

SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM
TERMÉSZETTUDOMÁNYI ÉS INFORMATIKAI KAR

Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék



**SnO₂/MWCNT NANOKOMPOZITOK KONTROLLÁLT
ELŐÁLLÍTÁSA ÉS VIZSGÁLATA**

OTDK dolgozat

Készítette:

Pállai Zoltán

Kémia MSc szak

Témavezetők:

Dr. Hernádi Klára egyetemi tanár

Németh Zoltán doktorjelölt

Szeged

2012

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	3
2. Irodalmi áttekintés.....	4
2.1. A szén nanocsövek.....	4
2.2. Szén nanocsövek előállítása.....	6
2.3 Szén nanocsövek tisztítása.....	7
2.4. Szén nanocsövek alkalmazása	7
2.5. Szén nanocső erősítésű kompozitok	8
2.6. A nanokompozitok analízisére használt vizsgálati módszerek.....	10
2.6.1. Elektronmikroszkópia.....	10
2.6.2. Röntgendiffrakció	12
2.6.3. Raman spektroszkópia	13
2.6.4. Fajlagos felület meghatározása	14
3. Célkitűzés.....	16
4. Kísérleti rész.....	17
4.1. Felhasznált anyagok kísérleti berendezések	17
4.2. Nanokompozitok szintézise	17
4.2.1. Impregnálás.....	17
4.2.2. Hidrotermális szintézis	18
4.3. A kompozit anyagok jellemzése	18
5. Eredmények és értékelésük.....	19
5.1. Nanokompozitok elektronmikroszkópiás analízise	19
5.1.1. Impregnálással előállított nanokompozitok analízise	19
5.1.2. Hidrotermális szintézissel előállított nanokompozitok analízise.....	20
5.4. Nanokompozitok energiadiszperzív röntgen analízise (EDX)	26
5.5. Nanokompozitok röntgendiffrakciós analízise (XRD).....	26
5.6. Nanokompozitok Raman spektroszkópiai elemzése.....	28
5.7. Nanokompozitok fajlagos felületének meghatározása	29
5.8. SnO ₂ /MWCNT nanokompozitok gáz szenzoros alkalmazása.....	31
6. Összefoglalás.....	33
7. Irodalomjegyzék.....	34

1. Bevezetés

Mai világunkban fontos szempont az emberre veszélyes, mérgező gázok jelenlétének kimutatása a levegőben. Erre a célra az egyik legígéretesebb anyag az ón-dioxid (SnO_2), azonban önmagában nem elég érzékeny, ezért tulajdonságai javítása érdekében kompozit anyag előállítása szükséges. Egyik ígéretes társanyag a kompozit készítésére a többfalú szén nanocső (multi-walled carbon nanotubes - MWCNT) amely legtöbb reakciókörülményben inert anyagként viselkedik, így széles körben felhasználható. Ugyanakkor a nanocső kis mérete miatt ($\text{nano} = 10^{-9}$) kompozitként bekeverve nagy érintkezési felületet tud kialakítani a két anyag, így a tulajdonságok nagymértékű pozitív irányú változása várható, kevés hozzáadott nanocső mellett is. Mivel a kompozit elemei közül az egyik nanométeres tartományba esik, ezért jelen esetben nanokompozitról beszélhetünk.

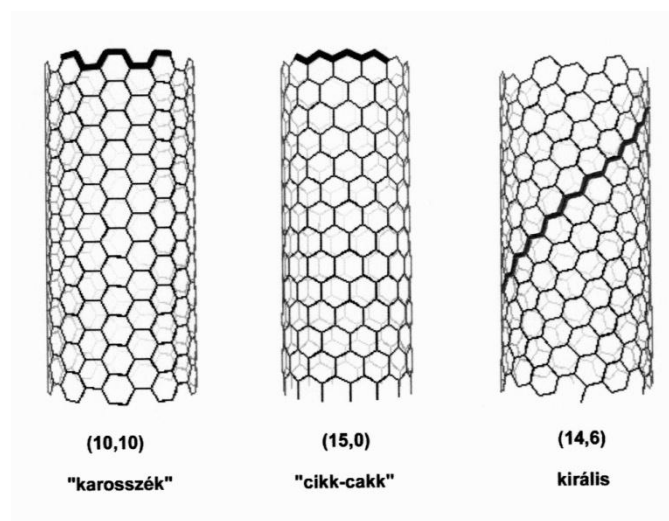
Az SZTE Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszékének laboratóriumaiban már régóta folytatnak kutatásokat a szén nanocsövek szintézisének és alkalmazhatóságának tanulmányozására, melyhez TDK dolgozatom is kapcsolódik. Diákköri munkám során ón-dioxiddal borított többfalú szén nanocső nanokompozitokat állítottunk elő. Az ón-dioxid felületen történő kialakítására prekurzorként ón(II)-kloridot ($\text{SnCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$) oldószerként etanolt és vizet használtunk. A minták előállítását két különböző módszerrel (impregnálás, hidrotermális szintézis) kíséreltük meg, majd a kapott eredmények összehasonlításával megállapítottuk az egyes szintézis technikák közötti különbségeket, továbbá az előállított nanokompozitok közül néhány ígéretes jelölt lehet gáz szenzorként való felhasználásra.

Kulcsszavak: MWCNT, SnO_2 , nanokompozit, gáz szenzor

2. Irodalmi áttekintés

2.1. A szén nanocsövek

A fullerének 1985-ös felfedezése új lendületet adott a természettudományban a szénnel kapcsolatos kutatásoknak, hiszen egy új, eddig ismeretlen allotróp módosulatot fedeztek fel. Így már csak az sp^2 -es szénatomokat tartalmazó egydimenziós allotróp módosulat hiányzott, melynek létezését már megjósolták. Nem sokkal később 1991-ben a Krätschmer-féle fullerén reaktor [1] elektródját Iijima transzmissziós elektronmikroszkóppal (TEM) vizsgálta, és a képek alapján bebizonyította a többfalú szén nanocsövek (MWCNT) létezését [2]. Csupán 2 évvel később 1993-ban egymástól függetlenül Bethune [3] és Iijima [4] is felfedezte az egyfalú szén nanocsöveket (single-walled carbon nanotubes - SWCNT) melyeket közvetlenül a fullerénekből származtathatunk. Az egyfalú szén nanocsöveket úgy a legegyszerűbb elképzelnünk, hogy a grafit egyetlen síkját (ma ezt már grafénnek hívjuk) feltekerjük és csövet képzünk belőle, a két végét pedig egy-egy fél fullerénnel lezárjuk. A feltekerés irányától függően 3 különböző egyfalú nanocső típust különböztethetünk meg. Ezt helicitás szögével (α) (α - a hengerpaláston belül az egymás mellett elhelyezkedő hatszögek „menetemelkedése”), illetve a kiralitási vektorral (n, m) jellemezhetjük. Az n és m kiralitási indexekkel (melyek a kiralitási vektornak a hatszöges rács két primitív vektorára vonatkozó komponensei) egyértelműen meghatározható a nanocső típusa (**1. ábra**).

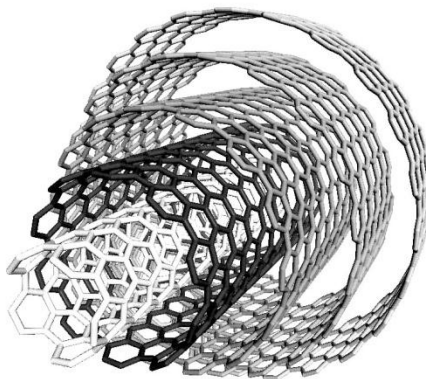


1. ábra: Különböző kiralitású egyfalú szén nanocsövek modellje

Ha a nanocsövet felépítő hatszögeknek két-két kötése merőleges a hossz tengelyre, akkor karosszék-, ha a két-két kötés párhuzamos a hossz tengellyel, akkor cikk-cakk-, ha pedig nincs se merőleges se párhuzamos kötés, akkor királis szerkezetű nanocsőről beszélünk. Gyakran megfigyelhető jelenség, hogy az SWNT keletkezése során kötegbe rendeződik.

Elméleti számítások igazolták, hogy az egyfalú szén nanocsövek fizikai sajátságai alapvetően a csőátmérő és a helicitás szögének nagyságától függnak [5, 6].

Az Iijima által 1991-ben felfedezett nanocsövek többfalúak voltak. Ezeket úgy képzelhetjük el, mint ha több, különböző átmérőjű, egyfalú nanocsövet egymásba helyeznénk, úgy, hogy azok hengerpalástjai koncentrikus köröket alkotnak **(2. ábra)**.



2. ábra: Többfalú szén nanocső modellje

Az egyes rétegek közötti távolság 0,340 nm, alig nagyobb, mint a grafit síkjainak 0,335 nm-es távolsága [7]. A megnövekedett érték annak tulajdonítható, hogy a rétegek nem tudnak tökéletesen grafitosan elhelyezkedni egymáshoz képest.

A szén nanocsöveket felépítő szénatomok sp^2 hibridállapotúak, az egyfalú szén nanocsövek átmérője 1-2 nm, míg a többfalúnál ez az érték néhány 10 nm. A csövek hossza mindkét esetben mikrométeres tartományba esik. A hosszúság-átmérő arány ezres nagyságrendű ezért ezek az anyagok egydimenziósnak tekinthetők. Bár felépítésük és tulajdonságaik különböznek, felhasználhatóságuk tekintetében viszont közel azonos a két csoport [8,9]. A szén nanocsövek rendkívüli fizikai tulajdonságokkal, elektromos és mechanikai tulajdonságokkal, illetve geometriai arányokkal (hosszúság/átmérő) rendelkeznek, illetve rendkívül kicsi a zárt csővégek

görbületi sugara, amely tulajdonságok alapján nagyon sok érdekes technológiai alkalmazás lehetőségét vázolták fel az elmúlt években.

2.2. Szén nanocsövek előállítása

A szén nanocsövek felfedezése óta igen sokféle előállítási módszer látott napvilágot. Azt is mondhatjuk, hogy egy rendszerbe elegendő energiát befektetve (legyen az akár ívkisülés [10], akár lézeres elpárologtatás [11,12], akár elektromos áram [13], akár láng [14,15] formájában), megfelelő szénforrásból (legyen az korom [16], grafit [17], C₆₀ [18], CO [19], szénhidrogének [20], egyéb szerves vegyületek) szén nanocsöveket állíthatunk elő. Az előállítási lehetőségek nagy száma ellenére, két módszer vált igazán elterjedté. Az egyik az ívkisüléssel-, a másik a katalitikus szintézis módszere.

Az ívkisüléssel módszer során a berendezésben két (kb. 5-20 mm átmérőjű) grafit elektródot közelítenek egymáshoz (kb. 1mm-es távolságra), majd 20-25 V feszültségű és 50-120 A erősségű áramot kapcsolnak a rendszerre, 500 torr nyomású hélium atmoszférában [2,3]. A módszer egyetlen hátránya, hogy az előállított szén nanocsövek mennyisége kicsi. Ipari mennyiségű nanocső előállítására inkább a katalitikus szintézist alkalmazzák. A módszer angol elnevezése CVD: „Chemical Vapour Deposition”, illetve pontosabb kifejezéssel élve CCVD: „Catalytic Chemical Vapour Deposition”. A szénszálakkal és nanocsövekkel foglalkozó irodalom azonban leginkább a rövidebb CVD rövidítést használja. A módszer lényege, hogy széntartalmú vegyületek fémfelületeken történő katalitikus bontásával szénszálak jönnek létre. Az első sikeres CVD alapú nanocső előállítási kísérletek José-Yacamán [21] és Ivanov [22,23] nevéhez fűződnek. A mexikói kutatócsoportban grafit hordozóra felvitt vaskatalizátoron bontottak acetilént 700°C-os hőmérsékleten. A belga laboratóriumban (Ivanov) acetilén bontását tanulmányozták néhány órás reakcióidő mellett, 500-800°C-on. A felhasznált katalizátorok a következők voltak: grafit-hordozóra felvitt Fe, Co, Ni, Cu, illetve szilikagél hordozóra felvitt Fe és Co. A kísérletek során használt szénhidrogént inert gázzal hígították. A kísérleti berendezés rendkívül egyszerű: egy magas hőmérsékletű kályhába helyezett kvarccsőből áll. A katalizátort egy kvarc-, kerámia- vagy fém tartóban helyezték el, az ebbe a tartóba helyezett katalizátor felületén az alkalmazott szénforrás bomlása során képződött a szén nanocső.

2.3 Szén nanocsövek tisztítása

A nanocsövek szintetizálása után szükséges azok tisztítása, mivel bármelyik módszerrel állítjuk elő, nem csak nanocső fog keletkezni a szénforrásból, hanem egyéb amorf szénvegyületek is, ezért fontos a megfelelő tisztítási módszerek kidolgozása [24, 25]. A szén nanocsövek ipari mennyiségű előállítása CVD szintézissel oldható meg a legegyszerűbben, ezért szükséges az elkészített termékek tisztítása. A katalizátorszemcsék általában vas (Fe), kobalt (Co) vagy nikkel (Ni) részecskékből állnak, ezek kimosása a mintákból savas kezeléssel illetve oxidációval (gáz-, folyadékfázis) lehetséges, vagy ezen, destruktív módszerek kombinációjával.

2.4. Szén nanocsövek alkalmazása

A szén nanocsövek felfedezése óta az elméleti megállapítások gyakorlati igazolást nyertek, melyek szerint a szén nanocsövek rendkívüli fizikai tulajdonságokkal rendelkeznek, ami új technológiai és ipari felhasználási lehetőségeket vázolt fel és ezzel potenciális alapanyaggá változtatva a szén nanocsöveket. A sok érdekes lehetőség közül kiemelendő de Heer [26] feltételezése, ami szerint a nanocsövek jól alkalmazhatóak téremissziós elektronforrásként. Habár elsőre, elméletben, igen jó megoldásnak tűnt a nanocsövek elektronemitterként való felhasználása, a gyakorlatba történő átvitel előtt számos problémát meg kellett oldani. Például a síkképernyős tévékben történő felhasználáshoz szükséges a pontos tervezés, amihez elengedhetetlen a nanocsövek növesztésének a kontrolálása a hordozó felületén. Az elektronemitterként történő felhasználás egy másik fontos kritériuma a nanocsövek emissziós tulajdonságainak vizsgálata és megértése. A mai napig számos kutatás folyt a szén nanocsövek illetve a belőlük készült filmek elektronemitterként való felhasználhatóságának vizsgálatával kapcsolatban [27].

A nanocsövek különleges elektromos tulajdonságai mellett a mechanikai sajátságai is igen kiválóak. Ez a geometriai tulajdonságaiból (nagy hosszúság/átmérő arány illetve a csövégek kis görbületi sugara) származtatható, ami ideális jelölté teszi a nanocsöveket pásztázó mikroszkópos vizsgálatok során, anyagok felületének topográfiai vizsgálatai során [28]. Az egyfalú szén nanocsövek nem elég merevek, így könnyen törnek, és emellett kötegekbe szeretnek rendeződni, ami miatt nem alkalmasak ilyen célú felhasználásra. A többfalú szén nanocsövek topográfiai vizsgálatra megfelelőek (különösképp az ívkisüléssel készültek), mert rugalmassági modulusuk

nagy ezért képesek meghajlani, majd visszatérni az eredeti helyzetükbe a mérés folyamán. Ezen tulajdonságai ellenére még nem sikerült mindennapi használatra alkalmas vizsgáló tűt előállítani többfalú szén nanocsőből [29].

2.5. Szén nanocső erősítésű kompozitok

Először is, hogy különbséget tudjunk tenni a szénszál illetve szén nanocső erősítésű kompozitok között szükséges, hogy különbséget tegyünk a szénszálak és szén nanocsövek között. Erre két megközelítés használatos. Az egyik a szerkezet szerint tesz különbséget, az egydimenziós grafitként leírható, rendezett szerkezetű, anyagot nanocsőnek, míg a kevésbé rendezetteket szénszálaknak nevezzük. A másik megközelítésben a méret alapján (pl. 30 nm vagy 100 nm) különböztetjük meg őket.

Az első próbálkozások a kompozitok előállítására az 1930-as évekre tehető, melyeket polimer mátrixú összetett anyagoknak hívtak. A termékek jó mechanikai tulajdonságokat mutattak (könnyűek és erősek). Ezek után az 1950-es években először üvegszálak, majd nagy szilárdságú szénszálak alkalmazásával sikerült újabb kompozitokat előállítani. A szén nanocsövek különleges mechanikai tulajdonságai miatt ígéretes jelölteké váltak a szénszálak helyettesítésére különféle kompozitokban, továbbá a kivételes struktúrának és anizotropikus szerkezetnek köszönhetően, a szén nanocsövek speciális tulajdonságokat mutatnak a különböző alkalmazásokban [30,31].

A szén nanocsöveket nanoszálak megerősítésére használják a polimer nanokompozitok előállításánál [32,33], habár ezen nanokompozitok gyártása komoly technológiai kihívást jelent az ipar számára. Nagyon fontos a szén nanocső felületének nedvesíthetősége a fém vagy polimer mátrixban, mellyel kedvezően befolyásolhatjuk a polimerekkel kialakult kapcsolat tulajdonságait. Egy jól megválasztott és kialakított szervetlen bevonattal és a megfelelő hőkezeléssel sok problémát kiküszöbölhetünk a mátrixba történő bekeverés során. A 90-es évek elején vékony Ti réteggel vontak be aktív szénszálakat (ACF), melyet molekuláris adszorpciós-elmozdulási technikával vizsgáltak (MADD). A réteg kialakítására TiCl_4 -ot és vizet használtak annak érdekében, hogy egy nagy fajlagos felülettel rendelkező oxid felületet kapjanak, mely különleges aktivitással rendelkezik. A szénszálakon kialakuló TiO_2 réteg szerkezetét vékonyrétegben röntgen diffrakcióval továbbá N_2 adszorpcióval vizsgálták, és mérték a vízgőz, NO , és NH_3 adszorpcióját is [34]. Az elmúlt néhány évben számos publikáció jelent meg a különböző szervetlen rétegek kialakításával kapcsolatban mind az egyfalú, mind

a többfalú szén nanocsövek esetében. Ezen publikációkban a szén nanocsövek felületén sikerrel alakítottak ki különböző oxid rétegeket, – mint például szilícium-dioxid [35], alumínium-oxid [36], és titán-dioxid [37,38] – impregnációs vagy heterokoagulációs úton oldatfázisban. Hidrotermális hidrolízissel is sikerült a szervesetlen réteg kialakítása, melyhez TiOSO_4 -ot használtak [39]. Ezen eljárással egységesebb és kristályosabb nanokompozitokat tudtak előállítani. Többfalú szén nanocsövek esetében a szervesetlen réteg kialakítására elektrolitikus bevonást alkalmaztak és a kompozit előállítása előtt a többfalú nanocsöveket őrlésnek vetették alá [40]. Az MWCNT-t tartalmazó kompozit anyagok előállításánál a különálló szervesetlen részecskék mennyiségét nem tudták befolyásolni oldószermentes körülmények között, tehát a minta mindig szennyezett volt különböző oxidokkal. A kompozit szintézis kezdetén a nanocső felszínének tisztának kell lennie, mert a felületen lévő amorf szén gátolhatja, vagy megakadályozhatja a szén nanocső felszíne és a borító anyag közötti kapcsolódás kialakulását. Az eredmények azt sejtetik, hogy a hatékony felületi kapcsolódás a nanocső és prekursor között stabil terméket eredményez, amely kedvező nedvesítő képességet jelent akár polimer, akár fém-mátrixokban. Ezzel a módszerrel a templátként használt szén nanocsöveket meg lehet óvni az égéstől, így ez a technika hatékony módszert jelenthet nagymennyiségű szervesetlen anyagok szintéziséhez is.

Kedvező mechanikai tulajdonságokkal rendelkező kompozit anyagként hagyományos, polimerekkel vagy kerámiákkal bevont szénszálakat széles körben alkalmaznak, de vitathatatlanul kedvezőbb mechanikai tulajdonságaik miatt a szén nanocsövek várhatóan előnyösen tudják őket helyettesíteni erősítő elemként is [41]. Ráadásul – köszönhetően a szén nanocsövek kiterjedt és változatos optikai és elektromos tulajdonságainak – a szén nanocső kompozitok használatának lehetősége felmerült elektromos egységként elemekben és szenzorokban is [42]. A lehetséges kompozit anyagok skálája rendkívül széles: használhatók mind az egyfalú, mind a többfalú szén nanocsövek különböző polimerekkel vagy szervesetlen vegyületekkel [43] kombinálva. A szén nanocsövekkel megerősített, fém-mátrixú kompozitoktól szintén egyedülálló mechanikai tulajdonságok várhatók [44]. A szén nanocsöveket templátként is lehet használni szervesetlen nanoszerkezetek előállítására [45].

Az elmúlt években nagy figyelem övezte a félvezető fém oxidokból (főként az ón-dioxidból (SnO_2)) és a szén nanocsövekből előállított kompozitok gáz szenzorként történő alkalmazási lehetőségei miatt. A speciális geometriából és elektronszerkezetből eredő tulajdonságok elősegítik ezen anyagok felhasználását nagy teljesítményű gáz

szenzorként [46,47,48,49]. Korábbi kutatások bebizonyították, hogy a kompozit anyagú gáz szenzoroknak (pl. MWCNT-SnO₂) nagyobb a teljesítménye, mint az adott anyagoknak külön-külön. Az ok, ami felelős a nagyobb gáz érzékelő teljesítményért az MWCNT-SnO₂ nanokompozit szenzorok esetében, hogy viszonylag nagy fajlagos felülettel rendelkeznek, és hogy a szén nanocső belseje új utat képez a gáz diffúziójának [46, 48, 50], továbbá hogy az ón-dioxid és a szén nanocső között létrejön egy n-p félvezető kapcsolat, melyben az ón-dioxid n-típusú félvezető, a szén nanocső pedig p-típusú félvezetőként viselkedik [48,49,51]. A gáz molekulák adszorpciója megváltoztatja mind az ón-dioxid nanorészecskék felületét, mind a p-MWCNTs/n-SnO₂ kapcsolatát. Ez a két hatás lehet a másik oka az érzékenység javulásának az ón-dioxid alapú nanokompozit gáz szenzoroknál [52].

2.6. A nanokompozitok analízisére használt vizsgálati módszerek

2.6.1. Elektronmikroszkópia

2.6.1.1. Transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM)

Az igen kisméretű anyagok elterjedt vizsgálati eszköze a fénymikroszkóp. Bármilyen tökéletes fénymikroszkópot alkalmazunk is, teljesítőképességének maga a fény fizikai természete szab határt. A látható fény a spektrum 400 nm-es hullámhosszától (ibolya) a 700 nm-es hullámhosszáig (vörös) terjed. Mivel a fénymikroszkóp feloldóképességének (közelítőleg) a megvilágító fény hullámhosszának felével egyenlő, ha két vizsgált objektum távolsága 200 nm-nél kisebb, azok fénymikroszkópban még a legrövidebb hullámhosszú látható fénnel kivilágítva sem különíthetők el egymástól. A fénymikroszkóp nagyítási korlátai az elektronmikroszkóp segítségével léphetők túl, melyben fénysugár helyett elektronsugarat alkalmaznak. Az elektronsugárral a vizsgált mintát átvilágítják, hasonlóan a fénymikroszkópokhoz. Az elektronsugárhoz (a hullám–részecske kettősség értelmében) rendelhető hullámhossz a *DE BROGLIE*-képlet szerint,

$$\lambda = 0,1 \sqrt{\frac{150}{U}}$$

ahol U a gyorsító feszültség, kilovolt (kV) egységekben. A fentiek szerint például egy 60 kV feszültséggel gyorsított elektronsugár hullámhossza átlagosan 5 nagyságrenddel kisebb, mint a látható fényé. A rövid hullámhosszból és a jól fókuszálhatóságból következik, hogy a módszer ideális szilárd anyagok szubmikroszkopos területeinek

közvetlen elektronoptikai leképezésére. A leképezés során a felbontóképesség és a kontraszt nagy jelentőségű. A kép kialakulása főként az elektronoknak a vizsgált minta atommagjain, illetve elektronjain történő rugalmas szóródás és elhajlás eredménye. Ehhez a mintából nagyon vékony (10-100 nm) metszetet kell készíteni, mert az elektronsugár áthatolóképessége kicsi. Tehát a vizsgálat előtt a minta előkészítése szükséges.

2.6.1.2. Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM)

A transzmissziós elektronmikroszkópiától eltérően ezen vizsgálati módszer során a mintát nem átvilágítják, hanem egy elektronnyalábbal a felületet soronként végigpásztázzák, és a visszaérkező elektronokkal egy katódsugárcső fényintenzitását irányítják. A mintát elérve az elektronnyalábbal két dolog történik, vagy visszaverődik (elsődleges elektronok), vagy a mintából másodlagos (szekunder) elektronokat vált ki. A két különböző fajtájú elektron különböző információt hordoz. Az elsődleges elektronok a minta összetételéről hordoznak információt, mivel a nehezebb atommagok jobban visszaverik az elektronokat. A szekunder elektronok a minta domborzatáról adnak információt.

A SEM a mintából érkező szekunder elektronokat rögzíti, így a minta felszínének geometriai egyenetlenségeiről kapunk információt. A vizsgálatához a minta külön előkészítése nem szükséges, így az anyagok eredeti domborzatát (morfológiáját vizsgáljuk). A SEM alkalmazásával igen éles képek készíthetők, de ez a jó tulajdonság sajnos a felbontás rovására megy. A felbontás kb. 5 nm, míg a TEM esetén ez az érték 0,2 nm. A korszerű SEM készülékekbe beépítenek egy karakterisztikus röntgensugárzást érzékelő detektort, ami a röntgensugarakat nem a hullámhossz szerint, hanem azok energiája szerint osztályoz. Ez a detektor lehetővé teszi, hogy a mintáról visszaverődő röntgensugarak energiája alapján a vizsgált minta elemösszetételét meghatározzuk, azonban a kis tömegszámú elemeket (Li, Be, B) ezzel a módszerrel nem lehet kimutatni.

A két elektronmikroszkópiás módszer között a legnagyobb különbség a leképezés módja. A TEM esetében a leképezés a fénymikroszkópokéval azonos módon történik, tehát az optikai törvények ismeretében a kép megszerkeszthető. A SEM használatakor nem beszélhetünk ilyen jellegű leképezésről. A SEM lencsái ugyanis az elektronnyaláb előállítását szolgálják, nem pedig a leképezést.

2.6.2. Röntgendiffrakció

A röntgensugarak elektromágneses hullámok, jellemző energiájuk 100V – 100 keV. A diffrakciós vizsgálatokhoz csak a rövid hullámhossztartományba eső sugárzást használják (ún. „kemény” sugárzás, hard X-ray), amely hullámhossza a 100 pm-es (0,1 nm = 1 Å) tartományba esik csakúgy, mint a legtöbb kristályos anyag rácsállandója, így megfelelő a kristályokon történő elhajlási (diffrakciós) jelenségek előidézésére.

Monokromatikus röntgensugárzást a Cu atomok ionizációja segítségével állítanak elő. Nagyenergiájú elektronok kilökik a belső héjról az elektront, és egy külső pályán lévő nagyobb energiájú elektron elfoglalja annak a helyét. Ez 2p → 1s átmenet, melyet K α -nak neveznek, kvantált ($\lambda = 1,54 \text{ Å}$). A röntgensugarak az atomok elektronjairól szóródnak a tér minden irányába és köztük interferencia léphet fel, ha az atomok szabályos elrendeződésűek. A diffraktogramokon a röntgensugarak intenzitását ábrázoljuk az ún. 2 Θ szög függvényében, ahol Θ a kristálysíkok és a beesési sugár által bezárt szög.

A röntgensugarak a kristályokon áthaladva diffrakciót szenvednek el, mivel a hullámhosszuk összemérhető a rácssíkok közötti távolsággal. A diffrakció, azaz az elektromágneses hullámok elhajlásának jelensége itt a következő módon értelmezhető.

A röntgensugarak elsősorban az atomok elektronjaival lépnek kölcsönhatásba. A sugárzásból több-kevesebb foton ütközik az elektronokkal, és eltérülnek az eredeti irányuktól csakúgy, mint ahogy a billiárd golyók lökik szét egymást. Az eredmény az, hogy az atom elektronfelhője, mint egy másodlagos sugárforrásként viselkedik, a tér minden irányába sugározza a röntgen fotonokat. Ezt a jelenséget nevezzük röntgenszórásnak. Ha a röntgensugarak nem veszítenek energiájukból, a folyamat ún. Thompson vagy rugalmas szórás. Az is lehetséges, hogy a sugarak rugalmatlanul szóródnak (Compton szórás), ekkor energiájuk egy részét az elektron fel is veszi. A kristályokon létrejövő diffrakciós kép legkorábbi elemzésben a kristály rácssíkjait tükröknek tekintették, a kristályt pedig egymástól 'd' távolságra lévő, visszaverő síkok együtteseként fogták fel.

A szomszédos rétegek közötti távolságok a reflexióhoz tartozó 2 Θ szögekből, a Bragg-egyenlet felhasználásával határozható meg.

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

A fenti Bragg-egyenletben λ a sugárzás hullámhosszát, d a rétegtávolságot, Θ a kristálysíkok és a beesési sugár által bezárt szöget jelöli. Az $n=1$ esetben ún. elsődleges reflexiót kapunk, általában ez a legnagyobb intenzitású. Az $n=2,3,\dots$ egész számoknak megfelelő reflexiók a 2, 3 stb. hullámhossznyi különbségeknek felelnek meg.

A polikristályos minták krisztallitjainak átlagos részecskeátmérője kiszámítható a Scherrer-egyenlettel.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \Theta}$$

Ahol D a részecskeméret, K (0,89) egy alaki tényező, λ a Cu $K\alpha$ sugárzásából származó röntgensugár hullámhossza (0,154 nm), θ a reflexiós szög, a β pedig az adott csúcs félértékszélessége.

2.6.3. Raman spektroszkópia

A Raman spektroszkópia alapja a fotonok rugalmatlan ütközése. Ebben a spektroszkópiában a molekulák energiaszintjeit a szórt sugárzásban jelenlévő frekvenciákból határozzuk meg. A mintára monokromatikus sugárzást bocsátunk, és a visszaszóródó sugárzást mérjük. A mintára eső fotonok egy része ($\sim 10^7$) a molekulákkal ütközve elveszítik energiájuknak egy részét, és kisebb energiával távoznak. Ezen fotonok alkotják a - besugárzó sugárzásnál kisebb frekvenciájú - Stokes-sugárzást. A beeső fotonok egy másik része a minta magasabb energiájú (gerjesztett) molekuláival ütköznek, és energiát vesznek át azokról. Ezek alkotják a - megnövekedett frekvenciájú - anti-Stokes-sugárzást, a rugalmasan szóródó fotonok pedig a Rayleigh sugárzást.

A szórt sugárzásban lévő frekvenciák csak kis mértékben térnek el a beeső sugárzás frekvenciájától, ezért utóbbinak monokromatikusnak kell lennie. Egy másik probléma, hogy a fotonoknak csupán kis része szenved rugalmatlan ütközést, ezért a besugárzásnak nagyon intenzívnek kell lennie, hogy a szóródások detektálhatóak legyenek. Ezen problémákra a lézerfényforrások ideális megoldást jelentenek.

A Raman spektroszkópia nagy előnye, hogy a látható fény hullámhossztartományában lévő fénnel tudjuk vizsgálni a mintákat, de nem minden minta vizsgálható Raman spektroszkópiával. A látható hullámhosszú lézerfény energiája abba a tartományba esik ahol a molekulák rezgési átmenetei gerjesztődnek. Az általános kiválasztási szabály az, hogy a polarizálhatóságnak változnia kell a molekula rezgése során.

2.6.4. Fajlagos felület meghatározása

Fajlagos felületnek a szilárd anyagok tömegegységre vonatkoztatott felületét nevezzük, melyet általában valamely inert gáz (N_2 , Ar,) adszorpciójából eredő nyomáskülönbségből számolunk. Azért van szükség inert gázra, hogy a szilárd felület (adszorbens) és a megkötődő gáz (adszorptívum) között ne jöjjön létre kémiai kötés, vagyis csak fiziszorpció történjen. Az adszorpciós mérésekhez ismernünk kell az alkalmazott gáz felületigényét és a szilárd anyag tömegét. A méréseket általában állandó hőmérsékleten végezzük (mivel az adszorbeált anyagmennyiség függ a hőmérséklettől).

Azt a függvényt, ahol a fajlagos adszorbeált anyagmennyiséget (n^s) a nyomás függvényében ábrázoljuk - állandó hőmérsékleten – adszorpciós izotermának nevezzük. Az adszorpciós izotermáknak több típusa is ismeretes, a legegyszerűbb a Langmuir izoterma:

$$n^s = n_m^s \frac{p}{\frac{1}{k} + p}$$

Ahol n^s a p egyensúlyi nyomáson adszorbeált mennyiség, n_m^s a monomolekulás borítottságú felület adszorpciós kapacitása, k az adszorpció erősségére jellemző állandó. Az adszorbeált molekula felületigényének ismeretében kiszámítható az adszorbens fajlagos felülete.

A Langmuir izoterma érvényességéhez a következők szükségesek:

- az adszorpciós réteg monomolekulás
- a felület sík és energetikailag homogén
- a felületen kötött adszorptívum molekulák közötti kölcsönhatás elhanyagolható

Ezek a feltételek általában nem teljesülnek. Brunauer István, P. H. Emmett és Teller Ede, feltételezve a polimolekulás adszorpciós réteg kialakulását, egy új egyenletet vezettek le (BET-egyenlet) amelyet csaknem kizárólag fajlagos felület kiszámítására alkalmaznak. Linearizált alakja:

$$\frac{p_r}{V^s(1 - p_r)} = \frac{1}{V_m^s C} + \frac{C - 1}{V_m^s C} p_r$$

ahol $p_r = \frac{p}{p_0}$ az izoterma hőmérsékletére vonatkozó relatív nyomás, V^s a p_r nyomáson adszorbeált anyagmennyiség, V_m^s a monomolekulás borítottsághoz szükséges

anyagmennyiség, C pedig konstans érték adott hőmérsékleten, adott adszorbens-adszorptívum párra.

A BET-egyenlet csak az adszorptívum kritikus hőmérséklete alatt és általában 0,05-0,35 relatív nyomástartományban alkalmazható. Amennyiben ezek a feltételek teljesülnek akkor az adszorptívum felületigényének ismeretében az adszorbens fajlagos felülete kiszámítható.

3. Célkitűzés

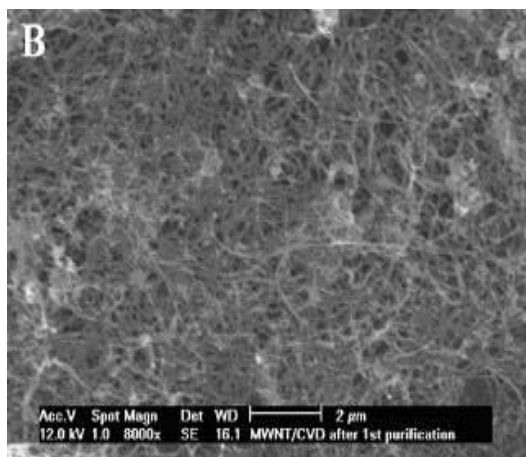
A szén nanocsövek elektromos és az ón-dioxid n-típusú félvezető [53] tulajdonságait kihasználva diákköri munkám során célul tűztük ki a többfalú szén nanocső ón-dioxid kompozitok előállításának precíz kivitelezését, továbbá a lehetséges gáz szenzoros alkalmazások vizsgálatát.

Vizsgáltuk a különböző szintézis módszerekkel előállított nanokompozitok közötti különbséget, az oldószer anyagi minőségének hatását, az oldószer pH-jának szerepét, illetve az MWCNT – SnO₂ tömegarány változtatásának hatását. Mivel a mintákon kialakuló SnO₂ réteg tulajdonságaira és szerkezetére hatással lehet a minták hőkezelése, ezért ennek vizsgálata is szerepelt terveink között.

4. Kísérleti rész

4.1. Felhasznált anyagok kísérleti berendezések

- MWCNT: forgó csőkemencében Fe,Co/CaCO₃ katalizátoron előállított többfalú szén nanocső [54] **(3. ábra)**;
- Prekurzor: SnCl₂×2H₂O (Molar Chemical)
- Oldószerek: Etanol, desztillált víz
- cc. sósav (Molar Chemical)
- Ragasztó: kloroform + Scotch tape;
- Berendezések: fűthető ultrahangos homogenizátor



3. ábra: Forgó csőkemencében Fe,Co/CaCO₃ katalizátoron előállított többfalú szén nanocső (SEM kép) [54]

4.2. Nanokompozitok szintézise

4.2.1. Impregnálás

A szén nanocsövek felületén kialakuló ón-dioxid réteg előállítására először az impregnációs technikát alkalmaztuk. Ennek első lépéseként 5 mg tisztított nanocsövet diszpergáltunk 20 cm³ etanolban vagy vízben, ultrahangos szonikáló segítségével. A következő lépésben számított mennyiségű SnCl₂×2H₂O prekuzort oldottunk 20 cm³ etanolban, desztillált vízben. A nanocsöves szuszpenzió és a prekuzoros oldat összeöntése után 30 perces szonikálás következett a megfelelő homogenitás elérése érdekében. Ezt követően a mintákat mágneses keverő segítségével 60°C-on impergnáltuk, majd 110°C-on 4 órán át szárítottuk. Utolsó lépésként a mintákat

hőkezeltük 450°C-on 3 órán keresztül, hogy kialakuljon a kristályos SnO₂ szerkezet. Az MWCNT:SnO₂ tömegarányok 1:4, 1:8, 1:16, 1:32, 1:64 voltak mindkét oldószer esetében.

4.2.2. Hidrotermális szintézis

A hidrotermális szintézis során a magasabb nyomás és hőmérséklet tartomány nyújtotta reakciókörülmények kedvezően befolyásolhatják a keletkező nanokompozitok tulajdonságait [55,56,57]. Kezdetben 100 mg tisztított nanocsövet diszpergáltunk 50 cm³ etanolban vagy desztillált vízben ultrahangos szonikáló segítségével. Főzőpohárban számított mennyiségű SnCl₂×2H₂O prekursorzt oldottunk a megfelelő oldószer 20 cm³-ben és 3 cm³ cc. HCl-t adtunk az elegyhez a jobb oldódás érdekében. Az összeöntés után 30 perces szonikálás következett. Az így előállított diszperziót autoklávba, majd fűthető kemencébe helyeztük. A hidrotermális szintézist 150°C-on 24 órán át végeztük. A szintézist követően a mintákat mostuk, 110°C-on szárítottuk, végül hőkezeltük 450°C-on 3 órán át. Az MWCNT:SnO₂ tömegarány a hidrotermális szintézis esetében 1:4, 1:8, 1:16, 1:32 és 1:64 volt.

4.3. A kompozit anyagok jellemzése

A szén nanocsövek felületén kialakult szervesetlen oxid réteget több módszerrel is vizsgáltuk. A nanokompozitok vizsgálatára általánosan használt és alkalmas eszköz a transzmissziós elektronmikroszkóp (TEM) és a téremissziós pásztázó elektronmikroszkóp (SEM). Vizsgálatainkhoz Philips CM 10 (TEM), és Hitachi S-4700 Type II (SEM) típusú készülékeket használtunk. A felületen lévő ón-dioxid nanorészecskék bizonyítására energiadiszperzív röntgen spektroszkópiát (SEM-EDX) használtunk (RÖNTEC XFlash detektor).

A hőkezelés utáni mintákról készült röntgen diffraktogramokat (XRD) az Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszéken található Rigaku Miniflex II típusú asztali diffraktométer segítségével készítettük, valamint a minták Raman spektroszkópiai analízisét is elvégeztük (Thermo Scientific DXR Raman microscope).

A minták fajlagos felületét egy BEL Japan, Inc. BELCAT-A típusú műszerrel mértük meg, N₂ adszorpció alkalmazásával BET-egyenlettel számolva.

A minták gáz szenzoros teljesítményét a jereváni egyetem kutatói egy házilag készített program vezérelt automata gáz szenzor paraméter meghatározó berendezés segítségével vizsgálják [58,59,60].

5. Eredmények és értékelésük

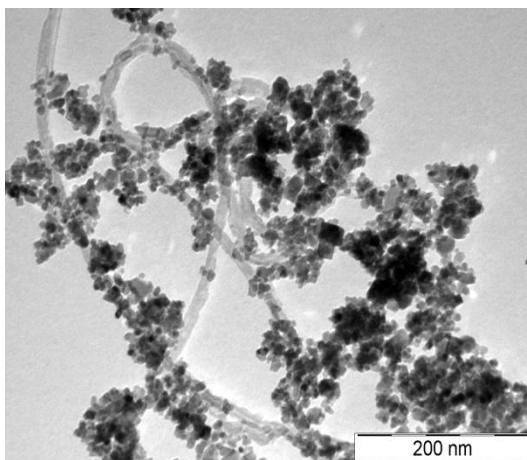
5.1. Nanokompozitok elektronmikroszkópiás analízise

5.1.1. Impregnálással előállított nanokompozitok analízise

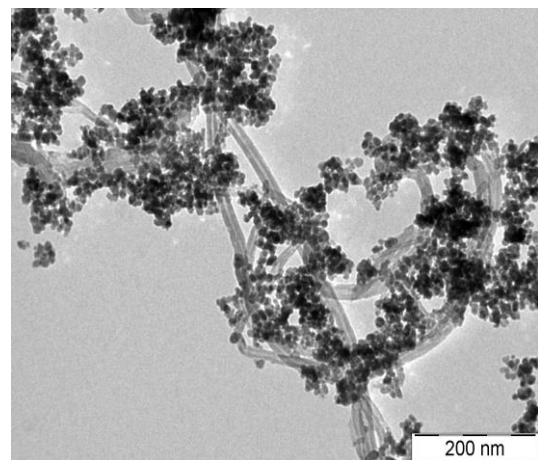
A szén nanocsövek felületén kialakítandó SnO_2 réteg előállítását két eltérő módszerrel kíséreltük meg. Kísérleteinket az impregnációs technikával kezdtük, a szintézishez használt $\text{SnCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ prekuzort 20 cm^3 desztillált vízben illetve etanolban oldottuk. A MWCNT/ SnO_2 tömegarányok 1:4, 1:8, 1:16, 1:32 és 1:64 voltak.

A TEM felvételek alapján megállapítható, hogy minkét oldószer esetében egy szemcsés szerkezetű felületi borítottság alakult ki a szén nanocsövek felületén az impregnálást követően. A vizes közeg alkalmazásával sikerült némileg jobb fedettséget elérni, ebben az esetben a szervesetlen részecskék nagyobb mennyiségben vannak jelen a nanocsövek felületén. Az előállítást követően a mintákat hőkezeltük, melyet 450°C -on, 3 órán keresztül végeztünk. Ennek hatására a szerkezet kompaktabbá, tömöttebbé vált, kevésbé figyelhetők meg elkülönült SnO_2 szemcsék az MWCNT felületén (4-9. ábra).

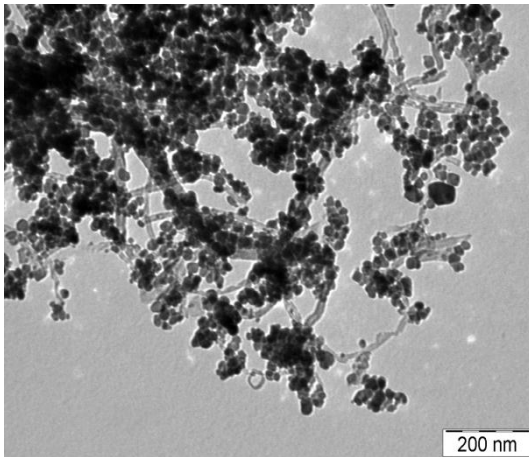
A kisebb SnO_2 tartalom esetében nem sikerült a megfelelő minőségű kompozitokat előállítani, a tömegarány eltolása viszont kedvezően befolyásolta a keletkező termék minőségét. Minden esetben megfigyelhető a szén nanocsövek felületére az ón-dioxid részecskék apró szemcsékként kötődtek meg. A legjobb eredményeket az impregnációs módszer alkalmazásánál az 1:64-os összetétel eredményezte.



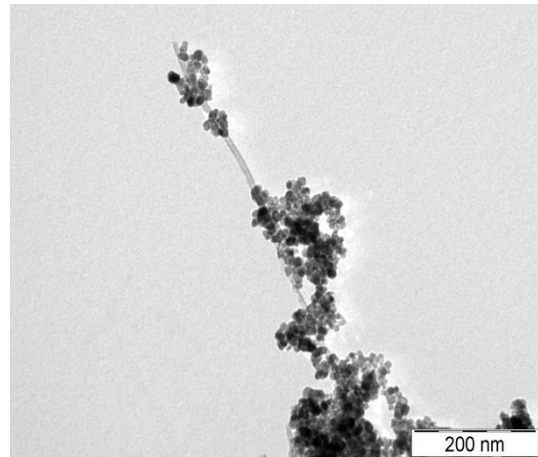
4. ábra: MWCNT - SnO_2 - EtOH (1:16)
impregnált, hőkezelt (TEM kép)



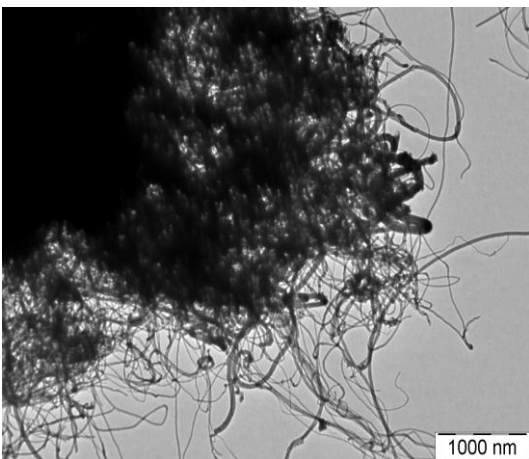
5. ábra: MWCNT - SnO_2 - H_2O (1:16)
impregnált, hőkezelt (TEM kép)



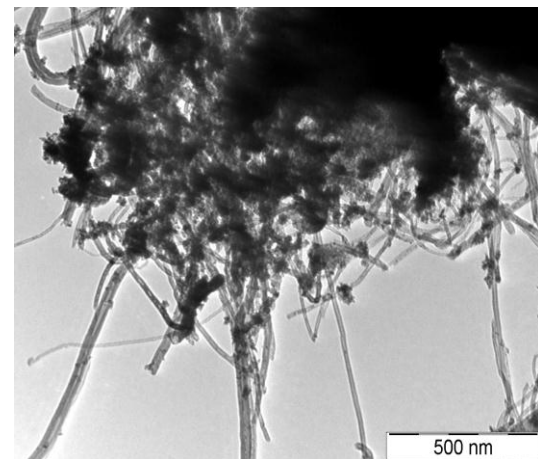
6. ábra: MWCNT - SnO_2 - EtOH (1:32)
impregnált, hőkezelt (TEM kép)



7. ábra: MWCNT - SnO_2 - H_2O (1:32)
impregnált, hőkezelt (TEM kép)



8. ábra: MWCNT - SnO_2 - EtOH (1:64)
impregnált; hőkezelt (TEM kép)



9. ábra: MWCNT - SnO_2 - H_2O (1:64)
impregnált; hőkezelt (TEM kép)

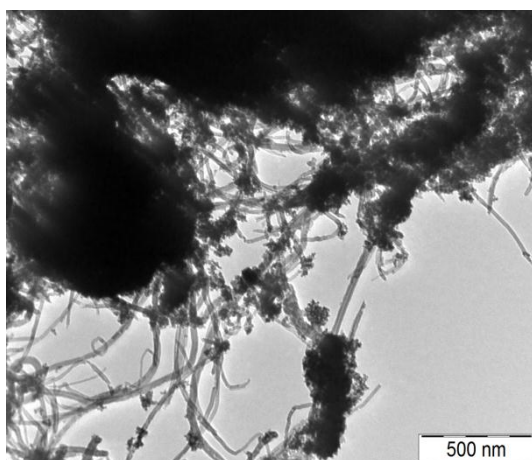
5.1.2. Hidrotermális szintézissel előállított nanokompozitok analízise

Az impregnációs módszer eredményei alapján kísérleteink következő fázisában a hidrotermális módszerrel próbálkoztunk, annak érdekében, hogy a nanocsövek felületén egységes és viszonylag homogén SnO_2 szervesetlen réteget alakítsunk ki. A hidrotermális szintézis során a magasabb nyomás és hőmérséklet tartomány nyújtotta reakciókörülmények számunkra kedvező módon befolyásolhatják a keletkező nanokompozitok tulajdonságait. A szintézishez továbbra is $\text{SnCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ prekursorzt alkalmaztunk, amit 20 cm^3 desztillált vízben illetve etanolban oldottunk.

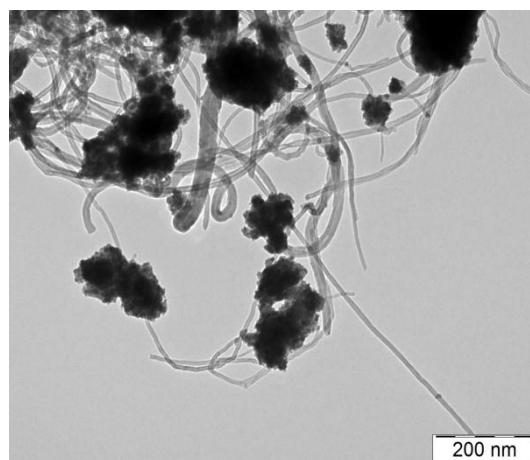
Az előállított nanokompozitok elektronmikroszkópiás elemzése alapján megállapítható, hogy hidrotermális szintézis alkalmazásával, sokkal homogénebb és

egységesebb $\text{SnO}_2/\text{MWCNT}$ nanokompozitokat sikerült előállítani. Ezért a további vizsgálati módszerekkel e minták elemzését végeztük el részletesebben.

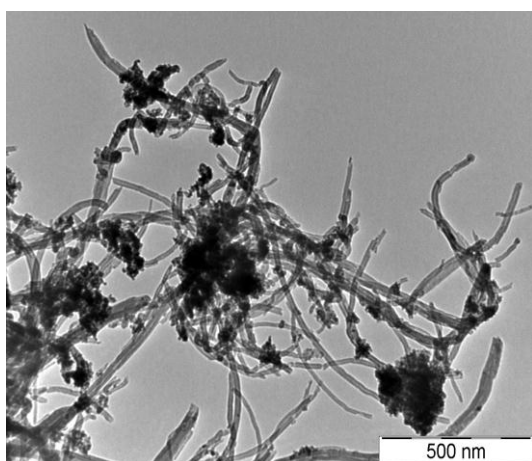
Az 1:4-es tömegarányú mintáról készített felvételek az impregnációs technikához hasonlóan szintén egy szemcsés szerkezetű szervetlen felületről tanúskodnak, mely az EtOH és a víz oldószer esetében is kialakult (**10. és 11. ábra**). Ugyanezen mintákról a hőkezelés után készített TEM és SEM képek alapján látható, hogy a felületi borítottság és ennek struktúrája nem változott számottevően. Az SnO_2 nanorészecskék jól láthatóak a felvételeken, melyek aggregálódva helyezkednek el a szén nanocsövek felületén (**12 - 15. ábra**).



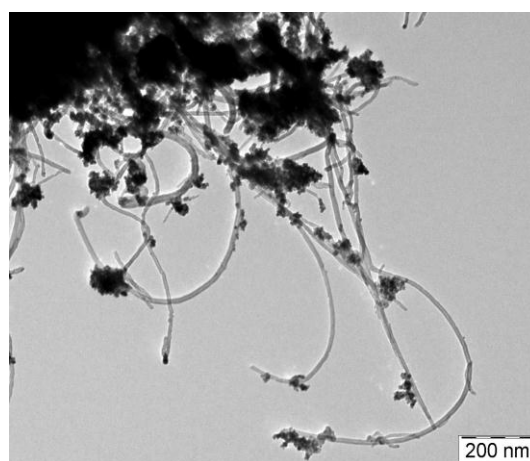
10. ábra MWCNT - SnO_2 - EtOH (1:4)
hidrotermális (TEM kép)



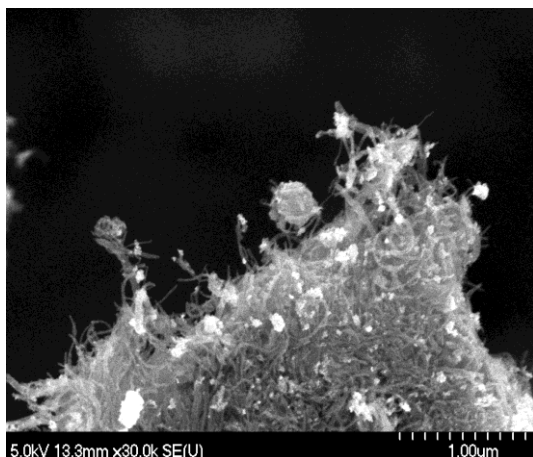
11. ábra MWCNT - SnO_2 - H_2O (1:4)
hidrotermális (TEM kép)



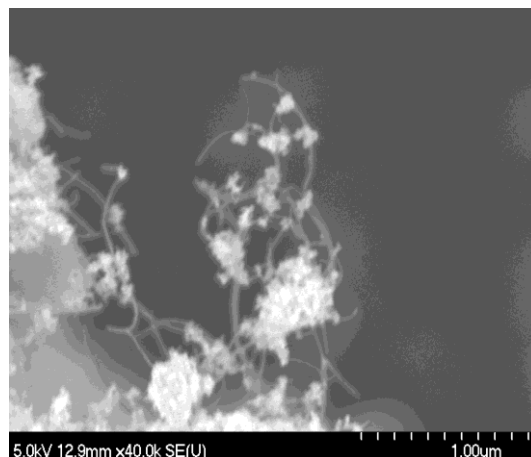
12. ábra: MWCNT - SnO_2 - EtOH (1:4)
hidrotermális; hőkezelt (TEM kép)



13. ábra: MWCNT - SnO_2 - H_2O (1:4)
hidrotermális; hőkezelt (TEM kép)

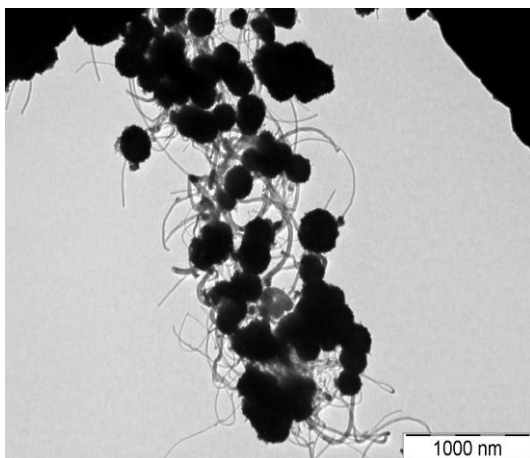


14. ábra: MWCNT - SnO_2 - EtOH (1:4)
hidrotermális; hőkezelt (SEM kép)

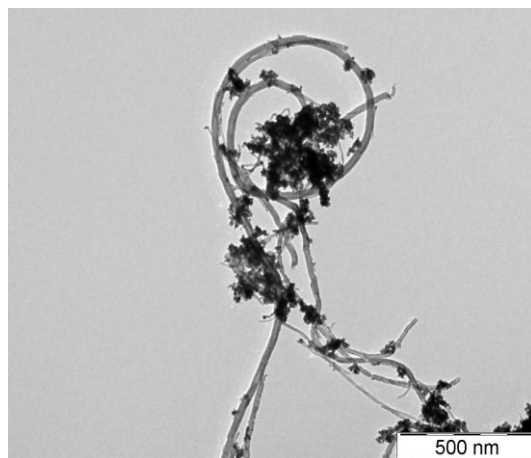


15. ábra: MWCNT - SnO_2 - H_2O (1:4)
hidrotermális; hőkezelt (SEM kép)

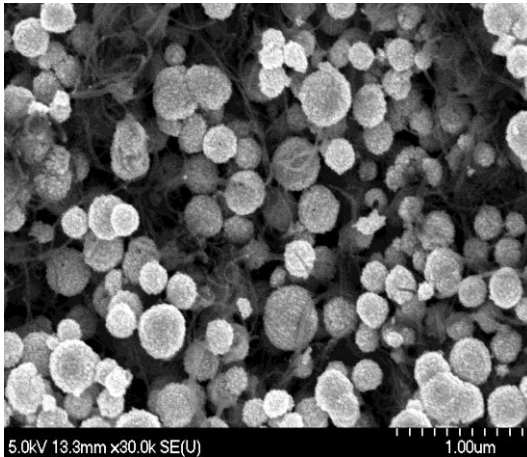
A következő vizsgált SnO_2 /MWCNT nanokompozitok az 1:8-as tömegarányúak voltak. Az elkészített TEM és SEM felvételek egyértelműen mutatják, hogy a magasabb prekursor arány alkalmazásával növekszik a nanocsövek felületéhez kötődő szervesetlen anyag mennyisége, de a nanocsőtől független mintatérben – ún. tömbi fázisban – nem növekszik számottevően az SnO_2 mennyisége (**16. és 17. ábra**). Az 1:8-as tömegarány esetében szembetűnő különbség mutatkozik a nanocsövekhez tapadt ón-dioxid részecskék morfológiájában. Az irodalomban fellelhető korábbi publikációk már beszámoltak erről a jelenségről, ami az oldószerek egymáshoz viszonyított eltérő felületi tenziójából ered [61,62,63]. Ennek következtében a hidrotermális szintézis során keletkező SnO_2 nanorészecskéknek eltérő lesz a morfológiája, amely az EtOH oldószer esetében jól láthatóan gömb alakú részecskéket eredményez (**18. ábra**) szemben a vizes körülmények között előállított mintákkal (**19. ábra**).



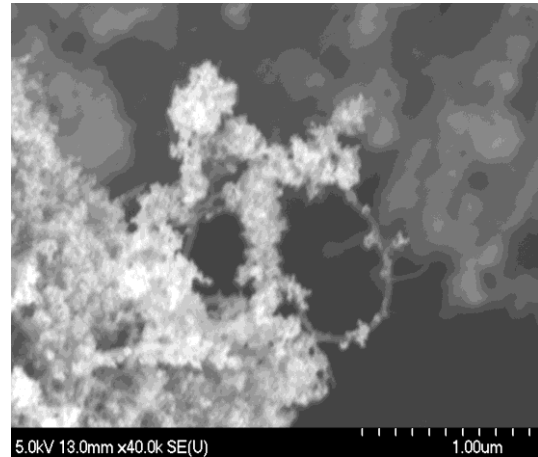
16. ábra: MWCNT - SnO_2 - EtOH (1:8)
hidrotermális; hőkezelt (TEM kép)



17. ábra: MWCNT - SnO_2 - H_2O (1:8)
hidrotermális; hőkezelt (TEM kép)

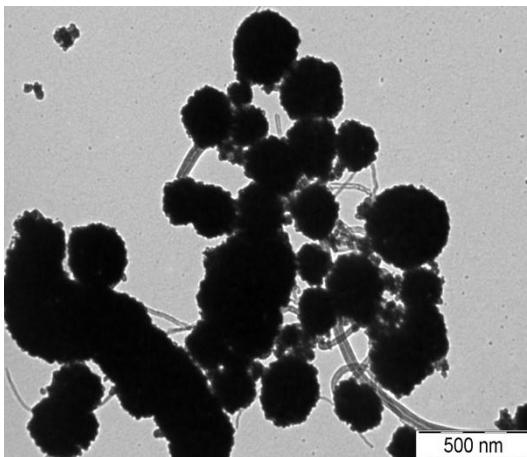


18. ábra: MWCNT - SnO_2 - EtOH (1:8)
hidrotermális; hőkezelt (SEM kép)

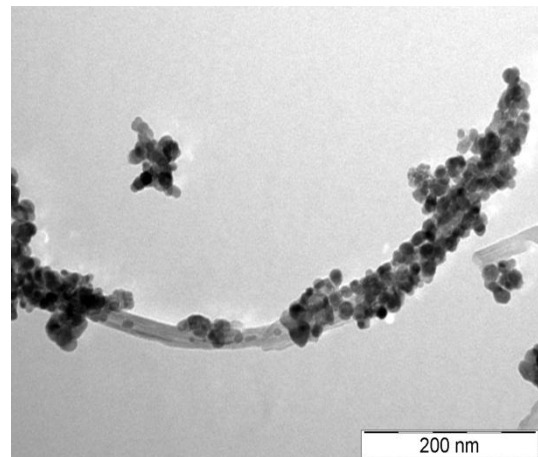


19. ábra: MWCNT - SnO_2 - H_2O (1:8)
hidrotermális; hőkezelt (SEM kép)

Az ón-dioxid gömbszerű morfológiája az 1:16 tömegarányú etanolos mintánál is egyértelműen látható (**20. ábra**), ugyanakkor az is észrevehető, hogy a tömegarány növelésével az ón-dioxid réteg vastagsága növekedett. A 1:16 tömegarányú vizes mintánál is megfigyelhető a kialakult szervesetlen réteg vastagodása, ugyanakkor a réteg morfológiája nem változott számottevően, megmaradt az 1:8-as minta esetén tapasztalt szemcsés szerkezet (**21. ábra**).



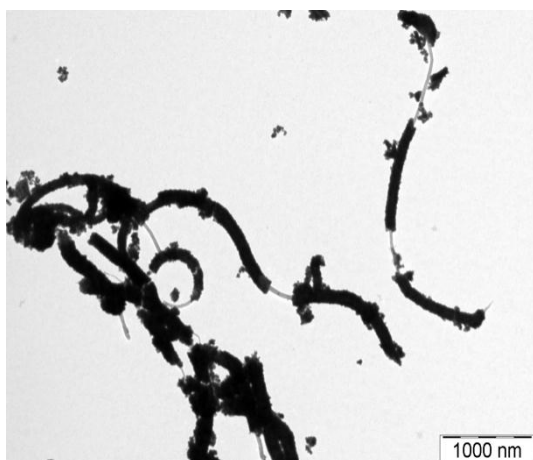
20. ábra: MWCNT - SnO_2 - EtOH (1:16)
hidrotermális; hőkezelt (TEM kép)



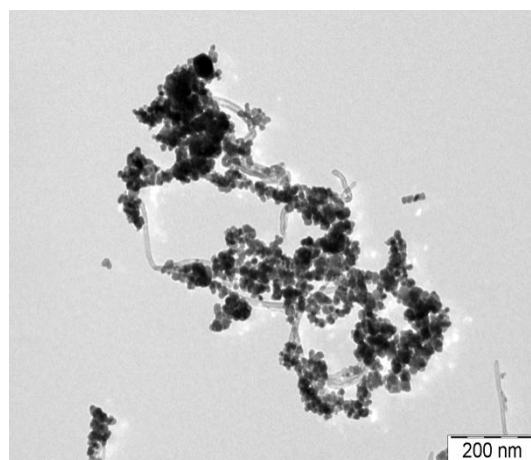
21. ábra: MWCNT - SnO_2 - H_2O (1:16)
hidrotermális; hőkezelt (TEM kép)

Az általunk vizsgált tömegarányok közül a következő az 1:32 volt. Ennél a tömegaránynál a vizes mintánál továbbra is csak a szervesetlen réteg vastagodása figyelhető meg (**23. ábra**), míg az etanolos közegben előállított kompozit morfológiájában ismét változás volt megfigyelhető. Ebben az esetben a nanocső

felületén egy csaknem homogén ón-dioxid réteg alakult ki, amely csaknem homogénen borítja a szén nanocsövek felületét (22. ábra).

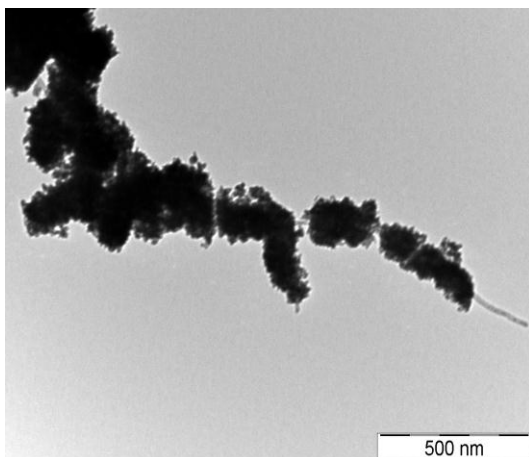


22. ábra: MWCNT - SnO₂ - EtOH (1:32)
hidrotermális; hőkezelt (TEM kép)

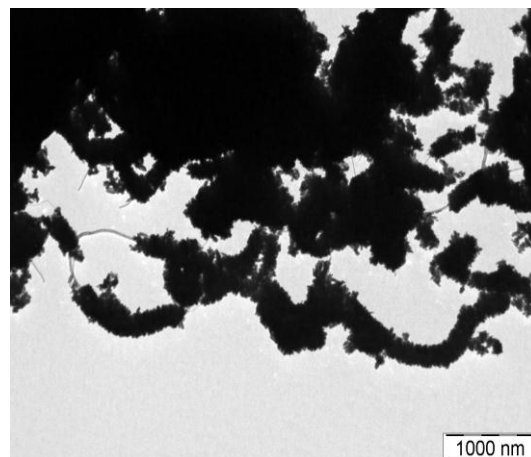


23. ábra: MWCNT - SnO₂ - H₂O (1:32)
hidrotermális; hőkezelt (TEM kép)

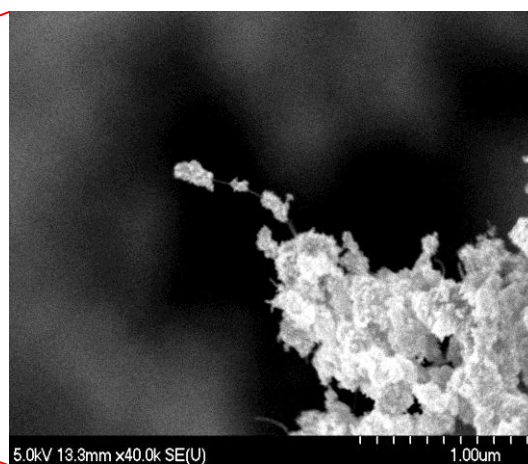
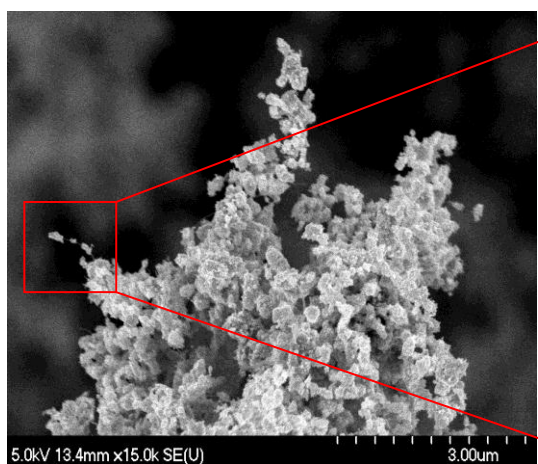
Az ón-dioxid mennyiségének további növelésével – itt az MWCNT - SnO₂ tömegarány már 1:64 - a kialakuló szervesetlen réteg egyre vastagabbá vált, amit jól bizonyítanak a mintákról készített TEM és SEM felvételek (24-26. ábra). Az EtOH-os közegben előállított nanokompozit esetében itt is megfigyelhető az SnO₂ részecskék gömbszerű morfológiája, szemben a H₂O-ben előállított mintákkal, ahol egy megközelítőleg homogén szervesetlen bevonat képződött a szén nanocsövek felületén (25. ábra). A hidrotermális módszer alkalmazásával előállított nanokompozitokról általánosságban elmondható, hogy egységesebb képet mutattak, mint az impregnálással készültek és a tömegarány eltolásával sikerült közel tökéletes felületi borítottságot kialakítani a nanocsövek felületén a vizes közegű szintézis során, míg az EtOH oldószer esetében gömb morfológiájú SnO₂ nanorészecskék megtapadása volt megfigyelhető a szén nanocsövek felületén.



24. ábra: MWCNT - SnO_2 - EtOH (1:64)
hidrotermális; hőkezelt (TEM kép)



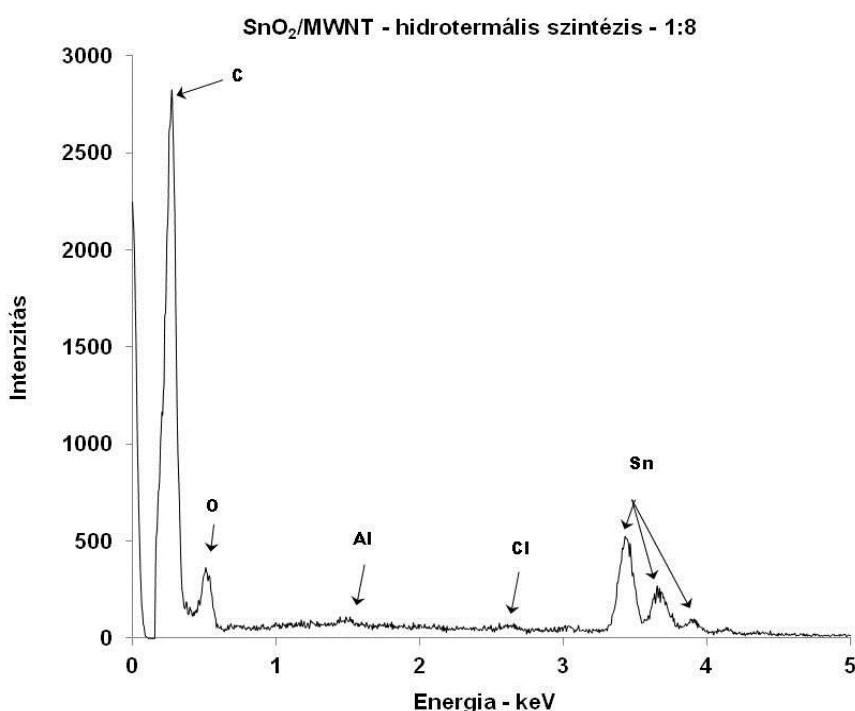
25. ábra: MWCNT - SnO_2 - H_2O (1:64)
hidrotermális; hőkezelt (TEM kép)



26. ábra: MWCNT - SnO_2 - EtOH (1:64)
hidrotermális, hőkezelt (SEM kép)

5.4. Nanokompozitok energiadiszerzív röntgen analízise (EDX)

Az előállított $\text{SnO}_2/\text{MWCNT}$ nanokompozitok további elemzése céljából energiadiszerzív röntgen analízist (EDX) is végeztünk (27. ábra). A legjelentősebb csúcsok a széntől (C), az oxigéntől (O) és az óntól (Sn) származnak, ezzel is bizonyítván a kompozit összetételét. Az analízis során detektált további csúcsok közül az alumínium (Al) a mintatartótól, míg a klór (Cl) ami a prekursor maradványtól származik. Mivel mintáink EDX spektruma az intenzitásbeli különbségektől eltekintve azonos, így dolgozatomban csak egy minta spektrumát mutatom be.

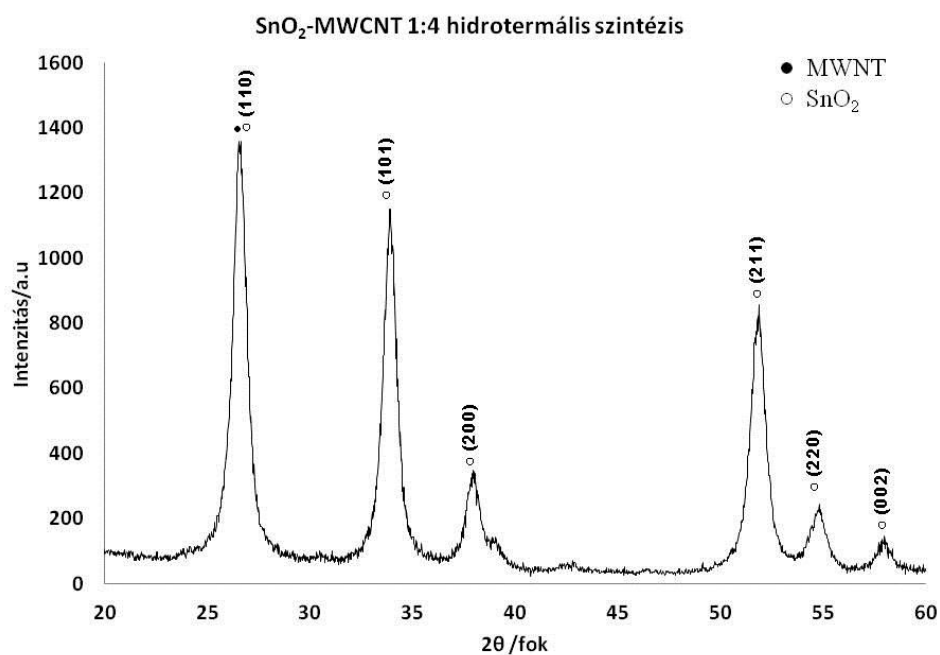


27. ábra: EDX spektrum - hidrotermális szintézis; tömegarány 1:8

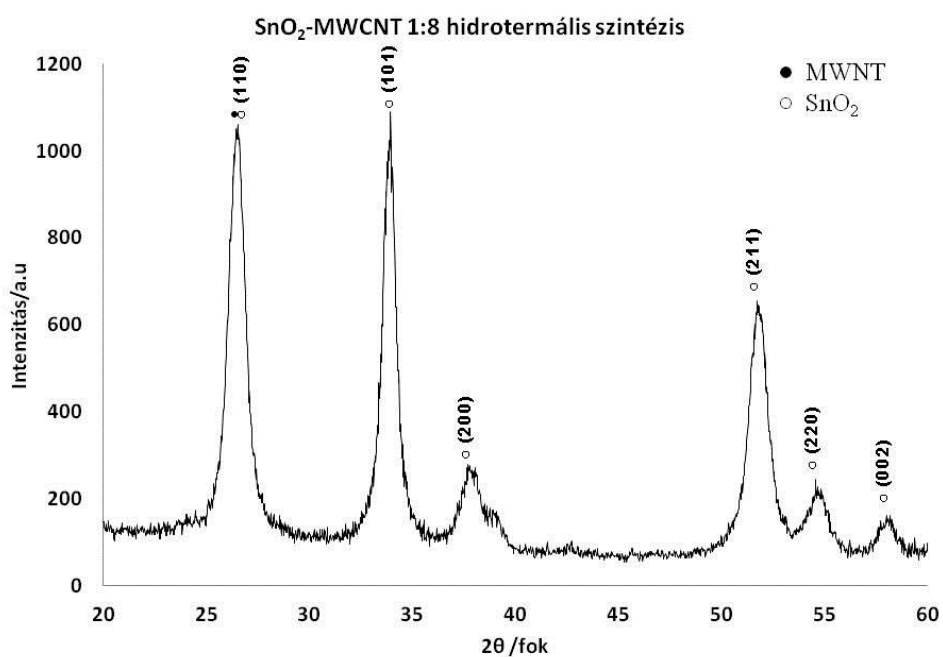
5.5. Nanokompozitok röntgendiffrakciós analízise (XRD)

Mivel a kísérleti körülményeink között kialakuló amorf ón-dioxid réteg azonosítása az általunk alkalmazott mikroszkópos módszerekkel sokszor nehézkes, mintáinkat hőkezelésnek vetettük alá, annak reményében, hogy az alkalmazott hőmérsékleten kialakuló kristályos ón-dioxid azonosítása a nanocsövek felületén egyszerűbb lesz. A hőkezelést irodalmi adatok ismeretében 450°C -on 3 órán át végeztük. Hőkezelés után a kiválasztott mintákon, a kristályos SnO_2 nanorészecskék azonosítása céljából röntgen diffrakciós (XRD) vizsgálatokat végeztünk. A

hidrotermális szintézissel készült minták röntgendiffraktogramjai az alábbi ábrákon láthatóak (28, 29. ábra).



28. ábra: MWCNT – SnO₂ 1:4 (hidrotermális szintézis) XRD analízis



29. ábra: MWCNT – SnO₂ 1:8 (hidrotermális szintézis) XRD analízis

A hidrotermális szintézissel készült minták röntgen diffraktogramjain nem tapasztalható az oldószer anyagi minőségéből eredő különbségek, csak a tömegarányokból származó intenzitásbeli különbség látható. Mind az 1:4 mind az 1:8 minták diffraktogramján megtalálhatóak az ón-dioxidra jellemző csúcsok. A többfalú szén nanocsőre jellemző csúcsai néhol átfednek az ón-dioxidra jellemző sávokkal. A diffraktogramokon ez $26^\circ 2\theta$ -nál látható, ahol a MWCNT-re jellemző (002) Miller indexekkel jelölt csúcs fed át az SnO_2 (110) csúcsával. A kristályos állapotú ón-dioxidra jellemző további diffrakciók (Miller indexek) a következő 2θ értékeknél láthatóak: $33,8^\circ$ -nál (101), $37,9^\circ$ -nál (200), $51,8^\circ$ -nál (211) (28. és 29. ábra). Ezek a megállapítások és eredmények egyértelműen bizonyítják, hogy a MWCNT felületen kristályos SnO_2 nanorészecskék vannak jelen.

Feltételezésünk alátámasztása érdekében a röntgen diffraktogramok alapján meghatároztuk az átlagos kristálméreteket a Scherrer's formula segítségével, mely az alábbi egyenlet segítségével írható le és számolható:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \Theta}$$

Ahol D a részecskeméret, K (0,89) egy alaki tényező, λ a Cu K α sugárzásából származó röntgensugár hullámhossza (0,154 nm), θ a reflexiós szög, a β pedig az adott csúcs félértékszélessége.

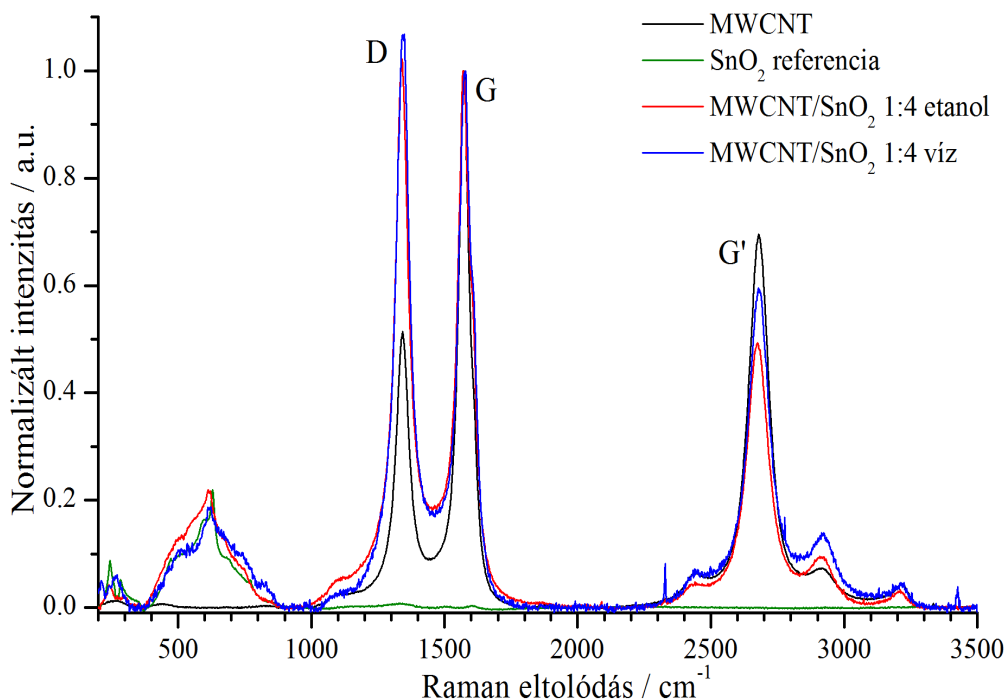
Az így számolt átlagos SnO_2 részecskeméret a hidrotermális szintézissel előállított mintáknál 11-12 nm, míg az impregnációs technikával készült kompozitok esetében 8 nm-nek adódott.

5.6. Nanokompozitok Raman spektroszkópiai elemzése

A hidrotermális szintézissel előállított minták esetében a kapott SnO_2 /MWCNT nanokompozitok Raman spektroszkópiai analízisét is elvégeztük, mellyel az MWCNT és az SnO_2 között kialakult kémiai kötődés létrejöttét kívántuk bizonyítani. Az előállított minták közül az 1:4 tömegarányú kompozitot vizsgáltuk (30. ábra).

Az ón dioxidra jellemző A_{1g} csúcs mindkét minta esetében látható a spektrumokon. A referencia SnO_2 mintában a csúcs 630 cm^{-1} -nél jelentkezik, míg az általunk előállított mintákban 620 cm^{-1} és 622 cm^{-1} -nél. A Raman spektrumot legjobban a D, G és G' csúcsokkal lehet jellemezni. A többfalú szén nanocső kompozitok minősége könnyen jellemezhető, ezen három csúcs egymáshoz viszonyított arányával

(1. táblázat). A tiszta nanocső esetén az arányokból megállapítható, hogy a cső jó minőségű és grafitos jellegű. Az intenzitásváltozások az 1:4 tömegarányú SnO₂/MWCNT mintáknál abból adódhat, hogy a felületen megkötött SnO₂ némileg befolyásolhatja a szén nanocső szerkezetét. Az SnO₂-ra jellemző csúcs mindkét kompozit minta esetében jelentkezett, ezzel bizonyítva a MWCNT felületén történt kémiai megkötődést.



30. ábra: MWCNT:SnO₂/1:4 Raman spektruma

	MWCNT	SnO ₂ /MWCNT 1:4 etanol	SnO ₂ /MWCNT 1:4 víz
I_D/I_G	0.51	1.02	1.07
$I_{G'}/I_G$	0.70	0.49	0.60
$I_{G'}/I_D$	1.35	0.48	0.56

1. táblázat: Az SnO₂/MWCNT kompozit Raman csúcsainak intenzitás arányai

5.7. Nanokompozitok fajlagos felületének meghatározása

Azoknak az anyagoknak, melyeket katalitikus vagy gáz szenzoros felhasználásra készítenek, igen fontos paramétere a fajlagos felület. Ezért az előállított mintáink fajlagos felületét meghatároztuk a BET-egyenletet alkalmazva. A számításokat N₂ gáz adszorpciója közben bekövetkező nyomáscsökkenés alapján végeztük. A mérések során cseppfolyós nitrogénnel biztosítottuk az állandó hőmérsékletet.

Az általunk használt többfalú szén nanocső fajlagos felülete: 182 m²/g volt. Az impregnálással készített minták esetén **(2. táblázat)** megfigyelhető, hogy ahogy növeltük a MWCNT:SnO₂ tömegarányt, azzal párhuzamosan csökkent a fajlagos felület. Ez azt jelenti, hogy a tömegarány növelésével a nanocsövek felületén az ón-dioxid réteg egyre vastagabb lett, ezáltal csökkentve a szabad szén nanocső felületet.

	H ₂ O	EtOH
MWCNT:SnO ₂ – 1:16	76 m ² /g	63 m ² /g
MWCNT:SnO ₂ – 1:32	42 m ² /g	32 m ² /g

2. táblázat: Impregnálással előállított SnO₂/MWCNT kompozitok fajlagos felülete

A hidrotermális szintézissel előállított minták esetében **(3. táblázat)** megfigyelhető, hogy a fajlagos felület kissé növekszik a tömegarány növelésével. Ez arra enged következtetni, hogy a hidrotermális szintézis esetében már kisebb tömegarányoknál egy egységesebb felületi borítottság alakul ki, mint az impregnációs technikánál, ezért ebben az esetben nem tapasztaltunk számottevő különbségeket a fajlagos felületek eredményeiben. Ezek az eredmények alátámasztják az elektronmikroszkópiás felvételeken látottakat.

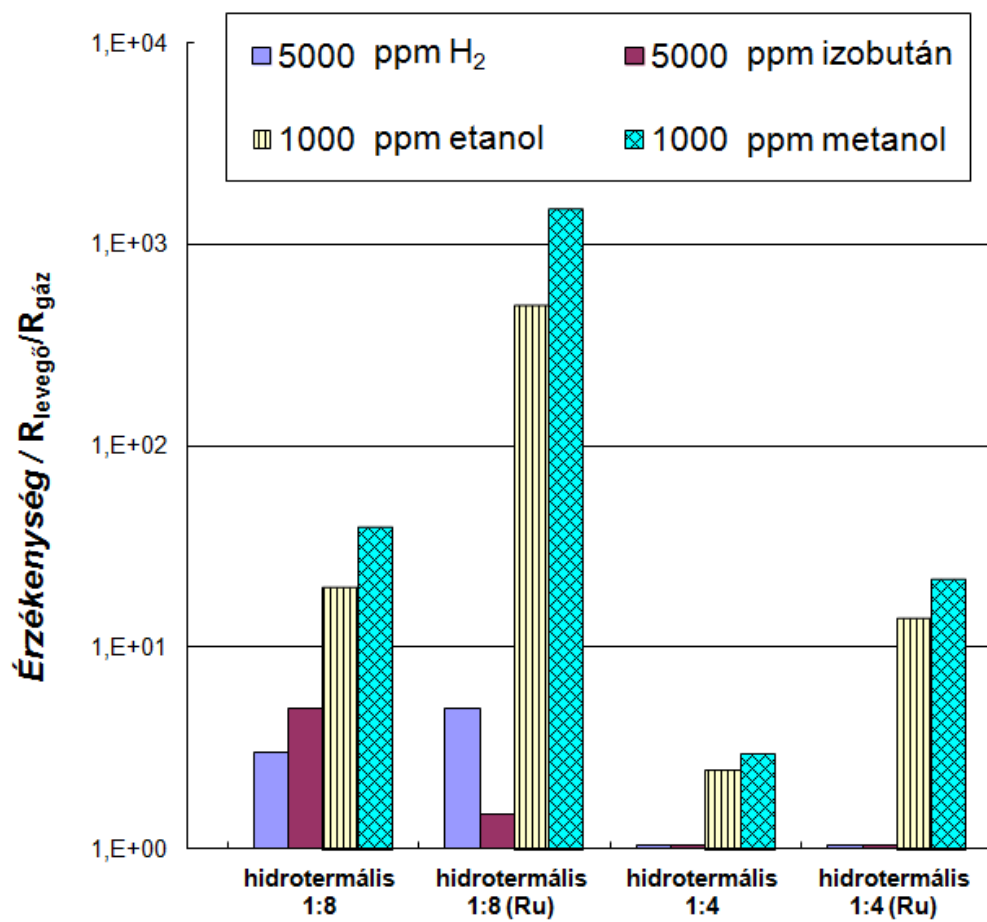
	H ₂ O	EtOH
MWCNT/SnO ₂ – 1:16	48 m ² /g	40 m ² /g
MWCNT/SnO ₂ – 1:32	52 m ² /g	47 m ² /g
MWCNT/SnO ₂ – 1:64	57 m ² /g	52 m ² /g

3. táblázat: Hidrotermális szintézissel előállított SnO₂/MWCNT kompozitok fajlagos felülete

5.8. SnO₂/MWCNT nanokompozitok gáz szenzoros alkalmazása

A különböző szintézis módszerekkel előállított SnO₂/MWCNT nanokompozitok gáz szenzorként történő alkalmazásának vizsgálatát a hidrotermális eljárással készült mintákon végezzük. A vizsgálatok a jereváni állami egyetem kutatólaboratóriumaiban történtek Prof. Vladimir Aroutiounian irányítása mellett. A gáz szenzoros méréseket négy különböző gáz esetében tanulmányozzák, ezek az izo-bután a hidrogén az etanol és a metanol.

Az egyes nanokompozitok adott gázra vonatkozó érzékenységet a minták ellenállásából számították ki az alábbi módon: $R_{\text{levegő}}/R_{\text{gáz}}$ ahol $R_{\text{levegő}}$ a minták levegőben mért elektromos ellenállása míg $R_{\text{gáz}}$ pedig az adott gázban jelentkező elektromos ellenállás. A méréseket 200°C-on végezték. A mérések megkezdése előtt az egyes mintákat 0,001M és 0,003M RuOHCl₃ vizes oldatába történő merítéssel érzékenyítették. Az eredményeket az alábbi diagram (31. ábra) szemlélteti. A kísérleti eredmények azt bizonyítják, hogy az RuOHCl₃ oldattal való kezelés majdnem minden gáz esetében az érzékenység javulását eredményezte. A 31. ábra adatai alapján megállapítható, hogy a hidrotermális 1:8-as minta alkalmas mind a négy vizsgált gáz kimutatására és a hidrotermális 1:4-es pedig a metanol és az etanol kimutatására lehet alkalmas. Vizsgálataink még viszonylag kezdeti fázisban tartanak a pontos eredmények ismeretéhez további vizsgálatokra van szükség.



31. ábra: MWCNT - SnO₂ minták gáz szenzoros érzékenysége

6. Összefoglalás

Diákköri munkám során célul tűztük ki $\text{SnO}_2/\text{MWCNT}$ nanokompozitok előállítását különböző szintézis módszerekkel. Az alkalmazott preparálási technikák az impregnálás és a hidrotermális eljárás voltak. Az előállított kompozitok vizsgálatai után általánosságban elmondható, hogy mindkét módszer alkalmasnak bizonyult a nanocsövek felületén szervesetlen rétegek illetve nanorészecskék kialakítására azonban ezek minősége és szerkezete jelentősen eltér egymástól.

Az impregnálásos módszerrel szegregált felületi bevonat alakult ki a szintézis során, ami átlagosan 8 nm-es SnO_2 nanorészecskéket eredményezett, míg a hidrotermális szintézis során a tömegarány növelésével sikerült közel homogén ón-dioxid réteget kialakítani a szén nanocsövek felületén, ebben az esetben a szemcseátmérő 11-12 nm-nek adódott. Az etanolos közegben előállított minták esetében gömb alakú SnO_2 nanorészecskék képződtek, amit az oldószerek egymáshoz viszonyított eltérő felületi tenziójával magyaráztunk. Minden esetben igaz, hogy a tömegarány eltolásával növekedett a MWCNT felületére rakódó szervesetlen SnO_2 mennyisége.

A réteg azonosítása céljából, hőkezelés alkalmazása után XRD, EDX és Raman spektroszkópiai elemzést végeztünk, mellyel egyértelműen bizonyítottuk a szén nanocsövek és az ón-dioxid nanorészecskék között kialakult kémiai kapcsolatot, továbbá hogy a felületi szervesetlen réteg kristályos ón-dioxid.

Az előállított nanokompozitokat, egy nemzetközi kooperáció keretein belül a jereváni egyetem kutatói jelenleg gáz szenzoros vizsgálatokban tesztelik, ahol négy különböző gáz kimutatását vizsgálják. Az első eredmények biztatóak, de a pontos következtetések megállapításához további mérések elvégzése szükséges. A közös munkából származó első eredmények, mely jelen munka előtanulmányának tekinthető már publikálásra került [64].

7. Irodalomjegyzék

-
- [1] W. Krätschmer, L.D. Lamb, K. Foristopoulos, D.R. Huffman, *Nature* 347 (1990) 354.
 - [2] S. Iijima, *Nature* 354 (1991) 56.
 - [3] D.S. Bethune, C.H. Kiang, M.S. De Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, R. Beyers, *Nature* 363 (1993) 605.
 - [4] S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature* 363 (1993) 603.
 - [5] R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, *Physics of Carbon Nanotube* (1998), (World Sci, Singapore, Singapore).
 - [6] Saito, *Physical Properties of Carbon Nanotubes* (1998), (Imperial College Press, London, UK)
 - [7] C.N.R. Rao, B.C. Satishkumar, A. Govindaraj, *Chem. Phys. Chem.* 2 (2001) 78.
 - [8] K. Tanaka, T. Yamabe, K. Fukui, *The Science and Technology of Carbon Nanotubes* (1999), (Elsevier, Oxford, UK)
 - [9] C. Schonenberger, L. Forró, *Physics World* 13 (2000) 37.
 - [10] C. Howard, US Patent 5,753,088 (General Motors) (1998).
 - [11] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, *Nature* 318 (1985) 162.
 - [12] T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D.T. Cobert, R.E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* 243 (1995) 49.
 - [13] A.T. Matveen, D. Golberg, U.P. Novikov, L.L. Klimkovich, Y. Bando, *Carbon* 39 (2001) 155.
 - [14] J.B. Howard, K. Das Chowdhury, J.B. Vander Sande, *Nature* 370 (1994) 603.
 - [15] R.L. Vander Wal, *Chem. Phys. Lett.* 324 (2000) 217.
 - [16] J.M.C. Oreno, M. Yoshimura, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 741.
 - [17] L.P. Biró, R. Ehlich, R. Tellgmann, A. Gromov, N. Krawetz, M. Tschaplyguine, M.M. Pohl, E. Zsoldos, Z. Vertesy, Z.E. Horváth, E.B. Campbell, *Chem. Phys. Lett.* 306 (1999) 155.
 - [18] R.R. Schlitter, J.W. Sed, J.K. Gimzewski, C. Durkan, M.S.M. Saifullah, M.E. Welland, *Science* 292 (2001) 1136.
 - [19] W. Zhou, Y.H. Ooi, R. Russo, P. Papanek, D.E. Luzzi, J.E. Fischer, M.J. Bronikowski, P.A. Willis, R.E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* 350 (2001) 6.
 - [20] N. Hatta, K. Murata, *Chem. Phys. Lett.* 217 (1994) 398.
 - [21] M.J. Yacaman, M.M. Yoshida, L. Rendon, J.G. Santiesteban, *Appl. Phys. Lett.* 62 (1993) 202.
 - [22] V. Ivanov, J.B. Nagy, Ph. Lambin, A.A. Lucas, X.B. Zhang, X.F. Zhang, D. Bernaerts, G. Van Tendeloo, S. Amelinckx, J. Van Landuyt, *Chem. Phys. Lett.* 223 (1994) 329.
 - [23] V. Ivanov, A. Fonseca, J.B. Nagy, A.A. Lucas, Ph. Lambin, D. Bernaerts, X.B. Zhang, *Carbon* 33 (1995) 1727.
 - [24] G.S. Duesberg, J. Muster, H. J. Byrne, S. Roth, M. Burghard, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Proc.* 69 (1999) 269.
 - [25] T.W. Ebbesen, *Carbon Nanotubes* (Editor: T.W. Ebbesen) (1997) 139. (CRC, Boca Raton, Fla).
 - [26] W.A. de Heer, A. Chatelain, D. Ugarte, *Science* 270 (1995) 1179.
 - [27] O.M. Kütel, O. Gröning, C. Emmenegger, L. Schlapbach, *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998) 2113.
 - [28] H. Dai, *Phys. World* 13 (2000) 43.

-
- [29] P. Poncharal, Z.L. Wang, D. Ugarte, W.A. de Heer, *Science* 283 (1999) 1513.
 - [30] Harris P. *Carbon Nanotubes and Related Structures: New Materials for the Twenty-First Century*. Cambridge University Press: Cambridge, UK, 2001.
 - [31] Dresselhaus MS, Dresselhaus G, Avouris P. *Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties and Applications*. Springer: Berlin, 2001.
 - [32] Salvétat-Delmonte JP, Rubio A, *Carbon* 40(10) (2002) 1729.
 - [33] Saito T, Matsushige K, Tanaka K, *Physica B* 323(1-4) (2002) 280.
 - [34] A. Matsumoto, K. Tsutsumi, K. Kaneko, *Langmuir* 8(10) (1992) 2515.
 - [35] Hernadi K, Ljubovic E, Seo JW, Forró L, *Acta Mater* 51(5) (2003) 1447.
 - [36] Hernadi K, Couteau E, Seo JW, Forró L, *Langmuir* 19 (2003) 7026.
 - [37] Sun J, Gao L, *Carbon* 41(5) (2003) 1063.
 - [38] Lee S, Sigmund WM, *Chem Commun* (6) (2003) 780.
 - [39] Jitianu A, Cacciaguerra T, Benoit R, Delpeux S, Béguin F, Bonnamy S, *Carbon* 42(5-6) (2004) 1147.
 - [40] Chen CS, Chen XH, Yang Z, Li WH, Xu LS, Yi B, *Diam Relat Mater* 15 (2006) 151.
 - [41] .T. Thostenson, Z. Ren, T.-W. Chou, *Compos. Sci. technol.* 61 (2001) 1899.
 - [42] J.R. Wood, Q. Zhao, M.D. Frole, E.R. Meurs, A.D. Prins, t. Peijs, D.J. Dunstan, H.D. Wagner, *Phys. Rev. B* 62 (2000) 7571.
 - [43] .S. Schadler, S.C. Giannaris, P.M. Ajayan, *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998) 3842.
 - [44] T. Kuzumaki, O. Ujiie, H. Ichinose, K. Ito, *Adv. Emg. Mater.* 2 (2000) 416.
 - [45] J.S. Sakamoto, B. Dunn, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) A26.
 - [46] N.V. Hieu, L.T.B. Thuy, N.D. Chien, *Sens. Actuators B* 129 (2008) 888–895.
 - [47] Y.-L. Liu, H.-F. Yang, Y. Yang, Z.-M. Liu, G.-L. Shen, R.-Q. Yu, *Thin Solid Films* 497 (2006) 355–360.
 - [48] B.-Y. Wei, M.-C. Hsu, P.-G. Su, H.-M. Lin, R.-J. Wu, H.-J. Lai, *Sens. Actuators B* 101 (2004) 81–89.
 - [49] N.V. Hieu, N.A.P. Duc, T. Trung, M.A. Tuan, N.D. Chien, *Sens. Actuators B* 144 (2010) 450–456.
 - [50] J. Gong, J. Sun, Q. Chen, *Sens. Actuators B* 30 (2008) 829–835.
 - [51] R. Leghrib, A. Felten, J.J. Pireaux, E. Llobet, *Thin Solid Films* 520 (2011) 966–970.
 - [52] O.A. Sahraei, A. Khodadadi, Y. Mortazavi, M.V. Naseh, S. Mosadegh, *Engineering and Technology* 49 (2009) 185–188.
 - [53] YL. Liu, HF. Yang, Y. Yang, ZM. Liu, GL. Shen, RQ. Yu, *Thin Solid Films*, 497, (2006) 355–360.
 - [54] E. Ljubovic, K. Hernadi, J.W. Seo, L. Thiên-Nga, L. Forró, *Chem. Phys. Lett.* 378 (2003) 9.
 - [55] Guodong Du, Chao Zhong, Peng Zhang, Zaiping Guo, Zhixin Chen, Huakun Liu, *Electrochimica Acta* 55 (2010) 2582–2586.
 - [56] Dengsong Zhang, Chengsi Pan, Liyi Shi, Hailing Mai, Xiaohong Gao, *Applied Surface Science* 255 (2009) 4907–4912.
 - [57] Lukman Noerochim, Jia-Zhao Wang, Shu-Lei Chou, Hui-Jun Li, Hua-Kun Liu, *Electrochimica Acta* 56 (2010) 314–320.
 - [58] A.Z. Adamyan, Z.N. Adamyan, V.M. Aroutiounian, A.H. Arakelyan, J. Turner, K. Touryan, *Int. J. of Hydrogen Energy*, 32 (2007) 4101–4108.
 - [59] A.Z. Adamyan, Z.N. Adamyan, V.M. Aroutiounian, K.D. Schierbaum, S-D. Han, *Armenian J. of Physics* 2 (2009) 200–212.

-
- [60] A.Z. Adamyan, Z.N. Adamyan, V.M. Aroutiounian, A.H. Arakelyan, Int. Sci. J. Alternative Energy and Ecology, 9(41) (2006) 11-16.
 - [61] G.M. An, X.R. Zhang, Z.J. Miao, S.D. Miao, K.L. Ding, Z.M. Liu, Nanotechnology 18 (2007) 435707.
 - [62] Y.H. Yang, L.L. Wang, Mater. Lett. 61 (2007) 3705-3707.
 - [63] H.C. Chiu, C.S. Yeh, J.Phys. Chem. C 111 (2007) 7256.
 - [64] V.M. Aroutiounian, V.M. Arakelyan, E.A. Khachaturyan, G.E. Shahnazaryan, M.S. Aleksanyan, L. Forro, A. Magrez, K. Hernadi, Z. Nemeth, Sensors and Actuators B 173 (2012) 890-896.