

DOKTORI (PH. D.) ÉRTEKEZÉS

A GRAFIT-OXID KÉMIAI ÉS NANOSZERKEZETE

SZABÓ TAMÁS
okl. vegyész

Témavezető:
Dr. Dékány Imre egyetemi tanár,
akadémikus

SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM
KOLLOIDKÉMIAI TANSZÉK
Szeged, 2006.

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés és célkitűzések	3
2. Irodalmi áttekintés	5
2.1. A grafit-oxid helye a szervesetlen szénvegyületek családjában	5
2.2. A grafit és interkalációs vegyületeinek szerkezete és fontosabb fizikai-kémiai tulajdonságai	5
2.2.1. A grafit szerkezete és tulajdonságai	6
2.2.2. A grafit interkalációs vegyületek szerkezete és tulajdonságai	9
2.3. Irodalmi módszerek a grafit-oxid előállítására	11
2.4. A grafit-oxid szerkezeti modelljei	12
2.5. A grafit-oxid legfontosabb fizikai-kémiai jellemzői és felhasználási területei	17
2.5.1. A grafit-oxid tulajdonságai	17
2.5.2. A grafit-oxid felhasználási területei	19
3. Kísérleti rész	23
3.1. Kísérleti anyagok	23
3.2. Különböző mértékben oxidált grafit-oxid sorozat előállítása	23
3.3. $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$ -ionokkal ioncserélt grafit-oxid előállítása	25
3.4. Vizsgálati módszerek	25
3.4.1. Elemanalízis (C, O, H)	25
3.4.2. Röntgendiffrakció (XRD) vizsgálatok	25
3.4.3. Termoanalitikai (TG-DTA) vizsgálatok	26
3.4.4. Mágneses magrezonancia-spektroszkópia (^{13}C -NMR)	26
3.4.5. Infravörös spektroszkópia (DRIFTS)	27
3.4.6. Röntgenfotoelektron-spektroszkópia (XPS)	28
3.4.7. Elektronspin rezonancia spektroszkópia (ESR)	28
3.4.8. UV-VIS abszorpciós spektrofotometria	28
3.4.9. Elektromos vezetőképesség-mérések	28
3.4.10. N_2 -gázadszorpciós mérések	28
3.4.11. Kiszögű röntgenszórás (SAXS) vizsgálatok	29
3.4.12. Transzmissziós elektronmikroszkópos (TEM) vizsgálatok	29
3.4.13. Atomi erő mikroszkópos (AFM) vizsgálatok	29
3.4.14. Potenciometriás sav-bázis titrálás	30
3.4.15. Rezgőminta-magnetometria (VSM)	30
4. Eredmények és értékelésük	31
4.1. A grafit-oxid kémiai szerkezetének vizsgálata	31
4.1.1. A grafit-oxid sorozat elektronmikroszkópos felvételei	31
4.1.2. A grafit oxidációjának igazolása röntgendiffrakcióval	33
4.1.3. A grafit-oxidok víztartalmának meghatározása és hidratációjuk XRD vizsgálata	35
4.1.4. A grafit-oxid sorozat atomos összetétele	38
4.1.5. A grafit-oxid sorozat termikus viselkedése	39
4.1.6. A grafit-oxid funkciós csoportjainak evolúciója	42
4.1.6.1. ^{13}C -MAS-NMR spektrumok	43
4.1.6.2. A deutériumcsere szerepe az infravörös spektrumok értékelésében	44
4.1.6.3. XPS spektrumok	50
4.1.6.4. ESR spektrumok	53
4.1.7. A grafit-oxid sorozat elektromos vezetése	55
4.1.8. A szerkezetvizsgálati eredmények egyeztetése a grafit-oxid korábbi modelljeivel és javaslat egy új szerkezeti modellre	58

4.2. A grafit és a grafit-oxid nanoszerkezetének vizsgálata és fajlagos felületük meghatározása	62
4.3. A grafit-oxid pH- és ionerősségfüggő felületi töltéssűrűségének meghatározása	66
4.3.1. A GO lúgos közegben történő spontán peptizációjának kvalitatív jellemzése	66
4.3.2. A grafit-oxid felületi töltéshordozó csoportjainak mennyiségi meghatározása.....	67
4.4. Grafit-oxid/polielektrolit alapú, elektromosan vezető nanofilmek előállítása	76
4.4.1. A grafit-oxid/polimer kompozit nanofilmek felépülése és szerkezete	76
4.4.2. A GO/polimer film kémiai redukciója elektromosan vezető szén-nanoréteggé	80
4.5. Szuperparamágneses tulajdonságú szén nanokompozit előállítása	84
5. Összefoglalás	89
6. Függelék	92
6.1. A grafit-oxidok geometriai fajlagos felületei	92
6.2. A grafit-oxidok számított sűrűségei.....	93
6.3. A grafit-oxid OH-csoportjainak maximális felületi sűrűsége	94
Summary	95
Tudományos közlemények	98
Irodalomjegyzék.....	101

1. Bevezetés és célkitűzések

A nanotechnológiával foglalkozó kutatók érdeklődésének fókuszában a szén különböző megjelenési formái már a kezdetektől fogva szerepelnek. A közelmúltban felfedezett fullerének, egy-és többfalú szén nanocsövek (*SWNT*, *MWNT*), szén nanotekercsek és a grafit poliéderez kristályok (*GPC*) ugyanis olyan anyagok, amelyek térbeli kiterjedései a nanométeres mérettartományba esnek, így összemérhetőek az ún. „nano-objektumok” vagy „nano-eszközök” méreteivel. Ezek megalkotása pedig a korszerű anyagtudományban megfigyelhető – elsősorban a mikroelektronikai ipar által motivált – miniatürizálási trend végső célja. A szén és a szénelapú anyagok („*carbon materials*”) ezen kívül kiváló és sok esetben meglehetősen egyedi fizikai-kémiai tulajdonságokkal rendelkeznek, pl. magas hőmérsékletű szupravezetéssel, egyenirányító-képességgel, vagy rendkívül nagy fajlagos felülettel.

A fentebb említett, újszerű szén-nanoszerkezetek iránti fokozódó érdeklődéssel párhuzamosan a „tömbfázisú” grafittal és ennek vegyületeivel kapcsolatos kutatások háttérbe szorultak. Az elektronikában például viszonylag jelentéktelen szerepe van a grafitnak, mert rendezett, elektromosan vezető vékonyrétegeket nagyon nehéz belőle előállítani. Ennek oka elsősorban az, hogy a réteges szerkezetű kristályainak elhasítása néhány vagy néhány tized nanométeres lamellavastagságra a hagyományos fizikai módszerekkel nem lehetséges, és sem vizes, sem organikus közegben nem lehet belőle megfelelő kolloid stabilitással rendelkező szuszpenziót előállítani. A kutatási témám tárgyának választott grafit-oxid (amely a grafit kémiai oxidációjával kapott vegyület) viszont egy olyan anyag, amely kedvező sajátságai révén megoldást kínálhat sok, a grafittal kapcsolatban felmerülő gyakorlati probléma megoldására.

Doktori értekezésem alapvető céljának tekintettem a grafit-oxidnak, ennek a nehezen kezelhető, ám kiváló anyagi tulajdonságai miatt széleskörű tudományos érdeklődésre számítható grafitvegyületnek a részletes fizikai-kémiai és kolloidkémiai vizsgálatát, molekuláris és szupramolekuláris szerkezeti sajátságainak feltárását, valamint lehetséges technológiai alkalmazásának vizsgálatát.

Az már munkám kezdetén, a szakirodalom részletes áttanulmányozása után kiderült, hogy a grafit-oxid (GO) pontos kémiai szerkezetét mind a mai napig nem sikerült kideríteni, a tudományos köztudatban egymásnak és az anyag megfigyelt tulajdonságainak több tekintetben ellentmondó szerkezeti modellek szerepelnek. A GO anyagszerkezetének megismerését viszont nem csupán az alapkutatás-jellegű tudományos érdeklődés motiválja, elengedhetetlenül fontos a modern, alkalmazott anyagtudományban is: segítségével hatékonyabban ki lehetne aknázni a vegyület adszorpciós ill. fizikai-kémiai tulajdonságait, pl. a felületének funkcionálisálásával

kialakított újszerű, szénbázisú nanokompozitok, kémiai- vagy bioszenzorok megalkotásával. Ennek felismerése után mintegy természetszerűleg adódik az első célkitűzésem, hogy hozzájáruljak a grafit-oxid valódi kémiai szerkezetének felderítésére irányuló, több évtizede tartó tudományos munkához. Az SZTE Kolloidkémiai Tanszékén számos fontos szerkezetvizsgálati módszer állt rendelkezésemre, amelyek segítségével – az anyag korábban megfigyelt sajátságainak következetes figyelembe vételével – lehetőségem nyílt a szerkezeti kérdések tisztázására.

Munkám második célja az volt, hogy a szilárd grafit-oxid és a vizes közegű GO szuszpenziók kolloid- ill. nanoszerkezetét jellemezzem. Az SZTE Kolloidkémiai Tanszékén régóta folyó, különböző szervetlen és szerves kolloidok kutatásával kapcsolatos tapasztalatok ebben nagy segítséget nyújtottak. A grafit-oxid fajlagos felületére, porozitására, fraktáljellegére és a diszperz rendszerre jellemző átlagos inhomogenitás-távolságokra vonatkozó információkat a kisszögű röntgenszórás módszere szolgáltatja, míg a vizes közegben diszpergált GO aciditását, valamint pH- és ionerősséggfüggő felületi töltésállapotát potenciometriás sav-bázis titrálással jellemezzem. Gyakorlati szempontból ezen kérdéskör tanulmányozása is nagyon fontos: az elektrolitközegű, szénalapú szervetlen kolloidok felületi töltésállapota ugyanis döntő mértékben meghatározza a folyadékban elosztatott szilárd részecskék kolloid stabilitását és adszorpciós sajátságait.

Harmadik célnak azt tekintettem, hogy az anyagszerkezeti és a kolloid tulajdonságokat figyelembe véve egy félvezető ill. vezető tulajdonságú, nanometrikus rétegvastagságú grafit-oxid/grafit filmet állítsak elő üvegfelületen. Ehhez az utóbbi néhány évtizedben kifejlesztett, ún. önrendeződéses adszorpciós technikát alkalmazom, amely kiváló lehetőséget nyújt a legtöbb töltéssel rendelkező kolloid rögzítésére és rendezésére szinte tetszőleges alakú és anyagi minőségű felületen, egy alkalmas polielektrolit segítségével.

Célkitűzésem volt még, hogy a grafit-oxid felületét mágneses sajátságú nanokristályokkal módosítsam, majd az így kapott nanokompozitokat jellemezzem. Ezek a kísérletek fontos részét képezték ill. képezik az SZTE Kolloidkémiai Tanszékének és az athéni Görög Nemzeti Tudományos Kutatóközpont (E.K.E.Φ.E. „Demokritos”) Anyagtudományi Intézetének kooperációjával 2001-2002-ben megvalósított (NATO Science Program: „*Graphite Oxide: Intercalation properties and synthesis of graphite oxide/polymer composites*”, PST, CLG 977550) ill. jelenleg is tartó (Magyar-Görög Kormányközi TÉT Projekt 2005-2007: „*Grafit-oxid és nanoszerkezetű grafit kompozitok előállítása, jellemzése és alkalmazásai vékonyfilm szenzorokban*”) kutatási projektjeinek.

2. Irodalmi áttekintés

2.1. A grafit-oxid helye a szervesetlen szénvegyületek családjában

A grafit-oxid (melyet grafit-oxihidroxidnak és grafitsavnak is neveznek) egy nem-sztöchiometrikus, réteges szerkezetű grafitvegyület, amely a grafit igen erélyes oxidációjával állítható elő. Nem közismert és – legalábbis az utóbbi két évtizedig – nemigen került a tudományos érdeklődés fókuszába. Ezért nem is meglepő, hogy a grafit-oxid kereskedelmi forgalomba sohasem került, és előállításával kapcsolatban nem született egyetlen szabadalom sem [1]. A gáz halmazállapotú molekuláris szén-oxidok (CO és CO₂) részletes tárgyalásával ellentétben a legtöbb tankönyv és kézikönyv nem is tesz róla említést¹. Magyar nyelvre először az 1990-es évek elején témavezetőm, *Dékány Imre* akadémikus professzor fordította le a német „Graphitoxid ill. Graphitsäure” szavakból, magyar publikációt azonban nem jelentetett meg róla, csupán pályázati leírásaiban szerepelt. A jelen disszertációban is – a grafit-oxiddal kapcsolatos magyar nyelvű szakirodalom teljes hiánya miatt – néhány esetben szükséges volt a nemzetközi szakkifejezéseket magyarosítani. A tudományterület viszonylagos fiatalságának köszönhetően azonban még a nemzetközi szóhasználat sem teljesen egységes, így – különösen a grafit és annak interkalációs vegyületeinek ismertetésekor – az IUPAC legutóbbi ajánlásait vettem figyelembe [2,3].

A grafit-oxid mindenképpen egy szervesetlen szénvegyületnek tekinthető, mert bár C, O és H atomok építik fel, C-H kötések nem tartalmaz. Ezen belül egy grafitszármazék, mert a grafitból való keletkezése során annak lamellás szerkezete bizonyos tekintetben változatlan marad (ez utóbbi problémakör később kerül tárgyalásra). A vegyület besorolásával kapcsolatban viszont nincs egységes álláspont. Sokáig az ún. grafit interkalációs vegyületek (graphite intercalation compounds, GIC) közé sorolták, az IUPAC ajánlása alapján ugyanakkor nem tartozik ebbe a csoportba. Ennek ellenére sok közleményben, a grafit-fluoriddal együtt, még mindig így hivatkoznak a GO-ra a GIC-kel mutatott szoros rokonság miatt.

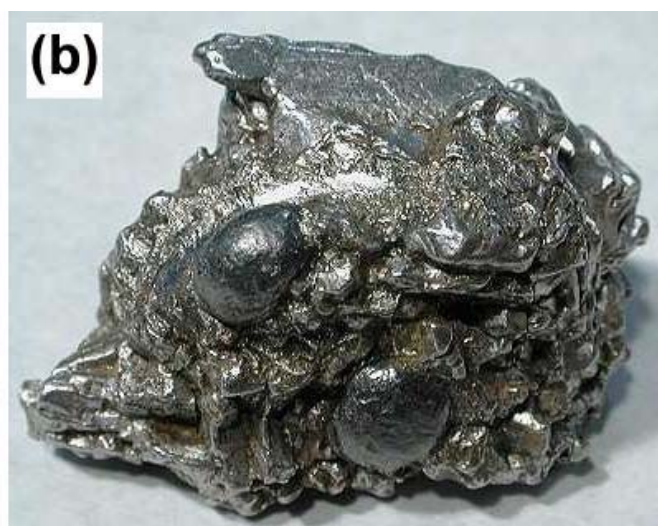
2.2. A grafit és interkalációs vegyületeinek szerkezete és fontosabb fizikai-kémiai tulajdonságai

A grafit-oxid tulajdonságainak megértése és részletesebb tárgyalása előtt az Olvasónak a grafit és az abból származtatható grafit interkalációs vegyületek szerkezetébe és legfontosabb tulajdonságaiba mindenképpen betekintést kell nyernie.

¹ Ez alól az egyetlen kivétel *Greenwood* és *Earnshaw* viszonylag új, „Az elemek kémiája” c. szervesetlen kémiai kézikönyve, amely (bár meglehetősen röviden) tárgyalja a grafit-oxidot.

2.2.1. A grafit szerkezete és tulajdonságai

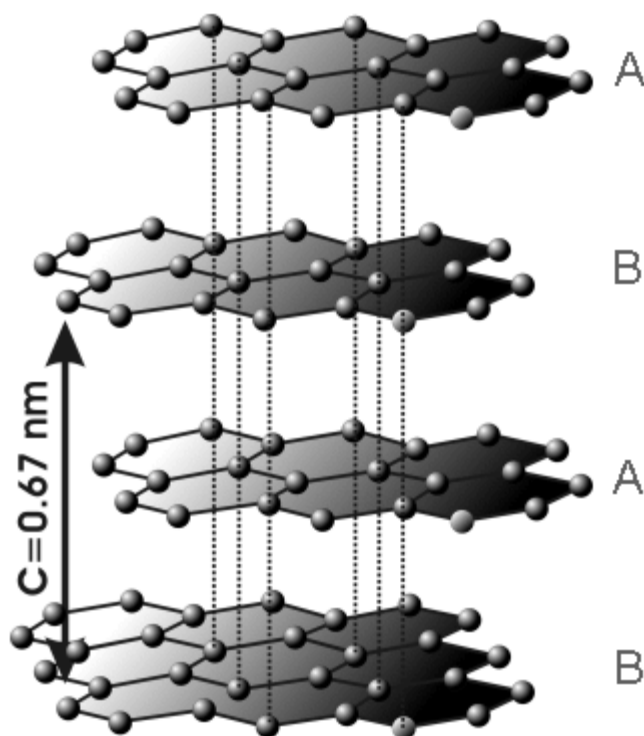
A grafit elnevezést *Abraham Gottlob Werner* német geológus használta először 1789-ben, és a görög "γραφειν", azaz rajzolni/írni szóból származik. Az elemi szén egyik allotróp módosulata, amely közönséges körülmények között a szén termodinamikailag stabilis formája². Természetben előforduló anyag, a legnagyobb (eddig feltárt) ásványi lelőhelyek Ceylonban (Srí Lanka) és Madagaszkárban vannak, de jelentős telepek vannak az Egyesült Államokban, Mexikóban és Grönlandon is. A grafit nemcsak a földön, hanem a naprendszerben is előfordul, főként a vas-meteoritokban és a belső közetbolygókon [4] (egy földi eredetű és egy extraterresztiális ásvány az 1. ábrán látható). Léteznek azonban szintetikus grafitok is, amelyek többféle módon állíthatók elő. A legrégebbi kiindulási anyag a petróleum koks, amelyet kőszénkátránnyal kevernek, majd 2500-3000 °C-on hőkezelnek (Acheson-eljárás) [5]. Az ún. pirolitikus grafit szénhidrogének, általában metán, 1200 °C-on történő hevítésével nyerhető. A pirolitikus szén grafitizációja nyomás alkalmazásával (amely elősegíti a krisztallitok növekedését és rendeződését) fokozható [3]. A grafitizáció folyamata – amely egy termodinamikailag instabilis nemgrafitos szén grafittá történő, szilárd fázisú átalakulása – katalizálható bizonyos fémek vagy ásványok jelenlétében is. A katalitikus grafitizáció legtöbbször alacsonyabb hőmérsékleten is végbemegy, és magában foglalja a szén disszolúcióját majd a grafit kiválását a katalizátorrészek felületén, hasonlóan a szén nanocsövek egy lehetséges növekedési mechanizmusához [6].



1. ábra Földi (USA, Texas) eredetű (a) és vasmeteoritból származó grafit (b)

² A gyémánt például szobahőmérsékleten csak 6 GPa nyomás felett stabilis, a grafittá történő átalakulása azonban – szerencsére – kinetikailag gátolt és rendkívül lassan megy végbe. 1900 K feletti hőmérsékleteken (inert atmoszférában és alacsony nyomásokon) viszont gyorsan grafittá kristályosodik át.

A grafit kristályszerkezete tipikus rétegrács; a kétdimenziós rétegstruktúra – amely hexagonálisan rendeződött szénatomok sík gyűrűrendszere – a kondenzált policiklusos aromás szénhidrogénekből levezethető. Ezek elnevezésére a szerves kémiában az „én”-végződést használják: antracén, fenantrén, koronén, stb. A grafitban található elemi szénréteg úgy tekinthető, mint ezen sorozat végtelen kiterjedésű utolsó tagja, ezért az IUPAC ajánlás szerint [3] a **grafén** szakkifejezést célszerű alkalmazni ezen egyedi szénrétegek megnevezésére.³ A grafének egymással való párhuzamos orientációja alakítja ki a grafit háromdimenziós, hosszú távú rendezettséget mutató szabályos kristályszerkezetét. Valójában kétféle allotróp létezik: a hexagonális (α) és a romboéderes (β) grafit, amelyek kristálytani tulajdonságaikat leszámítva megegyező fizikai-kémiai tulajdonságokkal rendelkeznek. A hexagonális grafit a termodinamikailag stabilis forma, szerkezetét a 2. ábra mutatja.

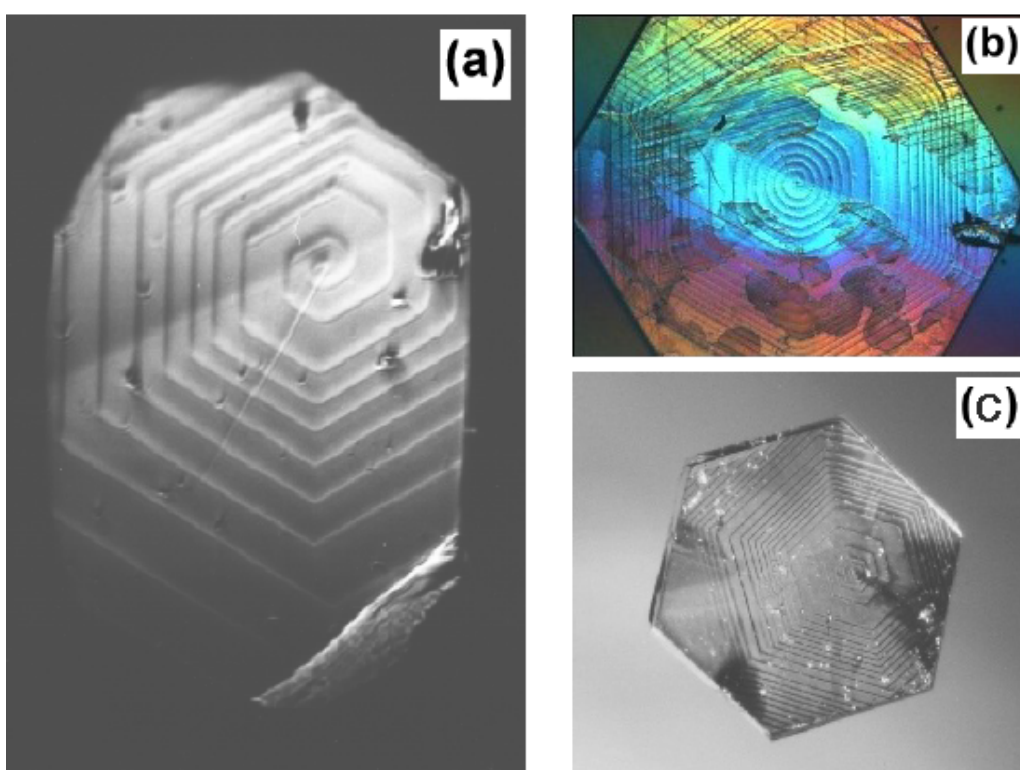


2. ábra A hexagonális α -grafit kristályszerkezete.

Az sp^2 hibridizációjú szénatomok között létrejött kovalens kötés távolsága 141,7 pm, míg a graféneket összetartó gyenge van der Waals-féle kölcsönhatás következtében a rétegtávolság ennél jóval nagyobb, 335,4 pm. A hexagonális grafitra a grafénsíkok ABAB-típusú elrendeződése jellemző, ami azt jelenti, hogy a rácsnak csak minden második szénatomrétege (A)

³ A magyar nyelvben a „grafén” szakkifejezés még nincs elterjedve, ezért a disszertációban a „grafit- ill. szénréteg” elnevezést is használom az előbbi szinonímájaként.

kapható meg a kristálytani c-tengellyel párhuzamos (tehát a rétegsíkokra merőleges) eltolással, míg a B-vel jelölt szomszédos rétegek esetén ehhez még egy további (ezúttal a síkban történő) eltolási művelet szükséges. Ennek megfelelően a grafitkristály hexagonális hasábszerű elemi cellájának magassága (670,8 pm) a rétegtávolság kétszerese, és – pl. az agyagásványok 001 jelölésű röntgendiffrakciós reflexiója helyett – a 002 Miller-indexű kristálysíkokon fellépő erősítő interferencia adja meg az elemi grafitrétegek közötti távolságot (ún. bázislaptávolságot). A hexagonális szimmetria természetesen a makroszkopikus kristályformában is látványosan megnyilvánulhat (pl. hatszögalakú kristály vagy növekedési spirál), amint az néhány mikroszkópos felvételen, esetenként szabad szemmel is megfigyelhető (3. ábra).



3. ábra (a) Grafit kristály az ukrainai Zavalie lelőhelyről. (b) Nyugat-Namíbiából származó kristály, amely jól definiált spirális átmenetet mutat a központi kör alakú lépcsőktől az élekhez közeli hatszöges lépcsőkig. (c) 1,2 mm átmérőjű kristály, Harrisville, USA

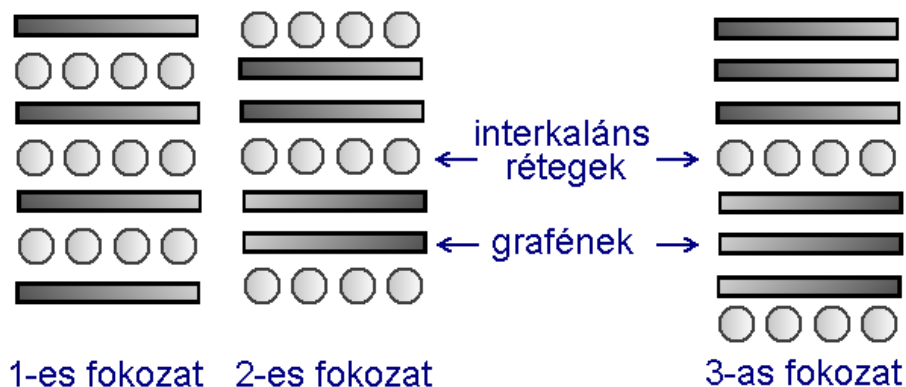
A romboéderes grafit egy instabilis allotrópforma (2600 K és 6 GPa alatt), amelyben a grafének ABCABC-szekvencia szerint rendeződnek el. A szerkezet úgy tekinthető, mint egy kiterjedt rendeződési hiba az α -grafitban, ami nyírási deformációval idézhető elő. Tiszta formában nem izolálható, a természetes és a laboratóriumi/ipari grafitok kevesebb, mint 40% β -formát tartalmaznak.

A grafit mind a fizikai, mind a kémiai tulajdonságok tekintetében jelentősen eltér a szén többi allotróp módosulatától. A gyémánttal összehasonlítva szembetűnő különbség, hogy az előbbi átlátszó (ha nem tartalmaz szennyezést), míg a nagyobb grafitkristályok acélszürke színűek (finom poralakban feketék). A grafit több tulajdonsága (pl. akusztikai, hő- és elektromos vezetése) nagymértékű anizotrópiát mutat; az utóbbinak a gyakorlati felhasználás szempontjából (pl. elektródok) különösen nagy jelentősége van. Az elsőfajú (elektron-) vezetést az okozza, hogy az sp^2 hibridállapotú szénatomok p_z -pályáin levő párosítatlan elektronok a szénváz síkja mentén delokalizálódnak, és elektromos térben (a sík mentén) szabadon elmozdulhatnak. A grafénsíkokra merőleges irányban mérhető ellenállás azonban kb. ezerszer nagyobb, mint a rétegekkel párhuzamosan. A rétegsíkok mentén a grafit nagyon könnyen hasítható, amely megmutatkozik a Mohs-féle skálán 1-gyel jellemzett, kis keménységében is (ellentétben a gyémánttal, ami az ismert legkeményebb anyag, és csak saját porával csiszolható). A finomra őrölt grafitpor ezért felhasználható ott, ahol a jó hővezetés és hőstabilitás követelmény. Ezen kívül (mint az közismert) a grafitból (bizonyos agyagásványokkal összekeverve, majd a formálás után kiégetve) ceruza készíthető. Az ún. üveges („glassy”) grafit extrém erős hőálló tulajdonságú (kb. 3000 °C-ig), amelyet a rakéatechnikában, magas hőmérsékletű reaktorokban és elektromos motorkefékben használnak. A grafit a nukleáris technikában is alkalmazást nyert mátrixanyagként ill. neutronlassítóként (moderátor). Alacsony neutron-hatáskeresztmetszete miatt pedig a jövő magfűzés reaktoraiban is fontos szerepe lehet.

2.2.2. A grafit interkalációs vegyületek szerkezete és tulajdonságai

A grafit viszonylag inert anyag, azonban a gyémántnál reakcióképesebb. A kémiai reakciók egy része a réteges szerkezet – csakúgy, mint a háromdimenziós kristályrács – teljes degradációját eredményezhetik (pl. a tömény salétromsav lassan mellitsavvá oxidálja [7]). Bizonyos esetekben viszont a kétdimenziós szén-hatszögháló (többé-kevésbé) érintetlen marad, de az elemi szénrétegek távolsága megnő a reaktáns atomjainak vagy molekuláinak beépülése miatt. A réteges szerkezetbe történő beépülés, vagy más néven **interkaláció**, alapvetően kétféleképpen mehet végbe. Amennyiben az interkalálódó specieszek (atomok, atomcsoportok, ionok vagy molekulák) kovalens kötéssel kapcsolódnak a szénatomokhoz, a szénrétegek planaritása megszűnik és egyfajta redőzött szénatomháló jön létre. Ezzel együtt jár a delokalizált π -elektronrendszer felbomlása is, amely általában az elektromos vezetés drasztikus csökkenését is magával vonja. A kiterjesztett interlamelláris térben található „vendég”-molekula azonban nem-kovalens, ún. töltésátviteli („charge transfer”) kölcsönhatással is beilleszkedhet a grafének közé, amelyek így megőrzik planáris szerkezetüket. Az így képződött anyagokat nevezzük **grafit**

interkalációs vegyületeknek (GIC). A GIC-k anyagi minősége igen változatos lehet. Az interkalálódó specieszek lehetnek atomok (főleg alkálifémek, Li, Na, K, Rb, Cs), ionok (NO_3^- , HSO_4^- , HF_2^- stb., ún grafitsókat adva) vagy kisebb, két- vagy többatomos molekulák (Br_2 , FeCl_3 , CuBr_2 , Cr_2O_3 , stb.). A töltésátviteli kölcsönhatásnak köszönhetően általában jelentősen megnő az elektromos vezetés (amely a töltésátmenet jellege alapján egyaránt lehet p- ill. n-típusú), amit viszont az eredetileg is jelenlevő vagy a reakció folyamán képződő rácshibák ellentételezhetnek. Jellemző vonása a vegyületcsoportnak, hogy olyan, szabályosan rendeződött „szendvicsszerű” szerkezetek is létrejöhetnek, amelyekben az interkaláns molekulák csak bizonyos szénrétegek közé épülnek be. Ezt a szerkezeti vonást nevezik „fokozat”-nak („stage”). Egy 1-es fokozatú GIC-ben egyedi grafénrétegek váltakoznak az interkaláns rétegeivel, a 2-es, 3-as,... fokozatú vegyületekben pedig két, három, stb. grafén választ el két, egymással szomszédos interkaláns-réteget (4. ábra). Az interkalációs folyamat kinetikáját, termodinamikáját és a „staging”, azaz a szendvicsszerkezet képződésének jelenségét részletesen nem ismertettem; ezzel kapcsolatban az irodalomban több összefoglaló mű is található [8,9], amelyekben az érdeklődő Olvasó megismerkedhet a GIC-k történetével, előállítási módszereivel és egyéb olyan tulajdonságaival is, amelyek nem érintik közvetlenül a jelen értekezés tárgyát.



4. ábra A különböző fokozatú grafit interkalációs vegyületek rétegszerkezete

Visszatérve az interkalációs reakció alapvető jellegére, amennyiben kovalens kötés alakul ki a szénatomok és a vendég specieszek között, a szénváz planaritásának megszűnése miatt ezen anyagok szigorúan véve nem sorolhatók be a grafit interkalációs vegyületek közé. Jelenleg két ilyen anyagot ismerünk: a grafit-oxidot és a grafit-fluoridot. A GIC-ktől való elkülönítés nem csupán önkényes; a kovalens grafitvegyületek képződése pl. egy irreverzibilis folyamat. Míg a GIC-k hőbomlása során visszakapjuk a kiindulási grafitot és a szabad állapotú interkalánst, addig a grafit-oxid és grafit-fluorid termikus degradációja molekuláris szén-oxidokat és -fluoridokat, valamint finom eloszlású, koromszerű, nem jól kristályosodott szenet eredményez [10].

2.3. Irodalmi módszerek a grafit-oxid előállítására

Másfél évszázaddal ezelőtt, 1855-ben jelent meg az első közlemény a grafit-oxid előállításával kapcsolatban, amelyben a vegyület felfedezője, *Brodie*, Ceylon grafit ismételt, erélyes oxidációjával egy új vegyület képződéséről számolt be [11]. Az oxidatív közeg NaClO_3 füstölgő salétromsavas oldata volt, melynek nagy mennyisége egyrészt igen drágává, másrészt rendkívül veszélyessé tette a szintézist. A reakció ezen kívül nehezen kontrollálható és robbanásveszélyes is volt. Nem meglepő tehát, hogy ezt követően körülbelül 50 évig a GO létezése a feledés homályába merült. Az 1900-as évek elejétől kezdődött csak meg az új, egyszerűbb és veszélytelenebb előállítási módszerek kifejlesztése, amelyek közül *Staudenmaier* érdemel említést [12]. Az általa alkalmazott oxidálóelegy (koncentrált kénsav és salétromsav elegye, valamint KClO_3) azonban korántsem volt biztonságosabb a *Brodie*-reagensnél. Valamivel könnyebben kezelhető és hatékonyabb a *Hummers* és *Offeman* által javasolt technika [13], amely a grafit NaNO_3 -t és KMnO_4 -t tartalmazó, tömény kénsavas közegű kezelésén alapul. A grafit-oxid ennél enyhébb oxidációs körülmények között történő szintézisére irányuló kísérletek ugyanakkor sorra kudarcot vallottak. A grafit elektrokémiai oxidációja talán egy megfelelő alternatíva lehet [14], de az így kapott oxid tulajdonságai lényegesen rosszabbak a hagyományos módon preparált mintákénál.

Jelenlegi tudásunk alapján tehát úgy tűnik, hogy két követelmény szükséges a grafit-oxid előállításához: egy erős oxidáló ágens és a savas közeg. Ezt támasztja alá a GO feltételezett képződési folyamata is, amely a következő lépésekből áll [15]:

1. Grafit interkalációs vegyület (grafit-nitrát vagy grafit-szulfát) képződése.
2. A képződött GIC oxidációja.
3. Az oxidált GIC hidrolízise.

Az első lépésben az erős ásványi sav anionja beépül a grafének közé, lehetővé téve a rétegek közötti tér expanzióját, „kinyitását” az erősen oxidatív klorát- vagy permanganátionok számára a második, majd a vízmolekulák számára a harmadik lépésben.

A fent említett három kémiai szintézismódszerrel kapott minta összehasonlítását *Boehm* és *Scholz* végezte el [16]. Míg az atomi összetételben számottevő eltérést nem tapasztaltak, a különbözőképpen előállított minták bizonyos tulajdonságaikban lényeges különbséget mutattak. A „*Staudenmaier*” és „*Hummers-Offeman*” minták rétegtávolsága (6,3-6,7 Å) és fajlagos felülete (48-110 m²/g) egyaránt meghaladta a „*Brodie*”-preparátumokét (6,0 Å ill. 1-2 m²/g). Az előbbieket, különösen a „*Hummers-Offeman*” GO-k ugyanakkor jóval több szennyezőanyagot tartalmaztak. Még a gondosan kimosott minták is minden esetben klórral és kénnel szennyezettek maradtak, ez

utóbbi elem valószínűleg szulfonsavként vagy kénsavészterként kötődik meg. Ezen kívül gondot okozhat a permanganátion lehetséges redukciótermékeinek, különösen a vízben oldhatatlan MnO_2 -nak az eltávolítása. A Brodie-módszerrel történő szintézisnek viszont az az előnye, hogy az oxidálószer (NaClO_3 és HNO_3) redukciós termékei nem kemisorbeálódnak a GO felületeken és vagy vízben jól oldódnak (pl. kloridionok), vagy gáz halmazállapotúak (N_2 , esetleg NO), így elválasztásuk a szilárd fázistól egyszerű; ennek megfelelően a minta nem is tartalmaz nitrogént. A másik előnye ezen oxidációs módszer alkalmazásának, hogy a kapott grafit-oxid kiemelkedő termikus- és fotokémiai stabilitással rendelkezik.

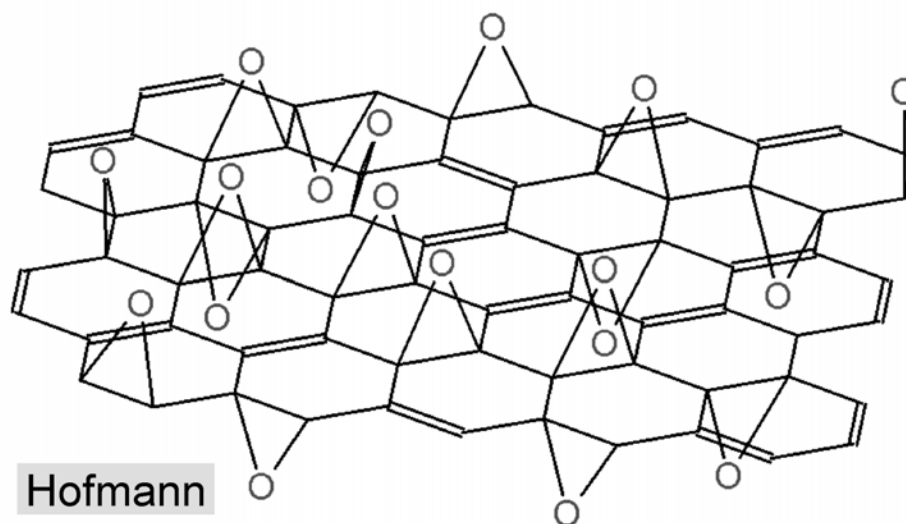
2.4. A grafit-oxid szerkezeti modelljei

A grafittal és annak legtöbb interkalációs vegyületével ellentétben a grafit-oxid pontos szerkezetét a mai napig nem ismerjük. Ennek csak részben lehet oka a vegyületet övező csekély érdeklődés. A szerkezet meghatározásánál problémát okozhat a GO erős higroszkóposága és kémiai, valamint termikus instabilitása, ami jelentősen megnehezítheti, vagy akár lehetetlenné is teheti több analitikai módszer alkalmazását. A legfőbb nehézséget talán mégis az okozza, hogy a GO egy nem-sztöchiometrikus vegyület, tehát nem is rendelhető hozzá egy egzakt összegképlet. A kémiai összetétel függ az előállítás körülményeitől, az oxidációhoz felhasznált grafitminta eredetétől és részecskeméretétől, stb. Kiterjedt röntgendiffrakciós vizsgálatok ellenére sem sikerült a GO elemi cellájának kristallográfiai paramétereit meghatározni, a porminták ugyanakkor minden esetben intenzív, a (002) Miller-indexű kristálytani síkokhoz rendelhető reflexiót mutatnak. Ebből csupán arra lehet következtetni, hogy az oxidáció során a grafit réteges szerkezete megmarad, és az egymással párhuzamosan rendeződött lamellák egymástól nagyobb távolságra helyezkednek el, mint a hexagonális szénatomsíkok (grafének) a tiszta grafitban. A rétegen belül azonban nincs rendezett szerkezet az oxigén- és hidrogéntartalmú funkciós csoportok eloszlásának inhomogenitása miatt.

A grafit-oxid szerkezetének leírására több modell is található az irodalomban. Ezek kezdetben viszonylag egyszerűek voltak, majd az egyre részletesebb kutatások – párhuzamosan az egyes szerkeztvizsgálati módszerek kifejlesztésével – mind több új szerkezeti vonást igazoltak és esetenként a régi modellek felülvizsgálatát alapozták meg. Az összes modell közös jellemzője, hogy a grafit rétegrácsos szerkezetét változatlanak tekinti és különböző oxigéntartalmú funkciós csoportok jelenlétét feltételezi, melyek kovalens kötéssel kapcsolódnak a szénatomokhoz. Azonban már abban sincs egyetértés, hogy az erélyes oxidáció teljes mértékben megőrzi-e a hexagonális szimmetriájú grafit térrácsot és a grafének planaritását. Az

alábbiakban a legfontosabb modellek részletes jellemzőit – célszerűségből – időrendi sorrendben mutatom be, ill. azokat az 5-9. ábrán szemléltetem:

1. Legelőször *Hofmann* és *Holst* tett javaslatot a grafit-oxid szerkezetére 1939-ben [17]. Szerintük a hexagonális szimmetriájú szénatomsík megmarad az oxidáció során. Ezt azon korábbi megfigyelésekre alapozták, miszerint gyakorlatilag nincs szénvesztés a reakció lejátszódásakor [18]. A grafit síkban delokalizált C=C kettős kötése helyett a GO esetén két-két közvetlenül szomszédos szénatomot oxigénatomok kapcsolnak össze. Az így létrejött epoxidszoportok (1,2-gyűrűs éter vagy oxirán) a lamellasíkok alatt vagy felett véletlenszerűen helyezkedhetnek el. *Hofmann* és *Holst* a modellt elemáanalitikai vizsgálataik alapján javasolta, amelyek szerint a grafit-oxidban a szén anyagmennyisége kétszer annyi, mint az oxigéné, így a vegyület összetételére a C_2O összegképletet lehet megadni. A kevésbé oxidált minták magasabb széntartalmát megmaradt, de izolált C=C kettős kötések jelenlétének tulajdonították. Kísérleteik azonban nem lehettek teljesen pontosak, mert kémiaiilag kötött hidrogént nem mutattak ki.

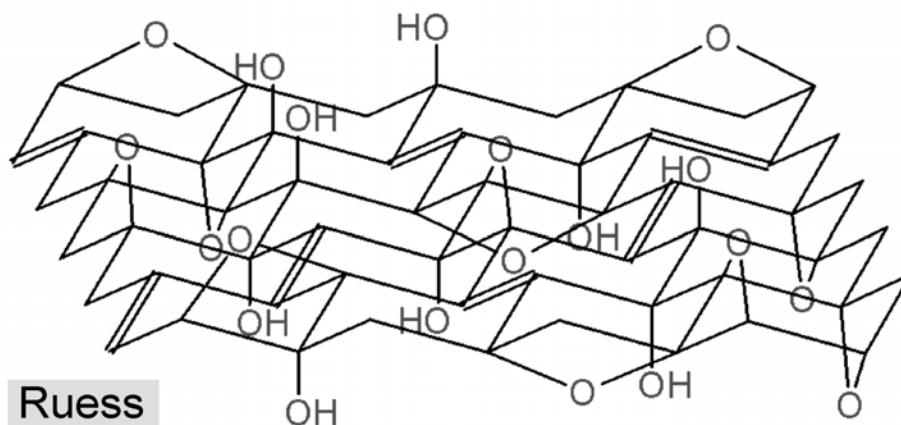


5. ábra A Hofmann modell (1939)

2. Az ezt követő jelentősebb modellt *Ruess* dolgozta ki 1946-ban [19]. Ez egyben az első, amely a grafit-oxid hidrogéntartalmát is figyelembe veszi. A modell szerint az oxidáció során a grafének poliaromás jellege megszűnik, és az eredetileg síkháromszöges (sp^2 hibridizációjú) szénatomok tetraédes koordinációt vesznek fel (sp^3 hibridizáció). Ennek az a következménye, hogy az eredetileg hatszöghálószerű, sík szénatomréteg átalakul egy *transz*-módon összekapcsolt, szék konformációjú ciklohexángyűrűkből álló redőzött szénvázzá. Ebben minden egyes szénatom három másikhoz kapcsolódik σ -kötéssel, a negyedik vegyértékkel pedig axiális helyzetű hidroxilcsoportokhoz ill. 1,3-helyzetű éter-oxigénatomokhoz. *Ruess* arra is rámutatott,

hogy ha csupán az utóbbi két funkciós csoport kapcsolódna a GO szénatomjaihoz, akkor az oxigén C-hez viszonyított molaránya nagyobb lenne, mint ami a – *Hofmann* méréseit megerősítő – C_2OH_x összegképletből következne. Ezért egy, a szénatomok átlagos oxidációs számát csökkentő szerkezeti elemet kellett feltételeznie, amelyet a legegyszerűbben néhány megmaradt $C=C$ kettős kötés jelenlétével tudott magyarázni.

Ezt a modellt 11 évvel később *Clauss* és *mtsai* [20] felülvizsgálták, amelyet az tett szükségessé, hogy – amint arra már *Hofmann* is rámutatott – a fenti szerkezettel nem lehetett megmagyarázni a GO savas tulajdonságát. A modellben hidrogéntartalmú speciesként egyedül alkoholos OH-csoportok szerepelnek, amelyek savi disszociációs állandója rendkívül alacsony, így vizes közegben gyakorlatilag nem adnak le protont.⁴ A kutatók szerint ezért az OH-csoportok egy bizonyos hányada közvetlenül $C=C$ kettős kötésekhez kapcsolódik és az így létrejött enolcsoportokkal értelmezhető a vegyület savas karaktere. Az a kettős kötésben részt vevő szénatom, amelyhez még egy OH-csoport is kapcsolódik, csak egy további szénatomhoz kötődhet, így az enolcsoportok közvetlen környezetében a szénváz egy-egy σ -kötésének el kell hasadnia. Az eredeti és a módosított Ruess modell, több nyilvánvaló hiányossága ellenére, a grafit-oxid valódi szerkezetének a mai napig leginkább elfogadott és hivatkozott magyarázatát adja.

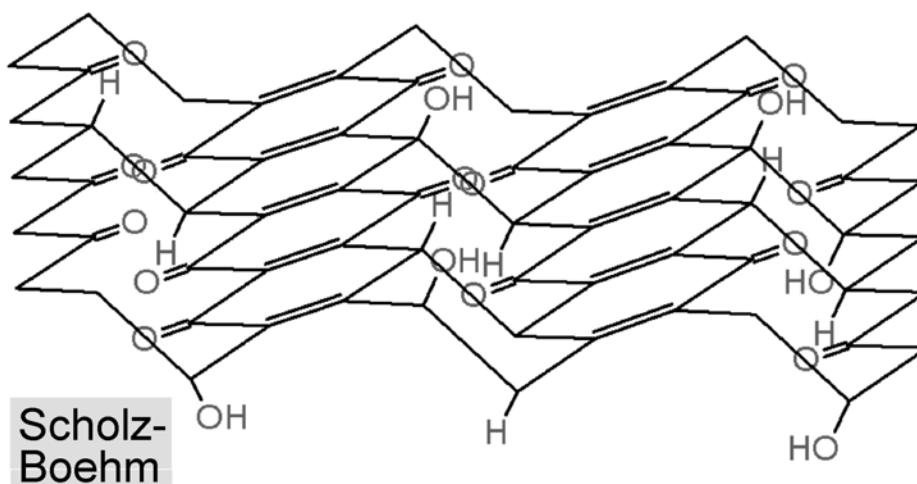


6. ábra Az eredeti Ruess modell (1946)

3. A $C-C$ σ -kötések részleges elhasításának koncepciója vezetett el az 1969-es *Scholz-Boehm* modellhez, amely a korábbiakhoz képest gyökeresen eltérő szerkezeti vonásokat tartalmaz [21]. A szerzők egy „fűrészfogszerűen” redőzött szénvázat képzeltek el, amelyben a $C-C$ kötések periodikusan meg vannak szakítva, ezeken a helyeken karbonilcsoportok emelkednek

⁴ Említésre méltó, hogy ezen OH csoportok is ún. aktív hidrogént tartalmaznak, amelyek vízmentes közegben erős bázissal, pl. Na-etiláttal lehasíthatók. A GO esetén is több kutató igazolta, hogy hidroxilcsoportjai éteresíthetők.

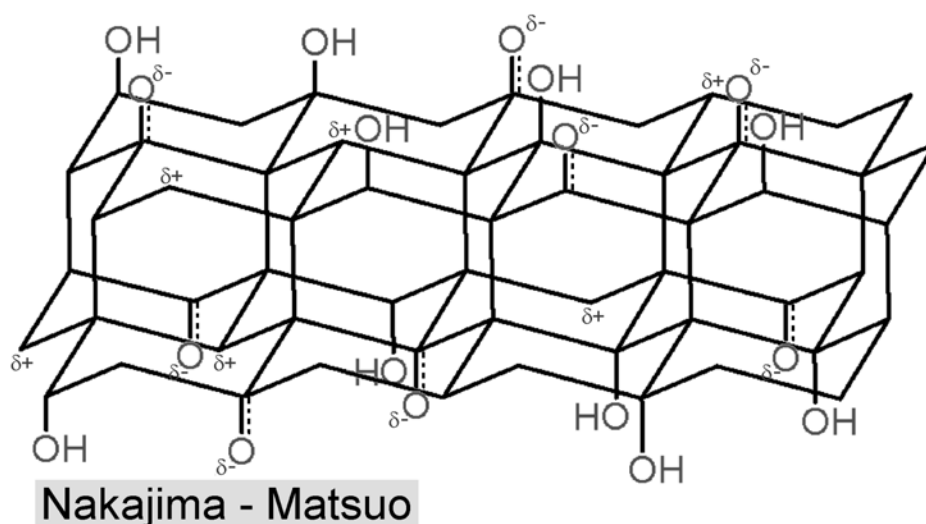
ki ill. süllyednek alá a réteg általános síkjához képest. Az ezekhez képest β -helyzetű szénatomok tetraéderesek és ezek kapcsolják össze a merev, kinoidális szerkezetű „szalagokat”, valamint hozzájuk hidrogénatomok vagy OH-csoportok kapcsolódhatnak (az oxigénben gazdagabb „Staudenmaier”-mintákra főleg ez utóbbiak jelenléte lehet jellemző). A kutatók feltételezték, hogy fellép az ún. enol-oxo tautóméria, ami által a hidrogénatomok a közeli karbonilcsoportokra vándorolhatnak. Ezzel a savasságra magyarázatot lehet adni, különösen azzal együtt, hogy a lamellaéleken levő „tört” kötések helyett karboxilcsoportok jelenlétét posztulálták. Elektron-diffrakciós méréseik alapján valószínűnek tartották azt is, hogy a GO lamellák mozaikszerű szerkezettel rendelkeznek: a „mozaikkövek” a fent említett rendezett, fűrészfogszerűen összekapcsolt szalagokból állnak, amelyeket szabálytalan alakú és kiterjedésű, telítetlen jellegű köztes területek kapcsolnak össze. A modell összegképletére $C_8O_4H_2$ adódik, amely hibahatáron belül egyezik a kísérletileg meghatározott összetétellel csakúgy, mint a számolt rétegvastagság a röntgendiffrakciós adatokkal.



7. ábra A Scholz-Boehm modell (1969)

Újabb húsz év elteltével, a 90-es évek elején került ismét terítékre a grafit-oxid szerkezetének meghatározása. Míg *Scholz* és *Boehm* számára csak elemanalitikai, röntgen- és elektrondiffrakciós és IR-spektroszkópiás mérési eredmények álltak rendelkezésre, ebben az időben már pl. a modern NMR-spektrométerek is elérhetőek voltak. *Mermoux* és mtsainak NMR-vizsgálatai [22] igazolni látták a *Ruess* modelljében szereplő 1,3-helyzetű oxigénhidak, tercier hidroxilcsoportok és sp^2 -szénatomok jelenlétét. A szerzők az 1-es fokozatú poli(grafit-monofluorid) – $(CF)_n$ – szerkezetével analóg, tehát szintén a *Ruess*-i székalkatú ciklohexánvázat javasolták.

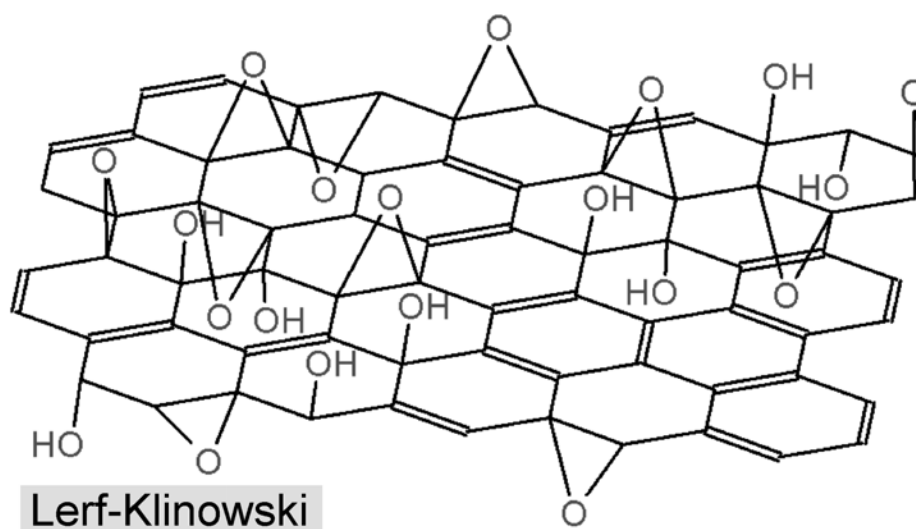
4. Ezzel ellentétben *Nakajima* és *mtsai* [15,23] a grafit-oxid fluorozása során tapasztalható bázislap-távolságok változása alapján a 2-es fokozatú, $(C_2F)_n$ összegképletű grafit-fluoridhoz hasonló szerkezetet javasoltak. Ez utóbbi grafitvegyület annyiban tér el az 1-es fokozatútól, hogy nem egy egyszerű ciklohexánvázat, hanem kétrétegű szénatomhálót tartalmaz, amelynek „elemi celláját” úgy lehet elképzelni, hogy két ciklohexángyűrű 3-3 db axiális állású atomi pályájának segítségével (C-C kovalens kötéssel) összekapcsolódik, majd ennek az egységnek a (gyűrűk ekvatoriális síkjában történő) eltolásával megkapjuk a kettős szénréteget. A fennmaradó 3-3 (ellenkező térirányba mutató) vegyértékekhez pedig fluoratomok kapcsolódnak. *Nakajimáék* szerint amennyiben a fluoratomok helyett hidroxilcsoportokat képzelünk el, akkor $(C_2OH)_n$ összetételű „grafit-hidroxidot” kapunk, amelyben minden második szénatom egy-egy hidroxilcsoportot köt meg, a többi pedig négy-négy másik szénatomhoz kapcsolódik. A kutatók azt állították, hogy a grafit-oxid valódi szerkezete egyfajta dehidrált formája lehet a hipotetikus grafit-hidroxidnak, amelyből a GO vízkilépéssel (amit ők hidroxidionok és protonok részleges eliminációjaként képzeltek el) jön létre.



8. ábra A Nakajima-Matsuo modell (1988-94)

Ezt követően több, a GO kémiájával kapcsolatos publikáció jelent meg, amelyek közül kettő megemlíti; ezek ugyan szerkezeti modellt nem javasoltak, de a GO alapkutatásához támpontot nyújthatnak. *Cataldo* cikkében a grafit-oxid és a nemrégiben előállított polimer fullerén-oxidok (fullerén ozopolimerek) szerkezeti analógiáit és eltéréseit elemezte [24]. *Hontoria-Lucas* és *mtsai* pedig arról számoltak be, hogy az oxidáció során kialakuló funkcionális csoportok a grafit-oxid kémiai (pl. összetételét) és felületi tulajdonságait (pl. porozitását) jelentős mértékben megváltoztathatják [25].

5. A grafit-oxid és különféle származékainak igen részletes NMR-spektroszkópiás vizsgálata vezetett el a legújabb modell kidolgozásához, amellyel kapcsolatban *Lerf* és *mtsai* négy közleményt jelentettek meg 1996 és 1998 között [26-29]. A *Scholz* és *Boehm* által elképzelt „mozaikszerű” GO modellt felelevenítve a szerzők szerint a vegyület kétféle „körzetet” tartalmaz véletlenszerű eloszlásban: oxidált hattagú gyűrűkből álló aliciklusos és az oxidációtól megkímélt, kondenzált benzolgyűrűkből álló aromás területeket, amelyeknek az egymáshoz viszonyított mérete az oxidáció mértékétől függ. Az oxidált körzeteknél megtalálható funkciós csoportok az 1,2-hídhelyzetű gyűrűs éter (epoxid) és az alkoholos OH, valamint a lamellák élein kialakuló COOH. A szénváz megközelítőleg sík, csak a hidroxilcsoportot tartalmazó szénatomok rendelkeznek némileg torzult tetraédres konfigurációval, ami a szénatomsíkok deformációját eredményezi. *Lerf* és *mtsai* még arra a két fontos dologra hívták fel a figyelmet, hogy a vízmolekulák szokatlanul erősen hatnak kölcsön a szerkezettel, amelyben legalább kétféle, mágnesesen nem ekvivalens OH csoport létezik. A legújabb modell alapja tehát érdekes módon a legrégebbi, *Hofmann* által javasolt szerkezet, kiegészítve hidroxilcsoportokkal, karboxilcsoportokkal és aromás körzetekkel.



9. ábra A Lerf-Klinowski modell (1996-98)

2.5. A grafit-oxid legfontosabb fizikai-kémiai jellemzői és felhasználási területei

2.5.1. A grafit-oxid tulajdonságai

Az előző fejezetből világosan kiderül, hogy a grafit erélyes oxidációja során annak eredeti szerkezete igen jelentős mértékű átalakuláson megy át. Ez természetesen magával kell, hogy vonja a fizikai-kémiai tulajdonságok drasztikus megváltozását is. Először is, a grafit poliaromás jellege, a kiterjedt, delokalizált π -elektronrendszer teljesen megszűnik. Ez – első-

sorban – az optikai és elektromos sajátságokat érinti. A grafit-oxid színe már nem sötét acélszürke, hanem leginkább barnás; az adott mintától függően viszont sokféle színárnyalat figyelhető meg, a barnásfeketétől az arany színűn és világossárgán át a frissen előállított, nagymértékben oxidált GO-k közel fehér színéig. A változatos szín is arra utal, hogy a grafit-oxid egy nem-sztöchiometrikus vegyület, amelynek összetétele a reakciókörülményektől függően változhat. Ehhez még hozzájárul *Scholz és Boehm* azon megfigyelése [30], hogy a GO UV- és látható fény hatására (bár nagyon lassan, hónapok vagy évek alatt) sötétedik. Ennek oka az, hogy fotokémiai degradációt szenved, miközben CO és CO₂ keletkezik. Az oxidáció során az elektromos vezetőképesség igen jelentős csökkenése is bekövetkezik: a grafit, amelynek ellenállása ugyan kb. három nagyságrenddel nagyobb, mint a legtöbb elektronvezető fémkristályé, gyakorlatilag **szigetelővé** válik. A hidrogén- és oxigéntartalmú funkciós csoportoknak a grafit szerkezetébe való beépülése szintén nagyon fontos következményekkel jár: a grafit-oxid lamellái ugyanis ezáltal **hidrofillé** válnak, és kolloidkémiai szempontból hasonlóságot mutatnak egyes agyagásványokkal, pl. a montmorillonittal. A hidrofil GO ugyanis duzzadásra képes vízgőz és más poláris folyadékok jelenlétében, ill. ezekben igen könnyen diszpergálható. Alkalmos körülmények között megvalósítható a grafit-oxid aggregátumok teljes, vagy közel teljes mértékű, tehát elemi szénelapú lamellákká történő peptizációja vagy más néven dezaggregációja, ill. exfoliációja. A másik fontos következmény, hogy a hidrogéntartalmú specieszek egy része a vizes közegben protolitikus disszociációra képes, amivel – a hidrofilitáshoz való hozzájárulás mellett – a grafit-oxidnak **savas tulajdonságot** és **kationcserélő-képességet** biztosít. A kationcsere-kapacitás értéke kb. 1-6 mekv/g GO, ami általában jóval meghaladja az agyagásványokét. Ezen sajátságok kedvező egymásra hatásának következtében a grafit-oxid kiváló adszorpciós és interkalációs tulajdonságokkal rendelkezik. A GO a grafit interkalációs vegyületekhez képest ugyan nagy relatív stabilitással rendelkezik (pl. az utóbbiak víz vagy vízgőz jelenlétében készségesen elhidrolizálnak), az oxigéntartalmú funkciós csoportok azonban mind kémiai, mind termikus instabilitást eredményeznek. A GO oxidáló sajátságú anyag, a szerves szintézisekben is alkalmazott erélyes redukálószereken kívül (hidrazin, LiAlH₄, NaBH₄, [31]) egyhe redukálószerekkel (hidrokinon [32]) is redukálható. A reakció során azonban nem kapjuk vissza a kiindulási grafitot. Ehelyett oxigéntartalmú csoportokat nyomokban tartalmazó, ún. **turbosztratikus szén** keletkezik, amelyben az elemi lamellák, a grafének egymással ugyan párhuzamosak, de nem alakul ki szabályos, háromdimenziós rendezettség, mint a grafit kristályrácsában [33]. A grafit-oxid termikus instabilitása azt eredményezi, hogy már viszonylag alacsony hőmérsékleten, 60-70 °C-on lassan bomlik, miközben CO, CO₂ és H₂O, valamint, a kémiai redukcióhoz hasonlóan, turbosztratikus

szén keletkezik [31,34]. A GO termikus viselkedésével kapcsolatban fellép egy különleges és érdekes jelenség, amelyet *Boehm* és *Scholz* „Verpuffung”-nak nevezett el [35]. Amennyiben a grafit-oxid fölfűtési sebessége túllép egy viszonylag alacsony, néhány tized vagy néhány °C/perc-es értéket, a grafit-oxid mintegy vulkánkitörés-szerűen durran/puffan egyet, miközben egy pillanat alatt voluminózus, pehelykönnyű, finoman elosztatott, fekete koromszerű (ill. ezúttal is: turbosztatikus) szén keletkezik. A jelenséget ma **deflagrációnak** nevezik, amely definíció szerint egy olyan robbanás, amelynek sebessége néhány m/s-tól néhány 100 m/s-ig terjed, a robbanási front és az égéstermékek haladási iránya egymással ellentétes, a reakció előrehaladásának sebessége pedig a gázfázisban meghaladja, magában a szilárd robbanó anyagban azonban még nem éri el a hang terjedési sebességét [36].⁵ A deflagráció egy szűk hőmérséklettartományban, 190-320 °C között következik be, amelyet deflagrációs pontnak („Verpuffungspunkt”) nevezett el *Boehm*, és szerinte ez az a jellemző sajátság, ami alapján leginkább meg lehet különböztetni az eltérő módszerrel előállított mintákat.

A fentiekből úgy tűnhet, hogy semmi hasonlóság nem maradt a „szülő” grafit és az „utód” grafit-oxid között. Ez nem teljesen igaz, mert egy alapvető szerkezeti vonás, a **réteges szerkezet** megmarad. Ez világosan megmutatkozik úgy a röntgendiffrakciós felvételek által igazolt „molekuláris” méretekben, mint bizonyos makroszkopikus tulajdonságokban (pl. kitűnő film- ill. membránképző-képesség). Összességében tehát, véleményem szerint, a grafit-oxidra úgy lehet tekinteni, mint egyfajta **elemi rétegeire hasítható, hidrofil grafitra**, amit a következő szakaszban részletezett felhasználásokban jól ki lehet használni.

2.5.2. A grafit-oxid felhasználási területei

A grafit-oxid felhasználásáról lényegesen több ismeret áll rendelkezésre, mint akár előállításával, akár szerkezetével kapcsolatban. A gyakorlati alkalmazási területek bemutatása előtt azonban érdemes megemlíteni a GO-t a fizikusok által intenzíven kutatott, ún. polimerizált membránokkal kapcsolatban. Ezek a lineáris polimerláncok kétdimenziós analógjai, amelyek oldatban változatos konformációt vehetnek fel, tanulmányozásuk pedig a polimerfizika jelentős kihívása [37]. Sokáig csak elméleti módszerekkel (számítógépes szimulációval, Monte Carlo módszerrel) tudták modellezni ezeket a rendszereket, amíg *Wen* és *mtsai* a *Nature*-ben megjelent cikkükben (amely mai napig az egyetlen, GO-val kapcsolatos közlemény ebben a folyóiratban) a grafit-oxidot statikus-fényszórás vizsgálatokban sikeresen alkalmazták kísérleti segédanyagként

⁵ A robbanás másik lehetséges módja a közismert *detonáció*, aminek sebessége kb. 1500-10000 m/s tartományba esik és független a környezeti nyomástól. A robbanás sebessége mind a környező gázfázisban, mind pedig a szilárd robbanó anyagban meghaladja a hangsebességet, és a robbanási front, valamint a reakció termékei egymással megegyező irányba haladnak.

ezen modell membránok jellemzésére [38]. A **GO membránok** azonban gyakorlati alkalmazást is nyerhetnek: *Clauss* és mtsai segítségével a víz parciális gőznyomását mérték [39-41], míg *Flowers* és mtsai a hidrosztatikai nyomásgradienst jól tűrő membránnal (a fordított ozmózis jelenségének segítségével kihasználva) hatékonyan sómentesítettek vizes oldatokat [42]. Később, a 70-es évek végétől, a grafit-oxid elektrokémiai felhasználását kezdték el kutatni, amit a kor egyik tudományos kihívása, a Sony elemek tárolási kapacitásának javítása hívott életre. Ezen ún. **lítium-elemek** működése Li-ionok két interkalációs elektród (réteges LiCoO_2 katód és egy alkalmas szénalapú anód) közötti „ingázásán” alapul. Grafit helyett – annak interkalációs vegyületei és a grafit-fluorid mellett – a grafit-oxid [43] ill. az abból előállított pirolitikus szén [44-46] is sikeresen alkalmazhatónak bizonyult a Li-elemek kapacitásának ill. élettartamának növelésében.

A grafit-oxid kémiai- és felületmódosítását megcélzó kísérleteket először *Dékány* és mtsai végeztek a JATE Kolloidkémiai Tanszékén, valamint a Müncheni Egyetemen [47]. A szerzők különböző szénatomszámú kationos tenzidekkel (primer alkilammónium-kloridokkal) hidrofóbizálták a GO-t, majd elegyadszorpciós és röntgendiffrakciós módszerrel megállapították, hogy az **interkalációs komplexek** duzzadásának mértéke szabályozható az alkillánc hosszával és a biner elegy összetételével, megfelelő oldószerelegyben pedig akár a hidrofób lamellák teljes dezaggregációja is megvalósítható. Ezzel a módszerrel a szerzők meg tudták határozni a teljes geometriai felületet, ami a lamellák maximális felületének tekinthető. Röviddel ezután két japán kutatócsoport is az alkilammónium-GO komplex előállításának és szerkezetének szisztematikus vizsgálatába kezdett. *Ooi* és mtsai a rendszer peptizációs/aggregációs folyamatának leírására tettek javaslatot [48], míg *Matsuo* csoportja kondenzált aromás molekulák a hidrofóbizált GO-ba történő szelektív interkalációjáról tudósított [49,50]. Az utóbbi kutatók ezt követő fotokémiai vizsgálatai rávilágítottak arra, hogy a tenzidmolekulákat tartalmazó GO interlamelláris tere egy kedvező sajátságokkal rendelkező reakcióközeg [51], amely pl. szerves festékmolekulák fluoreszcencia-intenzitását fokozhatja azáltal, hogy a folyadékfázisban képződő különféle nem-fluoreszkáló dimerek képződését megakadályozza [52]. A hidrofóbizált grafit-oxid készségesen és nagy mennyiségben képes megkötni sokféle apoláris szerves molekulát [53], így igen ígéretesnek tűnik nagy adszorpciós kapacitású szorbensként való felhasználása a környezetvédelemben, nemionos szerves szennyezők eltávolítására [54].

A grafit-oxid viszonylag csekély szakirodalmában a legtöbb publikáció a **GO polimerekkel képzett nanokompozitjainak** előállításával, szerkezetével és tulajdonságaival kapcsolatban található. Ez a kutatási irányvonal viszonylag új, a 90-es évek második felében kezdődött, és 95%-ban japán ill. kínai kutatók képviselik az eddig megjelent cikkek alapján, amelyeket ezen

belül Japánban mindössze egy (*Matsuo* és *mtsai*), Kínában két (*Gong*, ill. *Hu* és *mtsai*) csoport tett közzé. A polimer-interkalált réteges szerkezetű anyagok már korábban is ismertek voltak, és kedvező tulajdonságaikat már kihasználták elemekben, szenzorokban, a katalízisben, stb. A réteges szerkezetű partnerként a grafit-oxidot először *Matsuo* és *mtsai* alkalmazták, mikor annak poli(etilén-oxid)-dal alkotott kompozitját előállították [55], majd szerkezetét és termikus jellemzőit vizsgálták [56]. Azóta igen sokféle GO alapú nanokompozitot szintetizáltak poli(vinil-acetát) [57], poli(akrilamid) [58], poli(vinil-alkohol) [59,60], poli(akrilsav) [61], poli(arilén-diszulfid) [62,63] és polisztirol [64-66] felhasználásával. Magából a grafitból is lehetséges polimerkompozitot készíteni pl. grafitpor és egy alkalmas monomer vagy polimer összekeverésével, majd a hagyományos polimerizációs és polimerfeldolgozási technológiák alkalmazásával. Valódi nanokompozitok ugyanakkor nem preparálhatók, mert a grafitkristályok méretének csökkentése a hagyományos aprítással néhány nanométeres lamella vastagságra nem lehetséges. Ugyanakkor a grafit-oxid (az előző fejezetben részletezett) jellegzetes sajátságai, elsősorban kiváló interkalációs tulajdonsága ezt lehetővé teszi, és úgy poláris (hidrofil GO esetén), mint apoláris polimerek (hidrofóbizált GO esetén) beépítése lehetséges a rétegek közti térbe. Ennek megfelelően az interkalációs folyamat hajtóereje a gyenge van der Waals-féle diszperziós kölcsönhatásoktól az elektrosztatikai vonzóerőn keresztül az elsőrendű kovalens kötések kialakulásáig széles skálán mozoghat. Egy adott polimer esetén is többféle stratégiát lehet eredményesen követni; ezt a polianilinnal (PANI) kapcsolatban végzett kísérletek igazolják. Először *Higashika* és *mtsai* állítottak elő PANI/GO kompozitot anilinnak a GO interlamelláris terében történő *in situ* polimerizációjával [67], ezt követően pedig *Matsuo* és *mtsai* megmutatták, hogy maga a PANI is könnyen beépülhet a GO szerkezetébe amennyiben hidrofóbizált származékának jól diszpergált N-metil-2-pirrolidonos szuszpenzióját reagáltatjuk a polimer oldatával [68]. A GO nanokompozitjait, ill. az ezekből hőkezeléssel vagy redukcióval előállítható szénalapú kompozitokat számos területen fel lehet használni. Ez utóbbiak általában jól vezetik az elektromos áramot, így a már említett Li-elemekben ígéretesek lehetnek [63,67] csakúgy, mint a vezető polimert tartalmazó polianilin/GO rendszer, amelynek az az előnye is megvan, hogy a nagy molekulatömegű PANI jelenléte mechanikai stabilitást is biztosít az elektródnak [69]. A PANI/GO kompozit ezen kívül elektrokémiai elven működő bioszenzorként is funkcionálhat: *Wu* és *mtsai* ezt az interkalációs komplexet használták fel a DNS hibridizációjának nyomon követésére, és megállapították, hogy ez a szenzor kedvezőbb fizikai és kémiai tulajdonságokkal (pl. stabilitás, reprodukálhatóság) rendelkezik, mint a korábbi érzékelők [70]. A GO/polimer kompozitok ezen kívül igen jó termikus stabilitással és gáz- (ill. füst)visszatartó képességgel rendelkeznek [65], így alkalmazásuk tűzálló ruhák és burkolatok gyártása kapcsán a közeljövőben megvalósulhat.

A tenzideken és polimereken kívül szervesetlen nanorészecskék is beépülhetnek a grafit-oxid elemi lamellái közé, hasonlóan más, eddig jóval intenzívebben kutatott réteges szerkezetű anyagokhoz (agyagásványok, kettőshidroxidok, titanátok, stb.). Mangán(II)-sók *in situ* lecsapásával és oxidációjával birnessit (MnO_2)/GO kompozitot állítottak elő, amelynek esetleges felhasználása ismét a Li-elemek és nagy kapacitású kondenzátorok elektródjaiként lehetséges [71]. A szénhordozós nanorészecskék a katalízisben és egyéb, pl. adszorpciós technológiákban is használhatók lehetnek. Hatalmas fajlagos felületű (több mint $1000 \text{ m}^2/\text{g}$), jelentős mikro- és mezoporozitással rendelkező közepes hidrofilitású szén/szilika nanokompozitokat állítottak elő Wang és mtsai [72,73]. Módszerük lényege az, hogy a GO rétegek közti terének (tenzidekkel történő) expanszióját követően tetraetil-ortoszilikátot (TEOS) interkalálnak, ezt az interlamelláris térben elhidrolizálják, és szenesítéssel megkapják a pórusos, pillérezett szénelapú nanokompozitot. Ugyanezen C/SiO₂ kompozitot nemrég Chu és mtsai is előállították egy egyszerű, mechano-kémiai interkalációs módszerrel [74].

A modern anyagtudományban és nanotechnológiában továbbra is szerepet kapnak ill. a jövőben kapni fognak a grafit-oxiddal kapcsolatos vizsgálatok. A legújabb kutatási irányzat a tömbfázisú kompozitok mellett az ultravékony szénelapú filmek kontrollált előállítása és vizsgálata. Az ezirányú kutatásoknak is van szegedi vonatkozása: az első, témával kapcsolatos publikáció a JATE Kolloidkémiai Tanszéke és az USA-beli Clarkson University (*Dékány Imre és Fendler János*) közötti együttműködés eredménye [75]. A cikkben kompozit nanofilmeket állítottak elő egy kationos polielektrolitból (poli(diallil-dimetil-ammónium)-klorid, PDDA) és a GO-ból önrendeződéses adszorpciós („self-assembly”) módszerrel. Az így kapott vékonyfilmek alternáló polimer/GO rétegeket tartalmaznak, és igen ígéretesnek látszik felhasználásuk (önmagukban ill. redukált formában vezető sajátságú nanorétegeként is) a fejlett optikai, elektronikai, magnetoelektronikai, stb. eszközökben. Fendler és csoportja – ukrán kutatókkal párhuzamosan [76,77] – tovább folytatta ezirányú kísérleteit, amelyekben pl. ezüst [78] és titán-dioxid nanorészecskéket [79], vagy ruténium-trisz(bipiridil) komplexet tartalmazó polimert [79] építettek be grafit-oxid nanofilmekbe. A vezető vékonyrétegek igen hatékony egyenirányító sajátságot is mutattak, így a nagy kapacitású, újratölthető Li-elemek mellett [80] új generációs diódák előállítását is lehetővé teszik [79]. A legújabb eredmények között pedig kiemelendő Hirata és mtsai közleménye, amelyben egy redukált GO film fókuszált ionsugár segítségével végzett helyszelektív mintázásával kísérletet tett egy szénelapú, nanométeres méretű integrált áramkör megalkotására [81].

3. Kísérleti rész

3.1. Kísérleti anyagok

A grafit-oxid előállításához természetes eredetű, tisztított grafitot használtam (Graphitwerk Kropfmühl AG, Németország), amelynek széntartalma nagyobb, mint 99,98 tömeg%. A nyers, széles szemcseméret-eloszlású grafitot szitálással frakcionáltam és a 250-500 μm -es frakciót használtam fel a további kísérletekhez. Az oxidálószerként ill. a GO mosására szolgáló füstölgő salétromsav (Fluka), NaClO_3 (Aldrich) és HCl (Reanal) analitikai tisztaságú vegyszerek.

A deutériumcserés vizsgálatokban alkalmazott D_2O (100 atom%), a GO redukálószer, a hidrazin (N_2H_4) és a filmdepozíciós kísérletekben felhasznált poli(diallil-dimetil-ammonium)-klorid, PDDA, az Aldrich termékei. Az utóbbi kationos polimert 20 tömeg%-os oldatban hozzák forgalomba különféle átlagos molekulatömeg szerinti sorozatban, amelyből a „közepes”, 200000-300000 Dalton átlagtömeggel jellemezhető polielektrolitot választottam. A mágneses szénkompozit előállításához felhasznált $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ („Mohr-só”) és a 2,2'-bipiridin a Merck ill. a Panreac termékei.

A potenciometriás sav-bázis titrálásokhoz felhasznált bázisok (NaOH , KOH) és háttér-elektrolitok (NaCl , KNO_3) a Reanal analitikai tisztaságú vegyszerei. A grafit-oxid előállításához desztillált vizet, míg a titrálásokban és az önrendeződő nanofilmelek preparálásához nagytisztaságú vizet (Millipore Co. 18 $\text{M}\Omega\text{ cm}$) alkalmaztam.

3.2. Különböző mértékben oxidált grafit-oxid sorozat előállítása

Négy, különböző mértékben oxidált grafit-oxid mintát állítottam elő a méretfrakcionált grafit kristályokból a hagyományos, Brodie-féle módszerrel. Egy gömblombikban, melyet jeges vízbe állítottam, 10 g grafitot összekevertem 85 g NaClO_3 -tal. Ezután egy csepegtetőtölcsérből 60 cm^3 füstölgő salétromsavat adagoltam a keverékhez lassan, 3-4 óra alatt, majd a jeges-vizes fürdőt eltávolítottam. A lassan sötétzöld színűvé váló (ez egy GIC, a grafit-nitrát képződésére utal), sűrű zagyot állni hagytam 18-19 óráig, miközben az szobahőmérsékletre melegedett fel és jelentős mennyiségű HNO_3 párologott el. Ezt újabb adag (40 cm^3) füstölgő salétromsav hozzáadásával pótoltam. A tömény szuszpenziót ezután 60 $^\circ\text{C}$ -ra melegítettem és szigorúan 60 ± 1 $^\circ\text{C}$ -on tartottam 8 órán keresztül. Az oxidációs reakció befejezéséhez a pasztaszerű keveréket 1 dm^3 desztillált vízbe mostam át, amelyben a grafit-só gyorsan elhidrolizál. Az így kapott savas grafit-oxid szuszpenziót 5 $\times$ 200 cm^3 3 M sósavoldattal, majd (az elektrolitszennyezés eltávolítására) legalább 7 $\times$ 1 dm^3 desztillált vízzel addig mostam, amíg a felülúszó fajlagos vezetőképessége

kevesebb lett, mint 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (a desztillált víz fajlagos vezetőképességéhez közeli érték). A dekantálással elválasztott üledéket maximum 60 °C-on szárítottam. Említésre érdemes, hogy a mosás előrehaladtával, tehát a pH növekedésével egyre stabilabb szuszpenziót kaptam, amely azonban minden esetben viszonylag gyorsan kiülepedett. A grafit-oxid mintasorozat így kapott első tagját (GO-1) egy további oxidációs lépésnek vettem alá, amely az előbbtől csak abban tért el, hogy a grafit helyett háromszoros mennyiségű GO-1-et (30 g) alkalmaztam. A nagymértékben oxidált grafit-oxidok előállításához a teljes oxidációs eljárást ezután még kétszer megismételtem. A négy mintára a továbbiakban a **GO-1**, **GO-2**, **GO-3** és **GO-4** jelölést alkalmazom, ahol az 1-4 a sorozatos oxidációs lépések számára utal.

Egy fontos dologra mindenképpen fel kell hívnom azon Olvasók figyelmét, akik esetleg a grafit-oxidot választják kutatási témaként: a grafit-oxid eddig ismert szintézismódszerei kivétel nélkül **különösen veszélyesek!** A reakciót szigorú kontroll alatt kell tartani, ellenkező esetben a reakcióelegy különösebb előjel nélkül felrobbanhat. Egy ilyen robbanás ugyan talán nem olyan heves, mint egy gázrobbanás vagy egy hagyományos robbanóanyag által keltett detonáció, de a rendkívül erősen oxidatív és savas reakcióelegy vulkánkitörésszerűen hagyja el az edényt és a biztonsági előírások figyelmen kívül hagyása így is súlyos következményekkel járhat. A biztonsági kockázatok csökkentésére a munkám során a következő tapasztalatokat szereztem:

1. Az eredeti recepttől eltérni, különösen a reakcióelegy mennyisége jelentős túllépésének irányában, nem ajánlatos, még akkor sem, ha egyszerre nagyobb mennyiségű GO előállítása jóval kevésbé fáradságos munka lenne. Úgy tűnik, hogy 10-12 g grafit egyfajta „kritikus tömeget” képez a reakció instabilitásának szempontjából.
2. A füstölő salétromsav adagolása lassú, és a felfűtési sebesség szabályozott és alacsony legyen. Ez utóbbira a kísérleteimben alkalmazott 1,5 °C/perc-es érték megfelelő.
3. A reakcióelegy keverése igen nehézkes, mert a tömény, sűrű szuszpenzió az ún. *dilatáns* reológiai tulajdonságot mutatja, ami azt jelenti, hogy a nyírási deformáció hatására viszkozitása nő, azaz a keverés során mintegy „megkeményedik”. Ez jelentős balesetveszélyt is okozhat, mert pl. a motoros keverő üvegszára könnyen eltörhet, megakadhat, és széttörheti a gömblombikot. (Az üvegen kívül más olyan szerkezeti anyag, amely elviseli az erélyesen oxidatív és savas közeget, nem állt rendelkezésemre). Az általam alkalmazott szintézisek esetén ezért nem alkalmaztam állandó keverést, csak kb. minden fél órában „átkevertem” a rendszert, ami elegendőnek bizonyult a reakcióelegy homogenizálásához.⁶

⁶ A HNO_3 interkalációja még keverés nélkül is végbemegy, mert a 100%-os salétromsav gőze természetesen a teljes reakcióterben jelen van.

3.3. $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$ -ionokkal ioncserélt grafit-oxid előállítása

A mágnesesen módosított szénkompozit szintézisének legfontosabb lépése a vaskomplexszel ioncserélt grafit-oxid előállítása. Ehhez 200 mg GO-1 mintát (amelyre itt és a 4.5. fejezetben csak a GO jelölést alkalmazom) 400 cm^3 desztillált vízben oszlattam el 10 perces ultrahangzással és legalább 4 órás keveréssel. Ezután 100 cm^3 4 mM-os $[\text{Fe}(\text{bipy})_3](\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ oldatot készítettem Mohr-só ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$) és 2,2'-bipiridin („bipy”) vizes oldatainak összekeverésével, majd a pillanatszerűen képződött, intenzív vörös színű oldatot azonnal hozzáöntöttem a GO szuszpenzióhoz. 3 napos keverés után a szuszpenziót ($\text{pH} = 4$) 5-10 percig centrifugáltam ($3500 \text{ fordulat/perc}$), a felülúszót eltávolítottam, az üledéket pedig 40 cm^3 deszt. vízben rediszpergáltam, amit ismét lecentrifugáltam. Ezt a mosási műveletet még háromszor kellett megismételni, hogy szintelen felülúszót kapjak, azaz hogy a nem adszorbeálódott komplexionokat teljesen eltávolítsam. A mosott terméket megszárítva és elporítva kaptam meg a vaskomplexszel ioncserélt GO-t, amelynek rövidített jelölése GOFe4 , ahol a 4-es az ioncseréhez alkalmazott oldat pH-jára utal. A szintézist ugyanis nemcsak az eredeti (pH állítás nélküli), enyhén savas körülmények között végeztem el, hanem $\text{pH} = 9$ esetén is. Itt a fentiekhez képest annyi változtatás történt, hogy mind a GO szuszpenziót, mind a $[\text{Fe}(\text{bipy})_3](\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ oldatát az összekeverés előtt 9-es pH-ra állítottam be (NaOH oldattal). A mosás előtt pedig két részletre választottam el a koagulált szuszpenziót, egyik részletét desztillált vízzel (GOFe9v a szilárd termék jelölése), a másikat pedig híg ($\text{pH} = 9$) NaOH oldattal mostam (GOFe9).

3.4. Vizsgálati módszerek

3.4.1. Elemanalízis (C, O, H)

A grafit-oxid kémiai összetételét az SZTE Gyógyszerkémiai Intézet Perkin-Elmer 2400 Series II. CHNS/O elemanalitikai berendezésével határoztam meg három párhuzamos mérés alapján. A készülék szén, hidrogén, nitrogén és kén anyagmennyiségének egyidejű mérésére alkalmas. Mivel az utóbbi két elem nem található meg a grafit-oxidban, az oxigéntartalom a bemért GO minta tömegének és annak (a megfelelő relatív atomtömegek segítségével meghatározható) C ill. H tartalmának különbségeként számítható. A szén és hidrogén tömegszázalékban kifejezett mennyiségének meghatározása $\pm 0,27\%$ ill. $\pm 0,03\%$ standard deviációval jellemezhető.

3.4.2. Röntgendiffrakciós vizsgálatok

A grafit, a grafit-oxid ill. az önrendeződő nanofilmek bázislaptávolságát nagyszögű röntgendiffrakciós berendezéssel mértem az $1\text{-}30^\circ$ (2Θ) szögtartományban, szobahőmérsékleten.

A Philips röntgendiffraktométer (PW 1830 generátor, PW 1820 goniométer) sugárforrása Cu-anód volt, amelyet 40 kV gyorsító feszültség mellett 30 mA katódos árammal üzemeltettem. A mintára bocsájtott CuK α sugárzás monokromatikus, hullámhossza (λ) 0,15419 nm (a CuK β sugárzás elnyelésére Ni szűrőt alkalmaztam). Az elsőrendű Bragg-reflexiókhoz tartozó $2\Theta^\circ$ szögekből meghatároztam az adott réteges szerkezethez rendelhető bázislaptávolságot ($d_L = \lambda/2\sin\Theta$). A grafit-oxid kristallitok méreteit pedig a röntgendiffrakciós vonalszélesedésből, a Scherrer-egyenlet segítségével lehet kiszámolni:

$$L_c = \frac{0.9\lambda}{\beta_{hkl} \cos\theta_{hkl}} \quad (1)$$

ahol L_c a kristallitnak a (hkl) Miller-indexű diffrakciós síkra merőleges átlagos mérete, λ a monokromatizált röntgensugárzás hullámhossza, θ_{hkl} a Bragg-féle (reflexiós) szög, β_{hkl} pedig a korrigált vonalszélesség, ami az adott (hkl) reflexió félértékszélességének és a műszerre jellemző, ún. instrumentális vonalszélességnek a különbsége. Ez utóbbit a gyakorlatban a makrokristályos anyagra meghatározott félértékszélességgel feleltetik meg. Mivel makrokristályos GO gyakorlatilag nem készíthető, az instrumentális vonalszélességet a K₂Cr₂O₇ diffraktogramja alapján határoztam meg, amely a GO (002) reflexióihoz közeli szögeknél egy jól definiált, analizálható csúcsot ad.

3.4.3. Termoanalitikai vizsgálatok

A grafit-oxid sorozat termikus viselkedését (hőstabilitás, deflagrációs pont) egy MOM Derivatograph Q-1500 D típusú termoanalitikai készülékkel vizsgáltam. A termogravimetriás (TG) és differenciál-termoanalízises (DTA) méréseket levegő- és nitrogénatmoszférában, 25-1000 °C hőmérséklettartományban végeztem légszáraz GO mintákkal, Al₂O₃ referenssel szemben. A DTA-görbe felvételekor a vizsgálandó anyagot és a hevítésre nem változó referens anyagot egymáshoz igen közeli térrészben hevítettem, miközben a két anyag hőmérsékletének különbségét számítógépesen regisztráltam. A mintában lejátszódó termikus folyamatok hőmérsékletkülönbséget eredményeznek, ezáltal megállapítható az egyes termikus folyamatok lejátszódásának hőmérséklete és endoterm vagy exoterm jellege is.

3.4.4. Mágneses magrezonancia-spektroszkópia (¹³C-NMR)

A ¹³C-MAS („forgatás a mágikus szöggel”) NMR mérések az SZTE Szerves Kémiai Tanszékén üzemelő Bruker Avance DRX500 típusú spektrométerén történtek (11,7 Tesla mágneses térerősség), amelyet egy 4 mm átmérőjű, szilárd minták mérésére alkalmas próbafejjel

láttak el. A méréseket ZrO_2 rotorban végeztük (kb. 100 mg GO minta bemérésével), amelyet 5 kHz sebességgel forgattunk. A ^{13}C magok gerjesztéséhez 125,7 MHz rádiófrekvenciás teret alkalmaztunk. A ^{13}C -MAS NMR spektrumokat 4 μs -os időtartamú gerjesztési pulzusokkal vettük fel, a pulzusok között 5s relaxációs idő alkalmazásával. A kémiai eltolódások értékét tetrametil-szilán (TMS) ^{13}C -NMR jelére, mint külső referenciaanyagra vonatkoztattuk ($\delta=0$ ppm). A detektált spektrumszélesség minden esetben 300 ppm volt, 110 ppm-es vivő frekvencia használata mellett. A mérések során 2K tranzienszt gyűjtöttünk és a spektrumok 4K komplex adatpontot tartalmaztak, ami 27,3 ms detektálási időt eredményezett. A Fourier-transzformáció előtt 50 Hz-es Lorentz ablakfüggvényt alkalmaztunk a spektrumok szűrésére.

3.4.5. Infravörös spektroszkópia (DRIFTS)

A grafit-oxid mintákat diffúz reflexiós infravörös Fourier-transzformációs spektroszkópiával (DRIFTS) is megvizsgáltam. A hagyományos, pasztillakészítésen alapuló, áteresztési IR spektroszkópiával összehasonlítva a két módszer megbízhatósága közel azonos, ám a DRIFTS a teljes analízis idő- és anyagigényét tekintve általában gazdaságosabb eljárás, ráadásul a mintát biztosan az eredeti fizikai-kémiai állapotában vizsgáljuk. A grafit-oxid esetén ez pedig különösen fontos, mert a transzmissziós méréshez szükséges pasztillakészítés során az alkalmazott nagy nyomás elegendő lehet a különböző funkciós csoportok degradációjára, valamint a mátrixanyagként alkalmazott KBr ioncsere- vagy redoxireakcióba léphet ezzel a vegyülettel [82]. Ezen kívül a szénelapú anyagok mintakészítésével és mérésével kapcsolatos nehézségek (pl. a gyenge áteresztés, inhomogén szóródás, stb.) is kiküszöbölhetők [83]. A KBr-dal hígított szilárd minták infravörös spektrumait egy diffúz reflexiós feltétellel ellátott Biorad FTS-60A FT-IR spektrométerrel vettem fel. $10,0 \pm 0,1$ mg grafit-oxidot és $320 \pm 0,3$ mg, vibrációs malommal finomra őrölt KBr-t achátmozsárban összekevertem, majd a mintatartó tányérban sima, homogén réteget készítettem és ezt csatlakoztattam a reflexiós egységhez. Minden egyes spektrum felvétele előtt a mérőcellát legalább 20 percig száraz levegővel öblítettem át. A DRIFT spektrumokat DTGS detektorral, 256 spektrum akkumulációjával rögzítettem 2 cm^{-1} digitális felbontásban. Referenciaként a tiszta KBr-ból készült porminta szolgált. A diffúz reflexió jelenségét leíró modellek közül a gyakorlatban a Kubelka-Munk elmélet a legalkalmasabb, ennek eredménye a Kubelka-Munk (K-M) függvény, ami a minta egészére jellemző abszorpció és szórás együttható hányadosa [84]. Ez a függvény azért hasznos, mert segítségével szabályozott kísérleti körülmények között akár 3%-os pontossággal is lehet kvantitatív analízist végezni [85].

3.4.6. Röntgenfotoelektron-spektroszkópia (XPS, ESCA)

A grafit-oxidok röntgenfotoelektron-spektrumait a BMGE Atomfizikai Tanszékének spektrométerén vették fel ultranagy vákuumban, amely egy XR3E2 (VG Microtech) ikeranódos röntgensugárforrásból és egy Clam2 kettős-félgömb alakú elektronenergia-analizátorból állt. A felhasznált MgK α sugárzást (1253,6 eV) nem monokromatizáltuk. A röntgenforrás által biztosított teljes energiatartomány (0-1000 eV) kihasználásával először ún. áttekintő (survey scan) spektrumot vettünk fel, nagy áteresztő energiával (50 eV). A szénatomok kémiai eltolódásának pontos meghatározása érdekében a C1s fotoelektron-csúcsot nagy felbontásban (0,05 eV-os lépésközzel), kis áteresztő energiával (20 eV) rögzítettük. A lineáris alapvonal kivonása után a kísérleti görbék csúcs-komponenseit kevert Gauss-Lorenz függvényekkel illeszttem (30%-os Gauss-i hozzájárulással). Ezeket a matematikai műveleteket a Casa XPS 2.1.9. számítógépes szoftver segítségével végeztem.

3.4.7. Elektronspin rezonancia spektroszkópia (ESR)

A grafit-oxid sorozat ESR-vizsgálatát az athéni Görög Nemzeti Tudományos Kutatóközpont Anyagtudományi Intézetében végeztük el egy Anristu mikrohullámú detektorral ellátott Bruker ER200D spektrométeren. A mikrohullámú sugárzás teljesítménye és frekvenciája 34 mW ill. 9,41 GHz volt. A spektrumokat 0,13 Gpp modulációs amplitúdóval vettük fel.

3.4.8. UV-VIS abszorpció spektrofotometria

Az önrendeződő grafit-oxid/polimer nanofilmelek spektrális jellemzésére Uvikon 930-as típusú (Kontron Instruments) két fényutas spektrofotométert használtam. Az alapvonal mérésekor a két fényút szabad volt, majd az üveghordozós filmeket a mérőcellába helyeztem úgy, hogy a lemezek síkja merőleges legyen a beeső fénysugárral.

3.4.9. Elektromos vezetőképesség-mérések

A grafit oxid hordozómentes („self-supporting”) filmjének és a GO/polimer ultravékony rétegek elektromos vezetőképességét Keithley 2400 Series Source Meter készülékkel mértem meg szobahőmérsékleten, egyenáram alkalmazásával, két- ill. négyponthoz mérési technikával.

3.4.10. N₂-gázadszorpció mérések

A grafit-oxid minták fajlagos felületének meghatározását a Micromeritics cég Gemini 2375 típusú automata gázadszorpció készülékével végeztük. A mintákat a mérőcsőben maximum 60 °C-on (a termikus degradáció elkerülése miatt), 10⁻² Torr vákuumban néhány órán át

előkezeltük. A nitrogénadszorpciós és -deszorpciós izotermákat 77 K hőmérsékleten határoztuk meg. Az adszorpciós izotermák pontjaiból számította a program a BET-felületet ($a_{\text{BET}}^{\text{S}}$).

3.4.11. Kísszögű röntgenszórás (SAXS) vizsgálatok

A kísszögű röntgenszórási kísérleteknél (SAXS) a nagyszögű tartományban elvégzett diffrakciós méréseknél (WAXD) is használt $\text{CuK}\alpha$ sugárzást kibocsátó röntgenforrást használtam. A primer nyálábot nikkel szűrő közbeiktatásával engedtem be a KCEC/3 típusú kompakt Kratky kamerába, melyben a sugárnyaláb szélessége 20 mm, míg vastagsága 80 μm volt. A méréseket minden esetben vákuumban hajtottam végre, mintatartóként 0,5 mm vastagságú sárgaréz lemezt használtam. A szórt röntgensugárzás intenzitását MBraun PSD 50M típusú, 1024 csatornás, gáztöltésű, helyérzékeny röntgensugár-detektorral mértem a $2\Theta = 0,05\text{--}7^\circ$ szög tartományban. A detektor öblítését 1ml/perc konstans áramlási sebesség alkalmazása mellett 10% metán és 90% argon gáz keverékkel végeztem. A röntgensugárzás abszolút intenzitását az ún. mozgó rés módszerével határoztam meg. A Kratky kamerával mért szórásgörbék ábrázolását megelőzően a kapott intenzitásértékeket korrigáltam az ún. háttérintenzitásokkal, valamint elvégeztem az adatok normálását is.

3.4.12. Transzmissziós elektronmikroszkópos (TEM) vizsgálatok

Az elektronmikroszkópos vizsgálatokat a 100 kV-os gyorsítófeszültségű CM-10 Philips típusú elektronmikroszkóppal végeztem az SZTE Anatómiai és Patológiai Tanszékének Elektronmikroszkópos Laboratóriumában. A grafit-oxid mintákat MQ vízben vagy híg NaOH oldatban (9-10 közötti pH-ra beállítva) diszpergáltam (kb. 0,005 m/v%), a finomra őrölt grafitport pedig etanol/víz elegyben (50 v/v%) ultrahangoztam. A híg diszperziókat ülepedni hagytam 20 percig, majd a felülúszóból cseppentettem a *Formvar* polimerrréteggel bevont réz mintatartóra.

3.4.13. Atomi erő mikroszkópos (AFM) vizsgálatok

Az önrendeződő, ultravékony PDDA/GO filmek felületének topográfiáját egy Digital Instruments Nanoscope III Multimode atomi erő mikroszkóppal vizsgáltam ún. tapping („kalapáló”) üzemmódban. A filmdepozíció után a hordozó mikroszkóplemezből gyémánthegyű üvegvágóval 1 cm $\times$ 1 cm-es darabot vágtam ki, és egy mindkét oldalán ragasztóanyaggal bevont papírdarabbal a mintatartóhoz rögzítettem. A filmekből legalább 3 különböző helyén 1 μm $\times$ 1 μm -es területet pásztáztam maratott szilícium hegy segítségével, amely egy 125 μm hosszúságú kantileverhez csatlakozott (Veeco GmbH).

3.4.14. Potenciometriás sav-bázis titrálás

A vizes közegben diszpergált grafit-oxidok pH-függő felületi töltéssűrűségét CO_2 -mentes atmoszférában, potenciometriás sav-bázis titrálással határoztam meg. Két különböző bázist (KOH és NaOH) és ezeknek megfelelő háttérelktrolitot (KNO_3 és NaCl) alkalmaztam, amelyekkel a kísérletek alatt három eltérő nagyságrendű, konstans ionerősség-értéket állítottam be ($I = 0,005; 0,05$ és $0,5$ M). A titrálások előtt a GO mintákat finomra őröltem és az elektrolit-oldatokban legalább 30 percig állni hagytam a sav-bázis egyensúly beállítására, majd 10 percig ultrahangoztam, végül 15 percig tiszta N_2 -t buborékolttam át az így elkészített vizes szuszpenziókon, hogy a vízben oldott CO_2 zavaró hatását kiküszöböljem. Az egyensúlyi titrálásokat egy, az SZTE Kísérleti Fizika Tanszék segítségével a tanszéken összeállított titrálórendszerrel végeztem el, amely két Dosimat (Metrohm) automata bürettából, egy N_2 gázbuborékolató segítségével ellátott titrálóedényből, mágneses keverőből és egy nagy érzékenységgű potenciométerből állt. A rendszer és a mérés (potenciálmérés, keverési idő, gázbuborékolatási idő, a titrálószer hozzáadásának gyakorisága és térfogata) teljes mértékben számítógép által vezérelt volt („AUTOTITR” szoftver, Gingl Zoltán). A potenciométer kombinált pHelektrodját aktiváltam és három pufferoldattal kalibráltam. Az egyensúlyi feltétel mellett történő titrálás érdekében egy ún. pH beállási kritériumot vezettünk be a titrálószer-adagolás szabályozására. Ezt azt jelenti, hogy a számítógép csak abban az esetben ad parancsot az újabb dózis hozzáadására, amennyiben a pH változás sebessége kisebb, mint egy előre beállított érték, amit olyan kicsinynek választunk, ami még biztosítja azt, hogy az egyes mérési pontokban kvázi-egyensúly álljon be, de a pH-mérés zajánál valamivel nagyobb legyen (ellenkező esetben a program soha nem adna parancsot a titrálás folytatására). A program az utolsó három mérési pont alapján megbecsüli azt is, hogy mekkora dózist kell adagolni ahhoz, hogy az általunk kívánt pH-változás bekövetkezzen. A grafit-oxidok titrálása esetén a következő paraméterek beállítása tűnik optimálisnak: 50 cm^3 kezdeti szuszpenziótérfogat, $0,0005 \text{ pH/s}$ -os pH beállási kritérium, 20 s -os mérési ciklusidő, $0,3$ -es pH-felbontás. A hozzáadott bázistérfogatok $0,01$ - $0,1 \text{ cm}^3$ között változtak, az egyes adagolások közötti időt 10 percben maximáltuk. A szuszpenziók titrálása mellett háttérelktrolit titrálásokat is végeztem, hogy az elektródjelből hidrogénion (ill. oxóniumion)-koncentrációt tudjak számolni kísérletileg meghatározott aktivitási együtthatók segítségével.

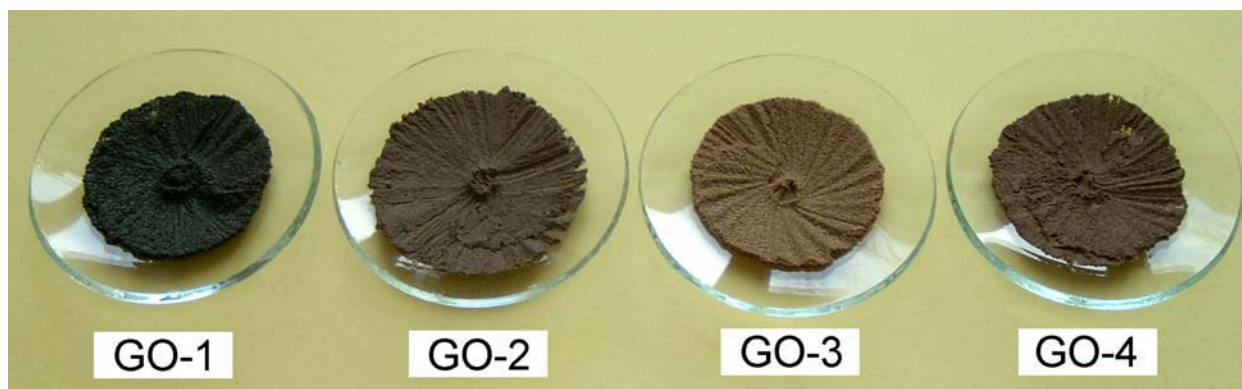
3.4.15. Rezgőminta-magnetometria (VSM)

A mágneses vasoxid-részecskékkel módosított szén nanokompozit magnetizációs görbéjét az athéni E.K.E.Φ.E. „Demokritos” Kutatóközpont Anyagtudományi Intézetében egy VSM02 (Hirst Magnetic Instruments) rezgőminta-magnetométeren vettem fel.

4. Eredmények és értékelésük

4.1. A grafit-oxid kémiai szerkezetének vizsgálata

A grafit-oxid szerkezetének széleskörű analízise csak úgy lehetséges (mivel egy nem-sztöchiometrikus vegyületről van szó), hogy változatos kémiai összetételű mintákat vizsgálunk. Ezt a gyakorlatban az oxidációs műveletek ismétlésével lehet legegyszerűbben megvalósítani. A grafit első oxidatív kezelésével kapott minta (GO-1) színe nagyon hasonló (sötétszürke, szinte fekete), mint az eredeti grafit (10. ábra), az ezt követő oxidációs lépések által szintetizált porok ugyanakkor egyértelműen barnás (világosabb vagy sötétebb) színárnyalatúak voltak. Ez arra engedhet következtetni, hogy az oxidáció nem játszódik le teljesen az első kezelés után, és a szilárd termék fekete színe az el nem reagált grafitkristályoknak tulajdonítható. Másrészt a GO-1 minta híg lúgos oldatokban történő szuszpendálása után nem észleltem fázisszeparációt (ami az esetlegesen visszamaradt, hidrofób grafit-szennyezésre utalt volna), és a finoman eloszlatott GO-1 megtartotta színét. Ezek a megfigyelések pedig inkább azt valószínűsítik, hogy már az első oxidációs lépés is egy homogén grafit-oxid fázist eredményezett. Ezen – csak látszólagos – ellentmondás feloldására a grafit oxidációját elektronmikroszkópiával, röntgendiffrakcióval és elemanalízissel követtem. Ezután kerülhetett sor a részletesebb kémiai szerkezetvizsgálatra.

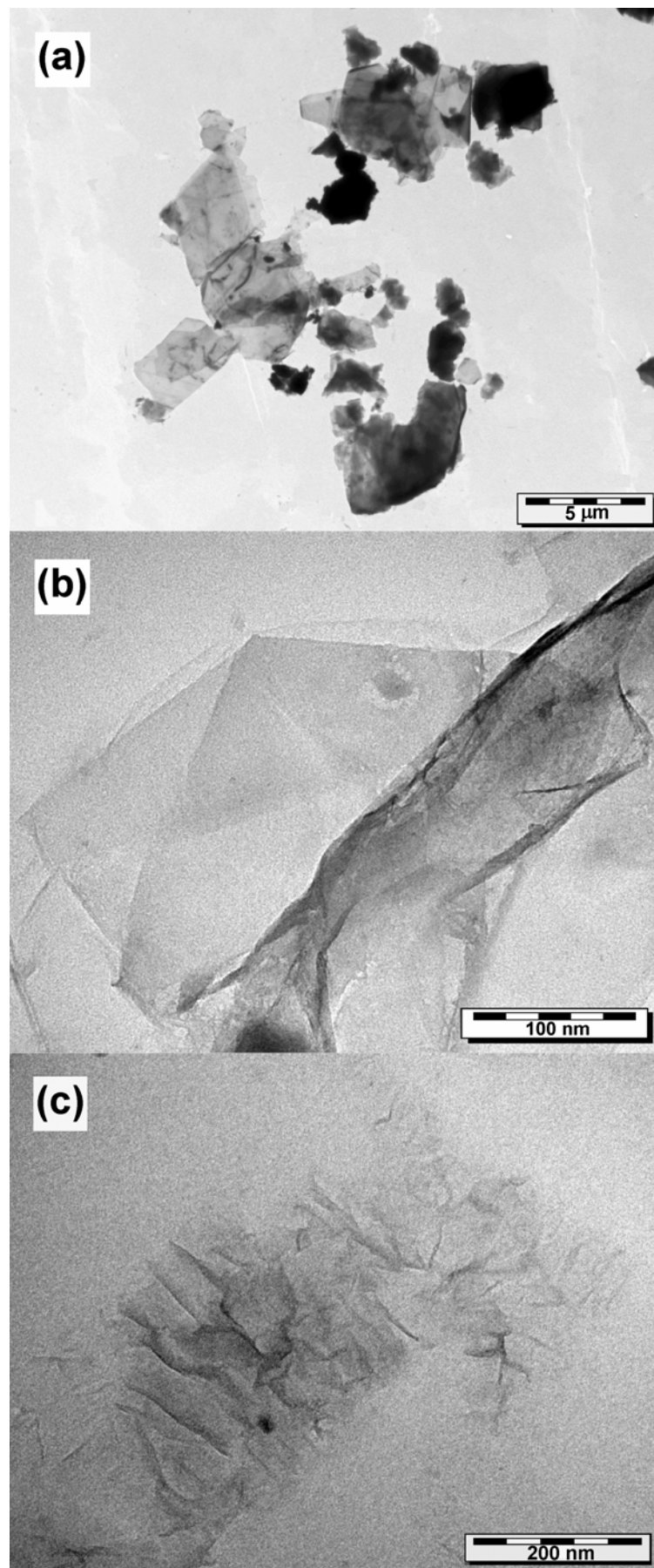


10. ábra Az előállított grafit-oxid porminta-sorozat⁷

4.1.1. A grafit-oxid sorozat elektronmikroszkópos felvételei

A grafit, a GO-1 ill. a GO-4 minta elektronmikroszkópos felvételeit a 11. a, b és c ábrán mutatom be. A grafit kristallitok a képeken jóval kisebb méretűek, mint az oxidációhoz felhasznált frakcionált grafit szemcsék méretei (250-500 μm); ennek az oka, hogy az ultrahangozás során ezen durva szemcsékből apró grafitkristályok válhatnak le, és a felcseppentéshez

⁷ A minták színei az ábrán látható finomra őrölt por formájában sötétebbek, mint az előállított termékeké; ez utóbbiak színét a 2. táblázat tartalmazza.



11. ábra A grafit (a), a GO-1 (b) és a GO-4 (c) minta TEM-felvételei

használt, viszonylag stabil felülúszóban ezek vannak jelen. Ugyanakkor ezek a krisztallitok is legalább mikrométeresek és vastag, párhuzamosan összerendeződött lamella-aggregátumokként jelennek meg. (A vastagságra az utal, hogy több részecske teljesen átlátszatlan az elektron-sugarak számára és ezért fekete színnel jelenik meg.) Az oxidált minták két, határozottan eltérő mikroszkopikus jellemvonással rendelkeznek. Először is, a grafitkristályok durva aggregátumai helyett a grafit-oxid részecskéinek exfoliációjával létrejövő rendkívül vékony lamellák (GO membránok) láthatóak, amelyeknek oldalirányú dimenziói is jóval, akár egy-két nagyságrenddel is kisebbek. Még a fekete színű GO-1 minta vizsgálata során is csak elvétve találtam olyan területet, ami valamelyest is hasonlított volna az eredeti grafitminta objektumaira mind alakban, mind kiterjedésben. Másodszor, a grafit oxidjai már nem teljesen lapos és sima lamellákat képeznek, hanem minden esetben redőzöttek és fraktáljellegűt mutatnak, amelyek ezen kívül flexibilisebbnek is tűnnek, mint a merev grafitkristályok. A képeken észlelt, behajtogatott és/vagy meggyűrődött szalvétához hasonlítható rétegek megegyeznek az irodalomban található, GO-val [86] vagy annak redukált formájával [31] kapcsolatos megfigyelésekkel. Különösen a GO-4 minta mutatott nagymértékű redőzöttséget, amely nem csak bizonyos területekre, hanem a lamellák egészére is kiterjedt. Ez azt sugallja, hogy a redőzöttség mértéke az oxidációs lépések ismétlésével nő.

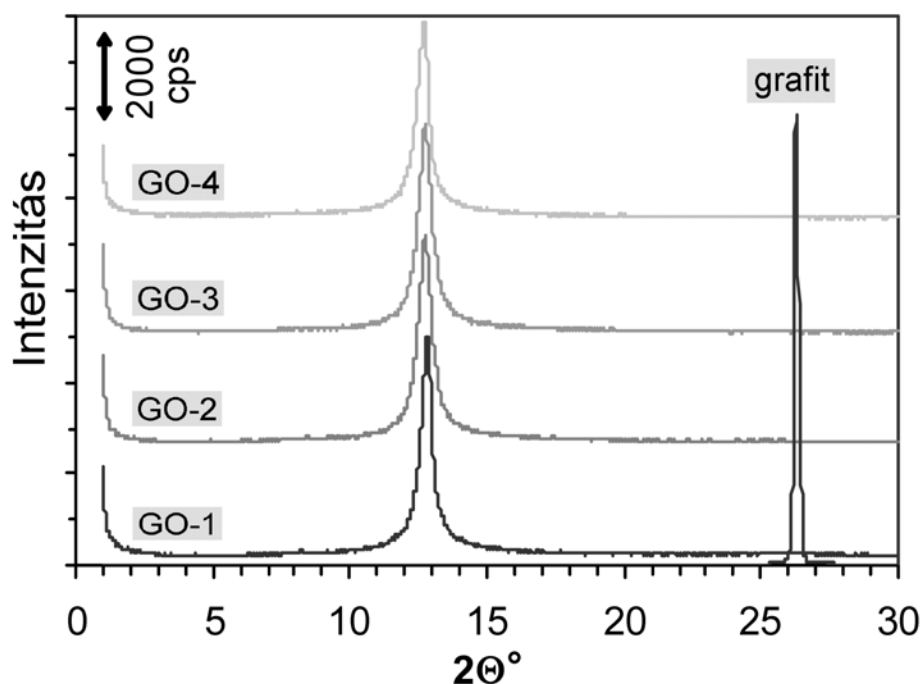
4.1.2. A grafit oxidációjának igazolása röntgendiffrakcióval

A röntgendiffrakció módszere egyértelmű bizonyítékot szolgáltat az oxidációs reakció lejátszódására, mivel a kiindulási grafit és a termékek rétegtávolságai jelentősen különböznek. (Az 1. táblázat mutatja a minták XRD paramétereit.) A grafit röntgendiffraktogramja (12. ábra) egy nagy intenzitású és igen keskeny csúcsot, ún. reflexiót mutat $2\Theta = 26,28^\circ$ -nál, ami a jól rendezett krisztallitok (002) indexű kristálytani síkjain történő röntgensugár-interferenciára utal. A grafit-oxidok esetén ez a reflexió jóval kisebb szögeknél jelentkezik. A légszáraz minták bázislap-távolsága (70% relatív nedvességtartalom esetén) 0,339 nm-ről 0,691-0,696 nm-re nő az oxidáció folyamán, ami annak tulajdonítható, hogy a különféle oxigéntartalmú specieszek beépülése miatt a rétegsíkok jelentős mértékű expanziója következik be. Ezzel párhuzamosan a (002) grafit-oxid csúcs kiszélesedik, ami a makrokristályos grafitrészecskék c-tengelyirányú (tehát a lamellasíkokra merőleges) elhasadását jelzi. Ahogyan az 1. táblázatból is látható, a grafit-oxid részecskék aggregált, nanometrikus krisztallitokból állnak (18-24 nm). A Scherrer-egyenletből ill. a Bragg-egyenletből számított krisztallitméret (L_c) és bázislap-távolság (d_{002}) hányadosa megadja az egy GO krisztallitot alkotó elemi oxidált szénrétegek átlagos számát (N).

1. táblázat A grafit és a GO sorozat röntgendiffrakciós paraméterei. Az adatok 70% relatív nedvességtartalmú levegővel egyensúlyban levő mintákra vonatkoznak.

Minta	$2\Theta^\circ$	d_{002} (nm)	L_c (nm)	N
Grafit	26,28	0,339	---	---
GO-1	12,82	0,691	24	35
GO-2	12,76	0,694	17	25
GO-3	12,76	0,694	19	27
GO-4	12,72	0,696	18	26

A GO-1 mintában átlagosan 35 egymással párhuzamos elemi réteg található egy kristallitban, míg ez a szám valamivel kisebb, 25-27 körüli az ismételt oxidációval kapott anyagok esetén. A fekete színű GO-1 minta XRD mintázata nem mutat reflexiót $2\Theta = 26,28^\circ$ -nál, ami oxidálatlan grafitmaradék jelenlétére utalna. Tekintetbe kell venni ugyanakkor, hogy a röntgendiffrakció analitikai módszere még az erős reflexiók esetén is csak mérsékelten érzékeny. Ezért szükségesnek tartottam az adott grafitmintának a kimutatási határát meghatározni. Ez a grafit és egy „inert”, azaz $2\Theta = 26^\circ$ közelében nem diffraktáló anyag (esetemben erre a GO-4 minta szolgált) különböző tömegszázalékos összetételű porkeverékeinek diffraktogramjaiból megadha-

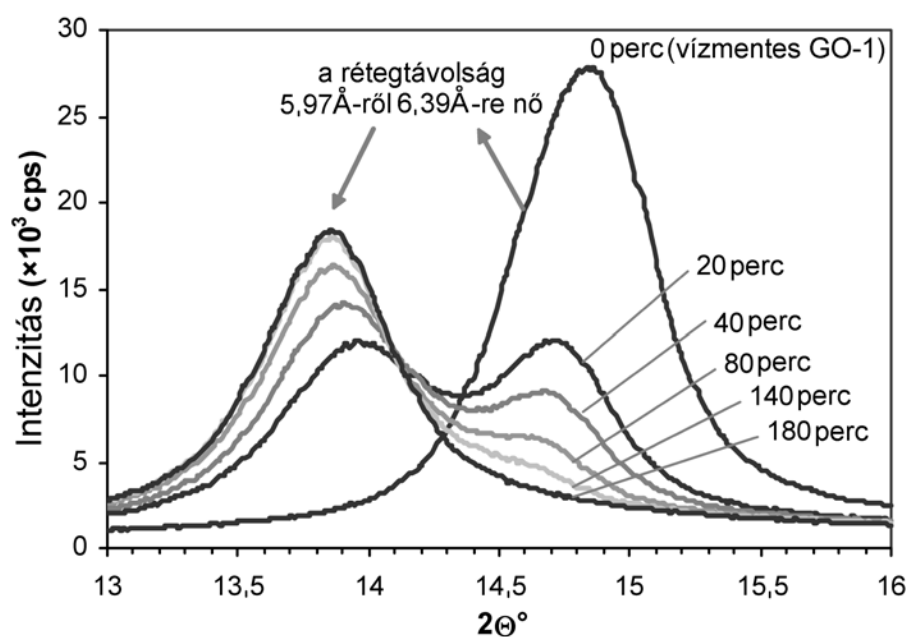


12. ábra A grafit és a grafit-oxidok röntgendiffraktogramjai. (Az átláthatóságért a görbék alapvonalait 2000 impulzusszám/perc értékkel eltoltam)

tó. A $2\Theta = 26,28^\circ$ -os csúcs még egy 0,1 tömeg%-nyi grafitport tartalmazó keverék esetén is egyértelműen elkülöníthető volt a mérés zajától, ami azt jelenti, hogy a GO-1 mintában esetlegesen jelenlevő el nem reagált grafitkristallitok mennyisége kisebb kell, hogy legyen 0,1 tömeg%-nál. Ez egy olyan kis mennyiség, ami valószínűleg nem elég ahhoz, hogy a mérsékelten oxidált GO-1 fekete színét megmagyarázza, ugyanakkor ennek bizonyítására további, később részletezendő kísérleteket volt szükséges elvégezni.

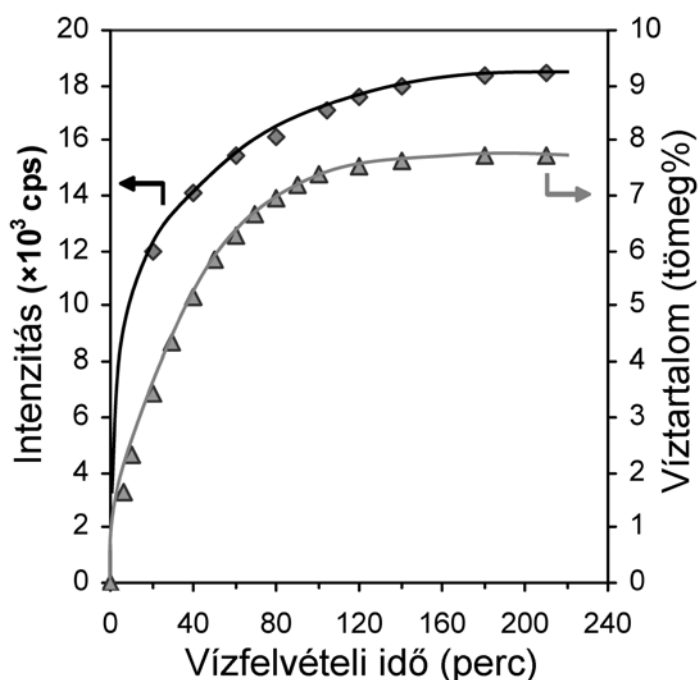
4.1.3. A grafit-oxidok víztartalmának meghatározása és hidratációjuk XRD vizsgálata

A grafit-oxidok hidratációs viselkedésének (víztartalmának és vízfelvételi sebességének) jellemzése döntő fontosságúnak bizonyult a vegyületek atomos összetételének pontos meghatározásában és infravörös spektrumainak értelmezésében. Ehhez először az adszorbeált vizet kellett eltávolítani: a GO mintákat 1 hónapig egy exsikkátorban tároltam, ami előzetesen kihevített szilikagél és tömény kénsavat is tartalmazott. Az így kapott anyagokra ezentúl vízmentes vagy dehidratált grafit-oxidokként hivatkozom. A dehidratált GO-1 röntgendiffraktoqramját úgy vettem fel, hogy az exsikkátor kinyitása és a gyors (kevesebb, mint fél perces) mintakészítés után a mintatartót azonnal egy ún. Mylar fóliával fedtem le. A röntgensugarakat áteresztő, vékony fólia felhasználására azért volt szükség, hogy megakadályozzam azt, hogy a higroszkópos GO a mérés alatt a levegő nedvességtartalmát megkösse. Ezt követően eltávolítottam a fóliát és a hidratáció során időnként XRD méréseket végeztem, amíg a minta az $50 \pm 2\%$ -os relatív nedvességtartalmú atmoszférával egyensúlyba nem került.



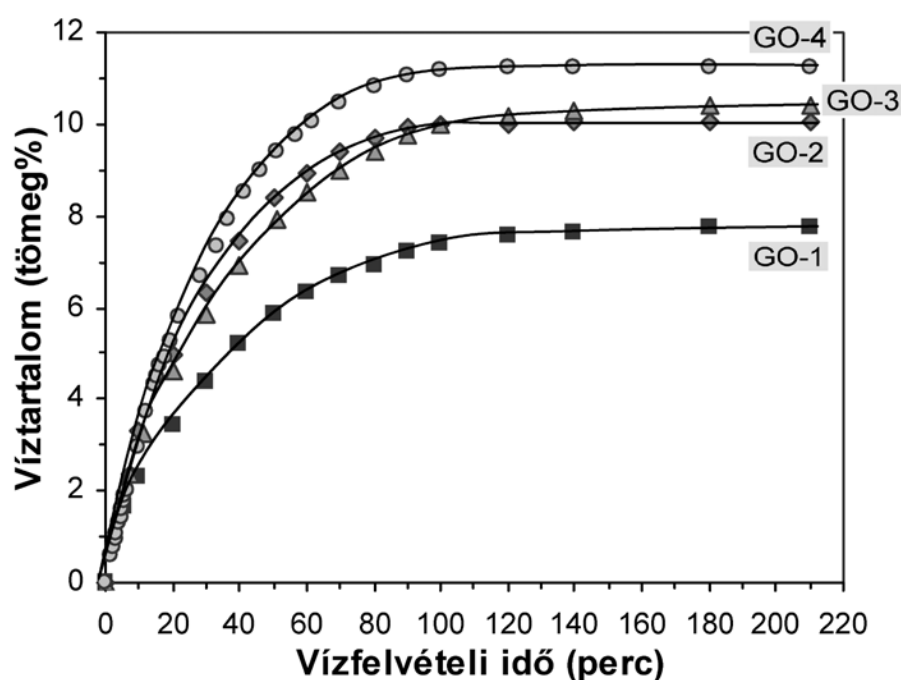
13. ábra A dehidratált GO-1 diffraktogramjának időbeli változása 50%-os relatív páratartalmú levegőn

A 13. ábra szerint, amely a hidratáció során a GO-1 diffraktogramjában bekövetkező változásokat mutatja, a vízmentes minta csak egy reflexiót ad $5,97 \text{ \AA}$ -nek megfelelő bázislaptávolsággal, ami egyike a legalacsonyabb értékeknek, amit valaha is mértek száraz grafit-oxidokra. A nedves levegővel való kontaktus során ez a reflexió ($2\theta = 14,85^\circ$) egyre inkább veszít az intenzitásából, majd beleolvad a háttérszórásba. Ezzel egyidőben a kisebb diffrakciós szögeknél egy váll jelenik meg (már néhány perc után), ami egy új csúccsá fejlődik ki. Ez a légszáraz minták nagyobb bázislaptávolságára ($d_{002} = 6,30 \text{ \AA}$) jellemző. Mivel a vízmentes GO diffraktogramja nem mutatja ezt a reflexiót, bizonyítást nyert az is, hogy az interkalált víztartalom hatékonyan és teljesen eltávolítható az általam alkalmazott hosszan tartó, kénsavas/szilikagéles szárítás módszerével. A részlegesen hidratált grafit-oxid diffraktogramjain megjelenő két különálló csúcs létezése nagyon érdekes, és arra utal, hogy a vízmolekuláknak az interlamelláris térbe történő beépülése a rétegtávolság diszkontinuous növekedését eredményezi. A légszáraz és a vízmentes GO-1 bázislaptávolságai között ugyanakkor meglepően kis különbség mutatkozik ($6,38-5,91 \text{ \AA} = 0,47 \text{ \AA}$), jóval kisebb, mint a vízmolekulák van der Waals átmérője ($2,8 \text{ \AA}$) [48]. Ennek az a magyarázata, hogy a szénváz nem teljesen „tömör”, és a vízmolekulák el tudják foglalni a hatszöghálószerű lamellák molekuláris méretű üregeit, amelyre lehetőség van pl. a szék konformációjú ciklohexángyűrűk vagy a redőzött kinoidális szerkezetű szalagok síkjában (attól függően, hogy melyik szerkezeti modellt tekintjük).



14. ábra A dehidratált GO-1 vízfelvételi sebessége (50%-os relatív páratartalmú levegőn) a $2\theta = 14^\circ$ reflexió intenzitásváltozása (bal tengely) és tömegmérés (jobb tengely) alapján

A pontos víztartalmat és a hidratáció kinetikáját tömegméréssel határoztam meg. A 14. ábra a vízmentes GO-1 tömegnövekedését (a jobb tengelyhez ábrázolva) ill. a hidratált GO reflexiók intenzitását (a bal tengelyhez ábrázolva) mutatja az 50%-os relatív páratartalmú levegővel való érintkezés idejének függvényében. A két eltérő módszer nagyon hasonló kinetikai görbét eredményezett. Az első percekben a vízgőzadszorpció nagyon gyors volt (10 perc alatt kb. 2,5 tömeg%-nyi vízmennyiség kötődött meg), viszont az adszorpciós egyensúly beállításához durván 3 óra volt szükséges. A többszörösen oxidált grafit-oxidok valamivel rövidebb idő alatt kerültek egyensúlyba (15. ábra), mint a GO-1, és a víztartalmuk is nagyobb volt (2. táblázat), ami azt jelzi, hogy a nagymértékben oxidált minták hidrofil jellege még kifejezettebb.



15. ábra A grafit-oxid sorozat vízfelvételi görbéi

2. táblázat A grafit és a GO sorozat színe, összegképlete, C/O aránya és víztartalma. Az adatok 50% relatív nedvességtartalmú levegővel egyensúlyban levő mintákra vonatkoznak, kivéve az összegképleteket, amelyek a vízmentes grafit-oxidokra jellemzők.

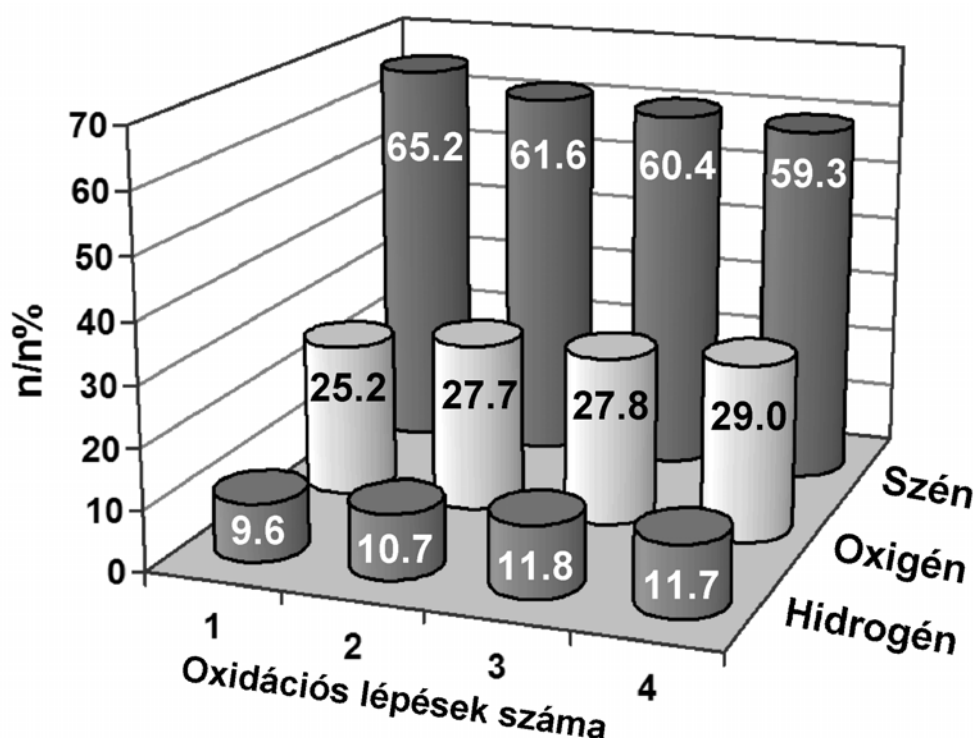
Minta	Szín	Összegképlet	C/O	Víztartalom (tömeg%)
Grafit	fekete	C	---	0
GO-1	fekete	$C_2O_{0,77}H_{0,29}$	2,60	7,7
GO-2	arany	$C_2O_{0,90}H_{0,35}$	2,22	10,0
GO-3	narancssárga	$C_2O_{0,92}H_{0,39}$	2,17	10,4
GO-4	barna	$C_2O_{0,98}H_{0,40}$	2,04	11,2

4.1.4. A grafit-oxid sorozat atomos összetétele

A grafit-oxidot három elem alkotja: a szén, az oxigén és a hidrogén. Az adott minta atomos összetételét azonban minden esetben meg kell határozni, mivel egy nem-sztöchiometrikus vegyületről van szó. Már korábban is azt találták, hogy az alkotó elemek aránya függ a szintézis módszerétől és annak körülményeitől (az oxidáció ideje és hőmérséklete), valamint a kiindulási grafit jellemzőitől (eredetétől, részecskeméretétől, stb.) [15,16]. Többéves kísérleti munkám során emellett még azt is tapasztaltam, hogy a füstölő salétromsav lassú (néhány hónapos) bomlása nagymértékben lerontotta az oxidációs reakció hatékonyságát, és pl. ugyanazon körülmények mellett kevéssé jól, vagy akár nem teljesen oxidált GO-t kaptam. Scholz és mtsai a minták összehasonlítására egy alkalmas mennyiséget, az ún. C/O-arányt (a szén és az oxigén mólarányának hányadosa) javasolták [21]. A fenti okok miatt az irodalomban ez az arány széles tartományban változik, a legtöbb esetben ugyanakkor 1,8-2,5 közötti érték. A szerkezeti hidrogénatomok közölt mennyiségei méginkább eltérőek, amit egyrészt az okoz, hogy a hidrogénatomok tömege kicsi, másrészt pedig a H meghatározását nagyobb bizonytalanság terheli a vízmentes minták nehézkes előállítása és kezelése miatt. Ahogyan az a röntgendiffrakciós és a tömegmérési kísérletekből kiderült, a légkör nedvességtartalmának adszorpciója a dehidratált grafit-oxidokon nagyon gyors és így ezeknek az elemanalitikai vizsgálatokhoz történő bemérése tekintélyes kísérleti hibát eredményezhet. A légszáraz minták mérése önmagában félrevezető lehet, mert a hőmérséklettől és a H₂O parciális nyomásától függően a víztartalom változhat. Ennek a hibának a kiküszöbölésére az analízist ugyanazon (50%-os) relatív páratartalommal egyensúlyban levő légszáraz mintákon végeztük el, mint amit a vízfelvételi méréseknél alkalmaztam, így ki lehetett számítani a pontos atomos összetételt (16. ábra) és meg lehetett adni egy kísérleti összegképletet (2. táblázat) a vízmentes grafit-oxidokra, amelyek így már csak annak kémiai szerkezetével vannak összefüggésben.

A GO-1 igen jelentős mennyiségű oxigén- és hidrogénatomot tartalmaz a többi szervesetlen, szénalapú anyaghoz viszonyítva (pl. aktív szenek, kőszenek, korom, stb.). A minták oxigén- és hidrogéntartalma ráadásul az oxidációs lépések során nő, ami a széntartalom értelemszerű csökkenésével jár együtt. Ez azt jelzi, hogy az első (és az ismételt) kezelések során sok (és egyre több) funkciós csoport épül be a szerkezetbe. A különbségek a GO-1 és GO-2 között viszonylag nagyok; a széntartalom 3,6 mol%-kal csökken, ami 3,45 tömeg%-nak felel meg. Ez az érték túl magas ahhoz, hogy ezt az esetleges grafitmaradék oxidációjának tudjuk be, mivel az XRD mérések alapján ennek mennyisége nem lehet több, mint 0,1%. Az elemanalitikai vizsgálat tehát szintén azt támasztja alá, hogy a mérsékelt oxidált GO-1 is már csak egy fázist tartalmaz, és az összes szénatomja az oxidált szerkezethez tartozik. A további oxidáció kevéssé kifejezett

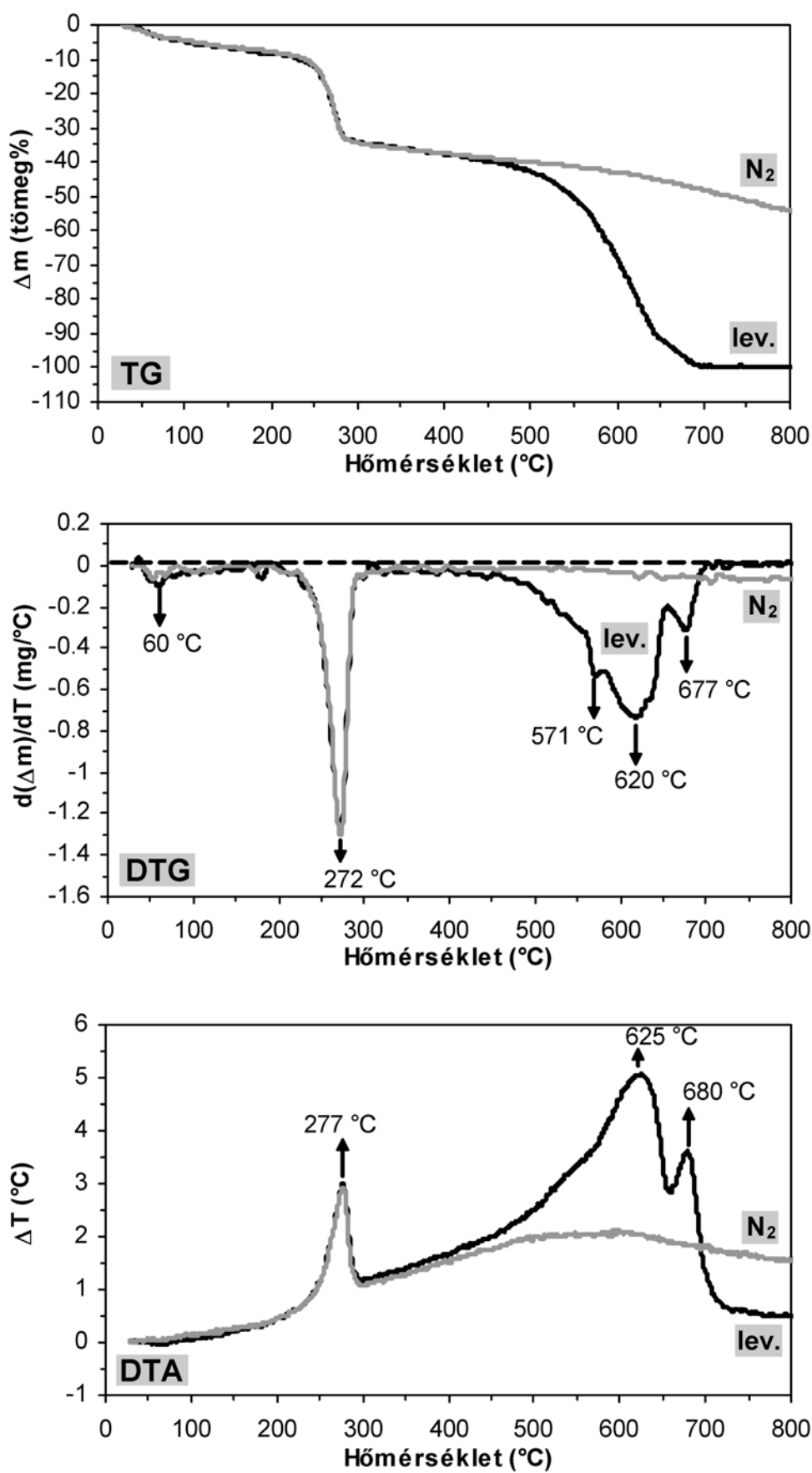
különbségeket eredményez az elemi összetételben. A GO-4 esetén a C/O arány a 2-es értékhez közelít, ez alapján a jól oxidált mintákra a $C_2OH_{0,4}$ (vagy $C_{10}O_5H_2$) gyakorlati összegképlet adható meg.



16. ábra A vízmentes grafit-oxidok atomos összetételei

4.1.5. A grafit-oxid sorozat termikus viselkedése

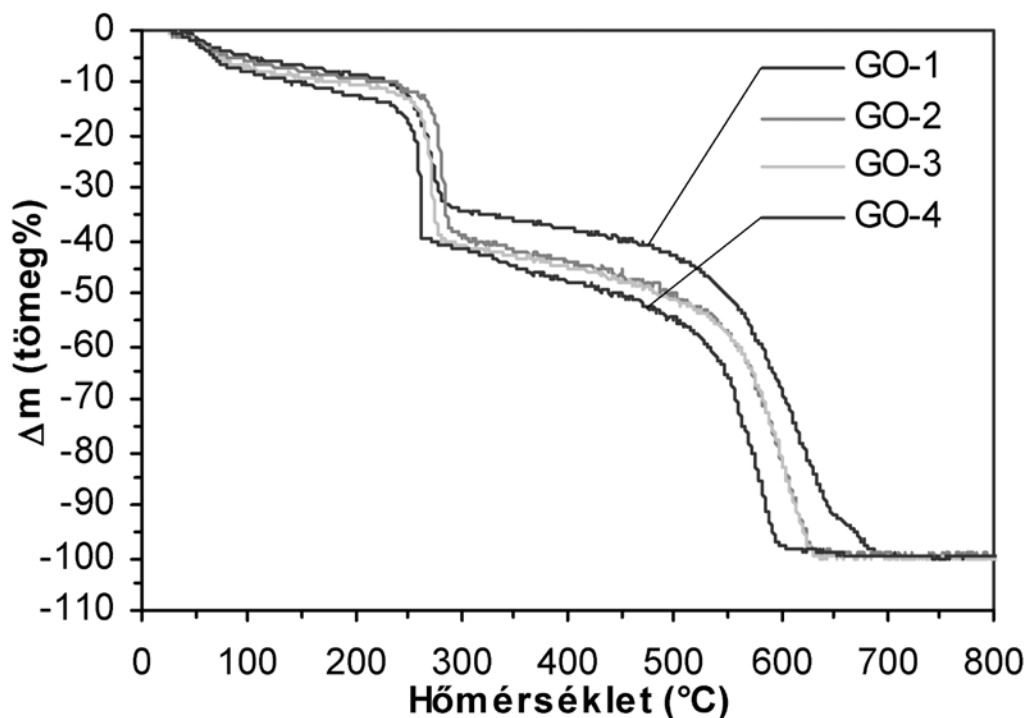
A grafit-oxidok termoanalitikai vizsgálatát légszáraz mintákon végeztem el, amelyek tömege 10-25 mg között változott. Ennél nagyobb mennyiségű anyag bemérése (a tömegmérés pontosságának növelésére) nem adott valós, a termikus viselkedésre jellemző termogravimetriás (TG) görbét, mert ekkor a grafit-oxidok deflagrációjakor keletkező szén egy része kirepült a nyitott mintatartó edényből. A felfűtési sebességre az 5 °C/perc-es érték bizonyult optimálisnak. Ennél nagyobb sebességeknél a deflagráció túlzottan megnövekedett hevessége, míg kisebb sebességeknél a hosszú mérési idő és a DTA görbe rossz jel/zaj viszonya okozott gondot. A GO-1 minta termoanalitikai görbéit a 17. ábrán mutatom be. A levegőben felvett TG görbén 4 tömegvesztési lépcső figyelhető meg, azonban az ennek deriválásával kapott differenciál-termogravimetriás (DTG) jel segítségével még egy termikus folyamat detektálható. A felfűtés során bekövetkező első tömegvesztés lényegében a fiziszorpcióval megkötött víztartalom eltávozásának tulajdonítható, amely 60°C-on megy végbe a legnagyobb sebességgel, de korábbi irodalmi adatok alapján ezen a hőmérsékleten már megkezdődik a GO lassú degradációja is [47].



17. ábra A GO-1 TG, DTG és DTA görbéi levegő- ill. nitrogénatmoszférában

A 100°C-hoz tartozó tömegvesztés kb. 5 tömeg%, tehát kisebb a hidratációs kísérletekben meghatározott, 7,7%-os víztartalomnál. Ez azt jelzi, hogy a H₂O molekulák egy része igen erős kölcsönhatásban van a GO szerkezetével, és még a víz forráspontjához tartozó hőmérsékleten sem deszorbeálódnak a felületről. 220 °C körül már jelentősen felgyorsul a GO termikus degradációja, egyre több oxigéntartalmú funkciós csoport bomlik el, ami a (második lépcső folyamán) a grafit-oxid deflagrációjához vezet. Ennek pontos hőmérsékletét azonban nehéz meghatározni, a lépcső kezdeti szakaszán ugyanis a reakció még biztosan nem robbanásszerű hevességgel játszódik le. A folyamat jellemzéséhez ezért célszerű a deflagrációs pontot úgy definiálni, mint az ezen lépcsőhöz tartozó DTG-csúcs hőmérsékletét. A GO-1 mintára ez 272 °C, ami közel esik az irodalomban közölt eddigi adatokhoz [35]. Az ezen szakaszhoz tartozó teljes tömegcsökkenés 23%, ami kevesebb, mint a vízmentes minta oxigéntartalma (36 tömeg%). Ez azt jelenti, hogy a deflagráció után kapott turbosztatikus szén még tartalmaz egy bizonyos mennyiségű, kémiaiilag kötött oxigént⁸. Itt érdemes megjegyezni, hogy a nitrogénatmoszférában felvett termogravimetriás görbe lefutása kb. 380 °C-ig teljesen megegyezik a levegőben mérttel. Ebből az következik, hogy az ezen hőmérséklet alatt lezajló egyik termikus esemény sem hozható összefüggésbe egy esetleges, oxigénnel való reakcióval. Így a második lépcsőt követő, 280-380 °C közötti tartományban bekövetkező kisebb tömegvesztést nem a szén gyulladása okozza, hanem a még megmaradt funkciós csoportok deszorpciója. Ezen hőmérséklet felett a két görbe kettéválk, tehát itt kezdődik el a szén égése. A 370-390 °C környékén megjelenő „elágazási pont” megfeleltethető így a szén gyulladási hőmérsékletének. A DTG alapján az égés sebessége 620 °C-nál a legnagyobb, valamint megjelenik egy kisebb csúcs 571 °C-nál. Ez utóbbinak egy lehetséges magyarázata az, hogy az égéssel párhuzamosan ekkor kezdődik el a legstabilisabb funkciós csoportok bomlása. (Ezt az is valószínűsíti, hogy a nitrogénben mért görbe innentől kezdve valamivel nagyobb meredekséggel csökken.) A levegőn mért görbén a 100%-os tömegvesztés elérése előtt még egy lépcső jelentkezik, amit a GO-1 minta fekete színét is okozható, kevésbé oxidált aromás/grafitos körzetek (ld. Scholz-Boehm [21] ill. Lerf-Klinowski modell [26-29]) magasabb hőmérsékleten bekövetkező égésének tulajdonítok. Ezt megerősíti az, hogy a többszörösen oxidált minták TG görbéi ez utóbbi lépcsőt nem mutatják 18. ábra. 700 °C-ig, levegőben mérve, a szén teljesen elég, míg nitrogénben mérve még 1000 °C-on sem érhető el a tömegállandóság. Ezt két dolog okozhatja, vagy a kémiaiilag kötött oxigéntartalom folyamatos csökkenése, vagy az, hogy az inert atmoszférát biztosító nitrogéngáz (99,999%, Linde) nyomokban még tartalmaz oxigént, amivel a szén lassan reagál a felfűtés alatt.

⁸ Ennek pontos mennyisége a TG görbéből nem számolható, mert az már korábbi közleményekből ismert, hogy a fejlődő gázok molekuláris oxigént nem, hanem CO-t, CO₂-t és H₂O-t tartalmaznak [20,21].



18. ábra A grafit-oxid sorozat TG görbái levegőatmoszférában

A DTA görbék azt sugallják, hogy a lejátszódó összes termikus esemény exoterm. Megjegyzendő ugyanakkor, hogy a víz deszorpciója endoterm folyamat, de a görbék kezdeti szakaszain nem jelenik meg egy „negatív” csúcs. Ennek lehet az oka a viszonylag kis hőeffektus, de inkább az valószínű, hogy egymással párhuzamosan fut egy endoterm (a víz deszorpciója) és egy exoterm (a szerkezet lassú bomlása) folyamat, aminek az eredő hatása az, hogy nincs számottevő különbség a mintatartó és a referens cella hőmérséklete között.

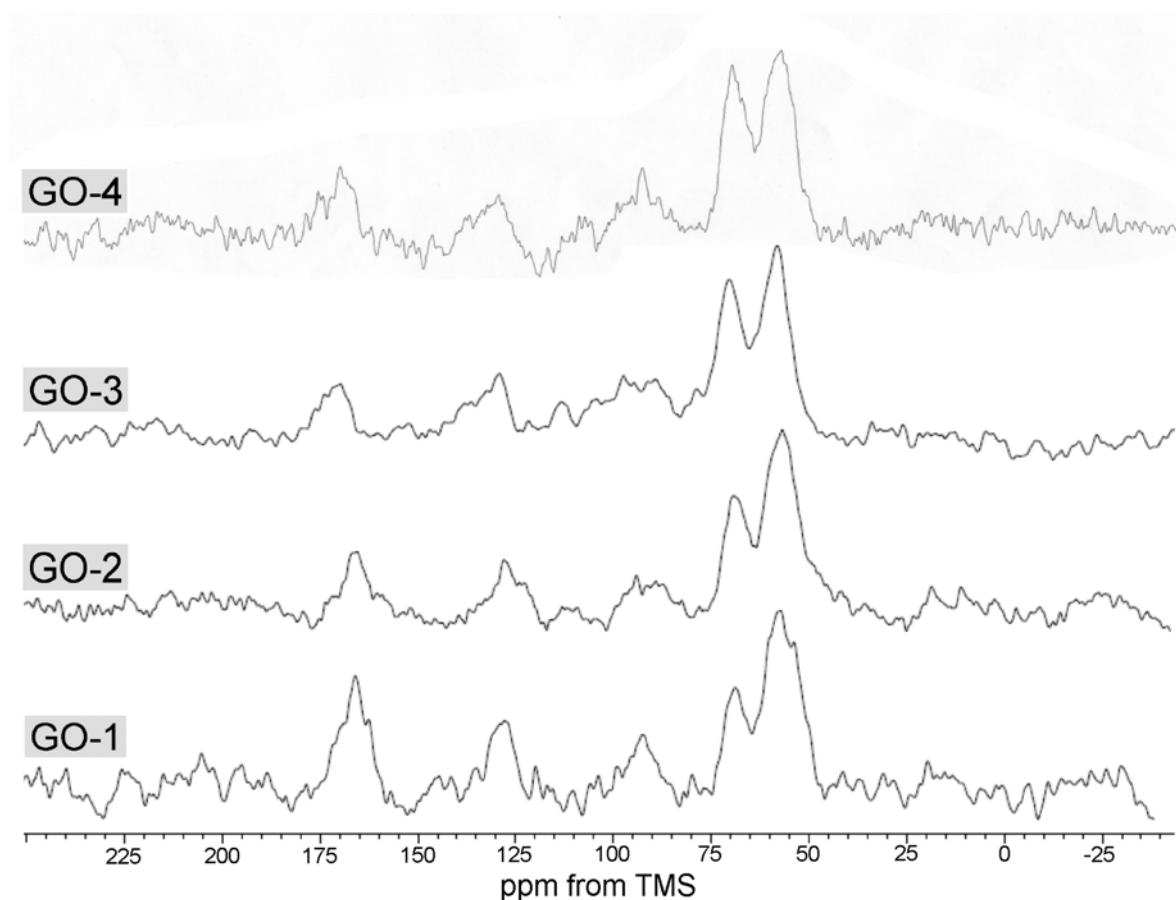
A többszörösen oxidált grafit-oxidok termoanalitikai görbái – a fent említett utolsó lépcső hiányától eltekintve – hasonló lefutásúak, mint a GO-1 mintáé. A deflagrációs- és gyulladáspontok is egy viszonylag szűk, kb. 20-25 °C-os hőmérséklet-intervallumban jelentkeztek, egyértelmű korrelációt nem mutatva az oxidációs fokkal. Minél többször volt viszont a GO minta oxidálva, annál nagyobb volt a tömegcsökkenés az első két lépcsőben a vegyületek nagyobb hidrofilítása és növekvő oxigéntartalma miatt.

4.1.6. A grafit-oxid funkciós csoportjainak evolúciója

Az eddig ismertetett módszerek – bár fontos következtetéseket engedtek levonni – a grafit-oxid molekulaszervezeti sajátosságairól nem adtak érdemi információt. Ebbe mélyebb betekintést a következőkben részletezett molekulaspektroszkópai módszerek kínáltak.

4.1.6.1. ^{13}C -MAS-NMR spektrumok

A grafit-oxidok NMR spektrumai hasonló rezonanciamintázatot mutatnak, amelyeken 5 csúcs található (19. ábra). Ezek egymáshoz viszonyított intenzitásai azonban – *Hontoria-Lucas* és mtsai eredményeivel ellentétben [25] – nem változtak számottevően az oxidációs reakció előrehaladtával. A 69,2 ppm-es kémiai eltolódással rendelkező jel egyértelműen alkoholos hidroxilcsoportokhoz (C-OH) rendelhető, míg az aromás gyűrű- és/vagy konjugált kettőskötés-rendszerek 128,2 ppm-nél rezonálnak [25-28,73,87]. Az 57,6 ppm-nél megjelenő legintenzívebb csúcsot először gyűrűs 1,3-éterek jelenlétének tulajdonították [87], *Klinowski* és mtsai [26-28] szerint a csúcs 1,2-éterkötésben levő oxigénatomokra (epoxid vagy oxirán) vonatkozik. A 92,9 és 166,3 ppm-es sávok eredete még nem tisztázott, bár az utóbbit véleményem szerint karbonilcsoportok eredményezik. Ezt azért valószínűsítem, mert a grafit-oxid maleinsav-származékának spektrumában a 170 ppm-es csúcsot a maleinsav C=O csoportjaihoz rendelték hozzá [28], és egy kis intenzitású csúcsot nagyon közeli kémiai eltolódásnál Wang és mtsai [73] is észleltek a tiszta GO esetén.



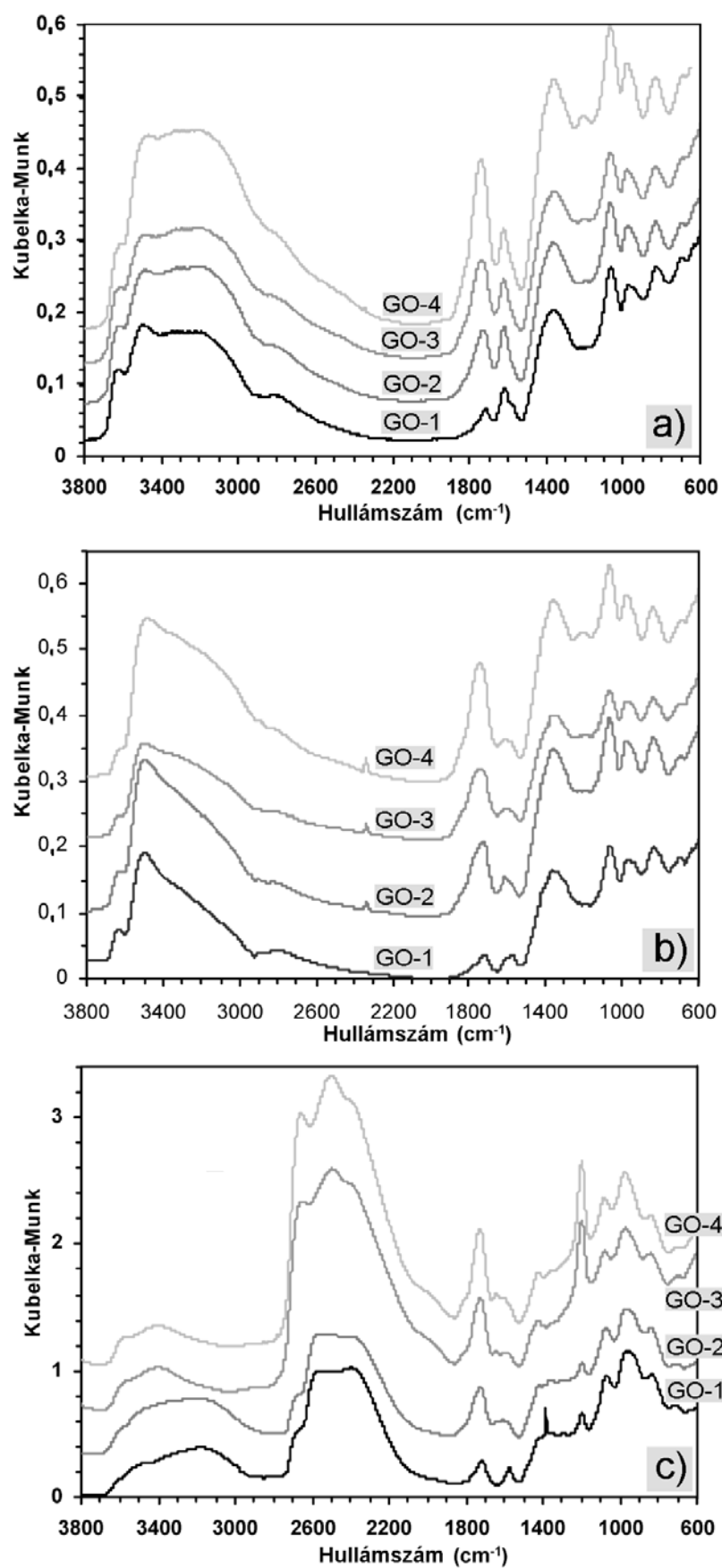
19. ábra A grafit-oxid sorozat ^{13}C -MAS-NMR spektrumai

4.1.6.2. A deutériumcsere szerepe az infravörös spektrumok értékelésében

A grafit-oxidot a múlt század ötvenes éveitől kezdve számos közleményben tanulmányozták infravörös spektroszkópiával; az XRD mellett ezt a szerkezetvizsgálati módszert a legtöbb, GO-val foglalkozó cikkben alkalmazták. Néhány triviális csúcs-asszignáció ellenére, ugyanakkor, több sávnak a különböző atomcsoportok normálrezgéseivel történő hozzárendelése még a legújabb IR spektroszkópiás tanulmányok között is eltér. Ennek oka a grafit-oxid magas és erősen kötött nedvességtartalma, ami a spektrum interpretációját nehezíti és többértelművé teszi, valamint a széles és erős OH sávok elfedhetnek más, kisebb intenzitású csúcsokat is. A grafit-oxid csekély szakirodalmának részletes áttanulmányozása után azt találtam, hogy a fizikailag megkötött víztartalom teljes eltávolítására eddig nem fektettek különösebb hangsúlyt az IR mérések során. A mintatartó száraz levegővel történő átöblítése vagy vákuum alkalmazása a spektrum felvétele előtt nem elégséges, mivel a teljes dehidratáció sokkal hosszabb időt, legalább néhány hetet vesz igénybe. A minta 100 °C felett történő hevítése sem lehetséges út, mert a TG mérések és korábbi fejlődőgáz-analitikai vizsgálatok [20] alapján tudjuk, hogy a GO már alacsonyabb hőmérsékleteken is lassú hőbomlást szenved. Ezért egy, az IR spektroszkópiában gyakran⁹, azonban a GO esetén először általunk alkalmazott módszert, a deutériumcserét találtuk megfelelőnek a vízmolekulák zavaró hatásának kiküszöbölésére.

A légszáraz GO-1 minta DRIFT-spektruma (20.a ábra) egy egymással jelentősen átfedő csúcscsoportot mutat a 3800-2200 cm⁻¹-es hullámszámtartományban. A csúcspozíciókat a 3. táblázatban adom meg. Az infravörös elnyelést itt a szerkezeti OH csoportok és az adszorbeált vízmolekulák szimmetrikus és aszimmetrikus vegyértékrezgéseinek (ν_{OH}) gerjesztése okozza. A C-OH és H₂O csúcsok egymástól való elkülönítése nem egyszerű feladat, és a légszáraz mintáknál valószínűleg nem is lehetséges. A következő, viszonylag erős sávot (1714 cm⁻¹-nél) leggyakrabban az oxidált grafének éleinél elhelyezkedő karboxilcsoportok C=O vegyértékrezgéséhez ($\nu_{C=O}$) rendelik hozzá. Amennyiben ezen elemi GO lamellák oldalirányú kiterjedései nagyon kicsinyek (gyakorlatilag néhány, maximum néhány tíz nanométeresek), akkor egy ilyen asszignáció ésszerű lehet, mert ekkor a szénatomok egy nem elhanyagolható része a lamellák éleinél helyezkedik el. Esetemben viszont, a részecskék nagymértékben anizodimenziósak (a természetes, lemezes grafitkristályokból származó minták mindig ilyenek), és ezért az élhelyeken lehetséges COOH csoportok mennyisége minden bizonnyal túl alacsony ahhoz, hogy egy ilyen intenzív csúcsot adjanak. Ennek igazolásához a GO-1 mintát NaOH oldattal (c = 1M) kezeltem, a szuszpenziót centrifugáltam, szárítottam és DRIFT vizsgálatnak vetettem alá.

⁹ A deutériumcserét pl. igen elterjedten alkalmazzák a biokémiában, polipeptidok és fehérjék másodlagos szerkezetének felderítésére. A víz β_{OH} sávja az analizálandó amidsávokkal átfed és ezt D₂O-cserével kiküszöbölik ki.



20. ábra (a) A légszáras, (b) a dehidratált és (c) a deutériumcserélt GO-k DRIFT spektrumai. Az átláthatóságért a görbéket ugyanakkora Kubelka-Munk egységgel toltam el (az ordináta mentén)

A képződött vegyület a grafit-oxid nátriumsója¹⁰, amelynek spektruma szinte teljesen (a feleslegben levő OH⁻-ionok csúcsától eltekintve) megegyezik a GO-1 spektrumával (ezért nem is kerül itt bemutatásra). Nem találhatók rajta a karboxilát-anionokra jellemző szimmetrikus ($\nu^s_{\text{COO}^-}$; 1540-1615 cm^{-1}) és aszimmetrikus ($\nu^{\text{as}}_{\text{COO}^-}$; 1440-1360 cm^{-1}) vegyértékrezgések, a $\nu_{\text{C=O}}$ sáv pedig változatlan marad. Ez az eredmény azt jelzi, hogy a grafit-oxid jelentős mennyiségű karbonilcsoportot tartalmaz, de ezek nem COOH, anhidrid- vagy lakton- (gyűrűs észter) csoportokban vannak kötve, mivel ezek NaOH-dal (az utóbbi kettő lúgos hidrolízist követően) karboxilátanionokat képeznek. A C=O specieszek eredetét ezért a legkézenfekvőbb egyszerű ketocsoportokként vagy kinonokként megmagyarázni. Egy másik vitatott asszignáció az 1620 cm^{-1} közelében levő csúcsához tartozik. Ezt vagy oxigéntartalmú funkciós csoportoknak (pl. gyűrűs étereknek) vagy a szénváz gyűrűrezgéseinek tulajdonították [83], de a HOH deformációs rezgések is nagyon közeli hullámszámtartományban jelennek meg. Az 1574 cm^{-1} -nél megjelenő váll (lásd a kérdéses infravörös-tartományt kinagyítva ábrázoló *21.a ábrát*) lehet, hogy a GO-1 nem oxidált aromás jellegű régióinak jelenlétét tükrözi, de ez további, valóban meggyőző kísérleti bizonyítékokat kíván, mert a hidrogénkötések és az ún. kooperatív effektusok a β_{OH} hullámszámok nagymértékű diszperzióját eredményezhetik, így ez a váll akár az OH-rezgésekre is vonatkozhat. Végül a terciér C-OH csoportok hajlítórezgései ($\beta_{\text{C-OH}}$, 1368 cm^{-1}) és a C-C ill. C-O nyújtórezgések kombinációból létrejövő ujjenyomat-tartomány (kb. 1200-400 cm^{-1}) jellemzi a légszáraz GO-1 spektrumát.

A mérsékelt oxidált GO-1 mintához képest feltűnő változások látszanak a többször oxidált légszáraz grafit-oxidok spektrumaiban. Először is, az OH-csoportok vegyértékrezgéseinek infravörös-elnyelése, a HOH deformációs rezgéseivel párhuzamosan, egyre nagyobb az ismételt kezelések számával, ami viszont nem jár együtt az 1368 cm^{-1} -es $\beta_{\text{C-OH}}$ csúcsintenzitás növekedésével. Ezek a változások arra mutatnak rá, hogy a nagymértékben oxidált GO felületek egyre inkább hidrofílek (egyezően a hidratációs kísérletek eredményeivel). Ugyanakkor ezt nem az alkoholos hidroxilcsoportok növekvő mennyiségének tudhatjuk be, hanem sokkal inkább annak, hogy a felületen egyre több karbonilcsoport fejlődik ki, amint azt a $\nu_{\text{C=O}}$ csúcs hatalmas intenzitásnövekedése mutatja (ez fokozatosan túl is haladja a szomszédos vízsávot). Egy másik fontos különbség a GO-1 és a többi grafit-oxid spektrumai között az, hogy az utóbbiak nem mutatják az 1574 cm^{-1} -es vállat (*21.a ábra*), amit valószínűleg az aromás körzetek teljes mértékű oxidációja okoz. Végezetül egy gyenge új sáv megjelenése figyelhető meg 1200 cm^{-1} -nél,

¹⁰ Boehm a kismolekulájú szerves és szervetlen savak sóival analóg elnevezést használ erre az anyagra: a „nátrium-grafitátot”. Ez az elnevezés nem terjedt el, inkább a Na-grafit-oxid (Na-GO), hasonlóan egyéb ioncserélő anyagokhoz, pl. a Na-montmorillonit-hoz.

különösen a GO-4 esetén, amit az ebben a tartományban megjelenő fenolos OH-csoportok jeleként lehet beazonosítani. A szénalapú anyagok és a grafit-oxid IR-spektroszkópiás irodalmában [20,21,88] azt posztulálták, hogy ezek a specieszek (a COOH csoportokkal együtt) „zárják” le a grafének és az elemi grafit-oxid lamellák élein található szénatomok szabad vegyértékeit. Egy nemrégiben megjelent, a szénalapú szervesetlen vegyületek modellezésére alkalmas kismolekulákon végzett kvantumkémiai tanulmány [83] ugyanakkor arra mutatott rá, hogy az ilyen, terminális helyzetű OH-csoportok (kooperatív hatások által) 1600 cm^{-1} körül gyűrűrezgéseket, valamint $1420\text{--}1480\text{ cm}^{-1}$ között egy erős infravörös abszorpciós sávot indukálnak. Mivel a grafit-oxidok spektrumai nem mutatnak csúcsot ez utóbbi tartományban,

3. táblázat A légszáraz GO-1 (GO-1/H₂O) és GO-4 (GO-4/H₂O), valamint a deutérium-cserélt GO-1 (GO-1/D₂O) IR-csúcspozíciói és asszignációjuk. A csillaggal jelölt cellákban izotopomer csúcspárok találhatók, valamint a hozzájuk tartozó D/H arány. A sáv szélességek és intenzitások kvalitatív jellemzésére a megfelelő angol nyelvű rövidítéseket alkalmazom: *br* (széles), *sp* (éles), *sh* (váll) ill. *w* (gyenge), *m* (közepes), *s* (erős), *vs* (nagyon erős).

GO1/H ₂ O	GO4/H ₂ O	GO1/D ₂ O	Asszignáció	D/H
-----	-----	3210 <i>m, br</i>	ν_{OH} a HDO-ban	-----
3630* <i>m, sp</i>	3634* <i>w, sh</i>	2680* <i>m, sh</i>	ν_{OH} aC-OH és ν_{OD} a C-OD-ben	0,738
3490* <i>s, sp</i>	3490* <i>m, sp</i>	2568* <i>vs, br</i>	ν_{OH} a C-OH és ν_{OD} a C-OD-ben	0,736
3210* <i>s, br</i>	3190* <i>s, br</i>	2396* <i>vs, br</i>	ν_{OH} a H ₂ O és ν_{OD} a D ₂ O-ban	0,746
2814 <i>w, br</i>	2780 <i>w, sh</i>	-----	ν_{OH} a dimer COOH-ban	0,738
1714 <i>m, sp</i>	1738 <i>vs, sp</i>	1716 <i>m, sp</i>	$\nu_{\text{C=O}}$	-----
1616* <i>m, sp</i>	1616* <i>s, sp</i>	1196* <i>m, sp</i>	β_{OH} a H ₂ O és β_{OD} a D ₂ O-ban	0,740
1574 <i>w, sh</i>	-----	1574 <i>m, sp</i>	Aromás $\nu_{\text{C=C}}$	-----
1368* <i>s, br</i>	1370* <i>s, br</i>	968* <i>s, br</i>	β_{OH} a C-OH és β_{OD} a C-OD-ben	0,708
-----	-----	1384 <i>m, sp</i>	Szerves karbonát	-----
-----	1196 <i>w, br</i>	-----	Fenolos OH	-----
1064 968 828 698	1066 978 828 696	1064 968 828 698	$\nu_{\text{C-C}}$ és $\nu_{\text{C-O}}$ vázrezgési módjai (<i>m, sp</i>)	-----

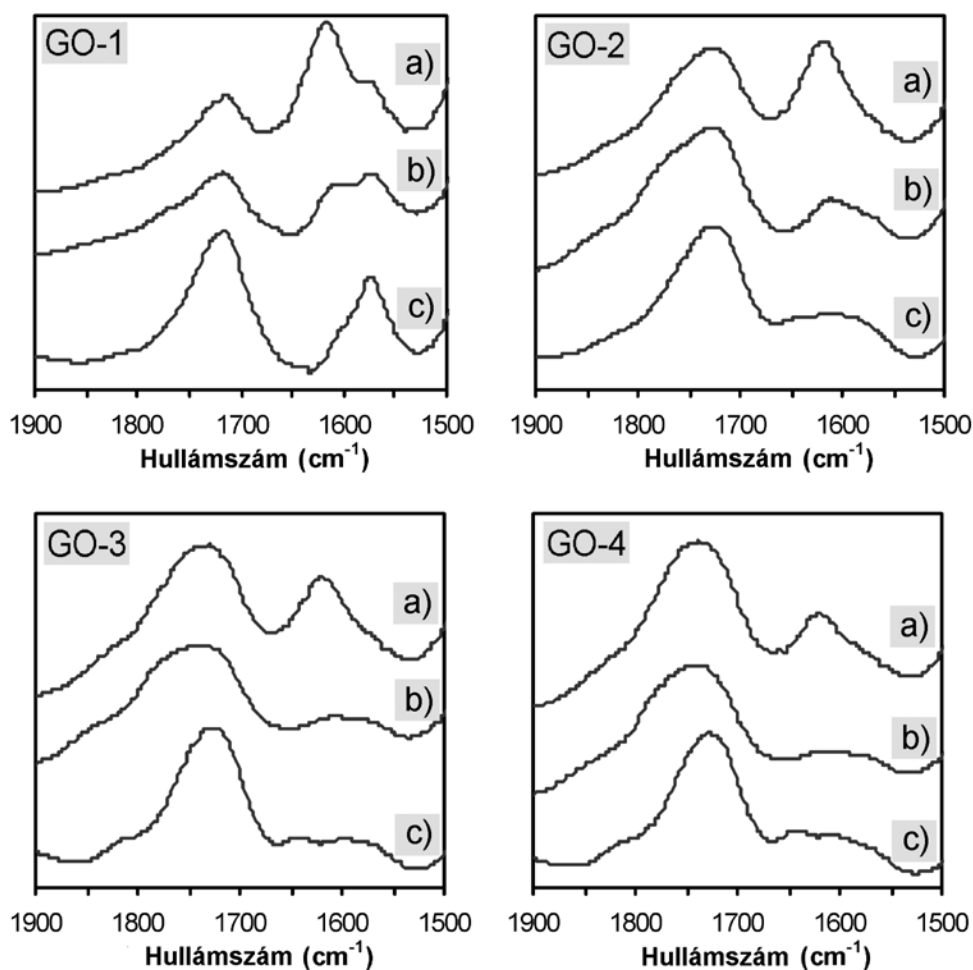
erősen indokolható az a javaslatunk, hogy a fenolos hidroxilcsoportok nem, vagy nem kizárólag a lamellák élein, hanem azok síkjában (azaz a hálószerű szénváz „tömbfázisában”) is jelen vannak.

A dehidratált grafit-oxidok IR-spektrumainak felvétele nem lehetséges azzal az egyszerű metodikával, amit a légszáraz minták esetén alkalmaztam. Ennek oka az, hogy azon viszonylag rövid idő alatt, míg a KBr-os porkeveréket elkészítem, a GO tekintélyes mennyiségű vizet adszorbeál, így a szárításnak tulajdonképpen semmi értelme nem lenne. Ehelyett a már összekevert és megmért légszáraz GO/KBr porkeveréket tettem az exsikkátorba. A hosszú szárítási idő letelte után ezt egy ún. „drybox”-ba helyeztem a spektrométerrel együtt, amit ezután 12 órán keresztül száraz levegővel öblítettem át. A spektrumok felvétele előtti összes kísérleti lépést (az exsikkátor kinyitása, mintakészítés és annak csatlakoztatása a reflexiók egységhez) a drybox alatt végeztem el, így kizárható, hogy a minták nedves levegővel érintkeztek.

A tömény kénsav és szilikagél feletti szárítás hatással van a $3700\text{--}2200\text{ cm}^{-1}$ közötti széles sávsortozat, valamint az 1616 cm^{-1} -es csúcs intenzitásaira, ahogyan az a 20.b ábrán látható. A nagyobb hullámszámoknál megjelenő két ν_{OH} sávösszetevőnek a szerkezeti OH-csoportokra kell vonatkozniuk, mert ezek változatlanok tűnnek a dehidratáció után. Másrészt a 3210 cm^{-1} -es csúcs veszt intenzitásából, így a víztől származó OH-csúcsként asszignálható. Ugyanez történik az 1620 cm^{-1} -hez közeli β_{HOH} sávval is (kinagyítva a 21.b ábrán). Mivel ezek a vízmolekulához rendelhető csúcsok nem tűnnek el teljesen, igen valószínű, hogy nyomnyi mennyiségben még ezek a minták is tartalmaznak H_2O -t. A röntgendiffrakciós vizsgálatok szerint azonban a dehidratált GO-1 nem tartalmaz vizet a rétegek közötti térben, így ezek az erősen adszorbeált vízmolekulák csak a rétegsíkok éleinél helyezkedhetnek el és/vagy a szilárd anyag apró üregeiben/pórusaiban vannak kondenzált állapotban¹¹. Egy másik érdekes vonása a vízmentes GO-1 spektrumának az eredeti, válszerű sáv szerkezet (1600 cm^{-1} -nél) átalakulása két különálló csúccsá, ami – közel a HOH deformációs rezgési csúcshoz – aromás körzetek $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ vázrezgéseinek megjelenésére utal.

Az izotópcserés kísérletekhez a vízmentes grafit-oxidokat egy másik, nehézvizet tartalmazó (100,0 atom% D_2O) exsikkátorba tettem 7 napra. A spektrum felvételéhez a fent részletezett drybox-technikát alkalmaztam, hogy megakadályozzam a mérés előtti részleges hidrogén←deutérium visszacserét.

¹¹ Itt hangsúlyoznom kell, hogy – mivel a grafit-oxidok mezoporozitása nagyon alacsony – a dehidratált GO-k víztartalma jelentéktelen, és így elhanyagolható hibát okoz a kémiai összetétel elemanalitikai meghatározásánál.



21. ábra (a) A légszáraz, (b) a dehidratált és (c) a deuterált grafit-oxidok DRIFT spektrumainak 1900-1500 cm^{-1} közötti része. Az ordináta skálája önkényes.

A grafit-oxidok hidrogénatomjainak deutériumatomokkal történő lecserélése abban nyilvánul meg, hogy az összes olyan rezgési módhoz tartozó csúcs alacsonyabb frekvenciák felé tolódik el, amelyhez az O-H rezgési módok belső koordinátái hozzájárulnak. A kapott spektrumokat a 20.c ill. a 21.c ábrán mutatom be. Az OH/OD izotopomer csúcspárokat világosan egymáshoz lehet rendelni, mivel a megfelelő D/H arányok (azaz a deutérium- és a protoncsúcsok hullámszámainak hányadosai) kitűnő egyezést mutatnak az elméletileg megjósolt értékkel ($2^{-1/2} = 0,707$). A 2700 és 1900 cm^{-1} közötti széles sáv sorozat, az 1200 cm^{-1} -es csúcs és az ujjlenyomat-tartomány fokozott abszorpciója (986 cm^{-1} -es csúcs) mind a hidrogén←deutérium izotópcseré-reakcióra utalnak. Másrészt, a C-OH specieszek intenzív β_{OH} sávja eltűnik. Ez azt jelenti, hogy a szerkezeti hidroxilcsoportok összes hidrogénatomja eltávolítható. Következésképpen a megfelelő OH nyújtórezgéseknek el kell tűnniük a spektrumból, ami teljesül is a 3630 és 3490 cm^{-1} hullámszámú csúcsokra. A deutériumcserélt grafit-oxidok spektrumában a 3200 cm^{-1} körüli elnyúlt, lapos sáv a HDO molekulák rezgéseire jellemző [89],

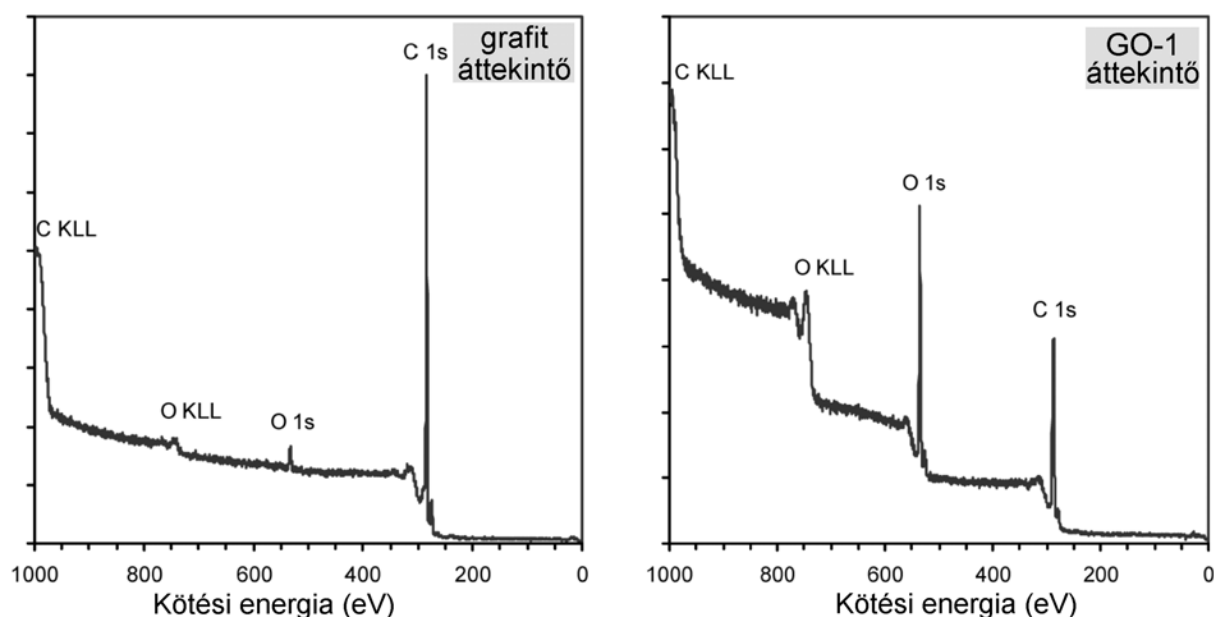
ami világosan jelzi azt, hogy ez a sáv eredetileg (a légszáraz anyagok színképében) a vízmolekulákra vonatkozott ¹². Tehát megállapítható, hogy a szárítás utáni izotópcserével lehetőség van a grafit-oxid infravörös spektrumában a ν_{OH} nyújtórezgések eredetének egyértelmű megkülönböztetésére. A 21.c ábra mutatja azt, hogyan hat a deuterálás az 1600 cm^{-1} -es csúcsra. A légszáraz és vízmentes grafit-oxidok spektrumaival ellentétben nem találhatók sávkomponensek 1616 cm^{-1} -nél. Ez az eredmény nemcsak arra utal, hogy nincsenek vízmolekulák a D_2O -val cserélt GO-ban, hanem arra is, hogy nincs, vagy nagyon kevés olyan funkciós csoport van a vegyület szerkezetében, ami infravörös abszorpciót okozhat ezen hullámszámnál (ilyenek lehetnének pl. a pironok). Az intenzív csúcs hiánya a deuterálás után azt a korábbi (a légszáraz minták vizsgálatánál kapott) eredményt is alátámasztja, hogy a fenolcsoportok a lamellasíkokban (a szénváz „belsejében”) is előfordulnak. A spektrumok tanulmányozásakor még egy dolog szembetűnő: a szerkezeti OH-csoportok $\beta_{OH}-\beta_{OD}$ sáveltolódása egy, a légszáraz és vízmentes GO-1 színképeiben eltakart csúcsot fedett fel (1384 cm^{-1}). Ez valószínűleg szerves karbonátoktól származik [89]. Mivel ez a csúcs nem jelenik meg a jól oxidált minták esetén, ez a funkciós csoport csak egy köztitermék (de nem átmeneti termék, mert az adott mintában ez stabilis képződmény) lehet a grafit-oxid felületkémiájának evolúciójában.

4.1.6.3. XPS spektrumok

A röntgenfotoelektron-spektroszkópia módszere a szervesetlen szénvegyületek, köztük a grafit-oxid kémiai összetételének tanulmányozására különösen alkalmas, aminek az az oka, hogy az atomok törzselektronjainak röntgenfotonok által történő emissziója jellemző az adott atom anyagi minőségére (pontosabban a minta felületi rétegének atomos összetételére néhány nanométer mélységig), valamint mennyiségi analízisre is kiválóan alkalmas. Ezeken kívül a kiválasztott fotoelektron-csúcspozíciók pontos meghatározásával információ nyerhető az adott atom kötésiállapotáról (kémiai környezetéről). A grafit-oxid irodalmában található néhány XP spektroszkópiás vizsgálat [25,73,76,90], ám ezeknek egy része – véleményem szerint – többé-kevésbé pontatlannak tűnik, különösen a csúcs-asszignációk tekintetében.

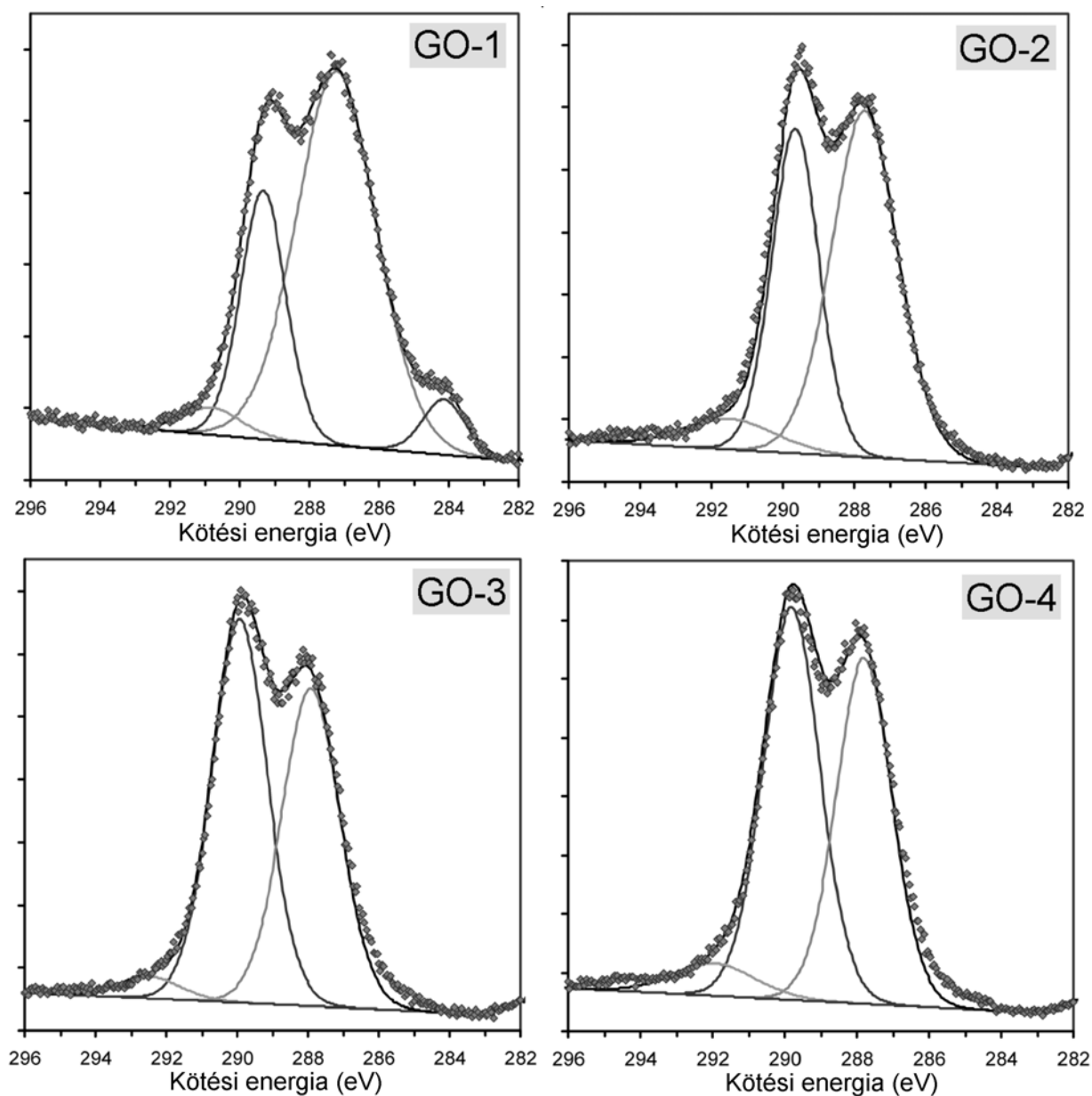
A grafit és a GO-1 minta áttekintő XPS-spektrumai a 22. ábrán láthatóak, amelyek szén- és oxigénatomok jelenlétét mutatják mindkét anyag felületén (a hidrogén detektálására az XPS nem alkalmas): mind a $C1s$ és $O1s$ fotoelektron vonalak, mind a C (KLL) és O (KLL) Auger-

¹² Itt meg kell jegyezni, hogy a HDO molekulák jelenléte várható volt. Ez azzal magyarázható, hogy a vízmentes grafit-oxidok hidrogéntartalmának lecserélése után a H atomok vagy H_2O , vagy HDO molekulákban fordulhatnak csak elő. Mivel azonban a D_2O nagy feleslegben van, ez utóbbinak a termodinamikai valószínűsége (az entrópiánövekedés miatt) szinte 100%.



22. ábra A grafit és a GO-1 áttekintő XP spektrumai

elektron vonalak beazonosíthatóak. Ahogyan az várható, a grafit-oxid oxigéntartalma sokkal nagyobb az oxidatív kezelésnek köszönhetően. Az, hogy a grafit is tartalmaz kisebb mennyiségű oxigént, egy lassú és csekély mértékű atmoszférikus oxidációval magyarázható [91]. Ezen vonalak közelében jellegzetes, ún. szatellit-csúcsokat találunk. A grafit spektrumának C1s régiója csak egyetlen aszimmetrikus csúcsot mutat, melynek középvonala 284,1 eV-os kötési energiánál van, de viszonylag szélesen (4-5 eV) elnyúlik a nagyobb energiák felé. Ez a vezetési sáv elektronjainak kollektív gerjesztésével összefüggésbe hozható, ún. plasmon-szatellit [92,93]. Másrészt, a grafit-oxidok nagy felbontású XP spektrumai (23. ábra) néhány viszonylag jól elváló csúcsot mutatnak, amelyek a különböző kémiai környezetben levő szénatomokra vonatkoznak. Az ábrán pontokkal jelölt kísérleti adatokra történő csúcs-illesztés abban az esetben volt kitűnő, amennyiben négy (a GO-1 mintánál) vagy három (a többi grafit-oxidnál) sávkomponenst alkalmaztam. A C1s jelek dekonvolúciója után kapott egyes szatellitek kötési energiái és a hozzájuk tartozó százalékos területarányok a 4. táblázatban találhatóak. A GO-1 első csúcsa ugyanabban a pozícióban van, mint a grafité, ami aromás szénatomok jelenlétét jelzi ebben a mintában is, valamint azt is, hogy az ún. feltöltődési hatás („charging effect”) a mérés alatt nem lépett fel. Ez akkor fordul elő, mikor a minta rossz elektromos vezető, ekkor ugyanis a kilépő elektronok pótlása a mintatartón át gátolt, ezért a mérés során – a röntgen fotonok hatására bekövetkező elektron kilépés miatt – a minta pozitív potenciálra töltődik fel. Ez esetben az elektronok, a feltöltődés mértékének megfelelően, a vártnál kisebb kinetikus energiával lépnek ki a mintából, azaz a valódinál kissé magasabb kötési energiát kapunk. A mérsékelten



23. ábra A grafit-oxid sorozat nagy felbontású XP spektrumai

4.táblázat A grafit-oxidok C1s jelének dekonvolúciója után kapott csúcsok XPS adatai: százalékos területarányok és kötési energiák (zárójelben)

Minta	1. csúcs %; (eV)	2. csúcs %; (eV)	3. csúcs %; (eV)	4. csúcs %; (eV)
GO-1	5,3 (284,1)	66,3 (287,2)	24,9 (289,3)	3,5 (290,8)
GO-2	-----	56,0 (287,7)	37,3 (289,6)	6,7 (291,5)
GO-3	-----	45,1 (287,9)	51,7 (289,9)	3,2 (292,5)
GO-4	-----	43,7 (287,8)	50,3 (289,8)	6,0 (291,9)

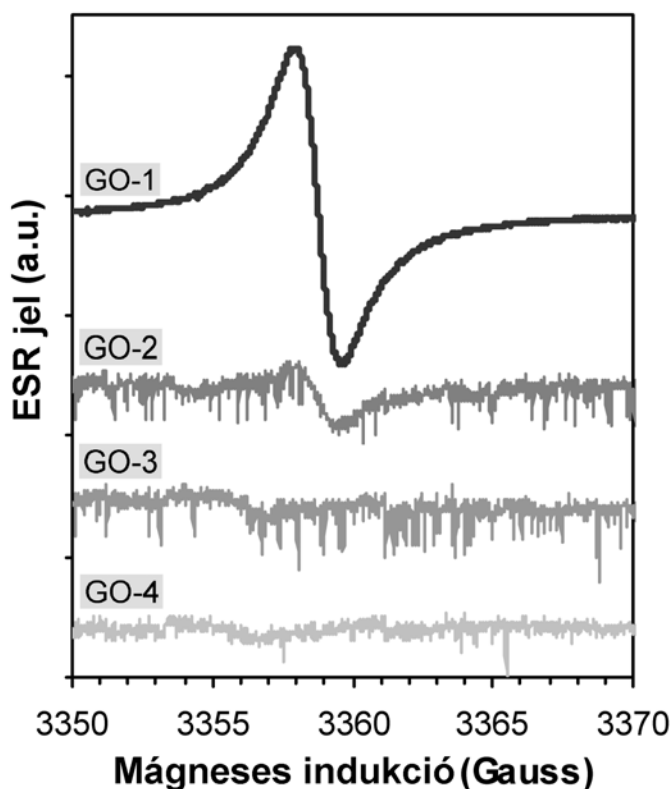
oxidált GO-1 azonban nem szigetelő: az aromás gyűrűrendszereknek ill. ezek körzeteinek eléggé kiterjedtnek kell lennie ahhoz, hogy egy adott mértékű elektromos vezetést biztosítsanak az anyagnak. A másik három Gauss-i csúcs olyan szénatomoktól származik, amelyek egy, kettő vagy három vegyértékkel oxigénatomokhoz kapcsolódnak. Minél több (nagyobb elektronegativitású) oxigénatom van jelen, annál nagyobb parciális pozitív töltés indukálódik ezeken a szénatomokon, következésképpen annál nagyobb kötés tartozik az adott szatellithez. Így a 287,2 eV-os csúcs alkoholokhoz, fenolokhoz és éterekhez, a 289,3 eV-os ketonokhoz és kinonokhoz, míg a 290,8 eV-os csúcs karboxilcsoportokhoz rendelhető. Ezen szatellitek kémiai eltolódásai – az irodalmi adatokkal összevetve – meglehetősen magasak. Például a 289,3 eV-os kötési energiát általában a grafit-oxid COOH csoportjainak tulajdonítják a C=O helyett. Véleményem szerint ugyanakkor ez nem lehetséges, mivel az ennek megfelelő 3. csúcs területe kb. 25% (sőt, a többi minta esetén még ennél is magasabb), azaz minden negyedik szénatomnak karboxilcsoportban kellene jelen lennie. Ez pedig még a legkisebb, nanometrikus GO lamellák esetén (melyekben az éleknél levő C-atomok aránya viszonylag magas) is messze nem teljesül. A nagy kémiai eltolódások ehelyett azzal magyarázhatók, hogy a grafit-oxidok oxigéntartalma a többi szervesetlen szénelapú anyagénak a többszöröse, így a szénatomokhoz közeli nagyszámú heteroatom elektronszívó hatása jóval kifejezettebb.

A többi (többször oxidált) GO minta spektrumában megfigyelhető változások világos korrelációt mutatnak az oxidáció mértékével. A 284,1 eV-os csúcs eltűnik, mert a jól oxidált grafit-oxidok már egyáltalán nem tartalmaznak aromás szénatomokat. Ezért nem is meglepő, hogy ezeknél az anyagoknál fellép a feltöltődési effektus (tehát a minták szigetelők és a spektrum felvétele során feltöltődnek), ami onnan látszik, hogy az összes szatellit kis mértékben a nagyobb kötési energiák felé tolódik el. A nagy felbontású C1s jel alakja is szembetűnően megváltozik: a ketonok csúcsa (mind intenzitásban, mint területben) fokozatosan megelőzi a 287,2 eV-os sávkomponenst. Ez azt sugallja (a grafit-oxid sorozat összegképleteivel és C/O arányaival összhangban), hogy a szénatomok átlagos oxidációs foka növekszik az egymást követő kémiai kezelések számával. Ez egyrészt azért van, mert a szénváz oxidálatlan aromás területeinek méretei fokozatosan csökkennek, majd ezek teljesen el is tűnnek, másrészt pedig bizonyos specieszek (pl. fenolok vagy éterek) ketonokká, kinonokká vagy karboxilcsoportokká oxidálódnak tovább.

4.1.6.4. ESR spektrumok

Legjobb tudomásom szerint a grafit-oxid elektronspin-rezonanciáját eddig még nem vizsgálták (az irodalomban található ugyan egy cikk rézionokkal cserélt, elektrokémiailag oxidált

grafit ESR vizsgálatáról, ebben viszont csak a Cu^{2+} -ionok elektronspin-rezonanciáját tanulmányozták [94]). Pedig a szénalapú anyagok ESR-vonalainak alakjára, szélességére és intenzitására a kémiai kezelések általában hatással vannak, és az elektronspinek is érzékenyek a mikroszkopikus környezetükben bekövetkező változásokra [95]. Amint az ismeretes, a grafit erős elektronspin-rezonanciáját a vezetési sávjában található elektronok gerjesztése okozza, viszont sok más szénbázisú szervesetlen vegyület (pl. az aktív szenek) csak egy gyenge és széles jelet ad, vagy egyáltalán nem mutat rezonanciát. Méréseim szerint (24. ábra) a GO-1 ESR-spektruma egy éles és intenzív derivatív csúcsot tartalmaz. Ennek kis szélessége arra utal, hogy ebben az anyagban – a grafittal ellentétben – a rezonancia nem a vezetési sáv elektronjaival van kapcsolatban, azaz nincsenek nagy távolságokra kiterjedt aromás szénrétegek, amelyek létre tudnának hozni egy vezetési sávot. A spin specieszek eredete ehelyett két féle lehet: a vegyületben vagy lokalizált párosítatlan elektronok (stabilis szabad gyökök) vannak, amelyek esetleg az élhelyeknél vagy más defekteknél találhatók, vagy (ahogyan azt *Collins* és *mtsai* javasolták [96]) rezonanciaenergia által stabilizált, mobilis π -elektronok, amelyek kondenzált, aromás gyűrűrendszerben fordulhatnak elő. Ezt a kérdést könnyen el lehet dönteni a többi minta spektrumának figyelembe vételével: a derivatív csúcs ugyanis már a GO-2 esetén is alig figyelhető meg, míg a GO-3 és GO-4 egyáltalán nem ad rezonanciát. A jel fokozatos eltűnése azt



24. ábra A grafit-oxid sorozat ESR-spektrumai. A nagy intenzitású GO-1 jelet (a könnyebb összehasonlíthatóság miatt) tizedakkora intenzitással ábrázoltam

bizonyítja, hogy a mérsékelten oxidált GO-1-ben kondenzált gyűrűkből álló aromás körzetek vannak, mert ha a lokalizált szabad gyökök lennének a spincentrumok, akkor a csúcs nem tűnne el az egymást követő oxidációs kezelések után, hanem épp ellenkezőleg: az egyre több tört kötés keletkezése miatt számuk növekedése és így nagyobb intenzitás lenne várható. Az ESR-spektroszkópia szolgáltatja tehát a végső bizonyítékot azzal kapcsolatban, hogy a GO-1 nem tartalmaz az oxidálószer által érintetlen graféneket vagy grafitkristályokat, és már az első oxidációs kezelés egy egységes grafit-oxid fázist termelt ki, ami a lamellái mentén nanométeres vagy szubnanométeres kiterjedésű, kondenzált poliaromás doméneket tartalmaz.

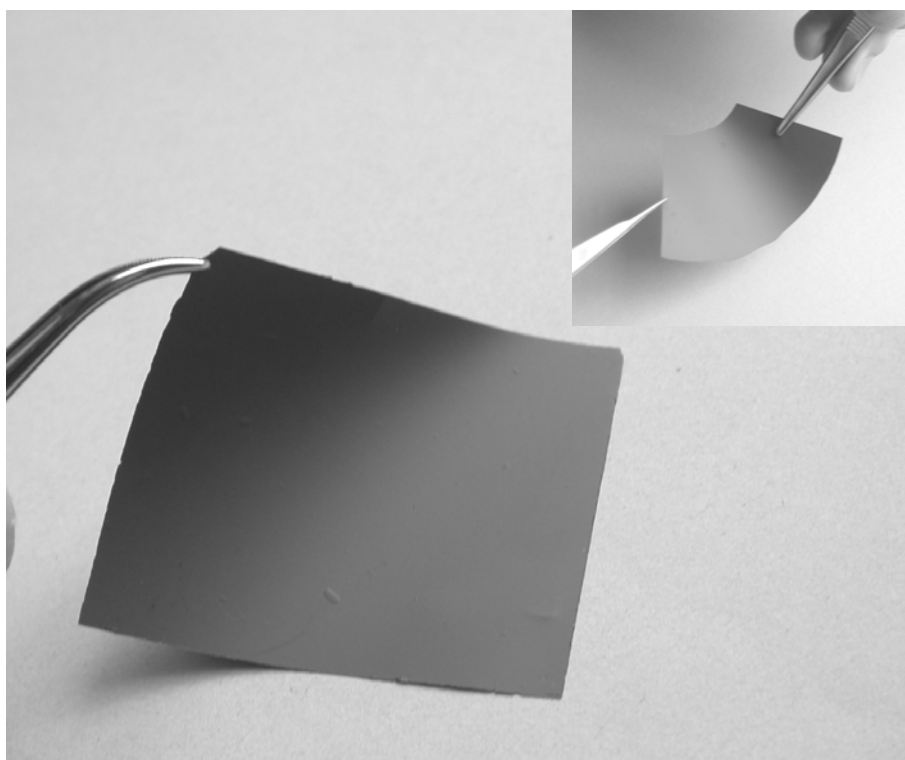
4.1.7. A grafit-oxid sorozat elektromos vezetése

Az XPS vizsgálatok arra mutattak rá, hogy a grafit-oxid minták elektromos vezetése eltérő, ennek nagyságáról azonban nem szolgáltatott információt. A vegyületek elektromos tulajdonságainak kvantitatív jellemzéséhez elektromosvezetőképesség-méréseket végeztem az erre alkalmas, ún. „négyponthoz” (négy elektródos) technikával. A porformájú minták vizsgálata során azonban mérés technikai nehézségek léptek fel: a minta porából ugyanis pasztillát kell készíteni, de az ennek során alkalmazott nagy nyomás könnyen előidézhetheti a GO részleges bomlását. A másik probléma az volt, hogy az elkészített pasztilla rossz mechanikai stabilitással rendelkezett, és az elektródokkal történő kontaktus létesítésekor darabokra esett szét. Ezek a nehézségek minden bizonnyal megoldhatóak lettek volna (pl. alkalmas kötőanyag felhasználásával), ám ehelyett egy másfajta mintát alkalmaztam. A grafit-oxidokból ugyanis nemcsak hordozón (pl. üvegen) rögzített ultravékony filmeket (amelyeket a 4.4. fejezetben ismertetek), hanem önállóan álló vékonyrétegeket (ún. „self-supporting film”) is elő tudtam állítani egy golyósmalomban nedvesítőléssel elkészített (nagyon jól diszpergált kis részecskéket tartalmazó) szuszpenzió beszárításával. Az így kapott film (amely sok tekintetben a floppylemezek mágneses adattároló-gyűrűjének anyagára hasonlít) flexibilis, a viszonylag enyhe mechanikai behatásoknak ellenáll és ollóval vagy pengével elméletileg tetszőleges forma alakítható ki belőle (25. ábra).

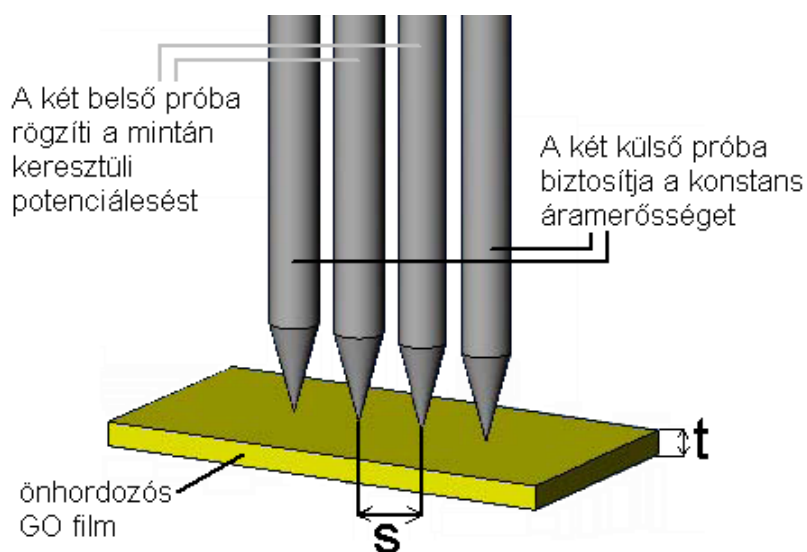
A vékonyrétegek vezetőképesség-mérésének négyponthoz próbája (amelynek a sematikus reprezentációja a 26. ábrán látható) négy elektródot alkalmaz lineáris elrendezésben. A két szélső elektródra áramot kapcsolunk, amelynek erősségét a műszer a mérés alatt egy általunk meghatározott, konstans értéken tartja. Eközben a középső elektródokhoz csatlakoztatott voltméter méri a minta ellenállása miatt bekövetkező potenciálesést. A minta fajlagos ellenállása (ρ) a következő összefüggés alapján számítható ki [97]:

$$\rho = \frac{U}{I} \times \frac{\pi}{\ln 2} \times t \times f\left(\frac{t}{s}\right) \quad (2)$$

ahol U a potenciálesés, I az áramerősség, t a minta vastagsága, s pedig az elektródok közötti távolság. Az $f(t/s)$ egy korrekciós faktor, értéke táblázatokban szerepel. A pasztillás méréseknél fontos ennek a tényezőnek a figyelembe vétele, azonban a vékonyrétegek vizsgálatánál gyakorlatilag nincs jelentősége (értéke ≈ 1), mert a minta vastagsága nagyságrendekkel kisebb az elektródok közötti távolságnál. Annál nagyobb jelentősége van a filmvastagság pontos ismereté-



25. ábra A GO-1 önhordozós filmjei. A nagyobb ábra téglalap alakú filmjét használtam rétegvastagság meghatározásához és a vezetőképesség-méréshez



26. ábra Vékonyrétegek ellenállásmérésének sematikus ábrája

nek. Ezt legtöbbször csak bonyolultabb műszeres mérés technikákkal (pl. mikroszkópiával vagy optikai módszerekkel) lehet meghatározni, ez esetben viszont egyszerű tömegmérés is megfelelő, amit az tesz lehetővé, hogy az önálló GO film egy jól definiált területű téglalappá (pontosabban téglatestté) vágható ki. A 25. ábrán látható téglalap alakú GO-1 film oldalhosszai 35 ± 1 és 42 ± 1 mm-esek, így területe 1470 mm^2 . A GO-1 számított sűrűségének ($1,90 \text{ g/cm}^3$, lásd a Függelékét) és mért tömegének ($43,5 \pm 0,1 \text{ mg}$) ismeretében meghatározható a minta térfogata ($22,9 \text{ mm}^3$). A téglatest térfogata az alapterületének és magasságának szorzata. Mivel a magasság itt pontosan a rétegvastagságnak felel meg, ennek értékére $15,6 \text{ }\mu\text{m}$ adódik.

A grafit-oxid sorozat fajlagos ellenállásait az 5. táblázat mutatja. A nagymértékben oxidált minták önálló rétegei esetén a műszer nem tudott akkora feszültséget rákapcsolni a két szélső elektródra, hogy közöttük konstans, de főleg: mérhető áram folyjon. A műszer paramétereiből (a legnagyobb alkalmazható feszültség mellett mérhető legkisebb áramerősség) így csak azt tudtam meghatározni, hogy legalább mekkora a minták fajlagos ellenállása. Ennek számértéke $3 \text{ M}\Omega\text{m}$, ami azt jelenti, hogy a minták szigetelők. Ez összhangban van az XPS mérések során tapasztalt feltöltődési effektussal. A GO-1 film azonban jól mérhető volt, mert $1 \text{ }\mu\text{A}$ áramerősség mellett a belső elektródok között 450 mV potenciálkülönbséget regisztráltam. A (2) egyenlet alapján így $31,8 \text{ }\Omega\text{m}$ fajlagos ellenállás adódik, tehát a GO-1 elektromos vezetése legalább százezerszer nagyobb a többszörösen oxidált GO mintáknál. Hogy fogalmunk legyen, mekkora ez az érték, hasznos ezt összehasonlítani az 5. táblázat néhány jól vezető anyag fajlagos ellenállásával. Ebből azt tudhatjuk meg, hogy a legjobban vezető fémhez (Cu), de még a nagymértékű anizotrópiával rendelkező grafithez képest is a GO-1 fajlagos ellenállása több nagyság-

5.táblázat A grafit-oxidok és különböző referencia anyagok fajlagos ellenállásai

Minta	Fajlagos ellenállás (Ωm)
réz	$1,7 \times 10^{-8}$
grafit *	$3,9 \times 10^{-7}$
grafit **	10^{-4}
polikristályos grafit	8×10^{-6}
GO-1	31,8
GO-2	$>3 \times 10^6$
GO-3	$>3 \times 10^6$
GO-4	$>3 \times 10^6$

* a c-tengelyre merőlegesen, a grafének síkjában

** a c-tengellyel párhuzamosan, a grafénsíkokra merőlegesen

renddel nagyobb, tehát gyakorlatilag egy félvezetőről van szó. Ez nem is meglepő, mert az ESR mérésekből kiderült, hogy nincsenek nagy távolságokra kiterjedő, vezetési sávval rendelkező grafitos területek, hanem csupán kisebb, legfeljebb néhány nanométeres távolságokra kiterjedő konjugált π -elektron rendszerek. Ezek azonban nem lehetnek teljesen izoláltak, mert ebben az esetben a GO-1 egyáltalán nem vezetné az áramot, a vegyület mégis félvezető sajátosságú. Erre a legkézenfekvőbb magyarázatot az adhatja, hogy az elektrontranszportot többféle folyamat együttesen hozza létre, ám ezek hatékonysága eltérő. Véleményem szerint a kondenzált aromás gyűrűk nanometrikus területein belül az elektronvezetés gyors, bár a grafit-hoz képest lassabb, mert a vezetési sávot sokkal kevesebb molekulapálya alakítja ki, ezért az elektronok nem biztos, hogy tetszőlegesen kicsiny energiával gerjeszthetők, és így valamelyest gátolt a gyorsulásuk az elektromos térben. Az elektrontranszport viszont sokkal inkább gátolt az aromás régiók közötti jól oxidált területeken (ahol nincsenek sp^2 szénatomok), valamint az egyes lamellák közötti térben. Az elektronok elmozdulása itt csak az alagúteffektus segítségével lehetséges. Összességében ugyanakkor megállapítható, hogy a grafitból az erélyes oxidációs reakcióval nyert grafit-oxidok elektromos vezetőképessége az oxidációs kezelések egyszerű ismétlésével széles tartományban változtatható, a félvezetőn át a szigetelő állapotig. Ez pedig egy nagyon hasznos tulajdonság, ami véleményem szerint a grafit-oxid jövőbeli felhasználását is alapvetően fogja meghatározni.

4.1.8. A szerkezetvizsgálati eredmények egyeztetése a grafit-oxid korábbi modelljeivel és javaslat egy új szerkezeti modellre

A fentiekben részletezett analitikai technikák világosan rámutatnak arra, hogy a grafit-oxid korábbi szerkezeti modelljei (5-9. ábrák) nem tarthatók fenn minden tekintetben, mert mindegyikük tartalmaz több-kevesebb szerkezeti vonást, amelyeket nem lehet összeegyeztetni a GO megfigyelt tulajdonságaival. Ezeket a 6. táblázat foglalja össze, amelyben a (+) ill. a (-) jelzés arra utal, hogy a kérdéses modellel megmagyarázható-e az adott sajátosság vagy nem. A modellek legfontosabb hátrányait az alábbiakban ismertetem:

1. A Hofmann modell nem tartalmaz hidrogénatomokat, amelyek pedig kétségtelenül részei a szerkezetnek. Ezért természetesen a legtöbb szerkezetvizsgálati módszer eredménye nem értelmezhető ezzel a szerkezettel.
2. A Ruess modell nem számol el a karbonilcsoportok jelenlétével. A modell egyszerű ciklohexánváza kézenfekvő lenne, viszont az összegképlet teljesüléséhez a tertaéderesen koordinált (sp^3) szénatomok közötti kettős kötéseket feltételez, ami igen kedvezőtlen szerkezeti elem, és minden bizonnyal nem is létezik.

6. táblázat A korábbi és az új szerkezeti modellek előnyei és hátrányai

Tulajdonság	Hofmann	Ruess	Scholz-Boehm	Nakajima-Matsuo	Lerf-Klinowski	új modell
Összegképlet	–	+	+	+	+	+
Nagymértékben torzult vagy instabilis szerkezeti elemek hiánya	+	–	+	–	+	+
Röntgendiffraktogram	+	+	+	+	+	+
Oxidatív karakter	+	–	+	+	+	+
IR spektrum	–	–	–	+	–	+
NMR spektrum	–	–	–	–	+	+
ESR spektrum/ elektromos vezetés	–	–	+	–	+	+
XPS spektrum	–	–	+	–	–	+
Savas specieszek jelenléte a lamellák felületén	–	–	+	–	–	+

3. Instabilis szerkezeti elemek a Nakajima-Matsuo modellben is előfordulnak, pl. kvázipentakovalens szénatomok (azt feltételezték, hogy részleges negatív töltést hordozó karbonilcsoportok három másik szénatomhoz kapcsolódnak). Ezen kívül, véleményem szerint, a modellben szereplő karbokationszerű specieszek nem létezhetnek, mert azonnal reagálniuk kellene a szomszédos, axiális helyzetű $C=O^{\delta-}$ csoportokkal, és 1,3-étereket képezniük. Másrészt, a 2-es fokozatú grafit-fluoridéhoz hasonló szénváz, amelyet a GO fluorozása alapján javasoltak, figyelemre méltó jellemzője modelljüknek.

4. A Lerf-Klinowski modell csak a GO lamellák éleinél található karboxilcsoportok részeként feltételez $C=O$ specieszeket. Az XPS spektrumokban megjelenő $C=O$ szatellit nagy területe, valamint a grafit-oxid nátriumsójának infravörös spektrumában a karboxilátion-csúcsok hiánya azt igazolja, hogy a GO lamellasíkjai mentén tekintélyes mennyiségű karbonilcsoport van jelen ketonok és/vagy kinonok formájában.

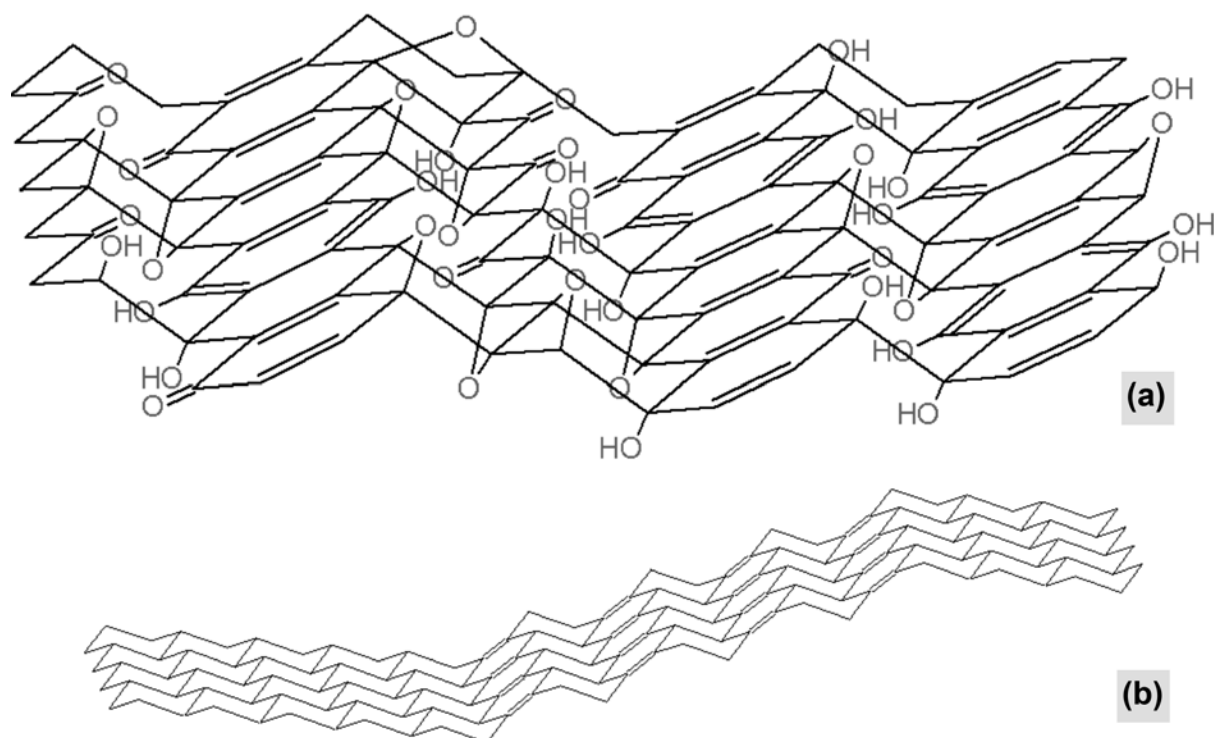
5. A Scholz-Boehm modell az egyetlen, amely megmagyarázza a grafit-oxid „planáris” aciditását, azaz a nemcsak a lamellák élei mentén, hanem a szénváz síkjában vagy annak felületén is savas funkciós csoportokat feltételez. Ez pedig egyértelmű kísérleti tapasztalatom volt a később tárgyalásra kerülő sav-bázis titrálásoknál, de ezt támasztja alá az a nagyszámú röntgendiffrakciós tanulmány is, amelyek (savas) kationcserélő helyek jelenlétét jelezték a réteges vegyület

interlamelláris terében. *Scholz* és *Boehm* enol-oxo tautomériát feltételeztek a grafit-oxid esetén, és az enolforma biztosítja a savas tulajdonságot. Az ugyanakkor általánosan elfogadott tény, hogy a tautomer egyensúly nagymértékben a ketoforma felé van eltolódva, és a szerzők nem javasoltak olyan szerkezeti elemet, amelynek jelenléte kedvezményezett enolizációt okozhatott volna. A másik probléma, amelyre ők maguk is rámutattak az az, hogy modelljükben C-H kötések is fel kellett tételezniük (a tautomeria miatt), amelyeknek meg kellett volna jelenniük az infravörös spektrumokban.

Új szerkezeti modell

A grafit-oxid kémiai szerkezetének leírásához a Scholz-Boehm modellt vettem alapul, amelyen olyan módosításokat végeztem, hogy ezáltal a lehető legtöbb, a GO-val kapcsolatos jelenséget és kísérleti eredményt meg lehessen magyarázni. A 27.a és b ábrán bemutatott modell egy fűrészfogszerű szénvázsal rendelkezik, amelyben a szalagszerű elrendezésű, síkalkatú szén-hatszögeket C=C kettős kötések kapcsolják össze. Ezeket a szalagokat szék konformációjú ciklohexángyűrűkből álló (szintén szalagszerű) területek kapcsolják össze egy kétdimenziós vázzá. Míg *Scholz* és mtsai azt javasolták, hogy a szén-hatszögek közvetlenül C-C kovalens kötéssel vannak összekötve (így a közöttük levő „szalag” csak egy ciklohexángyűrűnyi szélességű), ez az új modell azt szemlélteti, hogy a ciklohexán-régiók oldalirányú kiterjedését meg lehet növelni anélkül, hogy ezáltal a gyűrűben feszültség keletkezne. Érdekes, hogy az így létrejött szénváz a Ruess és a Scholz-Boehm modell keveréke, mert véletlenszerű elrendezésben két fajta területből áll: a transz-módon összekapcsolt ciklohexángyűrűkből és a fűrészfogszerűen redőzött hatszög-szalagokból (27.b ábra). Mérsékelt oxidáció esetén a grafit-oxid még kisebb (nanometrikus) területekre korlátozódó kondenzált aromás gyűrűrendszereket is tartalmaz, ám ezek nem léteznek a jól oxidált mintákban. A modellben szereplő specieszek a következők: az alkoholos (tercier) OH-csoportok és az 1,3-éterek a ciklohexánrétegekhez és a redőzött hatszögsíkok szénatomjaihoz is kapcsolódhatnak, és a szénváz általános síkja alá és fölé is mutathatnak, míg a gyűrűs ketonok és kinonok a hexagonális szalagokhoz csak ott kapcsolódhatnak, ahol a C-C kötések elhasadtak. Ezeken túl, a rétegsíkok belsejében fenolos hidroxilcsoportok jelenléte is elképzelhető (és az IR-vizsgálatok is erre utalnak), amivel a grafit-oxid planáris savasságát könnyen meg lehet magyarázni anélkül, hogy C-H kötések és instabilis enolcsoportokat kellene feltételezni. Az egymást követő oxidációs kezelések megnövelik az oxigéntartalmú funkciós csoportok mennyiségét, amellyel együtt jár a felületi speciáció megváltozása, evolúciója is: a szerves karbonátok pl. csak köztitermékek, míg mások, így az alkoholos hidroxilcsoportok és 1,3-éterek tovább oxidálódhatnak ketonokká, vagy a C=C

kettős kötések egy része szintén reagálhat az oxidálószerrel (és belőlük epoxidok vagy vicinális diolok keletkezhetnek).

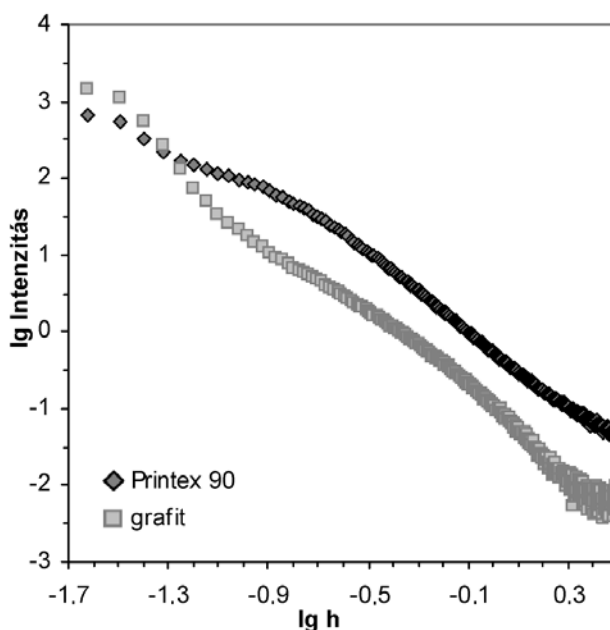


27. ábra A grafit-oxid új szerkezeti modellje: (a) a felületi speciáció és (b) a redőzött szénváz

4.2. A grafit és a grafit-oxidok nanoszerkezetének vizsgálata és fajlagos felületük meghatározása

A szénbázisú anyagok (grafit, aktív szenek, kormok, humuszanyagok, stb.) felületi jellemzőinek és nanoszerkezetének vizsgálatára a kisszögű röntgenszórás (SAXS) módszerét széles körben alkalmazták [98-102]. Grafit-oxid szuszpenziók röntgenszórásával kapcsolatban mindössze egy dolgozat található az irodalomban [1], porformájú szilárd mintákkal kapcsolatban nincsenek közölt eredmények. A SAXS pedig a kolloid rendszerek olyan sajátosságaira nyújt információt, mint pl. a porozitás, a fajlagos felület, a részecskemorfológia, a fraktáldimenzió, vagy a korrelációs hossz, ami a diszperz rendszer szubmikroszkópos inhomogenitásaira jellemző adat. A kis szögek esetén észlelhető röntgenszóródást a mátrixanyag elektronsűrűségének térbeli inhomogenitása által képzett szórócentrumok okozzák. A szóródott röntgensugarak irányát és intenzitását a szórócentrumok kiterjedése és alakja határozza meg. A jelenség elméleti alapjai és a kinyerhető szerkezeti paraméterek definíciói a fent említett közleményekben ill. az általuk hivatkozott kézikönyvekben megtalálhatóak.

A módszer alkalmazhatóságát egy „Printex 90” elnevezésű mintán teszteltem (ez egy részben grafitizálódott korom), ami a műszer beállítására szolgáló, jó szórási tulajdonságú standard anyag. Ennek szórásgörbéje (a grafitéval együtt) a 28. ábrán látható, a szerkezeti paraméterek pedig a 7. táblázatban találhatók. A szórásgörbe Porod-tartományából meghatározott D_S felületi fraktáldimenziók azt jelzik, hogy a grafitminta felülete teljesen sík, míg a koromrészecskék felülete nem teljesen sima. Az utóbbi fajlagos felülete jó egyezést mutat a nit-



28. ábra A Printex 90 és a grafit szórásgörbéi logaritmikus reprezentációban

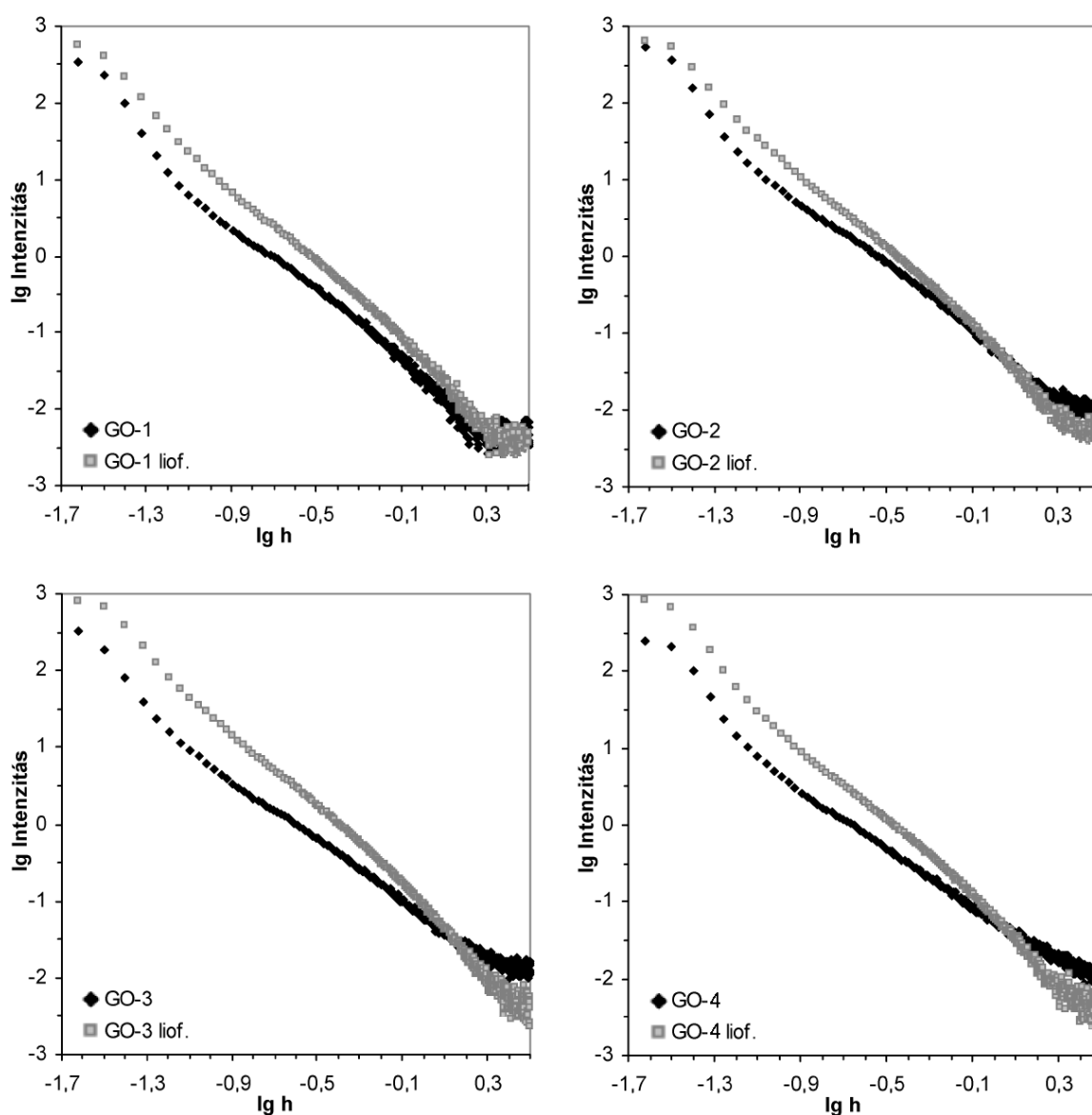
rognadszorpcióval mért BET-felülettel. Ez azt jelenti, hogy a minta nem tartalmaz zárt pórusokat, a nitrogénmolekulák a szénrészecskék teljes külső és belső felületéhez hozzáférnek, így ugyanakkora értéket mérnek, mint a kisszőgű röntgenszórás. A grafit SAXS-felülete ennek csak mintegy a fele, a BET-felület pedig még ennél is kisebb. Ez már a szórásgörbéből is valószínűsíthető volt, mert a Guinier-tartományon kívül minden szórásvektor (tehát szórási szög) esetén lényegesen nagyobb intenzitást mértem a Printex 90-re.

A grafit-oxid porminták mérésével együtt az azokból liofilizálással (fagyasztva szárítással) előállított mintákat is megvizsgáltam. A szórásgörbéket a 29. ábra mutatja, a SAXS paramétereket és a fajlagos felületeket pedig a 7. táblázat (ez utóbbiak meghatározásához felhasznált Porod-féle függvények a 30. ábrán láthatóak). A porformájú GO-1 minta felületi fraktáldimenziója 2,35, ami azt jelzi, hogy az oxidáció során a grafitlamellák merev, sík felülete töredezettebbé, redőzötté válik, nagyjából olyan mértékben, mint a Printex 90 korom esetén, amelyben a grafének nem, vagy csak igen kis mértékben rendeződtek háromdimenziós grafitszerű krisztallitokká. Hasonló fraktáldimenzió igen gyakran fordul elő a természetben (sőt, a sík felületek inkább kivételnek, mint általánosnak tekinthetők), pl. Borkovec és mtsai megmutatták, hogy a $D_s = 2,4$ egyfajta univerzális érték a talajszemcsék esetén [103]. Az oxidáció során a fraktáldimenziók egyre nagyobbak lesznek, a GO-4 minta esetén már a lehetséges legmagasabb érték tapasztalható.

7. táblázat A vizsgált minták SAXS paraméterei

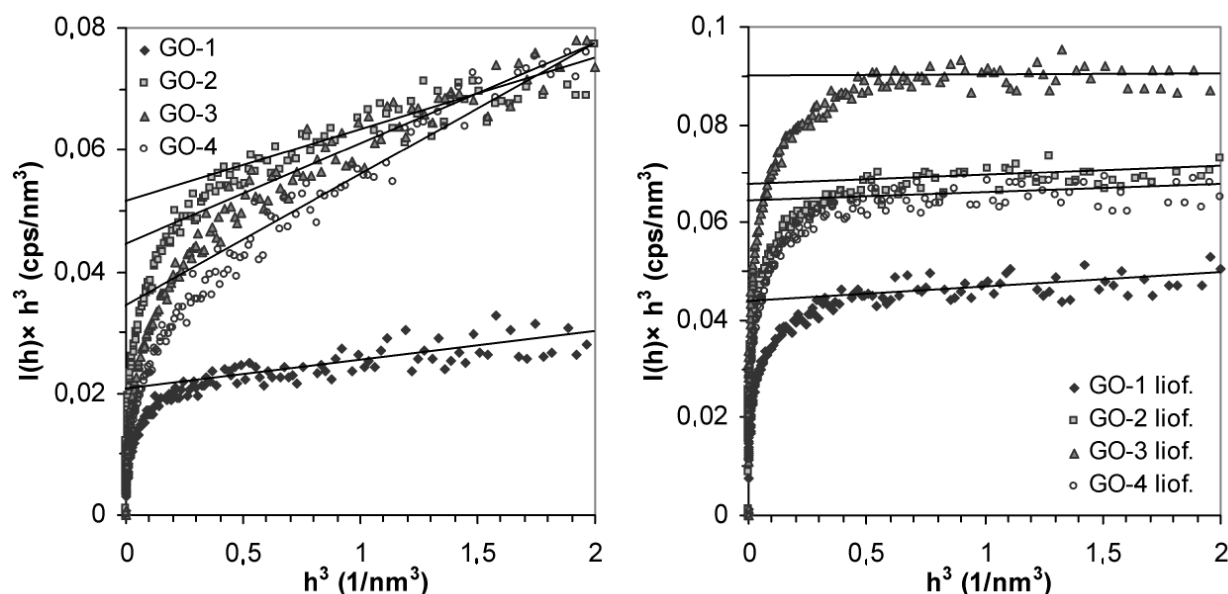
Minta		D_s	K_p (cps/nm ³)	Q (cps/nm ²)	K_p/Q (nm ² /nm ³)	l_c (nm)	A_{BET}^S (m ² /g)	A_{SAXS}^S (m ² /g)
Printex 90		2,38	0,505	3,487	0,145	13,8	232	220
Grafit		2,02	0,109	1,518	0,071	28,0	11	101
GO-1	por	2,35	0,021	0,316	0,067	29,6	3	108
	liof.	2,03	0,043	0,679	0,063	31,7	26	145
GO-2	por	2,66	0,052	0,503	0,104	19,2	20	129
	liof.	2,01	0,067	0,937	0,072	27,8	40	159
GO-3	por	2,94	0,044	0,339	0,130	15,4	6	151
	liof.	2,03	0,090	1,208	0,075	26,8	43	167
GO-4	por	3,02	0,034	0,254	0,134	14,9	17	181
	liof.	2,02	0,0641	1,004	0,0638	22,2	30	194

Ez azt jelenti, hogy az oxidáció folyamán a lamellafelületek durvasága egyre kifejezettebbé válik, ami összhangban van az elektronmikroszkópos képeken (11. ábra) látható, kisebb (GO-1) ill. nagyobb (GO-4) mértékben redőzött, töredezett részecskék megjelenésével. Érdekes módon a liofilizált minták felületi fraktáldimenziója 2-vel egyenlő, függetlenül az oxidáltság mértékétől. Mint az ismeretes, a fagyasztva szárítás során az eredeti szuszpenzió szerkezete, így valószínűleg a diszpergált grafit-oxid membránok konformációja is megmarad a liofilizálás során, így a 2-es fraktáldimenzió arra utal, hogy a grafit-oxidok szuszpenziójában a részecskék síkalkatúak. *Titelman* és *mtsai* szuszpenziós SAXS mérései is pontosan ezt mutatták [1], ugyanakkor korábbi statikus fényszórásmérések arra utaltak [37,38], hogy a GO „polimerizált membránok” vizes közegben, széles pH-tartományban „gyűrődött”, 2,5-es felületi fraktáldimenzióval jellemezhető téralkatot vesznek fel. Így a jelenség pontos magyarázatára további vizsgálatok szükségesek.



29. ábra A porformájú és a liofilizált grafit-oxidok szórásgörbéi logaritmikus reprezentációban

A grafit-oxid/levegő (szilárd/gáz) diszperz rendszerére jellemző inhomogenitás-távolságok, azaz a korrelációs hosszak az anyag nanoszerkezetére utalnak. Megfigyelhető, hogy mind a porformájú, mind a liofilizált minták esetén ezek a távolságok egyre kisebbek az oxidációs kezelések ismétlésével, tehát hasonló tendencia figyelhető meg, mint a röntgendiffrakciós vonal szélesedésből kapott c-tengelyirányú (a lamellásíkokra merőleges) krisztallitméretek esetén: az oxidáció során a grafit, majd az abból kialakult részlegesen ill. jól oxidált grafit-oxid részecskék részlegesen dezaggregálódnak.



30. ábra A porformájú és a liofilizált grafit-oxid sorozat Porod-féle függvényei

A grafit-oxid porminták nitrogénadszorpcióval meghatározott fajlagos felületei meglehetősen kicsinyek. Ezek a minták tehát kompakt, nyitott mezopórusokat csak elenyésző mennyiségben tartalmazó anyagok. A liofilizálás után valamelyest nő a fajlagos felület, ám ez a kezelés sem tesz sokkal nagyobb felületet elérhetővé a nitrogénmolekulák számára (amelyek a GO mikropórusaiba (az interlamelláris térbe) sem képesek bejutni. A kisszögű röntgenszórással meghatározott fajlagos felületek ugyanakkor (a kiindulási grafithez hasonlóan) jóval, akár egy nagyságrenddel is nagyobbak a BET-felületeknél. Ennek okát abban látom, hogy a N_2 molekulák az összetapadt GO részecskékből álló porhalmaz zárt pórusaiba nem képesek behatolni, a röntgensugarak szóródása viszont a szórócentrumok teljes felületét méri. A SAXS felületek azonban korántsem feleltethetők meg a teljes mértékben diszpergált (elemi lamellákra hasított) grafit-oxidok teljes felületeinek (ezeket a *Függelékben* található geometriai modellszámítással határoztam meg), mert a homogén szórócentrumok nem az egyedi oxidált graféneknek, hanem azok aggregátumainak felelnek meg.

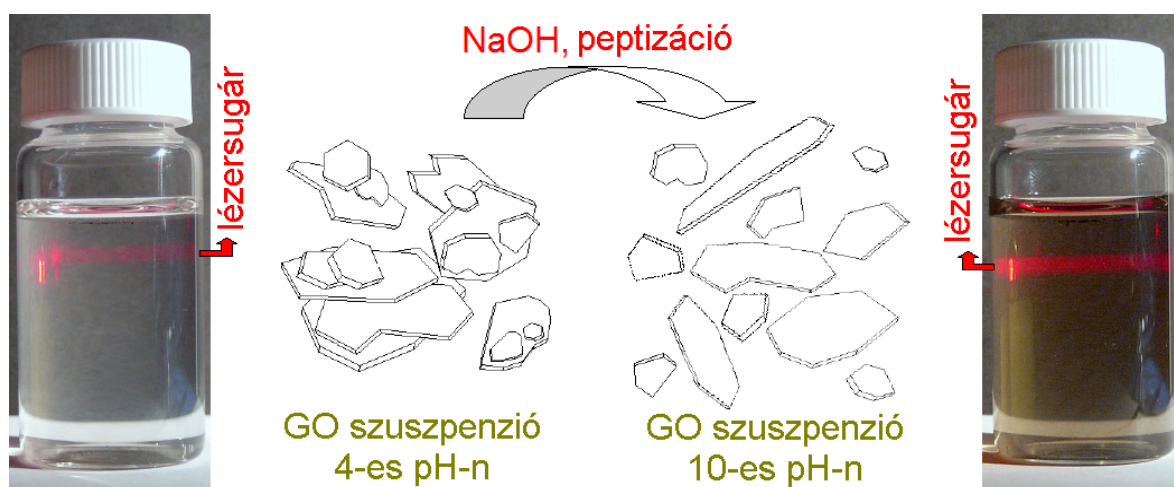
4.3. A grafit-oxid pH- és ionerősségfüggő felületi töltéssűrűségének meghatározása

A grafit-oxid kolloidkémiai viselkedését először Hanns-Peter Boehm csoportja tanulmányozta az 1950-es években, a szerkezetre vonatkozó vizsgálataikkal párhuzamosan [20]. A kutatók azt figyelték meg, hogy a grafit-oxid peptizálható híg bázikus oldatokban, és az így kapott stabil vizes szuszpenzió sav hozzáadásakor azonnal koagulál. Ez a jelenség arra utal, hogy a pH fontos szerepet játszik a GO elemi lamelláinak aggregációs/dezaggregációs folyamataiban. A szénalapú anyagok (aktív szenek, korom stb.) szakirodalmában ugyan részletes tanulmányok születtek ezen anyagok sav-bázis tulajdonságainak jellemzésére [104-106], viszont a GO esetén a fent említett jelenségek magyarázatára és kvantitatív jellemzésére eddig nem sok eredményt közöltek. A grafit-oxiddal kapcsolatos kísérletekben főleg a klasszikus Boehm-módszert alkalmazták (ami különböző erősségű savak és bázisok feleslegének visszatitrálásán alapul) [20,21], míg a közvetlen titrálások csak arra korlátozódtak, hogy az alkalimétrikus titrálási görbék inflexiós pontjából kationcsere-kapacitást (CEC, „cation exchange capacity”) határozzanak meg [48,107], de pl. a CEC ionerősségtől való függését mindig figyelmen kívül hagyták. A felületi töltéstulajdonságok pontos ismerete ugyanakkor elengedhetetlenül fontos ahhoz, hogy a GO vizes szuszpenzióinak kolloid stabilitásával és reológiai, adszorpció és elektrokinetika tulajdonságaival kapcsolatos jelenségeket megértsük és meg tudjuk magyarázni. A potencio-metriás sav-bázis titrálás (megfelelő körülmények közötti) alkalmazása egy nagyon hasznos eszköz a különféle szerves kolloidokon kialakuló felületi töltések és az általuk létrehozott elektrosztatikus tér kvantitatív jellemzésére [106,108]. Munkám során azt tapasztaltam, hogy ez a módszer sikeresen alkalmazható a grafit-oxid esetén is.

4.3.1. A GO lúgos közegben történő spontán peptizációjának kvalitatív jellemzése

Egy híg vizes szuszpenziót készítettem a GO-1 mintából ($0,1 \text{ g/dm}^3$), amelynek pH-ja egyhén savas, 4,5 körüli, és rövid ultrahangozás után megfigyeltem a változásokat. A felülúszó (amelyet egy lézerceruzával világítottam át) észrevehető fényszórása azt jelezte, hogy a szilárd anyag részlegesen dezaggregálódott, és a közegben finoman elosztatott kolloid részecskék találhatók. Ennek ellenére a durva szemcsék még szemmel is láthatóak voltak, amelyek rövid időn belül ki is ülepedtek. A szuszpenzió fényképfelvétele a 31. ábra bal oldalán látható: egynapos állás után tiszta felülúszó és kompakt üledék keletkezett. A durva lamella-aggregátumokat sem hosszantartó keverés, sem erős ultrahangos kezelés nem tudta elhasítani. NaOH hozzáadása viszont gyors és spontán exfoliációt és így egy stabilis kolloid diszperziót

eredményezett, amint azt az intenzív fényszórás is mutatta (jobb oldali felvétel). Figyelemre méltó volt az is, hogy az egynapos állás után nem látszódott üledék az edény alján.



31. ábra A GO-1 vizes szuszpenziójának stabilitása és fényszórása 4-es és 10-es pH-n

4.3.2. A grafit-oxid felületi töltéshordozó csoportjainak mennyiségi meghatározása

Ha a grafit-oxidot vizes közegben diszpergáljuk, a lamelláinak felületén és éleinél töltések alakulhatnak ki minden olyan felületi helyen ill. funkciós csoporton, amelyek disszociációt szenvedhetnek vagy képesek ionokat adszorbeálni a folyadékfázisból. Tekintetbe véve a GO szerkezeti modelljében szereplő funkciós csoportok sav-bázis reakcióit, a lehetséges töltéskialakulási mechanizmusok a következők:

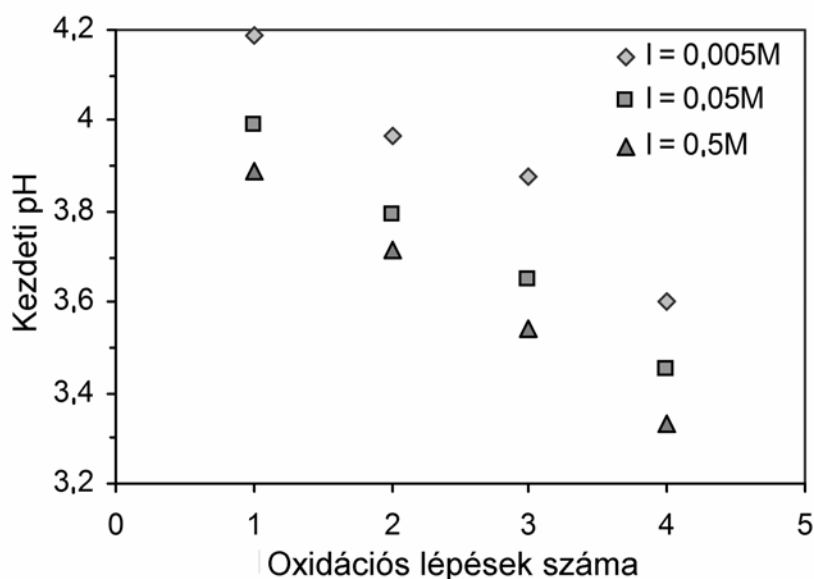
1. A karboxilcsoportok deprotonálódása: $\text{>C-COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{>C-COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$.
2. A fenolos OH-csoportok deprotonálódása: $\text{>C=C-OH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{>C=C-O}^- + \text{H}_3\text{O}^+$.
3. A Lewis-bázisként viselkedő grafitos/kondenzált aromás π -elektronrendszerek protonkomplexálása: $\text{C}_\pi + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_\pi\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$.
4. Különböző bázikus oxigén-specieszek (éterek, karbonilcsoportok) protonálódása.

Az elő két reakció negatív töltésű felületi helyeket produkál, míg a (3) és (4) pozitívat. A titrálási eredmények fogják eldönteni, hogy a grafit-oxid esetén ezek közül mely folyamatoknak van kémiai realitása. Az viszont nyilvánvaló, hogy a fenti egyensúlyi reakciók mindegyikében szerepelnek a H_3O^+ vagy az OH^- -ionok. Ezeket a vizes kolloid rendszerekkel foglalkozó szakirodalomban potenciálmeghatározó ionoknak nevezik, mivel koncentrációjuk közvetlenül meghatározza a részecskék felületén kialakuló elektromos potenciált (ψ_0) és így – közvetve – a felületi töltéssűrűséget (σ_0). Kis potenciálok esetén ugyanis [109]:

$$\sigma_0 = \varepsilon \times \kappa \times \psi_0 \quad (3)$$

ahol ε a dielektromos állandó és κ az ún. κ -paraméter, ami egyenesen arányos az ionerősséggel ($I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$, ahol c_i és z_i a rendszerben jelen levő, adott i ion koncentrációja ill. töltésszáma). A GO-hoz hasonló, felületi töltéssel rendelkező kolloidok esetén a sík lamelláris felületek között fellépő kölcsönhatás teljes potenciális energiájának egyik tagja (V_R) a taszító kölcsönhatásokat írja le [110]. Ez a tag az elektromos kettősrétegek közötti taszításból ered (mivel a lamellák azonos előjelű töltésekkel rendelkeznek), amelyet mind az I ionerősség, mind a pH (a ψ_0 felületi potenciálon keresztül) befolyásol. Ebből pedig belátható, hogy a hozzáadott savak, bázisok és más elektrolitok a vizes közegű szuszpenziók kolloid stabilitását is alapvetően meghatározzák: képesek ugyanis a felületi töltéstulajdonságokat úgy befolyásolni, hogy a lamellák közötti taszító kölcsönhatások létrejöjjenek vagy teljesen megszűnjenek, és a diszperz rendszer stabil maradjon vagy koaguláljon.

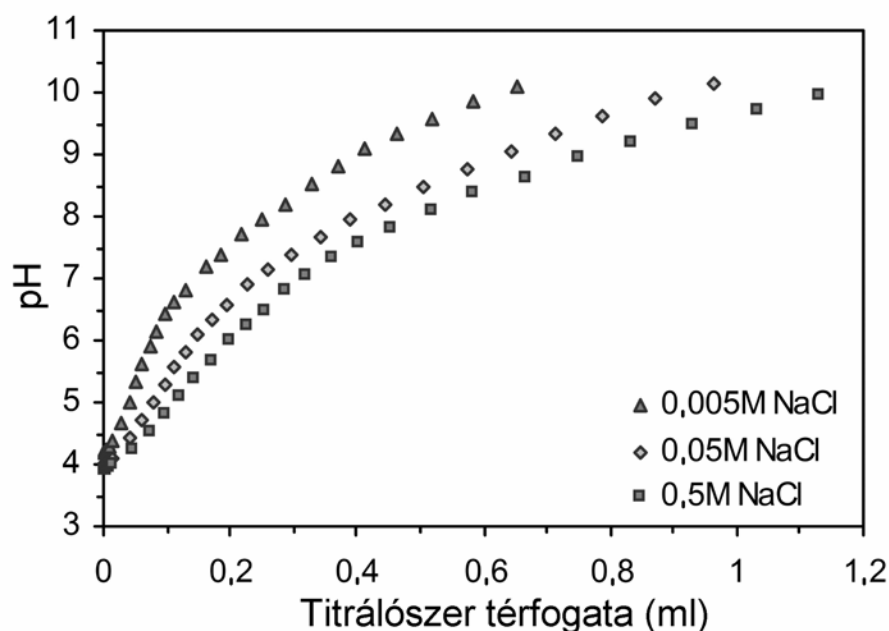
A titrálásokhoz felhasznált 1 g/dm³-es grafit-oxid szuszpenziók kezdeti (saját) pH értékeit a 32. ábra mutatja. Mindegyik ionerősségnél azt tapasztaltam, hogy az oxidáció mértékével párhuzamosan a pH lineáris csökkenést mutatott. Ez azt jelzi (a szerkezetvizsgálati eredményekkel egyezést mutatva), hogy a savas felületi helyek mennyisége egyenes arányban nő az oxidatív kezelések számával.



32. ábra A grafit-oxidok 1 g/dm³-es szuszpenzióinak pH értékei különböző ionerősséget biztosító NaCl háttélelektrolit-oldatokban

Általánosan elterjedt, hogy a grafit-oxidok kationcsere-kapacitását a titrálási görbék inflexiós pontjaiból határozzák meg [48,107]. A titrálási görbéknek tapasztalataink szerint rosszul meghatározott karakterük van: erre a 33. ábrán mutatok be egy jellemző példát (50 cm³ 1 g/dm³-es GO-1 mintát titráltam 0,1 M NaOH oldattal, különböző ionerősségű NaCl oldatok-

ban). A titrálási görbék inflexiós pontjai egyrészt nem definiáltak, másrészt a növekvő ionerősséggel a nagyobb titrálószer-fogyasztások felé tolódnak el. A kérdés felmerülhet, hogy melyik görbe jellemző akkor a minta valódi sav-bázis viselkedésére, és hogyan lehetne meghatározni a titrálás végpontját ilyen jellegtelen görbéből. Az irodalomban található grafit-oxid titrálásokkal ellentétben, azonban, nem szabad figyelmen kívül hagyni azt, hogy a vegyület aciditását és ioncseréjét nem is lehet egy egyszerű számértékkel jellemezni, mivel a GO (a funkciós csoportjaiból adódóan) egy gyengén savas kationcserélő, és így a CEC függ a pH-tól és a sókoncentrációtól. A nagyon magas pH-k és ionerősségek esetén a CEC természetesen egy telítési értékhez közelít, de arra is szükség van, hogy a gyakorlatban legtöbbször alkalmazott körülmények között (pl. enyhén savas vagy lúgos, és kevés háttérelektrolitot tartalmazó szuszpenziókban) határozzuk meg a rendszer sav-bázis tulajdonságait.



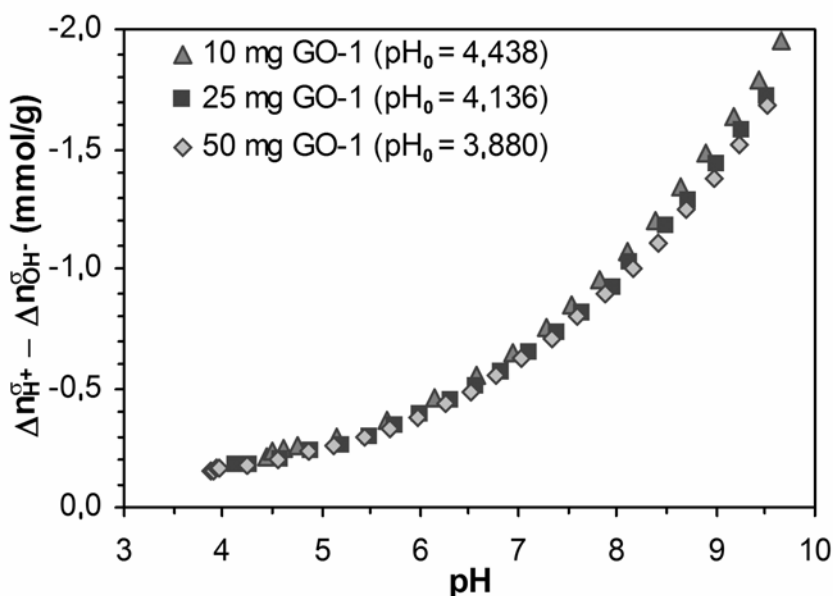
33. ábra A GO-1 szuszpenzió titrálási görbéi ($50 \text{ mg}/50 \text{ cm}^3$) különböző ionerősségek esetén

A következő kísérletekben három különböző tömegű (10, 25 és 50 mg) grafit-oxid mintát (GO-1) titráltam KOH-dal 50 cm^3 0,05M KNO_3 -oldatban. Bár minden esetben légszáras mintákat mértem be, a nettó felületi protontöbbletek számolásához mindig figyelembe vettem a GO-k víztartalmát. A nettó felületi protontöbblet (vagy nettó protonfogyasztás, Δn^σ) a felületi töltésállapotra jellemző (amennyiben nincs más protonfogyasztó folyamat a rendszerben, mint pl. savszennyezés, hidrolízis, stb), és úgy definiálható, mint a H^+ ($n_{\text{H}^+}^\sigma$) és az OH^- ($n_{\text{OH}^-}^\sigma$) ionok felületi többletmennyiségeinek különbsége egységnyi tömegű szilárd anyagra vonatkoztatva. Az egyedi ionok felületi többletei (n_i^σ) az anyagmérleg alapján, az i ion kiindulási ($c_{i,0}$) és egyensúlyi koncentrációiból ($c_{i,e}$) számítható:

$$n_i^\sigma = \frac{V}{m}(c_{i,0} - c_{i,e}) \quad (4)$$

ahol V a folyadékfázis térfogata és m az adszorbens (GO) tömege [111]. Az $n_{H^+}^\sigma$ és $n_{OH^-}^\sigma$ értékeit a titrálási görbe pontjaiból határoztam meg a megfelelő háttérelktrolit-titrálásokból kiszámítható kísérleti aktivitási együtthatók segítségével.

A Δn^σ - pH görbék (nettó felületi protontöbblet – pH függvények) a 34. ábrán láthatók. A teljes vizsgált pH-tartományban negatív előjelű protontöbbleteket (nettó bázisfogyasztást) kaptam, ami annak köszönhető, hogy a titrálás előrehaladtával az (1)-es és (2)-es reakciók által leírt folyamat megy végbe, azaz a savas karakterű funkciós csoportokról protonok hasadnak le. A görbék nem metszik az abszcisszát, tehát a grafit-oxidoknak nincs sem ún. nullatöltés-állapota (PZC, point of zero charge) – ami azt jelenti, hogy a felületi töltések algebrai összege sohasem zérus –, sem pozitív nettó protontöbblete, ami pedig azt jelzi, hogy a felületen a pozitív töltéshordozók abszolút mennyisége mindig kisebb, mint a negatív felületi helyeké. Ez az eredmény arra utal, hogy a (3)-as és (4)-es reakciók hozzájárulása a felületi töltéskialakuláshoz jelentéktelen, vagyis az aromás területek mennyisége és kiterjedése, valamint az esetleges gyengén bázikus oxigéntartalmú specieszek száma túl alacsony ahhoz, hogy számottevően hatással legyenek a határfelületi protolitikus folyamatok egyensúlyára.



34. ábra A GO-1 nettó felületi protontöbbletei a pH függvényében különböző szuszpenzió-koncentrációk esetén (0,05 M KNO₃ háttérelktrolitban)

A GO-1 szuszpenziók saját pH-i 4 körüliek, és itt a Δn^σ értékei nagyon alacsonyak. Mivel Δn^σ egyenesen arányos a töltéseket hordozó specieszek felületi sűrűségével (Ξ), megállapítható, hogy viszonylag kevés savas csoport deprotonálódik ennél az alacsony pH-nál. Amint a pH

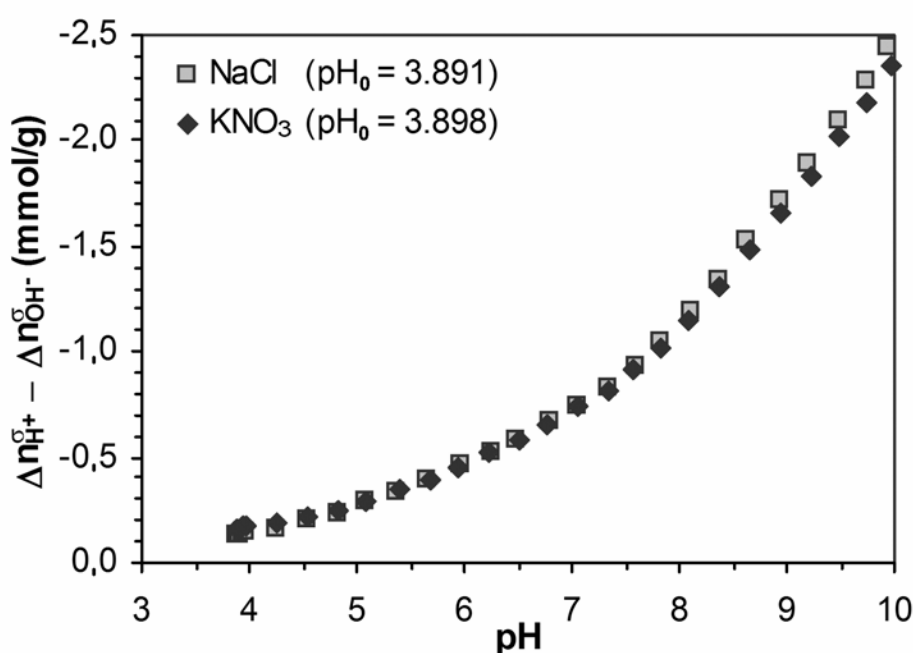
növekszik a titrálás folyamán, a protonok koncentrációja csökken a folyadékfázisban, mert a hozzáadott hidroxidionokat semlegesítik. Következésképpen az (1)-es és (2)-es egyensúlyi reakciók jobbra tolódnak el, egyre több disszociált állapotban levő felületi helyet generálva, ahogyan azt a nagyobb Δn^σ értékek mutatják. A Δn^σ -pH függvényeken nem találunk egyedi, jól meghatározott inflexiós pontokat, ehelyett enyhén felfelé hajlanak el. Ennek az az oka, hogy a GO lamellák más-más területein elhelyezkedő ionizációra képes specieszek (pl. az élek COOH és a szerkezet belsejében levő fenolos OH-k) molekuláris szinten szükségszerűen különböző környezetben vannak, ezért az elemi grafit-oxid rétegek természetüknél fogva kémiai heterogenitással rendelkeznek. A különféle savas csoportok savi disszociációs állandói ugyan eltérőek, azonban a felületi heterogenitás miatt a pK_s eloszlásfüggvényeik szélesek és egymással átfednek, és ez lehet az egyik ok, hogy nem jelennek meg diszkrét inflexiós pontok a felületi protontöbblet – pH görbéken [112]. Egy másik kézenfekvő magyarázat az lehet, hogy a generált elektrosztatikus tér homogén, mivel a savas csoportok többé-kevésbé véletlenszerű eloszlásban helyezkednek el a szénvázon, és a hidratáció és az ionadszorpció elfedi, megszünteti a felület mentén esetlegesen kialakuló elektromos potenciálkülönbségeket, így a felületi helyek egyedi töltéstulajdonságait is [113].

A három különböző tömegű GO minta titrálásából számolt Δn^σ -pH függvények szinte teljesen egybeesnek, csak a kiindulási pH értékek különböznek (mivel a GO, mint „szilárd sav” koncentrációja változik). A legkisebb mennyiségű GO titrálásakor a magasabb pH értékeknél kapott csekély eltérés a tömegmérés hibájának tudható be. Az a tény, hogy a nettó felületi protontöbbletek függetlenek a szuszpenzió koncentrációjától azt bizonyítja, hogy a potencio-metriás sav-bázis titrálás alkalmas módszer a grafit-oxid aciditásának, valamint pH-függő felületi töltésállapotának jellemzésére.

Ezt követően 50 mg/50 cm³ koncentrációjú GO-1 szuszpenziókat titráltam két különböző háttélelektrolit (KNO₃ és NaCl) felhasználásával, hogy megvizsgáljam azt, hogy az anyagi minőségük hogyan befolyásolja a felületi töltésállapotot. Egy töltéssel rendelkező kolloid határfelületi rétegében (vagyis az elektromos kettősrétegben) jelen levő ionokat az irodalomban két típusba sorolják: (a) indifferens elektrolit ionjai, amelyeknek az elektromos kettősrétegben való térbeli eloszlását csak a helyi elektromos mező és a hőmozgás határozza meg, és (b) a specifikusan adszorbeálódott ionok, amelyek valamilyen kémiai jellegű kölcsönhatással, erősen kötődnek a felülethez.¹³ Egy lehetséges specifikus ionadszorpciót úgy lehet észlelni, ha különbséget találunk az azonos koncentrációjú szuszpenziók kezdeti pH értékeiben a két fajta

¹³ Az adszorpció játszódhat méretbeli tényezők miatt is, ilyen pl. a káliumionok montmorillonit-hoz való nagy affinitása.

háttélektrolit alkalmazása esetén. Ennek oka az, hogy a specifikus kölcsönhatásra képes ionok gyorsan lecserélnek egy bizonyos mennyiségű protont (mert nagyobb az affinitásuk a felülethez), és a pH csökkenése következik be. A 35. ábra mutatja a GO-1 nettó felületi protontöbblet – pH függvényeit 0,5 M koncentrációjú KNO₃ és NaCl oldatokban; hogy elkerüljem az idegen ionokkal való szennyezést, az első esetben HNO₃, míg a másodikban NaOH szerepelt titrálószerként. A görbék teljesen együtt futnak, és pontosan azonos pH-ról indulnak (a közöttük levő különbség 0,005 pH-egység, ami a pH – és a tömegmérés – hibahatárain belül van). Ezért kijelenthető, hogy a vizsgált ionok (K⁺, Na⁺, Cl⁻ és NO₃⁻) mindegyike indifferens, és csak ionpárt képezhet a töltéshordozó felületi helyekkel.



35. ábra A GO-1 nettó felületi protontöbbletei a pH függvényében két különböző háttélektrolitban (KNO₃ és NaCl, c = 0,5 M). A kezdeti pH értékek jelölése: pH₀

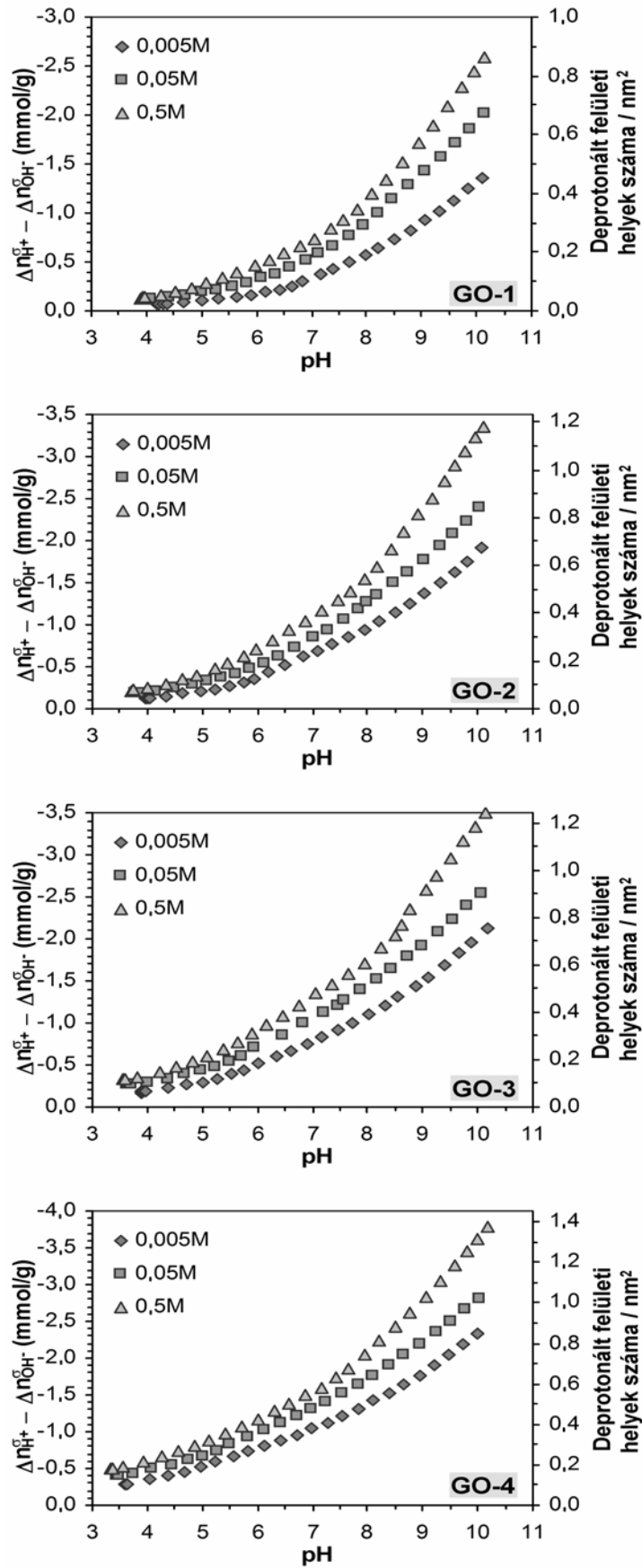
A grafit-oxid sorozat másik három tagjának (50-50 mg) titrálását különböző ionerősségű NaCl oldatokban (V = 50 cm³) NaOH dal végeztem el. Az eredmények a 36. ábrán láthatók. A hagyományos Δn^σ -pH reprezentáció mellett a jobb oldali ordinátán a töltéshordozó funkciós csoportok felületi sűrűségét (Ξ) is ábrázolom. Ξ (1/nm² dimenzióban) kiszámolható Δn^σ -ból (mmol/g) a fajlagos felület (a^S , m²/g) és az Avogadro-állandó (N_A , 1/mol) segítségével:

$$\Xi = -\frac{\Delta n^\sigma \times N_A}{10^{21} \times a^S} \quad (5)$$

A liofilizált GO minták BET-módszerrel meghatározott fajlagos felületeinek (lásd a 7. táblázatot) az (5) egyenletbe történő behelyettesítése a Ξ -ra nagyon magas értékeket ad (pl. a GO-4-re pH =

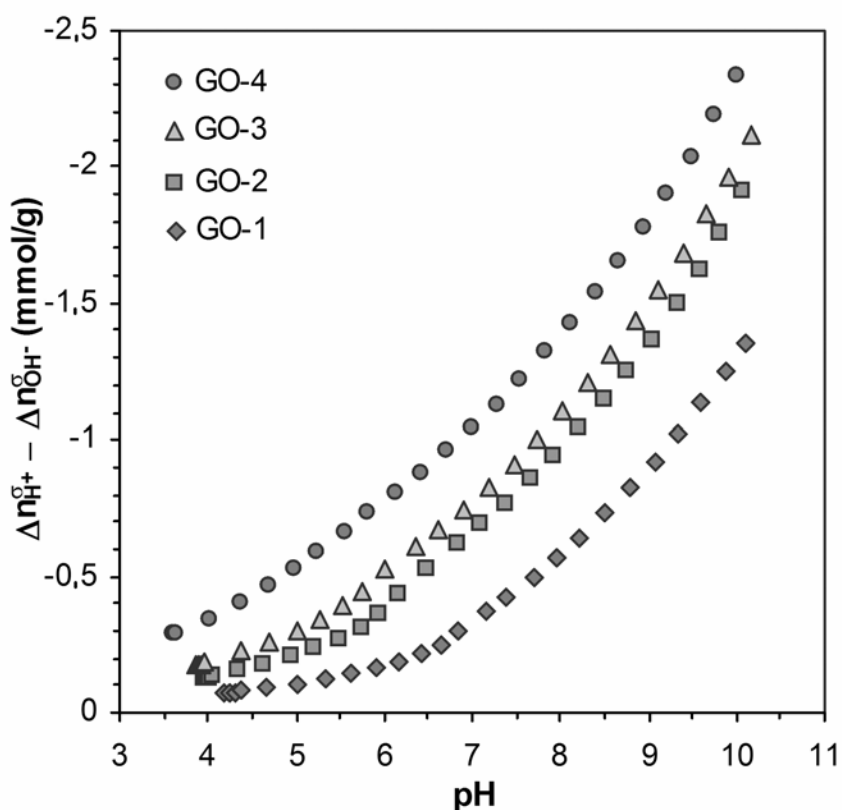
10 nél 0,5 M NaCl-ben $\Xi = 76/\text{nm}^2$). Ezek az értékek teljesen irreálisak: számításaim szerint (részletesen a *Függelékben*) a GO felületeken jelenlevő OH csoportok hipotetikus mennyisége (a Ruess modell szerint számolva) maximálisan 18 lehet 1 nm^2 -en. Természetesen ez a szám is túl magas lenne, egyrészt mert azt feltételezi, hogy csak OH csoportok vannak a szénvázhoz kapcsolva, másrészt pedig elképzelhetetlen, hogy a gyengén savas OH csoportok mindegyike disszociáljon. Ráadásul ez még abban az esetben sem következne be, ha a savi disszociációs állandó gyakorlatilag végtelenül nagy lenne, mert a szerkezet nem viselné el a teljes ionizáció során létrejövő, óriási felületi potenciált. A titrálási eredmények értelmezéséhez tehát nem lehet a BET fajlagos felületet felhasználni, mert a nitrogénadszorpcióval csak a GO krisztallitok külső felületét lehet mérni, a sav-bázis reakciók viszont nyilvánvalóan sokkal nagyobb felületeken (azaz az interlamelláris téren belül is) játszódnak le. Itt hangsúlyoznom kell, hogy a vízmolekulák és az oxóniumionok hozzáférhetősége a rétegek közötti funkciócsoportokhoz (ezáltal a teljes felülethez) egy kísérleti tény, amely a hidratációs XRD vizsgálatokon alapul. A teljes, geometriai adatok alapján számolt felületet ($1807\text{--}1657 \text{ m}^2/\text{g}$; lásd a *Függelék*) az (5) egyenletbe behelyettesítve már elfogadható, $0,001\text{--}1,4 \text{ 1/nm}^2$ közötti Ξ felületi sűrűségeket kapunk, amelyek nagyságrendben megegyeznek azokkal az adatokkal, amelyeket *Clauss* [20], ill. *Cassagneau* [107] és mtsaik közöltek korábban (bár cikkeikben egyáltalán nem részletezték, hogyan kapták az eredményeiket).

Mindegyik minta esetén világos különbségek vannak a nettó felületi protontöbblet-pH függvényekben: minél nagyobb az ionerősség, egy adott pH-nál annál nagyobbak a Δn^σ és Ξ értékek. Ez a kísérleti eredmény (azaz hogy a mért felületi töltés-pH görbék ionerősség-függőek) egyébként meggyőző bizonyítékot szolgáltat arra, hogy kizárólag a fentebb említett felületitöltés-generáló sav-bázis folyamatok felelősek a lúgfogyasztásért, és nem játszódnak le más reakciók (pl. savas szennyezők semlegesítése). Ennek magyarázatát az (5) egyenlet segítségével adhatjuk meg: az indifferens elektrolit hozzáadása, azaz a nagyobb ionerősség a κ -paramétert megnöveli, amellyel viszont szükségszerűen együtt jár a σ_0 felületi töltés (és így a vele egyenesen arányos Ξ) növekedése is, ugyanis a ψ_0 felületi potenciál egy adott pH-n konstans. Az indifferens ionok jelenlétére a rendszer tehát megfelelő mennyiségű proton adszorpciójával vagy deszorpciójával válaszol, hogy ψ_0 -t állandó értéken tartsa. Ez pedig egy gyakorlati szempontból nagyon fontos jelenségre hívja fel a figyelmet: a grafit-oxid kationcsere-kapacitását (csak nem specifikusan adszorbeálódó ionok esetén!) meg lehet növelni pusztán azzal, hogy indifferens elektrolitot teszünk a szuszpenzióhoz. Ez pedig olyan esetekben különösen fontos lehet, amikor a magas pH értékek alkalmazása elkerülendő (pl. hidrolízisre hajlamos fémionokkal való ioncsere).



36. ábra A grafit-oxid sorozat nettó felületi protontöbblet-pH függvényei különböző ionerősségek esetén. A töltéshordozó csoportok felületi sűrűségeit (Ξ) a jobboldali tengelyen ábrázoltam

A grafit-oxidok aciditásának összehasonlítását egy adott ionerősség esetén célszerű elvégezni. A 37. ábrán mutatom be a sorozat nettó felületi protontöbblet – pH függvényeit ($I = 0,005 \text{ M}$). A kiindulási, savasabb pH-k mellett a görbék meredekségei és a megfelelő protonfogyasztások egyre nagyobbak az oxidációs lépések számával, ami összhangban van a szerkezetvizsgálati eredményekkel: az ismételt oxidációs kezelésekkkel egyre több savas funkciós csoport keletkezik a GO szénváza mentén. Azonban még a végső, 10-es pH-n mért Δn^σ (-1,3 és -2,3 mmol/g között) és Ξ (0,45 és 0,8 nm⁻² között) értékek is lényegesen alacsonyabbak, mint amit Scholz és mtsai [21] kaptak a klasszikus Boehm-titrálásból (6-9 mmol/g). Ezt a látszólagos ellentmondást az magyarázza, hogy az általunk meghatározott adatok nem ugyanazokra a körülményekre (pH, I) vonatkoznak, mint a Boehm-titrálásban előírtak. Az ugyanis nyilvánvalóan több funkciós csoportot mér, mert töményebb, 0,1-2 M NaOH oldatokkal dolgozik nagy ionerősségek mellett. A potenciometriás titrálások azonban ilyen magas pH értékeknél nem alkalmazhatók. Boehm módszere természetesen nagyon hasznos a szénalapú anyagok sav-bázis tulajdonságainak kvantitatív jellemzésére és összehasonlítására, de a felületi aciditásról csak magas pH értékek esetén ad információt, a potenciometriás eredményeink viszont a grafit-oxid más, a gyakorlatban szintén alkalmazott körülmények közötti viselkedését is jellemzik.



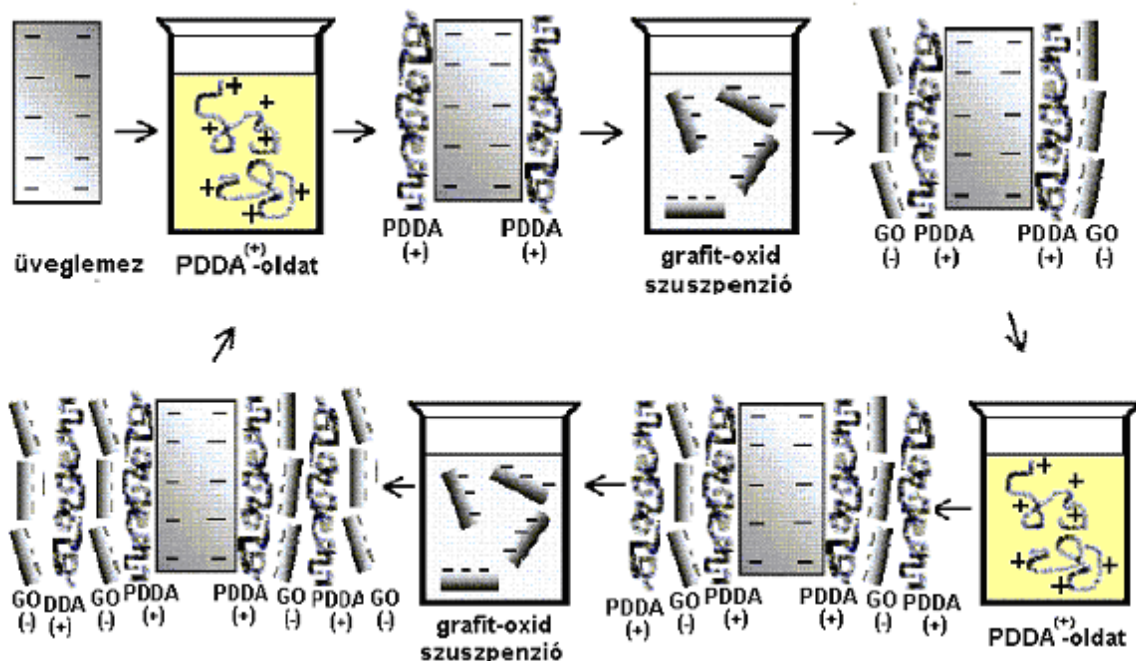
37. ábra A grafit-oxidok Δn^σ – pH görbéinek összehasonlítása adott ionerősségnél (0,005 M)

4.4. Grafit-oxid/polielektrolit alapú, elektromosan vezető nanofilmek előállítása

A grafit-oxid ígéretes gyakorlati alkalmazási lehetőségeinek demonstrálására a vegyületből elektromosan vezető vékonyrétegeket preparáltam. A grafit vezető nanokristályos filmjeinek előállítására többféle út kínálkozik. Tisztán fizikai módszer az ún. plazma sputtering [114]. A gyakran alkalmazott CVD („chemical vapor deposition”) mellett [115] pl. az elszenesített aromás poliid filmek hőkezelése [116] is alkalmazható. Ezek azonban nem minden esetben képeznek egyenletes vastagságú réteget. Emellett nagyméretű felületeket meglehetősen nehéz általuk beborítani, valamint a vákuum és a magas hőmérséklet alkalmazásának szükségessége előnytelené teszi őket az ipari méretekben történő gyártás szempontjából. A prekursorokat oldott vagy szuszpendált fázisban tartalmazó kolloidkémiai szintézismódszerekkel ezek a hátrányok kiküszöbölhetők. Az ultravékony filmek előállítására ilyen alternatíva lehet a rétegről rétegre történő önrendeződéses adszorpció kolloidkémiai módszere (layer-by-layer self-assembly). A grafit önmagában nem alkalmas self-assembly technikával végzett vékonyfilm-depozícióra. Ennek oka az, hogy (ellentétben néhány más, lemezes szerkezetű anyaggal, mint pl. a montmorillonit, a titanátok, vagy a kettőshidroxidok) a grafitfelület nem hordoz töltéseket, apoláris, ezért nem is osztható el vízben. A következő stratégia alkalmazásával azonban megoldható a probléma: a grafitot erélyes oxidációval hidrofíllé és töltötté tesszük (tehát: grafit-oxidot szintetizálunk), majd ultravékony grafit-oxid/polimer filmeket állítunk elő, amelyeket végül alkalmas redukálószerrel, esetleg utókezeléssel visszaalakítjuk grafitszerű nanoréteggé.

4.4.1. A grafit-oxid/polimer kompozit nanofilmek felépülése és szerkezete

Az önrendeződéses adszorpció módszer alapelve meglehetősen egyszerű: kolloid részecskék egy megfelelő, szilárd hordozó sík (de akár tetszőleges alakú) felületén rendeződnek a felületközeli erők miatt. A legtöbb esetben az elektrosztatikus kölcsönhatás biztosítja a rétegek közötti stabilitást, de kovalens kötések és a van der Waals erők is fontos szerephez juthatnak. Ha egy töltéssel rendelkező hordozót (pl. negatív felületi töltésű üveglemezt) ellentétes töltésű részecskék diszperziójába (pl. PDDA oldat) merítünk, kialakul az üvegfelületen egy polimer-réteg. Ez egyúttal a felület áttöltődéséhez is vezet. A most már pozitív lemezt negatív töltésű grafit-oxid szuszpenzióba merítve a GO lamellái megkötődnek a felületen, és ezzel a felület töltésének előjele az eredeti (negatív) lesz, így lehetőség van az előző lépések ciklikus ismétlésével egy többrétegű nanofilm előállítására. A filmdepozíció sematikus folyamatát az 38. ábra mutatja.

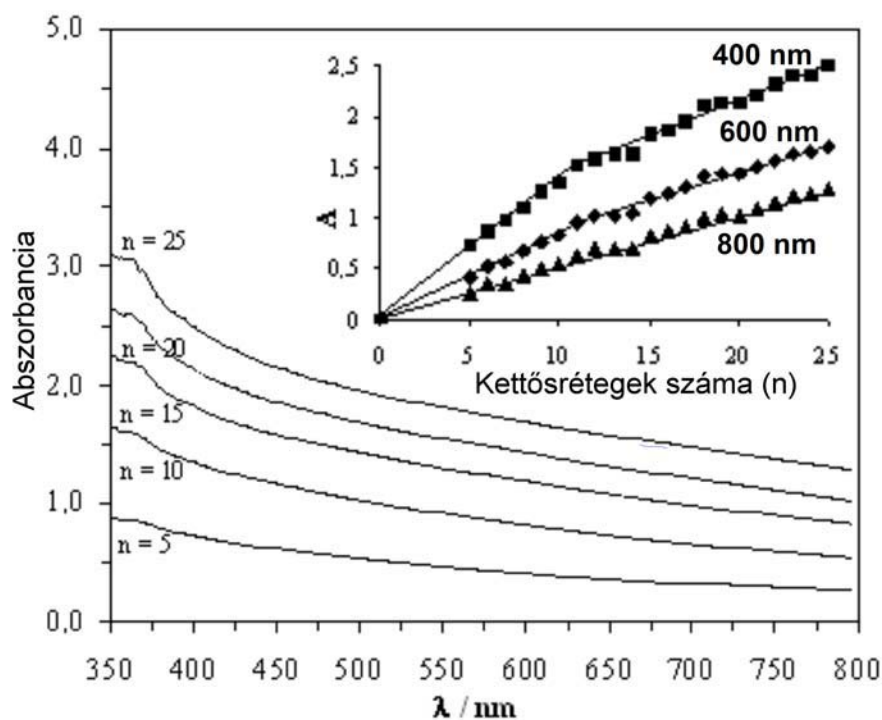


38. ábra A filmdepozíció lépéseinek sematikus reprezentációja

Hordozóként minden esetben mikroszkópos vizsgálatokhoz használatos, vékony üveglemezeket használtam fel (Menzel Super Frost, Fischer Sci. Ltd). Az előzetes tisztítás után (ami mosószeroldatban való ultrahangozásból és – az adszorbeált tenzidmolekulák eltávolítása céljából – krómkénsavban történő egyórás áztatásból állt) a lemezt MQ vízzel leöblítettem, majd 20 percre egy 1 g/dm^3 -es koncentrációjú PDDA oldatba merítettem, amivel egy adszorbeált PDDA monoréteg keletkezett az üvegfelületen. A gyengén megkötődött polimermolekulákat bőséges mennyiségű MQ vízzel való öblítéssel távolítottam el. Száraz nitrogénáramban történő szárítás után a hordozót egy frissen ultrahangozott GO-1 szuszpenzióba (1 g/dm^3 , $\text{pH} = 4,03$) merítettem bele, amelyet a szuszpenzió stabilitásának növelése, tehát a lamellaméretetek csökkentésének érdekében egy vibrációs malomban, nedvesörléssel állítottam elő (az immerzió idejét ismételten 20 percre választottam). Ezt követően a lemezt ugyanúgy öblítettem le és szárítottam meg, mint a polimerréteg készítésekor¹⁴. Ezen bemerítési, mosási és szárítási műveletek periodikus ismétlésével további PDDA/GO rétegek deposíciója is lehetséges. Sőt, az alternáló rétegekből felépülő nanofilmek vastagsága és rétegszáma a deposíciós lépések számával szabályozható. Munkám során 25 PDDA/GO kettősréteget tartalmazó filmet állítottam elő, amelynek rövidítésére az irodalomban szokásos, S-(PDDA/GO)₂₅ jelölést alkalmazom.

¹⁴ Itt érdemes megjegyezni, hogy amennyiben nem távolítjuk el tökéletesen a gyengén adszorbeálódott polimer-molekulákat, azok beleoldódnak a grafit-oxid szuszpenzióba, és flokkuláltatják a kolloid GO részecskéket, ami szuszpenzió gyors kiülepedéséhez – és így sikertelen filmdepozícióhoz – vezet.

Az ultravékony rétegek depozícióját abszorpciós spektrofotometriával követtem a látható hullámhossztartományban ($\lambda = 350\text{--}800\text{ nm}$). Ezt a technikát gyakran alkalmazzák az ellentétes töltésű részecskékből álló multirétegek felépülésének jellemzésére. Számos közleményben azt találjuk, hogy a polimerek, félvezető nanorészecskék, aluminoszilikát lamellák, stb. [117] többréteges szerkezeteinek növekedése lineáris, azaz a filmek optikai vastagsága egyenesen arányos az immerziós lépések számával. A grafit-oxid/polimer rendszer önrendeződésével kapcsolatos korábbi publikációk hasonló filmfelépülési tendenciát mutattak [75,77,107]. Az S-(PDDA/GO) $_n$ ultravékony filmek abszorpciós spektrumait (ahol n a PDDA/GO kettősrétegek számát szimbolizálja) a 39. ábrán mutatom be. Mivel az üveglemez hordozók némi fényelnyeléssel rendelkeztek a vizsgált hullámhossztartományban ($A_{\text{max}} \sim 0,05$), spektrumaik kivonása a mért spektrumokból (amelyek a hordozó és a film együttes extinkciójából adódnak) szükséges volt ahhoz, hogy a szendvics-szerkezetek saját optikai tulajdonságait jellemezni tudjuk.

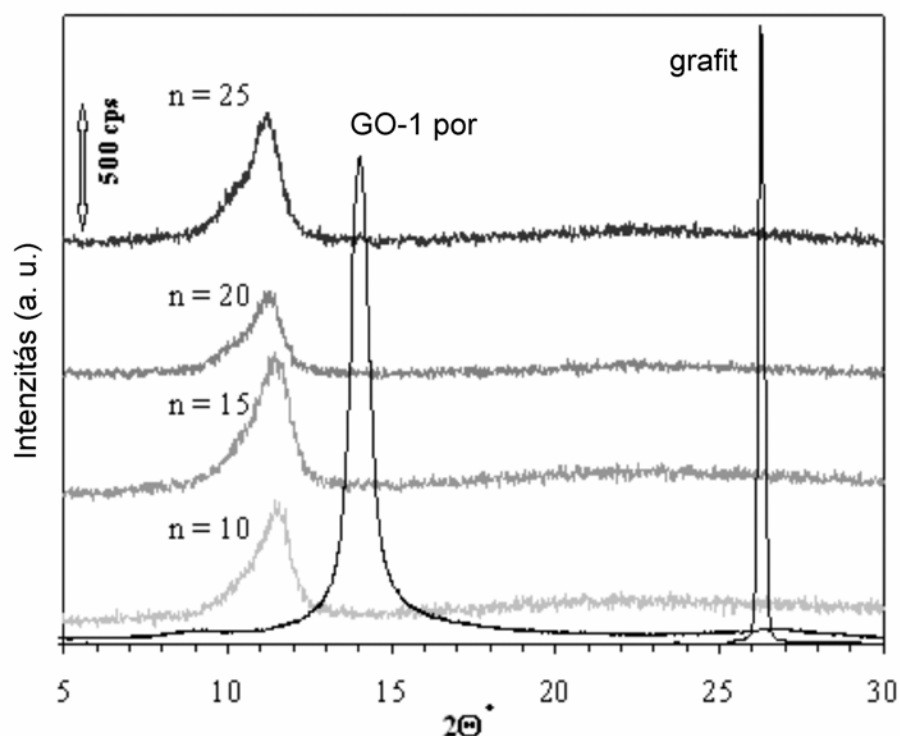


39. ábra A (PDDA/GO) $_n$ ultravékony filmek abszorpciós spektrumai. A beékelte ábrán adott hullámhosszaknál mért abszorbanciákat ábrázoltam a kettősrétegszámok (n) függvényében

A film spektrumainak alakja megegyezik a GO-1 szuszpenziókéval (ezért az utóbbi nem kerül bemutatásra). A polimer depozíciós lépései után felvett spektrumok nem mutattak semmilyen változást az előző GO rétegéhez képest. Ez egyrészt azt jelzi, hogy csupán a grafit-oxid rendelkezik mérhető fényelnyeléssel ill. fényszórással (mivel az extinkció nem nő), másrészt pedig azt, hogy a lamellák adhéziója nagy és az ellentétes töltésű polielektrolit nem képes

azokat a film felületéről eltávolítani, deszorpciót indukálni. Tapasztalataim szerint ez előfordulhat más esetekben, pl. az agyagásvány/globuláris protein rendszerek szekvenciális depozíciója-kor. A filmek különböző hullámhosszaknál mért abszorbanciáit a kettősrétegszám függvényében ábrázolva a 39. ábra mutatja. Az extinkció mindegyik esetben arányos volt a növekvő rétegszámmal, ugyanakkor valódi lineáris korrelációt csak az infravörös tartományhoz közeli hullámhosszaknál (800 nm) észleltem. Mind 400, mind 600 nm esetén egy töréspont szakítja meg a lineáris növekedési tendenciát, 11 kettősréteg felvitele után a meredekség csökken. Hasonló jelenséget tapasztalt Dante és mtsai [118] 20-20 réteg PDDA és egy azofesték depozíciója-kor. Szerintük a meredekségváltozás nem az egyes lépésekben felvitt tömeg fokozatos csökkenése, hanem a kromofor csoportok egyre kifejezettebb rendezetlensége. Az általam vizsgált rendszerben inkább az lehet a magyarázat, hogy $n \geq 11$ -nél a film vastagsága már olyan nagy, hogy a legkülső rétegek között fellépő vonzó kölcsönhatások erőssége kisebb az üvegfelülethez közeli rétegek képest, és a GO lamellák ill. a polimermolekulák számára a folyadékfázisban szolvatált állapot egyre inkább kedvezményezett.

A filmdepozíció folyamatát röntgendiffrakcióval is követtem. A grafit-oxid/PDDA multi-rétegek XRD mintázatai a 40. ábrán láthatóak, a reflexiókhoz tartozó diffrakciós szögeket, valamint a megfelelő bázislaptávolságokat pedig a 8. táblázat foglalja össze, a kiindulási grafit és GO-1 adataival együtt. A nanofilmek diffraktogramjai megjelennek a grafit-oxidra jellemző



40. ábra A $(\text{PDDA/GO})_n$ ultravékony filmek, valamint a grafit és a GO-1 (50% rel. H_2O tart.) porok röntgendiffraktogramjai

csúcsok, ami arra utal, hogy a felületen összetapadt, több lamella vastagságú GO aggregátumok vannak, és nem egyedi grafit-oxid lemezek építik fel a filmet, mert ez utóbbi esetben a rétegek nem orientálódnának egymással párhuzamosan, így nem észlelnénk diffrakciót. Azt, hogy nagyobb részecskék kötődnek meg a felületen az magyarázza, hogy a GO szuszpenzió pH-ja az eredeti, enyhén savas volt, és ilyen körülmények között nem, vagy csak nagyon kis mértékben következik be a grafit-oxid peptizációja. A d_{002} reflexiók pozíciói nagyobb, 0,77-0,79 nm-es bázislap-távolságoknak felelnek meg. A megnövekedett rétegtávolságot nem magyarázhatjuk a polimer interkalációjával, mert a grafit-oxid kb. 0,6 nm-es lamellavastagságú, így a d_{002} növekménye kb. 0,3 nm. Ez az érték pedig túl alacsony ahhoz, hogy a nagyméretű, több százezer Dalton molekulatömegű polimerláncok beépüléséhez rendeljük. Sokkal valószínűbb az, hogy a GO rétegek duzzadt, hidratált állapotban vannak, még akkor is, ha a levegő relatív nedvességtartalma viszonylag alacsony. Erre az is utal, hogy a telített vízgőzzel egyensúlyba hozott GO-1 por bázislap-távolsága pontosan megegyezik a filmekre jellemző adatokkal.

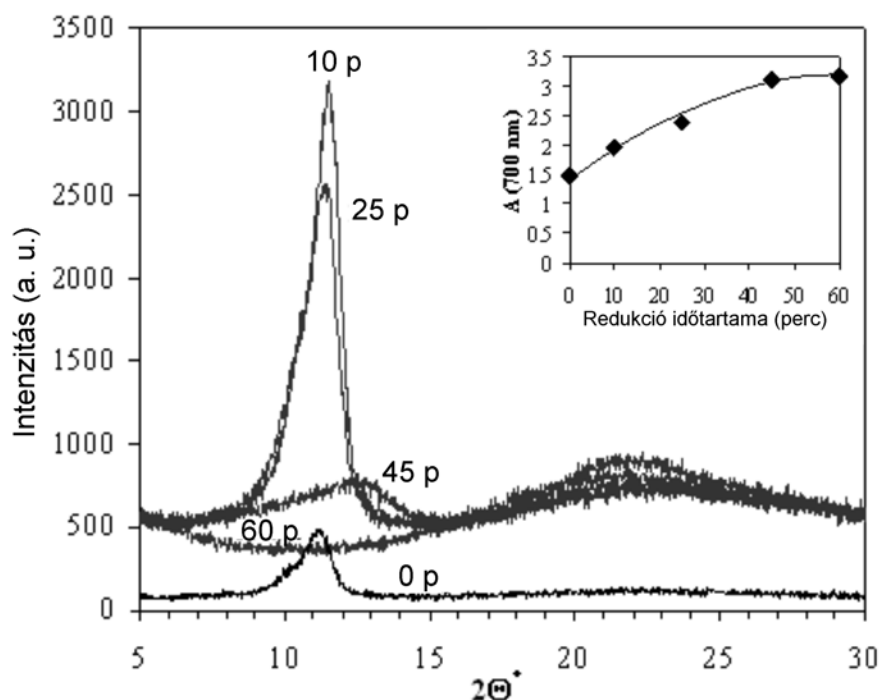
8. táblázat A grafit-oxid/polimer kompozit nanofilmek XRD paraméterei és ellenállásai (összehasonlításként a grafit és különböző nedvességtartalmú GO-1 porok röntgendiffrakciós adatai is szerepelnek)

Minta	$2\theta^\circ$	d_{002} (nm)	R (k Ω)
Grafít (por)	26,28	0,339	---
GO-1 (por), 50% rel. víztartalom	14,06	0,630	---
GO-1 (por), 100% rel. víztartalom	11,20	0,790	---
S-(PDDA/GO) ₁₀	11,54	0,767	$>2,11 \times 10^5$
S-(PDDA/GO) ₁₅	11,44	0,773	$>2,11 \times 10^5$
S-(PDDA/GO) ₂₀	11,24	0,787	$>2,11 \times 10^5$
S-(PDDA/GO) ₂₅	11,20	0,790	$>2,11 \times 10^5$
Redukált (PDDA/GO) ₂₅	---	---	$>2,11 \times 10^5$
Redukált (PDDA/GO) ₂₅ , 400°C-on kalcinálva	25,86	0,345	6,6

4.4.2. A GO/polimer film kémiai redukciója elektromosan vezető szén-nanoréteggé

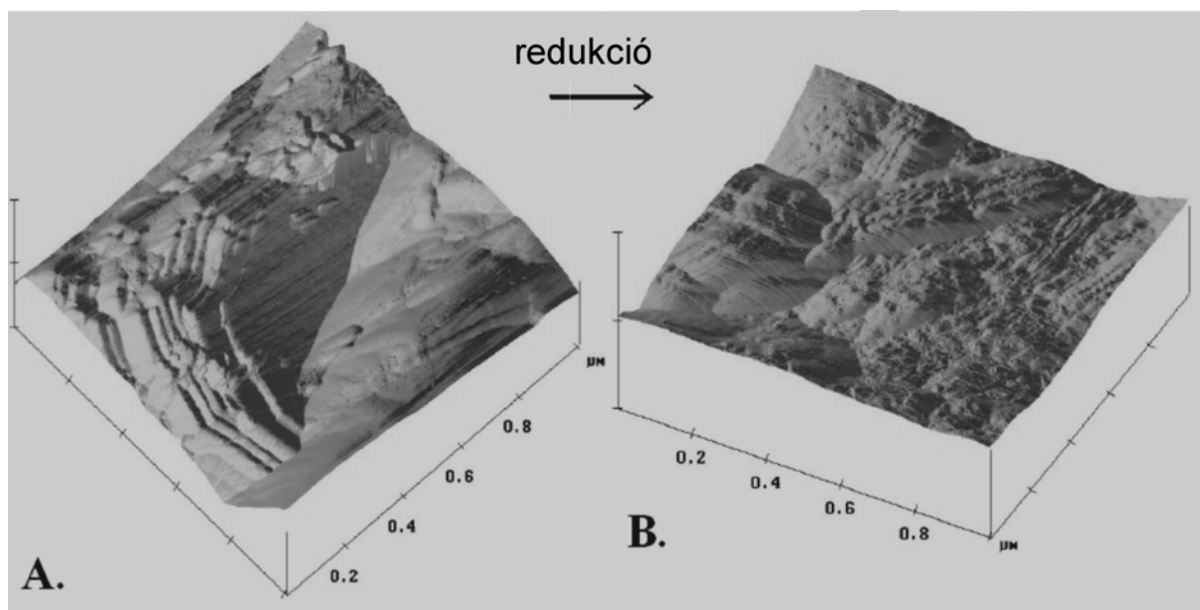
A (PDDA/GO)₂₅ filmek redukcióját 0,02 M hidrazinban, 50°C-on végeztem el, a reakció előrehaladását XRD és fotometriás mérésekkel követtem *41. ábra*. A grafit-oxid reflexiójának intenzitása fokozatosan csökkent a redukció idejével (az ábrán a kiindulási film kis csúcsmagasságának oka a rövidebb adatgyűjtési idő), ami a réteges GO szerkezet megszűnését jelzi. Egy óra

után a GO teljesen redukálódott, ugyanakkor – az éles (002) grafit-oxid reflexió megjelenése helyett – csak egy széles, rosszul definiált csúcs jelent meg, ami a háromdimenziós rendezettséggel nem bíró grafének halmazának, azaz ún. turbosztrtikus szénnek a képződésére utal [31]. Ezzel párhuzamosan szemmel is megfigyelhető volt a filmek feketedése, de a szén nanofilm képződését a fotometriás vizsgálat is igazolta *41. ábra*. Ez utóbbi szerint 45 perc alatt telítési extinkció tapasztalható, de ez nem a redukciós reakció befejeződése, hanem (a nagy abszorbanciák miatt) a fotometriás detektálhatóság korlátai miatt következett be.



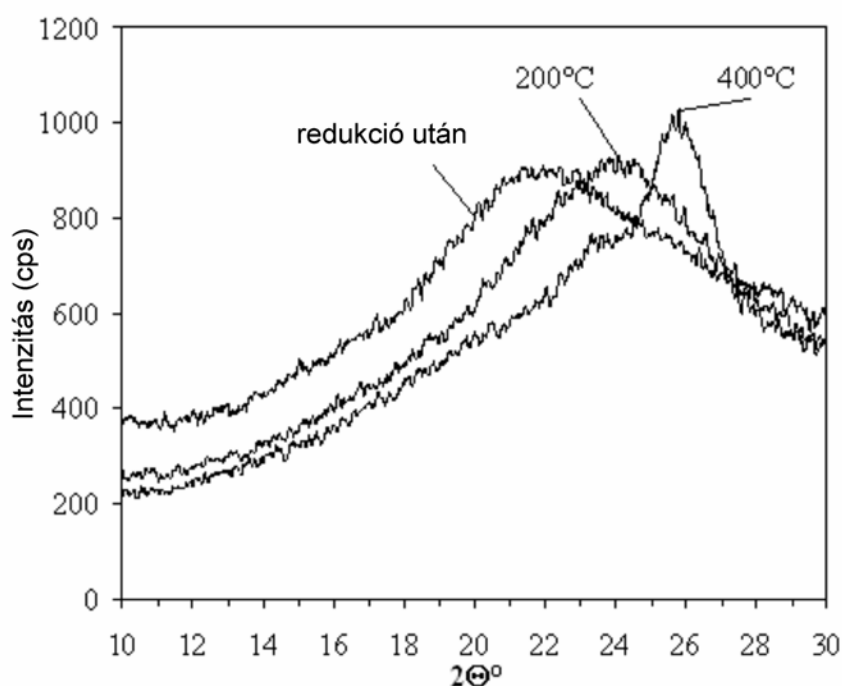
41. ábra A (PDDA/GO)₂₅ film röntgendiffraktogramjának és 700 nm-en mért elnyelésének változása a redukció során

A nanofilmek felületének a redukív kezelés hatására lejátszódó morfológiai változásait a *42. ábra* AFM felvételei demonstrálják. Az eredeti (PDDA/GO)₂₅ ultravékony film vizsgálata 25-35 nm vastagságú, egymásra rétegződött lamella-aggregátumokat tett láthatóvá, amelyek oldalirányú kiterjedései a mikrométeres mérettartományban vannak. Az anizometrikus részecskék méretaránya legalább 40 a felvétel alapján, ha 25 nm-es vastagságot, és 1000 nm-es átlagos élhosszot feltételezünk, de ez csak magasabb lehet, mert a lamellák felületei nagyobbak a pásztázott területnél. A redukciós kezelés megbontja a réteges grafit-oxid szerkezetet (jobb oldali felvétel), és a film topográfiáját főleg a képződött turbosztrtikus szénrészecskék jellemzik, ami összhangban van azzal, hogy a jól rendeződött grafitra jellemző éles reflexió hiányzik a redukált multiréteg diffraktogramjáról.



42. ábra A frissen elkészített (A) és a redukált (B) (PDDA/GO)₂₅ film AFM felvételei.

A depozíciós kísérletek fő célja elektromosan vezető szén nanofilm előállítása volt, a redukált film azonban szigetelőnek bizonyult. Szükséges tehát a rétegek eredeti, grafitszerű rendezettségének visszaállítása. Ezért a lemezeket 1 órán keresztül 200, majd 400 °C-on kalcináltam (az üveg magasabb hőmérsékleten meglágyul, majd megolvad); a 43. ábra azt mutatja, hogy ennek hatására a szórési maximum nagyobb szögek felé tolódik el. A redukált film $2\Theta = 22^\circ$ -os csúcsa a szénrétegek párhuzamos, de egymáshoz képesti véletlenszerű orientációjára



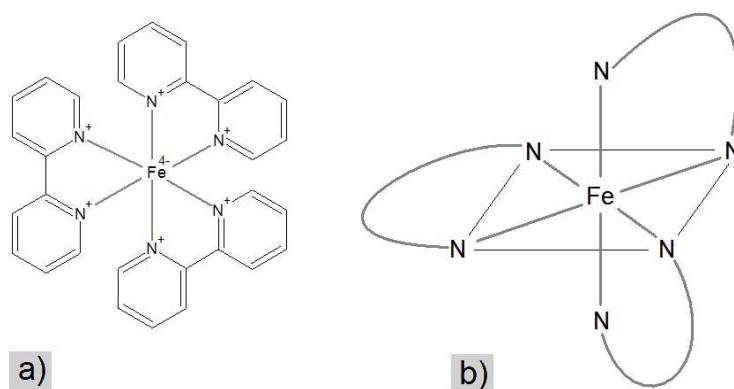
43. ábra A hőkezelés hatása a (PDDA/GO)₂₅ nanofilm röntgendiffraktogramjára

utal. A hőkezelés a lamellák fokozatos rendeződését okozza ($d_{002} = 0,37$ nm 200 °C-nál), míg 400 °C-nál ($d_{002} = 0,345$) egy, a grafitra jellemző, sokkal élesebb reflexió jelenik meg. Az egymással szomszédos grafének háromdimenziós rendezettsége pedig (azzal együtt, hogy a szénrétegeket elválasztó, elektromosan szigetelő PDDA rétegek is elszenesednek) a film vezetőképességét is jelentősen megnöveli. A redukált film ellenállása (ezúttal ún. „kétpontos” módszerrel mérve) legalább 32000-szeres csökkenést mutatott a hőkezelés után (8. táblázat): míg a PDDA/GO és a PDDA/turbosztrikus szén nanofilmekek ellenállásai nagyobbak voltak 211 M Ω -nál (ez a műszer által mérhető legmagasabb érték), a kalcinált minta ellenállása 6,6 k Ω volt. Ez pedig azt jelenti, hogy a szén/polimer kompozit film sikeresen átalakítható a szigetelőből az elektromosan vezető állapotba.

4.5. Szuperparamágneses tulajdonságú szén nanokompozit előállítása

A mágneses nanokristályok, amelyek mérete megközelíti az elemi mágneses doménekét, fontos felhasználással bírnak pl. a katalízisben vagy a mágneses adattárolásban. A mágneses vas-oxidok szilárd, réteges szerkezetű hordozókon történő immobilizálása sok esetben kiemelt fontosságú. A grafit kolloidkémiai módszerekkel történő felületmódosítása ezen nanorészecskékkel nem egyszerű feladat; ennek oka elsősorban (csakúgy, mint az önrendeződő vékonyrétegek előállításakor) az anyag hidrofóbitása és ioncserére való alkalmatlansága. A grafit-oxid felhasználása viszont ismét megfelelő alternatívát kínálhat: a GO kationcserélő-képessége ugyanis lehetővé teszi, hogy nagyobb mennyiségű Fe(II)- vagy Fe(III)-iont kössünk meg a lamella-felületeken, majd ezeket vasoxidokká alakítsuk át. A mágnesesen módosított szén nanokompozit előállításához egy, eddig még nem alkalmazott vas-prekurzort próbáltam ki: a $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$ -komplexet (*bipy*: 2,2'-bipiridin), amelynek szerkezetét a 44. ábrán mutatom be. A választás a következő okok miatt esett erre a vegyületre:

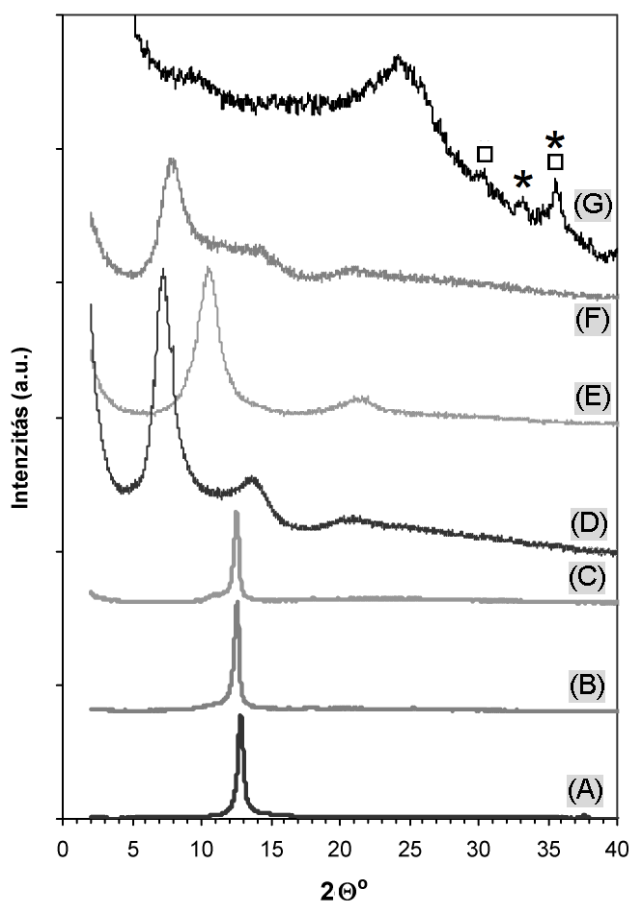
- (1) A Fe^{2+} vagy Fe^{3+} ionok (illetve ezek akvakomplexei) csak erősen savas közegben léteznek: már 3-as pH körül megkezdődik hidrolízisük. A $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$ viszont rendkívül nagy komplex-stabilitási állandóval rendelkezik, így a hidrolízis még lúgos közegben is gátolt.
- (2) A semleges ligandumok miatt a fémkomplex megtartja a pozitív töltését, ami a GO negatív töltésű ioncserepozícióihoz nagy affinitást ígér.
- (3) *Bourlinos* és *mtsai* szerint [119] a vas-specieszek kelációja egy alkalmas komplexáló ligandummal nagymértékben elősegíti a mágneses vasoxid-fázisok (magnetit, maghemit) képződését.



44. ábra A $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$ összetétele (a) és az oktaédes kelátkomplex térbeli szerkezete (b)

A kiindulási grafit-oxid és az ioncserével kapott különböző termékek röntgendiffrakto-gramjai fontos következtetéseket engednek levonni az ioncsere folyamatáról és a $\text{Fe}(\text{bipy})_3/\text{GO}$ szerkezetéről (45. ábra ill. 9. táblázat). A GOFe_4 minta (002) reflexiója mind pozícióját, mind

szélességét tekintve (mosással és mosás nélkül egyaránt) gyakorlatilag megegyezik a grafit-oxidéval. Ezzel ellentétben a nem mosott GOFe9 röntgendiffrakciós mintázata légyeges eltérést mutat: a bázislaptávolság 0,556 nm-rel, csaknem a kétszeresére nő, miközben a krisztallitokat alkotó elemi GO lamellák átlagos száma az egyhatedére (35-ről 5-re) csökken. Ez az eredmény világosan megmagyarázható a grafit-oxid pH-függő felületi és kolloidkémiai tulajdonságaival. Ahogyan az a potenciometriás titrálásokból kiderült, a GO vizes szuszpenziója a saját, enyhén savas pH-ján (4-5) csak kicsiny felületi töltéssűrűséggel rendelkezik, amely nem elegendő ahhoz, hogy az egyedi lamellákat eltaszítsa egymástól. A nagyméretű $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$ -ionok nem képesek behatolni a rétegek közötti térbe, csak az aggregált GO krisztallitok külső felületén kötődhetnek meg, ám ott is csak a – savas pH-n csekély mennyiségű – disszociált felületi helyeken. A 9-es pH alkalmazása esetén ugyanakkor a grafit-oxid peptizálódik, az aggregátumok negatív felületi töltésű elemi lamellákra esnek szét. A vaskomplex oldatának hozzáadásakor az így nyert stabil diszperzió azonnal koagulál (ez szemmel is jól látható volt): a kétértékű, pozitív töltésű $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$ -ionok gyorsan lecserélik az ioncserepozíciókban található Na^+ -ionokat. A koaguláció nagy sebes-



45. ábra A grafit-oxid (A), a mosás nélküli GOFe4 (B), a vízzel mosott GOFe4 (C), a mosás nélküli GOFe9 (D), a vízzel mosott GOFe9v (E), a pH=9 NaOH oldattal mosott GOFe9 (F) és a kalcinálás után kapott mágneses szénkompozit (G) röntgendiffraktogramjai. Ez utóbbin a szimbólumok a vasoxid-fázisokra utalnak (□: maghemit; *: hematit)

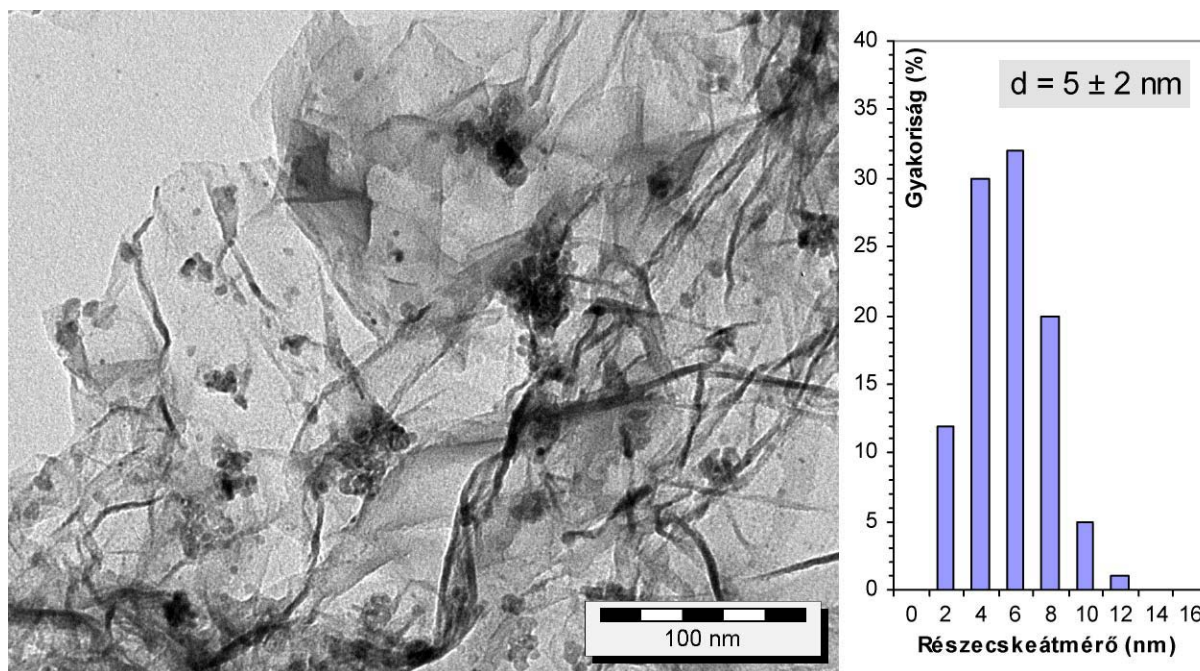
9. táblázat A tiszta és ioncserélt grafit-oxidok, valamint a mágneses kompozit (kalcinált GOF_e9) röntgendiffrakciós paramétereit és nitrogénadszorpcióval meghatározott fajlagos felületeit

Minta	2 Θ °	d ₀₀₂ (nm)	L _c (nm)	N	a ^S _{BET} (m ² /g)
GO	12,82	0,691	24	35	3
GOF _e 4 mosás nélkül	12,60	0,703	25	36	---
GOF _e 4 (mosás deszt. víz)	12,54	0,706	24	34	11
GOF _e 9 mosás nélkül	7,26	1,218	6	5	---
GOF _e 9v (mosás deszt. víz)	10,56	0,838	5	6	---
GOF _e 9 (mosás 9-es pH-n)	7,92	1,116	6	5	3
Kalcinált GOF _e 9	---	---	---	---	274

ségének az is a következménye, hogy átlagosan csak 5-6 GO réteg kapcsolódhat össze, és nincs lehetőség arra, hogy annyi elemi lamella rendeződjön össze, mint amennyi a kiindulási grafit-oxid krisztallitokat felépítette. Az így kapott ioncserélt GO-ban a [Fe(bipy)₃]²⁺-ionok már úgy a krisztallitok külső felületén, mint az interlamelláris térben elhelyezkedhetnek, ami (a 9-es pH-hoz tartozó nagyobb ioncsere-kapacitással együtt) jelentősen megnöveli a szilárd grafit-oxidon immobilizálható vaskomplex mennyiségét. Az ioncserével kapcsolatban azonban egy dologra feltétlenül ügyelni kell: a GOF_e9v minta diffraktogramjának 002 reflexiója szerint a desztillált vízzel történő mosás után a rétegtávolság csökken, ami azt jelzi, hogy a mosással során a vaskomplex deinterkalálódik. Ez nem meglepő, mert a desztillált vizes mosás természetesen megváltoztatja a 9-es pH-n kialakult határfelületi sav-bázis egyensúlyt, és a csökkenő pH miatt a komplexionok egy részét a nagyobb koncentrációban levő protonok leszorítják a felületről. A GOF_e9 minta diffraktogramja viszont azt igazolja, hogy a deinterkaláció sikeresen megakadályozható azzal, hogy a deszt. víz helyett híg lúgoldatot (pH=9 NaOH) használunk fel a mosásra.

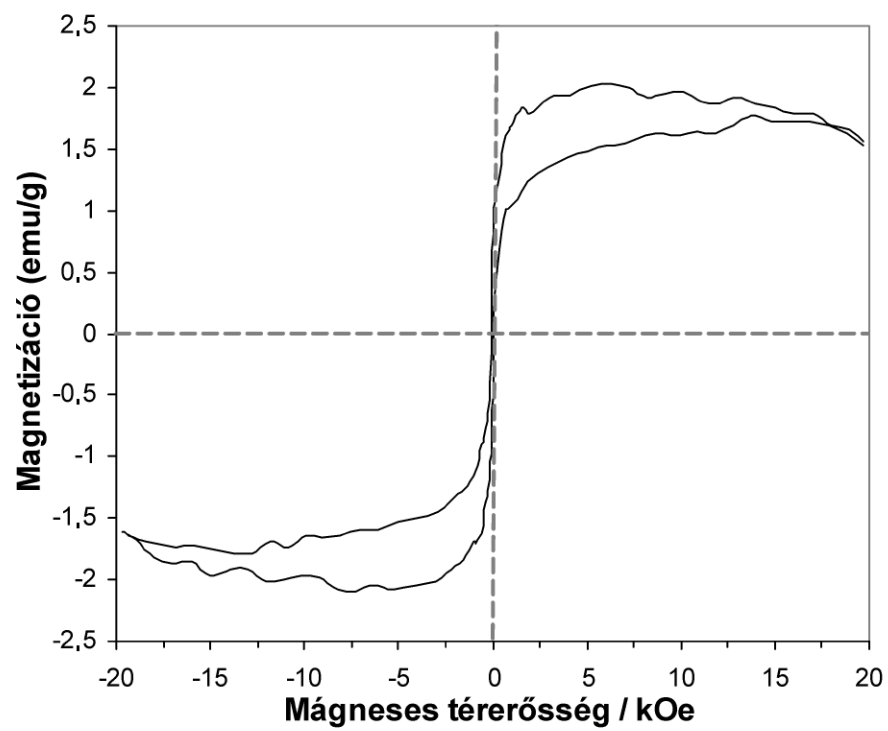
A GOF_e9 mintából nagyon egyszerűen, már 5 percig tartó, 400°C-os hőkezeléssel is mágneses szénkompozit állítható elő, amit az mutatott, hogy egy permanens mágnessel mozgatni lehetett a deflagráció után képződött pehelyszerű, voluminózus, nagy fajlagos felületű terméket (a^S_{BET} = 274 m²/g). A kalcinálás után felvett röntgendiffraktogramról hiányzik a deflagrációt szenvedett GO reflexiója, megjelent viszont 2 Θ = 24,3°-nál a turbosztatikus szénre jellemző széles, kis intenzitású csúcs (d₀₀₂ = 0,366 nm). Ezen kívül megfigyelhető három másik reflexió is nagyobb diffrakciós szögeknél, amelyek kétféle, egy nem-mágneses (α -Fe₂O₃; hematit) és egy

mágneses (γ -Fe₂O₃, maghemit) keletkezésére utalnak. A vas(III)-oxid nanorészecskék jól láthatóak a kalcinált GOF₉ kompozit elektronmikroszkópos felvételén is (46. ábra), a redőzött grafének felületét hol egyedi nanokristályok, hol ezek aggregátumai borítják be, a primer részecske-átmérő pedig (120 részecske UTHSCSA Image Tool számítógépi programmal végzett analízise alapján) 5 ± 2 nm.



46. ábra A Fe₂O₃-turbosztatikus szén nanokompozit TEM felvétele és méreteloszlási függvénye

A kompozit mágneses tulajdonságának jellemzéséhez felvett magnetizációs görbe (47. ábra) mellett, hogy kvantitatív információt is szolgáltat a mágnesességről, alátámasztja a γ -Fe₂O₃ kristályok kis részecskeméretét is. A görbe alakja ugyanis az ún. *szuperparamágneses* tulajdonságú anyagokra jellemző, amelyek mágnesezhetősége a paramágneses és a ferromágneses anyagok közé esik. A szuperparamágnesség jelenségét olyan, rendkívül kis méretű részecskék esetén tapasztaljuk, amelyek tömbfázisban ferromágnesesek. Nagy diszperzitásfokú állapotban tehát izolált, elemi mágneses doménekként viselkednek, kis méretük miatt viszont a részecskék hőmozgása már összemérhető a külső mágneses tér rendező erejével, így a mágneses dipólusok orientációja már kevésbé irányított (ami értelemszerűen csökkenti a mágnesezhetőséget). Összefoglalva megállapítható, hogy a grafit-oxidból egyszerű ioncserés/hőkezeléses módszerrel egy nagy fajlagos felületű, nanometrikus vasoxid-részecskékkal módosított szénkompozit állítható elő, amely szuperparamágneses tulajdonsággal rendelkezik.



47. ábra A kalcinált GOF9 nanokompozit magnetizációs görbéje

5. Összefoglalás

PhD munkám első részében a grafit erélyes oxidációjával egy grafit-oxid mintasorozatot állítottam elő a Brodie-féle módszer alapján, az oxidációs kezelések háromszoros ismétlésével. Ezt követően a nem-sztöchiometrikus grafitvegyület felületi funkciós csoportjainak evolúcióját és az ezzel szoros összefüggésben levő fizikai-kémiai tulajdonságok (pl. elemi összetétel, elektromos vezetés, hidrofilitás) változását tanulmányoztam az oxidáció mértékének függvényében. A GO hidratációjával kapcsolatos röntgendiffrakciós eredmények a rétegtávolság diszkontinuous növekedését jelezték a vízmolekulák interkalációja során, valamint arra is rámutattak, hogy a vízmentes grafit-oxid vízgőzadszorpciója nagy sebességgel lejátszódó folyamat. A vízmentes vegyületek elemanalízissel meghatározott atomos összetételei, majd az ezekből számolt C/O hányadosok szerint a heteroatomok (oxigén és hidrogén) mólaránya nő az oxidációs lépések ismétlésével, amivel együtt jár a széntartalom fokozatos csökkenése. Kísérleteim megerősítették azt a korábbi eredményt is, miszerint a Brodie-módszerrel előállított, nagymértékben oxidált GO a $C_{10}O_5H_2$ empirikus összetétellel jellemezhető. A két vizsgálati módszer szoros korrelációt mutatott a vegyület heteroatom-tartalma és víztartalma között, ami arra enged következtetni, hogy az oxigéntartalmú specieszek egyre nagyobb mennyisége a lamellafelületek hidrofilitását növeli.

Az elemanalitikai, termoanalitikai, elektronmikroszkópos és röntgendiffrakciós eredmények alapján erősen valószínűsíthető volt, hogy a mérsékelten oxidált GO-1 minta fekete színe ellenére nem tartalmaz grafit-szennyezést. Az IR-, XPS- és az ESR-spekroszkópia segítségével erről döntő bizonyítékokat is nyertem. Az ESR-rel pedig az is megállapítható, hogy a GO-1 mikrohullámú elnyelését nem lokalizált szabad gyökök vagy a grafitban található vezetési elektronok, hanem a kis területekre kiterjedő aromás gyűrűrendszerek mobilis π -elektronjai okozzák.

A grafit-oxid sorozat elektromos vezetőképességének meghatározásához önhordozós, 15 μm vastag vékonyréteget állítottam elő, amellyel kiküszöbölhetők a porminták vizsgálata során fellépő mérés technikai problémák. A mérések egyértelműen alátámasztották az ESR-spektrumok eredményét, amely szerint a félvezető GO-1 a következő oxidációs lépésben szigetelővé válik.

A deutériumcsere módszerét elsőként alkalmaztam a grafit-oxid infravörös-spektroszkópiás tanulmányozásában, amely lehetőséget nyújtott az adszorbeált víz és a szerkezeti hidroxilcsoportok vegyértékrezgési sávjainak egyértelmű megkülönböztetésére, egy korábban elfedett (szerves karbonátokhoz rendelhető) sáv felfedezésére és annak igazolására is, hogy – a szénrétegek éleinél található tört kötések mellett – fenolos hidroxilcsoportok a lamellasíkok belsejében is előfordulnak. A mintákon elvégzett röntgenfotoelektron-spektroszkópiás vizsgálatok megerősítették az infravörös mérések eredményét, és azt mutatták, hogy a szénatomok

átlagos oxidációs száma növekszik a sorozatos kémiai kezelésekkel. Ez – amiatt, hogy a második lépés után már a GO nem tartalmaz aromás körzeteket – a felületi speciáció evolúciójára utal, pl. az OH-csoportok vagy éterek fokozatosan ketonokká vagy kinonokká alakulhatnak át.

A műszeres analitikai módszerek eredményeinek ismeretében egy új szerkezeti modellre tettem javaslatot, amely a grafit-oxid tapasztalati összegképletével, oxidatív és savas karakterével, valamint IR-, NMR-, ESR- és XPS-spektrumaival összeegyeztethető anélkül, hogy torzult vagy nagymértékben instabilis szerkezeti elemeket feltételezne. A modell szerint a GO kémiai szerkezetének alapja egy redőzött szénatomháló, amely síkalkatú szén-hatszögeket és transz állásban összekapcsolt, szék konformációjú ciklohexángyűrűket tartalmaz, a mérsékelten oxidált minták esetén pedig szórványosan megmaradhatnak az oxidálatlan aromás gyűrűrendszerek nanometrikus körzetei is. A modellben szereplő oxigéntartalmú funkciós csoportok (alkoholos és fenolos hidroxil- és ketocsoportok, valamint 1,2-és 1,3-éterek) a szénvázhoz kovalens kötással kapcsolódnak és a rétegek általános síkja alá és fölé is orientálódhatnak, a lamellaéleket pedig COOH- vagy OH-csoportok zárják le.

Munkám második részében azt igazoltam, hogy a potenciometriás sav-bázis titrálás alkalmazható az elektrolitközegben diszpergált grafit-oxid lamellák felületi töltésállapotának kvantitatív jellemzésére. A felületi protontöbblet-pH függvények arra mutattak rá (a javasolt szerkezeti modellel teljes egyezésben), hogy a felületi töltéskialakulás kétféle egyensúlyi reakció lejátszódásának, a karboxil- ill. a fenolos OH-csoportok disszociációjának eredménye, ami miatt a grafit-oxid felülete a teljes vizsgált pH-tartományban negatív töltésű. A GO felületi heterogenitása azt eredményezi, hogy az egyedi funkciós csoportok savi disszociációs állandói egymással nagymértékben átfednek, és így ezeken a görbéken nem jelennek meg jól definiált inflexiós pontok. A $\Delta n^{\circ}\text{-pH}$ függvényekre a GO szuszpenzió koncentrációja nem volt hatással, ugyanakkor azt találtam, hogy a vizes közeg jellemzői (pH és az elektrolitkoncentráció) jelentős mértékben befolyásolták az eredményeket. Ezt azzal magyaráztam, hogy a pH és az ionerősség növelése elősegíti a savas karakterű funkciós csoportok deprotonálódását és lehetővé teszi, hogy a gyengén savas specieszek is fokozatosan részt vehessenek az ioncsere-folyamatokban, miközben az elektrolit hatékonyan leárnyékolja a felületi töltéseket. A titrálási eredmények így arra hívják fel a figyelmet, hogy a grafit-oxidok ioncsere-kapacitását nem lehet egy egyszerű számértékkel jellemezni, mert az a fenti paramétereiktől erősen függ. A felületi protontöbblet-pH függvények és a GO fajlagos felületének ismeretében kiszámítottam a disszociált funkciós csoportok felületi sűrűségét is. A nitrogénadszorpcióval meghatározott BET-felületek irracionálisan magas értékeket szolgáltatnak, míg a geometriai megfontolások alapján kiszámolt fajlagos felületek elfogad-

ható helysűrűségeket eredményeztek. Végezetül az is megállapítható volt, hogy az egymást követő oxidációs lépések során a grafit-oxid aciditása egyre kifejezettebb.

A kisszőgű röntgenszórás értékes információkkal szolgált a grafit-oxid nanoszerkezetével kapcsolatban. A grafitlamellák teljesen sík felületével ellentétben a grafit-oxid rétegei egyre nagyobb mértékben gyűrődöttek, töredeztettek. A felületi fraktáldimenzió a legmagasabb, 3 körüli érték, összhangban a TEM-felvételeken látható membránokkal, amelyek redőzöttsége a teljes lamellafelületre kiterjedt. A minták korrelációs hosszai pedig, hasonlóan a röntgendiffrakciós vonalszélesedésből számolt krisztallitmérettel, csökkenő tendenciát mutattak: az oxidáció folyamán részleges dezaggregáció játszódik le. A SAXS módszerével meghatározott fajlagos felületek – bár nem közelítik meg a geometriai felületet – a BET-felületeknél egy nagyságrenddel magasabbnak adódtak, mutatván azt, hogy a minták zárt pórusokat is tartalmaznak.

A grafit-oxidot egy kationos polielektrolittal sikeresen rögzítettem üvegfelületen, az ún. önrendeződéses adszorpciós módszer szerint. Az alternáló GO/PDDA multirétegek optikai vastagsága arányos volt a depozíciós műveletek számával. XRD vizsgálatokkal azt is megállapítottam, hogy az ultravékony filmekben a GO rétegek duzzadt, hidratált állapotban vannak. A nanofilm hidrazinos redukciójával a grafit-oxid nem alakul vissza grafitná, a röntgendiffrakciós mintázat, valamint atomi erő mikroszkópos felvételek ehelyett egymással párhuzamos, ám háromdimenziós rendezettséggel nem rendelkező grafénekből felépülő turbosztrtikus szén jelenlétét mutatja. A szén/PDDA film ugyanakkor 400 °C-on, levegőben történő egyórás kalcinálással egy részben grafitizált ultravékony réteggé alakítható, amelynek elektromos vezető képessége több mint négy nagyságrenddel nagyobb a hőkezelés előtti állapothoz képest.

A grafit-oxidból egy először általam alkalmazott vas-prekurzorral, a vas(II)-ionok 2,2'-bipiridillel alkotott komplexével egy olyan szénalapú nanokompozitot állítottam elő, amely szuperparamágneses tulajdonságú, így gyakorlati alkalmazása is megvalósulhat a jövőben. A szintézis két lépésből áll: a grafit-oxid vaskomplexszel történő ioncseréje után kapott terméket a GO deflagrációja feletti, kb. 400 °C-os hőmérsékleten kell rövid ideig kalcinálni. Az előállítás módszere meglehetősen egyszerű, sikere azonban döntően függ az ioncseréhez felhasznált reakcióelegy pH-jától. Az eredeti, enyhén savas pH-n csak jelentéktelen mennyiségű vas-prekurzor adszorbeálódik a grafit-oxidon. A pH növelésével viszont – az ioncsere-kapacitás növekedése és a lamella-aggregátumok peptizációja miatt – jelentősen lehet növelni a grafit-oxid felületein ill. az interlamelláris térben rögzített vaskomplex mennyiségét. A kalcinálás után kapott nagy fajlagos felületű turbosztrtikus szénkompozit az XRD és TEM vizsgálatok alapján a hematit mellett nagy diszperzitásfokú, szuperparamágneses maghemit-kristályokat is tartalmaz; ezek biztosítják a nanokompozit makroszkópos méretekben is jól észlelhető mágnesezhetőségét.

6. Függelék

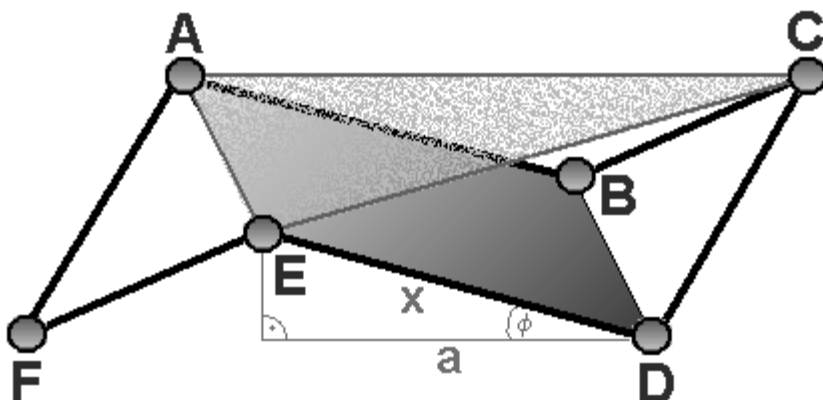
6.1. A grafit-oxidok geometriai fajlagos felületei

A grafit-oxidok geometriai fajlagos felületeit a vízmentes minták kémiai összetételéből és a szerkezeti modell geometriai paramétereiből számoltam ki. Az általam javasolt összetettebb modell a Ruess-féle és a Boehm-féle egyszerű szénvázat ötvözi, így először ezen egyszerűbb modelleket vettem figyelembe.

A Ruess-modell transz-állásban összekapcsolt ciklohexángyűrűinek az ekvatoriális síkra, azaz a szénváz általános síkjára (az *F1. ábrán* az AEC szénatomok által meghatározott sík) vonatkozó vetülete egy hatszög. A számításokban erre a hatszögre egyfajta „felületi elemi cellaként” („FEC”) lehet tekinteni, mivel ez a szénváz legegyszerűbb ismétlődő egysége. A C-C kötéshosszak ($x = 0,1545$ nm) figyelembe vételével kiszámítható egy ilyen hatszög (a) élhossza:

$$a = x \times \cos \phi \quad (F1)$$

ahol ϕ az AEC ekvatoriális sík és tetszőleges két, egymással párhuzamos kötéstengely által meghatározott sík (pl. az ABDE sík) által bezárt szög. A tetraéderes szénatomok vegyértékszögei $109,5^\circ$ -osak, így $\phi = (109,5^\circ - 90^\circ) = 19,5^\circ$. Ennek behelyettesítésével a hatszög (a) élhosszára $0,1456$ nm adódik.



F1. ábra A Ruess-i modell ciklohexángyűrűjének sematikus geometriai ábrája

A FEC felülete (s_{hex}) így:

$$s_{hex} = \frac{6\sqrt{3}a^2}{4} \quad (F2)$$

amely számértékben $0,05508$ nm², de ezt még meg kell szorozni kettővel, hiszen a szénatom-síkoknak két oldala van, így az elemi cella teljes felülete $0,11016$ nm². Ezt követően a FEC tömegét kell kiszámítani, ami már eltérő a különböző mintákra. Minden egyes ciklohexángyűrű 6 szénatomból áll, de mivel mindegyik szénatom két másik gyűrűhöz is tartozik, az egyedi

hatszögletű elemi cellához két szénatom rendelhető hozzá. A sorozatosan oxidált grafit-oxidok esetén a heteroatomok (itt: az oxigén és hidrogén) eltérő hozzájárulásait a FEC tömegéhez egyszerűen figyelembe lehet venni a dehidratált minták megfelelő összegképletével (2. táblázat). Ezek alapján az *F1. táblázat* mutatja a FEC-tömegeket. Végül az elemi cella fajlagos felületét (ami megegyezik a makroszkópikus agyag fajlagos felületével) úgy kapjuk meg, ha elosztjuk a FEC teljes felületét ($0,11016 \text{ nm}^2$) ezekkel a tömegértékekkel. A számolt geometriai fajlagos felület-adatokat az *F1. táblázatban* adom meg.

Az így számolt geometriai felület szigorúan véve csak a Ruess modellre érvényes, azonban teljesen azonos eredményre vezet a Boehm-modellen és így az általam javasolt szerkezeten alapuló számolás is. Ennek az az oka, hogy ezek felületi elemi cellái is pontosan ugyanakkora felülettel rendelkeznek. A regőzött szénrétegek ugyanis a Ruess-i ciklohexángyűrűkből és kondenzált aromás gyűrűk szalagszerű képződményeiből állnak. Ez utóbbiaknak a szénváz általános síkjára vonatkozó merőleges vetülete pedig megegyezik a fentiekben meghatározott hatszögletű felületi elemi cellával.

F1. táblázat A grafit-oxid sorozat modellszámításainak geometriai paraméterei és eredményei. A sűrűségszámítások adatai 50%-os relatív nedvességtartalommal egyensúlyban levő anyagokra vonatkoznak. A zárójelben szereplő értékek a liofilizált grafit-oxidokra utalnak.

Minta	FEC tömeg ($\times 10^{-23} \text{ g}$)	a_{geom}^S (m^2/g)	TEC tömeg ($\times 10^{-23} \text{ g}$)	d_{002} (nm)	TEC térfogat ($\times 10^{-23} \text{ cm}^3$)	ρ_{por} (g/cm^3)	ρ_{liof} (g/cm^3)
GO-1	6,095	1807	6,603	0,631 (0,755)	3,473 (4,158)	1,902	1,588
GO-2	6,433	1712	7,151	0,694 (0,766)	3,821 (4,219)	1,871	1,695
GO-3	6,499	1695	7,258	0,694 (0,789)	3,821 (4,346)	1,900	1,670
GO-4	6,648	1657	7,486	0,696 (0,796)	3,833 (4,384)	1,953	1,707

6.2. A grafit-oxidok számított sűrűségei

A SAXS eredmények kiértékeléséhez és az elektromos vezetőképesség-méréshez felhasznált önhordozós film rétegvastagságának meghatározásához szükség volt a grafit-oxidok sűrűségének meghatározására. Az először elvégzett He-piknométeres sűrűségmérések eredményei tekintélyes szórással rendelkeztek, ezért – a fajlagos felületekhez hasonlóan – alkalmasabbnak látszott a geometriai modellszámítás elvégzése (a kapott adatokat az *F1. táblázat* mutatja).

A számoláshoz ezúttal egy „hagyományos” térfogati elemi cellát (TEC) vezettem be. Ennek sűrűsége megegyezik a makroszkópikus anyagével. A TEC egy hexagonális hasábnak

tekinthető, amelynek alaplapjai megegyeznek az imént tárgyalt FEC-val. A hexagonális hasáb magassága pedig megegyezik a röntgendiffrakciós vizsgálatokból nyert bázislap-távolságokkal, így ennek térfogata is egyszerűen számolható az alapterület és a magasság szorzatából. Ahhoz, hogy a sűrűségeket megkapjuk, el kell osztani a FEC tömegét annak térfogatával (az előbbi pedig azonosan egyenlő a FEC sűrűségével).

A fenti két modellszámítás ugyan csupán absztrakció, helyességét azonban az a tény is alátámasztja, hogy a grafit esetén – teljesen analóg geometriai megfontolásokkal – kapott sűrűség ($\rho_{\text{geom}} = 2,26 \text{ g/cm}^3$) kitűnő egyezést mutat az irodalomban általánosan elfogadott kísérleti értékkel ($\rho_{\text{mért}} = 2,25 \text{ g/cm}^3$).

6.3. A grafit-oxidok OH-csoportjainak maximális felületi sűrűsége

A grafit-oxidok hidroxilcsoportjainak maximális felületi sűrűségét azzal a feltételezéssel lehet kiszámolni, hogy a szénrétegekhez, amelyek szerkezete a Ruess-modell szerinti¹⁵, kizárólag hidroxilcsoportok kapcsolódnak. Ebben az esetben az összetételre $(\text{C-OH})_n$ adódik, és mivel így két OH csoport tartozik egy „két szénatomos” felületi elemi cellához (amelynek felülete $0,11016 \text{ nm}^2$), egy 1 nm^2 -es felület 18 db OH csoportot tartalmaz. Amennyiben tehát az összes hidroxilcsoport képes lenne deprotonálódni, $\Xi = 18/\text{nm}^2$ -es értéket kapnánk a töltéshordozó specieszek felületi sűrűségére.

¹⁵ A Ruess modell alapján képzelhető el ugyanis a grafit-oxidon a legnagyobb mennyiségű hidroxilcsoport, egészen a szóban forgó, hipotetikus $(\text{C-OH})_n$ összetételig.

Summary

CHEMICAL AND NANOSTRUCTURE OF GRAPHITE OXIDE

In the first part of the present work a series of progressively oxidized graphite oxides was prepared by successive repetition of the oxidation procedure developed by Brodie. The evolution of surface functional groups of this non-stoichiometric graphite derived compound as well as the change of its physicochemical properties (like atomic composition, electric conductivity and hydrophilicity) were scrutinized as a function of the extent of oxidation. XRD studies on the hydration behaviour of GO indicated that the anhydrous samples rapidly adsorbed the ambient humidity, resulting in a discontinuous increment in their layer distances upon intercalation of the H₂O molecules. The atomic compositions and the C/O ratios of the anhydrous graphite oxides (determined by elementary analysis) revealed that the molar ratio of the heteroatoms (oxygen and hydrogen) increased with the repetition of the oxidation treatments, with a concomitant decrease of the carbon content. These experiments also supported that the highly oxidized GO prepared by the Brodie method possessed an empirical chemical formula of C₁₀O₅H₂. Both characterization methods showed strong correlation between the heteroatom content and the amount of adsorbed water, which allowed us to conclude that the incorporation of more and more oxygen-containing species increased the hydrophilicity of the lamellar surfaces.

The results of elemental and thermal analysis, electron microscopy and XRD strongly suggested the lack of graphitic impurities in the moderately oxidized, black GO-1, while IR, XRS and ESR spectroscopy provided conclusive evidences for this issue. Moreover, it could be pointed out by the ESR spectra that the origin of spin centers were mobile π -electrons in condensed aromatic ring systems confined to nanometric regions dispersed over the GO sheets instead of localized free radicals or conduction electrons like in graphite.

Self-supporting graphite oxide membranes were prepared for the determination of the electric conductivity of the GO series, motivated by the difficulties in measuring pelletized powder samples. In good agreement with the findings of ESR spectroscopy, the semiconductive GO-1 sample turned to an insulator state after the subsequent oxidation steps.

Deuterium exchange was applied for the first time in the infrared spectroscopic research of graphite oxide, which allowed clear distinction between C-OH and H₂O stretching vibrations, uncovered a hidden band attributed to organic carbonates and proved that phenolic hydroxyl moieties (besides terminating the edges of the lamellae) were present in the interior of the layer planes as well. XPS investigations performed on the GO series supported the IR spectra,

showing that the average oxidation number of carbon atoms increases with the repeated chemical treatments. Since graphite oxide contains no aromatic regions after the second step, this indicates the evolution of the surface speciation: for example, OH groups or ethers may successively transform to ketones or quinones.

The results of the above analytical techniques enabled me to suggest a new structure model for graphite oxide, which can be reconciled with the empirical chemical formula, acidic and oxidative character and the IR, NMR, ESR and XPS spectra of the compound without the necessity to assume distorted or highly instable structure elements. According to the model, the chemical structure of GO is based on a corrugated carbon network involving trans linked cyclohexane chairs and ribbons of flat carbon hexagons. In case of moderate oxidation, nanometric regions of condensed aromatic ring systems may be randomly distributed over the sheets. The oxygen-containing moieties featuring the model (alcoholic and phenolic hydroxyl groups, 1,2- and 1,3-ethers) are linked to the carbon skeleton via covalent bonds and can be oriented either above or below the layer planes. The edges of the sheets are terminated by COOH and OH groups.

In the second part of this thesis it was evidenced that the potentiometric acid-base titration could be applied for the quantitative characterization of the surface charge developed on graphite oxide lamellae in electrolyte media. Proton binding isotherms (in accordance with the proposed structure model) revealed that the surface charge development on GO occurred in two equilibrium reactions: dissociation of (i) COOH and (ii) phenolic groups. As a consequence, lamellar surfaces are negatively charged in the entire pH range studied. Surface heterogeneity results in the overlap of the individual pK_a values of functional groups and the lack of well-defined inflection points on the Δn^{σ} -pH functions. While these curves were found to be independent from the concentration of the GO suspensions, they were greatly affected by the solution conditions: increase of the pH and the ionic strength promotes the dissociation of acidic surface sites as weaker groups progressively participate in the ion-exchange process, and the electrolyte provides an effective shielding for the surface charge. Thus, the titration results point out that the cation-exchange capacity cannot be characterized by a single value since it highly depends on the above parameters. Surface densities of dissociated functional groups could be calculated in terms of the net proton surface excess amounts and the specific surface areas of graphite oxides. BET-surfaces determined by N_2 adsorption provided irrationally high values, while those calculated by geometrical considerations gave acceptable site densities. Finally, it was concluded that the successive oxidation steps resulted in the enhanced acidity of graphite oxide.

Small-angle X-ray scattering gave valuable information on the nanostructure of graphite oxides. The totally flat surface of the graphite slabs contrasts starkly with the highly crumpled and folded GO sheets. The surface fractal dimension is around 3 (the highest possible value), in good agreement with the membranes observed by TEM, where the folding is extended to the entire surface. The correlation lengths of the samples tend to decrease: partial exfoliation occurs upon oxidation, which is supported by the crystallite sizes determined from X-ray diffraction line broadening. Specific surface areas determined from SAXS (although don't approach geometrical surfaces) were found to be one magnitude higher than those of BET surface areas, indicating that the samples exhibit closed porosity.

Graphite oxide was successfully deposited on glass slides with a cationic polyelectrolyte (PDDA) by means of layer-by-layer self-assembly. The optical thickness of the alternating GO/PDDA multilayers was proportional to the number of deposition steps. XRD measurements showed that the GO layers incorporated in ultrathin films were in a swollen, hydrated state. Reduction of the nanofilm with hydrazine did not restore the graphite structure. Instead, the XRD pattern and AFM images showed the formation of a turbostratic carbon built up by parallel graphenes which lack true three-dimensional alignment. On the other hand, the carbon/PDDA film can be altered to a partially graphitized ultrathin layer by annealing at 400 °C. The as-prepared film exhibits electric conductivity which is at least four magnitude higher than that before heat treatment.

Finally, a magnetically modified carbon was prepared from GO and a novel iron precursor, $[\text{Fe}(\text{bipy})_3](\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$. The carbon nanocomposite exhibited superparamagnetism, thus, its practical application may be realized in the future. Its synthesis involves two steps: ion-exchange of GO by the iron complex and calcination of the as-obtained solid at temperatures above the deflagration point of graphite oxide (ca. 400°C). The synthesis process is quite simple, yet, its success depends crucially on the pH of the reaction mixture used for ion-exchange. Only an insignificant amount of Fe-precursor adsorbs on GO at the original, slightly acidic conditions. The amount of iron complex immobilized on the particle surfaces and in the intergallery space can be greatly increased at alkaline pHs due to the enhanced ion-exchange capacity and the exfoliation of stacked GO aggregates. On the basis of XRD and TEM investigations, the high surface area turbostratic carbon composite contains (besides hematite) highly dispersed, superparamagnetic maghemite nanocrystals, which are responsible for the macroscopically observable magnetization of the nanocomposite.

Tudományos közlemények

Az értekezés anyagából megjelent közlemények

1. Athanasios B. Bourlinos, Dimitrios Gournis, Dimitrios Petridis, **Tamás Szabó**, Anna Szeri and Imre Dékány: *Graphite Oxide: Chemical Reduction to Graphite and Surface Modification with Primary Aliphatic Amines and Aminoacids*
Langmuir 2003, 19, 6050-6055. (IF=3,098)
2. **Tamás Szabó**, Anna Szeri and Imre Dékány: *Composite graphitic nanolayers prepared by self-assembly between finely dispersed graphite oxide and a cationic polymer*
Carbon 2005, 43, 87-94. (IF (2004) =3,331)
3. **Tamás Szabó**, Ottó Berkesi and Imre Dékány: *DRIFT study of deuterium-exchanged graphite oxide*
Carbon 2005, 43, 3186-3189. (IF (2004) =3,331)
4. **Tamás Szabó**, Etelka Tombácz, Erzsébet Illés and Imre Dékány: *Enhanced acidity and pH-dependent surface charge characterization of successively oxidized graphite oxides*
Carbon 2006, 44, 537-545. (IF (2004) =3,331)
5. A. Lerf, A. Buchsteiner, J. Pieper, S. Schöttl, I. Dekany, **T. Szabo** and H.-P. Boehm: *Hydration behavior and dynamics of water molecules in graphite oxide*
Journal of Physics and Chemistry of Solids 2006, közlésre elfogadva. (IF (2004) =0,988)
6. **Tamás Szabó**, Ottó Berkesi, Péter Forgó, Katalin Josepovits, Yiannis Sanakis, Dimitris Petridis and Imre Dékány: *Evolution of Surface Functional Groups in a Series of Progressively Oxidized Graphite Oxides*
Chemistry of Materials 2006, közlésre elfogadva (IF (2004) =4,103)

A tudományos közlemények összesített impaktfaktora: $\Sigma IF = 18,182$

Könyvfejezet

Károly Mogyorósi, Róbert Kun, **Tamás Szabó**, Imre Dékány and István Ilisz: *Preparation and Photocatalytic Application of Different TiO₂ and Zn(OH)₂/ZnO Nanoparticles and Hydrophilic/Hydrophobic Layered Silicates*
In: S. Barany (ed.) NATO ASI Series, Role of Interfaces in Environmental Protection, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2003, 425-443.

Egyéb közlemények

1. Pernyeszi Tímea, **Szabó Tamás** és Dékány Imre: *Vizes közegben szolubilizált és emulgeált szerves molekulák fotooxidációs lebontása TiO₂ alkalmazásával*
Magyar Kémiai Folyóirat 2002, 108, 204-213. (IF=0)
2. **Tamás Szabó**, József Németh and Imre Dékány: *Zinc oxide nanoparticles incorporated in ultrathin layer silicate films and their photocatalytic properties*
Colloids and Surfaces A - Physicochemical and Engineering Aspects 2003, 230, 23-35. (IF=1,440)

3. Imre Dékány, **Tamás Szabó** and László Körösi: *Metal and semiconductor nanoparticles stabilized in ultrathin nanofilms and layer structured materials*
Invited paper in Proceedings of SPIE Vol. 5118 *Nanotechnology*, Robert Vajtai, Xavier Aymerich, Laszlo B. Kish, Angel Rubio (eds.), (SPIE, Bellingham, WA, 2003) 441-455.
4. Márta Szekeres, Krisztina Szendrei, **Tamás Szabó**, Robert A. Schoonheydt and Imre Dékány: *Layer-by-Layer Self-Assembly Preparation of Functional Hybride Biofilms with Saponite and Proteins*
Biomacromolecules 2006, közlésre beküldve (*IF* (2004) =3,299)
5. Imre Dékány, **Tamás Szabó**, Aristides Bakandritsos, Vassilios Tzitzios, Gábor Galbács, Kuan Musabekov and Dimitris Petridis: *Magnetic iron oxide/clay derivatives: role of the layer silicate support on the microstructure and phase formation of magnetic nanoparticles*
Applied Clay Science 2006, közlésre beküldve (*IF* (2004) =1,267)

Előadások és poszterek hazai és nemzetközi konferenciákon

1. **Szabó Tamás** és Dékány Imre: *Félvezető nanofilmek előállítása és fotokatalitikus lebontása szerves anyagok lebontására*
VIII. Országos Felsőoktatási Környezettudományi Diákkonferencia Programfüzete, p 115. Veszprémi Egyetem, 2002.
2. **Szabó Tamás** és Dékány Imre: *Félvezető nanorészecskéket tartalmazó nanofilmek előállítása önrendeződéses adszorpció módszerrel*
XXV. Kémiai Előadói Napok Programfüzete, p 54-55. JatePress, Szeged, 2002.
3. **Szabó Tamás** és Dékány Imre: *Félvezető nanofilmek előállítása és fotokatalitikus vizsgálata szerves anyagok lebontására*
XXVI. Országos Tudományos Diákköri Konferencia Programfüzete, p 184. ELTE Budapest, 2003.
4. Imre Dékány, **Tamás Szabó**, Rita Patakfalvi, Szilvia Papp, Márta Szekeres: *Noble metal and photocatalyst nanoparticles stabilized in self-assembled films and layer structured materials*
Euroclay2003 Conference., Abstracts of papers, p. 79, Modena, Italy, 2003.
5. **Tamás Szabó** and Imre Dékány: *Preparation and surface modification of graphite oxide nanoparticles for deposition of thin composite films*
COST Workshop on Nanomaterials and Catalysis, Leuven (Haasrode), Belgium, 2004. február 5.
6. Imre Dékány, **Tamás Szabó** and László Körösi: *Preparation of nanostructured semiconductor/clay composites and their application for photocatalysis*
COST Workshop on Nanomaterials and Catalysis, Leuven (Haasrode), Belgium, 2004. február 5.
7. Imre Dékány, László Körösi, Róbert Kun, **Tamás Szabó**, Rita Patakfalvi and Szilvia Papp: *Nanoparticle stabilization in layer structured materials*
9th International Symposium on Particle Size Analysis, Environmental Protection and Powder Technology PORANAL 2004, Abstracts of papers, p. 33, Balatonfüred, 2004.
8. **Tamás Szabó**, Athanasios B. Bourlinos and Imre Dékány: *Preparation and surface modification of graphite oxide for the deposition of hybrid graphitic nanofilms*
9th International Symposium on Particle Size Analysis, Environmental Protection and Powder Technology PORANAL 2004, Abstracts of papers, p. 17, Balatonfüred, 2004.

9. **Tamás Szabó**, Athanasios B. Bourlinos, Dimitrios Petridis and Imre Dékány: *Graphitic nanolayers prepared by self-assembly of graphite oxide and a cationic polymer*
2nd Szeged International Workshop on Advances in Nanoscience SIWAN 2004, Abstracts of papers, p 24, Szeged, 2004.
10. Imre Dékány, László Körösi, Róbert Kun, **Tamás Szabó** and Szilvia Papp: *Structural and photocatalytic properties of semiconductor and noble metal/layered material nanocomposites and ultrathin films*
Proceedings of the 2nd Int. COE Symposium for Giant Molecules and Complex Systems. Abstracts of papers. p 13., Sendai, Japan, 2004.
11. Imre Dékány, László Körösi, Róbert Kun, **Tamás Szabó**, Judit Ménesi and Szilvia Papp: *Structural and photocatalytic properties of self-assembled ultrathin films prepared from inorganic/organic colloids*
European Materials Research Society (EMRS) 2005 Spring Meeting, Strasbourg, France, 2005. május 31-június 3.
12. Krisztina Szendrei, **Tamás Szabó**, József Németh, László Körösi and Imre Dékány: *Optical properties of ZnO/hectorite in ultrathin nanofilms for sensor application (poszter)*
8th International Symposium on Interdisciplinary Regional Research ISIRR-8, Szeged, 2005. április 20-21.
13. **Tamás Szabó**, Imre Konfár, Judit Ménesi, Viktória Hornok and Imre Dékány: *Structure and electronic properties of graphite oxide and its polymer composite nanofilms (poszter)*
European Materials Research Society (EMRS) 2005 Spring Meeting, Strasbourg, France, 2005. május 31-június 3.
14. Krisztina Szendrei, **Tamás Szabó**, József Németh, László Körösi and Imre Dékány: *Optical properties of ZnO nanoparticles stabilized in layer silicate dispersions and ultrathin films (poszter)*
European Materials Research Society (EMRS) 2005 Spring Meeting, Strasbourg, France, 2005. május 31-június 3.

Irodalomjegyzék

- [1] G. I. Titelman, V. Gelman, S. Bron, R. L. Khlafin, Y. Cohen, H. Bianco-Peled; *Carbon* **2005**, 43, 641-649.
- [2] H.-P. Boehm, R. Setton, E. Stumpp; *Pure & Appl. Chem.* **1994**, 66, 1893-1901.
- [3] E. Fitzer, K.-H. Kochling, H.-P. Boehm, H. Marsh; *Pure & Appl. Chem.* **1995**, 67, 473-506.
- [4] E. Anders, E. Zinner; *Icarus* **1994**, 112, 303-309.
- [5] K. Kinoshita; *Carbon, electrochemical and physicochemical properties*. New York: Wiley. **1988**, p. 11.
- [6] A. Fonseca, K. Hernádi, J. B. Nagy, P. Lambin, A. A. Lucas; *Carbon* **1995**, 33, 1759-1775.
- [7] L. M. Ferris; *J. Chem. Eng. Data* **1964**, 9, 387-388.
- [8] A. R. Ubbelohde; *Carbon* **1972**, 10, 201-206.
- [9] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus; *Adv. Phys.* **1981**, 30, 139-326.
- [10] K. Kinoshita; *Carbon, electrochemical and physicochemical properties*. New York: Wiley. **1988**, p. 202.
- [11] B. Brodie; *Ann. Chim. Phys.* **1855**, 45, 351.
- [12] L. Staudenmaier; *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1898**, 31, 1484-1486.
- [13] W. S. Hummers, R. E. Offeman; *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 1339.
- [14] M. J. Hudson, F. R. Hunter-Fujita, J. W. Peckett, P. M. Smith; *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 301-305.
- [15] T. Nakajima, A. Mabuchi, R. Hagiwara; *Carbon* **1988**, 26, 357-361.
- [16] H.-P. Boehm, W. Scholz; *Liebigs Ann. Chem.* **1966**, 691, 1-8.
- [17] U. Hofmann, R. Holst; *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1939**, 72, 754-762.
- [18] U. Hofmann, A. Frenzel; *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1930**, 63, 1248-1255.
- [19] G. Ruess; *Monatsch. Chem.* **1946**, 76, 381-417.
- [20] A. Clauss, R. Plass, H.-P. Boehm, U. Hofmann; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1957**, 291, 205-220.
- [21] W. Scholz, H.-P. Boehm; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1969**, 369, 327-340.
- [22] M. Mermoux, Y. Chabre; *Synth. Met.* **1990**, 34, 157-162.
- [23] T. Nakajima, Y. Matsuo; *Carbon* **1994**, 32, 469-475.
- [24] F. Cataldo; *Fullerene Nanotub. Car. N.* **2003**, 11, 1-13.
- [25] C. Hontoria-Lucas, A. J. López-Peinado, J. D. López-González, M.L. Rojas-Cervantes, R.M. Martín-Aranda; *Carbon* **1995**, 33, 1585-1592.
- [26] H. He, T. Riedl, A. Lerf, J. Klinowski; *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 19954-19958.

- [27] A. Lerf, H. He, T. Riedl, M. Forster, J. Klinowski; *Solid State Ionics* **1997**, 101-103, 857-862.
- [28] H. He, J. Klinowski, M. Forster, A. Lerf; *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 287, 53-56.
- [29] A. Lerf, H. He, M. Forster, J. Klinowski; *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 4477-4482.
- [30] W. Scholz, H.-P. Boehm; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1964**, 331, 129-132.
- [31] H.-P. Boehm, A. Clauss, G. O. Fischer, U. Hofmann; *Z. Naturforsch.* **1962**, 17, 150-153.
- [32] A. B. Bourlinos, D. Gournis, D. Petridis, T. Szabó, A. Szeri, I. Dékány; *Langmuir* **2003**, 6050-6055.
- [33] K. Kinoshita; *Carbon, electrochemical and physicochemical properties*. New York: Wiley. **1988**, p. 33.
- [34] U. Hofmann; *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1928**, 61, 435.
- [35] H.-P. Boehm, W. Scholz; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1965**, 335, 74-79.
- [36] Lázár István; *Különleges és veszélyes anyagok könyve*. Debrecen: Kossuth Egyetemi Kiadó. **2001**, p. 130.
- [37] T. Hwa, E. Kokufuta, T. Tanaka; *Phys. Rev. A* **1991**, 44, 2235-2238.
- [38] X. Wen, C. W. Garland, T. Hwa, M. Kardar, E. Kokufuta, Y. Li, M. Orkisz, T. Tanaka; *Nature* **1992**, 355, 426-428.
- [39] A. Clauss, U. Hofmann; *Angew. Chem.* **1956**, 68, 522.
- [40] A. Clauss, U. Hofmann, A. Weiss; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1957**, 61, 1284-1290.
- [41] H.-P. Boehm, A. Clauss, U. Hofmann; *J. Chim. Phys.* **1961**, 58, 141-147.
- [42] L. C. Flowers, D. E. Sestrich, D. Berg; *Appl. Polym. Symp.* **1970**, 13, 85-104.
- [43] R. Yamazi, P. Touzain; *Synth. Met.* **1985**, 12, 499-503.
- [44] Y. Matsuo, Y. Sugie; *Carbon* **1998**, 36, 301-303.
- [45] Y. Matsuo, Y. Sugie; *Electrochem. Solid State Lett.* **1998**, 1, 204-206.
- [46] Y. Matsuo, Y. Sugie; *J. Electrochem. Soc.* **1999**, 146, 2011-2014.
- [47] I. Dékány, R. Krüger-Grasser, A. Weiss; *Colloid Polym. Sci.* **1998**, 276, 570-576.
- [48] Z. Liu, Z.-M. Wang, X. Yang, K. Ooi; *Langmuir* **2002**, 18, 4926-4932.
- [49] Y. Matsuo, T. Niwa, Y. Sugie; *Carbon* **1999**, 37, 897-901.
- [50] Y. Matsuo, K. Hatase, Y. Sugie; *Chem. Lett.* **1999**, 28, 1109-1110.
- [51] Y. Matsuo, T. Fukutsuka, Y. Sugie; *Carbon* **2002**, 40, 955-971.
- [52] Y. Matsuo, T. Fukutsuka, Y. Sugie; *Chem. Lett.* **2003**, 32, 1004-1005.
- [53] Y. Matsuo, K. Watanabe, T. Fukutsuka, Y. Sugie; *Carbon* **2003**, 41, 1545-1550.
- [54] K. Mogyorósi, A. Farkas, I. Dékány, I. Ilisz, A. Dombi; *Environ. Sci. Technol.* **2002**, 36, 3618-3624.

- [55] Y. Matsuo, K. Tahara, Y. Sugie; *Carbon* **1996**, *34*, 672-674.
- [56] Y. Matsuo, K. Tahara, Y. Sugie; *Carbon* **1997**, *35*, 113-120.
- [57] P. Liu, K. Gong, P. Xiao, M. Xiao; *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 933-935.
- [58] J. Xu, Y. Hu, L. Song, Q. Wang, W. Fan; *Mat. Res. Bull.* **2001**, *36*, 1833-1836.
- [59] J. Xu, Y. Hu, L. Song, Q. Wang, W. Fan, G. Liao, Z. Chen; *Polym. Degrad. Stabil.* **2001**, *73*, 29-31.
- [60] J. Xu, Y. Hu, L. Song, Q. Wang, W. Fan, Z. Chen; *Carbon* **2002**, *40*, 450-451.
- [61] J. Xu, Y. Hu, L. Song, Q. Wang, W. Fan, Z. Chen; *Carbon* **2002**, *40*, 2961-2973.
- [62] X. S. Du, M. Xiao, Y. Z. Meng, A. S. Hay; *Synth. Met.* **1985**, *12*, 499-503.
- [63] X. S. Du, M. Xiao, Y. Z. Meng, A. S. Hay; *Carbon* **2005**, *43*, 195-213.
- [64] R. Ding, Y. Hu, Z. Gui, R. Zong, Z. Chen, W. Fan; *Polym. Degrad. Stabil.* **2003**, *81*, 473-476.
- [65] R. Zhang, Y. Hu, J. Xu, W. Fan, Z. Chen; *Polym. Degrad. Stabil.* **2004**, *85*, 583-588.
- [66] F. M. Uhl, C. A. Wilkie; *Polym. Degrad. Stabil.* **2004**, *84*, 215-226.
- [67] S. Higashika, K. Kimura, Y. Matsuo, Y. Sugie; *Carbon* **1999**, *37*, 351-358.
- [68] Y. Matsuo, S. Higashika, K. Kimura, Y. Mijamoto, T. Fukutsuka, Y. Sugie; *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 1592-1596.
- [69] G. Wang, Z. Yang, X. Li, C. Li; *Carbon* **2005**, *43*, 2564-2570.
- [70] J. Wu, Y. Zou, X. Li, H. Liu, G. Shen, R. Yu; *Sensor Act. B* **2005**, *104*, 43-49.
- [71] X. Yang, Y. Makita, Z. Liu, K. Ooi; *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 1228-1231.
- [72] Z.-M. Wang, K. Hoshinoo, M. Xue, H. Kanoh, K. Ooi; *Chem. Comm.* **2002** 1696-1697.
- [73] Z.-M. Wang, K. Hoshinoo, K. Shishibori, H. Kanoh, K. Ooi; *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 2926-2935.
- [74] Y. H. Chu, Z.-M. Wang, M. Yamagishi, H. Kanoh, T. Hirotsu, Y.-X. Zhang; *Langmuir* **2005**, *21*, 2545-2551.
- [75] N. A. Kotov, I. Dékány, J. H. Fendler; *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 637-641.
- [76] N. Kovtyukhova, E. Buzaneva, A. Senkevich; *Carbon* **1998**, *36*, 549-554.
- [77] N. I. Kovtyukhova, P. J. Oliivier, B. R. Martin, T. E. Mallouk, S. A. Chizhik, E. V. Buzaneva, A. D. Gorchinskiy; *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 771-778.
- [78] T. Cassagneau, J. H. Fendler; *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 1789-1793.
- [79] T. Cassagneau, J. H. Fendler, S. A. Johnson, T. E. Mallouk; *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1363-1366.
- [80] T. Cassagneau, J. H. Fendler; *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 877-881.
- [81] M. Hirata, T. Gotou, M. Ohba; *Carbon* **2005**, *43*, 503-510.

- [82] W. H. Slabaugh, B. C. Seiler; *J. Phys. Chem.* **1962**, 66, 396-401.
- [83] E. Fuente, J. A. Menéndez, M. A. Díez, D. Suárez, M. A. Montes-Morán; *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 6350-6359.
- [84] P. Kubelka, F. Munk; *Z. Techn. Phys.* **1931**, 12, 593-601.
- [85] Z. Krivácsy, J. Hlavay; *J. Mol. Struct.* **1995**, 349, 289-
- [86] R. J. Beckett, R. C. Croft; *J. Phys. Chem.* **1952**, 56, 929-935.
- [87] M. Mermoux, Y. Chabre, A. Rousseau; *Carbon* **1991**, 29, 469-474.
- [88] K. Kinoshita; *Carbon, electrochemical and physicochemical properties*. New York: Wiley. **1988**, p. 106.
- [89] K. Nakamoto; *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. 5th edition*. New York: Wiley. **1997**, 86-170.
- [90] P. Ramesh, S. Bhagyalakshmi, S. Sampath; *J. Coll. Int. Sci.* **2004**, 274, 95-102.
- [91] K. Kinoshita; *Carbon, electrochemical and physicochemical properties*. New York: Wiley. **1988**, p. 113.
- [92] N. I. Kovtyukhova, T. E. Mallouk, L. Pan, E. C. Dickey; *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 9761-9769.
- [93] H. Ago, T. Kugler, F. Cacialli, W. R. Salaneck, M. S. P. Shaffer, A. H. Windle, R. H. Friend; *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 8116-8121.
- [94] J. W. Peckett, P. Trens, R. D. Gougeon, A. Pöpl, R. K. Harris, M. J. Hudson; *Carbon* **2000**, 38, 345-353.
- [95] K. Kinoshita; *Carbon, electrochemical and physicochemical properties*. New York: Wiley. **1988**, p. 123.
- [96] R. L. Collins, M. D. Bell, G. Kraus; *J. Appl. Phys.* **1959**, 30, 56-63.
- [97] F. M. Smits; *The Bell System Techn. J.* **1958**, 37, 371-372.
- [98] K. László, K. Marthi, C. Rochas, F. Ehrburger-Dolle, F. Livet, E. Geissler; *Langmuir* **2004**, 20, 1321-1328.
- [99] T. P. Rieker, M. Hindermann-Bischoff, F. Ehrburger-Dolle; *Langmuir* **2000**, 16, 5588-5592.
- [100] R. Diduszko, A. Swiatkowski, B. J. Trznadel; *Carbon* **2000**, 38, 1153-1162.
- [101] J. M. Calo, P. J. Hall; *Carbon* **2004**, 42, 1299-1304.
- [102] K. Kinoshita; *Carbon, electrochemical and physicochemical properties*. New York: Wiley. **1988**, p. 36.
- [103] M. Borkovec, Q. Wu, G. Degovics, P. Laggner, H. Sticher; *Coll. Surf. A* **1993**, 73, 65-76.
- [104] H. P. Boehm, E. Diehl, W. Heck, R. Sappok; *Angew. Chem.* **1964**, 76, 742-751.
- [105] Y. El-Sayed, T. J. Bandoz; *J. Coll. Int. Sci.* **2004**, 273, 64-72.

- [106] K. László, E. Tombácz, P. Kerepesi; *Coll. Surf. A* **2003**, 230, 13-22.
- [107] T. Cassagneau, F. Guérin, J. H. Fendler; *Langmuir* **2000**, 16, 7318-7324.
- [108] E. Tombácz, M. Szekeres; *Langmuir* **2001**, 17, 1411-1419.
- [109] D. J. Shaw; *Introduction to colloid and surface chemistry*. London, Boston: Butterworths. **1980**, p. 150.
- [110] R. J. Hunter; *Foundations of colloid science, Vol. 1*. Oxford: Oxford at the Clarendon Press. **1991**, p. 406.
- [111] D. H. Everett; *Basic principles of colloid science*. London: Royal Soc. Chem. **1988**, p. 215.
- [112] V. Strelko, D. J. Malik, M. Streat; *Carbon* **2002**, 40, 95-104.
- [113] L. K. Koopal; *Studies in surface science and catalysis, Vol. 99*. Amsterdam: Elsevier **1996**, p. 757.
- [114] S. Suzuki; *Thin Solid Films* **1999**, 351, 194-197.
- [115] W.G. Lee, S.I. Woo, J.C. Kim, S.H. Choi, K.H. Oh; *Thin Solid Films* **1994**, 237, 105-111.
- [116] Y. Z. Bin, K. Oishi, A. Koganemaru, D. Zhu, M. Matsuo; *Carbon* **2005**, 43, 1617-1627.
- [117] J. H. Fendler; *Chem. Mater.* **1996**, 8, 1616-1624.
- [118] S. Dante, R. Advincula, C. W. Frank, P. Stoeve; *Langmuir* **1999**, 15, 193-201.
- [119] A. B. Bourlinos, R. Zboril, D. Petridis; *Micropor. Mesopor. Mat.* **2003**, 58, 155-162.

Köszönetnyilvánítás

Ezúton is köszönetemet fejezem ki Dékány Imre akadémikus úrnak, aki témavezetőként hasznos elméleti és gyakorlati tanácsokkal látott el a munkám során. Lehetővé tette továbbá számomra azt is, hogy a Kolloidkémiai Tanszék néhány kutatási projektjébe ill. más, külföldi kutatócsoportok munkájába bekapcsolódjam, valamint két-két nemzetközi, nanotechnológiai témájú nyári egyetemen és tudományos konferencián részt vegyek, ezáltal is segítve kutatási témám sokrétű feldolgozását és szakmai tapasztalatok megszerzését.

Köszönettel tartozom Hefkóné Szeri Annának, akivel a grafit-oxiddal kapcsolatos kísérleti munka kezdeti lépéseit együtt kezdtük el, Ráczné Kuhn Klárának, Csákiné Dr. Tombácz Etelkának, Nyergesné Dr. Illés Erzsébetnek, Kőrösiné Dr. Papp Szilviának, Kőrösi Lászlónak és Dr. Haraszi Tamásnak gyakorlati segítségükért, valamint az SZTE Kolloidkémiai Tanszék többi oktató és nem-oktató dolgozójának is, akikhez bátran fordulhattam felmerülő problémáimmal kapcsolatban, nagymértékben hozzájárulva ezáltal munkám sikeréhez. Köszönöm továbbá volt évfolyamfelelősömnek, Dr. Berkesi Ottónak (SZTE Fizikai Kémiai Tanszék), Dr. Forgó Péternek (SZTE Szerves Kémiai Tanszék), Dr. Josepovits Katalinnak (BMGE Atomfizika Tanszék) és Varga Istvánnának (SZTE Gyógyszerkémiai Intézet) a nagyműszeres analitikai vizsgálatokban nyújtott segítségét.

Köszönetemet szeretném kifejezni külföldi kollégáimnak is: Dimitris Petridis professzornak, Dr. Athanasios Bourlinosnak, Dr. Aristides Bakandritsosnak, Dr. Yiannis Sanakisnak és Dr. Vassilios Tzitziosnak a gyümölcsöző együttműködésért, Anton Lerf professzornak a diszkusszióért és a közös munkáért. Rendkívül hálás vagyok Hanns-Peter Boehm professzornak publikációim egy részének elkészítésében nyújtott segítségéért és hasznos, gondolatébresztő tanácsaiért, amelyek a grafit-oxiddal és a szénelapú anyagokkal kapcsolatos több, mint ötvenéves szakmai tapasztalatán alapulnak. Köszönet illeti még Robert A. Schoonheydt professzort is, aki türelemmel viselte és támogatta azirányú erőfeszitésemet, hogy hosszabb külföldi tartózkodásom idején, Belgiumban készíthessem el a jelen disszertációt.

Végül, de nem utolsósorban köszönettel tartozom családomnak, hogy szilárd háttérrel és támogatást nyújtottak munkám sikeres végrehajtásához. Szüleimet és testvéreimet ezen kívül – barátaimmal, Kun Róberttel és Pál Edittel együtt – külön köszönet illeti, mert a disszertáció technikai megvalósításával kapcsolatban végzett munkájuk miatt ténylegesen hozzájárultak az értekezés elkészítéséhez.