hármas elágazásokról.

A 3'-as és az 5'-ös terminálisán aminocsoporttal funkcionalizált oligonukleotidot csatoló ágensként felhasználva azt tapasztaltuk, hogy az összekapcsolódás után a csövek jóval messzebb fekszenek egymástól, mint amikor kisebb molekulát használtunk fel kapcsolásukhoz. Jól kivehető a 20/A ábra elektronmikroszkópos képén a két cső között elhelyezkedő nagyméretű csatoló molekula. Hármas elágazásokat kaptunk a melaminhoz kapcsolt oligonukleotid kapcsoló molekula felhasználásával, amely elágazások elektronmikroszkópos képét a 20/B ábrán látjuk.

Összefoglalásként elmondhatjuk, hogy egy többlépéses reakció kidolgozásával sikerült kettes, illetve hármas elágazásokat előállítanunk többfalú szén nanocsövekből. STM vizsgálatokkal bebizonyítottuk, hogy a csövek nemcsak fizikailag érintkeznek egymás felületével, hanem kémiai kötéseken keresztül kapcsolódnak egymáshoz. A nanocsövek és a kapcsoló molekulák (propán-1,3-diamin, melamin) méretbeli különbsége nehezítette az elágazások kialakulását, de nagyméretű csatoló molekulák alkalmazásával, mint pl. a módosított oligonukleotidok, sikerült kiküszöbölnünk ezt a sztérikus gátlást.

A funkciós csoportok „fürtökben” vagy „szigetekben” való előfordulásával egy későbbi (5.4.) fejezetben foglalkozunk.



20. ábra: TEM képek oligonukleotid felhasználásával előállított kettes (A), illetve hármas (B) elágazásról.

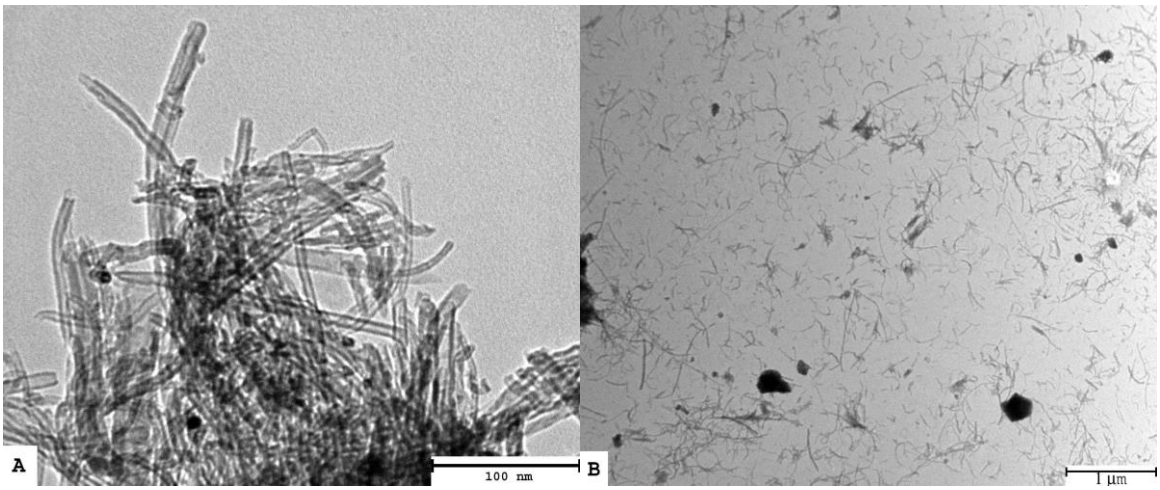
5. 3. Szén nanocsövek mechanikai módosítása

A CCVD-technikával előállított szén nanocsövek hossza a mikrométeres nagyságrendbe esik (elérheti a tíz mikrométert is), és nagyon változó értéket mutat akár egy mintán belül is. Mivel olyan technológai még nem áll a kutatók rendelkezésére, amivel egységes méretű nanocsöveket lehetne gyártani, ezért a már meglévőket kell módosítanunk, hogy viszonylag jó méretbeli eloszlást kapjunk.

A célunk tehát a nanocsövek mechanikai módosításakor olyan csövek előállítása volt, amelyek morfológiailag, azaz hosszuk tekintetében a szintéziskor képződőeknél egységesebbek, ideális esetben egyforma hosszúak. A szén nanocsöveket golyósmalomban törtük annak érdekében, hogy lerövidítsük hosszukat, és ezáltal kiterjesszük adszorpciós célú felhasználásukat. A törés ideális idejét korábbi tapasztalatok alapján 100 órában állapítottuk meg. Mint a 21/A ábrán jól látszik, a törés következtében a nanocsövek hossza 200–300 nm-re csökkent, azaz a hossz/átmérő arányuk ~10 körüli érték lett. Ez egy nagyságrenddel kisebb érték, mint a kiindulási anyagoké volt. Ennek jelentősége a nanocsövek további felhasználásában rejlik, ugyanis a kisebb hossz/átmérő aránnyal rendelkező csövekben kisebb a diffúziós gátlás, emiatt könnyebb őket megtölteni különböző anyagokkal. Jól látszik az elektronmikroszkópos képen, hogy a rövid csövek a törés következtében „gombolyagokká” álltak össze. Ezt azzal magyaráztuk, hogy a törés következtében kisebb mennyiségű amorf szén képződött, amelybe a csövek beágyazódtak.

Emellett a hibahelyeken és a csővégeken az alkalmazott körülményektől függően funkciós csoportok alakultak ki, amelyeken keresztül az egyes csövek egymáshoz kapcsolódtak. Levegőatmoszférában oxigéntartalmú funkciós csoportok megjelenése volt várható a nanocsövek felületén. A levegőtől eltérő atmoszférákban való törést a következő (5.4.) fejezetben elemezzük. Ahhoz, hogy ezeket a tört csöveket sikeresen fel tudjuk használni, szükséges volt a fentebb említett „gombolyagok" széttörése. Ehhez használtuk a $KMnO_4$-os oxidációs eljárást, amit egy tömény sósavas kezelés követett. Az eredmény a 21/B ábrán látható.

A TEM felvételek összehasonlításakor szembetűnő, hogy a tisztítás következtében szétestek a nagy sűrűségű „nanocső-gombolyagok", és jól diszpergált nanocsőminta keletkezett. Az így módosított nanocső részecskék homogenizálása folyadékfázisban könnyebb, ami jelentős lehet pl. kompozitanyagok előállításakor.



21. ábra: Tört nanocsövek elektronmikroszkópos képei $KMnO_4$-os tisztítás előtt (A) és után (B).

Vizsgáltuk a kiindulási, a tört, és a törés után $KMnO_4$-tal tisztított nanocsövek fémtartalmát röntgenfluoreszcencia-analízissel. Az eredményeket a 2. táblázat tartalmazza. A mintákban jelentős mennyiségű Co- és Fe-szennyezés volt észlelhető.

2. táblázat: A tisztított, golyósmalomban tört, tört és tisztított nanocső-minták Fe- és Co-tartalma t%-ban.

fém	kiindulási nanocső fémtartalma tisztítás után (t%)	golyósmalomban való törés utáni fémtartalom (t%)	$KMnO_4$-os tisztítás utáni fémtartalom (t%)
Fe	0,09	0,80	0,12
Co	0,15	0,20	0,07

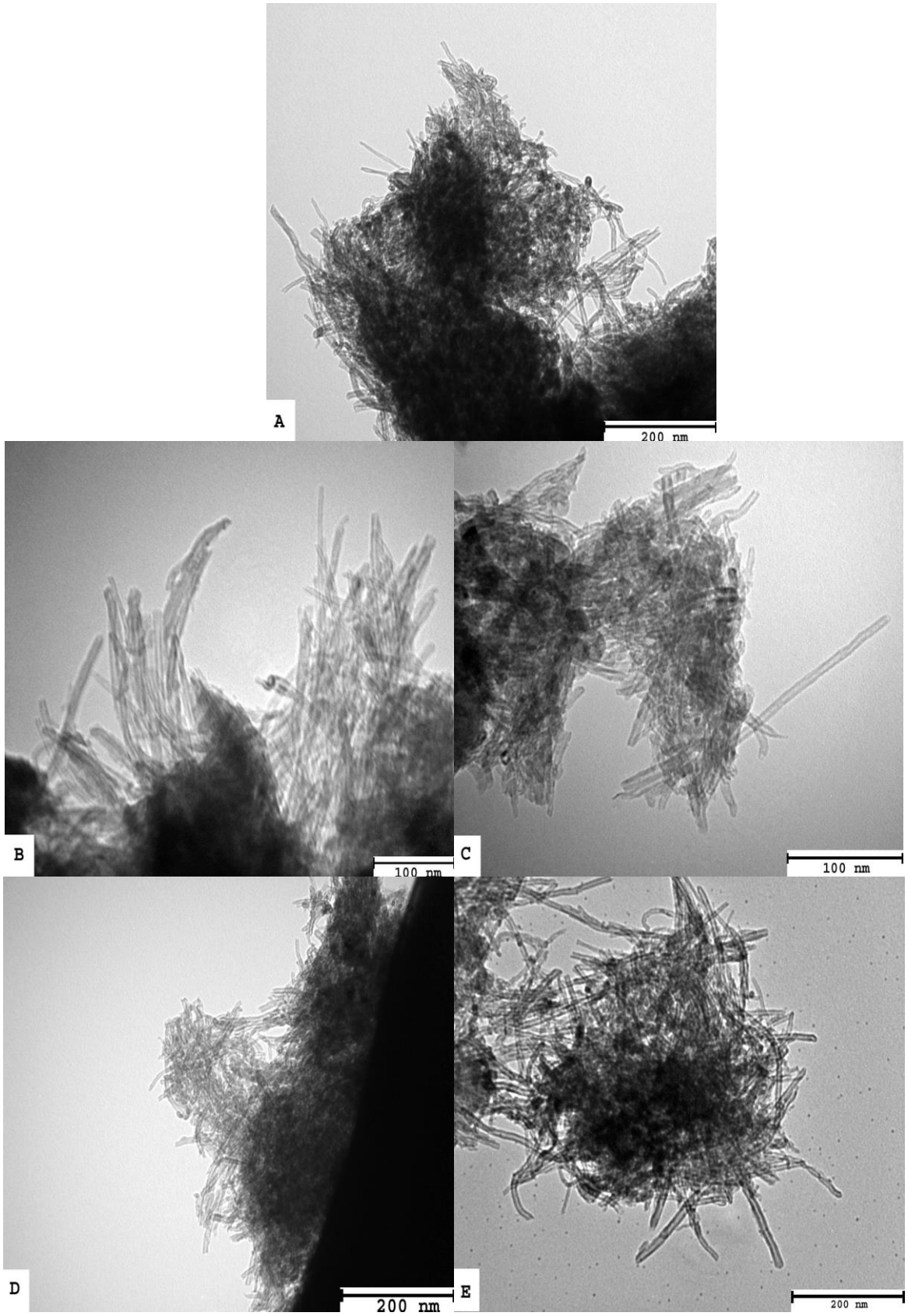
Azt tapasztaltuk, hogy a minták fémtartalma jelentősen változott a kezeléseket követően. Magyarázatul az szolgált, hogy az első tisztítás után jelenlévő fémrészecskék be voltak zárva a nanocsövekbe, és eltávolításuk szinte lehetetlen volt. A törés következtében megnövekedett fémtartalom annak volt köszönhető, hogy a törés alatt a rozsdamentes acélgolyócskákról szennyezések kerültek a mintába. A szennyeződés mértéke a második tisztítási lépés alkalmazásával jelentősen lecsökkent, mivel a $KMnO_4$-os oxidációt követő tömény sósavas kezeléssel kioldottuk a még jelenlévő fémrészecskéket.

5.4. Szén nanocsövek mechanokémiai funkcionalizálása

A szén nanocsövek mechanokémiai funkcionalizálásán egy olyan módszer alkalmazását értjük, aminek segítségével mechanikailag módosítjuk a nanocsöveket, és a módosítás közben jelenlévő reaktív anyagok kémiai erőkkel megkötődnek azok felületén, az átalakítás során létrejött hibahelyeken, illetve csővégeken.

A kísérleteket egy speciálisan erre a célra átalakított golyósmalomban, reaktív gázok jelenlétében végeztük el. A 22. ábra tartalmazza a különböző atmoszférában tört többfalú nanocsövekről készült elektronmikroszkópos felvételeket. A képeken jól látható, hogy a törés következtében a nanocsövek hossza mindegyik esetben 200–300 nm-re csökkent, azaz a törés hatékonyságára nem volt hatással az, hogy milyen gázatmoszférában (Cl_2, $COCl_2$, NH_3, CH_3SH, CO) végeztük a törést.

A kiindulási és a golyósmalomban tört nanocsöveket különböző módszerekkel analizáltuk. A végeredményül kapott fajlagos felületi értékeket, a jellemző pórussugár értékeket, a kialakult funkciós csoportokat és a rájuk jellemző IR elnyelési sávok helyét, illetve az XPS mérésekből számított kötési energiákat a 3. táblázat tartalmazza. Jól látható, hogy a tiszta nanocső fajlagos felülete (250 m^2/g) jelentősen megnövekedett a különböző töréses kezelések után. Ez annak köszönhető, hogy a kezelések következtében a csővégek felnyíltak, és a nanocsövek belső felülete is hozzáférhetővé vált a nitrogénmolekulák számára.

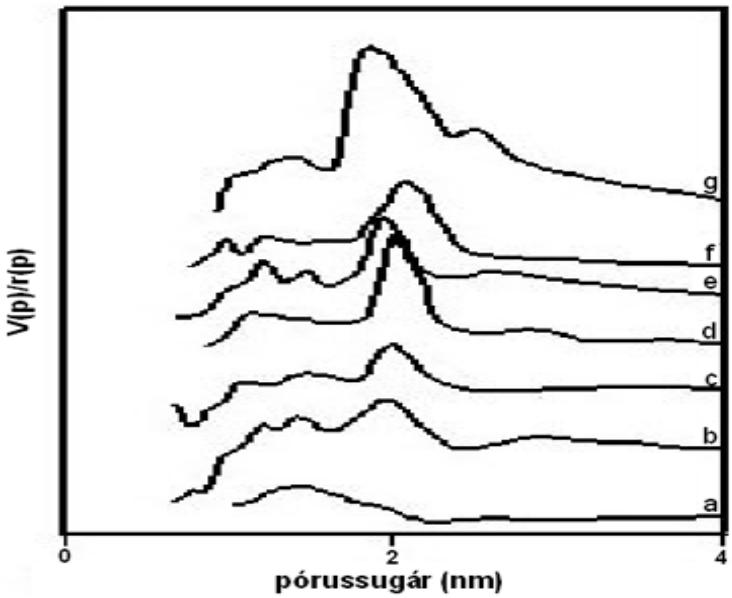


22. ábra: TEM képek Cl_2- (A), $COCl_2$- (B), NH_3- (C), CH_3SH- (D), CO-atmoszférában (E) tört nanocsövekről.

3. táblázat: A kiindulási és a különböző módon kezelt nanocsövek vizsgált jellemzői.

minta	reaktáns	BET (m^2/g)	pórussugár (nm)	funkciós csoportok	IR sáv (cm^{-1})	kötési energia (eV)
alap	-	254	-	-	-	-
tört	levegő	290	2±0,09	-OH, -COOH	1675	-
tört	Cl_2	292	2±0,09	-Cl	-	199,9
tört	$COCl_2$	278	2±0,09	-COCl	1785	198,1
tört	NH_3	276	2±0,09	$-NH_2$	1460, 1276, 885	398,8, 400,3
tört	CH_3SH	294	2±0,09	CH_3S-	615	163,7
tört	CO	283	2±0,09	-CO	1675	532,5

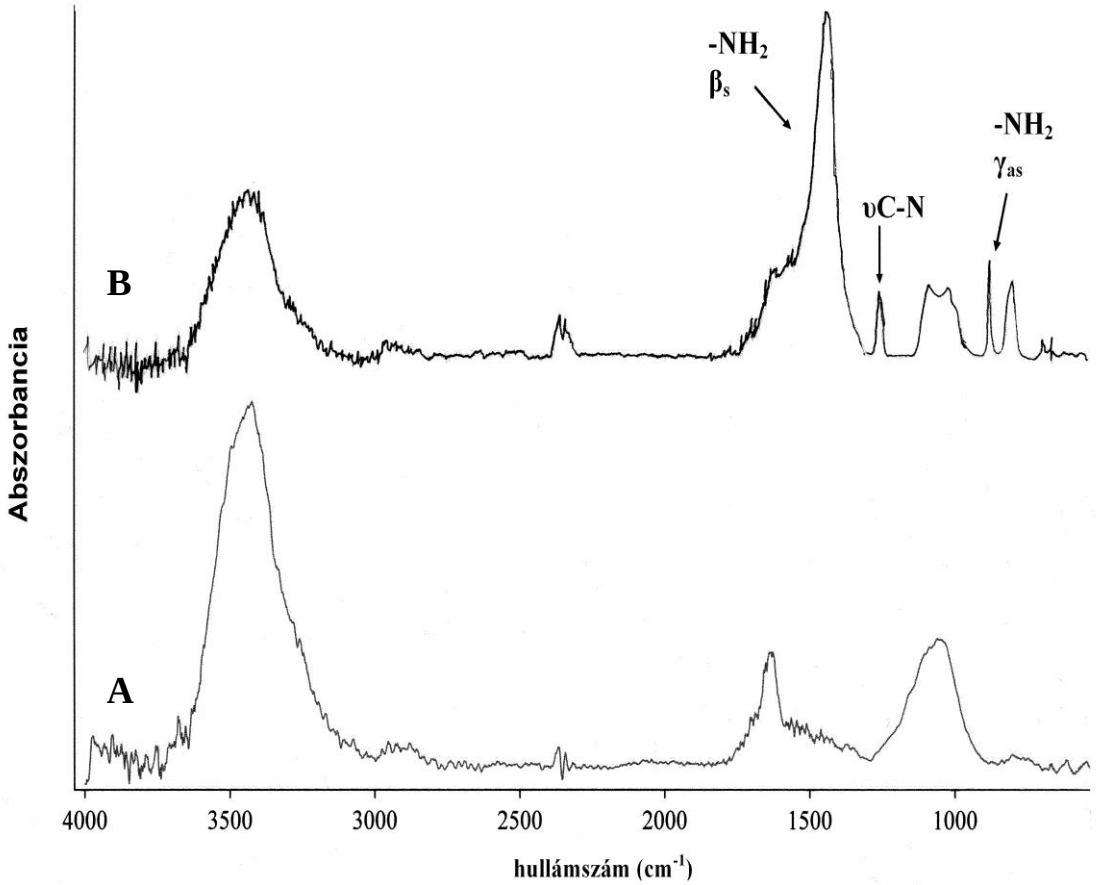
A táblázatban látható, hogy a számolt pórusméretek a kiindulási anyag kivételével 2 nm körüli értéknek adódtak, függetlenül a törés közben használt reaktánstól. A pórusméret-eloszlás görbéből (23. ábra) az is kitűnik, hogy a görbék intenzitása nőtt a törés következtében, ami összhangban áll a mért fajlagos felületi értékekkel. Elmondható tehát, hogy a különböző gázokban tört nanocsövek méretére, illetve nitrogénadszorpciós tulajdonságaira az alkalmazott reaktáns minősége szintén nem volt befolyással.



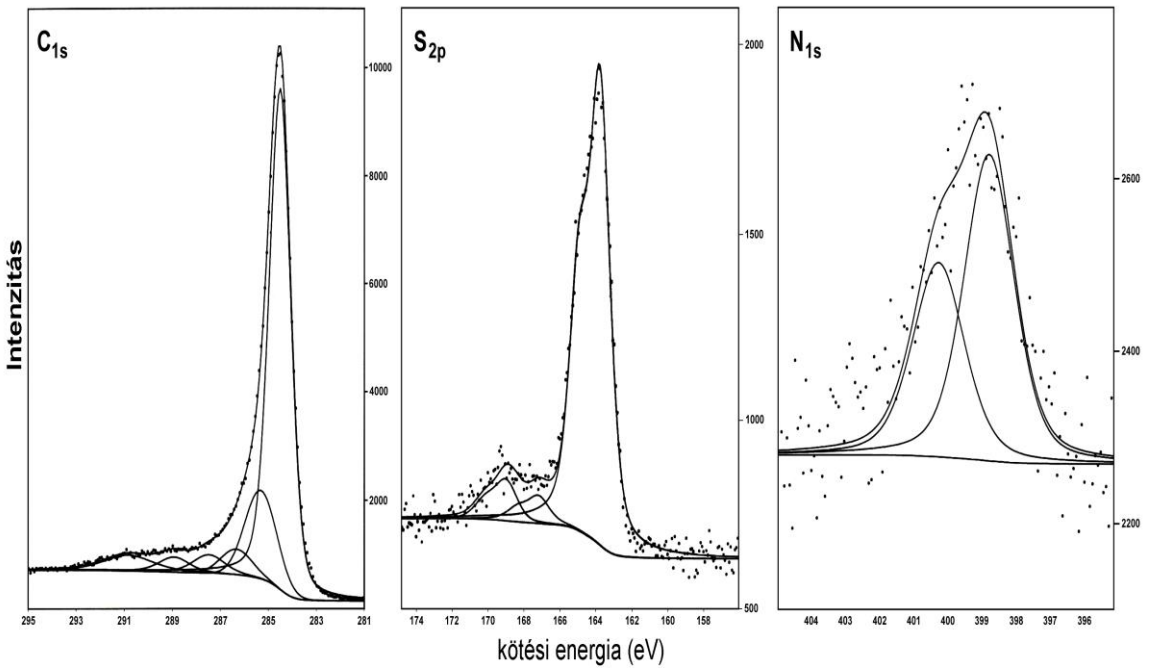
23. ábra: A kiindulási (a), a levegőben (b), NH_3-ban (c), CO-ban (d), Cl_2-ban (e), $COCl_2$-ben (f) és CH_3SH-ban (g) tört nanocsövek pórusméret-eloszlási görbéi.

A minták infravörös spektroszkópiás analízise bizonyította a törés közben kialakuló funkciós csoportok jelenlétét. A 3. táblázatban bemutatott abszorpciós sávok a következő funkciós csoportok jelenlétéhez köthetők: $–NH_2$ (1460, 1276, 885 cm^{-1}), $–SCH_3$ (615 cm^{-1}), –COCl (1785 cm^{-1}) és –CO (1675 cm^{-1}). A 24. ábra mutatja az ammóniában tört nanocsőminta infravörös színképét összehasonlítva a kiindulási nanocső spektrumával. Jól láthatóak az $–NH_2$-re jellemző szimmetrikus síkban deformációs rezgés (1460 cm^{-1}), illetve a C–N vegyértékrezgés (1276 cm^{-1}) és az aszimmetrikus síkra merőleges deformációs rezgés (894 cm^{-1}) elnyelési sávjai. Nehezítette az infravörös spektroszkópiás analízist, hogy némely esetben (például a nanocsövek Cl_2-atmoszférában történő törésekor) a kialakult funkciós csoportok stabilitása oly kismértékű volt, hogy levegővel érintkezve azonnal elbomlottak és kicserélődtek felületi –OH csoportokra, nagyon nehézzé téve ezzel detektálásukat.

XPS mérésekkel alátámasztottuk a különböző kémiai csoportok jelenlétét a nanocsövek felületén. A 25. ábrán láthatóak az NH_3-ban tört minta C_{1s} és N_{1s} XPS spektrumai, illetve a CH_3SH-ban tört minta S_{2p} spektruma.



24. ábra: A kiindulási (A) és az NH_3-ban tört (B) nanocső infravörös spektruma.



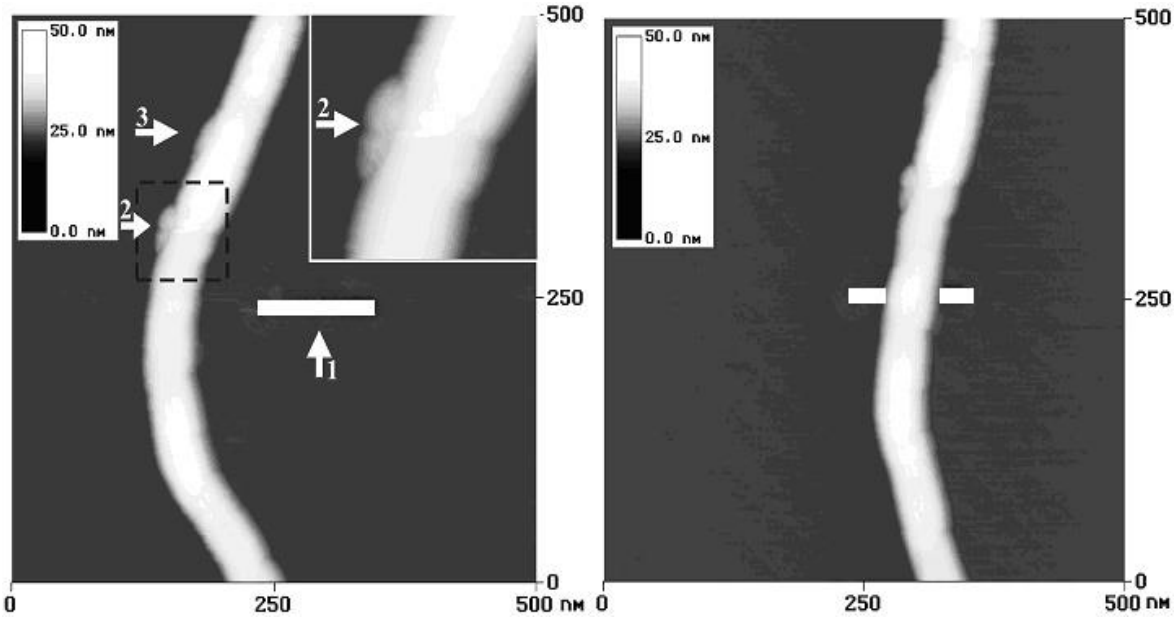
25. ábra: Az NH_3-ban tört nanocső-minta XPS spektruma a C_{1s} kötési energia tartományban, a CH_3SH-ban tört nanocső-minta XPS spektruma az S_{2p} kötési energia tartományban és az NH_3-ban tört nanocső-minta XPS spektruma az N_{1s} kötési energia tartományban, illetve.

Jól látszik a minták XPS spektrumain, hogy az NH_3-ban tört nanocső minta C_{1s} XPS spektrumának éles csúcsa hat különálló, kissebb csúcsra bontható. Az első csúcs 284,5 (±0,1) eV-nál található, és az sp^2-hibridállapotú szénatomokat, valamint a hidrogénhez kötött szénatomokat jelzi. A következő, 285,1 (±0,1) eV-nál lévő, az sp^3-hibridállapotú szénatomok jelenlétére utal. A 286,1 (±0,2) eV-, 287,4 (±0,2) eV- és a 289,0 (±0,1) eV-nál jelentkező csúcsok rendre az egyszeres kötéssel oxigénhez kötött (pl. alkohol, éter), a kétszeres kötéssel oxigénhez kötött (pl. keton, aldehid, amid) és a két oxigénhez kötött (pl. észter, karbonsav) szénatomok jelenlétét mutatják. Szintén sp^2-hibridállapotú szénatomokra utal a 291,0 (±0,1) eV-nál található csúcs.

Ugyanezen minta N_{1s} XPS-spektrumában észlelhető, 398,8 eV- és 400,3 eV-nál lévő csúcsok bizonyítják, hogy az NH_3-ban való törés eredményeképp amino- és amidocsoportok kötődnek meg a felületen.

Az $HSCH_3$-ban tört minta S_{2p} XPS spektrumán 163,6 (±0,2) eV-nál látható csúcs szolgáltat egyértelmű bizonyítékot arra, hogy a termékül kapott nanocső felülete kéntartalmú csoportokkal borított.

Az NH_3-ban tört minta atom- és elektronszerkezetének további elemzésére STM, illetve STS méréseket végeztünk. A mintáról készült képek a 26. ábrán láthatóak.

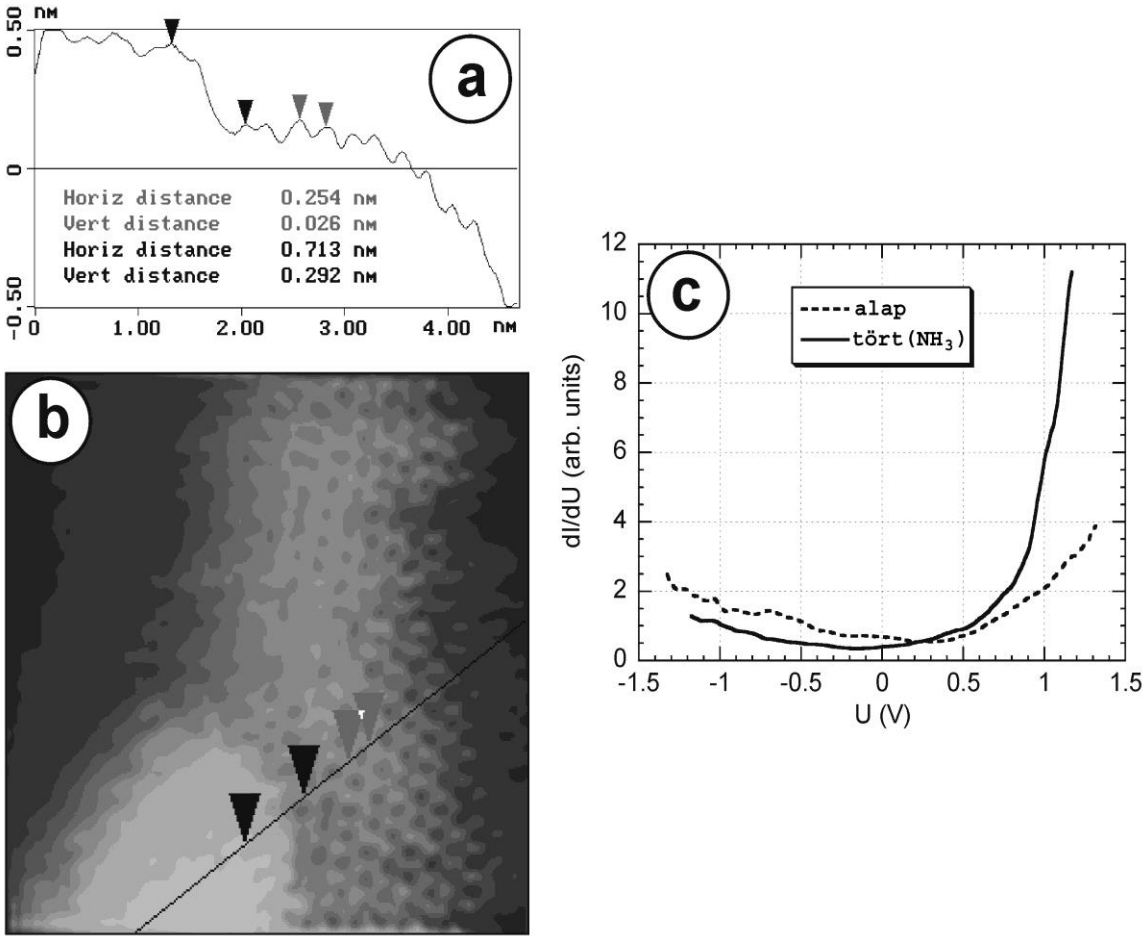


26. ábra: Az NH_3-ban tört nanocső két egymást követő állapotáról felvett STM kép. A vízszintes nyilak a funkciós csoportokból kialakult „szigeteket”, a függőleges nyíl a felületbe vágott jelzést mutatja.

Az STM képeken jól látszik, hogy a nanocsövek felületén a funkciós csoportok „szigeteket” alkotnak. Ez azt jelenti, hogy nem egyedi csoportok, hanem csoportok összessége képződik egy adott helyen a funkcionalizálás során. Ezek a „szigetek” meggátolják a nanocsöveket abban, hogy elég közel kerüljenek az analízis során a felülethez, és Van der Waals kötéseket alakítsanak ki vele. Ezáltal, mint a képeken is látszik, a nanocsövek a mikroszkóp tűjének hatására elmozdulhatnak az analízis alatt, ami megnehezítette a vizsgálatukat.

A 27/b ábrán egy nagyfelbontású STM-mel készített képet mutatunk be. Az ábrán látható egyenes vonal mentén megmértük a nanocső magasságát (27/a ábra), és azt tapasztaltuk, hogy a fentebb említett „szigetek” magassága megközelíti a 0,3 nm-t. Ugyanakkor az is kivehető az STM képből, hogy a szigetszerű képződmények ténylegesen is lefednek nagy koncentrációban hibahelyeket tartalmazó felületi részeket, megszakítva ezzel a nanocső hibahelytől mentes jól ismert hexagonális atomi szerkezetét.

A minta elektronszerkezetének pásztázó alagútspektroszkópiás (STS) vizsgálatából kitűnik (27/c ábra), hogy a funkcionalizált nanocső szimmetrikus állapotsűrűség eloszlást mutat a 0 V feszültségnél található Fermi-energia pozitív, illetve negatív oldalán, míg a Fermi-szint felett az állapotsűrűség nagymértékben megnő, a funkciós csoportok hatására. Az ábra tartalmazza a kiindulási nanocsőről készült STS mérési eredményeket is.



27. ábra: NH_3-ban tört nanocső nagyfelbontású STM képe (b), az egyenes vonal mentén felvett magasság adatok (a). A kiindulási, illetve a tört nanocső STS-sel felvett elektron állapotsűrűségi görbéi (c).

A vizsgálati eredmények megmutatták, hogy a nanocsövek golyósmalomban, különböző gázokban elvégzett törése azok egy lépésben bekövetkező rövidüléséhez és funkcionalizálásához vezet. A csövek hasadása a már meglévő, illetve az aprítás közben keletkező hibahelyeken megy végbe. A törés következtében C–C kötések hasadnak fel, és az így keletkező gyökök a jelenlévő reaktív gázmolekulákkal reagálnak, és alakítanak ki felületi funkciós csoportokat. Többféle technikát alkalmazva kimutattuk e csoportok jelenlétét, és azt is, hogy ezek nem diszpergáltan helyezkednek el a felületen, hanem „szigeteket” alkotva fednek le bizonyos részeket. Azt is bebizonyítottuk, hogy a kísérleti körülmények változtatása (alkalmazott gázok minősége) nincs jelentős befolyással a képződő nanocsövek méretére és nitrogénadszorpciós tulajdonságaira.

5.5. „Cső a csövön” szintézis

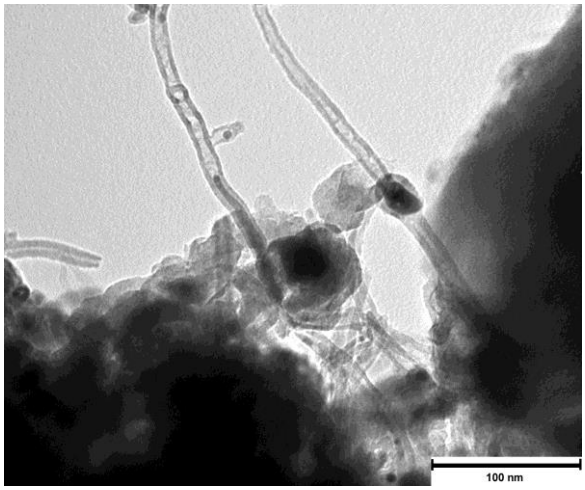
Már beszéltünk a nanocsövek közti elágazások létrehozásának fontosságáról, és megemlítettük azok néhány elképzelhető felhasználási területüket is („nanochipek”, erősítőanyagok). Ebben a fejezetben fontosnak tartjuk bemutatni egy olyan, az irodalomban még nem közölt, eljárás eredményeit, amely alkalmazásával szintén elágazásokat lehet létrehozni, de különbözik az 5.2. fejezetben megismert módszertől. A módszer azon alapszik, hogy szén nanocsöveket növesztünk szén nanocsöveken egy második CCVD-eljárás alkalmazásával. A „cső a csövön” szintézis első lépésében fémrészecskéket impregnáltunk a nanocsőre, majd változtatva a kísérleti körülményeket sikerült különböző átmérővel rendelkező újabb nanocsöveket növesztenünk a kiindulási anyagon. Az újabb reakciókban képződött nanocsöveket és a kialakult elágazásokat a 28/A-D ábra mutatja be.

28. ábra: TEM képek a „cső a csövön” szintézis végtermékeiről: Fe-Co/nanocső-(A), Co/nanocső-(B), Fe/nanocső-katalizátoron (C), többfalú nanocsövek gyártására használt körülményeket alkalmazva, illetve Mo-Co/nanocső-katalizátoron, egyfalú nanocsövek gyártásánál megismert körülmények mellett (D).

Összehasonlítva az elektronmikroszkópos képeket jól látható, hogy ha a második generációs nanocsövek növesztésekor a többfalúaknál jól bevált reakciókörülményeket alkalmaztuk (katalizátor: Co, Fe, Co-Fe, reakcióhőmérséklet: 973 K, reakcióidő: 60 perc, felhasznált gázok: acetilén (30 cm^3/min, nitrogén (300 cm^3/min)), akkor az újonnan képződött nanocsövek átmérője jóval nagyobb lett, mint a másik esetben, amikor az egyfalú, illetve kisebb falszámú nanocsövek előállítására jellemző körülményekkel dolgoztunk (katalizátor: Co-Mo, reakcióhőmérséklet: 1273 K, reakcióidő: 10 perc, felhasznált gázok: metán (250 cm^3/min), hidrogén (1000 cm^3/min)).

Megpróbáltuk a katalizátor fémrészecskéit egy, a tisztítás 4.2.3. fejezetében ismertetett savas kezeléssel kioldani a hordozó és az új nanocső közül, azonban ez nem sikerült. Ez azt mutatja, hogy a képződő új csövek mintegy körbezárták a fémrészecskéket, lehetetlenné téve azok eltávolítását és a minta teljes megtisztítását. A részecske felületén keletkező grafitos szénréteg az elektronmikroszkópos képeken is látható.

Arra vonatkozóan, hogy milyen a kölcsönhatás a nanocsőhordozó és a fémrészecske között, nem tudtunk egyértelmű következtetéseket levonni, hiszen a katalizátorrészecske némely esetben a hordozó felületén maradt, néha viszont eltávolodott tőle a reakció folyamán (29. ábra), ami jelenthet erős, illetve gyenge fém–hordozó kölcsönhatást is.



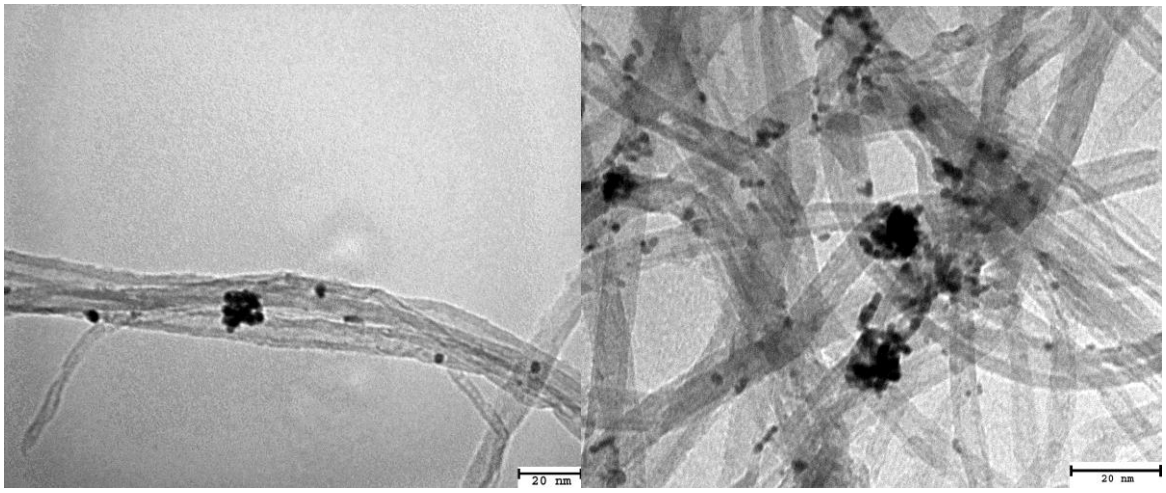
29. ábra: TEM felvétel gyenge fém–hordozó kölcsönhatást mutató rendszerről.

Összefoglalásként tehát elmondhatjuk, hogy a nanocsövek sikeresen használhatók hordozóként egy második CCVD-eljárásban, amelynek eredményeképpen a körülményektől függően különböző típusú és formájú elágazásokat lehet létrehozni.

5.6. Nanocső, mint katalizátorhordozó

A heterogén katalitikus reakciókban a fémrészecskék melett fontos szereppel bírnak a katalizátorhordozók is, amelyek sokszor önmaguk is katalitikus hatással rendelkeznek, és nemcsak a fémrészecskék megfelelő diszperzitását segítik elő. A széntartalmú hordozók közül leginkább az aktív szén vált ismertté, azonban előzetes kísérleteinkben bebizonyítottuk, hogy a megfelelően előkezelt szén nanocsövek is használtók e célra.

Az előkezelt mintákra platinarészecskéket impregnáltunk, és a propán-2-ol dehidrogénezésének reakciójában teszteltük a katalizátort. A minták ICP-OES mérésekkel meghatározott közelítő platinatartalma 0,25 t%, 0,25 t%, 0,05 t%, 0,12 t% volt a tisztított nanocső, a tört nanocső, a grafit és az aktív szén hordozókon. Meg kell említenünk, hogy a minták széntartalmának eltávolítása bonyolult feladatnak mutatkozott, és ez zavarta a fémtartalom meghatározását. Az mindenesetre látszik az adatokból, hogy a nanocsöves minták tartalmazták a legnagyobb mennyiségű platinát. Ahogy a 2.5.1. fejezetben szóltunk róla Lordi és munkatársai szerint[112] a platinaionok ioncserével kötődnek a nanocsövek felületén található karboxilcsoportokhoz, tehát a nagyobb platinatartalom azt is jelenti, hogy e minták esetében sikerült az előkezelések alatt a legnagyobb mennyiségű karboxilcsoportot kialakítani a felületen. A platinát hordozó nanocsövek elektronmikroszkópos képe a 30. ábrán látható. A Pt-részecskék átlagos mérete 3 nm volt.



30. ábra: TEM képek a nanocső hordozós Pt-katalizátorról.

A propán-2-ol dehidrogénezésének termékét gázkromatográfiásan analizáltuk. A propán-2-ol konverzióját, az acetonra, mint a reakció elsődleges termékére vonatkozó szelektivitást, valamint a Pt-atomokon egy másodperc alatt átalakult propán-2-ol

molekulák számát (TOF) a 4. táblázat mutatja. A TOF értékeket a reaktánsmolekulák áramlási sebességéből és a Pt-atomok diszperziójából számítottuk ki. Az utóbbi meghatározásához elektronmikroszkópiás vizsgálatok nyújottak segítséget.

Mint a táblázat adataiból is látszik, a nanocsőhordozós platinakatalizátorok sokkal aktívabbnak bizonyultak a propán-2-ol dehidrogénezésében, mint a grafit- és az aktív-szén-hordozós minták. Mivel a szénhordozós katalizátorok Pt-tartalmában és a részecskék méretében számottevő különbség nem volt, arra következtettünk, hogy a katalizátorok eltérő viselkedése más effektusokra vezethető vissza, mint például a különböző fém-hordozó kölcsönhatásra. Meglepő különbséget tapasztaltunk a két nanocsövet tartalmazó minta esetében, ugyanis a tisztított nanocsőhordozós minta sokkal aktívabbnak bizonyult a tört nanocsövet tartalmazónál.

4. táblázat: A propán-2-ol dehidrogénezésének előzetes vizsgálataiban kapott propán-2-ol konverzió, acetonszelektivitás és TOF értékek.

katalizátor és Pt-tartalma	**konverzió** (%)			**szelektivitás** (%)			**TOF** (molekula/Pt·s)		
	473 K	523 K	573 K	473 K	523 K	573 K	473 K	523 K	573 K
tisztított nanocső -	**0**	**2.4**	**4.0**	**0**	**42.7**	**42.4**	**–**	**–**	**–**
Pt/tisztított nanocső (0,25 t%)	**37.5**	**79.2**	**56.6**	**86.4**	**50.8**	**40.8**	**784**	**1656**	**1183**
Pt/tört nanocső (0,25 t%)	**0**	**15.7**	**37.7**	**0**	**54.5**	**53.6**	**0**	**328**	**788**
Pt/grafit (0,05 t%)	**0**	**0.8**	**2.4**	**0**	**100**	**95**	**0**	**50**	**150**
Pt/aktív szén (0,12 t%)	**0**	**0.1**	**3.5**	**0**	**100**	**20.4**	**0**	**4**	**146**

Az elsődleges termék szelektivitási értékeinek összehasonlításából az is kiderült, hogy már 473 K-en jelentős mennyiségű aceton keletkezett a legaktívabbnak talált katalizátoron (Pt/tisztított nanocső) végrehajtott reakció során. A többi esetben 473 K-en a propán-2-ol nem alakult át.

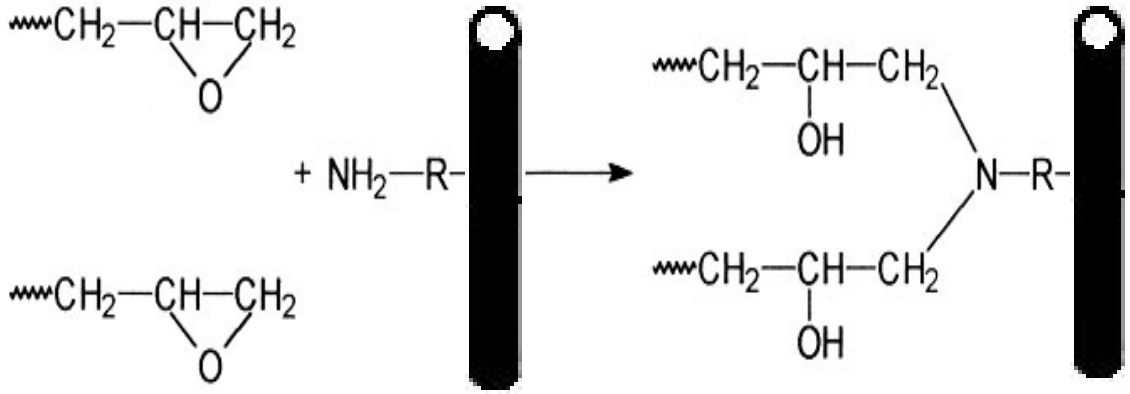
A katalitikus reakció vizsgálata során még egy érdekes jelenséget észleltünk. A platinát nem tartalmazó, tisztított nanocső is aktívnak mutatkozott az 523 K-en, illetve az 573 K-en elvégzett reakciókban. Ez azt bizonyította, hogy a nanocsövek még tisztítás után is tartalmaznak nyomnyi mennyiségben átmeneti fémeket, amelyek katalitikusan aktívvá teszik a nanocsöveket némely reakcióban. Ezek a fémrészecskék a folyadékfázisú tömény sósavas tisztítás alatt nem voltak megközelíthetőek a savmolekulák számára, és emiatt nem sikerült eltávolítani őket a rendszerből. Ez összhangban áll az 5.1., illetve az 5.3. fejezetekben bemutatott elemanalízisből és röntgenfluoreszcencia-analízisből kapott eredményekkel.

Az előzetes katalitikus vizsgálatokkal bebizonyítottuk, hogy a nanocsövek megfelelő előkezelés után (felületi karboxilcsoportok kialakítása), mint katalizátorhordozók alkalmazhatók egyes heterogén katalitikus reakciókban.

5.7. Epoxigyanta/nanocső kompozitok előállítása és jellemzése

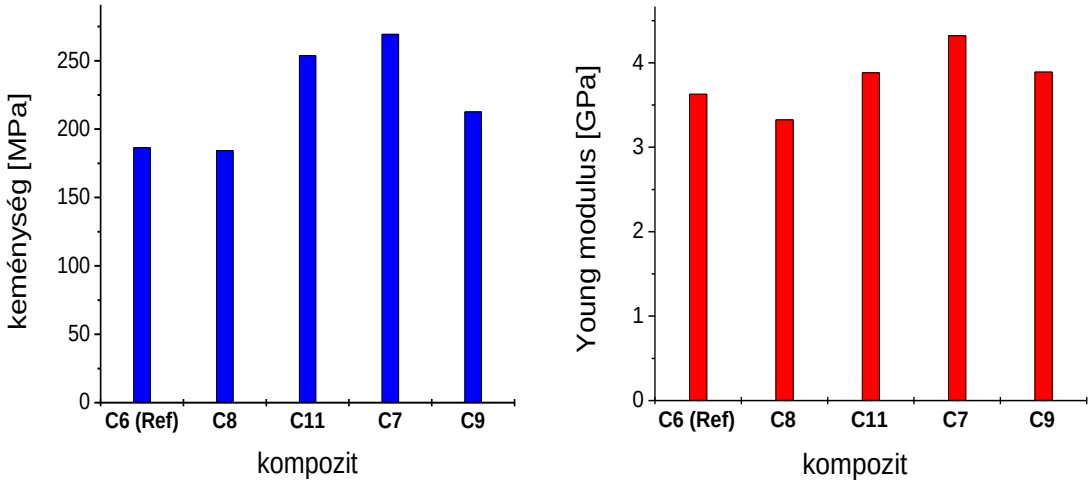
A szén nanocsövek egyik elterjedt felhasználási területe a polimererősítő-anyagként való alkalmazásuk, melyet rendkívül előnyös fizikai tulajdonságaiknak köszönhetnek. Többféle technikát dolgoztak ki a kutatók az évek során a különböző polimer/nanocső kompozitanyagok előállítására, mely technikákat a 2.5.2. fejezetben már ismertettem. Elmodhatjuk, hogy az így előállított anyagok legalább olyan jó mechanikai tulajdonságokkal bírnak, mint a szénszál erősítésű anyagok, melyek a ’80-as években egyedülállók voltak a témában.

Jelen fejezetben bemutatjuk a különböző módszerekkel előkezelt nanocsövek felhasználásával előállított epoxigyanta/nanocső kompozitanyagok jellemző mechanikai-, illetve elektromos tulajdonságait. A nanocső-minták előkezelésére azért volt szükség, mert a felületükön kialakított funkciós csoportok a polimerizáció alatt feltételezéseink szerint reakcióba tudnak lépni a monomerrel, és ezáltal azok kémiai kölcsönhatásba kerülnek. Az aminocsoportot tartalmazó szén nanocsövek és az epoxicsoport között végbemenő reakciót a 31. ábrán szemléltetjük. A két aminocsoport-tartalmú nanocső-minta az NH_3-ban tört és az elágazásokat is tartalmazó, három lépésben funkcionalizált voltak.



31. ábra: Reakció aminocsoporttal funkcionalizált nanocső és epoxicsoportot tartalmazó anyagok közt.

Egyes mintáknak vizsgáltuk a keménységét és a Young-modulusát. A 4.4.10. fejezet 3-as és 4-es egyenletéből számolt eredményeket a 32. ábra diagrammjain szemléltetjük. A diagrammokból látszik, hogy a legkeményebb (269,3 MPa) és a legnagyobb Young-modulussal bíró (4,3 GPa) kompozitanyag előállításához tisztított nanocsövet használtunk fel midenféle további kezelés nélkül 1 t%-ban (C7-tel jelzett kompozit). A C8-al jelzett minta (három lépésben funkcionalizált nanocsövet 1 t%-ban tartalmazó kompozit) esetében mért értékek még a nanocsövet nem tartalmazó epoximátrix (C6 Ref.) keménységét (186,3 MPa), illetve Young-modulusát (3,6 GPa) sem haladták meg. A maradék két minta esetében, a funkcionalizált és tört csövet 1 t%-ban (C9), illetve 2 t%-ban tartalmazó kompozitanyagok (C11) keménysége növekedést mutatott az utóbbi javára, viszont a Young-modulusukban számottevő változást nem figyeltünk meg. A tört csöveket tartalmazó minták minősége nem tette lehetővé az ilyen módon történő analizálásukat.



32. ábra: Epoxigyanta/szén nanocső kompozitok keménysége és Young-modulusa.

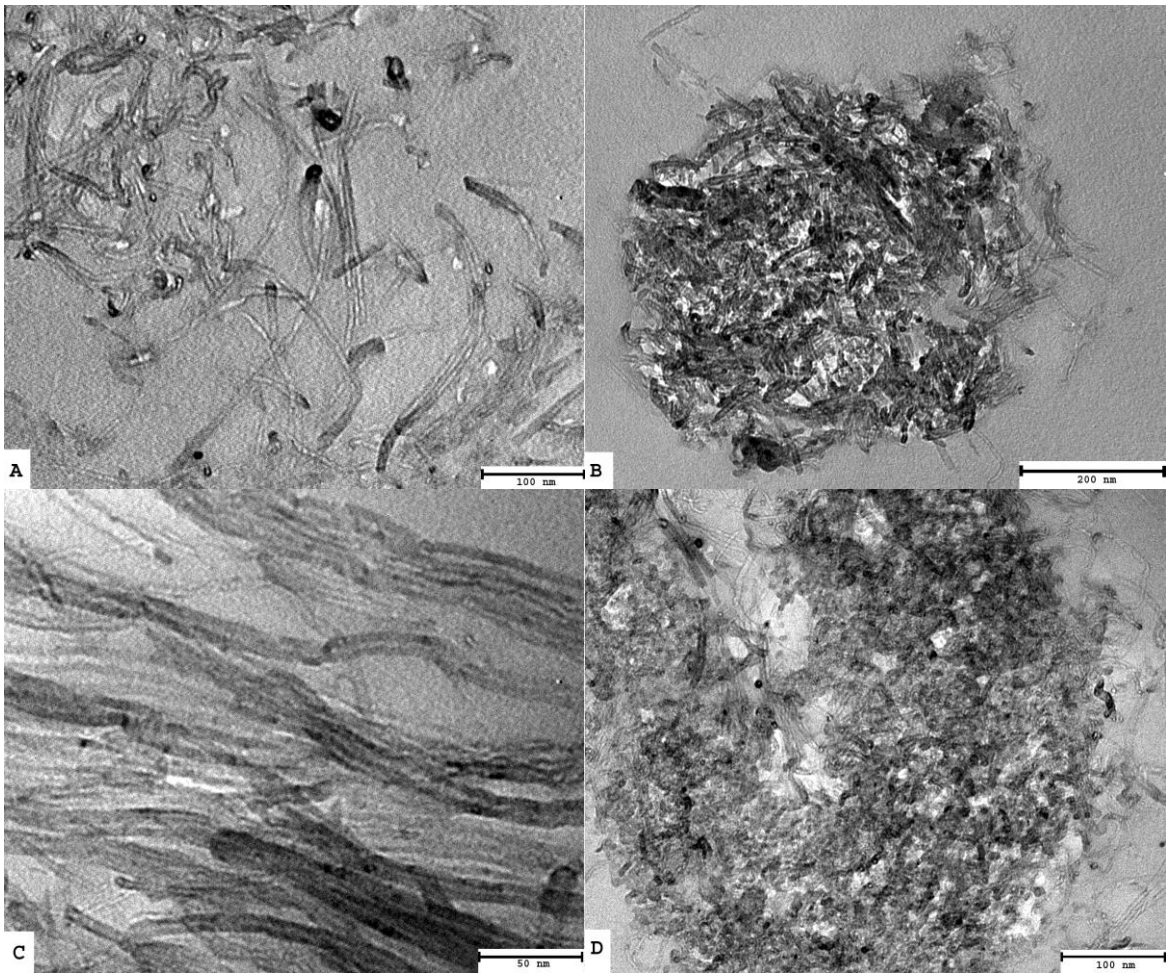
A kapott adatokat azzal magyaráztuk, hogy a nem előkezelt, csupán tisztított nanocsövek közt nincsenek erős kölcsönhatások, így ezek szabadon mozoghatnak a monomerben a keverés alatt. A keverés idejének pontos megválasztásával jó diszperzitású kompozitanyagot sikerült előállítanunk még viszonylag kis mennyiségű nanocső hozzáadásával is. A funkcionalizálás hatására viszont a csövek közt erős kölcsönhatások alakultak ki, nagy részük összekapcsolódott egymással, aminek hatására nagy sűrűségű másodlagos szerkezeti egységek alakultak ki. Ezeket az összekapcsolt részeket nem tudtuk a keveréssel egymástól elszakítani és ezáltal a csöveket kellő mértékben diszpergálni a monomerben. Miután további 10 percig daráltuk golyósmalomban a funkcionalizált csöveket, majd így kevertük hozzá az epoxi monomerhez, diszperzitásuk a végtermékben jobb lett, de még mindig nem érte el a nem előkezelt nanocsövekét. Ez úgy értelmezhető, hogy az előbb említett szerkezeti egységek szétestek az aprítás hatására, de a kémiai kötőerőkkel egymáshoz kapcsolt csőkötegeket még ebben az esetben sem tudtuk megfelelően elkeverni a rendszerben. Az ily módon funkcionalizált nanocsövek arányának 2 t%-ra történő növelésével már jobb erdményeket értünk el a kompozitok keménységét illetően, de mint a diagramból is látszik, további emelésre lenne még szükség. Félő azonban, hogy ez már jelentősen megváltoztatná a polimer egyéb tulajdonságait.

Előzetes méréseket végeztünk a kompozitanyagok vezetőképességeinek meghatározása céljából. Azt tapasztaltuk, hogy a tört nanocsöveket tartalmazó minták egyáltalán nem vezettek, függetlenül attól, hogy 1 t%-ban, vagy 5 t%-ban voltak jelen a kompozitban. Ez várható is volt, hiszen, a rövid csövek igen erős kötésekkel összekapcsolt „gombolyagokat” képeztek a mechanikai törés hatására, amint azt az 5.3. fejezetben is említettük. A többi esetben azt mondhatjuk, hogy a minták kismértékben vezettek, a vezetés mértéke viszont nagyon változónak mutatkozott. A mért ellenállások 50 KΩ és 80 MΩ között változtak akár egy mintán belül is, amiből komolyabb következtetéseket nem lehetett levonni.

Transzmissziós elektronmikroszkópiai vizsgálatokkal (33. ábra) bizonyítottuk a különböző minőségű csöveknek kompozitanyagokban való diszperzitására fentebb tett megállapításainkat.

Az epoxi/nanocső kompozitanyagok előállítására és jellemzésére tett kísérleteink összefoglalásaként elmondhatjuk, hogy a tisztított és nem előkezelt nanocsövet tartalmazó minták adták a legjobb eredményeket. A velük előállított minták keménysége 45 %-kal, a Young-modulusa pedig 19 %-kal nőtt meg a referenciaként használt alap epoxipolimeréhez képest. A tört nanocsövet tartalmazó minták kivételével mindegyik minta mutatott

valamekkora vezetőképességet, ami azt is jelenti, hogy nemcsak a mechanikai, hanem az elektromos tulajdonságait is sikerült megváltoztatni az egyébként szigetelő epoximátrixnak. Elmondhatjuk továbbá azt is, hogy a funkcionalizált, aminocsoportokat tartalmazó nanocsövek használata nem váltotta be a hozzá fűzött reményeinket. Valószínűsíthető, hogy a nanocsöveken található felületi csoportok a polimerizáció alatt nem reagáltak olyan mértékben az epoxicsoportokkal, mint ahogy az várható lett volna, illetve ahogy azt a 31. ábra mutatja. Véleményünk szerint ezek a funkciós csoportok egymással reagáltak el, ily módon összekapcsolták egymással a csöveket, viszont nem alakulhatott ki olyan kémiai kapcsolat a monomer molekulák és a nanocsövek között, amely nagyban módosította volna a kompozitanyagok mechanikai tulajdonságait.



33. ábra: TEM felvételek tisztított nanocsövet 1 t%-ban (A), tört nanocsövet 1 t%-ban (B), kémiailag funkcionalizált és tört nanocsövet 1 t%-ban (C), illetve 2 t%-ban (D) tartalmazó epoxi/nanocső kompozitanyagokról.

6. Összefoglalás

Dolgozatomban a többfalú szén nanocsövek CCVD-eljárással történő előállításával, tisztításával és mechanikai, illetve kémiai módosításával foglalkoztam. Továbbá vizsgáltam a funkcionalizált nanocsövek néhány lehetséges alkalmazási területen nyújtott szerepét.

Tanszékünkön végzett korábbi munkák azt mutatták, hogy a 2,5 t% kobaltot, illetve vasat tartalmazó Co-Fe/$Al(OH)_3$-katalizátor aktív az acetilén katalitikus bontásában. Az optimalizált reakciókörülmények a következők voltak: reakcióhőmérséklet – 973 K, reakcióidő – 60 perc, áramlási sebességek – 300 cm^3/min N_2 és 30 cm^3/min C_2H_2. A reakció hatásfoka a keletkezett széntartalmú termékekre vonatkozóan ~105 %, amely terméknek nagy része többfalú szén nanocső volt.

Kétlépéses tisztítási eljárás alkalmazásával, amely magába foglalja a hordozó 10 mol/dm^3-es NaOH-dal történő kioldását, illetve a fémrészecskék tömény sósavval történő eltávolítását, >98,75 %-os tisztaságú terméket kaptunk.

Elektronmikroszkópos vizsgálatokkal meghatároztuk a tisztított mintában lévő nanocsövek külső (4,6–14,4 nm) és belső átmérőjét (1,3–7,9 nm), illetve kiszámoltuk azok falainak lehetséges számát (8–27).

Kémiailag funkcionalizáltuk a szén nanocsöveket úgy, hogy két különböző módszerrel aminocsoport-tartalmú funkciós csoportokat építettünk rájuk. Az első módszer során a felületre felvitt etil-acetoacetát észtercsoportját amidáltuk etán-1,2-diaminnal. A változásokat IR spektroszkópiásan követtük.

Aminocsoportokat hoztunk létre a nanocsövek felületén egy többlépéses reakció alkalmazásával is, melynek során tömény salétrom- és kénsav elegyével reagáltattuk a nanocsövet. Ezt egy szulfinil-dikloriddal történő kezelés követte, majd végső lépésként az eddigiek során kialakult –COCl csoportokat propán-1,3-diaminnal reagáltattuk, melynek következtében kialakult egy $–C(O)NHC_3H_6NH_2$ csoport a nanocsövek felületén. Ez a reakciósor alkalmasnak bizonyult nanocsövek közötti elágazások létrehozására is.

Elektronmikroszkópiás vizsgálatokkal bebizonyítottuk, hogy az aminocsoport-tartalmú reagens aminocsoportjainak számától függően kettes, illetve hármas elágazásokat lehet kialakítani.

STM vizsgálatokkal sikerült bebizonyítanunk, hogy a csövek nemcsak fizikailag érintkeznek egymás felületével, hanem kémiai kötéseken keresztül is kapcsolódnak egymáshoz. Az elágazások kialakításánál kapcsoló molekulaként propán-1,3-diamint, melamint, illetve módosított oligonukleotidokat használtunk.

A nanocsövek mechanikai módosításához, amelynek célja az egyenletesebb hosszúságeloszlás kialakítása volt, vibrációs golyósmalmot használtunk. A törés ideális idejét korábbi tapasztalatok alapján 100 órában állapítottuk meg. Azt tapasztaltuk, hogy a törés következtében a nanocsövek hossza több mikrométerről 200–300 nm-re csökkent, és nagy sűrűségű nanocső részecskék keletkeztek annak következtében, hogy a törés alatt képződött funkciós csoportok „összeragasztották” a csöveket, illetve a tört csövek beágyazódtak a keletkező amorf szénbe. Ahhoz, hogy ezeket a részecskéket „szétromboljuk” és így biztosítsuk a további felhasználáshoz a nanocsövek jó diszperzitását egy $KMnO_4$-os oxidációs tisztítási eljárást alkalmaztunk, amelyet egy tömény sósavas kezelés követett. A TEM felvételek összehasonlításakor tényleg azt tapasztaltuk, hogy a tisztítás következtében szétestek a nagysűrűségű „nanocső-gombolyagok”, és jól diszpergált nanocső minta keletkezett. Az ily módon kezelt nanocső részecskék homogenizálása folyadékfázisban könnyebb, ami fontos a kompozitanyagok előállításakor, azaz a nanocső polimerben történő elkeverésekor.

Módosított golyósmalomban elvégeztük a tisztított többfalú szén nanocsövek mechanokémiai funkcionalizálását, a törés alatt különböző reaktív gázokat (Cl_2, CO, NH_3, CH_3SH, $COCl_2$) vezetve át a rendszeren. Ily módon egy lépésben véghezvittük a csövek tördelését és funkcionalizálását is.

A termékeket különböző módszerekkel jellemeztük és megmutattuk, hogy a különböző gázokban tört nanocsövek méretére, illetve nitrogénadszorpciós tulajdonságaira az alkalmazott reaktáns minősége nem volt befolyással. Infravörös spektroszkópiás analízissel bizonyítottuk funkciós csoportok jelenlétét a felületen. Ezek kialakulása elképzelésünk szerint úgy megy végbe, hogy a törés következtében C–C kötések hasadnak fel a kialakuló és a már meglévő hibahelyeken, illetve a csővégeken, és az így keletkező gyökök a jelenlévő reaktív gázmolekulákkal reagálnak, és létrehoznak felületi funkciós csoportokat. E csoportok jelenlétét XPS mérésekkel is alátámasztottuk. Az ammóniában tört minta atom- és elektronszerkezetének további elemzésére STM, illetve STS méréseket is végeztünk, és elmondhatjuk hogy a nanocsövek felületén a funkciós csoportok nem

diszpergáltan, hanem „szigeteket” alkotva helyezkednek el, és fednek le nagy területeket. Azt is elmondhatjuk, hogy a funkcionalizált nanocső szimmetrikus állapotsűrűség-eloszlást mutat a 0 V feszültségnél található Fermi-energia pozitív, illetve negatív oldalán, míg a Fermi-szint felett az állapotsűrűség nagymértékben megnő, a funkciós csoportok hatására.

Elágazásokat hoztunk létre a kémiai funkcionalizálásról szóló fejezetben említettől eltérő módon. Különböző fémek sóit impregnáltuk többfalú szén nanocsőre, és egy második CCVD-eljárásban ezekre a katalitikus centrumokra növesztettük a második generációs nanocsöveket. Az alkalmazott körülményektől függően különböző típusú és formájú elágazások képződtek. Azt tapasztaltuk, hogy ha az új nanocsövek növesztésekor a többfalúaknál jól bevált reakciókörülményeket alkalmaztuk (katalizátor fémrészecske: Co, Fe, Co-Fe, reakcióhőmérséklet: 973 K, reakcióidő: 60 perc, felhasznált gázok: acetilén (30 cm^3/min), nitrogén (300 cm^3/min)), akkor az újonnan képződött nanocsövek átmérője jóval nagyobb lett, mint a másik esetben, amikor az egyfalú, illetve kisebb falszámú nanocsövek előállítására jellemző körülményekkel dolgoztunk (katalizátor fémrészecske: Co-Mo, reakcióhőmérséklet: 1273 K, reakcióidő: 10 perc, felhasznált gázok: metán (250 cm^3/min), hidrogén (1000 cm^3/min)).

A nanocsöveket (törés előtt és után), mint katalizátorhordozót alkalmaztuk és hasonlítottuk össze más szénalapú anyagokkal (grafit, aktív szén). A mintákat, $KMnO_4$-tal történő előkezelés után, Pt-sóval impregnáltuk, majd propán-2-ol dehidrogénezésének reakciójában hasonlítottuk össze aktivitásukat. A nanocsőhordozós platinakatalizátorok sokkal aktívabbnak bizonyultak a reakcióban, mint a grafit- és az aktív-szén-hordozós minták, ami a különböző platinatartalmuk mellett az őket jellemző különböző fém–hordozó kölcsönhatásoknak köszönhető.

Különböző módszerekkel előkezelt nanocsövek felhasználásával előállítottunk epoxigyanta/nanocső kompozitanyagokat. A kísérletekben használtunk tisztított, mechanikusan tört és kémiailag funkcionalizált nanocsöveket.

Mértük a különböző nanocsöveket különböző mértékben tartalmazó minták keménységét és Young-modulusát. Tapasztalataink szerint a tisztított és nem előkezelt nanocsövet tartalmazó minták adták a legjobb eredményeket, mivel ezek a csövek jól diszpergáltan helyezkedtek el az epoxi mátrixban, és teljesen behálózták azt. A velük

előállított minták keménysége 45 %-kal (269,3 MPa értékre), a Young-modulusa pedig 19 %-kal (4,3 GPa értékre) nőtt meg a referenciaként használt alap epoxipolimerhez képest.

Abban az esetben, ha tört nanocsövet használtunk a kísérleteinkben a fentebb már említett „nanocső-gombolyagok” nemhogy javították, de rontották a kompozit mechanikai tulajdonságait. Előzetes méréseket végeztünk a minták vezetőképességének meghatározása céljából is. A tört nanocsövet tartalmazó minták kivételével mindegyik minta mutatott valamekkora vezetőképességet, ami azt is jelenti, hogy az egyébként szigetelő tulajdonságú alap epoximátrix mechanikai tulajdonságai mellett annak elektromos tulajdonságait is sikerült megváltoztatni.

A funkcionalizált, aminocsoportokat tartalmazó, nanocsövek erősítőanyagként való használata nem váltotta be a hozzá fűzött reményeinket. Valószínűsíthető, hogy a nanocsöveken található felületi csoportok a polimerizáció alatt nem reagáltak olyan mértékben az epoxicsoportokkal, mint ahogy azt vártuk. Véleményünk szerint ezek a funkciós csoportok egymással reagáltak, összekapcsolták egymással a csöveket, és nem alakítottak ki a olyan kémiai kapcsolatot a monomer molekulákkal, amely nagyban módosította volna a kompozitanyagok mechanikai tulajdonságait.

7. Summary

Since their discovery in 1991 by Iijima, carbon nanotubes have attracted great attention because of their unique mechanical and electronic properties. Various potential applications involving nanotubes including hydrogen storage, reinforced composite materials, field emission, nanoelectronic devices etc. have been proposed. In many of these applications it seems to be very important to use modified nanotubes of uniform size with functional groups on their outermost surface.

Multiwall carbon nanotubes (MWNTs) were prepared by the catalytic decomposition of acetylene over $Al(OH)_3$-supported metal catalysts, based on recent works. The Co-Fe/$Al(OH)_3$ catalyst was prepared by the impregnation of $Al(OH)_3$ with the ethanolic solution of the respective metal salt mixture. The reaction conditions were as follows: reaction temperature – 973 K, reaction time – 60 minutes, gas flow rates – 300 cm^3/min N_2 and 30 cm^3/min C_2H_2. Under these conditions the carbon yield of the reaction was over 105 w%. To remove the support and the catalyst particles we applied a two-step purification method including treatments with NaOH and concentrated HCl. The purification process resulted in black material containing carbon nanotubes of more than 98.75 w%. Transmission electron microscopy investigations proved that this carbon material contains amorphous carbon in minimum amount. By TEM we determined the outer (4.6–14.4 nm) and inner (1.3–7.9 nm) diameter distribution of the purified material as well, and calculated the possible number of carbon layers (8–27) in the tubes.

We have studied the possibility of chemical functionalization of nanotubes. Assuming that the functional groups on the surface will play important role in the application of nanotubes as reinforcing agent in epoxy matrices and will chemically react with the polymer we built amine-containing groups in two ways. In the first way nanotubes were reacted with ethyl acetoacetate followed by amidation reaction with ethylenediamine. The existence of the different functional groups was proved by infrared (IR) spectroscopy.

We described another procedure for functionalization of MWNTs with amine-containing materials. Besides functionalization, this procedure provides a viable method to connect individual tubes to each other and form junctions between them. The method consists of 3 steps. During the first one (treatment of the tubes with cc. HNO_3/H_2SO_4), carboxylic groups are generated on the surface of nanotubes. When the carbon nanotubes

possess carboxylic groups at their ends and/or on their shell they may take part in various chemical reactions. They can be converted into carbonyl chloride functional groups simply by reaction with $SOCl_2$. The resulting material is very reactive toward amines, diamines (propylenediamine) or triamines (melamine). The resulting $–C(O)NH(CH_2)_nNH_2$ groups thus formed play the role of the coupling agent between the tubes. Depending on the number of amine groups (2, 3) it was possible to produce double and triple junctions as well. In order to prove that the tubes are not only lying on each other but there are strong chemical interactions between them STM investigations were applied. In tapping mode we attempted to move the connected tubes with the tip. It was observed that the whole group of nanotubes was moving and the relative position of the tubes did not change significantly. In order to prevent steric inhibition due to the difference between the sizes of the linking molecule and the diameter of the tubes, it was advisable to use relatively large molecules such as modified oligonucleotids.

For mechanical modification the ball milling technique was applied, which is a very efficient way of breaking carbon nanotubes. It was found that after 100 hour grinding the length of the tubes decreased from several micrometers to 200–300 nm, although the final material contained high-density particles. Thus, further purification seemed to be necessary. In our opinion these particles were produced because the large number of functional groups and the amorphous carbon formed during the ball milling procedure stuck the tubes together. In this work we presented a purification method using $KMnO_4$ followed by treatment with concentrated HCl to disintegrate the particles and form well-separated carbon nanotubes. This substance could be homogenized easily in the liquid phase, which may be a significant asset in the preparation of nanotube/polymer composites.

A simple mechanochemical functionalization of carbon nanotubes was described as well. The use of ball milling in specific atmospheres (CO, Cl_2, $HSCH_3$, NH_3, and $COCl_2$) allowed the introduction of functional groups like carboxylic, carbonyl, chlorine, thiol, amine, amide etc. onto the outermost surface of nanotubes of rather uniform size. This way we achieved the mechanical grinding and the chemical functionalization of the tubes in one step. It is easy to understand that if the cleavage of the C–C bonds takes place in the presence of reactive molecules new bonds can be formed between the nanotubes and the reactant, albeit the efficiency of the reaction strongly depends on the conditions. The

resulting functional groups were characterized using IR spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. Moreover, the results of the volumetric adsorption measurements confirmed that the specific surfaces of the ball-milled tubes were increased significantly compared to the base material, but the incremental rate was irrespective to the reactant atmosphere. The sample ball milled in NH_3 was investigated by Scanning Tunneling Microscopy (STM) in topographic and spectroscopic (STS) mode as well. It was observed that the functional groups were not well dispersed on the surface, but they were located as islands of 0.3 nm size. The STS measurements showed that the non-functionalized part of the nanotubes exhibited a symmetric density of states on the positive and negative side of the Fermi energy situated at zero bias, while the density of states above the Fermi level increased due to the functionalization with NH_3.

In order to prepare junctions between the nanotubes a new method was elaborated. In this method the nanotubes functioned as support of transition metal particles in a second CCVD process when new carbon nanotubes grew from the parent sample. Depending on the reaction conditions different kinds of junctions were built with various shapes. Applying the conventional conditions of MWNT synthesis the new generation of the tubes was multiwall as well. When using conditions typical for the preparation of singlewall- or very thin nanotubes the resulting material contained thin tubes grown from the catalytic particle situated on the surface of the parent multiwall nanotubes.

Preliminary catalytic investigations were carried out using platinum catalysts supported on various carbonaceous materials (graphite, activated carbon, nanotubes with original length, ball-milled nanotubes). In the course of preparing the catalysts we oxidized the supports following a method published by Lordi et al.[113], then they were impregnated with a platinum salt. We studied the dehydrogenation of 2-propanol in a pulse micro reactor connected to a gas chromatograph. Comparing the different catalysts, the two nanotube-containing materials proved to be the most efficient. Activity data revealed that the carbon nanotube was better catalyst support for platinum than either graphite flakes or activated carbon. Difference was found between the two nanotube supports too. The activity of Pt/MWNTs with the original length was much higher compared to Pt/ball-milled MWNTs. Comparing the reaction temperature, intense formation of acetone (main product of 2-propanol dehydrogenation) was observed at 473 K using the Pt/MWNTs with original length. Using the other catalysts at 473 K no acetone formation was detected.

In this work, a simple method of the preparation of epoxy/nanotube composite materials was also reported, and the main focus was to present the importance of the quality of the reinforcing tubes used in these experiments. Different carbon nanotube samples – purified, chemically modified, chemically and mechanically modified and only ball-milled carbon nanotubes - were compared. The TEM investigations and the resistance measurements showed that both the dispersion and the orientation of the tubes altered depending on pretreatment conditions. Using purified carbon nanotubes as fillers a good dispersion of nanotubes was observed in the composite materials. The hardness and the Young modulus of this sample, calculated from nanoindentation measurements, increased with 45 % (to 269,3 MPa) and 19 % (to 4,3 GPa), respectively, compared to the parent epoxy matrix. The materials containing functionalized and ball milled carbon nanotubes did not possess such good mechanical properties because of the chemical interactions between the tubes which hamper the dispersion of the tubes in the polymer matrix. Except the sample containing mechanically functionalized (ball-milled under NH_3) nanotubes the composites showed conductive properties compared to the basically insulating epoxy matrix. This behaviour of the ball milled sample was expected because of the high-density particles formed from very short functionalized tubes even in the sample containing nanotubes of 5 w%.

8. Irodalomjegyzék

[1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature* **318** (1985) 162
[2] S. Iijima, *Nature* **354** (1991) 56
[3] Z. Kónya, L.P. Biró, K. Hernádi, J. B.Nagy, I. Kiricsi, *A kémia újabb redményei 90: Szén nanocsövek előállítása, tulajdonságai és alkalmazási lehetőségei*, Budapest, Akadémiai Kiadó (2002)
[4] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B*, **46** (1992) 1804
[5] M.S. Dresselhaus, *NATO-ASI Carbon Filaments and Nanotubes: Common Origins, Differing Applications?, Dordrecht, Kluwer Academic Publishers*, (2001) Chapter III, 11
[6] X.B. Zhang, X.F. Zhang, S. Amelinckx, G. Van Tendeloo, J. Van Landuyt, *Ultramicroscopy*, **54** (1994) 237
[7] T. Odom, J.L. Huang, Ph. Kim, Ch. Lieber, *Nature*, **391** (1998) 62
[8] L.P. Biró, G.I. Márk, *NATO-ASI Carbon Filaments and Nanotubes: Common Origins, Differing Applications?, Dordrecht, Kluwer Academic Publishers*, (2001) Chapter VIII, 219
[9] B.I. Yakobson, C.J. Brabec, J. Bernholc, *Phys. Rev. Lett*., **76** (1996) 2511
[10] R.M. Falvo, C.J. Clary, R.M. Taylor, V. Chi, F.P. Brooks, S. Washburn, R. Superfine, *Nature*, **389** (1997) 582
[11] B.I. Yakabson, R.E. Smalley, *Am. Sci*., July-August (1997) 324
[12] R.S. Ruoff, D.C. Lorents, *Carbon*, **33** (1995) 925
[13] R. Andrews, D. Jaques, D. Qian, E.S. Dickey, *Carbon*, **39** (2001) 1681
[14] Y.C. Sui, D.R. Acosta, J.A. Gonzales-León, A. Bermúdez, J. Feuchtwanger, B.Z. Cui, J.O. Flores, J.M. Saniger, *J. Phys. Chem. B*, **105** (2001) 1523
[15] T.W. Ebbesen, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **24** (1994) 220
[16] S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature*, **363** (1993) 603
[17] P.M. Ajayan, J.M. Lambert, P. Bernier, L. Barnedette, C. Colliex, J.M. Planeix, *Chem. Phys. Lett.*, **215** (1993) 509
[18] T.W. Ebbesen, P. M. Ajayan, *Nature*, **358** (1992) 220
[19] T. Guo, P. Nikolaev, A.G. Rinzler, D. Tomanek, D.T. Colbert, R.E. Smalley, *J. Phys. Chem.*, **99** (1995) 10694
[20] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, X.H. Lee, S.G. Kim, A.G. Rinzler, D.T. Colbert, G. Scuseria, D. Tomanek, J.E. Fischer, R.E. Smalley, *Science*, **273** (1996) 483
[21] M. Yudasaka, T. Komatsu, T. Ichihashi, S. Iijima, *Chem. Phys. Lett.*, **278** (1997) 102
[22] M.J. Yacaman, M.M. Yoshida, l. Rendon, J.G. Santiesteban, *Appl. Phys. Lett.*, **62** (1993) 202
[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, *Chem. Phys. Lett.*, **223** (1994) 329
[24] A. Fonseca, K. Hernádi, P. Piedigrosso, J.-F. Colomer, K. Mukhopadhyay, R. Doome, S Lazarescu, L.P. Biró, P. Lambin, P. A. Thiry, D. Bernaerts, J. B.Nagy, *Appl. Phys. A*, **67** (1998) 11
[25] A. Fonseca, K. Hernádi, P. Piedigrosso, L.P. Biró, S Lazarescu, P. Lambin, P.A. Thiry, D. Bernaerts, J. B.Nagy, *Electrochem. Sci. Proc.*, **97-14** (1997) 884
[26] W.Z. Li, S.S. Xie, L.X. Qian, B.H. Chang, B.S. Zou, W.Y. Zhou, R.A. Zhao, G. Wang, *Science*, **274** (1996) 1701
[27] Z.F. Ren, Z.P. Huang, J.W. Xu, J.H. Wang, P. Bush, M.P. Siegal, P. N. Provencio, *Science*, **282** (1998) 1105
[28] H. Dai, A.G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D.T. Colbert, R.E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, **260** (1996) 471
[29] J. Kong, A.M. Cassel, H. Dai, *Chem. Phys. Lett.*, **292** (1998) 567
[30] J.-F. Colomer, C. Stephan, S. Lefrant, G. Van Tendeloo, I. Willems, Z. Kónya, A. Fonseca, Ch. Laurent, J. B.Nagy, *Chem. Phys. Lett.*, **317** (2000) 83
[31] P. Nikolaev, M.J. Bornikowski, R.K. Bradley, F. Rohmund, D.T. Colbert, K.A. Smith, R.E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, **313** (1999) 91
[32] B.C. Satishkumar, A. Govindaraj, R. Sen, C.N.R. Rao, *Chem. Phys. Lett.*, **293** (1998) 47
[33] H.M. Cheng, F. Li, G. Su, H. Y. Pan, L.L. He, X. Sun, M.S.Dresselhaus, *Appl. Phys. Lett.*, **72** (1998) 3283
[34] J. Kong, H.T. Soh, A.M. Cassel, C.F. Quate, H. Dai, *Nature*, **395** (1998) 878
[35] Y. Jiang, Y. Wu, S. Zhang, C. Xu, W. Yu, Y. Xie, Y. Qian, *J. Am. Chem. Soc.*, **122** (2000) 12383
[36] J.M.C. Moreno, M. Yoshimura, *J. Am. Chem. Soc.*, **123** (2001) 741
[37] W.K. Hsu, Y.Q. Zhu, S. Strasobares, H. Terones, N. Grobert, H. Takikawa, J.P. Hare, H.W. Kroto, D.R.M. Walton, *Appl. Phys. A*, **68** (1999) 493
[38] L.J.J. Lin, H.C. Zeng, *Chem. Mater.*, **12** (2000) 3466
[39] R.R. Schlitter, J.W. Sed, J.K. Gimzewski, C. Durkan, M.S.M. Saifullah, M.E. Welland, *Science*, **292** (2001) 1136

[40] I.W. Chiang, B.E. Brinson, R.E. Smalley, J.L. Margrave, R.H. Hauge, *J. Phys. Chem. B*, **105** (2001) 105
[41] K. Hernádi, A. Fonseca, J. B.Nagy, D. Bernaerts, Á. Fudala, A.A. Lucas, *Zeolites*, **17** (1996) 416
[42] Z. Kónya, *NATO-ASI Carbon Filaments and Nanotubes: Common Origins, Differing Applications?, Dordrecht, Kluwer Academic Publishers*, (2001) Chapter VI, 85
[43] T.W. Ebbesen, P.M. Ajayan, H. Hiura, K. Tanigaki, *Nature*, **367** (1994) 519
[44] D.B. Mawhinney, V. Naumenko, A. Kuznetsova, J.T. Jr. Jates, J. Liu, R.E. Smalley, *J. Am. Chem. Soc.*, **122** (2000) 2383
[45] K. Hernádi, A. Siska, L. Thiên-Nga, L. Forró, I. Kiricsi, *Solid State Ionics*, **141** (2001) 203
[46] H. Hiura, T. W. Ebbesen, K. Tanagaki, *Adv. Mater.*, **7** (1995) 275
[47] M. Cadek, R. Murphy, B. McCarthy, A. Drury, B. Lahr, R.C. Barklie, M. in het Panhuis, J.N. Coleman, W.J. Blau, *Carbon*, **40** (2002) 923
[48] Y. Chen, J. F. Gerald, L. T. Chadderton, L. Chaffron, *Appl. Phys. Lett.*, **74** (1999) 2782
[49] J.Y. Huang, H. Yasuda, H. Mori, *Chem. Phys. Lett.*, **303** (1999) 130
[50] K.L. Lu, R.M. Lago, Y.K. Chen, M.L.H. Green, P.J.F. Harris, S.C. Tsang, *Carbon*, **34** (1996) 814
[51] J. Liu, A.G. Rinzler, H.J. Dai, J.H. Hafner, R.K. Bradley, P.J. Boul, A. Lu, T. Iverson, K. Shelimov, C.B. Huffman, F. Rodriguez-Macias, Y.S. Shon, T.R. Lee, D.T. Colbert, R.E. Smalley, *Science*, **280** (1998) 1253
[52] T. Saito, K. Matsushige, K. Tanaka, *Physica B-Condensed Matter*, **323** (2002) 280
[53] G. Maurin, I. Stepanek, P. Bernier, J.-F. Colomer, J. B.Nagy, F. Henn, *Carbon*, **39** (2001) 1273
[54] Z. Jia, Z. Wang, J. Liang, B. Wei, D. Wu, *Carbon*, **37** (1999) 903
[55] N. Pierard, A. Fonseca, Z. Kónya, I. Willems, G. Van Tendeloo, J. B.Nagy, *Chem. Phys. Lett.*, **335** (2001) 1
[56] Y.B. Li, B.Q. Wei, J. Liang, Q. Yu, D.H. Wu, *Carbon*, **37** (1999) 493
[57] P. Ramesh, S. Sampath, *Chem. Commun.*, (1999) 2221
[58] J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, M.M.A. Freitas, J.J.M. Órfão, *Carbon*, **37** (1999) 1379
[59] C.A. Toles, W.E. Marshall, M.M. Johns, *Carbon*, **37** (1999) 1207
[60] H.P. Boehm, *Adv. Catal.*, **16** (1966) 179
[61] J.B. Donnet, *Carbon*, **6** (1968) 161
[62] S.C. Tsang, P.J.F. Harris, M.L.H. Green, *Nature*, **362** (1993) 520
[63] P.M. Ajayan, T.W. Ebbesen, T. Ichihashi, S. Iijima, K. Tanigaki, H. Hiura, *Nature*, **362** (1993) 522
[64] J.P. Deng, C.Y. Mou, C.C. Han, *Fullerene Science and Technology*, **5** (1997) 1325
[65] B.C. Satishkumar, A. Govindraj, J. Mofokeng, G.N. Subbanna, C.N.R. Rao, *J. Phys. B*, **29** (1996) 4925
[66] T. Kyotani, S. Nakazaki, W.H. Xu, A. Tomita, *Carbon*, **39** (2001) 771
[67] T.W. Ebbesen, H. Hiura, M.E. Bisher, M.M.J. Treacy, J.L. Shreeve-Keyer, R.C. Haushalter, *Adv. Mater.*, **8** (1996) 155
[68] J. Chen, M:A. Hamon H. Hu, Y. Chen, A.M. Rao, P.C. Eklund, R.C. Haddon, *Science*, **282** (1998) 95
[69] M.A. Hamon, J. Chen, H. Hu, Y. Chen, M.E. Itkis, A.M. Rao, P.C. Eklund, R.C. Haddon, *Adv. Mater.*, **11** (1999) 834
[70] F. Pompeo, D.E. Resasco, *Nano Lett.*, **2** (2002) 369
[71] J.L. Bahr, J.M. Tour, *J. Mater. Chem.*, **12** (2002) 1952
[72] E.T. Mickelson, C.B. Huffman, A.G. Rinzler, R.E. Smalley, R.H. Hauge, J.L. Margrave, *Chem. Phys. Lett.*, **296** (1998) 188
[73] E.T. Mickelson, I.W. Chiang, J.L. Zimmerman, P.J. Boul, J. Lozano, J. Liu, R.E. Smalley, R.H. Hauge, J.L. Margrave, *J. Phys. Chem. B*, **103** (1999) 4318
[74] P.J. Boul, J. Liu, E.T. Mickelson, C.B. Huffman, L.M. Ericson, I.W. Chiang, K.A. Smith, D.T. Colbert, R.H. Hauge, J.L. Margrave, R.E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, **310** (1999) 367
[75] P. Allongue, M. Delamar, B. Besbat, O. Fagebaume, R. Hitmi, J. Pinson, J.M. Saveant, *J. Am. Chem. Soc.*, **119** (1997) 201
[76] J.L. Bahr, J. Yang, D.V. Kosynkin, M.J. Bronikowski, R.E. Smalley, J.M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.*, **123** (2001) 6536
[77] J.L. Bahr, J.M. Tour, *Chem. Mater.*, **13** (2001) 3823
[78] Y. Chen, R.C. Haddon, S. Fang, A.M. Rao, P.C. Eklund, W.H. Lee, E.C. Dickey, E.A. Grulke, J.C. Pendergrass, A. Chavan, B.E. Haley, R.E. Smalley, *J. Mater. Res.*, **13** (1998) 2423
[79] M. Holzinger, O. Vostrowski, A. Hirsch, F. Hennrich, M. Kappes, R. Weiss, F. Jellen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40** (2001) 4002
[80] M. Maggini, G. Scorrano, M. Prato, *J. Am. Chem. Soc.*, **115** (1993) 9798
[81] V. Georgakilas, K. Kordatos, M. Prato, D.M. Guldi, M. Holzinger, A. Hirsch, *J. Am. Chem. Soc.*, **124** (2002) 760

[82] R.E. Haufler, J. Conceicao, L.P.F. Chibante, Y. Chai, N.E. Byrne, S. Flanagan, M.M. Haley, S.C. O'Brien, C. Pan, Z. Xiao, W.E. Billups, M.A. Ciufolini, R.H. Hauge, J.L. Margrave, L.J. Wilson, R.F. Curl, R.E. Smalley, *J. Phys. Chem.*, **94** (1990) 8634
[83] S. Pekker, J.-P. Salvetat, E. Jakab, J.-M. Bonard, L. Forró, *J. Phys. Chem. B*, **105** (2001) 7938
[84] Y. Lin, A.M. Rao, B. Sadanadan, E.A. Kenik, Y.P. Sun, *J. Phys. Chem. B*, **106** (2002) 1294
[85] A Koshio, M. Yudasaka, M. Zhang, S. Iijima, *Nano Lett.*, **341** (2001) 461
[86] D. Zhou, S. Seraphin, *Chem. Phys. Lett.*, **238** (1995) 286
[87] J. Li, C. Papadopoulos, J. Xu, *Nature*, **402** (1999) 254
[88] B.C. Satishkumar, P.J. Thomas, A. Govindaraj, C.R. Rao, *Appl. Phys. Lett.*, **77** (2000) 2530
[89] F.L. Deepak, A. Govindaraj, C.N.R. Rao, *Chem. Phys. Lett.*, **345** (2001) 5
[90] B. Gan, J. Ahn, Q. Zhang, Rusli, S.F. Yoon, J. Yu, Q.F. Huang, K. Chew, V.A. Ligatchev, X.B. Zhang, W.Z. Li, *Chem. Phys. Lett.*, **333** (2001) 23
[91] M. Menon, D. Srivastava, *Phys. Rev. Lett.*, **79** (1997) 4453
[92] A. Pérez-Garrido, A. Urbina, *Carbon*, **40** (2002) 1227
[93] F. Banhart, *NanoLett.*, **1** (2001) 329
[94] B. Ni, R. Andrews, D. Jacques, D. Qian, M.B.J. Wijesundara, Y. Choi, L. Hanley, S.B. Sinnott, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.*, **105** (2001) 12719
[95] P.W. Chiu, G.S. Duesberg, U. Dettlaff-Weglikowska, S. Roth, *Appl. Phys. Lett.*,, **80** (2002) 3811
[96] R.R. Schlittler, J.W. Seo, J.K. Gimzewski, C. Durkan, M.S.M. Saifullah, M.E. Welland, *Science* **292** (2001) 1136
[97] P.G. Collins, M.S. Arnold, P. Avouris, *Science*, **292** (2001) 706
[98] H.W.Ch. Postma, T. Teepen, Z. Yao, M. Grifoni, C. Dekker, *Science*, **293** (2001) 76
[99] Y. Saito, S. Ulemura, K. Hamaguchi, *Jpn. J. Appl. Phys*., **37** (1998) L346
[100] W.B. Choi, D.S. Chung, J.H. Kang, H.Y. Kim, Y.W. Yin, I.T. Han, Y.H. Lee, J.E. Jung, N.S. Lee, G.S. Park, J.M. Kim, *Appl. Phys. Lett*., **75** (1999) 3129
[101] A. Fujiwara, K. Ishii, H. Suematsu, H. Kataura, Y. Maniwa, S. Suzuki, Y. Achiba, *Chem. Phys. Lett*., **336** (2001) 225
[102] A. Chambers, C. Park, R.T.K. Baker, N.M. Rodriguez, *J. Phys. Chem. B*., **102** (1998) 4253
[103] A.C. Dillon, K.M. Jones, T.A. Bekkedahl, C.H. Kiang, D.S. Bethune, M.J. Heben, *Nature*, **386** (1997) 377
[104] M. Mellor, R.J. Molime, M.C. Turpin, *Nanotec*, 99 (1999)
[105] C. Nützenadel, A. Züttel, D. Chartouni, L. Schlapbach, *Electrochem. Solid. State Lett*., **2** (1999) 30
[106] T.G. Alkhazov, A.E. Lisovskii, Y.A. Ismailov, A.I. Kozharov, *Kinet. Catal.*, **19** (1978) 611
[107] M.F.R. Pereira, J.J.M. Órfão, J.L. Figueiredo, *Appl. Catal. A*, **184** (1999) 153
[108] M.F.R. Pereira, J.J.M. Órfão, J.L. Figueiredo, *Carbon*, **13** (2002) 2393
[109] G. Mestl, N.I. Maksimova, N. Keller, V.V. Roddatis, R. Schlögl, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40** (2001) 2066
[110] R. Gao, C.D. Tan, R.T.K. Baker, *Catal. Today*, **65** (2001) 19
[111] F. Salman, C. Park, R.T.K. Baker, *Catal. Today*, **53** (1999) 385
[112] J.M. Planeix, N. Coustel, B. Coq, V. Brotons, P.S. Kumbhar, R. Dutartre, P. Geneste, P. Bernier, P.M. Ajayan, *J. Am .Chem. Soc.*, **116** (1994) 7935
[113] Z. Zhong, B. Liu, L. Sun, J. Ding, J. Lin, K.L. Tan, *Chem. Phys. Lett.*, **362** (2002) 135
[114] V. Lordi, N. Yao, J. Wei, *Chem. Mater.*, **13** (2001) 733
[115] Z.J. Liu, Z. Xu, Z.Y. Yuan, D. Lu, W. Chen, W. Zhou, *Catal. Lett.*, **72** (2001) 203
[116] P. Calvert, *Nature*, **399** (1999) 210
[117] Z. Jia, Z. Wang, C. Xu, J. Liang, B. Wei, D. Wu, S. Zhu, *Mater. Sci. Eng.*, **A271** (1999) 395
[118] Z. Jin, K.P. Pramoda, G. Xu, S.H. Goh, *Chem. Phys. Lett.*, **337** (2001) 43
[119] Z. Jin, K.P. Pramoda, S.H. Goh, G. Xu, *Mater. Res. Bull.*, **37** (2002) 271
[120] R. Haggenmueller, H.H. Gommans, A.G. Rinzler, J.E. Fischer, *Chem. Phys. Lett.*, **330** (2000) 219
[121] D. Qian, E.C. Dickey, R. Andrews, T. Rantell, *Appl. Phys. Lett.*, **76** (2000) 2868
[122] M.S.P. Shaffer, A.H. Windle, *Adv. Mater.*, **11** (1999) 937
[123] J. Fan, M. Wan, D. Zhu, B. Chang, Z. Pan, S. Xie, *Synth. Metals*, **102** (1999) 1266
[124] L.S. Schadler, S.C. Giannaris, P.M. Ajayan, *Appl. Phys. Lett.*, **73** (1998) 3842
[125] P.M. Ajayan, L.S. Schandler, *Adv. Mater*., **12**, (2000) 750
[126] J. Sandler, M.S.P. Shaffer, T. Prasse, W. Bauhofer, K. Schulte, A.H. Windle, *Polymer*, **40** (1999) 5967
[127] S. Lefrant, I. Baltog, M. Lamy de la Chapelle, M. Baibarac, G. Louarn, C. Journet, P. Bernier, *Synth. Metals*, **100** (1999) 13
[128] I. Willems, Z. Kónya, J-F. Colomer, G. Van Tendeloo, N. Nagaraju, A. Fonseca, J. B.Nagy, *Chem. Phys. Lett.*, **317** (2000) 71
[129] K. Hernádi, Z. Kónya, A. Siska, J. Kiss, A. Oszkó, J. B. Nagy and I. Kiricsi, *Mat. Chem. Phys.*, **77** (2003) 536

[130] T. Högberg, P. Ström, M. Ebner, S. Rämsby, *J. Org. Chem.*, **52** (1987) 2033
[131] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.*, **73** (1951) 373