

Gábor Tamás
Okleveles anyagmérnök

**Karbon nanocsövek
tisztítása, minősítése, felületmódosítása**

- Ph.D. értekezés tézisei •

Témavezetők:

- **Prof. Kálmán Erika MTA Dr**
- **Prof. Kaptay György MTA Dr**

Konzulens:

- **Kármánné Dr Herr Franciska Ph.D.**
- **Dr Telegdi Judit Ph.D.**

Kerpely Antal Anyagtudományok és Technológiák Doktori Iskola

**Miskolc
2007**

1. A kutatási feladat

A karbon nanocsövek különleges tulajdonságainak köszönhetően az 1991-ben történt felfedezése óta világszerte számos kutatócsoport foglalkozik a karbon e legújabban felfedezett módosulatával.

Ipari mértékű felhasználásukhoz azonban nemcsak a nagy mennyiségű előállítás, hanem a megfelelő minőség is fontos paraméter, aminek egyik legfontosabb mutatója a tisztaság. A három legelterjedtebb előállítási módszer az ívkiűléses, a lézerablációs, és a gőzfázisból történő leválasztásos technikákon túl léteznek egyéb eljárások is, mint az elektrolízises szintézis, amely előnye, hogy energiatakarékos, és a keletkezett mintákat nem szennyezik katalizátor nyomok, de hátránya, hogy ezek a minták ugyanakkor nagy mennyiségű karbon szennyeződést tartalmaznak.

A karbon nanocső különleges mechanikai, elektromos, mágneses, optikai, és felületi tulajdonságokkal rendelkezik, emiatt polimer kompozitok ígéretes adaléka lehet. Polimer mátrixú karbon nanocső kompozit gyártásának előfeltétele a stabil karbon nanocső diszperzió előállítása. A karbon nanocső tartalmú polimer mátrixú kompozitok fejlesztése során a jelenlegi legnagyobb kihívás a karbon nanocsövek diszpergálhatóságának javítása.

A karbon nanocsövek erősen apoláros jellegű anyagok, felületük nem tartalmaz funkciós csoportokat, amelyek reagálhatnának a polimer komponenssel, ezért ahhoz, hogy megfelelő kölcsönhatást érjünk el a karbon nanocső és a mátrix anyaga között, különböző megoldásokat kell keresni. A nanocső felületének megváltoztatására fizikai vagy kémiai felületmódosító eljárások lehetségesek. Kémiai módosításnál olyan -

11. Gábor T:

Szén nanocsövek diszpergálhatósága

Tavaszi Szél 2006, 2006. 05. 04. – 07., Kaposvár

Posztterek

1. P. M. Nagy, F. H. Karman, I. Lukovits, Á. Kallós, T. Gábor, A. Pilbath, E. Kalman:

Preparation methods and artifacts in SPM investigation of nanotubes

European Workshop on Carbon Nanotube/Nanofibre Reinforced Polymers, Nanocomp, University of Cambridge, 27 – 28 March. 2003.

2. T. Gábor, Á. Kallós, J. Sytchev, K. Papp, F. H. Karman, P. Nagy, E. Kalman, G. Kaptay:

Purification of carbon nanotubes produced by electrolysis from molten salts

Euchem 2004 Molten Salts Conference, 20 – 25 June 2004, Piechowice

3. T. Gábor, Á. Kallós, J. Sytchev, K. Papp, F. H. Kármán, P. Nagy, E. Kálmán, G. Kaptay:

Purification of carbon nanotubes produced by electrolysis from molten salts

SIWAN 2004, 30. Sept. – 02. Oct. 2004. Szeged

5. Gábor T:

Szén nanocsövek kezelése

VII. Doktori Kémiai Iskola, 2004, Tahi

6. Gábor T.:

Szén nanocsövek felületmódosítása

Tavaszi Szél 2005, 2005. 05. 05. – 08. , Debrecen

7. T. Gábor, D. Aranyi, K. Papp, F. H. Kármán, J. Telegdi, P. M. Nagy, E. Kálmán:

Surface modification of carbon nanotube

Carbon Nanotube (CNT) – Polymer Composites International Conference, 04. – 07. Sept. 2005. Hamburg, p.-53

8. Gábor T., Aranyi D., Papp K., Kármán H. F., Telegdi J., Nagy P. M., Kálmán E:

Szén nanocsövek felületmódosítása

V. Hungarian Conference and Exhibition on Materials Science, Testing and Informatics, 09. – 11. Oct. 2005. Balatonfüred

9. T. Gábor, D. Aranyi, K. Papp, F. H. Kármán, I. Lukovits, E. Kálmán:

Dispersibility of carbon nanotubes

Carbon Materials - International Symposium, 24. – 26. Oct. 2005. Budapest, p.-13

10. Gábor T:

Szén nanocsövek felületmódosítása

IX. Doktori Kémiai Iskola, 2006. 04. 24. – 25., Tahi

különböző funkciós csoportokkal rendelkező - vegyületeket használunk, amelyek a nanocső falát alkotó karbonatommal erős kémiai kötést tudnak létrehozni. Az un. fizikai módosító eljárásoknál az alkalmazott anyagok gyengébb kölcsönhatásba lépnek a nanocsővel, annak felületen megtapadva megakadályozzák agglomerátumok képződését. Egy újonnan kifejlesztett eljárás a mechanikai felületmódosítás, amely során a mechanikai erők hozzájárulnak a kölcsönhatás a karbon nanocsövek és a felületmódosító-szerek között.

Célunk karbon nanocsövek előkészítése műanyag mátrixú karbon nanocső kompozit előállításához, amelyhez kutatásokat végeztünk a Miskolci Egyetem Kémiai Tanszékén alkálifém-, vagy alkáliföldfém-halogenid sók oldadékait alkalmazva elektrolitként, grafit katódos elektrolízis melléktermékeként keletkezett karbon nanocsöveket alkalmazva.

2. Kísérletek, vizsgálatok

- A karbon nanocsövek elválasztása az elektrolitként alkalmazott sótól.
- Az elválasztás optimalizálása.
- A karbon nanocsövek elválasztása a korom egyéb összetevőitől, mint az amorf karbon, grafit szemcsék, karbon nanorészecskék, stb.
- Az előállított minták karbon nanocső tartalmának és a csövek morfológiájának összehasonlítása.

- Összefüggések feltárása a karbon nanocső tartalom és a morfológia, valamint az előállítás paraméterei között.
- Kísérletek kereskedelmi forgalomban lévő karbon nanocsövekkel, azok minősítése, feldolgozásuk szempontjából fontos tulajdonságaik összehasonlítása, különös tekintettel a diszpergálhatóságra.
- A karbon nanocsövek kompozitokban töltőanyagként való alkalmazhatóságának vizsgálata, diszpergálási kísérletek.
- A karbon nanocsövek felületmódosítása kétféle eljárást alkalmazva:
 - o Karbon nanocsövek mechanikai felületmódosítása golyós malomban.
 - o Karbon nanocsövek fiziszorpció felületmódosítása.
- A felületmódosított karbon nanocsövek diszpergálhatóságának vizsgálata.

3. Eredmények

1. A sóoldadékok grafit katódos elektrolízisének melléktermékeként keletkező karbon nanocsövek és az előállításuk során elektrolitként alkalmazott sók szétválasztására eljárást dolgoztunk ki. Az általunk kidolgozott etil-acetátos extrakción alapuló eljárás hatékonyabb, kisebb a feldolgozási vesztesége, és lényegesen gyorsabb a szakirodalomból ismert toluolos extrakciós módszernél. A toluolos extrakciónál tapasztalt,

3. Gábor T., Aranyi D., Papp K., Kármánné H. F., Telegdi J., Nagy P. M., Kálmán E:

Surface modification of carbon nanotubes

V. Hungarian Conference and Exhibition on Materials Science, Testing and Informatics, 09. – 11. Oct. 2005. Balatonfüred, O-II-03, 27

4. Gábor T:

Szén nanocsövek diszpergálhatósága

Tavaszi Szél 2006, Kaposvár, ISBN 963 229 773 3, 260 – 263

Előadások

1. Gábor T., J. Sytchev, Kallós Á.:

Szén nano- és mikrocövek elektrokémiai előállítása sóoldadékból

Tavaszi Szél, 2003 19 – 23 May. 2003, Sopron

2. T. Gábor, Á. Kallós, P. Nagy, F. H. Kármán, K. Papp, E. Kálmán:

CNT research activities in CRC – HAS

CNT-Net Meeting, 22 – 23 Oct. 2003, Drezda

3. Gábor T.:

Szén nano- és mikrocövek előállítása és vizsgálata

PhD hallgatók anyagtudományi napja III., 11 Nov. 2003, Veszprém

4. T. Gábor, Á. Kallos, K. Papp, F. H. Kármán:

Chemical treatment of carbon nanotubes

CNT-Net Meeting, 25 - 26 March. 2004, Budapest

4. Az értekezés anyagához kapcsolódó publikációk

Cikkek folyóiratokban

1. T. Gábor, D. Aranyi, K. Papp, F. H. Kármán, E. Kálmán:
Dispersibility of Carbon Nanotubes
Materials Science Forum 537 - 538 (2007) 161 - 168
2. Gábor T., Kármánné H.F., Kálmán E.:
Szén nanocső előkészítése polimer mátrixú kompozit gyártásához
Műanyag és Gumi 12 (2006) 489 - 493
3. Gábor T., Kármánné H. F., J. Sytchev, Kaptay Gy., Kálmán E.:
Sóolvadékok elektrolízise során kialakult szén nanocsövek kinyerése és minősítése
Kohászati Lapok 140/2 (2007) 43 - 50

Cikkek konferencia kiadványokban

1. Gábor T., J. Sytchev, Kallós Á.:
Szén nano- és mikrocövek elektrokémiai szintézise sóolvadékból
Tavaszi Szél 2003, Sopron, ISBN 963-210-376-9, 70 – 72
2. Gábor T.:
Szén nanocsövek felületmódosítása
Tavaszi Szél 2005 Debrecen, ISBN 963 218 368 1, 96 - 99

gyakran több napos extrakciós idő az etil-acetát alkalmazásával néhány percre csökkent, ezért egy – egy minta tisztítása a toluolos eljárás alkalmazásával heteket vett igénybe, az általunk kidolgozott módszerrel ez 3 – 6 óra [3].

2. Pásztázó elektronmikroszkóppal és transzmissziós elektronmikroszkóppal vizsgáltuk a sóolvadékok grafit katódos elektrolízisének melléktermékeként keletkezett karbon nanocső mintákat.
 - a. Előállítottunk karbon nanocsöveket lítium, nátrium, és kalcium só elektrolitokban egyaránt, és megállapítottuk, hogy alumínium só olvadékban az alumínium leválási potenciálján karbon nanocsövek nem keletkeznek [3]. Igazoltuk, hogy a sóolvadékok grafit katódos elektrolízise során keletkező karbon nanocsövek valódi, belső járattal rendelkező csövek, nem tömör szálak [3].
 - b. Megállapítottuk, hogy CaCl_2 elektrolitban kialakult karbon nanocsövek átmérője (~180 nm) kb. 80 %-kal nagyobb, mint a lítium és nátrium sók olvadékában keletkezettek átmérője (~100 nm) [3].
 - c. Szennyeződést találtunk a karbon nanocsövek belső járatában, amely ugyanazok a kémiai elemek alkotnak, mint a nanocsövek mellett lévő szennyeződést [3].
3. Összehasonlítottuk két karbon nanocső minta hőállóságát, és annak ellenére, hogy mindkét minta azonos módszerrel gyártott (CVD), többfalú karbon nanocsövekből állt, jelentős hőállóságbeli különbséget tapasztaltunk. Az egyik mintát (H-MWNT) a szegedi József Attila Tudományegyetemen állították elő, a másik (C-MWNT) Sanghajból származik. 450°C-on 45 percig történő hőkezelés után a C-MWNT szerkezete változatlan maradt, míg a H-MWNT eloxidálódott.

4. Vizsgáltuk a karbon nanocsövek diszpergálhatóságát különböző oldószerekben és felületaktív anyagok vizes oldataiban. A diszpergálást 100 perc időtartamú ultrahangos rázatással végeztük. A minták homogenitását közvetlenül a ráztatás befejezése után, majd két hónap elteltével értékeltük.
- a. Megállapítottuk, hogy az egyfalú karbon nanocsövek nehezebben diszpergálódnak, és kevésbé stabil szuszpenziót képeznek - szerves oldószerekben és felületaktív anyagok vizes oldataiban egyaránt, - mint a többfalúak [1, 2].
- b. Összefüggést állapítottunk meg az oldószerek polaritása és az oldószerek karbon nanocsöveket diszpergáló képessége között. Meghatároztuk a protonos és nem protonos oldószerek polaritás határértékét a karbon nanocsöveket diszpergáló-képességükre vonatkozóan [1]. Nem protonos oldószerek esetén egy alsó polaritás határértéket állapítottunk meg. A kloroform volt a legkevésbé poláros oldószer, ami még diszpergálja a karbon nanocsöveket, aminek a dipólusmomentuma 1,15 D. Protonos oldószerek esetén egy felső polaritás határértéket állapítottunk meg. A legpolárosabb oldószer a metanol és az ecetsav, amelyek még képesek voltak diszpergálni néhány karbon nanocső mintát, dipólusmomentumuk 1,68 D.
- c. Mechanikai őrlést alkalmazva alumíniummal és ezüsttel módosítottuk a karbon nanocsövek felületét. Az alumíniumos felületmódosítás hatására az A1¹ nanocső minta diszpergálhatóság tartománya megnőtt az oldószerek polaritását tekintve mind poláris, mind apoláris irányban, azaz polárosabb, és kevésbé poláros oldószerben is diszpergálható

- volt. Az ezüstös felületmódosítás hatására az N² minta protonos oldószerben is képes volt diszpergálódni.
- d. Gyűrűs szerves molekulákkal fiziszorpcióval módosítottuk a karbon nanocsövek felületét. A benzihidroxámsavas, a dekalinos, és az o-klór-benzoésavas módosítás hatására a nanocsövek polárosabbá, kevésbé hidrofóbbá váltak, és alkalmasak lettek vizes szuszpenzió készítésére. A naftil-aminos felületmódosítás hatására az A1¹ nanocső minta diszpergálhatóság tartománya megnőtt az oldószerek polaritását tekintve mind poláris, mind apoláris irányban, azaz polárosabb, és kevésbé poláros oldószerben is diszpergálható volt.

¹ A Shenzhen Nanotech Port Co. Ltd. által gyártott többfalú karbon nanocső minta

² A Nanocyl S. A. által gyártott többfalú karbon nanocső minta