

Szegedi Tudományegyetem
Természettudományi és Informatikai Kar
Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék



TUDOMÁNYOS DIÁKKÖRI DOLGOZAT

XXXI. Országos Tudományos Diákköri Konferencia

In₂O₃ - MWCNT nanokompozitok előállítása és vizsgálata

Készítette: **Berki Péter** Vegyész MSc szakos hallgató
SZTE Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék

Témavezető: **Dr. Hernádi Klára** egyetemi tanár
SZTE Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék

Konzulens: **Németh Zoltán** doktorjelölt
SZTE Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék

**Szeged
2012.**

Tartalom

1. Bevezetés	1
2. Irodalmi áttekintés	2
2.1. Szén nanocsövek	2
2.1.1. Általános tulajdonságok	2
2.1.2. A szén nanocsövek előállítása	4
2.1.3. Felhasználás	7
2.2. Kompozitok	8
2.2.1. Általános tulajdonságok	8
2.2.2. Előállítás és felhasználás	8
2.2.3. Szén nanocső-alapú kompozitok	10
2.3. Indium-oxid	11
2.4. A vizsgálatok során alkalmazott technikák	12
2.4.1. Elektronmikroszkópia	12
3. Célkitűzés	18
4. Kísérleti rész	19
4.1. Felhasznált anyagok	19
4.2. In ₂ O ₃ -MWCNT nanokompozitok előállítása	20
4.3. Kompozitanyagok jellemzése	21
5. Eredmények	23
5.1. Elektronmikroszkópos analízis	23
5.1.1. 300°C-on hőkezelt indium-tartalmú MWCNT-nanokompozit	23
5.1.2. 350°C-on hőkezelt indium-tartalmú MWCNT-nanokompozit	24
5.1.3. 400°C-on hőkezelt indium-tartalmú MWCNT-nanokompozit	25
5.2. XRD vizsgálat és Raman-elemzés	26
5.2.1. 300°C-on hőkezelt kompozit-minta	26
5.2.2. 350°C-on hőkezelt kompozit-minta	27
5.2.3. 400°C-on hőkezelt kompozit-minta	28
5.3. Elemanalízis	29
5.4. Termogravimetriás vizsgálat	32
5.5. A hőkezelés időtartamának vizsgálata	33
6. Összefoglalás	35
Köszönetnyilvánítás	36
Irodalom	37

1. Bevezetés

Története során az emberiséget mindig is az újítás iránti vágya ösztönözte a fejlődésre. Mindez ugyanúgy megfigyelhető volt a kémiában és az anyagtudományban, mint az élet más területein. Az ember legelőször azokat az anyagokat használta, melyeket a természetből könnyűszerrel be tudott szerezni (követ, fát, csontokat), majd rájött arra, hogy bizonyos anyagok átalakításával, újabbak létrehozásával miként könnyítheti meg a saját és társai életét is. Így jött és múlt el az időszak, melyet bronzkorként ismerünk, majd következett a vaskor, mely később nem elmúlt, inkább csak átalakult. Bár mind a mai napig nagymennyiségben használunk vasat, időközben sokkal inkább előtérbe kerültek a különböző acélok, fémötvözetek, illetve a különböző szintetikus úton előállított anyagok (pl. polimerekkel) is, melyek mára már a további technológiai fejlődésünk alappillérvé váltak.

Noha a szén nanocsöveket a 20. század legvégén fedezték csak fel, mára már számos széleskörű kutatás folyik a kémia (és az anyagtudomány) ezen területén. Köszönhető ez annak, hogy ezek a nanoméretű (10^{-9} m-es nagyságrendű) anyagok fizikai és kémiai tulajdonságai merőben eltérnek azoktól, mint amiket már eddig a szén korábban ismert formáitól (grafit, gyémánt) megszokhattunk. A szén nanocsövek jelentőségét az is jól bizonyítja, hogy a tudományos publikációkon kívül a hétköznapi média különböző fórumain (pl. magazinokban, interneten) is számos velük foglalkozó cikk lelhető fel. Vitathatatlan, hogy a szén nanocsövek a jövőben is meghatározó szerepet fognak játszani a nanotechnológia, ezáltal az emberiség fejlődése szempontjából.

Kutatómunkám során a Szegedi Tudományegyetem Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszékén a Dr. Hernádi Klára által vezetett kutatócsoport munkájába kapcsolódtam be. A csoport – hazai és külföldi partnerekkel kiegészülve – már lassan 20 éve foglalkozik különböző formájú szén nanocsövek szintézisével, valamint különböző szén nanocső-alapú kompozitanyagok előállításával, és azoknak a fotokatalízis vagy a gázérzékelés területén való felhasználhatósági lehetőségeivel.

Munkám során indium-oxidnak és többfalú szén nanocsöveknek a kombinációjával létrehozott nanokompozitokat állítottam elő, valamint kiemelten vizsgáltam, hogy az előállítás során alkalmazott kalcinálási hőmérséklet miként befolyásolja az egyes minták szerkezetét, morfológiáját. Úgy gondolom, hogy a termékként kapott szén nanocső alapú kompozitanyagok ígéretes jelöltek lehetnek, mint jövőbeli gáz-szenzorok illetve katalizátorok.

2. Irodalmi áttekintés

A kémiai tudomány területén az 1980-as években olyan jelentős áttörések születtek, melyek a vegyiparban és a szénkémiaiában is jelentős fejlődési hullámot indítottak útjára. Mindezt jól példázza, hogy egyes szénalapú anyagok nagyobb mennyiségben történő szelektív előállítására, illetve átalakítására újfajta katalizátorokat fejlesztettek ki, valamint az is, hogy a kapott termékek analízisére szolgáló módszerek érzékenysége nagyságrendekkel megnövekedett, így módon lehetővé vált az előbb említett folyamatok mechanizmusának pontos felderítése és megértése.

Ezekben az években a kutatók figyelme a már megismert grafit és gyémánt allotrópok mellett az újabb szénmódosulatok felé irányult. 1985-ben Kroto és munkatársai [1] nemzetközi együttműködésben azonosították a C_{60} -as fullerén molekulának az öt- és hatszögekből álló, futball-labdához hasonló szerkezetét, mely felfedezésükért a kutatókat 1996-ban kémiai Nobel-díjjal jutalmazták. Hasonlóan nagy jelentőségű áttörést jelentett, mikor Krätschmer és kutatócsoportja [2] felfedezte azon eljárást, melynek segítségével lehetővé vált már nagyobb (grammnyi) mennyiségű fullerének előállítása is, valamint mikor Haddon és társai [3] felfedezték, hogy az alkálifémekkel dópolt C_{60} -as vegyületek magas hőmérsékleten is szupravezető tulajdonsággal rendelkeznek.

A szénkémia egyik legjelentősebb felfedezése Iijima [4] nevéhez fűződik, aki 1991-ben a fullerének vizsgálata közben a koromszemcsék között szálszerű alakzatokra bukkant, amiket ő mikrocső névvel illetett, azonban ezek a nanoméretű, nagy hosszúság/átmérő arányú, szénből álló óriásmolekulák a szakirodalomban már szén nanocső néven váltak ismertté. Az Iijima publikációjában leírt többfalú szén nanocsövek (MWCNT – **M**ulti **W**alled **C**arbon **N**anotube) felfedezése után 2 évvel 1993-ban két kutatócsoportnak is sikerült egymástól függetlenül elkülönítenie egyfalú szén nanocsöveket (SWCNT – **S**ingle **W**alled **C**arbon **N**anotube) [5] [6], melyek szerkezete olyan, mintha egy hexagonális grafitsíkot önmagába kapcsolódóan feltekernénk (amely többféle módon is történhet), ezzel szemben a többfalú szén nanocsövek koncentrikusan egymásra épülő egyfalú csövekből állnak.

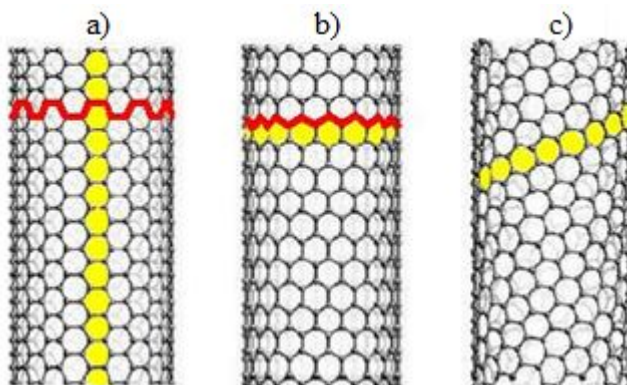
2.1. Szén nanocsövek

2.1.1. Általános tulajdonságok

A nanocsövek számos tulajdonságukban eltérnek mind a grafittól, mind a gyémánttól, mind pedig a fullerénektől, ugyanakkor a legjellegzetesebb eltérés e szerkezetek esetén a

szénatomok molekulán belüli térbeli elhelyezkedésében van. Míg a gyémánt háromdimenziós térszerkezetében a szénatomok egy-egy tetraéder csúcsán helyezkednek el, illetve a fullerének öt- és hatszög alakú széngyűrűkből épülnek fel, addig a szén nanocsövek szerkezete leginkább a grafitéval van közeli kapcsolatban, mivel a szénatomokat hexagonális rendszerben tartalmazza. A szén nanocsövek átlagos hosszúsága a μm -es tartományba, míg átmérjük – a nanocső fajtájától függően – az 1-2 nm-es (SWCNT), illetve a néhány tíz nm-es (MWCNT) tartományba esik. Ahogy már korábban is említettem a hosszúság/átmérő arány rendkívül nagy, így a szén nanocsövek egydimenziós szerkezeteknek tekinthetők.

A fentiekben már volt róla szó, hogy az egyfalú szén nanocső egy tökéletes hengerré formált, egyetlen atomi vastagságú grafitréteg, melynek létrejöttékor a feltekeredés többféle módon is történhet (mely elsősorban az elektromos tulajdonságot befolyásolja), így megkülönböztetünk „karosszék”, „cikk-cakk”, és királis típusú csöveket (1. ábra).



1. ábra: Egyfalú szén nanocsövek fajtái – karosszék (a), cikk-cakk (b), királis (c)
(Forrás: hu.wikipedia.org)

A karosszék típusú nanocsövek hatszöges szerkezetű hengerpalástja olyan oldalakkal rendelkezik, melyek merőlegesek a cső hossz tengelyére, míg a cikk-cakk típusú csövek szerkezetében olyan hatszögoldalak találhatóak, melyek a cső hossz tengelyével párhuzamosak. Az e két típusba tartozó szén nanocsöveknek van tükörsíkja, míg a tükörsíkkal nem rendelkező formákat királis szén nanocsöveknek nevezzük.

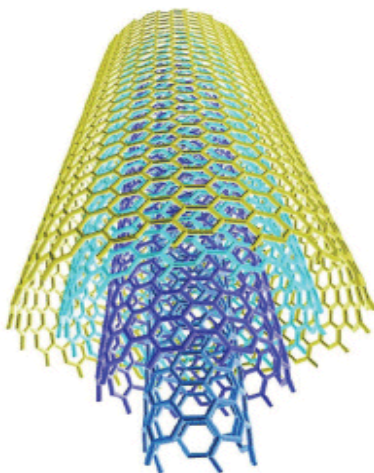
Ahogy már a fentiekben említésre került, a többfalú szén nanocsövek koncentrikusan egymásba épülő egyfalú szén nanocsövekből állnak (2. ábra). Az egyes rétegek közötti távolság $\sim 0,34$ nm, ami a grafitrétegek egymáshoz viszonyított távolságához hasonló.

Az elmúlt években egyre nagyobb érdeklődés övezte ezeket az anyagokat, mely kiemelt figyelem okai között szerepelnek a szén nanocsövek speciális fizikai és kémiai tulajdonságai is, úgymint: a nagymértékű stabilitás, a jó hővezető-képesség, a kiemelkedő

szakítószilárdság, illetve az egyéb speciális mechanikai (rugalmasság, hajlíthatóság) és különleges elektromos tulajdonságaik [7-10].

A szén nanocsövek szerkezete és elektromos tulajdonságai közötti kapcsolatot már többen is vizsgálták [11-13]. Kijelenthető, hogy a csövek egyharmada fémes, kétharmaduk pedig félvezető tulajdonságokat mutat, attól függően, hogy milyen módon tekerednek fel. Ez a feltekeredés számos módon megtörténhet, hiszen nagyon sokféleképpen formálhatunk hengerré egy síkbeli hatszögrácsból kivágott téglalap alakú csíkot. Éppen ezért ezt a folyamatot feltekerési- vagy kiralitási vektorokkal (a feltekeredés után fedésbe kerülő C-atompárt összekötő vektor) szokás jellemezni, és így két egész szám (m és n) – az úgynevezett kiralitási indexek (a kiralitási vektornak a hatszöges rács két primitív vektorára vonatkozó komponensei) – segítségével bármely egyfalú nanocső megadható [11]. Általános esetben akkor kapunk fémes jellegű szén nanocsövet, ha a kiralitási indexek különbségének harmada egész szám.

Mint már említettem, a szén nanocsövek igen figyelemre méltó mechanikai tulajdonságokkal is rendelkeznek, melyeket elsősorban a méretük mellett a felépítésük és szerkezetük határoz meg. Elméleti számításokkal már igazolták [14], hogy egy SWCNT Young-modulusa elérheti akár az 1 TPa-t is, vagyis egymaga képes lenne megtartani egy kamiont. A szén nanocsövek ezen tulajdonságán alapszik az űrliftek víziója is.



2. ábra: Többfalú szén nanocső (Forrás: www.reade.com)

2.1.2. A szén nanocsövek előállítása

Mivel a szén nanocsövek – a fullerénnel ellentétben – sem a Földön, sem a világűrben nem fordulnak elő természetes állapotban, így az előállításukhoz különböző

technikák kifejlesztése vált szükségessé. A következőekben röviden összefoglalnám, hogy manapság milyen módszerekkel állítanak elő egy- és többfalú szén nanocsöveket.

Szén nanocsöveket elő lehet állítani lézeres elpárolgatás segítségével, mely során az 1200°C-ra felfűtött, inert atmoszférájú kemencébe helyezett kvarccsőben található céltárgyat (grafittömböt) egy nagy energiájú, folyamatos- vagy impulzusüzemű lézer segítségével ablálják, ezáltal egy szénplazmát hozva létre. A plazma a vivőgázzal együtt mozogva a reaktor hátsó, vízhűtött részébe kerül, ahol lehűl, és szén nanocső formájában lerakódik [15]. Amennyiben csupán csak grafit van jelen a rendszerben, akkor többfalú nanocső-terméket kapunk, viszont ha valamilyen fém is jelen van az előállítás során, úgy már egyfalú nanocső is keletkezni fog. A módszer előnyei közé tartozik, hogy az előállított egyfalú szén nanocsövek átmérő-tartománya jól szabályozható a reakcióhőmérséklet változtatásával, hátránya viszont, hogy az eljárásához szükséges drága lézerberendezés miatt a legköltségesebb előállítási módszer.

A szén nanocsövek felfedezése utáni időszakban az Iijima [4] által is használt ún. ívkisüléses technika volt a legelterjedtebb módszer az SWCNT-k és a MWCNT-k előállítására, melyet korábban már a fullerének szintéziséhez is alkalmaztak. A folyamat két grafitелеktród között, inert atmoszférában (héliumban vagy argonban) húzott elektromos ívben (plazmában) játszódik le, melyben az átfolyó áram mennyisége a 100 A-t is elérheti, a hőmérséklet pedig 3000°C feletti. Az egyik elektród (katód) rögzített, a másik (anód) pedig szabadon mozgatható, mivel az elektromos ívkisülést az elektródok összeérintésével majd széthúzásával generálják. Az anód anyaga az ív magas hőmérsékletének köszönhetően fokozatosan elpárolog, szénatomok és atomcsoportok képződnek, melyek aztán különböző szénformákként lerakódnak a katódon és a reaktor falán [16-18]. A lézeres elpárolgatás módszeréhez hasonlóan, amennyiben csak tiszta grafitot használunk elektródként, úgy többfalú nanocsöveket, ha viszont fémmel dópolt grafitot használunk, úgy egyfalú nanocsöveket kapunk termékként [19]. A módszer előnye, hogy képződött nanocső-termékek hibátlanul, vagy viszonylag kevés szerkezeti hibával képződnek, hátránya viszont, hogy a kapott nanocsövek viszonylag rövidek (50 µm-nél kisebbek) [20], és sok melléktermék (pl. szén nanorészecskék, bizonyos esetekben grafitréteggel bevont katalizátorszemcsék) is keletkezik.

A szén nanocsövek szintézisére használt módszerek közül talán a legelterjedtebb az ún. CCVD (Catalytic Chemical Vapour Deposition; katalitikus kémiai gőzfázisú leválasztás) eljárás, mely során egy hordozós átmenetifém katalizátor jelenlétében történik a szénforrás

lebontása. A technológia fontosságát az is jól példázza, hogy ez az egyetlen módszer, amely segítségével spirális szén nanocsöveket lehet előállítani [21]. A szintézis inert atmoszférában (nitrogénben vagy argonban) történik, és a hőmérséklete az előző módszerekéhez képest nem túl magas (700 - 900°C) [22]. Az előállítás során a gázhalmazállapotú szénforrást az inert gázzal való elkeveredése után egy kemencébe helyezett, és megfelelő hőmérsékletre felfűtött kvarcreaktoron (3. ábra) keresztüláramoltatják. A reaktor már tartalmazza a szintézishez szükséges katalizátort, melynek felületén megtörténik a szénhidrogének bontása, és az alkalmazott paraméterektől, valamint a katalizátortól függően egyfalú vagy többfalú nanocső-termék keletkezik. Szénforrásként leggyakrabban acetilént alkalmaznak, de használható metán, etén, propén, és benzol is [23]. Katalizátorként vas, kobalt, nikkel és réz jöhet számításba, ezek hordozójaként pedig legtöbbször kalcium-karbonátot [24], szilícium-dioxidot, alumínium-oxidot [25], magnézium-oxidot, vagy zeolitot [26] alkalmaznak.



3. ábra CCVD eljárás során alkalmazott forgó csökemencés reaktor (Forrás: nanotubes.epfl.ch)

A módszer előnye, hogy a szintézis – az előzőekhez képest – viszonylag „alacsony” hőmérsékleten zajlik, és a folyamatos üzemmód lehetővé teszi a szén nanocsövek ipari mennyiségű előállítását is. Hátrányt jelent viszont, hogy feltehetően a szintézis során alkalmazott nem túl magas hőmérséklet miatt a keletkezett nanocsövek szerkezete kevésbé tökéletes, sok „hibahely” lelhető fel bennük. Az ívkisüléses technikához hasonlóan az előállítás során a nanocsövek mellett egyéb szénformák is keletkeznek (pl. amorf szén vagy grafitréteggel bevont katalizátorszemcsék), így a kapott nanocső-termék tisztítása nagyon fontos lépés a későbbi alkalmazhatóság szempontjából [27]. Ez megvalósulhat oxidáció, szűrés, flokkuláció és szelektív ülepítés, méretkizárásos kromatográfia, szerves polimerekkel való szelektív reakció, illetve mikrohullámokkal való besugárzás révén. A katalitikusan úton

előállított, és tisztított szén nanocsövek makroszkopikus megjelenése sajátos: színük mélyfekete, sűrűségük kicsi, pelyhes anyagok, melyek szivacszerű tapintásúak, és elektrosztatikusan könnyen töltődnek.

2.1.3. Felhasználás

A szén nanocsövek felhasználási lehetőségei – a már korábban említett speciális elektromos és mechanikai tulajdonságaik miatt – igen széleskörűek, jól alkalmazhatóak például kompozitanyagok előállításához [28-35], tér emissziós anyagokként [36-41], vagy kémia szenzorok kifejlesztéséhez [42-47].

Ahogy arról már a 2.1.1.-es alfejezetben szó esett, a szén nanocsövek különleges elektromos tulajdonságokkal rendelkeznek, melyek nagymértékben összefüggnek a szerkezetükkel [11]. Ugyanakkor tulajdonságaik a csövek dőpolásával (pl. fémekkel) is befolyásolhatók. Ezek alapján nem csoda, hogy ezek az anyagok egyre nagyobb teret hódítanak az elektronikai fejlesztések területén. Mindezt jó példázza az az új – a Samsung cég kutatói által fejlesztett – ipari eljárás, melyben a hagyományos TV készülékekben található LED-eket ún. SED-ekkel helyettesítik, melyek valójában nanocsövekkel kombinált LCD-panelek [48]. A szén nanocsövek a miniaturizálás szempontjából is kiemelkedő fontossággal bírnak, ugyanis számos tudományos fejlesztés irányul például olyan nanocsövekkel erősített mikrochip-ek kifejlesztésére, melyek igen nagy mennyiségű (akár 10 Gbyte-ot is meghaladó) adat tárolására képesek, vagy olyan integrált áramkörök létrehozására, melyekben a réz vezetőket szén nanocsövekkel helyettesítenék [49-50].

A szén nanocsövek mechanikai tulajdonságai közül a legkiemelkedőbb a szakító szilárdságuk, mely mintegy 75-ször nagyobb az acélénál. Mindemellett azonban ezeknek az anyagoknak a sűrűsége 1:5-höz (MWCNT:acél) arányban áll egymáshoz képest, így a csövek ezen tulajdonságai lehetőséget nyújtanak (pl. különféle polimer-mátrixba való bekeverésük révén) újfajta, kifejezetten erős és ellenálló, de mégis könnyű anyagok kifejlesztésére, melyek a gépkocsi- és repülőgépgyártás szempontjából kiemelkedő fontosságúak lehetnek. Ugyanakkor mindenképp ki kell emelni, hogy a szén nanocsövek nem azonosak az ipar által már több évtizede – szintén anyagerősítésre – használt szénszálakkal (karbonszálakkal). Ezekről mind méretben, mind szerkezetükben és tulajdonságaikban egyaránt nagymértékben eltérnek.

Napjainkban számos olyan fejlesztés is folyik, melyek a szén nanocsövek egészségügyi felhasználásának lehetőségét célozzák meg. Folyamatban van például olyan

szén nanocső-alapú retinális implantátum (ún. „mesterséges szem”) kifejlesztése, mely nagyon ígéretes eredményekkel kecsegtet a retinális betegségek által okozott vakság gyógyításában [51]. Ugyanakkor jó példa az olyan szén nanocsövekből és polimer-rétegekből álló újfajta „műbőr” is, mely a ma használatos érzéketlen műanyag bevonatokkal szemben már hideg-, meleg-, és nyomásérzékelésre is képes, ezáltal kiválóan alkalmazható pl. az égési sérülések miatt elhalt bőrszövetek pótlására [52]. A szén nanocsövek még a rákkutatás előrelendítésében is nagy szerephez jutnak, ugyanis az ún. funkcionális (oldalcsoportokkal rendelkező) nanocsövek segítségével sikerült a kutatóknak nagyon ígéretes eredményeket elérnie a daganatos sejtek szelektív elpusztításának terén [53].

2.2. Kompozitok

2.2.1. Általános tulajdonságok

A kompozitanyagok olyan heterogén rendszerek, melyeket két vagy több eltérő kémiai összetételű (és morfológiájú) anyag kombinációjával hoznak létre úgy, hogy az egyik alkotót (vagy alkotókat) egy mátrix-anyagba diszpergálják. A folytonos mátrix a diszperz fázist teljesen körbeveszi, és magába foglalja, épp ezért a két fázis határfelülete döntő fontossággal bír a kialakult kompozit tulajdonságainak szempontjából.

Ezen keverékanyagok előállításának célja nem más, mint hogy valamely alkotóelem hasznos tulajdonságát felerősítsük, vagy bizonyos esetekben új, az eredeti alkotókra nem jellemző tulajdonságokkal bíró anyagot állítsunk elő. A legtöbb esetben a kompozitok létrehozásával a kiindulási anyagok mechanikai tulajdonságainak (pl. merevség, keménység) javítása a cél (pl. szénszálakkal erősített műanyagok), de akár az elektromos- vagy hővezetőképesség is nagymértékben befolyásolható.

2.2.2. Előállítás és felhasználás

Kompozitokat többféle módon is elő lehet állítani. A szintézis történhet a külön-külön előállított fázisok egyszerű mechanikai összekeverésével, vagy ún. „in-situ” módon is. Ez utóbbi módszer leginkább a nanokompozitok (olyan kompozitanyagok, ahol legalább az egyik alkotó mérete a nanométeres tartományba esik) esetében elterjedt, mivel ezeknél a részecskék kis mérete miatt a mátrixba való bekeverésük és homogén elosztatásuk igen nehézkes.

Korábban már szó esett arról, hogy a szálas kompozitok (pl. polimerbe ágyazott szénszálak) kiválóan alkalmasak a hordozó mátrix mechanikai tulajdonságainak javítására [54]. Ki kell azonban emelni, hogy az effajta kompozitok kialakulásának legkritikusabb

feltétele az, hogy a szálak felülete jól nedvesíthető legyen a mátrix által. Mindemellett természetesen az is fontos, hogy az anyagok hőtágulási tulajdonságai közel azonosak legyenek, valamint hogy a szálak (vagy nanocsövek) átmérője minél kisebb legyen, mivel így nagyobb a fajlagos felület [55].

A kompozitok egy másik csoportja az ún. bevonatos anyagok, melyek esetében például az alapanyagra felvitt szervesetlen réteg segítségével a kialakult termék felületének nedvesíthetősége sokkal jobb lesz, mint a kiindulási anyagoké. Előállításukhoz leggyakrabban az impregnálásos vagy szol-gél módszert – melyet kutatómunkám során én is alkalmaztam –, illetve az autoklávban történő hidrotermális/szolvotermális szintézist alkalmazzák.

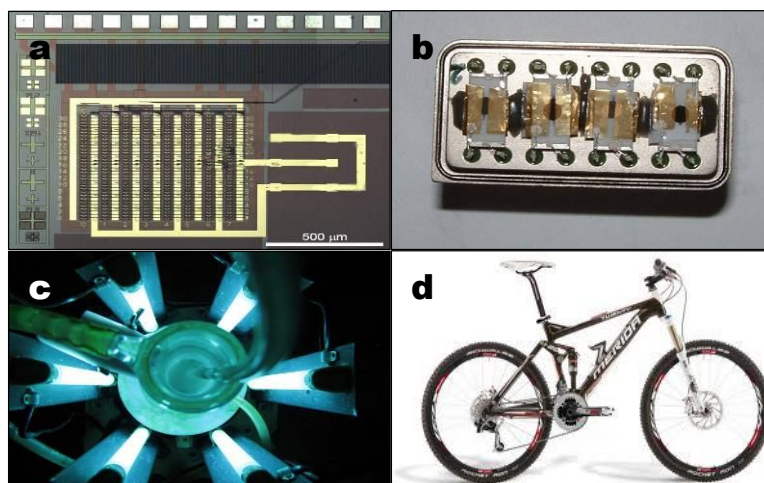
Az impregnálás lényegében a prekursorok a nanocsövek felületére való felvitelét jelenti. Első lépésként a szintézis során használt prekuzort oldatfázisba kell vinni, majd a kompozit mátrix-anyagával – amiből általában a megfelelő oldószer segítségével előtte finom szuszpenziót kell készíteni – el kell keverni úgy, hogy minél homogénebb keveréket kapjunk. Ezután a kapott keveréket melegíteni kell, és a bepárlás során a hordozófolyadék eltávolításra kerül, miközben a prekursor megtapad a mátrix felületén [56]. Ennek a technikának nagy előnye, hogy az anyagok előállítása alacsony hőmérsékleten (szobahőmérséklet) történhet, valamint lehetőség van organikus és inorganikus vegyületek beágyazására egyaránt.

A szolvo- vagy hidrotermális módszer szintén igen népszerű technika nanoszerkezetű anyagok előállítására. A vizes közegben (hidrotermális) vagy egyéb oldószerben (szolvotermális) kivitelezett eljárás lényege az, hogy a lejátszódó heterogén kémiai reakció 1 atm-nál nagyobb nyomáson és 25°C-nál (szobahőmérséklet) magasabb hőmérsékleten megy végbe [57]. Az eljárás során a szilárd anyagok oldódásának elősegítése, és a köztük lejátszódó reakció felgyorsítása érdekében gyakran az oldószer kritikus pontja feletti hőmérsékletet és nyomást alkalmaznak. Első lépésként általában a prekursor-anyagból (a megfelelő oldószer segítségével) oldatot készítenek, majd ezt követően egy autoklávban összekeverik a prekursor-oldatot a mátrix-anyagból készített szuszpenzióval. A lezárt autoklávot kemencébe helyezve a megfelelő hőmérsékleten lejátszódik a kompozit-szintézis. Az eljárás legfőbb előnye az, hogy jól alkalmazható a legtöbb szilárd anyagra, ugyanis elegendően nagy nyomáson és hőmérsékleten a megfelelő oldószer segítségével szinte bármely anyag oldatba vihető [58].

2.2.3. Szén nanocső-alapú kompozitok

Az utóbbi időkben egyre több kémiai kutatás foglalkozik a szén nanocsövek, és a különböző polimerek (pl. polietilén, polipropilén, stb.) vagy fém-oxidok (pl. ón-dioxid, titán-dioxid, stb.) kombinációjával létrehozott nanokompozitok előállításával [28,32,35,56,59-67]. A szén nanocsövek kiválóan alkalmazhatók diszperz részként a kompozit-szintézis során, mivel – mint már említettem – a rugalmassági modulusuk, illetve a hosszúság/átmérő arányuk is igen kedvező, a legtöbb reakciókörülmény között inerte, valamint kémiai és mechanikailag is igen stabilak. Speciális elektromos tulajdonságaik is kiemelkedő fontosságúak pl. fém-oxidokkal történő kombinációjukkal létrehozott bevonatos kompozitok készítése esetén. Fontos megjegyezni azonban, hogy az előállítás során használt nanocsövek felületének minél tisztábbnak kell lennie, ugyanis az esetleges szennyezők – mint például az amorf szén – meggátolhatják, hogy erős kölcsönhatás alakuljon ki a szén nanocső és a mátrix között, ezáltal nem megfelelő stabilitású terméket eredményezve.

Korábban már szó volt róla, hogy szálas nanokompozitok előállításának egyik legfontosabb kritériuma az, hogy a mátrixba ágyazott diszperz rész felülete jól nedvesíthető legyen. A szén nanocsövek esetében ez a képesség igencsak korlátozva van, felületük kevésbé nedvesíthető, így például polimerbe való beágyazásuk is nehézségekbe ütközik. Ugyanakkor a probléma könnyedén orvosolható egy szervesetlen réteg (általában valamilyen fém-oxid) létrehozásával a nanocsövek felületén, mely nagymértékben növeli a nedvesíthetőségüket, és ezáltal pl. polimerekkel való kombinációjukat. Ilyen esetekben azt mondhatjuk, hogy nanokompozitokat előállításával lehetővé válik további kompozitok készítése, ugyanakkor a szén nanocső-alapú fém-oxidos nanokompozitoknak számos további felhasználási lehetősége is létezik. Nagymértékben kutatott például az efféle anyagoknak a fotokatalízisben történő alkalmazási lehetőségei [62,63,64,65], valamint különböző kémiai vagy biológiai szenzorokhoz való felhasználhatóságuk is [28,32,35,61]. Azt, hogy a szintézis során milyen morfológiájú felületi réteget alakítanak ki, nagymértékben befolyásolhatja az előállított termék jövőbeli felhasználása is, mivel ettől függően kialakítható szeparált nanorészecskékkel történő borítás [66-67], valamint teljesen homogén felületi bevonat [56].



4. ábra Példák a szén nanocső-alapú kompozitok felhasználására az elektronikában (a), a gázérzékelésben (b), a fotokatalízisben (c), valamint szerkezeti anyagként (d) (Forrás: internet, valamint Réti Balázs)

2.3. Indium-oxid

A periódusos rendszer III. főcsoportjának 5. periódusába tartozó 49-es rendszámú indium (In) kémiája a csoportjába tartozó alumíniuméhoz képest igen szűk körben kutatott. A p-mező elemeihez tartozó lágy (késsel vágható), szürke színű, n-típusú félvezető vegyületeiben általában +3-as oxidációs állapotot vesz fel. Egyik amorf megjelenési formája az indium-trioxid (In_2O_3), mely alapvetően vízben nem, ugyanakkor savakban jól oldódó anyag. Ettől eltérően a kristályos indium-oxid már mind vízben, mind savakban oldhatatlan.

Korábbi kutatások során már többen, többféle módszerrel és különböző hőmérsékleteken állítottak elő In_2O_3 -kristályokat [68-69], majd az elmúlt években egyre több kutatás célja volt kifejezetten változatos morfológiával (és tulajdonságokkal) rendelkező kristályformák – mint pl. nanorészecskék, nanokábelek, nanocsövek, nanoszálak, nanotoronyok, stb. – létrehozása [70]. Jó példa erre Qurashi és munkatársainak munkássága, akik 800°C -on nagy sűrűségű piramisokat, 900°C -on pedig már szabályos oktaédereket állítottak elő ebből az átmenetifémből a legkülönbözőbb technikák (pl. szolvotermális eljárás, elektorkémiai deszorpció, stb.) használatával [70].

Az indium-oxidnak számos felhasználási lehetősége ismert, egyaránt használható napelemekhez, biológiai- és kémiai szenzorokhoz, valamint a fotokatalízis területén, és mérgező gázokat kimutató detektoroknál is. Többen kutatták, hogy bizonyos gázok kimutatása esetén a szenzor érzékenysége javítható-e úgy, hogy az indium-oxidnak és egyéb fém-oxidoknak (pl. SnO_2 és/vagy TiO_2) a kombinációjával kompozito(ka)t hoznak létre [71-74].

2.4. A vizsgálatok során alkalmazott technikák

2.4.1. Elektronmikroszkópia

Az elektronmikroszkópok (5. ábra) olyan speciális mikroszkópok, melyek a megfigyelendő tárgyról készült kép leképzésére és nagyítására elektronokból álló sugárnyalábot használnak. Bár a fénymikroszkópokhoz hasonlóan az elektronmikroszkópok is egy többtagú, kondenzorlencséből álló optikai rendszer segítségével fókuszálják a sugarat a vizsgálandó tárgyra – ezáltal erősen nagyított képet hoznak létre –, lényeges különbség azonban, hogy – mivel az elektronok terjedéséhez légüres térre van szükség – az elektronmikroszkópok belsejében nagy erejű vákuumteret kell létrehozni. Az olyan elektronmikroszkópiai módszerek, mint például transzmissziós- és pásztázó elektronmikroszkópia, rendkívüli fontossággal és nagy információtartalommal bírnak mind a szén nanocsövek, mind a belőlük készített kompozitok jellemzése során. Segítségükkel lehetőség nyílik arra, hogy a vizsgálat alá vont anyag alakját és szerkezetét megvizsgáljuk, illetve az esetleges szennyezőanyagok (pl. amorf szén, visszamaradt katalizátorszemcsék) jelenlétét kimutassuk.

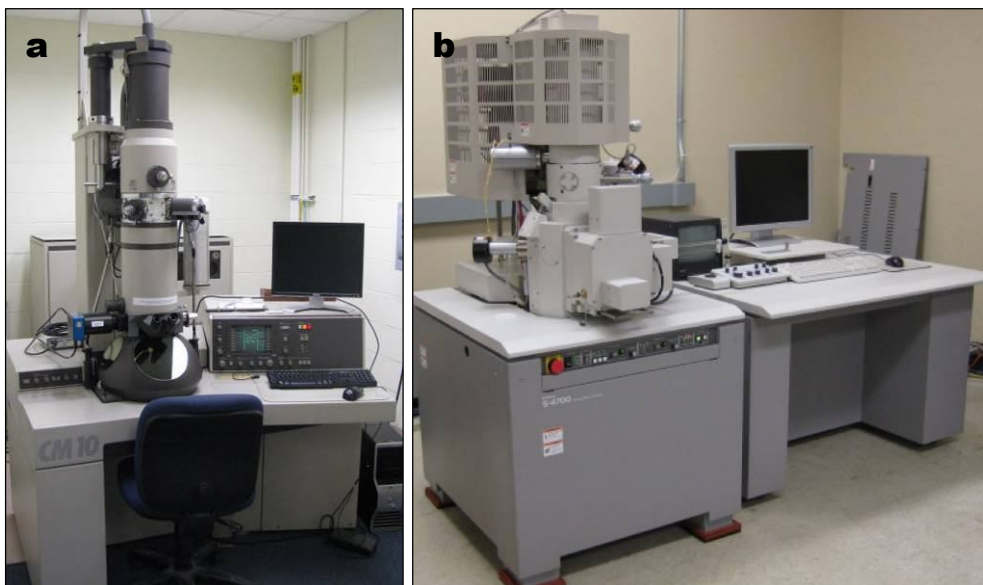
A transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM) egy olyan felületvizsgáló módszer, melynek lényege, hogy a berendezés sugárforrásából (elektronágyú) érkező elektronnyalábbal transzmissziós üzemmódban átvilágítják a mikroszemcsés- vagy vékonyréteg-mintát. Ezt az elektronsugár különösen nagy energiája teszi lehetővé, melyet úgy hoznak létre, hogy a katód hevítésével generált elektronokat az elektródok közé kapcsolt gyorsítófeszültség segítségével gyorsítják, és az anód felé irányítják. Mivel a rövid hullámhosszú, 50-100 keV energiájú elektronok jól fókuszálhatók, így szilárd anyagok felületének elektronoptikai leképzését teszik lehetővé. A TEM-felvétel kialakulásában a szilárd test atommagjain illetve elektronjain rugalmasan szóródó és elhajló elektronoknak van jelentősége, melyeket az objektív diafragma segítségével kirekesztünk a képalkotásból, így az elektronszóró struktúrák az elektronmikroszkópban árnyékot adnak. A minta felnagyított képe nem csak közvetlenül optikailag figyelhető meg binokulárissal vagy fluoreszkáló ernyőn, hanem egy ún. CCD (charge-coupled device) kamera segítségével monitoron is követhető, illetve rögzíthető. A kapott kép élességét az elektromágneses lencséken átfolyó áram erősségének változtatásával lehet korrigálni. Ez a vizsgálati módszer az anyag rácsszerkezetén kívül annak morfológiájáról is ad felvilágosítást. A legtöbb és legfontosabb információkat a nagyfelbontású transzmissziós elektronmikroszkóppal (HR-TEM) kaphatjuk, mellyel akár a többfalú szén nanocsöveket felépítő héjak száma is meghatározható. A transzmissziós

elektronmikroszkópok felbontása (0,2-0,3 nm), és a hozzá kapcsolt technikák (pl. EDX) abszolút kimutatási határai is nagyságrendekkel jobbak (akár 10^{-20} g), mint a pásztázó elektronmikroszkópoké – a kisebb besugárzott térfogat miatt –.

Pásztázó elektronmikroszkóp (SEM) esetében a vizsgálni kívánt mintát nem átvilágítják, hanem egy jól fókuszált elektronnyaláb segítségével a végig vákuum alatt tartott minta felületét soronként letapogatják, s a mintáról visszaérkező elektronokkal egy katódsugárcső fényintenzitását vezérlik. Az, hogy milyen típusú elektronágyút használunk (termikus vagy téremissziós), nagymértékben befolyásolja az elektronsugár energiáját. A mintán áthaladó elsődleges elektronok a mintáról részben visszaszóródnak, részben másodlagos elektronokat generálnak a mintából. A visszaszórt elektronok a minta összetételével arányos képként jeleníthetők meg, mivel a nagyobb tömegű magok jobban visszaverik az elektronokat, ezért a képen azok világosabbnak látszanak. A mintából kilépő – 50 eV alatti energiájú – szekunder elektronok fontosak igazán a képalkotás szempontjából, mivel információt szolgáltatnak a minta domborzati viszonyairól, felszíni egyenetlenségeiről, morfológiájáról, és segítségükkel éles, nagyfelbontású képet állíthatunk elő. A keV-os energiatartományban az anyagból karakterisztikus röntgensugárzás is kilép, mely minőségi és mennyiségi információk kinyerését is lehetővé (pl. EDX) teszi. A SEM-mel vizsgálandó mintának alapvetően három kritériumnak kell megfelelnie:

- elektromosan vezető (vagy azzá tehető) legyen
- vákuum-álló legyen
- ne legyen mágneses

A pásztázó elektronmikroszkóppal készített felvételek nagy mélységélességűek, azonban egy SEM-mel kisebb nagyítás (max. 10.000-szeres) és a felbontás (max. 5 nm) érhető el, mint egy transzmissziós elektronmikroszkóppal. A műszerek leképezésben is vannak különbségek, mivel a TEM esetében ez a fénymikroszkópban lezajló jelenséghez hasonlatos, ezzel szemben a SEM esetében hiányzik a klasszikus értelemben vett leképezés.



**5. ábra: A vizsgálataim során használtakkal megegyező típusú TEM (a) és SEM (b)
(Forrás: www.umassmed.edu és www.caeonline.com)**

2.4.2. Energiadisziperzív röntgenanalízis

Ahogy az előző alfejezetben is említésre került, az elektronnyalábbal besugárzott anyagok karakterisztikus röntgensugárzást is ki fognak bocsátani. A beeső elektronsugár képes a minta atomjainak valamelyik belső elektronpályájáról egy elektront kiszorítani, és az így megüresedő elektronpályát egy külső héjről „átugró” elektron képes elfoglalni. Az ekkor felszabaduló energia – vagyis a külső és a belső pályák energiáinak különbsége – röntgenfoton formájában fog kisugárzódni. Mivel egy adott atom esetében az elektronpályák kvantált energiájúak, így a kisugárzott röntgenfoton energiája és hullámhossza is az adott atomfajtára jellemző értéket vesz fel. Ezt kihasználva az elektronmikroszkópiai módszerek előnyösen kombinálhatók olyan speciális detektorokkal, melyekkel ezt a sugárzást mérve már kvalitatív és kvantitatív meghatározásra is van lehetőség.

Az elektron-besugárzás hatására keletkező karakterisztikus röntgensugárzást az energiája szerint felbontva megkapjuk az energiadisziperzív röntgenspektrumot. A felbontást egy speciális detektorral lehet elvégezni, melyben a becsapódó röntgenfoton elektron-lyuk párokat kelt. Egy ilyen pár keltéséhez átlagosan 3,8 eV energia szükséges, ezáltal a röntgenfoton energiája megkapható az elektron-lyuk párok megszámlálásával. Az egyes elemek relatív koncentrációját a hozzájuk tartozó spektrumterületek arányaiból lehet kiszámolni a szükséges korrekciós faktorok (a rendszám, valamint az abszorpció és a fluoreszcencia miatt) figyelembe vétele mellett.

Az energiadiszperzív röntgenanalízis (EDX) legnagyobb előnye az, hogy segítségével meghatározhatjuk a minta egy tetszőlegesen kiválasztott területének, vagy akár egyetlen pontjának is az összetételét. Ez a lokális analízis egyedülállóvá teszi a többi analitikai módszerhez képest, mert nem csak átlagos összetételt mérhetünk vele, hanem az egyes helyi feldúsulásokat is kimutathatjuk.

2.4.3. Röntgendiffrakció

A röntgensugarak olyan elektromágneses hullámok, melyek energiája jellemzően a 100 eV-től 100 keV-ig terjedő tartományba esik. Ezek a hullámok képesek néhány száz mikrométer vastagon is a vizsgálandó mintába hatolni, így segítségükkel a tömbfázisra vonatkozóan is kaphatunk információt. A diffrakciós vizsgálatokhoz csak a rövid (100 pm-es) hullámhossztartományba eső ún. „kemény” röntgensugarakat használják, melyek elsősorban az atomok elektronjaival lépnek kölcsönhatásba. A röntgenszóródás során a sugárzásból származó fotonok ütköznek az atom elektronjaival, és emiatt eltérülnek eredeti irányuktól. Ennek eredményeként az atom elektronfelhője úgy viselkedik, mint egy másodlagos sugárforrás, mely a tér minden irányába sugározza a röntgen-fotonokat, miközben köztük interferencia léphet fel. Ha a sugarak nem veszítenek az energiájukból, akkor rugalmas (Thompson) szóródásról, ha viszont veszítenek – mert egy részét az elektron felveszi –, akkor rugalmatlan (Compton) szóródásról beszélünk.

Ha az atomok szabályos elrendeződésűek, és az ismétlődő egységek mérete azonos nagyságrendbe esik a besugárzott röntgensugárzás hullámhosszával, akkor az erősítő interferenciának megfelelő sugárzást úgy észleljük, mintha az adott sugár megfelelő szöggel diffrakciót szenvedett volna. Reflexiót akkor észlelünk, ha a hozzá tartozó Θ szög eleget tesz a Bragg-egyenletnek:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \Theta$$

n = reflexióknak megfelelő egész szám

λ = sugárzás hullámhossza

d = rétegtávolság

Θ = beesési szög

A röntgen kristallográf (XRD) több paraméter (kristályossági fok, részecskeméret, rétegtávolságok) meghatározására, illetve kvalitatív analízis elvégzésére is alkalmas.

2.4.4. Raman-mikroszkópia

A Raman jelenség lényege, hogy egy adott frekvenciájú monokromatikus (általában látható) fénnel besugárzott mintán a fotonok egy része rugalmatlan ütközéssel és hullámhosszváltozással szóródik, és ezt a diffúz fényt – melyet a beeső fény irányára merőlegesen mérünk – frekvencia komponenseire tudjuk bontani. Az anyagok Raman-aktivitásának a feltétele, hogy polarizálhatóságuk megváltozzon a besugárzó fény hatására.

A Raman-mikroszkópia konfokális (azonos gyújtópontokkal bíró) elrendezése miatt tökéletesen alkalmas a különböző mélységekben levő anyagrétegek szinképének elkészítésére. Mint említettem, a méréshez monokromatikus fény szükséges, ezért kedvező tulajdonságaik miatt – mint pl. a nagy intenzitás vagy a keskeny spektrális szélesség – leginkább lézereket használnak fényforrásként. A Raman-mikroszkóp (6. ábra) további főbb egységei közé tartozik még a mintatér optika, a monokromátor, a detektor, az erősítő elektronika, valamint a regisztráló egység is. A műszer működése során a fény a mikroszkópon keresztül fókuszálódik a mintára, ott szóródik, majd egy optikai rácstra kerül, mely a spektrumot egy CCD kamerára vetíti, mely ezután egy monitoron keresztül nyomon követhető, illetve rögzíthető.

A konfokális Raman-mikroszkópia nagy előnye, hogy olyan esetekben is részletgazdag molekuláris képet szolgáltat, mikor a hagyományos optikai mikroszkópokkal már nem lehet kontrasztos felvételt készíteni, valamint hogy a fluoreszcens mikroszkópiai eljárásokkal szemben itt nincs szükség fluoreszcens jelölőkre, mivel a mérés során a műszer pixelről pixelre veszi fel a Raman spektrumot, ezáltal pedig a hullámszámtól függő felbontást kapunk.



**6. ábra: A Raman analízis során használttal megegyező típusú mikroszkóp
(Forrás: www.thermofisher.com)**

2.4.5. Termogravimetria

Ennek a technikának a segítségével megkaphatjuk a minta minőségére és átalakulására jellemző, tömegváltozással járó folyamatok kezdeti, illetve végső hőmérsékletét. A módszer alapja, hogy a minta tömegének változását mérjük (meghatározott hőmérsékleti program szerint) az idő függvényében. A vizsgált tulajdonság megváltozása rendszerint szűk hőmérséklettartományban, az anyagi minőségre jellemző hőmérsékleten indul meg.

A termogravimetriás mérés (TG) során az analitikai mérleg karjával összekötött mintatartóba (mely egy elektromosan fűthető kemencében helyezkedik el) kerül a vizsgálandó minta, majd a mintatartó-tégelyt úgy hevítik fel, hogy a minta hőmérséklete időben egységesen emelkedjen. A vizsgálat során a meghatározás céljától függően többféle gázatmoszféra is alkalmazható. A súlyváltozást egy, a mintába nyúló termoelem segítségével detektálják, és folyamatosan rögzítik. A készülék egyidejűleg méri a hőmérsékletet (T), a tömegváltozást (TG), a tömegváltozás sebességét (DTG, differenciál termogravimetria), valamint a hőtartalom-változás különbségét (DTA, differencia termo analízis).

3. Célkitűzés

Tanszéki kutatócsoportom tagjai már többféle fém-oxidnak (pl. SnO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , ZnO) a szén nanocsövek felületére való felvitelével foglalkoztak, illetve az előállított nanokompozitoknak a fotokatalízisben vagy a gázdetektálásban való felhasználhatóságát vizsgálták. Kutatómunkám során legfőbb célom az volt, hogy – a gázérzékelés szempontjából igen figyelemre méltó – indium-oxidnak és többfalú szén nanocsöveknek a kombinációjával új, nanoméretű kompozitanyagokat állítsak elő.

A szakirodalomban számos eltérő adat található arra vonatkozóan, hogy az indium-oxid kristályok mekkora hőmérsékleten és milyen formában képződnek [68-69], így munkám során tisztázni kívántam, hogy a hőkezelés miként hat az In_2O_3 -kristályok kialakulására, és morfológiájára. Abból kiindulva, hogy a többfalú szén nanocsövek oxigén atmoszférában 500°C -tól kezdenek el égni, azt a legalacsonyabb kalcinálási hőmérsékletet kerestem, amely még elegendően nagy ahhoz, hogy In_2O_3 -MWCNT nanokompozit alakuljon ki a nanocsövek égése nélkül.

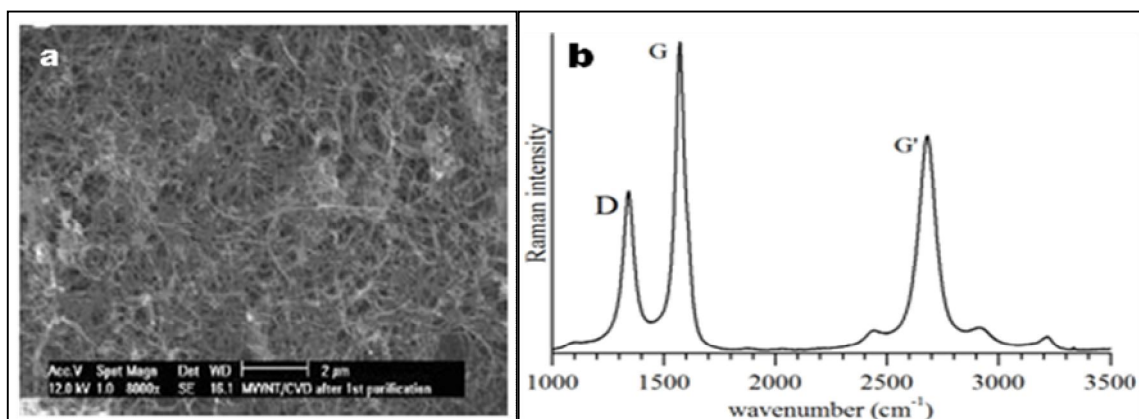
Kutatómunkám során nemcsak a hőkezelés ideális hőmérsékletét kerestem, hanem a kalcinálás expozíciós idejének megfelelő hosszát is vizsgáltam annak érdekében, hogy további információkat szerezzek a lejátszódó kristályosodási folyamat mechanizmusáról.

Vizsgálódásaim kiterjedtek arra vonatkozóan is, hogy az előállítás során kapott nanokompozitok csupán mechanikai keverékek, vagy kémiai kapcsolat is kialakult az In_2O_3 és a MWCNT között.

4. Kísérleti rész

4.1. Felhasznált anyagok

A kompozit-mintáim előállítása során felhasznált többfalú szén nanocsöveket (7. ábra) a kutatócsoportom nemzetközi kapcsolatai révén az École Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL) bocsátotta rendelkezésemre. Az MWCNT-ket CCVD eljárással forgó csőkemencében állították elő nitrogén áramban 720°C-on. A szintézis során szénforrásként acetilént, katalizátorként pedig CaCO_3 hordozón rögzített Fe/Co-ot használtak. A CaCO_3 hordozó fontossága abban rejlik, hogy nagymértékben növeli a többfalú szén nanocsövek szelektív képződését az amorf szénformák, illetve a szénnel borított katalizátorszemcsék képződésével szemben [75-76]. A kapott termékből a már szennyezőként megmaradt hordozóanyagot, illetve katalizátorszemcséket egy ásványi savas kezelés segítségével távolítottam el. Elsőként a szén nanocső-terméket 1 órán át 10%-os sósavban (HCl) – egy mágneses keverő segítségével – kevertettem, majd vízsugárszivattyú segítségével szűrtem, és hígított HCl-oldattal át-, desztillált vízzel pedig pH-semlegesre mostam. A tisztított MWCNT átmérője átlagosan 20-60 nm közé esett, míg átlagos hosszúságuk a néhány száz nanométertől a néhány mikrométerig terjedt [75-76]. A Raman-spektrum jól használható – fő csúcsai alapján – a termék összetételének jellemzésére, ugyanis a D, G, és G' csúcsoknak megfelelő arányban kell lenniük egymással annak érdekében, hogy kijelenthessük, többfalú szén nanocsöveket állítottunk elő. Az előállított termék fémtartalmát korábban már svájci partnereink egy ICP-MS analízis segítségével ellenőrizték [77]. A csúcsintenzitások, és a tömegspektrometriás vizsgálat alapján megállapítható, hogy az általam használt MWCNT nagyon jó minőségűek voltak.

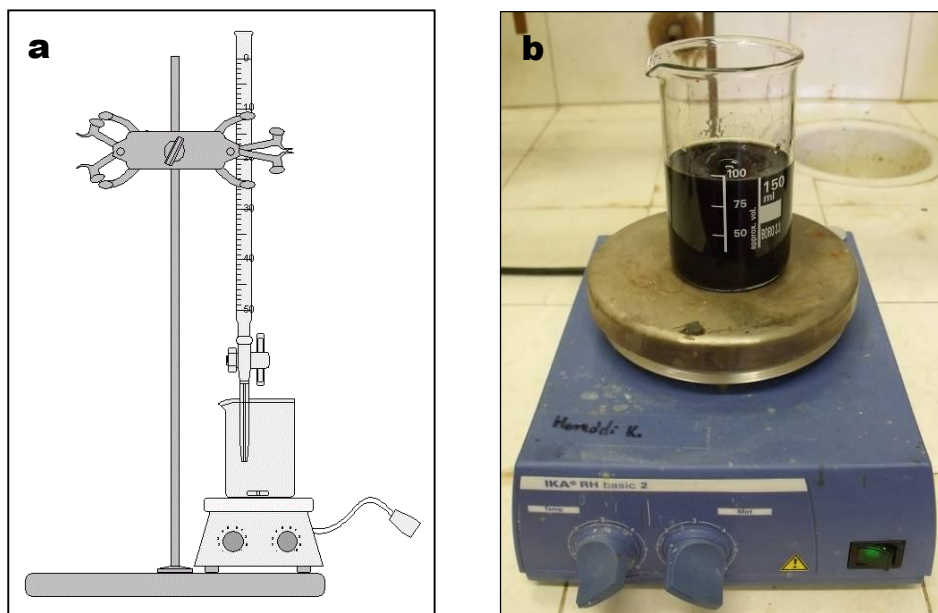


7. ábra: Az előállítás során használt, tisztított MWCNT SEM felvétele (a) és Raman-spektruma (b)
(Forrás: [75-76])

A prekursorként használt indium-(III)-klorid a Sigma-Aldrich Kft.-től került beszerzésre. A kiszállított anyag megfelelő, analitikai tisztaságú (98%) volt, mindenféle további kezelés nélkül került felhasználásra.

4.2. In_2O_3 -MWCNT nanokompozitok előállítása

Kompozit-mintáimat egy egyszerű impregnációs módszer (8. ábra) segítségével állítottam elő, mely során többfalú szén nanocsöveket használtam alapanyagként, InCl_3 -t pedig prekursorként. Első lépésként 100 mg MWCNT-hez 150 cm³ desztillált vizet adtam, majd ultrahangos szonikálás segítségével 45 perc alatt finom szuszpenziót készítettem belőlük. Eközben a tervezett tömegarányhoz szükséges mennyiségű (638 mg) prekuzort 20 cm³ desztillált vízben feloldottam, majd az oldatot egy mágneses keverő segítségével – a tökéletes oldódás érdekében – fél órán át kevertettem. Ezután a kész szén nanocső-szuszpenzióhoz – folyamatos kevertetés mellett – mintegy 30 perc alatt egy buretta segítségével cseppenként hozzáadagoltam a prekuzor-oldatot, majd a keveréket egy fűthető mágneses keverőn 90°C-on bepároltam. A teljes oldószermennyiség elpárolgása után egy fekete porszerű terméket kaptam. Ezt a port 24 órán át szárítószekrényben 110°C-on szárítottam, majd három egyenlő részletre osztottam, és az egyes részleteket külön-külön hőkezeletem 3 órán át és 3 különböző hőmérsékleten: 300°C, 350°C, és 400°C-on.



8. ábra: Az impregnálás sematikus ábrázolása (a) és a bepárlás folyamata (b) (Forrás: saját ábra és fotó)

Az átfogó vizsgálatok elvégzése, és az összehasonlíthatóság érdekében referenciaanyagokat (InOCl és In_2O_3) is készítettem.

4.3. Kompozitanyagok jellemzése

Az előállítás során kapott kompozit-termékeket több műszer és módszer segítségével is vizsgáltam: transzmissziós- (TEM) és pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM), röntgenkrisztallográffal (XRD), illetve Raman-mikroszkóppal, valamint elvégeztem egy energiadiszperzív röntgenanalízist (EDX) és egy termogravimetriás vizsgálatot is.

A nanocsövek felületén kialakult szervesetlen fedőréteget egy Philips CM 10 (100 keV) típusú TEM-mel tanulmányoztam, mely vizsgálat során a minták előkészítésekor a „felcseppentés” módszerét alkalmaztam. Ennek a lényege, hogy a porszerű mintáim egy kis részletét $1,25\text{ cm}^3$ desztillált vízben szuszpendáltam, majd ebből 2-3 cseppet egy CF 200 típusú, ragasztóanyagot tartalmazó hártyával bevont réz-gridre („rézrostélyra”) cseppentettem. A felvételek elemzéséhez és konvertálásához az ImageJ és a Soft Imaging Viewer programokat használtam.

A SEM-analízist egy Hitachi S-4700 Type II FE-SEM típusú pásztázó elektronmikroszkóp segítségével végeztem, melynek hűtött téremissziós ágyúja az 5-15 keV-os tartományban képes működni. Az EDX analízishez szinten ezt az elektronmikroszkópot használtam kiegészítve egy Röntec XFlash Detector 3001 SDD típusú detektorfejjel alkalmazásával. A vizsgálatok elvégzése során alumínium mintatartóra ragasztott vezető „carbon-tape”-et használtam mintahordozóként.

Az előállított nanokompozitok kristályszerkezetének vizsgálatát egy – a detektáláshoz a karakterisztikus röntgensugárzást ($\text{CuK}\alpha$) felhasználó – Rigaku Miniflex-II Diffractometer típusú krisztallográffal végeztem az alábbi beállítások szerint:

- kezdő mérési fok: 20°
- végső mérési fok: 70°
- mérési sebesség: $4^\circ/\text{min}$
- feszültség: 30 kV
- áramerősség: 15 mA

A nanocsövek felületén kialakult szervesetlen réteg átlagos vastagságát, valamint a létrejött indium-oxid részecskék átlagos méretét a mérés során kapott diffraktogramok felhasználásával és a Scherrer-formula segítségével is kiszámoltam:

$$D = (K \cdot \lambda) / (\beta \cdot \cos \Theta)$$

D = átlagos részecskeátmérő

K = részecskealakra jellemző állandó

λ = sugárzás hullámhossza

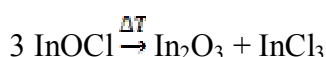
β = adott csúcs instrumentális szélesedéssel korrigált félértékszélessége

Θ = beesési szög

A Raman-spektrumok felvételét egy 532 nm-es hullámhosszúságú (5 mW) lézerrel felszerelt Thermo Scientific DXR mikroszkóppal végeztem, míg a termogravimetriás vizsgálat egy NETZSCH STA 409 PC készülékben történt oxigén atmoszférában 0-800°C között, 20°C/min-es felfűtési, és 40 ml/perc-es áramlási sebesség használatával.

5. Eredmények

Szakirodalmi adatok [68] alapján az alábbi folyamat játszódik le az indium-oxid kristályok szintézise során: az InCl_3 prekursor elreagál az oldószerként használt desztillált vízzel, és ennek eredményeként InOCl (indium-oxiklorid) köztermék jön létre, mely a hőkezelés hatására elbomlik, és In_2O_3 -á alakul. Az indium-oxid kristályok tehát az alábbi kémiai reakciók során keletkeznek:



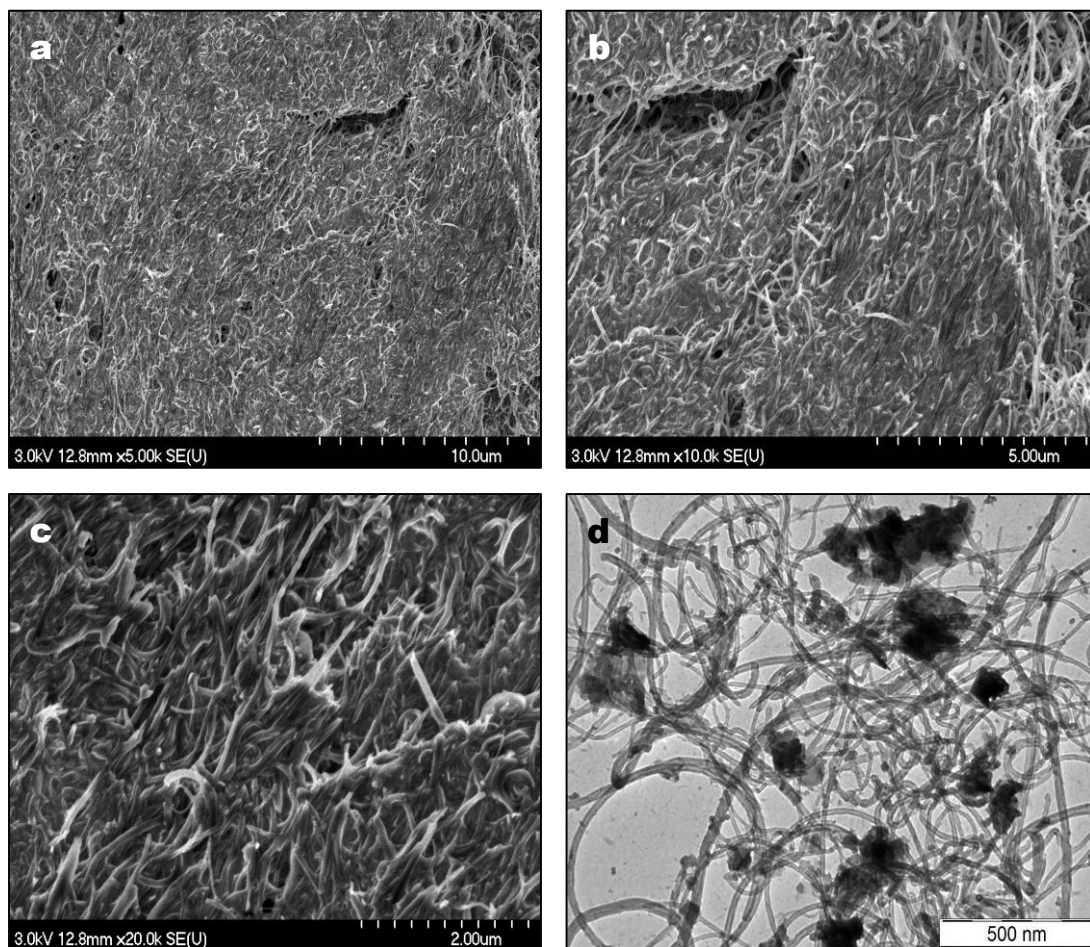
Munkám során azt tanulmányoztam, hogy ezeknek az előbb említett reakcióknak a felhasználásával, és a többfalú szén nanocsöveknek a rendszerbe vitelével miként állíthatók elő In_2O_3 -MWCNT nanokompizotok.

5.1. Elektronmikroszkópos analízis

Az előállított kompozit-anyagokat elsőként transzmissziós- és pásztázó elektronmikroszkóp segítségével tanulmányoztam annak érdekében, hogy megállapítsam, az egyes minták milyen felületi morfológiával rendelkeznek.

5.1.1. 300°C-on hőkezelt indium-tartalmú MWCNT-nanokompozit

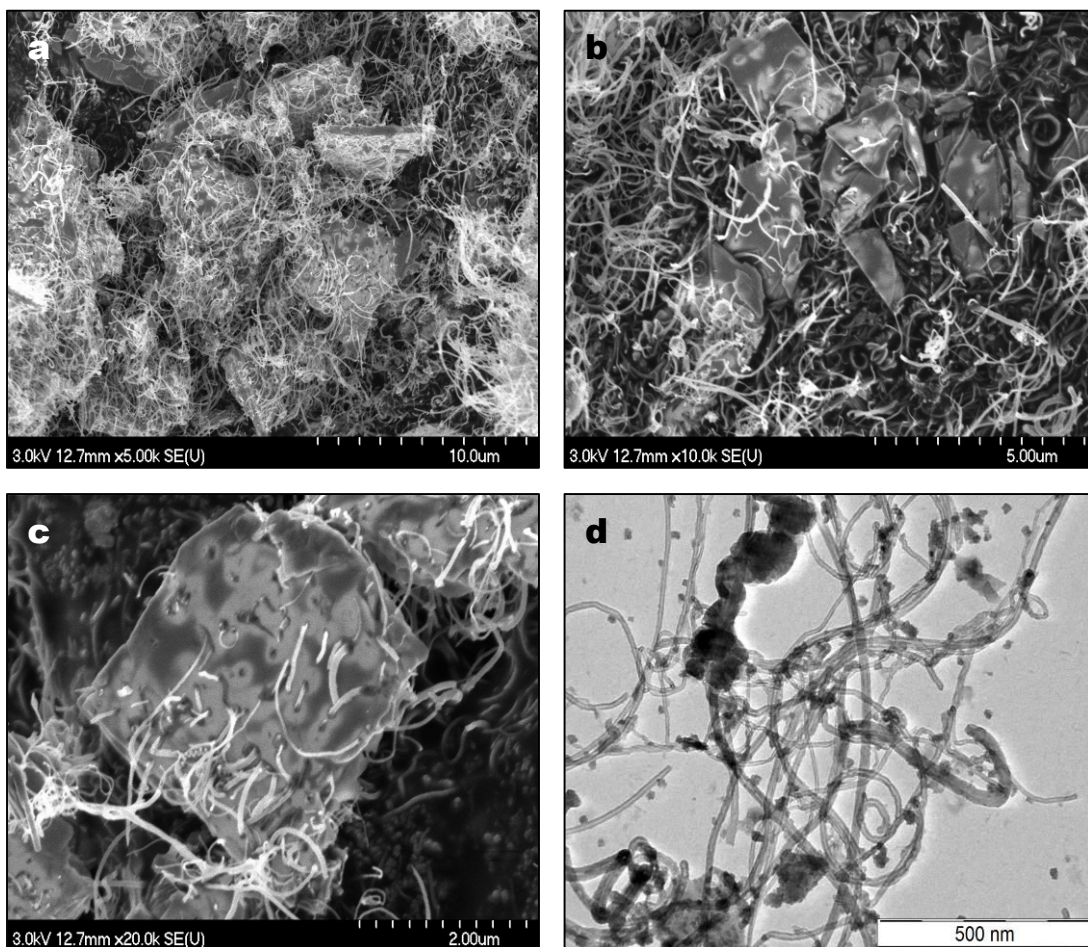
A 300°C-on hőkezelt minta esetében a különböző nagyítású SEM-felvételek (9. *ábra; a, b, c*) bizonyítják, hogy a szén nanocsövek felülete nagymértékben megváltozott, és egy homogén, szerveszerű fedőréteg alakult ki a felszínükön. A mintáról készített TEM-kép (9. *ábra; d*) szintén megerősítette ennek a felületi rétegnek jelenlétét. A felvétel – illetve a későbbiek során a mintáról készített röntgen diffraktogram – elemzésével a szerveszerű réteg vastagságát is kiszámoltam, amely átlagosan 10-12 nm-es nagyságúnak adódott. A transzmissziós felvételen az is jól látszik, hogy a bevont nanocsövek mellett a minta nagyobb, különálló szerveszerű aggregátumokat is tartalmaz. A mikroszkópos felvételek alapján kijelenthető, hogy az impregnálás sikeres volt.



9. ábra: A 300°C-on hőkezelt kompozit-mintáról készült különböző nagyítású SEM (a, b és c), illetve TEM (d) felvételek (Forrás: saját felvétel)

5.1.2. 350°C-on hőkezelt indium-tartalmú MWCNT-nanokompozit

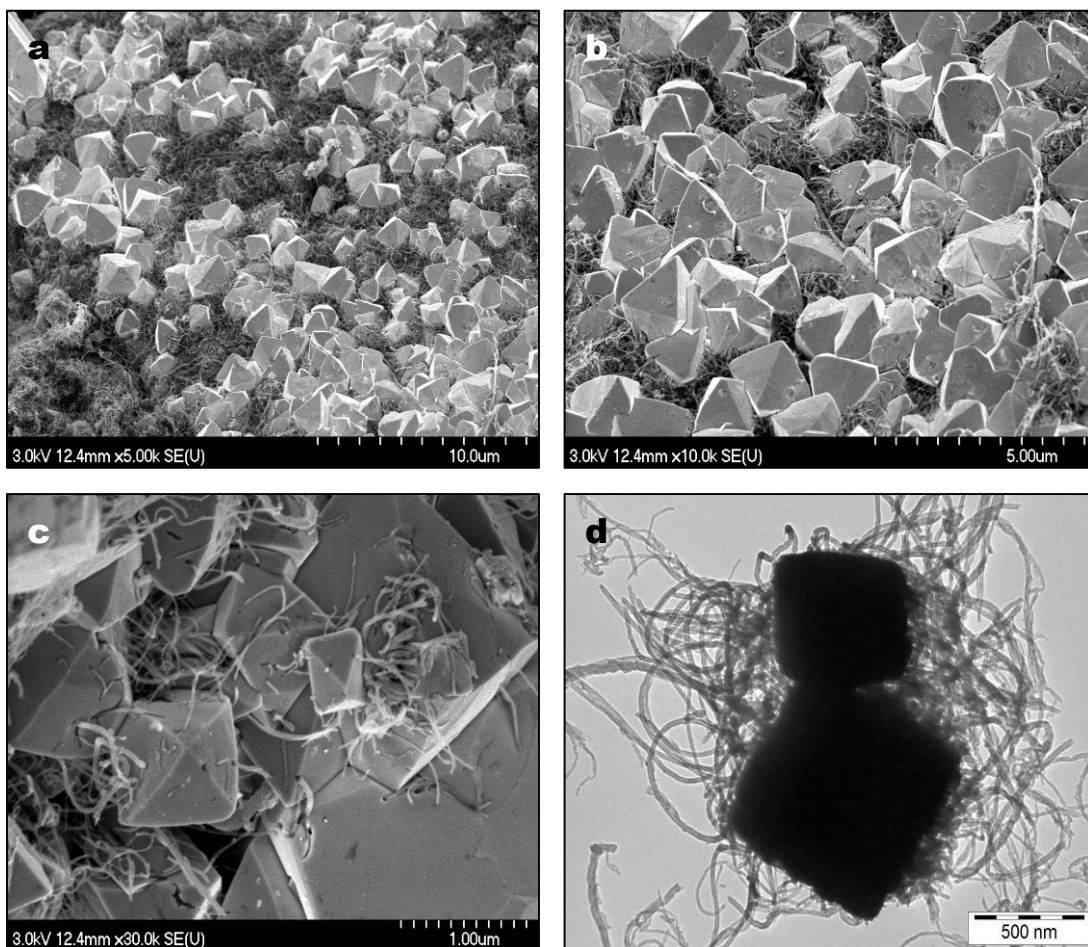
Az elektronmikroszkópos felvételek a 350°C-on hőkezelt minta esetében teljesen más morfológiát mutattak ahhoz képest, mint amelyet a 300°C-os hőkezelés hatásaként tapasztaltam. A SEM (10. ábra; a,b,c) és a TEM (10. ábra; d) felvétel(ek)en is jól látszik, hogy az alacsonyabb hőmérsékleten kalcinált minta esetében megjelent felületi bevonat nagymértékben átalakult. Feltételezhetően a magasabb hőkezelési hőmérséklet hatására egyfajta kristályosodási folyamat indult meg a mintában, melynek eredményeként – átlagosan 10-20 nm-es nagyságú – szabálytalan alakú szervesetlen nanorészecskék, illetve (kb. 300-400 nm-es) kristálydarabok és kristálylapok alakultak ki a szén nanocsövek között, illetve azok felületéhez tapadva.



10. ábra: A 350°C-os hőkezelés hatásáról készült különböző nagyítású pásztázó (a, b és c), illetve transzmissziós (d) elektronmikroszkópos felvételek (Forrás: saját felvétel)

5.1.3. 400°C-on hőkezelt indium-tartalmú MWCNT-nanokompozit

Az előbbiekhöz képest szignifikánsan eltérő eredményeket mutatott a legmagasabb alkalmazott hőmérsékleten, vagyis 400°C-on hőkezelt minta elektronmikroszkópos elemzése. A pásztázó (11. ábra; a,b,c) és a transzmissziós (11. ábra; d) EM-felvételek alapján kijelenthető, hogy a 350°C körül megindult kristályosodási folyamat ezen a kalcinálási hőmérsékleten már teljessé vált, ugyanis a termékként kapott kompozit nagymennyiségben tartalmaz szabályos oktaéder alakú, és különböző méretű (átlagosan 200-500 nm közötti) kristályokat, melyek magukba zárták a többfalú szén nanocsöveket. A nagyobb felbontású felvételeken jól látszik, hogy az egyes csövek kilógnak a kristályokból, illetve alkalmanként össze is kötik azokat.



11. ábra: A 400°C-os hőkezelés hatására kialakult kompozitról készült SEM (a, b és c), illetve TEM (d) felvételek (Forrás: saját felvétel)

5.2. XRD vizsgálat és Raman-elemzés

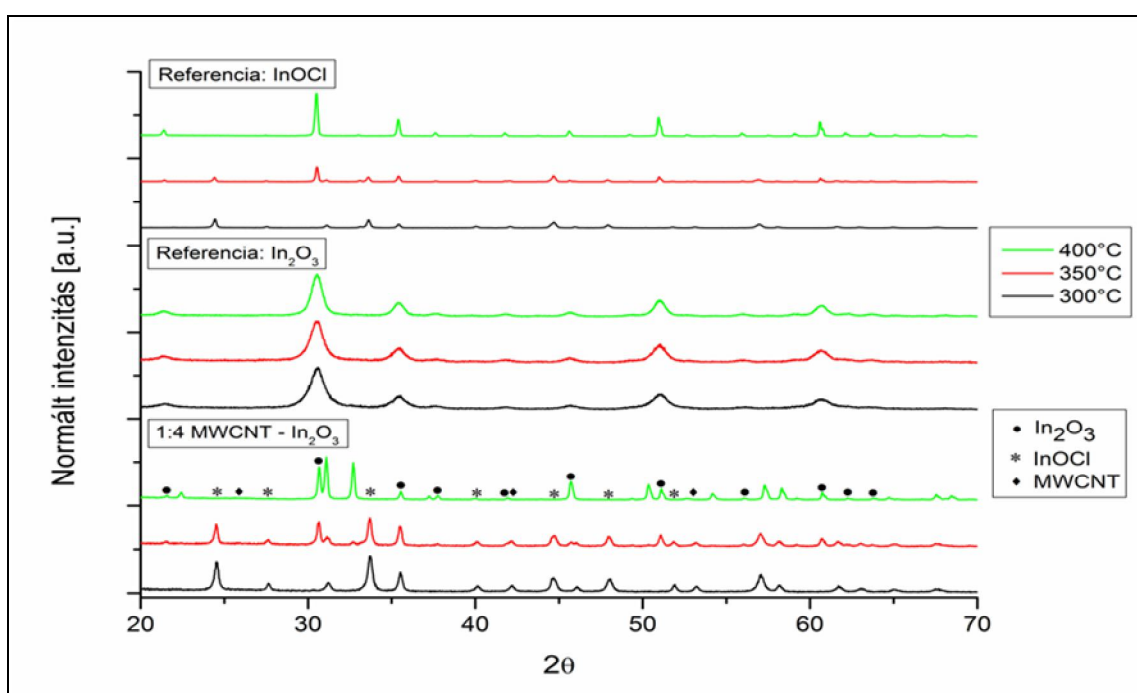
Azt, hogy az előállított kompozitokban milyen típusú szervesetlen anyagok alakultak ki, valamint hogy ezek milyen szerkezettel és kristályformával rendelkeznek, a mintáim röntgendiffrakciós-, illetve Raman-mikroszkópos vizsgálatával állapítottam meg. A teljes körű elemzés érdekében – a fent említett reakciókból kiindulva – InOCl és In_2O_3 referenciamintákat is készítettem.

5.2.1. 300°C-on hőkezelt kompozit-minta

A 300°C-os hőkezelés segítségével előállított kompozit diffraktogramját a referenciaanyagokéval összevetve (12. ábra, fekete görbe) – a reflexiók csúcsok nagyfokú egyezése alapján – megállapítható, hogy a mintában a szén nanocsövek felületén kialakult homogén szervesetlen réteget indium-oxiklorid alkotja, és a csövek felülete ennek az anyagnak a megtapadása révén változott meg drasztikusan. A minta diffraktogramjában az InOCl -ra

jellemző reflexiókhoz tartozó Miller-indexek (melyek a kristály térbeli orientációjának leírására szolgálnak) a következők: $24,44^\circ$ -(101), $27,53^\circ$ -(011), $33,63^\circ$ -(012), $35,40^\circ$ -(111), $40,04^\circ$ -(103), $42,05^\circ$ -(013), $44,71^\circ$ -(200), $45,98^\circ$ -(201), $47,90^\circ$ -(113), $51,75^\circ$ -(020), $53,10^\circ$ -(021), $57,03^\circ$ -(022), $58,02^\circ$ -(121).

A Raman-spektrumok hasonló elemzése (13. ábra, fekete görbe) szintén alátámasztotta az előbbieket, mivel a minta spektrumában – az MWCNT-kre jellemző D, G, és G' csúcsokon kívül – az indium-oxikloridra jellemző csúcsok jelentek meg. Mindez azt is jelenti, hogy a 300°C -os kalcinálási hőmérséklet nem elegendő kristályos indium-oxid előállításához.

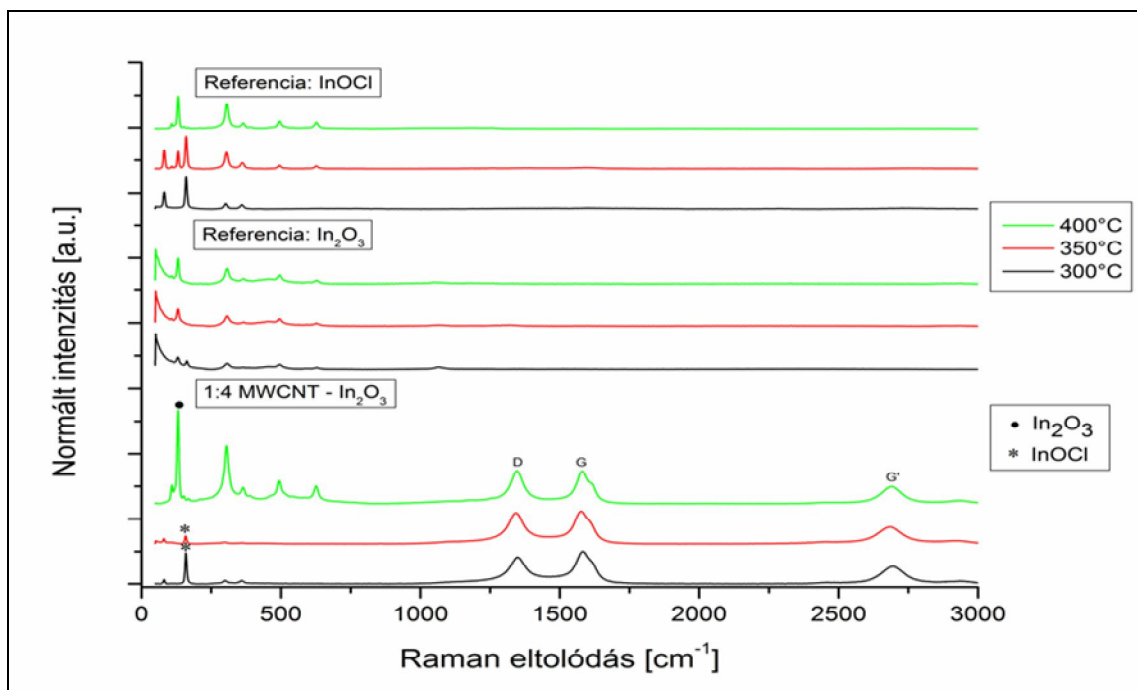


12. ábra: 1:4 MWCNT-In₂O₃ minták XRD vizsgálata (Forrás: saját ábra)

5.2.2. 350°C -on hőkezelt kompozit-minta

Mint ahogy az már az elektronmikroszkópos vizsgálat során is megállapítható volt, a 350°C -on hőkezelt minta eltérő szerkezetet mutatott az alacsonyabb hőmérsékleten kalcinált kompozitéhoz képest. Ez a szerkezeti változás az XRD- és a Raman-eredményekkel is jól bizonyítható (12. és 13. ábra, piros vonal), mert bár az InOCl – mind a diffraktogram, mind a spektrum alapján – még mindig nagy mennyiségben van jelen a mintában, itt már az In₂O₃ jelenléte is kimutatható kisebb mennyiségben. Erre utalnak az indium kristályos oxid-formájára jellemző reflexiók [$30,51^\circ$ -(222), $37,63^\circ$ -(411), $51,02^\circ$ -(440), $60,68^\circ$ -(622), $63,73^\circ$ -(444)] megjelenése a röntgen-diffraktogramban. Ezek alapján úgy gondolom, hogy a

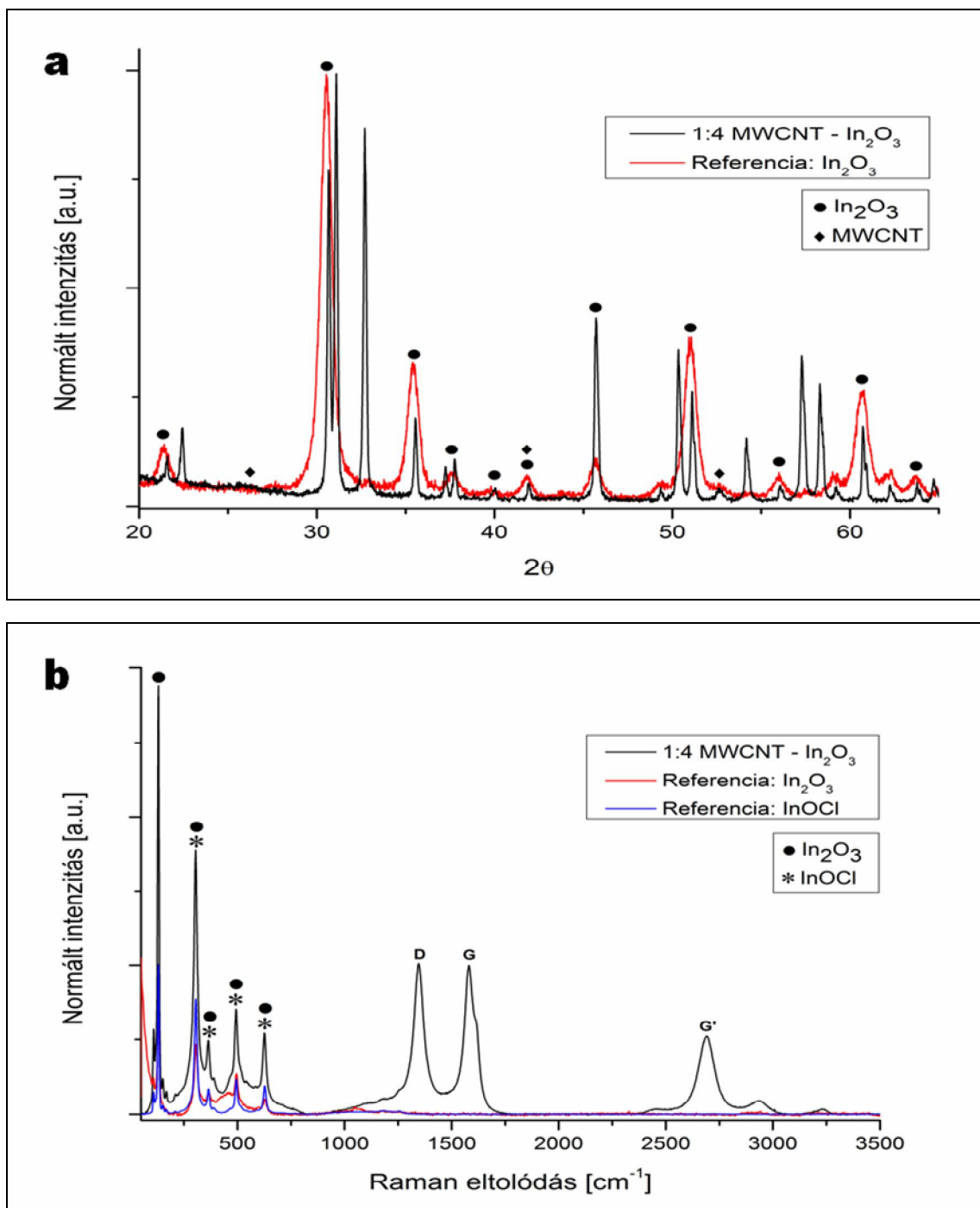
megemelt kalcinálási hőmérséklet hatására beindult kristályosodási folyamat során az indium-oxiklorid egy része indium-oxiddá alakult át, azonban ez a hőmérséklet is még túl alacsonynak bizonyult a szabályos kristályformák létrejöttéhez.



13. ábra: 1:4 MWCNT-In₂O₃ minták Raman-elemzése (Forrás: saját ábra)

5.2.3. 400°C-on hőkezelt kompozit-minta

A legmagasabb kalcinálási hőmérséklet hatására kialakult kompozit nagymértékben eltérő szerkezettel rendelkezik az előző két mintához képest. A diffrakciós elemzéssel (14. ábra; a) bizonyítható, hogy a mintában nagy mennyiségben képződött szabályos, oktaéder alakú kristályokat In₂O₃ építi fel, ugyanis a kompozit-mintához tartozó reflexiós csúcsok az indium-oxid referenciamintáéval mutattak nagyfokú egyezést [21,33°-(211), 30,51°-(222), 35,42°-(400), 37,63°-(411), 41,87°-(332), 45,76°-(431), 51,02°-(440), 55,93°-(611), 60,68°-(622), 63,73°-(444)], míg az indium-oxikloridra jellemzők reflexiók eltűntek a diffraktogramból. A Raman-analízis (14. ábra; b) alátámasztja mindezt, mivel a minta spektrumában már az In₂O₃-hoz tartozó csúcsok a dominánsak. Kijelenthető, hogy az alkalmazott hőmérsékletek közül a 400°C már elegendően magasnak bizonyult kristályos formájú In₂O₃-MWCNT nanokompozitok előállításához.

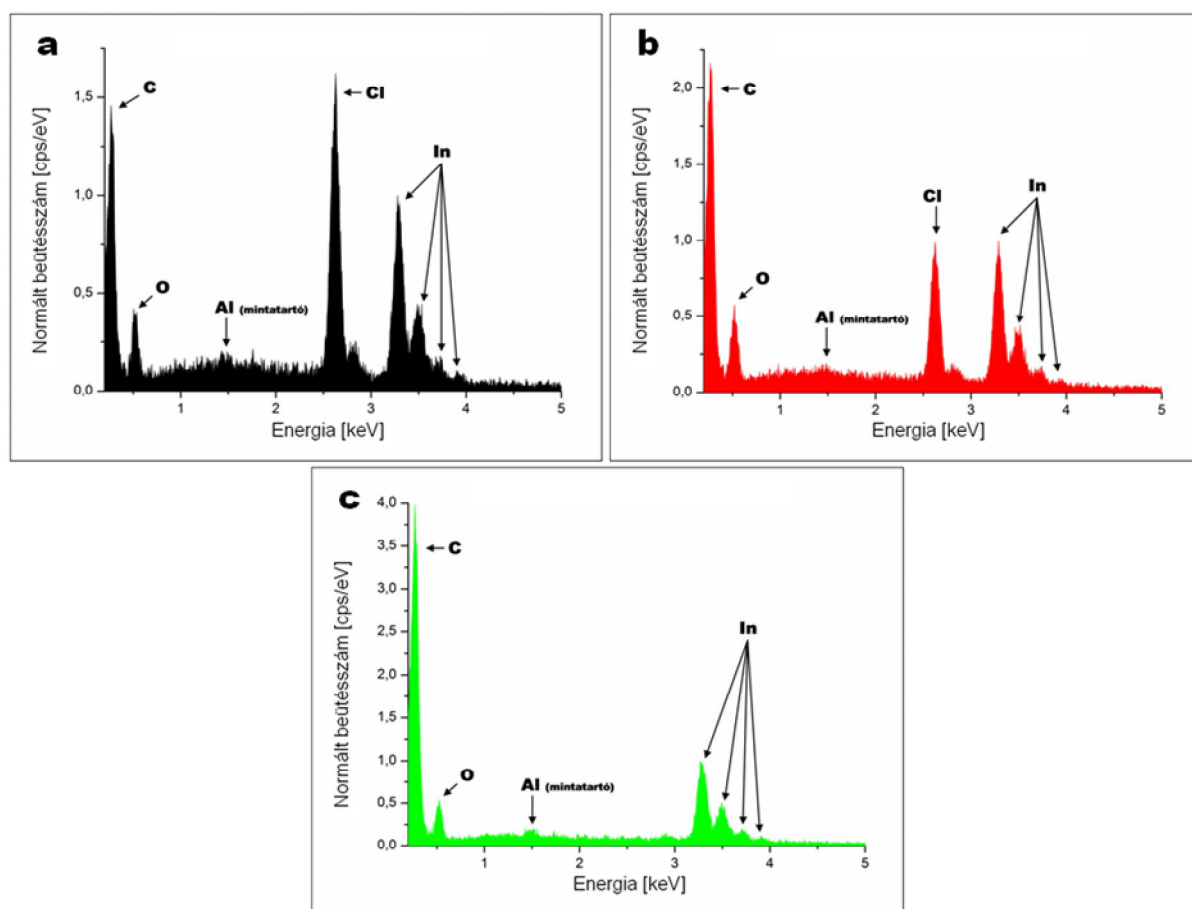


14. ábra: A 400°C-on hőkezelt minta röntgendiffrakciós- (a) és Raman-vizsgálata (b) (Forrás: saját ábra)

5.3. Elemanalízis

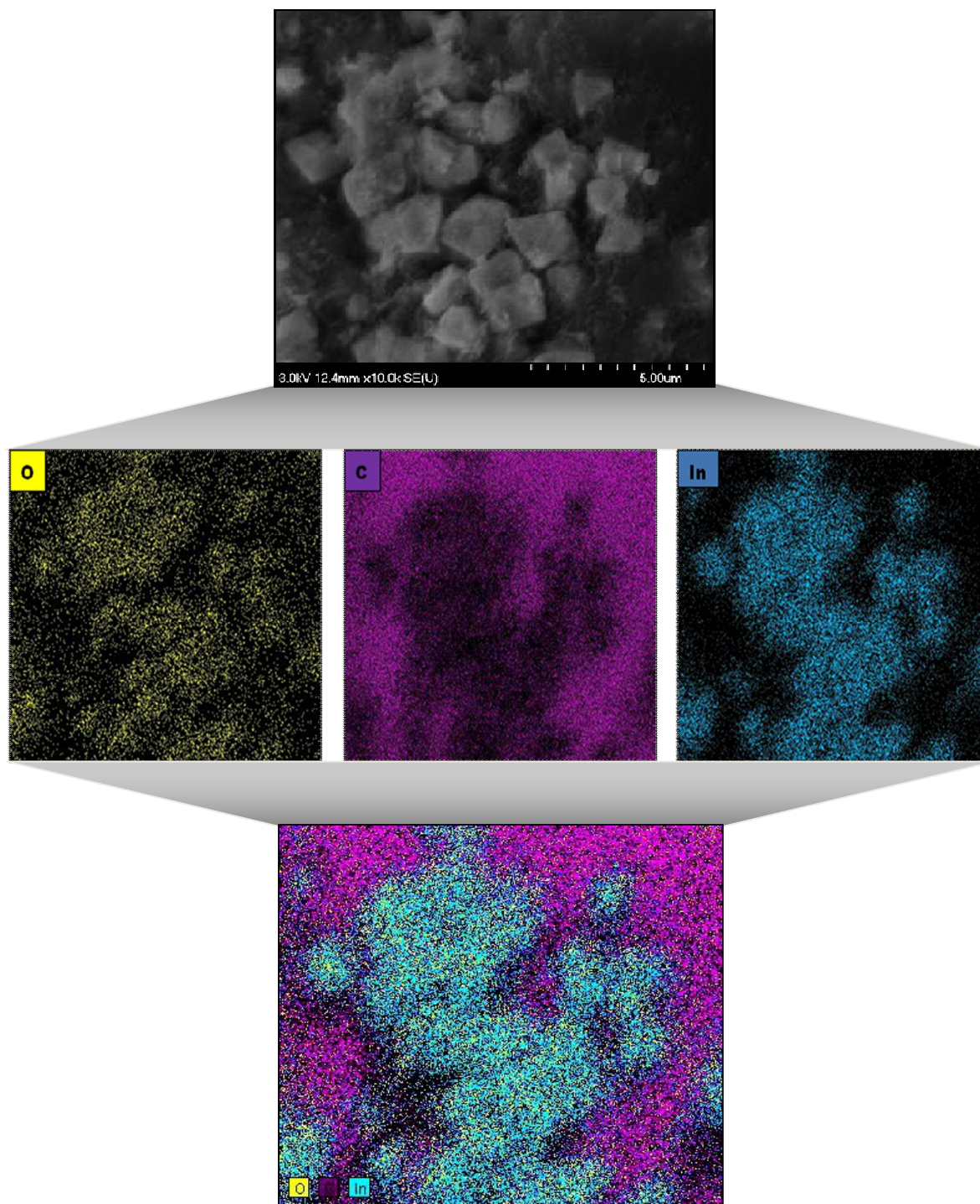
Az előállított kompozit-termékek átfogó elemzése érdekében energiadiszperzív röntgenanalízis segítségével vizsgáltuk, hogy milyen kémiai elemeket tartalmaznak az egyes minták, illetve hogy ezek mennyisége miként változik az különböző hőmérsékletű kalcinálás hatására.

Mindhárom minta körülbelül azonos mennyiségben tartalmaz az oldószerből származó oxigént, a prekursorból származó indiumot, illetve nanocsövekből származó szenet (bár ez utóbbi elemhez tartozó jel eltérő intenzitásokkal szerepelt az egyes spektrumokban, de az eltérést nagy valószínűséggel a mérési pontok különbözősége okozhatta). A hőkezelés hatására a prekursorból származó klór mennyisége változott a kompozitokban: a 300°C-on hőkezelt minta esetében még nagy mennyiségben volt jelen (15. ábra; a), majd a 350°C-os hőkezelés hatására már csökkent a mennyisége (15. ábra; b), és a 400°C hatására már teljesen eltűnt a rendszerből (15. ábra; c). Ezek a változások jól magyarázhatóak a korábban tapasztalt $\text{InCl}_3 \rightarrow \text{InOCl}$, illetve az $\text{InOCl} \rightarrow \text{In}_2\text{O}_3$ anyagátalakulásokkal.



15. ábra: A 300 (a), a 350 (b), illetve a 400 (c) °C-on hőkezelt kompozit-minták EDX-analízise
(Forrás: saját ábra)

Mivel a legvalószínűbb jövődöbéli felhasználás – vagyis a gázérzékelés – szempontjából az eddig elvégzett vizsgálatok alapján a kristályos indium-oxidot tartalmazó, 400°C-on hőkezelt MWCNT-nanokompozit mutatkozott a legmegfelelőbbnek, így arról a mintáról egy részletes elem térkép is készült (16. ábra).



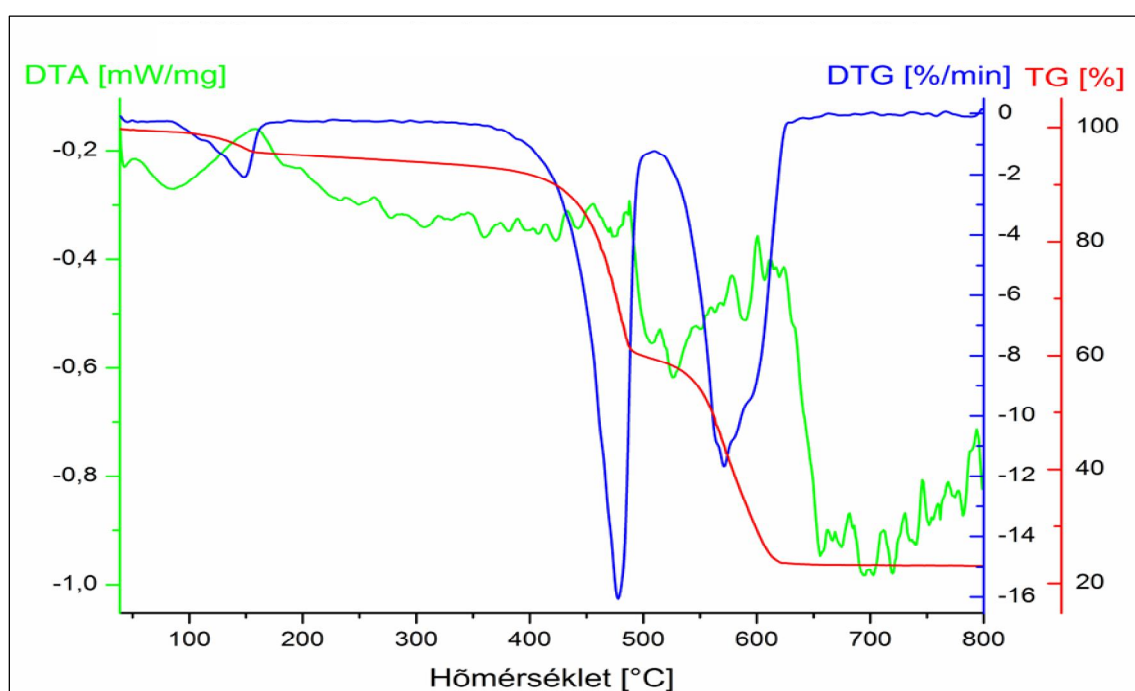
**16. ábra: A kristályos In_2O_3 -MWCNT nanokompozitról készült részleges, illetve teljes elem térképek
(Forrás: saját felvétel)**

A felvételeken is jól látszik, hogy azokon a helyeken, ahol kristályos indium-oxid alakult ki a mintában, ott – nem meglepő módon – mind az indium (In), mind az oxigén (O) feldúsult, továbbá szén (C) is jelen van, mely a nanocsövek jelenlétét jelzi a kristályokon belül. Mivel a mérés során detektált karakterisztikus röntgensugárzás csak 0,5-1 mikrométeres mélységből származik, a létrejött kristályok mérete azonban eléri a több száz nanométert is,

így a szénre vonatkozóan detektált jel csak az oktaéderek belsejéből érkezhett. Mindez ismételten jól bizonyítja, hogy kémiai kötés alakult ki az In_2O_3 és az MWCNT-k között, melynek eredményeként a csövek egy része „beágyazódott” a kristályokba.

5.4. Termogravimetriás vizsgálat

Annak érdekében, hogy megállapítsam, milyen tömegveszteségekkel, illetve fázisátalakulásokkal jár, ha a 300°C -on előállított kompozit-mintát a kalcinálás hőmérsékleténél jóval magasabbra izzítom, egy termogravimetriás analízist is elvégtünk (800°C -ig, oxigén atmoszférában).



17. ábra: A 300°C -on hőkezelt minta TG-vizsgálata (Forrás: saját ábra)

Ahogy az a 17. ábra TG (piros) illetve DTG (kék) görbéjén is látszik, 100°C után egy kisebb mértékű tömegveszteség történt, mely az előállítás során alkalmazott vizes közeg miatt az oldószer maradványainak gázformában történő eltávozásával magyarázható. Ennél jóval intenzívebb ($-16,06\text{ \%/min}$ -es) tömegcsökkenés ment végbe kb. 420°C -tól kezdődően, ami feltételezéseim szerint megfelel az InOCl bomlási folyamatának, mely során a klór eltávozott a rendszerből. Mindez egybevág a DTA (zöld) görbe meredeken csökkenő változásával, ami exoterm folyamat lejátszódását jelzi, mely nagy valószínűséggel az In_2O_3 kikristályosodása. Úgy gondolom, hogy a készülék 20°C/min -es felfűtési sebessége túl gyorsnak bizonyult, így az eredeti 3 órás hőkezelés hatására végbemenő bomlási és kristályosodási folyamatok a rövid

expozíciós idő miatt késleltetve, csak magasabb hőmérsékleten tudtak beindulni. Az ábrán még az is látható, hogy az 500°C elérése után egy újabb nagymértékű (-11,64 %/min-es) tömegveszteség tapasztalható a mintában, mely már a többfalú szén nanocsövek égését jelzi, illetve az is, hogy kb. 620-630°C környékén egy újabb, nagymértékben exoterm folyamat játszódott le, mely valószínűsíthetően az indium-oxidnak egy másik kristályformájába történő átalakulásával magyarázható.

5.5. A hőkezelés időtartamának vizsgálata

Miután munkám során megállapítottam, hogy az alkalmazott hőmérsékletek közül a 400°C-os kalcinálási hőmérséklet a legideálisabb az In₂O₃-MWCNT nanokompozit előállításához, azt is megvizsgáltam, hogy ennek a kompozitnak a kialakulásához milyen hosszú expozíciós idő szükséges, továbbá hogy a kristályméret befolyásolható-e a hőkezelés időtartamával. Ehhez a szintézis során kapott fekete porszerű termék kis részleteit különböző hosszúságú ideig hősokknak vetettem alá, vagyis a mintákat 400°C-ra felfűtött kemencébe helyeztem 5, 10, 20, 40, illetve 90 percre külön-külön. A kapott termékeket pásztázó elektronmikroszkóppal, és röntgendiffraktométerrel vizsgáltam, az eredményeket pedig a korábban 300, 350, valamint 400°C-on 3 órás (180 perces) hőkezelés segítségével előállított minták eredményeivel vettem össze.

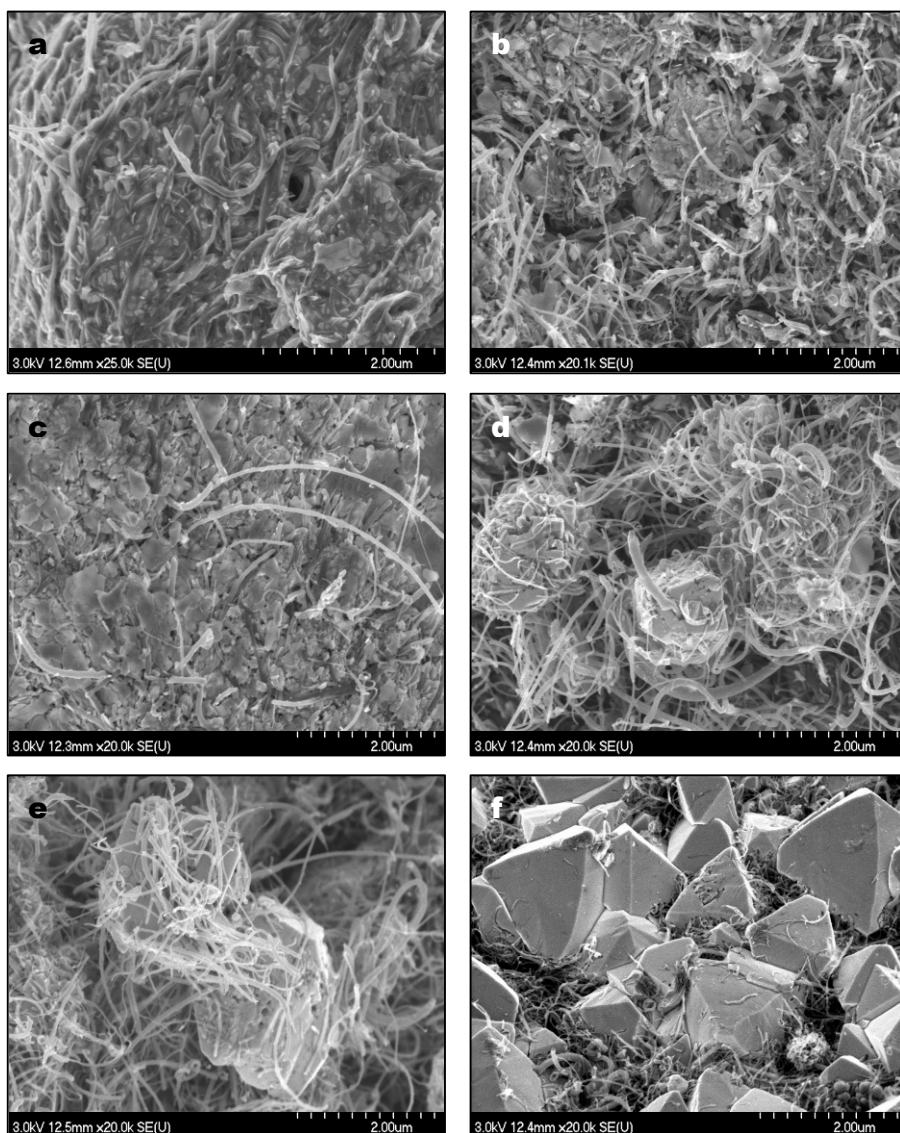
A viszonylag rövid ideig (5, 10, illetve 20 percen át) kalcinált minták mind a SEM-felvételek (18. ábra; a,b,c), mind pedig az XRD-eredmények alapján a 300°C-on kalcinált kompozittal mutatták a legnagyobb hasonlóságot. Megállapítható, hogy e minták esetében is az indium az oxiklorid formájában volt jelen a rendszerben – mivel a diffraktogramok nagymértékben megegyeztek a 300°C-os mintáéval –, továbbá hogy a szén nanocsövek felületén egyfajta fedőréteg alakult ki. Ez a borítás nem volt olyan homogén, mint a 300°C-os hőkezelés esetében, az InOCl inkább nagyobb anyagcsoportosulásokat hozott létre a mintában.

Az 40 percen keresztül történő hőkezelés (18. ábra; d) az előzőektől eltérő, újfajta eredményeket hozott, ugyanis a mintában – hasonlóan a 350°C-on történő hőkezeléshez – az InOCl bomlásnak indult, és egy kristályosodási folyamat során nagyobb, de szabálytalan In₂O₃-kristálydarabok kezdtek kialakulni. Mindezt jól alátámasztja az is, hogy a minta diffraktogramja a 350°C-on hőkezelt mintáéval mutatott nagyfokú egyezést.

Bár az eredeti 3 órán át történő kalcinálás során előállított In₂O₃-MWCNT nanokompozittal az XRD-eredmények alapján a 90 perces hőkezelés mutatta a legnagyobb

egyeztet, az elektronmikroszkópos felvételeken (18. ábra; e,f) jól látszik, hogy a mintában még az indium-oxid kikristályosodása nem fejeződött be teljesen, mert bár nagyobb és közel szabályos nanorészecskék kezdtek kialakulni, még nem alakultak ki nagymennyiségben az In_2O_3 (korábban tapasztalt) oktaéder alakú kristályai.

Mindezek alapján úgy gondolom, hogy a szabályos indium-oxid kristályok keletkezéséhez, és így a megfelelő In_2O_3 -MWCNT nanokompozit előállításához, elegendően hosszú, minimum 1,5 órás, vagy annál hosszabb (esetemben 3 órás) expozíciós időre van szükség.



18. ábra: A 400°C-on, különböző ideig hőkezelt kompozitról készült SEM felvételek: 5 min (a), 10 min (b), 20 min (c), 40 min (d), 90 min (e), 180 min (f) (Forrás: saját felvétel)

6. Összefoglalás

Kutatómunkám során – vizsgálódásom elsődleges céljaként – sikerült jól reprodukálhatóan indium-tartalmú kompozitanyagokat, köztük In_2O_3 -MWCNT nanokompozitot is előállítani.

Munkám eredményeként megállapítást nyert az is, hogy a szintézis során alkalmazott kalcinálás hőmérséklete nagymértékben befolyásolja a kapott termékek morfológiáját, illetve szerkezetét. Mind az elektronmikroszkópos, mind pedig a röntgendiffrakciós- és Raman-mikroszkópos eredmények alátámasztják, hogy a 300°C-os hőkezelés hatására egy homogén fedőréteg formálódik indium-oxikloridból a többfalú szén nanocsövek felületén. Az is jól nyomon követhető, hogy a kalcinálási hőmérséklet emelésével az említett felületi réteg átalakul, az InOCl bomlani kezd, és 350°C környékén egyfajta kristályosodási folyamat indul be, melynek eredményeként 400°C-on már nagy mennyiségben képződnek a mintában szabályos, oktaéder alakú In_2O_3 kristályok. A pásztázó elektronmikroszkópos felvételekre – melyeken jól látszik, hogy MWCNT-k kilógnak a kristályokból, illetve összekötik azokat –, illetve arra alapozva, hogy az elemanalízis szén jelenlétét mutatta ki az indium-oxid kristályokon belül, úgy gondolom, hogy az előállított kompozit-termék nem csupán az alkotók mechanikai keveréke, hanem kémiai kapcsolat is kialakult az In_2O_3 és az MWCNT-k között. Ezek alapján kijelenthető, hogy a vizsgált kalcinálási hőmérsékletek közül a 400°C a legideálisabb kristályos szerkezetű In_2O_3 -MWCNT nanokompozit előállításához.

A kristályosodási folyamat további tanulmányozása érdekében folytatott vizsgálataim során az is megállapíthatóvá vált, hogy szabályos kristályok keletkezéséhez elegendően hosszú expozíciós időre – az alkalmazott időtartamokat alapul véve 1,5 óránál többre, esetemben 3 órára – van szükség.

Munkám folytatásaként az előállított kompozitok teljes körű jellemzése érdekében további vizsgálatok (pl. fajlagos felületvizsgálat) elvégzése lesz célszerű, valamint a szintézis további paramétereinek (pl. tömegarány, oldószer, előállítási módszer) vizsgálata is szerepel jövőbeli terveim között.

Úgy gondolom, hogy az általam előállított szén nanocső alapú kompozitanyagok nagy lehetőséget hordoznak magukban, mind a jövőbeli gáz-szenzorok tesztelése, mind pedig a katalízis területén.

Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretnék köszönetet mondani mindazoknak, akik segítségükkel tevékenyen hozzájárultak kutatómunkám elvégzéséhez és dolgozatom kivitelezéséhez.

Szeretném megköszönni Dr. Hernádi Klára egyetemi tanárnak (SZTE TTIK Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék) hogy lehetőséget adott számomra résztvevőként megismerni az általa vezetett kutatócsoport munkáját, valamint hogy témavezetőmként segítő tanácsaival és útmutatásával hozzájárult dolgozatom megszületéséhez.

Köszönetet mondok konzulensemnek, Németh Zoltán doktorjelöltnek (SZTE TTIK Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék) a dolgozatomban szereplő elektronmikroszkópos felvételek elkészítésében, valamint a kutatómunkám lebonyolításában nyújtott segítségéért.

Külön köszönet jár Réti Balázs PhD-hallgatónak (SZTE TTIK Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék) a vizsgálataimhoz szükséges Raman-spektrumok felvételéért illetve a munkám során tőle kapott hasznos tanácsokért.

Továbbá köszönetet mondok kutatócsoportom azon tagjainak – Fejes Dórának, Németh Krisztiánnak, Pállai Zoltánnak, és Péter Nórának –, akik a kellemes tanszéki légkör megteremtésével és támogatásukkal szintén hozzájárultak dolgozatom megszületéséhez.

Kutatómunkám az alábbi projektek támogatásával valósult meg: Swiss National Science Foundation IZ73Z0_128037/1, és Swiss Contribution SH/7/2/20.



Irodalom

- [1] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, *Nature* 318 (1985) 162-163.
- [2] W. Krätschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman, *Nature* 347 (1990) 354-358.
- [3] R.C. Haddon, A.F. Hebard, M.J. Rosseinsky, D.W. Murphy, S.H. Glarum, T.T.M. Palstra, A.P. Ramirez, A.R. Kortan, *Nature* 350 (1991) 600-601.
- [4] S. Iijima, *Nature* 354 (1991) 56-58.
- [5] D.S. Bethune, C.H. Kiang, M.S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, R. Beyers, *Nature* 363 (1993) 605-607.
- [6] S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature* 363 (1993) 603-605.
- [7] R. Saito, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, World Scientific Publishing, 1998.
- [8] C.N.R. Rao, C.A.K. Müller Achim, *The Chemistry of Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*, John Wiley, 2004.
- [9] P.G. Collins, P. Avouris, *Contemporary Concepts of Condensed Matter Science* 3 (2008) 49-81.
- [10] H. Rafii-Tabar, *Physics Reports* 390 (2004) 235-452.
- [11] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, *Physical Review B* 46 (1992) 1804-1811.
- [12] J.-P. Issi, L. Langer, J. Heremans, C.H. Olk, *Carbon* 33 (1995) 941-948.
- [13] J.E. Fischer, A.T. Johnson *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 4, (1999) 28-33.
- [14] I. Yakobson, C.J. Brabec, J. Brenholc, *Physical Review Letters* 76 (1996) 2511-2514.7
- [15] T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert and R. E. Smalley. *Chemical Physics Letters* 243 (1995) 49-54.
- [16] P.M. Ajayan, S. Iijima, *Nature* 358 (1992) 23.
- [17] V.P. Dravid, X. Lin, Y. Wang, X.K. Wang, A. Yee, J.B. Ketterson, R.P.H. Chang, *Science* 259 (1993) 1601.
- [18] S. Iijima, *Materials Science and Engineering* B19 (1993) 172-180.
- [19] T.W. Ebbesen, *Annual Review of Materials Science* 24 (1994) 235-264.
- [20] M.V. Antisari, R. Marazzi, R. Krsmanovic, *Carbon* 41 (2003) 2393-2401.
- [21] K. Hernadi, A. Fonseca, P. Piedigrosso, J.B. Nagy, D. Bernaerts, J. Riga, *Catalysis Letters* 48 (1997) 229-238.
- [22] A.R. Biris, D. Lupu, E.Dervishi, Z. Li, Y.Xu, S. Trigwell, I. Mişan, *Physics Letters A* 372 (2008) 6416-6419.
- [23] G. Gulino, R. Vieira, J. Amadou, P. Nguyen, M.J. Ledoux, S. Galvagno, G. Centi, *General* 279 (2005) 89-97.
- [24] E. Couteau, K. Hernadi, J.W. Seo, L. Thien-Nga, Cs. Miko, R. Gaál, L. Forro, *Chemical Physics Letters* 378 (2003) 9-17.
- [25] R.L. Vander Wal, T.M. Tich, V.E. Curtis, *Carbon* 39 (2001) 2277-2289.
- [26] K. Hernadi, A. Fonseca, J.B. Nagy, D. Bernaerts, A. Fudala, A.A. Lucas, *Zeolites* 17 (1996) 416-423.
- [27] G.S. Duesberg, J. Muster, H.J. Byrne, S. Roth, M. Burghard, *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 69 (1999) 269-274.

- [28] H. Chu, L. Wei, R. Cui, J. Wang, Y. Li, *Coordination Chemistry Reviews* 254 (2010) 1117-1134.
- [29] K. Hernadi, E. Ljubovic, J.W. Seo, L. Forro, *Acta Materialia* 51 (2003) 1447-1452.
- [30] K. Hernadi, E. Couteau, J.W. Seo, L. Forro, *Langmuir* 19 (2003) 7026-7029.
- [31] B. Reti, K. Nemeth, Z. Nemeth, K. Mogyrosi, Kata Marko, A. Erdohelyi, A. Dombi, K. Hernadi, *Physica Status Solidi B* (2011) 1-5.
- [32] N.D. Hoa, N.V. Quy, D. Kim, *Sensors and Actuators B* 142 (2009) 253-259.
- [33] L.P. Zhu, G.H. Liao, W.Y. Huang, L.L. Ma, Y. Yang, Y. Yu, S.Y. Fu, *Materials Science and Engineering B* 163 (2009) 194-198.
- [34] C. Huiqun, Z. Meifang, L. Yaogang, *Journal of Solid State Chemistry* 179 (2006) 1208-1213.
- [35] Cs. Balazsi, K. Sedlackova, E. Llobet, R. Ionescu, *Sensors and Actuators B* 133 (2008) 151-155.
- [36] S. Frank, P. Poncharal, Z.L. Wang, W.A. de Heer, *Science* 280 (1998) 1744-1746.
- [37] C. Jin, J. Wang, M. Wang, J. Su, L.M. Peng, *Carbon* 43 (2005) 1026-1031.
- [38] W.F. Jiang, X.H. Yang, L.Y. Li, X.J. Li, *Thin Solid Films* 517 (2008) 769-772.
- [39] Chaoxing Wu, Fushan Li, Yongai Zhang, Tailiang Guo, Bo Qu, Zhijian Chen, *Applied Surface Science* 257 (2011) 4539-4542.
- [40] S.C. Lim, D.S. Lee, H.K. Choi, I.H. Lee, Y.H. Lee, *Diamond & Related Materials* 18 (2009) 1435-1439.
- [41] A.A. Kuznetsov, S.B. Lee, M. Zhang, R.H. Baughman, A.A. Zakhidov, *Carbon* 48 (2012) 41-46.
- [42] Y.L. Liu, H.F. Yang, Y. Yang, Z.M. Liu, G.L. Shen, R.Q. Yu, *Thin Solid Films* (2006) 355-360.
- [43] J. Lee, E.J. Park, J. Choi, J. Hong, S.E. Shim, *Synthetic Metals* 160 (2010) 566-574.
- [44] F. Mohammadzadeh, M. Jahanshahi, A.M. Rashidi, *Applied Surface Science* 259 (2012) 159-165.
- [45] R. Ionescu, E.H. Espinosa, E. Sotter, E. Llobet, X. Vilanova, X. Correig, A. Felten, C. Bittencourt, G.V. Lier, J.C. Charlier, J.J. Pireaux, *Sensors and Actuators B* 113 (2006) 36-46.
- [46] Z.P. Li, Y. Guo, S.Z. Wu, S.M. Shuang, C. Dong, *Chinese Chemical Letters* 20 (2009) 608-610.
- [47] W.S. Cho, S.I. Moon, K.K. Paek, Y.H. Lee, J.H. Park, B.K. Ju, *Sensors and Actuators B* 119 (2006) 180-185.
- [48] <http://www.engstuff.info/2011/07/sed-surface-conduction-electron-emitter.html> (2012.11.05.)
- [49] http://www.sg.hu/cikkek/27970/10_gigabitet_hordozhat_a_nanocso_chip (2012.11.05.)
- [50] http://www.sg.hu/cikkek/27260/szen_nanocsovekket_javitja_fel_a_nasa_a_chipecet (2012.11.05.)
- [51] <http://www.aftau.org/site/News2?page=NewsArticle&id=11915> (2012.11.05.)
- [52] <http://spectrum.ieee.org/nanoclast/semiconductors/materials/carbon-nanotubes-enable-first-step-towards-artificial-skin> (2012.11.05.)
- [53] <http://www.hindawi.com/journals/jdd/2012/837327/> (2012.11.05.)
- [54] E.T. Thostenson, Z. Ren, T.W. Chou, *Composites Science and Technology* 61 (2001) 1899-1912.
- [55] http://tgyi.fmk.nyme.hu/oktatas/vi._btoripari_anyagismeret_kompozit.pdf
- [56] Z. Németh, C. Dieker, Á. Kukovecz, D. Alexander, L. Forró, J.W. Seo, K. Hernádi, *Composites Science and Technology* 71 (2011) 87-94.
- [57] K. Byrappa, T. Adschiri, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* 53 (2007) 117-166.
- [58] Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim, H. Yan, *Advanced Materials* 15 (2003) 353-389.

- [59] J. Wang, Y. Chen, R. Li, H. Dong, Y. Ju, J. He, J. Fan, K. Wang, K.S. Liao, L. Zhang, S.A. Curran, W.J. Blau, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers* 21 (2011) 736-746.
- [60] E.T. Thostenson, Z. Ren, T.W. Chou, *Composites Science and Technology* 61 (2001) 1899-1912.
- [61] H. Liu, H. Ma, W. Zhou, W. Liu, Z. Jie, X. Li, *Applied Surface Science* 258 (2012) 1991-1994.
- [62] L. Jiang, L. Gao, *Materials Chemistry and Physics* 91 (2005) 313-316.
- [63] C.S. Chen, X.H. Chen, B. Yi, T.G. Liu, W.H. Li, L.S. Xu, Z. Yang, H. Zhang, Y.G. Wang, *Acta Materialia* 54 (2006) 5401-5407.
- [64] L-P. Zhu, G-H. Liao, W-Y. Huang, L-L. Ma, Y. Yang, Y. Yu, S-Y. Fu, *Materials Science and Engineering B* 163 (2009) 194-198.
- [65] S. Wang, X. Shi, G. Shao, X. Duan, H. Yang, T. Wang, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 69 (2008) 2396-2400.
- [66] S. Wang, X. Shi, G. Shao, X. Duan, H. Yang, T. Wang, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 69 (2008) 2396-2400.
- [67] H. Song, J. Qian, X. Jia, X. Yang, H. Tang, C. Min, *Journal of Nanoparticle Research* (2012) 14:698.
- [68] H. Yang, H. Zhao, H. Dong, W. Yang, D. Chen, *Materials Research Bulletin* 44 (2009) 1148-1153.
- [69] N. Penttyala, R.K. Guduru, E.M. Shnerpunas, P.S. Mohanty, *Applied Surface Science* 257 (2011) 6850-6857.
- [70] A. Qurashi, M.F. Irfan, M.W. Alam, *The Arabian Journal for Science and Engineering* 35 (2010) 125-145.
- [71] B. Shouli, C. Liangyuan, Y. Pengcheng, L. Ruixian, C. Aifan, C.C. Liu, *Sensors and Actuators B* 135 (2008) 1-6.
- [72] C. Aifan, H. Xiaodong, T. Zhangfa, B. Shouli, L. Ruixian, L.C. Chiun, *Sensors and Actuators B* 115 (2006) 316-321.
- [73] L. Francioso, A. Forleo, S. Capone, M. Epifani, A.M. Taurino, P. Siciliano, *Sensors and Actuators B* 114 (2006) 646-655.
- [74] C-Y. Lin, Y-Y. Fang, C-W. Lin, J.J. Tunney, K-C. Ho, *Sensors and Actuators B* 146 (2010) 28-34.
- [75] E. Couteau, K. Hernadi, J.W. Seo, L. Thiên-Nga, Cs. Mikó, R. Gaál, L. Forró, *Chemical Physics Letters* 378 (2003) 9-17.
- [76] A. Magrez, J.W. Seo, Cs. Miko, K. Hernadi, L. Forro, *The Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005) 10087-10091.
- [77] R. Smajda, M. Mionic, M. Duchamp, J.C. Andresen, L. Forró, A. Magrez, *Physica Status Solidi C* 7 (2010) 1236-1240.