

NANOSTRUKTURÁLT VÉKONYRÉTEGEK ELŐÁLLÍTÁSA ÉS VIZSGÁLATA

Doktori (Ph.D.) értekezés tézisei

Darányi Mária

Témavezető:

Dr. Kukovecz Ákos

egyetemi docens

Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék
Szegedi Tudományegyetem

Szeged

2011

1. Előzmények és célok

A tudomány folyamatos fejlődése során keresi a minél kisebb, gyorsabb, pontosabb, nagyobb teljesítőképességgel rendelkező megoldásokat. Az utóbbi két évtizedben előtérbe kerültek a nanoszerkezetű anyagok, és az érdeklődés irántuk rohamosan növekszik napjainkban is. A tömbfázisú anyagokkal szemben a nanorészecskéket alkotó atomoknak nem elhanyagolható hányada található a felületen, ami új, a makroméretekben megszokottaktól eltérő fizikai és kémiai tulajdonságokat eredményez. Igaz ez a különböző egydimenziós nanoszerkezetekre is, melyek alkalmazási lehetőségeit még az alakjukból adódó kölcsönhatási lehetőségek is tovább bővítik.

A szén nanocsövek a fullerének közé sorolható szén allotropok, melyeket rendkívül hosszúra nyújtott fullerén molekulaként vagy nagyon kis átmérőjű csővé feltekert grafén lapként képzelhetünk el. 1991-es felfedezésük óta folyamatosan a tudományos figyelem középpontjában állnak. A titánát nanocsövek és nanoszálak a titán-dioxid alkáli hidrotermális átkristályosításakor keletkező egydimenziós trititanát nanoszerkezetek. 1998-ban fedezték fel őket, azóta folyamatosan növekszik irántuk az érdeklődés, aminek két fő oka van: (i) közel 100 % hozammal gyárthatók viszonylag egyszerű és olcsó reakcióban, és (ii) sokféle módosítási lehetőséget rejtenek magukban, mivel trititanát formában ioncserélhető, hőkezeléssel pedig anatózzá alakíthatók úgy, hogy közben egydimenziós szerkezetüket megőrzik.

Az Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszéken a korábbi években számos kutatás során vizsgálták már a különböző szerkezetű és összetételű egydimenziós nanoszerkezetek, szén nanocsövek, titánát nanoszálak és titánát nanocsövek kialakulását, képződési mechanizmusát, illetve gyakorlati alkalmazhatóságát. Doktori munkám során a szálak szerkezetű részecskék hálózatalakítását és egymásra gyakorolt hatását vizsgáltam. Tanulmányoztam az amorf szén és a szén nanocsövekből álló rétegek készíthetőségét, valamint ezek kombinálhatóságát hőkezelt titánát nanoszálakkal azért, hogy így fotokatalitikusan aktív szén-TiO₂-bevonatokat készíthessünk.

Munkám a következő részekből állt:

- A hordozóként szolgáló amorfszén-rétegek kialakítása: rendezettség növelése fémsókkal és szén nanocsövekkel.
- Titanát nanoszálrétegek kialakítása és jellemzése.
- Szén nanocső tartalmú kompozit rétegek kialakítása és alkalmazása a fotokatalízisben.
- Amorfszén-hordozó alkalmazása a fotokatalízis során.

2. Kísérleti rész

A kísérleti munka első részében amorfszén-rétegeket állítottunk elő forgatásos bevonással („spin coating”) készült poli(akril-nitril) (PAN) bevonatok hőkezelésével. A PAN-t N,N-dimetil-formamidos oldatból csepegtettük a 60 fordulat/s sebességgel forgó kvarclapra a bevonáshoz. A karbonizálást nitrogénatmoszférában végeztük a 200-1000 °C tartományban adalék nélkül, továbbá átmenetifém-sók (kobalt- és nikkel-acetát 0,015–0,200 g só/ 1 g PAN mennyiségben adagolva) és/vagy többfalú szén nanocsövek (MWCNT) jelenlétében.

A továbbiakban egydimenziós, anatóz szerkezetű TiO₂ nanoszálakból, valamint Degussa P25 TiO₂ részecskékből építettünk fotokatalitikusan aktív rétegeket bemártásos bevonással („dip coating”). A katalitikus hatás fokozása érdekében amorfszén-hordozót alkalmaztunk, illetve szén nanocső tartalmú kompozit rétegeket hoztunk létre. A rétegeket üveg lemezekre vittük fel több mosási és bevonási lépést is tartalmazó dip coating sorozatokkal. A kész struktúrákat UV besugárzással (2 óra, 80 W) és levegőn végzett oxidációval (1 óra, 300 °C) tisztítottuk.

A szerkezeti és morfológiai vizsgálatokat atomerő mikroszkópiával (AFM), pásztázó elektronmikroszkópiával (SEM), röntgendiffrakciós, N₂ gázadszorpciós és nedvesedési peremszög mérésekkel végeztük. A polimer bevonat bomlását Raman- és infravörös (IR) spektroszkópiával, termogravimetria-tömegspektroszkópiával (TG-MS) és elektromos ellenállásméréssel követtük nyomon. A rétegek fotokatalitikus aktivitásának meghatározásához metilnarancsoldatot használtunk, a modellvegyület fotooxidációjának előrehaladását, valamint a kvarchordozóra felvitt katalizátorrétegek vastagságát ultraibolya-látható (UV-Vis) abszorpciós spektrofotometria alkalmazásával követtük.

3. Új tudományos eredmények

1. A poli(akril-nitril) termikus átalakulását kísérő kémiai folyamatok vizsgálata és jól grafitizált szénbevonatok előállítása

1.1 Részletesen tanulmányoztuk a PAN szerkezeti átalakulását Co^{2+} és Ni^{2+} ionok jelenlétében az irodalomban ritkábban vizsgált 200-1000 °C tartományban. Megfigyeléseink alapján a PAN bomlási sémáját kiegészítettük a fémionoknak a tautomerizációs és aromatiszációs lépésekre gyakorolt hatásaival.

1.2 Megállapítottuk, hogy a Co^{2+} és Ni^{2+} ionok jelenléte javítja az azonos hőmérsékleten karbonizált PAN-réteg elektromos vezetőképességét. A PAN bomlási folyamatában a kobalt a denitrogéneződést, a nikkel pedig a dehidrogéneződést segíti jobban elő. A karbonizált réteg elektromos vezetőképessége szempontjából összességében a Co^{2+} hatása mondható kedvezőbbnek, mivel nagyobb grafitkristallitok képződéséhez vezet, amit Raman-spektroszkópiás mérésekkel bizonyítottunk.

1.3 Elsőként írtuk le a többfalú szén nanocsövek és a Co^{2+} ionok szinergikus hatását a PAN grafitizálódására. Co^{2+} és szén nanocsövek együttes jelenléte esetén a karbonizált réteg ellenállása 47 Ω/cm volt, míg az adalékok külön-külön 470 illetve 86 Ω/cm ellenállású bevonatokat eredményeztek. Adalékolás nélkül a karbonizált PAN-réteg ellenállása 492 Ω/cm volt. TG-MS bizonyítékok alapján feltételeztük, hogy a szén nanocsövek jelenlétében tapasztalt javulást a grafitos nanocső fal templátként való viselkedése okozza.

2. Vékonyrétegek előállítása titanát nanoszálakból

2.1 Összehasonlítottuk a spin coating és a dip coating módszerek alkalmazhatóságát titanát nanoszálbevonatok készítésére. Megállapítottuk, hogy a spin coatinggal készített rétegek inhomogénebbek, amit a centrifugális erő rendező hatására középről sugárirányba terülő nanoszálaknak a mozgási irányukra merőlegesen elhelyezkedő véletlen göcökön történő fennakadása okoz.

2.2 Egydimenziós objektumok véletlenszerű hálózatának felületi borítottságának SEM-felvételek alapján való jellemezésére nincs kialakult irodalmi gyakorlat. Mi két különböző borítottsági indexet definiáltunk, és ezeket összehasonlítottuk egy kereskedelmi forgalmú program általános részecskeszámláló mutatóival. Megállapítottuk, hogy a javasolt új indexek alapján ugyanazok a tendenciák azonosíthatók, mint a kereskedelmi programcsomag által számított értékek alapján.

2.3 Háromszintű, háromdimenziós teljes faktoriális tervvel vizsgáltuk a tenzidmentes, valamint a nátrium-dodecilbenzol-szulfonát (SDBS) és poli(diállil-dimetil-ammónium-klorid) (PDDA) tenziddel segített titanát nanoszál rétegeképzést üveg felületen. Méréseink alapján módszert javasoltunk a titanát nanoszálakból készített bevonatok szabályozott előállítására. Anionos tenziddel az alacsony, kationos tenziddel pedig a magas borítottsági tartományban lehet jól szabályozni a felületi fedettséget, amit a titanát nanoszálak negatív töltésű vázszerkezete alapján magyarázni tudtunk.

3. Szendvicsszerkezetű kompozit rétegekkel kapcsolatos eredmények

3.1 Módszert dolgoztunk ki titanát nanoszálakból készített anatóz nanoszálakból és szén nanocsövekből álló réteges, ún. szendvicsszerkezetek előállítására. Megállapítottuk, hogy míg a spin coatinggal létrehozható TiO_2 nanoszál bevonatok nem alkalmasak további rétegek ráépítésére (ld. 2.1), addig a dip coating eljárás véletlenszerűen orientált nanoszálakból és ezekre ráépülő további szén nanocsövekből álló homogén réteget eredményez.

3.2 Összehasonlítottuk a Degussa P25–MWCNT–Degussa P25 és az anatóz nanoszál-MWCNT-anatóz nanoszál szendvics fotokatalizátorok aktivitását a metilnarancs fotokatalitikus bontásában, mint modellreakcióban. Megállapítottuk, hogy a bomlás sebességét a katalitikus réteg növekvő vastagsága és a szén nanocsövek jelenléte minden esetben növeli.

3.3 A Degussa P25-ből és az anatóz nanoszálakból készített szendvic katalizátorrendszerek viselkedésében karakterisztikus különbséget tapasztaltunk: a szén nanocsövek aktivitásfokozó hatása P25 esetén a vékonyabb, anatóz nanoszálak esetén pedig éppen a vastagabb rétegeknél a legnagyobb. Ezt a jelenséget a szendvicsszerkezetek eltérő morfológiájával magyarázni tudtuk.

3.4 Megvizsgáltuk, hogy a PAN-ból karbonizált amorf szén bevonat és TiO_2 közötti kölcsönhatás képes-e a fotokatalitikus aktivitás javítására a szén nanocsöveknél tapasztalt mértékben. A szinergikus hatás Degussa P25 esetén kimutatható volt, anatóz nanoszálak esetén azonban nem. Ez a megfigyelés is értelmezhető volt a rétegek morfológiai különbségének alapján.

4. Az eredmények gyakorlati alkalmazhatósága

Az átmenetifémionoknak a PAN grafitizálódási mechanizmusára gyakorolt hatásához kapcsolódó eredmények főként alapkutatási jellegűek. Az anatóz nanoszálak és szén nanocsövek kombinációjával előállítható, fotokatalitikusan aktív membránokra azonban gyakorlatorientált fejlesztések is alapozhatók. Elsősorban olyan önhordó, nanopórusos szűrőmembránok készítése valószínűsíthető, ahol az egydimenziós nanostruktúrák felhasználása miatt magasabb anyagköltséget a membrán fotokatalitikus öntisztuló tulajdonságával elérhető nagyobb hozzáadott érték ellensúlyozni lesz képes.

5. A doktori értekezés alapját képező közlemények

1. **M. Darányi**, I. Sarusi, A. Sápi, A. Kukovecz, Z. Kónya, A. Erdőhelyi:
Characterization of carbon thin films prepared by the thermal decomposition of spin coated PAN layers containing metal acetates;
Thin Solid Films, közlésre elfogadva, [doi:10.1016/j.tsf.2011.06.040](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.06.040)
IF: 1.909
2. **M. Darányi**, T. Csesznok, I. Sarusi, Á. Kukovecz, Z. Kónya, A. Erdőhelyi, I. Kiricsi:
Beneficial effect of multiwall carbon nanotubes on the graphitization of polyacrylonitrile (PAN) coatings; *Process. Appl.Cer.* 4 (2010) 59.
IF: -
3. **M. Darányi**, Á. Kukovecz, E. Horváth, Z. Kónya, I. Kiricsi:
Fine tuning the coverage of a titanate nanowire layer on glass substrate; *Chem. Phys. Lett.* 460 (2008) 191.
IF: 2,169
4. **M. Darányi**, T. Csesznok, Á. Kukovecz, Z. Kónya, I. Kiricsi, P. M. Ajayan, R. Vajtai:
Layer-by-Layer Assembly of TiO₂ Nanowire/Carbon Nanotube Films and Characterization of their Photocatalytic Activity; *Nanotechnology* 22 (2011) 195701.
IF: 3,644

6. A doktori értekezéshez kapcsolódó konferencia megjelenések

1. **M. Darányi**, Á. Kukovecz:
Characterization of sandwiched coating layers consisting of titanate nanowires; *The Seventh Students' Meeting, "Processing and Application of Ceramics"*, Novi Sad, 2007. december 6-8. (előadás)
2. **M. Darányi**, Á. Kukovecz, Z. Kónya, I. Kiricsi:
Characterization of carbon thin films prepared by the thermal decomposition of spin coated PAN films; *XXIX. EUCMOS*, Opatija, 2008. augusztus 31 - szeptember 5. (előadás)
3. **M. Darányi**, Á. Kukovecz, Z. Kónya, I. Kiricsi:
Szén vékonyrétegek pásztázó elektronmikroszkópiás vizsgálata; *Magyar Mikroszkópos Konferencia*, Siófok, 2009. május 21-23. (előadás)
4. **M. Darányi**, I. Sarusi, Á. Kukovecz, Z. Kónya:
Properties of carbonaceous thin films containing 1D inorganic nanoobjects; *The Eighth Students' Meeting, "Processing and Application of Ceramics"*, Novi Sad, 2009. december 2-5. (előadás)

7. Egyéb közlemények és konferencia megjelenések

1. I. Ledneczki, **M. Darányi**, F. Fülöp, Á. Molnár:
SAC-13 silica nanocomposite solid acid catalyst in organic synthesis; *Catal. Today*, 100 (2005) 437.
IF: 2,365
2. R. Rémyas, Á. Kukovecz, **M. Darányi**, G. Kozma, Sz. Varga, Z. Kónya, I. Kiricsi:
Synthesis of Zinc Glycerolate Microstacks from a ZnO Nanorod Sacrificial Template; *Eur. J. Inorg. Chem.*, 24 (2009) 1434.
IF: 2,941

3. K. Csankó, **M. Darányi**, G. Kozma, Á. Kukovecz, Z. Kónya, P. Sipos, I.

Pálinkó:

Self-assembling of Z- α -pyridylcinnamic acid molecules over polycrystalline Ag and Au surfaces followed by FT-IR and atomic force microscopies; *J. Mol. Structure*, 993 (2011) 67.

IF: 1.599

4. D. Srankó, M. Sipiczki, É. G. Bajnóczi, **M. Darányi**, Á. Kukovecz, Z. Kónya, S. E. Canton, K. Norén, P. Sipos, I. Pálinkó:

A SEM, EDX and XAS characterization of Ba(II)Fe(III) layered double hydroxides; *J. Mol. Structure*, 993 (2011) 62.

IF: 1.599

5. E. Nemes-Nagy, G. Kozma, **M. Darányi**, Z. Kónya, Á. Kukovecz, I. Kiricsi: SERS szubsztrátok készítésének optimalálása kísérlettervezéssel; *KeMoMo-QSAR 2009, Szeged*, 2009. április 29-30. (előadás)

6. I. Ledneczki, **M. Darányi**, F. Fülöp, Á. Molnár:

SAC-13 silica nanocomposite solid acid catalyst in organic synthesis; *Nordic Symposium on Catalysis No11, Oulu*, 2004. május 23-25. (poszter)

7. Á. Kukovecz, Z. Kónya, J. Kis-Csitári, M. Mohl, A. Sápi, R Rémiás, H.

Haspel, **M. Darányi**, G. Kozma, I. Kiricsi:

Recent results on the synthesis and properties of 1D inorganic nanostructures; *COST 539 Action, Aveiro*, 2009. október 28-30. (előadás)

8. Tudománymetriai adatok

	Összesen	Ebből a disszertációhoz kapcsolódó
Folyóirat cikk	8	4
Összesített impakt faktor	16,226	7,722
Független idézetek	18	0