

A nanotechnológia múltja, jelene és jövője

The Past, the Present and the Future of Nanotechnologies

B. Nagy János

Namuri Egyetem, Belgium, janos.bnagy1@gmail.com

Abstract

Artists from the time of Mesopotamia or Egypt and in the Middle Ages astonished us with various coloured Stained-glass windows, prepared with the help of metal nanoparticles.

The paper will deal with zeolites, nanoparticles and carbon nanotubes. The latter will be developed more extensively, because we have founded the Nanocyl company, selling carbon nanotubes and it has become the best European company. One carbon nanotube is 100,000 times thinner than a human hair, it is very light – twice as light as aluminium –, its mechanical resistance is much higher than that of steel and it conducts electricity better than metal conductors. The use of carbon nanotubes is very important in nanotechnology. For example, with the help of coiled carbon nanotubes, the weight of a single nanoparticle can be measured, it is equal to one femtogram (10^{-15} gram). Carbon nanotubes are used in car spray painting to cancel the build-up of static electricity. With the help of carbon nanotubes, it is possible to decrease the velocity of flame propagation, when they are included in composite materials. Carbon nanotubes are also very good as sensors for toxic gases. Their uses will take up the most part of this paper.

The future of nanotechnology will be illustrated by nanomachines, by the lift between the Earth and the Moon, and by graphene (one single sheet of graphite). The use of carbon nanotubes will be evoked in waste water cleaning, in the production of drinking water from seawater.

Keywords: *nanoparticles, carbon nanotubes, coiled carbon nanotubes, nanotechnology.*

Összefoglalás

Már az ókori, mezopotámiai, egyiptomi, illetve a középkori művészek alkotásai, a különböző színű ablaküvegek is csodálatra készítettek, melyeket fémnanorészecskék segítségével állítottak elő.

A cikk röviden ismerteti a zeolitokat, a nanorészecskéket és a szénnanocsöveket. Ez utóbbiakat részletesen kifejthetjük, mivel megalapítottunk egy Nanocyl nevű céget, mely szénnanocsöveket árul, és a legjobb európai cég lett. Egy szénnanocső 100 000-szer vékonyabb, mint egy hajszál, nagyon könnyű – kétszer könnyebb, mint az alumínium –, nagy az ellenálló képessége – sokkal nagyobb, mint az acélé –, és vezeti az áramot, sokkal jobban, mint a fémek vezetői. A szénnanocsövek alkalmazása nagyon fontos a nanotechnológiában. Például csavaros nanocsövek segítségével sikerült megmérni egyetlen nanorészecske súlyát, ami egy femtogramm (10^{-15} gramm). Szénnanocsöveket használnak az autófestékben, mellyel megszüntetik a statikus elektromosságot. Szénnanocsövek segítségével le lehet csökkenteni a tűz terjedésének sebességét, ha kompozit anyagokba bevisszük. Veszélyes gázok érzékelésére szenzorok is nagyon jók a szénnanocsövek. Jelen cikkben az alkalmazási területét mutatjuk be.

A nanotechnológia jövőjét a nanogépek jellemzik; szó lesz a Föld és a Hold közötti liftről, a grafénről (egyetlen atomsíkból álló grafitlemez) és a valószínűleg a szénnanocsövek alkalmazására alapuló eljárásról, mely segít tengervízből ivóvizet gyártani és vizet tisztítani.

Kulcsszavak: *nanorészecskék, szénnanocsövek, csavaros szénnanocsövek, nanotechnológia.*

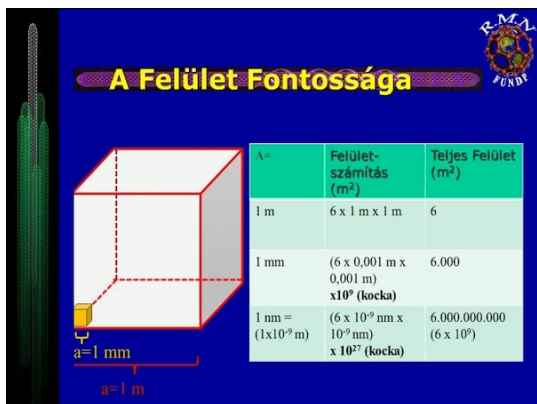
Eredmények és kiértékelés

A nanorészecskéknek két fő tulajdonságuk van: a nagyon nagy felület és a fizikai tulajdonságok, melyek a részecske méretétől függenek.

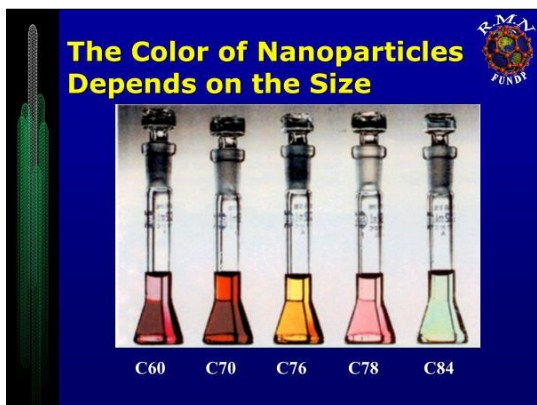
Az első ábra a felület fontosságát ismerteti. Induljunk ki egy 1 m élű kockából, ennek a térfogata 1 m^3 és a felülete 6 m^2 (1. ábra). Ha az élet 1000-rel osztjuk, 1 mm^3 térfogatú kockát kapunk, melynek a felülete 6 mm^2 . Mivel 1 000 000 000 kockát képezzünk a kiinduló kockából – az összterfogat nem változik –, az összfelület $6 \times 10^9 \text{ mm}^2$ vagy 6000 m^2 lesz.

Ha tovább osztjuk a kocka élet 1 000 000 000-szor, akkor 1 nm élű kockát kapunk. Az összfelület ebben az esetben $6000 000 000 (6 \times 10^9) \text{ m}^2$ lesz. Összegezve, amennyivel a kocka élet elosztjuk, ugyanannyival növekszik az összfelület.

A fizikai tulajdonságok változását a 2. ábra szemlélteti, mely a fullerénmolekulák – azaz a labda alakú, csak szénatomokat tartalmazó molekulák – színváltozását mutatja [1].



1. ábra. A felület fontossága



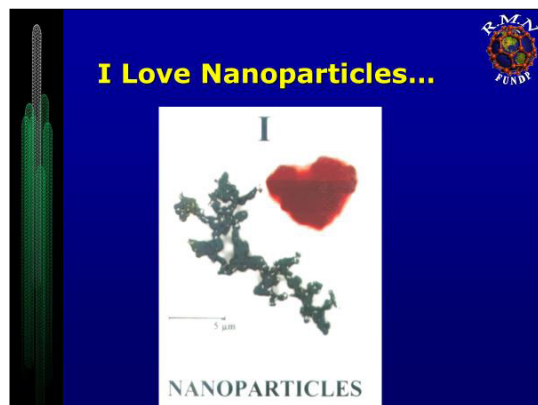
2. ábra. A nanorészecskék színe a részecske méretétől függ

A zeolitok alumino-szilikátok, melyek a természetben fordulnak elő vagy mesterségesen szintetizáltak [2]. Nanoszkópos barlangokból és csatornákból állnak (3. ábra). Felhasználhatók mint adszorbensek, ioncserélők, mert kationok semlegesítik az alumíniumhoz kötött negatív töltéseket, illetve mint katalizátorok. Akik autót vezetnek, biztosak lehetnek, hogy a benzinjük egyszer az életciklusa során zeolitokon is keresztülment, hogy a kőolaj hosszú láncait rövidre vágdalják.

A szervesetlen nanorészecskéket úgy lehet gyártani, hogy redukáljuk a mikroemulzióban feldolgozott fém kationokat, melyek oldódnak a vízből, szappanmolekulákból és szerves oldószerből álló mikroemulzióban [3]. Ugyanis a víz a szerves oldószerben diszperzál: a szappanmolekulák segítségével „nanokalitkákat”, nanocseppeket alkot, melyben a redukció hatására a fémionokból fémnanorészecskék keletkeznek, melyeket a szappanmolekulák stabilizálnak.



3. ábra. Természetes és szintetizált zeolitok



4. ábra. AgBr-nanorészecskék fraktálszerkezetet alkotnak (feketén), és a termodinamikai stabilitás irányítása során gömbös szerkezet felé tartanak (pirosan)

A **4. ábra** mutatja az AgBr-nanorészecskék gyártását két különböző környezetben. Az első esetben a kinetikai irányítás következtében az összeütköző részecskék fraktálszerkezetet alkotnak (az ábrán feketén). A második esetben a termodinamikai stabilitás irányítása a lehető legstabilisabb, a gömb képződése lép érvénybe. A reakciónak még nem lett teljesen vége, ezért egy közbelső állapotot, egy szív alakú szerkezetet kaptunk (az ábrán pirosan). Így ezt az ábrát úgy olvashatjuk, hogy „I love nanoparticles”.

Ami a nanotechnológia múltját illeti, egy nagyon szép, középkori színes ablakot mutatunk, ahol az ezüst nanorészecskék a sárga színt, a réz nanorészecskék a piros színt adják (**5. ábra**).

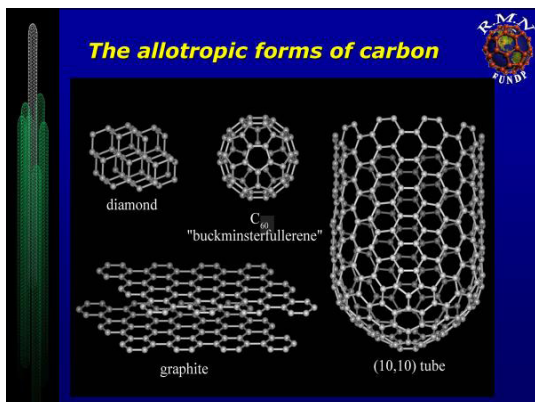
Ez bizonyítékkul szolgál arra, hogy a nanotechnológiát nem a 20. században találták fel.

A **6. ábra** a szén allotrop változatait szemlélteti.

A gyémántban a szénatomokat tetraédres kötések kötik össze a szomszédokkal. A gyémántnak szép színe van, és a legkeményebb anyagok egyike. Amikor a szénatomokat másik három széna-



5. ábra. Középkori színes ablak (Sainte Chapelle, Párizs, 12. század)



6. ábra. A szén allotrop változatai

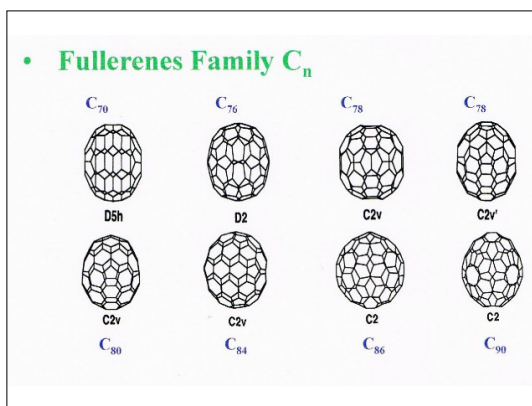
tommal kötik össze, síkfelületet képez a hatszögű gyűrűkkel. Ez a grafit, mely nagyon törekeny, mert a síkfelületek könnyen elcsúsznak egymáson. Ezt ismerjük a ceruzáról, mely könnyen eltörik. A fullerének csak szénatomokból álló labdák, és a szénnanocsöveket eleinte meghosszabbított fulleréneknek tekintették.

A **7. ábra** a fulleréncsalád néhány tagját mutatja [4].

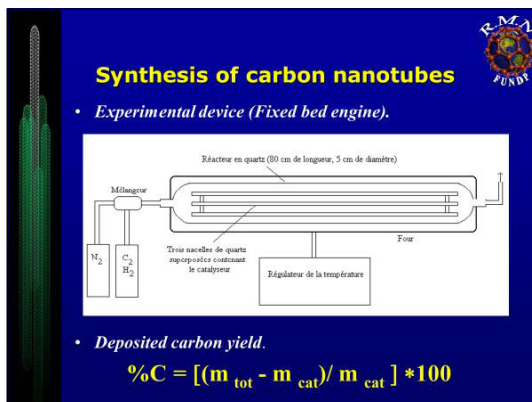
Bob Curl, Harry Kroto és Rick Smalley kémiai Nobel-díjat kaptak 1996-ban a C_{60} fullerén felfedezéséért.

A cikkben ezt követően a szénnanocsövek szintézisét és alkalmazását mutatjuk be.

Nagyon egyszerű módszerrel állítottuk elő a szénnanocsöveket. Egy szénhidrogén-vegyületet, például acetilént bontottunk el egy hordozóra leválasztott fémnanorészecskéken, nagy hőmérsékleten, azaz $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on. Általában Fe, Co és Fe-Co nanorészecskéket állítunk elő szilárd hordozókon, zeolitokon vagy szilikagélen. A módszert kémiai gőzfázisú leválasztásnak (CVD) nevezik (**8. ábra**).



7. ábra. A fullerének családja



8. ábra. Szénnanocsövek szintézise CVD-módszerrel

A reaktor kvarcból készült, és a katalizátort egy kvarcedénybe helyezve a reaktorba tesszük. A reagens szénhidrogént egy hordozó gázzal együtt – ami általában nitrogén – bevezetjük a reaktorba, de azt előzőleg már előmelegítettük. Kb. 20 perc reakció után 700 °C-on a reaktort lehűtjük szobahőmérsékletre, és kivesszük a szénnanocsöveket a katalizátorral együtt. A katalizátort és a fémnanorészecskéket HF-oldat segítségével feloldjuk, és így tiszta szénnanocsöveket kapunk.

A **9. ábra** több, ún. többfalú szénnanocsövet mutat, melyeket Co/szilikagél katalizátoron kaptunk. Egyesek, valamint csavaros nanocsöveket láthatunk [5].

Az **ábra** egy „nanohárfa” ábrázol, amely a saját alakja után kapta a nevét.

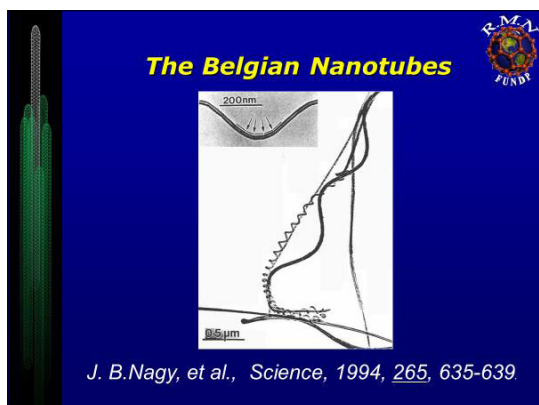
A **10. ábra** egy nagy felbontású transzmissziós elektronmikroszkópi képet mutat egy egyenes

és egy csavaros szénnanocsőről. A cső kb. 10 db koncentrikus csőből áll. A csavaros szénnanocsöveket a japán és dél-koreai tudósok „belga csöveknek” nevezték el, mivel mi szintetizáltuk ezeket először. A Nanocyl nevű céget azért alapítottuk, hogy a szénnanocsöveket nagy mennyiségben tudjuk gyártani.

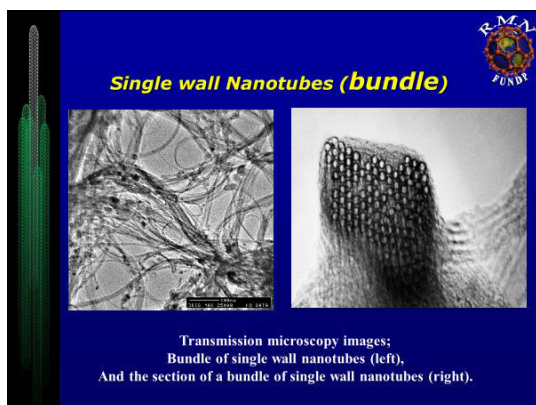
Egyfalú nanocsöveket is tudunk szintetizálni, melyek az erős van der Waals-vonzás következtében kötegeket alkotnak (**11. ábra**).

A szénnanocsöveket a nanotechnológiában is fel tudjuk használni. Sokkal vékonyabbak, mint a litográfiával készített keret, és így sokkal több elektromos vezetőt lehet ugyanabba a térfogatba helyezni (**12. ábra**).

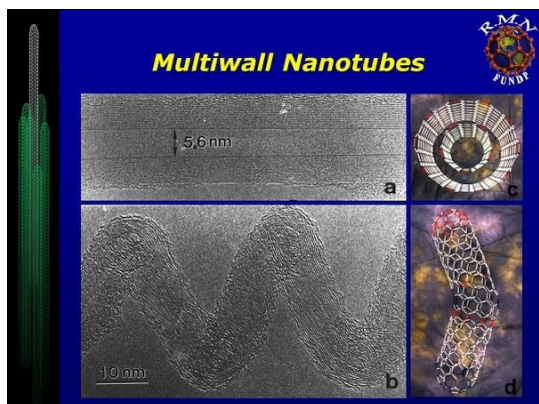
Az **1. táblázatban** összehasonlítjuk a szénnanocsövek tulajdonságait más ismert anyagokéival. Vékonyabbak, mint a szilíciumszálak, amelyeket a számítógépek mikroprocesszoraiban használnak.



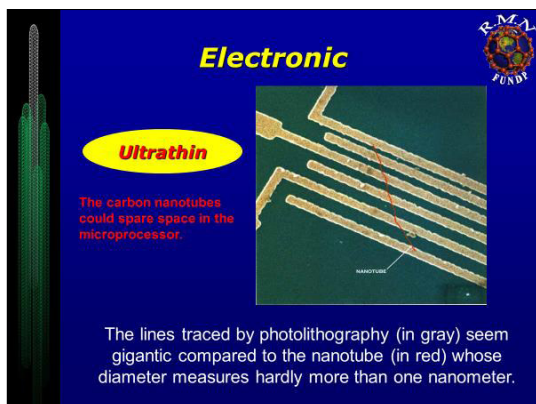
9. ábra. A „belga nanocsövek” egyik szép példánya, a „nanohárfa”



11. ábra. Egyfalú szénnanocsövek (SWNT), amelyek kötegeket képeznek











10. ábra. Nagy felbontású transzmissziós elektronmikroszkópi (TEM-) képek a többfalú nanocsövekről (MWNT), a lineáris (a) és a csavaros (b) formájúról



12. ábra. A nagyon vékony, egyfalú szénnanocső egy mikroprocesszorra helyezve

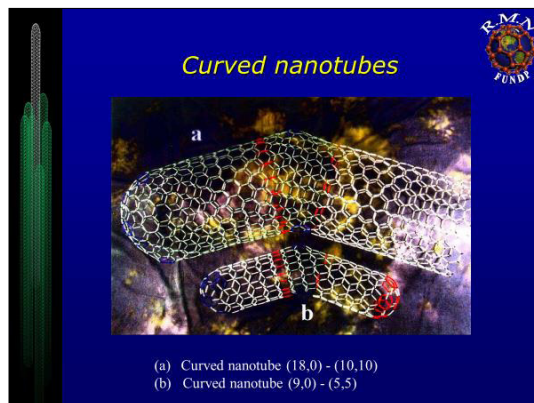
1. táblázat. Az egyfalú szénnanocső tulajdonságai

Nanotube Properties		
Properties	SWNTs	For memory
	SIZE 0.6 to 1.8 nm in diameter.	The lithography by electron beam can create broad lines of 50 nm and of some nm of thickness.
	DENSITY 1.33 to 1.40 g/cm ³ .	Aluminium has a density of 2.7 g/cm ³ .
	STRENGTH 45 billion Pascal.	The strongest steel alloys break at approximately two billions of Pascal.
	ELASTICITY They can be strongly curved without irreversible deformation.	Metals and the carbon fibers are fractured at the limits between the grains.
	CURRENT TRANSPORT Estimated at one billion A/cm ² .	The copper wire roasts at approximately one million A/cm ² .
	FIELD EMISSION They can activate phosphorus with a tension ranging between 1 and 3 volts when the electrodes are distant by 1 μm.	Molybdenum tip requires electric fields from 50 to 100 volts per micrometer and have very limited life time.
	HEAT TRANSFER It would be 6000 W/m.K at ambient temperature.	A quasi pure diamond transmits 3320 W/m.K.
	THERMAL STABILITY Stable up to 2800 °C in vacuum and to 450 °C in air.	The metal wire of micro chips melts between 600 and 1000 °C.

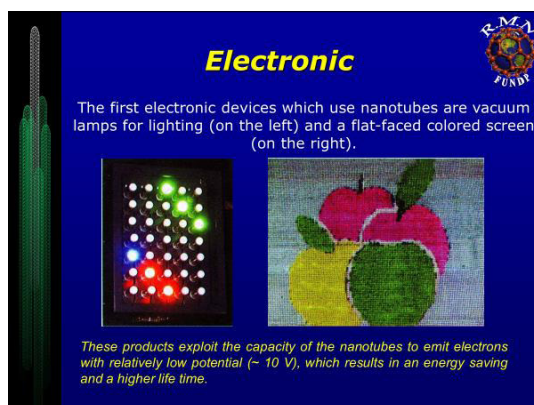
Kétszer olyan könnyűek, mint a megfelelő méretű alumínium, amely fémet a repülőgép-alkatrészekben használnak. A szénnanocsővek mechanikai ellenállása nagyobb, mint az acélé, és jobban vezetik az áramot, mint az ismert fémvezetők.

Könnyen kibocsátanak elektronokat, és emiatt már használják is őket az autófestékekben, hogy eltüntessék a statikus elektromosságot az autó felületéről. Nagyon hajlékonyak, és visszanyerik a kiindulási állapotukat, amint a deformáló erő megszűnik. Hővezető képességük kétszer olyan jó, mint a máig ismert legjobb hővezetőké. A hőstabilitásuk nagyon nagy: légüres térben stabilak 2800 °C-ig, de levegőn már 450 °C fokon oxidálódnak. A fém mikrochipek is már 600 °C és 1000 °C fok között olvadnak.

A 10. ábra két koncentrikus csövet szemléltet egy többfalú nanocsőben. Nézzük meg most közelebbről a csavaros nanocsőveket, melyeket a 13. ábra mutat. Két különböző struktúrát különböztethetünk meg, melyeket a hatos gyűrűk képeznek. Amikor a hatos gyűrűk oldalai merőlegesek a cső tengelyére, ez egy fémvezető, és amikor a hatos gyűrűk oldalai párhuzamosak a cső tengelyével, ez egy félvezető. Ezért ezeket a görbe nanocsőveket a nanotechnológiában úgy



13. ábra. Csavaros nanocsővek

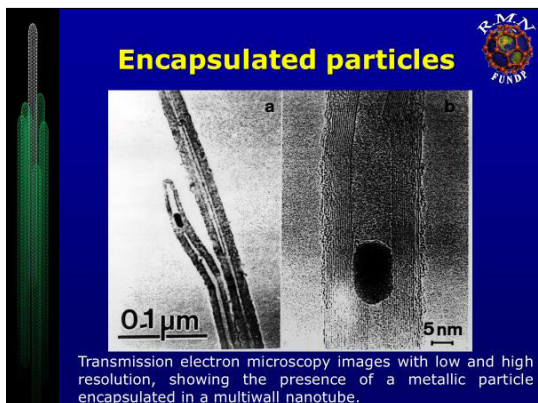


14. ábra. Példa a szénnanocsővek fénykibocsátó tulajdonságaira

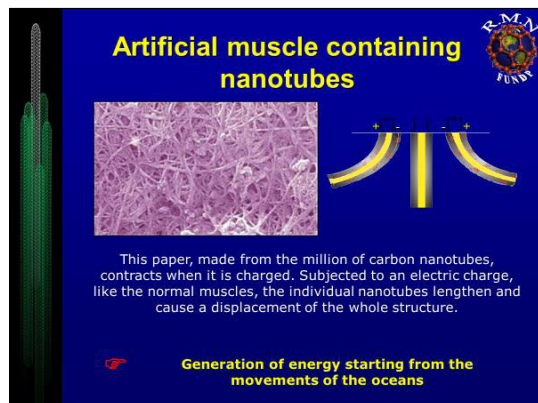
használhatjuk, mint kapcsolókat, mivel az egyik esetben átengedik az áramot, viszont megállítják a másikkban.

Az elektronkibocsátó tulajdonságokat fényforrásokban és a vékony színesítévképernyőkben használhatjuk (14. ábra). Csakugyan, az első izólámpákban („villanykörtékben”) szénszállakat alkalmaztak, de mivel rövid életűek voltak, volfrámmal helyettesítették mind a mai napig. Most pedig újra a szénhez nyúlhatunk vissza, mert a szénnanocsővek élettartama sokkal hosszabb.

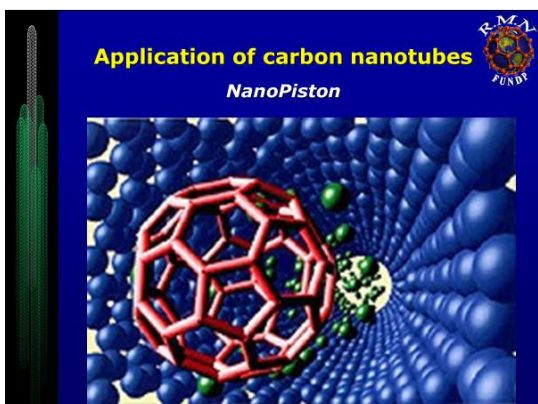
A katalizátorok fémnanorészecskéi néha a nanocső belső csővébe záródnak (15. ábra). Az ábra azt is mutatja, hogy a nanocsővek végei zártak. Gyenge oxidációval ki lehet nyitni, és így adsorbensként lehet használni. Így tudunk mérgező gázokat kivonni: a szénnanocsővek kb. 1000-szer jobban adszorbeálják a dioxint, mint a ma ismert összes többi adszorbens. A nyitott állapotban a nanocsőveket szenzor gyanánt is felhasználhatjuk, mert az áramvezető képességük nemcsak a gáz minőségétől függ, hanem a mennyiségétől is.



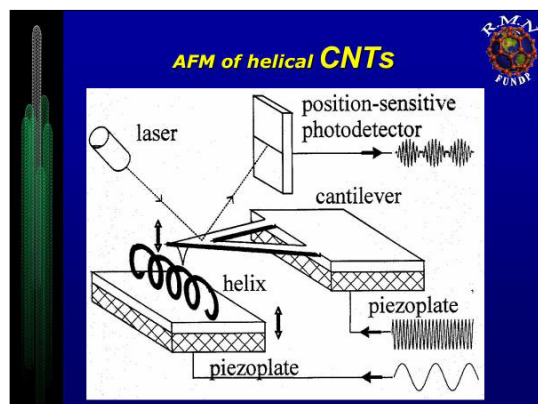
15. ábra. A nanocső belsejébe zárt fémrészecskék



17. ábra. Műizom szénnanocsővekkel



16. ábra. Példa egy különleges alkalmazásra: a nanodugattyú



18. ábra. Atomierő-mikroszkópos kísérlet a csavaros többfalú nanocsővel

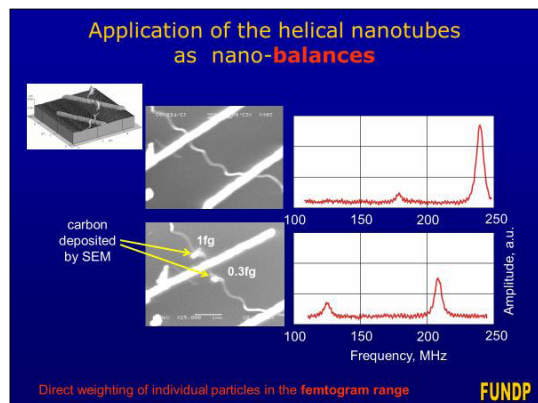
Nanodugattyúnak is felhasználhatjuk a szénnanocsőveket. A 16. ábra mutatja, amint egy fullerénmolekula tolja a többi molekulát egy többfalú nanocső belső csövében.

Műizmot is elő lehet állítani nanocsővek segítségével (17. ábra).

Két szénnanocsőből álló lapot egy hajlékony, szigetelő műanyaglapra ragasztunk. Az egyik lapra pozitív töltést viszünk fel – ezért a kötéstávolságok lecsökkennek –, míg a másikat negatív töltéssel töltjük; így itt a kötéstávolságok megnőnek. Ennek következtében a lap elhajlik, ami megfelel az izom mozgásának. Megfordítva, elektromos áramot tudunk képezni, ha meghajlítjuk a lemezt, pl. a tenger áramlása következtében. Ezt a kísérletet végre is hajtották Lisszabonban, Portugáliában.

A „nanoceruzát” is föltalálták, ahol szénnanocsővel írtak egy szilíciumlemezre [6].

Mi készítettük el az első „nanomérleget” csavaros nanocsővek segítségével (18. és 19. ábrák).



19. ábra. A csavaros szénnanocsővel létrehozott „nanomérleg”

Egy többfalú, csavaros nanocsövet helyezünk az atomierő-mikroszkóp piezolapjára. A konzolos rugó hegyével a nanocsövet ütögetjük (18. ábra). Megmérjük az alapvető frekvenciákat a MHz-tartományban (19. ábra).

Amikor egy nanorészecskét ráhelyezünk a csavaros nanocsőre, az alapvető frekvenciák lecsökkennek a súly megnövekedése miatt. A frekvenciakülönbségekből ki lehet számítani az egyetlen nanorészecske tömegét: ez a femtogramm tartományába (10^{-15} gramm) esik.

Nanorugót is lehet gyártani, ha a csavaros nanocső egyik végét felfüggesztjük [7]. Meg lehet mérni a rugalmassági állandót, mely a TPa-tartományba esik. Ha elektromos áramot vezetünk be a csavaros nanocsőbe, erős mágneses teret észlelhetünk, ez a „nanoszolenoid” [8].

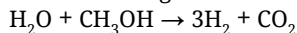
Nagyon érdekes az összetett anyagok készítése. A nanocsöveket jól kell disperzálni, hogy minél jobb legyen a polimerláncok és a szénnanocsövek közti kölcsönhatás (20. ábra) [9].

A nanocsövek jelenléte okozza a lángkésleltető hatást az összetett anyagokban. A szénnanocsövek egyedül nem okoznak lángkésleltető hatást a polimerben (21. ábra bal oldali kép). Ha réteges szilikátot adunk a polimerhez, a lángkésleltető

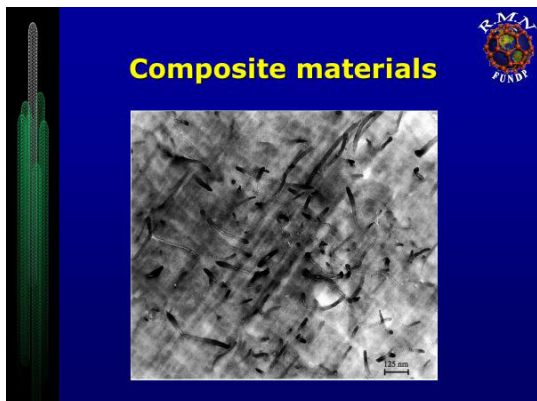
hatás javul (21. ábra középső kép). Az X jelölés a réteges szilikátot jelzi. Ha viszont a szénnanocsövet és a réteges szilikátot is dispergáljuk a polimerben, a szinergikus hatás következtében az eredmény kiváló (21. ábra jobb oldali kép) [10].

A szénnanocsöveket fűtőanyagcellákban is fel lehet használni, ahol a membrán nanocsövekből áll, és elősegíti a hidrogénatomok diffúzióját az oxigénmolekulák felé, melyeket redukálnak, és így elektromos áram termelődik (22. ábra). A fűtőanyagcellák nagyon fontosak lettek napjainkban, mivelhogy a villanyautók segítik a CO_2 lecsökkentését.

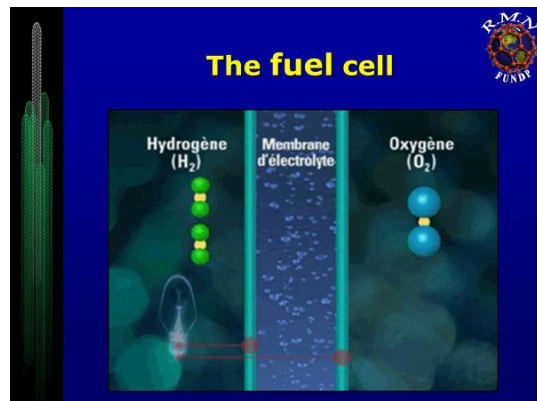
Hidrogéngázt könnyen elő lehet állítani víz és metanol heterogén katalitikus reakciójából:



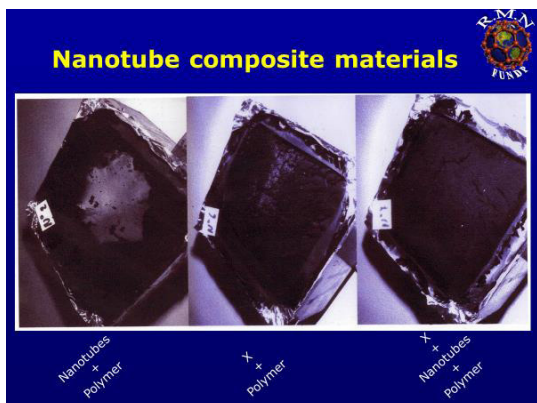
A nanotechnológia jövője könnyen szemléltethető Jean-Pierre Sauvage professzor nanogépén keresztül, melyért kémiai Nobel-díjat nyert 2016-ban, illetve a Föld és a Hold közötti liften, melyet Rick Smalley, az 1996-os év kémiai Nobel-díjasa képzelt el (23. ábra).



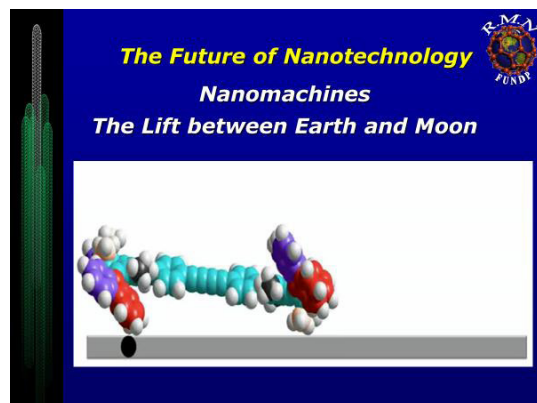
20. ábra. Diszperzió az összetett anyagokban



22. ábra. Fűtőanyagcella, melyben az elektrolit membrán szénnanocsövekből áll



21. ábra. Példa az összetett anyagokban kialakítható, lángkésleltető hatásra



23. ábra. A nanotechnológia jövője

A grafén (egyetlen atomsíkból álló grafit) gyorsan fejlődő fejezetet alkot mind a kémiában, mind a fizikában. Új szenzorokat találnak a mérgek gázok kimutatására. A tudományos irodalomban a szennyvíz tisztítására egyre többen használnak szénnanocsöveket [11], valamint arra, hogy a tengervízből ivóvizet lehessen előállítani [12].

Szakirodalmi hivatkozások

- [1] Baggott J.: *Perfect symmetry. The accidental discovery of Buckminsterfullerene*. Oxford University Press, 1996.
- [2] B. Nagy J., Bodart P., Hannus I., Kiricsi I.: *Synthesis, characterization and use of zeolitic micro-porous materials*. DecaGen Ltd., Szeged, Hungary, 1998.
- [3] B. Nagy J., Barette D., Fonseca A., Jeunieu L., Monnoyer Ph., Piedigrosso P., Ravet-Bodart I., Verfaillie J.-P., Whatelet A.: *Nanoparticles in microemulsions: a general approach*. In: *Nanoparticles in solids and solutions*. (szerk. Fendler J. H., Dékány I.) NATO ASI Series, 3. High Technology, – Vol. 18. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1996.
- [4] *In Building on fullerenes*. Nature, 363. (1993) 60–63.
- [5] Amelinckx S., Zhang X.B., Bernaerts D., Zhang X. F., Ivanov V., B. Nagy J., Lucas A. A., Lambin Ph.: *A formation mechanism of catalytically grown helix shaped graphite nanotubes*. Science, 265/5172. (1994) 635–639.
<https://doi.org/10.1126/science.265.5172.635>
- [6] Dai H., Franklin N., Han J.: *The high aspect – ratio nanopencil takes advantage of the small nanotube electrode size*. Applied Physics Letters, 73. (1998) 1508–1510.
<https://doi.org/10.1063/1.122188>
- [7] Bernaerts D., Zhang X. B., Zhang X. F., Amelinckx S., Van Tendeloo G., Van Landuyt J., Ivanov V., B. Nagy J.: *Electron microscope study of coiled carbon tubules*. Philosophical Magazine A, 71. (1995) 605–630.
<https://doi.org/10.1080/01418619508244470>
- [8] Volodin A., Van Haesendonck C., Terbiainen R., Ahlskog M., Fonseca A., B. Nagy J.: *AFM detection of mechanical resonances of coiled carbon nanotubes*. Applied Physics, A72. [Suppl] (2001) S75–S78.
<https://doi.org/10.1007/s003390100644>
- [9] Coleman J. N., Cadek M., Blake R., Nicolosi V., Ryan K. P., Belton C., Fonseca A., B. Nagy J., Gun'ko Y. K., Blau W. J.: *High-performance nanotube-reinforced plastics understanding the mechanism of strength increase*. Advances in Functional Materials, 14/8. (2004) 791–798.
<https://doi.org/10.1002/adfm.200305200>
- [10] Peeterbroeck S., Alexandre M., B. Nagy J., Pirlot C., Fonseca A., Moreau N., Destrée A., Philippin G., Delhalle J., Mekhalif Z., Sporken R., Beyer G., Dubois Ph.: *Polymer – layered silicate – carbon nanotube nano-composites: unique nanofiller synergistic effect*. Composites Science Technology, 64/15. (2004) 2317–2323.
<https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2004.01.020>
- [11] De Luca P., B. Nagy J.: *Treatment of water contaminated with Reactive Black-5 Dye by carbon nanotubes*. Materials, 13. (2020) 5508.
<https://doi.org/10.3390/ma13235508>
- [12] Grosso V., Vuono D., Bahattab M. A., Di Profio G., Curcio E., Al-Jilil S.A., Alsubaie F., Alfife M., B. Nagy J., Drioli E., Fontananova E.: *Polymeric and mixed matrix polyimide membranes*. Separation Purification Technology, 132. (2014) 684–696.
<https://doi.org/10.1016/j.cossms.2004.09.003>