

Egydimenziós nanoszerkezetek és hálózataik létrehozása,
módosítása és néhány felhasználási lehetősége

MTA Doktora cím elnyerésére benyújtott értekezés

Dr. Kukovecz Ákos
2017

Rövidítések jegyzéke

1D:	egydimenziós
2D :	kétdimenziós
Acac :	acetyl-aceton (acetylacetone)
AFM :	atomerő mikroszkópia (atomic force microscopy)
ANANW :	anatáz nanoszál (anatase nanowire)
ANN :	mesterséges ideghálózat (artificial neural network)
BET :	Brunauer-Emmett-Teller
BJH :	Barrett-Joyner-Halenda
BP :	szén nanocsővekből szűrővel készített önhordó film (buckypaper)
BSE :	visszaszórt elektron (detektálási mód) (backscattered electron)
BWF :	Breit-Wigner-Fano
CCVD :	katalitikus kémiai gőzleválasztás (catalytic chemical vapor deposition)
CNT :	szén nanocső (carbon nanotube)
dc :	egyenáram (direct current)
DCT :	diszkrét koszinusz transzformáció (discrete cosine transform)
DMF :	N,N-dimetil-formamid (dimethylformamide)
DOE :	(statisztikai) kísérlettervezés (design of experiments)
DOS :	állapotsűrűség (density of states)
DSC :	differenciális pásztázó kalorimetria (differential scanning calorimetry)
ESD :	elektrosztatikus kisülés (electrostatic discharge)
FHH :	Frenkel-Halsey-Hill
FIC :	fullerén interkalációs vegyület (fullerene intercalation compound)
FRA :	frekvenciaválasz elemző (frequency response analyser)
GC :	gázkromatográfia (gas chromatography)
GC-MS :	tömegspektrometriával kombinált gázkromatográfia (gas chromatography - mass spectrometry)
HDMI :	nagy teljesítőképességű multimédia interfész (high definition multimedia interface)
HiPCO :	egyfalú szén nanocső márkanév. (nagynyomású CO átalakítás, High-pressure CO conversion)
HPLC :	nagy teljesítményű folyadékkromatográfia (high performance liquid chromatography)
HRTEM :	nagy felbontású transzmissziós elektronmikroszkópia (high resolution transmission electron microscopy)
JCPDS :	por(röntgen) diffrakciós standardok egyesített bizottsága (Joint Committee of Powder Diffraction Standards)
LbL :	rétegenkénti (layer by layer)
LDA :	lineáris diszkriminancia analízis (linear discriminant analysis)
LFD :	kisfrekvenciás diszperzió (low-frequency dispersion)
LO :	longitudinális optikai (fonon) (longitudinal optical)
M :	mol · dm ⁻³
MIEC :	kevert elektronos-ionos vezetés (mixed ionic-electronic conduction)
MO :	metilnarancs (methyl orange)
MWCNT :	többsfalú szén nanocső (multiwall carbon nanotube)
MWS :	Maxwell-Wagner-Sillars
NASA :	Amerikai Űrkutatási Hivatal (National Aeronautics and Space Administration)
NYÁK :	nyomtatott áramkör
OFAT:	egyszerre egy faktor megváltoztatása (One-Factor-at-a-Time)
PCA :	főkomponens analízis (principal component analysis)
PDDA :	poli-diallildimetilammónium-klorid (poly (diallyl dimethylammonium) chloride)
PEMFC :	protoncserélő membrános tüzelőanyag-cella (proton-exchange membrane fuel cell)

PLA :	politejsav (polylactic acid)
PLV :	impulzusüzemű lézeres elpárolgatatás (pulsed laser vaporization)
PP :	párolgási profil
PVD :	fizikai gőzleválasztás (physical vapor deposition)
QDN :	minőségleíró szám (quality descriptor number)
RBM :	sugárirányú lélegző rezgés (radial breathing mode)
SDBS :	Na-dodecil-benzolszulfonát (sodium dodecylbenzenesulfonate)
SE :	másodlagos elektron (detektálási mód) (secondary electron)
SEM :	pásztázó elektronmikroszkópia (scanning electron microscopy)
SOM :	önszervező térkép (self-organizing map)
SPE :	szilárdfázisú extrakció (solid phase extraction)
SWCNT :	egyfalú szén nanocső (singlewall carbon nanotube)
t.e. :	tetszőleges egység (arbitrary unit, a.u.)
TEM :	transzmissziós elektronmikroszkópia (transmission electron microscopy)
TEOS :	tetraetil-ortoszilikát (tetraethyl orthosilicate)
TG :	termogravimetria (thermogravimetry)
THF :	tetrahidrofurán (tetrahydrofuran)
TPU :	termoplasztikus poliuretán (thermoplastic polyurethane)
TTSP :	idő-hőmérséklet szuperpozíció elve (time temperature superposition principle)
UV :	ultraibolya (ultraviolet)
VRH:	változó távú ugrás (variable range hopping)
XPS :	röntgen-fotoelektron spektroszkópia (X-ray photoelectron spectroscopy)
XRD :	röntgendiffrakció (X-ray diffraction)

Tartalom

1. Nevezéktani megjegyzések.....	1
2. Bevezetés	2
2.1 A nanotechnológia története.....	2
2.2 Nanoanyagok a mindennapokban.....	4
2.3 Nanoanyagok használatának kockázatai	5
2.4 Klasszikus kolloidkémiai méretosztályozás	5
2.5 Hol vannak a „nano” mérettartomány határai?.....	6
2.6 1D részecskék hálózatainak típusai	7
2.7 Nanopórusos anyag fogalma	7
2.8 Nanostruktúrák fajlagos felülete.....	8
2.9 A nanostruktúra-vizsgálatok reprezentativitásáról	9
3. Irodalmi áttekintés	13
3.1 Mechanokémiai bevezetés.....	13
3.2 Kísérlettervezés alapjai.....	15
3.3 Mesterséges ideghálózatok alapjai	18
3.4 Dielektromos spektroszkópia alapjai.....	19
3.5 Pórusos felületek nedvesedése és száradása	21
3.6 Szén nanocsövek.....	24
3.6.1 A szén nanocsövek bemutatása	24
3.6.2 Egyfalú szén nanocsövek Raman spektroszkópiája	26
3.6.3 A BP története	29
3.6.4 A BP elektromos vezetőképessége.....	29
3.6.5 Szén nanocsövek mechanokémiája	30
3.6.6 Szén nanocsövek analitikai kémiai alkalmazásai.....	31
3.7 Egydimenziós titanátok	32
3.7.1 Titanát nanoszerkezetek bemutatása	32
3.7.2 Titanát nanoszerkezetek előállítása és módosítása.....	33
3.7.3 1D titanátok gyakorlati jelentősége.....	34
4. Célkitűzések.....	35
5. Kísérleti eszközök és módszerek	36
5.1 Felhasznált anyagok	36
5.2 Alkalmazott módszerek	36
5.3 Saját fejlesztésű célrendszerek	39
5.3.1 Gázpermeabilitás mérő rendszer	39
5.3.2 BP nyomás-ellenállás mérő rendszer	39
5.3.3 Párolgási profil mérő rendszer	40
6. Eredmények és értékelésük.....	42
6.1 1D nanoszerkezetek előállítása és jellemzése	42
6.1.1 Egyfalú szén nanocsövek szintézisének optimalizálása.....	42
6.1.2 Többfalú szén nanocsövek szintézisének optimalizálása.....	46
6.1.3 HiPco egyfalú szén nanocsövek Raman spektrumának elemzése	48
6.1.4 SWCNT átmérőeloszlás meghatározása a G sáv finomszerkezetéből	52
6.1.5 A Burgio-Rojac energiaátadási modell helyességigazolása.....	56
6.1.6 Titanát nanoszálak dópolása nitrogénnel	60
6.1.7 Titanát nanoszálak visszaalakítása nanocsövekké	62
6.2 1D anyagokból felépülő hálózatok tulajdonságainak hangolása.....	65
6.2.1 Egyfalú szén nanocsövek kötegvastagságának befolyásolása	65
6.2.2 Önhordó szén nanocső film (BP) előállítása.....	67
6.2.3 Egyfalú szén nanocső hálózatok szelektív dópolása	70

6.2.4 MWCNT BP póruseloszlásának hangolása.....	77
6.2.5 A BP elektromos ellenállásának nyomásfüggése.....	80
6.2.6 MWCNT hálózatok módosítása piezoelektromos anyagokkal	83
6.2.7 Üvegfelület titanát nanoszál borítottságának finomhangolása	85
6.2.8 TiONW-MWCNT szendvics fotokatalizátor készítése.....	88
6.3 Gáz-szilárd kölcsönhatások	91
6.3.1 1D nanostruktúra hálózatok gázáteresztő képessége	91
6.3.2 BP nitrogénadszorpció sajátosságai.....	93
6.3.3. Víz adszorpciója titanát nanoszálak hálózatain.....	95
6.4 Folyadék-szilárd kölcsönhatások.....	105
6.4.1 Nedvesített szén nanocső filmek hővezető-képessége	105
6.4.2 A párolgási profil és alkalmazásai	108
7. Összefoglalás	127
8. Köszönetnyilvánítás.....	133
9. Felhasznált források	134

1. Nevezéktani megjegyzések

A "nanocső" kifejezés a magyar nyelvbe az angol "nanotube" szó átvételével került a "nanométeres mérettartományba eső átmérőjű cső" fogalom praktikus rövidítéseként. A "carbon nanotube" kifejezés tükörfordításaként pedig magyarul a "szén nanocső" írásmód terjedt el. Disszertációmban én is így használom.

A disszertáció nagy részében többfalú szén nanocsövek szolgáljaiból szűrővel készített önhordó filmek tulajdonságaival foglalkozom. Ezek angol neve "buckypaper", ami a szén nanocsövek egyik első népszerű nevére, a fullerénnel való rokonságot hangsúlyozó "buckytube"-ra vezethető vissza.ⁱ A magyar szakirodalomban hasonlóan frappáns és praktikus szavunk erre az anyagra nincs. A témában Kamarás Katalin professzor csoportjában született doktori disszertációk általában az "önhordó nanocsőfilm" kifejezést használják. Bár nem nehéz olyan elfogadott magyar szakkifejezéseket találni, amelyek angol szavak (pl. adszorpció, foton), sőt, betűszavak (pl. lézer) fonetikus átvételével honosodtak meg, nem tartom célszerűnek a "buckipapír" vagy a "nanocső-papír" kifejezések erőltetett bevezetését. Ezért ebben a dolgozatban az anyagra vagy rövidítve BP-ként,ⁱⁱ vagy hosszabban önhordó szén nanocső filmként fogok hivatkozni.

Szintén hiányzik a magyar szaknyelvből az angol "doping" kifejezés igazán jó megfelelője. A szakirodalom elterjedten használja ezt a szót minden olyan módosításra, amikor egy mátrixba egy módosítót kis koncentrációban és geometriailag irányítatlanul viszünk be. Így "dópolás" lehet egy kristályban a rácsatomok részleges helyettesítése, a fémklaszterek nanoszálak felületére ültetése és molekuláknak a szén nanocső kötegek csőközi terébe juttatása is. Emiatt a széles értelmezési kör és a magyar nyelvben a szóhoz kapcsolódó negatív asszociáció miatt sem tartom jónak a félvezető szakirodalomból átvett "szennyezés" használatát a nanotechnológiában. Szokás még "dópolás" helyett "dekorálást" is írni, ez azonban magyarul határozottan az anyag külsejének módosítását jelenti, így jelentése az angol szóénál szűkebb értelmű. Ezért disszertációmban a fonetikusan átírt "dópolás" kifejezést használom, amire szintén található példa a magyar szakirodalomban [1–3].

A magyar szaknyelv nem egységes az angol "artificial neural network" kifejezés fordításában sem. Egyaránt használatosak a "mesterséges neuronhálózat" [4], a "mesterséges neuronháló" [5], a "mesterséges neurális hálózat" [6] és a "mesterséges ideghálózat" [7] kifejezések. A "neuron" szó a kifejezések alapjául szolgáló orvosi szaknyelvben pontosan megfelel az "idegsejt"-nek, ezért itt nem látom értelmét az idegen szavak használatának – így ezekre a struktúrákra mesterséges ideghálózatként fogok hivatkozni.

ⁱ A korai angol nyelvű szakirodalom a "buckypaper" kifejezést főként az egyfalú szén nanocsövekből készített önhordó filmekre használta. Ennek oka az, hogy a szén nanocső kutatás hőskorában sokkal többen foglalkoztak egyfalú szén nanocsövekkel mint többfalúakkal, így nekik az anyagra is és az azt leíró szóra is előbb volt szükségük. Én nem látok olyan fizikai okot, ami indokolná a "buckypaper" szó értelmének egyfalú szén nanocsövekre való szűkítését.

ⁱⁱ Számos példa van az angol rövidítések szóként történő használatára magyar szövegben: XRD, FT-IR, BET.

2. Bevezetés

Doktori értekezésem tárgya az egydimenziós, azaz nagyon nagy hossz/átmérő arányú szén- és titanát nanoszerkezetek kémiája. Különösen érdekel az ilyen anyagokból egyszerűen és olcsón (pl. szűréssel) kialakítható véletlenszerű pórusos hálózatok viselkedése: pórusrendszerük szerkezete, elektromos vezetőképességük befolyásolhatósága, és kölcsönhatásaik gázokkal, vízgőzzel, szerves oldószerekkel és vízzel.

Ebben a fejezetben a nanoanyagok történetét, előfordulását és néhány hozzájuk kapcsolódó általános megfontolást mutatok be. Ezt követi egy áttekintés a felhasznált módszerek irodalmi hátteréről, valamint a szén- és titanát nanoszerkezeteknek az értekezés témájához kapcsolódó tulajdonságairól. Ezután megfogalmazom kutatómunkám céljait és összefoglalom az elérésükhöz használt fontosabb eszközöket és módszereket. A következő fejezetben új tudományos eredményeimet írom le. E rész négy alfejezete az egyszerűtől a bonyolultabb felé halad: nanostruktúrák szintézise, hálózatok készítése nanostruktúrákból, hálózatok kölcsönhatása gázokkal és gőzökkel, végül pedig hálózatok kölcsönhatása folyadékokkal. Az alfejezetekben a témák a tézispontok sorrendjében követik egymást. A disszertációt összefoglalás, köszönetnyilvánítás és forrásjegyzék zárja. Utóbbiban a saját közleményeket névaláhúzás jelöli. A disszertáció alapjául választott saját forrásokat "ka" jelöléssel és félkövér szedéssel emelem ki (pl. "[10ka]").

2.1 A nanotechnológia története

Jellemző méretükkel (pl. átmérő, hosszúság) az 1-1000 nm mérettartományba eső anyagok, mai népszerű szóhasználattal élve "nanoanyagok" a természetben maguktól is keletkeznek fizikai folyamatokban és kémiai reakciókban is, ezért mindannyian születésüinktől folyamatosan találkozunk velük. Buzea és munkatársainak összefoglalója szerint a Föld legnagyobb élettelen természetes nanorészecske termelő folyamatai a vulkánkitörések, erdőtüzek, porviharok és az óceánok sós párájából történő aeroszol képződés [8]. Laboratóriumi oldatkémiai nanorészecske szintéziseinkhez hasonló folyamatok spontán is lejátszódhatnak a Természetben: növényi extraktumok redukáló- és stabilizálószerként működhetnek például arany [9] vagy vas nanorészecskék [10ka] előállításában.

Az élővilág közvetlenül is szolgál nanoanyagokkal. A vírusok jellemzően szubmikrométeres méretűek, a bonyolultabb élőlényeknek pedig a sejt szerkezetében vannak egyértelműen nanorészecskének tekinthető elemek, pl. riboszómák, membránokkal határolt vezikulumok. Az élő szervezetek emellett képesek szervesetlen nanorészecskék előállítására is. Ilyen például a kovamoszatok váza, bizonyos lepkék szárnyának fotonikus kristály szerkezete vagy a magnetotaktikus baktériumok által szintetizált nanoméretű magnetit [8]. Az emberi tevékenység mindenféle nanotechnológiai célzatosság nélkül is sok nanorészecske forrása. Tipikusan ide sorolható a Diesel-motorok koromemissziója, a zárt lakóterek levegőjében kimutatható főzési korom, nanoméretű textilszálak és elhalt hámsejtek, a cigarettafüst, és az épületek lerombolásakor, valamint külszíni bányaműveléskor keletkező por.

Az ember által használt legelső nanostrukturált rendszerek vékony szálakból álló, önhordó, részben nanopórusos anyagok voltak éppen úgy, mint ennek a doktori értekezésnek a tárgya. Funkcionalitásuk lényeges elemei is hasonlóak voltak: gázáteresztés, megfelelő nedvesedés és száradás. A különbség csupán annyi, hogy elődeink szén nanocsövek helyett szálként természetes poliszacharid- vagy fehérjeláncokat használtak, a végterméket pedig "önhordó film" helyett vászon- vagy gyapjúruhának nevezték...

Nanorészecskéket funkcionális elemként – elsősorban színezékként – tartalmazó tárgyakat (kerámiák, ékszerek) már az ókorban is készítettek. Jól ismert korai példa a Lycurgus kehely, ami áteső fényben vörös, ráeső (visszavert) fényben azonban zöld színűnek látszik. Előbbi oka az üvegben található arany nanorészecskék 520 nm körüli elnyelése, utóbbié pedig a szintén az üvegbe épített ezüst nanorészecskék fényszórása. A kehely az i.e. 4. században készült és jól

mutatja, hogy ekkor már tudatosan használták a nanorészecske-tartalomnak köszönhető bikromatizmus jelenségét az üvegekészítő mesterek. A kehely ma a British Museumban van kiállítva [11].

A középkorban az ókorból átmentett technikákat továbbhasználták, de célzottan nanotechnológiai fejlesztőmunka nem folyt. Meg kell azonban emlékeznünk az arab tudomány aranykoráról, amely az Abu Jafar Abdullah al-Mamún kalifa (786–833) által indított fordítómozgalomnak köszönhetően megmentette a modern világ számára az ókor nagyjainak műveit. Emellett olyan kiváló tudósokat is adott a világnak, mint a modern algebrátⁱⁱⁱ a nyugati világnak elhozó Muhammad ibn Musa al-Khwarizmi (800–850), Abu Bakr Muhammad ibn Zakariyya al-Razi (854–925) (Rhazes, az orvos), és Abu Ali al-Hussein ibn Abdullah ibn Sina (980–1037) (Avicenna, a középkor talán leghíresebb orvosa és filozófusa). Jahir ibn Hayyan (721–815) (Geber, az alkimista) munkássága pedig megalapozta a mai kémia tudományát [12]. Ő írt le, illetve fejlesztett ki számos olyan eszközt és módszert (pl. kristályosítás, desztilláció), melyeket ma is naponta használunk nanotechnológiai szintézisekben. Hozzá köthető többek között a citromsav felfedezése is – ezt nanorészecskék stabilizálására és a nanopórusos anyagok szol-gél szintézisében is gyakran alkalmazzák [13].

A keresztes háborúk és a Mór Birodalom térvesztése^{iv} után, a XIII-ik században került vissza a nyugati világ tudományfejlődésének fókuszba Európába. Az alkimisták és a metallurgusok is folytattak olyan kísérleteket, melyek – elvégzőik tudta nélkül – eredményeztek nemesfém nanorészecskéket, sőt, akár fém-kerámia nanokompozitokat is (ld. Agricola X. könyv, ezüst és arany finomítása [14]). Ennél tudatosabb nanoanyag-fejlesztési munkát az orvosi kémia tudományának megszületése hozott a XVI. században. Egyéb munkái mellett Paracelsus lelkes szószólója volt az "íható arany" (Aurum Potabile) fogyasztásának, amit ma aranyszolként azonosítanánk. Érdeemes megemlíteni, hogy mindeközben a nanostrukturált anyagok ösztönös, tapasztalati alapú használata az Európán kívüli világban is folyamatos volt. A középkorban és az újkorban folyamatosan készültek például a híres damaszkuszi acél kardok, melyek különleges mechanikai tulajdonságaikat wootz anyaguknak köszönhetik – a wootz pedig többek között többfalú szén nanocsöveket is tartalmaz [15].

A nanoanyagok fejlesztésének utolsó történelmi távlatú fejezetét az ipari forradalom korának szellemi óriásai nyitották. A XIX-ik századi angol festők (különösen Turner) nemcsak az akkoriban kifejlesztett szintetikus pigmentekből, hanem a festékek alapját adó gélrendszerek tökéletesítéséből is sokat profitáltak [16]. Graham életre hívta a kolloidkémia tudományát, Faraday pedig 1857-ben elkészítette híres arany szol mintáit.

A nanotechnológia tudatos fejlesztését anyagok szempontjából a következő mérföldkövek segítették: elektrokémiai vízfoltolízis TiO_2 -n (1972, Fujishima és Honda), kvantumpöttyek (1982, Brus), fullerének (1985, Curl, Kroto és Smalley), szén nanocsövek (1991, Iijima), metaanyagok (2000, Smith), grafén (2004, Geim és Novoselov). Ugyanakkor tény, hogy a nanotechnológia anyagkönyvtára a kolloidkémiaiából fejlődött ki, a szubmikrométeres dimenzió vizsgálatához szükséges elektronmikroszkópiás háttér pedig az 1950-es évek óta adott. Emiatt sok olyan nanoanyag van, amely az utóbbi három évtized nanotechnológiai forradalmánál sokkal korábban ismert volt már, de tömegesen elterjedni mégis csak a "nano" divathullám hátán tudott. Ezek legismertebb példája a szén nanocső, melyről közismert, hogy Sumio Iijima fedezte fel 1991-ben [17] a fullerénszintetizáló Krätschmer reaktor [18] széndepozitjának vizsgálata közben. Valójában azonban az első szén nanocső TEM fényképeket 1952-ban publikálták egy orosz nyelvű folyóiratban [19], az anyag valódi felfedezőinek tehát Raduskevicsét és Lukjanovicsot kellene

ⁱⁱⁱ Fő művében, az "al-Kitab al-Mukhtasar fi Hisab al-Jabr wal-Muqabala"-ban elsőként javasolta az egyenletekben az ismeretlen önállóan manipulálható elemként való kezelését. Emellett meghatározó szerepe van a hindu-arab számok Európába hozásában, amihez persze kellett az is, hogy Fibonacci a XII-ik század legvégén tanulmányútja során megismerkedjen az al-Khwarizmi munkájára építő arab matematikai iskolával.

^{iv} A rekonkvizta háborúk ugyan csak 1492-ben értek véget, de ekkor már évszázadok óta a nyugati civilizáció tudásai érték el fontosabb eredményeket.

tekintenünk, ahogyan ezt Monthioux 2006-os Carbon véleménycikkében tárgyalja [20]. Külön érdekesség, hogy a szovjet szerzők vaskatalizált CO bontással növesztették a nanocsöveket, ami jelenleg is elfogadott, termelékeny CNT szintézismódszernek számít – ellentétben az Iijima által használt ívkisüléssel.

A nanotechnológia eszköztárának tekintetében valamivel könnyebb a mérőföldköveket azonosítanunk. 1902 Zsigmondy és Seidentopf: ultramikroszkóp, 1931 Ruska és Knoll: TEM, 1937 von Ardenne: SEM, 1981 Rohrer és Binnig: pásztázószondás mikroszkópia. A litográfia fejlődése a félvezetőiparnak köszönhetően az első integrált áramkör létrehozása (Kilby, 1958) óta folyamatos. A sorozatgyártásban készíthető legkisebb tranzisztorok méretének alakulása: 10 μm : 1971, 1 μm : 1985, 600 nm: 1994, 180 nm: 1999, 65 nm: 2006, 22 nm: 2012, 10 nm: 2017.

A nanotechnológia koncepcionális fejlődését Richard P. Feynman 1959-es előadása indította meg, melyet "Bőven van még hely odalent" ("*There's plenty of room at the bottom*") címmel tartott a California Institute of Technology-n, az Amerikai Fizikai Társaság éves közgyűlésén. A következő mérőföldkö magának a "nanotechnológia" szónak a definiálása volt az egyedi atomok technológiai motivációjú manipulálási módszereként (1974, Taniguchi) [21], majd Eric Drexler technológiai szempontból korlátozott jelentőségű, ám rendkívül motiváló és megosztó könyvének, a "Teremtés motorjai"-nak ("*Engines of creation*") 1984-es megjelenése. Ezután az események felgyorsultak: elterjedt a felfedezőinek 1986-ban Nobel-díjat hozó pásztázószonda mikroszkópia, így 1989-ben az IBM laboratóriumában Eigler és Schweizer már kirakhatták az "IBM" feliratot egyesével mozgatott xenonatomokból [22]; Kroto, Smalley és Curl 1996-ban Nobel-díjat kaptak a fullerének felfedezéséért, és lendületet kapott a szén nanocsövek kutatása is, majd 2004-ben Novoselov és Geim publikálta a grafén, a tökéletes kétdimenziós nanoanyag sikeres előállítását és tulajdonságait (Nobel-díj 2010) [23]. A közelmúlt izgalmas mérőföldkövei többek közt az 1 bit/atom információtárolási határ átlépése (Manoharan csoportja [24]), a teljesen szén nanocsövekből felépített működő digitális számítógép (Mitra csoportja [25]) és a 6 órák koherenciaidejű kvantumállapotok létrehozása (Zhong csoportja [26]) voltak.

Érdekes, hogy 2016-ban kémiai Nobel-díjat kapott Sauvage, Stoddart és Feringa azoknak a molekuláris motorok kifejlesztéséért, amelyek – tudományos ismeretterjesztési szinten legalábbis – erősen hasonlítanak Drexler harminc évvel korábbi, gyakran megmosolygott vízióira. Megemlítendő még, hogy az elismertségben a Nobel-díjhoz napjainkban felnövő Kavli-díj egyik dedikált célterülete a nanotudományos fejlesztések jutalmazása. A nanotechnológiai Kavli-díjat 2008-ban elsőként kapta meg a szén nanocsövek felfedezője, Sumio Iijima (Louis Brus-szal közösen).

2.2 Nanoanyagok a mindennapokban

A "nano" morféma mára elszabadult a tudomány világán kívül is. Az USA Today már 2003-ban "...overused, misused nano-..." címmel írt véleménycikket a jelenségről [27]. Olyannyira divatszóvá vált, hogy az angol nyelv minőségére vigyázó tudósok között megjelent a szó hibás/túlzó használata miatti aggodalom is. Max Boholm egy 2016-os munkájában részletesen elemezte a "nano" szó előfordulásait szépirodalmi és tudományos művekben és sajtótermékekben [28]. Azt állapította meg, hogy bár a probléma lehetősége valós, a jelenlegi szóhasználati tendenciák alapján ezek az aggodalmak egyelőre túlzottnak tűnnek.

Tudományos divat és tudományos-fantasztikus misztifikálás nélkül a nanotechnológia – mint bármely más technológia – valódi értéke a társadalom számára éppen annyi, amennyivel az általa megnyíló új lehetőségek a gyakorlatban is működő megoldásokkal szolgálhatják a haladást. Ilyen megoldások valóban keletkeztek az elmúlt években: a tranzisztorok méretének folyamatos csökkenése (ld. fent), a számítógépes merevlemezek fejlesztése, amelyekben ma már az olvasófej 10 nm magasan repül a lemez fölött amit 30 nm vastag gyémántszerű szénréteg véd és benne 50 atom átmérőjű domének tárolnak 1-1 bitet, a 200 nm-nél vékonyabb dielektrikumú kondenzátorokkal rutinszerűen gyártott integrált áramkörök stb. Robbanásszerűen megnőtt a bevallottan "nanoanyagokat" tartalmazó, a nanotechnológiát marketingelemként használó önálló

végfogyasztói termékek száma is. A www.nanotechproject.org szervezet már 2009-ben is több mint 1000 ilyen terméket követett csak az USA piacán. Ezeket főként a szépség/egészségipar, az otthon- és kertfejlesztés és a járműipar forgalmazta, a nanostrukturált adalék bennük pedig gyakorlatilag mindig az ezüst, arany, SiO₂, ZnO, TiO₂, amorf szén körből került ki.

2.3 Nanoanyagok használatának kockázatai

A nanotechnológia robbanásszerű fejlődése nyomán a 2000-es években felerősödtek azok a hangok, melyek a nanoanyagok használatának korlátozását sürgetik amiatt, hogy hosszútávú környezeti hatásairól még nincs elég információnk. A téma összetettségét jól példázza, hogy az Európai Unió 7-ik kutatási keretprogramjában egyaránt finanszírozott olyan kutatásokat, amelyek a nanoanyagok humán egészségügyi alkalmazását támogatják [29], és olyanokat, amelyek a fenntartható nanotechnológiai termeléssel járó egészségügyi és környezeti kockázatokat vizsgálták [30]. A tudományos irodalomra hasonló megosztottság jellemző: a kutatók általában személyes meggyőződésük alapján foglalnak állást a nanoanyagok mellett vagy ellen. Így lehetséges, hogy hasonló minőségű tanulmányok igazolják pl. a szén nanocsövek ártalmatlan [31] és káros sajátosságait is [32, 33]. Mindez annak is köszönhető, hogy a nanoanyagok előállításának és vizsgálatának szabványosítására irányuló törekvések még gyerekcipőben járnak, így megtörténhet, hogy két tanulmány csak névleg ugyanazt az anyagot vizsgálja [34]. Ezen a helyzeten csak egy kritikus méretet meghaladó nemzetközi összefogással lehet segíteni, amire az egyik pozitív példa a NanoValid projekt [35].

Tény továbbá, hogy – minden más anyaghoz hasonlóan – a nanoanyagok hétköznapi "veszélyesség" fogalma valójában sok kockázati faktor összessége, melyek akár egymásnak ellentmondóak is lehetnek. A teljesség igénye nélkül: a nanoanyag stabilitása és bomlástermékeinek kémiai minősége, a nanoanyag felszívódása különböző élő szervezetekbe bőrön, nyálkahártyán és tápcsatornán keresztül, a nanoanyag felhalmozódása és kiürülése egyes szervekből, a vér-agy gát átjárhatósága nanoanyagok számára, a nanoanyag kölcsönhatása tumorsejtekkel, egészséges szervezeti sejtekkel és ártó mikroorganizmusokkal, nanoanyagok viselkedése a környezetben (talajban, vízben, levegőben), nanoanyagok hatásai növényekre és állatokra, nanoanyagok és az épített környezet kölcsönhatásai stb. [36]. Ide kapcsolódó tematikus összefoglalók érhetők el a gyakorlati alkalmazásokban legelterjedtebb szén [37], arany [38], ezüst [39], ZnO [40] és TiO₂ [41, 42] nanorészecskékről.

A sok bizonytalanság miatt a nanotechnológia fejlesztésére egyfajta kettősség jellemző. Senki nem akar lemaradni a technológiai versenyben, ezért a nanotechnológia továbbra is pozitív kicsengésű hívószónak számít pályázati és innovációs síkon; ugyanakkor a már kifejlesztett és piacképes nanotechnológiai termékek forgalmazását a jogalkotók is és a jogalkalmazó szervezetek is aktívan lassítani igyekeznek a társadalmi elfogadottságukkal és környezeti/egészségügyi kockázataikkal kapcsolatos aggodalmak miatt. Jó példát ad erre a folyamatra az ezüst nanorészecskéket tartalmazó fertőtlenítőszeres hazai térvesztése az utóbbi néhány évben.

2.4 Klasszikus kolloidkémiai méretosztályozás

A következőkben Szántó Ferenc tankönyve alapján röviden áttekintem disszertációm tárgyának helyét a kolloidkémia rendszerében [43].

Wolfgang Ostwald diszperz rendszer elmélete szerint diszperz rendszernek nevezzük azokat az anyagi rendszereket, amelyekben az egyik komponens a másikban szét van osztva. A valódi oldatok ún. amikroszkópos diszperz rendszerek, bennük a diszkontinuitások mérete kisebb, mint 1 nanométer. A durva, vagy mikroheterogén diszperz rendszerek alkotóinak jellemző mérete 500 nm-nél nagyobb, míg a kettő közötti, 1-500 nm részecskeméret-tartomány a szubmikroszkópos^v diszperz rendszerek tartománya, amire ma kolloid mérettartományként szokás tekinteni. Buzágh Aladár definíciója szerint a kolloid rendszerek pontosan azok, amelyek

^v A kategorizálás alapja a látható fénnel működő mikroszkópok átlagos feloldóképessége.

szubmikrométeres térbeli diszkontinuitásokat tartalmaznak. Ezek lehetnek részecskék vagy éppen az anyag folytonossági hiányai, pórusok is. Előbbi esetben szolról beszélünk akkor, ha a rendszer alkotói felülettel határolt részecskék, kolloid oldatról pedig akkor, ha a diszkontinuitások felület nélküli, nem szilárd halmazállapotú egységek: makromolekulák vagy asszociátumok. A pórusos kolloidok koherensek, összefoglaló nevük gél. A gélek szerkezetük szerint lehetnek porodinok (különböző méretű és alakú részecskék összefüggő halmazai), retikulárisok (fonalakból, rostokból álló gélváz) vagy spongoidok (vékony hártálykból felépülő szerkezetek). Az általam vizsgált egydimenziós nanorészecskék (szén nanocsövek és titanát nanocsövek/nanoszálak) oldószermentes állapotban kristályos^{vi} szilárd anyagok. Alkalmas oldószerben elosztatva őket szolokat kapunk, majd ezek leszűrésekor retikuláris gélek keletkeznek.

A lehetséges határfelület-típusokból kutatómunkám szempontjából elsősorban az S/G (szilárd–gáz) és az S/L (szilárd–folyadék) határfelületek fontosak, eredményeim egy részét is ebben a bontásban tárgyalom majd.

2.5 Hol vannak a „nano” mérettartomány határai?

A "nano" tartomány alsó határát a nagyobb molekulák és a néhányszor tíz atomból álló klaszterek 1 nm körüli átmérője jelöli ki. A legkisebb szervesetlen nanoanyagok nemesfém részecskék, pl. a különösen stabil Au₂₅ klaszter. A felső határ kijelölése nehezebb, mivel erre a tudományos közbeszéd ma három különböző megközelítést is elfogad.

A legstabilabb fizikai alapja annak van, hogy akkor különböztessünk meg egy „nanoanyagot” a saját tömbfázisától, ha a kis méret miatt új, a tömbfázisra nem jellemző tulajdonságokat kezd mutatni. Ezek a nagy fajlagos felülethez és a kis fizikai méret miatt megváltozott elektronrendszerhez köthetően jelentkeznek. Ezzel a definícióval azonban megfosztjuk magunkat az egyszerű, számszerű felső határ kijelölésének lehetőségétől, mivel az új fizikai-kémiai tulajdonságok megjelenéséhez tartozó részecskeméret minden anyagra más és más.

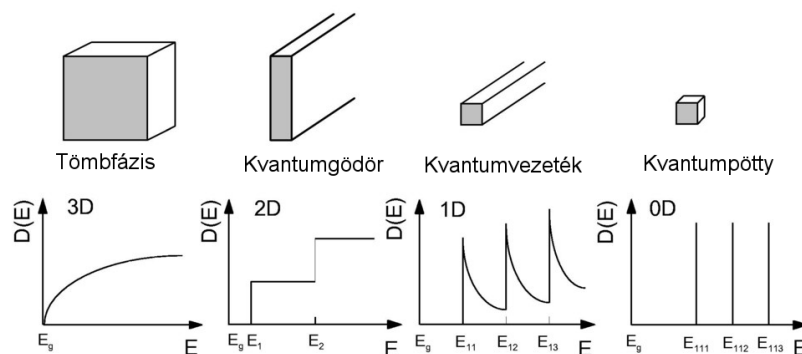
A másik, „mérnöki” definíció szerint minden anyagot nevezhetünk nanostruktúrának akkor, ha legalább egy dimenzióban a jellemző kiterjedése 100 nm-nél kisebb. Ez a megközelítés az alapja a nanoanyagok dimenzió szerinti osztályozásának is, amit Richard Siegel egy 1993-as dolgozatában javasolt rendszer alapján végzünk [44]. A gyakorlatban ez azt jelenti, hogy N dimenziósaknak akkor nevezünk egy nanoanyagot, ha $(3-N)$ dimenzióban a jellemző mérete kisebb, mint 100 nm, a többiben pedig nagyobb. Ennek megfelelően beszélünk 0 dimenziós nanorészecskékről (közel izotrop szemcsék), egydimenziós hosszúkas szerkezetekről (nanocsövek, nanoszálak, nanoszalagok) és kétdimenziós nanorétegekről (bevonatok). Megemlítendő, hogy a dimenzionalitás kérdésében a szakirodalom nem egységes. Buzea összefoglalójában az itt leírtakkal ellentétes értelemben használja a dimenziókat: nála a vékony filmek egydimenziós, a nanoszálak kétdimenziós, a nanorészecskék pedig háromdimenziós nanoanyagok [8]. A fizikai és kémiai szakirodalomban azonban nem ez, hanem a Siegel-féle konvenció terjedt el, ezért én is azt fogom használni.

Végül a harmadik, „publikációs” nevezéktan – amely az utóbbi két évtized „nano” divathullámát igyekszik kihasználni – nanostruktúrának hív minden olyan részecskét, melynek jellemző méretét még nanométerben lehet legkönnyebben kifejezni; jellemző a kortárs tudományos irodalomra, hogy akár szubmikronos részecskékre is nanoanyagként hivatkozik sok szerző. Például Tian és munkatársai nemrég 600 nm átmérőjű polisztirol gömböket is használtak egy kifejezetten nanorészecskék optikai követésére kifejlesztett módszer tesztelésére [45].

A disszertációmban tárgyalt hálózatok egydimenziós részecskékből állnak, amelyek az első definíció szerint is nanorészecskének számítanak. A mérettel megváltozó fizikai tulajdonságokat jól szemléltető, gyakran használt ábra a megengedett elektronállapotok sűrűségének energiafüggését, az úgynevezett (electronic) Density of States-t (DOS) mutatja (1.

^{vi} Az egyfalú szén nanocsöveket szokás óriási fullerén molekuláknak is tekinteni. A szén nanocsövek, mint kristályok elemi cellája falaik számától és kiralitásától függően nagyon nagy és bonyolult is lehet, míg az egydimenziós titanát részecskék könnyebben tekinthetők a szó hagyományosabb értelmében vett kristályoknak.

ábra) a vezetési sávban. Tömbfázisú anyagban a megengedett elektronállapotok sűrűsége folyamatosan növekszik a Fermi-szint fölött. Ezzel szemben egy 2D nanoszerkezetben a DOS lépcsős, 1D anyagokban pedig az ún. Van Hove szingularitások dominálják, míg ugyanannak az anyagnak a 0D nanorészecskéiben már csak diszkrét energiaállapotok megengedettek. Utóbbi jelenségre a leglátványosabb példát a kvantumpötty részecskék (pl. CdSe) méretfüggő fluoreszcenciája nyújtja: 2 és 6 nm között változtatva az átmérőt, a gerjesztés hatására kibocsátott fény színe a kéktől a vörösig folyamatosan hangolható [46].



1. ábra. Megengedett elektronállapotok sűrűségének energiafüggését (DOS) illusztráló sematikus ábrák tömbfázisra, valamint kétdimenziós, egydimenziós és nulladimenziós nanorészecskékre. E_g a Fermi-szintet jelöli. Az ábrán csak a DOS egyik fele, a vezetési sáv van feltüntetve.

2.6 1D részecskék hálózatainak típusai

Az egydimenziós nanorészecskék hálózatai lehetnek véletlenszerűek vagy rendezettek, önhordók vagy hordozósak, elektromosan vezetők vagy félvezetők. Pórusrendszerüket három szinten befolyásolhatjuk: (i) maguknak az egyedi részecskének a pórusosságával (pl. nanocsövek), (ii) a nanorészecskék kereszteződése és/vagy kötegelődése révén kialakuló részecskeközi tér alakításával és (iii) az egész hálózat makroszkopikus méretű formálásával (pl. rétegek közötti tér szerepe, templátok használata). A pórusrendszer szerepe az 1D nanorészecske hálózatok alkalmazhatóságában meghatározó, mivel benne jutnak el a fluidumok a hálózatalakító nanorészecskékig. Ez egyformán fontos olyan látszólag távoli alkalmazási területeken, mint a heterogén katalízis, érzékelők fejlesztése vagy az erősített kompozitok gyártása.

2.7 Nanopórusos anyag fogalma

A IUPAC pórusos anyagok osztályozására vonatkozó klasszikus rendszere pórusátmérőjük alapján három csoportba sorolja az anyagokat, így beszélhetünk mikropórusos (2 nm alatti), mezopórusos (2...50 nm) és makropórusos (50 nm feletti) rendszerekről [47]. Ezt a rendszert alapvetően adszorbensek jellemzésére hozták létre [48], így a nanotechnológia gyors elterjedésével sok szóhasználatbeli ellentmondás alapjává vált. Például a „mikro” előtag a nanotechnológiában általánosan a használt mérettartomány felső határát jelenti (mikrométer), a IUPAC osztályzás szerint ugyanakkor éppen a mikropórusok a legkisebbek valamennyi közül. Hasonlóképpen a „makro” pórusokról tömbfázisú viselkedésre asszociálhatnánk, holott ilyen pórusokat könnyedén kialakíthatunk csupán nanoanyagok felhasználásával is. Mindezek miatt célszerűnek tartom a IUPAC definícióval nem ütköző „nanopórusos” kifejezés használatát minden olyan rendszerre, melynek jellemző pórusátmérője 100 nm alatti. Ez a határ egyrészt jól egybeesik a nanostruktúrák mérnöki definíciójával, másrészt fizikai alapja is van. Noha a klasszikus hidrodinamika sikeres alkalmazására egészen a 10 nm-es méretskáláig találunk példákat, a gyakorlatban inkább 100 nm körüli az a méret, ami fölött a fluid mechanika még biztosan jól használható. A mikrofluidika és a <100 nm méretskálájú nanofluidika között Dietrich és munkatársai az alábbi koncepcionális különbségekre mutattak rá [49]:

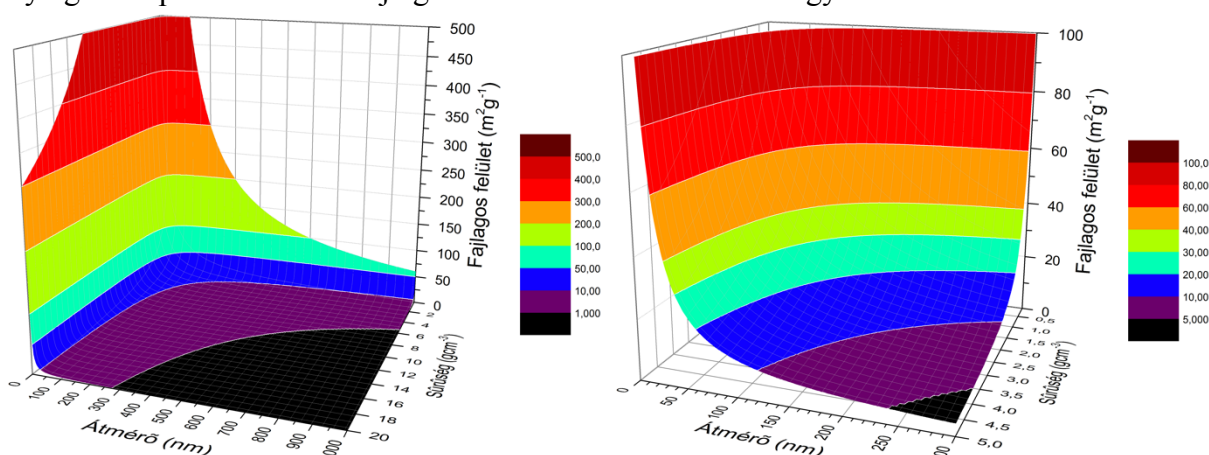
- Nanométeres skálán a jól definiált hármas kontaktvonal helyett folyamatos átmenet van a folyadéksepp fő tömege és a prekursor film között.
- A kis átmérőjű folyadékcsatorna keresztmetszete egyre inkább kiszélesedő haranggörbe jellegű, így még egymástól viszonylag távoli folyadékcsatornák között sem lehet kizárni a diffúziós keveredést.
- A kis méretek miatt a termikus fluktuációk szerepe megnő, így az egymás melletti üres és teli folyadékcsatornák közötti spontán folyadékátugrás a nanométeres méretskálán reális lehetőséggé válik.
- 100 nm alatti jellemző méretben a folyadék nem kezelhető többé egyszerűen dV térfogatelemként, mivel viselkedésére már az egyedi molekuláris mozgások is hatással lehetnek. Ezt fluid mechanikai eszközök helyett molekuláris dinamikai számításokkal lehet ma kezelni.

2.8 Nanostruktúrák fajlagos felülete

A nanostrukturált anyagok nagy fajlagos felületét közhelyszerűen említik már a témával foglalkozó bevezető munkák is, hiszen a nagy felületi szabadenergia magyarázza a nanorészecskék erős aggregációs hajlamát, tömbfázisétól jelentősen eltérő fizikai tulajdonságait (pl. olvadáspont csökkenése) és megnövekedett kémiai reakciókészségét is. Saját tapasztalatom ennek ellenére az, hogy legtöbbünknek nincs valódi képe arról, hogy ténylegesen mennyire kicsi is a hétköznapi anyagok fajlagos felülete és ezzel szemben milyen nagy a nanoszerkezeteké. Ezért hasznosnak tartom a fajlagos felület részecskeméret- és sűrűségfüggését grafikusan is bemutatni. Könnyű belátni, hogy egy D átmérőjű és ρ sűrűségű gömbökből álló monodiszperz részecskehalmaz SSA fajlagos felülete:

$$SSA = \frac{6}{\rho \cdot D} \quad (1)$$

A gömb felület/térfogat aránya a legkisebb minden lehetséges test közül, ezért valódi nanorészecskék esetén a 1. egyenlet a tényleges fajlagos felület alsó korlátját adja meg. A nanotechnológia szempontjából fontos 1...1000 nm átmérő- és 0,1...22,0 g·cm⁻³ sűrűségtartományt így végigpásztázva a 2. ábrán látható eredményre jutunk. Látható, hogy a fajlagos felület a szakirodalomban gyakran még nanorészecskéként hivatkozott 300-500 nm részecskeátmérő esetén még a hétköznapi anyagokéhoz hasonlóan kicsi, ugyanakkor – az $1/D$ függés miatt – a ténylegesen apró részecskék fajlagos felülete valóban extrém nagy is lehet.

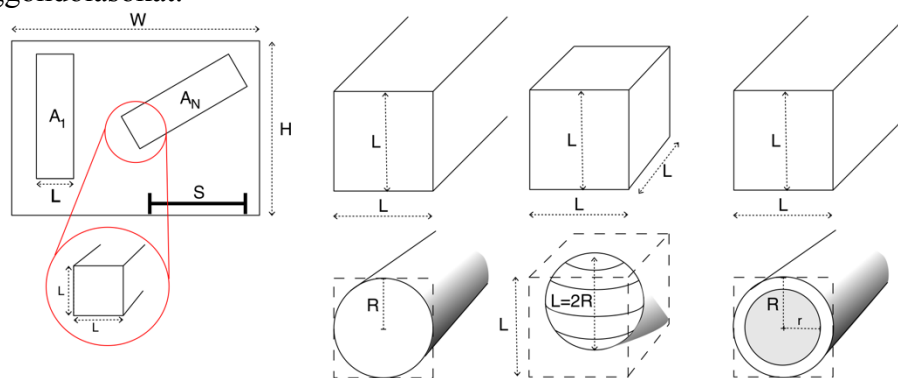


2. ábra. Gömb alakú részecskék fajlagos felületének változása átmérőjük és az anyag sűrűségének függvényében. A teljes paraméterteret a bal oldali, a nanotechnológia szempontjából legfontosabb tartományt a jobb oldali panel mutatja.

2.9 A nanostruktúra-vizsgálatok reprezentativitásáról

A nanostrukturált anyagok kutatása szó szerint elképzelhetetlen lenne igazán nagy nagyítású mikroszkópos felvételek nélkül. Ezzel kapcsolatban a fajlagos felület kérdéséhez hasonló kettősség jellemzi a szakirodalmat. Egyfelől általánosan elfogadott tény, hogy a mikroszkópiás technikák jellegükből fakadóan csak lokális információt szolgáltathatnak. Az első kereskedelmi forgalmú TEM készülékek megjelenése után 15 évvel, 1970-ben tette Peter Swann elhíresült becslését, amely szerint a világon addig TEM-mel megvizsgált anyag teljes térfogata nem több 1 mm^3 -nél. Williams és Carter 2009-ben ezt nagyvonalúan 1 cm^3 -re emelték [50]. Ha ezt mi 2017-ben egy exponenciális ugrással 1 dm^3 -re változtatjuk, még akkor is nyilvánvaló marad, hogy az elektronmikroszkópia alkalmatlan az anyag tömegének jellemzésére. Talán ezért is általánosan elfogadott a kutatói – és a bírálói – gyakorlatban az, hogy egyetlen mikroszkópos képet nem tekintünk megfelelő bizonyítéknak. A kettősség abban rejlik, hogy a minta különböző helyeiről készített néhány képből származó néhány száz darab, statisztikailag kiértékelt mérést (pl. átmérőeloszlás, hosszeloszlás, elemösszetétel stb.) viszont már fenntartások nélkül elfogadhatónak szokás tartani a minta egészének jellemzésére.

Az én kutatómunkám nagyban támaszkodik az elektronmikroszkópia eredményeire, ezért a következőkben röviden megvizsgálom a nagyfelbontású elektronmikroszkópia reprezentativitásának kérdéskörét. Ehhez először kiszámítom, hogy valójában mennyi anyag van egy-egy TEM képen, majd vizsgálom a statisztikai mintavételezési elmélet alkalmazhatóságát a nanotechnológiai mikroszkópia területén. Maguk a számítások nem tartalmaznak semmilyen újdonságot, de tudomásom szerint az irodalomban korábban nem közöltek még így csoportosítva hasonló megfontolásokat.



3. ábra. A TEM képeken lévő anyag mennyiségének kiszámításához használt modell (bal), valamint a négyzetes oszlop modell által okozott hiba néhány gyakori nanorészecske-geometria esetén.

A 3. ábra bal oldalán egy TEM kép általános modellje látható, ebből a W szélességű és H magasságú látómezőben látható A_i objektumok összes tömegét számítjuk ki. Az egyedi részecskealakok részleteiben való elveszés helyett tegyük fel, hogy az objektumok területe összesen a látómező C hányadát ($0 < C < 1$) tölti ki, magasságuk pedig megegyezik rövidebb oldaluk L hosszával, azaz négyzetes oszlop alakúak. A L hosszt karakterisztikus méretnek nevezem. Az alakra vonatkozó feltételezésünk vagy pontosan megadja a részecskék térfogatát, vagy felső korlátot ad rá. Így biztosan nem tévedhetünk a reprezentativitás becslése szempontjából "rossz" irányba: egy valódi részecskében az így számítottnál csak kevesebb anyag lehet, hiszen könnyű belátni a következőket: $V_{\text{henger}}/V_{\text{oszlop}} = \pi/4$, $V_{\text{gömb}}/V_{\text{kocka}} = \pi/6$, $V_{\text{cső}}/V_{\text{oszlop}} = \pi/4 \cdot (1 - \eta)$. Hengeres nanoszálak esetén a felülbecslés mértéke tehát kb. 25%, gömb alakú nanorészecskék esetén kb. 50%, $\eta = r/R$ belső/külső sugárárányú nanocsövek esetén pedig $\eta = 0,82$ értéknél éri el a 100%-ot. Ezek szerint az egy TEM felvételen látható ρ sűrűségű^{vii} anyag tömege összesen:

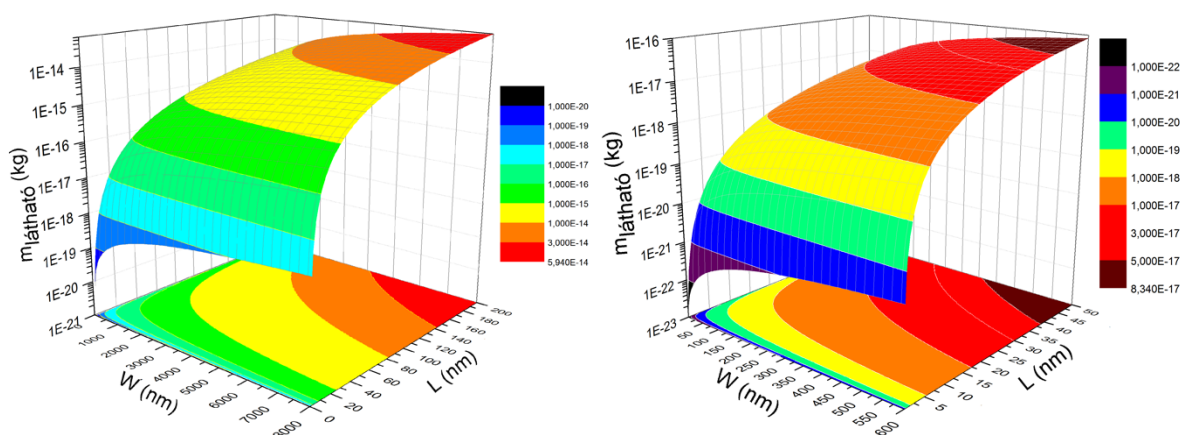
^{vii} Természetesen kérdéses, hogy az anyagok mérhető tömbfázisbeli sűrűségét mennyire tekinthetjük azonosnak a nanorészecskék sűrűségével. Egykristályok esetén a feltételezés biztosan igaz, de polikristályosokra sem véthetünk nagyságrendi hibát, ha a tömbfázisbeli sűrűséggel számolunk.

$$m_{\text{kép}} = W \cdot H \cdot C \cdot L \cdot \rho \quad (2)$$

A gyakorlatban a TEM felvételek készítésénél a látómező pixelben mért méreteit a detektor szabja meg, mi pedig a nagyítás szabályozásával erre a pixelhalmazra végzünk adott méretarányú leképezést. Ha az S hosszúságú skála a képen S_{pixel} méretű és a látómező méreteit is pixelben, W_{pixel} x H_{pixel} formában adjuk meg, akkor a 2. egyenletnek a mikroszkópiai gyakorlatban jobban használható alakját kapjuk:

$$m_{\text{kép}} = W_{\text{pixel}} \cdot H_{\text{pixel}} \cdot \left(\frac{S}{S_{\text{pixel}}} \right)^2 \cdot C \cdot L \cdot \rho \quad (3)$$

A C betöltöttségi hányad a kép kompozíciójától, így a mikroszkópus saját ízlésétől függ. Nemzetközi publikációkban megjelent 20 nm...1000 nm közötti skálahosszúságú TEM felvételeket elemezve a $0,15 < C < 0,30$ tartományt találtam a leggyakoribbnak (az extrémumok $C=0,047$ és $C=0,76$ voltak), ezért a továbbiakban $C=0,3$ értékkel számolok. A látómező képaránya a műszertől és az utómunkától is függ, ezért én a saját FEI Tecnai G2 készülékünkön használt $W:H=1280:1024=5:4$ aránnyal számolok. Ezekkel az egyszerűsítésekkel a 2. egyenletet használva számíthatjuk egy adott nagyobbik élhosszú TEM felvételen látható, L karakterisztikus méretű arany^{viii} nanorészecskék összes tömegét. A 4. ábra bal oldala a nanotechnológia szempontjából fontos teljes paraméterteret mutatja, a jobboldali panel pedig annak a ténylegesen nanoméretűnek tekinthető (ld. 2.8 Nanostruktúrák fajlagos felülete alfejezet) részecskékre vonatkozó részét emeli ki.



4. ábra. Egy darab 5:4 képarányú, $C=0,3$ -as betöltöttségű TEM képen látható négyzetes oszlop alakú arany nanorészecskék össztömege a 2. egyenlet szerint számítva.

Az ábráról leolvasható, hogy egy-egy TEM képen csak nagyon kevés anyagot látunk, de az emberi agy általában nem tudja ténylegesen felfogni az ilyen kis számok jelentését, ezért ezt hasonlatok segítségével érzékeltetem. Tegyük fel, hogy szintetizálunk 1 g rutil TiO_2 ($\rho=4230 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$) monodiszperz, kocka alakú nanorészecskét! A részecskék karakterisztikus mérete legyen $L=5 \text{ nm}$ és a minta jellemzéséhez készítsünk róluk egy darab $200 \times 160 \text{ nm}$ látómezőjű (20 nm skála), $C=0,3$ betöltöttségű TEM felvételt! Ezen 384 db nanorészecskét láthatunk, melyek össztömege a 2. egyenlet szerint $m_{\text{rutil,TEM}}=2,03 \cdot 10^{-19} \text{ kg}$. Ennél az elkészített 1 g mintánk tömege $4,92 \cdot 10^{18}$ -szor több, tehát ha ezzel az egy képpel akarjuk jellemezni az anyagot, az megfelel annak, mintha az egyiptomi Nagy Piramis (becsült tömege 5,9 millió tonna) teljes anyagát egy $0,8 \text{ mm}$ élhosszúságú homokszemből akarnánk megérteni.

^{viii} Az arany az egyik legnagyobb sűrűségű anyag ($\rho=19300 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$), ezért ezek az ábrák nehézfém nanorészecskékre (pl. Au, Pt) jó becslést adnak, kisebb sűrűségű nanorészecskékre (pl. szén nanocsövek, szilika, TiO_2) pedig kb. $0,5 \dots 1$ nagyságrenddel túlbecsülik a ténylegesen a képen látható részecsketömeget.

Williams és Carter TEM tankönyvükben azt a tanácsot adják a kezdő mikroszkóposnak, hogy *"Ismerd meg az erdőt, mielőtt a levelek erezetét kezdenéd vizsgálni!"*. Bölcs gondolat, de sajnos félrevezető, mert a helyzet valójában sokkal extrémebb a levél-erdő hasonlatnál. Maradjunk az előző rutilos példánál és tételezzük fel, hogy egy fán kb. 200000 db levél van [51] és hektáronként 126 db ilyen fából áll az erdő [52]! Ekkor egy TEM képet egy falevélnek megfelelően az 1 g szintetizált TiO_2 a teljes lombzaton jelentené egy 19,5 millió km^2 területű erdőben, ami nagyobb, mint az USA és Kína területe együttesen [53].

Úgy tűnhet, hogy ezekkel a hasonlatokkal csak látszatproblémákat generálok, hiszen egy sokaság jellemzőire (pl. a részecskeátmérő várható értékére) tett statisztikai becslésünk pontossága nem a sokaság, hanem a minta méretétől függ.^{ix} [54] Ezzel az érveléssel szokás a kvantitatív mikroszkópiával kapcsolatos aggályokat elhessegetni. Az alkalmazott statisztika ökol szabályai szerint egy 100 elemű minta már legtöbbször elegendően nagy, 1000-nél több elemű mintára pedig szinte soha sincs szükség. Általában egy σ standard deviációjú populáció várható értékére d pontosságú 95%-os konfidenciaintervallum szerkesztéséhez szükséges n mintaszám:

$$n = \frac{1,96^2 \sigma^2}{d^2} \quad (4)$$

Látszólag ezzel a kérdést le is zárhatjuk. A fenti rutilos példában egyetlen képen 384 db nanorészecske volt, tehát a mikroszkópiai gyakorlatban szokásos módon 5...10 képet kiértékelve bizonyára megfelelően pontosak lesznek becsléseink. Ideális esetben ez így is van, hallgatólagosan én magam is ezen az alapon vélem megbízhatónak a doktori munkámban bemutatott mikroszkópiás méréseket. Szükséges azonban látnunk ennek az egyszerű és megnyugtató képnek a korlátait is, melyek a 4. egyenlet levezetésének alapjául szolgáló premisszában rejlenek a következőképpen:

1. A számítás feltételezi, hogy a vizsgált valószínűségi változó normális eloszlású. Valójában erre semmilyen garancia nincs – igaz, a feltétel elengedése sem okoz nagyságrendi eltérést a szükséges minták számában.

2. A minta és a populáció méretének egymáshoz képesti aránya csak akkor nem számít, ha a mintavételezés tökéletesen véletlenszerűen történik. Ez a szokásos statisztikai gyakorlatban, analitikai kémiai mintavételben, sőt, a látható fénnel megvilágított optikai mikroszkópiában (pl. biológiai és metallurgiai mérések) megoldható, a nanométeres mérettartományú elektronmikroszkópiában azonban teljesíthetetlen. Például a TEM minták nagyon nagy hányadát nanorészecske szuszpenziók TEM rácsra szárításával készítjük. Ezek mérésekor tipikus, hogy a képeken az elektronsugárral át nem világítható nagy "fekete" tömböket látunk, majd ezek szélein találunk csak olyan vékony mintaréteget, amiről felvételt tudunk készíteni. Nyilvánvaló, hogy ezeket a nagy tömböket sohasem mérjük meg; nem tudhatjuk, hogy a megmért részecskékhez hasonló részecskék aggregátumai, vagy esetleg teljesen más morfológiájú és méretű szemcsék. Ha pedig a mintavétel nem véletlenszerű, akkor a mintaméret és a sokaság várható értékére tett becslésünk jóságának kapcsolatáról semmilyen megalapozott állítást nem tehetünk.

3. A 4. egyenlet alapja a Csebisev-egyenlőtlenség. Eszerint ha az x véletlen változónak létezik véges μ átlaga és véges σ^2 varianciája, akkor minden $k > 0$ -ra teljesül, hogy:

$$P(|x - \mu| \geq k\sigma) \leq \frac{1}{k^2} \quad (5)$$

A szokásos statisztikai minták^x varianciája véges, standard deviációjuk az átlaggal összemérhető, ezért a mintavételi elmélet jól működik rájuk. A laboratóriumi nanotechnológiai gyakorlatban azonban könnyen előfordulhat, hogy a populáció például tartalmaz a megcélzott 5

^{ix} Sőt, valójában a felhasznált statisztikai elmélet feltételezi, hogy a sokaság végtelen nagy. Éppen a véges nagy populációkra, összemérhető populáció- és mintaméretekre kell korrekciós formulát használni.

^x Például csövek hossza, autók fogyasztása, emberek testsúlya, oldatok koncentrációja, próbatestek szakítószilárdsága stb.

nm-es részecskék mellett néhány $50\text{ }\mu\text{m}$ átmérőjűt is. Az ilyen sokaság varianciája a "számunkra érdekes" apró részecskék méretének átlagánál sok nagyságrenddel nagyobb. Ha például $1\text{ }\mu\text{m}$ standard deviációjú sokaság várható értékére próbálunk 1 nm -es pontosságú konfidencia-intervallumot szerkeszteni (ami egyáltalán nem túlzás, hiszen a számunkra fontos részecskék átmérője 5 nm körüli), akkor ezt már csak milliós nagyságú minta alapján tehetnénk meg – persze csakis akkor, ha biztosítjuk a mintavétel tökéletes véletlenszerűségét.

Önmagában a jelenség természetesen nem nanotechnológia-specifikus: hasonló problémával jár minden nagyon inhomogén rendszer mintázása. A kémia más területein azonban az inhomogenitás egyszerűen felismerhető és megszüntethető (pl. oldat keverése), vagy a populáció nyilvánvalóan "hibás" tagjai azonosíthatók és eltávolíthatók (pl. mágnesezhető fém- és nem mágnesezhető műanyag/papírhulladék szétválogatása). A nanotechnológia azért igényel fokozott odafigyelést, mert efféle mintajavításokra általában nincs lehetőségünk, és ezzel párhuzamosan agyunk a teljes mintához képest elhanyagolhatóan kicsi képi információnak a kelletténél sokkal nagyobb jelentőséget tulajdonít. A humán kognitív pszichológiában ez a jelenség megerősítési torzítás ("confirmation bias") néven ismert, és az emberi döntési mechanizmusok megértésének egyik alapjaként tartják számon [55]. Daniel Kahneman 2002-ben közgazdasági Nobel-díjat kapott a kilátáselmélet kidolgozásáért, amit az 1960-as évektől az efféle kognitív torzítások terén végzett kutatómunkája alapozott meg [56].

3. Irodalmi áttekintés

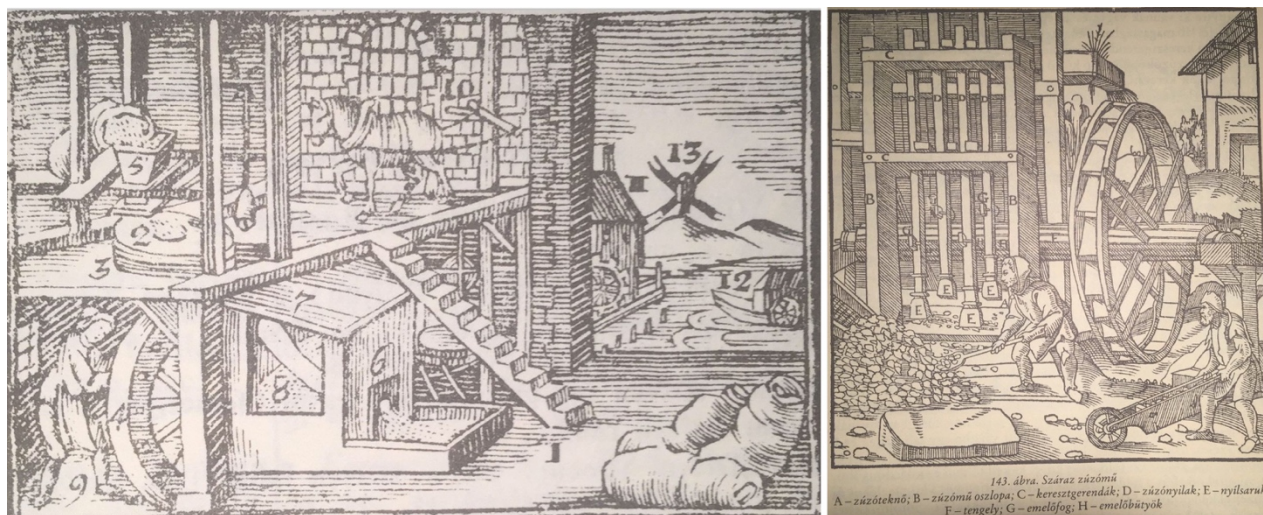
A Thomson Reuters Web of Science keresője a kezdetektől 2016 végéig 130 ezernél is több szén nanocsöves témájú publikációt talál. Kimondottan szén nanocsövekből készíthető önhordó filmekkel is közel 8000 dolgozat foglalkozott már, és hasonló mennyiségű közlemény született eddig a titanát nanorészecskék témájában is. A disszertációhoz kapcsolódó teljes tudományos irodalmat áttekinteni ezért gyakorlatilag lehetetlen lenne.

Ebben a fejezetben néhány általam fontosnak vélt, de a mindennapi kémiai gyakorlatban talán ritkábban előforduló fogalmat vezetek be vázlatosan, majd bemutatom a doktori munkám gerincét adó egydimenziós szén- és titanát nanoszerkezeteket. Céлом, hogy az Olvasó a doktori munka részeit az anyagtudomány széles palettáján el tudja helyezni. Az egyes kutatási témákhoz kapcsolódó részletesebb irodalmi háttér az adott eredményeket bemutató alfejezetek tartalmazzák.

3.1 Mechanokémiai bevezetés

A mechanikai energia befektetésével megvalósított anyagátalakítás az egyik legkorábban iparosított emberi tevékenység. A Kebara kultúra (i.e. 18000-12500) tárgyi emlékei között már megtalálhatók a vadon termő gabonafélék őrléséhez használatos kövek, a termékeny félhold későbbi népei pedig már bizonyítottan fejlett, állati erővel működtetett malomtechnológiát használtak [57]. Pompei romjai között találtak olyan kúpos malmot (5. ábra), aminek főbb működési elve kis változtatásokkal egészen a ipari forradalomig használatos maradt [58].

A mechanokémia történetét Takács László tényfeltáró munkája alapján foglalom össze [59], felhasználva Baláz-nak a terület jelenlegi fejlettségét és kutatási irányait áttekintő cikkét is [60]. Nem élelmiszer célú mechanikai átalakítást először érzeuszi Teofrasztusz ír le részletesen. *De lapidibus* címen fennmaradt munkájában a higany előállítás módjaként javasolja a HgS rézmozsárban, ecettel való dörzsölését; ez az első publikált mechanokémiai reakció [61, 62]. Agricola 1556-ban megjelent összefoglaló munkájában már közismert metallurgiai technológiaként tárgyalja a törőmalmokkal végzett ércelőkészítést (5. ábra) [14], Bacon pedig a szilárd anyagok aktiválásának négy lehetséges módszere között említi az őrlést.



5. ábra. Bal: gabonamalom Comenius Orbis Pictusában (1658). Jobb: ércelőkészítő malom ábrázolása Agricola *De re metallica VIII.* című könyvében.

Faraday 1820-ban publikálta az ezüst-klorid redukciójának megvalósíthatóságát cinkkel, ónnal, vassal és rézzel mozsárban [63]. A XIX-ik század második felében M. Carey Lea [64], W. Spring [65], A.R. Ling és J.L. Baker [66] formálták tudatos kutatómunkával egyszerű laboratóriumi gyakorlatból önálló tudományterületté a mechanokémiát. Szellemessége miatt

érdemes megemlékeznünk F.M. Flavitszkij 1901-ben összeállított "zseblaboratóriumáról", amellyel 13 kation és 19 anion volt kvalitatíven azonosítható úgy, hogy az ismeretlen mintát egy előre meghatározott folyamatára szerint a készlet reaktánsaival összedörzsölték [67]. Magát a "mechanokémia" szót L. Crismer használta először egy W. Spring életéről szóló munkájában 1912-ben. A XX-ik század első felében a korábban megkezdett kutatási irányok mellett megjelentek a polimerekkel kapcsolatos vizsgálatok és megindult az őrlőeszközök fejlesztése is. A ma használt nagyenergiájú malmok közvetlen elődeit a második világháború utáni évtizedekben készítették el. A mechanokémiával foglalkozó kutatók közösséggé formálódása egy 1968-as voronyezsi kolloidkémiai konferencia önálló szekciójaként kezdődött. Ez később önálló konferenciává nőtte ki magát, majd a mechanikai ötvözés területén aktív tudósok bekapcsolódásával 1984-ben megalakult a Nemzetközi Mechanokémiai Szövetség (International Mechanochemistry Association), ami 1993 óta rendezi meg rendszeresen az INCOME (International Conference on Mechanochemistry and Mechanical Alloying) konferenciát, a terület legrangosabb nemzetközi seregszemléjét. A mechanokémia legfontosabb alkalmazási területei ma: extraktív metallurgia, mechanikai ötvözés, nanoszerkezetek aprításos előállítása, nanoszerkezetek reaktív előállítása prekursor vegyületeikből, gyógyszerhatóanyagok felszívódásának elősegítése, más módszerrel nem (vagy nem gazdaságosan) megvalósítható egzotikus reakciók lefolytatása.

A mechanokémiai átalakítások sikere szempontjából az anyagra jutó teljesítmény nagysága kulcsfontosságú. Sok egzotikus reakció alapul azon, hogy az őrlődény fala és az őrlőgolyó közé szoruló térfogatelemben a minta hirtelen nagyon sok energiát kap, amit nem tud azonnal leadni, így a rendszer magas energiájú átmeneti állapotokba is "befagyasztható". A golyósmalmok energiahatékonysága általában nagyon alacsony; a cementipari klinkermalmok például a befektetett összes teljesítménynek csak 0,6%-át használják tényleges méretcsökkentésre^{xi} [68]. A mechanokémiai gyakorlatra inkább a nagyenergiájú malmok, például a bolygó golyósmalmok használata jellemző. Utóbbiban az őrlendő anyagot és az őrlőgolyókat tartalmazó edényt excentrikusan szerelik fel az alaplemezsre (napkerék), amit ellensúllyal egyensúlyoznak ki. A napkerék és az őrlődény forgásiránya egymással ellentétes, ezért a golyók egy félfordulatig az edény belső falán végiggördülve nyírják a reaktánselegyet, majd a következő félfordulatban átrepülnek az edényen és becsapódással is közölnek energiát. A folyamat fizikai leírásával több csoport is foglalkozott, közülük Burgio [69], Chattopadhyay [70], Kakuk [71] és Rojac [72] munkái a legrészletesebbek.

A Burgio-Rojac modell előnye, hogy nem csak az őrlőgolyók mozgását írja le, hanem az őrleménnyel ténylegesen közölt energia mennyiségét is kiszámíthatóvá teszi a veszteségek figyelembevételével. Az egy őrlőgolyó becsapódásakor átadott E_b energia a 6. egyenlettel számítható.

$$E_b = \frac{1}{2} \varphi_b K \left(\rho_b \frac{\pi d_b^3}{6} \right) \omega_p^2 \left[\left(\frac{\omega_v}{\omega_p} \right)^2 \left(\frac{d_v - d_b}{2} \right)^2 \left(1 - 2 \frac{\omega_v}{\omega_p} \right) - 2r_p \left(\frac{\omega_v}{\omega_p} \right) \left(\frac{d_v - d_b}{2} \right) - \left(\frac{\omega_v}{\omega_p} \right)^2 \left(\frac{d_v - d_b}{2} \right)^2 \right] \quad (6)$$

Itt K a malom geometriájára jellemző állandó, φ_b hatásfok jellegű állandó, ρ_b az őrlőgolyók sűrűsége, d_b és d_v rendre az őrlőgolyók és az őrlődény átmérője, ω_p és ω_v rendre a napkerék és az őrlődény forgási sebessége, r_p pedig a napkerék és az őrlődény forgástengelyei közötti távolság. A t ideig tartó őrlési folyamat során az m_p tömegű anyaggal közölt E_{cum} összes energia fajlagos

^{xi} Kb. 15% veszik el a meghajtórendszer belső súrlódásán, a többi energia pedig az őrlemény, az őrlőeszközök és a gáztér felmelegítésére fordítódik.

mennyisége így már számítható a 7. egyenlet szerint, ha ismerjük az órlógolyók számából és a fordulatszámokból kiszámolható v_t beütési frekvenciát.

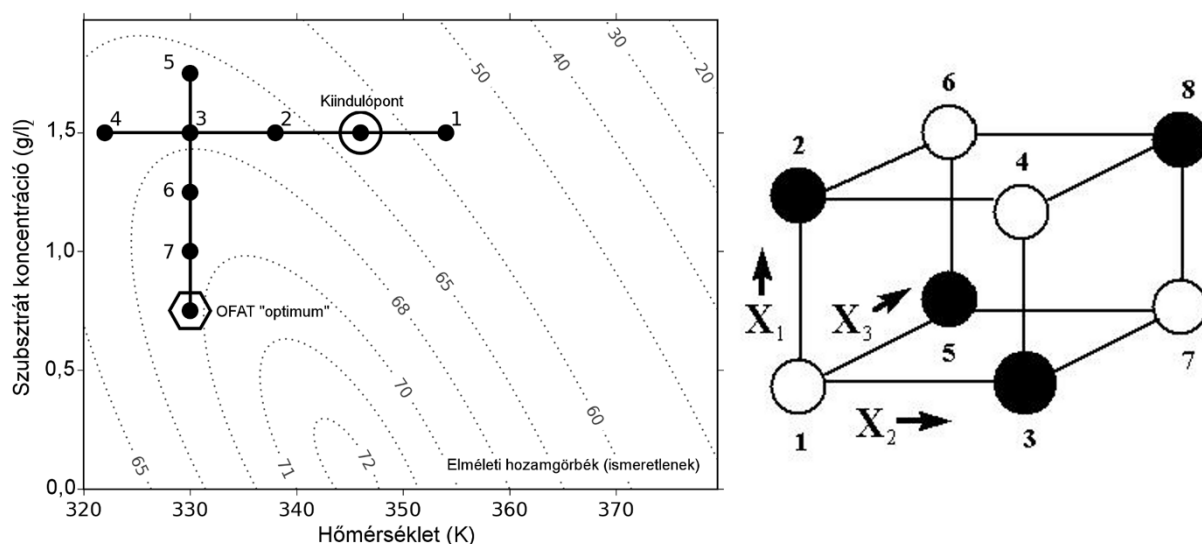
$$E_{cum} = \frac{E_b \cdot v_t \cdot t}{m_p} \quad (7)$$

3.2 Kísérlettervezés alapjai

Első közelítésben a kísérlettervezés annyit jelent, hogy végiggondoljuk: mely változóknak lehet hatása az általunk vizsgált rendszerre, és hogyan kellene ezeket különböző értékekre beállítva elérni egy előre kiválasztott hatást (pl. egy válasz növelése/csökkentése, szórás csökkentése, egy adott célérték minél jobb megközelítése, stb.). Mindannyian folyamatosan tervezünk kísérleteket a kémiai gyakorlatban, sőt, a mindennapi élet legkülönbözőbb területein is. A statisztikai kísérlettervezést (Design of Experiments, DOE) ezektől a tudatosság és a hatékonyság különbözteti meg. Az elvégzendő kísérletek számát a lehetséges minimumon tartva igyekszünk a rendszerből minél több információt kinyerni, és ami legalább ilyen fontos: előre tudjuk, hogy a kísérletek számának csökkentése pontosan milyen információvesztéssel jár majd.

A DOE szemlélet különösen látványos eredményeket hozhat a többváltozós problémák optimalizálásában. A legegyszerűbb, csak lineáris válaszokat feltételező modellben is 2^N db kísérletre van szükség egy N dimenziós paramétertér teljes feltérképezésére. Ha pedig – a gyakorlati tapasztalatok többségének megfelelően – megengedjük a válaszfelület görbületét is, akkor minden faktort legalább 3 szinten (alacsony/közepes/magas) kell vizsgálnunk és így már 3^N db kísérletet kell elvégezni. A hétköznapi kémiai munkában egyáltalán nem ritka az $N=6-8$ érték sem, ezért egy minden kísérletet ténylegesen elvégző, úgynevezett háromszintű teljes faktoriális terv lényegében kivitelezhetetlen lenne.^{xii} A laboratóriumi gyakorlat erre a problémára általában két megoldást használ: (i) a paraméterek számát csökkentik kezelhetőbbre úgy, hogy a legtöbb változót korábbi kísérleti tapasztalatokra hivatkozva adott értéken rögzítik, a maradékot pedig teljes faktoriális tervvel optimalizálják, vagy (ii) egy híján az összes változó értékét rögzítik, a szabadon hagyott változónak különböző értékeket adva megkeresik a rendszer "optimális" választ, majd ezt a változót ezen az értéken rögzítik és egy másikat szabadítanak fel "optimalizálásra", és így tovább. Az előbbi módszer elméletileg nem helytelen, de már a munka kezdetén biztosan elveszítjük az összes rögzített paraméter esetleges hatásairól szóló összes információt. Az utóbbi módszert OFAT (One-Factor-at-a-Time, azaz egyszerre egy változót változtató módszer) megközelítésnek nevezik. A OFAT nagyon elterjedt a napi kémiai gyakorlatban; számos diplomamunkában, doktori disszertációban és tudományos közleményben is tetten érhetjük, pedig valójában nagyon káros [73]. Elvégzőjét abba a hamis biztonságérzetbe ringatja, hogy megtalálta a rendszer globális optimumát a teljes eredeti paramétertérben, hiszen a végső paraméteregyüttese minden változóra külön-külön "optimális". A valóságban ez a paraméteregyüttes legfeljebb véletlenül eshet egybe a globális optimummal, így a OFAT "optimalizálásra" fordított erőforrásokat lényegében elpazaroljuk. Ezt már kétváltozós paramétertérben is könnyű szemléltetni a 6. ábra bal paneljén látható problémával. Egy hipotetikus reakció hozamát optimalizáljuk a reakcióhőmérséklet és a szubsztrátkoncentráció függvényében. A szaggatott vonalak mutatják a rendszer valódi, általunk nem ismert viselkedését, a folytonos vonalak és a számozott pontok pedig azt mutatják, ahogy a kiindulópontból először a hőmérsékletet, majd a koncentrációt optimalizálva eljutunk az optimálisnak tekintett hozamhoz – ami jól láthatóan lényegesen elmarad a ténylegesen elérhető hozammaximumtól.

^{xii} Tekintsük példának az $A+B=C$ vizes fázisú, csapadékképződéssel járó reakciót, ahol már első ránézésre is a következő változókat azonosíthatjuk: A koncentrációja, B koncentrációja, az oldat hőmérséklete, ionerőssége, pH-ja, a külső légnyomás, a keverő fordulatszáma. Így $N=7$, azaz ennek a nagyon egyszerű reakciónak a teljes optimalizálásához legkevesebb $3^7=2187$ db kísérletet kellene elvégezni még úgy is, hogy a nem folytonos változókat (pl. A és B forrásának kémiai minősége, az edény és a keverőlapát alakja stb.) figyelembe sem vettük.



6. ábra. Bal panel: az OFAT optimalizálási stratégia gyengeségének illusztrálása [74]. Jobb panel: Egy 2^3 teljes faktoriális terv szemléltetése. X_1 , X_2 és X_3 a három változó, a nyilak a változók nagyobb értékei felé mutatnak, a pontok az elvégzendő kísérleteket jelölik. A teli és üres pontjelölések magyarázata a következő oldalon található [75].

A statisztikai kísérlettervezéses optimalizáláskor ezzel szemben úgy járunk el, hogy az összes paramétert egyszerre változtatjuk egy matematikailag megalapozott terv alapján úgy, hogy a teljes faktoriális terv szerinti kísérletmenységnek csak egy kisebb részhalmazát mérjük végig. Ezeket a kísérleteket azonban úgy válogatjuk meg, hogy minél teljesebben lefedjék a teljes válaszfelületet, ezért információtartalmukból megalapozottan következtethetünk majd a rendszer viselkedésére.

A DOE megközelítés a rendszert "fekete doboznak" tekinti, amely különböző, általunk csak részben irányított faktorokra valamilyen kimenetekkel válaszol. Természetesen, ha a rendszer viselkedéséről ennél pontosabb információnk van (pl. fizikai kémiai alapelvekből levezethető vagy kísérletileg bizonyított számszerű összefüggések), akkor azt érdemes beépíteni a modellbe. Ilyenkor is vigyázni kell azonban arra, nehogy ezzel csökkentsük a fekete doboz modell erejét. Például egy tartálynyi $m_{\text{víz}}$ tömegű vízzel közölt Q hő és a víz ΔT hőmérsékletváltozása közötti

kapcsolatot a $0^\circ\text{C} < T_{\text{víz}} < 100^\circ\text{C}$ hőmérséklettartományban jó közelítéssel leírja a $\Delta T = \frac{Q}{c_{\text{víz}} \cdot m_{\text{víz}}}$

összefüggés (ahol $c_{\text{víz}}$ a víz állandó nyomáson mért, állandónak tekintett fajhője), ezért ezt felesleges lenne fekete dobozként kezelnünk. Ha azonban a modellt a fázisváltozások hőmérsékletein túl is használni szeretnénk, vagy ha a rendszerben egyéb termikus folyamatok (pl. a tartály korábbi használatából visszamaradt, általunk ismeretlen összetételű szennyező beoldódása) is lejátszódnak, akkor a fenti egyenlet használatával valójában inkább ártunk a modellépítésnek.

Három változó (X_1 , X_2 , X_3) és egy válasz (Y) esetén a lineáris fekete doboz modell egyenlete:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 \cdot X_1 + \beta_2 \cdot X_2 + \beta_3 \cdot X_3 + \beta_{12} \cdot X_1 \cdot X_2 + \beta_{13} \cdot X_1 \cdot X_3 + \beta_{23} \cdot X_2 \cdot X_3 + \beta_{123} \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot X_3 + \text{hiba} \quad (8)$$

A három darab egyetlen változót tartalmazó tag adja meg az úgynevezett főhatásokat, hozzájuk 3 kétszeres és egy háromszoros keresztthatás tartozik. A kétszeresnél magasabb rendű keresztthatásokat általában biztonsággal elhanyagolhatjuk. Ha a válaszfelület nemlinearitása vélelmezhető, akkor a 8. egyenlethez még hozzá kell adni a négyzetes tagokat tartalmazó $\beta_{11} \cdot X_1^2 + \beta_{22} \cdot X_2^2 + \beta_{33} \cdot X_3^2$ kifejezést is.

Többváltozós problémáknál különösen fontos lehet, hogy a rendszer viselkedését meghatározó faktorokat fontossági sorrendbe tudjuk állítani. Ehhez az úgynevezett főhatás ábrát használjuk. Az előző példában szereplő X_2 változóra például úgy kellene elkészítenünk a főhatás ábrát, hogy kiszámítjuk az összes olyan kísérleti válasz $Y_{X_2\text{alacsony}}$ átlagát, ahol X_2 az "alacsony" szinten szerepelt (függetlenül attól, hogy X_1 és X_3 melyik szintjükön voltak), majd azokét a kísérleteket is, ahol X_2 a "magas" szinten szerepelt ($Y_{X_2\text{magas}}$), végül Descartes koordináta-rendszerben ábrázoljuk az (X_2 =alacsony; $Y_{X_2\text{alacsony}}$) és (X_2 =magas; $Y_{X_2\text{magas}}$) pontpárt, amiket egy szakasszal össze is kötünk. Ezt mindegyik X változóra ismétljük, majd a főhatás ábrákat összehasonlítjuk. Minél meredekebb egy szakasz, annál fontosabb a rendszer viselkedése szempontjából a hozzá tartozó X_i változó. Hasonló megfontolással rangsorolhatjuk a kereszthatásokat is az ún. kereszthatás ábrával. Ez ugyanúgy készül, mint a főhatás ábra, de a válaszátlagokat nem egyetlen változó alacsony és magas szintjére, hanem minden $X_i \cdot X_j$ változópár összesített alacsony és magas szintjére számítjuk ki és ábrázoljuk.

Az eddig elmondottak minden kísérleti tervre általánosan alkalmazhatók, nem következik még belőlük a kísérletek számának csökkenthetősége. Természetesen mindig elhagyhatunk kísérleteket, de ha ezt meggondolatlanul tesszük, annak komoly információvesztés lesz a következménye. Tekintsük például a 6. ábra jobb paneljét, ami egy kétszintű, három változós teljes faktoriális terv mérendő pontjait ($1 \dots 8$) ábrázolja a háromdimenziós paraméterterben! Ha itt a kísérletek számát nyolcra négyre csökkentenénk úgy, hogy elhagyjuk a 3, 4, 7, 8 pontokat, akkor méréseink az X_2 paraméter hatásáról semmilyen információval nem szolgálnának, hiszen az mindegyik elvégzett mérésben ugyanazon az alacsony szinten lenne. Ezzel ellentétben akár a teli, akár az üres pontokkal jelölt négy beállítást mérjük végig, mindenképpen lesz változónként 2-2 alacsony és magas szintű mérésünk. Ez a négy pont egy 2^{3-1} jelzésű részleges faktoriális tervet jelent, amit úgy konstruálhatunk, hogy az X_1 és X_2 változók magas és alacsony értékeiből egy 2^2 teljes faktoriális tervet készítünk, majd ehhez az X_3 értékét úgy adjuk hozzá, hogy azt mindig az $X_1 \cdot X_2$ kereszthatás értékére állítjuk be. Az így előálló részleges faktoriális tervben mindhárom változó hatása külön-külön jelentkezik, de ezeket a hatásokat nem lehet megkülönböztetni az $X_i \cdot X_j$ kereszthatásoktól – ezzel az előre tervezhető információvesztéssel "fizetünk" a kevesebb kísérletért. Jól megválasztott változók esetén a kereszthatások szerepe általában kicsi, így ez a kompromisszum vállalható lehet.

Ugyanezzel a logikával a sokdimenziós paraméterterekben végzendő kísérletek száma is csökkenthető, bár ezt nehezebb szemléltetni. Helyette vezessük be a kísérleti terv felbontásának fogalmát! Ezt római számmal jelöljük, és minél nagyobb, annál "jobb" a terv abban az értelemben, hogy csak kevésbé jelentős hatásokat mos egybe – persze ez több elvégzendő kísérletbe kerül. A III-as felbontású tervekben (pl. az előző 2^{3-1} terv) a főhatások és a kétszeres kereszthatások nem különböztethetők meg. Egy IV-es felbontású tervben már minden főhatás elkülönül minden kétszeres kereszthatástól, de a kétszeres kereszthatások egymástól nem. V-ös felbontás esetén a kétszeres kereszthatások sem a főhatásokkal, sem a többi kétszeres kereszthatással nem keverednek, de keveredhetnek háromszoros kereszthatásokkal. Jellemző DOE optimalizálási stratégia, hogy először igyekszünk az összes potenciálisan fontos változót felsorolni, majd közülük egy III-as felbontású tervvel kiválasztjuk a legfontosabbakat (tájékozódás, "screening"), és azokkal továbbdolgozva válaszfelületet illesztünk, amin az optimum már akár analitikusan is megkereshető. Vegyük észre, hogy ez a stratégia csak formálisan azonos a fejezet második bekezdésében említett (i) jelű módszerrel (optimalizálás a paraméterter egy általunk választott alterében), mivel itt az optimalizálandó változók kiválasztása egy átgondolt kísérletsorozat eredménye. Érdemes megemlíteni, hogy a fontos főhatások nemcsak részleges faktoriális tervekkel, hanem ún. Plackett-Burman tervekkel is jól azonosíthatók. Ezeket nem tárgyalom, mert a disszertációm alapját adó munkákban nem alkalmaztam ezt a módszert.

Nemlineáris válasz esetén kísérleti tervünknek a faktorokat legalább három szinten kell vizsgálnia, és a válaszfelületet minél egyenletesebben kell letapogatnia, hogy a négyzetes tagokkal kiegészített 8. egyenlet minél jobban illeszthető legyen. A válaszfelületi kísérleti tervek két

alaptípusa a Box-Wilson féle közép kompozit terv és a Box-Behnken terv. Előbbi igényli olyan pontok mérését is, amelyek "kilógnak" a megfelelő részleges faktoriális tervből: a paramétereket be kell tudnunk állítani az alacsonynál is alacsonyabb és a magasnál is magasabb szintekre is. Ezzel szemben a Box-Behnken terv pontjai mind belül maradnak a részleges faktoriális terv extrémumain, és a Box-Behnken terv sohasem igényli azt, hogy egyszerre az összes paramétert alacsony vagy magas értékre állítsuk. Különösen ez utóbbi tulajdonsága miatt preferáltam a Box-Behnken tervet saját munkámban. Maradva a három változós példánál (6. ábra jobb panel), a Box-Behnken terv pontjait az élek felezőpontjai és a kocka középpontja jelentik.

3.3 Mesterséges ideghálózatok alapjai

A mesterséges ideghálózatok (Artificial Neural Network, ANN) irodalma gazdag, a témáról rendelkezésre áll kimondottan kémiai szempontú összefoglaló [76, 77] és magyar nyelven ingyenesen elérhető tankönyv is [6]. A következőkben az ANN eredményeim megértéséhez feltétlenül szükséges alapfogalmakat foglalom össze.

A mesterséges ideghálózatok a biológiai ideghálózatok által inspirált, számítógéppel implementált sokváltozós információfeldolgozó eszközök. Közös jellemzőjük, hogy megfelelő adathalmazzal történő betanítást igényelnek, és hogy a feldolgozást fekete dobozként valósítják meg. Egy jól tanított ANN nagy biztonsággal képes minden lehetséges bemenetéhez az elvárt kimenetet rendelni, de ezt teljesen modellmentesen teszi: semmiféle elvi (fizikai, kémiai stb.) törvényszerűséget nem használ fel, és efféle törvényszerűségeket felismerni a betanított hálózatot kielemezve sincs esélyünk. Mesterséges ideghálózatokat olyan problémák megoldására célszerű alkalmazni, amelyek be- és kimeneti adatokkal gazdagon ellátottak, de a megoldáshoz szükséges szabályok (részben) ismeretlenek, vagy ismertek, de az algoritmikus megoldás erőforrásigénye a feladat méretével exponenciálisan nő. Tipikus ANN alkalmazások például a mintázatfelismerés vagy az optimalizálás.

A mesterséges ideghálózatok alapeleme a csomópont (neuron, angolul node), amelynek több bemenete lehet és egy kimenete van. Egy működési ciklusban a csomópont az összes bemenetét azok egyedi súlyai szerint összegzi, majd az így kapott mennyiséget a saját aktivációs függvényébe helyettesítve kiszámítja a kimenetén megjelenítendő értéket. Tipikus aktivációs függvények a lépcsős, a telítésszerű lineáris és a tangens hiperbolikus függvények. A mesterséges ideghálózatokban a csomópontokat rétegekbe rendezik. A bemeneti réteg csomópontjainak bemeneteire a megoldandó probléma valamilyen numerikus reprezentációja kerül, a kimeneti réteg kimenetei pedig a felhasználó számára értelmezhető, elvárt információt adják vissza. Közöttük a hálózat egy vagy több rejtett réteget is tartalmazhat, melyek csomópontjai csak más csomópontokkal vannak kapcsolatban, a felhasználó adataival nem. Sokféle topológiájú ANN építhető; a leggyakrabban használt előrecsatolt (feed-forward) esetben az N -edik réteg összes csomópontjának kimenetét az $(N+1)$ -ik réteg csomópontjai bemeneteinek tekintjük. A rendszer biológiai analógiájában a teljes feldolgozóegység felel meg egy multipoláris neuronnak, a bemenetek a dendriteknek, a kimenet az axonnak, az aktivációs függvény az idegsejt belső biokémiájának, a súlyok pedig a szinaptikus erősségeknek.

A mesterséges ideghálózat tanításakor a rendelkezésünkre álló adatokat tanító és validáló halmazokra osztjuk, és az összes súlyfaktort véletlenszerűen állítjuk be. A tanító halmaz soron következő elemének bemeneteit egymás után betápláljuk a hálózatba, majd a kimeneteken kapott választ összehasonlítjuk az elvárt kimenettel. A különbség alapján a hálózatban lévő súlyokat valamilyen előre meghatározott algoritmus szerint módosítjuk, és rátérünk a tanító halmaz következő elemére. Mindezt sokszor ismételve elérhető, hogy a hálózat "megtanulja" az elvárt kimeneteket, és azokat egyre kisebb hibával reprodukálja számunkra. A validáló halmaz mintázatait egyáltalán nem használjuk fel a súlyok módosításához. Ehelyett rendszeres időközönként a hálózatba táplálva a tanítási folyamat sikerességét ellenőrizzük velük; a pontatlanság és a túltanítás, azaz az általánosítási képesség elvesztése egyaránt kerülendő. Ezt a módszert felügyelt tanításnak nevezik.

Léteznek felügyelet nélküli tanulású ANN-ek is, közülük én a Kohonen hálózatot, vagy szemléletesebb nevén a Kohonen-féle önszervező térképet (Self-Organizing Map, SOM) használtam. Ez egyetlen rétegből áll, melyben a feldolgozó egységek egy síkrács pontjait alkotják. A SOM célja az, hogy az egymáshoz hasonló bemeneteket a rács egymáshoz közeli pontjaira képezze le, ezzel egyfajta térképet generálva a teljes bemeneti adathalmazról. Miután a Kohonen hálózatot véletlenszerű súlyokkal inicializáljuk, a rendszer az öntanulást a következőképpen valósítja meg. Az adathalmaz aktuális elemét a rács összes feldolgozó egységének bemenetére elküldjük. A legnagyobb kimenetet adó csomópontot nyertesnek nevezzük, és a hozzá vezető bemenetek súlyait úgy módosítjuk, hogy a következő ciklusban ugyanerre a bemeneti mintázatra a nyertes még nagyobb választ adjon. Ezután a nyertes környezetében lévő többi csomópont súlypontjait is módosítjuk ugyanebbe az irányba, de a nyertestől mért távolságuk növekedésével egyre kisebb mértékben, majd folytatjuk a következő bemeneti mintázattal. A teljes ciklust többször ismétljük, minden alkalommal szűkítve a nyertes körül még módosított csomópontok körét.

3.4 Dielektromos spektroszkópia alapjai

Egy anyag komplex permittivitása a 9. egyenlettel írható le, ahol $\varepsilon'(\omega)$ és $\varepsilon''(\omega)$ rendre a permittivitás valós és képzetes része, $\omega = 2\pi f$ pedig a mérési körfrekvencia.

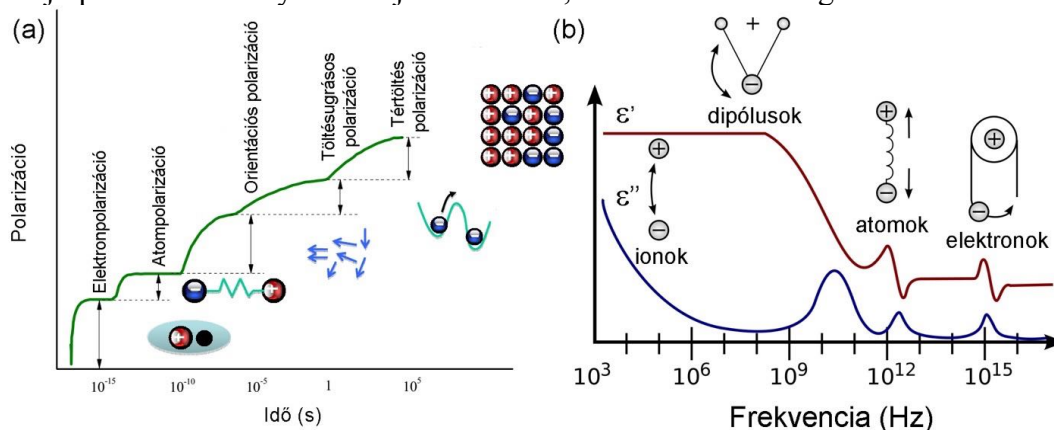
$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega) \quad (9)$$

Vezető rendszereknél a komplex permittivitás helyett a vele a folyamatok leírása szempontjából fizikailag egyenértékű, de numerikusan előnyösebb mennyiségeket, a komplex modulust (mérsékelt vezető rendszereknél, 10. egyenlet) vagy a komplex vezetőképességet (ha egyértelműen a vezetés a domináns, 11. egyenlet) célszerű használni.

$$M^*(\omega) = M'(\omega) + iM''(\omega) = \frac{1}{\varepsilon^*(\omega)} = \frac{\varepsilon'(\omega)}{\varepsilon'(\omega)^2 + \varepsilon''(\omega)^2} + i \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon''(\omega)^2 + \varepsilon'(\omega)^2} \quad (10)$$

$$\sigma^*(\omega) = \sigma'(\omega) + i\sigma''(\omega) = \omega\varepsilon_0\varepsilon''(\omega) + i\omega\varepsilon_0\varepsilon'(\omega) \quad (11)$$

Egy elektromos térbe helyezett dielektrikum polarizálódik, és benne különböző időállandójú polarizációs folyamatok játszódnak le, amiket a 7. ábra foglal össze.



7. ábra. Különböző időtartományokban fellépő polarizációs folyamatok (a), és az egyes polarizációtípusok hozzájárulása a dielektromos spektrumhoz (b) [78].

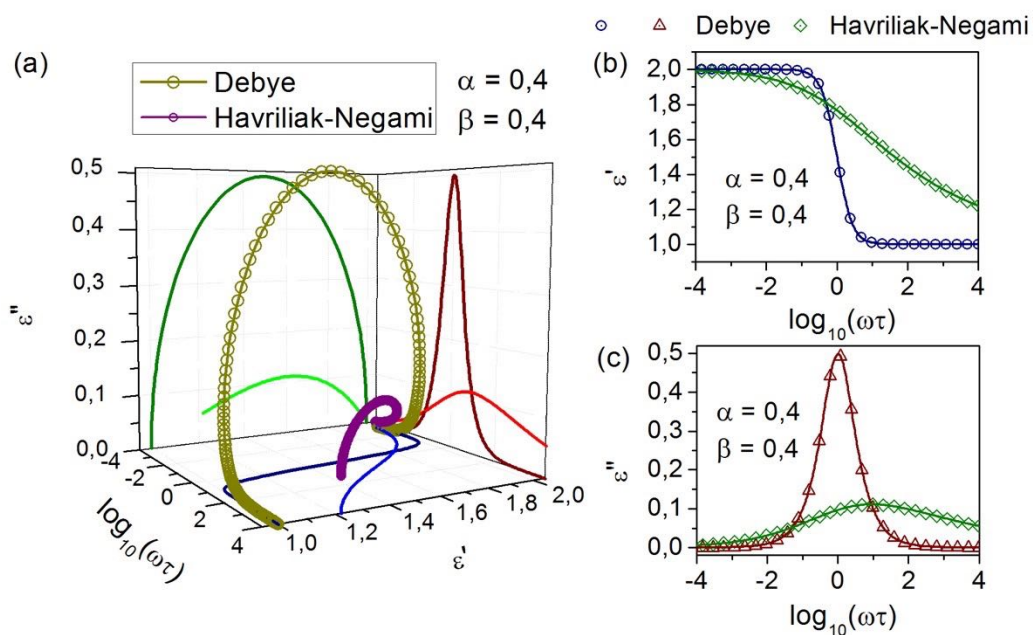
A poláris molekulák és molekularészek orientációs polarizációjuk során igyekeznek saját dipólusmomentumukat a térrel párhuzamosra állítani. Ez nem pillanatszerű folyamat, hanem a karakterisztikus (ún. relaxációs) idővel lehet jellemezni. Ha a polarizáció időbeli le- és felfutása tisztán exponenciális és a folyamat pontosan egy karakterisztikus idővel bír, akkor a permittivitás frekvenciafüggését a Debye-egyenlet írja le (12. egyenlet).

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + i\omega\tau} \quad (12)$$

Itt $\Delta\varepsilon = \varepsilon_s - \varepsilon_\infty$ a relaxáció intenzitása (a "dielektromos erő"), τ a karakterisztikus idő, ε_s és ε_∞ pedig a minta valós permittivitása kis- és nagyfrekvenciás határesetben. A gyakorlatban a Debye-egyenlet feltételei ritkán teljesülnek, ezért annak általánosabb alakját, a szintén empirikus Havriliak-Negami egyenletet használjuk (13. egyenlet):

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{(1 + (i\omega\tau)^\alpha)^\beta} \quad (13)$$

ahol $0 \leq \alpha \leq 1$ és $0 \leq \beta \leq 1$ rendre a szimmetrikus és az aszimmetrikus csúcskiszélesedésre jellemző paraméter. Szokás még megkülönböztetni a csak szimmetrikus kiszélesedés ($\beta=0$) leírására használt Cole-Cole és a csak aszimmetrikus kiszélesedés ($\alpha=0$) leírására használt Davidson-Cole egyenleteket. A 8. ábra szemlélteti a Debye és a Havriliak-Negami függvényeket és vetületeiket.



8. ábra. Normált Debye, és $\alpha=\beta=0,4$ paraméterekkel jellemezhető Havriliak-Negami függvények komplex térbeli lefutása, és valós (b) és képzetes (c) spektrumvetületeik összehasonlítása [79].

A dielektromos relaxációt mutató anyagok nagy részében egyéb, nem dipólus eredetű folyamatok is fellépnek. Az ideális egyenáramú vezetés hatása csak a képzetes spektrumban jelenik meg, leírásához a relaxációs egyenletet az additív $-i \frac{\sigma_{dc}}{\varepsilon_0 \omega}$ taggal kell kibővíteni, ahol σ_{dc} a

minta egyenáramú vezetőképessége és $\varepsilon_0 = 8,8542 \cdot 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$ a vákuumpermittivitás. A frekvencia csökkenésével a vezetési veszteség erősen növekszik, ez okozza a lineáris reprezentációban ábrázolt dielektromos spektrumokban a "vezetési farok" (conductivity tail) megjelenését [80]. Ez a jelenség a lassú relaxációk – általában határfelületi polarizációk – veszteségi csúcsát kitakarhatja. Ezt a zavaró hatást kétféleképpen küszöbölhetjük ki. Megtehetjük, hogy a képzetes permittivitás spektrumot a permittivitás valós részéből számítjuk ki Kramers-Kronig transzformációval, ám ez csak numerikus módszerekkel lehetséges [81]. Ehelyett számíthatjuk a képzetes permittivitás logaritmikus deriváltját is a 14. egyenlet szerint, ami kiszélesedett csúcsok esetén jó közelítéssel az ohmikus vezetés nélküli veszteségi spektrummal egyezik meg, és élesebb csúcsokkal segíti a kisfrekvenciás folyamatok felfedését.

$$\varepsilon''_{der} = -\frac{\pi}{2} \frac{\partial \varepsilon'}{\partial \ln \omega} \quad (14)$$

Alacsony mobilitású töltéshordozókat nagy koncentrációban tartalmazó rendszerekben (pl. hidratált hidrofíli porok [82, 83]) a töltésátviteli folyamatok hatása a permittivitás valós részében is megjelenik, ezt a jelenséget kisfrekvenciás diszperzióknak (low-frequency dispersion, LFD) nevezik [84]. Ez a hozzájárulás úgy vehető kvantitatíven figyelembe, hogy az előbb említett additív tag nevezőjében a frekvenciát egy $0 \leq S \leq 1$ hatványkitevővel bővítjük (ω^S), ami kettős logaritmikus ábrázolásban $-S$ meredekségű egyenest szolgáltat. Különböző permittivitású és vezetőképességű tartományokból felépülő anyagok dielektromos spektrumában további relaxációs csúcsok jelennek meg függetlenül attól, hogy a minta tartalmaz-e orientációs polarizációra képes molekulacsoportokat. Ezt Maxwell-Wagner-Sillars (MWS) folyamatnak vagy határfelületi polarizációnak nevezzük [80]. Elméleti leírása nagyon bonyolult, a gyakorlatban általában Cole-Cole folyamatként építjük be a relaxációs modellbe. Végül megemlítendő még az elektród-polarizáció folyamata is, ami a dielektromos spektroszkópiában nagyon zavaró, ezért hatását a lehetőségekhez képest csökkenteni kell [80]. Figyelembe vétele a komplex permittivitás formulájában például az additív $\frac{A}{\omega^S}$ taggal történhet.

A hőmérséklet emelésével a dipoláris relaxáció karakterisztikus ideje csökken, a hozzá tartozó csúcs a dielektromos spektrumban a nagyobb frekvenciák felé tolódik. Szintén nő a hőmérséklettel a töltéshordozók (pl. ionok) mozgékonyasága, ami a vezetés növekedését, valamint a kisfrekvenciás diszperzió, a határfelületi- és az elektród-polarizáció erősödését okozza. Ugyanakkor a dielektromos folyamatok típusa, így a spektrum alakja a hőmérséklettel legtöbbször nem változik: adott frekvenciatartományban különböző hőmérsékleteken felvett spektrumok a dielektromos válasz más-más időtartományát képezik le. Ezt a jelenséget az idő-hőmérséklet szuperpozíció elvének (Time Temperature Superposition Principle, TTSP) nevezik [85]. A nem asszociatív relaxációk és vezetési folyamatok hőmérsékletfüggése Arrhenius-típusú egyenletekkel írható le (15. egyenlet):

$$\begin{aligned} \tau &= \tau_0 e^{\frac{E_a}{kT}} \\ \sigma_{dc} &= \frac{\sigma_0}{T} e^{-\frac{E_a}{kT}} \end{aligned} \quad (15)$$

Itt E_a az aktiválási energia (a dipólus elfordulásához, illetve az ionok továbbmozdulásához szükséges küszöbenergia), t_0 és σ_0 preexponenciális tényezők, k a Boltzmann állandó és T a hőmérséklet.

3.5 Pórusos felületek nedvesedése és száradása

A felületi nedvesedés és száradás látszólag egyszerű és hétköznapi jelensége mögött bonyolult elméleti megfontolások és máig nyitott kérdések sora van, amiket komoly irodalmi háttér tárgyal. A téma jelentősége óriási, hiszen életünk valamennyi területét érinti a szénhidrogénbányásztól a flotálásos ércfeldolgozáson és a teljes festék-, lakk-, nyomda- és textiliparon át egészen a mikroelektronikáig (forrasztás, vízálló felületi bevonatok stb.) és az élelmiszeriparig (pl. szárított porok újr hidratálása). Jelen alfejezet célja csak annyi, hogy a kutatásaimhoz közvetlenül kapcsolódó jelenségek alapjait megemlítve az Olvasót az egyes részterületeket mélyebben bemutató munkák felé irányítsa. Részletes áttekintések jelentek meg a közelmúltban például Bonn és munkatársai [86], Starov csoportja [87], valamint Zhong és munkatársai [88] tollából.

Felületre folyadékcseppet helyezve a csepp a felülettel kölcsönhatva szétterül. Eközben nő a nedvesített szilárd felület (ami a rendszer energiáját csökkenti) és a csepp szabad – azaz a

gőzfázissal határos – felülete is, ami pedig az összenergiát növeli. E két hatás eredőjeként alakul ki a Young egyenlet szerinti (16) egyensúlyi Θ_0 kontaktszög:

$$\gamma_{SL} + \gamma \cos \Theta_0 = \gamma_{SV} \quad (16)$$

Itt γ_{SL} , γ és γ_{SV} rendre a szilárd–folyadék, folyadék–gőz és szilárd–gőz határfelületi feszültségek. Kis energiájú felületekre a $\gamma_{SV}-\gamma_{SL}$ különbség a szilárd anyagra jellemző, a cseppentett folyadéktól független állandó [89]. A gyakorlatban ezt az egyszerű képet legalább három faktor árnyalja tovább:

I. Maga a felület kellően finom skálán mérve már nem sík, hanem lokális kitüremkedések és lyukak által tagolt.

II. A felületre helyezés után a folyadékcsepp alakja folyamatosan változik, a csepp–felület–gőz hármas kontaktvonal a szétterülő és az összehúzódó fázisban is mozog.

III. Ha a gőzfázis nem telített a folyadékra nézve, akkor a csepp anyagmennyisége a felületre érkezés pillanatától folyamatosan változik a párolgás miatt, azaz a szilárd anyag szárad. Emellett néhány kivételtől eltekintve a felület általában valamennyire pórusos, ezért a csepp a kapilláris erőknek köszönhetően a szilárd anyag belseje felé is veszít anyagot.

Az I. szempont alapján kétféle nedvesítési határesetet szokás megkülönböztetni. Wenzel állapotban a folyadék követi a felületi topográfiát, azaz behatol a lyukakba [90]. Ekkor az ideális sík felületen mérhető Θ kontaktszög helyett a $\Theta_{app,W}$ szöget mérhetjük. Kettejük között a $\cos \Theta_{app,W} = r \cdot \cos \Theta$ egyenlet teremt kapcsolatot, ahol r a felületi durvaság, amit a csepp alatti felületrész tényleges nagysága és a csepp ideális síkfelületi vetülete hányadosaként definiálunk. Az r paramétert gyakran félreértelmezik az irodalomban, ezért fontos, hogy értéke nem korrelál pl. az AFM méréssel meghatározható átlagos felületmagasság szórásával – ezt egyébként maga Wenzel hangsúlyozta egy 1949-es tisztázó cikkében [91]. Cassie-Baxter állapotban ezzel szemben a csepp és a szilárd anyag tömbje közé a felületi egyenetlenségek gőzfázist (levegőt) csapdáznak, a folyadékcsepp így a kitüremkedések tetején ül [92]. A $\Theta_{app,C}$ látszólagos kontaktszög ekkor a $\cos \Theta_{app,C} = -1 + \phi_s (\cos \Theta + 1)$ egyenlet szerinti kapcsolatban van az ideális síkfelületen mérhető Θ kontaktszöggel, ahol ϕ_s a cseppet alátámasztó felület szilárd hányada. Bico és munkatársai szerint hidrofil anyagokra ($\Theta < 90^\circ$) a Wenzel, hidrofóbokra ($\Theta > 90^\circ$) a Cassie-Baxter modell használható [93]. Ren csoportja mutatta meg, hogy ha egy felületen egymástól D távolságra d átmérőjű és H magasságú egyforma kitüremkedések vannak, akkor a Wenzel és a Cassie-Baxter modellek rendre a 17. és 18. egyenletekkel írhatók le [94].

$$\cos \Theta_{app,W} = \left[1 + \frac{\pi H / d}{(1 + D / d)^2} \right] \cos \Theta \quad (17)$$

$$\cos \Theta_{app,C} = -1 + \frac{\pi (1 + \cos \Theta)}{4 (1 + D / d)^2} \quad (18)$$

A II. szempontot, azaz a mozgó kontaktvonal kezeléséhez bevezetjük az S_i kezdeti területi együttthatót (19. egyenlet) és a Ca kapilláriszámot (20. egyenlet) [86].

$$S_i = \gamma_{SO} - (\gamma_{SL} + \gamma) \quad (19)$$

$$Ca = \frac{\dot{R} \cdot \eta}{\gamma} \quad (20)$$

Itt γ a folyadék felületi feszültsége, η a viszkozitása, $\dot{R}$ a kontaktvonal mozgásának sebessége (R a csepp sugara), γ_{SO} a száraz szilárd felület felületi feszültsége, γ_{SL} a szilárd–folyadék

határfelületi feszültség. Kis folyadékcseppekre (amikor a cseppsugár kisebb az $l_c = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho \cdot g}}$ kapillárisugárnál, és ezért a gravitáció hatása a felületi feszültséghez képest elhanyagolható) $Ca \cong 10^{-5} \dots 10^{-3}$, ilyenkor a V össztérfogatú kilapult csepp vastagsága a 21., a látszólagos kontaktszög a 22., a cseppsugár időfüggése pedig a 23. egyenlet (Tanner-egyenlet) szerint alakul [95]. Itt B egy állandó, értéke $B^{1/10} = 1,186$.

$$h(r) = \frac{2V}{\pi R^3} \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right] \quad (21)$$

$$\Theta_{ap} = \frac{4V}{\pi R^3} \quad (22)$$

$$R(t) \approx \left[\frac{10\gamma}{9B\eta} \left(\frac{4V}{\pi} \right)^3 \right]^{\frac{1}{10}} \propto t^n \quad (23)$$

A cseppterülés sebességét a mozgás előidézéséhez rendelkezésre álló energia (felületi, nagy folyadékcseppekre gravitációs is) és az energiadisszipáció egyensúlya határozza meg. Hiába nagy azonban az $\pi S_i R^2$ kezdeti felületi energia, az nem alakulhat makroszkopikus cseppmozgássá. Ehelyett a valóságban a cseppterülés kétlépcsős folyamat: a makroszkopikusan látható mozgó határvonal előtt mindig mozog egy úgynevezett prekursor film. Ennek vastagsága a monomolekulás rétegtől a 10 nm-ig terjedhet. Szerepe az, hogy itt használja fel a rendszer az S_i -nek megfelelő összes felületi energiát, ezért a makroszkopikus mozgás időskáláján az effektív területi együttható már az egyensúlyi 0 értékre állhat be; a felületi energia növelésével a területi sebesség nem növelhető. Ezek szerint a terület cseppben három régiót kell megkülönböztetnünk: a csepp belsejének, fő tömegének megfelelő makroszkopikus folyás tartományát, a $3 \cdot Ca \cdot R / \Theta_{ap}$ vastagságú köztes régiót a mozgó kontaktvonal környékén, ahol a csepp profilja konkávból konvexbe vált, és a néhány nanométeres prekursor filmet, ahol a felület mikroszkopikus heterogenitása érdemben tudja befolyásolni a csepp viselkedését [96]. A kontaktvonalnak a felületi inhomogenitásokon történő átmeneti horgonyzódása okozza a kontaktszög-hiszterézis jelenségét: a kiterjedő meniszkusz kontaktszöge akár többször tíz fokkal is meghaladhatja ugyanazon a felületen ugyanannak a folyadéknak a visszahúzódó meniszkuszán mért kontaktszögét, tovább bonyolítva ezzel a nedvesített felületek elméleti tárgyalását. Nemrég Espín és Kumar közöltek egy olyan modellt, amely a kontaktvonal horgonyzódást képes analitikusan kezelni [97].

A III. szempont figyelembe vétele igényli a legösszetettebb matematikai modellezést. Az ipari gyakorlatban a szárítási feladatokat általában tapasztalat alapján kezelik, ritka a fizikai kémiai alapokról felépített modell. Luikov 1975-ös áttekintésében termodinamikai alapokon nyugvó fenomenologikus leírását adta a pórusos anyagban uralkodó hőmérséklet-, nyomás- és páratartalom-eloszlásnak [98]. Whitaker 1977-ben dolgozta ki részletesen a pórusos anyagok száradásának térfogati átlagoláson alapuló módszerét [99]. A differenciális anyag-, energia- és impulzusmérleg egyenletek szimultán megoldását tárgyaló munkája 12 egyenletre alapoz, de még így sem tud teljes analitikus megoldást nyújtani, hanem több átlagos mennyiség előzetes kísérleti meghatározását igényli. Ennek ellenére Whitaker megközelítése vált népszerűvé, a ma elérhető száradási modellek többsége erre alapul. Ilic és Turner 1986-os munkájukban azt az esetet bontották ki, amikor a száradáshoz szükséges hőt egy külső szárítóközeg (pl. meleg levegő befúvás) közli a nedves pórusos anyaggal [100]. Megmutatták, hogy a száradás sebessége a szárítóközeg hőmérsékletének emelésével és a kiindulási nedvességtartalom csökkentésével csökken, továbbá azt is, hogy a szárítási mélység csökken a szárítóközeg befúvási sebességének csökkentésével és a kiindulási nedvességtartalom növelésével. A Whitaker megközelítésre alapoz Lu és Shen munkássága is, akik a konvektív szárítás elméleti modelljét is kidolgozták [101], majd

egy papíripari alkalmazását is megmutatták. 2007-ben közzétették a szárítóhengerek között mozgó papírpályán száradó anyag anyag- és energiamérlegeinek olyan (numerikus) megoldását, ami 4% relatív hibával képes a kísérleti adatokat reprodukálni [102].

A közelmúltban Starov csoportja foglalkozott részletesen a szilárd felületre helyezett folyadékcsepp párolgásának problémájával [103, 104]. A folyamatot több részre osztották: (i) állandó L átmérőjű cseppvetület, folyamatosan csökkenő kontaktszög, (ii) a visszahúzóerő kontaktszöget elérve a kontaktszög-csökkenés megáll, a száradás a csepp alapterületének zsugorodásával folytatódik, majd végül (iii) a zsugorodást kísérve újra csökkenni kezd a kontaktszög egészen a csepp eltűnéséig [87, 105].

Speciálisan BP nedvesítésre Pillai kutatócsoportja 2008-ban publikálta azt a nagyon érdekes eredményt, hogy ózonos kezeléssel szuperhidrofóbbá tett szén nanocsövekből készített BP-re dc feszültséget kapcsolva a kontaktszög függ a feszültségtől. 0...50 V közötti potenciálokkal vízre és elektrolitoldatokra nézve is sikerült a BP-t szuperhidrofób Cassie-Baxter állapotból szuperhidrofil Wenzel állapotba átkapcsolniuk. A váltás egy küszöbfeszültséget átlépve pillanatszerű volt [106]. Ren és munkatársai később demonstrálták, hogy a BP viselkedése oldatkémia használata nélkül is kapcsolgatható a szuperhidrofil és a szuperhidrofób állapotok között [94]. Előbbihez UV fényt és ózont, utóbbihoz magas hőmérsékletű hőkezelést használtak, aminek ilyen irányú hatását a mi kutatócsoportunk már korábban megmutatta [107ka]. A külső stimulussal szabályozható nedvesíthetőség nagyon izgalmas kérdéskörét a szén nanocsöveknél tágabb körben 2016-ban tekintette át Guo és Guo. Az elektromos feszültségen túl a nedvesítés szabályozható például megvilágítás, hőmérséklet, pH, fizikai feszültség, külső mágneses tér, az oldószer vagy az oldott ionok megváltoztatásával is [108].

3.6 Szén nanocsövek

A szén nanocsöves tudományos dolgozatok száma 2011 óta már évente több mint tízezerrel növekszik. A forrásbőségre tekintettel ebben az alfejezetben csak a legalapvetőbb tényeket, valamint a saját eredményeim megértése szempontjából fontos témákat összegzem. Magam az egyfalú [109ka] és a többfalú [110ka] szén nanocsövekről is írtam összefoglaló könyvfejezetet. Magyar nyelvű forrásként a Kémia újabb eredményei sorozat 90. kötetében megjelent összefoglalás [111], valamint a területen dolgozó kollégák akadémiai székfoglalói és MTA doktori disszertációi (például: Hernádi Klára, Kamarás Katalin, Biró László Péter, Kónya Zoltán, Kürti Jenő, Pekker Sándor, Simon Ferenc munkái) ajánlhatók.

3.6.1 A szén nanocsövek bemutatása

Az egyfalú szén nanocsövek (SWCNT) egy kizárólag sp^2 hibridállapotú szénatomokból álló, hatszöges kötésrendszerű grafénsík csővé hajtásával képzelhetők el. A cső jellemző átmérője 0,4-2,0 nm, hossza elérheti a több száz mikrométert is, végeit félfullerének zárják le. Minden SWCNT egydimenziós nanostruktúra, így elektromos állapotsűrűségüket (DOS) alapvetően a Van Hove szingularitások dominálják. A csővé hajtáskor "összeérintendő" szénatomokat összekötő vektor, az úgynevezett Hamada vektor határozza meg a SWCNT elektronszerkezetének részleteit. A Hamada vektort a grafénsík $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$ egységvektoraiból állíthatjuk elő. Az SWCNT irodalomban szokásos az egyes nanocsöveket a Hamada vektorukat előállító egységvektor-együtthatókkal (n,m) jelölni, amit az adott nanocső kiralitásának is neveznek. Például a (8,6) SWCNT azt a nanocsövet jelenti, amit egy grafénsík $8\mathbf{a}_1+6\mathbf{a}_2$ Hamada vektor szerinti feltekerésével kapunk [112].

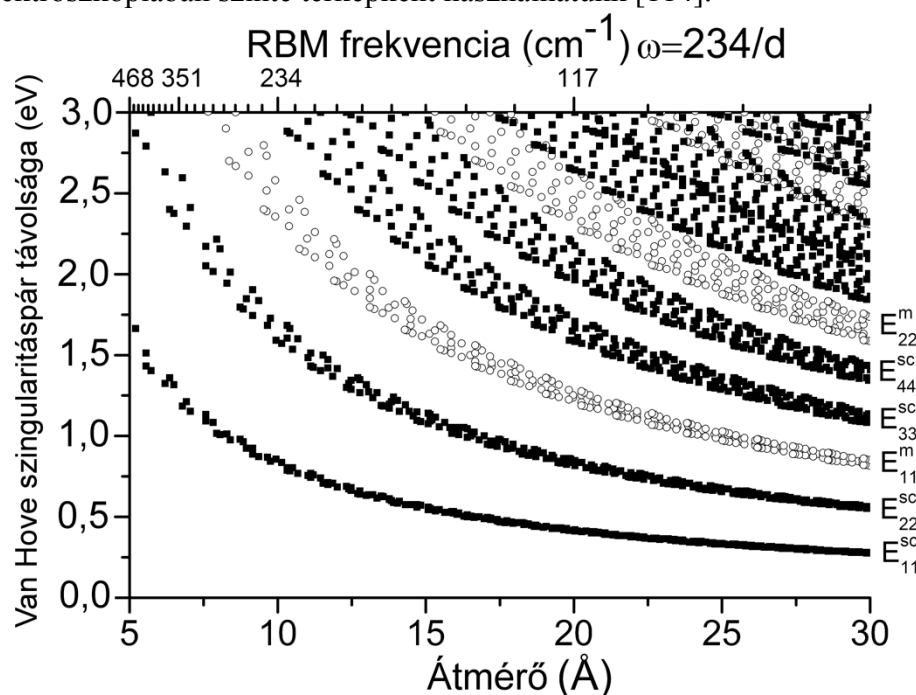
A többfalú szén nanocsövek (MWCNT) koaxiálisan egymásba csúsztatott egyfalú szén nanocsövek együtteseként képzelhetők el^{xiii}. Átmérőjük a néhány nanométertől a néhányszor tíz nanométeres tartományba esik, hosszuk szintén elérheti a száz mikrométert. A MWCNT-k az

^{xiii} A gyakorlatban nem lehet így MWCNT-t előállítani. A MWCNT növesztés az SWCNT-hez hasonló rendszerekben, de más reakciókörülmények között és más katalizátorokkal oldható meg.

SWCNT-knél lényegesen merevebbek, és nem jellemző rájuk az egyfalú csöveknél rendszeresen tapasztalható kötegbe rendeződés. Elektromos vezetőképességüket a legkülső csőfal (n,m) indexe határozza meg [113]. Ha az $(n-m)$ különbség osztható 3-al, akkor a Fermi-szinten az állapotsűrűség nullánál nagyobb, egyébként nulla – ezeket a csöveket rendre fémesen vezetőnek, illetve félvezetőnek nevezzük. Mindkét esetben a Van Hove szingularitások közötti távolság – tehát a félvezető nanocsövek tiltott sávjának szélessége is – a nanocső átmérőjétől függ, amit a Hamada vektor komponenseivel a 24. egyenlet szerint számíthatunk ki (itt $a=0,246$ nm a grafit rácsállandója):

$$d(n,m) = \frac{a}{\pi} \sqrt{n^2 + m^2 + n \cdot m} \quad (24)$$

Elektronátmenet első közelítésben csak a Fermi-szintre szimmetrikusan történhet, tehát a vegyértéksáv legnagyobb energiájú Van Hove szingularitásáról a vezetési sáv legkisebb energiájú szingularitásához és így tovább. A lehetséges szingularitáspárok közötti átmenetek energiáját a SWCNT átmérő függvényében ábrázolva^{xiv} kapjuk az úgynevezett Kataura ábrát (9. ábra), amit az SWCNT spektroszkópiában szinte térképként használhatunk [114].



9. ábra. Egyfalú szén nanocsövek megengedett elektronátmeneteinek energiája a csőátmérő függvényében. A teli körök a félvezető (sc), az üres körök a fém (m) nanocsövek átmeneteit jelölik. A felső vízszintes tengelyen az adott csőátmérőhöz tartozó lélegző rezgés frekvenciája olvasható le (ld 3.6.2 Egyfalú szén nanocsövek Raman spektroszkópiája alfejezet).

Az egyfalú szén nanocsövek előállítási módszerei közül történeti elsősége miatt a szén céltárgy lézeres elpárolgatását [115], gyakorlati jelentőségük miatt pedig a nagynyomású CO bontást [116] és a félfolyamatos reaktorban végzett katalitikus gőzleválasztást [117] érdemes külön megemlíteni. A többfalú szén nanocsövek hasonló módokon, de általában alacsonyabb hőmérsékleten szintetizálhatók, és a reakció kevésbé érzékeny a szénforrás és a katalizátor megválasztására [118].

A gyakorlati alkalmazások egyik nagy korlátja sokáig a fém és a félvezető SWCNT-k elválasztása volt, mivel ezek mindegyik ismert szintézismódszerrel egyszerre képződnek. Nagy

^{xiv} A szén nanocsövek tulajdonságait általában a szoros kötésű (tight binding) közelítésben számítják. A megengedett elektromos és a rezgési állapotokat is kiszámították és részletesen publikálták az 1990-es évek végére, ezért itt felesleges lenne a számolási módszert ismertetni.

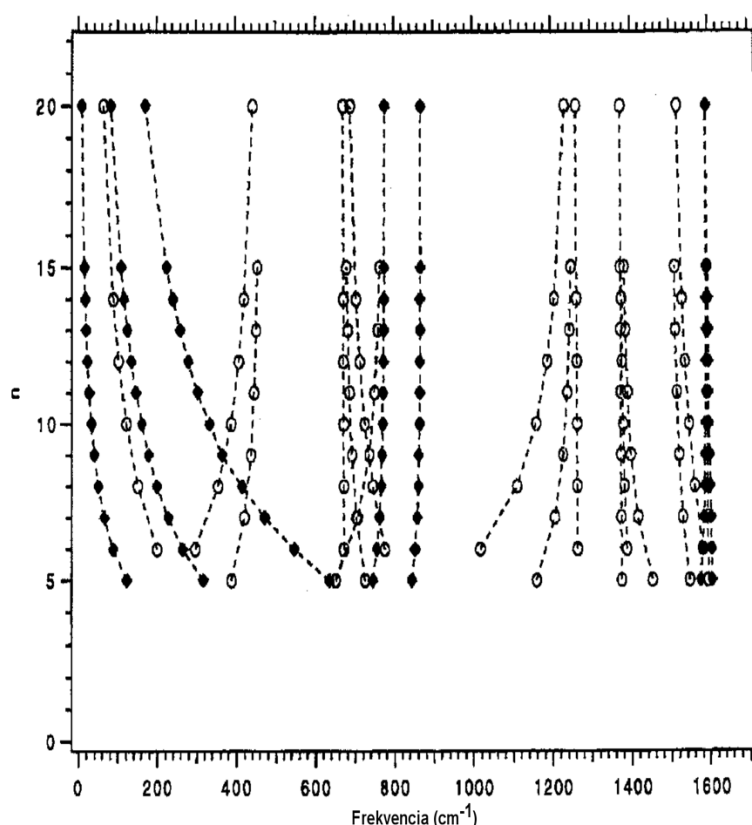
előrelépés volt az a felfedezés, hogy megfelelő felületaktív anyagokkal képzett adduktumaik eltérő mobilitása miatt ez a két SWCNT-család ultracentrifugálással [119], elektroforézissel vagy gélkromatográfiával szeparálható [120]. A lehetséges felületaktív anyagok folyamatos keresése [121] elvezetett oda, hogy egy SWCNT minta a csövek (n,m) indexei szerint teljesen szétválogatható volt [122]. Sajnos ezek a módszerek alacsony termelékenyséjük miatt nagyon drágák ($1000 \text{ USD} \cdot \text{mg}^{-1}$ nagyságrend), erre megoldást csak egy teljesen kiralitás-szelektív szintézismódszer felfedezése jelentene. Nemrég ugyan egy kutatócsoportnak sikerült szelektíven (6,6) SWCNT-ket növesztenie [123], de módszerük csak elvi demonstrációnak tekinthető, az iparosítástól még nagyon messze van. Ugyanakkor sok olyan alkalmazás van, amely nem igényli az efféle szeparációt (pl. kompozit adalékok, szűrők, átlátszó vezető bevonatok stb.), ezért elmondható, hogy a kiralitásszelektív szintézistől eltekintve a szén nanocsövek előállítása mára teljesen iparosítottnak tekinthető; a világ aktuális szén nanocső gyártó kapacitását nem tudományos problémák, hanem a piaci igények határozzák meg. Az utóbbiak erősen hullámzóak: a Bayer cég például 2007-ben $60 \text{ tonna} \cdot \text{év}^{-1}$ kapacitással indította útjára a Baytubes tesztüzemet, 2010-ben a kapacitást $200 \text{ tonna} \cdot \text{év}^{-1}$ -re növelte, majd 2013-ban a teljes projektet leállította [124].

3.6.2 Egyfalú szén nanocsövek Raman spektroszkópiája

Az egyfalú szén nanocsövek Raman spektrumát a rezonanciaeffektus dominálja. Ha a vizsgált minta tartalmaz olyan SWCNT-ket, amelyeknél a Raman lézerből érkező fotonok energiája éppen elegendő valódi elektronátmenet kiváltásához a vegyértéksáv és a vezetési sáv összetartozó Van Hove szingularitásai között, akkor ezek rezonanciába lépnek a gerjesztő lézerrel. Raman hatáskeresztmetszetük így a nem rezonáló csövekéénél 3-5 nagyságrenddel nagyobb lesz, ezért a mért spektrumban gyakorlatilag csak az ő hozzájárulásukat fogjuk látni [125]. Az adott lézerenergiánál rezonáló nanocsöveket a Kataura-ábra (9. ábra) alapján azonosíthatjuk.

A 10. ábra mutatja az SWCNT-k elméletileg számított összes Raman aktív rezgését. Ezek közül az RBM és a G sávot adók elég erősek ahhoz, hogy a spektrumban ténylegesen megfigyelhetők legyenek. Mellettük a spektrumban mindig jelentkezik az ún. D sáv is $1250 \dots 1450 \text{ cm}^{-1}$ hullámszámnál, de ez nem szerepel az ábrán, mivel a D sáv a végtelen hosszúságú, csak tökéletes sp^2 hibridizációjú szénatomokat tartalmazó elméleti SWCNT szerkezet gyakorlati torzulásainak^{xv} eredménye. Éppen ezért szokás a D sáv intenzitását használni a nanocsövek minőségének számszerű jellemzésére: az intenzívebb D sáv több hibahelyre utal.

^{xv} Pontosabban: a D sáv az elsőrendű Raman spektrumnak olyan része, ami a fononok szóródása (pl. sp^3 hibahelyeken, heteroatomokon, vakanciákon stb.) és a nanocsövek véges mérete miatt jelentkezik.



10. ábra. (n,n) SWCNT-k Raman aktív rezgéseinek hullámszáma különböző n értékeknél [126].

A G sáv öt fonon (egy A_1 , két E_1 és két E_2 rezgés) burkológörbéje, amit a spektrumban $1550\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ között találunk [126]. Ezek pontos pozíciója az SWCNT átmérőjétől függ, kivéve a félvezető nanocsövek $A_1(L)$ rezgését, ami mindig 1595 cm^{-1} -nél található. Az $A_1(L)$ módus fémesen vezető SWCNT-kben Peierls-típusú mechanizmussal [127] egészen 1540 cm^{-1} -ig tolódik, és jellegzetes alakú asszimmetrikus csúcsként jelenik meg [128]. Ez az ún. Breit-Wigner-Fano (BWF) rezonancia a fémesen vezető egyfalú szén nanocsövek Raman spektrumára jellemző, de nemrég grafénben is megfigyelték [129]. Az ilyen csúcsok a 25. egyenlettel illeszthetők.

$$I_{BWF}(\omega_s) = I_0 \frac{(1 + s/q_{BWF})^2}{1 + s^2} = I_0 \left[\frac{1}{q_{BWF}^2} + \frac{1 - 1/q_{BWF}^2}{1 + s^2} + \frac{2s/q_{BWF}}{1 + s^2} \right] \quad (25)$$

Itt $s = (\omega_s - \omega_G)/\Gamma$, ω_s , ω_G , $1/q_{BWF}$, Γ és I_0 pedig rendre a Raman eltolódást, a spektrumcsúcs pozícióját, az aszimmetria faktort, a spektrális vonalszélességet és a BWF csúcs maximális intenzitását jelölik. Az egyenlet második felírasi módjából könnyen látható, hogy a BWF csúcs valójában egy állandó kontinuum spektrumból, egy diszkrét Lorentz csúcsból és e kettő egymásra hatásából áll össze. $1/q_{BWF}=0$ esetén a 25. egyenlet a Lorentz görbét adja vissza, a többi esetben pedig ezzel a kifejezéssel arányosan torzuló asszimmetrikus csúcsot kapunk s pozitív és negatív értékeire egyaránt. Az aszimmetria faktor fémes SWCNT-kben kb. $-0,4$ [128], grafit interkalációs vegyületekben $-0,5$ [130], grafénben pedig ezeknél egy nagyságrenddel kisebb, kb. $-0,06$ [129].

A szimmetrikus Raman csúcsokat általában Voigt-görbékkel illesztjük, mivel ezek a rezgés spektrális kiszélesedésének Gauss-görbe alakját a gerjesztő lézer Lorentz-típusú jelalakjával konvolválják.

A gyakorlati Raman spektroszkópiában a G sávot elsősorban referenciaként használják. Az ID/IG arányt szokás a minta minőségére jellemző paraméterként használni, az $A_1(L)$ csúcs intenzitása és sávalakja a rezonancia Raman spektrumban pedig a minta dőpoltsági szintjére és a

fémesen vezető csövek jelenlétére utal [131]. Emellett a G sáv Stokes és anti-Stokes tartományokbeli intenzitásainak arányából a minta hőmérséklete is kiszámítható [132].

A Raman lélegző rezgés (Radial Breathing Mode, RBM) ν_{RBM} pozíciójának is van hőmérsékletfüggése [133], de ennél sokkal fontosabb, ahogy ν_{RBM} a SWCNT d [nm] átlagos átmérőjével a 26. egyenlet szerint változik:

$$\nu_{RBM} = \frac{C_1}{d(n,m)} + C_2 \quad (26)$$

Itt $C_1=224...248 \text{ cm}^{-1}$ egy skálázó konstans [134, 135], $C_2=8...14 \text{ cm}^{-1}$ pedig a nanocső–nanocső kölcsönhatás erősségét számszerűsítő állandó. Elméleti számítások a $C_1=234\pm 5,0 \text{ cm}^{-1}$ értéket támasztják alá [136]. Hulman és munkatársai igazolták, hogy az RBM tartomány spektrális momentumaiból (27. egyenlet) a vizsgált SWCNT minta monomodálisnak és normálisnak feltételezett átmérőeloszlásának várható értéke (d_0) és szórása (σ) jól becsülhető [137]. A módszer alapja az, hogy az RBM pozíció a gerjesztő lézer energiának függvényében jellegzetes oszcillációt mutat, ami a Kataura ábra (9. ábra) alapján könnyen megérthető.

$$\langle \nu(\varepsilon) \rangle = \frac{\sum_{n=1}^8 \int_{a_{n-}}^{a_{n+}} (C_1/d + C_2 d) \rho(d) \exp\left[-\frac{(d-d_0)^2}{2\sigma^2}\right] dd}{\sum_{n=1}^8 \int_{a_{n-}}^{a_{n+}} \rho(d) \exp\left[-\frac{(d-d_0)^2}{2\sigma^2}\right] dd} \quad (27)$$

Itt az integrálási tartomány határait a számítás szempontjából figyelembe vett elektronátmenetek (ld. 9. ábra) jelölik ki:

$$a_{n\pm} = g_n A_n \gamma_0 / \varepsilon \pm n a_{CC} / 12 \quad (28)$$

ahol $a_{CC}=0,144 \text{ nm}$ a grafén C–C kötéstávolsága, n az éppen figyelembe vett Van Hove szingularitás rendje, $A_n=2n a_{CC}$, γ_0 az átviteli integrál, $\varepsilon=A_n \gamma_0 / d$, d a nanocsőátmérő, g_n konvergenciatényező melynek értéke 1,1 ha $n=1, 2$ és 1,0 egyébként, $\rho(d)$ pedig az adott átmérőhöz tartozó lehetséges SWCNT sűrűség:

$$\rho(d) = \frac{d\pi^3}{9\sqrt{3}a_{CC}^2} \quad (29)$$

Legalább két gerjesztő lézerhullámhosszal mérve ugyanazt a mintát a normális átmérőeloszlás mindkét paramétere meghatározható a 27. egyenlettel. Ha csak egyetlen hullámhosszon mért spektrum áll rendelkezésünkre, akkor a második spektrális momentumot is figyelembe kell venni, majd a 27. és 30. egyenletek közös megoldását kell megkeresni.

$$\Delta\nu(\varepsilon) = \sqrt{\langle \nu^2 \rangle - \langle \nu \rangle^2} \quad (30)$$

Fontos, hogy a módszer 2 eV-nál nagyobb gerjesztő lézer energiáknál használható igazán jól. Ha pedig a gerjesztő lézer energiája meghaladja a 3 eV-t, akkor az 27. és 30. egyenletek integrálhatók $-\infty$ és ∞ között, ami a gyakorlatban lényegesen könnyebben használható formulákat eredményez:

$$\langle \nu \rangle = \frac{C_1 + C_2 d_0^2}{d_0} \left(1 - \frac{\sigma^2}{2d_0^2} \right) \quad (31)$$

$$\Delta\nu = \sqrt{\frac{\sigma^2 (C_1 + C_2 d_0^2)^2 - 4C_2 \sigma^4 (C_1 - C_2 d_0^2)}{d_0^4}}$$

3.6.3 A BP története

A szubmikrométeres vastagságú önhordó szén filmek egyik legkorábbi irodalmi említése 1985-ből származik. Martin és munkatársai 1-50 nm vastagságú filmeket készítettek szén párologtatásával, majd azokat vízfelületről kiemelve kísérleti berendezésükbe helyezték, ahol a kisenergiájú elektronsugárzás gyengülésének rétegvastagság-függését tanulmányozták rajtuk [138]. Ezek még amorf filmek voltak, de 1993-ban Haddon csoportjának már sikerült 200-600 nm vastag önhordó C_{60} membránokat előállítania. Bár még ezek is párologtatással készültek, logikailag a BP elődjének kell tekintenünk őket, hiszen jól definiált szerkezetű szén allotropból készült, másodlagos kötőerők által összetartott struktúrák voltak [139]. Szén nanocső szuszpenziót szubmikrométeres pórusátmérőjű membránszűrőn először Forró László és munkatársai szűrtek át 1995-ben. A szűrőlepenyként megkapott nanocső hálózatot ők még nem önhordó filmként kezelték, hanem egy műanyag felületre nyomták rá, majd a membránszűrőt eltávolítva vizsgálták a film felső oldalát [140]. 1997-ben ugyanez a csoport lényegében már megvalósította a mai értelemben vett BP előállítását, ám az ezt leíró dolgozatuk hangsúlya a nanocsövek és a szén nanorészecskék szűrési elválasztásán volt [141]. Ezért a BP "hivatalos" születési évének 1998-at, helyének pedig a Rice Egyetemet kell tekintenünk, mivel Smalley csoportja ekkor és itt használta először a "bucky paper" kifejezést publikációban [142].

Az első igazán látványos BP alkalmazás Baughman és munkatársai nevéhez fűződik, akik 1999-ben BP-ből és kétoldalú ragasztószalagból elkészítették az első szén nanocső aktuátort [143]. A BP folyamatosan kísérte a szén nanoszerkezetek megismerését: 2005-ben a Dresselhaus csoport leírta a kétfalú szén nanocsövekből álló BP-t [144], majd a grafén tényerésével megjelentek a grafén-oxidból [145], illetve grafénből [146] készített BP-analógok is.

A BP gyakorlati alkalmazásának egyik legújabb sikertörténete a NASA Juno űrszondája [147]. Ez az eszköz a Nanocomp cég MiralonTM fantázianevű vezető szövetét használta a motorvezérlő elektronika elektrosztatikus kisülések (ESD) elleni védelmére. A MiralonTM lényegében ipari léptékben előállított BP, amit kiváló elektromos vezetőképessége, kis helyigénye és kis tömege tett alkalmassá erre a felhasználásra. A Juno 2011. augusztus 5-én indult Cape Canaveralból és 2016. július 4-én állt sikeresen pályára a Jupiter körül. A Naprendszer bolygói körül a Jupiternek van a legerősebb mágneses mezeje [148], ezért megfelelő ESD védelem hiányában a Juno elektronikája biztosan tönkrement volna még a küldetés érdemi részének megkezdése előtt.

3.6.4 A BP elektromos vezetőképessége

Egy hibátlan fém SWCNT-ban az elektrontranszport ballisztikus, mivel az elektronok közepes szabad úthossza lényegesen nagyobb a nanocső hosszánál [149]. Hibahelyeken az elektronok szóródnak, szabad úthosszuk csökken, ezért a valódi nanocsöveknek mérhető (bár kicsi) elektromos ellenállása van. A nanocső hálózatok, így a BP vezetőképességét azonban nem a csövek, hanem a cső-cső kapcsolatok ellenállása határozza meg [150].

A jelenség fizikai magyarázata a félvezetőkutatás hőskorára nyúlik vissza. Az 1950-es évek legelején a dópolt germánium vezetőképességében olyan anomáliát figyeltek meg, ami nem következett a klasszikus félvezetőelméletből. 1956-ban Conwell [151] és Mott [152] magyarázatként egy új modellt javasoltak, amelyben egy betöltött lokalizált állapotból egy üresbe a töltéshordozók termikusan aktivált alagúteffektus révén jutnak. Ez a fononrészegítéssel ugrás (phonon assisted hopping) modell lett az alapja [153] a ma széles körben elfogadott változó távú ugrás (variable range hopping, VRH) modellnek, amit Mott-vezetésnek is szokás hívni [154]. A VRH modell feltételezi, hogy ha a töltéshordozónak E_i és E_j energiájú állapotok között kell átugrania egy fizikailag R_{ij} nagyságú távolságot, akkor az E_F Fermi-szint körüli E_{ij} energiakülönbségen a megengedett $N(E)$ elektronállapot-sűrűség (DOS) állandó (32. egyenlet). Ha ez teljesül, akkor a σ vezetőképesség a hőmérséklet $-1/4$ -ik hatványának függvénye a 33. egyenlet szerint.

$$N(E) = N(E_F) \approx \frac{1}{E_{ij} R_{ij}^3} \quad (32)$$

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^{1/4} \right] \quad (33)$$

A gyakorlatban E_{ij} jellemzően 0,1...0,2 eV nagyságú. Ez elég széles energiatartomány, ami megkérdőjelezi az állandósági feltétel teljesülését. Az 1970-es évek elején kifejlesztett perkolációs elméletet [155] használva Boutiche mutatta meg, hogy a 33. egyenlet nem konstans $N(E)$ esetén is teljesülhet [156].

Noha a VRH modellt félvezetőkre fejlesztették ki, használhatónak bizonyult a szén nanocső hálózatok viselkedését leíró első közelítésként is. Az 1990-es években azonban több csoport is kimutatta, hogy a CNT halmazok hőmérsékletét csökkentve és az elektromos ellenállást

mérve mindig található egy fém $\Rightarrow$ félvezető átmenet, ahol $\frac{\partial \rho}{\partial T}$ előjelet vált [140, 157]. Minél

"tökéletesebb" a rendszer, annál alacsonyabb ez a hőmérséklet: rendezett SWCNT kötegekben -150 °C, véletlenszerű MWCNT hálózatokban (mint az általam vizsgált BP-k többsége) akár +25 °C is lehet. Kaiser és munkatársai vették észre, hogy a nanocsőhálózatok és a vezető polimerek vezetőképességének hőmérsékletfüggése nagyon hasonló [150], amit a hasonló szerkezetnek (nagy ellenállású gátakkal elválasztott jól vezető régiók) tulajdonítottak [158]. A rendszer T hőmérsékleten mérhető $\rho(T)$ ellenállásának leírására az úgynevezett heterogén modellt javasolták, ami lényegében egy fém és egy alagutazó vezetési tag kombinációja (34. egyenlet). Itt T_c és T_s az alagutazásra jellemző paraméterek, ρ_t geometriai paraméter, A pedig egy konstans.

$$\rho(T) = A \cdot T + \rho_t \exp \left[\frac{T_c}{T + T_s} \right] \quad (34)$$

Vizsgálataim főként szobahőmérsékletnél magasabb hőmérsékletű, sok hibahelyet tartalmazó MWCNT BP-ket érintettek, ezek elektromos viselkedését pedig elsősorban a nagy ellenállású gátak irányítják, amik fizikailag a cső-cső kapcsolatokat jelentik. Park és munkatársai Triton X-100 felületaktív anyaggal bevont nanocsővekből készített BP-k szisztematikus mosásával megmutatták, hogy a cső-cső kapcsolatokba kerülő felületaktív anyag az elektronugrás valószínűségének csökkentésével akár 4 nagyságrenddel is ronthatja a BP vezetőképességét [159].

3.6.5 Szén nanocsővek mechanokémiája

A szén nanocsővek nagy Young modulusuk és szakítószilárdságuk, valamint inert sp^2 hibridállapotú szénatomokból álló szerkezetük miatt igénylik a nagy energiasűrűségű átalakítási módszereket. Nem csoda, hogy már 1999-ben megjelent az első MWCNT őrléssel foglalkozó dolgozat [160]. A terület fejlődésének első 8 évét 2007-ben egy összefoglaló könyvfejezetben tekintettük át [161], ezért most csak a legfontosabb megállapításokat ismétlem meg.

Őrlés hatására a szén nanocsővek makroszkopikus megjelenése megváltozik: laza anyaghalmból sűrű fekete porrá válnak, ahogy a csővek között csapdázódott levegő eltávozik. A három legfontosabb mikroszkopikus változás pedig (i) a csőhossz csökkenése, (ii) a csővégek felnyílása és/vagy megváltozása és (iii) a nanocsővek szerkezetének módosulása. A változások nemcsak transzmissziós elektronmikroszkópiával (TEM), hanem N_2 adszorpciós-deszorpciós mérésekkel is jól jellemezhetők. A fajlagos felület és felületi fraktáldimenzió növekedése, valamint az átlagos pórusátmérő csökkenése alapján bizonyítani tudtuk a csővek mechanokémiai felnyithatóságát [162ka, 163ka]. Reaktív atmoszférában őrlve a nanocsővek felülete funkcionálizálható [164], megfelelő partnerrel összeőrölve pedig kompozit elektródák [165, 166], polimer kompozitok [167, 168] és hidrogéntároló kompozitok [169] készíthetők.

A szén nanocső mechanokémia fejlődése nem állt meg, az utóbbi években is születtek érdekes új eredmények. Siamaki és munkatársai Pd nanorészecskékkal borított MWCNT katalizátort készítettek gyors, oldószermentes mechanokémiai úton, és bizonyították annak használhatóságát Suzuki keresztkapcsolási reakciókban [170]. Szintén jól használható volt a golyósmalmos feldolgozás például a szén nanocső alapú hőközlő folyadékok fejlesztésében [171], a szelektív gázérzékelő tömbök előállítására irányuló szén nanocső funkcionálizálásban [172], grafén nanoszalagok előállításában [173] és több lítium-ion akkumulátor elektróda fejlesztési munkában is [174, 175].

Úgy tűnik, hogy a szén nanocsövek mechanokémiai úton egyszerűen, kevés lépésben, oldószermentesen alakíthatók nagyobb hozzáadott értékű anyagokká. Az eljárások tömeges elterjedésének fő akadálya ma nem technológiai, hanem piaci jellegű: nem sikerült még megtalálni azokat a gyakorlati alkalmazásokat, amelyek tömegesen igényelnék a mechanokémiai úton módosított szén nanocső kiindulási anyagot.

3.6.6 Szén nanocsövek analitikai kémiai alkalmazásai

A szén nanocsövekre alapuló analitikai kémiai alkalmazások fejlesztésének hőskora a 2000–2010. évtized volt, a téma legfontosabb összefoglalói is ekkortájt jelentek meg [176, 177, 178, 179]. Az első SWCNT alapú gázérzékelőket 2000-ben írták le, ezeket O_2 , NO_2 és NH_3 érzékelésére lehetett használni [180, 181]. Kimutatási határuk a kereskedelmi forgalmú egységeknél jobb volt, de kis stabilitásuk miatt nem voltak versenyképesek. Ekkortájt sok olyan munka született, amelyben a szenzorikai hasznosítás az SWCNT alaptulajdonságainak meghatározására irányuló kísérletek "mellékterméke" volt. Ide tartoznak pl. az egyetlen SWCNT aktív elemet használó tervezérlésű tranzisztorok etanol [182], biomolekulák [183] és H_2S [184] érzékelésére, és a nanocsövek mechanikai tulajdonságait kihasználó alkalmazások, például a rezonanciafrekvencia elhangolódásának elve alapján működő molekuláris mérleg [185] vagy a nanocsőből készülő AFM tűk [186] is.

Saját munkám szempontjából fontosabbak azok az analitikai alkalmazások, amelyek sok nanocső véletlenszerűen kialakuló hálózatával operálnak. Az egyetlen nanocsőre kidolgozott elvek ezekben is működnek, hiszen például a SWCNT hálózaton gázadszorpció hatására bekövetkező tömegváltozást makrométerben is lehetett szelektív érzékelő készítésére hasznosítani NH_3 , CO , He , Ar , N_2 , O_2 gázokra úgy, hogy egy korongrezonátor frekvenciájának elhangolódását mérték [187]. Ezen felül a CNT hálózatok pórusrendszerük és cső–cső kontaktusaik révén olyan analitikai lehetőségeket is megnyitnak, amelyek egyetlen nanocsővel nem megvalósíthatók. A legtöbb szén nanocsöves gázérzékelő a hálózat elektromos ellenállásának változását méri [188], de megvalósítottak termoelektromos válasz [189] és gázionizáció [190] alapú érzékelőket is. Minden kemorezisztív gázérzékelő közös hátránya a mérési elvükből következő szelektivitási korlát: n-típusú félvezetőt használva aktív réteggént minden redukáló gáz csökkenteni és minden oxidáló gáz növelni fogja a szenzor ellenállását [191]. Igaz, a szelektivitás javítható az aktív réteg (esetünkben: a nanocsövek) affinitásának módosításával bizonyos célmolekulák irányába. Ezt szén nanocsövekkel is megvalósították, például polietilén–iminnel bevont nanocsövekkel NO_2 , Nafionnal bevontakkal pedig NH_3 volt érzékelhető a másik molekula interferenciája nélkül [188].

A szén nanocsövek jó elektromos vezetőképessége és felületi funkcionálizálhatósága tág teret nyitott az elektrokémiai szenzorfejlesztésnek [192]. A célmolekulára funkcionálizálással érzékenyített CNT-eket a munkaelektrod anyagába dolgozzák be [193, 194] vagy annak felületére viszik fel [195, 196], majd ciklikus voltammetriás mérést végeznek. Az oxidációs/redukációs csúcsok helyéből és intenzitásából megfelelő kalibrálással szelektív kvantitatív információ nyerhető. Sikeresen mértek már így például hidrogén-peroxidot [197], dopamint [198], húgysavat és L-aszkorbinsavat [199]. Csepegő Hg-elektrodos voltammetriával szerves ionok, például Cd^{2+} és Pb^{2+} is mérhetők így [200a]. Az elektrokémiai módszerek közös hátránya, hogy csak oldatban működnek.

A gyakorlatban az egyik legfontosabb CNT-alapú analitikai kémiai alkalmazás a szilárd fázisú extrakció (Solid Phase Extraction, SPE), amire nagy kémiai, mechanikai és termikus stabilitásuk, nagy fajlagos felületük, funkcionalizálhatóságuk és a másodlagos kötések kialakítása iránti affinitásuk teszi alkalmassá a szén nanocsöveket. A nanocsövek az eredeti mátrixból a célmolekulát szelektíven megkötik, majd róluk azt alkalmas oldószerrel eluálják és pl. GC-MS technikával mérik. Így a mátrix zavaró hatása kizárható és a mérendő komponens koncentrációja a választott kvantitatív analitikai módszer számára optimális tartományba hozható. Szerves és szervetlen célmolekulákra is dolgoztak már ki CNT SPE analitikát, ezeket például Herrera-Herrera és munkatársai tekintették át részletesen nemrég [201].

Kutatómunkám egyik legfontosabb eredményének a párolgási profil (ld. 6.4.2. A párolgási profil és alkalmazásai alfejezet) analitikai bevezetését tartom. Ez a téma közvetlenül kapcsolódik a CNT-alapú kromatográfiás állófázisok fejlesztéséhez, aminek kiterjedt irodalma van. Kifejezetten ezt a témát tekintették át Speltini és munkatársai 2013-ban [202]. Szén nanoszerkezetekből gázkromatográfiás kolonnát készíthetünk töltéssel [203] is, és a nanostruktúrákat egy oszlop belső felületére kovalensen kötve [204, 205] vagy oda direktben növesztve [206] is. Szilika hordozóra felvitt [207] és polimer mátrixba ágyazott [208, 209] szén nanocsöveket is sikeresen használtak HPLC (nagy teljesítményű folyadékkromatográfia) kolonnákban. Az eredmények arra utaltak, hogy a CNT-alapú állófázisok az egyszerű hidrofób kölcsönhatásnál összetettebb módon befolyásolhatják a mozgófázisbeli komponensek megkötődését, ami ígéretes az oszlopok szelektivitásának javíthatósága szempontjából.

3.7 Egydimenziós titanátok

Az egydimenziós titanát nanoszerkezetek kutatását Kasuga 1998-as cikke nyitotta meg, amelyben a TiO_2 hidrotermális átalakítását írja le réteges szerkezetű többfalú nanocsövé [210, 211]. Ma már több, mint 10000, ezzel kapcsolatos publikációt találunk az ISI Web of Knowledge keresővel. Én korán bekapcsolódhattam ezekbe a kutatásokba, így részese lehettem néhány olyan munkának, amelyek érdemben befolyásolták a terület fejlődését [212–214]. A közelmúltban a témában összegyűlt tapasztalatainkat két, szerkesztői felkérésre írt review cikkben foglaltuk össze [215ka, 216ka].

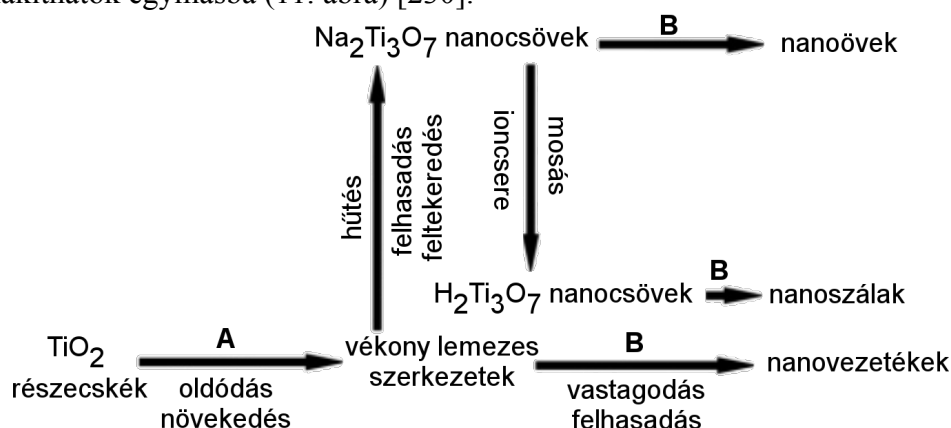
3.7.1 Titanát nanoszerkezetek bemutatása

A TiO_2 szobahőmérsékleten stabil három allotrópjja a tetragonális anatáz és rutil, valamint az ortorombos brookit. Ezeket három metastabil forma ($\text{TiO}_2(\text{B})$, $\text{TiO}_2(\text{H})$, $\text{TiO}_2(\text{R})$) és öt, csak magas nyomáson létező fázis egészíti ki [217]. A TiO_2 napjaink egyik legtöbbet tanulmányozott nanoszerkezetű anyaga. 70%-ban ionos, 30%-ban kovalens kötésű, széles tiltott sávú indirekt félvezető [218, 219], melyben a Ti:O atomarány az 1:2-höz közeli (bár könnyen előállíthatók oxigénhiányos minták is). Fontos tisztázni, hogy az én eredményeim nem a TiO_2 -vel, hanem a nanostrukturált titanátokkal kapcsolatosak. Utóbbiak a polititánsavak sói: negatív töltésű, összekapcsolódó TiO_6 oktaéderekből álló vázból és töltéskompenzáló, ioncserével mobilizálható kationokból állnak, Ti:O atomarányuk pedig széles skálán változhat. A titanátok előállíthatók TiO_2 -ből hidrotermális átkristályosítással, majd hőkezeléssel vissza is alakíthatók TiO_2 -vé, de saját szerkezetük jelentősen eltér a TiO_2 -étől.

A legfontosabb titanátok az AXB_3 szerkezetű perovszkitok^{xvi} és a réteges titanátok. Ezek általános összegképlete $\text{M}_{2n}\text{Ti}_m\text{O}_{2m+n}\cdot n\cdot\text{H}_2\text{O}$, bennük az M kation közvetlenül a lúgos hidrotermális szintézis után a használt lúgtól függően általában Na^+ vagy K^+ , de később könnyen lecserélhető H^+ -ra vagy más kationokra. Leggyakrabban a monoklin trititanát (pl. $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$), tetratitanát (pl. $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$) és pentatitanát (pl. $\text{K}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}$) fázisokat, vagy az ortorombos dititánsav ($\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$) sóit, illetve a szintén ortorombos lepidokrokit ($\text{H}_x\text{Ti}_{2-x/4}[\]_{x/4}\text{O}_4(\text{OH})_2$, [] vakanciát jelöl) fázisokat

^{xvi} A és B kationok, X közös anion. Az A ion lényegesen nagyobb átmérőjű a B-nél.

szokás réteges titanát mintákban azonosítani [220]. A szakirodalomban komoly viták folytak az egydimenziós réteges titanát nanoszerkezetek kristályos fázisainak pontos beazonosításáról [221–229], de ezek csak korlátozottan vezettek eredményre, mivel a réteges titanát fázisok kifejezetten könnyen átalakíthatók egymásba (11. ábra) [230].



11. ábra. Titanát nanoszerkezetek ismert egymásba alakítási lehetőségei D. Wu és munkatársai összefoglalásában [231]. Az "A" és "B" reakciókörülmények rendre 130 °C, 30 óra és 180 °C, 10 óra alkáli hidrotermális kezelést jelentenek.

A viták ellenére az irodalom viszonylag egységes abban, hogy a leggyakrabban használt szintéziskörülmények között (ld. 3.7.2 Titanát nanoszerkezetek előállítása és módosítása alfejezet) előállított réteges titanát nanoanyag összetétele jól közelíthető $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ -ként. Ennél pontosabb szerkezetazonosításra legtöbbször valójában sem szükség, sem lehetőség nincs: HRTEM vizsgálatokkal kimutatták, hogy akár egyetlen titanát nanoszál is többféle kristályos fázisból állhat [232]. A titanát nanocsövek 4...8 nm belső, 8...15 nm külső átmérőjű, 50...200 nm hosszú, mindkét végükön nyitott csövek. 4...7 rétegből álló faluk a MWCNT-kel ellentétben nem koaxiálisan egymásba ágyazott, hanem szőnyegszerűen feltekert rétegekből áll. A titanát nanoszálak titanát nanocsövek összerendeződésével és összekristályosodásával jönnek létre, vastagságuk 30...60 nm, hosszuk 300...1500 nm. A titanát nanocsövek tiltott sáv szélessége 3,3...3,9 eV [233–236], fajlagos felülete 50...400 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, elektromos vezetőképessége $1,5\cdot 10^{-6}$... $7,9\cdot 10^{-7}$ $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ [237, 238]. A titanát nanoszálak keresztmetszete négyszögletes, üreges belső csatornájuk nincsen, tiltott sávjuk szélessége 3,4...3,6 eV [235, 239] fajlagos felületük 18...130 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, elektromos vezetőképességük pórusos film formában 10^{-7} $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ körüli.

Az egydimenziós titanátok átalakíthatók anatóz TiO_2 -vé [240ka] és perovszkittá [241, 242] is úgy, hogy a termék örökölje az 1D morfológiát. Szintén megoldott a titanát rétegek delaminálása nanolapokká [243, 233, 244]. A H-formájú titanátok (polititánsavak) Brønsted és Lewis savcentrumokat is tartalmaznak; a csavart falú titanát nanocsövek Brønsted saverőssége meghaladja a hasonló összetételű sík titanát nanolapokét [245, 246ka, 247, 248].

3.7.2 Titanát nanoszerkezetek előállítása és módosítása

Egydimenziós titanátokat 120...240 °C hőmérsékleten, 5 M koncentrációjú töményebb vizes lúgoldatban lehet előállítani úgy, hogy egy alkalmas titánforrást 12...168 órán át hidrotermálisan kezelünk. Az enyhébb szintéziskörülmények a reakció titanát nanocső fázisban történő megállíthatóságának kedveznek, míg töményebb oldatban és magasabb hőmérsékleten inkább nanoszálak képződnek. Sokféle lúgforrás (általában NaOH vagy KOH) [227, 236, 249], titánforrás (legtöbbször anatóz TiO_2), hőmérséklet és szintézisidő [250] kombináció képes 1D titanátokat szolgáltatni, a reakciókörülmények változtatásával a termék morfológiája hangolható. Érdemes megemlíteni, hogy a hidrotermális szintézis legnagyobb technológiai nehézségét, a nyomástartó edény használatának szükségességét Bavykin és munkatársai ki tudták küszöbölni úgy, hogy TiO_2 -t vizes NaOH- vagy KOH-oldatban refluxáltattak 100 °C-on 48 óráig [251].

Az egydimenziós titanátok kémiai módosításának egyik iránya ioncsere képességükön alapul. Nem csak ioncserélt titanátok állíthatók elő így, hanem a becserélt fémionok tovább is alakíthatók pl. szulfidokká [212, 252], redukálhatók fém nanorészecskékké (pl. Au, Rh) [253ka, 254] vagy kihasználhatók arra is, hogy hozzájuk felületaktív molekulákat kötve az anyagot hidrofóbbá tegyék [255, 256]. További funkcionizálási lehetőséget kínálnak a felületi -OH csoportok, amik pl. észterezhetők [257] vagy trialkoxi-szilánnal (pl. $\text{Si}(\text{EtO})_3\text{R}$) kondenzáltatva sokféle -R csoportot megköthetnek $\text{Ti}-\text{O}-\text{Si}-\text{R}$ kötésen keresztül [258]. Megemlítendő még a réteges titanátok heteroatomos dópolhatósága, azaz a trititanát váz egyes atomjainak cseréje is: ennek lehetőségét például N [259ka], Cr, Mn, Cu [260], Co [261] és Zr [262] elemekkel bizonyították ezideig. A trititanát szerkezet hőkezeléssel anatózzá (kb. 400 °C) majd rutillá alakítható; dópolt trititanátokból így jól szabályozhatóan dópolt TiO_2 fázisok készíthetők [261].

3.7.3 1D titanátok gyakorlati jelentősége

A titanát nanocsövek és nanoszálak gyakorlati alkalmazására irányuló fejlesztések ma a következő területekre fókuszálnak: ioncserélő [263ka, 264, 265], Li^+ ion akkumulátor anód [266, 267], bioaktív váz [268], fotovoltaika és fotokatalízis, [269], termikus katalízis [270], kompozit anyagok fejlesztése [258]. Sok ígéretesnek tűnő, ám a gyakorlatban mégsem életképes nanoanyaggal szemben az egydimenziós titanátok valóban ipari léptékben gyártható anyagok. Titanát nanocsöveket a 12026-28-7 CAS szám alatt (metatitánsav) több cég is forgalmaz 150...250 $\text{USD}\cdot\text{kg}^{-1}$ áron, a teljes kiépített gyártókapacitás kb. évi 4000 tonna volt 2015-ben. A következő körülmények mind kedveznek az egydimenziós titanátgyártás gazdaságos léptéknövelésének:

- A hidrotermális szintézis reakciókörülményei között a titanát nanocső/nanoszál állapot termodinamikailag kedvezőbb más TiO_2 formáknál, a reakciónak nincsenek melléktermékei és 100%-ot megközelítő hozammal végezhető.

- A szintézis robusztus. A reakcióhőmérséklet, reakcióidő és az anyaglág minősége egymás hatását részben kompenzálni képes faktorok, ezért a reakciókörülmények kismértékű megváltozása nem rontja le a nanoanyag termék minőségét.

- A szintézis biztonságos és kis környezetterheléssel jár. A vízbázisú reakció egyedüli mellékterméke a sólé, ami a primer $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ termék híg sósavas semlegesítésekor keletkezik.

- A reakció a zeolitgyártásnál (sőt, a Bayer eljárásban is) használt vegyipari berendezésekben végezhető, ezért akár nagyságrendi piaci igénynövekedés is olcsón és gyorsan kielégíthető lenne a meglévő zeolitgyártó kapacitások átállításával.

Meg kell említeni ugyanakkor azt is, hogy az egydimenziós titanátok eltarthatósága közönséges szobakörülmények között korlátozott. Könnyen kristályosodnak át egyik titanát módosulathoz a másikba, víztartalmukat pedig a környezet relatív páratartalma nagymértékben befolyásolja.

4. Célkitűzések

Doktori fokozatom megszerzése óta kutatómunkám az egydimenziós nanorészecskékből felépülő nanopórusos hálózatokra fókuszál. Úgy gondolom, hogy ezek a véletlenszerű szerkezetű rendszerek nemcsak tudományos szempontból érdekesek, hanem a nanoszerkezetek előnyös tulajdonságait versenyképes előállítási költségekkel kombinálva hétköznapi alkalmazások fejlesztésében is fontos szerepük lehet. Céлом tehát az, hogy gyarapítsam a témáról rendelkezésre álló tudást, és magam is hozzájáruljak a gyakorlati alkalmazások fejlesztéséhez.

Ennek a disszertációnak a konkrét feladata az, hogy egy logikusan egymásra épülő rendszerben összegezzem a szén nanocsövekkel és egydimenziós titanát nanoszerkezetekkel kapcsolatos saját eredményeim összetartozó részeit. Először maguknak a modellként használt nanostruktúráknak az előállításával foglalkozom. Ezután rátérek arra, hogy hogyan lehet a belőlük felépíthető véletlenszerű hálózatok bizonyos tulajdonságait (pl. vezetőképesség, morfológia) igényeink szerint módosítani. A következő részben olyan gáz–szilárd, majd folyadék–szilárd kölcsönhatásokat vizsgállok, ahol a szilárd partner mindig valamilyen 1D nanoszerkezetekből álló hálózat. Maguk a kölcsönhatások olyanok, amelyeknek az ismerete hozzájárulhat egy-egy gyakorlati alkalmazás fejlesztéséhez is. Vizsgálni fogom az önhordó szén nanocső filmek gázadszorpció és gázáteresztő képességét és a titanát nanoszálak vízgőz-adszorpcióját. Végül részletesen bemutatom a kutatócsoportom által kifejlesztett "párolgási profil" alapú kvalitatív analízis módszert.

5. Kísérleti eszközök és módszerek

Ebben a fejezetben a disszertáció szempontjából fontos kísérleti módszereket ismertetem. Úgy gondolom, nem szükséges kitérnem a már jól ismert anyagtudományi mérések alapvető működési elveire, ehelyett inkább a saját nézőpontomból releváns részletekre fogok fókuszálni.

5.1 Felhasznált anyagok

A felhasznált egyfalú szén nanocsövek több forrásból származtak. A HiPco(R) (Nagynyomású CO, High Pressure CO) módszerrel növesztetteket kereskedelmi forgalomban vásároltuk, a lézerdepozícióval (Pulser Laser Vaporization, PLV) készítéseket együttműködő partnerünkől (H. Kataura, Japán) kaptuk, katalitikus kémiai gőzleválasztásos (Catalytic Chemical Vapor Deposition, CCVD) módszerrel pedig saját laboratóriumunkban is gyártottunk SWCNT-eket. Ezek a szintézisek előmelegítő zónával ellátott félfolytonos üzemű állóágyas fekvő csőreaktorban folytak. Szénforrásként acetilént, vivőgázként argont, katalizátorként MgO hordozós vasat használtunk, a reakcióhőmérséklet 850...950 °C volt.

A többfalú szén nanocsöveket magunk szintetizáltuk. Ehhez ugyanezt az állóágyas reaktort használtuk, de a szénforrás etilén, a vivőgáz nitrogén, a katalizátor Fe-, Co- (és Ni)-tartalmú Al_2O_3 , a reakcióhőmérséklet pedig 650...750 °C volt. A termékből a katalizátort vizes NaOH-s és sósavas mosással, az amorf szén szennyezőket kémiai oxidációval (kénsavas KMnO_4 oldat vagy salétromsav) távolítottuk el. A karboxil funkciós csoportok kialakítása a salétromsavas oxidáció idejének meghosszabbításával történt.

Titanát nanocsöveket és nanoszálakat anatóz TiO_2 tömény NaOH-oldatban végzett hidrotermális átkristályosításával magunk állítottunk elő. A Teflonbéléses autoklávba 2 g anatózhoz kb. 140 cm^3 10 M NaOH-t adtunk, majd a rendszert 130...220 °C hőmérsékleten tartottuk 1...168 óra közötti ideig. A magasabb hőmérséklet és az intenzív keverés a belső üreggel nem rendelkező titanát nanoszálak, míg a kevésbé intenzív körülmények a titanát nanocsövek keletkezésének kedveznek. A $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ összegképletű titanát nanoszálak szerkezetét a JCPDS 31-1329, a réteges $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ -et JCPDS 36-0654, az anatózt és rutilt rendre a 21-1272 és a 21-1276 kártyák alapján azonosítottuk.

Az önholdó szén nanocső filmeket (buckypaper, BP) úgy készítettük, hogy számított mennyiségű (2...15 mg) és az adott kísérlethez előkészített felületű szén nanocsövet 50 cm^3 oldószerben (acetil-aceton, N,N-dimetil-formamid vagy víz) 30 perces ultrahangos kezeléssel homogénen eloszlattunk, majd ezt a szolt 0,45 μm névleges pórusátmérőjű membránszűrőn kb. 960 mbar effektív nyomáskülönbséggel átszűrtük. A keletkező szűrőlepeny maga a BP, amit szárítás után a szűrőről el lehetett távolítani.

1D titanát nanoszerkezetek vizes szuszpenziójából ugyanezzel a szűrési módszerrel a BP-vel analóg szerkezetű pórusos filmek állíthatók elő. Miyauchi és Tokudome ezzel a módszerrel szuperhidrofil, vízre nézve 0° kontaktszögű önholdó filmet készítettek [271], Horváth és munkatársai pedig a titanát nanoszálak felületi savasságának vizsgálatára javasolták a metilénkék festék adszorpciójának vizsgálatát egy 2,5 mikrométer vastag titanát nanoszál rétegen [272].

5.2 Alkalmazott módszerek

A legtöbb pásztázó elektrommikroszkópiás (Scanning Electron Microscopy, SEM) mérést Hitachi S-4700 Type II hideg téremissziós volfrámkatódos SEM készülékkel végeztük. A berendezés elméleti legnagyobb nagyítása $\times 500000$, felbontása 1,5 nm. A berendezés képes képet alkotni másodlagos elektronok, visszaszórt elektronok, transzmittált elektronok, katódlumineszcens fény és karakterisztikus röntgensugárzás alapján is. Az elektromosan vezető mintákat (pl. BP) kezelés nélkül mértük, a nem vezetőkre pedig néhány nanométer vastagságú Au-Pd réteget vittünk fel NanoQuorum SC7620 készülékkel. Egy esetben használtunk LaB_6 katódos Philips XL-40 mikroszkópot is [273]. Transzmissziós elektrommikroszkópiára (TEM) 200 kV

gyorsítófeszültségű, 0,26 nm felbontású FEI TECNAI G² 20 X-Twin berendezést, korábban pedig egy Philips CM-10 mikroszkópot használtunk. Az atomerő mikroszkópiát Bécsben Veeco TopoMetrix Explorer, Szegeden NT-MDT Solver készülékkel végeztük non-kontakt üzemmódban, 2 nm körüli névleges tűcsúcs-átmérővel.

A röntgendiffraktogramokat Rigaku Miniflex 2 készülékkel vettük fel. A röntgendiffraktogramokból a kristályos fázisok fajtáira és mennyiségi arányaira vonatkozó információ kinyerése mellett, nanorészecskék vizsgálatakor, a Scherrer egyenlettel a krisztallitok L mérete is számítható^{xvii}. A meghatározás alapja az, hogy minél kisebb a részecske, annál kevesebb elemű a diffrakciós mintázatot kialakító síksereg, ezért az erősítő interferenciák (amik a diffraktogrammban csúcsként jelennek meg) is rosszabbul definiáltak és így kiszélesednek [274]:

$$L = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \Theta} \quad (35)$$

ahol λ a röntgensugárzás hullámhossza, β a vizsgált reflexióhoz tartozó csúcs szélessége a maximális intenzitása felénél, Θ a diffrakciós szög, K pedig egy állandó. Vizsgálatainkban mi $K=0,9$ és $\lambda=0.15406$ nm (Cu K α gerjesztés) értékeket alkalmaztunk.

A minták fajlagos felületét, pórustérfogatát, pórusméret-eloszlását és felületi fraktáldimenzióját -196 °C-on felvett nitrogén adszorpciós–deszorpciós izotermákból számítottuk, amiket Quantachrome NOVA 2200 és NOVA 3000e műszerekkel mértünk. A fajlagos felületet és a pórusátmérő-eloszlást a területen elfogadott módon, az adszorpciós izoterma $0,1 < p_{rel} < 0,3$ közötti szakaszának Brunauer–Emmett–Teller (BET) egyenlet szerinti illesztésével [275], illetve a deszorpciós izoterma Barrett–Joyner–Halenda (BJH) módszer szerinti értékelésével határoztuk meg [276]. Megjegyzendő, hogy a deszorpciós ágra alkalmazott BJH módszernek több ismert korlátja is van. Ezeket mi magunk is részleteztük egy kritikai közleményünkben [277ka], de széleskörű elterjedtsége miatt mégis ezt tartottuk célszerűnek használni, mivel így tudtunk az irodalmiakkal közvetlenül összevethető adatokat publikálni. Kivételt egyedül a felületi feszültség hatás (Tensile Strength Effect artifact, TSE artifact) miatt nyilvánvalóan csak hibásan értékelhető izotermák esetén tettünk [278]; ilyen esetekben az irodalmi ajánlásoknak megfelelően a BJH módszert az adszorpciós ágra alkalmaztuk. Bár a TSE jelenség régóta ismert és Groen már 2003-ban nagyon alaposan diszkutálta [279], saját tapasztalataim szerint a mai napig nem épült be kellően a nanotechnológiával foglalkozók alaptudásába, ezért indokolt itt röviden ismertetni.

A tisztán mezopórusos, hengeres és nem összekötött pórusokat tartalmazó anyagok ideális esetben a IUPAC besorolás szerinti IV-es típusú N₂ adszorpciós izotermát mutatnak H1 típusú deszorpciós hiszterézissel. A valóságban azonban az ideálistól való eltérés miatt sokszor H2 vagy H3 típusú hiszterézist tapasztalunk és nagyon gyakran megfigyelhető a hiszterézishurok hirtelen lezárása $p_{rel}=0,42$ környékén. A deszorpciós ágra alkalmazott BJH módszer ezt a lezárást egy 3,5...3,8 nm átmérőjű pórusoknak megfelelő határozott csúcsként jeleníti meg a számított pórusméret-eloszlási görbén. Mivel ez az átmérő nagyon sok nanotechnológiai munkában jól magyarázható, ezért a szerzők hajlamosak a csúcsot saját hipotéziseik megerősítésének tekinteni [280, 281], holott ez sokszor elvi hiba. A jelenség hátterében az áll, hogy a BJH módszer lényegében a Kelvin-egyenlet (36. egyenlet) algoritmizált kiértékelési formája, ezért megkerülhetetlenül feltételezi a hengersizmetrikus pórusokban található és félgömb alakú meniszkusszal lezárt kondenzátumfázis jelenlétét. Ez a meniszkusz 4 nm pórusátmérő környékén destabilizálódik, összeomlásakor pedig a pórusban található teljes kondenzált nitrogénmennyiség egyszerre felszabadul. Ez okozza a hiszterézishurok hirtelen lezáródását, ami a pórusméret-eloszlási adatok félreértelmezéséhez vezethet.

$$r_K = -\frac{2\gamma V_m}{RT} \ln\left(\frac{p_0}{p}\right) \quad (36)$$

^{xvii} A vonalkiszélesedésnek más oka is lehet, ezért az így számítható L valójában a krisztallitméret alsó korlátja.

Itt r_K a félgömb alakú folyadékmeniszkusz sugara (amit a pórus sugarával egyenlőnek tekintünk), γ és V_m rendre a folyadék (általában nitrogén) felületi feszültsége és moláris térfogata, T a hőmérséklet, p és p_0 pedig rendre a gőztérben uralkodó nyomás és a gőz anyagának tenziója. Noha maga a TSE jelenség természetesen elkerülhetetlen az erre hajlamos pórusos rendszerekben, a hibás izotermaértelmezés kivédésére több módszerünk is van. Legegyszerűbb a pórusméret-eloszlást az izoterma adszorpciós ágából (is) kiszámítani: ha valóban vannak az anyagban 3,5...3,8 nm átmérőjű pórusok, azok az adszorpciós izotermában is jelentkezni fognak. Mivel a destabilizációhoz tartozó pórusátmérő függ az adszorptívum anyagi minőségétől és a hőmérséklettől is, ezért a TSE hiba kikerülésének legbiztosabb módja a mérés ismétlése argonnal.

A felületi fraktáldimenziót (D) a nitrogén adszorpciós izotermák monoréteg közeli borítottságú szakaszából számítottuk a Frenkel-Halsey-Hill (FHH) módszerrel [282]. Eszerint az adszorbeált N anyagmennyiség kifejezhető a 37. egyenlet szerint a μ adszorpciós potenciállal és egy A illesztő konstanssal.

$$\ln N = A - (3 - D) \ln \mu$$

$$\mu = RT \ln \frac{p_0}{p}$$
(37)

A termogravimetriai (TG) méréseket Setaram TG-DTA Labsys, MOM DerivatographQ és TA Instruments Q500, a differenciális pásztázó kalorimetriát pedig Mettler-Toledo DSC821e és TA Instruments Q20 készülékekkel végeztük.

Infravörös spektrumokat Bruker FTS66v és Bruker Vertex 70 spektrométerekkel mértünk. A legtöbb Raman spektumot Dilor xy spektrométerrel vettük fel, de használtunk Bruker FT-Raman berendezést, Thermo Scientific DXR Raman mikroszkópot és Ocean Optics QE65000 optikai szálás spektrométert is. A Raman gerjesztő vonalakat az adott készülékhez rendelkezésre álló lézerek jelölték ki a látható fény hullámhossz-tartományában. UV-Vis spektrumokat többek között Hitachi U-2001 és Ocean Optics USB-4000 berendezésekkel vettünk fel.

A tranziens ionáram méréseket egy ACM Instruments Gill AC elektrokémiai mérőrendszeren végeztük. A mérendő anyag etanolos szuszpenzióját réz elektródokra szárítottuk, majd a mintára 3 V feszültséget kapcsoltunk és mértük az átfolyó áram erősségének időbeli csökkenését (kronoamperometria), amit az elektródokon felhalmozódó ionok okoznak. A vezetőképességet az áramerősség-idő függvény illesztéséből számítottuk. A dielektromos relaxációs spektroszkópiai méréseket Novocontrol Alpha-A FRA-rendszerrel végeztük a 10^{-3} ... 10^6 Hz frekvenciatartományban, 50 mV és 3 V gerjesztőfeszültséget használva. A por alakú mintákat saját készítésű koaxiális hengerkondenzátor mintatartóban mértük, ami Novocontrol ZG2 interfészen csatlakozott az Alpha-A fejegységhez. A hengerkondenzátor-elrendezés fő előnye, hogy használatához a pormintát nem kell pasztillává nyomni, így elkerülhető az összenyomáskor óhatatlanul bekövetkező vezetésváltozás [283]. Áram-feszültség karakterisztikákat Keithley 2612A műszerrel vettünk fel.

A legtöbb mérési adatot az adott készülék vezérlőszoftverével gyűjtöttük be és a területen szokásosnak mondható programcsomagokkal (PeakFit, Origin, Excel) elemeztük. Kísérlettervezéshez a Minitab, a mesterséges ideghálózatos adatelemzéshez az SNNS (Stuttgart Neural Network Simulator) programot használtam. A BP pórusátmérő-eloszlási adatokat a SEM képekből az ImageJ rendszer Measure and Label moduljával számítottuk. A TEM képek betöltöttségi hányadát az Analysis modullal, a SEM képek fraktáldimenzióját és translációs invarianciáját a FracLac modullal kaptuk meg. Az időfüggő kontaktszög méréseket az ImageJ rendszer Drop Snake Analysis moduljával értékeltük ki, mintánként 4-4 területi kísérlet eredményét átlagolva.

5.3 Saját fejlesztésű célrendszerek

Munkánk során több olyan mérési feladat is adódott, amelyekre nem létezett a BP vizsgálat igényeinek megfelelő kereskedelmi forgalmú készülék. Ezeket tehát saját fejlesztésű eszközökkel oldottuk meg, amiket ebben az alfejezetben mutatok be.

5.3.1 Gázpermeabilitás mérő rendszer

A BP és más vékony membránok gázáteresztő képességének mérésére saját rendszert építettünk. Ebben a lyuggatott bronz alátétlappal megtámasztott membrán egy nagy (több száz cm^3 , igény szerint változtatható) térfogatú gáztartályt és egy rotációs pumpával folyamatosan szívott, legfeljebb $3 \cdot 10^{-3}$ mbar nyomású vákuumcsövet választ el egymástól. A gáztartályt a mérendő gázzal a szükséges nyomásra (általában $1 \cdot 10^5$ Pa) feltöltjük, majd a membránon keresztül hagyjuk kiürülni. A gáztartályban uralkodó nyomást számítógépre kötött kapacitív manométerrel mérjük az idő függvényében. A nyomásesés leírható elsőrendű exponenciális függvénnyel a 38. egyenlet szerint:

$$p(t) = K + p_0 \exp\left[-\frac{t}{\tau}\right] \quad (38)$$

ahol p_0 és $p(t)$ rendre a kísérlet indításakor és a t idő elteltével a gáztartályban uralkodó nyomást jelölik, K a mérőrendszerre jellemző állandó, a τ időállandó pedig kifejezhető így:

$$\tau = \frac{V_u \cdot l}{A \cdot R \cdot T \cdot D_{\text{eff}}} \quad (39)$$

Itt V_u a gáztartály térfogata, l a membrán vastagsága, A a membrán felülete, R az egyetemes gázállandó, T a hőmérséklet, D_{eff} pedig a meghatározandó effektív diffúziós együttható. Utóbbi a D abszolút diffúziós együtthatóval a 40. egyenlet szerinti kapcsolatban van, melyben ζ és ε rendre a membrán kanyarulatossága^{xviii} és szabad térfogati hányada.

$$D_{\text{eff}} = \frac{D \cdot \varepsilon}{\zeta} \quad (40)$$

A gázok abszolút D diffúziós együtthatója nem függ a membrán anyagától, azt csak a gáz anyagi minősége, nyomása és hőmérséklete határozzák meg. Rendszerünkben meghatározása nem egyszerű, mivel a diffúzió jellege a kezdeti Knudsen diffúzióról molekulárisra változik, ahogy a tartály kiürülése közben a nyomás 3 nagyságrendnyi csökkenésével a mért gáz molekuláinak szabad úthossza néhány száz nanométerről néhány száz mikronra nő. Az ugyanolyan körülmények között mért effektív diffúziós együtthatók azonban összehasonlíthatók, és segítségükkel a membránok permeabilitása számszerűen is jellemezhető.

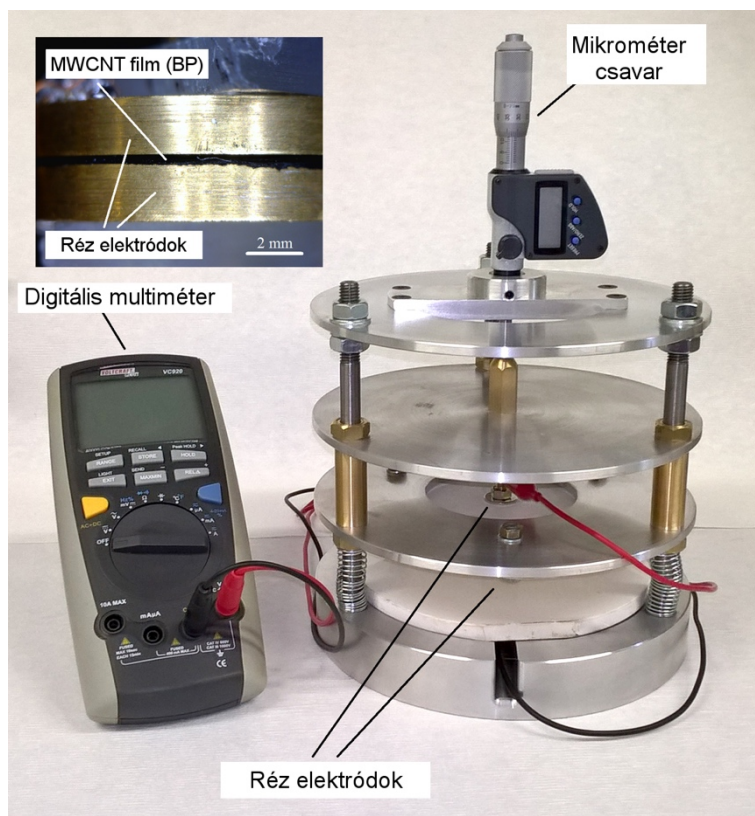
5.3.2 BP nyomás-ellenállás mérő rendszer

Szintén saját eszközt kellett építenünk a BP összenyomásfüggő elektromos vezetőképességének meghatározására. Ennek feladata az, hogy a legfeljebb néhány száz mikrométer vastagságú BP összenyomásakor párhuzamosan tudjuk mérni a nyomógörbét (nyomófeszültség vs. geometriai vastagságváltozás) és az elektromos ellenállást. A 12. ábrán látható készülék részei:

- stabil acélállvány aktív nyomásszabályozással, amit a lábakba épített rugókkal valósítunk meg,
- BP minta befogó, ami egyúttal az ellenállásméréshez is biztosítja az elektromos kontaktust,

^{xviii} A kanyarulatosság a membránon áthaladó molekula által ténylegesen megtett útnak és a membrán vastagságának hányadosa.

- Mitutoyo beépített digitális mikrométercsavar (0...25 mm, leolvasási pontosság 1 mikrométer),
- Futek LLB130 nyomásmérő bélyegek (cserélhető, 0...22 N vagy 0...222 N tartományokban használható) és a nyomáskalibrációt + számítógépes illesztést biztosító Futek IPM 650 interfész,
- National Instruments adatgyűjtő az elektromos ellenállás mérésére,
- DinoLite AM4815ZTL digitális fénymikroszkóp, amellyel a minta összenyomás közben folyamatosan megfigyelhető,
- LabView vezérlő és adatmegjelenítő szoftver.



12. ábra. A BP piezorezisztív viselkedés kvantitatív jellemzésére épített készülék fényképe. Inzertben a mintatartó oldalnézete látható.

A berendezéssel a BP 16,5 mikrométeres lépésekben nyomható össze, miközben ellenállását állandó áram (kb. 1,1 mA) módban használt digitális multiméterrel mérjük. Technikailag a mérés legnagyobb kihívása az, hogy a BP kiindulási vastagságát megfelelően definiáljuk. Mikroszkopikusan ugyanis a BP nem teljesen sík, felületéből akár több mikrométerre is kiállhatnak szén nanocsövek. Ezek a BP egészének mechanikai tulajdonságait csak elhanyagolható mértékben befolyásolják, a mért elektromos vezetőképességet viszont komolyan javíthatják még azelőtt, hogy a BP érdemben összenyomódna. Kísérleteinkben úgy jártunk el, hogy előre meghatároztunk egy ellenálláscsökkenési küszöbértéket, és ennek elérése utánról tekintettük úgy, hogy az összenyomás már a BP vékonyodásához köthető.

5.3.3 Párolgási profil mérő rendszer

A párolgási profil (PP) fogalmát az én csoportom vezette be az irodalomba, a mérésére alkalmas eszközt is mi fejlesztettük ki. A PP alapú analitika fejlesztésének pontosan az a fő mozgatója, hogy olcsó, kicsi, könnyen terepre vihető eszközöket készítsünk, ezért ha már egyszer be van kalibrálva a rendszer, akkor a tényleges mérésekhez elegendő egy BP és egy közönséges multiméter (ld. 6.4.2.5 Párolgási profilok összefoglalása alfejezet). Vizsgálatainkhoz azonban

ennél összetettebb eszközöket készítettünk, amik kiegészítő adatokat is szolgáltatnak a folyadék–BP kölcsönhatás megértéséhez.

A BP-t mindig egy kör alakú kivágással ellátott műanyag NYÁK lappal szorítottuk rá egy 50 °C-ra beállított Peltier elemre^{xix}. A NYÁK lap BP felőli oldalán maratással réz elektródákat alakítottunk ki az elektromos ellenállás mérésére. Kezdetben a PP mérése csak az időfüggő elektromos ellenállás méréséből állt, ezt Picoscope ADC-216 digitális oszcilloszkóppal végeztük. A rendszerfejlesztés következő fázisában az ellenállást Keithley 2612A műszerrel mértük, a BP tömegváltozását 0,1 mg leolvasási pontosságú Oertling WA205 mérleggel követtük, a folyadékcsepp képét pedig Unibrain CCD kamerával rögzítettük 1 kép·s⁻¹ sebességgel. Készülékünk utolsó, jelenleg is használt verziójában a tömegváltozást már 0,01 mg leolvasási pontosságú Sartorius Cubis mikromérleggel követjük, a PP felülnézeti képéről az infravörös tartományban FLIR A655sc hőkamerával filmet készítünk, a folyadékcseppet pedig Eppendorf Xplorer automata pipettával pontosan 5 mikroliter térfogatban helyezük a BP felszínére. A BP elektromos ellenállását a Gingl Zoltán csoportja által épített alacsony zajú céláramkörrel mérjük.

A hőkamerás mérésekhez használt FLIR A655sc kamera érzékenysége 30 mK. 640x480 pixel felbontású képeket képes a 7,5...14,0 μm tartományban 50 kép·s⁻¹ sebességgel rögzíteni. Optikáját kiegészítettük egy x2,9 nagyítású infravörös lencsével, így a 32x24 mm látómezőt 50 μm térbeli felbontással képezzük le. A BP-k emisszivitását termográfiai standard feketefilmhez ($\epsilon=0,95$) kalibráltuk. A hőkamerás hőmérsékletmérés pontosságát Pt100 huzal ellenállásának mérésével ellenőriztük. PP méréseknél a folyadékcsepp emisszivitását ($\epsilon=0,95$) az irodalomból vettük, a már nedvesített BP emisszivitását pedig a folyadékcsepp és a száraz BP emisszivitásainak átlagának tekintettük. A párolgási profilokat 55% relatív páratartalmú, 25 °C hőmérsékletű szobalevegőben, 25 °C-os oldószercseppeket használva vettük fel.

A PP méréseket kiegészítő kontaktszög–idő függvényeket Vision Research Miro 110LC gyorskamerával, Nikon 105 mm makrolencsével mértük.

^{xix} A stabil 50 °C melegoldali hőmérséklet tartásához szükséges fűtőáramot független kísérletben előre meghatároztuk.

6. Eredmények és értékelésük

Ebben a fejezetben mutatom be a doktori disszertációm téziseinek megalapozására szolgáló eredményeket. Ezek alapvetően két anyagfajtaéhoz: szén nanocsövekhez (egyfalú és többfalú) és egydimenziós titánátokhoz (nanocsövek és nanoszálak) kapcsolódnak. A fejezet szerkesztésében azonban nem az anyagközpontú, hanem az egyszerűtől a bonyolultabb felé tartó funkcionális tárgyalásmódot használok. Először az egydimenziós nanoszerkezetek előállítása és jellemzése terén elért eredményeket mutatom be egyszerű, majd összetettebb rendszerekre. Ezután az 1D anyagokból felépített hálózatok tulajdonságainak befolyásolására irányuló munkámat foglalom össze. A fejezet második felében az 1D anyagok hálózatainak és gázoknak, illetve folyadékoknak néhány érdekes kölcsönhatását tárgyalom.

6.1 1D nanoszerkezetek előállítása és jellemzése

Az egydimenziós nanoszerkezetek irodalma az elmúlt 25 évben rendkívül gazdaggá és szerteágazóvá nőtte ki magát, több száz féle nanostruktúra előállítását leírták már. Ebben a fejezetben csak a saját munkám gerincét adó szén nanocsövekre és egydimenziós titánát nanoszerkezetekre fókuszálok. Az alap szintéziseket azonban nem tárgyalom itt eredményként, mivel azok az irodalmi módszerek követésére irányultak és korábban már volt szó róluk (ld. 5.1 Felhasznált anyagok alfejezet).

A következőkben tehát néhány saját eredményt mutatok be az 1D nanoanyagok előállítása és jellemzése témájában. A szén nanocsövek témájában kutatásaim elsősorban matematikai módszereknek (statisztikai kísérlettervezés, spektrális dekompozíció, mesterséges ideghálózatok) újszerű alkalmazására, egydimenziós titánátok esetén pedig azok kémiai és morfológiai módosításaira irányultak.

6.1.1 Egyfalú szén nanocsövek szintézisének optimalizálása

Mára a szén nanocsövek $4000 \text{ tonna}\cdot\text{év}^{-1}$ mennyiségben termelt vegyipari alapanyaggá váltak, gazdaságos szintézisük teljesen megoldott^{xx}. Ez azonban nem volt mindig így. Kutatómunkám korai szakaszában több csoport is foglalkozott a CNT szintézis "optimalizálásával" [284, 285], ám ezek a kísérletek jórészt a korlátozott hatékonyságú (ld. 3.2 Kísérlettervezés alapjai alfejezet) OFAT megközelítésen alapultak. Meyyappan csoportja kombinatorikus katalizátortesztelő eljárást dolgozott ki [286–290], mások genetikai algoritmustal javították a CNT szintézist [291]. A statisztikai kísérlettervezés (design of experiments, DOE) következetes alkalmazására nem sok példát lehetett találni az irodalomban, és azok sem a teljes szintézisfolyamat optimalizálására, hanem csak a katalizátor gyártására irányultak [292]. Mi mutattuk meg elsőként, hogy a DOE használatával érdemi javulás érhető el még egy már publikált, azaz kidolgozott által optimálisnak vélt SWCNT szintézisben is [293].

Kiindulópontunk a Liu és munkatársai által leírt, acetilénből $\text{Fe}_2\text{Mo}/\text{MgO}$ katalizátoron CCVD módszerrel végzett nanocsőszintézis volt [294]. A katalizátorokat a MgO hordozó $(\text{NH}_4)\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ és $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ vizes oldatainak elegyével végzett impregnálásával készítettük, az SWCNT szintézist fekvő csőkemencében $850\text{--}950^\circ\text{C}$ hőmérsékleteken, $\text{C}_2\text{H}_2/\text{Ar}$ gázelegyből végeztük. Néhány esetben a katalizátort már tartalmazó reaktort az acetilénáram elindítása előtt rövid ideig a reakció hőmérsékletén tartottuk. A terméket cc. HCl -oldatos mosással hordozómentesítettük, majd desztillált vízzel mostuk és 120°C -on szárítottuk. A szokásos oxidatív tisztítási lépéseket szándékosan kihagytuk, hogy az egyes paraméteregyüttesek által szolgáltatott SWCNT/amorf szén arányokat kiértékelhessük. A meghatározó változókat frakcionált faktoriális

^{xx} Érdekesség, hogy a szén nanocsövek ára az összes kereskedelmi forgalmú anyag közül az egyik legnagyobb szórást mutatja. A skála egyik végén a helicitás szerint szétválogatott SWCNT-k vannak $1000 \text{ USD}\cdot\text{mg}^{-1}$ körüli árukkal, a másikon pedig a tömegtermelt, nem tisztított többfalú szén nanocsövek, amiket a disszertáció írásakor legolcsóbban a Nanoshel cégtől lehetett $100 \text{ USD}\cdot\text{kg}^{-1}$ áron megvásárolni.

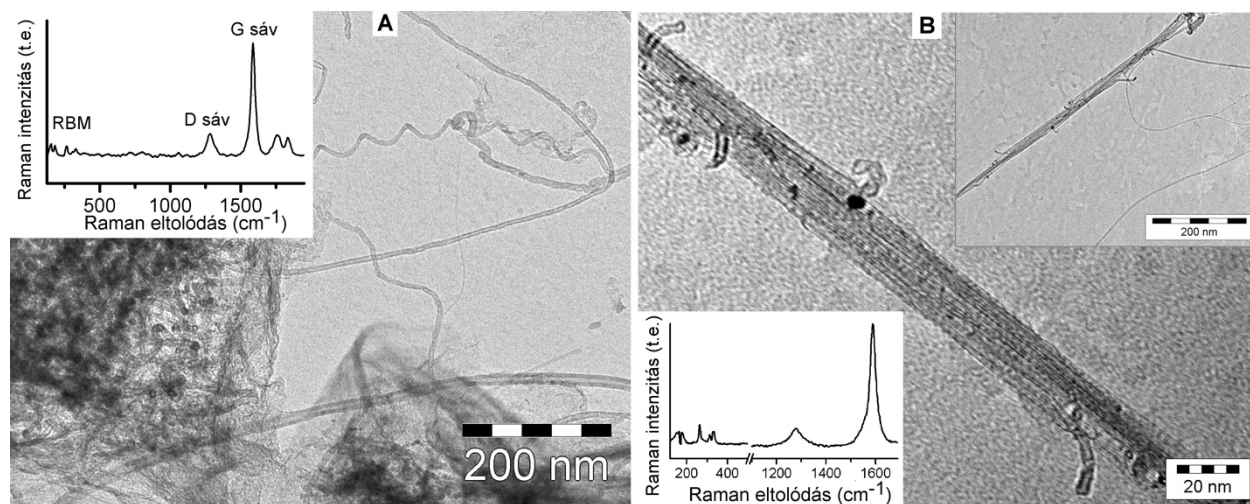
terv eredményei alapján azonosítottuk, majd egy Box-Behnken tervek alapján mintáztuk és illesztettük a válaszfelületet. Optimalizálásunk célja az összességében legjobb paraméteregyüttes megkeresése volt, amely mind a 41. egyenlettel definiált SWCNT minőség (QDN , Quality Descriptor Number), mind pedig a 42. egyenlet szerinti $C\%$ szénhozam szempontjából jó kompromisszumot jelent.

$$QDN = \frac{A_{RBM}}{A_D} \quad (41)$$

$$C\% = \frac{m_{CNT+üres} - m_{üres}}{m_{üres}} \cdot 100\% \quad (42)$$

Itt $m_{üres}$ a katalizátor tömege egy olyan vak szintézis után, amikor a gázelegybe nem keverünk szénforrást, $m_{CNT+üres}$ pedig a valódi reakció végén a széndepozit és a katalizátor együttes tömege. A SWCNT-k minősége jellemezhető pl. elektronmikroszkópiával, termogravimetriával és fluoreszcens spektroszkópiával is [295, 296]. Mi azért döntöttünk az FT-Raman spektrumokból számított QDN használata mellett, mert ez egy gyors, a minta egészére jellemző, különösebb mintaelőkészítést nem igénylő, sok laboratóriumban hozzáférhető technika. A Raman lélegző rezgés (RBM) csak az SWCNT spektrumokban észlelhető, és A_{RBM} integrált intenzitása annál nagyobb, minél több egyfalú szén nanocső van a mintában^{xxi}. Ezzel szemben D sávot minden szénféleség Raman spektrumában találunk, A_D integrált intenzitásának növekedése a minta minőségének romlására (sp^3 szórócentrumok szaporodása) utal. Ezért a két integrált intenzitás hányadosaként definiált QDN kellően érzékeny jellemzője az előállított SWCNT-k minőségének.

Liu és munkatársai szintézisének pontos reprodukálása a $C\%=14,27\%$, $QDN=0,576$ eredményt adta [294], a minta egy jellemző TEM képe és Raman spektrumát a 13a. ábra mutatja be. Bár az anyag egyértelműen tartalmaz egyfalú szén nanocsöveket is, láthatóan van még lehetőség a minőség javítására.

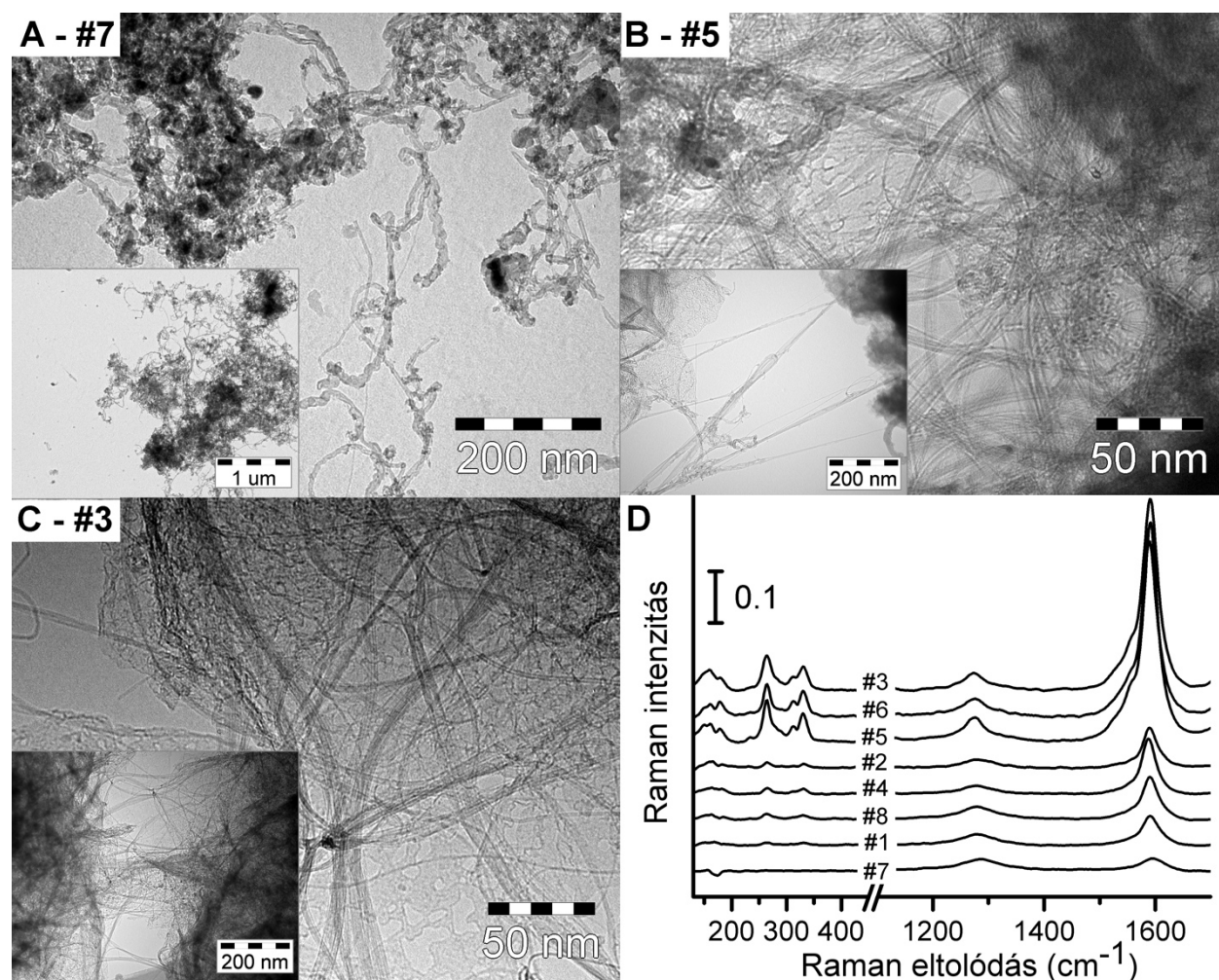


13. ábra. CCVD SWCNT szintézis termékének jellemző TEM képe és Raman spektruma DOE optimalizálás előtt (a) és után (b).

A sokdimenziós paraméterterekben végzett optimalizálás első lépése, hogy a rendszer viselkedését döntően befolyásoló, ezért részletesebb vizsgálatra érdemes változókat kiválasszunk. Első közelítésben lineáris válaszokat feltételezve az egyes paramétereket csak két szinten (alacsony/magas) kell vizsgálni, de pl. 7 paraméternél ez még mindig $2^7=128$ előkísérletet

^{xxi} Pontosabban: a RBM tartomány 250 cm^{-1} feletti részét alkotó jelek bizonyosan kis átmérőjű nanocsövektől származnak, de a spektrum alapján nem lehet eldönteni, hogy ezek SWCNT-k, vagy kétfalú szén nanocsövek belső csövei.

igényelne. DOE alkalmazásával ez a szám 8-ra csökkenthető úgy, hogy 2_{III}^{7-4} típusú, III-as felbontású részleges faktoriális tervet készítünk.^{xxii} Korábbi CNT szintézis tapasztalataink alapján a következő hét paraméterről tételeztük fel, hogy jelentős befolyása lehet a szintézisre: reakcióidő ($10 \text{ perc} < t_{\text{reakció}} < 30 \text{ perc}$), hőmérséklet ($850 \text{ °C} < T_{\text{reakció}} < 950 \text{ °C}$), előkezelési idő ($0 \text{ perc} < t_{\text{előfűtés}} < 10 \text{ perc}$), katalizátor bemért tömege ($0,15 \text{ g} < m_{\text{katal}} < 0,45 \text{ g}$), acetilén térfogatáram ($5 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1} < v_{CH} < 15 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$), argon térfogatáram ($100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1} < v_{Ar} < 500 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$), Fe:MgO arány ($0,5 < n_{Fe}^{xxiii} < 2,0$). Az elvégzett 8 előkísérlet eredményei a $14,27 < C\% < 70,40$, $0,074 < QDN < 1,803$ tartományokba estek. A 14. ábrán egy-egy alacsony, közepes és magas minőségű minta jellemző TEM képét, valamint a teljes sorozat FT-Raman spektrumait láthatjuk.

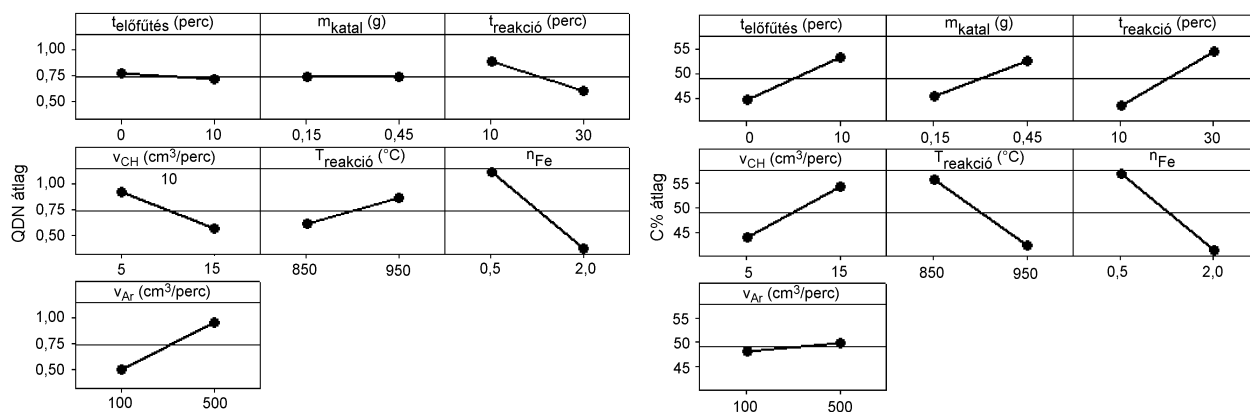


14. ábra. Alacsony (A, $QDN=0,074$), közepes (B, $QDN=0,923$) és magas (C, $QDN=1,803$) minőségű SWCNT termékek jellemző TEM képei. A D ábra a 8 előkísérleti termék FT-Raman spektrumát mutatja.

A vizsgált paraméterek hatását a keletkező szén minőségére és mennyiségére a 15. ábra bal és jobb paneljén bemutatott főhatás ábrákon tekinthetjük át.

^{xxii} Ez a terv biztosítja a főhatások egymástól való függetlenségét, de a főhatások a kétszeres és magasabbrendű keresztthatásokkal együtt jelennek meg az eredményekben.

^{xxiii} Az n_{Fe} jelölés a 11 mol MgO hordozóra felvitt vas anyagmennyiségét [mol] adja meg.



15. ábra. Kísérleti paraméterek hatása a CCVD SWCNT szintézis termékének minőségére (bal) és mennyiségére (jobb).

Látható, hogy a keletkező széndepozit mennyiségét az inert vivőgáz áramlási sebességén kívül minden más paraméter jelentősen befolyásolja. A termék SWCNT tartalma ezzel szemben érzékeny az argon áramlási sebességére, de érzéketlen az előfűtési időre és a katalizátor tömegére. Célunk a műveleti változók számának háromra csökkentése volt, ezért az összes hatást mérlegelve a $T_{\text{reakció}}$, n_{Fe} és v_{Ar} paramétereket tartottuk meg a DOE optimalizálás második, válaszfelület-illesztési lépésére, a maradék négyet pedig $t_{\text{előfűtés}}=0$ perc, $v_{\text{CH}}=10$ cm³·min⁻¹, $t_{\text{reakció}}=20$ perc és $m_{\text{katal}}=0,30$ g értéken rögzítettük.

A további optimalizálásra kiválasztott három paraméterre válaszfelületet illesztettünk. A nemlineáris effektusok kimutatásához legalább szükséges háromszintű vizsgálatot három változó esetén Box-Behnken tervvel valósíthatjuk meg. Az így kijelölt 13 futtatás eredményeként kapott QDN és $C\%$ értékek rendre a 0,086...1,891 és 12,43...76,18 tartományokba estek, az általuk definiált válaszfelületeket a 43. és 44. egyenletekkel illesztettük meg^{xxiv}.

$$QDN = 5,163 \cdot n_{\text{Fe}} + 0,1828 \cdot T_{\text{reakció}} - 0,0007 \cdot v_{\text{Ar}} + 1,1704 \cdot n_{\text{Fe}}^2 - 0,0001 \cdot T_{\text{reakció}}^2 - 0,0082 \cdot n_{\text{Fe}} \cdot T_{\text{reakció}} - 0,0019 \cdot n_{\text{Fe}} \cdot v_{\text{Ar}} - 80,22 \quad (43)$$

$$C\% = 543,5141 \cdot n_{\text{Fe}} + 8,2878 \cdot T_{\text{reakció}} + 0,3051 \cdot v_{\text{Ar}} - 110,3321 \cdot n_{\text{Fe}}^2 - 0,0049 \cdot T_{\text{reakció}}^2 - 0,0005 \cdot v_{\text{Ar}}^2 - 0,4927 \cdot n_{\text{Fe}} \cdot T_{\text{reakció}} - 0,0114 \cdot n_{\text{Fe}} \cdot v_{\text{Ar}} - 3515,11 \quad (44)$$

Az egyenletekből a válaszfelületek maximumai külön-külön meghatározhatók lennének analitikusan is. Mivel mi a mennyiség és a minőség közötti legjobb kompromisszumot kerestük, ezért ehelyett mind a QDN , mind a $C\%$ értékeket a 0...1 tartományra képeztük le, majd a skálázott értékek lineáris kombinációját az adott szintézis összesített D jóságának tekintettük. Így a modell a $T_{\text{reakció}}=863$ °C, $n_{\text{Fe}}=0,149$ és $v_{\text{Ar}}=372$ cm³·min⁻¹ paraméterhármast hozta ki optimálisnak, és ehhez a $QDN=1,40$, $C\%=51,4\%$ értékeket rendelte. Ezekkel a beállításokkal ténylegesen elvégezve a szintézist a 13b. ábrán látható TEM képű és Raman spektrumú terméket kaptuk, amit a $QDN=1,519$, $C\%=51,4\%$ értékek jellemeztek. Az előkísérletek és a válaszfelület mérése közben összesen csak három $QDN>1,5$ futtatásunk volt, de ezekben a $C\%$ értékek lényegesen kisebbek voltak (39,38%, 36,96%, 31,40%). Az optimalizált szintézis tehát várakozásainknak megfelelően mind a kiindulási irodalmi paraméteregyüttesnél, mind pedig az optimalizálás során megmért egyedi pontoknál jobb összesített eredményt hozott.

Ezzel a munkával elsőként végeztünk olyan DOE alapú teljes SWCNT szintézis optimalizálást, amelynek a katalizátor összetétele és a reakció műveleti paraméterei is tárgyai voltak. Megmutattuk, hogy mindössze 23 helyesen megtervezett kísérlettel egy hétdimenziós paraméterterben is érdemi javulás érhető el az irodalomban már publikált receptúrához képest.

^{xxiv} A válaszfelületek kétdimenziós vetületei a vonatkozó [293ka] közleményünkben megtalálhatók.

6.1.2 Többfalú szén nanocsövek szintézisének optimalizálása

Kutatásaim nagyobb hányada többfalú szén nanocsövekből készült BP-re irányul, ezért érdekelt, hogy vajon az MWCNT szintézis optimalizálására is működik-e a DOE megközelítés. Ezekhez a kísérletekhez kihasználtuk olasz partnereink jelentős szol-gél szintézistapasztalatát: ők képesek voltak pontosan az általam kijelölt összetételben elkészíteni különböző Fe-, Co- és Ni-tartalmú szilika katalizátorokat, mi pedig végrehajtottuk a nanocső szintéziseket, jellemeztük a termékeket és értékeltük az eredményeket. A területen korábban megjelent DOE munkák vagy csak az aerogél katalizátorok morfológiáját [297], vagy csak a MWCNT szintézis üzemi változóit optimalizálták [298–301]. Ezen továbblépve mi itt is egyben kezeltük a teljes folyamatot, ezért korábbi tapasztalataink alapján 3-3 változót választottunk a katalizátor és a MWCNT szintézis oldaláról is (összes fémtartalom, Fe:Co arány, Ni tartalom, reakcióhőmérséklet, reakcióidő, szénforrás térfogati áramlási sebessége) [302ka]. Míg a hagyományos CVD szén nanocső szintézisekben a katalizátor fémtartalma a reakció elején még oxidált állapotú (pl. fémsókból impregnálással felvitt anyag [303]) és *in situ* redukálódik aktív formájára, addig eljárásunkban a CVD reakciót megelőzi egy külön redukációs lépés. Ennek előnyei, hogy (i) az aktív fémforma közvetlenül jellemezhető, és (ii) az optimalizálandó változónak tekintett reakcióidő valóban a nanocső növesztési reakció idejét jelenti.

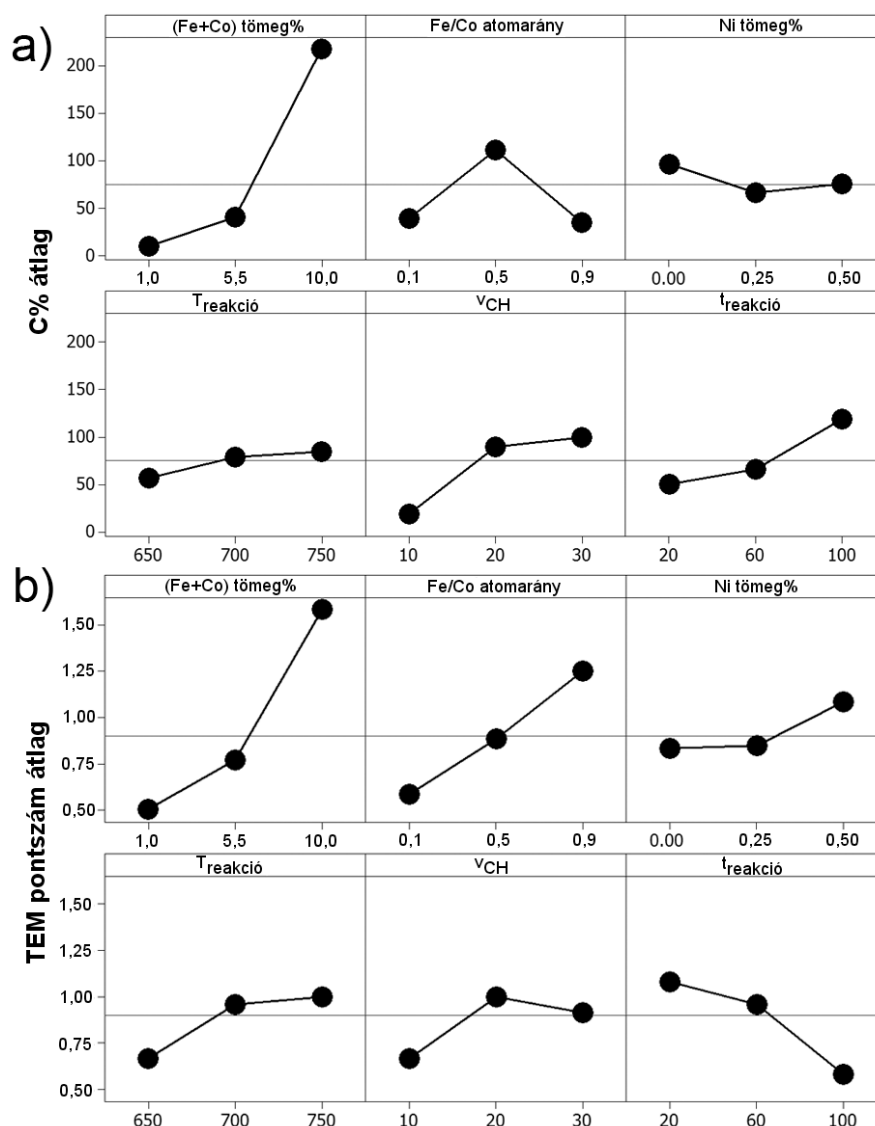
A katalizátorok szintézisének lépései a következők voltak: (1) etil-alkoholos TEOS oldat készítése, majd etil-alkoholos, salétromsavas, vizes oldatba csepegtetése, (2) számított mennyiségű fémsóból (vas-, kobalt- és nikkelnitrátból) etil-alkoholos oldat készítése és az előző oldathoz csepegtetése kevertetés közben, (3) a gélképződést iniciáló etil-alkoholos vizes karbamid oldat hozzáadása, (4) 85 °C hőmérsékleten refluxáltatás kevertetve gélesedésig, (5) zárt edényben 40 °C-on 40 óráig öregítés, (6) etil-alkoholos szuperkritikus szárítás (70 bar, 330 °C), (7) szerves maradékok kiégetése 450 °C-on egy órán át levegőben, (8) redukálás 800 °C-on 2 órán át 80 cm³·min⁻¹ hidrogénáramban, majd hűtés szobahőmérsékletre argonáramban. Összesen 19 különböző katalizátormintát készítettünk, bennük a 2 Θ =44° és 65° reflexiók alapján tércentrált köbös FeCo ötvözetfázist azonosítottunk XRD-vel a nikkelfmentes és a nikkeltartalmú mintákban is. A nikkelf és a szilika nem jelent meg külön kristályos fázisként. A FeCo részecskék eloszlása a pórusos szilikahordozóban homogén volt, a hordozók fajlagos felülete 300...450 m²·g⁻¹ között változott.

A szén nanocsövek előállításához 0,1 g katalizátort kvarccsónakban horizontális csökemencébe helyeztünk, azt nitrogénáramban a kívánt reakcióhőmérsékletre melegítettük, majd a DOE terv által előírt mennyiségű C₂H₄ térfogatáramot kevertünk az állandó 150 cm³·min⁻¹ nitrogénáramhoz és a reakciót a terv szerinti ideig folytattuk. A széndepozit C% mennyiségét a korábban is használt 42. egyenlettel számítottuk, majd a hordozót HF-os szonikálással eltávolítottuk. Az így kapott szén minőségét mintánként 7 különböző ponton készített TEM képek alapján négyfokozatú (0...3) skálával jellemeztük, ahol "0" jelentette a nanocsőmentes amorfszenet, "3" pedig azt, hogy a képeken csak jó minőségű MWCNT-k látszóttak.^{xxv}

Ebben a kísérletsorozatban a hat kiválasztott változó együttes optimalizálása volt a célunk, ezért nem a 6.1.1 Egyfalú szén nanocsövek szintézisének optimalizálása alfejezetben használt kétlépcsős eljárást követtük, hanem egyből a teljes válaszfelületet akartuk feltérképezni a hatdimenziós paraméterterben. A nemlineáris kapcsolatok felderítésére változónként legalább 3, 6 változó esetén tehát 3⁶=729 futtatásra lenne ehhez szükség statisztikai kísérlettervezés nélkül. Ismét a Box-Behnken tervhez fordultunk, így a kísérletek számát 49-re redukálhattuk. Mindegyik változót 3 szinten vizsgáltuk a következőképpen: (*Fe+Co*) *tömeg%*: 1,0, 5,5, 10,0; *Fe/Co atomarány*: 0,1, 0,5, 0,9; *Ni tömeg%*: 0,00, 0,25, 0,50; *T_{reakció}*: 650, 700, 750 °C; *v_{CH}*: 10, 20, 30

^{xxv} Természetesen ez egy sokkal szubjektívebb minőségjellemzés, mint az SWCNT szintézis optimalizálásakor használható 41. egyenlet szerinti QDN. Azért használtuk mégis ezt, mert a MWCNT Raman spektrumban nincsen nanocsőspecifikus sáv, az egyéb módszerek (pl. elégségi hőmérséklet mérése) pedig a TEM-nél lassúbbak és nem feltétlenül informatívabbak.

etilén $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$; $t_{\text{reakció}}$: 20, 60, 100 perc. A 16. ábrán a futtatások eredményeit áttekintő főhatás ábrákat mutatom be^{xxvi}.



16. ábra. CCVD MWCNT szintézis Box-Behnken optimalizálásának eredményét a szénkihozatal (a) és a termék minősége (b) szempontjából áttekintő főhatás diagramok.

A főhatás ábrákból a rendszer alapvető válaszai kiolvashatók. Látszik például, hogy a $(\text{Fe}+\text{Co})$ tömeg% növelése a termék mennyiségét és minőségét is pozitívan befolyásolja, hogy 650 °C-on kevesebb és rosszabb minőségű széndepozit keletkezik, mint magasabb hőmérsékleten, hogy a hosszabb reakcióidő a széndepozit mennyiségének kedvez, de a minőségének nem, valamint hogy a nikkeladagolással kismértékben emelhető a termék MWCNT tartalma. A kereszthatás ábrák alapján a kép tovább árnyalható. Innen látszik például, hogy a reakcióhőmérséklet emelése csak akkor befolyásolja pozitívan a termék minőségét, ha a Fe/Co atomarány alacsony.

A 49 mérési pontra mind a $C\%$, mind pedig a TEM pontszám szempontjából teljes kvadratikus válaszfelületet illesztettünk, ezeket a 45. és 46. egyenletek mutatják.

$$C\% = -10554,7 + \sum_{i=1}^6 \alpha_i^{C\%} \cdot a_i + \sum_{i=1}^6 \sum_{j=1}^6 \beta_{ij}^{C\%} \cdot a_i \cdot a_j \quad (45)$$

^{xxvi} A kereszthatás diagrammok a kapcsolódó közleményünkben található [302ka].

$$TEM = -79,97 + \sum_{i=1}^6 \alpha_i^{TEM} \cdot a_i + \sum_{i=1}^6 \sum_{j=1}^6 \beta_{ij}^{TEM} \cdot a_i \cdot a_j \quad (46)$$

Itt $a_1 \dots a_6$ jelölik a reakcióparaméterek numerikus értékét (rendre: $(Fe+Co)$ tömeg%, Fe/Co atomarány, Ni tömeg%, $T_{reakció}$, v_{CH} , $t_{reakció}$), a válaszfelületek illesztett együtthatói pedig a 1. és 2. táblázatokban találhatók.

i	1	2	3	4	5	6
$\alpha^{C\%}_i$	-58,5	1692,9	-279,4	28,8	45,5	-11,5
α^{TEM}_i	-0,2684	24,4271	-6,3472	0,1923	0,3960	-0,0251

1. táblázat. A 45. és 46. egyenletek szerint illesztett négyzetes válaszfelületek elsőrendű együtthatói.

$\beta^{C\%}_{ij}$	j					
i	1	2	3	4	5	6
1	3,9	-8,1	-33,1	0,0	1,9	0,4
2		-394,2	-183,9	-1,7	1,5	-0,4
3			152,3	0,7	2,4	-1,6
4				0,0	-0,1	0,0
5					0,1	0,0
6						0,0
β^{TEM}_{ij}	j					
i	1	2	3	4	5	6
1	0,0158	-0,0694	0,0000	0,0003	0,0111	-0,0028
2		0,6944	-5,0000	-0,0313	-0,0156	-0,0078
3			2,4444	0,0100	0,0000	0,0188
4				-0,0001	-0,0005	0,0001
5					-0,0026	0,0003
6						-0,0001

2. táblázat. A 45. és 46. egyenletek szerint illesztett négyzetes válaszfelületek másodrendű együtthatói.

Az SWCNT optimalizáláshoz hasonlóan itt is 0 és 1 közé skáláztuk a két választ, majd ezek lineáris kombinációját tekintettük a futtatás összesített D jóságának. Ennek maximumát a következő paraméterhatsónál találtuk meg: $(Fe+Co)$ tömeg%=10%; Fe/Co atomarány=0,8922; Ni tömeg%=0%; $T_{reakció}$ =654 °C; v_{CH} =30 etilén $cm^3 \cdot min^{-1}$; $t_{reakció}$ = 85,6 perc. A modellünk erre a beállításra $C\%$ =488,1%, TEM =2,66 válaszokat jósolt, a futtatást ténylegesen elvégezve $C\%$ =535,3%, TEM =3 értékeket kaptunk, amit kielégítő egyezésnek tekinthetünk.

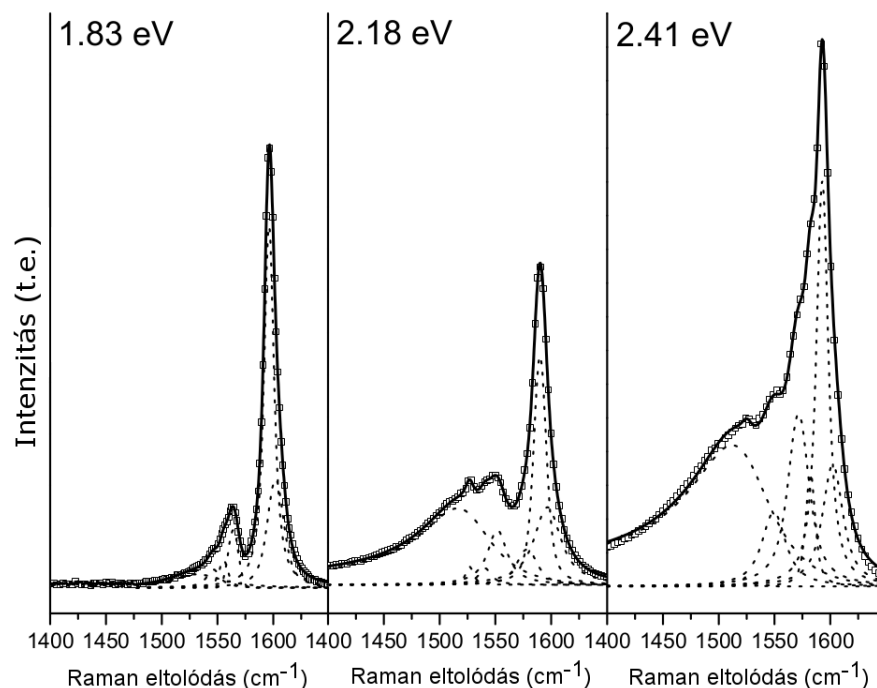
Ezzel a kísérletsorozattal többfalú szén nanocsövekre is megismételtük az SWCNT esetre már tárgyalt eredményünket, azaz elsőként használtuk a DOE megközelítést egy szén nanocsőszintézis kombinált – katalizátorösszetételre és reakciókörülményekre is kiterjedő – optimalizálására.

6.1.3 HiPco egyfalú szén nanocsövek Raman spektrumának elemzése

Az egyfalú szén nanocsöveket előállító módszerek közül a nagynyomású CO szénforrással működő HiPco eljárás [116] szolgáltatja a legszélesebb tartományban szabályozható átmérőjű terméket. A módszer már a 2000-es évek elején is fontosnak látszott, és ma, 2017-ben is megtalálhatók még a HiPco nanocsövek a NanoIntegris cég kínálatában. Az anyag korai Raman

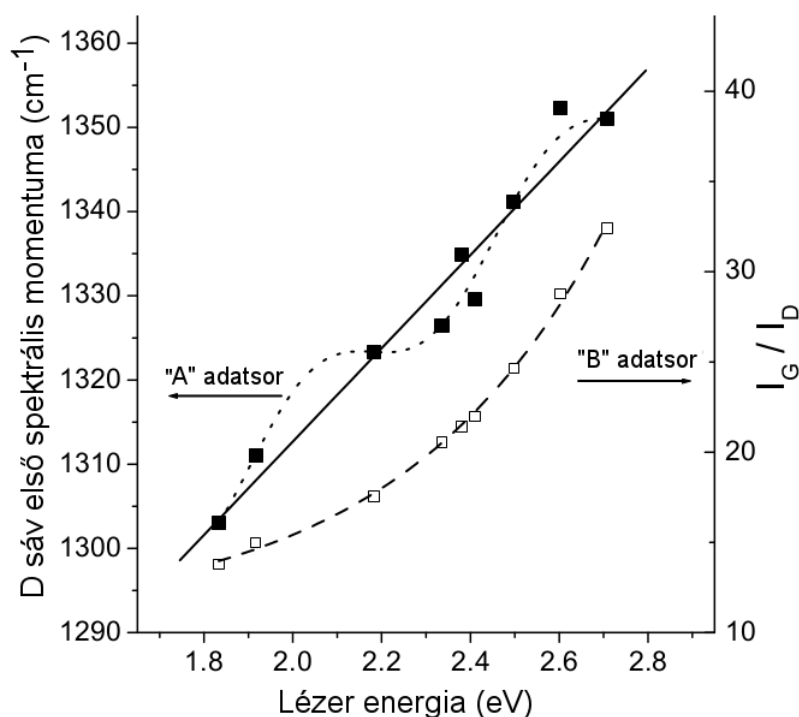
vizsgálatai arra utaltak, hogy átmérőeloszlása a más módon előállított SWCNT-nél komplexebb, esetleg többmódusú lehet, ezért posztdoktori munkám során Bécsben részletes rezonancia Raman spektroszkópiás vizsgálatnak vetettem alá [304ka].

HiPco módszerrel előállított egyfalú szén nanocsöveket a Carbon Nanotechnologies Inc. cégtől vásároltunk. Ezek véletlenszerű hálózatait szilíciumlapra párologtatott aranytükörre vittük fel THF szuszpenzióból csepegtetve. Raman spektrumokat a 1,83 eV...2,71 eV (676 nm...457 nm) gerjesztő lézerenergia-tartományban 9 különböző lézert használva vettük fel 2 cm^{-1} felbontással, Dilor xy spektrométert és folyékony N_2 hűtésű CCD detektort használva.



17. ábra. HiPco SWCNT-k 3 különböző gerjesztő lézerről mért rezonancia Raman spektruma G sávjának spektrális dekompozíciója. A mért spektrumokat üres négyzetek (minden ötödik mért pont) jelölik. A pontozott vonalak az illesztett csúcsokat jelölik, a folytonos vonal pedig ezek burkológörbéjét mutatja.

A 17. ábrán a Raman spektrum G sávja látható három különböző gerjesztő lézerről mérve. Feltűnő, hogy az 1525 cm^{-1} körüli aszimmetrikus Breit-Wigner-Fano (BWF) csúcs a SWCNT irodalomban szokásostól [128] eltérően nem a vörös, hanem a zöld lézert használva volt a legintenzívebb és $1,92\text{ eV}$ -ig maradt észlelhető. Sem a legnagyobb (2,60 és $2,71\text{ eV}$), sem a legkisebb ($1,83\text{ eV}$) energiájú gerjesztésnél nem találtunk BWF komponenst a G vonalban. A BWF vonal 20 cm^{-1} -el kisebb hullámhossznál jelentkezett, mint a lézerablációval vagy ívkisüléssel előállított, $1,49\pm 0,2\text{ nm}$ átmérőjű egyfalú szén nanocsövekben [128]. Mivel ugyanezt tapasztaltuk a HiPco nanocsöveinkkel összemérhető ($0,97\pm 0,11\text{ nm}$) átmérőjű, H. Kataura csoportja által ívkisüléssel gyártott SWCNT mintában is, ezért ez a vöröseltolódás nem HiPco-specifikus, hanem a BWF rezonanciának a Dresselhaus csoport által kimutatott átmérőfüggésének kísérleti bizonyítéka. A magasabb frekvenciájú, Voigt-függvényekkel illesztett G sávalkotók az A_1 , E_1 és E_2 szimmetriájú C–C vázrezgésekhez rendelhetők.



18. ábra. HiPco szén nanocsövek D sávja első spektrális momentumának ("A" adatsor, bal oldali y tengely) és I_D/I_G arányának ("B" adatsor, jobb oldali y tengely) függése a Raman méréshez használt gerjesztő lézer energiájától. A pontozott és a szaggatott vonalak az illesztett függvényeket jelölik.

Az sp^3 hibahelyeken szóródó fononokhoz köthető D sáv jellemzőit a 18. ábrán láthatjuk. A sáv pozíciójának bizonytalansága $0,5 \text{ cm}^{-1}$ -nél kisebb a spektrumok nagy jel/zaj viszonya miatt. Az energiafüggés első ránézésre lineárisnak tűnik. Így illesztve meredeksége $55,4 \pm 6,5 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{eV}^{-1}$ lenne, ami jól egyezik az irodalomban közölt értékekkel és egyértelműen nagyobb, mint a kémiaailag roncsolt falú SWCNT-kre jellemző $35\text{-}45 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{eV}^{-1}$ érték. Alaposabban megnézve az ábrát látható, hogy a lineáris függésre szinuszos oszcilláció szuperponálódott, így az $m_{1,D}$ első spektrális momentum az alábbi egyenlettel illeszthető:

$$m_{1,D} = 1215 + 49,7 \cdot \sin(11,3 \cdot E - 2,6) \quad (47)$$

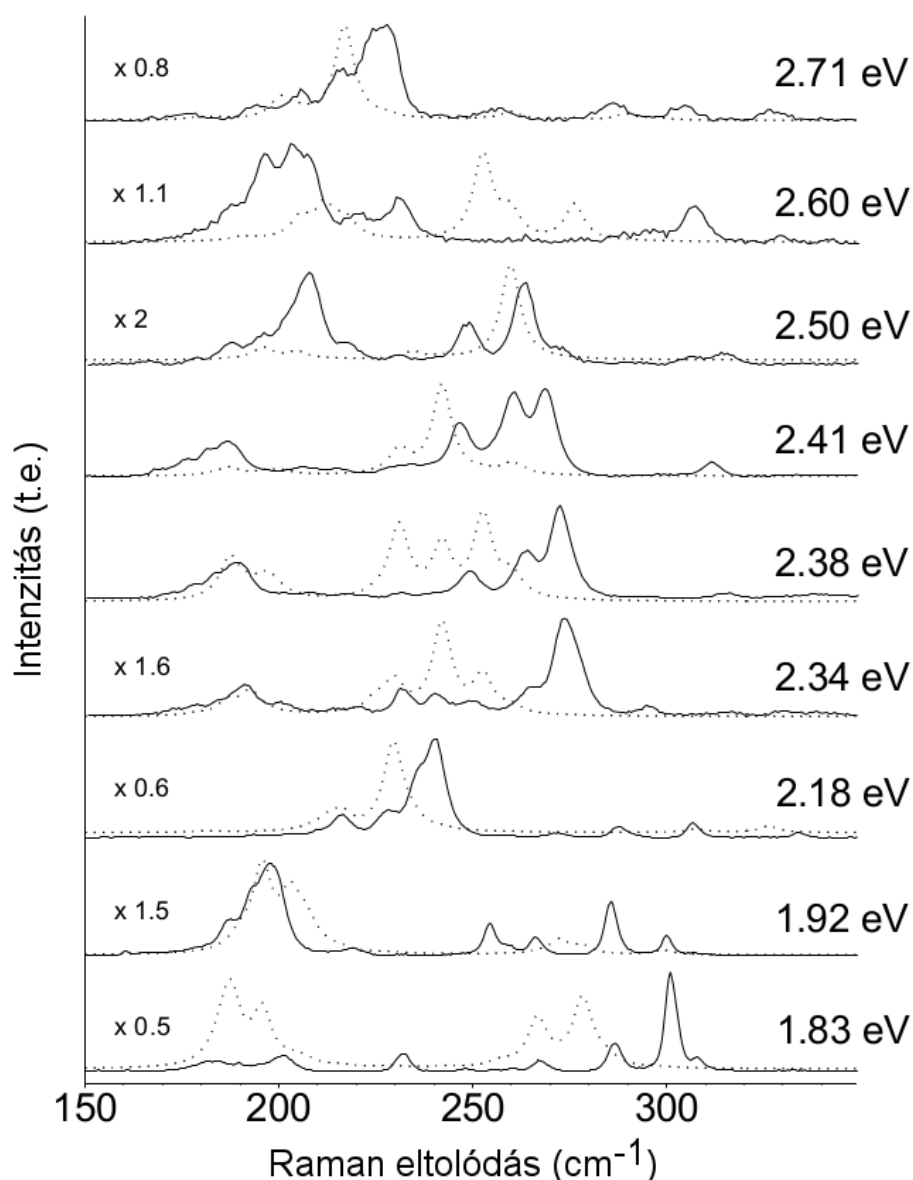
ahol E [eV] a gerjesztő lézer energiája. Hasonló oszcillációt a mi munkánk előtt HiPco nanocsöveken még nem dokumentáltak, de lézerablációval előállított mintákban igen [305]. A jelenség dupla rezonancia szóráshoz köthető, amit egymástól függetlenül egyszerre tudott megmagyarázni Kürti Jenő [306] és Christian Thomsen [307] csoportja.

A Raman lélegző rezgés (RBM) pozíciójának 26. egyenlet szerinti illesztéséhez a C_1 és C_2 állandók értékét 3 különböző lézerenergiára szimultán optimáltuk, így a HiPco csövekre a $C_1=239 \text{ cm}^{-1}$, $C_2=8,5 \text{ cm}^{-1}$ pár használatát tudtuk javasolni. Az így számítható csőátmérők jól egyeznek az irodalmi eredményekkel [308]. Ugyanakkor a HiPco csövek neutrodiffrakciós vizsgálatával Smalley csoportja más SWCNT-knél kisebb kötegbe rendeződési hajlamot talált [309], ami kisebb C_2 paramétert és így még kisebb Raman RBM-ből számított csőátmérőt jelentene. Eredményeink ezért inkább a HiPco minta csőátmérője felső korlátjaként kezelendők.

Több lehetséges mono- és multimodális átmérőeloszlási modellt is megvizsgálva azt találtuk, hogy az RBM sáv kísérletileg tapasztalt viselkedése kielégítően magyarázható egy monomodális, $d_0=1,05 \text{ nm}$ várható értékű és $\sigma=0,15 \text{ nm}$ szórású eloszlást feltételezve. A vizsgált minta tehát a szokásosnál lényegesen vékonyabb átlagos átmérőjű SWCNT-kből állt. A Kataura ábrán (9. ábra) látszik, hogy ilyenkor a fémes nanocsövek E_m^{II} átmenete még a kisebb gerjesztő

hullámhosszokkal van rezonanciában. Ez magyarázza a BWF csúcs fentebb említett váratlan megjelenését a zöld, és eltűnését a piros lézerrel felvett spektrumokból.

Kiszámítottuk az ilyen átmérőeloszlású nanocsőminta elméletileg várható Raman RBM spektrumait, melyeket a 19. ábrán hasonlíthatunk össze a mérésekkel. Jól látszanak az RBM sávot alkotó csúcscsoportok és ezek kékeltolódása is a gerjesztő lézer energiájának növelésével. A legkisebb frekvenciájú sáv a nagy átmérőjű félvezető nanocsövek harmadik Van Hove szingularitásai közötti E_{sc}^{33} átmenethez, a legnagyobb pedig a kis átmérőjű félvezető SWCNT-k E_{sc}^{22} átmenetéhez köthető. A középső energiájú csoportért a fémesen vezető nanocsövek E_m^{11} átmenete a felelős. A számított és mért spektrumok egyezése nagy átmérőjű SWCNT-kre ($\nu_{RBM} < 250 \text{ cm}^{-1}$) kvalitatíven megfelelő. Nagyobb hullámszámoknál nehezebb jó egyezéseket találni. Ennek oka az, hogy a spektrumok jóslásához szükség van az elektron állapotsűrűség-függvényre (DOS), amit az átmérő csökkenésével egyre pontatlanabbul lehet csak kiszámítani a használt szoros kötésű (tight binding) közelítésben [310].

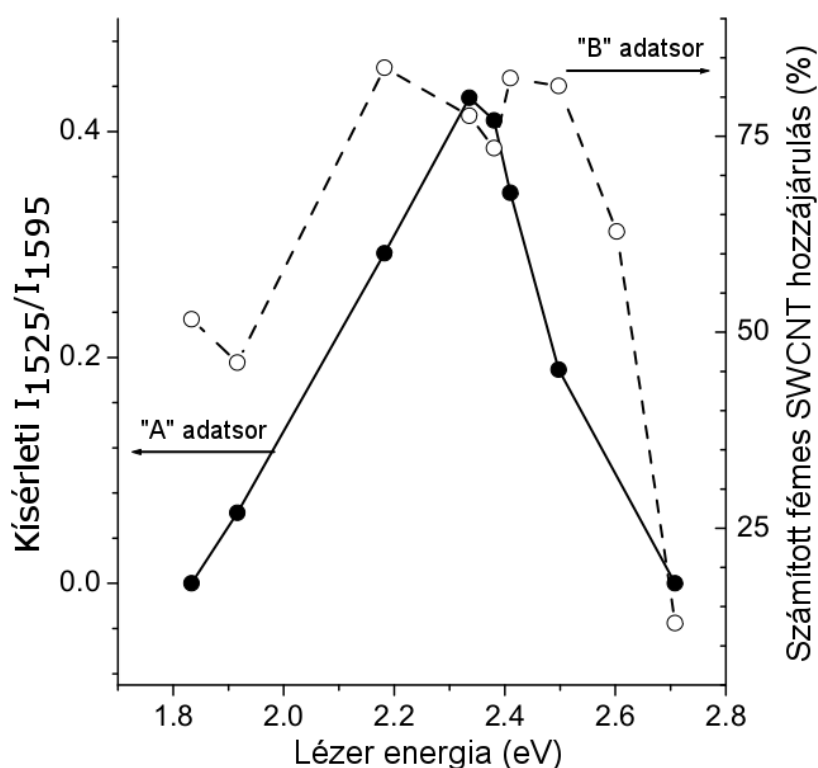


19. ábra. HiPco SWCNT minta mért (folytonos vonal) és szimulált (pontosított vonal) Raman RBM sávjának lézerenergia-függése. Az intenzitás skálázó faktorok a 2,41 eV spektrum legintenzívebb csúcsához való arányosítást mutatják.

A meghatározott átmérőeloszlás helyességét a számított és mért RBM sávok illeszkedésén túl a fémes vezető SWCNT-k részarányának meghatározásával is igazolhatjuk. Egy adott lézere energián a rezonanciába lépő fémes nanocsövek mintabeli arányát (M) a Raman G sáv BWF és legnagyobb hullámhosszú (1595 cm^{-1}) $A_1(L)$ komponenseinek intenzitásarányából becsülhetjük, az átmérőeloszlás és az elektronszerkezet ismeretében pedig kiszámíthatjuk a 48. egyenlet alapján.

$$M = \frac{\sum_{(n,m) \mid (n-m) \bmod 3 = 0} \eta(n,m) \cdot A(n,m)}{\sum_{(n,m)} \eta(n,m) \cdot A(n,m)} \quad (48)$$

Itt $\eta(n,m)$ az (n,m) kiralitású SWCNT Raman hatáskeresztmetszetét, $A(n,m)$ pedig az átmérőeloszlás és a 24. egyenlet alapján számított gyakoriságát jelöli. Az összevetés eredményét bemutató 20. ábráról egyértelmű, hogy a RBM sáv első momentumából meghatározott átmérőeloszlás jól leírja a vizsgált HiPco nanocső mintát.



20. ábra. Fémesen vezető SWCNT-k részaránya a HiPco típusú mintában a BWF csúcs relatív intenzitásából ("A" adatsor, bal oldali skála) és elméleti számítások alapján ("B" adatsor, jobb oldali skála) becsülve.

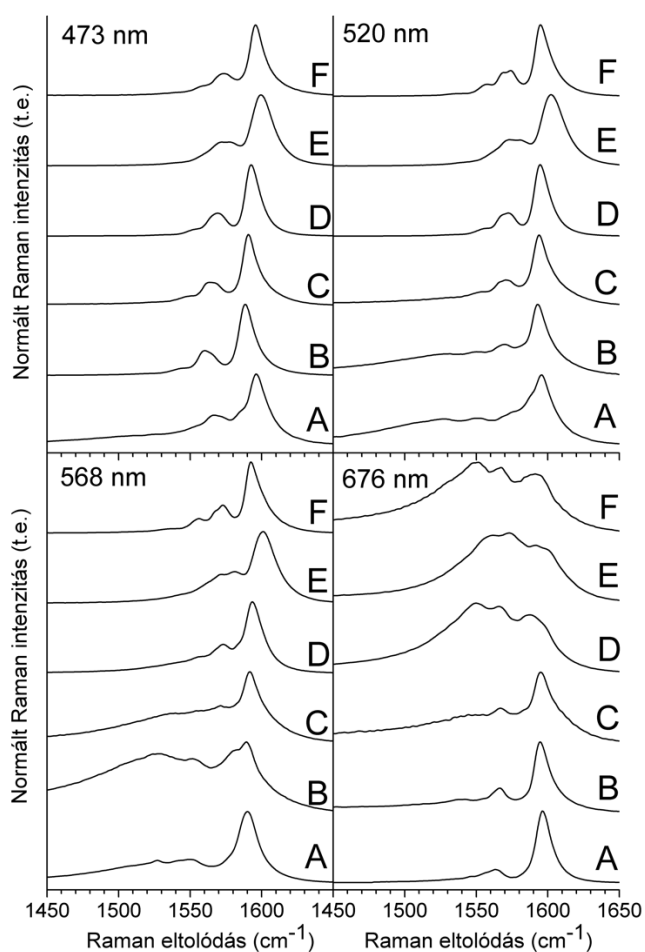
6.1.4 SWCNT átmérőeloszlás meghatározása a G sáv finomszerkezetéből

A Raman lélegző rezgés frekvenciája és az SWCNT átmérő közötti fordított arányosság révén a nanocsövek átmérője nagy biztonsággal kiszámítható, ezért a szakirodalomban ez a módszer egyeduralkodóvá vált. Elképzelhetők azonban olyan helyzetek is, amikor az átmérőeloszlást mégis praktikusabb lenne a G sáv alapján becsülni. Például így (i) diszperziós spektrométereken eggyel kevesebb spektrális ablakot kell megmérni, (ii) kihasználhatjuk hogy a G sáv az RBM-nél intenzívebb és ezért gyorsabban (és/vagy nagyobb jel/zaj viszonytal) mérhető, (iii) kevésbé zavarja meg az átmérő-meghatározást a cső-cső kölcsönhatások változása vagy a minta szelektív dőpolás miatti részleges rezonanciavesztése, továbbá (iv) a G sáv olcsó, rutin

Raman spektrométerekkel is jól mérhető, amiknél pl. az RBM felvétele a lézervonal megközelítését akadályozó notch szűrő miatt lehetetlen.

A G sávot alkotó rezgések többségének pozíciója átmérőfüggő. Egyesek vörös-, mások kékeltolódást szenvednek az SWCNT átmérő növelésével, ahogyan ezt a 10. ábra is megmutatta. Az átmérőfüggés létezését kimutatták Kasuya és munkatársai [311, 312], de megfelelő mérések hiányában nem tudtak rá kvantitatív összefüggést adni. Jorio és munkatársai izolált SWCNT-ken végzett méréseik alapján a G sávot egy rögzített frekvenciájú ω_{G+} és egy $C \cdot d^{-2}$ szerint a d átmérővel lefelé tolódó ω_{G-} komponensre bontották fel [313]. C értéke fémes és félvezető csövekre különböző, az ω_{G-} komponens szélessége a nanocsövek átmérőjének csökkenésével nő [314].

Egy valódi SWCNT mintában nagyon sok különböző átmérőjű és vezetőképességű nanocső van, ezért a Jorio féle illesztés a gyakorlatban nem használható G sáv alapú átmérőszámításra. Én az irodalomban elsőként egy másfajta megközelítést javasoltam: a sáv komponensekre bontása helyett a teljes sávalakot, mint egy "fekete doboz" mintázatot kapcsolom össze a minta átmérőjével [315ka]. Hogy ez egyáltalán lehetséges, azt 6 különböző átlagos átmérőjű (1,05...1,56 nm) SWCNT minta különböző gerjesztő lézer hullámhosszakkal (457, 476, 496, 514, 520, 530, 568, 647 és 676 nm, továbbá az 1,05 nm átmérőjű SWCNT-t kivéve még 454, 466, 473, 482 és 488 nm is) megmért 79 Raman spektruma G sávjának Kohonen önszervező térképpel (ld. 3.3 Mesterséges ideghálózatok alapjai alfejezet) történő elemzésével igazoltam [316ka]. A Raman spektrumokat $-193\text{ }^{\circ}\text{C}$ hőmérsékleten, 2 cm^{-1} felbontással vettem fel, miután a mintákból a BP készítés oldószermaradványait és az esetlegesen adszorbeált szennyezőket $5 \cdot 10^{-3}$ Pa vákuumban $227\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on 12 óráig végzett hőkezeléssel eltávolítottam. A 21. ábra négy különböző lézerrel felvett jellegzetes G sáv mintázatokat mutat.

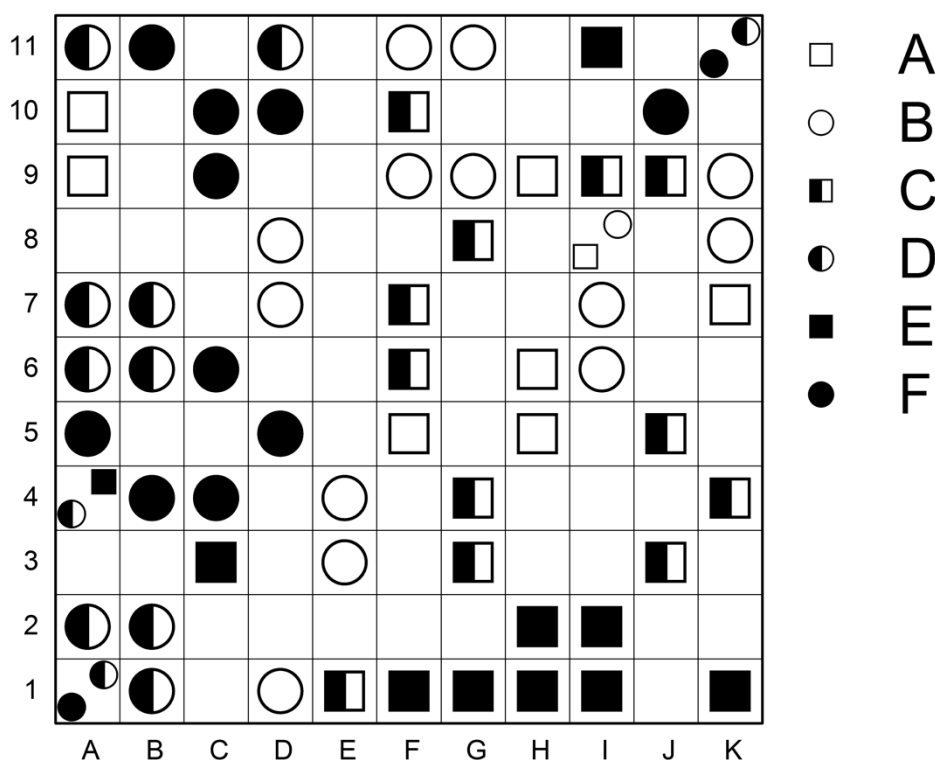


21. ábra. A vizsgált SWCNT minták Raman G sávja négy jellemző gerjesztő lézer hullámhosszon. A nanocsövek átlagos átmérője $A \Rightarrow F$ irányban nő, ld. 3. táblázat.

A spektrumokat a mesterséges ideghálózatos (ANN) feldolgozáshoz elő kell készíteni. Ehhez a G sávot a Raman spektrum $1450\text{--}1649\text{ cm}^{-1}$ közötti tartományaként definiáltam, majd alapvonalkorrekció és a legnagyobb csúcs intenzitására normálás után egyenletes elosztásban 200 ponttal mintavételeztem minden lézerenergián. Az ANN feldolgozás sikerét a bemenő vektor méretének csökkentésével növelhetjük, ezért ezeket a 200 elemű spektrummintákat diszkrét koszinusz transzformáltam (discrete cosine transform, DCT) [317], majd a DCT vektort az első (legnagyobb) komponensére normáltam az ANN feldolgozás numerikus stabilitásának javítására.

Inverz DCT transzformációval igazoltam, hogy csak az első 35 DCT komponens felhasználva a spektrumokat átlagosan 0,2%-nál kisebb, maximum 1,5% hibával lehet reprodukálni a G sáv finomszerkezetének megőrzésével. A DCT vektor normálása a csúcsok helyét és intenzitásarányait nem változtatta meg, de az első DCT komponens feleslegessé tette, ezért azt a gerjesztő lézer eV-ban mért energiájára cseréltem és így kaptam meg a 35 komponensű G sáv leíró vektorokat.

A Kohonen hálózatot véletlenszámokkal inicializáltam. Kezdeti adaptációs sugárnak a térkép teljes méretét adtam meg, az adaptációs sugár- és magasságcsökkentési faktorokat 0,999 értékről indítottam. A spektrumleíró vektorokat egy-egy cikluson belül véletlenszerű sorrendben tápláltam a hálózatba, és a tanítást addig folytattam, amíg az adaptációs sugár és magasság nullára nem csökkent – ez általában 160 betáplálási ciklust jelentett. A térkép méretét úgy optimalizáltam, hogy megtaláljam a lehető legkisebb térképet a legkevesebb ütközéssel^{xxvii}. Ez végül 11x11-es Kohonen térképhez és $h_{ini}=1$ kezdeti adaptációs magassághoz vezetett. Az így önszerveződött Kohonen térkép a 22. ábrán látható.



22. ábra. Különböző átmérőjű SWCNT minták (ld. 3. táblázat.) Raman G sávjának Kohonen önszervező térképe. A cellákban a szimbólumok azt a mintát jelölik, amelynek legalább egy spektrumát az adott cellára képezte le a mesterséges ideghálózat. Egy cellában két szimbólum ütközést jelent, az üres cellák pedig azok, amelyekbe a 79 spektrum egyike sem került. A térkép egy toroid palást kiterítése, tehát a szemközti élek és sarkok a legközelebbi szomszédok.

^{xxvii} Ütközésnek tekintjük, ha a térkép egy cellájára egynél több mintázat képeződik le.

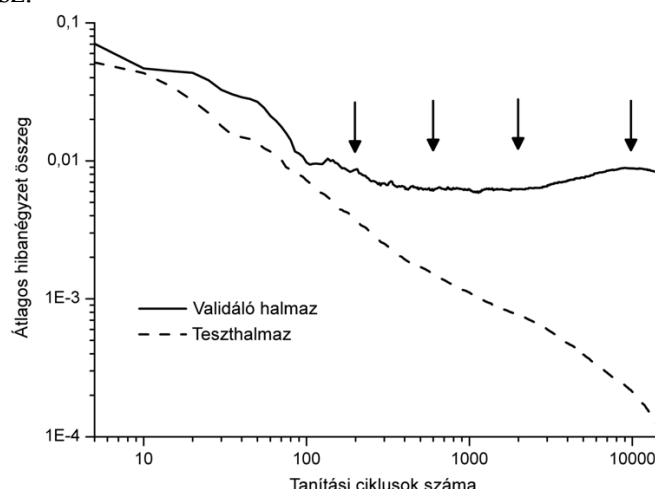
A Kohonen térkép a nagy átmérőjű SWCNT minták (D, E, F) spektrumait általában jól csoportosította, a 14-14 spektrum legfeljebb átmérőnként két klaszterbe képeződött le. A kisebb átmérőjű A, B és C mintáknál a SOM mintázatfelismerése rosszabb, de ezeknél is találunk összefüggő csoportokat. Látható az is, hogy a kis átmérőkhöz tartozó spektrumok döntően a térkép jobb felső negyedébe sorolódtak. A különbség a nagy és a kis átmérőjű minták G sáv mintázatának felismerésében valószínűleg abból adódik, hogy az átmérőfüggő rezgésekhez rendelhető sávok az átmérő csökkenésével kiszélesednek, így a G sáv ω_G -komponensének finomszerkezete az A-C mintákban egyszerűbb, kevésbé jól definiált. A SOM bemeneti vektorai hagyományos klaszteranalízissel is hasonló mértékben csoportosultak. A Kohonen térkép előnyei a jobb átláthatóság, és az, hogy az egyszer betanított SOM képes egy ismeretlen minta átmérőjére is hasonlósági becslést adni.

A biztató SOM eredmények alapján megkíséreltem a G sáv finomszerkezeteket egy olyan mesterséges ideghálózatnak megtanítani, amely képes egy ismeretlen spektrumból az átmérőeloszlás paramétereit megjósolni. Ehhez háromrétegű előretápláló (feed forward) ANN-t használtam, melynek bemenő vektora a fent részletezett 35 komponensű G sáv vektor, kimenetei pedig az átmérőeloszlás d [nm] várható értéke és σ [nm] szórása. A numerikus stabilitás növelésére ezeket a (0,1) intervallumra képeztem le a $0,95 < d < 1,70$ nm és a $0,12 < \sigma < 0,17$ nm tartományokból. A hálózat középső (rejtett) rétege 10 neuronból állt. A 79 spektrumot 3 részre osztottam: a C és D minták spektrumaiból 2-2, a többiből 1-1 került a teszhalmazba, anyagonként 1-2 spektrum a validáló halmazba (kivéve a C mintát), a többi 63 spektrum pedig a tanító halmazba képezte. Többféle tanító algoritmust is kipróbáltam, végül az ún. "resilient propagation" adta a legjobb konvergenciát, ezért ezt használtam a tényleges tanításkor. A kezdeti lépcsőméret 0,1, a maximálisan megengedett súlyváltoztatás 50, a súlycsökkentés hatványkitevője pedig 5 volt.

Általános ANN sajátosság, hogy a tanítási ciklusok számának növelésével egyre jobban visszkapjuk a tanítási halmaz mintázatait, de ez a túltanulás lehetősége miatt nem feltétlenül jelent egyre jobb előjelző képességet – éppen ezért használjuk a validáló halmazt. A 49. egyenlettel definiált átlagos négyzetes hibát (mean squared error, MSE) ciklusonként kiszámítottuk a tanító és a validáló halmazra is. Az eredmény a 23. ábrán látható.

$$MSE = \frac{1}{N_{pat}} \sum_{p \in \text{Mintázatok}} \sum_{j \in \text{Kimenetek}} (t_{pj} - o_{pj})^2 \quad (49)$$

Itt N_{pat} a *Mintázatok* halmazban található mintázatok száma, t_{pj} a j -edik kimeneti neuronon a p mintázat betáplálásakor elvárt válasz, o_{pj} pedig ugyanitt a mesterséges ideghálózat által ténylegesen adott válasz.



23. ábra. SWCNT Raman G sávok átmérőfüggő finomszerkezetének felismerésére tanított mesterséges ideghálózat átlagos hibanégyzet-összege a tanítási ciklusok számának függvényében. A függőleges nyilak a teszhalmaz lefuttatásának idejeit jelölik.

A teszthalmaz spektrumaival tehát a hálózat egyáltalán nem találkozott lefuttatásukig. A futtatáskor rájuk kapott hibákat a 3. táblázat mutatja.

		Tanítási ciklusok száma							
		200		600		2000		10000	
Minta	d_{RBM}	d_G	$\sigma(d_G)$	d_G	$\sigma(d_G)$	d_G	$\sigma(d_G)$	d_G	$\sigma(d_G)$
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

3. táblázat. Mesterséges ideghálózattal Raman G sáv finomszerkezetből becsült SWCNT átmérőeloszlási paraméterek (minden adat nm egységben megadva) a tanítási ciklusok számának függvényében. A mintacímke betűjelének alsó indexe az adott spektrum méréséhez használt lézer hullámhosszát adja meg nanométerben.

A táblázatból látható, hogy 200 tanítási ciklus még kevés, de 600 már elegendő ahhoz, hogy a hálózat jóslási képességének maximumát elérjük. A d átlagos átmérőt $\pm 0,01$ nm körüli hibával becsülhetjük, a legnagyobb eltérések a C₅₆₈ és az A₄₈₈ mintázatoknál mutatkoztak ($-0,09$ nm és $+0,05$ nm). Az átmérőeloszlás szórását az összes esetben legalább két tizedesjegy pontossággal eltalálta az ANN, ezért ezeket az értékeket a táblázatban külön nem szerepeltetem. A feltűnően jó szórásbecslés oka valószínűleg az, hogy a minták szórásának diverzitása alacsony volt, ezért az ANN könnyedén tudott adaptálódni valamennyi szórásértékhez. A Kohonen SOM eredményekkel összhangban itt is azt találtam, hogy a nagy átlagos átmérőjű SWCNT-k (D...F) G sávjai alapján a minták átmérője pontosabban becsülhető, mint a kis átmérőjűeké. Az általam javasolt G sáv elemző módszer nyilvánvaló előnye az RBM ablak külön mérésnek szükségtelensége, legfontosabb hátránya pedig az, hogy a végeredménye csak annyira lehet jó, amennyire azt a tanító halmazba kerülő spektrumok pontossága megengedi.

6.1.5 A Burgio-Rojac energiaátadási modell helyességigazolása

A mechanokémia nanotechnológiai alkalmazásának elterjedése szempontjából kiemelten fontos, hogy a gyakorlati eredményeknek kellő elméleti megalapozása is legyen. Az őrlés energetikai viszonyainak számítására az irodalomban a Burgio-Rojac model (ld. 3.1 Mechanokémiai bevezetés alfejezet) használata a legelterjedtebb. Használták már többek közt kerámiák [318–320], Al-Ni mikroötvözetek [321], WC-MgO [322] és Si₃N₄-MoSi₂ [323] nanokompozitok előállításának leírására is. Ugyanakkor a modell szubmikrométeres részecskékre való használhatóságának bizonyítását nem találtuk az irodalomban, amit okozhat többek között a megfelelő modellrendszerek hiánya is. Sem az izotróp részecskék, sem a lapszerű 2D anyagok nem alkalmasak ugyanis mechanokémiai modellrendszernek, mivel ezek jellemzően több kisebb darabra törnek egy beütés hatására, ami nagyon bonyolulttá tenné a folyamat modellezését. Ezzel szemben a szálas anyagok jól modellezhetők, ezért szén nanocsöves kutatási tapasztalatainkra alapozva saját magunk végeztük el a Burgio-Rojac modell helyességigazolását [324ka].

Megközelítésünk alapja az, hogy a MWCNT-k két jól mérhető tulajdonságának (átlagos hossz, Raman I_D/I_G arány) függését az őrlési paramétereiktől megkíséreljük leírni a Burgio-Rojac modell nélkül is és a modellt használva is, majd megvizsgáljuk, hogy a Burgio-Rojac féle őrlési térképpel vagy anélkül sikerül-e pontosabban visszaadni a kísérleti tapasztalatokat. Hasonló

megközelítéssel éltek korábban Phelps és munkatársai, valamint Durin és munkatársai [325] is, akik erősített műanyag kompozitok száltörését modellezték sikerrel.

Induljunk ki N_0 db egyforma hosszúságú szén nanocsőből, hosszaik összege legyen L_0 ! Tegyük fel, hogy (i) az őrlés hatására az összes hossz nem változik, (ii) egy ütés a malomban pontosan két darabra tör egy nanocsövet, (iii) egy nanocsövet a hossz tengelye mentén bárhol egyforma valószínűséggel ér ütés és (iv) törés csak ütés hatására következik be. Így i ütés után az átlagos nanocsőhossz:

$$\bar{L} = \frac{L_0}{N_0 + i} \quad (50)$$

Vegyük most egy ε faktort figyelembe azt, hogy nem minden ütközés okozza pontosan egy nanocső kettétörését, mivel (i) bizonyára létezik olyan alsó $E_{kúszób}$ energiaküszöb, aminél kisebb E_b beütési energiájú ütések még nem képesek a C–C kötések hasítására, ugyanakkor (ii) elképzelhető az is, hogy egyszerre nem csak egy nanocső szorul a beütődő golyó és az őrlőedény fala közötti A_{impakt} területre.

$$\varepsilon = \begin{cases} 0 & \text{ha } E_b < E_{kúszób} \\ k \cdot A_{impakt} & \text{egyébként} \end{cases} \quad (51)$$

A nanocsőhossz-összeg állandósága helyett fel kell tételeznünk, hogy az ütközések hatására a csövek egy része amorfizálódik. Ezt a C faktortal vesszük figyelembe, ami természetesen függ a beütések számától (azaz az őrlési folyamat hosszúságától) és az ütközési felületről:

$$\frac{dC}{di} \sim -C \cdot A_{impakt} \quad (52)$$

Az ε faktor értelmezése alapján ezért:

$$\frac{dC}{di} = -C \cdot \varepsilon \quad (53)$$

amit a $C=1$ ha $i=1$ kezdeti feltétellel megoldva:

$$C_i = e^{-\varepsilon i} \quad (54)$$

$$\bar{L} = C_i \frac{L_0}{N_0 + \varepsilon \cdot i} \quad (55)$$

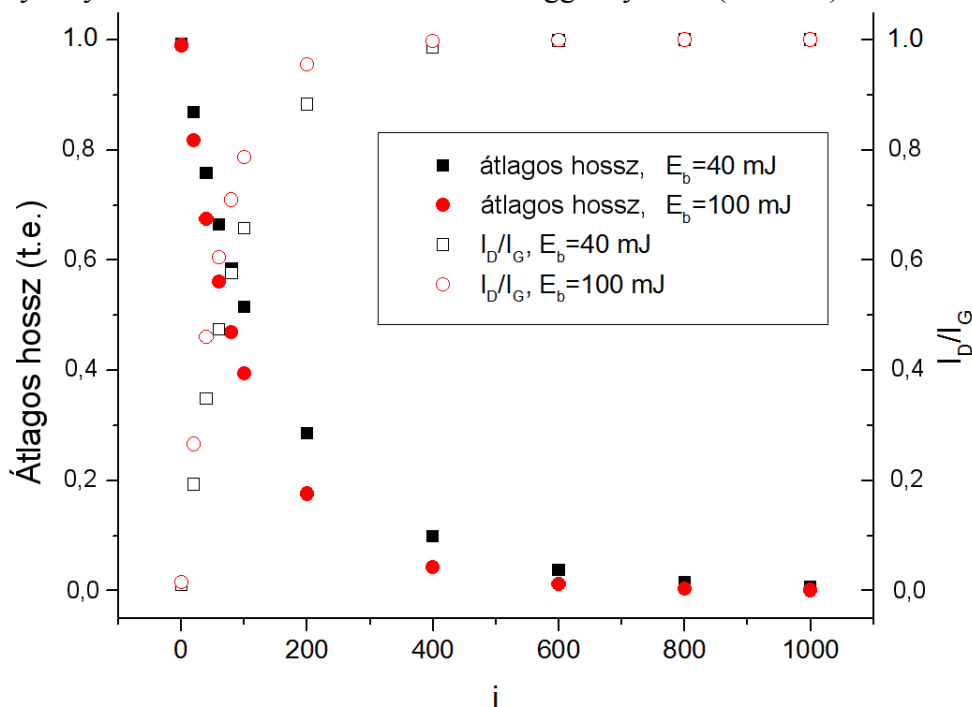
Korábbi MWCNT őrlési eredményeinkre [163] támaszkodva feltételezhetjük, hogy a Raman spektrumból számított I_D/I_G "hibahely tényező" változása is leírható ezzel a C faktortal. Figyelembe véve, hogy C az amorfizálódott csövek *darabszámától* függ, a hibahely tényezőt viszont a Raman jelet adó *térfogatelemben* található összes szénféleség együttesen határozza meg, feltételezhetjük, hogy

$$\left(\frac{I_D}{I_G} \right)_i = \left(\frac{I_D}{I_G} \right)_\infty - RC_i^3 \quad (56)$$

ahol $(I_D/I_G)_\infty$ jelöli a hibahely tényező végtelenül hosszú őrlési idő esetén felvett elméleti maximumát,^{xxviii} R pedig egy normáló állandó.

^{xxviii} Feltételezhetjük, hogy létezik ez a véges nagy elméleti maximum érték, mivel még az apró amorf szénfragmentumok is együttesen tartalmaznak sp^2 és sp^3 hibridállapotú szénatomokat [326, 327]

A beütési területet Lu és munkatársai munkája alapján számítva [328] saját rendszerünkre (6 cm átmérőjű rozsdamentes acél őrlődob, 1 cm átmérőjű acélgolyók, 5 ... 100 mJ-beütés⁻¹ közötti egyedi beütési energia) $A_{\text{impakt}} = 3 \cdot 10^{-7} \dots 10 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2$ közötti értékeket (315...573 μm közötti beütési átmérő) kaptunk. Közülük önkényesen kiválasztva a 40 és a 100 mJ-beütés⁻¹ eseteket és rögzítve az $N_0=1$, $L_0=1$, $R=1$, $(I_D/I_G)_\infty=1$ paramétereket kiszámítható az átlagos MWNCT hossz csökkenése és a hibahely tényező növekedése az i beütésszám függvényeként (24. ábra).

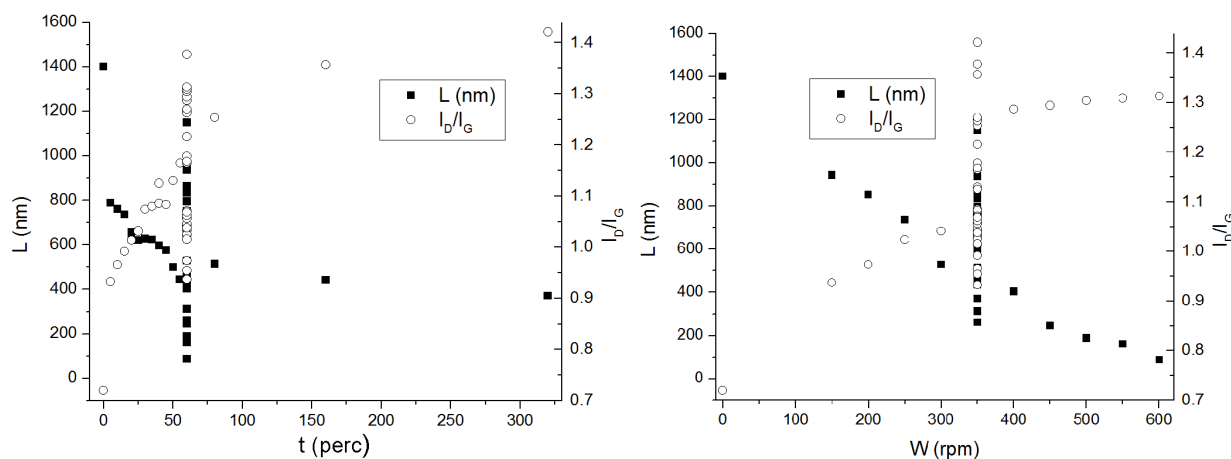


24. ábra. Az átlagos nanocsőhossz (teli szimbólumok) és a Raman I_D/I_G hibahely tényező (üres szimbólumok) várható alakulása az i ütközésszám függvényében 40 mJ-beütés⁻¹ (fekete négyzet) és 100 mJ-beütés⁻¹ (piros kör) egyedi ütközési energiánál.

Egyszerű statisztikai MWCNT-törési modellünk alapján tehát a következő őrlési tendenciák megjelenésére számíthatunk:

- Található olyan alsó küszöb energiaérték, amelynél kisebb beütési energiánál nincs lényeges nanocső aprózódás.
- A nanocsővek hosszának csökkenése a megfelelő energiájú cső-fal ütközések számával exponenciálisan emelkedve válik meghatározóvá. Ez a szám csak a rendszerrel közölt teljes energiától függ, az őrlési kísérlet abszolút időtartamától nem.
- A Raman I_D/I_G hibahely tényező az ütközések számával gyorsabban nő, mint az átlagos nanocsőhossz ezzel párhuzamos csökkenése.

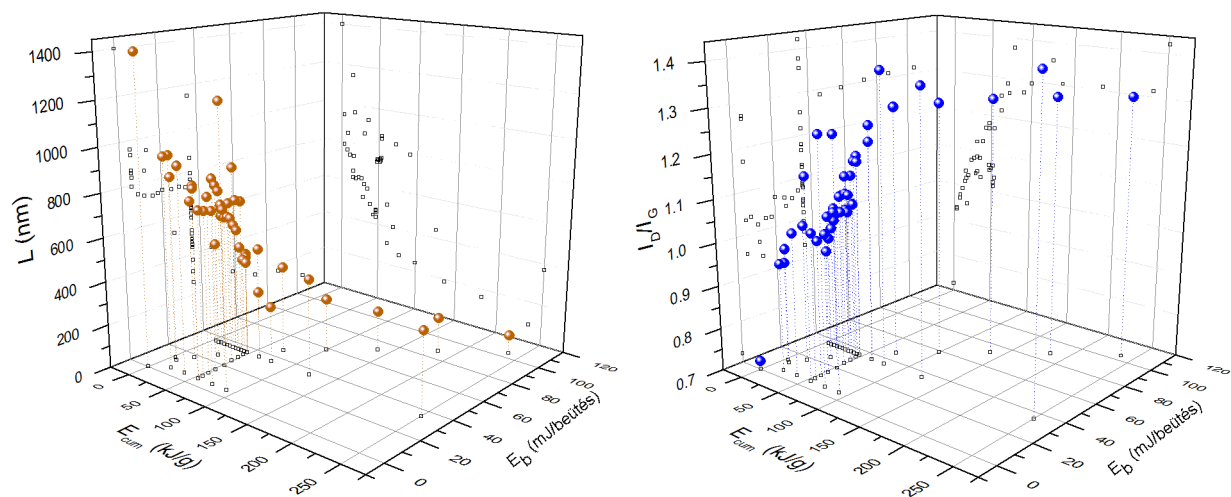
Őrlésenként 0,5-0,5 g friss MWCNT-t felhasználva egy kb. 40 db kísérletből álló tervet készítettünk és valósítottunk meg. A termékeket TEM-mel és Raman spektroszkópiával vizsgáltuk, majd a mérések eredményét a 25. ábrán ábrázoltuk két elsődleges őrlési műveleti paraméter (a napkerék fordulatszáma és az őrlési idő) függvényeként.



25. ábra. Kísérletileg meghatározott átlagos nanocsőhossz (L) és Raman hibahely tényező (I_D/I_G) az őrlési idő (bal panel), illetve a bolygó golyósmalom napkerekének fordulatszámának (jobb panel) függvényében.

Jól látható, hogy bár ezek az egyszerű reprezentációk is visszaadják a legalapvetőbben elvárt tendenciákat (csökkenő átlagos csőhossz, növekvő hibahely tényező), használhatóságuk korlátozott. Nem képesek a fentebb levezetett várakozásainknak még kvalitatívan sem megfelelni, mivel az egymáshoz hasonló őrléseket nem tudják megkülönböztetni (ld. 60 percnél, illetve 350 min^{-1} fordulatszámánál csoportosuló pontok az ábrákon).

A Burgio-Rojac modell használatakor az őrlés direkt műveleti változói helyett az E_b beütési energia és az E_{cum} összes közölt energia által kifeszített paramétertérben ábrázoljuk az átlagos nanocsőhosszt és a Raman hibahely tényezőt (26. ábra). E térbeli ábrákon minden kísérleti pont megkülönböztethető a többitől. Az ábrák E_b – E_{cum} vetületét szokás őrlési térképnek nevezni.



26. ábra. Átlagos MWCNT hossz (bal panel) és Raman spektrumból számított I_D/I_G hibahely tényező (jobb panel) a Burgio-Rojac modellből számított beütési energia (E_b) és kumulatív őrlési energia (E_{cum}) függvényében. A színes gömbök mért pontokat, az üres szimbólumok azok síkbeli vetületeit jelölik.

A 26. ábra bal paneljének L – E_b vetülete egy olyan csökkenő tendenciát mutat, amelyben $L=750 \text{ nm}$, $E_b < 35 \text{ mJ} \cdot \text{beütés}^{-1}$ értéknél egy jól látható lépcső is van. A lépcsőnél kisebb beütési energiáknál az átlagos csőhossz csökkenése szerény mértékű, míg az ennél nagyobb beütési energiáknál igen markáns. Ez a viselkedés jól egyezik statisztikai modellünk első jóslatával. Ezek szerint a sikeres MWCNT darabolás küszöbenergiája $35 \text{ mJ} \cdot \text{beütés}^{-1}$, amit így az irodalomban elsőként sikerült kísérletileg meghatároznunk. Egyidejűleg az L – E_{cum} vetület az összes közölt

örlési energiával exponenciálisan csökkenő átlagos csőhosszat mutat, ami megfelel statisztikai modellünk második jóslatának.

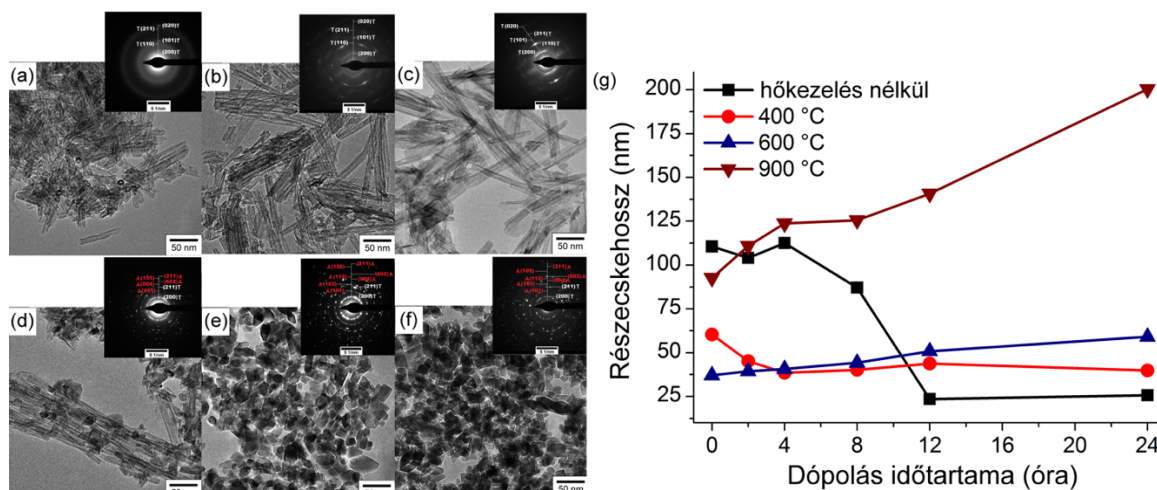
A 26. ábra jobb paneljének I_D/I_G-E_b vetülete megerősíti a 35 mJ-beütés⁻¹ küszöbenergia becslést, hiszen kisebb energiákon a nanocső amorfizálódás nem jelentős, míg nagyobb E_b értékeknél a hibahely tényező azonnal megnő az sp^3 hibridállapotú szénatomok megszorodása miatt. Az I_D/I_G-E_{cum} függvény a statisztikai modellnek megfelelően telítési görbe jellegű: a közölt energiamennyiséget növelve a kiindulási $I_D/I_G=0,7$ -ről 1,3-ra nő, majd ott stabilizálódik. Az I_D/I_G-E_{cum} és a $L-E_{cum}$ vetületeket összehasonlítva megállapítható továbbá, hogy a Raman hibahely tényező kisebb kumulatív energiánál (75 kJ·g⁻¹) megy át telítésbe, mint az exponenciális hosszcsökkenési görbe ellaposodó szakaszának kezdete (100 kJ·g⁻¹). Ez a kísérleti tapasztalat megfelel a statisztikai modell harmadik jóslatának.

Összefoglalva tehát elmondható, hogy a nanocsövek jól leírható törését kihasználva egy egyszerű statisztikai modellt állítottunk fel. Az ebből levezethető állításokat kísérletileg igazoltuk a Burgio-Rojac örlési energia térkép reprezentációban, amivel az irodalomban elsőként bizonyítottuk a Burgio-Rojac modell alkalmazhatóságát a szubmikrométeres részecskék bolygó golyósmalmos kezelésére. A munka érdekes járulékos eredménye, hogy sikerült kísérletileg megalapozott becslést adnunk a többfalú szén nanocsövek eltöréséhez szükséges beütési küszöbenergia számszerű értékére (35 mJ-beütés⁻¹) is.

6.1.6 Titanát nanoszálak dópolása nitrogénnel

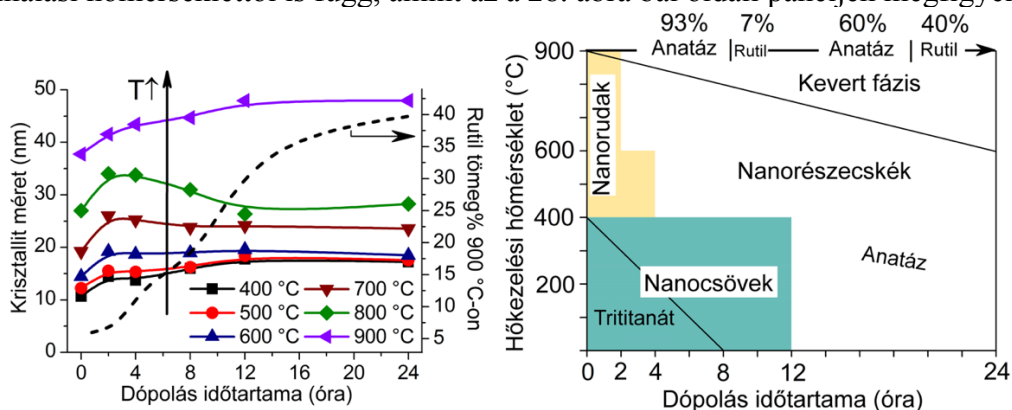
A TiO₂ fotokatalizátorként történő alkalmazására irányuló fejlesztések fő irányai: (i) az általános katalizátortulajdonságok javítása (pl. fajlagos felület vagy termikus stabilitás növelése), (ii) a TiO₂ elektronszerkezete által meghatározott fény–anyag kölcsönhatások optimalizálása. Utóbbi körbe tartozik például az elektron–lyuk pár rekombinációjának gátlása (ld. 6.2.8 TiONW-MWCNT szendvics fotokatalizátor készítése alfejezet) és a fényelnyelési sajátságok javítása, a napfény látható hullámhossz-tartományának hasznosítása. Erre általában átmenetifém ionokat [329] és/vagy nemfemes elemeket [330–333] építenek a rácsba. A nitrogén dópolás bizonyítottan javítja a látható fénnel kiváltott fotokatalitikus szervesanyag-lebontást [334], és az N-dópolt titán-dioxidok termikus stabilitása jobb átmenetifémekkel dópolt társaiknál [335]. Korábban azonban a nitrogén TiO₂ nanorészecskébe építése csak 500 °C fölötti hőmérsékleten volt megoldott [335]. Mi kidolgoztunk egy új módszert, amivel a nitrogén már 200 °C-on beépíthető trititanát nanoszerkezetekbe, majd ezek hőkezeléssel szabályozott módon alakíthatók N-dópolt anatózázzá, illetve rutillá [240ka].

Titanát nanoszerkezetekbe nitrogént juttatni a szakirodalom szerint NH₄⁺ ioncserével [336, 337], magas hőmérsékleten NH₃ gáz átáramoltatással [330] vagy N-dópolt TiO₂ kiindulási anyaggal végrehajtott hidrotermális szintézissel [338] lehet. Eljárásunkban mi 1 g, híg sósavas mosással H-formára hozott trititanát nanocsövet és 12 g karbamidot melegítettünk Teflonbéléses autoklávban úgy, hogy a szilárd anyagok nem érintkezhetek egymással. A 200 °C hőmérsékletet 2...24 óra közötti ideig tartottuk, majd a dópolt terméket 400...900 °C hőmérsékleten 1 óráig levegőben hőkezeltük. A beépülő nitrogén a karbamid hőhomlásából *in situ* keletkező ammóniából származik, melynek becsült parciális nyomása rendszerünkben 130 Pa volt. EDS elemanalízissel 2, 4, 8, 12 és 24 órás dópolás után rendre 0,11, 0,13, 0,70, 6,30 és 6,70 atom% nitrogén beépülést állapítottunk meg, ami jól egyezik az irodalomban XPS mérésekkel talált 0,5...2,5 atom% tartománnyal [338–340]. Az ammónia adszorbeálódhat a nanocsövek falán vagy a falakat alkotó titanát rétegek között [337, 338], a nitrogén pedig Bertóti és munkatársai szerint helyettesítheti az oxigént akár Ti:N=0,6:1 arányban [341], de létrehozhat Ti–O–N egységeket is [338–340].



27. ábra. Kezeletlen (a) és 2 (b), 4 (c), 8 (d), 12 (e) vagy 24 (f) óráig *in situ* keletkező NH₃-al 200 °C-on dópolt titánát nanocsövek jellemző TEM képei. Az inzert elektrondiffrakciós (ED) ábrákon "T" a trititanát, "A" az anatáz reflexiókat jelöli. A (g) ábrarész a dópolás és az azt követő hőkezelés részecskeméretre gyakorolt hatását mutatja be. Itt az adatpontokat összekötő vonalak csak vizuális segítséget jelentenek.

A 27. ábra a-f részein bemutatott TEM képek a dópolás morfológiai hatásait illusztrálják. A kezdeti 110 nm-es átlagos csőhossz 8 óra dópolással 85 nm-re csökkenthető. Ekkor még szimultán vannak csövek és izotrop nanorészecskék is a mintában, és a trititanát mellett megjelenik az anatáz kristályforma is. Hosszabb dópolás hatására a csöves szerkezet teljesen megszűnik és fokozatosan az anatáz lesz a meghatározó kristályos fázis. A (g) ábrarész azt mutatja be, ahogyan a dópolást követő kalcinálás a dópolt termékek átlagos részecskeméretét megváltoztatja. Megfigyelhető, hogy alacsonyabb hőmérsékleten méretcsökkenés történik, 600 és 900 °C-on viszont már a szinterelődés okozta méretnövekedés jellemző. A minták SEM elemzésével kvantitatíven is igazolni tudtuk, hogy a dópolási idő és a kalcinálási hőmérséklet emelése is növelik a részecskék kerektségét. Egy 0...1 kerekégi skálán [342, 343] ahol 1 jelenti a tökéletes kört, a kiindulási anyag SEM alapján mért kerekége 0,3 alatti, a dópolt és kalcinált termékeké 0,8 körüli, míg a 900 °C-on kiégetett anyagé 0,9 fölötti volt. A hőkezeléssel nyert N-dópolat TiO₂ kristallitok méretét a Scherrer-egyenlettel (35. egyenlet) az anatáz (101) reflexió félérték-szélességéből kiszámítva 10-50 nm közötti szemcseátmérőket kaptunk. A méret a dópolási időtől és a kalcinálási hőmérséklettől is függ, amint az a 28. ábra bal oldali paneljén megfigyelhető.



28. ábra. Bal panel: az anatáz krisztallitok méretének függése a N-dópolási időtől és a kalcinálási hőmérséklettől (bal oldali y-tengely). A pontokat összekötő vonalak csak vizuális segítséget nyújtanak. A szaggatott vonal a jobb oldali y skálához tartozik és a 57. egyenlet szerint számított rutil tömegarány változását mutatja a 900 °C-on hőkezelt anyagban. Jobb panel: *in situ* előállított ammónia segítségével nitrogénnel dópolt titán-oxid nanoszerkezetek morfológiai és szerkezeti átalakulásai a dópolási idő és a hőkezelési hőmérséklet függvényében.

Az ED felvételek tanúsága szerint már a dópolás hatására is megkezdődött a trititanát anatózzá átkristályosodása. Az itt használt rövid (1 óra) hőkezelés hatására anatózzá, majd részben rutillá alakul a trititanát szerkezet, ezt XRD felvételekkel bizonyítottuk. A $2\theta=25,7^\circ$ anatóz (101) reflexió csúcs keskenyedése a kristályossági fok növekedésére utal, a $2\theta=27,8^\circ$ rutil (110) reflexió megjelenése pedig a rutil kialakulását igazolja. A rutil fázis tömegaránya kiszámítható [344]:

$$W_R = \frac{A_R}{0,884 \cdot A_A + A_R} \quad (57)$$

ahol A_A és A_R rendre az (101) anatóz és az (110) rutil csúcs integrált intenzitását jelölik, a 0,884 szorzótényezőt pedig Zhang és Banfield munkája alapján használjuk [345]. A 900 °C-on kalcinált minta rutiltartalma 7 tömeg%-ról 40 tömeg%-ra nőtt a dópolási idő 0-24 óra közötti változtatásával (28. ábra bal oldali panel).

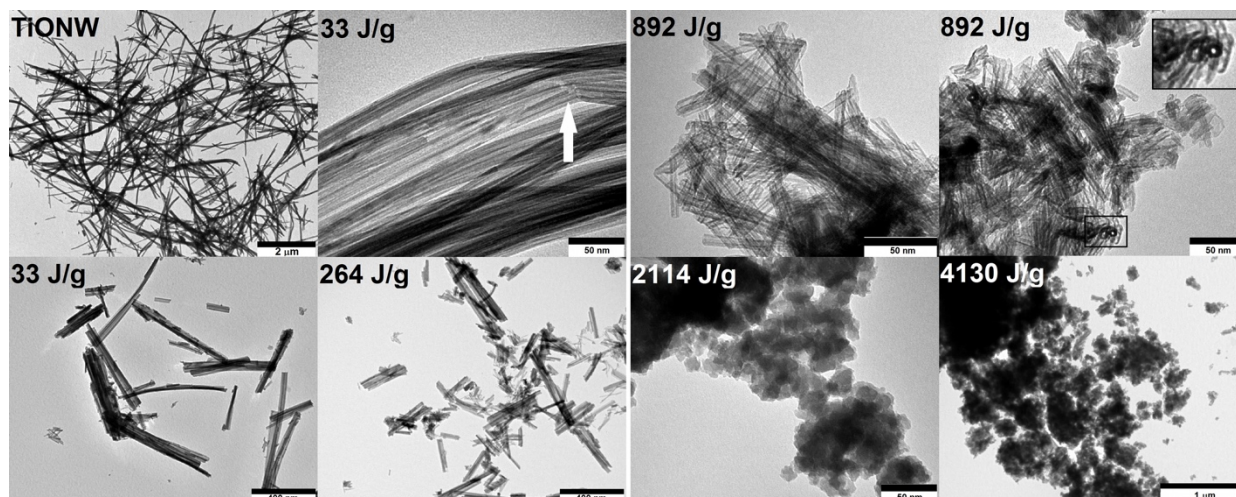
Összefoglalva elmondható, hogy sikerült nagyon alacsony hőmérsékleten (200 °C) trititanát nanocsöveket nitrogénnel dópolnunk, majd ezeket kalcinálással N-dópolt TiO₂ nanorészecskékké átalakítanunk. A dópolási idő és a hőkezelés hőmérsékletének szabályozásával képesek voltunk a rendszer morfológiai- és fázisváltozásainak felderítésére, melyeket a 28. ábra jobb oldali paneljén látható fázistérképen foglaltunk össze. Ez a fázistérkép a továbbiakban iránymutatásul szolgálhat a fotokatalitikusan aktív TiO₂ nanoszerkezetek tervezett szintéziséhez.

6.1.7 Titanát nanoszálak visszaalakítása nanocsövekké

A különböző titanát nanoszerkezetek általában egymásba alakíthatók. A lehetséges reakcióutakat összefoglaló ábráról (11. ábra) azonban feltűnően hiányzik a titanát nanoszálakat titanát nanocsövekké visszaalakító reakció. Ennek oka az, hogy a hidrotermális szintézis reakciókörülményei között a TiONW a termodinamikailag stabilabb forma: a titanát nanocsövek – általunk bizonyított [214] – nanoszállá történő aggregációjával a rendszer kb. 20 kJ·mol⁻¹ szabadenergia-nyereségre tesz szert [346]. Wangnak és munkatársainak sikerült ugyan a TiONW-t hidrotermálisan átalakítania kisebb, hosszúkás anatóz nanorészecskékké ("nanoshuttles"), de azok egyértelműen nem csöves szerkezetűek voltak [347].

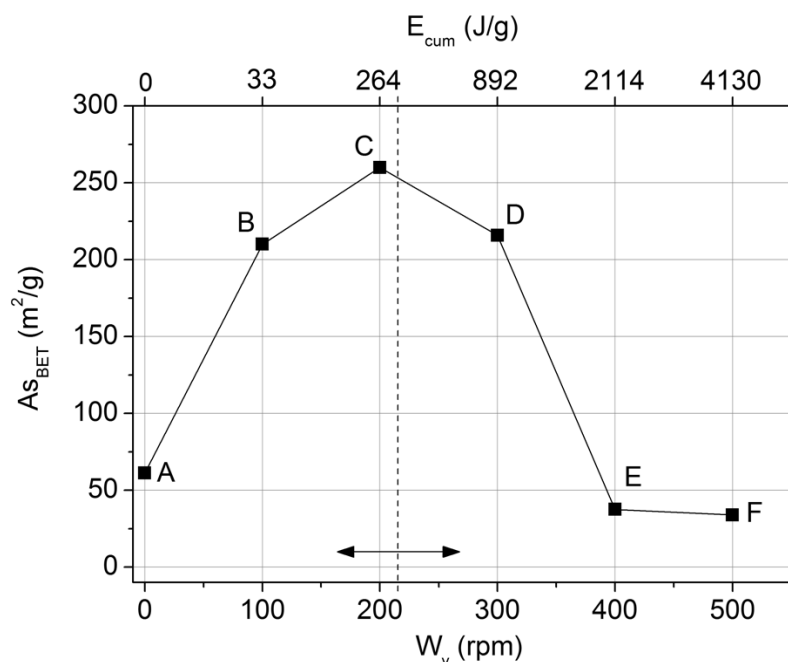
A mechanokémiai reakciók alapja, hogy a bolygó golyósmalom képes pillanatszerűen közölni nagy energiát az őrlt anyag egy kis térfogatelemével, amely így magasabb energiájú, aktivált állapotba kerül. Az őrlési körülményeket, különösen az inert mátrix és az átalakítandó anyag arányát helyesen megválasztva elérhető, hogy a rendszer "befagyjon" ebbe az állapotba úgy, hogy az energia ne az aktivált anyag egyensúlyi relaxációjával, hanem elsősorban az inert mátrixanyag felmelegítésével disszipálódjon. Ez érdekes lehetőségeket nyit meg a nem egyensúlyi átalakítások számára. Megkíséreltük a jelenséget kihasználni a TiONW $\Rightarrow$ TiONT reakcióra is.

Az egydimenziós nanoszerkezetek őrlésének leírására használható Burgio-Rojac modellel egy széles energiatartományt átfogó (1,2 mJ·beütés⁻¹...30,6 mJ·beütés⁻¹ ütközési energia, 33 J·g⁻¹...4130 J·g⁻¹ kumulatív energia) őrlési tervet készítettünk, majd ezt FRITSCH P6 bolygó golyósmalomban Si₃N₄ őrlőedényben, Si₃N₄ golyókkal, a korábban leírtak szerint előállított titanát nanoszálakat 15-15 percig őrlve meg is valósítottuk [348ka].



29. ábra. Különböző kumulatív őrlési energiaközlésnek kitett titanát nanoszálak jellemző TEM képei. A "TiONW" ábra a kiindulási anyagot, a 892 J/g jelzésű kép inzerije pedig az ezzel az energiával létrehozott mintában megtalálható cső keresztmetszeti terméket mutatja. A fehér nyíl egy jellegzetes törési helyre mutat.

A 29. ábra mutatja a kiindulási TiONW-nek és az őrlés termékeinek jellemző TEM képeit. Megfigyelhető, hogy a kezdetben 45...90 nm átmérőjű, 1...5 μm hosszú titanát nanoszálak már a legkisebb energiaközlés hatására eltörtek 100...680 nm hosszú darabokra, de vastagságuk ekkor még nem csökkent jelentősen (18...50 nm). Az őrlési energiát 264 $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ -ra növelve a rövidülést (70...500 nm hossz) már egyértelmű vékonyodás (18...30 nm átmérő) is kíséri. A 892 $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ kumulatív energiánál (11 $\text{mJ}\cdot\text{beütés}^{-1}$) kapott termékre azonban már nemcsak a további nanoszál aprózódás a jellemző: az anyag a titanát nanocsövek jellegzetes képét mutatja. A nanorészecskék hossza 40...80 nm, átmérőjük 5...8 nm és egyértelműen mindkét végükön nyitott, kör keresztmetszetű csöves szerkezetűek. Az őrlési energiát tovább növelve a csöveket felváltják az amorf, izotróp nanorészecskék. A TEM észleléseket a fajlagos felület mérések is megerősítették. Amint a 30. ábrán látható, már a kis energiájú őrlés is új adszorpciós centrumokat szabadít fel, ami a fajlagos felületet azonnal megnöveli ("B" pont). A legnagyobb fajlagos felületet a vékony nanoszál-töredékből álló "C" mintánál mértük. A "D" minta titanát nanocsövekből áll, melyeknél a felület egy része a spirális feltekeredés miatt elérhetetlen, így ott kismértékű fajlagos felület csökkenés mérhető. Az "E" és "F" minták már agglomerált titanát nanorészecske-halmazokból állnak, ezért ezeknél a fajlagos felület tovább csökken és – hasonló átmérőjüknek megfelelően – a kiindulási TiONW mintáéhoz válik hasonlóvá.



30. ábra. Titanát nanoszálak őrlési termékeinek fajlagos felülete a bolygó golyósmalom napkerekének fordulatszáma függvényében.

A termékek itt nem bemutatott XRD vizsgálata alapján az "A"..."D" minták egyértelműen titanátként azonosíthatók a $9,6^\circ$, $26,3^\circ$ és $49,6^\circ$ reflexióik alapján. Az "E" mintában ugyanezek a reflexiók gyengébben és kiszélesedve jelentkeznek, ami részleges amorfizációra utal. Az "F" minta készítéséhez befektetett energiamennyiség már elegendő volt a titanát $\rightarrow$ rutil átkristályosodáshoz: ez a minta a $27,5^\circ$, $36,2^\circ$, $41,3^\circ$ és $54,3^\circ$ reflexiói alapján rutilként azonosítható.

Mindezek alapján a mechanokémiai reakciósor a következőképpen értelmezhető. Bár már kis energia ($1,2 \text{ mJ}\cdot\text{beütés}^{-1}$) is kiválthatja a lapokból összeépült titanát nanoszálak delaminálódását, alacsony őrlési energiánál inkább a hossz tengely menti száltörés a meghatározó folyamat. $1 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ körüli energia befektetése esetén a delamináció válik dominánssá. A keletkező titanát lapok a pillanatszerű befagyasztás miatt nem tudnak többé újra nanoszállá összeállni, hanem egyedileg nanocsövekké feltekeredve minimalizálják felületi szabadenergiájukat. Legalább $2 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ őrlési energia befektetése esetén elég sok ütés éri a rendszert ahhoz, hogy a delaminálódott titanát lapok és/vagy a belőlük átmenetileg képződött titanát nanocsövek kisebb, izotróp titanát nanorészecskékké aprózódjanak. Még nagyobb energiaközléssel a titanát nanorészecskék rutillá kristályosíthatók át az irodalmi tapasztalatoknak megfelelően [349]. E reakciósor 2013-as publikálásával az irodalomban elsőként bizonyítottuk kísérletileg a $\text{TiONW} \Rightarrow \text{TiONT}$ átalakítás lehetőségét, ezzel mintegy behelyezve egy hiányzó darabot a titanát nanoszerkezetek interkonverziós kirakójátékába.

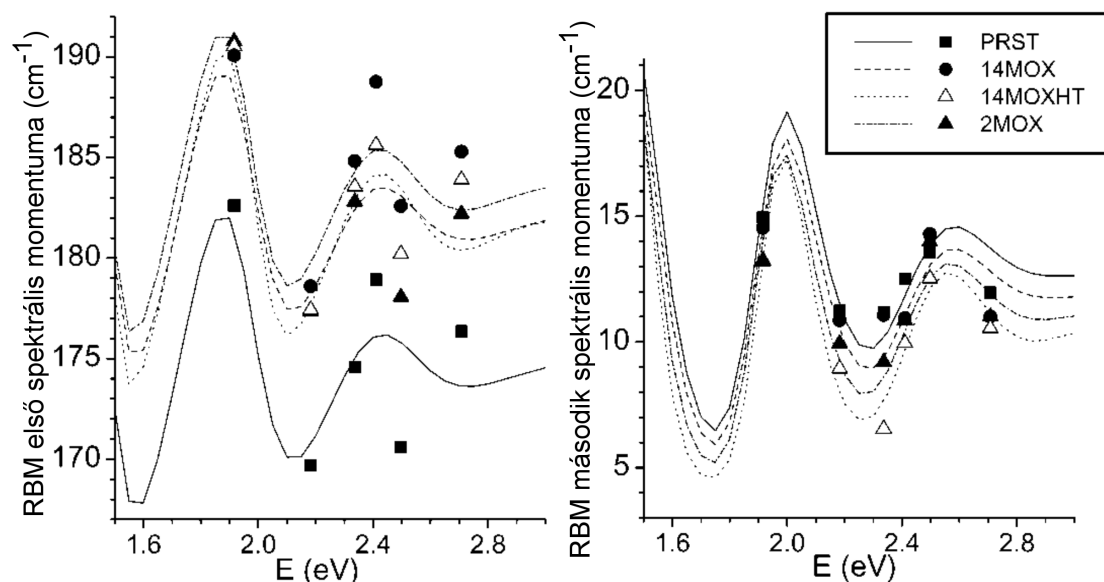
6.2 1D anyagokból felépülő hálózatok tulajdonságainak hangolása

Az 1D nanoszerkezetek hálózatba rendezése lehetőséget nyit a tulajdonságok olyan finomhangolására is, amelyek egyetlen nanocső esetén nem lennének megoldhatók. Ebben a fejezetben a véletlenszerű orientációjú szén nanocső és titanát nanoszál hálózatok viselkedésének tudatos befolyásolására irányuló eddigi munkám eredményeit foglalom össze. Megmutatom, hogy a rendszerek morfológiai sajátosságai (az alkotó 1D objektumok aggregáltsági foka, a rendszer pórusméret-eloszlása és vertikális rendeződése) és elektromos vezetőképessége a kiindulási anyagok kémiai és fizikai előkészítésével, valamint a hálózatalkotás folyamatának műveleti paramétereivel szabályozhatók. Bizonyítom, hogy a már létrejött szén nanocső hálózatok elektromos vezetőképessége utólag is módosítható elektrondonor, elektronakceptor és piezo-, illetve piroelektromos dópolókkal. Végül a titanát alapú nanoszálakat és a többfalú szén nanocsőveket egységes fotokatalitikus rendszerré összefogó szendvicsszerkezeteket tárgyalom, amelyek éppen a fotokatalitikusan aktív TiO_2 egydimenziós volta miatt viselkednek bizonyos szempontból előnyösebben a hasonlóan épített, de izotróp Degussa P25 nanorészecskéket tartalmazó rendszerekénél.

6.2.1 Egyfalú szén nanocsövek kötegvastagságának befolyásolása

A legegyszerűbb szén nanocső hálózatot egyfalú szén nanocsövek kötegbe rendezésével kaphatjuk. Ekkor a hálózati tulajdonságok hangolása a köteg vastagságának szabályozását jelenti [273]. Kutatómunkám korai szakaszában kezdte a szén nanocsöves közösség az általános elterjedt savas/oxidatív SWCNT tisztító módszereknek [350–353] a nanocsövekre gyakorolt hatásait vizsgálni [354ka]. Shelimov és munkatársai TEM képelemzéssel kapcsolatot találtak a HNO_3 kezelés és az SWCNT kötegek vastagsága között [355], Bower és munkatársai pedig XRD mérések alapján vélték úgy, hogy a köteg csökkentő terébe HNO_3 molekulák épülhetnek be [356].

Ívkiűléssel előállított egyfalú szén nanocsöveket nátrium-dodecilszulfát vizes oldatával mostunk, centrifugáltunk és szárítottunk, majd Holzinger módszerével salétromsavval kezeltük őket [357]. A kezeletlen mintát "PRST", a 2,6 M HNO_3 oldatban 11 óráig reagáltatott "2MOX", a 14,3 M HNO_3 -ban 3 óráig kezeltet "14MOX", utóbbinak 12 órán át 800 °C-on vákuumban hőkezelt származékát pedig "14MOXHT" jelöléssel láttam el. A karboxil funkciós csoport beépülését (2MOX és 14MOX) és részleges eltávolíthatóságát (14MOXHT) infravörös spektroszkópiával, az egydimenziós anyagokra jellemző elektronszerkezet megmaradását pedig a 0,7, 1,2 és 2,5 eV (félvezető SWCNT-k), illetve 1,8 eV (fémes vezető SWCNT-k) energiájú Van Hove szingularitások közötti átmenetek UV-Vis-NIR detektálásával bizonyítottam. A rezonancia Raman spektrumot hat különböző gerjesztő lézerrel ($\lambda=457, 496, 514, 530, 568, 647$ nm) mértem a lélegzőrezgés (RBM), a D sáv és a G sáv tartományában. A G sávot komponenseire bontva illesztettem (457...568 nm: 6 db Lorentz görbe; 674 nm: 3 db Lorentz- + 1 db Fano-görbe [128]). Az illesztett komponensek a kísérleti hibán belül megegyeztek, így bizonyítani tudtam, hogy a Raman spektrumban nincs jele egy esetleges HNO_3 interkaláció okozta dópolásnak. Az RBM tartomány első és második spektrális momentuma (27. egyenlet) a Kuzmany és munkatársai által leírt módon oszcillálva változott a gerjesztő lézer energiájával (31. ábra) [305].



31. ábra. A salétromsavas kezelés hatása az egyfalú szén nanocsövek Raman lélegző rezgés tartományának első és második spektrális momentumára a gerjesztő lézer energiájának függvényében.

Az oszcilláció fázisának megváltozása vagy az első momentum lefelé tolódása arra utalna, hogy a savas oxidatív kezelés szelektíven megsemmisítette a kisebb átmérőjű SWCNT-k egy részét. Az első momentum határozott felfelé tolódása utalhatna a nagy átmérőjű nanocsövek szelektív oxidációjára, de ezt a lehetőséget kizárhatjuk; jól ismert, hogy az SWCNT-k reakcióképessége az átmérő növekedésével csökken [358]. Tehát ha a kis átmérőjű csövek is megmaradtak, akkor a nagyok aránya biztosan nem csökkent. Ezek szerint az első momentum növekedése azt jelzi, hogy a csövek közötti csatolás változott meg (erősödött).

A 31. ábrán egyértelmű az első momentum nagyobb hullámszámok felé tolódása, és az is, hogy közben az oszcillációk fázisa nem változik meg. A Kuzmany-csoport korábbi munkája alapján [305] a spektrális momentum lézerenergia-függésének illesztési paramétereiből az átlagos SWCNT átmérő és az átmérőeloszlás szélessége mellett a C_2 cső-cső csatolási állandó is kinyerhető, ahogyan ezt a 4. táblázat 1-3. oszlopában megmutatom. Henrard és munkatársai nyomán a csatolási állandóból az egy köteget alkotó egyedi SWCNT-k N darabszáma, majd ebből a köteg d_{bundle} átmérője is kiszámítható [359]. Ezeket mutatja a 4. táblázat 4-5. oszlopa.

Azonosító	d (nm)	σ (nm)	C_2 (cm ⁻¹)	N	d_{bundle} (nm)
PRST	1,44	0,13	9,2	5	4,7
14MOX	1,45	0,13	14,3	34	12,5
14MOXHT	1,45	0,11	14,5	38	13,3
2MOX	1,45	0,12	15,7	98	21,4

4. táblázat. SWCNT minták Raman RBM elemzésből számított átlagos átmérője (d), annak standard deviációja (σ), továbbá a nanocső-köteg cső-cső csatolási állandója (C_2) és a belőle számolható kötegleírók értéke.

Egyértelmű a kapcsolat a salétromsavas kezelés és a nanocső köteg átmérője között. A kötegek az oxidációtól megvastagodnak, és nem nyerik vissza eredeti átmérőjüket a karboxilcsoportok részleges termikus eltávolításakor sem [360ka]. A vastagodás legvalószínűbb oka az, hogy a SWCNT felületen az oxidáció miatt képződő karboxilcsoportok között erős másodrendű kötések alakulhatnak ki. Az így elérhető entalpianyereség túlkompenzálja a rendeződés kedvezőtlen entrópiaváltozását, így az eredetileg véletlenszerű elhelyezkedésű

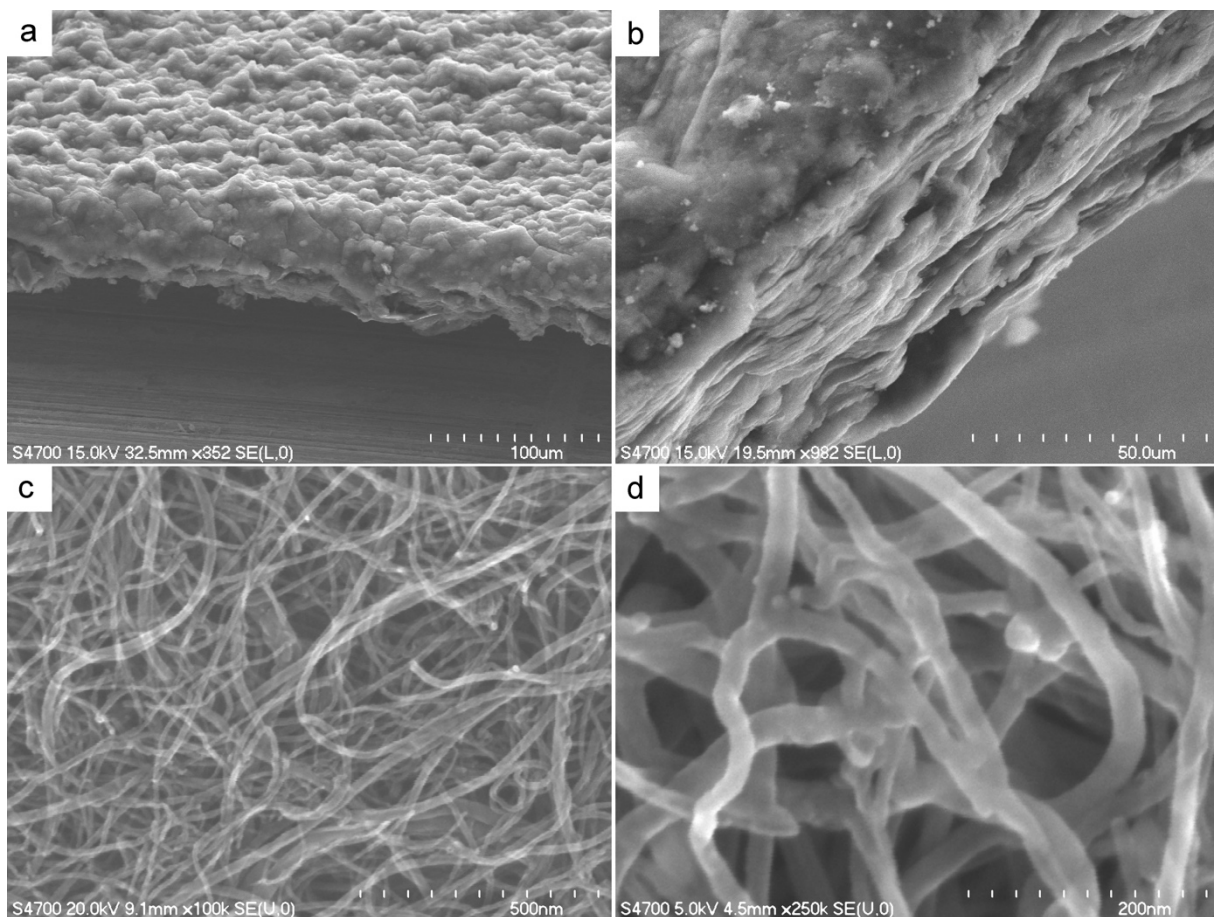
nanocsövek hossztengeleyükkel párhuzamos rendeződése termodinamikailag kedvezményezett lesz. Ezek a megállapítások összhangban voltak Shelimov TEM eredményeivel, saját SEM megfigyeléseinkkel és a minták THF oldószerben való szolvatálására tett kísérleteink tapasztalataival is [355].

6.2.2 Önhordó szén nanocső film (BP) előállítása

A szén nanocsövekből szűrővel készíthető önhordó film, azaz a buckypaper (BP, ld. 1. Nevezéktani megjegyzések) a csőkötegeknél sokkal komplexebb hálózatot jelent. Szabad szemmel ezek egyszerűen fekete, hajlékony, papírszerű korongoknak látszanak, részletes vizsgálatuk azonban számos érdekes tulajdonságukra derített fényt.

Bár a szén nanocsöveket közismert modelljeik alapján abszolút hidrofób anyagoknak tekinthetnénk, a gyakorlatban előállítási és tisztítási módjuktól függően akár hidrofilként is viselkedhetnek. Ennek okai a felületi sp^3 hibahelyek, az ezekhez kapcsolódó funkciós csoportok és a felülethez másodrendű kötésekkel tapadó amorf szénformák ("carbon debris" vagy "Schmutz"). Mi mutattuk meg, hogy posztisztetikus hőkezeléssel a hidrofil-hidrofób arány szabályozható [107ka] és hogy a felületi amorf szénformáknak nagyon komoly hatása van az MWCNT katalizátorhordozók viselkedésére [361ka]. Mindez döntően befolyásolja a nanocsövek diszpergálhatóságát, ezért a BP előállítás első, kritikus lépése az oldószerválasztás, amit a megfelelően stabil MWCNT szol elkészítése követ. Munkám korai szakaszában N,N-dimetilformamidból és acetil-acetonból szűrt BP mintákkal dolgoztunk, majd nanocsőforrás-váltás miatt áttértünk a vizes szolokra. Az 50 cm^3 oldószerben tipikusan 2-20 mg MWCNT-t tartalmazó szolokat 30 percig ultrahangos fürdőben szonikálva homogenizáltuk, majd $0,45\text{ }\mu\text{m}$ névleges pórusátmérőjű nylon membránszűrőn 1 atm nyomáskülönbséggel átszűrtük.

A 32. ábrán néhány jellegzetes SEM felvétellel mutatom be a BP legfontosabb morfológiai tulajdonságait. Látható, hogy a szabad szemmel simának tűnő felület valójában kb. $10\text{ }\mu\text{m}$ magasságú kiemelkedéseket tartalmaz, a BP oldalnézete pedig réteges szerkezetet mutat. Ez váratlan, hiszen a leszűrt nanocső szolok homogének voltak, és a szűrési jelleggörbék (ld. alább) is homogén szűrőlepenyékre utaltak. Egy-egy réteg kb. $1\text{ }\mu\text{m}$ vastag, a rétegek között pedig lazábban összerendezettnek látszó MWCNT-k láthatók. Ez a szerkezet úgy magyarázható, ha feltételezzük, hogy a BP-t alkotó nanocsövek szűrés közben rugalmas "szelepként" viselkednek, a makroszkopikusan állandó Δp nyomáskülönbség pedig lokálisan fluktuál. Az 1. fázisban a szívóhatás nagyobb, így a szűrőn viszonylag tömör nanocsőréteg keletkezik. Ennek permeabilitása kisebb, mint az MWCNT halmaz átlagáé, ezért a réteg helyileg "bezárja a szelepet". Így a második fázisban szűrődő nanocsövek kisebb Δp -t érzékelnek és emiatt lazább réteggé válnak ki a szolból. Közben a tömörebb réteg az őt alkotó nanocsövek rugalmassága miatt nyitottabb szerkezetűvé relaxál, ami újra megnöveli a lokális Δp -t és a ciklus újratekődik. Vékony BP-k esetén ez a jelenség szerkezetmeghatározó lehet, míg vastagabb mintáknál a fluktuációs effektus vélhetően egyre inkább pufferelődik. A magyarázat helyességére utal a SEM méréstől függetlenül az, hogy hat különböző gáz effektív diffúziós állandója a BP vastagságának növekedésével párhuzamosan csökkent, majd stabilizálódott $150\text{ }\mu\text{m}$ BP vastagság fölött (ld. 6.3.1 1D nanostruktúra hálózatok gázáteresztő képessége alfejezet).



32. ábra. DMF-ből szűrt 5 mg tömegű BP jellemző SEM képei (a-c). A d) panel képe egy acetil-acetonból szűrt 5 mg-os BP-ről készült.

A BP felületére merőleges irányból készített SEM felvételeken (32c-d. ábra) látható, hogy a membránok nanocsövek véletlenszerű halmazai. Bennük a nanocsövek szabálytalan mezo- és makropórusokat határolnak. Nagyszámú SEM képsorozat pórusátmérő hisztogramját, képi fraktáldimenzióját (átlagosan 1,82) és translációs invarianciáját (átlagosan 0,55) számszerűen jellemezve megállapítottuk, hogy sem a szolkészítéshez használt oldószer, sem a szonikálási idő, sem az átszűrt MWCNT tömege nem befolyásolják lényegesen a BP pórusrendszerét. Erre utal az is, hogy a DMF-ből és a acetil-acetonból szűrt BP-k egymásnak megfelelő szűrési paraméterei abszolút értékeikben is jól egyeznek, és ami még fontosabb, ugyanazokat a vastagságfüggő trendeket mutatják (ld. alább).

A BP előállítási folyamatot kvantitatívan jellemeztük a szűrlettérfogat – idő szűrési jelleggörbe mérésével, amit a Carman-szűrőegyenlettel^{xxix} illesztettünk. A V [m³] szűrlet összegyűjtéséhez szükséges t [s] idő A [m²] felületű szűrőt használva:

$$t = \frac{\eta}{\Delta p} \left[\frac{\alpha \cdot c}{2} \left(\frac{V}{A} \right)^2 + R_m \left(\frac{V}{A} \right) \right] \quad (58)$$

ahol η a nanocső szol viszkozitása [Pa·s], c pedig a koncentrációja [kg·m⁻³], α [m·kg⁻¹] a fajlagos szűrőlepleny-ellenállás és R_m [m⁻¹] a szűrőrendszer ellenállása.

^{xxix} Az egyenlet használatához fel kell tételeznünk, hogy a szűrőlepleny összenyomhatatlan, és egyforma méretű, nem deformálódó részecskékből áll. MWCNT szűrés esetén ezek a feltételek természetesen nem teljesülnek maradéktalanul, de kísérleti tapasztalataink szerint a Carman-egyenlet így is jó közelítést adott.

$$\alpha = \frac{k(1-\varepsilon)\omega^2}{\varepsilon^3 \rho_s} \quad (59)$$

Itt ε a szűrőlepeny szabad térfogati hányada (porozitása), ω a szűrt részecskék fajlagos felülete, ρ_s a szűrt anyag sűrűsége, k pedig egy illesztési állandó.

A szűrési paraméterek értékeit az 58. egyenlet illesztésével számítottam [362ka] és az 5. táblázatban közlöm.

Azonosító	Vastagság (μm)	Felületi sűrűség ($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$)	α ($10^{12} \text{ m}\cdot\text{kg}^{-1}$)	R_m (10^{10} m^{-1})
DMF3	60	1,13	17,4	8,47
DMF5	97	2,83	14,6	8,41
DMF7	133	3,96	8,58	6,47
DMF10	186	5,66	4,76	8,58
DMF12	222	6,79	4,39	7,47
DMF15	276	8,49	3,80	6,83
DMF20	365	11,32	3,20	7,68
Acac2	115	1,13	13,7	3,52
Acac3	125	1,70	7,01	4,34
Acac5	160	2,83	4,58	2,97
Acac10	250	5,66	5,38	4,32
Acac15	315	8,49	5,26	3,72

5. táblázat. Az általunk készített BP minták legfontosabb jellemzői SEM képelemzés (1-2. oszlop) és szűrési kísérletek (3-4. oszlop) alapján. A "QQQx" azonosítóban az x a BP tömegét adja meg mg egységben. QQQ=DMF N,N-dimetil-formamidból, QQQ=Acac jelölés pedig acetyl-acetonból szűrt membránokat jelöl.

A szűrőrendszer ellenállását leíró R_m konstans a szűrési művelet elméletének megfelelően csak az oldószer-szűrőmembrán kölcsönhatástól függ. Így kellene viselkednie az α fajlagos szűrőlepeny-ellenállásnak is, ezért oldószersorozaton belüli csökkenése a BP tömegének (vastagságának) növelésével magyarázatra szorul. A legkézenfekvőbb azt feltételeznünk, hogy a Carman-egyenlet érvényességének van egy alsó határa, aminél vékonyabb szűrőlepenyekre nem használható ez az egyszerű szemempirikus leírás. Méréseink alapján MWCNT szűrőlepenyekre ez a határ kb. 150 μm lehet. Ez a gondolat nem idegen a szakirodalomtól sem, hiszen folyamatosan jelennek meg az egyenlet érvényességét értékelő munkák – igaz, nem nanostrukturált szűrőanyagokra, hanem pl. pórusos homokkőre [363] vagy szimulált absztrakt hálózatokra [364]. Az érvényességi problémák gyökere az, hogy a Carman-egyenlet a minta valamennyi geometriai jellemzőjét az egyetlen k faktorba sűríti, így nem tudja a szűrőlepenyek összes morfológiai sajátosságát figyelembe venni [365]. Maga Carman is [366], majd később pl. Ruth és munkatársai [367], valamint Yazdchi és munkatársai [368] is megkísérelték k felbontását egy pórusalaktól és egy kanyarulatosságtól függő tagra, de ezek a formalizmusok nem terjedtek el széles körben. Megjegyzendő még, hogy a 59. egyenletben szerepel a szűrt részecskék fajlagos felületének négyzete is. Míg a Carman idejében ismert^{xxx} szűrhető anyagok fajlagos felületei kicsik és egymáshoz nagyon hasonlóak voltak, a nanotechnológia térnyerésével ez már közel sincs így (ld. 2.8 Nanostrukturák fajlagos felülete alfejezet) és ez numerikus instabilitást okozhat az 59. egyenletben.

Kísérleti tapasztalatunkat magyarázhatjuk úgy is, hogy a Carman-egyenletet a legvékonyabb szűrőlepenyekre is alkalmazhatónak tekintjük, de figyelembe vesszük Yazdchi és

^{xxx} Természetesen Carman idejében a kolloid rendszerek már ismertek voltak, de még nem volt igény a szűrőszűrővel történő átalakítására makroméretű nanopórusos testté.

munkatársainak az egyenlettel kapcsolatos, speciálisan szálak anyagok véletlen hálózataira vonatkozó véges elem modellezési eredményeit [368]. Megállapították, hogy az ilyen rendszerek kanyarulatossága nem állandó, hanem a $0,5 < \varepsilon < 0,95$ tartományban lineárisan (kb. -0,5 meredekséggel) csökken a szabad térfogati hányad növelésével. Nagyon nagy porozitású szűrőlepletyekre az eredeti Carman-egyenletet is érvényesnek találták, mivel ekkor a szilárd anyag szerkezetéből eredő hatások eljelentéktelenednek, $\varepsilon < 0,4$ esetén pedig az általuk javasolt módosított alakfaktorról sem elég pontos a Carman-féle leírás. Ha az MWCNT szűrés fentebb leírt "rugalmas szelep" modelljét elfogadva a BP-t váltakozva kisebb és nagyobb porozitású rétegek halmazának tekintjük, úgy a Yazdchi-elmélettel már érthetővé válik a fajlagos szűrőleplety-ellenállásnak az 5. táblázatban leírt anomáliás viselkedése. Ebben az esetben a kísérletileg talált 150 μm vastagság az a határ, aminél vastagabb MWCNT halmazokban szűréskor már nem érvényesül a szelephatás, és ezért minden további réteg az alatta levővel egyező porozitással épül a BP tetejére.

A BP készíttéssel kapcsolatos megfontolások végén megemlítem még, hogy a BP felületére impulzuslézeres leválasztással vékony ($\sim 5 \mu\text{m}$), pórusos Teflonrétegek építhetők. Így elektromosan szigetelő, de gázmolekulák számára átjárható rétegekkel választhatunk el például különbözőképpen funkcionizált BP-eket [354ka]. Ezeket a kísérleteket a Dr. Hopp Béla csoportja végezte, a Teflon ráépítési módszer az ő MTA doktori értekezésének része. Az én csoportom a Teflonnal bevont, majd 320 °C-on hőkezelt BP-k gázpermeabilitását mérte. Ezeket az eredményeinket a 6.3.1 1D nanostruktúra hálózatok gázáteresztő képessége alfejezetben ismertetem.

6.2.3 Egyfalú szén nanocső hálózatok szelektív dópolása

A szén nanocső kutatás korai szakaszában a BP általában egyfalú szén nanocsővekből készült [142]. Az ilyen mintákban a hálózat két szinten szerveződik: az egyedi nanocsővek kötegekbe rendeződnek, a kötegek pedig a MWCNT-BP-hez hasonlóan véletlenszerű nanopórusos rendszert alkotnak. Ez kiváló lehetőséget teremt a BP tulajdonságainak tudatos hangolására, ami aztán az SWCNT-k Raman spektrumának változásai alapján kísérletileg is jól követhető. Saját munkám az SWCNT-BP elektronszerkezetének tervezett változtatására irányult, amit a rendszer n- és p-típusú dópolásával valósítottam meg.

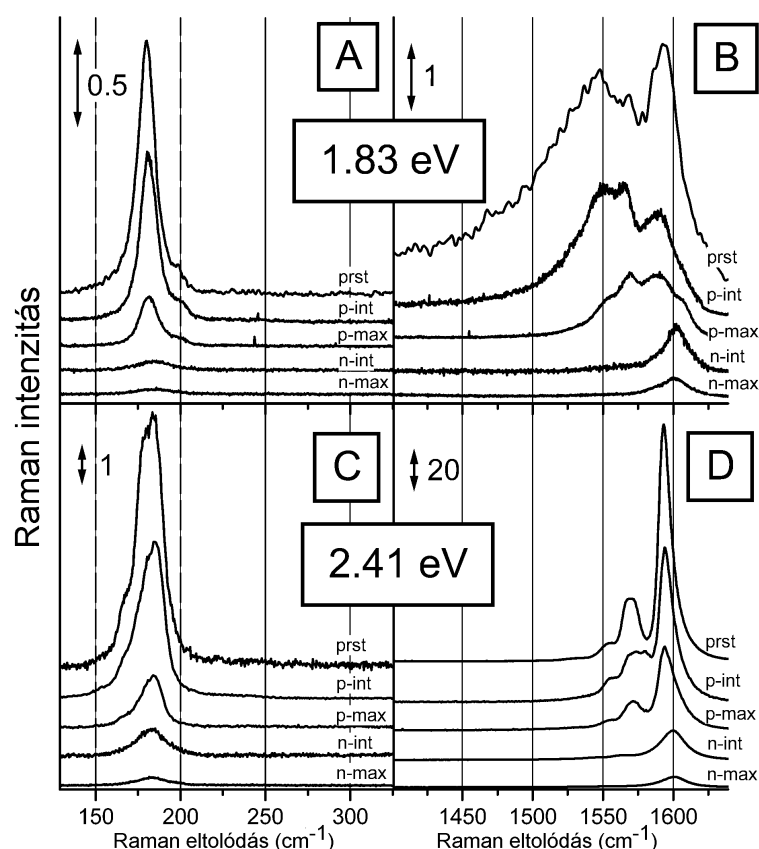
6.2.3.1 HiPco nanocsővek átmérőszelektív dópolása

A szén nanocsővek kovalens funkcionizálása mindenképpen megzavarja a csőfal sp^2 hibrid szerkezetét, ezért a CNT hálózatok tulajdonságainak hangolásában fontos szerepe van a nemkovalens módszereknek, így a rács n- és p-típusú dópolásának is. Előbbi elektrondonorokkal (pl. alkálifémek), utóbbi elektronszeptorokkal (pl. bróm) valósítható meg úgy, hogy az anyagot az SWCNT falakkal – ideális esetben a nanocsőköteg belső csatornáiban – érintkezésbe hozzuk. A belső csatornák mérete a kötegalkotó SWCNT-k átmérőjétől függ, ezért dópolással elvi lehetőségünk biztosan van arra, hogy a mintán belül szelektíven csak bizonyos átmérőjű nanocsővek tulajdonságait változtassuk meg. A dópolás reverzibilis: a bejuttatott módosítók eltávolításával (pl. melegítéssel vagy kémiai reakcióval) visszanyerjük az eredeti nanocsőveket. A HiPco módszerrel előállított SWCNT minták átmérőeloszlásuk nagy szélessége (ld. 6.1.3 HiPco egyfalú szén nanocsővek Raman spektrumának elemzése alfejezet) miatt különösen sokféle nanocsövet tartalmaznak, ezért ideális alanyok voltak az átmérőszelektív dópolás gyakorlati kivitelezhetőségének bizonyítására. Ez az irodalomban elsőként a mi részletes Raman spektroszkópiai méréseinkkel sikerült [369ka].

BP-t készítettünk a Carbon Nanotechnologies cégtől vásárolt HiPco nanocsővekből ($d=1,0 \pm 0,2 \text{ nm}$) és a Kataura professzor laboratóriumában PLV eljárással készített, referenciaként használt $1,3 \pm 0,1 \text{ nm}$ átmérőjű SWCNT-ből is, majd ezeket egy speciálisan a dópolás *in situ* tanulmányozására épített spektroszkópiai kriosztát mintatartójára rögzítettük. N-típusú dópoláshoz 99,95% tisztaságú fémkáliumot, p-típusúhoz pedig 99,99%-os vízmentes FeCl_3 -at

tettünk a kriosztát zárható kamrájába Ar védőgáz alatt. A rendszert szobahőmérsékleten 24 óráig tartottuk $5 \cdot 10^{-5}$ Pa-nál jobb dinamikus vákuumban, majd a mintákat 300°C -ra, a dőpoló anyagok kamráját pedig az anyag szublimációs hőmérsékletére fűtöttük és a kamrát a mintatartóval összenyitottuk. A gázfázisból a mintára kondenzáló anyagokkal a maximális dőpolást 24 óra alatt érték el. A reakció végét a minták elektromos ellenállásának és 676 nm -es hullámhosszú gerjesztő lézerrel mért Raman spektrumának stabilizálódása jelezte. A dőpolatlan és a maximális dőpoltsági fokú állapot között egy köztes állapotban, 12 órányi reakció után is végeztünk Raman méréseket, ezeket "int" címkével jelölöm. A spektrumokat 514 és 676 nm -es gerjesztéssel, 180 fokos visszaszórási geometriában vettük fel Dilor xy spektrométerrel. Azért választottuk éppen ezeket a hullámhosszakokat, mert a minták átmérőeloszlása és a 9. ábra alapján várható volt, hogy a zöld lézerrel a PLV mintában a félvezető nanocsövek E_{sc}^{33} elektronátmenete, a HiPco mintában pedig a fémesen vezető nanocsövek E_m^{11} átmenete lép rezonanciába. A vörös lézertől ezzel szemben a PLV minta fémes (E_m^{11}) és a HiPco minta félvezető (E_{sc}^{22}) csövei Raman spektrumának rezonanciaerősítését vártuk, így mindkét nanocsőtípus viselkedését jellemezni tudtuk [370ka].

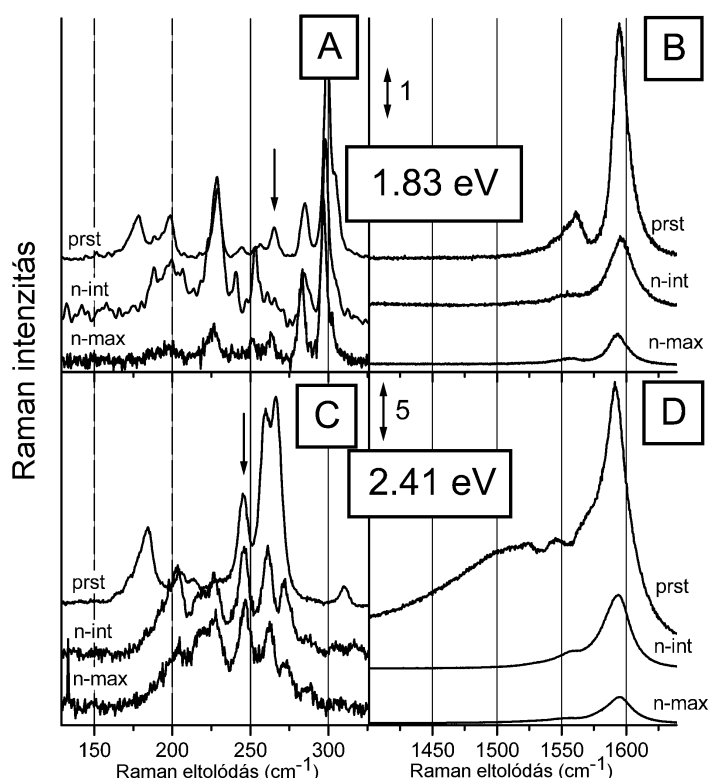
Az n-típusú dőpolás elektronokat juttat a vezetési sávba, a p-típusú pedig kiüríti a vegyértéksávot. Mindkét esetben eltolódik a Fermi-szint, javul az elektromos vezetőképesség és csökken a gerjesztő lézerrel rezonanciába lépni képes elektronátmenetek lehetősége, így a rezonancia Raman spektrum jelintenzitása gyengül^{xxx} [371]. Kísérletünkben az elektromos ellenállás a kiindulási érték $1/20$ -ára csökkent a dőpolás végére.



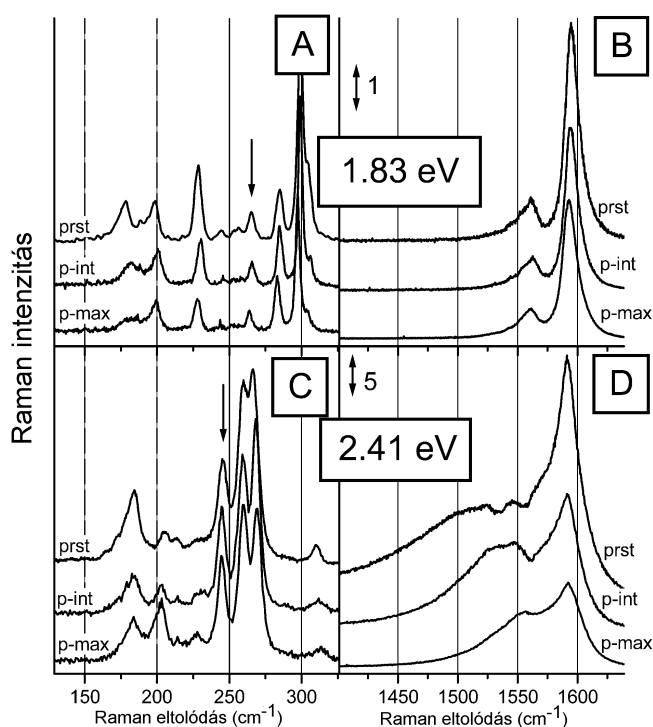
33. ábra. PLV módszerrel előállított egyfalú szén nanocsövek Raman RBM (bal) és G sáv (jobb) spektrumának változása dőpolás hatására. A "prst" jelölés a kiindulási anyagot, az "int/max" címke a köztes/maximális dőpolási szintet, az n/k jelölés pedig a dőpoló anyagot (K/FeCl_3) jelöli.

^{xxx} A Raman spektrumok abszolút intenzitásai általában nem hasonlíthatók össze olyan direktén, mint pl. az infravörös abszorbananciák. Ebben az esetben azért élhettünk mégis az összehasonlítás lehetőségével, mert a rendszer geometriájának, valamint a gerjesztő lézer teljesítményének és a detektor működésének nagy stabilitása ezt lehetővé tette. Ezt a mérés előtt külön stabilitásvizsgálattal ellenőriztük.

A 33. ábrán a PLV módszerrel készített SWCNT minta dópolása követhető. Vörös lézerrel gerjesztve a G sávot a Fano-vonal (BWF) dominálja. Mivel ez az E_m^{II} elektronátmenethez köthető ami dópoláskor gyorsan lehetetlenné válik, ezért a kisméretű káliummal való reakciókor már köztes dópolásnál (n-int) sem látható a Fano-vonal. A FeCl_3 lassabban diffundál, ezért a p-int spektrumban a Fano-csúcs kisebb intenzitással ugyan, de még megfigyelhető. Ezeken a spektrumokon nem észleltünk a Rao és munkatársai által leírt sáveltolódásokat [372], csak a Bendiab Li dópolásos munkájához hasonló intenzitáscsökkenéseket [371]. Zöld lézerrel mérve a PLV SWCNT minta G sávjának intenzitása úgy csökken, hogy közben a két fő komponens (1595 cm^{-1} és 1565 cm^{-1}) intenzitásának aránya nem változik. A lélegző rezgés tartományt a PLV mintában egyetlen csúcs dominálja 182 cm^{-1} -nél. Ennek intenzitása mint p-, mind n-dópolásnál eltolódás és szimmetriavesztés nélkül csökken. PLV módszerrel előállított egyfalú szén nanocsövek esetén tehát nem találtunk átmérőszelektív dópolásra utaló bizonyítékot.



34. ábra. HiPco módszerrel előállított SWCNT-k Raman spektrumai kálium dópolás közben (int) és a reakció végén (max). Az RBM sávokat az $1,83\text{ eV}$ és a $2,41\text{ eV}$ gerjesztő lézer energiákon mért spektrumban rendre a 265 cm^{-1} és 245 cm^{-1} csúcsok intenzitására normáltam. A G sáv csúcsainak abszolút intenzitása egy sorozaton belül közvetlenül összehasonlítható.



35. ábra. HiPco módszerrel előállított SWCNT-k Raman spektrumai FeCl_3 dópolás közben (int) és a reakció végén (max). Az RBM sávokat az 1,83 eV és a 2,41 eV gerjesztő lézer energiákon mért spektrumban rendre a 265 cm^{-1} és 245 cm^{-1} csúcsok intenzitására normáltam. A G sáv csúcsainak abszolút intenzitása egy sorozaton belül közvetlenül összehasonlítható.

A HiPco nanocsövek kálium- és FeCl_3 -interkalációja közben felvett Raman spektrumok rendre a 34. és 35. ábrákon láthatók. N-típusú dópolásnál a G sávban itt is intenzitáscsökkenést és a Fano-sáv eltűnését figyelhetjük meg, míg p-típusú dópoláskor a sáv Fano jellege még a maximális dópoltsági fokon is észlelhető. Ennél is nagyobb a különbség a HiPco és a PLV csövek RBM tartományai között. Káliumbevitel hatására a nagyon nagy (1,35 nm) és nagyon kis (0,75 nm) átmérőjű SWCNT-kre jellemző lélegző rezgések intenzitása is jobban csökken, mint a közepes (1,10 nm, 220 cm^{-1}) átmérőjűeké. Az effektus mindkét gerjesztő lézerrel kimutatható, tehát nem a nanocsövek fémes vezető/félvezető szerkezetéhez köthető. Az is látszik, hogy az RBM sáv mindkét szélén párhuzamosan csökken az intenzitás, tehát nem is spektrumeltolódás van a háttérben. FeCl_3 dópolás hatására a kis frekvenciájú (azaz a nagy átmérőjű nanocsövekhez tartozó) sávok relatív intenzitása az n-dópoláshoz hasonlóan csökken, de a nagyfrekvenciás RBM sávok intenzitásarányai nem módosulnak lényegesen.

Az interkalált SWCNT minták RBM változásai közül a kisfrekvenciájú intenzitáscsökkenést a legegyszerűbb megérteni. A nanocsökök hármszöges rácsot alkotnak. Ha a szénatom van der Waals sugarát $r_{vdW}=0,17 \text{ nm}$ -nek tekintjük, akkor az r_{NT} sugarú SWCNT-k

kötegében lévő csatorna sugara $r = (r_{NT} + r_{vdW}) \left(\frac{2}{\sqrt{3}} - 1 \right) \text{ nm}$. A csatornaátmérő tehát a

nanocsőátmérővel arányosan nő, ez az oka annak, hogy a dópolás hatása mindig fokozottabban jelentkezik az RBM sáv alsó, nagy átmérőjű csöveknek megfeleltethető oldalán. A 35. ábrán egyértelműen átmérőszelektív dópolást jelez az, hogy FeCl_3 interkaláció hatására az RBM sáv felső oldala nem változik, az alsó viszont igen. A FeCl_3 gőz kísérletünk körülményei között $d=0,362 \text{ nm}$ -es, $M_r=324,8$ relatív molekulatömegű Fe_2Cl_6 dimerekből áll. Ezek lassabban (vagy egyáltalán nem) diffundálnak be oda, ahová a jóval kisebb és könnyebb ($d=0,138 \text{ nm}$, $A_r=39,1$) káliumatomok még beférnek.

Az RBM sáv felső részén észlelhető relatív intenzitáscsökkenés magyarázata ennél bonyolultabb, mivel ezek a csúcsok olyan kis átmérőjű nanocsövekhez tartoznak, amelyek kötegeibe a kálium sem fér be. A dópolásra itt a rácsexpanzió ad lehetőséget. Ez a grafit interkalációs vegyületeinél jól ismert volt [373], grafén előállítására is használták, majd később nanocsövekre is igazolták a lehetőségét [374, 375]. Liu és munkatársai 1,4 nm átlagos átmérőjű SWCNT kötegek Na, K és Rb interkalációjakor rendre 0, 7 és 10% tágulást mértek, 1,07 nm átlagos átmérőjű csövek kötegeiben pedig már a Na dópolás is 10% rácsexpanziót eredményezett [376]. Bower és munkatársai pedig p-típusú dópoláskor (HNO_3 -mal) mutatták ki XRD-vel a reverzibilis ráctágulást.

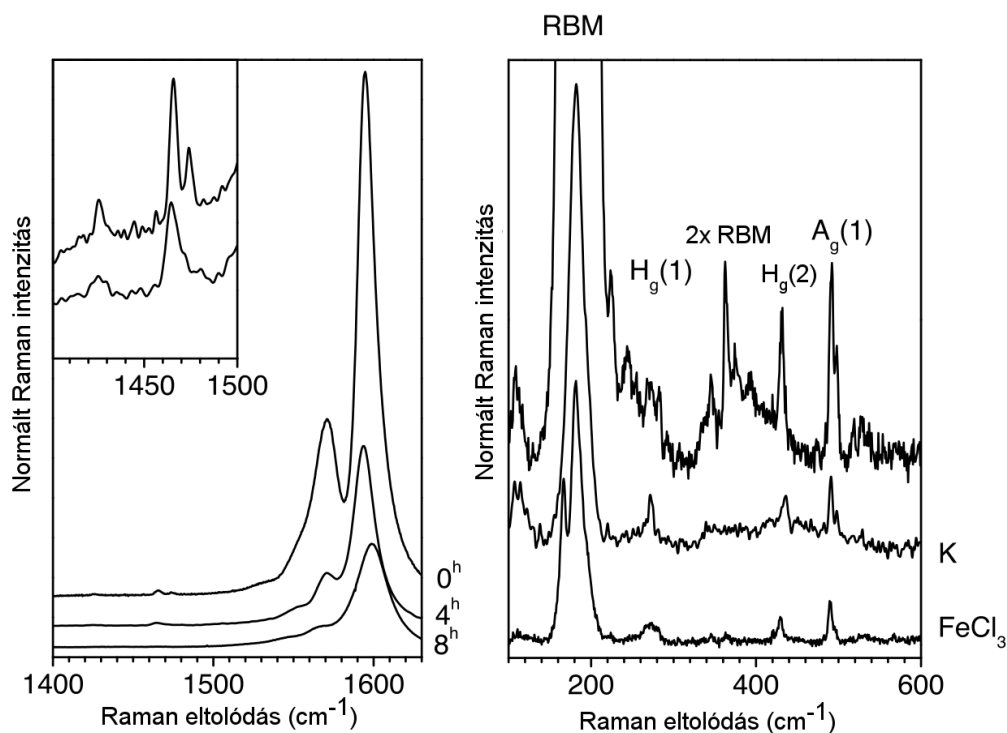
Egyszerű geometriai számolással megmutatható, hogy a Fe_2Cl_6 interkalációjához szükséges expanzió mértéke nagy átmérőjű nanocsöveknél is lényegesen meghaladja a kálium beépüléséhez szükségessé, kis átmérőknél pedig már fizikailag is nehezen értelmezhető nagyságú. 0,7 nm, 1,2 nm és 1,6 nm átmérőjű SWCNT-k kötegeibe K beépüléséhez rendre 9,6%, 2,1% és 0,0%, míg Fe_2Cl_6 beépüléséhez rendre 46,9%, 27,3% és 18,9% rácsexpanzió szükséges. Ez a magyarázata annak, hogy az RBM sávok nagyfrekvenciás komponenseinek intenzitása n-típusú dópoláskor csökkent, p-típusúnál pedig nem változott. Megemlítendő még, hogy a kis átmérőjű csövek kevesebb szénatomból állnak (pl. (10,10) SWCNT: $16 \text{ C} \cdot \text{\AA}^{-1}$, (7,6) SWCNT: $10 \text{ C} \cdot \text{\AA}^{-1}$). Ezért esetükben kevesebb interkaláló ágens is elegendő a Raman rezonancia megszüntetéséhez, kötegeik pedig könnyebben szétválaszthatók, mert kevesebb másodlagos kötés van az őket alkotó nanocsövek között.

Összefoglalva, HiPco módszerrel előállított egyfalú szén nanocsövek n- és p-típusú dópolásakor is kísérleti bizonyítékot találtunk az átmérőszelektív dópolás jelenségére. A nagy átmérőjű nanocsövek kötegeibe könnyen épülnek be interkaláló molekulák, a folyamatot ezek diffúziójának sebessége szabályozza. A kis átmérőjű nanocsövek kötegeibe kisméretű dópolók rácsexpanzióval még beléphetnek, nagyobbak azonban már nem. Méréseink szerint 0,9-1,2 nm nanocsőátmérő között a dópolhatósági hajlandóságnak minimuma van, ezért ezek a nanocsövek őrzik meg legtovább a kiindulási állapotukra hasonlító elektronszerkezetet.

6.2.3.2 Borsó-a-héjban (peapod) szerkezetek szelektív dópolása

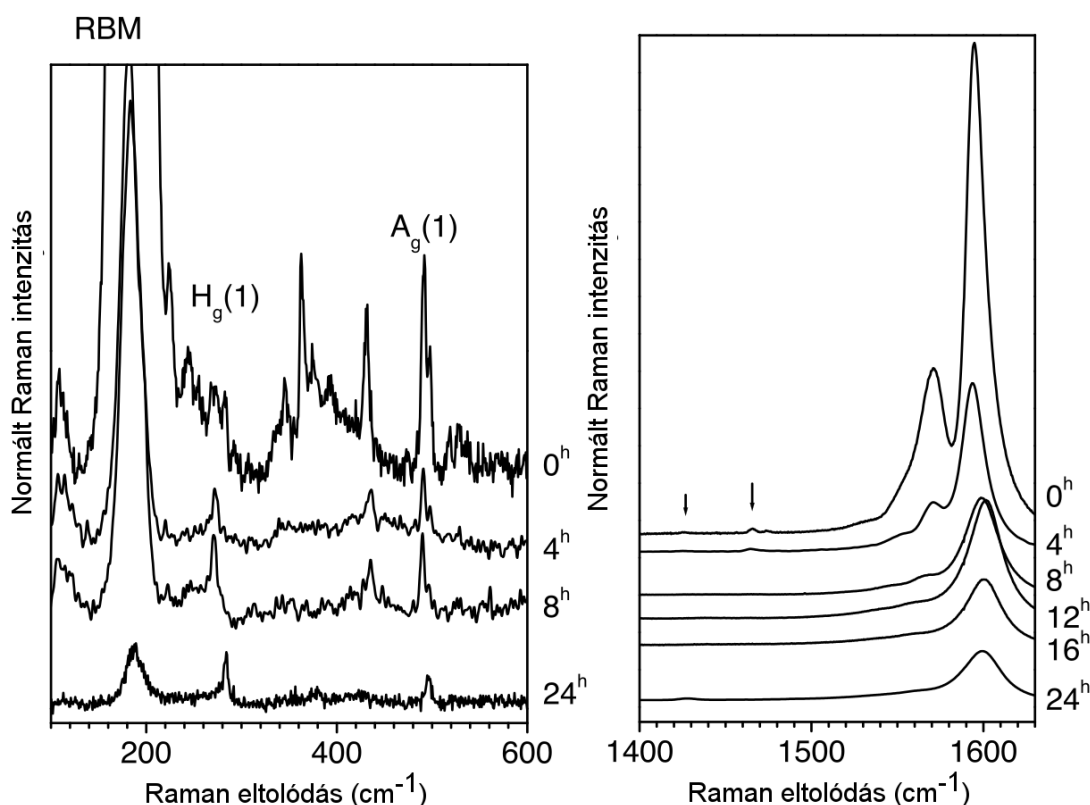
A szén nanocsövek belsejét már felfedezésük után néhány évvel egyfajta szupertiszta kémcsőként felfogható nanoreaktorként tervezték felhasználni [377]. A 2000-es évek elején nagy érdeklődés kísérte az ún. "borsó-a-héjban" (peapod) szerkezeteket, amelyeket különböző molekulák (főként fullerének) egyfalú szén nanocsövek belső üregébe töltésével kaphatunk [377]. Így sikerült például nagyon jó minőségű kétfalú szén nanocsöveket előállítanunk SWCNT-be töltött C_{70} molekulák hőkezelésével [378, 379]. A következőkben a C_{60} -nal töltött 1,37 nm átlagos átmérőjű SWCNT-k elektronszerkezetének dópolással történő hangolását mutatom be, amihez magát a peapod-ot együttműködő partnerünktől kaptuk. Ezt a munkát a fulleren interkalációs vegyületek (FIC) érdekes fizikája motiválta. Ezek rögzített sztöchiometriájú vegyületek. Például $\text{A}=\text{K}$, Rb, Cs alkálifémekkel stabil FIC-ket keletkeznek, közülük az A_1C_{60} fémesen vezető, az A_3C_{60} és az A_4C_{60} félvezető, az A_6C_{60} pedig szupravezető. Előttünk senki nem vizsgálta még a peapod szerkezetek interkalálhatóságát.

A kísérleteket a 6.2.3.1 HiPco nanocsövek átmérőszelektív dópolása alfejezetben ismertetett módon végeztük, különbség a mérés hőmérsékletében és a használt gerjesztő lézervonalak számában volt. FeCl_3 -dal csak alacsony, káliummal alacsony, közepes és teljes interkalációs szintet is sikerült elérnünk. Alacsony dópolási szinten (36. ábra) a rendszer n- és p-típusú dópolásra nagyon hasonlóan reagál: kb. $0,05 \text{ e}^- \cdot \text{C}^{-1}$ töltés kerül a SWCNT-re, a C_{60} pedig nem kap töltést. Ezt a fulleren $\text{A}_g(2)$ és $\text{H}_g(7)$ rezgéseire rendelhető sávok pozíciójának változatlansága mutatja, mivel az $\text{A}_g(2)$ -ről ismert, hogy $6,5 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{elektron}^{-1}$ meredekségű vöröseltolódást szenved, ha a C_{60} elektronokat kap.



36. ábra. Bal panel: 2,5 eV lézergyjűzéssel felvett Raman spektrumok káliummal kevésbé interkalált (4 ill. 8 óra) $C_{60}@SWCNT$ peapodokról. Az inzer a C_{60} $A_g(1)$ és $H_g(7)$ rezgéseit emeli ki. Jobb panel: dópolatlan (felső spektrum), káliummal 4 óráig n-dópol és $FeCl_3$ -dal a lehetséges maximumig p-dópol $C_{60}@SWCNT$ peapodok Raman spektrumai.

A káliuminterkalációt tovább folytatva már a fullerének is kapnak a peapodra kerülő töltésből. Az itt nem bemutatott RBM tartományban a $H_g(1)$ és $A_g(1)$ sávok alapvetően a FIC-eknél leírtak [380] szerint viselkednek, de fontos különbség, hogy maximális dópolásnál a $H_g(1)$ sáv Fano alakúvá válik. Ez a C_{60} t_{1u} molekulapályája és a SWCNT elektronrendszere közötti csatolással létrejövő fémes állapotra utal, amit a K_6C_{60} FIC-ben nem tapasztalhatunk.



37. ábra. Bal panel: K interkaláció hatása a $C_{60}@SWCNT$ peapod 2,5 eV lézer gerjesztéssel felvett Raman spektrumának $A_g(2)$ tartományára. A nyilak az $A_g(2)$ sáv maximumait mutatják. A jobboldali panelen az $A_g(2)$ sáv helye és a C_{60} molekula töltése közötti kapcsolat látható, a folytonos vonal az elméletileg várható eltolódást mutatja [376].

A fullerén által átvett töltés mennyiségét a Raman $A_g(2)$ sáv eltolódásából számíthatjuk (37. ábra). A kiindulási és a maximális dőpolásnak megfelelő C_{60}^{6-} állapotokban a sáv jól definiált, köztes interkalációs szinteken azonban több részre hasad, melyek 0,3...5,5 elektron· C_{60}^{-1} töltésnek felelnek meg. Peapodokban tehát a K interkaláció nem sztöchiometrikus fullerén interkalációs vegyületeket, hanem kvázifolytonos töltésátvitelt eredményez. Ezt a meglepő eredményt azzal magyarázhatjuk, hogy peapod interkalációkor a káliumionok a nanocső kötegek közötti térben, a fullerénionok pedig a nanocső belsejében vannak, így a rendszert nem terhelik az FIC-k viselkedését szabályozó kristálygeometriai megkötések.

Maximális dőpolásnál az $A_g(2)$ a K_6C_{60} -ra jellemzőnél [381] nagyobb vöröseltolódást szenved (1428 cm^{-1}), aminek legvalószínűbb magyarázata a fullerénlánc lineáris polimerré alakulása a nanocső belsejében. Ismert ugyanis, hogy az $A_g(2)$ dimer és polimer fullerén fázisokban kb. 3 cm^{-1} -et tolódik lefelé minden új kötessel. A polimerizációs magyarázat helyességét valószínűsítik még a 350 cm^{-1} és 620 cm^{-1} -nél megjelenő Raman csúcsok, melyeket rendre a $H_g(1)$ rezgés felhasadásához és egy, a C_{60} monomer spektrumából hiányzó G_g rezgéshez rendelhetünk [382]. Szintén polimerizációra utal a $H_g(1)$ Fano alakja és az is, hogy hasonlóan dőpolt rendszerben a C_{60} – C_{60} távolságot elektrondiffrakcióval $9,35\text{ Å}$ -nek mérték, ami sokkal közelebb van a töltött C_{60} polimerekhez ($9,2\text{ Å}$), mint az fcc C_{60} rácsra jellemző $9,77\text{ Å}$ értékhez [383].

Ez a vizsgálatsorozat volt az első a C_{60} peapodok dőpolásával részletesen foglalkozó tanulmányok között. Megállapítottuk, hogy alacsony interkalációs szinten n- és p-típusú dőpoláskor hasonlóan viselkedik a rendszer: töltés csak az egyfalú szén nanocsőre kerül. Káliummal dőpolva elérhető, hogy a fullerének is az elméleti maximum C_{60}^{6-} állapotig töltődjének. Így fémesen vezető polimerizált fullerénlánc alakul ki a nanocső belső üregében. Köztes dőpolási szinteken a nanocsövek és a fullerének versenyeznek a töltésért, így a fullerén interkalációs

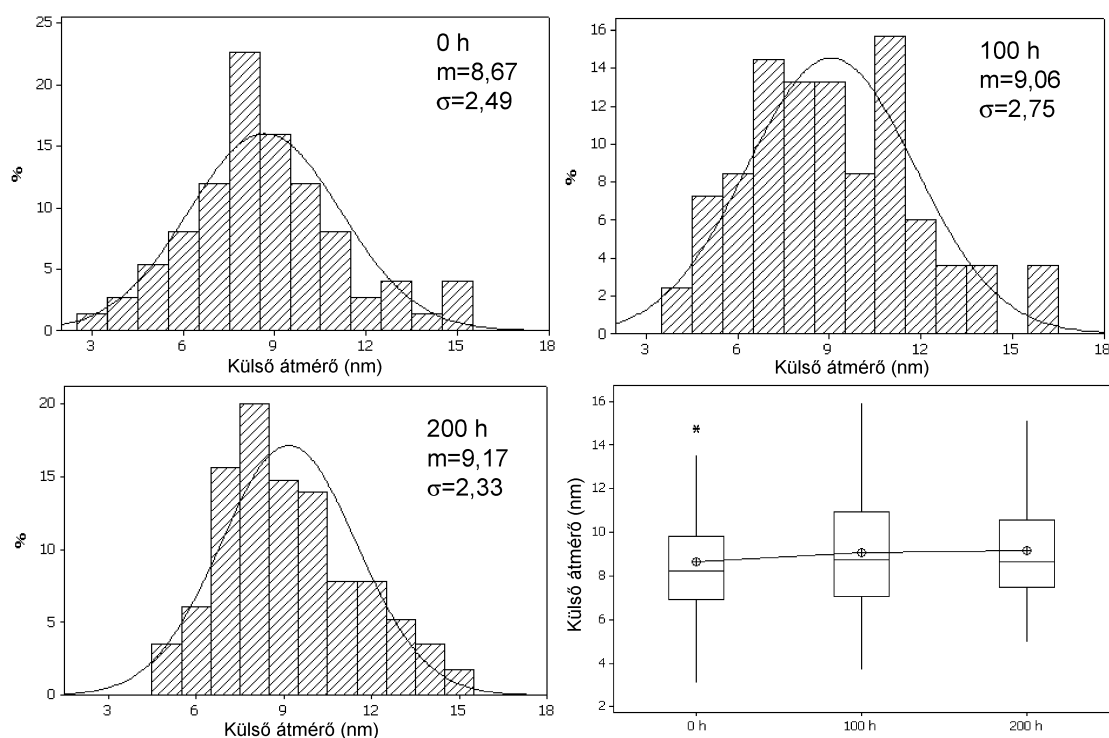
vegyületektől eltérően peapodokban kvázifolytonos töltésátmenet valósítható meg, és a C_{60} töltése $0,3...5,5 e^- \cdot C_{60}^{-1}$ között szabályozható [384ka].

6.2.4 MWCNT BP póruseloszlásának hangolása

A többfalú szén nanocsövek nem rendeződnek kötegekbe és végeik általában zártak, így a belőlük készített BP pórusai a csövek keresztesződése révén kialakuló, szabálytalan alakú lyukak. Ezek átmérőeloszlásának tudatos tervezése kulcsfontosságú az önhordó szén nanocső filmekre alapuló gyakorlati alkalmazások szempontjából. A pórusátmérőt az alkotó nanocsövek külső átmérője és keresztesződések száma határozza meg. A csőátmérő szabályozásának fő eszköze az MWCNT szintézis paramétereinek (pl. katalizátor, reakcióidő, szénforrás) változtatása [299], ezért kereskedelmi forgalmú nanocsöveket használva ez az út általában nem járható a BP tulajdonságainak hangolására. A keresztesződések száma azonban változtatható, úgy a nanocsövek felületi koncentrációjának, mint a nanocsövek hosszának szabályozásával. Megjegyzendő, hogy Liu és munkatársai szerint pozitív nyomású szűréssel készített BP-k pórusrendszere a nyomással is befolyásolható [385]. Ez a munka azonban több vitatható megállapítást és megkérdőjelezhető adatértelmezést is tartalmaz, ezért referenciakénti elfogadása helyett kritikai észrevételekkel illlettük [277ka]. A következőkben a nanocsőhossz és a BP pórusátmérő közötti kvantitatív kapcsolat megállapítására irányuló saját munkánkat ismertetem.

Korábban megmutattam, hogy a MWCNT-k ideális modellrendszerek a nagyenergiájú bolygó golyósmalom energetikai leírásának igazolására. Ennek kapcsán figyeltünk fel az őrlés közbeni amorfizáció jelentőségére is, ami a BP pórusátmérő-szabályozási feladatnál kerülendő. Ezért az MWCNT-k hosszát kis ütközési energiájú, hosszú ideig végzett golyósmalmos töréssel redukáltuk [162ka]. CCVD eljárással általunk szintetizált többfalú szén nanocsövek 25-25 grammját két $9,5 \times 11,0$ cm (magasság $\times$ átmérő) nagyságú acél őrlődobba töltöttük, majd doboként 100-110 db $0,707 \pm 0,005$ cm átmérőjű acél őrlőgolyóval 50 Hz frekvenciájú vibrációs malomban őrltük. A dobokból a 0,1-200,0 óra őrlési időintervallumban felváltva 0,5-0,5 g mintát vettünk, amit TEM-mel (mintánként 100 nanocső hosszának és átmérőjének mérése) és N_2 adszorpciós méréssel jellemeztünk.

Egy órányi őrlés után az anyag kiindulási $0,07 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ látszólagos sűrűsége $0,38 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ -re nőtt a csőközi térbe zárt levegő távozása miatt. További sűrűségnövekedés nem történt, a későbbiekben a mikroszkopikus változások domináltak. TEM mérésekkel megállapítottuk, hogy az őrlési időt növelve a többfalú szén nanocsövek rövidülnek. Bár eközben a nem-nanocső hulladék mennyisége növekedni látszik, még 200 órányi őrlés után sincs nagy különbség a kiindulási MWCNT és a végtermék falának megjelenésében, mivel a kis beütési energia miatt az amorfizáció nem jelentős. Ezt támasztja alá a nanocsövek átlagos külső átmérőjének változását mutató 38. ábra is. Megfigyelhető, hogy a 0, 100 és 200 óráig őrlött nanocsövek átmérőjének eloszlása normális, és az átlagos átmérő a mérés hibahatárán belül megegyezik.

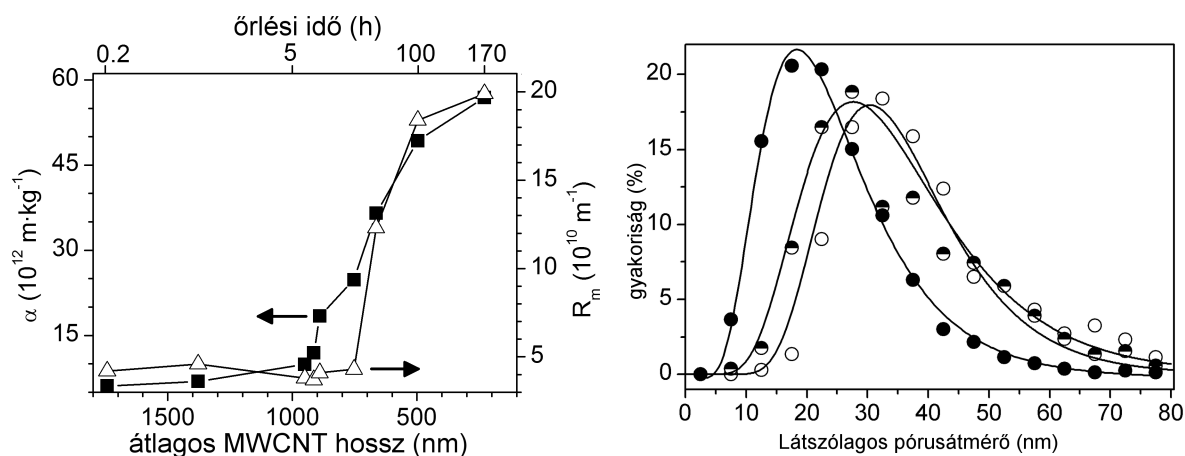


38. ábra. Kis energiájú őrléssel készített többfalú szén nanocső minták külső átmérőjének eloszlása 0, 100 és 200 óra őrlés után. Az ábrákon az illesztett normális eloszlások m várható értékét és σ szórását nm egységben tüntettem fel. A jobb alsó, interkvartilis tartományokat bemutató panelen a mediánt vízszintes vonal, a kiugró értékeket csillag jelöli.

A nanocsövek hossza 0...80 óra közötti őrlési időnél lognormális, ennél hosszabb őrléseknél pedig normális eloszlást mutatott. A lognormális hosszeloszlás általánosan jellemző a nanocsövekre, ezt Forró László csoportjának munkája [386] és saját nagyenergiájú őrléseink is megerősítették. Az átlagos L (nm) csőhossz és a t (óra) őrlési idő közötti kapcsolat jól illeszthető volt ($R^2=0.99263$) két exponenciális függvény összegével (60. egyenlet). Ez a kísérletileg talált exponenciális hosszcsökkenés jól egyezik a Burgio-Rojac modell igazolásakor talált eredményeinkkel (55. egyenlet). Feltételezhető, hogy a gyorsabb exponenciális tag az őrlés korai szakaszában a hibahelyeken történő nanocsőtörést, a lassabb második tag pedig a hibamentes csőfalakon a golyók ütései hatására bekövetkező törést írja le.

$$L = -1927 + 1202 \cdot e^{-\frac{t}{0.5}} + 2865 \cdot e^{-\frac{t}{598}} \quad (60)$$

A különböző átlagos hosszúságú MWCNT-k 50-50 mg-ját 50 cm³ DMF-ben szonikáltuk 30 percig, majd 0,45 μ m névleges pórusátmérőjű Whatman nylon membránszűrőn állandó $\Delta p=10^5$ Pa nyomáskülönbséggel szűrve BP-vé alakítottuk [387ka]. A 6.2.2 Önhordó szén nanocső film (BP) előállítását alfejezet szerint mért α [m $\cdot$ kg⁻¹] fajlagos szűrőlepeny-ellenállás és az R_m [m⁻¹] szűrőellenállás értékeket az átlagos nanocsőhossz függvényében a 39. ábra bal oldali paneljén mutatom be.



39. ábra. Bal panel: fajlagos szűrőlepeny-ellenállás (α , fekete négyzet) és szűrőellenállás (R_m , üres háromszög) többfalú szén nanocsövek BP-vé szűrésekor az átlagos nanocsőhossz függvényében. Jobb panel: Kezeletlen MWCNT-kból (üres kör), valamint 1000 nm (félíg színezett kör) és 230 nm (fekete kör) körüli átlagos hosszúságú MWCNT-kból szűrt BP minták SEM mérésekből meghatározott jellemző pórusátmérő-eloszlása.

Mindkét szűrési paraméter gyakorlatilag konstans 1000 nm-nél hosszabb MWCNT-k szoljainak szűrésekor, majd a nanocsőhosszat ez alá csökkentve hirtelen megnő több mint egy nagyságrenddel. A szűrőellenállás változása váratlan volt, mivel az csak a szűrőrendszeren (szűrőmembrán, csövek, csapok stb.) bekövetkező nyomáseséseket jellemzi, tehát nem kellene a szűrt anyag minőségétől függenie. A legvalószínűbb magyarázat a jelenségre az, hogy egy bizonyos nanocsőhossz alatt az MWCNT-k már tömegesen hatolnak be a membránszűrő pórusaiba, és így megváltoztatják annak saját ellenállását. Ezt a hipotézist SEM felvételek mellett az a tény is alátámasztja, hogy az R_m gyors növekedéséhez tartozó MWCNT hossz (700-400 nm) jól egyezik a membránszűrő 450 nm-es névleges pórusátmérőjével. Az α fajlagos lepenyellenállás növekedését okozhatja az, hogy a rövidebb szén nanocsövek könnyebben tudnak rendeződni, és így tömörebb szerkezetű, kisebb átlagos pórusátmérőjű BP-ket alkotnak (ld. 59. egyenlet). BP mintánként legalább 5 nagy felbontású SEM képen 750-750 pórus átmérőjét leolvassa kaptuk a 39. ábra jobboldali paneljén látható eloszlásokat, amik megerősítik ezt a feltevést.

A kezeletlen, az 1000 nm és a 230 nm körüli átlagos hosszúságúra örölt MWCNT-kból készített BP-k így meghatározott átlagos pórusátmérője és annak szórása rendre 39 ± 12 nm, 34 ± 11 nm és 24 ± 9 nm volt. Mindezek alapján a BP látszólagos pórusátmérője viszonylag széles tartományban, kb. 10...50 nm között szabályozhatónak tűnik az alkotó szén nanocsövek megfelelő méretűvé darabolásával. Az átlagos L [nm] nanocsőhossz és a d [nm] pórusátmérő közötti számszerű kapcsolatot a 61. egyenlet adja meg:

$$d = \frac{0,2363 \cdot L}{1 + 0,0055 \cdot L} \quad (61)$$

Ezzel a munkával az irodalomban elsőként adtunk kvantitatív módszert a BP pórusátmérőjének szabályozására anélkül, hogy az alkotó MWCNT-k átmérőeloszlását meg kellene változtatni [387ka]. Érdemes megemlíteni, hogy Dumée és munkatársai később a BP pórusátmérőjét jóval szélesebb tartományban tudták hangolni úgy, hogy a CNT szuszpenzióba 1 μm átmérőjű polisztírol gömböket keverték, majd a szűrési BP készítés után azokat kioldották vagy termikusan eltávolították [388].

6.2.5 A BP elektromos ellenállásának nyomásfüggése

Az önhordó szén nanocső filmek lehetséges gyakorlati alkalmazásainak egyik fejlesztési iránya elektromos vezetőképességükre épül. A BP olcsó, hajlékony és könnyű, ezért jól összeépíthető például intelligens textíliákkal azért, hogy bennük különböző környezeti paraméterek érzékelőjeként vagy akár mesterséges izomként működjön. A frissen készített BP elektromos ellenállása azonban általában túl nagy (ld. 3.6.4 A BP elektromos vezetőképessége alfejezet).

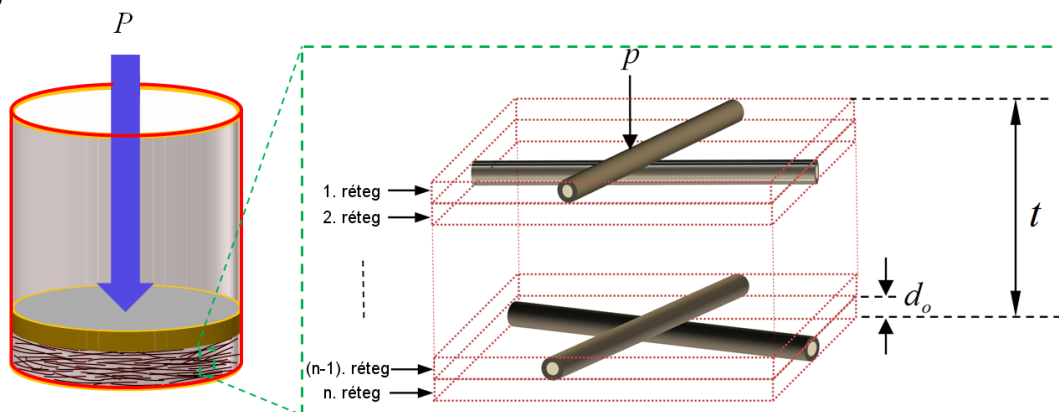
A BP ellenállásának csökkentésére többféle megoldás képzelhető el: a legelterjedtebbek a nanocsövek kémiai funkcionálizálása vagy elektronokkal besugárzása révén kovalens kötések létrehozása a hálózatban, a BP-alkotó nanocsövek irányítottságának szabályozása és a BP mechanikai összenyomása. Az első módszer család fő hátránya az, hogy a funkcionálizálás elkerülhetetlenül megváltoztatja (általában lerontja) a nanocsövek elektromos tulajdonságait, a másodiké pedig a térbeli irányítás drágasága és nehéz méretnövelése. Egyértelmű tehát, hogy a BP elektromos ellenállása legkönnyebben a film mechanikai összenyomásával csökkenthető.

A BP-re nagyon hasonlító, ám annál lényegesen vastagabb CNT monolit hengerek összenyomás hatására bekövetkező ellenállásváltozására részletes modellt dolgoztak ki például Lomov és munkatársai [389]. Ugyanakkor mind a Lomov-féle, mind a többi hasonló modell [390, 391, 392] használatához ismernünk kell a nyomófeszültséget. Ennek kísérleti meghatározása BP esetén egyáltalán nem triviális mérési feladat és mindenképpen többletmunkát jelent, ezért szükségesnek éreztük egy olyan modell kidolgozását, amivel egy összenyomott BP elektromos ellenállása kizárólag az alkotó szén nanocsövek fizikai tulajdonságaiból és a BP szerkezeti adataiból számolható.

A Lomov-modellre alapozva ezt a modellt Dr. Amit Rawal (IIT Delhi, India) csoportjával közösen fejlesztettük ki, kísérleti validálása Szegeden történt [393ka]. A következő egyszerűsítő feltételezésekkel élünk:

- a BP-t alkotó valamennyi CNT egyforma méretű és lineáris elasztikus tulajdonságú,
- a terheletlen BP-ben a kereszteződések közötti nanocsőszakaszok egyenesek,
- a nanocsövek egymáson való elcsúszása és egyéb deformációtípusai (csavarás, összenyomás, megnyúlás) elhanyagolhatók,
- a nanocsövek saját elektromos ellenállása olyan kicsi, hogy a számításban elhanyagolható [149].

Modellünkben a BP-t a nanocső–nanocső érintkezési pontokon ható van der Waals erők által összetartott hálózatnak tekintettük. Az egy irányba kifejtett külső nyomóerő a hálózaton CNT–CNT kapcsolódási pontokból álló rétegeken keresztül halad végig, ahogyan ezt a 40. ábra mutatja.



40. ábra. A BP egyirányú összenyomás hatására bekövetkező elektromos ellenállásváltozásának számítására alkalmas nanocső réteges modell szemléltetése. P a BP-re ható nyomófeszültség, p az egyetlen CNT–CNT érintkezési pont által érzékelt nyomófeszültség, t a BP vastagsága és d_0 a BP-t alkotó nanocsövek külső átmérője.

A nanocsövek halmazon belüli irányítottságát általánosságban az I paraméterrel jellemezhetjük számszerűen:

$$I = \int_0^\pi d\varphi \int_0^\pi d\varphi' \Omega(\varphi) \Omega(\varphi') \left| \sin(\varphi - \varphi') \right| \quad (62)$$

ahol φ és φ' az egy nanocsőpár tagjainak a síkban bezárt irányszögei gömbi koordináta-rendszerben, $\Omega(\varphi)$ és $\Omega(\varphi')$ pedig ezek orientációeloszlási függvényei. Megmutatható, hogy véletlenszerű kétdimenziós hálózatokra $I = \frac{2}{\pi}$.

A BP-nek egy kiindulási φ_0 térkitöltési hányadról egy előre meghatározott φ térkitöltési hányadra történő összenyomásához szükséges nyomófeszültség:

$$P = \frac{384 E_{CNT} I^4}{5\pi^4} \left(1 - \frac{d_i^4}{d_o^4} \right) (\phi^5 - \phi_o^5) \quad (63)$$

ahol E_{CNT} a MWCNT rugalmassági modulusza, I az orientációs paraméter, d_i és d_o pedig rendre a nanocsövek belső és külső átmérője. A nyomófeszültség hatására az érintkezési pontok közötti nanocsőszakaszok meghajlanak, az érintkezési pontokon pedig elliptikus érintkezési területek, úgynevezett "a" helyek alakulnak ki. Itt nyílik lehetőség az elektronvezetésre. Az egymással χ szöget bezáró hossz tengelyű nanocsőszakaszok között kialakuló "a" hely területét az alábbi egyenlettel számíthatjuk:

$$A_c = \pi m n \left\{ \frac{3 p d_o (1 - \nu^2)}{4 E_{CNT}} \right\}^{2/3} \quad (64)$$

ahol p az érintkezési ponton ható nyomófeszültség, ν a nanocső Poisson aránya, m és n pedig a χ keresztelési szög transzcendens függvényei, melyek [394] alapján határozhatók meg.

Egy nanocsőhalmaz elektromos ellenállásának két fő összetevője a CNT-k saját ellenállása és CNT–CNT kontakt ellenállás. Előbbit modellünk kialakításakor elhanyagoltuk, utóbbi pedig a nyomás hatására kialakuló elliptikus "a" helyeken így számítható:

$$r_c = \frac{\rho}{4a_c} f(\sqrt{\eta}) \quad (65)$$

ahol $\eta = \frac{m}{n}$, a_c az elliptikus érintkezési területtel megegyező területű kör sugara, ρ a fajlagos elektromos ellenállás és $f(\sqrt{\eta})$ egy alakfaktor függvény. Mivel egy-egy nanocső réteget tekinthetünk párhuzamosan kötött ellenállások halmazának, a rétegek közötti kontakt ellenállás pedig az egyedi kontakt ellenállások átlagaként számítható, ezért a teljes BP elektromos ellenállása:

$$R = \bar{r}_c \frac{n_l}{n_{cl}} \quad (66)$$

ahol $n_l = \frac{t}{d_o}$ a rétegek száma, t a BP vastagsága, A a BP területe és $n_{cl} = n_v A d_o = \frac{16 I \Phi^2}{\pi^2 d_o^2} A$

az egy rétegben található CNT–CNT kapcsolódási pontok száma. Az egységnyi BP térfogatban található CNT–CNT kapcsolódási pontok n_v száma és a pontok közötti átlagos $\bar{b}$ távolság geometriai megfontolások alapján számíthatók:

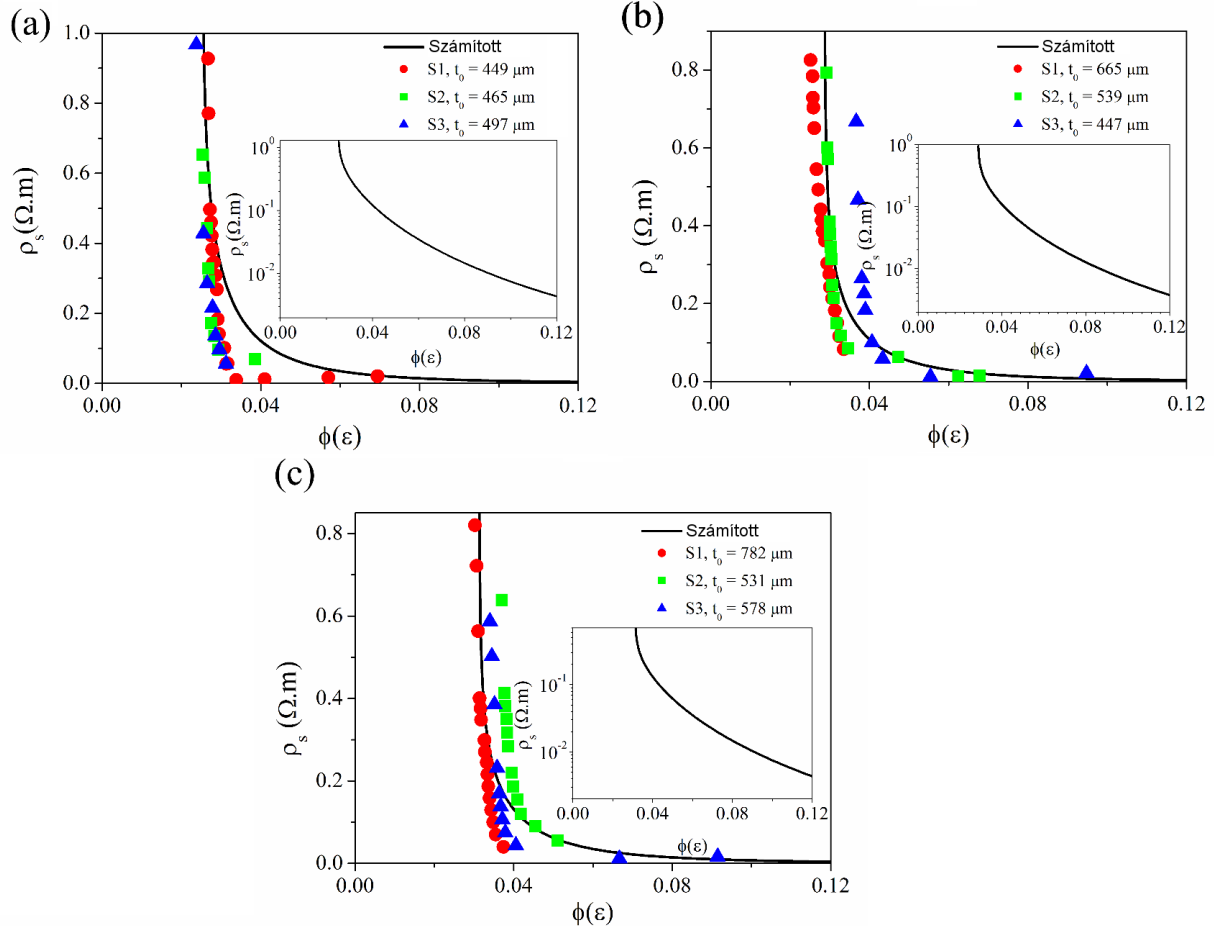
$$n_v = \frac{16l\phi^2}{\pi^2 d_o^3} \quad (67)$$

$$\bar{b} = \frac{\pi d_o}{8\phi l} \quad (68)$$

Mindezek alapján a BP fajlagos elektromos ellenállása számítható:

$$\rho_s = \frac{\pi^2 d_o}{16l\phi^2} \frac{\rho}{4\bar{a}_c} f(\sqrt{\eta}) \quad (69)$$

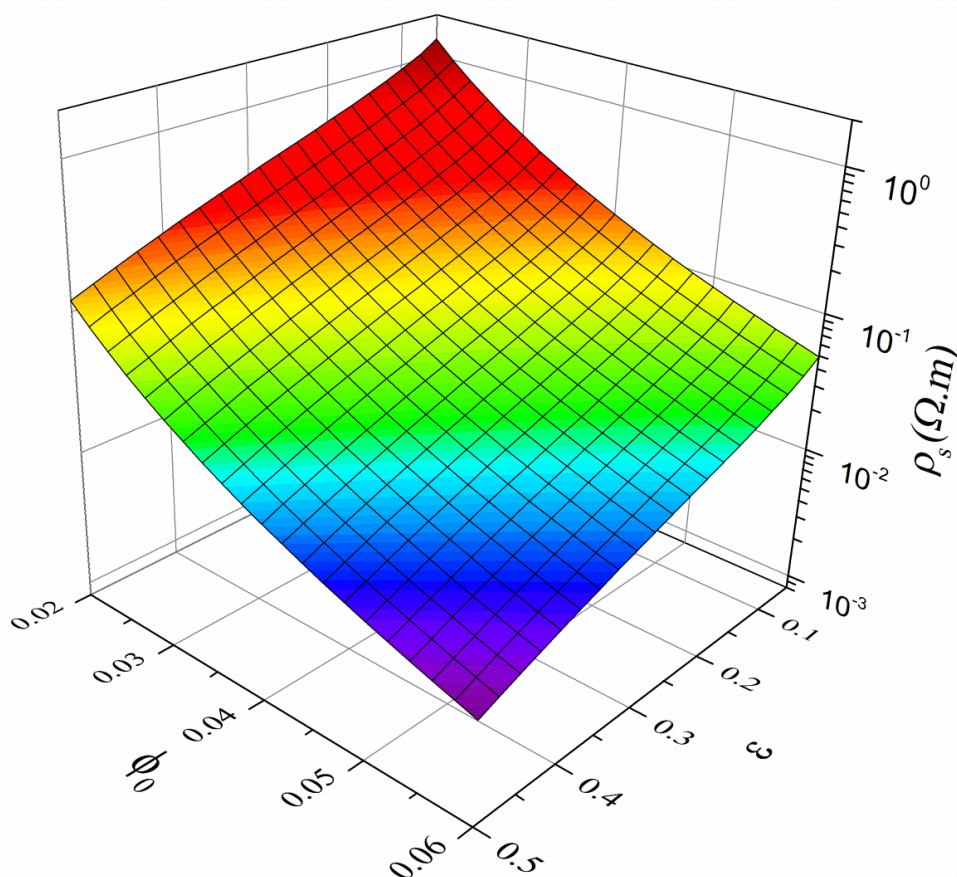
A BP összenyomás hatására bekövetkező elektromos ellenállásváltozását saját fejlesztésű készülékünkkel (ld. 5.3.2 BP nyomás-ellenállás mérő rendszer alfejezet) mértük. Az összenyomást 1 lépésegységenként végeztük a készülék mikrométer csavarja segítségével, mindig 15-15 percet várva a tranziens effektusok lecsengésére, és ezután olvastuk le az elektromos ellenállást. Három különböző kezdeti térkitöltési hányadú BP mintahalmaz (BP1: $\phi_0=0,025$, BP2: $\phi_0=0,028$, BP3: $\phi_0=0,031$) elemeinek többszöri összenyomásából nyertük azokat az eredményeket, melyeket a 41. ábrán hasonlítottunk össze az elméleti számításokkal. Saját kísérleti eredményeink ugyanazokat a kvalitatív tendenciákat igazolták, melyeket Lomov és munkatársai is tapasztaltak CNT oszlopok összenyomásakor [389].



41. ábra. Önhordó szén nanocső filmek (a: BP1, b: BP2, c: BP3) összenyomás hatására bekövetkező elektromos ellenállásváltozására vonatkozó mérések (színes szimbólumok) és modellszámítások (folytonos vonalak) összehasonlítása. Az S1, S2 és S3 jelölések minden BP vastagság esetén három-három különböző, megmért BP darabot jelölnek, t_0 pedig a minták kezdeti vastagsága.

Megállapítható, hogy az egyezés kielégítő, a leglényegesebb eltérés valószínű oka a BP kiindulási vastagsága mérésének nagy bizonytalansága. Az egyezés az elméleti modell helyességét valószínűsíti. A BP piezorezisztív viselkedésének oka tehát a nanocső–nanocső érintkezési felület megnövekedése, ami döntően a kontaktusok számának növekedésével magyarázható.

Modellünk segítségével széles paramétertartományban kiszámítottuk az összenyomott BP fajlagos elektromos ellenállását. A számítás eredményét 0,02...0,06 kiindulási térkitöltési hányadra és $\varepsilon=0,05\ldots0,50$ közötti zsugorodásra a 42. ábrán mutatom be. Látható, hogy a BP elektromos ellenállása mindkét paramétertől nemlineáris függést mutat. A kiindulási térkitöltési hányad háromszorosra növelése és a BP vastagságának a kiindulási érték felére csökkentése egyaránt nagyságrendi fajlagos elektromos ellenállás javulást okoz.



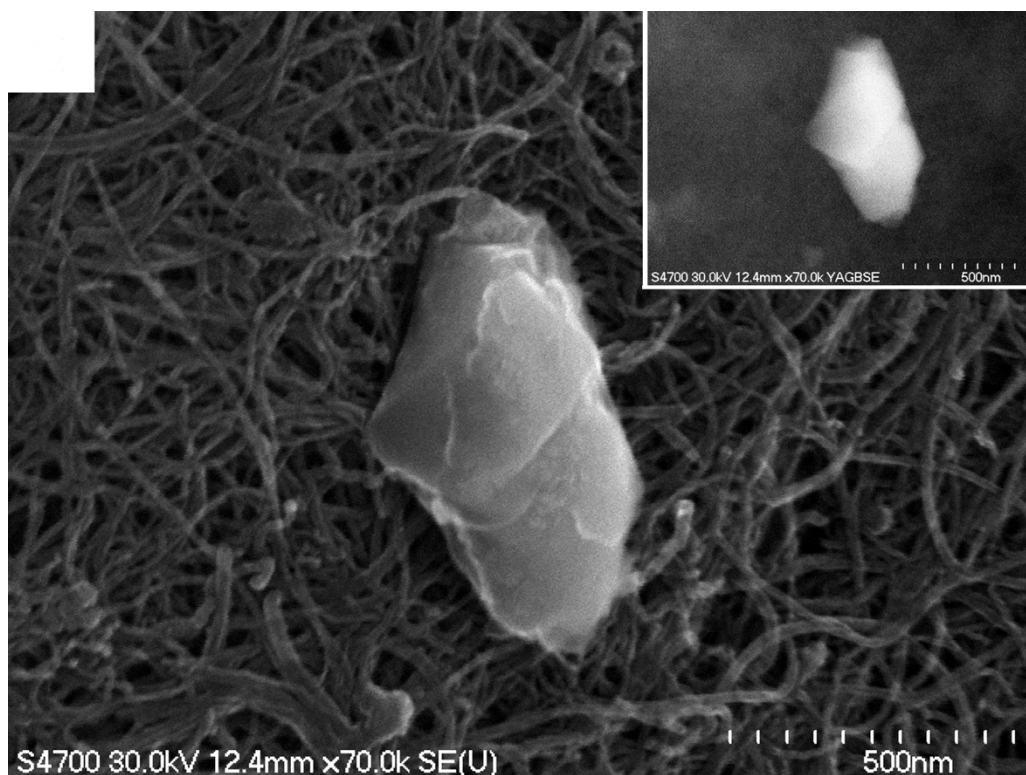
42. ábra. Összenyomott BP számított fajlagos ellenállása (ρ_s) a kiindulási térkitöltési faktor (ϕ_0) és a zsugorodás (ε) függvényében.

6.2.6 MWCNT hálózatok módosítása piezoelektromos anyagokkal

A BP intrinsic piezorezisztív viselkedése miatt (ld. [A BP elektromos ellenállásának nyomásfüggése](#) alfejezet) akár önmagában is alkalmas lehetne nyomásérzékelőnek. A COST 539 "ELENA" hálózat munkájához kapcsolódóan vizsgáltuk meg azt, hogy a BP-t piezoelektromos anyagokkal módosítva vajon megváltozik-e a rendszer válasza a külső nyomás vagy a hőmérséklet változására. Elképzelésünk lényege az, hogy a BP-t alkotó szén nanocsövekre deponált piezoelektromos kristályok külső hatásra történő polarizációja megváltoztathatja a BP elektromos ellenállását amiatt, hogy a kristályokon végbemenő lokális részleges töltésszeparáció miatt átrendeződnek a velük érintkező nanocsőhálózat preferált vezetési csatornái is.

A jelenség vizsgálatára egy egyszerű kísérleti elrendezést készítettünk. A vizsgálandó BPt vízszintesen rögzítettük, elektromos ellenállását négy pontos dc ellenállásméréssel, 1,1 mA mérőáramot használva mértük. Az áramvezető és a feszültségmérő elektródák kontaktusai is a BP felső oldalán voltak, a feszültségmérő elektródák távolsága 20 mm volt. A kísérleteket 5,66

$\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ felületi sűrűségű, $80\text{ }\mu\text{m}$ vastagságú BP-ken végeztük. Az érzékenyítést kb. 10 csepp $0,1\text{ M}$ koncentrációjú CsNO_3 -, LiNbO_3 - vagy KNbO_3 -oldatnak a $80\text{ }^\circ\text{C}$ BP-re cseppentésével végeztük úgy, hogy az anyag felületi sűrűsége $0,15\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ legyen. Az oldószer teljes elpárolgását a BP elektromos ellenállásának stabilizációja jelezte. Referenciaként NaCl -oldattal ugyanígy megcseppentett BP szolgált.



43. ábra. Többfalú szén nanocsövekből álló BP felületére kristályosított piroelektromos CsNO_3 részecske SE üzemmódban felvett SEM képe. Az inzert párhuzamosan rögzített BSE képén jól látszik a nehéz Cs atomok adta nagyobb kontraszt.

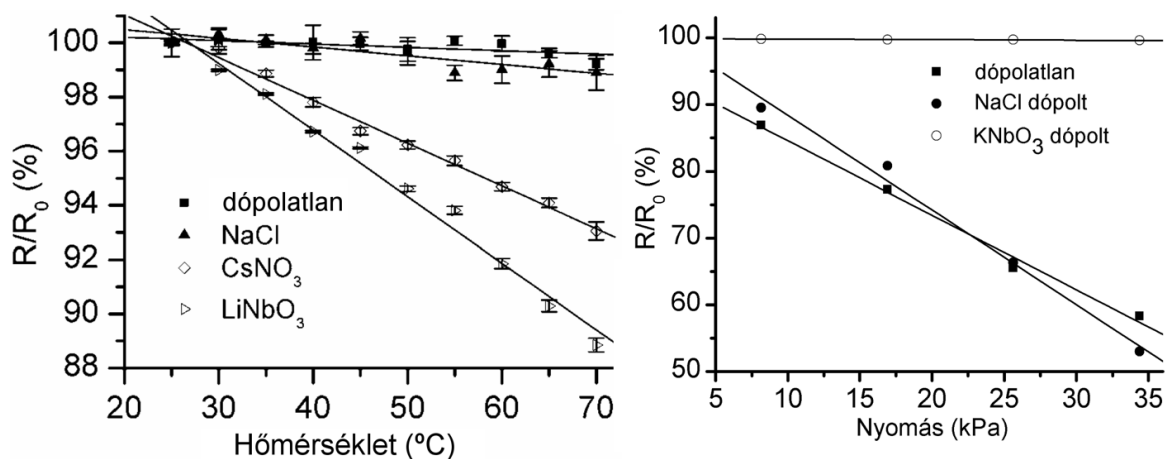
A 43. ábrán látható egy BP felületen elhelyezkedő CsNO_3 kristály másodlagos elektron képe, az ábra inzert része pedig a párhuzamosan rögzített visszaszórt elektron képet mutatja. Utóbbi alapján egyértelmű, hogy a szén nanocsövek felületén lévő szemcse a szénnél lényegesen nagyobb rendszámú elemet is tartalmaz. Ez a rendszer összetételének ismeretében csak cézium lehet, tehát a fentebb bemutatott BP felületi piroelektromos dőpolási elképzelés gyakorlati megvalósíthatóságát sikerült igazolni.

A BP minták hőmérsékletválaszának kvantitatív jellemzésére az irodalmi gyakorlatnak megfelelően a következőképpen definiált TCR% (temperature coefficient of resistance) mutatót használtuk:

$$\text{TCR}\% = \frac{1}{\Delta T} \frac{R(T) - R_0}{R_0} \quad (70)$$

ahol R_0 és $R(T)$ rendre a BP elektromos ellenállása szobahőmérsékleten és T hőmérsékleten, ΔT pedig a T hőmérséklet és a szobahőmérséklet különbsége.

A BP alapellenállása $25\text{--}32\text{ }\Omega$ közötti volt, ez hőmérséklet- és nyomásnövekedés hatására is csökkent. Noha Ajayan és munkatársai pozitív TCR% értéket ($+0,09\text{ }\% \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$) mértek SiO_2 lapra növesztett MWCNT erdőre a $20\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$ tartományban, plazma tisztítás után már ők is negatív TCR%-ot kaptak [395]. Esetünkben a kezeletlen és a NaCl -el kezelt BP TCR% értékei $-0,012\text{ }\% \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ és $-0,032\text{ }\% \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ voltak.



44. ábra. Bal panel: kezeletlen és különböző szervesetlen anyagokkal érzékenyített BP hőmérsékletválasza. A hibasávok az interkvartilis tartományt jelzik. Jobb panel: KNbO₃-al dópolt BP, valamint dópolatlan és NaCl-al dópolt referencia BP-k elektromos ellenállása (R) a BP-re kifejtett nyomás függvényében. R_0 a terheletlen minta elektromos ellenállását jelöli.

Amint a 44. ábra bal oldali paneljén látható, mindkét piroelektromos anyaggal végzett érzékenyítés jelentősen javított a BP hőmérsékletválaszán. CsNO₃-al $-0,158 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, LiNbO₃-al pedig $-0,246 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ TCR% volt elérhető. A különbség az érzékenyítők eltérő piroelektromos együttthatójának tudható be. LiNbO₃ egykristály szemközti lapjain 50 °C hőmérsékletváltozás hatására 50 nC, míg hasonló körülmények között CsNO₃-on csak 10 nC töltésszeparáció volt mérhető [396]. Érzékenyítési eredményeink összemérhetők a hasonló rendszerekre publikált irodalmi adatokkal ($-0,26 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 1100 kΩ [397] és $-0,50 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 7,1 kΩ [398] ellenállású BP-n); a mi módszerünk előnye ezekhez képest a méréstechnika egyszerűsége és az, hogy nagy vezetőképességű BP-n is működik [399ka].

Kézenfekvőnek tűnik, hogy a fentiek analógiájára piezoelektromos érzékenyítéssel a BP nyomásválaszt is javítani tudjuk. Ennek vizsgálatára az előzőekhez hasonlóan KNbO₃-al dópolt BP-t készítettünk, mivel a KNbO₃ piezoelektromos együttthatója ($24,5 \text{ pC}\cdot\text{N}^{-1}$) nagyobb az eddig használt érzékenyítő anyagokénál (CsNO₃: $0,4 \text{ pC}\cdot\text{N}^{-1}$, LiNbO₃: $18,9 \text{ pC}\cdot\text{N}^{-1}$) [400]. A mintákra ezután egy ismert területű és tömegű szigetelő lapot helyeztünk, majd azt súlyokkal terhelve mértük a BP elektromos ellenállásának változását. Az eredményeket a 44. ábra jobb oldali paneljén foglalom össze.

A kezeletlen és a piezoelektromosan inaktív NaCl-dal kezelt referencia szén nanocső filmek elektromos ellenállása a varakozásainknak és az elméleti modellnek megfelelően csökkent a nyomás növelésével. A KNbO₃ kezelés azonban a nyomásválaszt a vizsgált tartományban gyakorlatilag megszüntette. Ennek egyik lehetséges magyarázata az, hogy a KNbO₃ nyomás hatására bekövetkező polarizációja kiüríti a BP vezetési csatornáinak egy részét, és ez az effektus éppen kompenzálja a nanocső–nanocső kapcsolatok számának növekedéséből származó vezetőképesség-növekedést. Bár a jelenséget nem tudtuk tovább vizsgálni és így ezt a hipotézist nem erősítettük meg, az effektus létezése mindenképpen érdekes a BP elektromos vezetési tulajdonságainak finomhangolása szempontjából [401ka, 402ka].

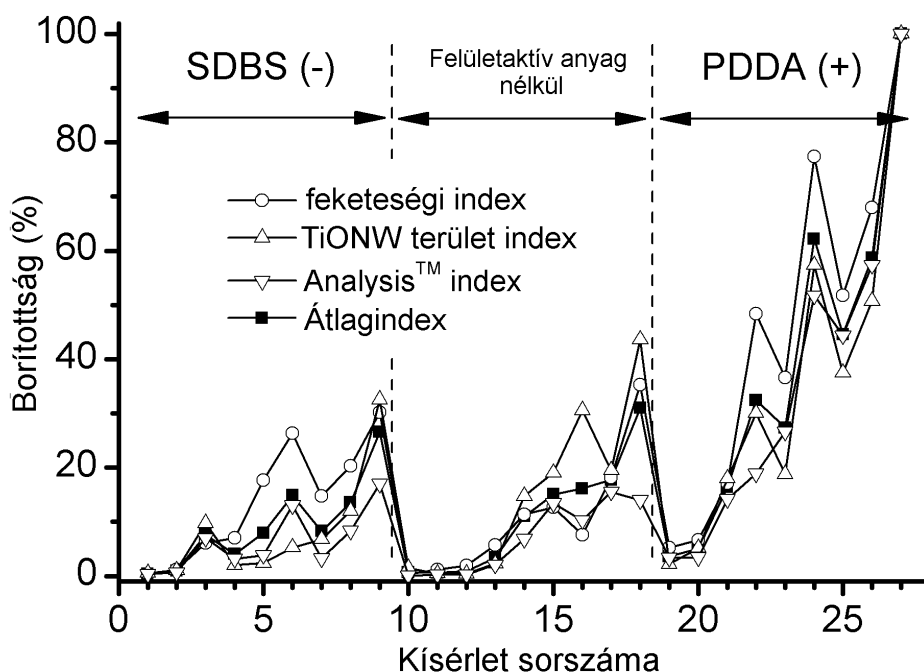
6.2.7 Üvegfelület titanát nanoszál borítottságának finomhangolása

2005-2007 között kutatócsoportunk alapvető felfedezéseket tett a hidrotermálisan növesztett trititanát nanocsövek és nanoszálak képződési mechanizmusára, valamint előállításuk optimális körülményeire vonatkozóan [213, 214], és megoldottuk az egydimenziós trititanátok ipari léptékű szintézisét is. Így nagy mennyiségben olcsón váltak előállíthatóvá a trititanát nanoszálak (TiONW), ezért megkezdődhetett ezek gyakorlati alkalmazásának megalapozása. Bár a BP-hez hasonló önfordító filmek egydimenziós titanátokból is készíthetők [271], minket inkább

a nanoszálak nagyon kis borítottságú, véletlenszerű, pórusos 2D hálózatai érdekelték. Ezekből olyan bevonatok is készíthetők, melyek a hordozó és a bevonat egyidejű megvilágítását is lehetővé teszik, ami fotokatalitikus szempontból előnyösnek tűnt. Míg a BP jellegű "vastag" filmek szűrése egyszerű feladat, addig a ritka, monoréteg alatti borítottságú TiONW bevonatok készítéséről egyáltalán nem volt információ a szakirodalomban. Ezért részletesen megvizsgáltuk az üveglapon mártogatással (dip coating) kialakítható titánát nanoszál vékonyrétegek morfológiáját befolyásoló paramétereket [403ka].

A nanoszálakat a szokásos módon készítettük (ld. 3.7.2 Titanát nanoszerkezetek előállítása és módosítása alfejezet), majd 51,1 mg száraz tömegnyi TiONW-t 250 cm^3 ioncserélt vízben 30 perces ultrahangos kezeléssel szonikáltunk, végül ezt a törzssoldatot még háromszoros térfogatúra hígítottuk. A bevonatokat acetonnal és ioncserélt vízben szonikált üveg tárgylemezekre építettük mártógéppel, $20\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ bemártási és $10\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ kihúzási sebességgel. Egy mártási ciklusban a tárgylemezt felületaktív anyag 2 tömeg%-os vizes oldatába mártottuk, 30 másodpercig levegőn szárítottuk, TiONW szolba mártottuk, majd újabb 30 másodpercig szárítottuk. A bevonatépítést háromszintű teljes faktoriális kísérleti tervvel optimalizáltuk, ebben a felületaktív anyag típusát (SDBS anionos tenzid / PDDA kationos tenzid / nincs tenzid), a bemártás idejét (10/60/600) és a mártási ciklusok számát (1/5/10) változtattuk.

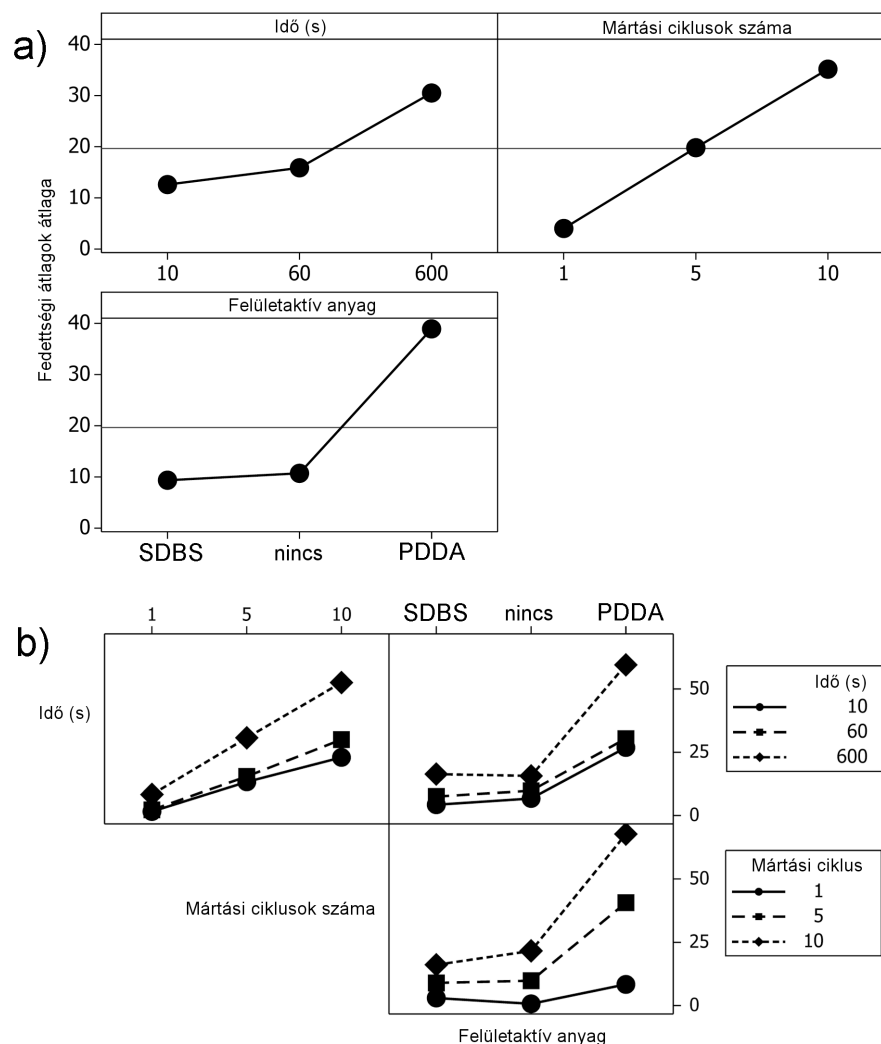
Az elkészült réteg TiONW borítottságát SEM felvételekből számítottuk három különböző módszerrel: (i) a szürkeárnyaltos képeket egy szürkeségi küszöb alapján fekete-fehérré konvertáltuk és kiszámoltuk a fehér és fekete pixelek arányát, vagy (ii) a TiONW-k által lefedett terület és a kép teljes területének arányát számítottuk, vagy (iii) a kereskedelmi forgalmú Analysis program objektumszámláló algoritmusát használtuk. Végül a módszerek eredményeit összekészítettük úgy, hogy a legnagyobb borítottságú minta borítottságát 100%-nak tekintettük. Amint a 45. ábrán látható, a három módszer nagyon hasonló fedettségi tendenciákat eredményezett, ezek eredményeinek átlagát ("index of means") a borítottság kvantitatív jellemzésére alkalmas mérőszámnak fogadtuk el.



45. ábra. Üveglap TiONW borítottságának számszerű jellemzésére használt módszerek összehasonlítása.

Látható, hogy a felületaktív anyag fajtája alapvetően meghatározza a mártogatással elérhető borítottság-tartományt. Ennek oka az, hogy a negatív váztöltésű titánát nanoszálak és az SDBS-el negatívra töltött üvegfelület között taszító, míg a PDDA-val kezelt pozitív töltésű

felület és a TiONW között vonzó kölcsönhatás van. Ez a magyarázat összhangban van az irodalomban leírt általános polianion–polikation kölcsönhatási modellekkel [404], valamint speciálisan a PDDA és titanát nanolapok [405], illetve titanát nanocsövek [256] kölcsönhatásáról közölt eredményekkel is. Az elektrosztatikus kölcsönhatás is és az ismétlésszám–borítottság korreláció is jól látható a 46. ábrán bemutatott főhatás ábrákon. Ugyanitt figyelhető meg (a keresztthatás ábrából) az is, hogy az N_{dip} ismétlésszám és a t_{dip} bemártási idő nem teljesen függetlenek. Minél hosszabb ideig tartjuk az oldatban a lemezt, annál nagyobb mértékű borítottságnövekedés érhető el a mártóciklusok számának növelésével.



46. ábra. Üveglapra mártogatással leválasztott TiONW réteg borítottságának függése a felületaktív anyag típusától, a bemártás hosszától és a mártási ciklusok számától. Az a) rész a főhatás, a b) pedig a keresztthatás ábrákat mutatja.

A Θ [%] borítottság leírására az eredmények alapján egyszerű lineáris regressziós modellt javasoltunk. Ezt az 71. egyenlettel írhatjuk le, melynek paramétereit a 6. táblázatban foglalom össze.

$$\Theta = a + b \cdot N_{dip} + c \cdot t_{dip} \quad (71)$$

	SDBS tenziddel	Tenzid nélkül	PDDA tenziddel
a	-2,630	-4,670	-8,240
b	0,019	0,0133	0,055
c	1,460	2,320	6,55
r^2	0,921	0,897	0,922
Θ érvényesség tartomány (%)	0...20	5...30	20...100

6. táblázat. TiONW borítottság tervezésére alkalmas, a 71. egyenletben definiált lineáris regressziós modell paraméterei (a, b, c) különböző tenzidek használatakor. Az r^2 sor a paraméterek illesztésének jóságát mutatja, az utolsó sor pedig azt a borítottsági tartományt adja meg, ahol az adott paraméterszett használható.

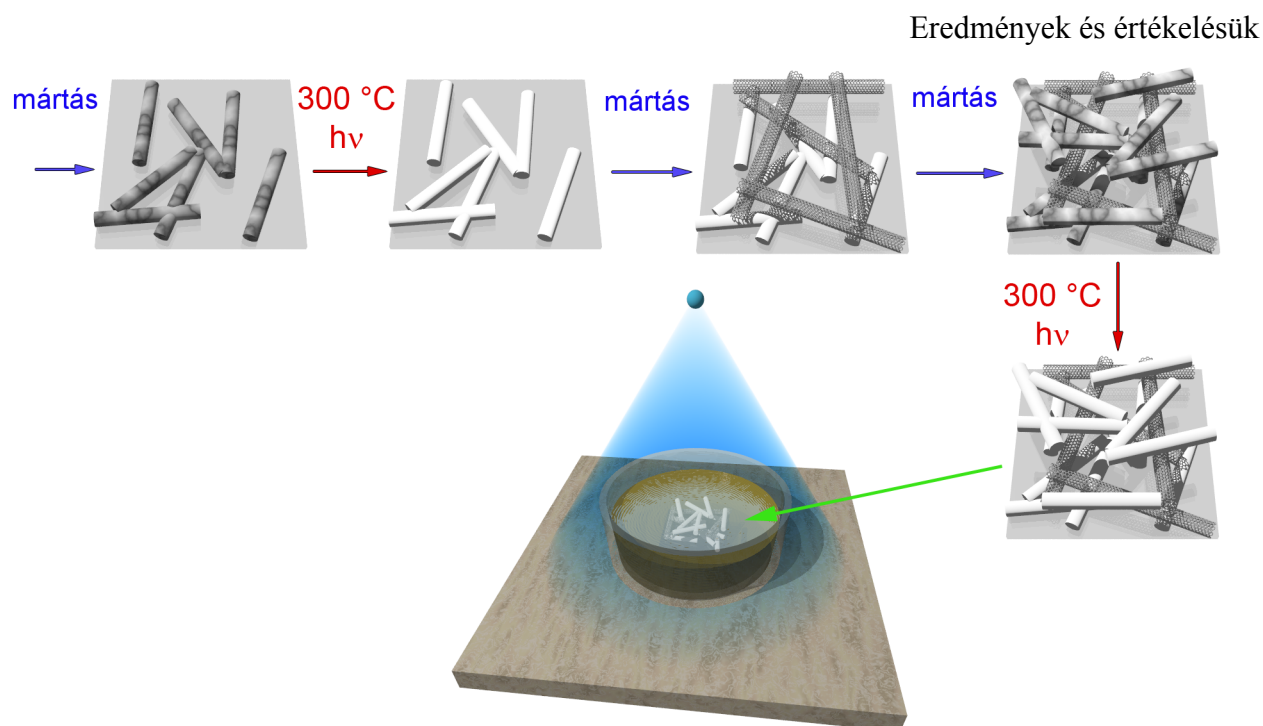
Ezzel az irodalomban elsőként közöltünk olyan kvantitatív összefüggést, amit használva a titanát nanoszálakból készített pórusos vékonyrétegek felületfedése előre tervezhető, és így a bevonat viselkedése egy adott alkalmazás igényeinek megfelelően finomhangolható.

6.2.8 TiONW-MWCNT szendvics fotokatalizátor készítése

Fotokatalitikusan aktív anyagok és nanostrukturált szénfészeségek kombinálásával a fotokatalizátorok viselkedése több irodalmi példa szerint is javítható. TiO₂ nanorudak C₆₀ fullerénnel képzett nanokompozitja például több mint háromszor jobb teljesítményt mutatott a fullerénmentes TiO₂-hoz képest a Rhodamine B látható fénnel kiváltott fotokatalitikus bontásában [406]. Kamat csoportja írta le először a TiO₂–SWCNT rendszer előnyös fotoelektrokémiai viselkedését [407], Faria pedig szol-gél módszerrel készített TiO₂–MWCNT nanokompozitot használt fotokatalitikus fenolbontásra [408]. Megemlítendő még a szén nanocsövekre növesztett SnO₂–TiO₂ bevonatok [409], valamint a legújabb TiO₂–grafén nanokompozitok előnyös viselkedése a metilénkék bontási modellreakció fotokatalizátoraként [410]. Érdekes ugyanakkor, hogy utóbbi munkát rögtön megjelenése évében erős kritika érte grafén-szenzációhajhász hangneme miatt: Zhang és munkatársai kritikailag értékelték a TiO₂–grafén rendszert, és viselkedését nem találták lényegileg különbözőnek a TiO₂ összes többi szénkompozitjától [411]. Általánosan elfogadott, hogy az ilyen rendszerekben a szén nanoszerkezet szerepe hármas: (i) nagy fajlagos felülete miatt a reaktánsok adszorpciójának elősegítése, (ii) elektronakceptor tulajdonsága révén az elektron–lyuk pár rekombinációjának akadályozása és (iii) kedvező optikai tulajdonságai miatt pedig a fotokatalizátor által elnyelhető fény spektrális tartományának kiszélesítése [412].

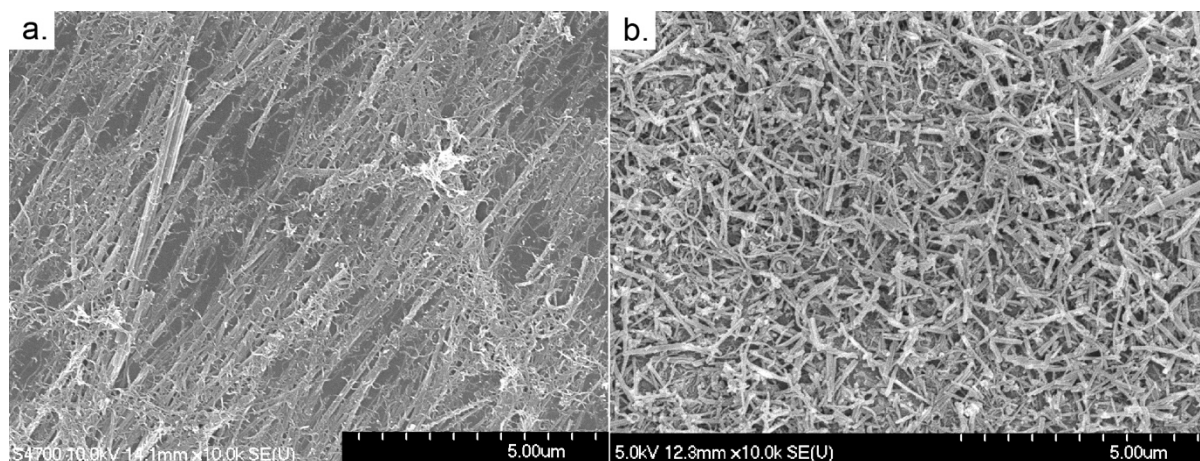
A TiO₂–szén nanokompozitok morfológiája jelentősen befolyásolhatja az anyag gyakorlati fotokatalitikus alkalmazhatóságát. Jó eredményeket a fény és a reaktánsok számára egyaránt könnyen átjárható, pórusos szerkezetektől várhatunk, amilyeneket például 1D nanostrukturákból lehet létrehozni. Korábbi BP szerkezet-szabályozási és titanát nanoszál depozíciós tapasztalatainkra alapozva mi MWCNT – TiO₂ – MWCNT szendvicsszerkezeteket készítettünk és ezeket metilnarancs fotokatalitikus lebontásában teszteltük. TiO₂ forrásként 600 °C hőkezeléssel anatózá átkristályosított trititanát nanoszálakat (ANANW), valamint az ipari kvázi-standardként elfogadott Degussa P25 anyagot használtunk [413ka].

A rétegeket egyesével építettük egymásra (layer-by-layer, LbL módszer) kvarc hordozón. A felhasznált PDDA tenzidet 300 °C-on UV besugárzással lépésenként eltávolítottuk. A koncepciót a 47. ábra illusztrálja, a bemártások részletei a [413ka] referenciában találhatók.



47. ábra. LbL rétegépítési eljárás folyamatának bemutatása ANANW–MWCNT–ANANW szendvicsszerkezetre. A folyamat végén a réteget tartalmazó kvarclapot tartalmazó reaktort egy egyenletes besugárzási képű UV forrás alá helyeztük a fotokatalitikus reakció lefolytatására.

A rétegépítést forgatásos (spin coating) és bemártásos (dip coating) bevonással is megpróbáltuk. Előbbi módszerrel az anatóz nanoszálak sugárirányban rendezetten kerültek a kvarclapra. A második, szén nanocsövekből álló réteg ezen az anizotrop ANANW rétegen irányítottan szűrődött, így a BP-nél megismert véletlenszerű pórusrendszer helyett $0,5 \times 3,0 \mu\text{m}$ területű pórusok jellemezték az ANANW–MWCNT szerkezetet (48. ábra). A gyakorlati alkalmazások (pl. fotokatalitikusan öntisztuló szűrőmembrán) szempontjából a kisebb és szabálytalanabb pórusokat előnyösebbnek ítéltük, ezért a továbbiakban a forgatásos bevonatépítés helyett csak a bemártásos módszert használtuk. Amint a 48b. ábrán is látható, ez a technika 50–200 nm pórusátmérőjű, preferált orientáció nélküli szerkezeteket eredményez.



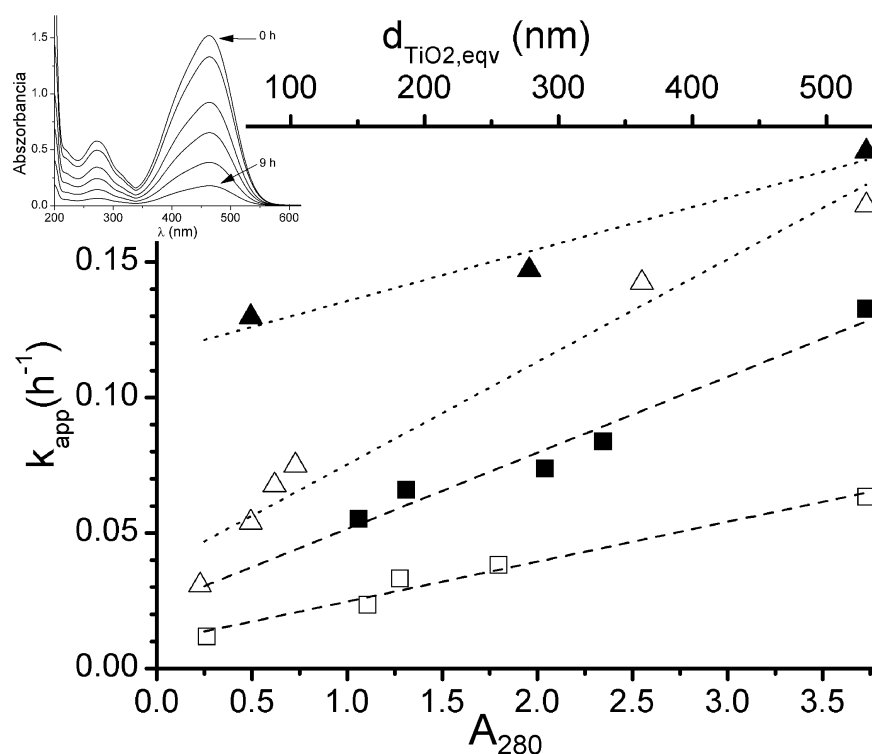
48. ábra. Forgatásos (a) és bemártásos (b) technikával készült ANANW–MWCNT–ANANW rétegek jellemző SEM képei.

Wu és munkatársai a 72. egyenletet javasolták kétoldalú TiO_2 bevonatok vastagságának ($2h$) meghatározására a 280 nm-en mért abszorbanciájuk (A_{280}) alapján, az $\alpha = e^{12}$ abszorpciók együttható ismeretében [414].

$$2 \cdot h = 2,303 \frac{A_{280}}{\alpha} \quad (72)$$

Ezzel a módszerrel számítottuk az elkészített komplex bevonatok vastagságát, feltételezve, hogy (i) azt csak az anatáz nanoszálak határozzák meg, és hogy (ii) az ANANW abszorpciós együtthatója megegyezik a Wu és munkatársai munkájában használt TiO₂-ével. A bemártások számának szabályozásával a következő vastagságú rétegeket állítottuk elő. P25: 16...263 nm, P25–MWCNT–P25: 35...263 nm, ANANW: 19...263 nm, ANANW–MWCNT–ANANW: 75...263 nm. A P25 szemcsék gömbszerű alakjuk miatt szorosabb illeszkedésű bevonatokat adtak, míg az ANANW-val készült szendvicsek nagyobb pórusaik miatt jobban átjárhatónak látszanak a SEM képeken.

A rétegek fotokatalitikus aktivitását 20 mg·dm⁻³ koncentrációjú vizes metilnarancs (MO) oldat bontásával jellemeztük. A mintatartó kvarclapot 10 cm³ 25 °C-ra termosztált reaktánsoldatba helyeztük. A reakció indítása előtt a rendszert 1 óráig sötétben tartottuk az adszorpciós egyensúly beállítása érdekében, majd 15 cm magasságból 80 W teljesítményű higanygőz lámpával megvilágítottuk. A festék koncentrációjának csökkenését 3 cm³ oldatminták UV-Vis spektrumának mérésével, a 466 nm MO csúcs intenzitásának változása alapján követtük. A mintákat mérés után azonnal visszakevertük a rendszerbe.



49. ábra. P25 és ANANW többfalú szén nanocsövekkel összeépített szendvicrétegeinek fotokatalitikus aktivitása MO lebontásában a réteg 280 nm-en mért abszorbanciájának függvényében. A háromszögek P25, a négyzetek ANANW tartalmú rétegeket jelölnek. Teli szimbólumok jelzik a háromrétegű szendvicseken mért eredményeket, üresek pedig a megfelelő szén nanocső mentes TiO₂ rétegeket. A pontozott és szaggatott vonalak a 72. egyenlet szerint számított és a felső vízszintes tengelyen feltüntetett rétegvastagság függvényében illesztett egyeneseket mutatják. Az inzert a metil-narancs oldat spektrumának időbeli változását mutatja egy 144 nm számított rétegvastagságú ANANW–MWCNT–ANANW szendvics hatására.

A fotokatalitikus MO bontást pszeudo elsőrendű reakciónak tekintve a k_{app} látszólagos sebességi állandók minden bevonatra kiszámíthatók voltak, ezeket a 49. ábrán mutatom be. A következőket állapíthatjuk meg az ábrából:

- A reakció a P25 tartalmú rétegeken gyorsabb, mint azok ANANW párjain.
- A látszólagos sebességi állandó jó közelítéssel egyenesen arányos a számított rétegvastagsággal mindkét fajta TiO_2 esetén.
- A többfalú szén nanocsövek jelenléte a fotokatalízist segíti. Ez az effektus a vastagabb ANANW és a vékonyabb P25 alapú szendvicsekben érvényesül leginkább.

Természetesen valószínűtlen, hogy a MO fotooxidáció molekuláris szintű kinetikáját a rétegvastagság befolyásolja. k_{app} azonban a rendszer összesített hatékonyságának a mérőszáma, így értéke a reakciókinetikai alapon felül a többi kísérleti paraméterre is érzékeny. A vastagabb bevonatokban több a potenciálisan fotokatalitikusan aktív hely, ez a hatás verseng a vastagságnövekedés okozta fotonfluxus-csökkenéssel. A P25 jobb teljesítménye összhangban van az irodalmi adatokkal [415, 416]. A MWCNT-k teljesítménynövelő hatása pedig Yu [417] és Bouazza [418] eredményeit erősíti meg. A szén nanocsövek pontos szerepét egyszerű kísérletünk alapján nem lehetett egyértelműen meghatározni, de mivel a mi rendszerünk előállítási szekvenciájában is szerepel a Ti–C és Ti–O–C kötések kialakulását lehetővé tevő [419] magas hőmérsékletű hőkezelés, ezért feltételezhető, hogy az MWCNT-k nem csak adszorpciós felületként, hanem elektron–lyuk rekombináció gátló ágensként is működnek. Ha a TiO_2 ANANW formában van a rendszerben, akkor a SEM képek tanúsága szerint a pórusrendszer vastag bevonatok esetén is nyitott és könnyen átjárható marad, ezért ilyenkor a filmek vastagságának növekedésével együtt járó aktívcentrum-szám növekedés a fő effektus. Ezzel szemben a P25–MWCNT–P25 rendszer pórusai zártak, ezekben tehát a fotokatalitikus folyamatokat döntően a legfelső, azaz a többfalú szén nanocsövektől legtávolabbi P25 réteg viselkedése befolyásolja. Minél vékonyabb a teljes szendvics, annál kevesebbet veszít ez a rendszer a MWCNT pozitív hatásából. Ez az oka az ANANW szendvicsétől ennyire különböző vastagságfüggésnek.

Ezzel a vizsgálatsorozattal az irodalomban elsőként írtuk le az ANANW–MWCNT–ANANW szendvics fotokatalizátorok működését. Rámutattunk, hogy valamivel kisebb aktivitása ellenére a TiO_2 nanoszálakból kialakítható véletlenszerű hálózat pórusszerkezete miatt alkalmasabb a finoman hangolható tulajdonságú katalizátorrendszerek építésére, mint az ipari standardként elfogadott Degussa P25.

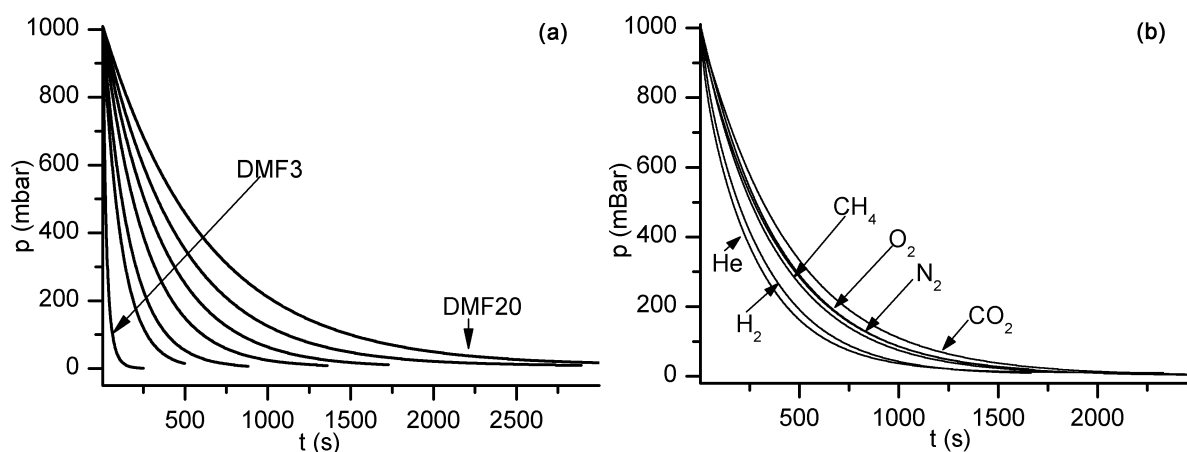
6.3 Gáz-szilárd kölcsönhatások

Ebben az alfejezetben olyan gáz (gőz)–szilárd anyag kölcsönhatásokat vizsgálunk meg, amelyek egyetlen 1D nanoszerkezeten nem értelmezhetők, mivel felleptükhöz szükséges a nanostruktúrák pórusos hálózatba rendeződése.

6.3.1 1D nanostruktúra hálózatok gázáteresztő képessége

Jó elektromos vezetőképessége, pórusrendszerének egyszerű szabályozhatósága és mechanikai stabilitása miatt a BP alkalmas alapanyag lehet gázáteresztő (vagy megfelelő kezelés után akár szelektív gázzáró) membránok készítésére. Ezeket az alkalmazásokat készítettük elő úgy, hogy megmértük néhány iparilag fontos gáz effektív diffúziós együtthatóját többféle BP mintán.

A minták a korábban leírt módon (ld. 6.2.2 Önhordó szén nanocső film (BP) előállítása alfejezet), 3...20 mg MWCNT 50 cm^3 DMF szoljának $0,45\text{ }\mu\text{m}$ névleges pórusátmérőjű nylon Whatman membránszűrőn történő átszűrésével készültek. Az 5.3.1 Gázpermeabilitás mérő rendszer alfejezetben leírtak szerint mértük a BP-k CO_2 (kinetikus átmérő: $4,53\text{ }\text{\AA}$), CH_4 ($3,8\text{ }\text{\AA}$), N_2 ($3,7\text{ }\text{\AA}$), O_2 ($3,6\text{ }\text{\AA}$), H_2 ($2,7\text{ }\text{\AA}$) és He ($2,2\text{ }\text{\AA}$) áteresztő képességét. A 50. ábrán a nyers nyomáscsökkenési görbéket, a 7. táblázatban a belőlük számított eredményeket mutatom be. A "DMFx" jelölésben az x a BP tömegét adja meg mg egységben.



50. ábra. A 38. egyenlet szerinti illesztéssel az effektív diffúziós együttható számításához használt nyomáscsökkenési görbék. Az (a) rész a különböző vastagságú BP minták N₂ áteresztőképességét mutatja, a (b) pedig az 5 mg-os BP-n mért nyomáscsökkenést a vizsgált hat gázra.

Azonosító	$D_{\text{eff}} (10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1})$					
	CO ₂	CH ₄	N ₂	O ₂	H ₂	He
DMF5	7,69	10,47	8,16	8,27	12,05	11,19
DMF10	2,55	3,65	2,89	2,27	4,41	4,66
DMF15	2,53	3,07	2,88	2,87	4,21	3,83
DMF20	3,02	3,69	3,29	3,28	4,91	4,24

7. táblázat. Néhány iparilag fontos gáz effektív diffúziós állandója többfalú szén nanocsövekből készült 5, 10, 15 és 20 mg tömegű önhordó filmekben.

Látható, hogy BP vastagságától függetlenül kisebb kinetikus átmérőhöz általában nagyobb D_{eff} érték tartozik, ami a gázmolekulák (illetve He atomok) nagyobb mozgékonyásával magyarázható. Az 5. táblázat adataival összevetve az értékeket megfigyelhető, hogy ugyanarra a gázra a legvékonyabb (DMF5: 97 μm) BP mintán lényegesen nagyobb effektív diffúziós együtthatót mértünk, mint az ennél vastagabb (DMF10: 186 μm , DMF15: 276 μm , DMF 20: 365 μm) membránokban. Utóbbiakra egy-egy gáznál D_{eff} a kísérleti hibán belül megegyezik. Ebben nem az egyezés, hanem a vékony BP-re mért nagyobb érték a meglepő, hiszen a 40. egyenlet szerint önmagában a BP vastagodása nem változtathatná meg D_{eff} -et. Elképzelhető tehát, hogy a szűrés korai szakaszában kialakuló rétegek valóban más szerkezetűek, mint a később rájuk épülő továbbiak (ld. 6.2.2 Önhordó szén nanocső film (BP) előállítás alfejezet). Ezt a hipotézist támasztja alá az a permeabilitásméréstől független megfigyelés is, hogy az 5. táblázat szerint kétféle oldószerből szűrt BP esetén is kb. 150 μm vastagság fölött stabilizálódik a membránok, mint szűrőlepenyek α lepenyellenállása. Úgy gondoljuk, hogy extrém vékony BP-k esetén még nagyobb, akár $10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$ nagyságrendű effektív diffúziós állandók is elérhetők lennének, de ezt kísérletileg nem sikerült igazolnunk a nagyon vékony BP-k nehéz fizikai kezelhetősége (szakadások) miatt.

Az általunk készített összetett szerkezetű BP-k közül a 10000 lézerimpulzusnyi Teflonnal borítottak N₂ áteresztő képességét mértük meg [420ka]. A 8. táblázatból látható, hogy a Teflonmentes és a bevonatolt BP-k permeabilitása a kísérleti hibán belül megegyezik^{xxxii}. Ez megerősíti a SEM mérések azon eredményét, hogy a Teflonbevonat jellemző porúsátmérője a BP-nél nagyságrenddel nagyobb, ezért a gázáteresztő képességet nem befolyásolja. Ez az eredmény

^{xxxii} Az azonos tömegű, DMF-ből szűrt, bevonatmentes BP-k D_{eff} értékei közötti különbség a 7. és 8. táblázatban amiatt van, hogy utóbbi értékek mérésekor nem kapacitív, hanem Pirani nyomásmérőt használtunk. Ezeknél a méréseknél a kiindulási nyomás nem 1000, hanem 10 mbar volt azért, hogy a Pirani nyomásmérő lineáris válasz tartományában dolgozhassunk. A kísérleti rendszer leírásánál is említettek szerint tehát a D_{eff} értékek a táblázatok között nem, de egy táblázaton belül összehasonlíthatók.

igazolja azt a szenzorfejlesztés szempontjából fontos feltételezésünket, hogy Teflonnal bevonatolt BP-k egymásra építhetők lehetnek úgy, hogy az elektromosan szigetelő Teflonréteg jelenléte ellenére a teljes rendszer gázáteresztő marad.

BP azonosító	$D_{\text{eff}} (10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1})$	
	Teflon nélkül	Teflon bevonattal
Acac2	3,25	3,11
Acac3	2,56	2,36
Acac5	1,40	1,61
Acac10	1,51	1,63
DMF2	3,67	3,74
DMF3	2,41	2,42
DMF5	1,14	1,37
DMF10	1,17	1,54

8. táblázat. N_2 effektív diffúziós együtthatója tiszta felületű (bal oldal) és 10000 impulzusnyi Teflonréteggel bevont (jobb oldal) BP mintákon. A "QQQx" azonosítóban az x a BP tömegét adja meg mg egységben. QQQ=DMF N,N-dimetil-formamidból, QQQ=Acac jelölés pedig acetil-acetonból szűrt membránokat jelöl.

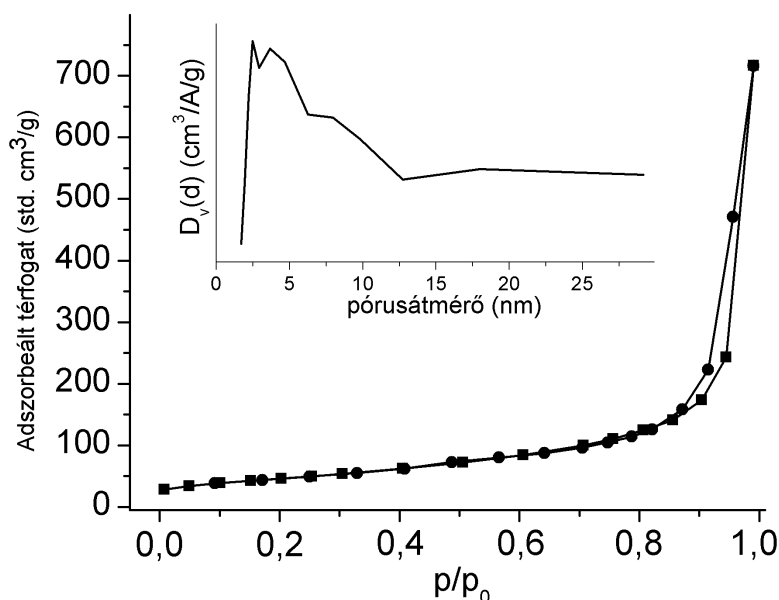
Érdekes, hogy a nanostruktúrák hálózatai nem csak javítani, hanem rontani is tudják az anyag gázáteresztő képességét úgy, hogy az impermeabilis nanoszerkezeteket polimer mátrixba ágyazzuk. Az így létrejövő kompozit kanyarulatossága az eredetiét nagyságrendekkel is meghaladhatja, ami az effektív diffúziós együttható csökkenését eredményezi (40. egyenlet). Ezt a jelenséget kereskedelmi forgalomban kapható termékek is kihasználják már, ezekbe általában agyagásvány-rétegeket építenek [421]. Ezeknél is jobb gázzárást és kisebb tömeget várhatunk a grafén alapú záróelemek használatától.

Együttműködő partnerünk a Rice Egyetemen (USA) többfalú szén nanocsöveket Na/K ötvözet interkalációjával hasított hosszában, majd az így kapott egydimenziós grafén nanoszalagokat hexadecil-1-jodid láncokkal funkcionalizálta és termoplasztikus poliuretán (TPU) mátrixba építette. A nanokompozitok N_2 gáz áteresztő képességét mi mértük meg az 5.3.1 Gázpermeabilitás mérő rendszer alfejezetben leírt módon^{xxxiii}. A grafén nanoszalagokat nem tartalmazó, valamint a 0,1, 0,2 és 0,5 tömeg% nanoszalagot tartalmazó, kb. 65 μm vastag TPU minták $D_{\text{eff}, \text{nitrogén}}$ értékei rendre $3,90 \cdot 10^{-6}$, $1,47 \cdot 10^{-6}$, $6,50 \cdot 10^{-7}$ és $2,97 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ voltak. A kisebb nanoszalag koncentrációjú nanokompozitok a jól ismert exponenciális nyomáscsökkenési görbéket mutatták, míg a 0,5 tömeg%-os minta kiváló gázzáró tulajdonságúnak bizonyult. A gyakorlatban ez úgy jelentkezett, hogy 15 perc alatt egyáltalán nem történt a rendszerünkkel kimutatható nyomáscsökkenés a N_2 tartályban úgy, hogy a TPU membrán másik oldalán dinamikus vákuum volt. 18 óra alatt tudtunk ezen a mintán kb. 12%-nyi nyomáscsökkenést detektálni [422ka]. A kis sűrűségű, vékony polimer membránokból készíthető gázzáró elemek gyakorlati jelentősége óriási lehet: fejleszthetők velük pl. mobil hidrogén- és földgáztárolók, hatékony léghajók, de szerepet kaphatnak a Föld héliumkészletének megőrzésében is.

6.3.2 BP nitrogénadszorpció sajátosságai

Részletesen jellemeztük a BP nitrogénadszorpció tulajdonságait. Egy tipikus adszorpció-deszorpció izoterma pár és a deszorpció ágából BJH módszerrel számított porúsátmérő-eloszlási görbe látható a 51. ábrán. DMF és acetil-aceton oldószerekből szűrt 5...20 mg tömegű BP-k sokaságát (ld. 6.2.2 Önhordó szén nanocső film (BP) előállítása alfejezet) vizsgáltuk meg ezzel a módszerrel, az alábbiakban ezeket az eredményeket foglalom össze.

^{xxxiii} Partnerünk kérésére a τ időállandó hőmérsékletfüggetlen alakját használtuk az értékeléskor, ezért a kapott D_{eff} értékek mértékegysége itt $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ volt.



51. ábra. 5 mg tömegű BP jellemző N_2 adszorpciós (négyzet) és deszorpciós (kör) izotermája. Az inset a BJH módszerrel számított pórusátmérő-eloszlást mutatja.

Minden általunk vizsgált BP N_2 adszorpciós viselkedését az 51. ábrán láthatóhoz hasonló II-es típusú, hiszterézismentes izoterma jellemezte. Fajlagos felületük $184\ldots 211 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ volt, ami jól egyezik az MWCNT-k irodalmi fajlagos felületi adataival ($178 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ [423], $237 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ [424ka]), de a várákozásnak megfelelően lényegesen elmarad az egyfalú és a kétfalú szén nanocsövekre megadott 642 és $569 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ értékektől [425]. Ugyanakkor a BJH módszerrel kapott $2,67 \text{ nm}$ -es átlagos pórusátmérő érték a BP jellemző SEM képein láthatónál ($15\ldots 40 \text{ nm}$, 32. ábra) egy nagyságrenddel kisebb, és nem illeszkedik a BP pórusátmérő-eloszlásának hangolásához kapcsolódó eredményekhez sem (ld. 6.2.4 MWCNT BP póruseloszlásának hangolása alfejezet). E látszólagos ellentmondás feloldásához észre kell vennünk, hogy a BJH módszer valójában nem a SEM-mel látható pórusokat mutatja. Pontosabban: a Kelvin egyenletből az következik, hogy az ilyen többször tíz nanométer átmérőjű pórusokhoz kapcsolódó információt a N_2 -adszorpciós izotermának csak a kapilláris kondenzációhoz legközelebbi részei ($p_{\text{rel}} > 0,95$) hordozzák [277ka]. Az 51. ábrán látható $2\ldots 12 \text{ nm}$ átmérőjű mezopórusok tehát nem a MWCNT–MWCNT kereszteződések által kialakított szabálytalan lyukaknak felelnek meg, hanem a párhuzamosan rendeződő nanocsőszegmensek között kialakuló csöközti tereknek. Ezt a magyarázatot valószínűsíti, hogy egyszerű geometriai modellezéssel megmutattuk: a $15\ldots 25 \text{ nm}$ külső átmérőjű MWCNT-k közötti csatornába kondenzálódó nitrogén szabad felszínének rövidebbik oldala a csatorna feltöltöttségi szintjéről függően $2\ldots 10 \text{ nm}$ nagyságú, azaz pontosan megfelel a BJH módszerrel számított pórusátmérőnek [362ka].

Elsőre szintén meglepő adat, hogy valamennyi BP FHH felületi fraktáldimenziója $2,458\ldots 2,511$ közötti érték volt. Eszerint (i) az önhordó szén nanocső filmek N_2 -adszorpció szempontjából skála-invariáns felületi hasonlóságot mutatnak, és (ii) a BP fraktál jellege határozottabb, mint a por alakú MWCNT mintáké, hiszen utóbbiaknál $2,37$ körüli értékeket mértünk és ez csak hosszú kisenergiájú őrlés után nőtt $2,50$ körülire [387ka]. Úgy gondoljuk, hogy az önhasonlóság növekedése kimondottan a BP forma kialakulásához köthető. Ezt úgy képzelhetjük el, hogy a BP-t nem egyforma MWCNT-k hálózatának, hanem különböző átmérőjű pórusok önmagához hasonló háromdimenziós rendszerének tekintjük, melyben a nanocsövek szerepe a pórusok határainak definiálása. Érdemes itt még megjegyezni, hogy hasonló MWCNT-k nagyenergiájú bolygó golyósmalmos őrlésekor a por alakú mintákon mért FHH fraktáldimenzió értéke egészen $2,70$ -ig emelkedett, miközben a fajlagos felület egészen $340 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ -ig nőtt [163ka]. E változások alapján a N_2 -adszorpciós adatokból bizonyítani tudtuk, hogy a MWCNT-k

nagyenergiájú őrlésekor az amorfizáció helyett/mellett a nanocsövek felnyílása és belső csatornáik hozzáférhetővé válása is fontos folyamatok.

6.3.3. Víz adszorpciója titanát nanoszálak hálózatain

Haspel Henrik PhD disszertációjában és a kapcsolódó közleményekben foglaltuk össze a titanát nanoszál hálózatok vízadszorpciós tulajdonságaival kapcsolatos eredményeinket. A kísérleteket állandó relatív páratartalom tartott mintákkal végeztük, magát a páratartalmat pedig telített vizes sóoldatok segítségével szabályoztuk.

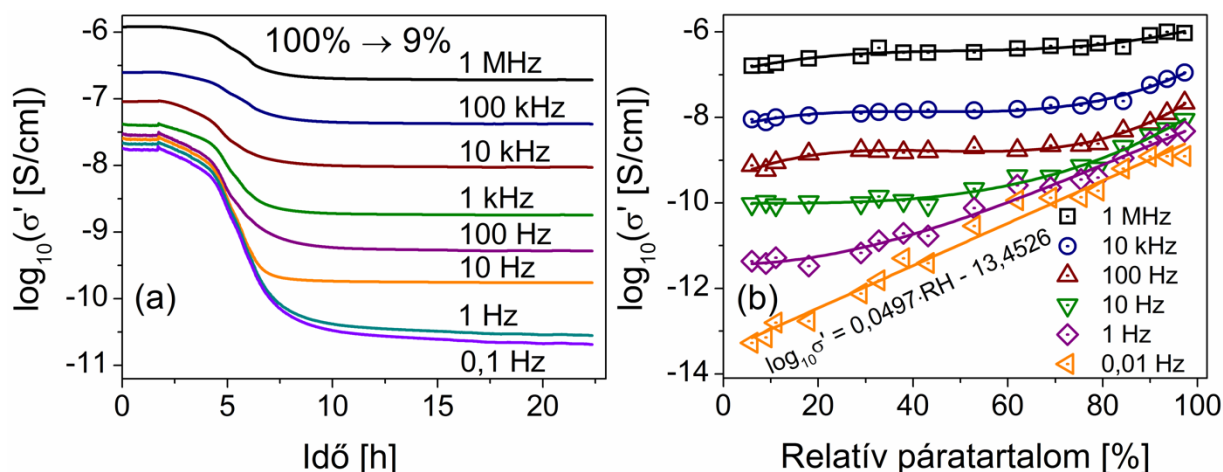
6.3.3.1 Titanát nanoszálakban található vizek típusai

A $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ nanoszálak víztartalma lehet kémiaiilag kötött (szerkezeti), felületre kötött (adszorbeált) és mechanikailag kötött (pl. kapilláris kondenzációval a pórusokba kerülő). 6 RH% és 97 RH% környezetben szobahőmérsékleten tartott minták termogravimetriás vizsgálatával megállapítottuk, hogy róluk $180\text{ }^\circ\text{C}$ alatt a fizisorbeált, $180\text{...}370\text{ }^\circ\text{C}$ között pedig a kemisorbeált és a szerkezeti víz távozik. Utóbbi folyamatot zsugorodás, és hexa- valamint dodekatitanáttá történő topotaktikus átalakulás kíséri.

A kemisorbeált víztartalom a TG eredmények szerint szobahőmérséklet közelében a teljes relatív páratartalom tartományban állandó. A szerkezeti víz mennyiségének változása az interlamelláris távolság változását vonná magával, ami a $2\theta=11^\circ$ -nál lévő (200) titanát XRD reflexió eltolódásában jelentkezne. Ilyen páratartalom-függő eltolódást egyáltalán nem tapasztaltunk, tehát a vízadszorpciót kísérő dielektromos változások a fizisorbeált vízrétegekkel állnak kapcsolatban. A 97 RH% környezetben tárolt titanát nanoszálak infravörös spektrumában azonosítani tudtunk jégszerű és folyadékszerű vízhez, valamint szabad OH csoportokhoz tartozó sávokat is. Megállapítottuk, hogy a víz a titanát nanoszálak felületén erősen asszociált, hidrogénkötésű hálózatban található [426ka]. Ez a jégszerű vízréteg az alacsony hőmérsékletű ($-50\text{ }^\circ\text{C}$... $+20\text{ }^\circ\text{C}$) pásztázó kalorimetriás mérések tanúsága szerint nem szenved fázisátalakulást a minta lehűtésekor sem. A páratartalom növelésével a rétegen további vízmolekulák kötődnek meg, az ezekhez tartozó olvadási csúcs 60 RH% páratartalom fölött már azonosítható kalorimetriásan. Még magasabb páratartalom esetén az újonnan érkező vízmolekulák már a gyengébben kötött vízrétegekre érkeznek, ezért a folyadékszerű réteg vastagsága nő (az adszorptívum kondenzál), a fázisátmenet hőmérséklete pedig egyre inkább a tömbfázisú vízre jellemző $0\text{ }^\circ\text{C}$ -ot közelíti (de azt még 100 RH% páratartalom esetén sem éri el). Megállapítható volt tehát, hogy a vízadszorpció lehetőségének kitett TiONW mintákban a vezetőképesség-változásért felelős folyamatok a felületi vízrétegekben mennek végbe.

6.3.3.2 Vízadszorpció hatása titanát nanoszálak elektromos vezetőképességére

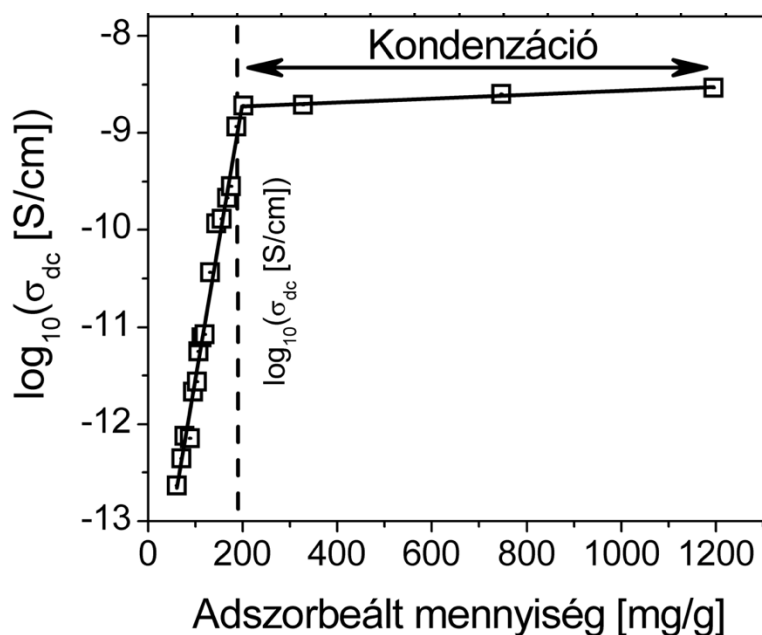
Több frekvencián mértük a titanát nanoszál hálózatok elektromos vezetőképességének időbeli változását, miközben a mintatartóban a relatív páratartalmat 100 RH%-ról 9 RH%-ra csökkentettük (52. ábra).



52. ábra. Titanát nanoszálak vezetőképességének időbeli változása a mintakamra relatív páratartalmának csökkentésekor (bal), valamint a vezetőképesség páratartalom-függése (jobb).

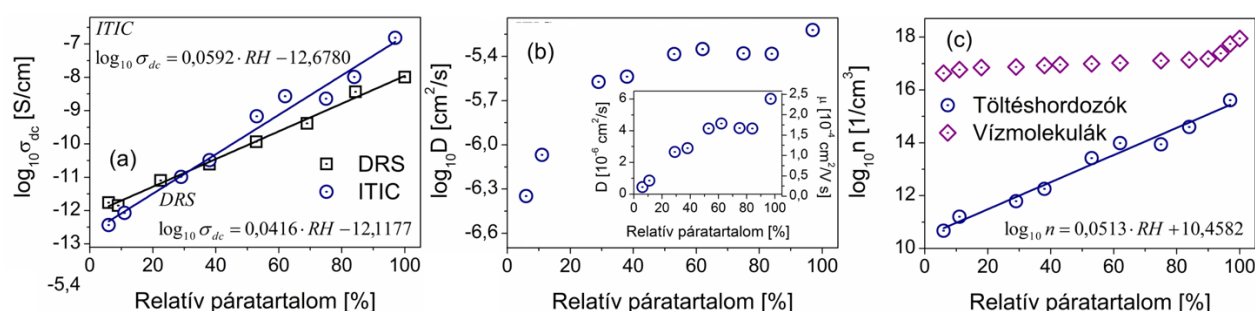
Az 52. ábra bal panelje azt mutatja meg, hogy a rendszer robusztus: a mintát más relatív páratartalmú környezetbe áthelyezve a vezetőképesség érdemi változásához több óra, stabilizálódásához pedig 1 nap szükséges. A tényleges páratartalom-függést az 52. ábra jobb paneljén láthatjuk. A megfigyelt viselkedés nagyon hasonlít más hidrofílszorbensek (pl. BaTiO_3 [427], SBA-16 [428], ZrO_2 [429]) karakterisztikájához. Kis páratartalmakon a vezetőképesség a mérési frekvenciával nő (kapacitív viselkedés), a különböző frekvenciákon mért vezetőképességek közötti különbség pedig a nagyobb páratartalmak felé haladva csökken. A frekvencia csökkenésével a vezetőképesség egyre érzékenyebb a környezet víztartalmára, miközben a karakterisztika log–lin ábrázolásban egyre nagyobb páratartalom-tartományon lineáris. A 0,01 Hz-en mért vezetőképesség a páratartalommal exponenciálisan, közel 6 nagyságrendet változik. A TiONW hálózat vezetőképességét az adszorbeált víz mennyiségének függvényében ábrázolva (53. ábra) két szakaszt különböztethetünk meg, így a vezetőképességet a 73. egyenlettel írhatjuk le, ahol $\sigma_{0,i}$ és C_i az i -edik szakasz paraméterei, w pedig az adszorbeált víz mennyisége.

$$\sigma_{dc} = \sigma_{0,i} e^{C_i w} \quad (73)$$



53. ábra. Titanát nanoszálak vezetőképességének változása a mintára adszorbeált víz mennyiségével.

A vezetésváltozást a töltéshordozók koncentrációjának vagy mobilitásának változása idézi elő, de egy anyagban többféle vezetési csatorna létezhet párhuzamosan. A tömbi töltéshordozók lehetnek elektronok és lyukak, ionok, illetve felléphet kevert elektronos-ionos vezetés (Mixed Ionic-Electronic Conduction, MIEC) is. A felületi mobilis ionok lehetnek protonok vagy az ionkristály ionjai (pl. Na^+). Az elektron- vagy lyukvezető páratartalom szenzorok magas hőmérsékleten érzékenyek [430]. Ezek nem hidroxilburkolt adszorbensek. Rajtuk a vízmolekulák különböző rétegeket hoznak létre, és a magas hőmérsékleten ($\gg 100^\circ\text{C}$) működő érzékelési folyamatot az adszorbens és az adszorbátum közötti töltésátvitel határozza meg. A titanát nanoszálak szobahőmérséklet-közeli vízadszorpciójakor tapasztalható elektromos vezetőképesség-változást azonban a TiONW hidroxilcsoportokkal borított hidrofil felülete miatt biztosan máshogyan kell magyarázni.



54. ábra. Titanát nanoszálak vezetőképességének (a) és az azt meghatározó paramétereknek (iondiffúziós állandó (b), ionkoncentráció (c)) változása a mintára adszorbeált víz mennyiségével.

Megmutattuk, hogy a vezetőképesség hat nagyságrendnyi változásával párhuzamosan az ionmobilitás csak egy nagyságrendnyit változott (54. ábra), ezért a titanát nanoszálak hálózatának elektromos vezetőképességét a töltéshordozók koncentrációja kell, hogy meghatározza. Ezt támasztja alá az a tény is, hogy a teljes vizsgált tartományban a töltéshordozók koncentrációja kb. 3 nagyságrendet változott. Mivel azonban a megkötött vízmolekulák számának növekedése közel sem olyan drasztikus, mint a töltéshordozóké, ezért bizonyára működik a rendszerben egy olyan mechanizmus is, amely a víztartalom növelésekor az egyenes arányosságnál hatékonyabban szaporítja a töltéshordozókat. Fripiat írta le először azt az elméletet, amely szerint a nemlineáris változásért a felület által nagyságrendekkel megnövelt disszociáció a felelős [431]. Töltéshordozóként a felületi OH-csoportok és/vagy az adszorbeált vízmolekulák autodisszociációjából származó protonok és hidroxidionok tételezhetők fel. Ebben az elméleti keretben Anderson mutatta meg, hogy a vezetőképesség logaritmusának lineárisan kell változnia a permittivitás reciprokával [432], ami esetünkben teljesült is. Alaposabb kvantitatív teszteléssel azonban nem sikerült egyértelműen bizonyítanunk a Fripiat modell érvényességét titanát nanoszálakra [433ka]. Alternatív lehetőségként felmerült még a szakirodalomban egydimenziós TiO_x -re az ugrásos vezetés (szobahőmérséklet közelében) és az alagutazás (mély hőmérsékleten) kombinációja [434], és az is, hogy a nagy relatív permittivitású adszorbátum (víz) levegővel alkotott határfelülete az elektromos térerősséget mintegy "bezárja" az adszorbátumrétegbe, ahol az így kialakuló nagy lokális térerősség miatt a jelenlévő ionok kötési energiája lényegesen csökkenhet [435, 436].

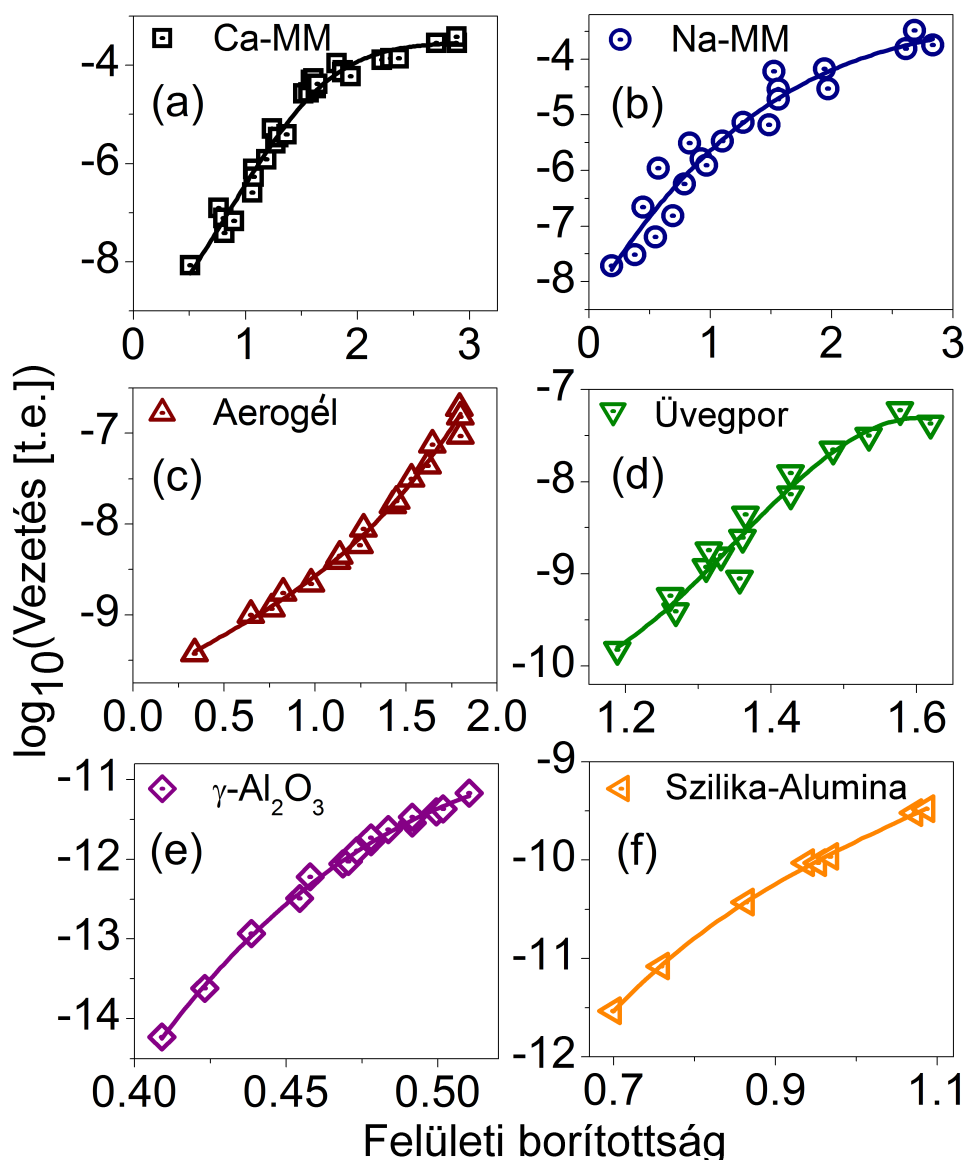
A legmagasabb mérési frekvenciákon az elektromos válasz gyakorlatilag független a páratartalomtól. A vezetési válasz nagy páratartalom- és frekvenciafüggésnek magyarázatához a különböző időállandójú – így különböző frekvenciatartományokhoz hozzájáruló – dielektromos folyamatok részletes vizsgálata szükséges. A kisfrekvenciás tartományban töltésátviteli és felhalmozódási, míg a magasabb frekvenciákon (szobahőmérsékleten jellemzően a mikrohullámú tartományban) a dipólusmolekulák orientációs relaxációjára lehet számítani [78]. A titanát

nanoszálak esetén azt várhatjuk, hogy a nagymértékű vezetésváltozáshoz tartozó töltéstranszportot, illetve a minta heterogén szerkezetéből adódó töltésakkumulációhoz kapcsolódó folyamatokat találunk majd a szélessávú dielektromos spektroszkópia által vizsgált (<1 MHz) tartományban.

A titanát nanoszálakra kidolgozott metodikát később sikeresen alkalmaztuk CePO_4 nanoszálak nedvességfüggő elektromos vezetésének vizsgálatakor is. Ezek jelentőségét az adta, hogy ma a tüzelőanyag-cellák közül a legszélesebb körben a protoncserélő membrános tüzelőanyag-cellákat (Proton-exchange membrane fuel cells, PEMFCs) használják. Ezek működésének egyik kulcskérdése a polimer membrán stabilitása, amit többek között szervesetlen nanostruktúrák bekeverésével lehet javítani [437]. A foszfátalapú adalékok, különösen a ritkaföldfém-foszfát nanoszerkezetek protondonorként és protonakceptorként is működhetnek, ezért az efféle kutatások egyik fontos irányát jelentik [438–440]. A téma irodalmában hiány volt szobahőmérséklet közeli protonvezetési mérésekből, ezért mi megvizsgáltuk a cérium-foszfát nanoszálak szerkezete és az alacsony hőmérsékletű protonvezetésük közötti kapcsolatot. Háromféle módszerrel (impedancia spektroszkópia (IS), tranziens ionáram mérés (ITIC) időfüggésének illesztése, illetve ITIC reziduális áram mérése) meghatároztuk hexagonális és monoklin CePO_4 nanoszálak elektromos vezetőképességét a relatív páratartalom függvényében. Azt találtuk, hogy amennyiben a vezetőképességet a fajlagos felületre és a felületi savcentrumok számára is normáljuk, úgy az összes mérési pont egyetlen mestergörbére kerül. Ez igazán érdekes eredmény, hiszen általa bizonyítottuk, hogy a CePO_4 nanoszálak protonvezetésének mechanizmusa független a nanoszál szerkezetétől [441ka], tehát tisztán felületi jelenség.

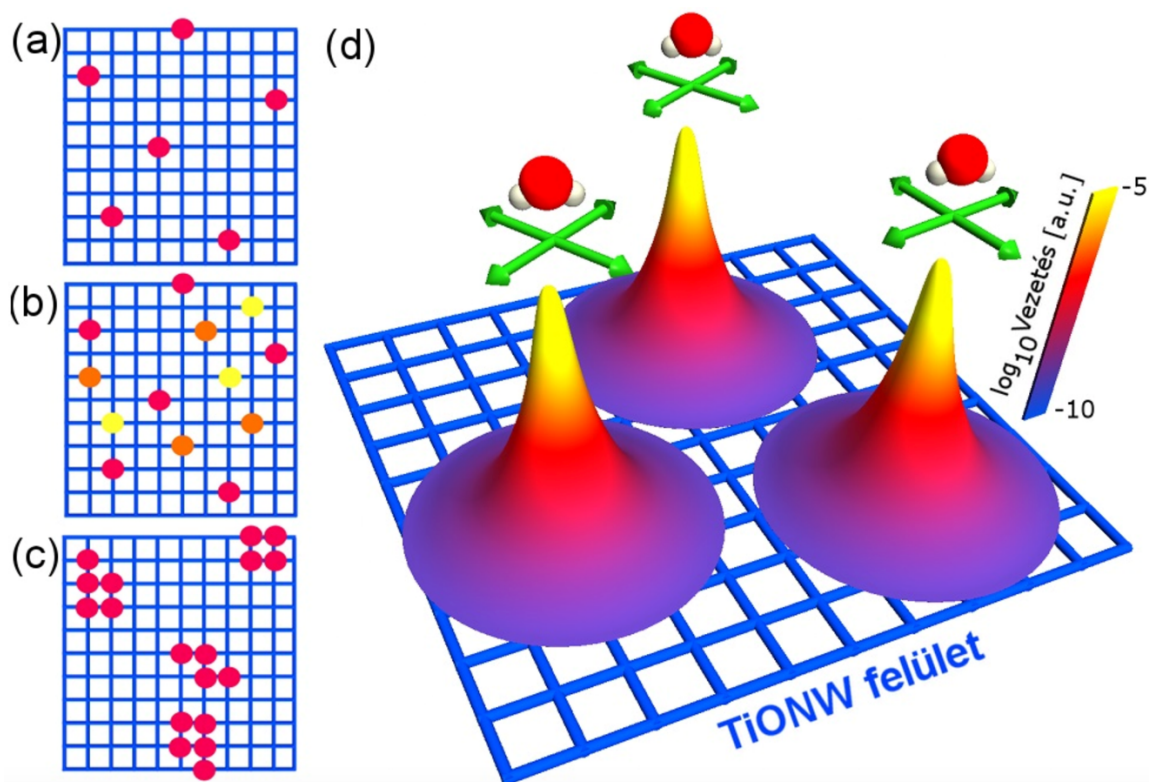
6.3.3.3 Az általános vezetési válasz egy lehetséges magyarázata

Ahogy a 6.3.3.2 Vízádszorpció hatása titanát nanoszálak elektromos vezetőképességére alfejezetben említettem, a titanát nanoszálak vezetési karakterisztikájának függése a vízádszorpciótól nagyon hasonlít más hidrofíln adszorbensekéhez. A jelenség egészen általános: egymástól lényegesen különböző anyagok elektromos vezetőképessége is nagyon hasonló módon alakul a felületi borítottság függvényében alacsony hőmérsékletű vízgőz adszorpció során. Alacsony borítottság esetén (az adszorbátum kondenzálása előtt) a vezetőképesség a borítottsággal exponenciálisan nő, majd egy jellegzetes átmenet után magas borítottságokon a növekedés sokkal lassabbá válik. Ezt az úgynevezett univerzális vezetési választ megfigyelték például montmorillonitokon, szilika aerogélen, üvegporon [431], alumínium-oxidon [442] és szilika-alumina [443] keveréken (55. ábra), továbbá zeolitokon [444], polimereken [445], szénhidrátokon [446] és fehérjéken [447] is. Az univerzalitás további bizonyítékeként ehhez nagyon hasonlóak a felsorolt anyagok vezetőképesség vs. borítottság görbéi más adszorptívumokra (pl. ammónia, metanol, acetonitril, dioxán, benzol) is [433ka].



55. ábra. Különböző adszorbensek elektromos vezetőképessége a borítottság függvényében vízgőz adszorpciója hatására. (a) Ca-montmorillonit, (b) Na-montmorillonit, (c) szilika aerogél, (d) üvegpor, (e) γ -alumina, (f) szilika-alumina keverék. Az adatok forrásait a szövegben adtam meg. A folytonos vonalak csak vizuális segítséget jelentenek.

A fentiek alapján a jelenség magyarázata valószínűleg nem anyagspecifikus, ezért egy általános modellt készítettünk rá. Az adszorbent 20000 db egyforma ellenállás négyzetrácsos hálózatának tekintettük. Egy adszorptívum molekula bekötésekor az öt megkötő hely elektromos ellenállását 5 nagyságrenddel lecsökkentettük száraz titanát nanoszálak vízádszorpciójára mért korábbi kísérleti adataink alapján [433ka], de a töltéshordozók keletkezésének mechanizmusára nézve nem éltünk semmilyen feltételezéssel. A hálózat elektromos ellenállását minden adszorpció lépés után Kirchhoff csomóponti és huroktörvénye alapján számítottuk [448]. A szimuláció eredményét az elektromos vezetőképesség borítottságfüggvényeként ábrázoltuk [449ka].



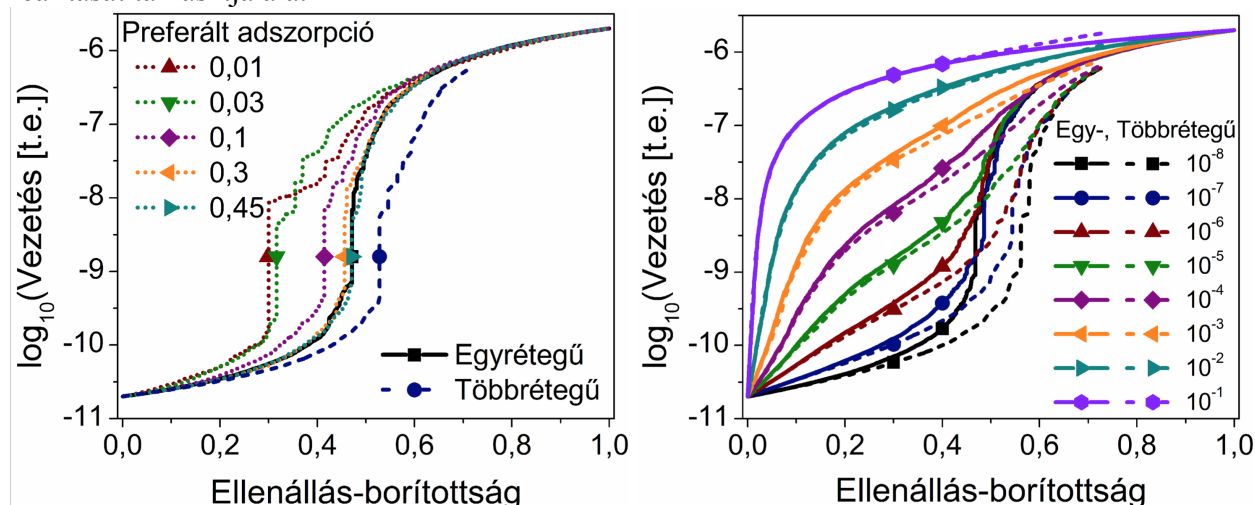
56. ábra. A kipróbált adszorpciós modellek sematikus bemutatása véletlenszerű egyrétegű (a) és többretegű (b) adszorpcióra, klaszteresedést preferáló adszorbátumra (c) és a felületen elmozdulni képes adszorbátumra (d). A színes rácpontok jelentik a betöltött kötőhelyeket, a színek pedig a vezetőképesség-változást szimbolizálják.

Három különböző modellt próbáltunk ki a kötőhely kiválasztására, ezeket az 56. ábra szemlélteti. Az a) és b) részek a legegyszerűbb esetet, a teljesen véletlenszerű megkötődést mutatják egy- és többretegű adszorpcióra. A c) eset már közelebb áll a valósághoz: figyelembe veszi az adszorbátum klaszteresedési hajlamát, amit okozhat az adszorbensfelület energetikai inhomogenitása és/vagy a megkötött molekulák egymás közötti kötése is. Ezt úgy építettük be számításainkba, hogy a hálózaton először véletlenszerű pozíciókban elhelyeztünk néhány mag molekulát, majd a tényleges borítottság kialakításakor csak olyan adszorpciós helyeket engedélyeztünk, amelyeknek legalább egy szomszédja már betöltött volt. Az a)-c) modellek nem engedik meg az adszorbátum elmozdulását, pedig a valóságban a víz felületi mozgékonyágát már bizonyították fémeken [450], TiO_2 -n [451] és FeO -n [452] is. Ezt a d) modellbe úgy építettük be, hogy egy megkötött molekula nem csak a saját kötőhelyének ellenállását csökkenti, hanem a szomszédos helyekét is a 74. egyenlet szerint.

$$\Delta\sigma_{dc} = \Delta\sigma_{00} \cdot \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \exp(-kd) \quad (74)$$

ahol $\Delta\sigma_{00}$ az alap vezetőképesség-változás, $\Delta\sigma_{dc}$ a mobilitás miatti vezetőképesség-változás, d a kötőhelytől mért távolság, $k = -\ln(R)$ pedig a hatás delokalizációját veszi figyelembe. Például $R=10^{-8}$ esetén az adszorpciós hellyel szomszédos pozíció ellenállása az adszorpciós hely ellenállásváltozásának $1/10^8$ -od részével csökken, tehát a kisebb R értékek lokalizált, a nagyobbak pedig erősen szétterülő hatást jelentenek. A szimuláció eredményét az 57. ábrán mutatom be. Az a) részen látható, hogy mindegyik lokalizált adszorpciós modell perkolációs típusú borítottságfüggést adott, ami nem egyezik a kísérleti tapasztalatokkal. A delokalizált modellben a kioltási paraméter értékének növelésével fokozatosan eltűnik a különbség az egy- és a többretegű

adszorpció között, $R \geq 10^{-3}$ esetekben pedig a modell már képes reprodukálni az univerzális vezetési választ. Mutiso és munkatársai fém nanoszálak hálózataira tőlünk függetlenül az 57. ábra jobb paneljén nagy R értékeknél látható tendenciát találták kísérletileg [453], ami a modell fizikai realitását támasztja alá.

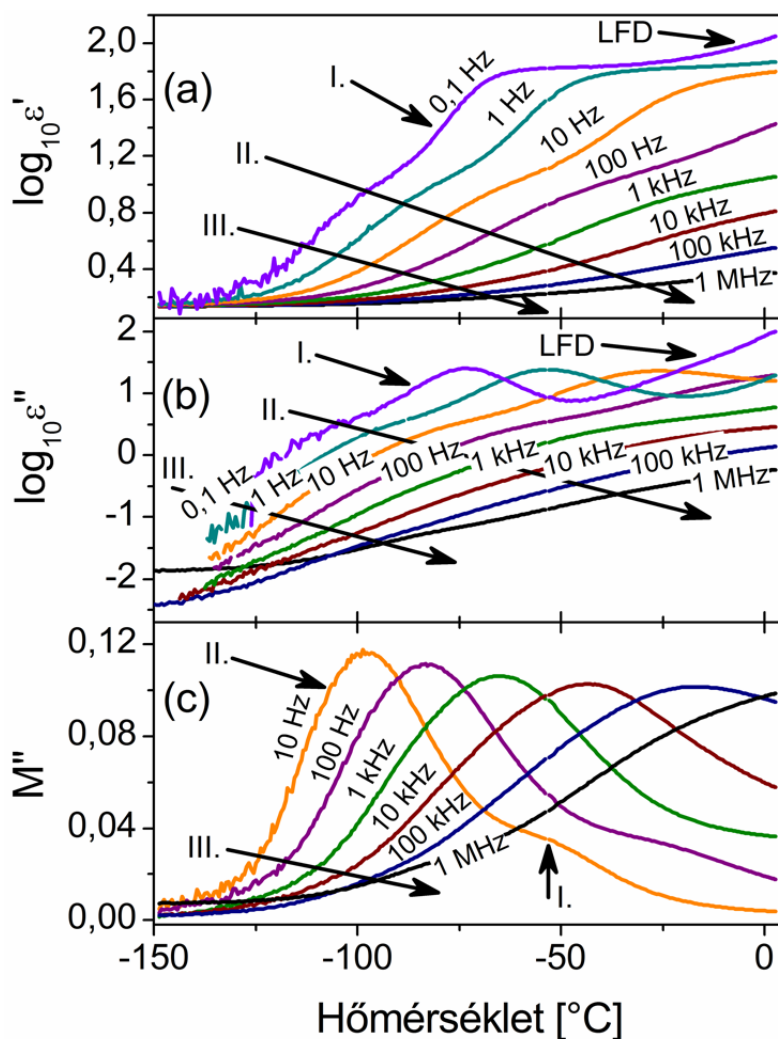


57. ábra. Modell ellenálláshálózat vezetőképességének változása adszorpció hatására a borítottság függvényében. A lokalizált (bal panel) adszorpciós modellek perkolációs görbéket eredményeznek, míg a nagy felületi mozgékonyaságú delokalizált modellek (jobb panel) a kísérleti tapasztalatokkal megegyező tendenciákat adnak vissza.

A bemutatott egyszerű, anyagfüggetlen modell alapján tehát erősen valószínűsíthető, hogy a kísérletileg széleskörűen bizonyított, az adszorbensek elektromos vezetőképességének borítottságfüggését leíró általános vezetési válasz jelenségért a vezetésnövelő hatás delokalizáltsága a felelős. A mobilitás és a töltéshordozók száma közötti mikroszkopikus szintű kapcsolat azonban továbbra is tisztázásra vár még.

6.3.3.4 Dielektromos folyamatok nedves titanát nanoszálakban

Ebben az alfejezetben a nedves titanát nanoszálak dielektromos viselkedését alakító folyamatokat azonosítjuk [433ka]. Az 58. ábra mutatja a titanát nanoszálak tájékozódásképpen felvett áttekintő dielektromos görbéit viszonylag széles hőmérséklet- és frekvenciatartományban.



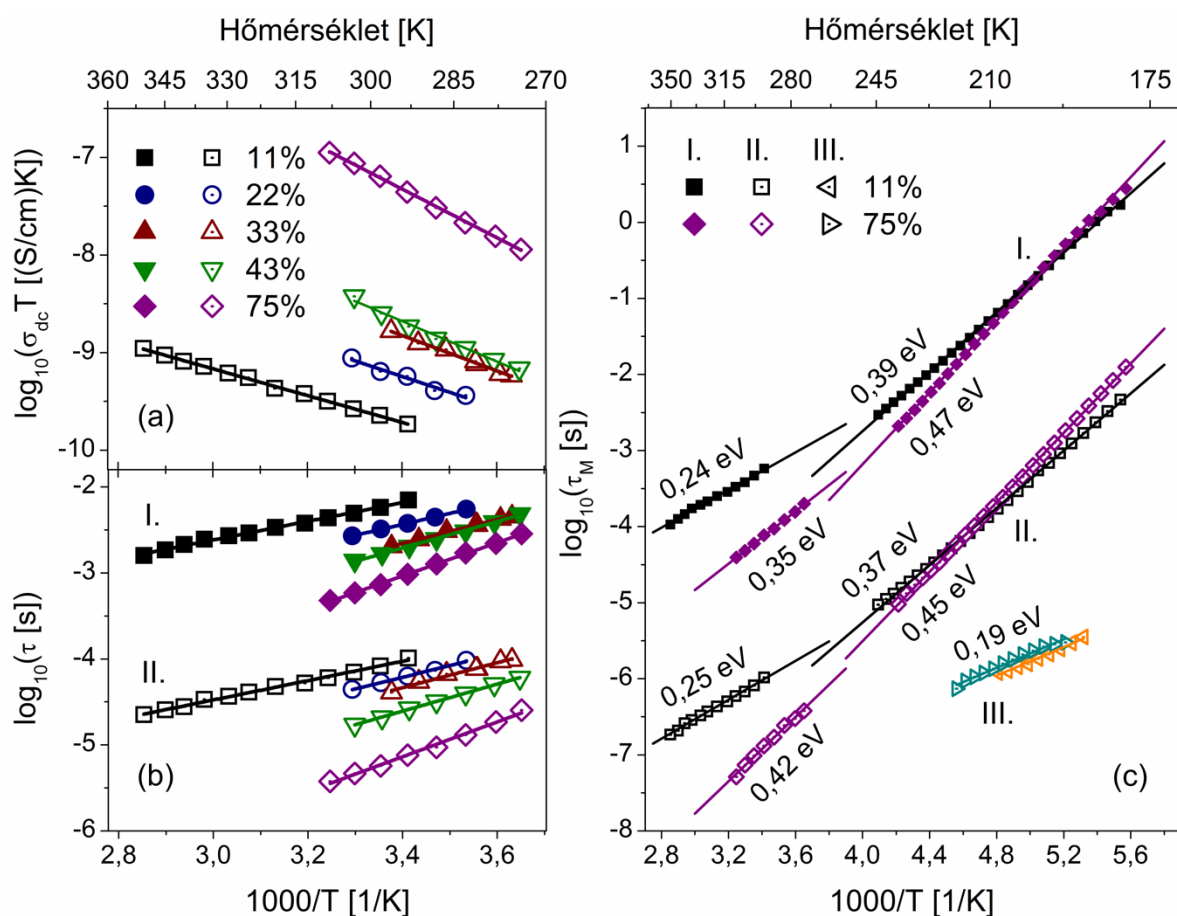
58. ábra. Titanát nanoszálak valós (a) és képzetes (b) permittivitása, valamint képzetes elektromos modulusa (c) a hőmérséklet függvényében. Az azonosított dielektromos folyamatokat (I., II., III., LFD) a szövegben tárgyalom.

Három dielektromos relaxáció figyelhető meg, ezeket I., II. és III. számokkal jelöltük. A hőmérséklet emelésével az alacsonyabb frekvenciák tartományában a képzetes permittivitás erősen növekszik, ami kisfrekvenciás diszperzióra (LFD) utal. Miután a képzetes permittivitás vizsgálatával (14. egyenlet) kizártuk a további kisfrekvenciás folyamatok lehetőségét, elvégeztük a titanát nanoszálak dielektromos spektrumainak illesztését. Az I-III. relaxációkat Cole-Cole függvényekkel, a kisfrekvenciás diszperziót $0,7 \leq S \leq 1$ konstanssal^{xxxiv} paraméterezett vezetési taggal írtuk le (ld. 3.4 Dielektromos spektroszkópia alapjai alfejezet). Ha a II. folyamat dipoláris eredetű lenne, akkor teljesen kiszáritott mintában el kellene tűnnie, ahogyan azt például Y_2O_3 [454], Cr_2O_3 [455] és Nd_2O_3 [456] mintákra meg is mutatták már. Titanát nanoszálakat aktivált zeolitokkal zárt mintatartóban közös légtérben tartva a II. folyamat nem tűnik el még egészen alacsony víztartalom esetén sem, ami a dipoláris relaxációs magyarázatot valószínűtlenné teszi.

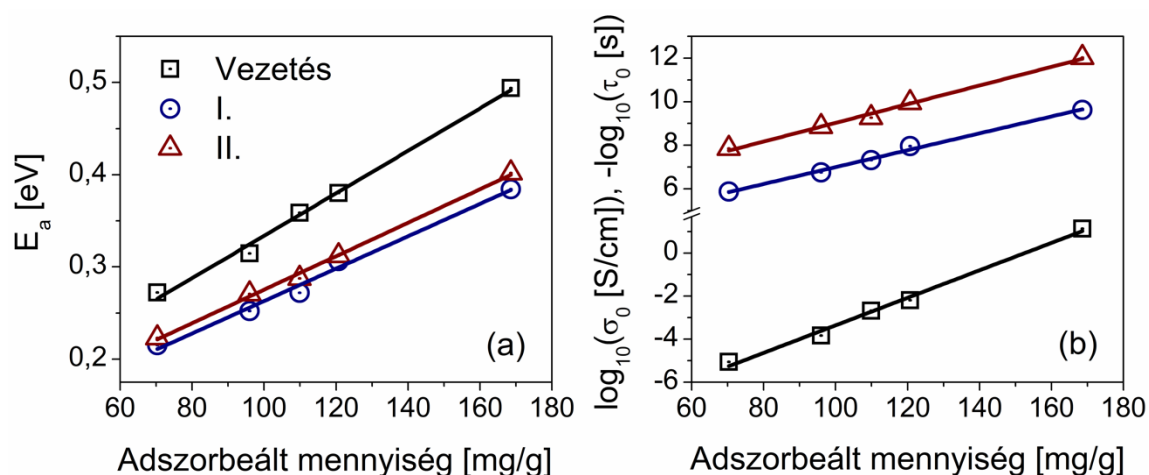
A folyamatok hőmérsékletfüggésének Arrhenius ábrázolása az 59. ábrán látható. Az aktiválási energiák és a preexponenciális tényezők a 15. egyenletek illesztésének eredményei. Feltűnő az I. és II. folyamatok paramétereinek teljesen azonos jellegű változása (60. ábra). Az aktiválási energia és a preexponenciális tényező között az I. és II. folyamat, valamint a vezetés esetén is lineáris korreláció van. Ezt a kompenzációs hatást vezetési folyamatok esetén Meyer-

^{xxxiv} A konstans pontos értéke a páratartalomtól és a hőmérséklettől függött és illesztésként változott.

Neldel szabálynak nevezik [457], titanát nanoszálakra mi mutattuk ki először az irodalomban [458ka].



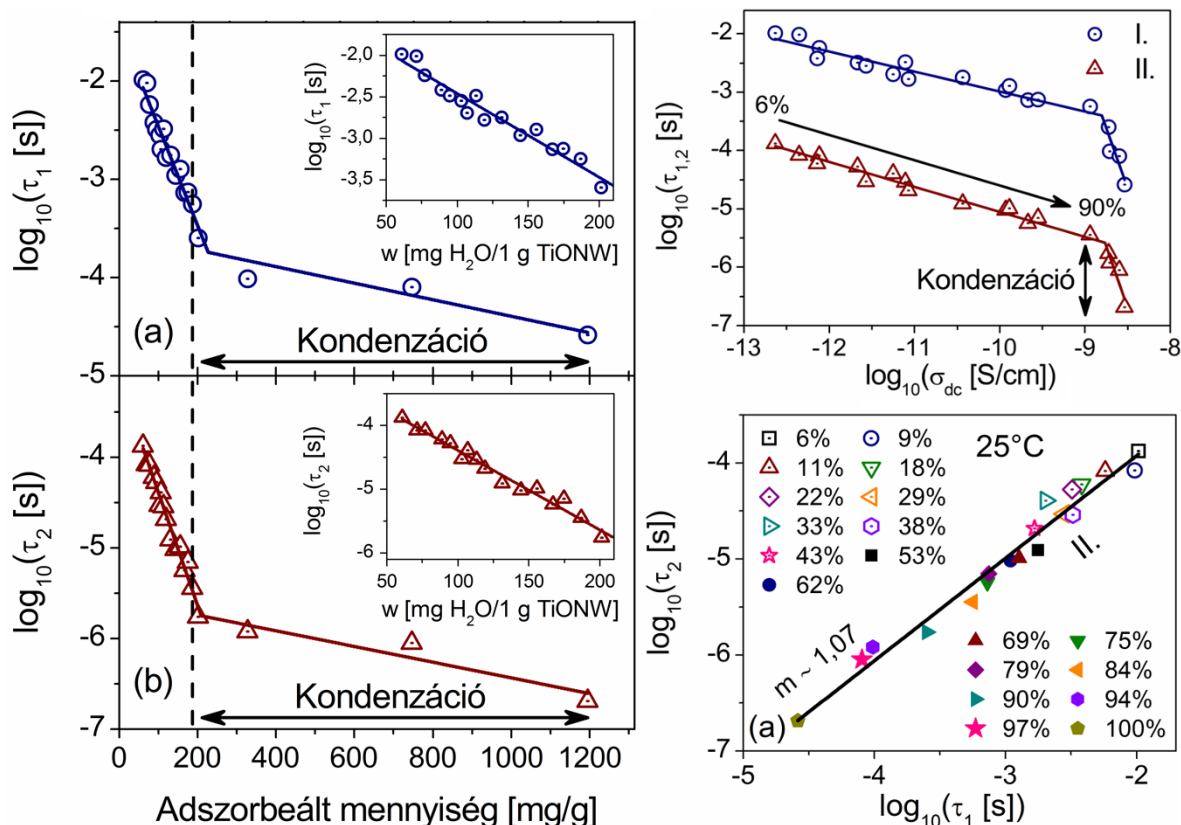
59. ábra. A titanát nanoszálak dielektromos spektrumában azonosított I-III. folyamatok karakterisztikus idejének és a minta vezetéseinek hőmérsékletfüggése Arrhenius ábrázolásban. A vonalak az illesztett egyeneseket jelölik.



60. ábra. A vezetés és az I-II. folyamatok aktiválási energiájának és preexponenciális tényezőjének változása az adszorbeált víz mennyiségének függvényében.

Figyelemre méltó, hogy az I. és II. folyamatok relaxációs ideje az adszorbeált víz mennyiségének és a minta egyenáramú vezetőképességének függvényében ábrázolva is nagyon hasonlóan változik, míg a III. folyamat aktiválási energiája nem függ az adszorbeált víz

menyiségétől. Az I. és II. folyamatok relaxációs idejei egymással is erősen korreláltak (61. ábra). Mindez meggyőző közvetett bizonyítékot jelent az I. és II. folyamat közös eredetére. Mivel a II. folyamat nem a dipoláris relaxációhoz tartozik, ezért ez a közös eredet vélhetően a nanoszál-hálózatban megjelenő határfelületi relaxációs folyamatokhoz köthető. Az ábrán megfigyelhető még a relaxációs folyamatok gyorsulása a borítottság növekedésével, ennek oka a borítottsággal rohamosan növekvő vezetés (53. ábra) lehet.



61. ábra. Az I. és II. relaxációs folyamat relaxációs idejének függése az adszorbeált víz mennyiségétől (bal oldal) és a minta egyenáramú vezetőképességétől (jobb felső panel). A jobb alsó panel a két relaxációs idő egymásközi korrelációját mutatja 25 °C hőmérsékletű mérések esetén. A pontokra fektetett szakaszok lineáris illesztések eredményei.

A fenti megfontolások, továbbá az illesztett relaxációs idők, intenzitások és csúcsalakok alapján a TiONW dielektromos relaxációit a következőképpen azonosítottuk:

- I: határfelületi polarizációs folyamat,
- II: határfelületi, valószínűleg az I. folyamattal azonos eredetű polarizációs folyamat,
- III: poláris felületi spíciesz orientációs relaxációja.

6.4 Folyadék-szilárd kölcsönhatások

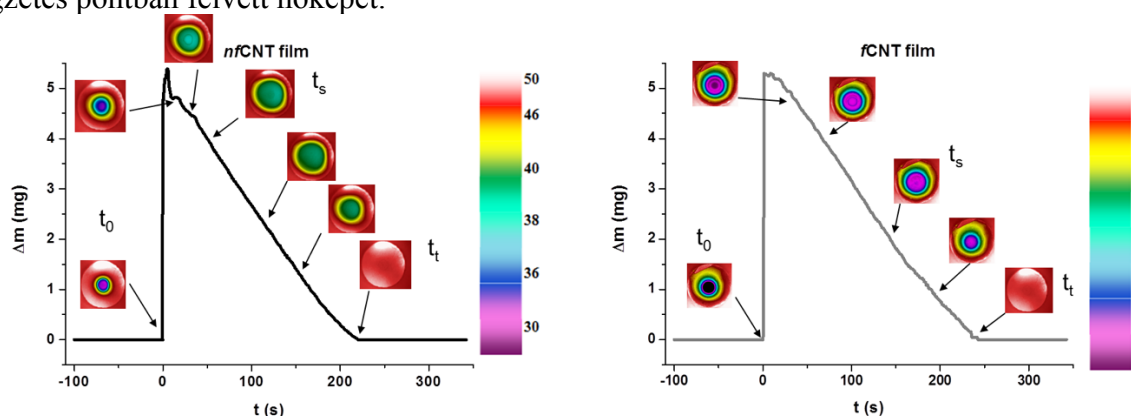
Ebben az alfejezetben a BP, mint egydimenziós anyagból felépülő nanopórusos hálózati modellanyag, és makroszkopikus méretű folyadékcseppek kölcsönhatásaival kapcsolatos megfigyeléseinket tárgyalom.

6.4.1 Nedvesített szén nanocső filmek hővezető-képessége

Az egyedi szén nanocsövek hővezető-képességét a korai modellszámítások egészen kiemelkedőnek, akár $6600 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ -t meghaladónak jósolták [459]. Ezek a modellek azonban csak tökéletes egyfalú nanocsövek hosszirányú hővezetésére voltak érvényesek, melyekben az LO fononok diszperziója minimális. Alátámasztás nélküli, egyedi SWCNT-kre és MWCNT-kre vákuumban $\sim 3500 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ [460] és $>3000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ [461] értékeket mértek ugyan, de ezeket a gyakorlati alkalmazásokhoz hasonló körülmények között eddig nem sikerült megközelíteni: irányított SWCNT erdőre $>200 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ [462], alátámasztott MWCNT-kre $650\ldots 830 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ [463], irányított MWCNT szőnyegekre pedig $15\ldots 25 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ [461], illetve $180\ldots 220 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ [464] értékeket mértek. Ezek a számok a hagyományos szerkezeti anyagok hővezető-képességével (réz 401, alumínium 205, szénacél 43 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) összemérhetők. Figyelembe véve a szén nanocsövek kis látszólagos sűrűségét és megújuló erőforrásokból való előállíthatóságukat (szemben a fémek nagy sűrűségével és hosszú távon biztosan növekvő árával), a szén nanocső alapú hőleadó felületek valódi alternatívát^{xxxv} kínálhatnak technológiai egységek hőszabályozására [465]. A hűtött egységtől a végső hőbefogadóhoz történő energiaszállítás közege nagyon sokszor a víz, mert $\sim 0,6 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ hővezető-képessége a folyadékok között kiemelkedően jónak számít, olcsó és nem mérgező. Szükséges tehát vizsgálnunk a hőátadást egy CNT réteg és a víz között. Költséghatékonysági okból a gyakorlati alkalmazásokban a szén nanocső komponens bizonyosan egy irányítatlanul növesztett MWCNT hálózat lesz, amit jól modellezhetünk önhordó szén nanocső filmmel. A BP-vízcsepp kölcsönhatásra tett megfigyeléseinket ismertetem a következőkben [466ka].

A méréseket 16 mm átmérőjű, $7\pm 0,18 \text{ mg}$ tömegű, $70\pm 5 \mu\text{m}$ vastagságú BP-ken végeztük, melyek jellemző látszólagos pórusátmérője 40-60 nm volt. Kétfajta MWCNT-t vizsgáltunk: az "nfCNT" jelzés nem funkcionális, az "fCNT" pedig salétromsavas oxidációval karboxilcsoportokkal funkcionális nanocsövekből készült BP-t jelöl. Az én kutatócsoportom a kísérleteket és az eredmények értelmezését végezte, a számítások Szilágyi Botondtól származnak.

A 62. ábra mutatja a BP-vízcsepp rendszer tömegének időfüggését, továbbá néhány jellegzetes pontban felvett hőképét.



62. ábra. Vízcsepp párolgása funkcionálisatlan (bal) és karboxilcsoportokkal funkcionális (jobb) MWCNT-kből készített BP-ről. A t_0 , t_s és t_e idők rendre a vízcsepp felületre helyezését, a felületi párolgás végét és a teljes párolgási folyamat végét jelölik.

^{xxxv} Kutatócsoportunk az FP7 THEMA-CNT hálózat tagjaként részt is vett olyan fejlesztésben, amely nagyteljesítményű kapcsoló áramkörök és más chippek MWCNT alapú hűtésének fejlesztésére irányult.

A BP-re helyezett vízcsepp viselkedésének leírására saját modellt dolgoztunk ki, mert így függetlenek maradhattunk az általános cseppterületi elméletek premisszáitól (ld. 3.5 Pórusos felületek nedvesedése és száradása alfejezet). Helyettük a következő feltételezésekkel éltünk:

a) A modell egyensúlyi, azaz nem vonatkozik a nedvesítési és a csepp destabilizációs fázisokra.

b) A folyadékcsepp hőmérséklete állandó.

c) A folyadék-BP határfelület hőmérséklete állandó.

d) A cseppből a BP felé irányuló vízdifúzió sebessége állandó.

e) A folyadékcsepp alakja r^* sugarú, V térfogatú félellipszoid, melynek magassága:

$$h(V) = \frac{6 \cdot V}{4 \cdot \pi \cdot r^{*2}} \quad (75)$$

f) A folyadékcsepp $S(h)$ felületét Thomsen modellje alapján becsüljük, mert analitikus kifejtése szimulációs célra túl bonyolult lenne. A Thomsen-becslés a felületre 1,1%-ál kisebb hibájú, ha a $p=1,6025$ kitevőt használjuk:

$$S(h) \cong 2\pi \frac{r^{*2p} + 2r^{*p} h^p}{3} \quad (76)$$

A vízcsepp anyagmérlegét az 77., energiamérlegét a 78. egyenlet adja meg.

$$\frac{dV}{dT} = - \frac{Q_m(T) + D \cdot S_d}{\rho(T)} \quad (77)$$

Itt D a vízcsepptől a BP felé irányuló diffúziós vízfluxus [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$] és S_d [m^2] a vízcsepp-BP érintkezési felület.

$$\frac{dT}{dt} = - \frac{K_T S_d (T - T_{CNT})}{\rho(T) c_p(T) V} - \frac{\Delta H_v(T) Q_m(T)}{\rho(T) c_p(T) V} - \frac{K_{T,e} S (T - T_e)}{\rho(T) c_p(T) V} \quad (78)$$

Az energiamérleg egyenletben K_T a BP és a vízcsepp közötti hőátadási együttható, c_p [$\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$] a víz fajhője, T_{CNT} a csepp-BP érintkezési felület hőmérséklete, ΔH_v [$\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$] a víz párolgáshője, $K_{T,e}$ a részecske és az őt körülvevő levegő közötti hőátadási együttható [$\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$], T_e pedig a környező levegő hőmérséklete.

A mérlegegyenletek a $V(0)=V_0$ és $T(0)=T_0$ kezdeti feltételekkel megoldhatók, a bennük szereplő mennyiségek a következőképpen számíthatók.

A víz ρ [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$] sűrűségének hőmérsékletfüggése a Thiesen-Scheel-Diesselhorst egyenlet [467] szerint:

$$\rho(T) = 1000 \left[1 - \frac{T + 288,9414}{508929,2 \cdot (T + 68,12963)} (T - 3,9863)^2 \right] \quad (79)$$

ahol T [$^{\circ}\text{C}$] a víz hőmérséklete.

A Q_m [$\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$] párolgási sebességet a következő szemiempirikus formulával számítjuk:

$$Q_m(T) = D'_{wa}(T) \frac{S}{r_e} (c(T) - c_m) \quad (80)$$

Itt r_e [m] egy ekvivalens átmérő, c és c_m [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$] a vízgőz koncentrációja rendre a csepp-levegő határfelületen és a levegő tömbfázisban, D'_{wa} [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$] a vízgőz diffúziós együtthatója levegőben.

A víz fajhőfüggvénye:

$$c_p(T) = 15,35 - 0,12 \cdot T + 4,51 \cdot 10^{-4} T^2 - 7,87 \cdot 10^{-7} T^3 + 5,21 \cdot 10^{-10} T^4 \quad (81)$$

Ideális félgömb alakú csepp esetén r_e a gömb sugara lenne. Mi a cseppet félellipszoidként kezeljük, ezért:

$$r_e = \frac{2 \cdot r^* + h}{3} \quad (82)$$

A vízgőz határfelületi c koncentrációja számításához feltételezzük, hogy a csepp–levegő határfelületben a levegő vízgőzzel telített. Így:

$$c(T) = K_c \frac{P_w(T)}{T} \quad (83)$$

ahol $K_c = 2,1664 \cdot 10^{-3}$ egy konstans, P_w pedig a víz gőznyomása.

$$P_w(T) = 72,55 - \frac{7206,7}{T} - 7,1385 \cdot \log(T) + 4,046 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 \quad (84)$$

A ΔH_v párolgáshő T hőmérsékleten a kritikus T_c hőmérséklet alapján számítható. Vízre:

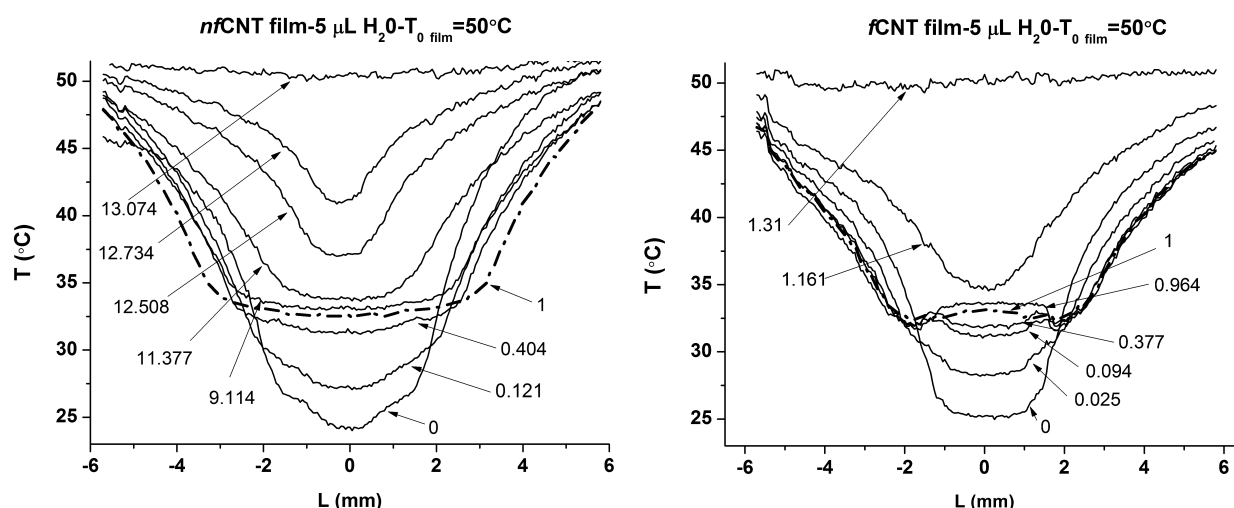
$$\Delta H_v(T) = 2891,8 \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^{\left[0,3199 - 0,212 \frac{T}{T_c} + 0,258 \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right]} \quad (85)$$

A 77. és 78. egyenletek szimultán megoldásával a BP felületére helyezett vízcsepp párolgása modellezhető. Nekünk az 5.3.3 Párolgási profil mérő rendszer alfejezetben ismertetett elrendezés a vizsgált rendszer tömegének és hőmérsékletének időfüggéséről párhuzamosan szolgáltatott adatot, ezért megtehettük, hogy a modellt a D diffúziós fluxus és a K hőátadási együtthatók minimalizálásával a kísérleti adatokra (63. ábra) illesszük. A modell illeszkedése a tömegváltozásra és a hőmérsékletváltozásra is megfelelő volt ($R^2=0,984$ és $R^2=0,945$), ezért a kapott eredményeket fizikai tartalommal bíróként elfogadtuk. Számértékeiket a 9. táblázatban mutatom be.

BP jele	t_t (s)	t_s (s)	Δm_s (%)	D ($10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)	K_T ($\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$)
nfCNT	$238,6 \pm 6,4$	$32,7 \pm 4,4$	$13,9 \pm 2,3$	1,32	438
fCNT	$257,4 \pm 9,8$	$140,9 \pm 15,6$	$58,3 \pm 3,4$	1,22	204

9. táblázat. Vízcsepp párolgását leíró paraméterek (t_t : teljes száradási idő, t_s : felületi száradási idő, Δm_s felületről elpárolgott víz aránya) és a modellünk alapján meghatározott D diffúziós fluxus és K_T hőátadási együttható a víz–BP határfelületre nem funkcionális (nfCNT) és karboxilcsoportokkal funkcionális (fCNT) BP esetén.

A kémiai intuícióval ellentétben és meglepő, hogy a víz anyagtranszportja gyorsabb a nem funkcionális nanocsövekből készült BP-be, mint a felületükön karboxilcsoportokat tartalmazókból készültbe. Hasonlóképpen, a hőátadás is kétszer jobb a csepp-nfCNT, mint a csepp-fCNT irányba. A jelenség megértéséhez megvizsgáltuk a BP diagonális hőmérsékleteloszlási függvényeit (64. ábra) és mértük a csepp kontaktszögét is.



64. ábra. Vízcseppszáradás különböző relatív párolgási idejeinél felvett diagonális hőmérsékleteloszlási függvények funkcionizálatlan (bal) és karboxilcsoportokkal funkcionizált (jobb) MWCNT BP-ken.

A víz mindkét BP fajtát nedvesítette. A párolgás második szakaszának (ld. 6.4.2.1 Párolgási profil fontosabb tulajdonságai alfejezet) kezdetén n/CNT és f/CNT BP-ken rendre 44 és 22 fokos kontaktszöget mértünk. A PP jellemzőket a 9. táblázatban foglaltuk össze. A legfontosabb különbség a kétféle film viselkedésében tehát az volt, hogy a t_s felületi párolgási idő az f/CNT BP-n lényegesen hosszabb volt, mint n/CNT megfelelőjén.

Feltételezhetjük, hogy a BP–vízcsepp rendszer hőátadási együtthatóját a BP legfelső, legjobban nedvesített rétegei határozzák meg, mivel a BP pórusait eredetileg kitöltő levegő hővezető-képessége ($k=0,0257 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) lényegesen kisebb a nedvesítéskor a pórusokba hatoló vízénél. Mindezek alapján az észlelt anomáliát már magyarázni tudtuk úgy, hogy figyelembe vettük a BP réteges szerkezetére korábban nyert eredményeinket (ld. 6.2.2 Önhordó szén nanocső film (BP) előállítás alfejezet). Az f/CNT anyagú BP felületén sokáig megmarad a vízcsepp (9. táblázat), mivel energetikailag kedvező, ha a víz a hidrofíl BP felületre horgonyzódik. Ezzel szemben az n/CNT BP esetén a felületi párolgás alárendelt szerepű, a vízcsepp anyagának 85%-a a pórusokból párolog el. Ez a behatoló vízmennyiség véleményünk szerint egy jó hővezető-képességű "csatornát" létesít a BP-ben, ez magyarázza a mért magas hőátadási együtthatót. A felületi horgony effektus miatt ilyen csatorna az f/CNT BP-ben csak sokkal kevésbé alakulhat ki, így ott a hőátadási együttható kisebb lesz. A magyarázat helyességét valószínűsíti az a modellszámítás is, amelyben a BP-t 3 μm vastag CNT rétegek és 1 μm vastag, levegővel vagy vízzel töltött köztes rétegek szendvicsként rendezett halmazának tekintettük. A modell szerint a BP hővezető-képessége a nedvesített köztes rétegek számával exponenciálisan nő [466ka]. A teljesség kedvéért megemlítendő, hogy Kakade 2013-ban éppen szuperhidrofób CNT-kból készült BP-n tapasztalta a felületi rögzítés jelenségét. Az ő megközelítése azonban egyáltalán nem tartalmazott hőforgalommal kapcsolatos megfontolásokat; a felületi rögzítésen azt értette, hogy a vízcsepp legördülése a vízszinteshez képest megdőntött BP felületről erősen gátolt [468].

6.4.2 A párolgási profil és alkalmazásai

Pórusos vékonyrétegre folyadékcseppet helyezve összetett jelenségsorozat indul el, ami végül a folyadékcsepp elpárolgásához vezet, de részletei erősen függenek a réteg és a folyadék anyagától is. Láttuk (ld. 3.5 Pórusos felületek nedvesedése és száradása alfejezet), hogy Starov csoportja a párolgási folyamatot több fázisra bontotta [469]. Az első a felületre érkező csepp gyors kezdeti szétterülése, a második az állandó hármassvonalú párolgás, a harmadik az állandó kontaktszögű párolgás, a negyedikben pedig a cseppsugar és a kontaktszög is változik. A csepp

felületi eltűnését pórusos szubsztrát esetén követi a száradás befejezése a pórusokból történő párolgással.

BP esetén a folyamat ennél is bonyolultabb, mivel a réteges szerkezet tág teret ad a már beszívódott folyadék oldalirányú diffúziójának. Így nemcsak a csepp alatti térfogatból, hanem a BP további részéről is távozhat folyadék akár úgy, hogy a kapilláris erők a felszínre viszik, akár közvetlenül a pórusból párolgással. Elektromosan vezető pórusos réteget (pl. szén nanocsöveket) használva az elektromos ellenállás a párolgás alatt időben folyamatosan változhat. Ezt az anyagpáronként^{xxxvi} különböző ellenállás-idő függvényt párolgási profilnak (PP) neveztem el. A kifejezést ebben az értelemben én vezettem be az irodalomba; korábban ebben a témakörben párolgási profilon inkább párolgás közbeni kontaktszög és cseppalap-változást értettek [470, 471, 472]. (Használja még a kifejezést a hidrogeológiai [473] és a PVD [474] irodalom is, de ezeknek témánk szempontjából közvetlen relevanciája nincsen.) A témában a legelső nemzetközi publikáció Smajda Rita doktoranduszom 2007-ben az XXIst IWEPNM konferencián (Kirchberg in Tirol, Ausztria) bemutatott poszttere volt^{xxxvii} [475ka].

A párolgási profil legközvetlenebb nemzetközi irodalmi kapcsolódási pontja Li és munkatársainak 2011-ben publikált közleménye [476]. Ebben MWCNT és SWCNT BP mintákat merítettek acetona, etanolba és izopropanolba, majd mérték a BP elektromos ellenállásának időfüggését. Közleményük 4. ábrája lényegében párolgási profilokat mutat. Említendő még Kobashi és munkatársainak 2009-es eredményei is. Ők az elektromos ellenállás időbeli változását 2 tömeg% MWCNT tartalmú PLA nanokompozitokon mérték, amiket szintén teljesen belemerítettek néhány oldószerbe [477]. Tapasztalataikat alapvetően a PLA polimer oldószer okozta duzzadásával és kristályosodásával magyarázták, de cikkük 10. ábráján referenciaként tiszta MWCNT rétegen megmérték a víz, metanol, etanol, n-hexán és kloroform párolgási profilját is. Ezek és a mi eredményeink közötti alapvető koncepcionális különbség az, hogy a korábbi munkák utalást sem tartalmaznak a párolgási profil alakjának önálló információtartalmára és kvalitatív analitikai hasznosíthatóságára vonatkozóan. További különbség, hogy ezek a szerzők makroszkopikus mennyiségű (10 cm³) oldószerrel teljesen átitatták a BP-t, mi pedig csak néhány mikroliternyi mintát használunk, így a mi megközelítésünk alkalmasabb valódi analitikai eszközök készítésére.

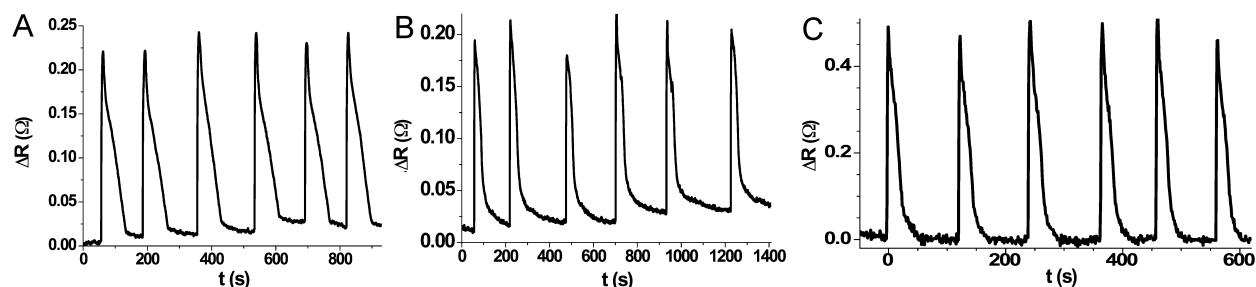
Bár a szén nanocsövek kromatográfiai és elválasztástechnikai hasznosíthatóságát tárgyaló összefoglalókban a párolgási profilhoz hasonló módszert nem említene [179, 202], mégis megkerülhetetlen a PP összehasonlítása a kromatográfiával (GC). Mindkét technika arra épül, hogy különböző vizsgálandó anyagok különböző átmeneti megkötődési karakterisztikákat mutatnak egy alkalmasan megválasztott hordozón. Alapvető különbség azonban, hogy párolgási profil mérésekor a kromatográfiás rendszer mindhárom fő funkcióját (injektálás, megkülönböztetés, detektálás) egyetlen elektromosan vezető nanopórusos filmmel valósítjuk meg. Ezzel szemben a kromatográfiás állófázisok általában kifejezetten rossz elektromos vezetők, melyeket használat közben nem helyeznek feszültség alá. További fontos különbség, hogy a PP mérés nem igényel sem szabályozott gázáramlást, sem nagy folyadéknymást, sem külön detektort. Ugyanakkor tény, hogy a PP módszer analitikai teljesítőképessége minden szempontból lényegesen alatta marad még a legegyszerűbb kromatográfiás berendezésének is. Éppen ezért én a párolgási profil elemzést egyáltalán nem tekintem a kromatográfiával versengő módszernek, sokkal inkább egy érdekes fizikai-kémiai jelenségnek, ami a jövőben néhány speciális gyakorlati alkalmazás alapjává válhat.

^{xxxvi} Egyféle pórusos hordozó és a rá helyezett folyadék jelent egy anyagpárt.

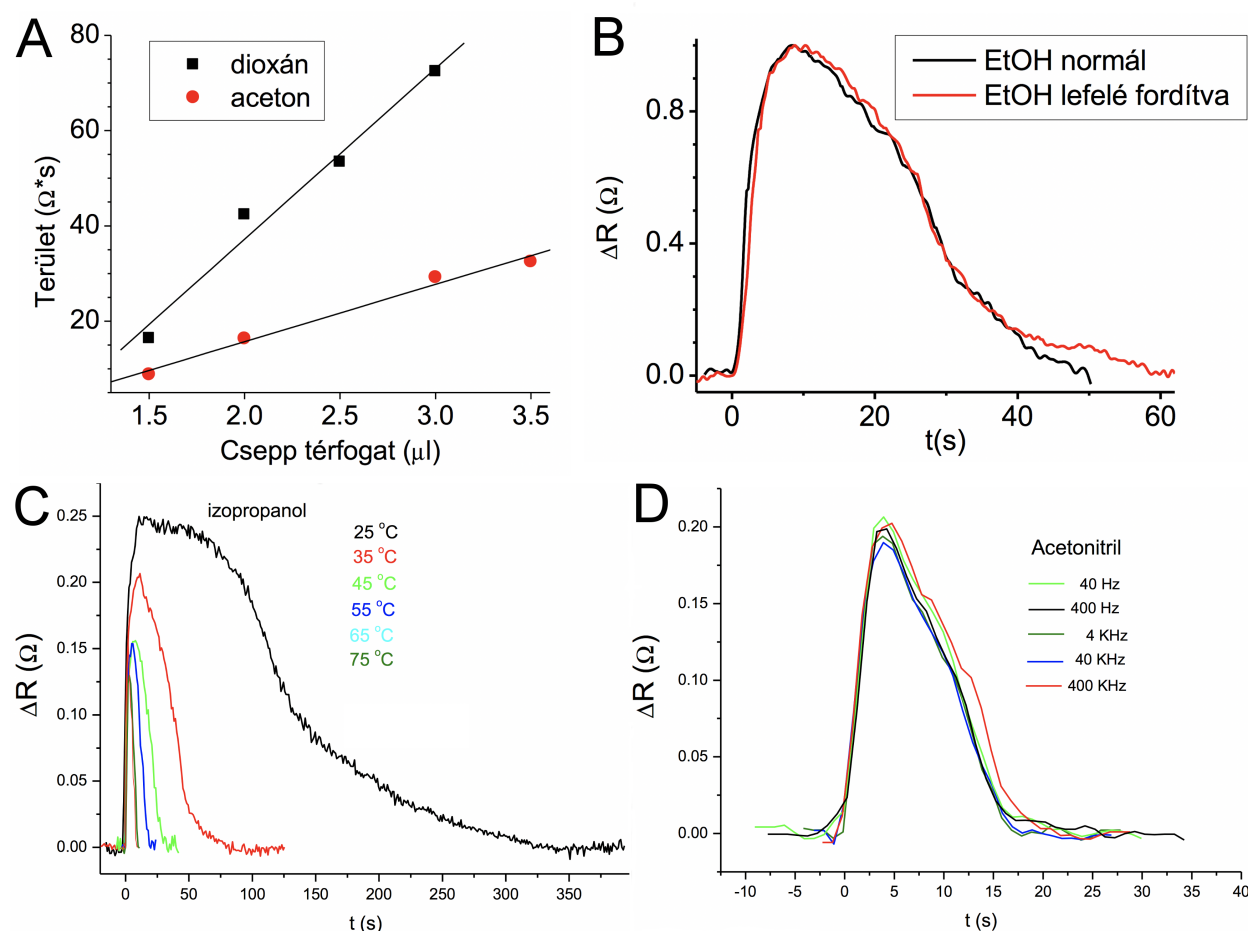
^{xxxvii} Sajnos Ritával akkor nem írtunk SCI referált folyóiratba cikket a párolgási profilokról, ezért a nemzetközi tudományos irodalomban évekkel később mások jelentethették meg az első, mai értelemben vett párolgási profilnak tekinthető eredményeket (ld. következő bekezdés).

6.4.2.1 Párolgási profil fontosabb tulajdonságai

A PP mérésére és jellemzésére saját metodikát dolgoztunk ki (ld. 5.3.3 Párolgási profil mérő rendszer alfejezet). A 65. ábrán néhány szerves oldószer jellegzetes párolgási profiljai láthatók. A profilok legfontosabb tulajdonságait az alábbiakban foglalom össze.



65. ábra. Funkcionalizálatlan MWCNT-kből készült 10 mg-os BP-en mért jellegzetes párolgási profilok: etanol (A), *n*-heptán (B), acetonitril (C).



66. ábra. A párolgási profil, mint analitikai módszer alkalmazhatóságát befolyásoló tényezők: cseppentett oldószer mennyiségének hatása (A), gravitációs hatás (B), hőmérséklet-hatás (C), mérőfrekvencia hatása (D).

A légszáraz, állandó hőmérsékletű BP elektromos ellenállása időben állandó, ez adja a mérés alapvonalát. Folyadék-cseppel érintkezve az ellenállás hirtelen megnő, majd sokkal lassabban, nemlineáris lecsengéssel visszatér az alapvonalhoz. A BP tömege a kezdeti ugrás után lineárisan csökken a kiindulási értékre. Az ellenállás- és a tömegváltozás szoros korrelációja alapján nyilvánvaló, hogy a BP vezetőképességét a pórusaiba kerülő folyadék rontja le

átmenetileg^{xxxviii}. Ennek lehetséges okait a 6.4.2.4.1 A víz anomáliás párolgási profilja alfejezetben tárgyalom részletesen.

A 65. ábrán láthatókhoz hasonló PP-k elemzésekor a következő általános megállapításokra jutottunk:

a) Egy BP-n jól reprodukálhatóan, többször egymás után kimérhető ugyanaz a párolgási profil ugyanazzal az oldószerral. A jel maximális intenzitása és a felcseppentett oldószert mennyisége között erős lineáris korreláció van (66. ábra).

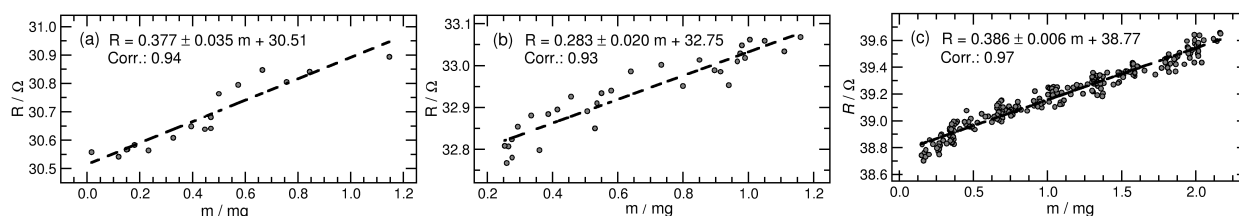
b) Ugyanazt az oldószert egy azonos anyagú és készítési módú, de fizikailag az elsőtől különböző BP-re cseppentve az eredeti PP jel intenzitása kb. 10% pontossággal reprodukálható. Az intenzitásra normált PP-k alakja egymáshoz nagyon hasonló lesz.

c) A PP-t a BP-ben működő kapilláris erők és a BP–folyadék kölcsönhatás határozzák meg, nem pedig külső erők. Például cseppentés után a BP-t lefelé fordítva a normál állásában mérthez nagyon hasonló PP-t kaptunk (66. ábra).

d) A PP egyértelműen a folyadék elpárolgásához köthető jelenség. Szintén a 66. ábra mutatja a 2-propanol párolgási profiljának változását a BP hőmérsékletének emelésével. Látható, hogy minél magasabb a filmhőmérséklet, annál gyorsabban befejeződik a PP jelenség. Érdekes megfigyelni, hogy mennyire hasonló a görbék lecsengésének alakja – ez ugyanis a folyadékra egyedileg jellemző tulajdonság, így a párolgási sebesség kevésbé hat rá.

e) A PP kevésbé érzékeny az elektromos ellenállás mérésének módszerére. Az eddig bemutatott PP-k egyenáramú mérések eredményei, a 66. ábra jobb panelén pedig váltóárammal mért acetonnitril párolgási profilok láthatók. Világos, hogy a mérési frekvencia a PP alakját gyakorlatilag nem befolyásolja.

f) A PP első szakasza a felületről szabad szemmel is jól követhető párolgás. Ez a t_0 időpillanatban a cseppentéssel kezdődik, és meredek ellenállásnövekedéssel jár egészen a t_s időpontig, ami a felületi párolgás befejeződéséig tartó időt jelenti. A PP második szakasza t_s -től a teljes száradási ideig, azaz t_c -ig tart. Szerves oldószerek esetén a száradás utolsó szakaszában a BP maradék oldószertartalma és elektromos ellenállása között lineáris összefüggés van (67. ábra).



67. ábra. A BP maradék oldószertartalmának és elektromos ellenállásának összefüggése (a) aceton, (b) 2-propanol és (c) DMF párolgási profilok mérésekor.

Ha a folyadékcsepp és a BP hőmérséklete kezdetben nem egyforma, akkor a rendszer felülnézeti hőképe PP mérés közben bonyolult mintázat szerint változik. Ez lehetőséget nyújt arra, hogy a folyadék térbeli eloszlását a BP-ben megbecsüljük, ami megfelelő időfelbontású képalkotó technika hiányában a fekete BP-ben egyébként nem lenne megoldható. Ellentmondó kísérleti tapasztalat hiányában a BP-n szétterülő folyadékcseppet a párolgási folyamat teljes időtartama alatt körszimmetrikusnak tételezhetjük fel, így a gyakorlatban a hőképek diagonális metszetei mentén felvett hőmérsékletprofilokat használjuk a folyadékeloszlás szemléltetésére. Különösen előnyös így a BP-be hatoló csepp alakjának időfüggését jellemezni. A PP-k közötti összehasonlíthatóságot a t^* relatív párolgási idő bevezetésével biztosíthatjuk. A párolgási folyamat

egy-egy t_i időpillanatában ez $t^* = \frac{t_i}{t_s}$ -ként számítható.

^{xxxviii} A kísérleti elrendezés geometriája és a használt apró cseppméret együttesen garantálták, hogy a folyadék ne kerüljön a BP és a mérőelektródák közé, ami szintén okozhatott volna ellenállásváltozást.

A párolgási profil alapjelensége, az elektromos ellenállás növekedése és csökkenése könnyen megérthető a legegyszerűbb elektronátugrási modell (ld. 3.6.4 A BP elektromos vezetőképessége alfejezet) alapján is annak ellenére, hogy nem ismerjük a folyadék nanopórusos hálózatbeli idő- és térbeli eloszlásának pontos függvényét. A szén nanocsövek nagyon jó elektromos vezetők, hálózatuk vezetőképességét tehát a cső–cső érintkezések határozzák meg (ld. 6.2.5 A BP elektromos ellenállásának nyomásfüggése alfejezet), ahol az elektronoknak egyik csőről a másikra kell "átugraniuk". A BP-ben szétterülő folyadék a cső–cső kontaktusokba hatolva csökkenti az adott feszültség hatására bekövetkező elektronugrás valószínűségét, ez okozza a PP elején a gyors ellenállásnövekedést. A folyadék párolgása során egyre több cső–cső érintkezésből távozik a folyadék, így ezek már az eredeti vezetési tulajdonságot mutathatják. A teljes száradással visszaáll az eredeti állapot, ezt regisztráljuk mi a PP mérésekor az alapvonalra visszatérő jelként. Ezzel a képpel egyenértékű az a modell, amely a folyadékkal telt kontaktok elektromos ellenállását a folyadékmenteseknél nagyobbobbnak veszi, és az is, amely szerint a nanocsövek fizikailag eltávolodnak egymástól a kontaktba került folyadék miatt. Utóbbi jelenség a BP duzzadását, a folyadék száradáskori eltávovása pedig a zsugorodását okozhatja – mind Li, mind Kobashi ezzel magyarázták saját eredményeiket [476, 477].

A 67. ábra alapján lehetségesnek tűnik a párolgási profil hasznosítása kvalitatív analitikai feladatokban. Ehhez a fenti egyszerű képnél részletgazdagabban kell leírnunk a PP-t, de nem hagyatkozhatunk az infravörös képalkotással meghatározható t_s időre, mivel a PP-alapú analitika legnagyobb előnyének éppen a minimális műszerigény látszik. Úgy találtuk, hogy a PP finomszerkezete kellő részletességgel jellemezhető egy olyan leíró vektorral, melynek elemei: a maximális ellenállásváltozás (ΔR) és az eléréséhez szükséges idő (t_{max}), valamint a PP lecsengési szakaszában a maximális ellenállásváltozás 90, 75, 50, 25, 10 és 5 százalékának eléréséhez szükséges idők ($t_{90...t_5}$).

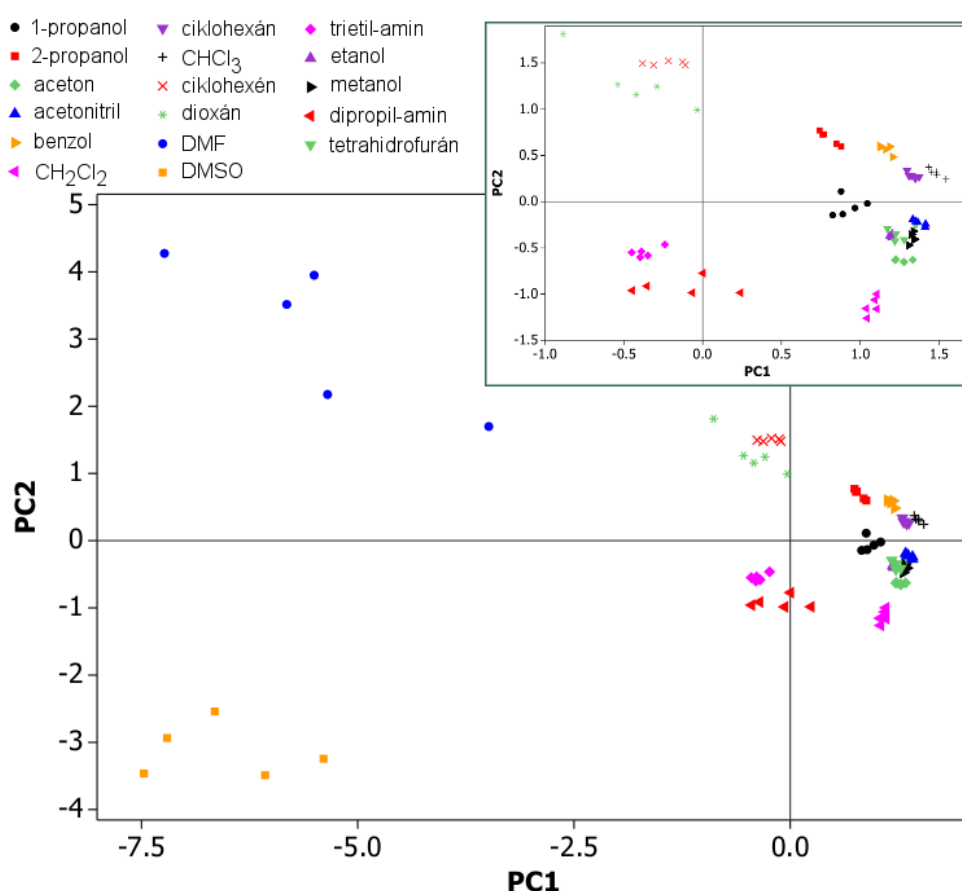
6.4.2.2 Párolgási profil használata szerves oldószerek azonosítására

A párolgási profil legkézenfekvőbb analitikai kémiai alkalmazása a BP-re cseppentett oldószerek minőségi azonosítása a PP alakjának finomszerkezete alapján. Irodalmi előzmények híján ezt az alapoktól nekünk kellett felépítenünk, első lépésként igazolva azt, hogy maga az azonosítás lehetséges. Ehhez 17 különböző szerves oldószer párolgási profilját mértük meg 10 mg tömegű, funkcionizálatlan MWCNT-kből készített BP mintán, az 5.3.3 Párolgási profil mérő rendszer alfejezetben leírt eszközzel. A vizsgált anyagok: ciklohexán (CH_{an}), ciklohexén (CH_{en}), benzol, metil-alkohol (MeOH), etil-alkohol (EtOH), tetrahidrofurán (THF), 1-propanol (1PrOH), 2-propanol (2PrOH), dioxán, acetone, acetonitril (AN), dipropil-amin (Pr₂NH), trietil-amin (Et₃amin), N,N-dimetil-formamid (DMF), dimetil-szulfoxid (DMSO), diklór-metán (CH₂Cl₂), kloroform (CHCl₃). Oldószerenként 5, összesen 85 párolgási profilt választottunk ki elemzésre, majd a 6.4.2.1 Párolgási profil fontosabb tulajdonságai alfejezet végén definiált módon mindegyikre kiszámítottuk a részletes leíró vektort.

Kiszámoltuk a leíró vektorok elemeinek páronkénti Pearson-féle korrelációs együtthatóit. Erős összefüggést találunk az egymás után következő jelszintekhez tartozó időkben (pl. $t_{90-t_{75}}$ között) és a PP ellaposodó végéhez tartozó idők között ($t_{50...t_5}$). Figyelemre méltó azonban, hogy a maximális ellenállásváltozás egyetlen időértékkel sem korrelál, és az is, hogy a profil alakját meghatározó korai időértékek között is gyenge a kapcsolat. Ez azt jelenti, hogy például a lecsengő ágon a maximális intenzitás 90%-ának eléréséhez szükséges idő ismeretében nem lehet megbízható becslést tenni az 50% eléréséhez szükséges időre nézve. Másként fogalmazva: hiába hasonló az összes oldószer párolgási profiljának alakja első ránézésre, mintázatuk részleteiben komoly különbségek vannak. Ezt a biztató eredményt távolságalapú klaszteranalízissel is megerősítettük, ami a 17 oldószerből 15 esetében az oldószer saját 5 párolgási profilját találta egymáshoz leghasonlóbbnak (átfedés az 1-propanol és a 2-propanol profiljai között mutatkozott).

Ezután a PP adatbázist főkomponens analízisnek (Principal Component Analysis, PCA) vetettük alá. Ez a sokváltozós adatelemzés alapmódszere, részletes bemutatása magyar nyelvű

tankönyvekben is elérhető [7]. A PCA ortogonális lineáris transzformáció: az adatokat egy olyan új koordináta-rendszerbe transzformálja, melyben az adatok a legnagyobb variációt az első tengely (első főkomponens) mentén mutatják, a második legnagyobb variációt a második tengely mentén és így tovább. Képszerűbben: a PCA segítségével egy N dimenziós adathalmazra egy N dimenziós ellipszoidot illesztünk, melynek mindegyik tengelye egy-egy főkomponensnek felel meg. Ha egy tengely rövid, akkor azt az elemzésből kihagyva az eredeti adathalmaz információ-tartalmának csak kis részét veszítjük el, tehát az ellipszoidot az adott tengely mentén összenyomhatjuk nulla vastagságúra. Így eljuthatunk egy olyan M dimenziós ($M < N$) leképezéshez, amely az eredeti adathalmaz variációjának nagy részét még tartalmazza, de alacsonyabb dimenzionalitása miatt könnyebben átlátható. A lehetséges dimenziócsökkentés mértékét a főkomponensek sajátértékei alapján dönthetjük el: az 1-nél kisebb sajátértékű főkomponensek általában elhagyhatók. Esetünkben az $M=8$ dimenziós adathalmaz első két főkomponensének volt 1-nél nagyobb sajátértéke, ezért a PP adatbázist egy kétdimenziós térképpé alakíthattuk, amit a 68. ábra mutat be.



68. ábra. 17 különböző szerves oldószert párolgási profiljaiból (anyagonként 5 profil) készített PCA térkép az első két főkomponens felhasználásával. Az inzett az origó körüli klasztert mutatja nagyobb felbontásban.

A PCA térképet a Kohonen-térképhez (ld. 6.1.4 SWCNT átmérőeloszlás meghatározása a G sáv finomszerkezetéből alfejezet) hasonlóan olvashatjuk: az egymáshoz közeli pontok hasonló mintázatokat jelentenek. A következőket figyelhetjük meg az ábrán:

a) a DMF és a DMSO párolgási profiljai hasonlóan legkevésbé egymásra az ötös PP csoportokon belül. Ennek oka valószínűleg az, hogy e két anyag forráspontja (153 °C, 189 °C) lényegesen magasabb a tesztbe bevont többi oldószernél (39...109 °C). Így ezek a mérés 50 °C hőmérsékletén csak nagyon lassan párologtak, ami a leíróvektor elemeinek nagyobb bizonytalanságát vonta magával.

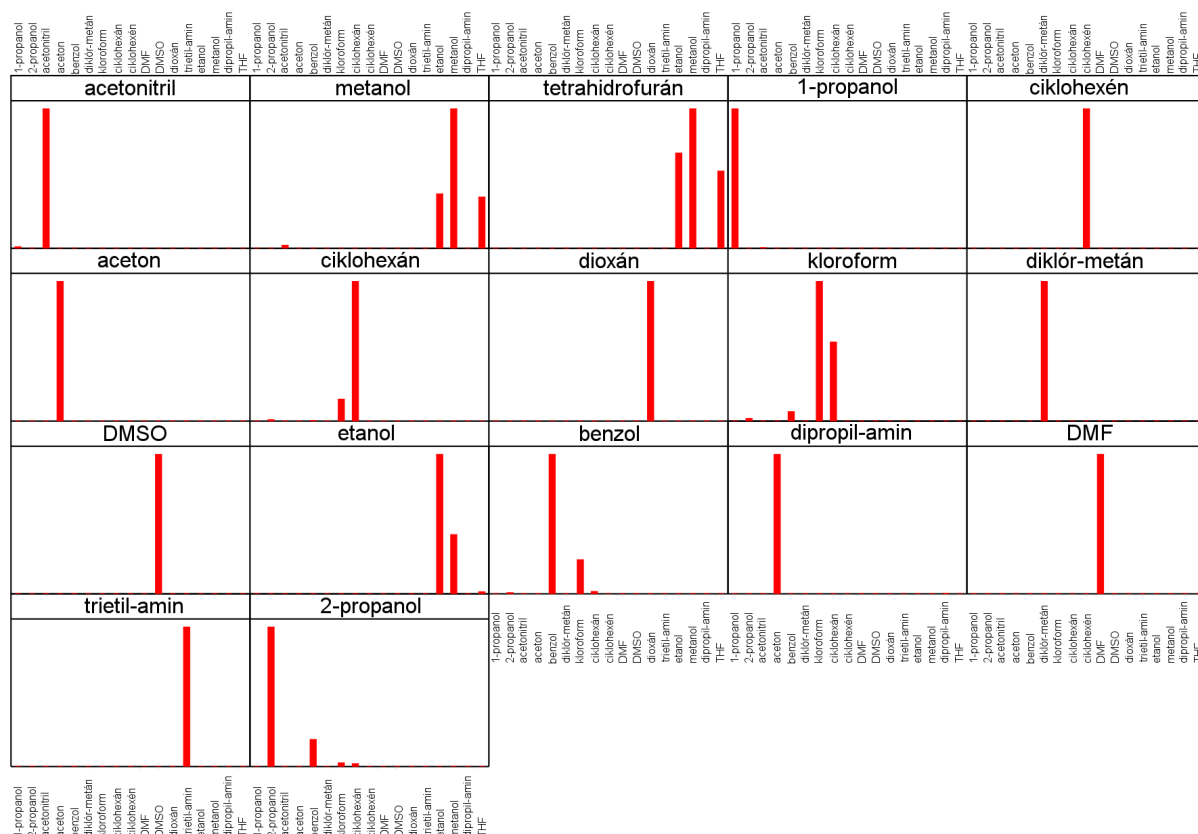
b) Vannak olyan oldószerek, amelyek párolgási profiljai az ötös csoporton belül rendkívül hasonlítanak egymásra, így az egyes PP-ket jelöli pontok tömör klasztereket alkotnak a térképen. Ilyen például a ciklohexán, az acetonitril, az etil-alkohol és az acetone.

c) A tetrahidrofuran az egyetlen olyan anyag, amelynek párolgási profiljai által elfoglalt térképterület átfed más oldószerekével (etil-alkohol, metil-alkohol, acetonitril).

Összességében elmondható, hogy a PCA térképen nagyon jó minőségű klaszteresedés látható. Már az első két főkomponens alapján is hozzárendelhető majdnem^{xxxix} mindegyik anyaghoz olyan zárt terület, amelybe csak az adott anyag párolgási profiljait leíró vektorok képeződnek le. Egy ismeretlen oldószer azonosításakor a következőképpen járhatnánk el: (i) megmérjük a párolgási profilját és elkészítjük a PP leíró vektorát, (ii) ezt a vektort a PCA térkép készítéséhez használt súlyvektorral a PCA koordináta-rendszerébe transzformáljuk, majd vesszük az első két főkomponenst, és (iii) ezeket ábrázoljuk a 68. ábra koordináta-rendszerében. Az ismeretlen oldószer anyagi minőségére annak alapján teszünk javaslatot, hogy az ábrázolt pont a PCA térkép melyik ismert oldószer tartományába esik.

A PCA térkép oldószertartományainak szabálytalan alakja miatt ebben az algoritmusban nagy szerepe lenne még a szubjektív emberi döntésnek. Egzaktabb eredményt várhatunk valamilyen gépi tanulási módszer használatától. A PCA sikeressége miatt ehhez a vele rokon lineáris diszkriminancia analízis (LDA) módszert választottuk. Adatainkat véletlenszerűen két csoportba osztottuk: oldószereként 4 profil a tanító (illesztő) halmazba, 1 pedig a teszt halmazba került. A Minitab szoftver diszkrimináns elemzés funkcióját az illesztő halmazra használva kiszámítottuk a lineáris diszkriminancia függvényeket. Visszaellenőrzéskor az illesztő halmaz párolgási profiljait a módszer 95,6% találati aránnyal sorolta a helyes kategóriába, ahogyan ezt a 69. ábra mutatja. Hibátlan volt az acetonitril, az 1-propanol, a ciklohexán, az acetone, a dioxán, a diklór-metán, a DMSO, a dipropil-amin, a DMF és a trietil-amin azonosítása, míg a többi esetben legalább egy PP-t hibásan kategorizált a rendszer. Érdekes azonban megfigyelni, hogy a THF az egyetlen olyan oldószer, aminél a legvalószínűbb besorolás hibás volt – azaz egy valódi analitikai feladatban várhatóan csak a THF-et nem tudnánk helyesen felismerni. Ezt a feltételezést igazolni tudta a teszt-halmaz vizsgálata: a LDA korábban még nem látott 17 PP közül 16-ot helyesen azonosított (94,1% találati arány), egyedül a THF-et vélte tévesen metil-alkoholnak.

^{xxxix} A THF kihagyásával teljesen tisztán megkaphattuk volna az egyes oldószerek saját területeit, és még mindig 16 anyagot tudnánk megkülönböztetni!

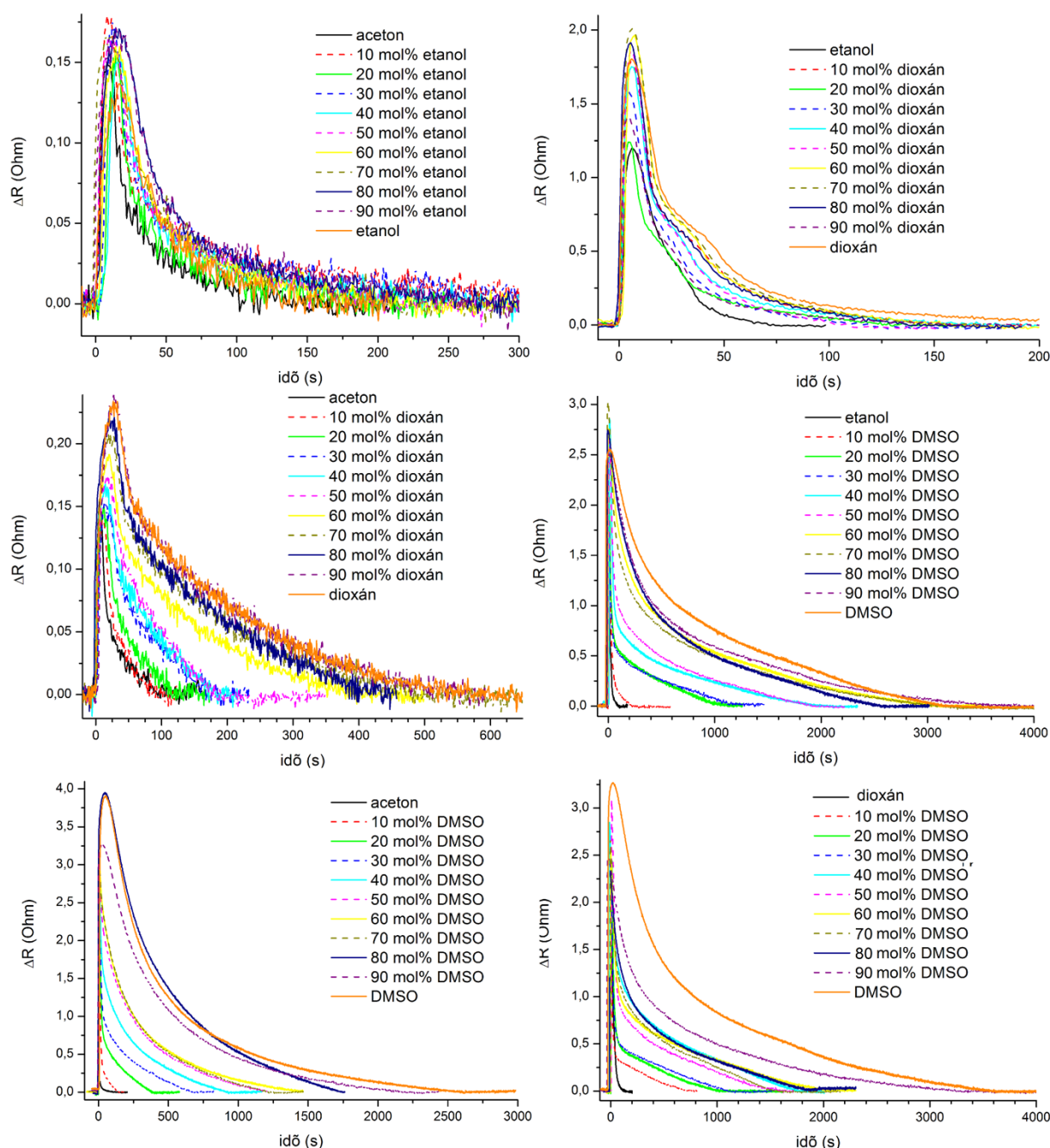


69. ábra. 17 különböző szerves oldószer párolgási profiljaiból (anyagonként 4 profil) készített LDA elemzés ellenőrzése az illesztő halmaz elemeinek visszahelyettesítésével.

Látszólagos egyszerűsége ellenére a párolgási profil kialakulásáért több bonyolult fizikai folyamat együttesen felelős, ezért a teljes jelenség fizikai-kémiai megfontolásokon alapuló modellezésére nem láttunk esélyt. Reális alternatívának tűnt viszont a fenomenologikus megközelítés, ezért megkíséreltük a párolgási profil alakját közvetlenül a cseppentett oldószer fizikai paramétereiből (relatív molekulatömeg, forráspont, dipólusmomentum, sűrűség, viszkozitás, párolgási entalpia, dielektromos állandó, felületi feszültség) megjósolni. Ehhez az előbb említett 68 elemű tanító halmazzal egy mesterséges ideghálózatot tanítottunk be, aminek a bemenetei a fizikai tulajdonságok, kimenetei pedig a PP alakját kódoló vektor voltak. Bár voltak biztató részeredmények, ez a próbálkozás összességében nem hozta meg a várt eredményt – a párolgási profil jelenség valóban bonyolult.

6.4.2.3 Párolgási profil kvantitatív analitikai alkalmazhatósága

Anyagi minőség meghatározására irányuló PP vizsgálatoknál célszerű a profilt normálni, mivel a profil kiterjedése az elektromos ellenállás és az idő dimenziójában is erősen függ a kísérleti körülményektől (66. ábra). Ugyanakkor azt is megmutattuk, hogy a BP-ben maradó oldószer mennyisége és a mért elektromos ellenállás összefüggenek (67. ábra), ami felveti a PP kvantitatív analitikai hasznosíthatóságának lehetőségét is. Előkísérleteinkben négy különböző oldószerből elkészítettük mind a hat lehetséges biner elegyet 10 mol%-os lépésekben, és vizsgáltuk az elegyösszetétel hatását a párolgási profilra. Az anyagokat úgy választottuk meg, hogy nagy diverzitást mutassanak fizikai paramétereik szempontjából, így végül az acetont, az etil-alkoholt, a dioxánt és a DMSO elegyeit használtuk. Az eredményeket a 70. ábrán foglalom össze, a mol% értéke mindenhol a pár magasabb forráspontú komponensére vonatkozik.



70. ábra. Biner oldószerelegyek párolgási profiljának összetétel-függése.

A párolgási profil sorozatokat megvizsgálva a következőket állapíthatjuk meg:

1. A párolgási profil maximális intenzitása is és alakja is függ az elegy összetételétől minden esetben.

2. Az intenzitásfüggés első közelítésben monoton, azaz ha egy A–B oldószerpárra $\Delta R_{\max}(A) < \Delta R_{\max}(B)$, akkor az A–B elegyek párolgási profiljainak maximális intenzitása B koncentrációjának növelésével nő. Ez a jelenség legjobban az acetone–dioxán, acetone–DMSO és dioxán–DMSO pároknál figyelhető meg. Ugyanakkor például az acetone–etanol rendszer maximális intenzitása maximumgörbe szerint változott, tehát a monotonitás nem törvényszerű.

3. Mindegyik esetben jól megfigyelhető, ahogy a koncentráció növelésével az egyik anyagra jellemző PP alak átváltozik a másikkra jellemző alakra. Ez azért fontos, mert pl. az acetone–etanol rendszerben a teljes PP mérés ideje vagy $\Delta R_{\max}$ alapján nem tudnánk különbségeket tenni a profilok között, de az etanoltartalom növelésével megjelenő alakváltozások (később jelentkező maximális intenzitás és nagyobb félérték-szélesség) még itt is észlelhetők. Nem túl nagy

forráspont-különbség (DMSO nélküli rendszerek) esetén az alakváltozási átmenet folyamatos, nagy forráspont-különbség esetén pedig a 20...40 mol% tartomány párolgási profiljai látványosan kettébonthatók egy meredek, gyors lefutású és az ehhez illeszkedő lassabb szakaszra. Érdekes, hogy ez a jelenség a magasabb forráspontú komponensnek már viszonylag alacsonyabb koncentrációja esetén is jól látható: a 70. ábrán jellemzően a folytonos világoszöld görbék (20 mol%) már mutatják.

4. Mind a hat A–B párra lehetséges lenne a párolgási profilok alapján megkülönböztetni a következő öt kategóriát: tiszta A – sok A – hasonló A és B mennyiség – sok B – tiszta B. Ehhez az acetone–etanol és etanol–dioxán esetekben a PP alakját is figyelembe kellene venni, a másik négy párnál viszont első közelítésben már a PP teljes időszükséglete alapján is jó becslést tudnánk adni.

5. A hat sorozat görbéinek alakját, valamint az idő- és ellenállásváltozási skálákat összehasonlítva kiderül, hogy a profilok nemcsak egy elegyen belül különböznek egymástól az összetétel alapján, hanem az elegyfajták között sincs teljes egyezés. Másképpen fogalmazva: ha egy ismeretlen elegy párolgási profiljáról csak annyit tudnánk, hogy ebből a négy oldószerből kettőnek az ismeretlen arányú biner elegye, akkor lenne esélyünk az összetétel-tartomány becslése mellett az elegy alkotóinak helyes azonosítására is.

6. Sajnos egyik vizsgált rendszer sem tűnik alkalmasnak arra, hogy az elegy összetételét kvantitatív analitikai igényességgel meghatározzuk. Mind a hat esetben előfordul, hogy különböző koncentrációhoz tartozó PP-k a profil legnagyobb részén teljesen átfednek egymással, ezen pedig semmilyen mintázathelyesítő módszerrel nem lehet segíteni.

A 6. pont miatt ezeket a biner elegy profilokat nem is vetettük alá részletesebb matematikai elemzésnek. Noha ezt az előkísérletet összességében biztató kezdetnek ítéltam a PP módszer kvantitatívvá tétele szempontjából, nyilvánvalóvá vált, hogy még egy biner elegy összetételét is csak sokkal szigorúbban kontrollált kísérleti körülmények használatával leszünk képesek a PP alapján meghatározni. Úgy ítéltam, hogy a PP alapjelenség fizikai kémiája és a PP kvalitatív analitikai irányú fejlesztése még sok tennivalót tartogat, ezért ezt a kvantitatív analitikai irányt doktori disszertációm írásáig nem folytattuk tovább.

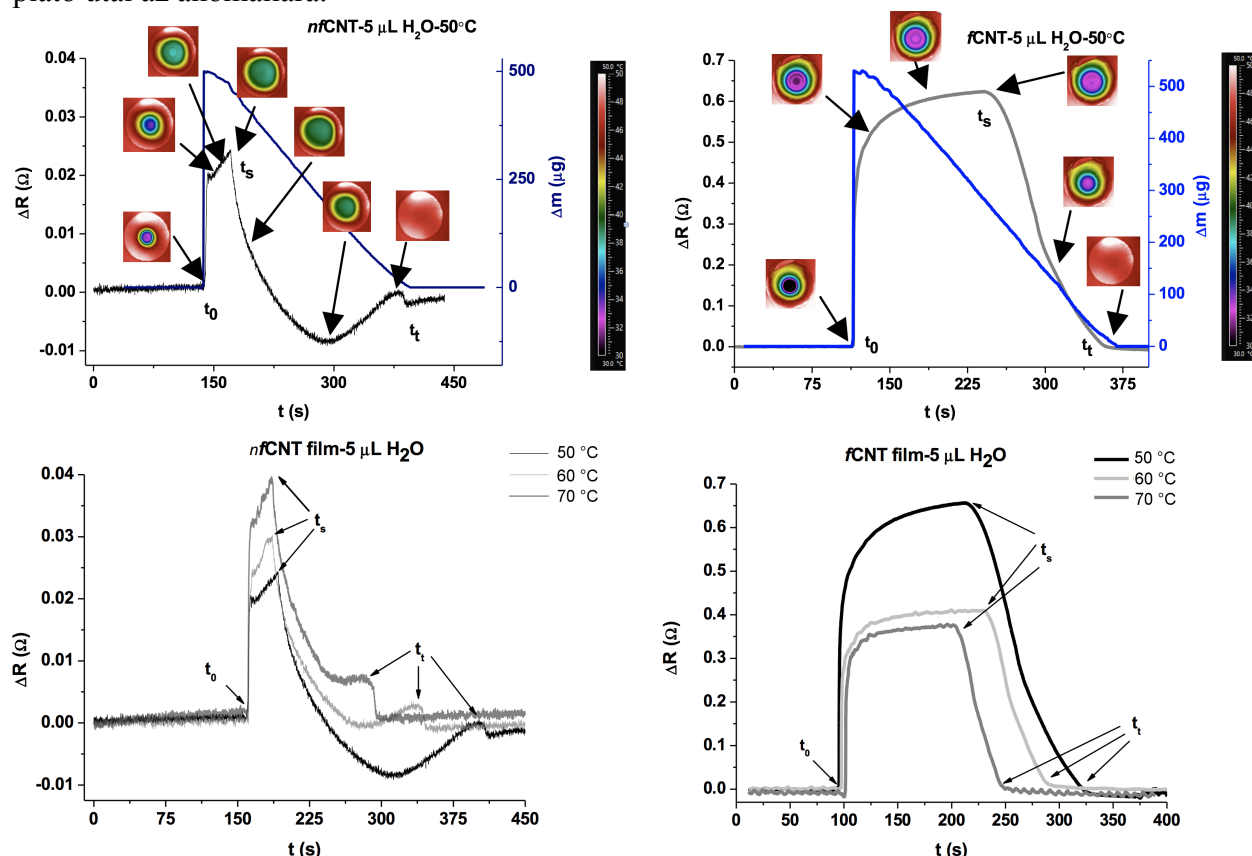
6.4.2.4 A víz párolgási profiljának sajátosságai

Korábban már betekintheztünk a víz–BP kölcsönhatás érdekes fizikai kémiájába (6.4.1 Nedvesített szén nanocső filmek hővezető-képessége alfejezet). Ebben az alfejezetben a víz párolgási profiljának sajátosságaival foglalkozom. Ezeknek a vizsgálatoknak a fő célja nem a víz, mint tiszta felcseppentett anyag azonosítása volt, hanem a vizes PP jelenségek jobb megismerése. Megjegyzendő ugyanakkor, hogy szerves anyagok (pl. olajok) nyomnyi mennyiségű víztartalmának szemikvantitatív azonosítása a gyakorlatban is fontos feladat, ezért eredményeinknek a jövőben ilyen irányú alkalmazása is elképzelhető.

6.4.2.4.1 A víz anomáliás párolgási profilja

A víznedves BP hővezető-képességével kapcsolatos vizsgálatok közben váratlan jelenséget észleltünk. Összehasonlítottuk a funkcionizálatlan (nfCNT) és a salétromsavas oxidációval oxigéntartalmú funkciós csoportokkal (jellemzően: karboxilcsoportokkal) ellátott (fCNT) többfalú szén nanocsövekből készített BP-k viselkedését, és azt találtuk, hogy csak az fCNT BP-n mért párolgási profil hasonlít a szerves oldószerekre megfigyeltekhez (ld. 6.4.2.1 Párolgási profil fontosabb tulajdonságai). Ezzel szemben az 50 °C hőmérsékletű nfCNT BP elektromos ellenállása a vízcsepp párolgása közben jellegzetes maximum-minimum görbét mutat, ahogyan ez a 71. ábrán is látható. Ez nagyon meglepő, hiszen ezek szerint a víz képes rontani is és javítani is az eredeti BP elektromos vezetőképességét úgy, hogy közben az nfCNT NP víztartalmának időfüggése semmilyen szokatlan viselkedést nem mutat: a tömegvesztési görbe a kísérleti hiba határán belül megegyezik az fCNT és az nfCNT esetben. A hőmérsékletet emelve az fCNT-ről a párolgás felgyorsul, de a PP jellege változatlan marad. nfCNT esetén azonban komoly hőmérsékletfüggést

láthatunk. 60 °C-os BP esetén az ellenállás nem esik az alapvonal alá, de még határozottan észlelhető a másodlagos ellenállásmaximum a száradás vége előtt. 70 °C-on PP-ben már csak egy plató utal az anomáliára.



71. ábra. Felső sor: vízcsepp párolgása közben mért tömegvesztési görbe (kék vonal) és párolgási profil (fekete vonal) funkcionizálatlan (nFCNT, bal) és oxigéntartalmú funkciós csoportokat tartalmazó (fCNT, jobb), 50 °C hőmérsékletű BP esetén. Alsó sor: a víz párolgási profiljának hőmérsékletfüggése nFCNT (bal) és fCNT (jobb) BP mintán. A felső sor ábráin a t_0 , t_s és t_f időindexek rendre a párolgás kezdetét, a felületi párolgás végét és a teljes párolgás végét jelölik. A nedves BP néhány jellemző hőképét a felső sorban jelöltük, a hőmérsékleti színskála mindkét képen 30...50 °C közötti.

A 71. ábra alsó sorában bemutatott hőmérsékletfüggő PP-eket kvantitatíven is elemeztük, az eredményeket a 10. táblázat foglalja össze.

	t_t (s)	t_s (s)	h (Ω)	FWHM (s)	Δm_s (%)	S_d (mm ²)	S_w (mm ²)
T (°C)	nfCNT BP						
50	238,6±6,4	32,7±4,4	0,02±0,00	45,4±6,2	13,9±2,3	9,5±0,8	37,2±6,4
60	186,3±5,3	31,4±6,4	0,03±0,00	47,6±6,7	14,7±3,3	11,7±1,3	42,5±2,0
70	125,5±3,1	24,0±5,3	0,04±0,01	39,5±6,5	25,4±7,2	11,1±1,9	39,4±4,5
	fCNT BP						
50	257,4±9,8	140,9±15,6	0,66±0,04	183,3±16,5	58,3±3,4	18,0±0,1	57,3±0,3
60	174,8±25,8	105,6±23,1	0,45±0,07	130,4±19,5	65,7±8,8	12,5±2,8	34,6±6,0
70	150,3±10,7	101,4±10,5	0,37±0,04	120,1±10,8	80,1±11,6	11,9±2,7	27,1±4,1

10. táblázat. Víz párolgási profiljainak elemzésével nyerhető kvantitatív adatok funkcionizálatlan (nfCNT) és karboxilcsoportokkal funkcionizált (fCNT) BP-ről történő párolgás során. t_t a PP teljes hossza, t_s a felületi párolgáshoz szükséges idő, h a profil maximális magassága, FWHM a profil félérték szélessége, Δm_s a felületi párolgáshoz tartozó tömegvesztés, S_d és S_w pedig rendre a vízcsepp területe és a teljes nedvesített terület.

Sem az általános irodalmi előzmények (ld. 3.5 Pórusos felületek nedvesedése és száradása alfejezet), sem a fentebb a PP magyarázatára javasolt elektronátugrások modell nem képesek értelmezni ezt a viselkedést, mivel nem tartalmaznak olyan elemet, amely a nedvesített BP ellenállását a kiindulási érték alá csökkentené. Az "anomáliás" vizes PP-t mutató nfCNT BP mintákon megmértük néhány szerves oldószer párolgási profilját, de ezeket a korábban diszkutáltakhoz hasonlóan találtuk: a BP ellenállása sohasem csökkent a kiindulási érték alá. Ezek szerint a jelenség specifikus a nfCNT–H₂O rendszerre. Két kérdést kell tehát megválaszolnunk: (i) Hogyan csökkenhet a BP ellenállása a kiindulási érték alá, miközben még tartalmaz vizet? (ii) Miért nem tapasztalható ugyanez a jelenség karboxilcsoportokkal funkcionizált MWCNT-ből készült BP-n vagy szerves oldószerekkel?

Az első kérdéssel kapcsolatban a következő hipotéziseket vizsgáltuk meg:

I. A vezetőképesség-növekedés oka a nanocső–nanocső érintkezések összehegedése, amit a mintán átfolyó mérőáram okoz.

II. A nanopórusos rendszerbe behatoló, és ott önálló vezetőként viselkedő víz csökkenti le a BP ellenállását.

III. A víz felületi feszültsége a vizsgált szerves oldószerekénél sokkal nagyobb, ez okozza az anomáliát. A PP első szakaszában a BP-be behatoló víz nem alakít ki önálló vezetési csatornákat, csak a kontaktusok minőségét rontja el és ez ellenállásnövekedést okoz. A száradással a BP belsejében egyre több víz–levegő határfelület alakul ki, ezek pedig egymáshoz húznak olyan nanocsöveket is, amelyek között eredetileg nem is volt kapcsolat, így a vezetőképesség átmenetileg megnő. A száradás előrehaladtával a víz távozik, a rugalmas MWCNT rendszer pedig relaxál eredeti állapotába.

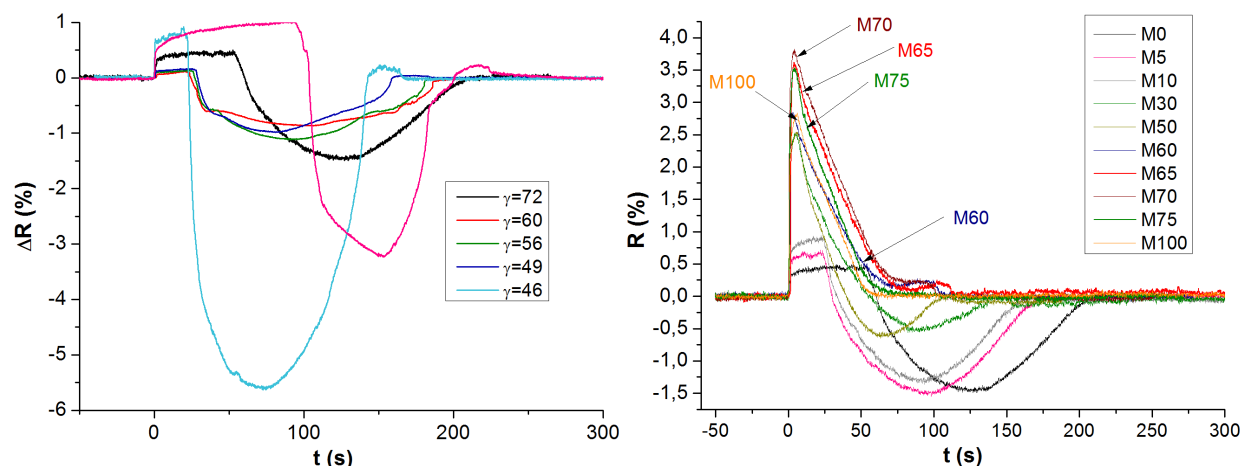
IV. A vizes nfCNT BP duzzadása felelős az anomáliáért. A PP első, növekvő ellenállású fázisában a domináns jelenség a csövek távolodása, a második fázis pedig akkor indul, amikor a BP-ben elegendő víz van ahhoz, hogy a II. modellben már említett önálló vezetési csatornák kialakuljanak (ellenálláscsökkenés). A film száradásával a vezetési csatornák szerepe fokozatosan csökken, ám ezzel párhuzamosan a BP össze is húzódik (duzzadás ellentétes folyamata), így végül visszakapjuk az eredeti ellenállást.

Yao és munkatársai ultragyors ($200\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) ellenállásfűtéssel képesek voltak PAN karbonizálásával nyert szén nanoszálak hálózatát $2300\text{ }^{\circ}\text{C}$ fölötti hőmérsékletre hevíteni, így az anyag elektromos vezetőképessége 4 nagyságrendet javult [478]. Ehhez azonban $>100\text{ mA}$ áramot kellett 10 percig átvezetniük a mintán, míg a mi esetünkben csak minimális mérőáram folyt át a BP-n, és a teljes nedvesedés–száradás ciklus is sokkal rövidebb volt 10 percnél. Yaoék megpróbálták ugyanezzel a módszerrel szén nanocső BP-t is összehegeszteni, de ez még nagy áramerősséggel sem sikerült. Mindezek alapján az I. magyarázatot biztonsággal elvethetjük.

A II. magyarázat a következő problémákat hozza magával. (i) Cseppentéshez fordított ozmózással készített ionmentes Milli-Q vizet használtunk, ennek vezetőképessége $<0,2\text{ }\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Ez egyrészt már összemérhető a nem anomáliás PP-t mutató szerves oldószerekével, másrészt pedig sok nagyságrenddel rosszabb a BP saját vezetőképességénél. A II. modell nem ad magyarázatot arra sem, hogy miért csak a PP második felében tapasztalható a vezetőképesség kiindulási értékhez képesti növekedése, miért nő meg az ellenállás először víz hatására is? A II. modell tehát több kérdést vet fel, mint ahányat megválaszolna, ezért ezt is elvethetjük.

A III. és IV. modellek közös előnye lenne, hogy automatikusan magyaráznák az nfCNT–fCNT viselkedésbeli különbséget is. Az fCNT BP-ben a MWCNT felületi karboxilcsoportok között hidrogénhidak alakulhatnak ki, amik merevítik a filmet. Emiatt az fCNT BP kevésbé lehet érzékeny a nanocsöveket fizikailag közelítő/távolító erőhatásokra, mint a felületi feszültség hatása vagy a duzzadás.

A III. modell további előnye, hogy tartalmaz olyan dinamikus elemet, amely akár magyarázhatja is az alapvonalnál nagyobb és kisebb ellenállásokat és a PP végén az alapvonalra visszatérő ellenállást is. A cső–cső kontaktusok időfüggő nedvesítettségét Li és munkatársai a PP jelenség fő okaként azonosították [476]. MacDowell és munkatársainak elmélete szerint a nanométeres tartományban a felületi feszültség függ a folyadékfilm vastagságától [479], erre Laube kísérleti bizonyítékot is talált [480]. Azt pedig éppen mi mutattuk meg (ld. 6.2.5 A BP elektromos ellenállásának nyomásfüggése alfejezet), hogy a BP-ben a nanocső–nanocső kontaktusok számának szaporodása komoly vezetőképesség-javulást okoz [393ka]. A nedvesség inhomogén eloszlása önmagában is lehet a száradást kísérő feszültség és deformáció oka, ezt Kowalski és Rybicki tárgyalták részletesen [481]. Az ígéretesnek tűnő III. hipotézis igazolására megmértük ugyanazon az nfCNT BP-n a vízéhez ($\gamma=72,8\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$) hasonló felületi feszültségű etilén-glikol ($\gamma=64,2\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$) és benzil-alkohol ($\gamma=60,3\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$) párolgási profilját. Ha tényleg a felületi feszültség húzza össze a szén nanocsöveket a száradás egy bizonyos szakaszában, akkor az anomáliás PP effektusnak ezekkel az anyagokkal is mutatkoznia kellett volna, de ezt kísérletileg egyáltalán nem tapasztaltuk. A kísérleteket megismételtük (mindig új, de ugyanabból a sarzsból készített BP-eket használva) úgy is, hogy a víz felületi feszültségét felületaktív anyaggal (Na-dodecil-benzol-szulfonát, SDBS) folyamatosan csökkentettük. Ekkor éppen a legkisebb, $45,6\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ oldat mutatta a leghatározottabban az alapvonal alá bukó PP-t (72. ábra, bal panel). Végül metanol–víz elegyek párolgási profilját mértük le nfCNT BP-n, az eredményeket a 72. ábra jobb oldali paneljén mutatom be. Egyértelmű, hogy valahol 50...60 tömeg% metanoltartalom ($32,3\text{...}29,3\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$) között vált át az elegy párolgási profilja a vízre jellemző anomáliásból a metanolra jellemző hagyományos alakra. Összességében tehát nem sikerült bizonyítani a felületi feszültség és az anomáliás PP között feltételezett kapcsolatot, tehát a III. modell is elvetendő.



72. ábra. Kísérletek az n/CNT–H₂O rendszer anomáliás párolgási profiljának reprodukálására felületaktív anyag használatával készített vizes felületi feszültség sorozattal (bal panel) és víz–metanol elegyekkel (jobb panel). A jobb panelen az M_{xx} jelölésben az xx az metanol-víz elegy metanoltartalmát adja meg tömeg%-ban.

A IV. magyarázat lényegében az irodalomban publikált PP értelmezésnek felel meg [476, 477]. Mellette szól, hogy ez is elég dinamikus a kísérleti tapasztalat megmagyarázásához, valamint hogy Li és munkatársai kísérletileg tudták bizonyítani a BP duzzadását [476]. Ugyanakkor a duzzadás utáni "túlszáradást" (ami az alapvonal alá eső ellenállást magyarázhatná) és az ezt követő végső relaxációt a mellékelt kísérleti bizonyítékaik véleményem szerint már nem támasztják alá^{xl}, bár cikkük 6. ábrájának felirata és értelmező sematizmusa szerint a szerzők ezeket tapasztalták. További komoly ellenérv a IV. modellel szemben, hogy nem differenciál az oldószer anyagi minősége szerint. Ha a IV. modell lenne a teljes magyarázat, akkor más oldószerekkel is anomáliás PP-t kellett volna mérnünk, ám ilyen csak a víznél tapasztaltunk. Megjegyzendő, hogy Li cikkének 3. ábráján valóban láthatunk az alapvonal alá bukó ellenállásváltozást acetontra, etanolra és izopropil-alkoholra is [476], de saját –pontosabb, a BP eláztatása helyett azt csak egy kis oldószercseppel nedvesítő – méréseink ezt nem erősítették meg. A IV. modell nincs összhangban a 71. ábrán bemutatott hőmérsékletfüggéssel sem. Magasabb hőmérsékleten ugyanis a BP-ből gyorsabban távozik el a víz, ez pedig Li munkájának logikája szerint gyorsabb zsugorodást és ennek megfelelően egyre nagyobb anomáliát kellene hogy okozzon^{xli}. Láttuk, hogy a valóságban pontosan ennek az ellenkezője tapasztalható.

Az I-IV. modellek alkalmatlanságát tehát bizonyítottuk, de ez még nem magyarázza meg saját méréseinket. Korábbi eredményeink két fontos adalékkal szolgálnak az n/CNT–H₂O rendszer megértéséhez: (i) A titanát nanoszálak páratartalom-függő vezetőképességének vizsgálatakor (6.3.3 Víz adszorpciója titanát nanoszálak hálózatain alfejezet) láttuk, hogy az egydimenziós nanostruktúrákat nagyon vékony rétegben beborító vízben a felület jelentősen megnöveli az autodisszociációt, ez pedig a töltéshordozók (azaz az erősen asszociált, hidrogénkötésű vízhálózat protonjai) mennyiségének növelésével javítja az elektromos vezetőképességet. (ii) Bizonyítottuk (6.4.1 Nedvesített szén nanocső filmek hővezető-képessége alfejezet) azt is, hogy a funkcionizált szén nanocsővekből készített BP felületére lehorgonyozódik a vízcsepp, míg az n/CNT BP-re sokkal inkább a mélységi rétegekre is kiterjedő vízpenetráció a jellemző.

^{xl} A bizonyító erejűnek szánt ábra egy kis felbontású fénykép, amin az összehúzódas és a relaxáció okozta méretváltozások egyszerűen nem láthatók annak ellenére sem, hogy a szerzők beszélnek róluk.

^{xli} Végezzünk gondolkísérletet! Ha a megduzzadt BP végtelen lassan veszítené el a víztartalmát, akkor a szerkezete folyamatosan közel egyensúlyi állapotban lenne, ezért nagyon fokozatosan, folyamatosan térne vissza elektromos ellenállása a kiindulási értékre. Minél gyorsabb a vízvesztés, annál távolabb kerül a BP a mechanikai egyensúlyi állapottól, tehát annál nagyobb amplitúdójú ellenálláscsökkenést majd relaxációt kellene tapasztalnunk.

Mindezek alapján az anomáliás víz párolgási profilt is kezelni képes következő PP magyarázatot javasoljuk:

1. A BP felületére kerülő folyadékcsepp először mindenképpen rontja a BP elektromos vezetőképességét, mivel a cső–cső kontaktusokba kerülve ott az elektron átugrási valószínűségét csökkenti. Ebből a szempontból nem kivétel a víz sem, mivel a tömbi vízfázis vezetőképessége sokkal rosszabb a szén nanocsöveknél. A BP elektromos ellenállását a felületére helyezett elektródokkal mérjük, ezért ezt az ellenállásnövekedést gyakorlatilag pillanatszerűen tapasztaljuk.

2. A PP kifejlődése közben a folyadék párolog is és diffundál is a pórusukban. A BP rétegeit párhuzamosan kapcsolt ellenállásoknak tekinthetjük, közöttük az áram az ellenállásaik reciprokaik szerinti arányban fog megoszlan. A rétegek ellenállását folyadékkal való telítettségük és töltéshordozók mennyisége befolyásolja. Szerves oldószerek esetén két folyamat verseng egymással: az oldószer diffúziója miatt a BP mélységében egyre több réteg ellenállása növekedhet meg, ugyanakkor a száradási folyamat miatt összességében egyre kevesebb oldószer van a rendszerben. Ezek eredője adja a PP szokásos alakját, amit a legtöbbször az oldószerveszteség miatti ellenálláscsökkenés dominál.

3. fCNT BP-re cseppentett víz nagyrészt a felületen marad a horgonyhatás miatt. A BP mélységében nem nedvesedik át, párolgási profilját a legfelső, vízzel elárasztott rétegek elektromos ellenállása határozza meg. A BP hőmérsékletét felemelve a felületi vízcsepp-párolgás gyorsabban lezajlik, és ezért a teljes PP rövidebb ideig mérhető, de alakja nem változik meg.

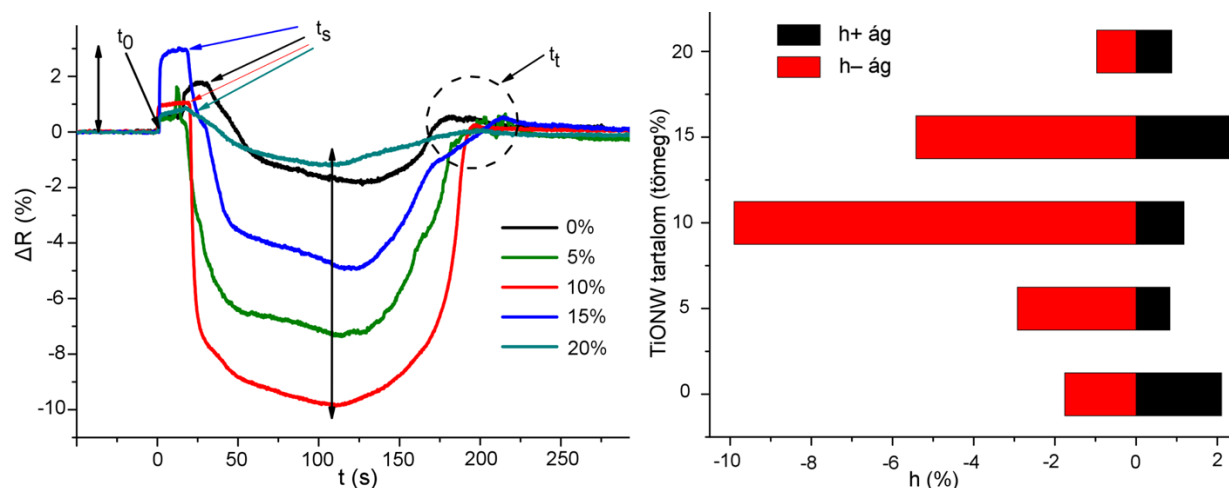
4. Az nfcCNT-re helyezett vízcseppre nem hat a felületi horgonyhatás, ezért más oldószerekhez hasonlóan diffundálni fog a BP belsejébe. Közben a rendszer összes víztartalma folyamatosan csökken, ezért a belső rétegekben nagy valószínűséggel alakulnak ki olyan helyek, ahol tömbi vízfázis helyett csak a nanocsövek felületét vonja be egy néhány nanométeres egybefüggő vízréteg. Ebben a víz felületindukált autodisszociációja miatt a protonok mennyisége nagyságrendekkel megnő, így azok az elektronokkal versengeni képes töltéshordozókká lépnek elő. Így már egyáltalán nem meglepő a BP elektromos ellenállásának a kiindulási érték alá csökkenése: a cső–cső kontaktusokba kerülő víz továbbra is csökkenti az elektron átugrási valószínűségét, ám a rendszerben éppen a víz miatt új töltéshordozók jelennek meg, amik ezt a hatást túlkompenzálhatják. A száradási folyamat előrehaladtával a rendszer viselkedését az fogja meghatározni, hogy meddig marad benne összefüggő protonvezető vízhálózat a szén nanocső vázon.

5. Az nfcCNT BP hőmérsékletének emelésével a rendszer viselkedését egyre inkább a felületi párolgás dominálja. A víz nagyobb része párolog el a felületről még azelőtt, hogy a protonvezető hálózatot a BP mélységében kialakíthatná. Emiatt annak vezetőképesség javító hatása egyre kevésbé észlelhető, a PP alakját tehát a cső–cső kontaktusokba kerülő víz ellenállásnövelő hatása befolyásolja.

6.4.2.4.2 Víz párolgása MWCNT-TiONW nanokompozitról

Az nfcCNT–víz rendszer anomáliás párolgási profilját magyarázó hipotézisünket a felállításhoz használt kísérleti adatoktól független méréssel is bizonyítani kívántuk, ezért elkészítettünk egy sorozat MWCNT–TiONW önhordó nanokompozit filmet, melyekre az egyszerűség kedvéért titanát nanoszálartalmuktól függetlenül BP-ként fogok hivatkozni. Ha a magyarázatunk helyes, akkor egy ilyen rendszer elektromos vezetőképességének a TiONW tartalom függvényében maximumgörbe szerint kell változnia, mivel két ellentétes hatás alakítja: (i) a szén nanocsöveknél lényegesen hidrofílabb titanát nanoszálak a felületi autodisszociációt erősítő hatásuk miatt az elektromos ellenállást vízréteggel vékonyan borított állapotukban a nanocsöveknél jobban csökkenthetik a kiindulási állapothoz képest, ám (ii) a TiONW saját elektromos vezetőképessége a szén nanocsöveknél sokkal rosszabb (ld. 6.3.3.2 Vízadszorpció hatása titanát nanoszálak elektromos vezetőképességére alfejezet), ezért túl sok titanát nanoszál a kompozit BP vezetőképességét összességében rontani fogja. Ha viszont a 6.4.2.4.1 A víz anomáliás párolgási profilja alfejezetben IV. modellként bemutatott duzzadási elmélet a helyes,

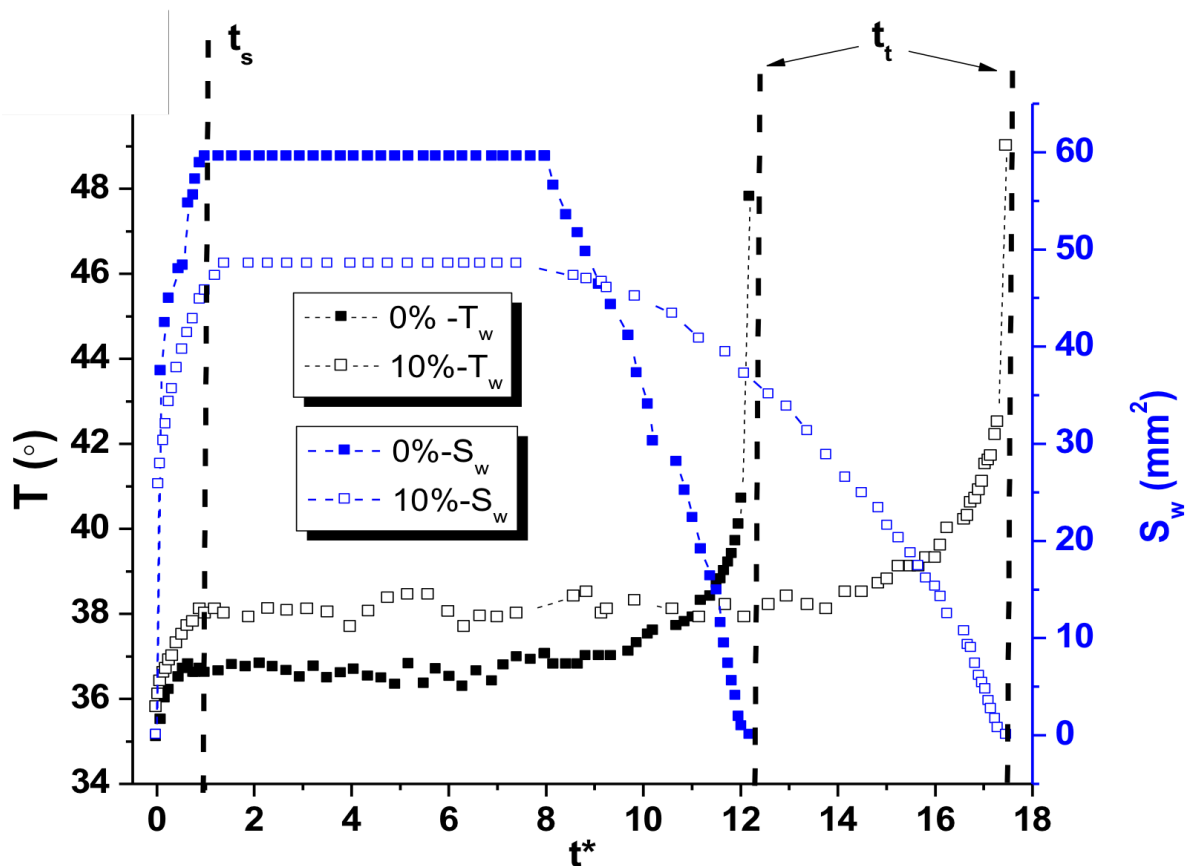
akkor a hidrofil TiONW-tartalom növelésével a kompozit film a tiszta nfcNT BP-nél jobban fog duzzadni, ennek következtében pedig a párolgási profilban az ellenállásnövekedésnek (duzzadás) és az ellenállás-csökkenésnek (kiindulási méret alá zsugorodás) is monoton nőnie kell. 0...20 tömeg% TiONW tartalmú BP-eket készítettünk szűrővel. Jellemző átmérőjük 15 mm, vastagságuk 580 μm , tömegük 10 mg, fajlagos felületük 193...148 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ volt. A mérésenkénti 5–5 μl víz felcseppentéséhez a BP-eket a korábbiakhoz hasonlóan 50 °C-on tartottuk. A 73. ábra bal oldalán minden titanát nanoszál tartalomhoz bemutatok egy-egy jellemző párolgási profilt, a jobb oldalon pedig a PP-k alapvonal fölötti (h+) és alapvonal alatti (h-) lebenyének maximális ellenállásváltozása látható.



73. ábra. Bal panel: titanát nanoszálakat 0...20 tömeg% mennyiségben tartalmazó MWCNT nanokompozit önhordó filmekben mért víz párolgási profilok. Jobb panel: a bemutatott PP-k alapvonal feletti (h+) és alatti (h-) lebenyének maximális ellenállásváltozása.

Azonnal szembetűnik, hogy mindegyik nanokompozit BP mutatja az nfcNT–víz rendszeren észlelt maximum–minimum görbe szerinti anomáliás párolgási profilt. Látható az is, hogy sem az ellenállás növekedéséhez, sem az ellenállás csökkenéséhez rendelhető lebeny intenzitása nem monoton változik a TiONW tartalommal. A legnagyobb átmeneti ellenálláscsökkenést a PP mérése közben a 10 tömeg% TiONW tartalmú filmen mértük, míg az ellenállásnövekedés a 0 és a 15 tömeg% titanátot tartalmazó rendszerben volt a legnagyobb.

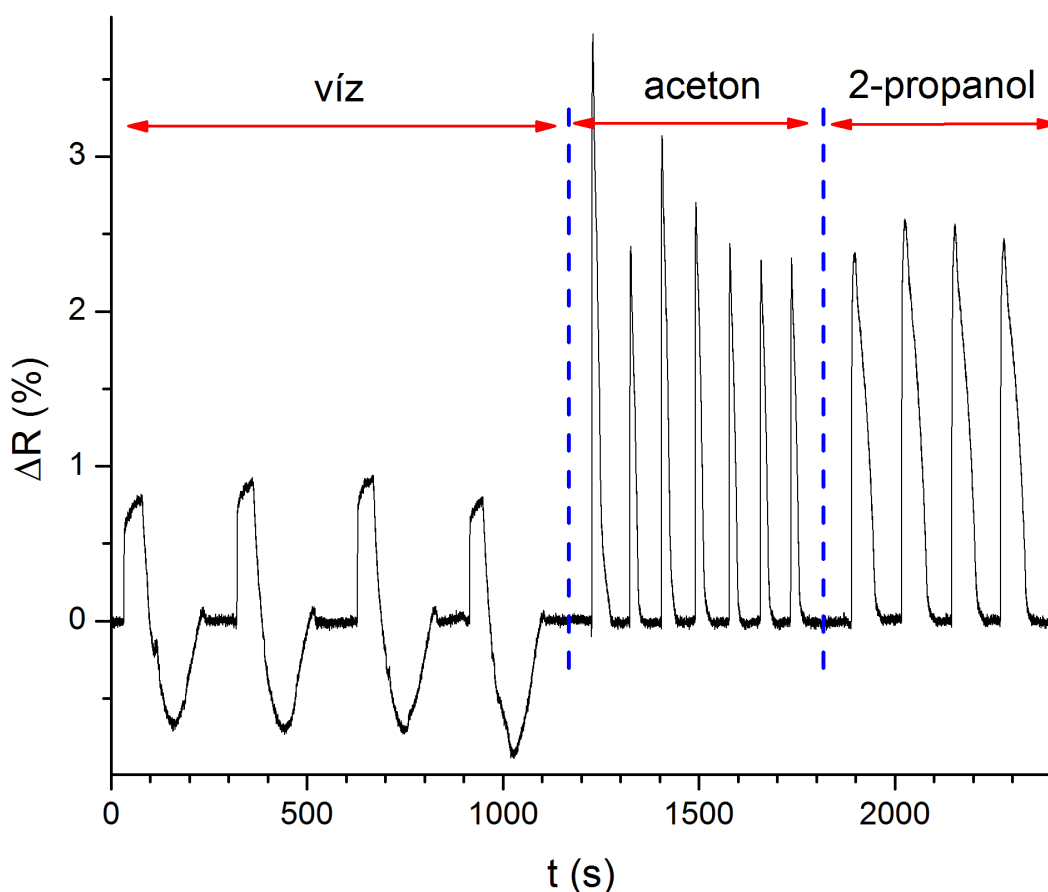
Ezeket a méréseket is követtük infravörös kamerával, így meghatározhattuk a víz felületi elpárolgásához szükséges időt és a vízcsepp által nedvesített területet is, melyeket példaként a 10 tömeg% TiONW-tartalmú filmre a 74. ábrán mutatok be.



74. ábra. Felületi hőmérséklet (T_w , bal tengely, fekete) és nedvesített terület (S_w , jobb tengely, kék) változása víz párolgási profil mérése közben titanát nanoszálakat 10 tömeg%-ban tartalmazó (üres szimbólumok) és titanátmentes (teli szimbólumok) nfCNT BP mintán. A vízszintes tengelyen a relatív párolgási idő szerepel (ld. 6.4.2.1 Párolgási profil fontosabb tulajdonságai alfejezet).

Az ábra szerint 10 tömeg% TiONW jelenlétében ugyanaz a vízcsepp a BP felületén csak kisebb területet nedvesít, a párolgási folyamat pedig összességében lassabb: a film hőmérséklete lassabban áll vissza 50 °C-ra, a nedvesített terület nagysága pedig lassabban csökken, mint tiszta nfCNT BP esetén. Mindezt úgy értelmezhetjük, hogy a BP belsejében lévő, erősen hidrophil TiONW-k a felcseppentett vizet gyorsan a film belsejébe juttatják, kvázi az fCNT-n kimutatott felületi horgonyhatás ellentétéként. A bekerülő víz kialakítja a teljes 1D hálózat felületén a vezetőképesség-javító protonvezető réteget, ami többet javít a titanát nanoszálak vezetőképességén, mint a szén nanocsöveken, emiatt a negatív PP lebeny intenzitása a TiONW-mentes esetenél nagyobb és 10 tömeg% TiONW tartalomnál maximumot mutat.

Megvizsgáltuk a 10 tömeg% TiONW-tartalmú nfCNT BP viselkedését néhány korábban már kipróbált, nem disszociálós szerves oldószerre is. A filmet folyamatosan a mintatartóban hagyva egymás után cseppentettünk rá vizet, acetont és 2-propanolt. Jól látszik a 75. ábrán, hogy a víz továbbra is anomáliás PP-t mutat, míg a szerves oldószer profiljai nagyon hasonlítanak a korábban már látott görbékre (ld. 6.4.2.2 Párolgási profil használata szerves oldószer azonosítására alfejezet). Ezek szerint a BP anyagául szolgáló nanoszerkezetek saját víztartalma laboratóriumi körülmények között (25 °C, 55 RH% páratartalom) még titanát nanoszálakat tartalmazó kompozit filmekben sem elegendő az anomáliás PP viselkedés kiváltására, ahhoz mindenképpen szükség van a cseppentett vízre is.



75. ábra. Néhány szerves oldószer párolgási profilja 10 tömeg% TiONW tartalmú nfcNT BP-n.

Összefoglalásként elmondható, hogy TiONW–nfcNT kompozit filmekben mért párolgási profilokkal sikerült reprodukálni a tiszta nfcNT–víz és a titanátmentes nfcNT BP rendszereken tapasztaltakat is. A kísérleti bizonyítékok cáfolni látszanak az irodalomban javasolt IV. modellt, viszont jól illeszkednek a folyamatok menetéről alkotott saját képünkbe. Magyarázatunk szerint az anomáliás párolgási profilért a filmalkotó 1D nanoszerkezetek felületén kialakuló vízrétegben keletkező ionos töltéshordozók mennyiségének és a cső–cső kontaktusokba kerülő víz elektronátugrást rontó hatásának kompetíciója felelős.

6.4.2.5 Párolgási profilok összefoglalása

Ebben az alfejezetben megmutattam, hogy a párolgási profil alakjának viszonylag egyszerű matematikai eszközökkel történő elemzésével lehetséges szerves oldószerek kvalitatív azonosítása, és a módszerben megvan a lehetőség kétkomponensű oldószerkeverégek összetételének szemikvantitatív becslésére is. A PP mérés a gázkromatográfiában tipikus, néhány mikroliternyi folyadékminta-mennyiségből képes nagy szelektivitású kvalitatív információt szolgáltatni minimális eszközígénnel, így megfelelő alapja lehetne olcsó, terepi, robusztus, hordozható analitikai eljárásoknak. Az "olcsó" jelző a PP méréssel kapcsolatban nemcsak más, kifinomultabb technikákkal összehasonlítva, hanem abszolút értelemben is megállja a helyét. Egy teljesen működőképes PP analitikai rendszer ára kiskereskedelmi forgalmú komponensek (MCP3008 A/D konverter, Raspberry Pi 2B tápegységgel, Peltier modul hűtőbordával, vezetékek, NYÁK lap) listaárai alapján kb. 75 USD lenne. A BP ára a hardver komponensekhez képest elhanyagolható, hiszen ma a piacon kapható legolcsóbb MWCNT ára kb. 100 USD/kg (Nanoshel Inc.), egy méréshez pedig legfeljebb 10 mg szén nanocsőre van szükség és ugyanaz a BP sokszor újra felhasználható. Ennyiből tehát már megvalósítható egy olyan rendszer, amely képes a párolgási profil mérésére, az adatok tárolására (memóriában) és matematikai elemzésére, kalibrációk

figyelembe vételére és az analitikai eredmények hálózati továbbítására vagy bemutatására HDMI megjelenítőkön. További 25 USD befektetésével a funkcionalitás és az esztétikum is javítható lenne (RPi WiFi modul, ház, SD kártya), és a rendszer teljes ára így még mindig kevesebb lenne, mint pl. egy minőségi üvegelektrodé. Az általam ismert legolcsóbb gázkromatográf ára (2882 USD [482]) pedig sokszorosan haladja meg a PP mérő rendszerét, ezeket tehát sem ár, sem teljesítmény szempontjából nincs értelme összehasonlítani.

Az itt összefoglalt munkával csoportom életre hívta a párolgási profil kutatási területét, kidolgozta a mérési metodikát és bizonyította a PP analízis használhatóságát. A vizsgálatok analitikai alkalmazást közvetlenül nem segítő, de fizikai-kémiai szempontból érdekes részeredménye volt a víz anomáliás párolgási profiljának kísérleti bizonyítása és magyarázata. Sok tennivalónk van még, mire a párolgási profil elemzés valódi analitikai módszerre válhat. A gyakorlati alkalmazás útjában véleményem szerint ma a következő fontosabb akadályok állnak:

a) A szűréssel készített BP-k egyedi sajátosságai különböznek annyira, hogy mindegyikre külön kalibrációt (PCA térképet, betanítást stb.) kell készíteni.

b) Bár magának a PP mérésnek az eszközigénye minimális, az alakfelismerő matematikai modellek futtatásához megfelelő számítógépes háttérre van szükség.

c) Szükség lenne egy olyan integrált mérőcellára, amely önálló egységként képes a teljes PP mérésre és az adatok továbbítására. A cellának a BP-n kívül fűtő, hőmérsékletszabályzó, ellenállásmérő, időmérő és kommunikációs modulokkal kellene rendelkeznie.

d) A PP jelenségsorozat pontos fizikai-kémiai modellje nem áll rendelkezésünkre.

Ezek komoly, de távolról sem megoldhatatlan feladatok. Kutatócsoportom ma is aktívan dolgozik a párolgási profilok vizsgálatán. Jelenlegi fő kutatási irányunk a használható pórúdos vezető mátrixok körének kibővítése (pl. grafén hab, MWCNT kompozit stb.), amitől a következőket reméljük: (i) a PP jelenség elméleti alapjainak jobb megértése, (ii) a PP módszer "inverz" használata, azaz ismert oldószert adott pórúdos hordozóról elpárologtatva magának a hordozónak a jellemzése, (iii) a BP-nél jobban reprodukálható viselkedésű hordozó megtalálásával a PP mérés standardizálása, és az egyedi kalibráció szükségességének kiiktatása.

7. Összefoglalás

Legalább egy dimenziójukban szubmikrométeres méretű anyagok, azaz a legtágabb értelemben vett "nanoanyagok" folyamatosan keletkeznek a természetben. A felhasználásukra irányuló emberi tevékenység nyomai már az ókortól kimutathatók. A nanotechnológia napjainkban tapasztalható térhódítása koncepcionálisan 1959-ben, tényleges anyagokkal és eszközökkel pedig az 1980-as években indult meg. Saját kutatásaim szempontjából meghatározó volt a szén nanocsövek felfedezése (1991) és pórusos önhordó filmmé alakítása (1998), valamint a titanát nanocsövek felfedezése (1998). Doktori értekezésem tárgya ezeknek az egydimenziós (1D), azaz nagyon nagy hossz/átmérő arányú szén és titanát nanoszerkezeteknek a kémiája. Különösen érdekel az ilyen anyagokból egyszerűen és olcsón (pl. szűréssel) kialakítható véletlenszerű pórusos hálózatok viselkedése: pórusrendszerük szerkezete, elektromos vezetőképességük befolyásolhatósága és kölcsönhatásaik gázokkal, vízgőzzel, szerves oldószerekkel és vízzel.

Disszertációm elején kihasználtam a lehetőséget arra, hogy magyarul fejthetem ki a véleményemet néhány, a kortárs nanotechnológiai tudományos irányzat napi műveléséhez kapcsolódó általános kérdéstről. Írtam a számomra fontos angol kifejezések magyar megfelelőiről, az anyagok "nano" mérettartományba sorolásának feltételeiről és dimenzionalitás szerinti csoportosításáról, valamint a nanopórusos anyagokban lejátszódó fluidummozgások és a mikrofluidika közötti legfontosabb különbségekről. Részletesebben magyaráztam három olyan témát, amelyekkel kapcsolatban – saját tapasztalataim szerint – néha még az anyagtudományban járatosabb szakembereknek is adódnak koncepcionális problémái. Ezek a nanostruktúrák fajlagos felületéhez, a transzmissziós elektronmikroszkópia reprezentativitásához és a nitrogén adszorpciós-deszorpciós izotermák pórusátmérő-eloszlás számításra való használatához kapcsolódtak.

Rövid történeti áttekintést adtam a nanotechnológia, a mechanokémia és az önhordó szén nanocső filmek fejlődéséről. Ismertettem a hagyományos kémiai gyakorlatban nem mindennaposan használt, de munkám szempontjából fontos módszerek: a statisztikai kísérlettervezés, a mesterséges ideghálózatok, a dielektromos relaxációs spektroszkópia és a pórusos felületek nedvesedésének/száradásának alapjait. Tárgyaltam az értekezésben előforduló szén nanocsövek és egydimenziós titanátok tulajdonságait, a vizsgálatukra használt általános módszereket, és bemutattam néhány általunk épített vizsgálati céleszközt is.

Dolgozatom leghosszabb fejezetét új tudományos eredményeimről írtam. E rész négy alfejezete az egyszerűtől a bonyolultabb felé halad az egydimenziós nanoszerkezetekkel kapcsolatos új ismeretek bemutatásával: nanostruktúrák szintézise, hálózatok készítése nanostruktúrákból, hálózatok kölcsönhatása gázokkal és gőzökkel, végül pedig hálózatok kölcsönhatása folyadékokkal. Az alfejezetekben a témák a tézispontok sorrendjében követik egymást, és ugyanezt a logikát használja a most következő összefoglalás is.

1. 1D nanoszerkezetek előállításával kapcsolatos eredmények

1.1 Elsőként alkalmaztuk a statisztikai kísérlettervezés módszerét szén nanocsövek előállításának javítására úgy, hogy a katalizátor összetétele és a reakció műveleti paraméterei egyidejűleg voltak az optimalizálás tárgyai. Egyfalú és többfalú szén nanocsövek katalitikus kémiai gőzleválasztásos szintézisét is optimalizáltuk így, célfüggvényünk mindkét esetben egy minőségi és egy mennyiségi jellemző lineáris kombinációja volt. Egyfalú szén nanocsöveket acetilénből készítettünk Fe/MgO-hordozón. Részleges faktoriális terv alapján hét lehetséges paraméter közül kiválasztottuk a rendszer viselkedését döntően befolyásoló változókat (reakcióhőmérséklet, katalizátor vastartalma, argon vivőgáz áramlási sebessége), majd Box-Behnken terv alapján kvadratikus válaszfelületet illesztettünk rájuk. Többfalú szén nanocsöveket szilika hordozós Fe,Co(Ni) többfémes katalizátoron növesztettünk etilénből nitrogén vivőgázban.

Itt hat paraméter szimultán optimalizációjához Box-Behnken tervet készítettünk, majd kvadratikus válaszfelület alapján választottuk ki a legjobbnak tekinthető körülményeket.

1.2 Bizonyítottuk, hogy a HiPco módszerrel előállított egyfalú szén nanocsövek Raman spektrális sajátosságainak értelmezéséhez nem szükséges multimodális átmérőeloszlást feltételezni. Kilenc különböző gerjesztő lézer hullámhosszon mértük HiPco és referenciaként lézerablációs módszerrel előállított egyfalú szén nanocsövek Raman spektrumát. Megállapítottuk, hogy a spektrális sajátosságok megfelelően magyarázhatók egy monomodális, $d_0=1,05$ nm várható értékű és $\sigma=0,15$ nm szórású normális átmérőeloszlással. Jó egyezést találtunk a minta fémcs nanocső tartalmára az átmérőeloszlás alapján tett becslés és a G sáv spektrális dekompozíciójából nyerhető Breit-Wigner-Fano csúcs intenzitására alapuló számítás között. Ezzel megmutattuk, hogy a HiPco nanocsövek esetén is érvényes az az elmélet, ami általában a nanocsövek Raman spektrumát, ezen belül pedig különösen a lélegző rezgési sáv első momentumának lézerenergia-függő fluktuációját a rezonancia Raman effektussal magyarázza.

1.3 Saját módszert fejlesztettünk ki az egyfalú szén nanocsövek átmérőeloszlásának meghatározására a Raman G sáv finomszerkezete alapján. A finomszerkezet és az átmérő közötti, elméletileg korábban már megjósolt kapcsolatot 6 ismert átmérőjű SWCNT minta több gerjesztő hullámhosszon felvett Raman spektrumainak Kohonen önszervező térképezésével igazoltuk, majd a szerkezet-átmérőeloszlás becslésre egy háromrétegű mesterséges ideghálózatot tanítottunk be. A hálózat a G sáv diszkrét koszinusz transzformáltja alapján az átlagos átmérőt 0,1 nanométernél kisebb eltéréssel, a szórást pedig ennél is pontosabban tudta becsülni. A nagyobb átlagos átmérőjű nanocsőmintákra a becslés pontosabb volt, mint a kisebb átmérőjűekre.

1.4 Elsőként igazoltuk a bolygó golyósmalmos őrlés Burgio-Rojac féle őrlési energia számítási modelljének helyességét szubmikrométeres részecskékre, és eközben meghatároztuk a többfalú szén nanocsövek eltöréséhez szükséges beütési küszöbenergia értékét ($35 \text{ mJ-beütés}^{-1}$) is. A Burgio-Rojac modellt elterjedten használják az őrlőgolyók által az őrlött anyagnak ténylegesen átadott energia kiszámítására, de helyességét nanorészecskékre korábban nem vizsgálták. A többfalú szén nanocsövek alkalmas modellrendszernek bizonyultak erre a feladatra. Megközelítésünk lényege az volt, hogy a nanocsövek átlagos hosszának és Raman I_D/I_G intenzitásarányának őrlés közbeni változására statisztikus modellt fejlesztettünk, majd az ebből levezethető állításokat kísérletileg igazoltuk a Burgio-Rojac őrlési energia térkép reprezentációban.

1.5 Új módszert javasoltunk titanát nanoszerkezetek N-dópolására. Trititanát nanocsöveket zárt légtérben karbamiddal együtt hőkezeltünk, a dópolás nitrogénforrása a karbamid bomlásából *in situ* keletkező ammónia volt. Eljárásunkkal minden korábban publikálnál alacsonyabb hőmérsékleten (200°C) tudtunk nitrogént építeni a szerkezetbe. A dópolási idő és a hőkezelés hőmérsékletének szabályozásával képesek voltunk a rendszer morfológiai- és fázisváltozásainak felderítésére, melyeket fázistérképen foglaltunk össze.

1.6 Kísérletileg bizonyítottuk, hogy a titanát nanoszálak visszaalakíthatók titanát nanocsövekké. A nanoszál termodinamikailag kedvezőbb állapota a titanát rendszernek a nanocsőnél, ezért míg a nanocsőből nanoszálakat adó reakció régóta közismert volt, addig a visszafelé irányuló átalakításra nem volt példa az irodalomban. A Burgio-Rojac őrlési energia számítási modell használatával meg tudtuk keresni azt az energiatartományt, ahol ez a reakció mégis megvalósítható. Saját készítésű titanát nanoszálakat és Si_3N_4 őrlőedényt és golyókat használtunk, az optimális beütési energia $11 \text{ mJ-beütés}^{-1}$ volt. A nanocsövek keletkezését magyarázni is tudtuk a rendszernek a titanátlapok delaminálódást követő gyors befagyásával.

2. 1D nanoszerkezetek hálózatainak módosításához kapcsolódó eredmények

2.1 Bizonyítottuk, hogy az egyfalú szén nanocsövek kötegeinek vastagsága oxidatív funkcionálizálással növelhető. Az egyfalú szén nanocsövek alaptulajdonsága a kötegbe rendeződési hajlam. A köteg vastagságára a Raman lélegző rezgési sáv pozíciójából következtethetünk. Kezeletlen, oxidált és hőkezelt minták összehasonlító elemzésével bizonyítottuk, hogy a nanocsövek felületén kialakított karboxil funkciós csoportok kölcsönhatása révén az egy köteget alkotó nanocsövek átlagos száma megnő. Utólagos hőkezeléssel a funkciós csoportok eltávolíthatók, de ez a már kialakult kötegek vastagságát nem befolyásolja érdemben.

2.2 Meghatároztuk a többfalú szén nanocsövek szőljainak szűrése és az így kapott önhordó filmek szerkezeti tulajdonságai közötti összefüggéseket. Különböző koncentrációjú többfalú szén nanocső szolokat készítettünk acetil-acetonban és N,N-dimetil-formamidban, majd ezeket membránszűrőn szűrtük. A szűrés folyamatot a Carman-egyenlet alapján elemeztük, a kapott önhordó filmek szerkezetét pedig pásztázó elektronmikroszkópiával vizsgáltuk. Megállapítottuk, hogy a filmek pórusrendszerét a szűrés műveleti paraméterei nem befolyásolják számottevő mértékben. Az önhordó filmek keresztmetszetében tapasztalható periodikus inhomogenitást a film rugalmasságára alapozó "rugalmas szelep" modellel magyarázni tudtuk. Méréseink alapján elképzelhető, hogy a Carman-egyenlet alkalmazhatóságának nanostrukturált szűrendő anyagból készülő nagyon vékony szűrőleplek esetén van egy alsó vastagsági határa, ami többfalú szén nanocsövek esetén kb. 150 μm lehet.

2.3 Elsőként mutattunk ki átmérőszelektív dőpolási hatást egyfalú szén nanocső filmekben. Kis (HiPco) és nagy (lézerablációval készített) jellemző átmérőjű egyfalú szén nanocsövekből készített filmek Raman spektrumát és elektromos vezetőképességét mértük n- és p-típusú dőpolás közben, amit rendre kálium és vas(III)-klorid gőzfázisú interkalációjával valósítottunk meg. A Raman méréseket 514 nm és 676 nm gerjesztő hullámhosszal is elvégeztük, a spektrum lélegző rezgés tartományában és G sávjában bekövetkező változásokat követtük. Kísérleti bizonyítékot találtunk az átmérőszelektív dőpolás jelenségére: a nagy átmérőjű nanocsövek kötegeibe könnyen épülnek be interkaláló molekulák, a folyamatot ezek diffúziójának sebessége szabályozza. A kis átmérőjű nanocsövek kötegeibe kisméretű dőpolók rácsexpanzióval még beléphetnek, nagyobbak azonban már nem. 0,9-1,2 nm nanocső-átmérő között a dőpolhatósági hajlandóságnak minimuma van, ezért ezek a nanocsövek őrzik meg legtovább a kiindulási állapotukra hasonló elektronszerkezetet.

2.4 Bizonyítottuk, hogy a borsó-a-héjban (peapod) nanoszerkezetekben n-típusú dőpolással kvázifolytonos töltésátmenet valósítható meg és fémesen vezető polimerizált fullerénlánc alakulhat ki. A borsó-a-héjban (peapod) olyan nanoszerkezet, amely egyfalú szén nanocső belsejébe helyezett fullerénből áll. Raman spektroszkópiával bizonyítottuk, hogy alacsony interkalációs szinten a peapod n- és p-típusú dőpolásakor is csak a nanocsövekre kerül töltés. Az n-típusú dőpolás káliummal egészen magas dőpoltsági szintig folytatható, ekkor már a fullerénekre is kerül negatív töltés. A dőpolt fullerének a nanocső belsejében fémesen vezető töltött polimerláncot alkotnak. Meglepő eredmény volt, hogy ebben a rendszerben a C_{60} töltése 0,3...5,5 $\text{e}^- \cdot \text{C}_{60}^{-1}$ között folyamatosan szabályozható, ellentétben a közismert fullerén interkalációs vegyületek diszkrét, sztöchiometrikus állapotaival.

2.5 Módszert javasoltunk a többfalú szén nanocsövekből készített önhordó filmek pórusátmérő-eloszlásának szabályozására. Korábban megmutattuk, hogy a többfalú szén nanocsövekből készített önhordó filmek szerkezete nem érzékeny a film készítési körülményeire, ezért a pórusátmérő-eloszlás szabályozhatósága egyáltalán nem nyilvánvaló. Szisztematikusan őrlött többfalú szén nanocsövekből önhordó filmeket szűrve megmutattuk, hogy az átlagos

pórusátmérő szabályozottan csökkenthető úgy, hogy a filmet rövidebb nanocsövekből készítjük. Kezeletlen, 1000 nm és 230 nm körüli átlagos hosszúságúra őrlött többfalú szén nanocsövekből készített filmek átlagos pórusátmérője és annak szórása rendre 39 ± 12 nm, 34 ± 11 nm és 24 ± 9 nm volt. Mindezek alapján a film látszólagos pórusátmérője viszonylag széles tartományban, kb. 10...50 nm között szabályozhatónak tűnik az alkotó szén nanocsövek megfelelő méretűvé darabolásával.

2.6 Megmutattuk, hogy az önhordó szén nanocső filmek elektromos ellenállását befolyásoló legfontosabb jellemző a térkitöltési hányad. Modellt dolgoztunk ki a többfalú szén nanocsövekből készített önhordó filmek összenyomásfüggő elektromos ellenállásának számítására. A modell helyességét kísérleti adatokkal történő összevetéssel igazoltuk. Megállapítottuk, hogy a film piezorezisztív viselkedésének oka a nanocső–nanocső kontaktusok számának emelkedése összenyomáskor, és hogy az elektromos ellenállást befolyásoló legfontosabb jellemző a térkitöltési hányad. A kezdeti térkitöltési hányadot háromszorosára növelve a film vezetőképessége közel 27-szeresére nő, ezért igazán jó elektromos vezető szén nanocső film készítésekor törekedni kell a minél kisebb porozitású, tömör film létrehozására.

2.7 Elsőként javasoltuk az önhordó szén nanocső filmek hőmérsékletválaszának javítására a piroelektromos kristályokkal végzett felületi dőpolást. A többfalú szén nanocsövekből készített önhordó filmek elektromos ellenállása megváltozik a külső hőmérséklet, illetve a nyomás megváltoztatásával, ami jól értelmezhető a változó távú elektronugrási modellel, illetve a cső–cső kontaktusok számának növekedésével. Kezeletlen nanocső filmeknél azonban egyik változás sem elegendően nagy ahhoz, hogy rá alapozva működő hőmérséklet- vagy nyomásszenzort készítsünk. Az irodalomban elsőként mi javasoltuk a film érzékenyítését a felületére felvitt piroelektromos (pl. CsNO_3) vagy piezoelektromos (pl. KNbO_3) módosító kristályokkal. Ezek a hőmérsékletválaszt egy nagyságrenddel megjavították, a nyomásválaszt pedig lényegesen megváltoztatták amiatt, hogy a hőmérséklet- és/vagy nyomásváltozás hatására polarizálódtak, így a nanocső filmmel érintkezve annak vezetési sajátosságait megváltoztatták.

2.8 Igazoltuk, hogy a titanát nanoszálak alkalmasak szabályozott szerkezetű vékonyrétegek felépítésére. Háromszintű teljes faktoriális kísérleti tervvel, a felületaktív anyag típusának, a bemártások számának és időtartamának szisztematikus változtatásával feltérképeztük a titanát nanoszálakból bemártásos bevonással készíthető vékony bevonatok borítottságát meghatározó tényezőket. A titanát nanoszálakat hőkezeléssel anatóz nanoszálakká alakítottuk, majd ezekből és többfalú szén nanocsövekből réteges "szendvics" fotokatalizátort készítettünk. Értelmeztük az anatóz nanoszálakat tartalmazó és a referenciaként P25 TiO_2 -vel is elkészített szendvicsek fotokatalitikus aktivitásában tapasztalható különbségeket. Bár a nanoszálakat tartalmazó rendszer aktivitása a referenciáétól elmaradt, előbbi pórusos szerkezete miatt mégis valós alternatívája lehet bizonyos alkalmazásokban a P25 alapú rendszernek.

3. 1D nanoszerkezetek hálózatainak kölcsönhatásai gázokkal és gőzökkel

3.1 Elsőként mértük meg néhány iparilag fontos gáz effektív diffúziós együtthatóját többfalú szén nanocsövekből készült önhordó filmekben. 5, 10, 15 és 20 mg tömegű önhordó filmeket készítettünk többfalú szén nanocsövekből szoljuk szűrésével, majd a kiszáritott filmekben megmértük a CO_2 , CH_4 , N_2 , O_2 , H_2 és He gázok effektív diffúziós állandóját. Kisebb kinetikus átmérőjű gázokra nagyobb diffúzióállandót mértünk. Meglepő tapasztalat volt, hogy az extrém vékony filmekben az effektív diffúziós együttható kisebbnek adódott, mint a vastagabbakon, holott efféle vastagságfüggés a rendszer egyszerű modelljéből nem következik. A nanocső szűrőleány korábban diszkutált "rugalmas szelep" modellje alapján a jelenség magyarázataként feltételeztük, hogy a nagyon vékony filmeket alkotó rétegek szerkezete különbözik a később rájuk épülőktől.

3.2 Bizonyítottuk, hogy a $(\text{Na,H})_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ nanoszálak háromféle vizet tartalmaznak, és hogy elektromos vezetőképességüket ezek körül a felületi jégszerű víréteg határozza meg. Trititanát nanoszálakat 6 RH% és 97 RH% között szabályozott relatív páratartalmú atmoszférában tartottunk, és vizsgáltuk hőmérsékletfüggő szerkezeti tulajdonságaikat és elektromos vezetőképességüket. Megmutattuk, hogy az utóbbi paramétert döntően a felületen erősen asszociált, hidrogénkötésű hálózatban található, úgynevezett jégszerű víz határozza meg. Mivel a páratartalom növekedésével a megkötött vízmolekulák száma nem nő olyan nagy mértékben mint a töltéshordozóké, ezért feltételeztük, hogy a rendszerben működik egy felület által segített autodisszociációs mechanizmus is. Noha méréseink kvalitatíven igazolták ezt a feltételezést, az ehhez kapcsolódó Fripiat modell érvényességét nem sikerült egyértelműen bizonyítanunk. 60 RH% fölött már kalorimetriásan azonosíthatóan is megjelenik a jégszerű vízre adszorbeálódó folyadékszerű víz. Emellett a nanoszálak tartalmaznak még hőkezeléssel eltávolítható szerkezeti vizet is, melynek távozásakor a trititanát szerkezet átalakul.

3.3 Az adszorbátum felületi mobilitásával magyarázni tudtuk az általános vezetési válaszként ismert jelenséget. A trititanát nanoszálakon is tapasztaltuk kísérletileg azt a nagyon általános, más adszorbensekre is igazolt jelenséget, hogy vízadszorpció közben vezetőképességük kis borítottságokon exponenciálisan, egy jellegzetes átmenet után magas borítottságokon azonban csak sokkal lassabban nő. Ezt a megfigyelést a szakirodalom általános vezetési válasz néven ismeri, de kielégítő magyarázatot nem adott rá. Mi egy ellenálláshálózattal modelleztük az adszorbens felületét, majd különböző modellek alapján a kötőhelyeket betöltve Kirchoff törvényei alapján kiszámítottuk vezetőképességét. Az univerzális vezetési választ sem véletlenszerű, sem klaszteresedést preferáló betöltési modellel nem sikerült reprodukálnunk, ezek perkolációs vezetési karakterisztikákat eredményeztek. Ezzel szemben az adszorbátum felületi vándorlását a modellbe beépítve az általános vezetési válasz kísérleti tapasztalatának megfelelő eredményt kaptunk.

3.4 Elsőként magyaráztuk meg a trititanát nanoszál hálózatok dielektromos relaxációs spektrumát. Széles hőmérséklet-, páratartalom- és frekvenciatartományban elemeztük a trititanát nanoszálak dielektromos relaxációs spektrumát. Bizonyítottuk, hogy a rendszernek három fő relaxációja van, melyek közül kettő erősen korrelált határfelületi relaxációs folyamat, a harmadik pedig valamely poláros felületi spíciesz orientációs relaxációjához köthető. A folyamatok hőmérsékletfüggésének Arrhenius elemzésével igazoltuk az aktiválási energia és a preexponenciális tényező közötti lineáris korrelációt, azaz a Meyer-Nedel szabály szerinti kompenzációs hatást.

4. 1D nanoszerkezetekből készült önhordó filmek és folyadékok kölcsönhatásainak vizsgálata

4.1 Értelmeztük a funkcionizálatlan és a karboxilcsoportokkal funkcionizált többfalú szén nanocsövekből készített önhordó filmek és a rájuk helyezett vízcsepp között mérhető hőátadási és anyagátadási együtthatóban mutatkozó látszólagos anomáliát. Elsőként figyeltük meg, hogy egy felületi vízcsepp és egy szén nanocső film között a hőátadás és az anyagátadás is különböző attól függően, hogy a nanocsövek falán vannak-e oxigéntartalmú (karboxil) funkciós csoportok vagy sem. Látszólagos anomáliát abban az értelemben tapasztaltunk, hogy mindkét folyamat a funkcionizálatlan nanocsövekből készített, tehát elvileg hidrofóbabb film és a vízcsepp között volt kedvezményezettebb. A jelenséget a felületi horgonyhatás feltételezésével értelmeztük.

4.2 Bevezettük a párolgási profil, mint kvalitatív analitikai kémiai eszköz fogalmát. Önhordó szén nanocső filmre folyadékot cseppentve a film elektromos ellenállása párolgás közben jellegzetes időfüggést mutat. Ezt a függvényt párolgási profilnak neveztük el és meghatároztuk

legfontosabb jellemzőit. Többváltozós adatelemzéssel megmutattuk, hogy a párolgási profil pontos alakja oldószerenként különbözik, ezért a párolgási profil oldószerazonosításra használható. Ezt bizonyítandó 17 szerves oldószer viselkedését elemeztük és 95% fölötti találati aránnyal tudtuk a csepp anyagát a párolgási profil alapján azonosítani. Biner oldószerkeverégek párolgási profiljainak mérésével sikeres előkísérleteket végeztünk a módszer kvantitatív analitikai irányba történő fejleszthetőségének felmérésére.

4.3 Megfigyeltük és értelmeztük a víz anomáliás párolgási profilját nem funkcionizált szén nanocső filmekben. A víz párolgási profilja karboxilcsoportokkal funkcionizált szén nanocsővekből készített önhordó filmen nagyon hasonló a szerves oldószerkéhez. Funkcionizált szén nanocső film esetén azonban anomáliás viselkedést tapasztaltunk: párolgási profil mérés közben a film elektromos ellenállása cseppentés után megnőtt, majd a kiindulási (száraz) értéke alá csökkent, végül teljes száradáskor a kezdőértékre állt vissza. Ezt a nagyon meglepő kísérleti tapasztalatot a korábban már bizonyított felületi horgonyhatás és az egydimenziós nanostruktúra-hálózatokon kialakuló protonvezető vízfilm eredményeinek kombinálásával, továbbá más lehetséges magyarázatok szisztematikus kizárásával megfelelően tudtuk értelmezni. Javasolt magyarázatunk helyességét titanát nanoszálakat is tartalmazó többfalú szén nanocső filmről történő vízpárolgási mérésekkel is sikerült alátámasztani.

8. Köszönetnyilvánítás

Nagyon szerencsés ember vagyok, hiszen gyerekkorom óta folyamatosan azzal foglalkozhatok, ami érdekel. Ezt elsősorban a családomnak köszönhetem, amiért mindenkinek külön-külön hálás vagyok. Nem indulhattam volna el ezen a pályán szüleim és Máté öcsém támogatása nélkül, nem tudtam volna eredményeket elérni a Livia és Hajnalka által biztosított háttér és motiváció nélkül, és nem lenne értelme az egésznek a gyermekeim, Ákos és Gyurika nélkül.

Sokat köszönhetek kiváló kémiatanárainknak. Az általános iskolában Péntek Lászlóné, a középiskolában Meleg István, az egyetemen pedig Halász János voltak azok, akik kémikust neveltek belőlem. A tudományos pálya természetével és a kutatómunkához való hozzáállással kapcsolatos szemléletemet főként Pálinkó István, Hans Kuzmany és Kiricsi Imre formálták. István tanította meg nekem a tudományos világ működését, Hans tanított meg cikket írni, és Imrének köszönhetem, hogy az Alkalmazott és Környezeti Kémia tanszéken dolgozhatok. Azt is Imrének köszönhetem, hogy nagyon korán engedett "élesben" beletanulni a pályázatírás és megvalósítás, valamint az ipari együttműködések világába. Nem tudom eléggé hangsúlyozni Imre szerepét abban, hogy itt tarthatok. Nagyon bízom abban, hogy most nem lenne csalódott bennem. A tanszék valamennyi oktatójától volt és folyamatosan van is még mit tanulnom, ezért hálás vagyok Hernádi Klárának, Hannus Istvánnak és Tasi Gyulának is.

Külön ki kell emelnem a teljes munkám szempontjából meghatározó barátomat és szobatársamat, Kónya Zoltánt. Sokkal könnyebb lenne felsorolni mindazt, amiben *nem* volt összekötve az életünk az elmúlt 20 évben, mint azokat, amikben igen. Nélküle egészen biztosan más lenne ez a disszertáció, és én is másféle kutató lennék – és talán kicsit ő is nélkülem. Remélem, sokáig dolgozhatunk még együtt.

A disszertációban összefoglalt eredményeket sohasem egyedül értem el. Volt hallgatóim és munkatársaim közül az itt bemutatottak döntő mértékben épülnek Bogya Erzsébet-Sára, Bugris Valéria, Darányi Mária, Haspel Henrik, Kozma Gábor és Rémiás Róbert hozzájárulásaira. A legfrissebb eredmények Tóth Ildikó és Nagy Krisztina munkájának köszönhetők. Jó szívvel gondolok azokra is, akikkel a közös célok hosszabb-rövidebb ideig összehoztak: Horváth Endre, Hodos Mária, Győri Zoltán, Mohl Melinda, Sági András, Schusztér Gábor, Tóth Ágota és Horváth Dezső nevét kell itt megemlítenem. Köszönöm továbbá Hajdú Gábor barátomnak, hogy tanácsaival segítette fizikai és szellemi egyensúlyom visszanyerését, amikor erre szükségem volt.

Több külföldi és hazai együttműködő partnernek is meghatározó szerepe volt egyes eredmények elérésében. Közülük kiemelendő Thomas Pichler és Christian Kramberger (Bécsi Egyetem), Kordás Krisztián és Tóth Géza (Oului Egyetem), Vajtai Róbert és Pulickel M. Ajayan (Rice Egyetem), Amit Rawal (IIT Delhi), Guzsvány Valéria, Bozo Dalmacija, Goran Boskovic és Vladimir Srdic kutatócsoportjai (Újvidéki Egyetem), Egedy Attila és Szilágyi Botond (Pannon Egyetem).

A különféle pályázatok nemcsak forrást biztosítottak munkámhoz, de strukturálták is azt, engem pedig mérhető eredmények elérésére sarkalltak. Külön meg kell köszönnöm a Magyar Tudományos Akadémia "Lendület" programjának és Bolyai János Kutatói Ösztöndíjának a támogatását, a Magyary Zoltán Posztdoktori Ösztöndíjat, az OTKA F 43361, NNF 78920, NNF2 85899, NN 110676, K 112531 projektjeinek hozzájárulását, valamint az EU FP5 MC RTN "FUNCARS", FP6 STREP "SANES", FP7 CSA "NAPEP", FP7 RIA "SUSFOFLEX" és FP7 RIA "THEMA-CNT" programjaiban való részvétel lehetőségét. Doktori munkám lezárását az NKFIH GINOP-2.3.2-15-2016-0013 program is támogatta.

9. Felhasznált források

1. *Kémiai kislexikon*, Typotex Elektronikus Kiadó Kft, 2007.
2. Még egyszer a MEMS-ekben fellépő kvantumhatásokról, *Fizikai szemle*, 2014, **64**, 180.
3. A. Jánossy, Fullerének: szépség és hasznosság, *Magyar Tudomány*, 2013, 1103–1110.
4. Z. Makó, S. Máté, Talajérték meghatározása mesterséges neuronhálózatok módszerével, *Agrokémia és talajtan*, 2004, **53**, 401–411.
5. L. Dudás, Mesterséges intelligencia alapjai - oktatási segédanyag, 2016.
6. M. Altrichter, G. Horváth, B. Pataki, G. Strausz, G. Takács, J. Valyon, *Neurális hálózatok*, Panem Könyvkiadó Kft., Budapest, 2006.
7. G. Horvai, Szerk., *Sokváltozós adatelemzés (kemometria)*, Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, 2001.
8. C. Buzea, I. I. Pacheco, K. Robbie, Nanomaterials and nanoparticles: sources and toxicity., *Biointerphases*, 2007, **2**, MR17-R71.
9. M. N. Nadagouda, G. Hoag, J. Collins, R. S. Varma, Green Synthesis of Au Nanostructures at Room Temperature Using Biodegradable Plant Surfactants, *Crystal Growth & Design*, 2009, **9**, 4979–4983.
- 10ka. G. Kozma, A. Rónavári, Z. Kónya, Á. Kukovecz, Environmentally Benign Synthesis Methods of Zero-Valent Iron Nanoparticles, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, **4**, 291–297.
11. The Lycurgus Cup. (The British Museum).
http://www.britishmuseum.org/research/collection_online/collection_object_details.aspx?objectId=61219&partId=1&searchText=lycurgus+cup&page=1
(Utolsó megtekintés: 2017. 01. 29).
12. J. Al-Khalili, *Pathfinders. The Golden Age of Arabic Science*, Penguin, London, 2012.
13. A. E. Danks, S. R. Hall, Z. Schnepf, The evolution of 'sol-gel' chemistry as a technique for materials synthesis, *Materials Horizons*, 2016, **3**, 91–112.
14. G. Agricola, *De re metallica libri XII - A bányászatról és kohászátról*, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1985.
15. M. Reibold, P. Paufler, A. A. Levin, W. Kochmann, N. Pätzke, D. C. Meyer, Materials: Carbon nanotubes in an ancient Damascus sabre, *Nature*, 2006, **444**, 286.
16. L. de Viguier, M. Jaber, H. Pasco, J. Lalevée, F. Morlet-Savary, G. Ducouret, B. Rigaud, T. Pouget, C. Sanchez, P. Walter, A 19th Century "Ideal" Oil Paint Medium: A Complex Hybrid Organic-Inorganic Gel, *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, **56**, 1619–1623.
17. S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature*, 1991, **354**, 56–58.
18. W. Kraetschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, Solid C60: a new form of carbon, *Nature*, 1990, **374**, 354–358.
19. L. V. Radushkevich, V. M. Lukyanovich, About the structure of carbon formed by thermal decomposition of carbon monoxide on iron substrate, *Zurn. Fisic. Chim.*, 1952, **26**, 88–95.
20. M. Monthieux, V. L. Kuznetsov, Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes?, *Carbon*, 2006, **44**, 1621–1623.
21. N. Taniguchi, On the basic concept of "NanoTechnology" in *Proc. Intl. Conf. Prod. Eng. Tokyo, Part II*, Tokyo, 1974, 18–23.
22. D. K. Schweizer, E. K. Eigler, Positioning single atoms with a scanning tunneling microscope, *Nature*, 1990, **344**, 524–525.
23. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, *Science*, 2004, **306**, 666–669.

24. C. R. Moon, L. S. Mattos, B. K. Foster, G. Zeltzer, H. C. Manoharan, Quantum holographic encoding in a two-dimensional electron gas., *Nature Nanotechnology*, 2009, **4**, 167–172.
25. M. M. Shulaker, G. Hills, N. Patil, H. Wei, H.-Y. Chen, H.-S. P. Wong, S. Mitra, Carbon nanotube computer, *Nature*, 2013, **501**, 526–530.
26. M. Zhong, M. P. Hedges, R. L. Ahlefeldt, J. G. Bartholomew, S. E. Beavan, S. M. Wittig, J. J. Longdell, M. J. Sellars, Optically addressable nuclear spins in a solid with a six-hour coherence time, *Nature*, 2015, **517**, 177–180.
27. Overused, misused nano- becoming pervasive prefix. (USA Today). http://usatoday30.usatoday.com/tech/news/2003-08-04-nano_x.htm (Utolsó megtekintés: 2017.01.29).
28. M. Boholm, The use and meaning of nano in American English: Towards a systematic description, *Ampersand*, 2016, **3**, 163–173.
29. NanoAthero projekt. <http://www.nanoathero.eu> (Utolsó megtekintés: 2017.01.29).
30. SUN projekt. www.sun-fp7.eu (Utolsó megtekintés: 2017.01.29).
31. K. Pulskamp, S. Diabaté, H. F. Krug, Carbon nanotubes show no sign of acute toxicity but induce intracellular reactive oxygen species in dependence on contaminants, *Toxicology Letters*, 2007, **168**, 58–74.
32. K. Donaldson, R. Aitken, L. Tran, V. Stone, R. Duffin, G. Forrest, A. Alexander, Carbon nanotubes: A review of their properties in relation to pulmonary toxicology and workplace safety, *Toxicological Sciences*, 2006, **92**, 5–22.
33. C.-W. Lam, J. T. James, R. McCluskey, S. Arepalli, R. L. Hunter, A review of carbon nanotube toxicity and assessment of potential occupational and environmental health risks, *Critical Reviews in Toxicology*, 2006, **36**, 189–217.
34. R. Landsiedel, L. Ma-Hock, A. Kroll, D. Hahn, J. Schnekenburger, K. Wiench, W. Wohlleben, Testing metal-oxide nanomaterials for human safety, *Advanced Materials*, 2010, **22**, 2601–2627.
35. NanoValid projekt. www.nanovalid.eu (Utolsó megtekintés: 2017.01.29).
36. A. Nel, Toxic Potential of Materials, *Science*, 2007, **311**, 622–627.
37. A. Magrez, S. Kasas, N. Pasquier, Cellular Toxicity of Carbon-Based Nanomaterials, *Nano Lett*, 2006, **6**, 1121–1125.
38. A. Gerber, M. Bundschuh, D. Klingelhofer, D. A. Groneberg, Gold nanoparticles: recent aspects for human toxicology, *Journal of Occupational Medicine and Toxicology*, 2013, **8**, 32.
39. S. León-Silva, F. Fernández-Luqueño, F. López-Valdez, Silver Nanoparticles (AgNP) in the Environment: a Review of Potential Risks on Human and Environmental Health, *Water, Air, & Soil Pollution*, 2016, **227**, 306.
40. A. Sirelkhatim, S. Mahmud, A. Seeni, N. H. M. Kaus, L. C. Ann, S. K. M. Bakhori, H. Hasan, D. Mohamad, Review on zinc oxide nanoparticles: Antibacterial activity and toxicity mechanism, *Nano-Micro Letters*, 2015, **7**, 219–242.
41. A. Menard, D. Drobne, A. Jemec, Ecotoxicity of nanosized TiO₂. Review of in vivo data, *Environmental Pollution*, 2011, **159**, 677–684.
42. H. Shi, R. Magaye, V. Castranova, J. Zhao, Titanium dioxide nanoparticles: a review of current toxicological data, *Particle and Fibre Toxicology*, 2013, **10**, 15.
43. F. Szántó, *A kolloidkémia alapjai*, Gondolat Könyvkiadó, Budapest, 1987.
44. R. W. Siegel, Nanophase materials assembled from atom clusters, *Materials Science and Engineering: B*, 1993, **19**, 37–43.
45. X. Tian, M. R. Nejadnik, D. Baunsgaard, A. Henriksen, C. Rischel, W. Jiskoot, A Comprehensive Evaluation of Nanoparticle Tracking Analysis (NanoSight) for Characterization of Proteinaceous Submicron Particles, *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2016, **105**, 3366–3375.

46. Y. Mo, Y. Tang, F. Gao, J. Yang, Y. Zhang, Synthesis of Fluorescent CdS Quantum Dots of Tunable Light Emission with a New in Situ Produced Capping Agent, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, **51**, 5995–6000.
47. J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. H. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing, K. K. Unger, Recommendations for the characterization of porous solids, *Pure and Applied Chemistry*, 1994, **66**, 1739–1758.
48. K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. a. W. Haul, L. Moscou, R. a. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniewska, Reporting physisorption data for gas/solid systems, with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity, *Pure & Appl. Chem.*, 1982, **54**, 2201–2218.
49. S. Dietrich, M. N. Popescu, M. Rauscher, Wetting on structured substrates, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2005, **17**, S577–S593.
50. D. B. Williams, C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy - A Textbook for Materials Science*, Springer Science+Business Media LLC, New York, 2nd edn., 2009.
51. Number of leaves on an oak tree.
<http://answers.google.com/answers/threadview?id=448205>
(Utolsó megtekintés: 2017.02.01).
52. N. Frank, A kocsányos tölgy (*Quercus robur* L.) erdőművelési tulajdonságai, *Erdészeti lapok*, 2015, **150**, 314–315.
53. *The World Factbook 2013-2014*, Central Intelligence Agency, Washington, DC, 2013.
54. S. Rose, N. Spinks, A. I. Canhoto, *Management Research - Applying the principles*, Routledge (Taylor & Francis Group), Oxon, 2015.
55. R. Dobelli, *The art of thinking clearly*, Harper, New York, 2013.
56. D. Kahneman, *Thinking, Fast and Slow*, Farrar, Straus and Giroux, 2011.
57. K. Wright, The Origins and development of ground stone assemblages in Late Pleistocene Southwest Asia, *Paléorient*, 1991, **17**, 19–45.
58. J. A. Comenius, *Orbis pictus*, Nürnberg, 1658.
59. L. Takacs, The historical development of mechanochemistry, *Chemical Society Reviews*, 2013, **42**, 7649–7659.
60. P. Baláz, M. Baláz, Z. Bujňáková, Mechanochemistry in Technology: From Minerals to Nanomaterials and Drugs, *Chemical Engineering & Technology*, 2014, **37**, 747–756.
61. Teofrasztusz, *De lapidibus*, i.e. III. század eleje.
62. L. Takacs, Quicksilver from cinnabar: The first documented mechanochemical reaction?, *JOM*, 2000, **52**, 12–13.
63. M. Faraday, On the Decomposition of Chloride of Silver, by Hydrogen, and by Zinc, *The quarterly journal of science, literature, and the arts*, 1820, **8**, 374–375.
64. M. C. Lea, Disruption of the Silver Haloid Molecule by Mechanical Force, *Am. J. Sci.*, 1892, **43**, 527.
65. L. Takacs, M. Carey Lea, the Father of mechanochemistry, *Bulletin for the History of Chemistry*, 2003, **28**, 26–34.
66. A. R. Ling, J. L. Baker, Halogen derivatives of Quinone. Part III. Derivatives of Quinhydrone, *Journal of Chemical Society, Transactions*, 1893, **63**, 1314–1327.
67. F. Flavitsky, US Patent Office, US 719776 A, Pocket-laboratory, 1902
68. Z. Fonyó, G. Fábry, *Vegyipari művelettani alapismeretek*, Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, 2004.
69. N. Burgio, A. Iasonna, M. Magini, S. Martelli, F. Padella, Mechanical alloying of the Fe-Zr system. Correlation between input energy and end products, *Il Nuovo Cimento D*, 1991, **13**, 459–476.
70. P. P. Chattopadhyay, I. Manna, S. Talapatra, S. K. Pabi, Mathematical analysis of milling mechanics in a planetary ball mill, *Materials Chemistry and Physics*, 2001, **68**, 85–94.

71. G. Kakuk, I. Zsoldos, Á. Csanády, I. Oldal, Contributions to the modelling of the milling process in a planetary ball mill, *Reviews on Advanced Materials Science*, 2009, **22**, 21–38.
72. T. Rojac, M. Kosec, B. Malič, J. Holc, The application of a milling map in the mechanochemical synthesis of ceramic oxides, *Journal of the European Ceramic Society*, 2006, **26**, 3711–3716.
73. V. Czitrom, One-Factor-at-a-Time Versus Designed Experiments, *American Statistical Association*, 1999, **53**, 6.
74. K. Dunn, *Process Improvement Using Data*, saját online kiadás, 389–3b2c verzió, 2016 október 26.
75. *NIST/SEMATECH e-Handbook of Statistical Methods*, NIST, an agency of the U.S. Department of Commerce, 2003.
76. J. Zupan, J. Gasteiger, Neural Networks in Chemistry and Drug Design, *Angewandte Chemie - International Edition*, 1993, **32**, 503–527.
77. R. Leardi, Experimental design in chemistry: A tutorial, *Analytica Chimica Acta*, 2009, **652**, 161–172.
78. K.-C. Kao, *Dielectric phenomena in solids : with emphasis on physical concepts of electronic processes*, Academic Press, 2004.
79. H. Henrik, Vizadszorpció hatása szilárdtestek dielektromos tulajdonságaira (PhD értekezés), 2014.
80. F. Kremer, A. Schönhal, *Broadband Dielectric Spectroscopy*, Springer-Verlag, 2003.
81. A. Brather, Numerisch einfache Beziehungen zwischen Verlust- und Speicherkomponente des dynamischen dielektrischen Faktors, *Colloid and Polymer Science*, 1979, **257**, 467–477.
82. M. K. Anis, A. K. Jonscher, Frequency and time-domain measurements on humid sand and soil, *Journal of Materials Science*, 1993, **28**, 3626–3634.
83. P. Pissis, J. Laudat, D. Daoukaki, A. Kyritsis, Dynamic properties of water in porous Vycor glass studied by dielectric techniques, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1994, **171**, 201–207.
84. A. K. Jonscher, Dielectric relaxation in solids, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 1999, **32**, R57–R70.
85. H. Z. Ding, Z. D. Wang, Time - Temperature superposition method for predicting the permanence of paper by extrapolating accelerated ageing data to ambient conditions, *Cellulose*, 2007, **14**, 171–181.
86. D. Bonn, J. Eggers, J. Indekeu, J. Meunier, Wetting and spreading, *Reviews of Modern Physics*, 2009, **81**, 739–805.
87. N. M. Kovalchuk, A. Trybala, V. M. Starov, Evaporation of sessile droplets, *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 2014, **19**, 336–342.
88. X. Zhong, A. Crivoi, F. Duan, Sessile nanofluid droplet drying, *Advances in Colloid and Interface Science*, 2015, **217**, 13–30.
89. H. W. Fox, W. A. Zisman, The spreading of liquids on low energy surfaces. I. Polytetrafluoroethylene, *Journal of Colloid Science*, 1950, **5**, 514–531.
90. R. N. Wenzel, Resistance of solid surfaces to wetting by water., *Journal of Industrial and Engineering Chemistry (Washington, D. C.)*, 1936, **28**, 988–994.
91. R. N. Wenzel, Surface Roughness and Contact Angle., *Journal of Psychosomatic Research*, 1949, **53**, 1466–1467.
92. A. B. D. Cassie, S. Baxter, Wettability of porous surfaces, *Transactions of the Faraday Society*, 1944, **40**, 546–551.
93. J. Bico, U. Thiele, D. Quéré, Wetting of textured surfaces, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2002, **206**, 41–46.

94. H. Z. Wang, Z. P. Huang, Q. J. Cai, K. Kulkarni, C. L. Chen, D. Carnahan, Z. F. Ren, Reversible transformation of hydrophobicity and hydrophilicity of aligned carbon nanotube arrays and buckypapers by dry processes, *Carbon*, 2010, **48**, 868–875.
95. L. H. Tanner, The spreading of silicone oil drops on horizontal surfaces, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 1979, **12**, 1473–1484.
96. P. A. Thompson, M. O. Robbins, Simulations of contact-line motion: Slip and the dynamic contact angle, *Physical Review Letters*, 1989, **63**, 766–769.
97. L. Espín, S. Kumar, Droplet spreading and absorption on rough, permeable substrates, *Journal of Fluid Mechanics*, 2015, **784**, 465–486.
98. A. V. Luikov, Systems of differential equations of heat and mass transfer in capillary-porous bodies (review), *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 1975, **18**, 1–14.
99. S. Whitaker, Simultaneous Heat, Mass and Momentum Transfer in Porous Media: A Theory of Drying, *Advances in Heat Transfer*, 1977, **13**, 119–203.
100. M. Ilic, I. W. Turner, Convective Drying of a Consolidated Slab of Wet Porous Material, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 1989, **32**, 39–48.
101. T. Lu, P. Jiang, S. Shen, Numerical and experimental investigation of convective drying in unsaturated porous media with bound water, *Heat and Mass Transfer*, 2005, **41**, 1103–1111.
102. T. Lu, S. Q. Shen, Numerical and experimental investigation of paper drying: Heat and mass transfer with phase change in porous media, *Applied Thermal Engineering*, 2007, **27**, 1248–1258.
103. V. M. Starov, S. R. Kostvintsev, V. D. Sobolev, M. G. Velarde, S. A. Zhdanov, Spreading of Liquid Drops over Dry Porous Layers: Complete Wetting Case, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2002, **252**, 397–408.
104. A. Trybala, A. Okoye, S. Semenov, H. Agogo, R. G. Rubio, F. Ortega, V. M. Starov, Evaporation kinetics of sessile droplets of aqueous suspensions of inorganic nanoparticles, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, **403**, 49–57.
105. S. Semenov, V. M. Starov, M. G. Velarde, R. G. Rubio, Droplets evaporation: Problems and solutions, *European Physical Journal: Special Topics*, 2011, **197**, 265–278.
106. B. Kakade, R. Mehta, A. Durge, S. Kulkarni, V. Pillai, Electric field induced, superhydrophobic to superhydrophilic switching in multiwalled carbon nanotube papers, *Nano Letters*, 2008, **8**, 2693–2696.
- 107ka. T. Kanyó, Z. Kónya, Á. Kukovecz, F. Berger, I. Dékány, I. Kiricsi, Quantitative Characterization of Hydrophilic - Hydrophobic Properties of MWNTs Surfaces, *Langmuir*, 2004, **20**, 1656–1661.
108. F. Guo, Z. Guo, Inspired smart materials with external stimuli responsive wettability: a review, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 36623–36641.
- 109ka. Á. Kukovecz, Z. Kónya, I. Kiricsi, Single Wall Carbon Nanotubes, in *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, szerk. H. S. Nalwa, American Scientific Publishers, 2004, 1–24.
- 110ka. Á. Kukovecz, G. Kozma, Z. Kónya, Multi-wall carbon nanotubes, in *Handbook of Nanomaterials*, szerk. R. Vajtai, Springer Netherlands, 2013
111. Z. Kónya, L. P. Biró, K. Hernádi, J. B. Nagy, I. Kiricsi, *A kémia újabb eredményei 90 - Szén nanocsövek előállítása, tulajdonságai és alkalmazási lehetőségei*, Akadémiai Kiadó, Budapest, 2001.
112. N. Hamada, S. I. Sawada, A. Oshiyama, New one-dimensional conductors: Graphitic microtubules, *Physical Review Letters*, 1992, **68**, 1579–1581.
113. J. Cumings, P. G. Collins, A. Zettl, Peeling and sharpening multiwall nanotubes, *Nature*, 2000, **406**, 586.

114. H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezu, S. Suzuki, Y. Ohtsuka, Y. Achiba, Optical properties of single-wall carbon nanotubes, *Synthetic Metals*, 1999, **103**, 2555–2558.
115. T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, R. E. Smalley, Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization, *Chemical Physics Letters*, 1995, **243**, 49–54.
116. P. Nikolaev, M. J. Bronikowski, R. K. Bradley, F. Rohmund, D. T. Colbert, K. a Smith, R. E. Smalley, Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide, *Chemical Physics Letters*, 1999, **313**, 91–97.
117. V. Ivanov, J. B. Nagy, P. Lambin, A. Lucas, X. B. Zhang, X. F. Zhang, D. Bernaerts, G. Van Tendeloo, S. Amelinckx, J. Van Landuyt, The study of carbon nanotubules produced by catalytic method, *Chemical Physics Letters*, 1994, **223**, 329–335.
118. D. Venegoni, P. Serp, R. Feurer, Y. Kihn, C. Vahlas, P. Kalck, Parametric study for the growth of carbon nanotubes by catalytic chemical vapor deposition in a fluidized bed reactor, *Carbon*, 2002, **40**, 1799–1807.
119. M. S. Arnold, A. S. Green, J. F. Hulvat, S. I. Stupp, M. C. Hersam, Sorting carbon nanotubes by electronic structure using density differentiation, *Nature Nanotechnology*, 2006, **1**, 60–65.
120. M. C. Hersam, Progress towards monodisperse single-walled carbon nanotubes, *Nature Nanotechnology*, 2008, **3**, 387–394.
121. T. Tanaka, Y. Urabe, D. Nishide, H. Kataura, Discovery of surfactants for metal/semiconductor separation of single-wall carbon nanotubes via high-throughput screening, *Journal of the American Chemical Society*, 2011, **133**, 17610–17613.
122. H. Liu, D. Nishide, T. Tanaka, H. Kataura, Large-scale single-chirality separation of single-wall carbon nanotubes by simple gel chromatography, *Nature Communications*, 2011, **2**, 309.
123. J. R. Sanchez-Valencia, T. Dienel, O. Gröning, I. Shorubalko, A. Mueller, M. Jansen, K. Amsharov, P. Ruffieux, R. Fasel, Controlled synthesis of single-chirality carbon nanotubes, *Nature*, 2014, **512**, 61–64.
124. P. Broadwith, Carbon nanotubes not commercially viable for Bayer. (Chemistry World). <https://www.chemistryworld.com/news/carbon-nanotubes-not-commercially-viable-for-bayer/6154.article> (Utolsó megtekintés: 2017. 01. 29.).
125. J. Kastner, J. Kastner, T. Pichler, T. Pichler, H. Kuzmany, H. Kuzmany, S. Curran, S. Curran, W. Blau, W. Blau, D. N. Weldon, D. N. Weldon, M. Delamesiere, M. Delamesiere, S. Draper, S. Draper, H. Zandbergen, H. Zandbergen, Resonance Raman and Infrared-Spectroscopy of Carbon Nanotubues, *Chemical Physics Letters*, 1994, **221**, 53–58.
126. M. S. Dresselhaus, P. C. Eklund, Phonons in carbon nanotubes, *Advances in Physics*, 2000, **49**, 705–814.
127. O. Dubay, G. Kresse, H. Kuzmany, Phonon softening in metallic nanotubes by a Peierls-like mechanism., *Physical review letters*, 2002, **88**, 235506.
128. S. Brown, A. Jorio, P. Corio, M. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, K. Kneipp, Origin of the Breit-Wigner-Fano lineshape of the tangential G-band feature of metallic carbon nanotubes, *Physical Review B*, 2001, **63**, 155414/1–8.
129. E. H. Hasdeo, A. R. T. Nugraha, M. S. Dresselhaus, R. Saito, Breit-Wigner-Fano line shapes in Raman spectra of graphene, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 2014, **90**, 245140.
130. P. C. Eklund, K. R. Subbaswamy, Analysis of Breit-Wigner line shapes in the Raman spectra of graphite intercalation compounds, *Physical Review B*, 1979, **20**, 5157–5161.
131. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio, Raman spectroscopy of carbon nanotubes, *Physics Reports*, 2005, **409**, 47–99.

132. Y.-J. Yu, M. Y. Han, S. Berciaud, A. B. Georgescu, T. F. Heinz, L. E. Brus, K. S. Kim, P. Kim, High-resolution spatial mapping of the temperature distribution of a Joule self-heated graphene nanoribbon, *Applied Physics Letters*, 2011, **99**, 183105.
133. N. R. Raravikar, P. Keblinski, A. M. Rao, M. S. Dresselhaus, L. S. Schadler, P. M. Ajayan, Temperature dependence of radial breathing mode Raman frequency of single-walled carbon nanotubes, *Physical Review B*, 2002, **66**, 235424.
134. S. Bando, S. Asaka, Y. Saito, a. Rao, L. Grigorian, E. Richter, P. Eklund, Effect of the Growth Temperature on the Diameter Distribution and Chirality of Single-Wall Carbon Nanotubes, *Physical Review Letters*, 1998, **80**, 3779–3782.
135. A. Jorio, R. Saito, J. H. Hafner, C. M. Lieber, M. Hunter, T. McClure, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, Structural (n, m) determination of isolated single-wall carbon nanotubes by resonant Raman scattering, *Physical Review Letters*, 2001, **86**, 1118–1121.
136. J. Kürti, G. Kresse, H. Kuzmany, First-principles calculations of the radial breathing mode of single-wall carbon nanotubes, *Physical Review B*, 1998, **58**, R8869–R8872.
137. M. Hulman, W. Plank, H. Kuzmany, Distribution of spectral moments for the radial breathing mode of single wall carbon nanotubes, *Physical Review B*, 2001, **63**, 1–4.
138. C. Martin, E. T. Arakawa, T. A. Callcott, J. C. Ashley, Low Energy Electron Attenuation Length Studies in Thin Amorphous Carbon Films, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 1985, **35**, 307–317.
139. C. B. Eom, A. F. Hebard, L. E. Trimble, G. K. Keller, R. C. Haddon, Fabrication and Properties of Free-Standing C60 Membranes, *Science*, 1993, **259**, 1887–1890.
140. W. A. De Heer, W. S. Bacsá, A. Chatelain, T. Gerfin, R. Hunphrey-Baker, L. Forro, D. Ugarte, Aligned Carbon Nanotube Films : Production and Optical and Electronic Properties, *Science*, 1995, **268**, 845–847.
141. J. Bonard, T. Stora, J. Salvétat, F. Maier, T. Stockli, C. Duschl, L. Forró, W. A. De Heer, A. Chatelain, Purification and Size-Selection of Carbon Nanotubes, *Advanced Materials*, 1997, **9**, 827–831.
142. A. G. Rinzler, J. Liu, H. Dai, P. Nikolaev, C. B. Huffman, F. J. Rodríguez-Macías, P. J. Boul, a H. Lu, D. Heymann, D. T. Colbert, R. S. Lee, J. E. Fischer, a M. Rao, P. C. Eklund, R. E. Smalley, Large-scale purification of single-wall carbon nanotubes: process, product, and characterization, *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 1998, **67**, 29–37.
143. R. H. Baughman, C. Cui, A. A. Zakhidov, Z. Iqbal, J. N. Barisci, G. M. Spinks, G. G. Wallace, A. Mazzoldi, D. De Rossi, A. G. Rinzler, O. Jaschinski, S. Roth, M. Kertesz, Carbon Nanotube Actuators, *Science*, 1999, **284**, 1340–1344.
144. M. Endo, H. Muramatsu, T. Hayashi, Y. A. Kim, M. Terrones, M. S. Dresselhaus, Buckypaper' from coaxial nanotubes, *Nature*, 2005, **433**, 476–476.
145. D. A. Dikin, S. Stankovich, E. J. Zimney, R. D. Piner, G. H. Dommett, G. Evmenenko, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, Preparation and characterization of graphene oxide paper, *Nature*, 2007, **448**, 457–460.
146. H. Chen, M. B. Müller, K. J. Gilmore, G. G. Wallace, D. Li, Mechanically strong, electrically conductive, and biocompatible graphene paper, *Advanced Materials*, 2008, **20**, 3557–3561.
147. D. Brown, L. Cantillo, D. C. Agle, Juno Spacecraft Successfully Enters Jupiter ' s Orbit with Help of New Hampshire. (NASA News release 16-071). <https://www.nasa.gov/press-release/nasas-juno-spacecraft-in-orbit-around-mighty-jupiter> (Utolsó megtekintés: 2017. 01. 30).
148. C. R. Nave, Jupiter's Magnetic Field. (Hyperphysics). <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/Solar/jupmag.html> (Utolsó megtekintés: 04/02/2017).

149. T. Ando, H. Matsumura, T. Nakanishi, Theory of ballistic transport in carbon nanotubes, *Physica B: Condensed Matter*, 2002, **323**, 44–50.
150. A. B. Kaiser, Systematic conductivity behavior in conducting polymers: Effects of heterogeneous disorder, *Advanced Materials*, 2001, **13**, 927–941.
150. A. B. Kaiser, G. C. McIntosh, K. Edgar, J. L. Spencer, H. Y. Yu, Y. W. Park, Some problems in understanding the electronic transport properties of carbon nanotube ropes, *Current Applied Physics*, 2001, **1**, 50–55.
151. E. M. Conwell, Impurity Band Conduction in Germanium and Silicon, *Physical Review*, 1956, **103**, 51–61.
152. N. F. Mott, On the Transition To Metallic Conduction in Semiconductors, *Canadian Journal of Physics*, 1956, **34**, 1356–1368.
153. A. Miller, E. Abrahams, Impurity Conduction at Low Concentrations, *Physical Review*, 1960, **120**, 745–755.
154. N. F. Mott, Conduction in non-crystalline materials, *Philosophical Magazine*, 1969, **19**, 835–852.
155. V. Ambegaokar, B. I. Halperin, J. S. Langer, Hopping Conductivity in Disordered Systems, *Physical Review B*, 1971, **4**, 2612–2620.
156. S. Boutiche, Variable Range Hopping Conductivity: Case of the non-constant density of states, *Journal of Physics C: Solid*, 2001, 4–13.
157. J. E. Fischer, H. Dai, A. Thess, R. Lee, N. M. Hanjani, D. L. Dehaas, R. E. Smalley, Metallic resistivity in crystalline ropes of single-wall carbon nanotubes, *Physical Review B*, 1997, **55**, R4921–R4924.
158. A. Kaiser, G. Düsberg, S. Roth, Heterogeneous model for conduction in carbon nanotubes, *Physical Review B*, 1998, **57**, 1418–1421.
159. J. G. Park, J. Smithyman, C.-Y. Lin, A. Cooke, A. W. Kismarhardja, S. Li, R. Liang, J. S. Brooks, C. Zhang, B. Wang, Effects of surfactants and alignment on the physical properties of single-walled carbon nanotube buckypaper, *Journal of Applied Physics*, 2009, **106**, 104310.
160. Z. Jia, Z. Wang, J. Liang, B. Wei, D. Wu, Production of short multi-walled carbon nanotubes, *Carbon*, 1999, **37**, 903–906.
- 161ka. Á. Kukovecz, Z. Kónya, in *Chemistry of carbon nanotubes*, szerk. V. Basiuk, American Scientific Publishers, 2007, 237–254.
- 162ka. Á. Kukovecz, T. Kanyó, Z. Kónya, I. Kiricsi, Long-time low-impact ball milling of multi-wall carbon nanotubes, *Carbon*, 2005, **43**, 994–1000.
- 163ka. I. Z. Papp, G. Kozma, R. Puskás, T. Simon, Z. Kónya, Á. Kukovecz, Effect of planetary ball milling process parameters on the nitrogen adsorption properties of multiwall carbon nanotubes, *Adsorption*, 2013, **19**, 687–694.
164. Z. Konya, I. Vesselenyi, K. Niesz, Á. Kukovecz, A. Demortier, A. Fonseca, J. Delhalle, Z. Mekhalif, J. B. Nagy, A. A. Koos, Z. Osvath, A. Kocsonya, L. P. Biro, I. Kiricsi, Large scale production of short functionalized carbon nanotubes, *Chemical Physics Letters*, 2002, **360**, 429–435.
165. Y. Zhang, X. G. Zhang, H. L. Zhang, Z. G. Zhao, F. Li, C. Liu, H. M. Cheng, Composite anode material of silicon/graphite/carbon nanotubes for Li-ion batteries, *Electrochimica Acta*, 2006, **51**, 4994–5000.
166. J. Yin, M. Wada, Y. Kitano, S. Tanase, O. Kajita, T. Sakai, Nanostructured Ag–Fe–Sn/Carbon Nanotubes Composites as Anode Materials for Advanced Lithium-Ion Batteries, *Journal of The Electrochemical Society*, 2005, **152**, A1341.
167. Y. A. Kim, S. Kamio, T. Tajiri, T. Hayashi, S. M. Song, M. Endo, M. Terrones, M. S. Dresselhaus, Enhanced thermal conductivity of carbon fiber/phenolic resin composites by the introduction of carbon nanotubes, *Applied Physics Letters*, 2007, **90**, 93125.

168. S. Ghose, K. A. Watson, K. J. Sun, J. M. Criss, E. J. Siochi, J. W. Connell, High temperature resin/carbon nanotube composite fabrication, *Composites Science and Technology*, 2006, **66**, 1995–2002.
169. X. B. Yu, G. S. Walker, N. Bowering, D. M. Grant, J. Shen, Z. Wu, B. J. Xia, Electrochemical Hydrogen Storage in Hydride-Carbon Composite, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2005, **8**, A596.
170. A. R. Siamaki, Y. Lin, K. Woodberry, J. W. Connell, B. F. Gupton, Palladium nanoparticles supported on carbon nanotubes from solventless preparations: versatile catalysts for ligand-free Suzuki cross coupling reactions, *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, **1**, 12909.
171. L. Chen, H. Xie, Surfactant-free nanofluids containing double- and single-walled carbon nanotubes functionalized by a wet-mechanochemical reaction, *Thermochimica Acta*, 2010, **497**, 67–71.
172. A. Hannon, Y. Lu, J. Li, M. Meyyappan, A sensor array for the detection and discrimination of methane and other environmental pollutant gases, *Sensors (Switzerland)*, 2016, **16**, 1163.
173. M. Yang, L. Hu, X. Tang, H. Zhang, H. Zhu, T. Fan, D. Zhang, Longitudinal splitting versus sequential unzipping of thick-walled carbon nanotubes: Towards controllable synthesis of high-quality graphitic nanoribbons, *Carbon*, 2016, **110**, 480–489.
174. H. C. Zhao, W. Qi, X. Li, H. Zeng, Y. Wu, J. Xiang, S. Zhang, B. Li, Y. Huang, SnSb/TiO₂/C nanocomposite fabricated by high energy ball milling for high-performance lithium-ion batteries, *RSC Advances*, 2016, **6**, 32462–32466.
175. S. Li, Y. Wang, C. Lai, J. Qiu, M. Ling, W. Martens, H. Zhao, S. Zhang, Directional synthesis of tin oxide@graphene nanocomposites via a one-step up-scalable wet-mechanochemical route for lithium ion batteries, *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, **2**, 10211.
176. M. Trojanowicz, Analytical applications of carbon nanotubes: a review, *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 2006, **25**, 480–489.
177. M. Valcárcel, S. Cárdenas, B. M. Simonet, Role of Carbon Nanotubes in Analytical Science, *Analytical Chemistry*, 2007, **79**, 4788–4797.
178. K. Scida, P. W. Stege, G. Haby, G. A. Messina, C. D. García, Recent applications of carbon-based nanomaterials in analytical chemistry: Critical review, *Analytica Chimica Acta*, 2011, **691**, 6–17.
179. A. Speltini, D. Merli, A. Profumo, A. V. Herrera-Herrera, M. Á. González-Curbelo, J. Hernández-Borges, M. Á. Rodríguez-Delgado, Carbon nanotubes applications in separation science: A review, *Analytica Chimica Acta*, 2012, **783**, 1–16.
180. P. G. Collins, K. Bradley, M. Ishigami, A. Zettl, Extreme Oxygen Sensitivity of Electronic Properties of Carbon Nanotubes, *Science*, 2000, **287**, 1801–1804.
181. J. Kong, N. R. Franklin, C. Zhou, M. G. Chapline, S. Peng, K. Cho, H. Dai, Nanotube molecular wires as sensors, *Science*, 2000, **287**, 622–625.
182. T. Someya, J. Small, P. Kim, C. Nuckolls, J. T. Yardley, Alcohol Vapor Sensors Based on Single-Walled Carbon Nanotube Field Effect Transistors, *Nano Letters*, 2003, **3**, 877–881.
183. G. Gruner, Carbon nanotube transistors for biosensing applications, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2005, **384**, 322–335.
184. S. Mubeen, J.-H. Lim, A. Srirangarajan, A. Mulchandani, M. A. Deshusses, N. V. Myung, Gas Sensing Mechanism of Gold Nanoparticles Decorated Single-Walled Carbon Nanotubes, *Electroanalysis*, 2011, **23**, 2687–2692.
185. V. Sazonova, Y. Yaish, H. Üstünel, D. Roundy, T. A. Arias, P. L. McEuen, A tunable carbon nanotube electromechanical oscillator, *Nature*, 2004, **431**, 284–287.

186. N. R. Wilson, J. V. Macpherson, Carbon nanotube tips for atomic force microscopy, *Nature Nanotechnology*, 2009, **4**, 483–491.
187. S. Chopra, K. McGuire, N. Gothard, A. M. Rao, A. Pham, Selective gas detection using a carbon nanotube sensor, *Applied Physics Letters*, 2003, **83**, 2280–2282.
188. P.F. Qi, O. Vermesh, M. Grecu, A. Javey, O. Wang, H. J. Dai, S. Peng, K. J. Cho, Toward Large Arrays of Multiplex Functionalized Carbon Nanotube Sensors for Highly Sensitive and Selective Molecular Detection, *Nano Lett.*, 2003, **3**, 347–351.
189. G. U. Sumanasekera, B. K. Pradhan, C. K. W. Adu, H. E. Romero, H. C. Foley, P. C. Eklund, Thermoelectric chemical sensor based on single wall carbon nanotubes, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2002, **387**, 31–37.
190. A. Modi, N. Koratkar, E. Lass, B. Wei, P. M. Ajayan, Miniaturized gas ionization sensors using carbon nanotubes, *Nature*, 2003, **424**, 171–174.
191. I.-D. Kim, A. Rothschild, H. L. Tuller, Advances and new directions in gas-sensing devices, *Acta Materialia*, 2013, **61**, 974–1000.
192. P. J. Britto, K. S. V. Santhanam, P. M. Ajayan, Carbon nanotube electrode for oxidation of dopamine, *Bioelectrochemistry and Bioenergetics*, 1996, **41**, 121–125.
193. F. Valentini, A. Amine, S. Orlanducci, M. L. Terranova, G. Palleschi, Carbon Nanotube Purification: Preparation and Characterization of Carbon Nanotube Paste Electrodes, *Analytical Chemistry*, 2003, **75**, 5413–5421.
194. K. Vytrás, I. Švancara, R. Metelka, Carbon paste electrodes in electroanalytical chemistry, *Journal of the Serbian Chemical Society*, 2009, **74**, 1021–1033.
195. S. Wang, Q. Xu, Square Wave Voltammetry Determination of Brucine at Multiwall Carbon Nanotube-Modified Glassy Carbon Electrodes, *Analytical Letters*, 2005, **38**, 657–671.
196. M. Trojanowicz, A. Mulchandani, M. Mascini, Carbon Nanotubes-Modified Screen-Printed Electrodes for Chemical Sensors and Biosensors, *Analytical Letters*, 2004, **37**, 3185–3204.
197. Y.-D. Zhao, Y.-H. Bi, W.-D. Zhang, Q.-M. Luo, The interface behavior of hemoglobin at carbon nanotube and the detection for H₂O₂, *Talanta*, 2005, **65**, 489–494.
198. Y. Zhao, Y. Gao, D. Zhan, H. Liu, Q. Zhao, Y. Kou, Y. Shao, M. Li, Q. Zhuang, Z. Zhu, Selective detection of dopamine in the presence of ascorbic acid and uric acid by a carbon nanotubes-ionic liquid gel modified electrode, *Talanta*, 2005, **66**, 51–57.
199. J.-S. Ye, Y. Wen, W. De Zhang, L. M. Gan, G. Q. Xu, F.-S. Sheu, Selective Voltammetric Detection of Uric Acid in the Presence of Ascorbic Acid at Well-Aligned Carbon Nanotube Electrode, *Electroanalysis*, 2003, **15**, 1693–1698.
- 200ka. S. Cerovac, V. Guzsány, Z. Kónya, A. M. Ashrafí, I. Švancara, S. Rončević, Á. Kukovecz, B. Dalmacija, K. Vytrás, Trace level voltammetric determination of lead and cadmium in sediment pore water by a bismuth-oxychloride particle-multiwalled carbon nanotube composite modified glassy carbon electrode, *Talanta*, 2015, **134**, 640–649.
201. A. V. Herrera-Herrera, M. Á. González-Curbelo, J. Hernández-Borges, M. Á. Rodríguez-Delgado, A. Speltini, D. Merli, A. Profumo, A. V. Herrera-Herrera, M. Á. González-Curbelo, J. Hernández-Borges, M. Á. Rodríguez-Delgado, Carbon nanotubes applications in separation science: A review, *Analytica Chimica Acta*, 2012, **783**, 1–16.
202. A. Speltini, D. Merli, A. Profumo, Analytical application of carbon nanotubes, fullerenes and nanodiamonds in nanomaterials-based chromatographic stationary phases: A review, *Analytica Chimica Acta*, 2013, **783**, 1–16.
203. Q. Li, D. Yuan, Evaluation of multi-walled carbon nanotubes as gas chromatographic column packing, *Journal of Chromatography A*, 2003, **1003**, 203–209.
204. M. Karwa, S. Mitra, Gas chromatography on self-assembled, single-walled carbon nanotubes, *Analytical Chemistry*, 2006, **78**, 2064–2070.

205. L. M. Yuan, C. X. Ren, L. Li, P. Ai, Z. H. Yan, M. Zi, Z. Y. Li, Single-walled carbon nanotubes used as stationary phase in GC, *Analytical Chemistry*, 2006, **78**, 6384–6390.
206. C. Saridara, S. Mitra, Chromatography on self-assembled carbon nanotubes, *Analytical Chemistry*, 2005, **77**, 7094–7097.
207. E. Menna, F. Della Negra, M. Prato, N. Tagmatarchis, A. Ciogli, F. Gasparrini, D. Misiti, C. Villani, Carbon nanotubes on HPLC silica microspheres, *Carbon*, 2006, **44**, 1609–1613.
208. A. Aqel, K. Yusuf, Z. A. Al-Othman, A. Y. Badjah-Hadj-Ahmed, A. A. Alwarthan, Effect of multi-walled carbon nanotubes incorporation into benzyl methacrylate monolithic columns in capillary liquid chromatography, *The Analyst*, 2012, **137**, 4309.
209. Y. Zhong, W. Zhou, H. Zhu, X. Zeng, M. Ye, P. Zhang, Y. Zhu, A single pump column-switching technique coupled with polystyrene-divinylbenzene–carbon nanotubes column for the determination of trace anions in different concentrated organic matrices by ion chromatography, *Analytica Chimica Acta*, 2011, **686**, 1–8.
210. T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, Formation of Titanium Oxide Nanotube, *Langmuir*, 1998, **14**, 3160–3163.
211. T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, Titania nanotubes prepared by chemical processing, *Advanced Materials*, 1999, **11**, 1307–1311.
212. M. Hodos, E. Horváth, H. Haspel, Á. Kukovecz, Z. Kónya, I. Kiricsi, Photosensitization of ion-exchangeable titanate nanotubes by CdS nanoparticles, *Chemical Physics Letters*, 2004, **399**, 512–515.
213. Á. Kukovecz, M. Hodos, E. Horváth, G. Radnóczy, Z. Kónya, I. Kiricsi, Oriented crystal growth model explains the formation of titania nanotubes, *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, **109**, 17781–17783.
214. E. Horváth, Á. Kukovecz, Z. Kónya, I. Kiricsi, Hydrothermal conversion of self-assembled titanate nanotubes into nanowires in a revolving autoclave, *Chemistry of Materials*, 2007, **19**, 927–931.
- 215ka. K. Kordás, M. Mohl, Z. Kónya, Á. Kukovecz, Layered titanate nanostructures: perspectives for industrial exploitation, *Translational Materials Research*, 2015, **2**, 15003.
- 216ka. Á. Kukovecz, K. Kordás, J. Kiss, Z. Kónya, Atomic Scale Characterization and Surface Chemistry of Metal Modified Titanate Nanotubes and Nanowires, *Surface Science Reports*, 2016, **71**, 473–546.
217. A. S. Barnard, P. Zapol, Effects of particle morphology and surface hydrogenation on the phase stability of TiO₂, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 2004, **70**, 1–13.
218. R. Schaub, E. Wahlström, A. Rønnau, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, F. Besenbacher, Oxygen-Mediated Diffusion of Oxygen Vacancies on the TiO₂(110) Surface, *Science*, 2003, **299**, 377–379.
219. N. Daude, C. Gout, C. Jouanin, Electronic band structure of titanium dioxide, *Physical Review B*, 1977, **15**, 3229–3235.
220. R. Ma, Y. Bando, T. Sasaki, Nanotubes of lepidocrocite titanates, *Chemical Physics Letters*, 2003, **380**, 577–582.
221. Q. Chen, W. Z. Zhou, G. H. Du, L. M. Peng, Trititanate Nanotubes Made via a Single Alkali Treatment, *Advanced Materials*, 2002, **14**, 2000–2003.
222. A. Nakahira, W. Kato, M. Tamai, T. Isshiki, K. Nishio, H. Aritani, Synthesis of nanotube from a layered H₂Ti₄O₉·H₂O in a hydrothermal treatment using various titania sources, *Journal of Materials Science*, 2004, **39**, 4239–4245.
223. R. Yoshida, Y. Suzuki, S. Yoshikawa, Syntheses of TiO₂(B) nanowires and TiO₂ anatase nanowires by hydrothermal and post-heat treatments, *Journal of Solid State Chemistry*, 2005, **178**, 2179–2185.

224. R. Ma, Y. Bando, T. Sasaki, Directly rolling nanosheets into nanotubes, *Journal of Physical Chemistry B*, 2004, **108**, 2115–2119.
225. M. Zhang, Z. Jin, J. Zhang, X. Guo, J. Yang, W. Li, X. Wang, Z. Zhang, Effect of annealing temperature on morphology, structure and photocatalytic behavior of nanotubed $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2004, **217**, 203–210.
226. B. L. Wang, Q. Chen, R. H. Wang, L.-M. Peng, Synthesis and characterization of $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ crystals, *Chemical Physics Letters*, 2003, **376**, 726–731.
227. Z. Y. Yuan, B. L. Su, Titanium oxide nanotubes, nanofibers and nanowires, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2004, **241**, 173–183.
228. Y. Mao, S. Banerjee, S. S. Wong, Hydrothermal synthesis of perovskite nanotubes., *Chemical Communications*, 2003, 408–409.
229. Z.-Y. Yuan, X.-B. Zhang, B.-L. Su, Moderate hydrothermal synthesis of potassium titanate nanowires, *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 2004, **78**, 1063–1066.
230. H. Y. Zhu, Y. Lan, X. P. Gao, S. P. Ringer, Z. F. Zheng, D. Y. Song, J. C. Zhao, Phase Transition between Nanostructures of Titanate and titanium dioxide via simple wet chemical reactions, *Journal of the American Chemical society*, 2005, **127**, 6730–6736.
231. D. Wu, J. Liu, X. Zhao, A. Li, Y. Chen, N. Ming, Article Sequence of Events for the Formation of Titanate Sequence of Events for the Formation of Titanate Nanotubes, *Chemistry of Materials*, 2006, **18**, 547–553.
232. I. Dódony, személyes közlés, Forum on Nanomaterials, Szeged, 2016
233. T. Gao, Q. L. Wu, H. Fjellvag, P. Norby, Topological properties of titanate nanotubes, *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, **112**, 8548–8552.
234. D. V. Bavykin, S. N. Gordeev, A. V. Moskalenko, A. A. Lapkin, F. C. Walsh, Apparent two-dimensional behavior of TiO_2 nanotubes revealed by light absorption and luminescence, *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, **109**, 8565–8569.
235. B. Wang, Y. Shi, D. Xue, Large aspect ratio titanate nanowire prepared by monodispersed titania submicron sphere via simple wet-chemical reactions, *Journal of Solid State Chemistry*, 2007, **180**, 1028–1037.
236. G. Du, Q. Chen, P. Han, Y. Yu, L. Peng, Potassium titanate nanowires: Structure, growth, and optical properties, *Physical Review B*, 2003, **67**, 1–7.
237. T. Dittrich, J. Weidmann, V. Y. Timoshenko, A. Petrov, F. Koch, M. . Lisachenko, E. Lebedev, Thermal activation of the electronic transport in porous titanium dioxides, *Materials Science and Engineering: B*, 2000, **69–70**, 489–493.
238. A. Thorne, A. Kruth, D. Tunstall, J. T. S. Irvine, W. Zhou, Formation, structure, and stability of titanate nanotubes and their proton conductivity, *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, **109**, 5439–5444.
239. Q. Li, T. Kako, J. Ye, Strong adsorption and effective photocatalytic activities of one-dimensional nano-structured silver titanates, *Applied Catalysis A: General*, 2010, **375**, 85–91.
- 240ka. B. Buchholcz, H. Haspel, Á. Kukovecz, Z. Kónya, Low-temperature conversion of titanate nanotubes into nitrogen-doped TiO_2 nanoparticles, *CrystEngComm*, 2014, **16**, 7486–7492.
241. Y. Li, X. P. Gao, G. L. Pan, T. Y. Yan, H. Y. Zhu, Titanate nanofiber reactivity: Fabrication of MTiO_3 (M = Ca, Sr, and Ba) perovskite oxides, *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, **113**, 4386–4394.
242. Y. Cao, K. Zhu, Q. Wu, Q. Gu, J. Qiu, Hydrothermally synthesized barium titanate nanostructures from $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ precursors: Morphology evolution and its growth mechanism, *Materials Research Bulletin*, 2014, **57**, 162–169.

243. G. Mogilevsky, Q. Chen, H. Kulkarni, A. Kleinhammes, W. M. Mullins, Y. Wu, Layered nanostructures of delaminated anatase: Nanosheets and nanotubes, *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, **112**, 3239–3246.
244. B. Schürer, M. J. Elser, A. Sternig, W. Peukert, O. Diwald, Delamination and dissolution of titanate nanowires: A combined structure and in situ second harmonic generation study, *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, **115**, 12381–12387.
245. M. Kitano, K. Nakajima, J. N. Kondo, S. Hayashi, M. Hara, Protonated titanate nanotubes as solid acid catalyst, *Journal of the American Chemical Society*, 2010, **132**, 6622–6623.
- 246ka. D. Madarász, I. Szent, L. Nagy, A. Sápi, Á. Kukovecz, Z. Kónya, Fine tuning the surface acidity of titanate nanostructures, *Adsorption*, 2013, **19**, 695–700.
247. M. Kitano, E. Wada, K. Nakajima, S. Hayashi, S. Miyazaki, H. Kobayashi, M. Hara, Protonated titanate nanotubes with Lewis and Brønsted acidity: Relationship between nanotube structure and catalytic activity, *Chemistry of Materials*, 2013, **25**, 385–393.
248. E. Wada, M. Kitano, K. Nakajima, M. Hara, Effect of preparation conditions on the structural and acid catalytic properties of protonated titanate nanotubes, *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, **1**, 12768–12774.
249. R. Menzel, A. M. Peiro, J. R. Durrant, M. S. P. Shaffer, Impact of Hydrothermal Processing Conditions on High Aspect Ratio Titanate Nanostructures, *Chemistry of Materials*, 2006, **18**, 6059–6068.
250. M. Hodos, Titanát nanocsövek szintézise, jellemzése és egy lehetséges képződési modellje, Doktori értekezés, Szegedi Tudományegyetem, 2007
251. D. V Bavykin, B. A. Cressey, M. E. Light, F. C. Walsh, An aqueous, alkaline route to titanate nanotubes under atmospheric pressure conditions., *Nanotechnology*, 2008, **19**, 275604.
252. Á. Kukovecz, M. Hodos, Z. Kónya, I. Kiricsi, Complex-assisted one-step synthesis of ion-exchangeable titanate nanotubes decorated with CdS nanoparticles, *Chemical Physics Letters*, 2005, **411**, 445–449.
- 253ka. A. Oszkó, G. Pótári, A. Erdőhelyi, Á. Kukovecz, Z. Kónya, I. Kiricsi, J. Kiss, Structure of the Au–Rh bimetallic system formed on titanate nanowires and nanotubes, *Vacuum*, 2011, **85**, 1114–1119.
254. P. Pusztai, R. Puskás, E. Varga, Influence of gold additives on the stability and phase transformation of titanate nanostructures, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, **16**, 26786–26797.
255. H. Niu, Y. Cai, Y. Shi, F. Wei, S. Mou, G. Jiang, Cetyltrimethylammonium bromide-coated titanate nanotubes for solid-phase extraction of phthalate esters from natural waters prior to high-performance liquid chromatography analysis, *Journal of Chromatography A*, 2007, **1172**, 113–120.
256. R. Ma, T. Sasaki, Y. Bando, Layer-by-layer assembled multilayer films of titanate nanotubes, Ag- or Au-loaded nanotubes, and nanotubes/nanosheets with polycations, *Journal of the American Chemical Society*, 2004, **126**, 10382–10388.
257. W. Wang, J. Zhang, H. Huang, Z. Wu, Z. Zhang, Surface-modification and characterization of H-titanate nanotube, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2008, **317**, 270–276.
258. M. Huskic, T. H. Grguric, P. Umek, I. Brnardic, Functionalization of Sodium Titanate Nanoribbons with Silanes and their use in the Reinforcement of Epoxy Nanocomposites, *Polymers and Polymer Composites*, 2008, **16**, 101–113.
- 259ka. M. C. Wu, J. Hiltunen, A. Sápi, A. Avila, W. Larsson, H. C. Liao, M. Huuhtanen, G. Tóth, A. Shchukarev, N. Laufer, Á. Kukovecz, Z. Kónya, J. P. Mikkola, R. Keiski, W. F. Su, Y. F. Chen, H. Jantunen, P. M. Ajayan, R. Vajtai, K. Kordás, Nitrogen-doped

- anatase nanofibers decorated with noble metal nanoparticles for photocatalytic production of hydrogen, *ACS Nano*, 2011, **5**, 5025–5030.
260. X.-C. Song, Y. Zheng, H. Yin, G. Cao, Synthesis and Characterization of Transition Element Substituted Titanate Nanotubes, *Acta physico-chimica sinica*, 2005, **21**, 1076–1080.
261. J. Jaćimović, E. Horváth, B. Náfrádi, R. Gaál, N. Nikseresht, H. Berger, L. Forró, A. Magrez, From nanotubes to single crystals: Co doped TiO₂, *APL Materials*, 2013, **1**, 32111.
262. X. He, Z. Wang, A. Hirata, L. Gu, M. Chen, X. Duan, Modulated Na₂Ti₄O₉:Zr nanobelt via site-specific Zr doping, *Applied Physics Express*, 2011, **4**, 85003.
- 263ka. D. Madarász, I. Szent, A. Sági, J. Halász, Á. Kukovecz, Z. Kónya, Exploiting the ion-exchange ability of titanate nanotubes in a model water softening process, *Chemical Physics Letters*, 2014, **591**, 161–165.
264. R. A. Doong, L. F. Chiang, Coupled removal of organic compounds and heavy metals by titanate/carbon nanotube composites, *Water Science and Technology*, 2008, **58**, 1985–1992.
265. D. Yang, Z. Zheng, Y. Yuan, H. Liu, E. R. Waclawik, X. Ke, M. Xie, H. Zhu, Sorption induced structural deformation of sodium hexa-titanate nanofibers and their ability to selectively trap radioactive Ra(II) ions from water, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2010, **12**, 1271–7.
266. F. Wu, Z. Wang, X. Li, H. Guo, Hydrogen titanate and TiO₂ nanowires as anode materials for lithium-ion batteries, *Journal of Materials Chemistry*, 2011, **21**, 12675.
267. R. Xu, J. Li, A. Tan, Z. Tang, Z. Zhang, Novel lithium titanate hydrate nanotubes with outstanding rate capabilities and long cycle life, *Journal of Power Sources*, 2011, **196**, 2283–2288.
268. S. Wu, X. Liu, T. Hu, P. K. Chu, J. P. Y. Ho, Y. L. Chan, K. W. K. Yeung, C. L. Chu, T. F. Hung, K. F. Huo, C. Y. Chung, W. W. Lu, K. M. C. Cheung, K. D. K. Luk, A biomimetic hierarchical scaffold: Natural growth of nanotitanates on three-dimensional microporous Ti-based metals, *Nano Letters*, 2008, **8**, 3803–3808.
269. Y. Bai, I. Mora-Sero, F. De Angelis, J. Bisquert, P. Wang, Titanium dioxide nanomaterials for photovoltaic applications, *Chem. Rev.*, 2014, **114**, 10095–10130.
270. A.-R. Rautio, P. Mäki-Arvela, A. Aho, K. Eränen, K. Kordas, Chemoselective hydrogenation of citral by Pt and Pt-Sn catalysts supported on TiO₂ nanoparticles and nanowires, *Catalysis Today*, 2015, **241**, 170–178.
271. M. Miyauchi, H. Tokudome, Low-reflective and super-hydrophilic properties of titanate or titania nanotube thin films via layer-by-layer assembly, *Thin Solid Films*, 2006, **515**, 2091–2096.
272. E. Horváth, I. Szilágyi, L. Forró, A. Magrez, Probing titanate nanowire surface acidity through methylene blue adsorption in colloidal suspension and on thin films, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2014, **416**, 190–197.
- 273ka. Á. Kukovecz, C. Kramberger, M. Holzinger, H. Kuzmany, J. Schalko, M. Mannsberger, A. Hirsch, On the stacking behavior of functionalized single-wall carbon nanotubes, *Journal of Physical Chemistry B*, 2002, **106**, 6374–6380.
274. A. L. Patterson, The Scherrer formula for X-ray particle size determination, *Physical Review*, 1939, **56**, 978–982.
275. S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *Journal of the American Chemical Society*, 1938, **60**, 309–319.
276. E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms, *Journal of the American Chemical Society*, 1951, **73**, 373–380.

- 277ka. A. Rawal, Á. Kukovecz, V. Kumar, Comment on "Correlation between porosity and electrical-mechanical properties of carbon nanotube buckypaper with various porosities", *Journal of Nanomaterials*, 2016, **2016**, 1592161.
278. C. Weidenthaler, Pitfalls in the characterization of nanoporous and nanosized materials, *Nanoscale*, 2011, **3**, 792-810.
279. J. C. Groen, L. A. A. Peffer, J. Perez-Ramirez, Pore size determination in modified micro- and mesoporous materials. Pitfalls and limitations in gas adsorption data analysis, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2003, **60**, 1-17.
280. V. Pârvulescu, H. Bonnemann, V. Pârvulescu, U. Endruschat, A. Rufinska, C. . Lehmann, B. Tesche, G. Poncelet, Preparation and characterisation of mesoporous zirconium oxide, *Applied Catalysis A: General*, 2001, **214**, 273-287.
281. J. Temuujin, G. Burmaa, J. Amgalan, K. Okada, T. Jadambaa, K. J. D. MacKenzie, Preparation of Porous Silica from Mechanically Activated Kaolinite, *Journal of Porous Materials*, 2001, **8**, 233-238.
282. P. Pfeifer, Y. J. Wu, M. W. Cole, J. Krim, Multilayer adsorption on a fractally rough surface, *Physical Review Letters*, 1989, **62**, 1997-2000.
283. M. Nilsson, G. Alderborn, M. Strømme, Water-induced charge transport in tablets of microcrystalline cellulose of varying density: Dielectric spectroscopy and transient current measurements, *Chemical Physics*, 2003, **295**, 159-165.
284. A. Fonseca, K. Hernadi, J. B. Nagy, D. Bernaerts, A. A. Lucas, Optimization of catalytic production and purification of buckytubes, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 1996, **107**, 159-168.
285. L. Tapasztó, K. Kertész, Z. Vértessy, Z. E. Horváth, A. A. Koós, Z. Osváth, Z. Sárközi, A. Darabont, L. P. Biró, Diameter and morphology dependence on experimental conditions of carbon nanotube arrays grown by spray pyrolysis, *Carbon*, 2005, **43**, 970-977.
286. H. T. Ng, B. Chen, J. E. Koehne, A. M. Cassell, J. Li, J. Han, M. Meyyappan, Growth of Carbon Nanotubes: A Combinatorial Method To Study the Effects of Catalysts and Underlayers, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003, **107**, 8484-8489.
287. A. Cassell, L. Delzeit, C. Nguyen, R. Stevens, J. Han, M. Meyyappan, Carbon nanotubes by CVD and applications, *J. Phys. IV JP*, 2001, **11**, Pr3401-Pr3409
288. A. M. Cassell, S. Verma, L. Delzeit, M. Meyyappan, J. Han, Combinatorial optimization of heterogeneous catalysts used in the growth of carbon nanotubes, *Langmuir*, 2001, **17**, 260-264.
289. A. M. Cassell, H. T. Ng, L. Delzeit, Q. Ye, J. Li, J. Han, M. Meyyappan, High throughput methodology for carbon nanomaterials discovery and optimization, *Applied Catalysis A: General*, 2003, **254**, 85-96.
290. A. M. Cassell, Q. Ye, B. A. Cruden, J. Li, P. C. Sarrazin, H. T. Ng, J. Han, M. Meyyappan, Combinatorial chips for optimizing the growth and integration of carbon nanofibre based devices, *Nanotechnology*, 2004, **15**, 9-15.
291. M. Grujicic, G. Cao, B. Gersten, Optimization of the chemical vapor deposition process for carbon nanotubes fabrication, *Applied Surface Science*, 2002, **199**, 90-106.
292. Y. Yang, S. Lim, C. Wang, G. Du, G. L. Haller, Statistical analysis of synthesis of Co-MCM-41 catalysts for production of aligned single walled carbon nanotubes (SWNT), *Microporous and Mesoporous Materials*, 2004, **74**, 133-141.
- 293ka. Á. Kukovecz, D. Méhn, E. Nemes-Nagy, R. Szabó, I. Kiricsi, Optimization of CCVD synthesis conditions for single-wall carbon nanotubes by statistical design of experiments (DoE), *Carbon*, 2005, **43**, 2842-2849.
294. B. C. Liu, S. C. Lyu, S. I. Jung, H. K. Kang, C. W. Yang, J. W. Park, C. Y. Park, C. J. Lee, Single-walled carbon nanotubes produced by catalytic chemical vapor deposition of acetylene over Fe-Mo/MgO catalyst, *Chemical Physics Letters*, 2004, **383**, 104-108.

295. S. Arepalli, P. Nikolaev, O. Gorelik, V. G. Hadjiev, W. Holmes, B. Files, L. Yowell, Protocol for the characterization of single-wall carbon nanotube material quality, *Carbon*, 2004, **42**, 1783–1791.
296. M. E. Itkis, D. E. Perea, R. Jung, S. Niyogi, R. C. Haddon, Comparison of analytical techniques for purity evaluation of single-walled carbon nanotubes, *Journal of the American Chemical Society*, 2005, **127**, 3439–3448.
297. M. A. B. Meador, E. F. Fabrizio, F. Ilhan, A. Dass, G. Zhang, P. Vassilaras, J. C. Johnston, N. Leventis, Cross-linking Amine-Modified Silica Aerogels with Epoxides: Mechanically Strong Lightweight Porous Materials, *Chemistry of Materials*, 2005, **17**, 1085–1098.
298. A. M. Cassell, J. A. Raymakers, J. Kong, H. Dai, Large Scale CVD Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes, *Journal of Physical Chemistry B*, 1999, **103**, 6484–6492.
299. C.-S. Kuo, A. Bai, C.-M. Huang, Y.-Y. Li, C.-C. Hu, C.-C. Chen, Diameter control of multiwalled carbon nanotubes using experimental strategies, *Carbon*, 2005, **43**, 2760–2768.
300. S. Porro, S. Musso, M. Giorcelli, A. Chiodoni, A. Tagliaferro, Optimization of a thermal-CVD system for carbon nanotube growth, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2007, **37**, 16–20.
301. A. Nourbakhsh, B. Ganjipour, M. Zahedifar, E. Arzi, Morphology optimization of CCVD-synthesized multiwall carbon nanotubes, using statistical design of experiments, *Nanotechnology*, 2007, **18**, 115715–115722.
- 302ka. L. Vanyorek, D. Loche, H. Katona, M. F. Casula, A. Corrias, Z. Kónya, Á. Kukovecz, I. Kiricsi, Optimization of the catalytic chemical vapor deposition synthesis of multiwall carbon nanotubes on FeCo(Ni)/SiO₂ aerogel catalysts by statistical design of experiments, *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, **115**, 5894–5902.
303. H. Ichioka, N. Higashi, Y. Yamada, T. Miyake, T. Suzuki, Carbon nanotube and nanofiber syntheses by the decomposition of methane on group 8–10 metal-loaded MgO catalysts, *Diamond and Related Materials*, 2007, **16**, 1121–1125.
- 304ka. Á. Kukovecz, C. Kramberger, V. Georgakilas, M. Prato, H. Kuzmany, A detailed Raman study on thin single-wall carbon nanotubes prepared by the HiPCO process, *European Physical Journal B*, 2002, **28**, 223–230.
305. H. Kuzmany, W. Plank, M. Hulman, C. Kramberger, A. Grüneis, T. Pichler, H. Peterlik, H. Kataura, Y. Achiba, Determination of SWCNT diameters from the Raman response of the radial breathing mode, *The European Physical Journal B*, 2001, **22**, 307–320.
306. J. Kürti, V. Zólyomi, A. Gruneis, H. Kuzmany, Double resonant raman phenomena enhanced by van Hove singularities in single-wall carbon nanotubes, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 2002, **65**, 165433/1–165433/9.
307. J. Maultzsch, S. Reich, C. Thomsen, Chirality-selective Raman scattering of the D mode in carbon nanotubes, *Physical Review B*, 2001, **64**, 1–4.
308. M. Yudasaka, H. Kataura, T. Ichihashi, L. C. Qin, S. Kar, S. Iijima, Diameter Enlargement of HiPco Single-Wall Carbon Nanotubes by Heat Treatment, *Nano Letters*, 2001, **1**, 487–489.
309. W. Zhou, Y. H. Ooi, R. Russo, P. Papanek, D. E. Luzzi, J. E. Fischer, M. J. Bronikowski, P. A. Willis, R. E. Smalley, Structural characterization and diameter-dependent oxidative stability of single wall carbon nanotubes synthesized by the catalytic decomposition of CO, *Chemical Physics Letters*, 2001, **350**, 6–14.
310. N. Hamada, Electronic band structure of carbon nanotubes : toward the three-dimensional system, *Materials Science and Engineering: A*, 1993, **19**, 181–184.
311. A. Kasuya, Y. Sasaki, Y. Saito, K. Tohji, Y. Nishina, Evidence for size-dependent discrete dispersions in single-wall nanotubes, *Phys. Rev. Lett.*, 1997, **78**, 4434–4437.

312. A. Kasuya, Y. Saito, Y. Sasaki, M. Fukushima, T. Maeda, C. Horie, Y. Nishina, Size dependent characteristics of single wall carbon nanotubes, *Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 1996, **217/218**, 46–47.
313. A. Jorio, A. G. Souza Filho, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, A. K. Swan, M. S. Unlu, B. B. Goldberg, M. A. Pimenta, J. H. Hafner, C. M. Lieber, R. Saito, G-band resonant Raman study of 62 isolated single-wall carbon nanotubes, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 2002, **65**, 155412/1-155412/9.
314. A. Jorio, C. Fantini, M. S. S. Dantas, M. A. Pimenta, A. G. Souza Filho, G. G. Samsonidze, V. W. Brar, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, A. K. Swan, M. S. Unlu, B. B. Goldberg, R. Saito, Linewidth of the Raman features of individual single-wall carbon nanotubes, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 2002, **66**, 115411/1-115411/8.
- 315ka. Á. Kukovecz, M. Smolik, S. Bokova, H. Kataura, Y. Achiba, H. Kuzmany, Determination of the diameter distribution of single-wall carbon nanotubes from the Raman G-band using an artificial neural network, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2005, **5**, 204–208.
- 316ka. Á. Kukovecz, M. Smolik, S. N. Bokova, H. Kataura, Y. Achiba, H. Kuzmany, Diameter dependence of the fine structure of the Raman G-band of single wall carbon nanotubes revealed by a Kohonen self-organizing map, *Chemical Physics Letters*, 2003, **381**, 434–440.
317. S. W. Smith, *The Scientist and Engineer's Guide to Digital Signal Processing*, California Technical Publishing, San Diego, 2nd edition, 1999.
318. T. Rojac, M. Kosec, B. Malic, J. Holc, B. Malič, J. Holc, The mechanochemical synthesis of NaNbO₃ using different ball-impact energies, *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, **91**, 1559–1565.
319. T. Rojac, M. Kosec, M. Polomska, B. Hilczer, P. Segedin, A. Bencan, Mechanochemical reaction in the K₂CO₃-Nb₂O₅ system, *Journal of the European Ceramic Society*, 2009, **29**, 2999–3006.
320. T. Rojac, O. Masson, R. Guinebreiere, M. Kosec, B. Malic, J. Holc, A study of the mechanochemical synthesis of NaNbO₃, *Journal of the European Ceramic Society*, 2007, **27**, 2265–2271.
321. E. B. Herbold, J. L. Jordan, N. N. Thadhani, Effects of processing and powder size on microstructure and reactivity in arrested reactive milled Al plus Ni, *Acta Materialia*, 2011, **59**, 6717–6728.
322. C. X. Wu, S. G. Zhu, J. Ma, M. L. Zhang, Synthesis and formation mechanisms of nanocomposite WC-MgO powders by high-energy reactive milling, *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, **478**, 615–619.
323. S. Singh, M. M. Godkhindi, R. V. Krishnarao, B. S. Murty, Effect of milling energy on mechanical activation of (Mo + Si₃N₄) powders during the synthesis of Si₃N₄-MoSi₂ in situ composites, *Journal of the European Ceramic Society*, 2009, **29**, 2069–2077.
- 324ka. G. Kozma, R. Puskás, I. Z. Papp, P. Béteky, Z. Kónya, Á. Kukovecz, Experimental validation of the Burgio-Rojac model of planetary ball milling by the length control of multiwall carbon nanotubes, *Carbon*, 2016, **105**, 615–621.
325. A. Durin, P. De Micheli, J. Ville, F. Inceoglu, R. Valette, B. Vergnes, A matricial approach of fibre breakage in twin-screw extrusion of glass fibres reinforced thermoplastics, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2013, **48**, 47–56.
326. Y. Li, N. Chopra, Chemically modified and doped carbon nanotube-based nanocomposites with tunable thermal conductivity gradient, *Carbon*, 2014, **77**, 675–687.

327. T. I. T. Okpalugo, P. Papakonstantinou, H. Murphy, J. McLaughlin, N. M. D. Brown, High resolution XPS characterization of chemical functionalised MWCNTs and SWCNTs, *Carbon*, 2005, **43**, 153–161.
328. S.-Y. Lu, Q.-J. Mao, Z. Peng, X.-D. Li, J.-H. Yan, Simulation of ball motion and energy transfer in a planetary ball mill, *Chinese Physics B*, 2012, **21**, 78201.
329. W. Choi, A. Termin, M. R. Hoffmann, The Role of Metal Ion Dopants in Quantum-Sized TiO₂: Correlation between Photoreactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics, *Journal of Physical Chemistry*, 1994, **98**, 13669–13679.
330. X. Chen, C. Burda, The Electronic Origin of the Visible-Light Absorption Properties of C-, N- and S-Doped TiO₂ Nanomaterials, *Journal of the American Chemical Society*, 2008, **130**, 5018–5019.
331. V. Likodimos, C. Han, M. Pelaez, A. G. Kontos, G. Liu, D. Zhu, S. Liao, A. A. de la Cruz, K. O'Shea, P. S. M. Dunlop, J. A. Byrne, D. D. Dionysiou, P. Falaras, Anion-Doped TiO₂ Nanocatalysts for Water Purification under Visible Light, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, **52**, 13957–13964.
332. D. Chen, Z. Jiang, J. Geng, Q. Wang, D. Yang, Carbon and nitrogen co-doped TiO₂ with enhanced visible-light photocatalytic activity, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2007, **46**, 2741–2746.
333. K. Yang, Y. Dai, B. Huang, Understanding photocatalytic activity of S- And P-doped TiO₂ under visible light from first-principles, *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, **111**, 18985–18994.
334. Y. Wang, C. Feng, M. Zhang, J. Yang, Z. Zhang, Enhanced visible light photocatalytic activity of N-doped TiO₂ in relation to single-electron-trapped oxygen vacancy and doped-nitrogen, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, **100**, 84–90.
335. H.-H. Ou, S.-L. Lo, C.-H. Liao, N-Doped TiO₂ Prepared from Microwave-Assisted Titanate Nanotubes (Na_xH_{2-x}Ti₃O₇): The Effect of Microwave Irradiation during TNT Synthesis on the Visible Light Photoactivity of N-Doped TiO₂, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, **115**, 4000–4007.
336. Z. Jiang, F. Yang, N. Luo, B. T. T. Chu, D. Sun, H. Shi, P. P. Edwards, Solvothermal synthesis of N-doped TiO₂ nanotubes for visible-light-responsive photocatalysis, *Chemical Communications*, 2008, **18**, 6372.
337. J.-C. Chang, W.-J. Tsai, T. C. Chiu, C.-W. Liu, J.-H. Chao, C.-H. Lin, Chemistry in a confined space: characterization of nitrogen-doped titanium oxide nanotubes produced by calcining ammonium trititanate nanotubes, *Journal of Materials Chemistry*, 2011, **21**, 4605.
338. J. Wang, D. N. Tafen, J. P. Lewis, Z. Hong, A. Manivannan, M. Zhi, M. Li, N. Wu, Origin of Photocatalytic Activity of Nitrogen-Doped TiO₂ Nanobelts, *Journal of the American Chemical Society*, 2009, **131**, 12290–12297.
339. L. Gai, X. Duan, H. Jiang, Q. Mei, G. Zhou, Y. Tian, H. Liu, One-pot synthesis of nitrogen-doped TiO₂ nanorods with anatase/brookite structures and enhanced photocatalytic activity, *CrystEngComm*, 2012, **14**, 7662–7671.
340. P. Dong, Y. Wang, B. Liu, L. Guo, Y. Huang, S. Yin, Photocatalytic activity of (B, N)-codoped titanate nanotubes, *Journal of the American Ceramic Society*, 2012, **95**, 82–84.
341. I. Bertóti, Nitrogen modified metal oxide surfaces, *Catalysis Today*, 2012, **181**, 95–101.
342. E. P. Cox, A Method for Assigning Numerical and Percentage Values to the Degree of Roundness of Sand Grains, *Journal of Paleontology*, 1927, **1**, 179–183.
343. K. A. Alshibli, M. I. Alsaleh, Characterizing Surface Roughness and Shape of Sands Using Digital Microscopy, *Journal of Computing in Civil Engineering*, 2004, **18**, 36–45.

344. H. Zhang, J. F. Banfield, Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO₂, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2000, **104**, 3481–3487.
345. A. A. Gribb, J. F. Banfield, Particle size effects on transformation kinetics and phase stability in nanocrystalline TiO₂, *Journal of the Mineralogical Society of America*, 1997, **82**, 717–728.
346. D. V. Bavykin, A. N. Kulak, F. C. Walsh, Metastable nature of titanate nanotubes in an alkaline environment, *Crystal Growth and Design*, 2010, **10**, 4421–4427.
347. H. Wang, W. Shao, F. Gu, L. Zhang, M. Lu, C. Li, Synthesis of anatase TiO₂ nanoshuttles by self-sacrificing of titanate nanowires, *Inorganic Chemistry*, 2009, **48**, 9732–9736.
- 348ka. G. Kozma, Z. Konya, Á. Kukovecz, Non-equilibrium transformation of titanate nanowires to nanotubes upon mechanochemical activation, *RSC Advances*, 2013, **3**, 7681–7683.
349. M. Plodinec, I. Friščić, D. Iveković, N. Tomašić, D. S. Su, J. Zhang, A. Gajović, The mechanochemical stability of hydrogen titanate nanostructures, *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, **499**, 113–120.
350. S. Nagasawa, M. Yudasaka, K. Hirahara, T. Ichihashi, S. Iijima, Effect of oxidation on single-wall carbon nanotubes, *Chemical Physics Letters*, 2000, **328**, 374–380.
351. I. W. Chiang, B. E. Brinson, R. E. Smalley, J. L. Margrave, R. H. Hauge, Purification and Characterization of Single-Wall Carbon Nanotubes, *Journal of Physical Chemistry B*, 2001, **105**, 1157–1161.
352. Z. Yu, L. E. Brus, Reversible Oxidation Effect in Raman Scattering from Metallic Single-Wall Carbon Nanotubes, *Journal of Physical Chemistry A*, 2000, **104**, 10995–10999.
353. J. Chen, A. M. Rao, S. Lyuksyutov, M. E. Itkis, M. A. Hamon, H. Hu, R. W. Cohn, P. C. Eklund, D. T. Colbert, R. E. Smalley, R. C. Haddon, Dissolution of Full-Length Single-Walled Carbon Nanotubes, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2001, **105**, 2525–2528.
- 354ka. H. Kuzmany, Á. Kukovecz, F. Simon, A. Holzweber, C. Kramberger, T. Pichler, M. Holzweber, C. Kramberger, T. Pichler, Functionalization of carbon nanotubes, *Synthetic Metals*, 2004, **141**, 113–122.
355. K. B. Shelimov, R. O. Esenaliev, A. G. Rinzler, C. B. Huffman, R. E. Smalley, Purification of single-wall carbon nanotubes by ultrasonically assisted filtration, *Chemical Physics Letters*, 1998, **282**, 429–434.
356. C. Bower, A. Kleinhammes, Y. Wu, O. Zhou, Intercalation and partial exfoliation of single-walled carbon nanotubes by nitric acid, *Chemical Physics Letters*, 1998, **288**, 481–486.
357. M. Holzinger, A. Hirsch, P. Bernier, G. S. Duesberg, M. Burghard, New purification method for single-wall carbon nanotubes (SWNTs), *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 2000, **70**, 599–602.
358. J. L. Bahr, J. Yang, D. V. Kosynkin, M. J. Bronikowski, R. E. Smalley, J. M. Tour, Functionalization of Carbon Nanotubes by Electrochemical Reduction of Aryl Diazonium Salts: A Bucky Paper Electrode, *Journal of the American Chemical Society*, 2001, **123**, 6536–6542.
359. L. Henrard, V. Popov, A. Rubio, Influence of packing on the vibrational properties of infinite and finite bundles of carbon nanotubes, *Physical Review B*, 2001, **64**, 205403.
- 360ka. V. Georgakilas, D. Voulgaris, E. Vázquez, M. Prato, D. M. Guldi, Á. Kukovecz, H. Kuzmany, Purification of HiPCO carbon nanotubes via organic functionalization, *Journal of the American Chemical Society*, 2002, **124**, 14318–14319.

- 361ka. R. Puskas, A. Spi, . Kukovecz, Z. Knya, Understanding the role of post-CCVD synthetic impurities, functional groups and functionalization-based oxidation debris on the behaviour of carbon nanotubes as a catalyst support in cyclohexene hydrogenation over Pd nanoparticles, *RSC Advances*, 2016, **6**, 88538–88545.
- 362ka. R. Smajda, . Kukovecz, Z. Knya, I. Kiricsi, Structure and gas permeability of multi-wall carbon nanotube buckypapers, *Carbon*, 2007, **45**, 1176–1184.
363. E. M. Schluetert, P. A. Witherspoon, Note on the validity of the Kozeny-Carman formulas for consolidated porous media, *Process Technology*, 1994, 1–30.
364. F. J. Valdes-Parada, J. A. Ochoa-Tapia, J. Alvarez-Ramirez, Validity of the permeability Carman-Kozeny equation: A volume averaging approach, *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 2009, **388**, 789–798.
365. B. Salimifard, D. Ruth, C. Lindsay, M. Allen, Applicability of Carman-Kozeny Equation for Well Consolidated Samples, in *Proceedings of the International Symposium of the Society of Core Analysts*, Napa Valley, 2013, 4–9.
366. P. Carman, *Flow of gases through porous media.*, Academic Press, New York, 1956.
367. D. Ruth, C. Lindsay, M. Allen, Combining Electrical Measurements and Mercury Porosimetry to Predict Permeability, *Petrophysics*, 2012, **54**, 1–12.
368. K. Yazdchi, S. Srivastava, S. Luding, On the Validity of the Carman-Kozeny Equation in Random Fibrous Media, in *11 International Conference on Particle-Based Methods: Fundamentals and Applications*, szerk. E. Onate s D. R. J. Owen, 2011, 264–273.
- 369ka. . Kukovecz, T. Pichler, R. Pfeiffer, H. Kuzmany, Diameter selective charge transfer in p- and n-doped single wall carbon nanotubes synthesized by the HiPCO method., *Chemical Communications (Cambridge, England)*, 2002, 1730–1731.
- 370ka. . Kukovecz, T. Pichler, R. Pfeiffer, C. Kramberger, H. Kuzmany, Diameter selective doping of single wall carbon nanotubes, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2003, **5**, 582–587.
371. N. Bendiab, E. Anglaret, J.-L. Bantignies, A. Zahab, J. L. Sauvajol, P. Petit, C. Mathis, S. Lefrant, Stoichiometry dependence of the Raman spectrum of alkali-doped single-wall carbon nanotubes, *Physical Review B*, 2001, **64**, 245424.
372. A. M. Rao, P. C. Eklund, S. Bandow, A. Thess, R. E. Smalley, Evidence for charge transfer in doped carbon nanotube bundles from Raman scattering, *Nature*, 1997, **388**, 257–259.
373. B. R. York, S. A. Solin, Effect of composition on charge exchange, lattice expansion, and staging in potassium-ammonia graphite intercalation compounds, *Physical Review B*, 1985, **31**, 8206–8220.
374. L. Grigorian, K. A. Williams, S. Fang, G. U. Sumanasekera, A. L. Loper, E. C. Dickey, S. J. Pennycook, P. C. Eklund, Reversible Intercalation of Charged Iodine Chains into Carbon Nanotube Ropes, *Physical Review Letters*, 1998, **80**, 5560–5563.
375. T. Pichler, M. Sing, M. Knupfer, M. S. Golden, J. Fink, Potassium intercalated bundles of single-wall carbon nanotubes: electronic structure and optical properties, *Solid State Communications*, 1999, **109**, 721–726.
376. X. Liu, T. Pichler, M. Knupfer, J. Fink, Electronic and optical properties of alkali-metal-intercalated single-wall carbon nanotubes, *Physical Review B*, 2003, **67**, 125403.
377. B. W. Smith, M. Monthieux, D. E. Luzzi, Encapsulated C₆₀ in carbon nanotubes, *Nature*, 1998, **396**, 323–324.
378. F. Simon, . Kukovecz, C. Kramberger, R. Pfeiffer, F. Hasi, H. Kuzmany, H. Kataura, Diameter selective reaction processes of single-wall carbon nanotubes, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 2005, **71**, 165439.
379. F. Simon, . Kukovecz, Z. Knya, R. Pfeiffer, H. Kuzmany, Highly perfect inner tubes in CVD grown double-wall carbon nanotubes, *Chemical Physics Letters*, 2005, **413**, 506–511.

380. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. C. Eklund, *Science of fullerenes and carbon nanotubes*, Academic Press, 1996.
381. S. J. Duclos, R. C. Haddon, S. Glarum, A. F. Hebard, Raman Studies of Alkali-Metal Doped A_xC_{60} Films ($A = Na, K, Rb$, and Cs ; $x = 0, 3$, and 6), *Science*, 1991, **254**, 1625–1627.
382. J. Winter, H. Kuzmany, A. Soldatov, P.-A. Persson, P. Jacobsson, B. Sundqvist, Charge transfer in alkali-metal-doped polymeric fullerenes, *Physical Review B*, 1996, **54**, 17486–17492.
383. Q. Zhu, Pressure-induced polymerization of ternary fulleride superconductors, *Physical Review B*, 1995, **52**, R723–R726.
- 384ka. T. Pichler, Á. Kukovecz, H. Kuzmany, H. Kataura, Y. Achiba, Quasicontinuous electron and hole doping of C_{60} peapods, *Physical Review B*, 2003, **67**, 125416.
385. L. Liu, Q. Yang, J. Shen, Correlation between porosity and electrical-mechanical properties of carbon nanotube buckypaper with various porosities, *Journal of Nanomaterials*, 2015, **2015**, 945091/1-945091/9.
386. L. Forró, R. Gaal, C. Grimaldi, M. Mionić, P. R. Ribič, R. Smajda, A. Magrez, Tuning the length dispersion of multi-walled carbon nanotubes by ball milling, *AIP Advances*, 2013, **3**, 92117.
- 387ka. Á. Kukovecz, R. Smajda, Z. Kónya, I. Kiricsi, Controlling the pore diameter distribution of multi-wall carbon nanotube buckypapers, *Carbon*, 2007, **45**, 1696–1698.
388. L. Dumée, K. Sears, J. Schütz, N. Finn, M. Duke, S. Gray, A preliminary study on the effect of macro cavities formation on properties of carbon nanotube bucky-paper composites, *Materials*, 2010, **4**, 553–561.
389. S. V. Lomov, L. Gorbatikh, I. Verpoest, A model for the compression of a random assembly of carbon nanotubes, *Carbon*, 2011, **49**, 2079–2091.
390. X. Tang, X. Gui, Y. Liu, B. Wang, Rheological model predicting compressive responses of carbon nanotube networks, *RSC Advances*, 2013, **3**, 14473–14479.
391. F. Han, Y. Azdoud, G. Lubineau, Computational modeling of elastic properties of carbon nanotube/polymer composites with interphase regions. Part I: Micro-structural characterization and geometric modeling, *Computational Materials Science*, 2014, **81**, 641–651.
392. J. Zhang, D. Jiang, H. X. Peng, A pressurized filtration technique for fabricating carbon nanotube buckypaper: Structure, mechanical and conductive properties, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2014, **184**, 127–133.
- 393ka. V. Kumar, H. Haspel, K. Nagy, A. Rawal, Á. Kukovecz, Leveraging compressive stresses to attenuate the electrical resistivity of buckypaper, *Carbon*, 2016, **110**, 62–68.
394. R. B. Finch, Interfiber Stress and Its Transmission. Part II: Theory of the Pressure Distribution and Contact Area Between Fibers, *Textile Research Journal*, 1951, **21**, 383–392.
395. N. Koratkar, A. Modi, E. Lass, P. Ajayan, Temperature effects on resistance of aligned multiwalled carbon nanotube films, *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 2004, **4**, 744–8.
396. J. D. Brownridge, S. Raboy, Saturation of Spontaneous Polarization Charge in Pyroelectric Crystals of $LiNbO_3$, $LiTaO_3$ and $CsNO_3$ at Low Temperature Above 4.2 K, *arXiv:cond-mat/0205189*, 2002.
397. Z. Chen, Z. Wu, L. Tong, H. Pan, Z. Liu, Simultaneous dielectrophoretic separation and assembly of single-walled carbon nanotubes on multigap nanoelectrodes and their thermal sensing properties, *Analytical Chemistry*, 2006, **78**, 8069–8075.
398. M. Dimaki, P. Bøggild, W. Svendsen, Temperature response of carbon nanotube networks, *Journal of Physics: Conference Series*, 2007, **61**, 247–251.

- 399ka. Á. Kukovecz, R. Smajda, M. Oze, H. Haspel, Z. Kónya, I. Kiricsi, Pyroelectric temperature sensitization of multi-wall carbon nanotube papers, *Carbon*, 2008, **46**, 1262–1265.
400. W. R. Cook jr, in *Piezoelectric, Pyroelectric, and Related Constants*, szerk. D. F. Nelson, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 1993, 144–148.
- 401ka. Á. Kukovecz, R. Smajda, M. Öze, B. Schaefer, H. Haspel, Z. Kónya, I. Kiricsi, Multiwall carbon nanotube films surface-doped with electroceramics for sensor applications, *physica status solidi (b)*, 2008, **245**, 2331–2334.
- 402ka. R. Smajda, Z. Györi, A. Sági, M. Veres, A. Oszkó, J. Kis-Csitári, Á. Kukovecz, Z. Kónya, I. Kiricsi, Spectroscopic studies on self-supporting multi-wall carbon nanotube based composite films for sensor applications, *Journal of Molecular Structure*, 2007, **834**, 471–476.
- 403ka. M. Darányi, Á. Kukovecz, E. Horváth, Z. Kónya, I. Kiricsi, Fine tuning the coverage of a titanate nanowire layer on a glass substrate, *Chemical Physics Letters*, 2008, **460**, 191–195.
404. Y. Lvov, F. Essler, G. Decher, Combination of polycation/polyanion self-assembly and Langmuir-Blodgett transfer for the construction of superlattice films, *The Journal of Physical Chemistry*, 1993, **97**, 13773–13777.
405. T. Sasaki, Y. Ebina, K. Fukuda, T. Tanaka, M. Harada, M. Watanabe, Titania nanostructured films derived from a titania nanosheet/polycation multilayer assembly via heat treatment and UV irradiation, *Chemistry of Materials*, 2002, **14**, 3524–3530.
406. Y. Long, Y. Lu, Y. Huang, Y. Peng, Y. Lu, S. Kang, Effect of C₆₀ on the Photocatalytic Activity of TiO₂ Nanorods, *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, **113**, 13899–13905.
407. A. Kongkanand, R. M. Domínguez, P. V. Kamat, Single wall carbon nanotube scaffolds for photoelectrochemical solar cells. Capture and transport of photogenerated electrons, *Nano Letters*, 2007, **7**, 676–680.
408. W. Wang, P. Serp, P. Kalek, J. L. Faria, Photocatalytic degradation of phenol on MWNT and titania composite catalysts prepared by a modified sol-gel method, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2005, **56**, 305–312.
409. B. Réti, N. Péter, A. Dombi, K. Hernadi, Preparation of SnO₂-TiO₂/MWCNT nanocomposite photocatalysts with different synthesis parameters, *physica status solidi (b)*, 2013, **250**, 2549–2553.
410. H. Zhang, X. Lv, Y. Li, Y. Wang, J. Li, P25–graphene composite as a high performance photocatalyst, *ACS Nano*, 2010, **4**, 380–386.
411. Y. Zhang, Z.-R. Tang, X. Fu, Y.-J. Xu, TiO₂–Graphene Nanocomposites for Gas-Phase Photocatalytic Degradation of Volatile Aromatic Pollutant: Is TiO₂–Graphene Truly Different from Other TiO₂–Carbon Composite Materials?, *ACS Nano*, 2010, **4**, 7303–7314.
412. M. Q. Yang, N. Zhang, Y. J. Xu, Synthesis of fullerene-, carbon nanotube-, and graphene-TiO₂ nanocomposite photocatalysts for selective oxidation: A comparative study, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2013, **5**, 1156–1164.
- 413ka. M. Darányi, T. Csesznok, Á. Kukovecz, Z. Kónya, I. Kiricsi, P. M. Ajayan, R. Vajtai, Layer-by-layer assembly of TiO₂ nanowire/carbon nanotube films and characterization of their photocatalytic activity, *Nanotechnology*, 2011, **22**, 195701.
414. C.-G. Wu, L.-F. Tzeng, Y.-T. Kuo, C. H. Shu, Enhancement of the photocatalytic activity of TiO₂ film via surface modification of the substrate, *Applied Catalysis A: General*, 2002, **226**, 199–211.
415. Z. Wang, L. Mao, J. Lin, Preparation of TiO₂ nanocrystallites by hydrolyzing with gaseous water and their photocatalytic activity, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2006, **177**, 261–268.

416. C.-H. Lin, J.-H. Chao, C.-H. Liu, J.-C. Chang, F.-C. Wang, Effect of Calcination Temperature on the Structure of a Pt/TiO₂(B) Nanofiber and Its Photocatalytic Activity in Generating H₂, *Langmuir*, 2008, **24**, 9907–9915.
417. Y. Yu, J. C. Yu, J.-G. Yu, Y.-C. Kwok, Y.-K. Che, J.-C. Zhao, L. Ding, W.-K. Ge, P.-K. Wong, Enhancement of photocatalytic activity of mesoporous TiO₂ by using carbon nanotubes, *Applied Catalysis A: General*, 2005, **289**, 186–196.
418. N. Bouazza, M. Ouzzine, M. A. Lillo-Ródenas, D. Eder, A. Linares-Solano, TiO₂ nanotubes and CNT–TiO₂ hybrid materials for the photocatalytic oxidation of propene at low concentration, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, **92**, 377–383.
419. O. Akhavan, R. Azimirad, S. Safa, M. M. Larijani, Visible light photo-induced antibacterial activity of CNT-doped TiO₂ thin films with various CNT contents, *Journal of Materials Chemistry*, 2010, **20**, 7386–7392.
- 420ka. R. Smajda, Á. Kukovecz, B. Hopp, M. Mohl, Z. Kónya, I. Kiricsi, Morphology and N₂ permeability of multi-wall carbon nanotube–Teflon membranes., *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 2007, **7**, 1604–1610.
421. H.-Y. Kang, *A Review of the Emerging Nanotechnology Industry : Materials , Fabrications , and Applications*, U.S. Department of Toxic Substances Control Pollution Prevention and Green Technology, 2010.
- 422ka. C. Xiang, P. J. Cox, Á. Kukovecz, B. Genorio, D. P. Hashim, Z. Yan, Z. Peng, C. C. Hwang, G. Ruan, E. L. G. Samuel, P. M. Sudeep, Z. Kónya, R. Vajtai, P. M. Ajayan, J. M. Tour, Functionalized low defect graphene nanoribbons and polyurethane composite film for improved gas barrier and mechanical performances, *ACS Nano*, 2013, **7**, 10380–10386.
423. S. Inoue, N. Ichikuni, T. Suzuki, T. Uematsu, K. Kaneko, Capillary Condensation of N₂ on Multiwall Carbon Nanotubes, *The Journal of Physical Chemistry B*, 1998, **102**, 4689–4692.
- 424ka. Á. Kukovecz, T. Kanyó, Z. Kónya, I. Kiricsi, Morphological characterization of mesoporous silicate-carbon nanocomposites, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2005, **80**, 85–94.
425. H. Muramatsu, T. Hayashi, Y. A. Kim, D. Shimamoto, Y. J. Kim, K. Tantrakarn, M. Endo, M. Terrones, M. S. Dresselhaus, Pore structure and oxidation stability of double-walled carbon nanotube-derived bucky paper, *Chemical Physics Letters*, 2005, **414**, 444–448.
- 426ka. H. Haspel, N. Laufer, V. Bugris, R. Ambrus, P. Szabó-Révész, Á. Kukovecz, Water-induced charge transport processes in titanate nanowires: An electrodynamic and calorimetric investigation, *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, **116**, 18999–19009.
427. J. Wang, X. H. Wang, X. D. Wang, Study on dielectric properties of humidity sensing nanometer materials, *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 2005, **108**, 445–449.
428. J. Tu, R. Wang, W. Geng, X. Lai, T. Zhang, N. Li, N. Yue, X. Li, Humidity sensitive property of Li-doped 3D periodic mesoporous silica SBA-16, *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 2009, **136**, 392–398.
429. J. Wang, M. Y. Su, J. Q. Qi, L. Q. Chang, Sensitivity and complex impedance of nanometer zirconia thick film humidity sensors, *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 2009, **139**, 418–424.
430. N. Yamazoe, Y. Shimizu, Humidity sensors: Principles and applications, *Sensors and Actuators*, 1986, **10**, 379–398.
431. J. J. Fripiat, A. Jelli, G. Poncelet, J. André, Thermodynamic Properties of Adsorbed Water Molecules and Electrical Conduction in Montmorillonites and Silicas, *J. Phys. Chem.*, 1965, **69**, 2185–2197.
432. J. H. Anderson, G. a Parks, The electrical conductivity of silica gel in the presence of adsorbed water, *The Journal of Physical Chemistry*, 1968, **72**, 3662–3668.

- 433ka. H. Haspel, V. Bugris, Á. Kukovecz, Water Sorption Induced Dielectric Changes in Titanate Nanowires, *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**, 16686–16697.
434. C. Filipič, A. Levstik, Z. Kutnjak, P. Umek, D. Arčon, Fluctuation-induced tunneling in TiO₂ derived nanotube pellets, *Journal of Applied Physics*, 2007, **101**, 84308.
435. B. Skinner, M. S. Loth, B. I. Shklovskii, Ionic conductivity on a wetting surface, *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, 2009, **80**, 1–5.
436. J. M. Leveritt, C. Dibaya, S. Tesar, R. Shrestha, A. L. Burin, One-dimensional confinement of electric field and humidity dependent DNA conductivity, *Journal of Chemical Physics*, 2009, **131**, 1–8.
437. D. Truffier-Boutry, A. De Geyer, L. Guetaz, O. Diat, G. Gebel, Structural study of zirconium phosphate-nafion hybrid membranes for high-temperature proton exchange membrane fuel cell applications, *Macromolecules*, 2007, **40**, 8259–8264.
438. H. Steininger, M. Schuster, K. D. Kreuer, A. Kaltbeitzel, B. Bingöl, W. H. Meyer, S. Schauff, G. Brunklaus, J. Maier, H. W. Spiess, B. Bingl, W. H. Meyer, S. Schauff, G. Brunklaus, J. Maier, H. W. Spiess, Intermediate temperature proton conductors for PEM fuel cells based on phosphonic acid as protogenic group: A progress report, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2007, **9**, 1764–1773.
439. Y. G. Jin, S. Z. Qiao, Z. P. Xu, Z. Yan, Y. Huang, J. C. Diniz da Costa, G. Q. Lu, Phosphonic acid functionalized silicas for intermediate temperature proton conduction, *Journal of Materials Chemistry*, 2009, **19**, 2363–2372.
440. Z. Li, G. He, B. Zhang, Y. Cao, H. Wu, Z. Jiang, Z. Tiantian, Enhanced Proton Conductivity of Nafion Hybrid Membrane under Different Humidities by Incorporating Metal–Organic Frameworks With High Phytic Acid Loading, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, **6**, 9799–9807.
- 441ka. P. Pusztai, H. Haspel, I. Y. Tóth, E. Tombácz, K. László, Á. Kukovecz, Z. Kónya, Structure-Independent Proton Transport in Cerium(III) Phosphate Nanowires, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, **7**, 9947–9956.
442. G. Clement, H. Knoezinger, W. Staehlin, B. Stuebner, Adsorption of alcohols and water on alumina. 3. D.c. conductivity and dielectric loss measurements, *The Journal of Physical Chemistry*, 1979, **83**, 1280–1285.
443. M. A. Cook, R. O. Daniels, J. H. Hamilton, Influence of Adsorption of Water and Quinoline on the Surface Conductivity of a Synthetic Alumina–Silica Catalyst, *The Journal of Physical Chemistry*, 1954, **58**, 358–362.
444. D. N. Stamires, Effect of Adsorbed Phases on the Electrical Conductivity of Synthetic Crystalline Zeolites, *The Journal of Chemical Physics*, 1962, **36**, 3174–3181.
445. J. H. Christie, S. H. Krenek, I. M. Woodhead, The electrical properties of hygroscopic solids, *Biosystems Engineering*, 2009, **102**, 143–152.
446. M. Nilsson, M. Strømme, Electrodynamic investigations of conduction processes in humid microcrystalline cellulose tablets, *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, **109**, 5450–5455.
447. B. Rosenberg, Electrical Conductivity of Proteins. II. Semiconduction in Crystalline Bovine Hemoglobin, *The Journal of Chemical Physics*, 1962, **36**, 816–823.
448. R. C. Dorf, J. A. Svoboda, *Introduction to electric circuits*, Wiley, 2014.
- 449ka. H. Haspel, G. Peintler, Á. Kukovecz, Dynamic origin of the surface conduction response in adsorption-induced electrical processes, *Chemical Physics Letters*, 2014, **607**, 1–4.
450. T. Mitsui, M. K. Rose, E. Formin, D. F. Ogletree, M. Salmeron, Water Diffusion and Clustering on Pd(111), *Science*, 2014, **297**, 1850–1852.
451. J. Matthiesen, J. Ø. Hansen, S. Wendt, E. Lira, R. Schaub, E. Lægsgaard, F. Besenbacher, B. Hammer, Formation and Diffusion of Water Dimers on Rutile TiO₂(110), *Physical Review Letters*, 2009, **102**, 226101.

452. L. R. Merte, G. Peng, R. Bechstein, F. Rieboldt, C. A. Farberow, L. C. Grabow, W. Kudernatsch, S. Wendt, E. Laegsgaard, M. Mavrikakis, F. Besenbacher, Water-Mediated Proton Hopping on an Iron Oxide Surface, *Science*, 2012, **336**, 889–893.
453. R. M. Mutiso, M. C. Sherrott, A. R. Rathmell, B. J. Wiley, K. I. Winey, Integrating Simulations and Experiments To Predict Sheet Resistance and Optical Transmittance in Nanowire Films for Transparent Conductors, *ACS Nano*, 2013, **7**, 7654–7663.
454. Y. Kuroda, H. Hamano, T. Mori, Y. Yoshikawa, M. Nagao, Specific Adsorption Behavior of Water on a Y_2O_3 Surface, *Langmuir*, 2000, **16**, 6937–6947.
455. Y. Kuroda, S. Kittaka, S. Takahara, T. Yamaguchi, M.-C. Bellissent-Funel, Characterization of the State of Two-Dimensionally Condensed Water on Hydroxylated Chromium(III) Oxide Surface through FT-IR, Quasielastic Neutron Scattering, and Dielectric Relaxation Measurements, *The Journal of Physical Chemistry B*, 1999, **103**, 11064–11073.
456. H. Hamano, Y. Kuroda, Y. Yoshikawa, M. Nagao, Adsorption of water on Nd_2O_3 : protecting a Nd_2O_3 sample from hydration through surface fluoridation, *Langmuir*, 2000, **16**, 6961–6967.
457. W. Meyer, H. Nedel, Concerning the relationship between the energy constant epsilon and the quantum constant alpha in the conduction-temperature formula in oxydising semi- conductors, *Physikalische Zeitschrift*, 1937, **38**, 1014–1019.
- 458ka. H. Haspel, V. Bugris, Á. Kukovecz, Water-induced changes in the charge-transport dynamics of titanate nanowires, *Langmuir*, 2014, **30**, 1977–84.
459. S. Berber, Y.-K. Kwon, D. Tománek, Unusually High Thermal Conductivity of Carbon Nanotubes, *Physical Review Letters*, 2000, **84**, 4613–4616.
460. E. Pop, D. Mann, Q. Wang, K. Goodson, H. Dai, Thermal Conductance of an Individual Single-Wall Carbon Nanotube above Room Temperature, *Nano Letters*, 2006, **6**, 96–100.
461. W. Yi, L. Lu, Z. Dian-lin, Z. W. Pan, S. S. Xie, Linear specific heat of carbon nanotubes, *Physical Review B*, 1999, **59**, R9015–R9018.
462. J. Hone, M. C. Llaguno, M. J. Biercuk, A. T. Johnson, B. Batlogg, Z. Benes, J. E. Fischer, Thermal properties of carbon nanotubes and nanotube-based materials, *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 2002, **74**, 339–343.
463. T. Y. Choi, D. Poulidakos, J. Tharian, U. Sennhauser, Measurement of thermal conductivity of individual multiwalled carbon nanotubes by the 3- ω method, *Applied Physics Letters*, 2005, **87**, 93–96.
464. M. Gaillard, H. Mbtsi, A. Petit, E. Amin-Chalhoub, C. Boulmer-Leborgne, N. Semmar, E. Millon, J. Mathias, S. Kouassi, Electrical and thermal characterization of carbon nanotube films, *Journal of Vacuum Science & Technology B Microelectronics and Nanometer Structures*, 2011, **29**, 041805.
465. P. Puneet, A. M. Rao, R. Podila, Shape-controlled carbon nanotube architectures for thermal management in aerospace applications, *MRS Bulletin*, 2015, **40**, 850–855.
- 466ka. E. S. Bogy, B. Szilágyi, Á. Kukovecz, Surface pinning explains the low heat transfer coefficient between water and a carbon nanotube film, *Carbon*, 2016, **100**, 27–35.
467. M. Thiesen, K. Scheel, H. Diesselhorst, Density of water, *Wiss. Abhandl. Physik. Tech. Reichs.*, 1900, **3**, 1–70.
468. B. A. Kakade, Chemical control of superhydrophobicity of carbon nanotube surfaces: droplet pinning and electrowetting behavior, *Nanoscale*, 2013, **5**, 7011–7016.
469. S. Semenov, A. Trybala, R. G. Rubio, N. Kovalchuk, V. Starov, M. G. Velarde, Simultaneous spreading and evaporation: Recent developments, *Advances in Colloid and Interface Science*, 2014, **206**, 382–398.

470. A. K. H. Cheng, D. M. Soolaman, H.-Z. Yu, Evaporation of Microdroplets of Ethanol–Water Mixtures on Gold Surfaces Modified with Self-Assembled Monolayers, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, **110**, 11267–11271.
471. A. D. Eales, A. F. Routh, N. Dartnell, S. Goddard, Evaporation of Pinned Droplets Containing Polymer – An Examination of the Important Groups Controlling Final Shape, *AIChE J*, 2015, **61**, 1759–1767.
472. J. F. Davies, R. E. H. Miles, A. E. Haddrell, J. P. Reid, Influence of organic films on the evaporation and condensation of water in aerosol, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2013, **110**, 8807–12.
473. P. Deol, J. Heitman, A. Amoozegar, T. Ren, R. Horton, Quantifying nonisothermal subsurface soil water evaporation, *Water Resources Research*, 2012, **48**, W11503.
474. K. Stella, D. Bürstel, S. Franzka, O. Posth, D. Diesing, Preparation and properties of thin amorphous tantalum films formed by small e-beam evaporators, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2009, **42**, 135417.
- 475ka. R. Smajda, Á. Kukovecz, H. Haspel, Z. Kónya, I. Kiricsi, Buckypaper gas chromatograph: evaporation profile based identification of liquid analytes using multi-wall carbon nanotube films, in *IWEPNM XXI, Book of Abstracts*, 2007, PTH 48
476. S. Li, J. G. Park, R. Liang, C. Zhang, B. Wang, Effects of solvent immersion and evaporation on the electrical conductance of pre-stressed carbon nanotube buckypapers, *Nanotechnology*, 2011, **22**, 365706.
477. K. Kobashi, T. Villmow, T. Andres, L. Häußler, P. Pötschke, Investigation of liquid sensing mechanism of poly(lactic acid)/multi-walled carbon nanotube composite films, *Smart Materials and Structures*, 2009, **18**, 35008.
478. Y. Yao, K. K. Fu, S. Zhu, J. Dai, Y. Wang, G. Pastel, Y. Chen, T. Li, C. Wang, T. Li, L. Hu, Carbon Welding by Ultrafast Joule Heating, *Nano Letters*, 2016, **16**, 7282–7289.
479. L. G. MacDowell, M. Müller, Adsorption of polymers on a brush: Tuning the order of the wetting phase transition, *Journal of Chemical Physics*, 2006, **124**, 084907.
480. J. Laube, S. Salameh, M. Kappl, L. Maedler, L. Colombi Ciacchi, Contact Forces between TiO₂ Nanoparticles Governed by an Interplay of Adsorbed Water Layers and Roughness, *Langmuir*, 2015, **31**, 11288–11295.
481. S. J. Kowalski, A. Rybicki, Drying stress formation induced by inhomogeneous moisture and temperature distribution, *Transport in Porous Media*, 1996, **24**, 239–248.
482. Vernier Mini GC Plus Gas Chromatograph. <https://www.vernier.com/products/sensors/gc2-mini/> (Utolsó megtekintés 2017. március 23).