

Szerkezet-tulajdonság összefüggések vizsgálata módosított szén nanocső alapú nanorendszerekben

OTKA F046361 részletes szakmai zárójelentés

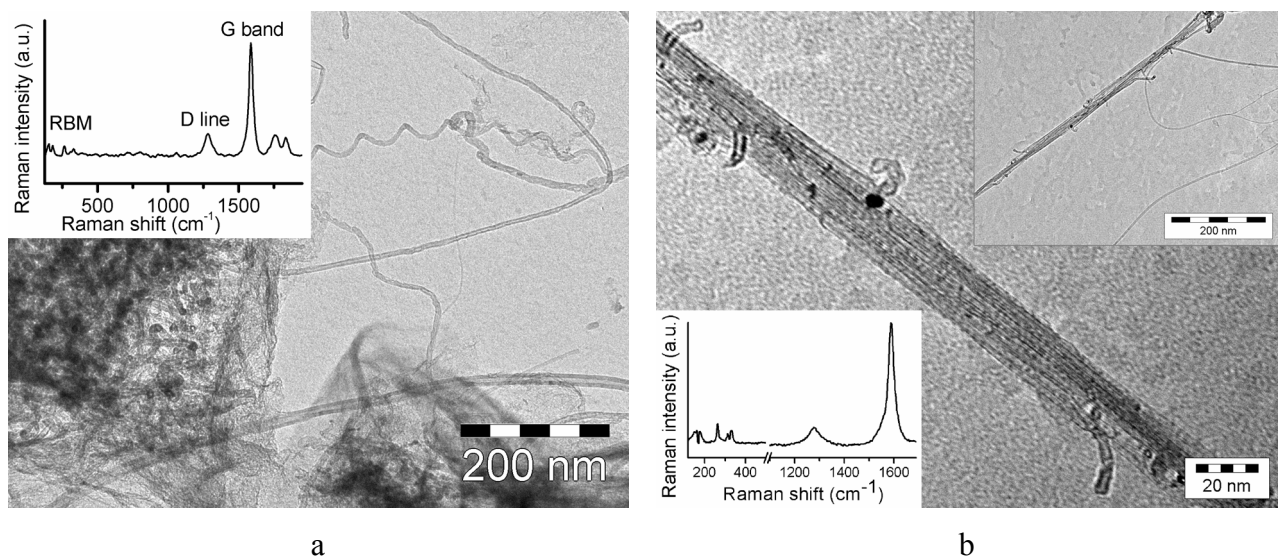
A munka célja

Eredeti munkatervem szerint tervezett kutatásaim fő célja az volt, hogy a szén nanocsövek fizikai kémiájának néhány fontos területén szerkezet-tulajdonság összefüggéseket derítsek fel. Kiszemelt vizsgálendő területeim a többfalú szén nanocsövek (MWCNT) hálózatainak morfológiája, a MWCNT-k funkcionálizálhatósága és kompozitba építhetősége, valamint optikai tulajdonságaik vizsgálata voltak.

Eredmények

1. Szén nanocsövek előállításával kapcsolatos eredmények

Céljaink megvalósításához szükséges volt az egyfalú szén nanocsövek irodalmi CCVD szintézisét saját kísérleti körülményeinkre optimalizálni. Ehhez többváltozós, kétlépcsős kísérlettervezést végeztünk és az illesztett kvadratikus válaszfelületen kerestük meg a tiszta egyfalú csöveket legnagyobb hozammal előállító paraméteregyüttest (1. ábra)



1. ábra Transzmissziós elektronmikroszkópiás felvétel és Raman spektrum a CVD nanocső szintézis termékéről kísérlettervezéses paraméter-optimalizálás előtt (a) és után (b)

Az egyfalú szén nanocső minták legfontosabb jellemzője a csövek átmérő-eloszlása, amit a Raman spektrum lélegző rezgés tartományából vagy a minta közeli infravörös

tartományú abszorpciós spektrumából lehet meghatározni. Mindkét módszernek megvannak a korlátai, ezért kifejlesztettünk egy új eljárást, amely a Raman spektrum G vonalának finomszerkezetéből (tulajdonság) mesterséges ideghálózat segítségével képes az átmérőeloszlás (szerkezet) jellemzésére (1. táblázat).

Címke	$\langle d \rangle_{\text{RBM}}$	Tanítási ciklusok száma							
		200		600		2000		10000	
		\bar{d}_G	$\sigma(\bar{d}_G)$	\bar{d}_G	$\sigma(\bar{d}_G)$	\bar{d}_G	$\sigma(\bar{d}_G)$	\bar{d}_G	$\sigma(\bar{d}_G)$
A ₄₈₈	1.05(0)	1.122	0.011	1.099	0.022	1.082	0.014	1.065	0.014
B ₅₆₈	1.17(4)	1.094	0.053	1.110	0.035	1.123	0.038	1.188	0.078
C ₄₅₇	1.29(7)	1.302	0.025	1.308	0.044	1.315	0.057	1.298	0.064
C ₅₆₈	1.29(7)	1.216	0.011	1.220	0.020	1.248	0.022	1.269	0.023
D ₄₅₇	1.39(3)	1.458	0.037	1.428	0.027	1.398	0.047	1.414	0.041
D ₅₃₀	1.39(3)	1.422	0.022	1.402	0.038	1.366	0.039	1.357	0.038
E ₆₄₇	1.46(7)	1.497	0.031	1.464	0.027	1.454	0.033	1.470	0.046
F ₅₃₀	1.56(1)	1.560	0.008	1.571	0.006	1.578	0.004	1.579	0.005

1. táblázat Egy 35-10-2 architektúrájú „feed-forward” mesterséges ideghálózat „resilient propagation” algoritmusú tanításának eredménye 6 különböző jellemző átmérőjű egyfalú szén nanocső mintára (A-F). A második oszlopban a Raman lélegző rezgés (RBM) alapján meghatározott jellemző átmérőt adjuk meg, a d_G oszlopokban pedig a Raman G vonal finomszerkezetéből számíthatott átmérő van.

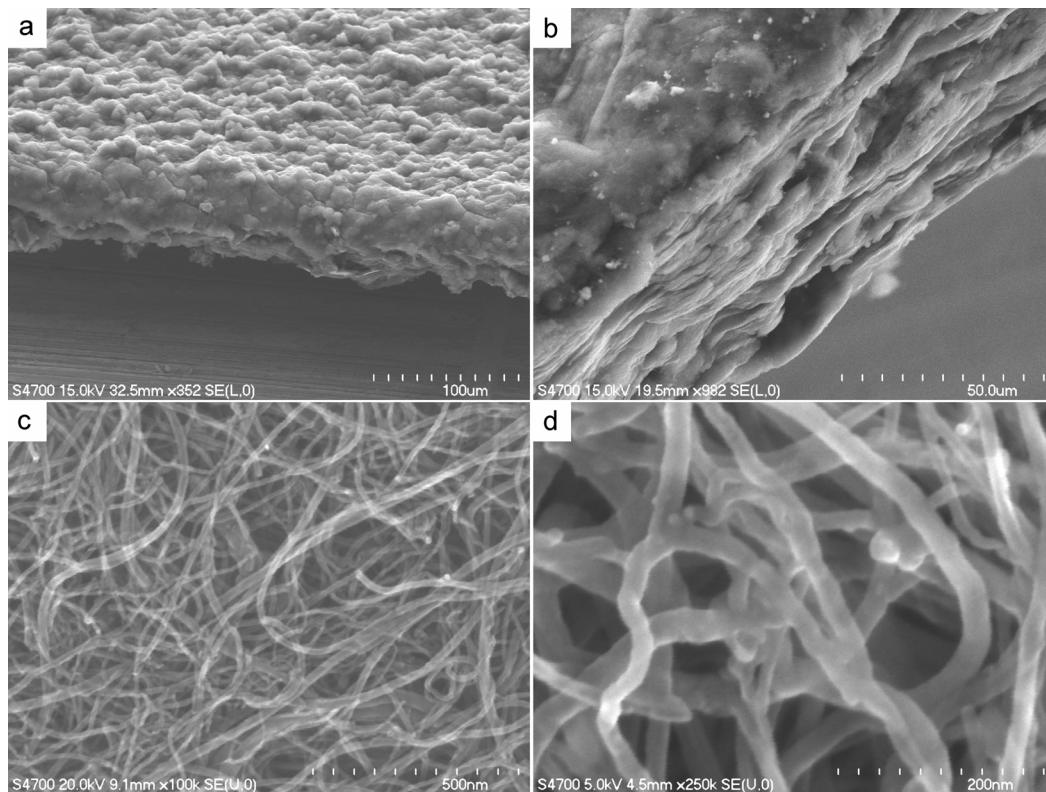
Ugyancsak a szén nanocsövek szintéziséhez kapcsolódik az az új eredményünk, miszerint CCVD módszerrel lehetséges olyan hibamentes belső csöveket tartalmazó kétfalú szén nanocsöveket növeszteni, amelyeket korábban csak „peapod” struktúrák termikus bontásával lehetett előállítani.

A kétfalú nanocsöveket részletesen csak az utóbbi néhány évben kezdték vizsgálni. Mivel egyesítik magukban az egyfalú csövek érdekes elektromos tulajdonságait a többfalú csövek nagy szilárdságával, ezért a közeljövőben a terület felfutása várható. Módosított szén nanocsövekkel kapcsolatos vizsgálatainkat főként a cső belső üregében fullerén molekulákkal funkcionált egyfalú csöveken végeztük. Megállapítottuk, hogy az ilyen, ún. „peapod” szerkezetek segítségével a nanocsövek átmérőszelektíven jellemezhetők.

2. Szén nanocső hálózatok szerkezetével kapcsolatos eredmények

Korán szükségessé vált a nanocsövek hossz-eloszlásának tervezhető befolyásolása. Ehhez a golyósmalomban tört nanocsövek egyedi szerkezetének időfüggését határoztuk meg. Később sikerült reprodukálható módszert találnunk önhordó szén nanocső hálózatok létrehozására szűréssel. A nanocső szuszpenzió szűrődési tulajdonságait az irodalomban

elsőként jellemeztük kvantitatívan, és sikerült magának a hálózatnak a szerkezetét is jellemeznünk SEM képek (2. ábra) fraktál elemzésével és a nanocső filmek gázáteresztő képességének és elektromos tulajdonságainak mérésével.



2. ábra A kutatásaink nagy részében használt, szűrővel készített önhordó szén nanocső hálózat pásztázó elektronmikroszkópiás felvételei

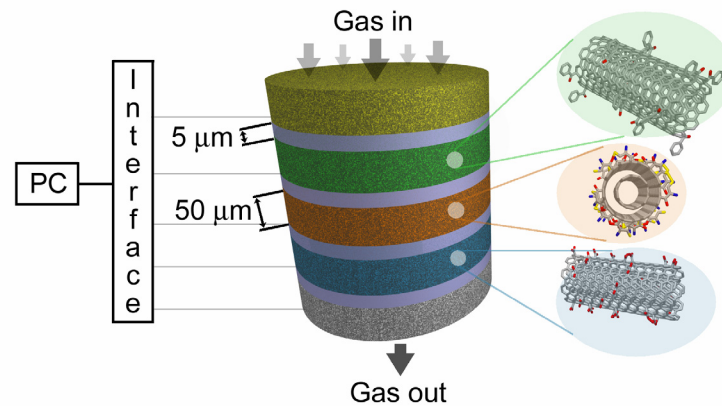
3. Nanocső kompozitokkal kapcsolatos eredmények

Az eredeti pályázatnak megfelelően az ebbe a csoportba tartozó kísérleteket is – tágabb értelemben vett– nanocső funkcionálásnak tekintjük.

Különböző C:Si arányú kompozitokat készítettünk egy mezopórusos szilikát (MCM-41) és három szénféleség (amorf szén, grafit, többfalú szén nanocső) felhasználásával. Elvégeztük a kapott anyagok teljes morfológiai jellemzését (részecskemorfológia elektronmikroszkópiával, felületi morfológia a felületi fraktáldimenzió elemzéséből, hozzáférhető felületek hidrofil–hidrofób tulajdonságainak meghatározása elegyadszorpciós izotermákkal). Megállapítottuk, hogy a többfalú szén nanocsőveket is tartalmazó kompozitok tulajdonságai jelentősen eltérnek a más szénféleségekre épülő kompozitokétól.

A tiszta szén nanocső hálózatokról szerzett ismeretek birtokában többféle összetett rendszert is előállítottunk, melyekben a nanocső hálózat tulajdonságait egy másik anyaggal módosítjuk. A nanocső filmekre porózus Teflon bevonatot vittünk fel, mivel az így kapott

struktúrát építőkockaként használva többfunkciós gázszenzorok lesznek építhetők (3. ábra). Megállapítottuk, hogy a Teflon bevonatú nanocső film gázáteresztő képességét a szén nanocsöves rész pórusrendszere határozza meg.



3. ábra Porózus Teflon rétegekkel (vékony világoskék csíkok) elválasztott, különféleképpen funkcionáliszt szén nanocsövekből felépített gázszenzor tömb elvi vázlata

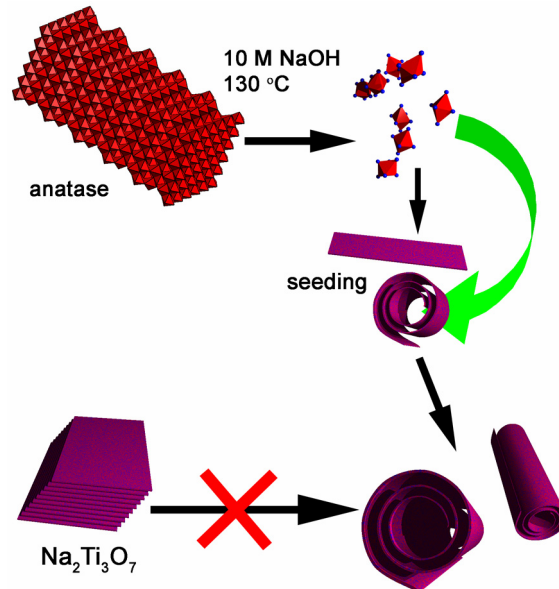
A jövőbeni szenzorikai alkalmazások szempontjából fontos a nanocső hálózat érzékenyítése pl. szervesetlen nanorészecskékkel. Egyszerű mechanokémiai reakcióval sikerült reprodukálhatóan 4-6 nm átmérőjű ón-oxid részecskéket szintetizálnunk. Nanocső – ón-oxid és nanocső – vanádium-oxid nanokompozitok XPS és Raman spektroszkópiás vizsgálata alapján valószínűsítettük egy, a nanocső és az oxid részecske közötti határfelületi fázis létezését. Ennek vélhetően komoly szerepe van a nanorészecskéknek a szén nanocsövekre kifejtett érzékenyítő hatásában.

4. Egydimenziós titán-oxid nanostruktúrákkal kapcsolatos eredmények

Az eredeti kutatási tervben a titanát nanocsövek és nanoszálak és tanulmányozása helyett még a nanocső szuszpenziók nemlineáris optikai viselkedésének vizsgálata szerepelt. Erre sajnos rajtam kívül álló okok (ld. alább) miatt nem kerülhetett sor, ezért keresni kezdtünk egy olyan, fotokémiaailag aktív nanostruktúrát, amelynek szén nanocsövekkel képzett kompozitjai várhatóan legalább olyan érdekes eredményekkel szolgálhatnak, mint az elmaradt femtoszekundumos lézeres méréset. Már az első kutatási jelentésben is jeleztem, hogy a titanát nanocsövek (és később nanoszálak) vizsgálata igen perspektivikusnak tűnik ebből a szempontból.

Két eljárást is kidolgoztunk titanát nanocsövek CdS nanorészecskékkel való dekorálására. Közben szembesültünk az irodalomban a titanát nanocsövek képződési mechanizmusával kapcsolatban fellelhető ellentmondásokkal. Saját méréseink alapján

megcáfoltuk az elfogadott „sheet roll-up” elméletet és új mechanizmust javasoltunk, amely a titanát nanocsövek növekedésével kapcsolatos valamennyi kísérleti eredménnyel összhangban áll (4. ábra). A kísérletsorozat folytatásakor felfedeztük, hogy a titanát nanocsövek forgatott autoklávban átalakíthatók titanát nanoszálakká, még hozzá az eddig ismertnél mintegy 20-30 °C-al alacsonyabb hőmérsékleten.



4. ábra A titanát nanocsövek általunk bizonyított irányított kristálynövekedéses képződési mechanizmusának bemutatása.

2006 őszén megkezdtük a kísérleteket a szén nanocső – titanát nanocső kompozitok vizsgálatára. Ezek az eredmények később lesznek publikálásra alkalmasak.

A pályázat megvalósításának nehézségei

Komoly nehézségekkel nem találkoztam, lényegében sikerült az eredeti tervek szerint végeznem a munkát. A legnagyobb probléma az volt, hogy az SZTE Optikai és Kvantumelektronikai tanszékének együttműködésre kizemelt, femtoszekundumos impulzusok előállítására alkalmas lézere a vártnál kevésbé megbízhatónak bizonyult, ezért a betervezett nemlineáris optikai és elektrongerjesztés-dinamikai mérésekre csak előkísérleteket tudtunk végezni, amikből publikáció nem született. Ugyanakkor éppen ez a probléma irányította rá a figyelmünket a fotokémiailag érdekes titanát nanostrukturák vizsgálatára, ami a pályázat eredményese résztémájának bizonyult.

Pénzügyi összefoglaló

A pályázatban kidolgozott eredeti munkaterv 4500 eFt-os kért támogatását a kedvező bírálatok ellenére 2432 eFt-ra csökkentette az OTKA Bizottság, majd ebből a csökkentett keretből menet közben újabb központi elvonás is történt. Úgy gondolom, ebben a helyzetben nem várható el semmilyen pénzügyi tervhez való pontos ragaszkodás, hiszen azt menet közben is megváltoztatta az OTKA. Emiatt egyes tételeket más forrásból kellett finanszírozni, más tervek (pl. konferencia részvételek) meg sem valósulhattak.

Mindezek ellenére a pénzügyi terv szellemiségétől nem tértem el: konferenciákon vettem részt, finanszíroztam a kutatás napi vegyszer-, fogyóeszköz- és szolgáltatásigényét, és megvalósítottam azokat az eszközfejlesztéseket (számítógépes adatgyűjtés és vezérlés, elektronikai mérőhely kiépítése) amelyeket az eredeti pályázatomban vállaltam.

Az eredeti pályázatban vállalt eredmények teljesülése

2004-2006 között a pályázathoz kapcsolódó témákban 14 nemzetközi folyóiratban és 3 nemzetközi konferencia kiadványban megjelent ill. közlésre elfogadott dolgozatnak voltam társszerzője, ezek összesített impakt faktora 36,00. A dolgozatok közül 13-nak levelező szerzője vagyok. Az eredményeket összesen 3 nemzetközi konferencián mutattam be.

Az eredeti terv szerint új ismeretek megszerzésére három területen számítottam: (i) a nanocsövek önszerveződési tulajdonságainak megismerése, (ii) mesterséges neuronhálózatok alkalmazási lehetőségeinek kiszélesítése és (iii) a szén nanocsövek és femtoszekundumok lézerimpulzusok kölcsönhatásának tanulmányozása. Az első két területen valóban sikerült eredményeket elérnünk, azonban a nemlineáris optikai tulajdonságok tanulmányozása rajtam kívül álló okok miatt nem sikerült a várt mértékben. Ugyanakkor ez a terület jól helyettesíthető volt egy új, előre nem látott résztémával, az egydimenziós titanát nanostrukturák vizsgálatával. Ezek optikai ill. fotokémiai tulajdonságai előnyösen párosíthatók a szén nanocsövekkel, ezért az itt elért eredmények talán „kompenzálják” az elmaradt femtoszekundumos lézeres vizsgálatokat.

Szeged, 2007. február 28.

Dr. Kukovecz Ákos