

SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM

Természettudományi és Informatikai Kar

Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék

Vegyész MSc



TUDOMÁNYOS DIÁKKÖRI DOLGOZAT

**Kétkomponensű oxidréteggel bevont többfalú
szén nanocső kompozitok előállítása és
vizsgálata**

Készítette: Pogonyi Andrea,

Vegyész MSc szakos hallgató

I. évfolyam

Témavezetők: Dr. Hernádi Klára Éva, egyetemi tanár

Berki Péter, PhD hallgató

Szeged, 2014.

Tartalom

1.	Bevezetés	1
2.	Irodalmi áttekintés	3
2.1.	Szén nanocsövek	4
2.1.1.	Általános tulajdonságok	4
2.1.2.	Szén nanocsövek előállítása	6
2.1.3.	Szén nanocsövek tisztítása, funkcionálizálása	7
2.1.4.	Szén nanocsövek felhasználása	9
2.2.	Kompozitok	11
2.2.1.	Általános tulajdonságok	11
2.2.2.	Szén nanocső alapú kompozitok	13
2.2.3.	Kompozitok előállítása	13
2.3.	Az indium-oxid és az ón-dioxid	14
2.3.1.	Indium és az ón	14
2.3.2.	Indium-oxid nanostruktúrák	15
2.3.3.	Ón-dioxid nanostruktúrák	16
2.3.4.	Az indium-oxid és az ón-oxid	16
2.4.	Vizsgálati módszerek	18
2.4.1.	Elektronmikroszkópok (EM)	18
2.4.2.	Energiadiszperzív röntgenanalízis (EDX)	20
2.4.3.	Röntgendiffraktometria (XRD)	21
2.4.4.	Raman-spektroszkópia	21
3.	Célkitűzés	22
4.	Kísérleti rész	23
4.1.	Felhasznált anyagok	23
4.2.	SnO ₂ -In ₂ O ₃ /MWCNT nanokompozitok előállítása	23
4.3.	Kompozitok jellemzése	25
5.	Eredmények	26
5.1.	Elektronmikroszkópos vizsgálatok (TEM, SEM)	26
5.2.	Röntgendiffrakciós (XRD) vizsgálat	32
5.3.	Raman-analízis	36
5.4.	Energiadiszperzív röntgenanalízis (EDX)	39
6.	Összefoglalás	40
	Köszönetnyilvánítás	41
	Függelék	42
	Irodalomjegyzék	46

1. Bevezetés

A nanotechnológia szóról szinte mindenki hallott már, de ha megkérnénk egy e területen nem jártas embert, hogy fejtse ki a lényegét, akkor igen csak el kell gondolkodnia, hogy egy átfogó definíciót alkosson rá. Odáig a legtöbb ember eljut – középiskolai tanulmányai alapján –, hogy a „nano” az nagyon kis nagyságrendet jelent, amiben igazuk is van, mivel a nano az adott mértékegység 10^{-9} -ed részével egyenlő. Azaz nagyon lesarkítva a nanotechnológia nagyon kisméretű anyagokkal foglalkozó tudományágakból tevődik össze. Viszonylag új terület, mely igazán a 20. század végétől kezdte meg a fejlődését. Olyan technikák és kutatások összessége, melyekben az anyagi világot atomi és/vagy molekuláris szinten szemléljük, vagyis az atomokat és molekulákat egyenként nézzük, mozgatjuk, majd rakjuk össze, akár csak az építőkövét. Ebben jelentősen eltér a klasszikus technológiától, ahol a feleslegből állítjuk elő a javakat, vagy éppen „kifaragjuk” egy nagyobb nyersanyagból. Ezzel szemben a nanotechnológiában nincs veszteség, mivel úgy rakjuk össze a dolgokat, ahogyan mi szeretnénk, nagy precizitással, előre megtervezve, mindezt nanométeres tartományban, utat nyitva a jövőben való sikeres felhasználásokhoz.

A nanotechnológia területén igen nagy beruházások történtek és történnek ma is. Különösen nagy szerepe lehet az egészségügy területén, például az újfajta protéziseknél, ahol nanoezüsttel vonják be a felületet, ezáltal megakadályozva a bakteriális fertőzéseket. De létrehoztak már mesterséges izomszálakat is szén nanocsövekből, melyek hajlékonysága sokkal nagyobb, mint az eddigi mesterséges izomszálaké. Felválthatják az eddigi szennyvíztisztító eljárásokat is, mivel kikísérleteztek olyan nulla vegyértékű novosavat, mely képes semlegesíteni a talajvíz szennyezettségét, de akár a már említett nanoezüst is alkalmas lehet a vizek fertőtlenítésére, illetve kísérleteztek olyan reverz ozmózis technológiával is, amelyhez szén nanocsöveket használtak fel a tengervíz sótlánítására. Lehetett hallani már olyan ún. elektromos orr kifejlesztéséről is, mely a gázérzékelésen alapul, illetve elkezdtek fejlődni a nanobevonatok, melyekkel akár öntisztuló felületeket hozhatunk létre, vagy nagy szerepe lehet a fényképezésben, ahol molekulányi vastagságú /nanokristály/ bevonatot képeznek a lencsék felületén, ezáltal elkerülve a fényvisszaverést, és az ebből adódó ún. szellemképeket, elmosódásokat. Ráadásul nagy fejlődést mutat a kémia terén is a nanotechnológia, leginkább a katalízis területén, ahol a szelektivitás magas értéken tartása lett a cél különféle reakciókban. Jellegzetes tulajdonságaik miatt ígéretes katalizátorhordozók lehetnek a szén nanocsövek, kombinálva különféle anyagokkal.

Munkám folyamán a Szegedi Tudományegyetem Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszéken tevékenykedtem a Dr. Hernádi Klára által vezetett kutatócsoportban. A csoport tagjai különféle nanokompozitok előállításával és jellemzésével, szén nanostruktúrák szintézisével, illetve az előállított kompozitanyagok fotokatalitikus vizsgálatával foglalkoznak. A csoportnak 2013 februárja óta lehetek a tagja, ahol már egy korábbi munkám során indium-oxidból és többfalú szén nanocsőből álló kompozitokat hoztam létre, amelyeket különböző hőmérsékleteken hőkezelttem, majd vizsgáltam a szerkezetüket. Ezeket a különféle eljárással előállított kompozitanyagokat katalizátorként használtam a fotokatalitikus vizsgálataimhoz, elemezve, hogy milyen hatékonysággal bírnak szerves szennyezők vizes közegben történő lebontása esetén. Jelenlegi kutatómunkám pedig ennek egyféle folytatása: ezúttal indium-oxidból, ón-oxidból és többfalú szén nanocsőből álló kompozitokat állítottam elő különböző szintézisparaméterek mellett, majd különféle anyagvizsgálati módszerekkel elemeztem, hogy milyen szerkezetű és morfológiájú kompozitokat kaptam.

2. Irodalmi áttekintés

A szénnek többféle módosulatát ismerjük, elsősorban az amorf szenet, a grafitot és a gyémántot, illetve az utóbbi években felfedezték a fulleréneket, a szén nanocsöveket és a grafént is.

A szénszálak/-szén nanocsövek múltja nem nevezhető túl réginek, csupán a 19. század végétől, de inkább a 20. századtól indult meg az érdeklődés irántuk. Az első kutatás 1889-re tehető, amikor Schützenberger és társai [1], illetve Pélabon [2] az Edison féle szénszálás izzólámpából kiindulva, a szén párolgását tanulmányozták és szénszálak növekedésére lettek figyelmesek. Ezen kutatást azért fontos megemlíteni, mert a szén párolgását kihasználva kaphatunk szén nanocsöveket is (lásd 2.1.2. pont). Habár az akkori technológia fejletlensége miatt még nem tudták bizonyítani- mivel az ekkori mikroszkópok csak mikrométeres tartományban működtek - megvan rá az esély, hogy nem csupán szénszálakat, hanem szén nanocsöveket is előállítottak. Így tekinthetjük őket a szén nanocsövek legelső kutatóinak, hiszen annyit biztosan megállapítottak, hogy a szén nanocsövek keletkezése egy kétlépéses folyamatból származhat, melyben az első lépés egy katalitikus növekedés, míg a második lépésben katalizátortmentes szén rakódik le magas hőmérsékleten [3].

1939-ben a transzmissziós elektronmikroszkópok megjelenésével jelentős előrelépéseket tudtak tenni a kutatók a szénszálak jellemzésében, és 1952-ben Radushkevich és társai [4] nanoméretű cső alakú szénszálakra lettek figyelmesek egy ilyen elektronmikroszkópos felvételen. Habár kimutatták az üreges nanocsövek létezését, nem tudták közölni ezt az észrevételüket az akkoriban lejátszódó hidegháborús körülmények miatt, így a világ nem őket tartja a szén nanocsövek felfedezőjének [3].

A kutatók az 1960-as évektől olyan módszert kerestek, melynek révén nagy szilárdságú és nagy rugalmassági modulusú szénszálakat hozhatnak létre. Így terjedt el a **CVD** (**C**hemical **V**apor **D**eposition) eljárás, azaz a kémiai gőzleválasztás módszere, mellyel sikeresen szintetizáltak effajta szénszálakat. Az elsők közt voltak pl. Oberlin és társai, akik 1976-ban a szén nanocsövek katalitikus növekedését észlelték [5]. Vizsgálataik során a nagyított mikroszkópos felvételeken egyéb szénmódosulatok mellett nanocső struktúrát véltek felfedezni, ám a képek minősége miatt nem voltak ebben egészen biztosak, továbbá a nanocső falainak számát sem tudták még meghatározni [6].

1981-ben megalkották az ún. pásztázó alagúteffektus-mikroszkópot, melynek később igen nagy jelentősége volt a nanotechnológia fejlődésében [7], valamint meg kell továbbá említeni a fullerének felfedezőit is (Sir Harry Kroto-t és társait) [8], akik egy hatvan atomból felépülő,

tökéletesen gömb alakú, 1 nm átmérőjű molekulát fedeztek fel - a C_{60} -at -, mely felfedezésükért a kutatók 1996-ban Nobel-díjat kaptak. Ennek a molekulának a szerkezete pontosan olyan, mint egy futball labda, ugyanis öt-és hatszögekből épül fel [9]. 1990-ben Donald Huffman és Wolfgang Krätschmer kifejlesztettek egy olyan ívkisülési eljárást, mellyel makroszkopikus mennyiségű fullerén állítható elő [10].

1991-ben Sumio Iijima az elektromos ívkisülést tanulmányozta és koromszemcséket vizsgált egy Krätschmer típusú reaktorban, hélium atmoszférában, mely vizsgálatai során többfalú szén nanocsöveket vélt felfedezni csiszolt grafit részecskékkal egyetemben. Az elektronmikroszkópos felvételeken hosszú, szálszerű alakzatokat látott a szénrészecskék között. Ezek szén atomokból épültek fel, rendezetten helyezkedtek el, és nagyon vékony, hosszú molekulák voltak. Megállapította, hogy az általa vizsgált minták nem mások, mint a szén nanocsövek, azon belül is egyfalú szén nanocsövek (**SWCNT** – **Single-Walled Carbon Nanotube**) voltak, de rájött, hogy a nanocsövek növekedése katalizátor nélkül is lehetséges, azaz beindította a többfalú szén nanocsövek (**MWCNT** – **Multi-Walled Carbon Nanotube**) felé irányuló kutatásokat is. Ezt a felfedezését ebben az évben közölte is a Nature című folyóiratban, így a jelenkor Iijima-t tartja a szén nanocsövek felfedezőjének [3] [11] [12].

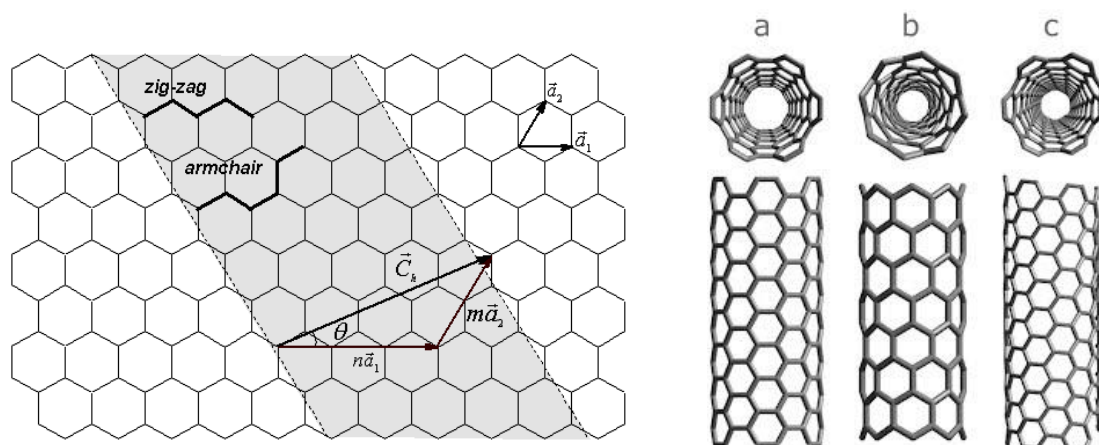
Iijima óta a makroszkopikus mennyiségű gyártásnak köszönhetően és az egyre nagyobb érdeklődés miatt, eljutottunk oda, hogy akár már a hétköznapi életünkben is találkozhatunk a szén ezen módosulataival, hiszen rengeteg előnyös mechanikai és elektromos tulajdonságokkal bírnak.

2.1. Szén nanocsövek

2.1.1. Általános tulajdonságok

Mint már említettem is két fő típusba sorolhatjuk a nanocsöveket: egyfalú és többfalú szén nanocsövek. Az egyfalú nanocsövek úgy képzelhetők el, mintha egy egyetlen grafén síkot tekernénk fel tökéletes hengerré. E henger átmérője a nanométeres tartományban van, míg hossza akár több tíz mikron is lehet [13]. A kis átmérőnek köszönhetően kevesebb szénatomot tartalmaz és a nagy hosszúság-átmérő arányból adódóan a szén nanocsövek egydimenziós rendszert alkotnak [14]. A többfalú nanocsöveket úgy tekintjük, mintha több (akár 2 és 100 db közötti) egyfalú nanocsőből épülnének fel egymáshoz képest koncentrikusan elhelyezkedve, úgy, hogy a hengerek egymástól 0,34 nm távolságban vannak [13].

A szén nanocsövek atomi szerkezete jellemezhető a csövek kiralitásával, amit a kiralitási vektorral ($\vec{C}_h$) és a kiralitási szöggel definiálhatunk (θ) (1. ábra). A kiralitási vektor az alábbi összefüggéssel írható le: $\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$. Ahol n és m a rács transzlációs indexei (egész számok), $\vec{a}_1$ és $\vec{a}_2$ pedig az egységvektorok. Ezek alapján kétféle szerkezetet különböztethetünk meg: akirális és királis csöveket. Az akirális szerkezetek szabályosnak nevezhetők, ugyanis a kiralitási szög lehet nulla ($\theta=0^\circ$), amikor is „karosszék” típusú nanocsövekről beszélünk (2. ábra), míg ha a kiralitási szög 30° ($\theta=30^\circ$), akkor azokat „cikk-cakk” nanocsöveknek hívjuk (2. ábra). Nem speciális esete a királis forma, amikor ez a szabályosság nem figyelhető meg, ekkor $0^\circ < |\theta| < 30^\circ$ (2. ábra). A kiralitási vektorok karosszék típus esetén (n, m) , míg cikk-cakk változatnál $(n, 0)$ [15].



1. ábra: Hexagonális grafén sík feltekeréséből keletkező szén nanocső

2. ábra: Egyfalú szén nanocsövek típusai:
a) karosszék; b) cikk-cakk; c) királis

Forrás: <https://sites.google.com/site/cntcomposites/structure-of-cnts>

A kiralitási vektortól függően a szén nanocsövek fémes illetve félvezető tulajdonságokkal bírnak [16] [17]. Akkor fémes egy szén nanocső, ha $m=n$ vagy $|m-n| = 3i$, ahol i egész szám. Hozzávetőlegesen az egyfalú szén nanocsövek egyharmada ide tartozik, míg kétharmada félvezető [18]. Kísérleti eredmények alapján tudhatjuk, hogy a fémes típusoknál 10^5 - 10^6 S/m a vezetőképesség, míg a félvezető csöveknél csupán 10 S/m [17]. A többfalú szén nanocsövek között gyakran találhatunk olyan 1D-s vezetőket, melyek igen jelentős elektromos vezetőképességgel rendelkeznek [19]. Az ő fémes tulajdonságaik a csövek összetett szerkezetének köszönhető, ahol további elektromos kölcsönhatás megy végbe a nanocsövek között, habár általában a külső palást szerkezete határozza meg a tulajdonságokat.

Köztudott, hogy a gyémántnak igen nagy a hővezető képessége, ám kimutatták, hogy a szén nanocsöveknek legalább kétszer akkora [20] [21]. Ennek értéke egyfalú szén nanocsövek

esetén akár $6000 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ is lehet - míg többfalú szén nanocsövek esetén $3000 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ -t mutattak ki - tengelyirányban, míg sugárirányban ez az érték sokkal kisebb [22] [23] [24].

Mechanikai tulajdonságaik vizsgálatával számos kutatás foglalkozott, míg meg nem állapították, hogy az egyfalú szén nanocsövek szakítószilárdsága akár 13-52 GPa is lehet, Young-modulusa pedig 320-1470 GPa-ig terjed, míg többfalú szén nanocsöveknél a szakítószilárdság 11-63 GPa, Young-modulusuk pedig kicsivel kevesebb, 270-950 GPa [25]. Ezek alapján elmondhatjuk, hogy a szén nanocsöveknek igen jók a mechanikai tulajdonságai: például az acéllal összehasonlítva, annak szakítószilárdsága csupán 0,44-0,93 GPa, míg Young-modulusa 108-212 GPa, vagyis a szén nanocsövek könnyen hajlíthatók, hamar visszanyerik alakjukat, míg ezzel szemben az acél sokkal ridegebb, törékenyebb anyag.

2.1.2. Szén nanocsövek előállítása

A szén nanocsövek kiváló tulajdonságai miatt felmerült az igény nagyobb mennyiségű előállításukra, ám mivel természetes állapotban nem fordulnak elő, így csak mesterségesen állíthatjuk elő őket. Most ezen előállítási módszereket mutatom be és fejtem ki kicsit részletesebben.

Az első előállítási módszer az elektromos ívkisüléses technológia. Iijima is már ezzel a módszerrel állította elő a többfalú szén nanocsöveket, és ahogy már említettem is, ehhez Krätschmer típusú reaktort használt, melynek lényege, hogy az ívkisülés két grafitelektród között jön létre, nemesgáz atmoszférában (He, Ar) [26]. Az egyik grafitelektród rögzíthető, ez a katód, míg a másik (az anód) mozgatható. Az anódot addig mozdítják a katód felé, míg ki nem alakul az ívkisülés. Ez a távolság kisebb, mint 1 mm, és az ekkor átfolyó áram erőssége akár 100 A is lehet. A folyamat során magas hőmérséklet keletkezik (akár $3000\text{-}3200^\circ\text{C}$ is lehet), melyen az anód már elpárolog és ezzel a tömegcsökkenéssel arányosan képződnek a szén nanocsövek a katódon (és a reaktor falán). Kétféle anódot szoktak használni: amennyiben nagytisztaságú grafitot alkalmaznak, akkor többfalú szén nanocsöveket, illetve szén nanorészecskéket kapnak termékként [27], ugyanakkor használhatnak akár fémekkel kevert grafitot is, amit az anód belsejébe töltenek. Ilyenkor a szénnel együtt a fém is elpárolog, így a kapott szénformák tulajdonsága is változik [28]. Általában olyan többfalú szén nanocsöveket kapnak, amik tartalmazzák a fém részecskéket, illetve keletkeznek egyfalú nanocsövek, melyek kötegekbe rendeződnek (a van der Waals kötőerők hatására), valamint a termékek közt található még fullerének is [29] [30]. Az eljárás előnye, hogy a keletkezett termékekben igen csekély a szerkezeti hiba, viszont hátránya, hogy az így előállított nanocsövek meglehetősen rövidek.

Egy másik módszer a lézeres elpárolgatás. Lényege, hogy a szénforrást nemesgáz atmoszférában (He, Ar) párolgatják el lézerimpulzussal [31] [32]. A grafitömböt egy hosszú kvarccső közepébe helyezik, mely cső eztán egy $\sim 1200^{\circ}\text{C}$ -ra felfűtött kemencébe kerül, és a lézert bekapcsolva a szénforrás elpárolog. A lézersugár magas hőmérsékletű szénplazmát hoz létre, amelyet az áramló nemesgáz „kimos” a magas hőmérsékletű tartományból, és a keletkező termékek a kvarccső végén, a vízűtött részen rakódnak le. Itt is kétféle termék állítható elő, ugyanis nagy tisztaságú grafitot használva többfalú szén nanocsövet kapnak [31], melyek általában zárt végűek (egy ún. „sapka” zárja le, mely ötszögeket is tartalmazhat). Továbbá egyfalú szén nanocsövek is keletkezhetnek, ha a szénforrás tartalmaz kis mennyiségben valamilyen átmenetifémet. Ezt az eljárást ritkán alkalmazzák, mivel meglehetősen drága a lézer miatt, viszont előnyei közé sorolható, hogy a hőmérséklet szabályozásával jól beállítható a kapott nanocső-termék átmérője.

Rendkívül ismeretes a katalitikus kémiai gőzleválasztás, azaz a **CCVD** eljárás (**Catalytic Chemical Vapour Deposition**). Szénforrásként általában gáz halmazállapotú anyagokat, különösen szénhidrogént használnak, melyeket nitrogénnel, vagy argonnal kevernek. A reakció itt már jóval alacsonyabb hőfokon megy végbe, mint az előzőeknél, ugyanis itt elegendő $700\text{--}900^{\circ}\text{C}$. Az ehhez használt berendezés egy olyan csőkemence, melynek hőmérséklete szabályozható, és amelyen belül található meg a kvarc-reaktor. A termékek mennyiségét és minőségét több paraméter is befolyásolhatja, mint például a fém-katalizátor és a hordozó minősége, a gázáram, a szénforrás, a hőmérséklet és a reakcióidő. Katalizátorként leggyakrabban átmenetifémeket - pl. vasat, kobaltot, nikkelt vagy vanádiumot - használnak, hordozóként pedig szilícium-oxidot, alumínium-oxidot, szilikagélt és különféle pórusos zeolit szerkezeteket alkalmazhatnak [33]. Ha többfalú szén nanocsöveket szeretnének kapni, akkor acetilént, etilént vagy benzolt használnak alapanyagként, míg egyfalú nanocsövek előállításához a legjobb a metán, termikus stabilitásának köszönhetően. Az eljárás előnyei közé tartozik, hogy alacsonyabb hőmérséklet is elegendő, továbbá ipari mennyiségben is kivitelezhető az előállítás. Hátránya viszont, hogy a keletkezett többfalú szén nanocsövek szerkezete nem tökéletes, és csak bizonyos mértékig érhető el a reakciókörülmények szabályozásával a kívánt nanocső struktúra.

2.1.3. Szén nanocsövek tisztítása, funkcionálizálása

A szén nanocsövek előállítása során mindig keletkeznek olyan melléktermékek, melyek nem kívánatosak, zavarhatják a későbbi felhasználást. Melléktermék lehet pl. az amorf szén, az alkalmazott katalizátor maradványai, és a hordozó is. Ezekről meg kell szabadulnunk, hogy

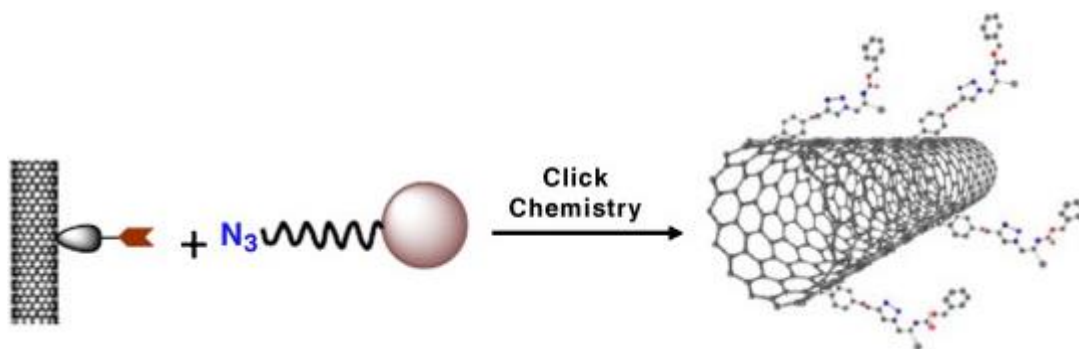
tisztán szén nanocsöveket kapjunk végtermékként. A tisztítás történhet egyetlen lépésben, illetve úgy, hogy először a katalizátortól és a hordozótól szabadulunk meg és utána távolítjuk el a szén szennyezőket.

A kezdetekben szűréssel, kromatográfiával, és a szonikált részecskék centrifugálásával, majd ülepítésével próbálták elválasztani a nanocsöveket a szénrészecskéktől, nem túl nagy sikerrel. Habár a szűrés viszonylag jól használhatónak bizonyult, azonban e technológiának a legnagyobb hátránya, hogy rendkívül időigényes [34].

A szűrésnél sokkal inkább elterjedtebbek az oxidációs technikák. Ezekből kétfélet különböztethetünk meg: gáz-, illetve folyadékfázisú oxidációt. Gázfázis esetén végezhetjük az Ebbesen által is használt tisztítást, melyet atmoszférikus nyomású levegőben, illetve oxigénben végzett 750°C-on [35], továbbá lehetséges a tisztítás ózonnal is, melyet Kiricsiék sikeresen alkalmaztak [36]. Folyadékfázis esetén, hidrogén-peroxidos oxidációt [37] vagy kálium-permanganátos oxidációt szokás alkalmazni, viszont itt nagymértékű sérülés következik be a nanocsövek szerkezetében, ezáltal jelentős eltérést produkálva a kiindulási állapothoz képest [38] [39].

Az előbbi eljárásoknál sokkal népszerűbb a savas kezelés, melyeknél olyan savakat használnak, amik erősen oxidáló hatásúak (HNO_3 , H_2SO_4), így egyaránt oxidálni képesek a katalizátort és a szenet is. E mellett használható még tisztításra sósav (HCl) is. A sósavas tisztítás során pár órát kevertetik a nanocsöveket 10%-os sósavban, majd leszűrik a nanocsöveket, és először szintén sósavval mossák őket majd pedig desztillált vízzel egészen addig, míg a szűrlet pH-ja semleges nem lesz. Ezt követően kiszáritják a tisztított szén nanocsöveket. Az általam használt szén nanocsövek is ezen a módon lettek megtisztítva. A tisztítás után funkcionálizálhatjuk is a csöveket, melynek révén részben megváltoztathatjuk tulajdonságaikat.

Funkcionalizálás alatt azt értjük, mikor funkciós csoportokat kötünk a nanocsövek felületére (3. ábra). Ezek a funkciós csoportok egyébként reakcióba is vihetők [40].



3. ábra: A funkcionálizálás tipikus sémája. (Forrás: www.sciencedirect.com)

Funkcionalizálás terén megemlíthető például a halogénezés, amelynél legelterjedtebb a fluorozás. Az ezzel kapcsolatos kutatások célja az volt, hogy megállapítsák, ártalmas-e a nanocsövekre a fluor, hiszen ez erősen oxidáló sajátosságú anyag. Háromféle hőmérsékleten végezték el a fluorizálást, majd a fluor eltávolítására hidrazint (N_2H_4) használtak. Arra jutottak, hogy $325^\circ C$ felett a nanocsövek sérülés nélkül „élték túl” a fluorizálást és a hidrazin is tökéletesen alkalmas volt a defluorizálásra. Kimutatták, hogy a fluor ezen a hőmérsékleten kovalens kötéssel kapcsolódik a nanocsövekhez, miközben C_2F sztöchiometriájú anyag keletkezik. Megfigyelték továbbá, hogy az elektronszerkezet megváltozásával, a kapott nanocső szigetelőként viselkedik [41].

Funkcionalizálásra kiválóan alkalmas a kutatócsoportom által is használt salétromsav is. Hasonlóan a sósavas tisztításhoz, először tömény salétromsavban kevertetjük hosszabb ideig a nanocsöveket, majd ugyanúgy leszűrjük, desztillált vízzel átmossuk, és kiszárítjuk őket. Az ilyen oxidáló savak hatására felnyílnak a nanocsővégek, így például meg lehet tölteni őket fémekkel is, valamint az oxidált felületű csövekre könnyebben vihetők fel pl. szervesetlen fém-oxid rétegek.

Ma a funkcionalizálás anyagilag nem legkifizetődőbb, így rengeteg kutatás folyik annak érdekében, hogy olcsóbbá tegyék. Például egy ilyen, hogy a készített kompozit-elemeket vizsgálják, hogy mit történik elektron-besugárzás hatására. Azt már megfigyelték, hogy a nanocsövek összekapcsolódnak egymással, így akár nanocső-térháló jöhet létre, továbbá a nanocsöveket így szénhidrogénnel is össze tudnák kapcsolni.

2.1.4. Szén nanocsövek felhasználása

Ahogy már említettem a szén nanocsöveknek igazán jó tulajdonságaik vannak mind mechanikailag, mind elektromos- és hővezető képesség terén, így felhasználásuk szinte az élet minden területén jelen van, vagy a későbbiekben jelen lehet. Manapság rohamosan terjednek az LCD- és érintőképernyős kijelzők, továbbá a napelemek piaca is beindult az utóbbi időben. Ezen eszközök alapja legfőképp az indium (és az ón, vagyis pontosabban az ITO = indium-oxid/ón-oxid), aminek a mennyisége azonban a folyamatos használat miatt jelentősen megcsappant, és mivel új lelőhelyeket nem igazán találnak, következésképpen 2020-ra akár el is fogyhat a jelenlévő mennyiség, melynek eredményeként nem tudnának miből érintőképernyőt előállítani, habár meg kell jegyezni, hogy az indium újra felhasználható [42] [43]. Ennek a tendenciának a hatására elindultak olyan fejlesztések, melyek célja, hogy szén nanocsövekkel helyettesítsék az eddigi alapanyagot, mivel esetükben már kis feszültség hatására nagy elektromos térerősség alakul ki, ami könnyedén szakít ki elektronokat a

nanocsőből. Továbbá ultravékony, hajlékony, átlátszó, és elektromosan vezető filmet tudnak képezni egyfalú szén nanocsövekből. Mindezek ismeretében létrehozhatnak olyan lapos képernyőket, melyek nagy felbontásúak, nagy fényerejű és éles képet biztosítanak, mindamelllett, hogy könnyűek, kisebb teljesítménnyel működnek és bármilyen látószögből jól láthatóak. Ilyeneken dolgozik a Samsung és a Motorola cég is [44].

A jövőben szén alapú lehet például a számítástechnika is, hiszen olyan számítógépet hoztak létre, melyet a milliárdnyi mennyiségű szilícium helyett, csupán 178 szén nanocső tranzisztor alkot. Ebben csupán félvezető nanocsövek működhetnek, mivel a fémesek kevésbé igazodnak a kvarclemezen növesztett sorba. Azért fontos, hogy vonalban legyenek, mert a kisméretű nanocsövek könnyen kicsúszhatnak helyükről és összekapcsolódhatnak más nanocsövekkel, ami a működés szempontjából nem túl szerencsés. A szén nanocső alapú számítógép tökéletes alapja lehet a későbbi számítógépeknek, habár egyelőre további fejlesztéseket igényel, hogy javítsanak a sebességén, illetve ez még igen csak költséges technológia [45]. Az IBM is bemutatott tavaly egy olyan mikrochipet, melyben az eddigi alkalmazott szilícium technológiát váltották ki szén nanocsövekkel. Ehhez több mint tízezer tranzisztort készítettek szén nanocsövekből, amit egyetlen chipbe helyeztek bele, majd tesztelték le. Nagyon valószínű, hogy a jövőben ilyen alappal működhetnek majd a mikrochipek, hiszen sokkal gyorsabbak és kisebb az energiaigényük a korábban használtakénál [46].

A szén nanocsövek kiváló mechanikai tulajdonságait is ki tudjuk használni. A nanocsöveket ugyanis be tudjuk ágyazni kompozit anyagokba, ami által hajlékony, nagy szakítószilárdságú, de mégis könnyű anyagokat hozhatunk létre. Ilyen anyagokat elsősorban a járművek vázáinak erősítéséhez használnak. Bár jelenleg inkább még szénszálakat alkalmaznak, mivel a szén nanocsövekkel történő erősítés egyelőre meglehetősen drága, de például 2006-ban a Tour de France győztesének a szénszálak kerékpár váza szén nanocsövekkel volt erősítve, súlya pedig csupán csak 1 kg volt. Alkalmazzák ezeket egyéb sportszerek gyártásánál is: pl. teniszütők, golfütők, gördeszkák, sílécek erősítésére, vagy védőfelszerelésekben, mint például bukósisakokban vagy kesztyűkben. Szintén készíthetők szupererős fonalak is, amelyek akár felválthatnák a golyóálló mellényekben használt kevlárt [44].

Az orvostudományban is felfigyeltek a szén nanocsövek jelentőségére. Egyik ilyen lehetséges alkalmazás a mesterséges izomban való felhasználás. Ez esetben azt használják ki, hogy a nanocsövek igen nyúlékony és hajlékony anyagok, illetve elektromos feszültség hatására sokkal nagyobb húzófeszültség kifejtésére képesek, mint az emberi izom [47]. A gyógyszerek szállításában is jelentős szerephez juthatnak, hiszen képesek a megfelelő szereket bizonyos sejtekhez, célszervekhez eljuttatni az emberi testben. Ennek alapja a már

korábban említett funkcionalizálás [44]. Bioszenzorként is alkalmazhatóak a szén nanocsövek, mivel alkalmasak az ún. sönt-fertőzöttségre utaló biomolekulák, illetve a vér alakos elemeinek kimutatására [48]. Fejlesztettek már olyan idegsejteket is, melyek szén nanocsöveket tartalmaztak, és megállapításra került, hogy jelenlétükkel javították a jelátvitelt a neuronok között. Olyan implantátumokat igyekeznek kifejleszteni, melyek segítségével a sérült neuronok újbóli összeköttetése révén a központi idegrendszer bizonyos sérülései helyrehozhatóak [44].

Környezetvédelmi vonatkozásban is nagy a szerepe a szén nanocsöveknek. Ilyen például az energiatárolás, ezen belül is különösen fontos lehet a hidrogéntárolás, melyet olcsón tudunk előállítani napenergia, és biotechnológiai módszerek segítségével. A nanocsövek az üregekben raktározhatnak hidrogént igen hatékonyan, hiszen két szénatomra egy hidrogénatom is juthat és ennek 80%-a szobahőmérsékleten fel is szabadítható. Mivel hidrogénből rengeteg rendelkezésünkre áll és környezetkímélő, így ez egy igazán jó technológia lenne [49]. Megoldódhatna az ivóvízhiány problémája is, hiszen folytak már kutatások a tengervíz sótlanítás terén, melyben reverz ozmózissal mentesítenék a vizet a sótól. Szén nanocsövekkel akár húszszorosára növelhető az ozmózishoz használt membránok vízáteresztő képessége a jelenleg használtakéhoz képest, így kevesebb energia-befektetéssel működhetne az eljárás, sokkal olcsóbban [50].

Egy igen extrém gondolat az űrlift megvalósítása. Ennek az ötletnek a lényege, hogy készítenének egy ~96 ezer kilométer hosszú „kötelet”, melynek egyik vége a Földön lenne rögzítve, a másik végén pedig egy ellensúly lenne, amit a Föld forgásából adódó centrifugális erő feszítene ki. Ez a kábel szén nanocsövekből készülne, mivel ezek kibírnák a nagymértékű terhelést. Ezáltal sokkal olcsóbb lehetne a szállítás pl. a Föld körüli pályán mozgó űrállomásokra, nem kellene rakétákat alkalmazni, így akár a személyszállítás is biztonságosabb volna, valamint ez lehetne az első lépés a távolabbi űr meghódítása felé [51].

Jól látszik tehát, hogy a szén nanocsövek rengeteg területen alkalmazhatóak. Már most is számos sikeres eredményt tapasztalhatunk, de azt hiszem bátran kijelenthető, hogy a jövőben még nagyobb jelentőségük lesz az élet minden területén.

2.2. Kompozitok

2.2.1. Általános tulajdonságok

A kompozitok olyan összetett anyagok, melyek két vagy több összetevőből állnak, és ezek az alkotók mind kémiai, mind fizikailag eltérnek egymástól. Előállításuk célja általában a

komponensek kombinálása annak érdekében, hogy a hasznos tulajdonságokat növeljék és a káros tulajdonságokat csökkentsék. A kompozitok egyik komponense az alapanyag, vagy mátrix, míg a másik (vagy a többi) alkotó az erősítő fázis. Az alapanyag általában polimer, fém, vagy kerámia. Ez fogja közre az erősítő anyagot, ami lehet szinte bármilyen szál vagy részecske. Fontos megjegyezni, hogy az alapanyag és az erősítő fázis önmagában nem rendelkezik olyan kimagasló tulajdonságokkal, mint a belőlük alkotott kompozit.

Kompozit például a vályog, melyben a mátrix az agyag, a fázis pedig a szalma (ezáltal kiváló hőszigetelő), vagy ismert kompozitanyag még a vasbeton, melyben acélszálak teszik erősebbé a beton szerkezetét.

Szerkezetük szerint megkülönböztetünk *szálas* kompozitokat, amikben a szál lehet üvegszál, aramidszál (ami lényegében aromás poliamidszálakból áll), polimerszál, illetve karbonszál. Ez utóbbi igen népszerű, szerkezetét tekintve pedig hatszögletű egységekből épül fel, így biztosítva a nagy szilárdságot. Ide tartoznak a szén nanocsövek is. Kerámiákban még a nikkal szál is jelentős. A szálas kompozitok révén jó szakítószilárdságú, erős anyagokat kaphatunk. Fontos alapfeltétel, hogy a mátrix nedvesítse a szálat. Ehhez a szálak felületén bizonyos esetekben bevonatokat alakítanak ki, például szénszál felületét nikkellel, vagy tantállal szokták bevonni. Saját témám esetében a szénszálakkal, vagy szén nanocsövekkel erősített kompozitok a jelentősek, ami által rendkívül erős, ellenálló, ugyanakkor könnyű anyagokat hozhatunk létre. Mivel a szén nanocsövekről tudjuk, hogy azok felülete nem igazán nedvesíthető, ezért gyakori, hogy ezen probléma kiküszöbölése érdekében fém-oxid réteget visznek fel a felületükre [53].

Egy másik csoport az ún. *szemcsés* kompozitok, melyekben a szemcsék mérete a milliméterestől a nanométeres átmérőig terjedhet. Ezek létrehozásának általában nem a szilárdság javítása a célja, hanem a keménység növelése. Ilyenek lehetnek például a csiszolószerszámok - ahol pl. SiC van polimerbe vagy fémmátrixba beágyazva -, illetve a keményfém megmunkáló szerszámok (pl. WC-Co).

Léteznek még *réteges* kompozitok, amikben a szerkezeti anyagok síkok mentén kapcsolódnak egymáshoz. Ilyenek pl. a repülőgépek burkolóelemei, vagy pl. az ajtók, amikben nagyszilárdságú alumínium- vagy titánlemezek közé polimereket töltenek. A kompozitok további csoportja a *bevonatos* kompozitok, melyek főleg gépalkatrészekben jelentősek, illetve egyéb olyan bevonatokban, melyekkel megvédjük eszközeinket a külső környezeti hatásoktól [52] [53].

Felhasználhatóságukat tekintve a különböző kompozitok tökéletesen alkalmazhatóak az autógyártás, a sport, a mezőgazdaság, az építészet területén, továbbá elektromos szigetelőknél, hőszigetelőknél, korrózióvédelem ellen, stb. [54].

2.2.2. Szén nanocső alapú kompozitok

Mint ahogy már volt is róla szó a szén nanocsöveknek kiváló mechanikai, elektromos és termikus tulajdonságai vannak, továbbá igen nagy a hosszúság/átmérő arányuk, így kiváló erősítő anyag lehet például polimer mátrixú kompozitokban. Továbbá azért is nagyon jelentősek, mert rendkívül erős kölcsönhatásokat képesek kialakítani a mátrixszal. Azonban a van der Waals kötőerők miatt - ami miatt kötegekbe állnak össze a nanocsövek - elég nehéz egyenletesen szétszórni őket a polimer mátrixban. A kötegek és az így kialakult kusza szerkezet hibahelyeket eredményez, ami csökkenti a nanocsövek hatékonyságát [55] [56]. A kompozitokba aggregátumok is kerülhetnek, melyek kedvezőtlen irányba befolyásolják, az egyébként kedvező tulajdonságokat. Ezek kiküszöbölésére a felületkezelést, illetve a különféle előállítási módszereket alkalmazhatunk, mint például mechanikai keverést vagy in situ polimerizációt [56].

A szén nanocsöveket igen előszeretettel kombinálják fém-oxidokkal is akár a jobb nedvesíthetőségért. Ezek azért jelentősek, mert sokkal nagyobb aktivitást és stabilitást mutatnak katalitikus reakciókban (például fotokatalízisben). Ilyen fém-oxid lehet a titán-dioxid, az ón-oxid, illetve az indium-oxid, stb. [57].

2.2.3. Kompozitok előállítása

Többféle módon is állíthatunk elő kompozitokat. Ahogyan már említettem megkülönböztetünk mechanikai keveréssel, in situ módszereket. A mechanikai keveréssel módszerének lényege, hogy az olvadt polimert összekeverik a nanocsövekkel, ezáltal sokkal jobb tulajdonságú polimer/nanocső kompozitokat kapnak. Az in situ polimerizációban π - π kötések alakulnak ki a polimer és a nanocső között [56].

Léteznek egyéb eljárások is. Ilyen az impregnációs és a szolvotermális módszer, melyeket én is alkalmaztam a munkám során, így ezeket az eljárásokat az alábbiakban részletesebben is kifejtem.

A két eljárás első lépései ugyanazok. A kívánt mennyiségű nanocsövet adott mennyiségű oldószerben eloszlatjuk, majd szonikáltatjuk, ami lényegében egy ultrahangos kezelés, melynek hatására a nanocsövek, vagy az éppen alkalmazott anyagok szétesnek, így az alkalmazott oldószerrel homogén szuszpenziót alkotva. Ezután a prekuzort (kiindulási anyagot) is feloldjuk az adott oldószerben, és hozzáadjuk a nanocsöveket tartalmazó

szuszpenzióhoz. Fontos, hogy az impregnálásos technikánál cseppenként adagoljuk a prekursor oldatunkat, hogy biztosítsuk a kapott keverék kellő homogenitását a bepárlás előtt.

Impregnálásnál tehát a legfontosabb a cseppenkénti adagolás, illetve a bepárlás, azaz az oldószer eltávolítása. Voltaképpen addig melegítjük és kevertetjük a mintát, míg el nem párolog az oldószer, majd ha ez megtörtént, szárítószekrényben teljesen kiszárítjuk. Ebben az esetben az alapanyag, vagy mátrix (itt: a nanocsövek) felületére rá kell tapadnia a prekursornak, így eredményezve a kívánt kompozitot.

A szolvotermális eljárásnál a hőmérséklet mellett a nyomás hatását használják fel. A prekursor-oldatot elegyítjük a nanocsöveket tartalmazó szuszpenzióval, amit ezután legalább egy órán át kevertetünk, majd egy teflon betétes acél autoklávba, azaz egy duplafalú tartályba öntjük. Ezt minél erősebben le kell zárni, mert a benne kialakuló nyomásemelkedés igen jelentős. Ezután az autokláv egy kb. 150-200°C-ra felfűtött kemencébe vagy szárítószekrénybe kerül, ahol a hőmérséklet hatására kialakuló nagy nyomás révén tapad rá a prekursor a mátrix felületére, ugyancsak kialakítva a kellő kompozitanyagot.

2.3. Az indium-oxid és az ón-dioxid

2.3.1. Indium és az ón

Az indium és az ón egymás mellett, az ötödik periódusban és a harmadik, illetve a negyedik főcsoportban, a p-mező elemei közt foglalnak helyet a periódusos rendszerben. Az indium rendszáma 49, moláris tömege 114,82 g/mol, elektronszerkezete $4d^{10}5s^25p^1$, míg az ón rendszáma 50, moláris tömege 118,69 g/mol, elektronszerkezete pedig $4d^{10}5s^25p^2$. Előfordulásukat tekintve az indium leginkább ásványokban, de csak kis mennyiségben fordul elő. Főleg egyes cink ércekben található, mint például a szfalerit (ZnS). Ezzel szemben az ónnak nagy mennyiségben előforduló ásványa pl. a kassziterit (SnO_2).

Az indium szürke színű, négyzetes rácsszerkezetű, puha, késsel vágható félvezető, melyet elektrolízissel nyernek ki a szfaleritből. Az ónnak többféle módosulata is ismert: az atomrácsos szürke ón (18°C alatt), a tetragonális fehér ón (18-161°C), illetve a rombos ón (161°C felett). Könnyen megmunkálható, nyújtható félvezető. Előállítására ón-dioxidból történik szén redukciójával.

Kémiai tulajdonságaikat tekintve igen csak megegyeznek, mivel halogénnal, illetve kénnel, szelénal és tellúrral hevítve egyesülnek. Oxigénnel is reagálnak, felhevítve oxidokat képeznek, továbbá oldódnak savakban és lúgokban is. Élettani hatásait tekintve az ón nem, az indium is csak csekély mértékben toxikus. Felhasználásuk igen sokrétű. Az indiumot alacsony

olvadáspontú ötvözetekben, csapágyakban, félvezetőkben, különféle elektronikai eszközökben használják fel. Az ónt jó megmunkálhatósága miatt régen fóliaként is használták (sztaniolpapír), de leginkább ötvözetekben alkalmazzák, csakúgy, mint az indiumot. Ilyen például a bronz, mely réz és ón ötvöze, de csapágyakban is alkalmazzák ún. fehérfémként, melyben ugyancsak a rezes ötvözik antimonnal. Ólommal ötvözve forrasztóónt kapunk, amit lágyforrasztáshoz lehet használni. Az ón egy másik népszerű alkalmazása még a fehér bádóg, melynek előállítása során vaslemezeket vonnak be ónnal, pl. konzervdobozok készítésénél.

2.3.2. Indium-oxid nanostruktúrák

Az indiumot hevítve indium(III)-oxidot (In_2O_3) kapunk. Kétféle kristályszerkezete létezik: az egyik az amorf indium(III)-oxid, mely vízben nem oldódik, csak savakban, míg a másik kristályos formája sem vízben, sem savakban nem oldható. Ez utóbbinak kétféle szerkezeti formája lehet: egyik a lapon centrált köbös forma, míg a másik a romboéderes típus. A romboéderes szerkezetet hat egybevágó, rombusz alakú lap határolja. A lapon centrált köbös formát úgy kell elképzelni, hogy az atomok egy kocka csúcspontjaiban és a lapok átlóiban helyezkednek el, így a koordinációs szám 12. Ez utóbbi szerkezeti forma viszonylag kötött.

Előállítására számos módszer létezik. Egyik a VLS, azaz a gőz-folyadék-szilárd technológia, míg a másik a VS, azaz a gőz-szilárd eljárás. Ezen kívül rengeteg egyéb kémiai előállítási módszere is létezik. Ilyen például a szol-gél eljárás, vagy a hidrotermális szintézis, esetleg az elektrokémiai eljárás. Különféle morfológiákkal állíthatók elő, mint például nanoszálakként, nanorudakként, vagy éppen nanorészecskék, nanotűk, nanotornyok, és nanoceruzák formájában. Ezeket számos paraméter befolyásolja: a reakció hőmérséklet, a vivőgáz, a szubsztrát természete, az idő, valamint további egyéb tényezők. Az említett paraméterek közül igen jelentős a hőmérséklet, ugyanis korábbi kutatások során többféle hőmérsékleten figyelték meg a keletkezett alakzatokat mikroszkóppal. 700°C -on háromszög alakzatok alakultak ki, 800°C -on nagy sűrűségű piramisokat, míg 900°C -on már szabályos oktaéder formák jelentek meg [58].

Felhasználását tekintve, ugyancsak sokféle területen alkalmazható. Jelen van elektromos készülékek töltőegységeiben, optikai bevonatokban, antisztatikus bevonatokban, fotokatalitikus szenzorokban, integrált áramkörökben, továbbá ón-dioxiddal kombinálva átlátszó bevonatokban (a már említett ITO). Szenzorokban való alkalmazása különösen jelentős, mivel felhasználható hő-, kémiai-, bio-, optikai-, stb. szenzorokban egyaránt [58].

2.3.3. Ón-dioxid nanostruktúrák

Az ónnak kétféle oxidját is ismerjük. Egyik a sztannooxid (SnO), mely egy barnás-feketés por, gyenge bázikus jelleggel, így savakkal könnyen elbomló sókká alakul. Előállítása sztannohidroxidból történik, szén-dioxid áramban történő hevítéssel. Sokkal népszerűbb oxidja a sztannioxid (SnO_2), mely a természetben kassziterit ásványként fordul elő, de az ón levegőn való égéséből is ón-dioxidot kapunk. Az ón-dioxid egy n-típusú félvezető, akár csak az indium-oxid. Szerkezete a rutilhoz hasonlóan test-központú tetragonális, éppen ezért a rutil-csoport egyik tagja. Fontos kiemelni, hogy egyedi optikai, katalitikus és elektromos tulajdonságokkal rendelkezik [59].

Előállítására többféle módszert is alkalmazhatunk. Alapvetően a hidrotermális szintézis az egyik legelterjedtebb technológia. A kívánt ón-dioxid réteg vastagsága befolyásolható a pH érték és a reakcióidő változtatásával [60]. Korábban már előállítottak belőle nanohuzalokat többféle eljárással is, mint például a VS technológiával, vagy termikus elpárologtatással, de sikeres volt a tiszta ón lézeres elpárologtatása argon/oxigén atmoszférában, illetve CVD eljárással is alkottak már mikrométeres nagyságrendű SnO_2 huzalokat. Ón-dioxid nanocsöveket is hoztak létre elektrokémiai eljárással, ahol a csövek hossza és a falak vastagsága a lerakódási idővel egyenletesen növekedett. Továbbá nanoöveket/nanocsíkokat is létrehoztak már termikus elpárologtatással [61].

Felhasználását tekintve, legígéretesebb a gázszenzorként történő alkalmazás, de katalizátorként, elektródákban, átlátszó bevonatokhoz, illetve napelemekben is helyt áll a széles tiltott sávja miatt, Li-ion akkumulátorokként is használható, a nagy tároló képessége miatt [62]. Áttetsző tulajdonságuk miatt kiválóan alkalmazhatók tranzisztorokban, rezisztorokban, fűtőelemekben, elektródákban és egyéb elektromos eszközökben [59]. A 3,6 eV-os tiltott sáv lehetővé teszi, hogy a fotokatalízisben is alkalmazzuk őket, különösen szén nanocsövekkel kombinálva létrehozott kompozitok formájában [63].

2.3.4. Az indium-oxid és az ón-oxid

Számos olyan eset van, mikor több különböző oxidból egyszerre készítenek kompozitokat, ezáltal növelve a pozitív tulajdonságaikat. Mivel az indium és az ón, illetve oxidjaik is hasonló tulajdonságokkal bírnak - többek között mindkettő n-típusú félvezető, igen széles tiltott sávval rendelkeznek, illetve potenciális jelöltek a gázérzékelésben, elektronikai eszközökben, fotokatalízisben, valamint katalizátorokként való felhasználásban -, így nem véletlen, hogy előszeretettel kombinálják őket [58] [63].

Habár már állítottak elő külön-külön is indium-oxid és ón-dioxid nanostruktúrákat, a különféle előállítási módszerek alkalmasak arra is, hogy egyszerre állítsunk elő indium-oxid/ón-dioxid nanoszerkezeteket. Pl. a legolcsóbb és legegyszerűbb eljárás a szol-gél eljárások, illetve a különböző kémiai módszerek [64]. Sok eljárás hátránya azonban az alacsony hozam és az, hogy a reakcióhoz több feltétel egyidejűleg való teljesülésére is szükség van. Ilyen például a magas hőmérséklet, a hosszú reakcióidő, a bonyolult eszközök, a toxikus anyagok, valamint különleges oldószerek és adalékanyagok [65].

Az előállított oxidok kristályszerkezetével kapcsolatban Rumyantseva és társai végeztek mélyreható kutatásokat. Céljuk volt meghatározni a kapcsolatot a kristálméretük és a felületükön lejátszódó oxigén kemisorpciója között. Meghatározták, hogy az indium-oxid 13-55 nm-t, míg az ón-dioxid a 4-43 nm-es tartományt érheti el. Arra jutottak, hogy az SnO_2 és In_2O_3 szemcsék felületének növekedése kemisorbeált oxigén atomokat eredményez, illetve a felületük csökkenése pedig az O_2^- ion disszociációjából származó aktivációs energia csökkenését eredményezi [66].

Külön kiemelném a gáz szenzorként történő alkalmazásukat. Legfontosabb környezetszennyező gázaink közé tartozik pl. a szén-monoxid és a nitrogén-oxidok. Ezek a gázok ugyebár toxikusak, és az ipari területeken, illetve a közlekedésben elég nagy mennyiségben termelődnek. Ebből kifolyólag az efféle gázokat ártalmatlanítani kell, hogy ezáltal csökkentsük a légszennyezést, és a megbetegedések számát. Itt jönnek képbe a gáz szenzorok, melyek alkalmasak lehetnek kimutatásukra már nagyon alacsony koncentrációban is. Gáz szenzorként pedig kiválóan alkalmasak a nanoméretű n-típusú félvezető oxidok. Gázszensoroknál a legmeghatározóbb szempontok a minél nagyobb szelektivitás, a stabilitás, az érzékenység, a megbízhatóság és természetesen a kedvező ár. Éppen ezért kiválóan alkalmas az SnO_2 , mert nagy a stabilitása, míg az In_2O_3 -nak magas az érzékenysége. Ezeket a tulajdonságokat elsősorban a részecske mérete, kristályszerkezete, a sav-bázis tulajdonságok és a felszín heterogenitása befolyásolja. Korábbi kutatások során megfigyelték, hogy az In_2O_3 -ból és SnO_2 -ból In^{3+} és Sn^{4+} ionok léphetnek be a rácsszerkezetbe, vagy Sn kationok az In_2O_3 rácsba, ami szilárd oldatok képződését eredményezi, mely párosulva a részecskék kis méretével, nagyobb hibát és heterogenitást okoz az érzékeny réteg felszínén, ellentétben a különálló indium-oxiddal vagy ón-dioxiddal. Az indium-ón-oxid szenzoroknak a vezetőképessége is nagyobb, mint a külön indium- vagy ón-oxidból készült érzékelőké [67]. Azt is megfigyelték továbbá, hogy a romboéderez szerkezetű ITO nanostruktúrának magasabb az érzékenysége, mint a kocka alakú szerkezetnek [68]. Felhasználásukat tekintve leginkább a szén-monoxid esetében lehetnek bevethetők, ahol szén-dioxidot kapunk vissza [67], míg

nitrogén-oxidok esetén is alkalmazható, ahol általában nitrogénné alakítjuk a toxikus gázokat [68], olyan anyagokat eredményezve, melyek a környezet szempontjából ártalmatlanok.

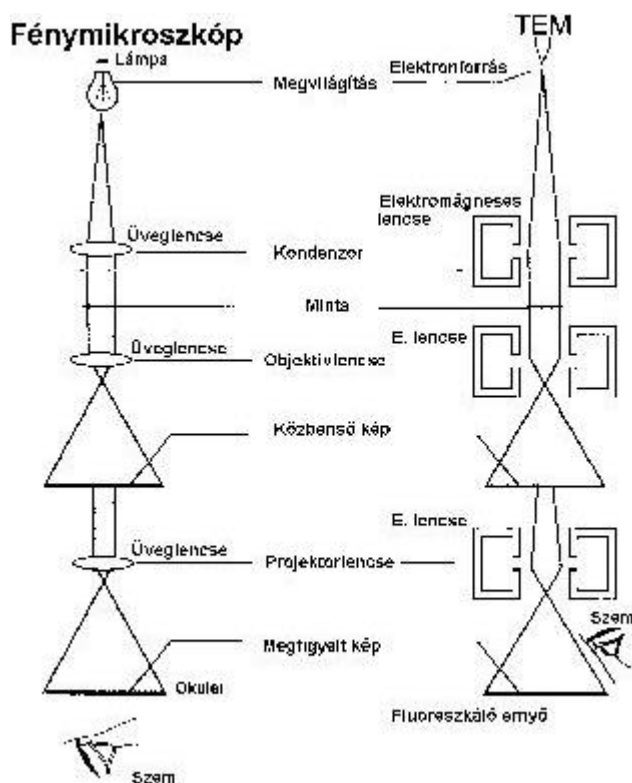
2.4. Vizsgálati módszerek

2.4.1. Elektronmikroszkópok (EM)

Az elektronmikroszkópok működési elve azonos az optikai mikroszkópokéval. A leképezést és nagyítást elektronokból álló sugárnyalábbal végzik, amelyeket elektromágneses lencsék segítségével fókuszálnak. Az elektronmikroszkópok szerkesztését képezi a megvilágító rendszer (elektronágyú), az objektívlencse és a vetítőrendszer, továbbá a tárgyasztal és a képrögzítő rendszer. Az optikai mikroszkópoktól való egyik legnagyobb eltérés, hogy az elektronmikroszkópok belsejében vákuumot hoznak létre, hiszen az elektronok csak légüres térben képesek terjedni. Továbbá elektronmikroszkópokban kétféle leképezési módot is alkalmaznak: egy mikroszkóposat, amikor is az objektívlencse képsíkját vetítjük az ernyőre, illetve diffrakciós leképezést, amikor pedig az objektívlencse hátsó fókusz síkját képezzük le.

2.4.1.1. Transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM)

A TEM alkalmas nagyon vékony ($\leq 0,1\mu\text{m}$) minták átvilágítására, ezért is jó a szén nanocsövek vizsgálatára. A minta megvilágítása, gerjesztése elektronokkal történik, melyek keresztülhaladnak a mintán. Innen a transzmissziós elnevezés. Az elektronágyúval kb. 50-100 keV energiájú elektronokkal világítják át a mintát. Míg a fénymikroszkópoknál elsősorban

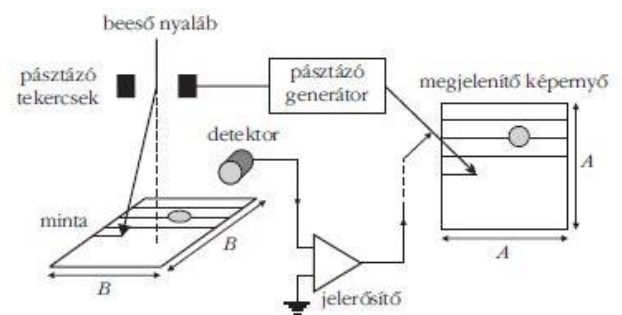
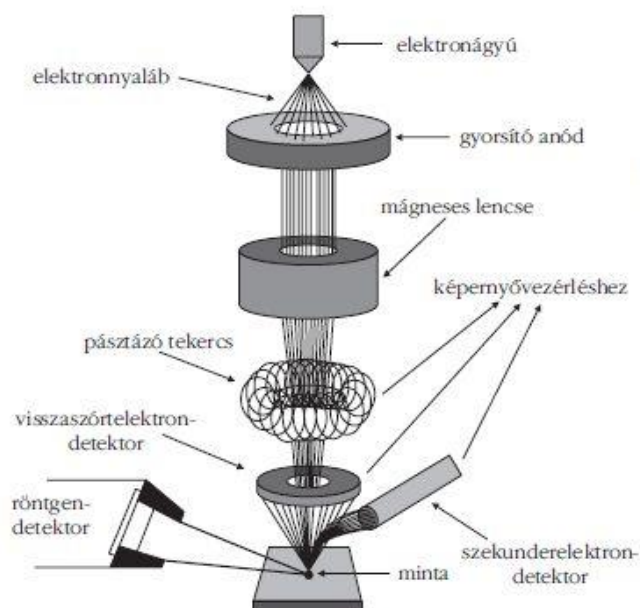


6. ábra: A fénymikroszkóp és transzmissziós elektronmikroszkóp felépítése, (Forrás: www.vilaglex.hu)

abszorpciós jelenségek játszanak szerepet a kép kialakulásában, addig a transzmissziós elektronmikroszkópoknál az elektronoptikai kép az elektronoknak a szilárd test atommagjain való rugalmas szóródását, illetve elhajlását követően jön létre. A TEM felépítését a 6. ábra szemlélteti. Az elektronforrásból kilépő elektronok az anódon áthaladva a megvilágító rendszerben a kondenzor lencséken gyűlnek össze és terülnek szét a megvilágítandó mintaterületre, úgy hogy homogén elektronsugarat alkossanak. Ez a nyaláb világítja meg a mintát, majd az objektív lencsén képződött kép a vetítő rendszer lencséire jut, amelyek a képrögzítőre közvetítik az erősen nagyított képet, ezáltal számunkra is láthatóvá válik a leképezett minta. Az elektronok szóródhatnak rugalmasan és rugalmatlanul. A rugalmatlan szóródás során az elektron más atommal ütközhet, ezáltal hullámhossza megváltozik, így zavarva a képalkotást, kromatikus hibát eredményezve. Épp ezért a képalkotásban csak a rugalmasan szóródó elektronoknak van szerepe, melyeket egy objektív diafragma segítségével kirekesztünk a képalkotásból, így árnyékot adva az elektronmikroszkópban. Akkor a legnagyobb a kontraszt, ha minél több rugalmas elektron kirekesztődik. A kép élességét a lencséken átfolyó áram megváltoztatásával változtathatjuk. A kép általában nem pontszerű, hanem kiszélesedett korong alakú, mivel a lencse nem sík felületű, hanem domború. Továbbá színhiba (kromatikus hiba) is felléphet, ha a sugárzás nem teljesen monokromatikus.

2.4.1.2. Pásztázó elektronmikroszkóp (SEM)

A pásztázó elektronmikroszkóp esetében nem keresztülmegy a sugárnyaláb a mintán, hanem egy elektronnyaláb segítségével végigpásztázzák, letapogatják a minta felületét, ezért elsősorban az alaki tulajdonságokról nyerhetünk információt. Az elektronsugárzás monokromatikus, elektromos és mágneses sugárzással eltéríthető. Kb. 0,5-30kV



7-8. ábra: A pásztázó elektronmikroszkóp felépítése és működése,
(Forrás: <http://wwwold.kfki.hu/fszemle/>)

gyorsítófeszültséget alkalmaznak és itt a TEM-től eltérően nem egy felületre, hanem egy pontra fókuszálják az elektronsugarat. A pásztázó elektronmikroszkópban is vákuumos közeget használnak az elektronok terjedéséhez. Ezek biztosítására rotációs vákuumszivattyúkat és olajdiffúziós szivattyúkat alkalmaznak, hűtésre pedig folyékony nitrogént használnak. A SEM-nél (7-8. ábra) nincs közvetlen szerepe a lencséknek, a pásztázást egy pásztázó generátor végzi. Ez jeleket generál a mintáról, amit a detektor felfog, kielemez és kép formájában láthatóvá teszi számunkra. A kapott kép fekete-fehér minőségű, és csupán a felszín domborzatát jeleníti meg, valamint vizsgált anyagok egymáshoz viszonyított helyzetét, morfológiáját. Keletkeznek szekunder és visszaszórt elektronok is, melyeknek sokkal nagyobb a jelentőségük. Pásztázó elektronmikroszkópokkal meglehetősen nagy felbontás érhető el, de ez függ az elektronnyaláb átmérőjétől, illetve a nyaláb-minta közti kölcsönhatási térfogattól. A mintának igen nagy felületét le tudja képezni, a vastagabb részokről is kapunk információt, továbbá nagy mélységélességű képet ad, ami a kis nagyítású képeken igen előnyös. Ha EDX-t (energiadiszperzív röntgen analízis) is alkalmazunk, akkor azt is megállapíthatjuk, hogy milyen kémiai elemek vannak jelen a mintában, továbbá mennyiségük is meghatározható.

2.4.2. Energiadiszperzív röntgenanalízis (EDX)

Ha elektronnyalábbal sugárzunk be egy anyagot, akkor karakterisztikus röntgensugárzást bocsát ki, melyet energia szerint felbontva energiadiszperzív röntgenspektrumot kapunk. Mivel a SEM-mel együtt alkalmazható, így itt is 30 keV-os gyorsítófeszültséget alkalmazunk, detektorként pedig lítiummal adalékolt szilícium detektort használunk. A röntgensugarak egy vékony berillium rétegen keresztül jutnak el a detektorig, amelyben a becsapódó röntgenfoton elektron-lyuk párokat kelt. Minden elektron-lyuk pár képződéséhez 3,8 eV szükséges, így a röntgenfoton energiája megkapható az elektron-lyuk párok megszámlálásával. Ezt a jelet egy multi-csatornás analizátorban erősítik fel, ahol minden csatorna egy meghatározott jelmagasságnak felel meg. Azaz a csatornák azt jelölik, hogy hány foton található egy adott energiaintervallumban. Ahhoz, hogy megkapjuk a mintánkban lévő elemek koncentrációját, meg kell határoznunk a hozzájuk tartozó görbe alatti területek nagyságát, és ezek arányaiból megkaphatjuk a relatív koncentrációt. Ez függ a rendszámtól (Z), az abszorpciótól (A) és a fluoreszcenciától (F), melyre alkottak is egy ún. ZAF korrekciót. Például a 11-nél kisebb rendszámú elemekre a detektor nem ad túl pontos adatokat, de az ennél nagyobbakra akár 0,1-5%-os is lehet a pontosság. Az EDX módszer előnye, hogy a mintánk bármely pontján

meghatározhatjuk az összetételét, ellenben más analitikai módszerekkel, ahol csak átlagos összetételt tudunk mérni.

2.4.3. Röntgendiffraktometria (XRD)

A minták anyagi minőségéről, kristályszerkezetéről, a kristályos fázisok fajtájáról és mennyiségéről, illetve a katalizátor szemcsék méretéről ad információt. A röntgensugarak szóródhatnak, illetve elhajolhatnak az atomok elektronburkán, így az interferencia révén koncentrikus köröket vagy foltokat kapunk, amik helyzetéből és erősségéből meghatározható a minta szerkezete. Működése azon alapul, hogy a kristályos anyag rácssíkjai a röntgensugarak számára diffrakciós rácsként működnek. A kapott diffrakciós mintázat alapján meghatározhatjuk a rácsállandót, azaz a kötések távolságát, a kötések szögét, illetve a kémiai összetételt. Az eredmények egy röntgendiffraktogram formájában jelennek meg, amelyről az elemösszetétel és azok koncentrációi olvashatók le, melynek pontossága akár 0,1% is lehet.

2.4.4. Raman-spektroszkópia

Lényege, hogy a mintát erős, a látható fény tartományába eső, monokromatikus fénnel világítjuk meg (lézer). Ennek egy része visszaverődik, azt kiszűrjük, míg a maradékot energia szerint detektáljuk, frekvencia komponenseire bontjuk. A detektálás általában úgy történik, hogy egy optikai rácstra vezetjük, majd CCD-kamerával mérjük le a spektrumot, mely a hullámhossz függvényében ábrázolja az intenzitást. Így megkapjuk a Raman-aktív rezgési átmentek energiáját, ami a lézertől való eltérést jelenti. Nagy előnyei közé tartozik, hogy a mintát nem kell hozzá előkészíteni, és az eljárás nem is roncsolja azt. Kiváló felbontás és jó mélységélesség jellemző a kapott eredményekre, továbbá a folyamat gyors, és bármilyen halmazállapotú anyag mérhető vele, illetve a minta mérete sincs korlátozva. Hátrány viszont, hogy a lézeres gerjesztés fluoreszcenciát okozhat, ami az alapvonal kivonását megnehezíti, továbbá igen nehéz kvantitatív mennyiségeket meghatározni vele, mivel ez a reflexión alapszik.

3. Célkitűzés

A kutatócsoportomban az elmúlt években és még a mai napig is foglalkoznak különféle anyagok szén nanocsövek felületére való felvitelével (mint például ón-dioxid, titán-dioxid, indium-oxid...stb.) és ezen előállított kompozitok széleskörű vizsgálatával. Legfőbb célom indium-oxidból, ón-oxidból és többfalú szén nanocsőből álló kompozitok létrehozása és jellemzése annak érdekében, hogy megállapítsam melyik a legideálisabb módszer a leghomogénebb bevonatú kompozit előállítására.

Labormunkám során indium-oxid/ón-dioxid - többfalú szén nanocső kompozitok előállítása a célom, melyhez többféle oldószert és előállítási módszert (impregnációs és szolvotermális technikát) is kipróbálok. Az előzetes vizsgálatokhoz vizet és etanolt használok oldószerként, majd a kapott eredmények alapján folytatom tovább a minták előállítását, attól függően, hogy melyik oldószert és milyen technikával hoz majd jobb eredményeket. Továbbá $\text{SnO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3$ nanokompozitokról szóló irodalomra alapozva készítek még ammónia oldattal kicsapott mintákat is. A kész mintáimat 2 különböző hőmérsékleten (400 és 600°C-on) is hőkezelem, hogy kialakuljon a megfelelő kristályszerkezet.

Az előzetes kiértékelést elsősorban TEM felvételek és az XRD eredmények alapján végzem el, melyek segítségével már meg lehet állapítani, hogy kialakul-e a várt bevonat a szén nanocsövek felületén, vagy sem. Azon mintáimat, melyeknél felfedezhető lesz a kialakult réteg, tovább vizsgálom SEM, EDX és Raman módszerekkel. Ezen kompozitjaimat a dolgozatomban részletesen fogom tárgyalni, míg a kevésbé sikeres mintáimról készült TEM és XRD felvételeket a függelékben közlöm.

4. Kísérleti rész

4.1. Felhasznált anyagok

A kompozitok előállításához a szén nanocsöveket Svájcból bocsájtották rendelkezésemre. A MWCNT-ket CCVD eljárással forgó csökemencében állították elő nitrogén áramban 720°C-on. A szintézis során szénforrásként acetilént, katalizátorként pedig CaCO_3 hordozón rögzített Fe/Co-ot használtak. A kapott nanocső-terméket sósavas kezeléssel tisztították meg. A prekursoraként használt InCl_3 a Sigma Aldrich Kft.-től került beszerzésre. A kiszállított anyag megfelelő, analitikai tisztaságú (98%) volt, mindenféle további kezelés nélkül került felhasználásra. A másik prekursoraként használt anyagom, az $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, pedig szintén a Sigma Aldrich Kft.-től származik. Oldószerként desztillált vizet, etanolt, metanolt, acetont és izopropanolt használtam, a kicsapáshoz pedig ammónia oldatot. A 600°C-on történő hőkezeléshez nitrogén atmoszférát alkalmaztam, ugyanis ezen a hőmérsékleten oxigén jelenlétében már elégnék a szén nanocsövek.

4.2. $\text{SnO}_2\text{-In}_2\text{O}_3\text{/MWCNT}$ nanokompozitok előállítása

A kompozit mintáimat többféle módszerrel állítottam elő. Eleinte csak kísérleti jelleggel indultam neki a kompozit-mintáim készítésének, mivel előre nem lehetett tudni, hogy milyen oldószerben és milyen technológiára milyen minőségű kompozitokat kapunk. Éppen ezért vizsgáltam meg először transzmissziós elektronmikroszkóppal a kompozitjaimat, majd ezen eredmények alapján folytattam a megfelelő oldószerekkel és technikákkal az előállítást. Mindezek mellett a szakirodalomra alapozva még készítettem kicsapásos mintákat is, melyeknél ammónia oldatot használtam. Mivel többféle oldószerben és többféle technikát is alkalmaztam, így most csak azon mintáimat fejtem ki részletesebben, melyeknél ténylegesen sikerült kompozitokat létrehozni. Ezeket hőkezelttem 400 és 600°C-on is, így többségüket megvizsgáltam mindkét hőmérsékleten.

A mintáimat minden esetben úgy készítettem, hogy 60% SnO_2 -t és 40% In_2O_3 -t tartalmaztak, illetve 50 mg szén nanocsövet. Ezt az 50 mg nanocsövet 100 cm³ oldószerben szuszpendáltam fel, majd ~30-40 percig szonikáltattam, hogy megszüntessem a nanocsövek aggregálódását. A szonikálás ideje alatt elkészítettem a prekursor oldatom, amihez 449,1 mg ón(II)-klorid 2-hidrátot ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) és 238,98 mg indium (III) kloridot (InCl_3) mértem be, amelyet 30-30 cm³ oldószerben oldottam fel, majd folyamatosan kevertettem körülbelül fél órán keresztül. Ez alatt a szonikálás is lezajlott, így a prekuzort hozzáadtam a nanocsöveket

tartalmazó szuszpenzióhoz. A prekursorokat alapvetően úgy készítettem el, hogy összeöntöttem az indiumos és ónos oldatokat, majd ezt a keveréket tovább kevertettem. Két mintám esetében azonban először az indiumos prekuzort adagoltam hozzá a szuszpenzióhoz, és csak ez után az ónosat.

Impregnálás esetén a prekuzort bürettába töltöttem, a szén nanocsöves szuszpenziómat pedig folyamatosan keverttem, miközben cseppenként adagoltam hozzá a prekuzor oldatot. Ezt a szuszpenziót utána addig keverttem adott hőmérsékleten (az oldószerek forráspontjától függően), míg el nem párologott az összes oldószer a reakcióedényből, azaz bepároltam a mintámat. Az eredmény végül egy $\text{SnO}_2\text{-In}_2\text{O}_3/\text{MWCNT}$ nanokompozit lett, mely fekete, porszerű termék. Szolvotermális mintáim esetén hozzáöntöttem a prekuzort a szuszpenzióhoz, de itt nem bepároltam, hanem keverttem még 1 óráig szobahőmérsékleten, majd teflon betétes acél autoklávba öntöttem a kész szuszpenziót, amit 24 órára szárítószekrénybe helyeztem 180°C -on. Ez alatt megtörtént a prekuzor oldat rátapadása a szén nanocső felületére, és mivel az autoklávban igen nagy nyomás keletkezett ezen a hőmérsékleten, ezért fontos volt, hogy azt minél erősebben lezárjam. 24 óra után leszűrtem a szuszpenziót egy vízsugárszivattyú segítségével, majd kiszárítottam a mintát, míg a nedvesség el nem távozott belőle, végül itt is fekete porszerű terméket kaptam. A kicsapásos mintáimat is ugyanezen séma szerint készítettem, mind impregnálásos, mind szolvotermális eljárás esetén, azonban itt még a bepárlás és a kevertetés előtt hozzáadtam 3 cm^3 ammónia oldatot, ezáltal eltolva a pH értéket a lúgos kémhatás felé ($\text{pH}=8,9$). Megemlíteném még, hogy desztillált vizes és az izopropanolos mintáim esetében nem oldódott fel teljes mértékben az ón(II)-klorid 2-hidrát, így $1,5\text{-}2\text{ cm}^3$ 37%-os sósavat adtam a prekuzoroldathoz.

Külön kifejteném az egyik mintám előállítását is, ahol először egy indium-oxid-MWCNT kompozitot hoztam létre, vizes közegben, impregnálásos technikával, melyet 400°C -on hőkezelttem. Utána következő lépésben ezt használtam kiindulásként, azaz az indium-oxidos mintát szonikáltam fel, és ehhez adtam hozzá az ón(II)-klorid 2-hidrát prekuzort, amit etanolban oldottam fel, mivel egyrészt jól oldódik etanolban, másrészt pedig nagyobb eséllyel alakul ki a várt kompozit. Éppen ezért is itt már nem impregnálást, hanem szolvotermális szintézist használtam, hiszen míg az indium-oxid-MWCNT kompozit impregnálásos módszerrel mutat jobb eredményeket, addig az ón-dioxid-MWCNT-nek a szolvotermális eljárás kedvez.

A kész mintáimat végül 400 , illetve 600°C -on hőkezelttem, hogy elérjék a kívánt kristályszerkezetet. Kutatócsoportom korábbi eredményei alapján választottam a 400°C -ot, mivel ez a hőmérséklet elegendően magasnak bizonyult mind $\text{In}_2\text{O}_3/\text{MWCNT}$, mind

SnO₂/MWCNT nanokompozitok kialakításához, míg a szakirodalom az SnO₂-In₂O₃/MWCNT kettős kompozitok esetében 600°C-os hőkezelést említett. Eredményeim alapján megállapítható, hogy ez utóbbi hőmérsékleten távozik csak el a prekursorok maradványaként detektálható klór a rendszerből.

4.3. Kompozitok jellemzése

A kapott kompozitjaimat többféle vizsgálati módszernek is alávettem, többek között transzmissziós elektronmikroszkópot (TEM), pásztázó elektronmikroszkópot (SEM) használtam, kristályszerkezetüket röntgen diffrakcióval (XRD) vizsgáltam; továbbá Raman-analízist és energiadiszperzív röntgenanalízist (EDX) is alkalmaztam.

Az elsődleges vizsgálatokat egy Philips CM 10 (100keV) típusú transzmissziós elektronmikroszkóppal végeztem, amely kimutatta, hogy alakult-e ki a nanocsövek felületén valamilyen fedőréteg. Ahhoz, hogy a mintáimat meg lehessen tekinteni ezzel a mikroszkóppal, egy felcseppentéses mintaelőkészítési módszert alkalmaztam. Ez úgy történt, hogy a mintáim nagyon kis mennyiségét 1,3 cm³ oldószerben felfuszpendáltam, majd pár cseppet egy CF 200 típusú, ragasztóanyagot tartalmazó hártyával bevont réz-gridre cseppentettem. A kapott képek konvertálása a Soft Imaging Viewer programban történt.

Azon mintáimnál, melyeknél megfigyelhető volt a homogén réteg, ott SEM-analízist is végeztem egy Hitachi S-4700 Type II FE-SEM típusú elektronmikroszkóppal. Ennek hűtött téremissziós ágyúja 5-15 keV tartományban képes működni. A SEM mérések mellett alkalmazható az EDX vizsgálat is ugyanezzel a mikroszkóppal, csupán egy Röntec XFlash Detector 3001 SDD detektorfejjel kiegészítve. A mintáimat egy alumínium mintatartóra vittem fel, közvetlenül felkenve egy ragasztós szén szalagra.

Az elkészített mintáim kristályszerkezetét egy Rigaku Miniflex-II Diffractometer típusú krisztallográffal végeztem, ahol 4°/min mérési sebességet alkalmaztam, 20-70°-os mérési tartományban. Továbbá 30 kV-os feszültséggel és 15 mA-os áramerősséggel használtam a berendezést. Az általam használt berendezés a detektáláshoz karakterisztikus röntgensugárzást (CuK α) használ fel.

A Raman-elemzésekhez egy 532 nm-es hullámhosszúságú (5mW) lézerrel felszerelt Thermo Scientific DXR mikroszkópot használtam.

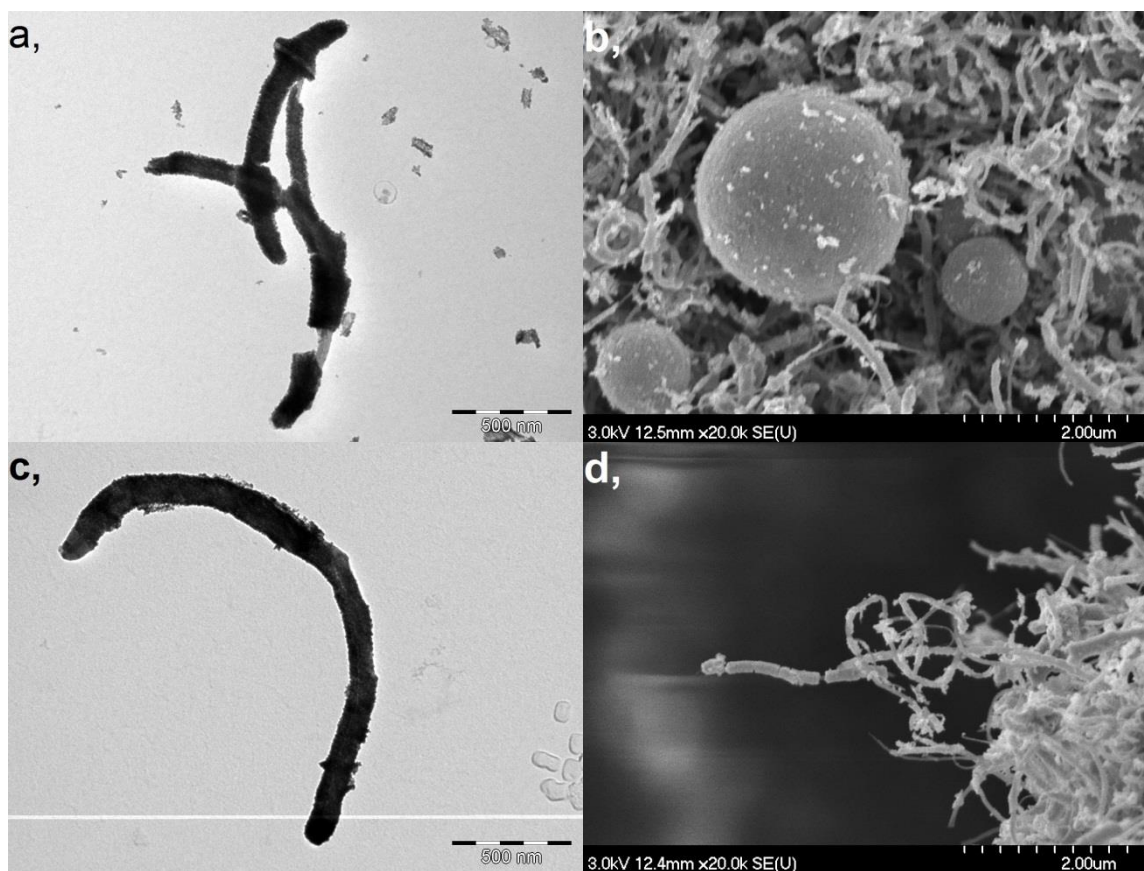
5. Eredmények

5.1. Elektronmikroszkópos vizsgálatok (TEM, SEM)

A célom elsősorban az $\text{SnO}_2\text{-In}_2\text{O}_3/\text{MWCNT}$ nanokompozitok előállítása volt. Éppen ezért ebben a fejezetben azon kompozitjaimat tárgyalom, ahol látványosan sikerült homogén réteget kialakítani a nanocsövek felületén. Mindezeket a már említett vizsgálati módszerek eredményeivel kívánom alátámasztani.

1. Etanolos közegben, szolvotermális eljárással készített minta

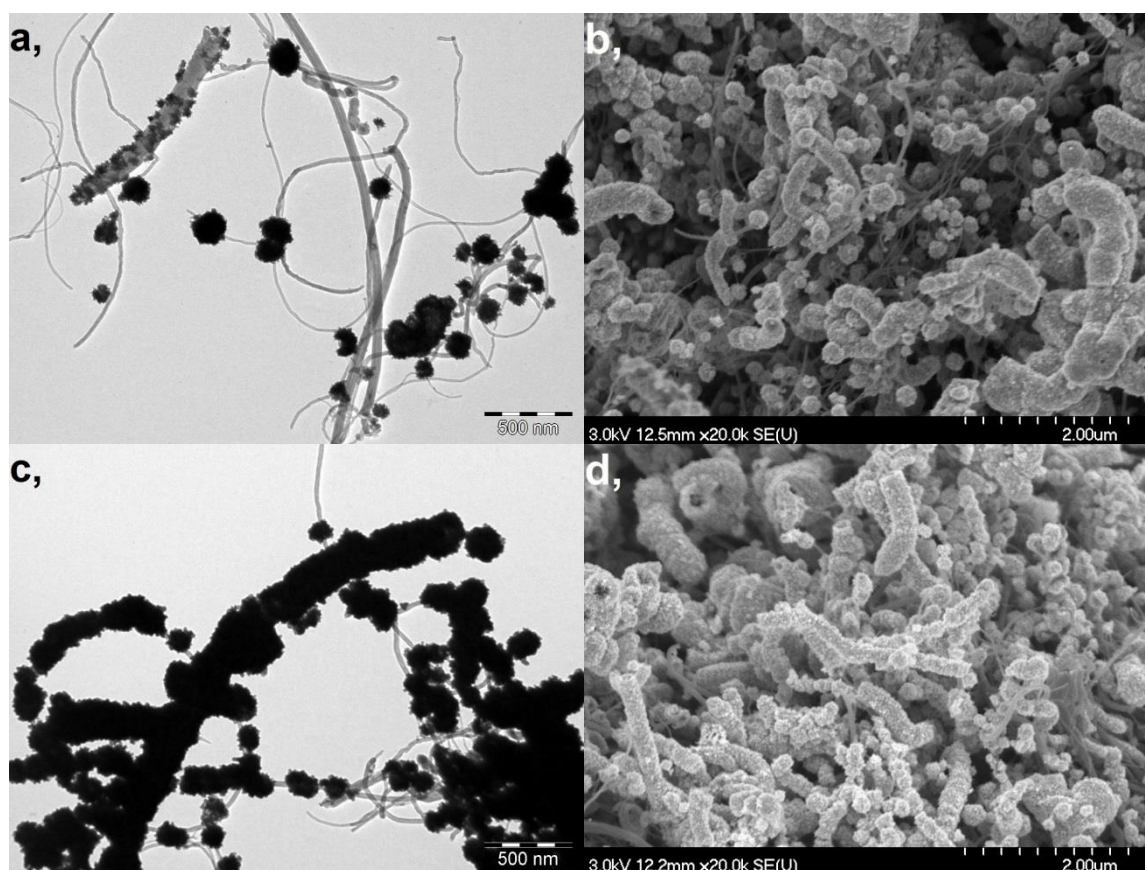
A sikeres mintáimról elmondható, hogy általában az alkoholos oldószerek bizonyultak jobbnak, és javarészt a szolvotermális szintézis. Elsőként létrehozott kompozitom szolvotermális eljárással készült etanolos közegben. A mintákról készült TEM felvételeken mindkét hőkezelési hőmérséklet esetében az látható, hogy a szén nanocsövek felületén csaknem teljes homogén szervesetlen fedőréteg alakult ki. A SEM felvételekről is elmondható ugyanez, ott is tökéletesen látszik a kialakult réteg. Továbbá láthatunk nagy gömbszerű struktúrákat is, melyek az indium-oxidhoz képest nagyobb mennyiségben jelenlévő ón-dioxid egyéb formában történő megjelenésére utalnak. (9. ábra).



9. ábra: Etanolos közegben, szolvotermális eljárással készített, 400°C-on (a, b) és 600°C-on (c, d) hőkezelt mintákról készült TEM (a, c) és SEM (b, d) felvételek

2. Izopropanolos közegben, szolvotermális eljárással készített minta

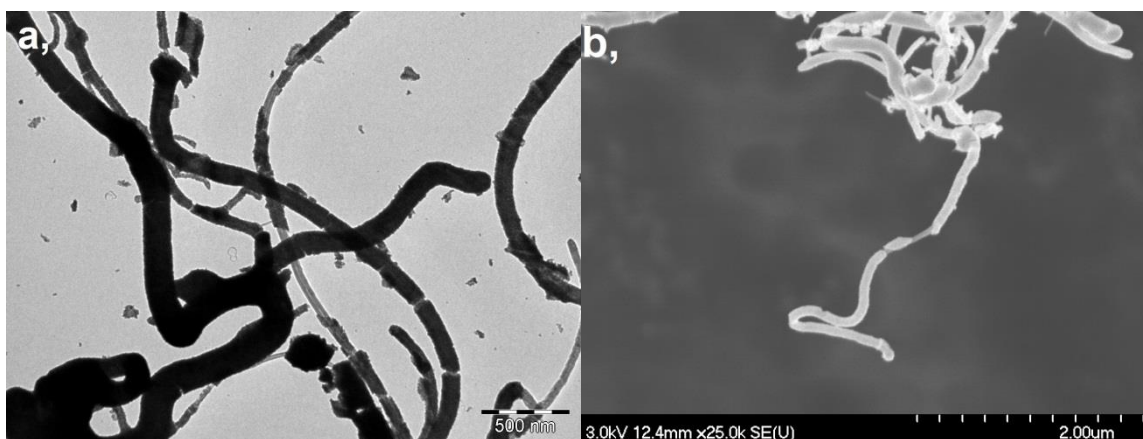
Következő sikeres mintám ugyancsak szolvotermális eljárással készült, azonban itt izopropanolt alkalmaztam oldószerként. Az etanolos mintához képest az mondható el, hogy itt sokkal vastagabb réteg alakult ki a nanocsövek felületén, továbbá az ón-dioxid gömbök is sokkal kisebb méretűek (10. ábra). A vastagabb réteg annak is köszönhető, hogy az etanolos mintával ellentétben, itt sokkal inkább összerendeződtek az ón-dioxid részecskék is, ráadásul a nanocsövek felületéhez tapadtak. Ez főleg a SEM képeken látható. Az, hogy valóban nanocső található az oxidrétegen belül onnan látszódik, hogy a nem teljesen homogén bevonat réteg között néhol előbukkanva, hosszú, üreges, szálszerű alakzatokat láthatunk, melyekről tudjuk, hogy ezek nem mások, mint a szén nanocsövek. Továbbá ott ahol kialakult a szervesetlen réteg, ugyancsak szálszerű alakzatokat láthatunk, csak ezeknél egy oxidréteg borítja be a nanocső felületét. A 600°C-on hőkezelt minták TEM felvételén azt tapasztalhatjuk, hogy sokkal homogénebb felületi réteget kapunk, mint a 400°C-on hőkezelt minták esetén.



10. ábra: Izopropanolos közegben, szolvotermális eljárással készített, 400°C-on (a, b) és 600°C-on (c, d) hőkezelt mintákról készült TEM (a, c) és SEM (b, d) felvételek

3. Metanolos közegben, szolvotermális eljárással készített minta

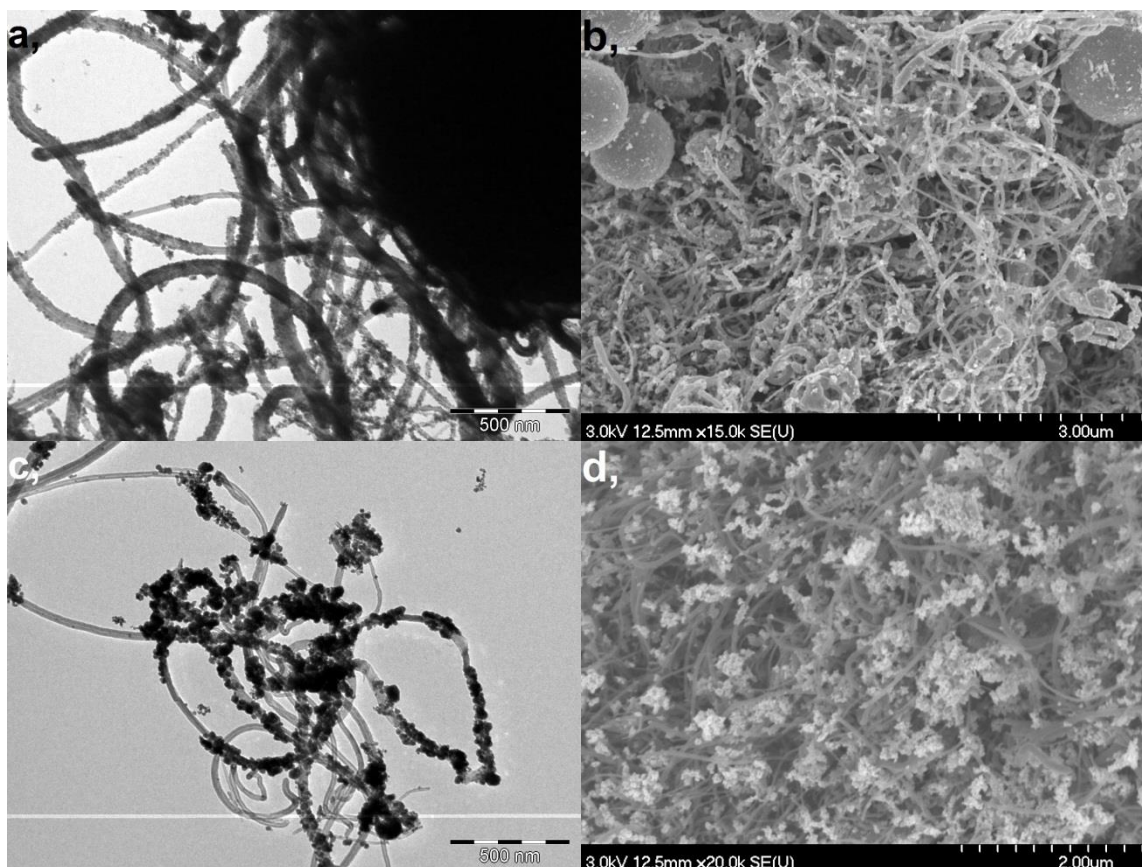
Kipróbáltam azt is, hogy metanollal milyen kompozitokat kapok. A TEM és a SEM felvételeim is egyaránt alátámasztják (11. ábra), hogy metanollal is csaknem teljesen homogén réteget lehet képezni a szén nanocsövek felületén egyéb ón-dioxid formák megjelenése nélkül. Elmondható, hogy metanolos közegben keletkeznek a legletisztultabb rétegek. Ezen minta esetében azért nem közlök a 600°C-on hőkezelt mintákról képeket, mert ezt a mintát készítettem utoljára a minták készítése során, így ennek a mintának a 600°C-os hőkezelése és annak széleskörű elemzése még folyamatban van.



11. ábra: Metanolos közegben, szolvotermális eljárással készített, 400°C-on (a, b) hőkezelt mintákról készült TEM (a) és SEM (b) felvételek

4. Vizes, majd etanolos közegben, impregnációs, majd szolvotermális eljárással készített kompozitminta

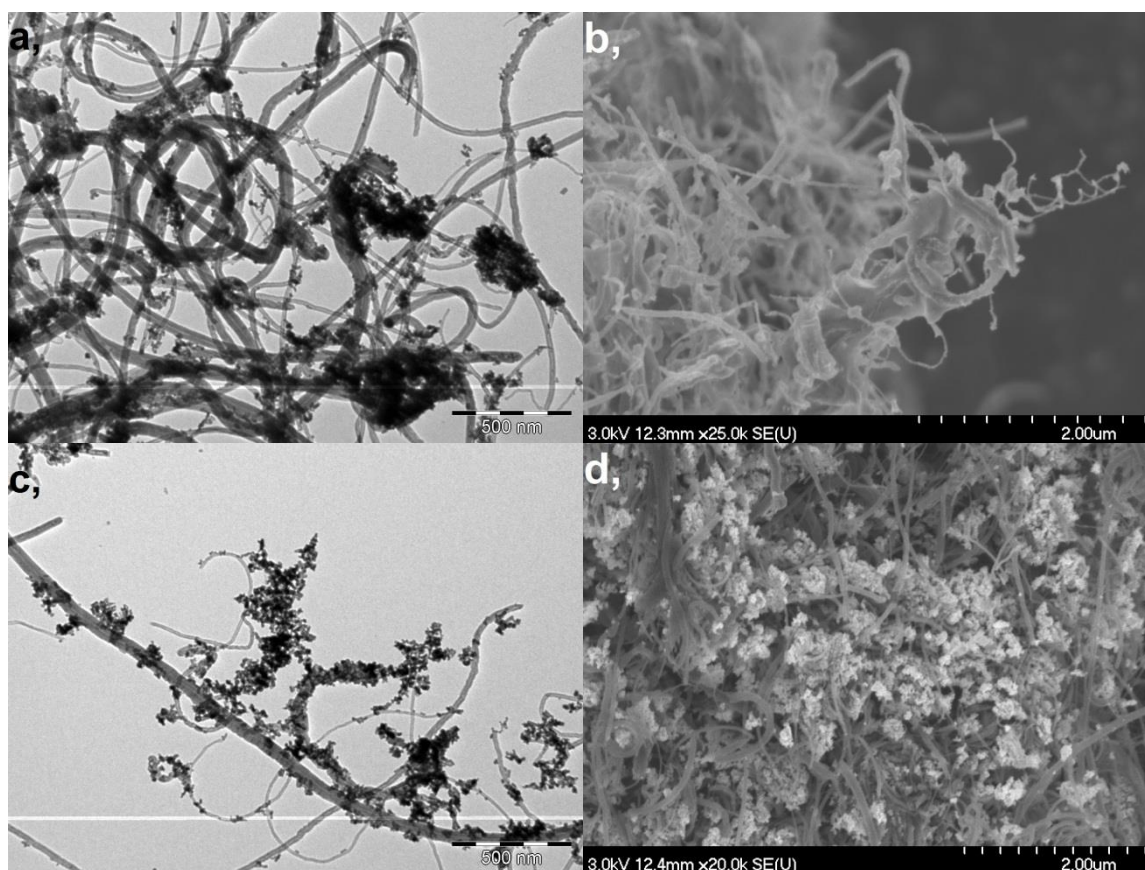
Mint ahogyan már említettem, készítettem olyan mintát is, amelynél először az indium-oxid/MWCNT kompozitot hoztam létre, majd ezt használva kiindulási anyagként készítettem el az ón-dioxid-indium-oxid/MWCNT nanokompozitot. Itt elég érdekes morfológiát figyelhetünk meg. A TEM felvételeken az látható, hogy kialakult egyféle nanorészecskékből álló bevonat a nanocsövek felületén. Azt is láthatjuk a 12/a ábrán, hogy a nanocsövek között mikrométerű anyag is van, amely valószínűleg kristályos indium-oxid. Az előző mintáknál tapasztalt ón-dioxid gömbök szintén jelen voltak a mintában. Továbbá a 600°C-os TEM felvételen az is látszik, hogy a kristályos bevonat a nanocsövek felületén nagyobb arányban van jelen mint alacsonyabb hőmérsékleten. A SEM felvételeken ugyanez tapasztalható (12. ábra).



12. ábra: Vizes, majd etanolos közegben, impregnálásos, majd szolvotermális eljárással készített, 400°C-on (a, b) és 600°C-on (c, d) hőkezelt mintákról készült TEM (a, c) és SEM (b, d) felvételek

5. Etanolos közegben, impregnálásos eljárással készített, kicsapásos minta

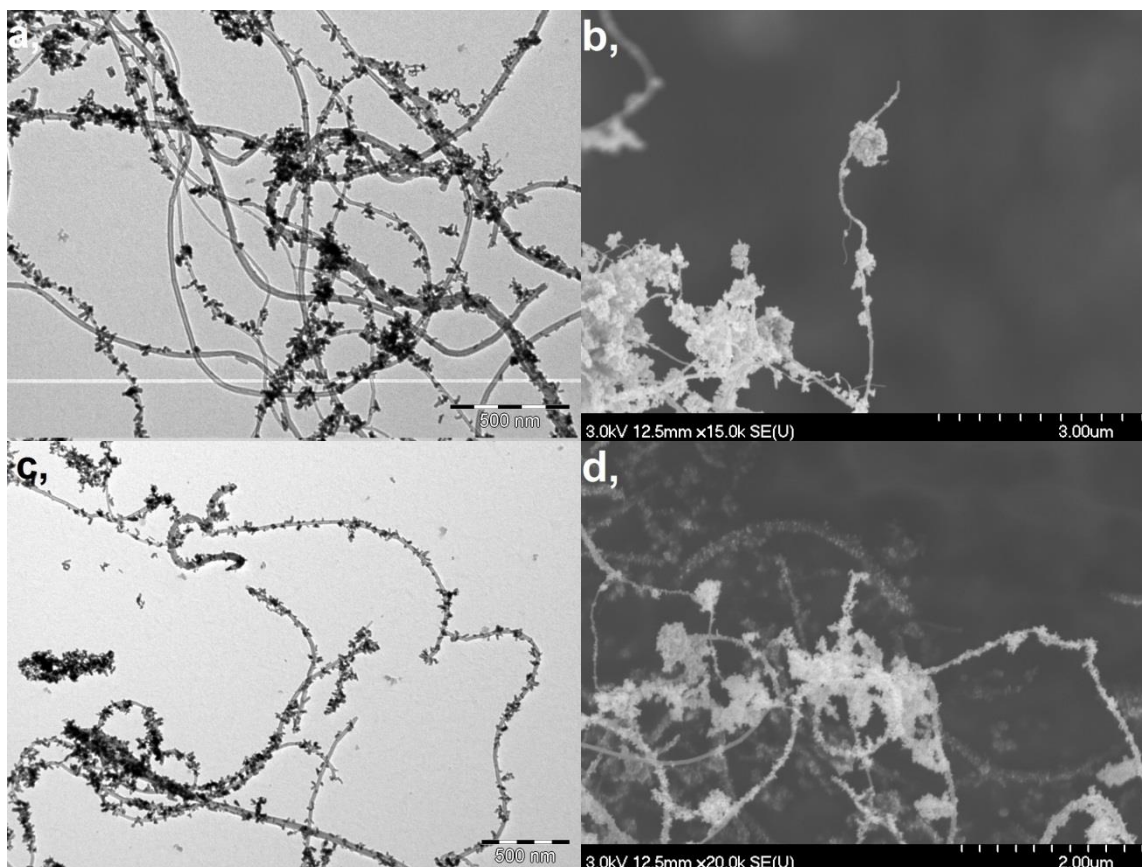
A legérdekesebb szerkezeteket talán az ammónia oldattal kicsapott minták nyújtják, különösen azok, melyeket etanolos közegben hoztam létre. Ezen minták esetében már az impregnálással készített kicsapásos mintáknál is látható egyféle felületi bevonat. Itt az eddigiektől eltérő egyenletes felület helyett, kristályszerű részecskéket láthatunk, melyek hozzátapadtak a szén nanocsövekhez. Továbbá kevésbé mondható el az egyenletes felület a nanocsövek mentén, azonban a kicsapás hatására látványos struktúrák jelentek meg. A SEM felvételeken az is látszódik, hogy 600°C-on hőkezelt minták esetében sokkal kristályosabb struktúrát kaptunk (13. ábra).



13. ábra: Etanolos közegben, impregnációs eljárással készített, kicsapásos, 400°C-on (a, b) és 600°C-on (c, d) hőkezelt mintákról készült TEM (a, c) és SEM (b, d) felvételek

6. Etanolos közegben, szolvotermális eljárással készített, kicsapásos minta

Készítettem szolvotermális eljárással előállított kompozitot is, etanolban oldva. Az mondható el, hogy itt sokkal sűrűbb a nanocsövek mentén a bevonatot létrehozó nanorészecskék száma különösen 600°C esetén, ahol meglehetősen sűrű ez a kristályos réteg. Viszont ennél a kristályszerű rétegnél nem alakul ki olyan homogén bevonat, mint az eddigi esetében. Mindenesetre érdemes lenne további vizsgálatokat végezni ezen mintánál, hogy milyen szerepe van ennek a struktúrának bizonyos kémiai reakciókban, például a fotokatalízisben (14. ábra).



14. ábra: Etanolos közegben, szolvotermális eljárással készített, kicsapásos, 400°C-on (a, b) és 600°C-on (c, d) hőkezelt mintákról készült TEM (a, c) és SEM (b, d) felvételek

7. Egyéb minták

Eddig bemutatott mintáimon kívül, készítettem még több más mintát is, hogy megtapasztaljam, melyik is a legjobb módszer ahhoz, hogy kompozitokat hozzak létre. Így most a kevésbé sikerült eredményekről említenék pár szót. Azon mintáimnál, melyeknél először adtam hozzá az indium (III) klorid prekuzort, majd utána az ón(II)-klorid 2-hidrátot, nem mondható el sem a vízben, sem az etanolban oldott impregnációs mintámnál, hogy sikerült kompozitot létrehozni, ugyanis nem igazán alakult ki bármiféle réteg is a szén nanocsövek felületén. Habár megfigyelhető az indium-oxid és ón-dioxid jelenléte, jelentős kémiai kapcsolat nem mutatkozott. Ugyanez figyelhető meg azon mintáimnál is, melyek ugyanezzel az eljárással készültek, csupán annyiban térnek el az előzőektől, hogy a prekuzorok egyben lettek feloldva. Ezért sem kísérleteztem a továbbiakban azzal, hogy egyben vagy külön oldom fel a prekuzorokat, az esetek többségében egyben oldottam fel őket. Eddigi mintáim után kipróbáltam a hidrotermális szintézist is, mely már valamivel jobbnak mutatkozott, mivel kis mennyiségben, de néhol képződött bevonat. Mivel alapvetően

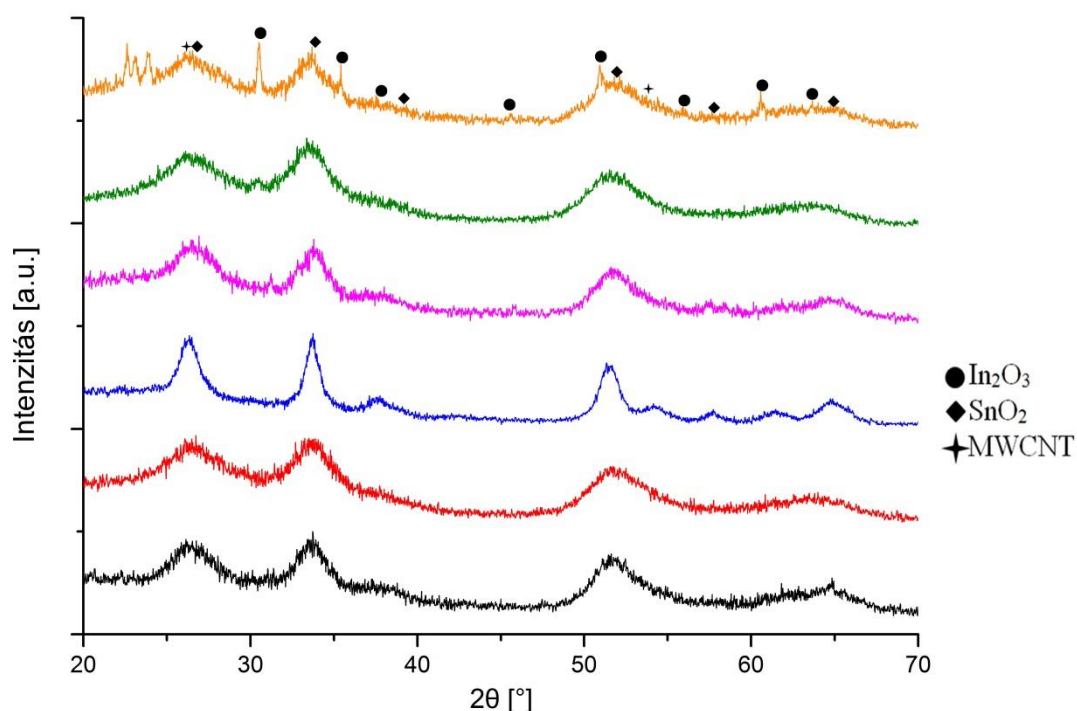
azt tapasztaltam, hogy a vizes közegben létrehozott minták nem nyújtanak túl jó eredményeket, így próbálkoztam acetonnal, izopropanollal és metanollal is. Az acetonos nem hozott túl jó eredményeket, míg az izopropanolos és metanolos mintáknál az előbbieken leírtakban látható, hogy sikerült a szén nanocsövek felületén réteget kialakítani. Így alapvetően az alkoholos oldószerek bizonyultak jobbnak. Továbbá készítettem 4 kicsapásos mintát is, melyből kettőt közöltem is az imént, mivel ezeknél viszonylag homogén és emellett érdekes kristályos struktúra mutatkozott. Azonban itt is elmondható, hogy a vizes közeg, sem a hidrotermális, sem az impregnációs eljárással készített minták esetében sem hozott túl jó eredményeket, habár sokkal nagyobb arányban képződött bevonat a kicsapásos mintáimnál, mint az eddig említett kevésbé sikerült mintáknál. Az ebben a részben közölt mintákról készítettem XRD felvételeket, és 400 vagy 600°C-on hőkezelt mintákról TEM felvételeket is, de további vizsgálatnak nem vettem őket alá, hiszen a TEM felvételek már bizonyítják azt, hogy ezen minták esetében nem igazán sikerült kompozitot létrehozni. A dolgozatom végén, a függelékben megtekinthetők ezek a felvételek és ábrák.

5.2. Röntgendiffrakciós (XRD) vizsgálat

Az XRD vizsgálat során azt állapíthatjuk meg, hogy milyen típusú és kristályszerkezetű anyagok keletkeznek az előállítás során.

400°C-on hőkezelt minták röntgen analízise:

A 400°C-os hőkezelés után azt tapasztaltam, hogy sikerült oxidokat létrehozni, hiszen az In_2O_3 -ra és az SnO_2 -ra is jellemző reflexiók jelentek meg a minták diffraktogramjaiban (15. ábra). A többfalú szén nanocső is kimutatható, ám mivel nagymértékben egyeznek a reflexiók értékei az ón-dioxidéval, így nehezen különböztethető meg egymástól a kettő. A mintákat tekintve az mondható el, hogy a 400°C nem teljesen elegendő ahhoz, hogy kellően kikristályosodjanak a minták. A diffraktogramok inkább amorfabb típusú anyagok jelenlétére utalnak. Ezt onnan láthatjuk, hogy nem elég élesek a reflexiók, sokkal inkább laposak. Ez a jelenség még betudható annak is, hogy az indium-oxid és ón-dioxid reflexiói is átfednek, így kiszélesednek a reflexiók csúcsok. Annak érdekében, hogy nagyobb kristályosságot elérve élesebb reflexiókat kapjak, hőkezelttem a mintáimat 600°C-on is.



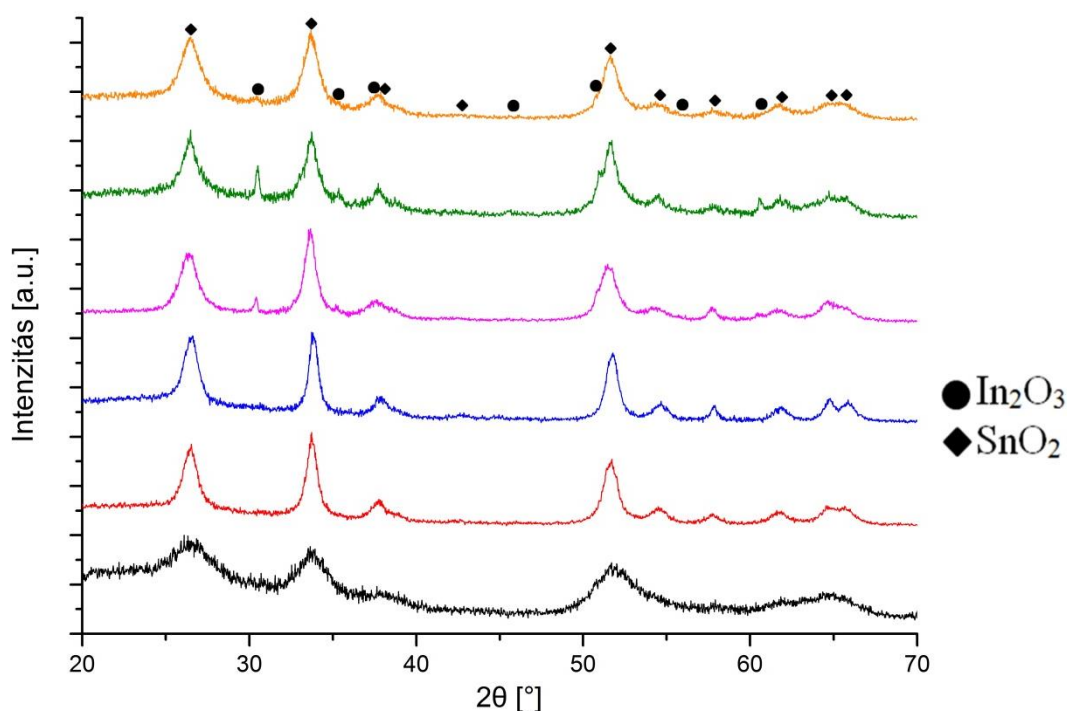
400°C-on hőkezelt minták:

- SnO₂-In₂O₃/MWCNT, metanolban, szolvotermális eljárással előállítva
- SnO₂-In₂O₃/MWCNT, vízben, impregnálással majd etanolban, szolvotermális eljárással előállítva
- SnO₂-In₂O₃/MWCNT, etanolban, szolvotermális, kicsapásos technológiával előállítva
- SnO₂-In₂O₃/MWCNT, etanolban, impregnálással, kicsapásos technológiával előállítva
- SnO₂-In₂O₃/MWCNT, izopropanolban, szolvotermális eljárással előállítva
- SnO₂-In₂O₃/MWCNT, etanolban, szolvotermális eljárással előállítva

15. ábra: 400°C-on hőkezelt minták XRD vizsgálata

600°C-on hőkezelt minták röntgen analízise:

Ezen a hőmérsékleten azt tapasztalhatjuk már, hogy sokkal élesebb reflexiókat kapunk, mind az indium-oxidra, mind az ón-dioxidra nézve (16. ábra). Ez azt jelenti, hogy a minták jóval kristályosabb szerkezettel rendelkeznek és sokkal kevesebb bennük az amorf részecske. Azonban itt is figyelhetünk meg még nem túl éles reflexiókat, de ez alapvetően inkább már az indium-oxid és ón-dioxid átfedésére utal.



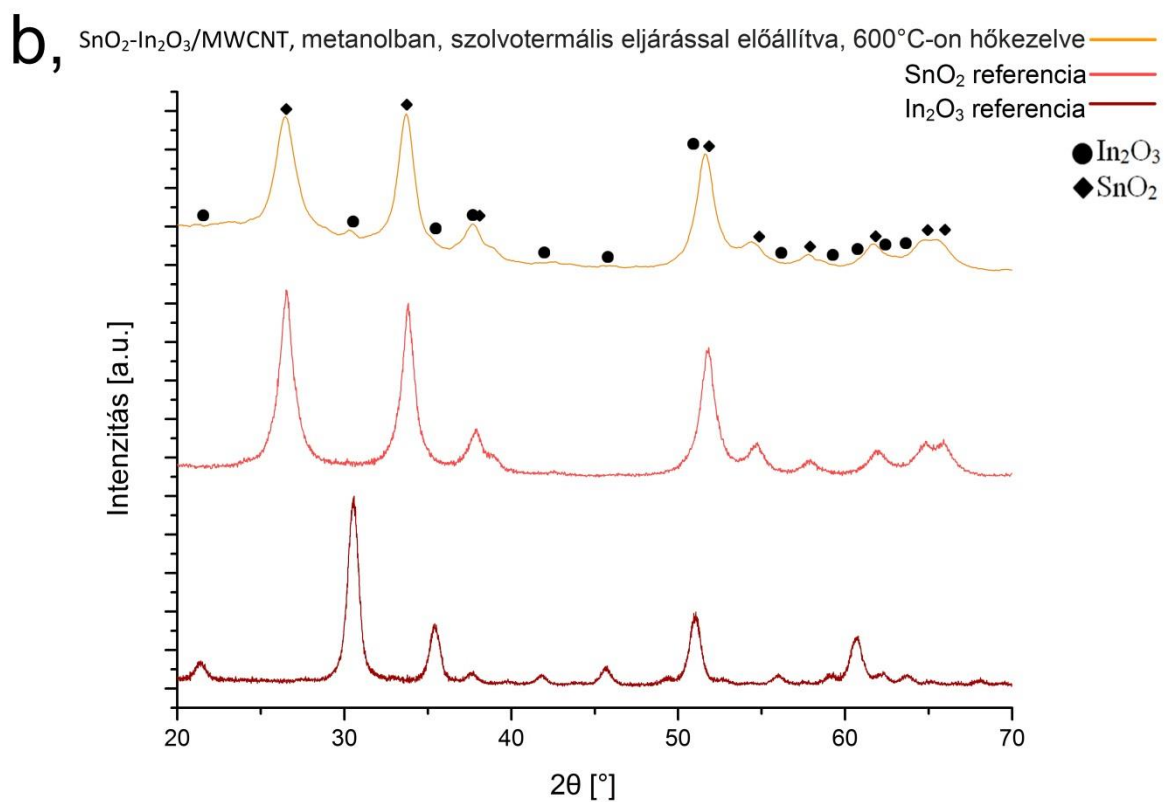
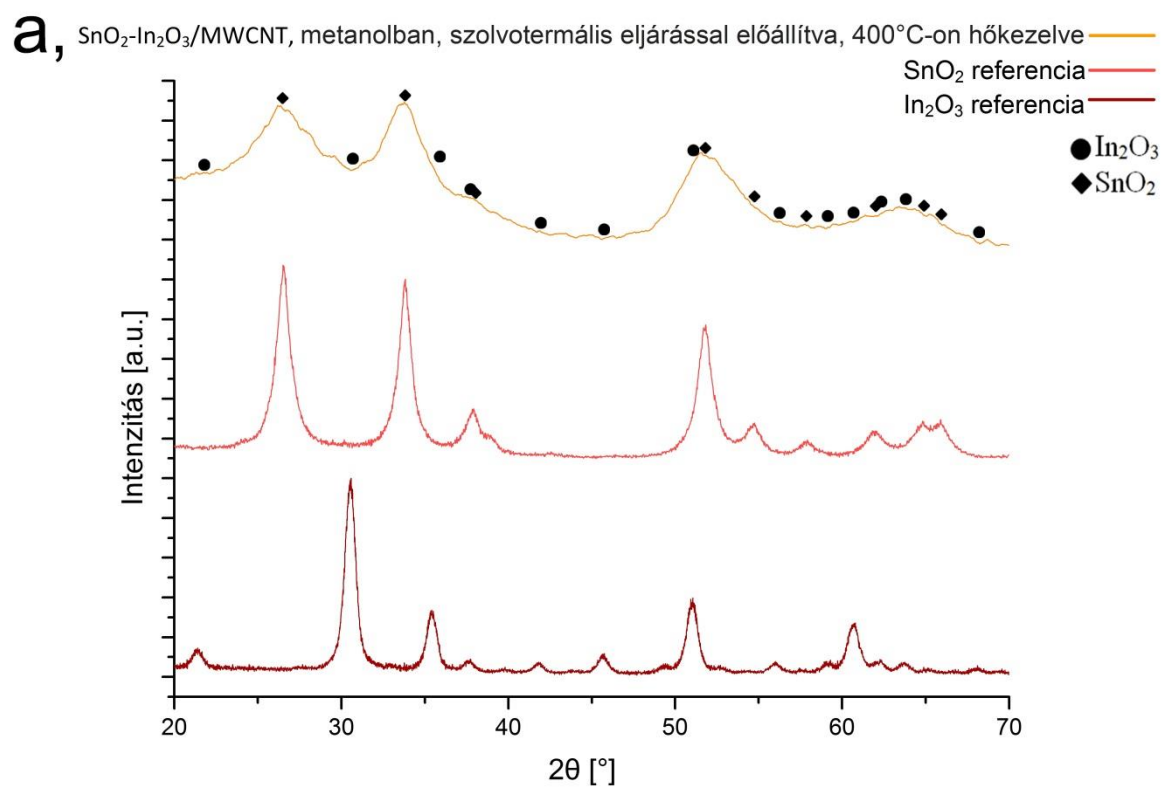
600°C-on hőkezelt minták:

- SnO₂-In₂O₃/MWCNT, metanolban, szolvotermális eljárással előállítva
- SnO₂-In₂O₃/MWCNT, vízben, impregnálással majd etanolban, szolvotermális eljárással előállítva
- SnO₂-In₂O₃/MWCNT, etanolban, szolvotermális, kicsapásos technológiával előállítva
- SnO₂-In₂O₃/MWCNT, etanolban, impregnálással, kicsapásos technológiával előállítva
- SnO₂-In₂O₃/MWCNT, izopropanolban, szolvotermális eljárással előállítva
- SnO₂-In₂O₃/MWCNT, etanolban, szolvotermális eljárással előállítva

16. ábra: 600°C-on hőkezelt minták XRD vizsgálata

Referencia eredmények:

Annak érdekében, hogy valóban meg lehessen állapítani, hogy indium-oxid és ón-dioxid van a mintában, készítettem egy-egy referencia mintát is. Ezeket a metanolos oldószerben készült mintákkal vettem össze, mely esetében a 400°C-os mintában kevésbé, de a 600°C-os mintában tökéletesen látszódik az egyezés, hogy indium-oxidot és ón-dioxidot is tartalmaznak a kompozitjaim (17. ábra). Tökéletesen látszódik az is, hogy az ón-dioxidnak és az indium-oxidnak bizonyos helyeken ugyanoda esik a reflexiós csúcsa, így ez a saját kompozitjaim esetén kiszélesedett reflexióként látható. Ilyen például az 51,02°-os indium-oxid reflexió és az 51,83°-os ón-oxid reflexió. Alapvetően az alábbi reflexiók jellemzőek az indium-oxidra: 21,33°; 30,51°; 35,42°; 37,63°; 41,87°; 45,76°; 51,02°; 55,93°; 60,68°; 62,27°; 63,73°, míg ón-dioxidra pedig ezen értékek: 26,63°; 33,93°; 38,00°; 39,03°; 42,68°; 51,83°; 54,81°; 57,89°; 61,93°; 64,80°; 66,02°.

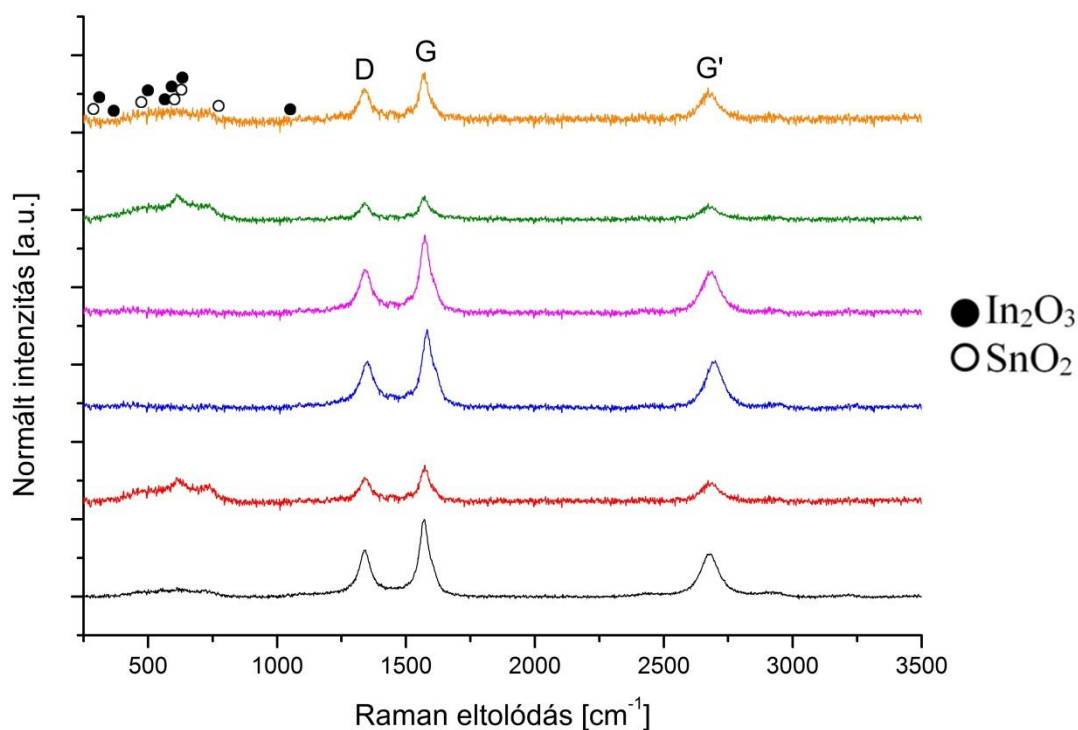


17. ábra: 400 (a) és 600°C-on (b) hőkezelt minták referencia XRD-je

5.3. Raman-analízis

400°C-on hőkezelt minták Raman-spektrumai:

A Raman-spektrumokon jól láthatóak a szén nanocsövekre jellemző D, G, és G' csúcsok (18. ábra). Továbbá minden esetben kimutatható az indium-oxidra és ón-dioxidra jellemző csúcsok is a spektrumok kezdetén, ugyanakkor bizonyos mintáknál ezek intenzitása igen alacsony, az együttes ábrázolás esetében nehezen észrevehető. Általában a kicsapásos minták esetén kisebb csúcsok tapasztalhatók, valószínűleg a megváltozott kompozit struktúra miatt.



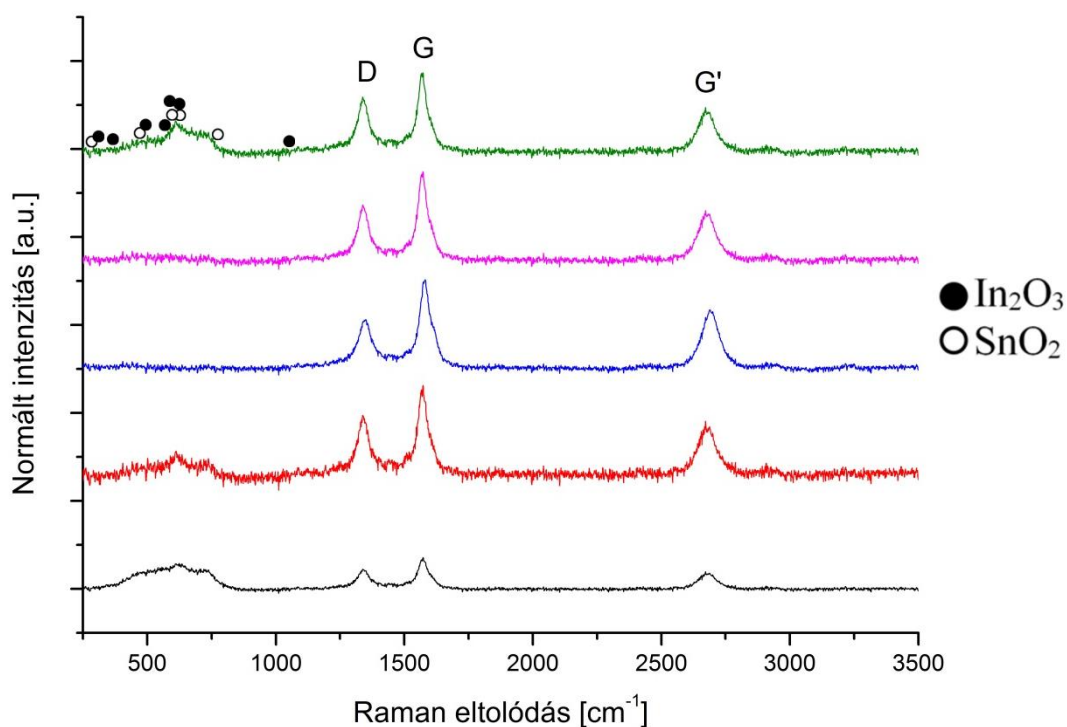
400°C-on hőkezelt minták:

- SnO₂-In₂O₃/MWCNT, metanolban, szolvotermális eljárással előállítva
- SnO₂-In₂O₃/MWCNT, vízben, impregnálással majd etanolban, szolvotermális eljárással előállítva
- SnO₂-In₂O₃/MWCNT, etanolban, szolvotermális, kicsapásos technológiával előállítva
- SnO₂-In₂O₃/MWCNT, etanolban, impregnálással, kicsapásos technológiával előállítva
- SnO₂-In₂O₃/MWCNT, izopropanolban, szolvotermális eljárással előállítva
- SnO₂-In₂O₃/MWCNT, etanolban, szolvotermális eljárással előállítva

18. ábra: 400°C-on hőkezelt minták Raman felvételei

600°C-on hőkezelt minták Raman-spektrumai:

A 600°C-on hőkezelt mintáimról is javarészt ugyanaz mondható el, mint a 400°C-on hőkezelt mintáimról. Talán annyiban térnek el, hogy itt csekély mértékben, de jelentősebbek mind a szén nanocsövekre, mind az indium-oxidra és ón-dioxidra jellemző csúcsok intenzitása (19. ábra).



600°C-on hőkezelt minták:

- SnO₂-In₂O₃/MWCNT, vízben, impregnálással majd etanolban, szolvotermális eljárással előállítva
- SnO₂-In₂O₃/MWCNT, etanolban, szolvotermális, kicsapásos technológiával előállítva
- SnO₂-In₂O₃/MWCNT, etanolban, impregnálással, kicsapásos technológiával előállítva
- SnO₂-In₂O₃/MWCNT, izopropanolban, szolvotermális eljárással előállítva
- SnO₂-In₂O₃/MWCNT, etanolban, szolvotermális eljárással előállítva

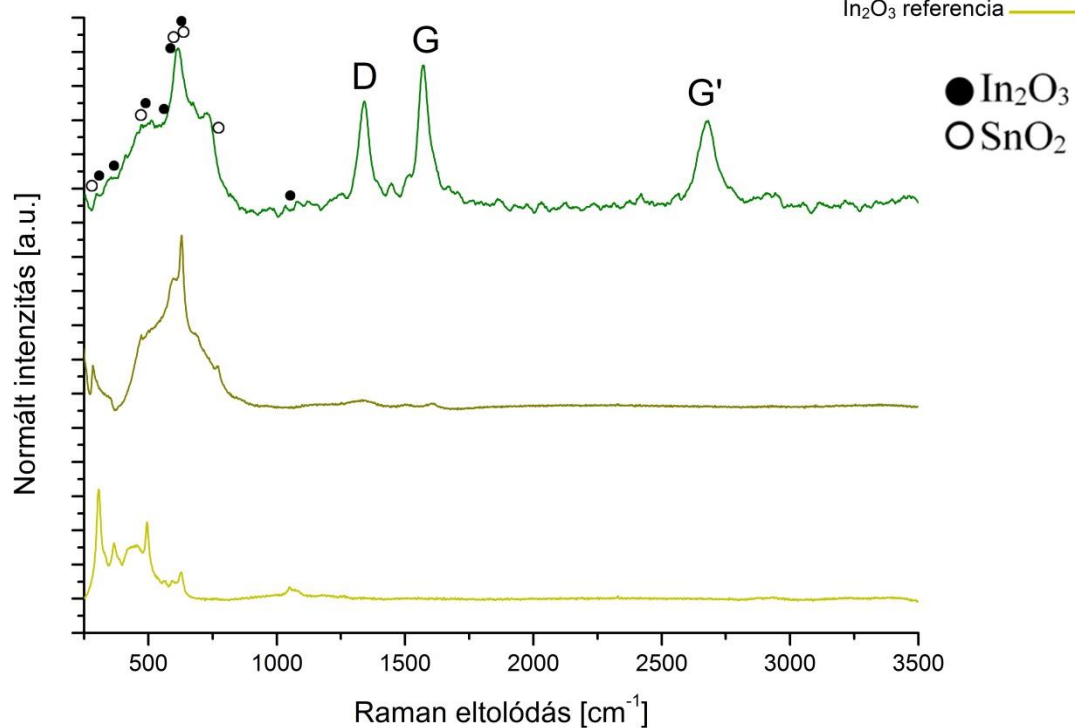
19. ábra: 600°C-on hőkezelt minták Raman felvételei

Referencia eredmények:

A referencia spektrumokon jól látható mindkét hőkezelés esetén (20. ábra), hogy hol is jelennek meg az indium-oxidra, és hol az ón-dioxidra jellemző csúcsok. Azt tapasztaljuk, hogy a két oxid esetében közel egyforma helyen találhatóak a csúcsok, azaz igen nagy az átfedés az általam készített kompozitoknál. Viszont a szén nanocsövekre jellemző D, G és G' csúcsokkal nincs különösebb átfedés, tehát jól kimutatható a szén nanocső jelenléte a mintáimban.

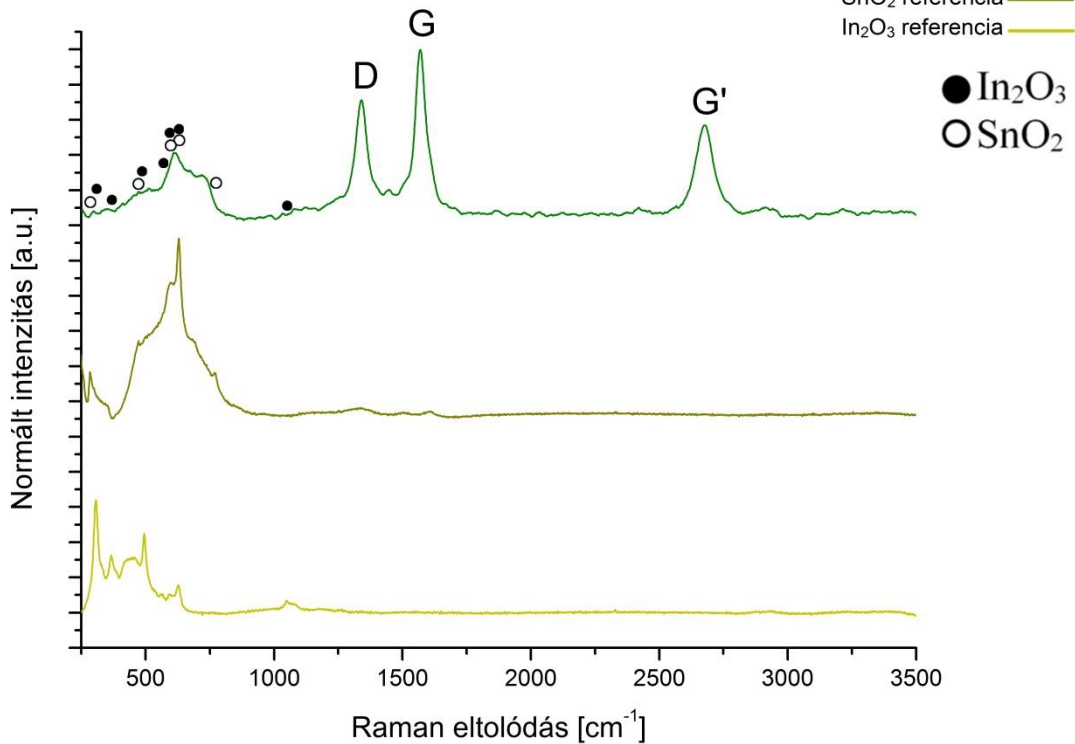
SnO₂-In₂O₃/MWCNT, vízben, impregnálással majd etanolban, szolvotermális eljárással előállítva, 400°C-on hőkezelve —
 SnO₂ referencia —
 In₂O₃ referencia —

a,



SnO₂-In₂O₃/MWCNT, vízben, impregnálással majd etanolban, szolvotermális eljárással előállítva, 600°C-on hőkezelve —
 SnO₂ referencia —
 In₂O₃ referencia —

b,

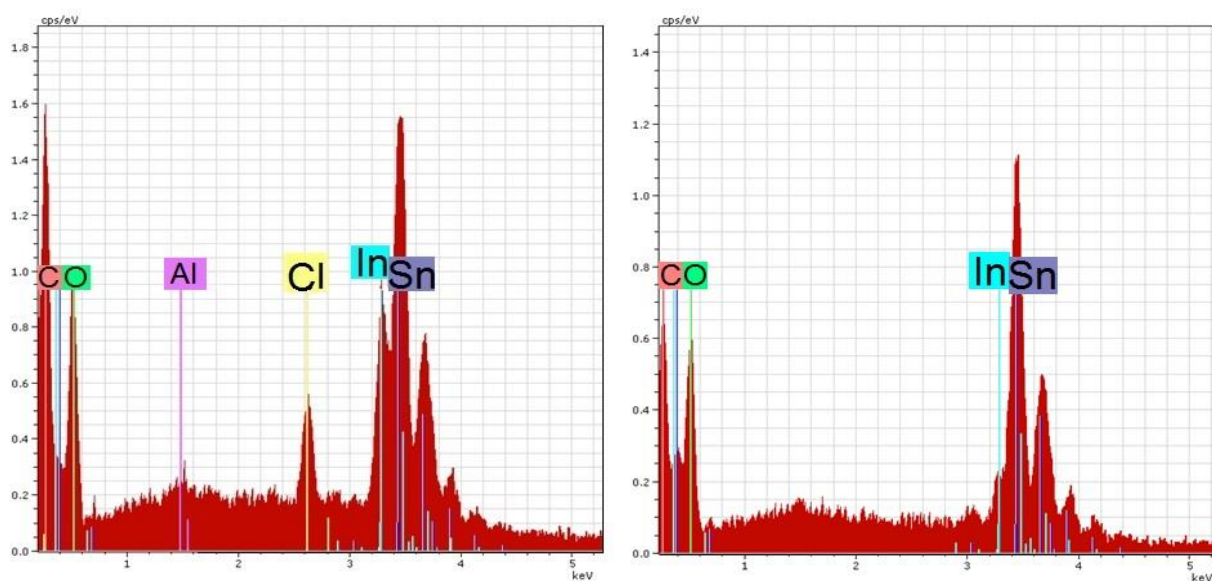


20. ábra: 400 (a) és 600°C-on (b) hőkezelt minták Raman-referencia-spektrumai

5.4. Energiadisziperzív röntgenanalízis (EDX)

Ezt a módszert arra a célra alkalmaztam, hogy megállapítsam milyen kémiai elemeket tartalmaztak a kompozitjaim, és hogy változik-e ezen elemek mennyisége a hőkezelés hatására.

Az elemzést az etanolos közegben, szolvotermális eljárással készített, kicsapásos mintámon mutatom csak be, de a többi mintám esetében is hasonló eredményeket kaptam. A 400°C-on hőkezelt (21/a ábra) kompozit spektrumán látható, hogy kis mennyiségben tartalmaz klórt. Ezzel szemben a 600°C-on hőkezelt mintánál (21/b ábra) ez már nem mondható el, ugyanis ezen a magas hőmérsékleten már teljesen eltávozott az összes klór a rendszerből. Mindemellett megfigyelhetünk még a mintában szenet, ami a szén nanocsövek jelenlétét jelzi, továbbá az indium és az ón is jelen van a mintában. Ezen elemek az EDX felvételeken ugyanazon energiatartományban jelentkeznek mivel - mint ahogyan már említettem is -, periódusos rendszerbeli elhelyezkedésük miatt, számos hasonló tulajdonságuk van. Megfigyelhetünk még továbbá oxigént is a mintában.



21. ábra: Etanolos közegben, szolvotermális, kicsapásos eljárással készített, 400°C-on (a) és 600°C-on (b) hőkezelt minta EDX analízise

6. Összefoglalás

Elmondható, hogy munkám során sikeresen állítottam elő $\text{SnO}_2\text{-In}_2\text{O}_3/\text{MWCNT}$ nanokompozitokat. Alapvetően kijelenthető, hogy a kompozitok létrehozásánál az alkoholos oldószerek bizonyultak jobbnak, ezek közül is az etanol, a metanol és az izopropanol, míg az aceton és a desztillált víz kevésbé. Továbbá elmondható még az is, hogy a szolvotermális eljárás is kedvezőbb, mint az impregnációs, hiszen sokkal homogénebb réteg alakult ki a szén nanocsövek felületén. A kicsapásos eljárással készített mintáimnál is megfigyelhető a kialakult réteg, azonban itt már sokkal eltérőbb struktúrákat lehetett tapasztalni. Ezen eredményeket kiválóan alátámasztják a TEM és SEM felvételeim. Azt is megállapítottam, hogy kristályos indium-oxidot és ón-dioxidot tartalmaznak a mintáim, mely eredményeket a röntgendiffraktogramok támasztják alá, továbbá ezen kívül a szén nanocsövek jelenléte is kimutatható a Raman-spektrumokon. Azt is megállapítottam az energiadiszperzív röntgen spektrumok segítségével, hogy a 400°C -os hőkezelés után még tartalmaznak a kompozitjaim a prekursorokból származó klórt, de 600°C -os hőkezelés után ez a klór már teljes mértékben eltávozik és sokkal kristályosabb szerkezetű indium-oxid és ón-dioxid keletkezik. A megemelt hőkezelési hőmérséklet hatására a kristályosság növekedése és kristályosabb struktúrák létrejötte a röntgendiffrakciós felvételeken figyelhető meg. Mivel új reflexió még magasabb hőmérsékleten sem detektálható, a röntgendiffrakciós vizsgálatok alapján valószínűsíthetjük, hogy új kristályos fázis nem jelenik meg a mintában, csak a két oxid additív jelenléte bizonyított.

A jövőben érdemes lesz ezen kompozitokkal tovább foglalkozni, például kipróbálni további előállítási módszereket is, hiszen a kicsapásos eljárással készült minták is egészen jó eredményeket mutattak. Illetve más tömegarányokkal is érdemes lenne kísérletezni, hiszen gáz szenzorként kiválóan alkalmazhatóak lehetnek, de akár a fotokatalízisben is hozhat jó eredményeket ez a kétféle oxidot is tartalmazó szén nanocső kompozit.

Köszönetnyilvánítás

Szeretnék köszönetet mondani mindazoknak, akik tudásukkal és segítségükkel támogattak engem, hogy részt vehessek a Környezettudományi Diákkonferencián.

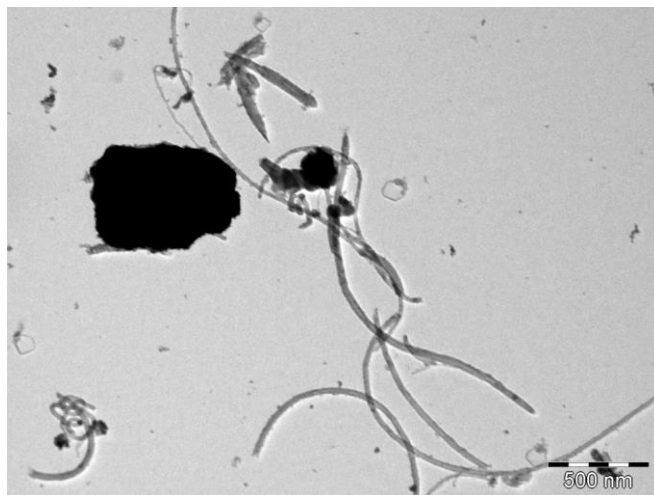
Elsősorban szeretném megköszönni Dr. Hernádi Klára Éva egyetemi tanárnak, aki lehetővé tette, hogy az Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszéken belül ezen a területen dolgozhassak, elmélyülhessek a csoport munkájában, és hogy tevékenységeimet folyamatosan követte, ezáltal hozzájárulva dolgozatom elkészítéséhez.

Köszönöm témavezetőmnek, Berki Péter PhD hallgatónak, aki vállalta, hogy folyamatosan segíti munkámat, segített megvalósítani tudományos diákköri dolgozatom elkészülését és bármikor fordulhattam hozzá segítségért. Továbbá köszönöm neki, amiért elkészítette a SEM, illetve EDX felvételeket a dolgozatomhoz.

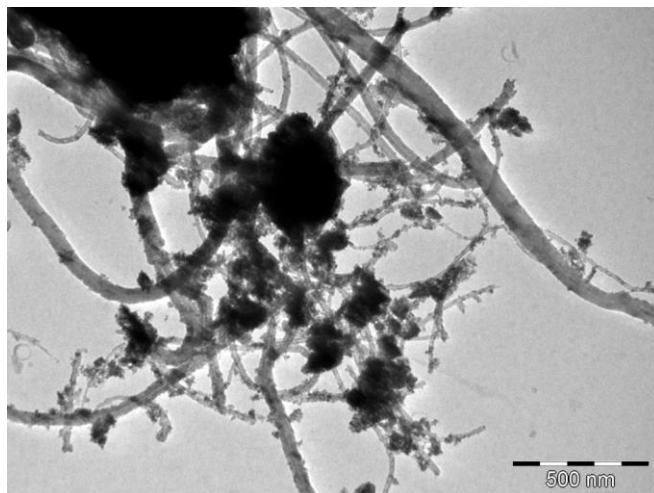
Hálás köszönetem Németh Zoltán doktorjelöltnek, aki legfőképp a TEM felvételeim elvégzésében segédkezett és köszönöm még Németh Krisztián PhD hallgatónak, aki a Raman-spektrumok elkészítésével járult hozzá a dolgozatomhoz.

Illetve köszönöm a kutatócsoport mindazon tagjának, akik bármilyen formában hozzájárultak a dolgozatom elkészüléséhez.

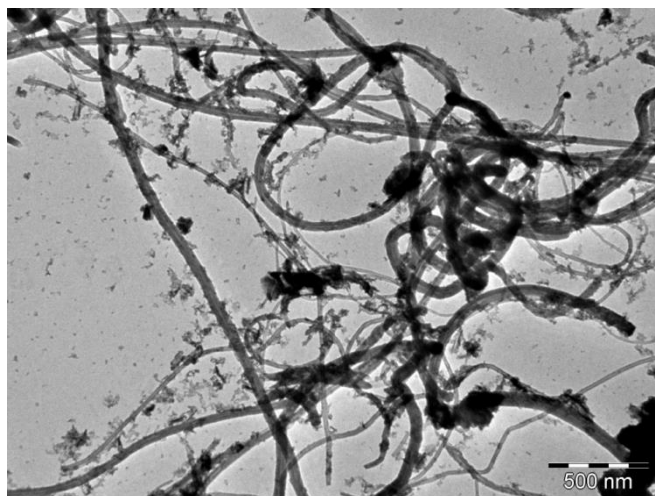
Függelék



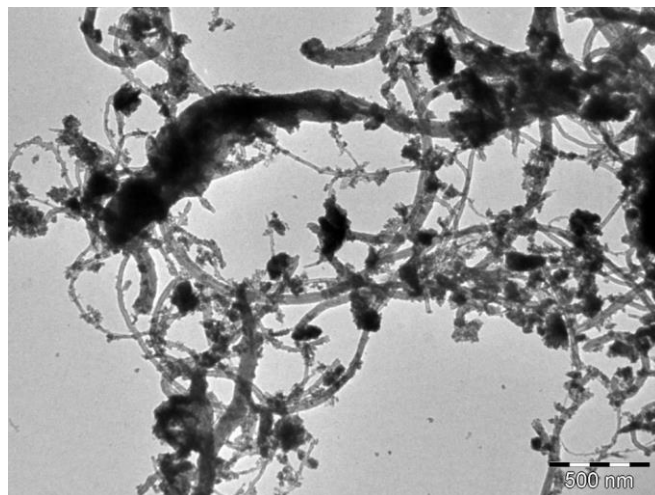
1. kép: Desztillált vízben, külön feloldott prekursorokból, impregnációs technikával előállított, 400°C-on hőkezelt mintáról készült TEM felvétel



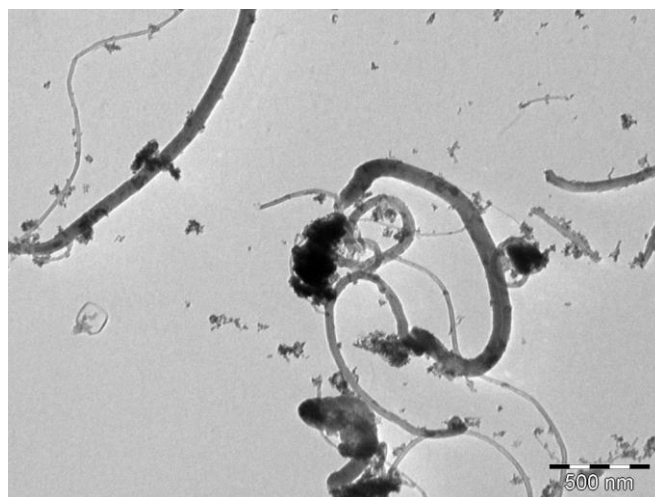
2. kép: Etanolban, külön feloldott prekursorokból, impregnációs technikával előállítva, 400°C-on hőkezelt mintáról készült TEM felvétel



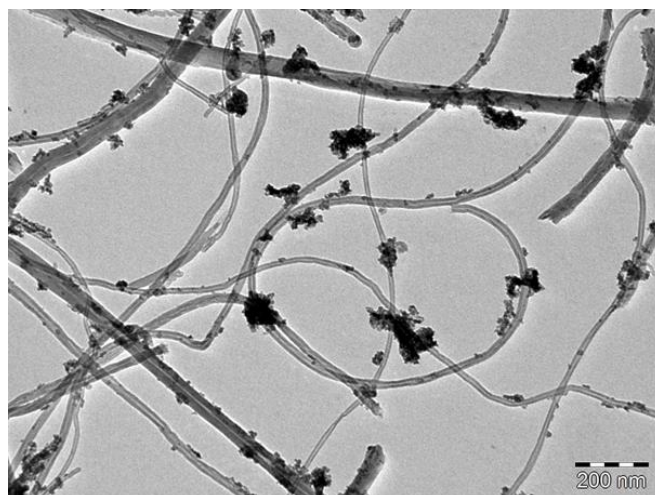
3. kép: Desztillált vízben, egyben feloldott prekursorokból, impregnációs technikával előállítva, 400°C-on hőkezelt mintáról készült TEM felvétel



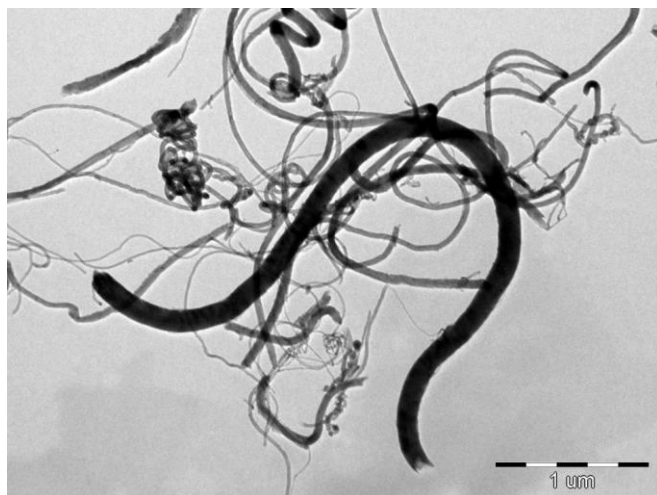
4. kép: Etanolban, egyben feloldott prekursorokból, impregnációs technikával előállítva, 400°C-on hőkezelt mintáról készült TEM felvétel



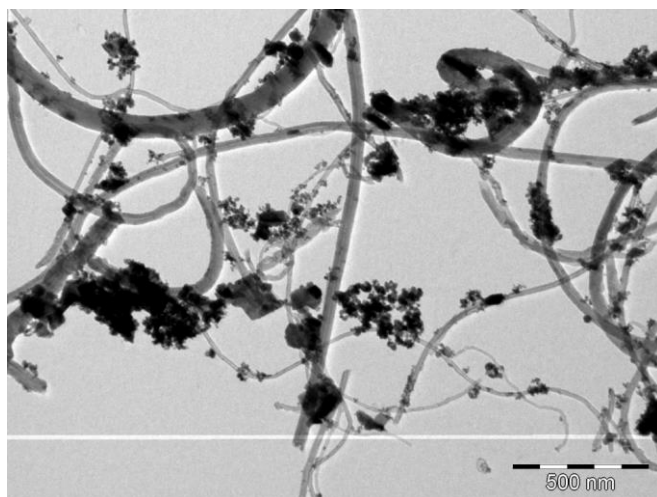
5. kép: Desztillált vízben, hidrotermális technikával előállítva, 400°C-on hőkezelt mintáról készült TEM felvétel



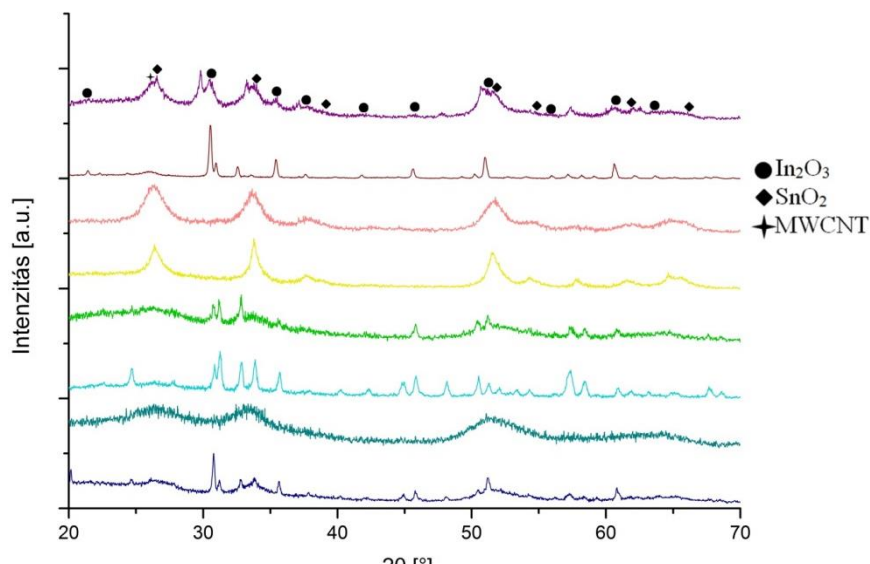
6. kép: Acetonban, szolvotermális technikával előállítva, 400°C-on hőkezelt mintáról készült TEM felvétel



7. kép: Desztillált vízben, impregnációs, kicsapásos technikával előállítva, 600°C-on hőkezelt mintáról készült TEM felvétel



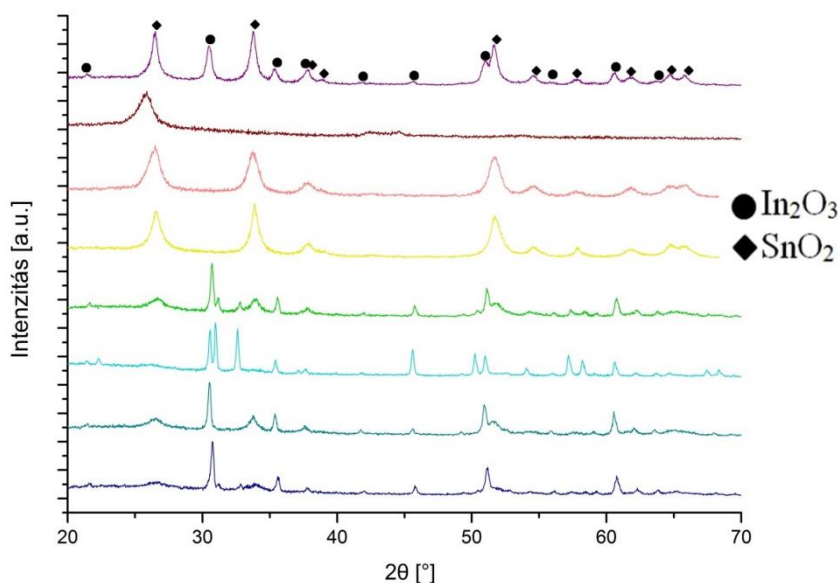
8. kép: Desztillált vízben, hidrotermális, kicsapásos technikával előállítva, 600°C-on hőkezelt mintáról készült TEM felvétel



400°C-on hőkezelt minták:

- SnO₂-In₂O₃/MWCNT, desztillált vízben, hidrotermális, kicsapásos technológiával előállítva
- SnO₂-In₂O₃/MWCNT, desztillált vízben, impregnálással, kicsapásos technológiával előállítva
- SnO₂-In₂O₃/MWCNT, acetoneban, szolvotermális eljárással előállítva
- SnO₂-In₂O₃/MWCNT, desztillált vízben, hidrotermális eljárással előállítva
- SnO₂-In₂O₃/MWCNT, etanolban, impregnálással előállítva (prekurzorok egyben feloldva és hozzáadva)
- SnO₂-In₂O₃/MWCNT, vízben, impregnálással előállítva (prekurzorok egyben feloldva és hozzáadva)
- SnO₂-In₂O₃/MWCNT, etanolban, impregnálással előállítva (prekurzorok külön feloldva és hozzáadva)
- SnO₂-In₂O₃/MWCNT, vízben, impregnálással előállítva (prekurzorok külön feloldva és hozzáadva)

1. grafikon: 400°C-on hőkezelt minták XRD vizsgálata



600°C-on hőkezelt minták:

- SnO₂-In₂O₃/MWCNT, desztillált vízben, hidrotermális, kicsapásos technológiával előállítva
- SnO₂-In₂O₃/MWCNT, desztillált vízben, impregnálással, kicsapásos technológiával előállítva
- SnO₂-In₂O₃/MWCNT, acetoneban, szolvotermális eljárással előállítva
- SnO₂-In₂O₃/MWCNT, desztillált vízben, hidrotermális eljárással előállítva
- SnO₂-In₂O₃/MWCNT, etanolban, impregnálással előállítva (prekurzorok egyben feloldva és hozzáadva)
- SnO₂-In₂O₃/MWCNT, vízben, impregnálással előállítva (prekurzorok egyben feloldva és hozzáadva)
- SnO₂-In₂O₃/MWCNT, etanolban, impregnálással előállítva (prekurzorok külön feloldva és hozzáadva)
- SnO₂-In₂O₃/MWCNT, vízben, impregnálással előállítva (prekurzorok külön feloldva és hozzáadva)

2. grafikon: 600°C-on hőkezelt minták XRD vizsgálata

Irodalomjegyzék

- [1] P. Schützenberger and L. C. R. Schützenberger. Acad. Sci. Paris, 111:774-778, 1890.
- [2] C. Pélabon and H. C. R. Pélabon. Acad. Sci. Paris, 137:706-708, 1903.
- [3] M. Monthieux and VL Kuznetsov. Carbon, 44:1621-1623, 2006.
- [4] LV Radushkevich and VM Lukyanovich. Zürn. Fisic. Chim., 26:88-95, 1952.
- [5] Morinobu Endo, Takuaya Hayashi, Yoong Ahm Kim, Mauricio Terrones and Milred, S. Dresselhaus, Phil. Trans. R. Soc. Lond. A, 362:2223–2238, 2004.
- [6] A. Oberlin, M. Endo, and T. J. Koyama. J. Cryst. Growth, 32:335-349, 1976.
- [7] <http://www.nanopolis.hu/nano.html> (2014. 04. 20.)
- [8] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F.Curl, and R.E. Smalley, Nature 318:162, 1985.
- [9] Braun T., A káprázatos C₆₀ molekula (Akadémiai Kiadó, Budapest, 1996).
- [10] W. Krätschmer, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman Chem. Phys. Lett. 170:167, 1990.
- [11] S. Iijima. Nature 354:56-58, 1991.
- [12] <http://www.veab.mta.hu/Segedlet/CNT.pdf> (2014. 04.20.)
- [13] Z. K. Tang, L. Zhang, N. Wang, X. X. Zhang, G. H. Wen, G. D. Li, J. N. Wang, C. T. Chang, P. Sheng Science 292:2462, 2001.
- [14] L.P. Biró, Carlos A. Bernardo, G. G. Tibbets and Ph. Lambin. Carbon Filaments and Nanotubes: Common Origins, Differing Applications? (NATO Science Series) 15, 2001.
- [15] <https://sites.google.com/site/cntcomposites/structure-of-cnts> (2014. 04. 20.)
- [16] E. Osawa. Kagaku, 25:854-863, 1970.
- [17] S. J. Tans, M. H. Devoret, H. Dai, A. Thess, R. E. Smalley, L. J. Geerligs, and C. Dekker. Nature, 386:474-477, 1997.
- [18] Y. Saito, K. Nishikubo, K. Kawabata, and T. J. Matsumoto. Appl. Phys., 80:3062-3067, 1996.
- [19] Y. J. Kim, T. S. Shin, H. D. Choi, J. H. Kwon, Y. C. Chung, and H. G. Yoon. Carbon, 43:23-30, 2005.
- [20] F. Yang, X. M. Qiu, Y. Li, Y. Yin, and Q. Fan. Phys. Lett. A, 372: 6960-6964, 2008.
- [21] J. Hone. Appl. Phys., 80:273-286, 2001.
- [22] J. Hone, M. Whitney, and A. Zettl. Synth. Met., 103:2498-2499, 1999.
- [23] J. Hone, M. Whitney, C. Piskoti, and A. Zettl. Phys. Rev. B, 59:2514-2516, 1999.
- [24] P. Kim, L. Shi, A. Majumdar, and P. L. McEuen. Phys. Rev. Lett., 87:215502:1-4, 2001.
- [25] J. P. Lu. Phys. Rev. Lett., 79:1297-1300, 1997.
- [26] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, Nature, 347:354, 1990.
- [27] T. W. Ebbesen, Annu. Rev. Mater. Sci., 24:220, 1994.
- [28] S. Iijima, T. Ichihashi, Nature, 363: 603, 1993.

- [29] W. K. Maser, P. Bernier, J. M. Lambert, O. Stéphan, P. M. Ajayan, C. Colliex, V. Brotons, J. M. Planeix, B. Coq, P. Molinie, S. Lefrant *Synth. Met.*, 81:243, 1996.
- [30] C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. Lamy de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, J. E. Fischer *Nature*, 388:756, 1997.
- [31] T. Guo, P. Nikolaev, A. G. Rinzler, D. Tomanek, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *J. Phys. Chem.*, 99:10694, 1995.
- [32] T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, 243:129, 1995.
- [33] J. Kong, A. M. Cassell, H. J. Dai, *Chem. Phys. Lett.*, 292:567, 1998.
- [34] J. M. Bonard, T. Stora, J. P. Salvetat, F. Mayer, T. Stöckli, C. Duschl, L. Forró, A. Chatelain, *Adv. Mater.*, 9:827, 1997.
- [35] T. W. Ebbesen, P. M. Ajayan, H. Hiura, K. Tanigaki, *Nature*, 367:519, 1994.
- [36] I. Kiricsi, A. Fudala, Z. Kónya, K. Hernádi, P. Lentz, J. B. Nagy, *Appl. Catal. A*, 203:L1, 2000.
- [37] Z. Kónya, L. P. Biró, K. Hernádi, J. B. Nagy, I. Kiricsi, *Szén nanocsövek előállítása, tulajdonságai és alkalmazási lehetőségei*, A kémia újabb eredményei 90. kötet, Akadémiai Kiadó, Budapest, 2002.
- [38] H. Hiura, T. W. Ebbesen, K. Tanigaki, *Adv. Mater.*, 7:275, 1995.
- [39] J.-F. Colomer, P. Piedigrosso, I. Willems, C. Journet, P. Bernier, G. Van Tendeloo, A. Fonseca, J. B. Nagy, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 94:3753, 1998.
- [40] Hamon M. A., Chen J., Hu H., Chen Y., Itkis M. E., Rao A. M., Eklund P. C., Haddon R. C., *Adv. Mater.*, 11:834, 1999.
- [41] E.T. Mickelson, C.B. Huffman, A.G. Rinzler, R.E. Smalley, J.L. Margrave, R.H. Hauge, *Chem. Phys. Lett.*, 296:188–194, 1998.
- [42] http://www.sg.hu/cikkek/75187/egyre_kevesebb_az_indium (2014. 04. 20.)
- [43] <http://www.hir24.hu/it-mobil/2010/10/28/10-ev-mulva-elfogyhat-az-erintokepernyo/> (2014. 04. 20.)
- [44] <http://wwwold.kfki.hu/fszemle/archivum/fsz0703/mindentud0703.html> (2014. 04. 20.)
- [45] <http://richpoi.com/cikkek/tudomany/szamitogepet-epitettek-szen-nanocsovekbol.html> (2014. 04. 20.)
- [46] <http://www-03.ibm.com/press/us/en/pressrelease/39250.wss> (2014. 04. 20.)
- [47] <http://www.origo.hu/tudomany/nanotechnologia/20111021-nanomotor-szen-nanocsovekbol-allo-mesterseges-izombol.html> (2014. 04. 20.)
- [48] Elder, J. B., Liu, C. Y. és Apuzzo, M. L. J. *Nanomedicin, Idegsebészet a 10–9 birodalomban*, 2. rész: A nanotechnológia alkalmazásai az idegsebészetben – jelen és jövő. 150. évf., 17. sz., 810–812, 2009.
- [49] <http://www.origo.hu/tudomany/technika/19991112ajovo.html> (2014. 04.20.)

- [50] <http://www.origo.hu/tudomany/nanotechnologia/20110608-olcso-ivovizet-nyerhetnek-a-tengervizbol-a-nanotechnologia-szen-nanocso-alkalmazasaval.html> (2014. 04. 20.)
- [51] http://hvg.hu/tudomany/ujtech/20120221_Obayashi_Corporation (2014. 04. 20.)
- [52] Rác Attila: Kompozitok földön, vízen és levegőben - Sportszerek kompozit anyagai
- [53] Korszerű anyagok - korszerű technológiák, 9. fejezet: Kompozitok (www.szfki.hu/~konczos/tanfolyam/9.pdf) (2014. 04. 20.)
- [54] <http://www.gdpkoral.cz/hoszigeteles/p219>
- [55] D. Qian, E.C. Dickey, R. Andrews, T. Rantell, Appl. Phys. Lett., 76:2868, 2000.
- [56] X.L. Xie, Y.W. Mai, X.P. Zhou, Mat. Sci. Eng. R, A review, 49: 89-112, 2005.
- [57] A. Jitianu, T. Cacciaguerra, R. Benoit, S. Delpeux, F. Béguin, S. Bonnamy, Carbon, 42:1147, 2004.
- [58] A. Qurashi, M. F. Irfan and M. W. Alam, The Arabian Journal for Science and Engineering, 35 - Number 1C: 125-145, 2010.
- [59] W. S. Dong, M. Y. Li, C. Liu, F. Lin, Z. Liu, Journal of Colloid and Interface Science, 319:115-122, 2008.
- [60] Peng Sun, Fasheng Yang, Houbo Zhang, Yanfeng Sun, Geyu Lu, The 14th International Meeting on Chemical Sensors, 368-371, 2012.
- [61] Jun Pan, Hao Shen, and SanjayMathur, Volume 2012, Journal of Nanotechnology, 2012:1-12, 2011.
- [62] ZhenyaoWang, Ge Chen, Dingguo Xia, Journal of Power Sources, 184:432–436, 2008.
- [63] Ning Wang, Jiaoxing Xu, Lunhui Guan, Materials Research Bulletin 46:1372–1376, 2011.
- [64] W. S. Dong, M. Y. Li, C. Liu, F. Lin, Z. Liu, Journal of Colloid and Interface Science, 319:115-122, 2008.
- [65] Pei Li, Huiqing Fan, Yu Cai, Sensors and Actuators B, 185:110–116, 2013.
- [66] M.N. Rumyantseva, E.A. Makeeva, S.M. Badalyan, A.A. Zhukova, A.M. Gaskov, Thin Solid Films, 518:1283–1288, 2009.
- [67] A. Forleo, L. Francioso, M. Epifani, S. Capone, A.M. Taurino, P. Siciliano, Thin Solid Films, 490:68–73, 2005.
- [68] Giovanni Neri, Anna Bonavita, Giuseppe Micali, Giuseppe Rizzo, Nicola Pinna, Markus Niederberger, Jianhua Bac, Sensors and Actuators B, 130:222–230, 2008.