

# Többfalú szén nanocsövek előállítása és széleskörű felhasználása az Alkalmazott Nanocső Technológia kutatócsoportban

FEJES Dóra,<sup>a</sup> RÉTI Balázs,<sup>a</sup> NÉMETH Krisztián,<sup>a</sup> BERKI Péter,<sup>a</sup> NÉMETH Zoltán<sup>a</sup> és  
HERNÁDI Klára<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>Szegedi Tudományegyetem, Alkalmazott és Környezeti Kémia Tanszék, Rerrich Béla tér 1., 6720 Szeged, Magyarország

## 1. Bevezetés

A Szegedi Tudományegyetem Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszékén működő, Hernádi Klára által vezetett Alkalmazott Nanocső Technológia (Applied Nanotube Technology, ANT) kutatócsoport – hazai és külföldi partnerekkel kiegészülve – már lassan 20 éve foglalkozik különböző formájú szén nanocsövek szintézisével, valamint szén nanocső-alapú kompozitanyagok előállításával, és azok széleskörű felhasználási lehetőségeinek vizsgálatával. Cikkünk e csoport munkáját kívánja röviden bemutatni.

## 2. Az ANT-csoport munkájáról

### 2.1. Szén nanocsövek szintézise

A szén nanocső nem más, mint egy tökéletes hengerré csavart, egyetlen atom vastagságú grafitréteg, azonban sokféle, eltérő tulajdonságú szén nanocső létezik. A többfalú szén nanocsövek (Multi Walled Carbon NanoTube, MWCNT) több koncentrikusan elhelyezkedő egyfalú szén nanocsőből állnak. Elsőként Iijima 1991-ben számolt be a többfalú szén nanocsövek létezéséről.<sup>1</sup> A felhasználáshoz nagyon jól definiált tulajdonságokkal, morfológiával kell rendelkeznie az anyagnak, így a gyakorlati alkalmazás szükséges feltétele általában a szelektív szintézis.

A Szegedi Tudományegyetem Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszékén 1995 óta folynak kutatások a szén nanocsövek katalitikus szintézisének területén. A szén nanocsöveket sokféle módszerrel elő lehet állítani, a legelterjedtebb módszer a szén nanocsövek szintézisére a széntartalmú vegyületek jellemzően néhány nanométeres fém nanorészecskén - általában kobalt, nikkel vagy vas -<sup>2</sup> történő katalitikus bontása. A CCVD (Catalytic Chemical Vapor Deposition) eljárás lényege, hogy valamilyen hordozós fémkatalizátor jelenlétében nem túl magas hőmérsékleten (általában 700–900 °C) bontanak szénhidrogént, nagyon gyakran acetilént.<sup>3</sup> A CCVD technikával a többi módszerhez képest relatíve alacsony hőmérsékleten lehet előállítani szén nanocsöveket. Ezek szerkezete azonban – gyakran feltehetőleg éppen az alacsony előállítási hőmérséklet miatt – kevésbé tökéletes, sok „hibahelyet” tartalmaznak. A szén nanocsövek morfológiájuk szerint nemcsak egyenesek,<sup>4</sup> hanem bambuszszerűek<sup>5</sup> és spirálisak is lehetnek.<sup>6</sup> Ez utóbbiak előállítása - jelenlegi ismereteink szerint - kizárólag CCVD módszerrel történhet. Szelektív szintézisük mind a mai napig világszerte jelentős kihívás a kutatók számára. Kísérleteink során az ammónia-oldattal (25%) történő nagyenergiájú nedves őrléssel (golyósmalomban) előállított

katalizátorok hatékonyabbnak bizonyultak a spirális szén nanocső növesztésben,<sup>6</sup> mint az impregnálással készültek.

### 2.2. Szén nanocső alapú nanokompozitok előállítása

A kompozitanyagok olyan heterogén rendszerek, melyeket két vagy több eltérő kémiai összetételű (és morfológiájú) anyag kombinációjával hoznak létre úgy, hogy az egyik alkotót (vagy alkotókat) egy mátrix-anyagba diszpergálják. A folytonos mátrix a diszperz fázist teljesen körbeveszi, és magába foglalja, épp ezért a két fázis határfelülete döntő fontossággal bír a kialakult kompozit tulajdonságainak szempontjából.

Ezen keverékanyagok előállításának célja nem más, mint hogy valamely alkotóelem hasznos tulajdonságát felerősítsük, vagy bizonyos esetekben új, az eredeti alkotókra nem jellemző tulajdonságokkal bíró anyagot állítsunk elő. A legtöbb esetben a kompozitok létrehozásával a kiindulási anyagok mechanikai tulajdonságainak (pl. merevség, keménység) javítása a cél (pl. szénszállakkal erősített műanyagok), de akár az elektromos- vagy hővezetőképesség is nagymértékben befolyásolható.

Az utóbbi időkben egyre több kémiai kutatás foglalkozik a szén nanocsövek, és a különböző polimerek (pl. polietilén, polipropilén, stb.) vagy fém-oxidok (pl. ón-dioxid, titán-dioxid, stb.) kombinációjával létrehozott nanokompozitok előállításával.<sup>8</sup> A szén nanocsövek kiválóan alkalmazhatók diszperz részként a kompozit-szintézis során, mivel a rugalmassági modulusuk, illetve a hosszúság/átmérő arányuk is igen kedvező, a legtöbb reakciókörülmény között inerte, valamint kémiai és mechanikailag is igen stabilak. Speciális elektromos tulajdonságaik is kiemelkedő fontosságúak pl. fém-oxidokkal történő kombinációjukkal létrehozott bevonatos kompozitok készítése esetén. Fontos azonban megemlíteni, hogy az előállítás során használt nanocsövek felületének minél tisztábbnak kell lennie, ugyanis az esetleges szennyezők – mint például az amorf szén – meggátolhatják, hogy erős kölcsönhatás alakuljon ki a szén nanocső és a mátrix között, ezáltal nem megfelelő stabilitású terméket eredményezve.

A kompozitok egyik csoportja az ún. bevonatos anyagok, melyek esetében például az alapanyagra felvitt szerves réteg segítségével a kialakult termék felületének nedvesíthetősége sokkal jobb lesz, mint a kiindulási anyagoké. Előállításukhoz leggyakrabban az impregnációs vagy szol-gél módszert, illetve az autoklávban történő hidrotermális/szolvotermális szintézist alkalmazzák.

\* Tel.: +36-62/544-626; fax: +36-62/544-619 ; e-mail: hernadi@chem.u-szeged.hu

Az impregnálás lényegében a fémtartalmú prekuzornak a nanocsövek felületére való felvitelét jelenti. Első lépésként a szintézis során használt prekuzort – az előállítani kívánt termék tömegarányából visszaszámolt mennyiségben – oldatfázisba kell vinni, majd a kompozit mátrix-anyagával – amiből előtte a megfelelő oldószerben ultrahangos rázatás segítségével finom szuszpenziót kell készíteni – el kell keverni úgy, hogy minél homogénebb keveréket kapjunk. Ezután a kapott keveréket melegíteni kell, és a bepárlás során a hordozófolyadék eltávolításra kerül, miközben a prekuzor megtapad a mátrix felületén.<sup>8</sup> Ennek a technikának nagy előnye, hogy az anyagok előállítása alacsony hőmérsékleten (szobahőmérséklet) történhet, valamint lehetőség van organikus és inorganikus vegyületek beágyazására egyaránt. A bepárlást követően a kapott terméket legalább 24 órára szárítószekrényben kell helyezni az összes oldószermaradvány eltávolítása céljából, majd a kompozit-anyag végső kialakítása magasabb hőmérsékleten történő hőkezeléssel (általában 300-400°C-on, de esetenként akár 1000°C-on is) fejeződik be.

A szolvo- vagy hidrotermális módszer szintén igen népszerű technika nanoszerkezetű anyagok előállítására. Első lépésként általában a prekuzor-anyagból (a megfelelő oldószer segítségével) oldatot készítenek, majd ezt követően egy teflonbetétes acél autoklávban összekeverik a prekuzor-oldatot a mátrix-anyagból készített szuszpenzióval. A lezárt autoklávot kemencébe helyezve a megfelelő hőmérsékleten lejátszódik a kompozit-szintézis. Az eljárás legfőbb előnye az, hogy jól alkalmazható a legtöbb szilárd anyagra, ugyanis elegendően nagy nyomáson és hőmérsékleten a megfelelő oldószer segítségével szinte bármely anyag oldatba vihető.<sup>9</sup> E technika esetében is a kompozit-anyag végső kialakítása általában hőkezeléssel fejeződik be.

A szén nanocső-alapú fém-oxidos nanokompozitoknak számos felhasználási lehetősége létezik. Nagymértékben kutattott például az efféle anyagoknak a fotokatalízisben történő alkalmazási lehetőségei,<sup>10</sup> valamint különböző kémiai vagy biológiai szenzorokhoz való felhasználhatóságuk is.<sup>11</sup> Azt, hogy a szintézis során milyen morfológiájú felületi réteget alakítanak ki, nagymértékben befolyásolhatja az előállított termék jövőbeli felhasználása is, mivel ettől függően kialakítható szeparált (nano)részecskékel történő borítás,<sup>12</sup> valamint teljesen homogén felületi bevonat.<sup>8,13,14</sup>

Kutatócsoportunk sikeresen kombinálta már a többfalú szén nanocsöveket számos fém-oxiddal (pl. ZnO, TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).<sup>8,10-14</sup> Ezen anyagok előállításához általában valamilyen halogéntartalmú (pl. InCl<sub>3</sub>, WCl<sub>6</sub>, SnCl<sub>4</sub>·xH<sub>2</sub>O) vagy épp szerves prekuzort (pl. Ti(OiPr)<sub>4</sub>, Zn(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O) használtunk. Kijelenthető, hogy bár minden ilyen jellegű kompozit esetében hasonló előállítási módszereket alkalmaztunk, nincs egy teljesen egységes módszer, eltérő szintézisparaméterek (pl. tömegarány, oldószer, hőkezelési hőmérséklet, stb.) szükségesek a különböző fém-oxidok felviteléhez a szén nanocsövek felületére. Kompozit-anyagaink jellemzésére számos, az anyagkutatásban széleskörűen használt technikát alkalmazunk, úgymint elektronmikroszkópokat (TEM és SEM), Raman-mikroszkópot, röntgendiffraktometriát (XRD), energiadiszperzív röntgenanalízist (EDX), valamint termogravimetriás vizsgálatot (TG) és fajlagos felület-

meghatározást (BET) is. Az általunk előállított szén nanocső alapú kompozitanyagok nagy lehetőséget hordoznak magukban, mind a jövőbeli gáz-szenzorok tesztelése,<sup>11</sup> mind pedig a katalízis területén.<sup>12</sup>

### 2.3. Szén nanocső alapú polimer mátrixú kompozitok szintézise

A műanyagok széles körben használatosak kompozitok előállításánál, melyek a műszaki célú szerkezeti anyagok legkorszerűbb csoportját képezik. A szerkezeti elemek terhelése nem minden esetben azonos a tér minden irányában. Az igénybevétel jól meghatározott irányban vagy irányokban, meghatározott erővonalak mentén jelentkezik. Ezért előnyös és fontos a homogén anyagok megerősítése nagy szilárdságú anyagokkal.

A polimer mátrix módosítása sok esetben szervesen vegyületek beépítésével történik. A polimer technológiában gyakran alkalmaznak úgynevezett töltőanyagokat, hogy csökkentsek például a poliészter gyanta zsugorosodását, befolyásolják a gélesedési és kikeményedési időt valamint befolyásolják a kikeményedett gyanta mechanikai tulajdonságait. A polimerek tulajdonságainak növelése többfalú szén nanocsövek segítségével is lehetséges. A szén nanocsövek rugalmassági modulusuk mellett kedvező átmérő – hossz aránnyal rendelkeznek, ezért a polimer kompozitok egyik ígéretes adalékának számítanak. A szén nanocsövek segítségével például elektromosan vezetővé tehetik a különböző szigetelő polimereket.<sup>15,16</sup> Azonban a többfalú szén nanocsövek mechanikai tulajdonságait a gyakorlatban nem mindig könnyű kihasználni a különleges alakjuk és a köztük ható Van der Waals erők miatt. A szén nanocsövek erősen apoláros jellegű anyagok, felületük nem tartalmaz funkcionális csoportokat, amelyek kölcsönhatásba léphetnének a polimerrel, ezért a polimer mátrix és a szén nanocső közötti megfelelő kölcsönhatás érdekében a többfalú szén nanocsövek felületét kémiai vagy fizikai úton meg kell változtatnunk. Tehát a kompozitok előállításának alapvető feltétele a szén nanocsövek homogén eloszlása a mátrixban. A szén nanocsövek diszperziójának növelésével elkerülhető az agglomerátumok képződése, ezáltal a többfalú szén nanocső – polimer kompozitok mechanikai tulajdonságainak romlása.

Kutatócsoportunk többek között többfalú szén nanocsövek szervesen-oxid kompozitjainak műanyag töltőanyagként való alkalmazásával foglalkozik. A műanyagiparban az egyik legnépszerűbb töltőanyag a kémiailag rendkívül inert talkum ([Mg<sub>3</sub>(Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>)]). A magnézium-szilikát hidroxid nem oldódik vízben, savban és lúgban sem, ezért felvittele ebben a formában a szén nanocsövek felületére nem lehetséges. Kísérleteink során azon magnézium és szilícium tartalmú prekuzorok megtalálása a cél, melyek vízben vagy szerves oldószerben jól oldódnak, ezáltal lehetőség nyílik a szén nanocsövek felületén a SiO<sub>2</sub>-MgO bevonat kialakítására, megkönnyítve ezzel a többfalú szén nanocsövek polimer mátrixba bekeverését.<sup>17</sup>

A többfalú szén nanocsövek felületén az SiO<sub>2</sub>-MgO réteget szol-gél valamint szolvotermális eljárással állítottuk elő. Kísérleteink során 5g össztömegű mintából indultunk ki, melynek szén nanocső tartalmát 1-15 tömegszázalék között változtattuk. Szilícium prekuzorként tetraetil-

ortoszilikátot, magnéziumforrásként magnézium-klorid hexahidrátot ( $\text{MgCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ ), magnézium-nitrát hexahidrátot ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ ) valamint magnézium-etoxidot ( $\text{MgO}_2\text{C}_4\text{H}_{10}$ ), oldószerként metanol alkalmaztunk. A szol-gél szintézis első lépéseként a többfalú szén nanocsöveket metanolban 15 percig ultrahangos szonikáló kád segítségével felszuszpendáltuk. Következő lépésként az oldószerben előzetesen feloldott prekursorokat állandó kevertetés mellett lassan csepegtetve adagoltuk a többfalú szén nanocső szuszpenzióhoz. Ezt követően a szuszpenziót 2 órán keresztül szobahőmérsékleten kevertettük, majd az oldószer 65°C-on elpárologtattuk. A szolvotermális eljárás során a többfalú szén nanocső-prekursor szuszpenziót egy 150 ml-es teflonbetétes acélautoklávba töltöttük, majd 24 órára 120°C-on szárítószekrénybe helyeztük. A 24 óra elteltével mintáinkat vákuumszűrő segítségével leszűrtük, végül 65°C-on szárítószekrényben kiszáritottuk. Mintáinkat a szintéziseket követően 4 órán át 400°C-on statikus kemencében, levegő atmoszférában hőkezeltük, annak érdekében, hogy a szén nanocsövek felületén lévő szervesetlen kristályos réteg kialakulhasson. Ezt követően nanokompozitjainkat transzmissziós elektronmikroszkópos- és pásztázó elektronmikroszkópos, röntgendiffrakciós (XRD), és Raman spektroszkópiás technikákkal vizsgáltuk.

Az elektronmikroszkópos vizsgálatokból kiderült, hogy a szol-gél technikát és  $\text{MgCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$  prekuzort alkalmazva kísérleteink nem voltak sikeresek. A többfalú szén nanocsövek felületén nem figyeltünk meg homogén bevonatot. A szén nanocsövek többsége fedetlen maradt, csak az 1 és 10 tömegszázalék szén nanocsövet tartalmazó mintáink felületén figyeltünk meg szegregált nanorészecskéket a szén nanocsövek felületén. Ugyanez nem volt elmondható a  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$  és a  $\text{MgO}_2\text{C}_4\text{H}_{10}$  prekuzorokkal készített mintáink esetében. Az elektronmikroszkópos felvételek alapján ezen mintáinkban már nem figyeltünk meg fedetlen szén nanocsöveket. A többfalú szén nanocsövek részleges vagy teljes befedettsége volt megfigyelhető. Hasonló eredményeket figyeltünk meg a szolvotermális eljárással készült mintáink elektronmikroszkópos felvételein, ahol mintáink szintén nem tartalmaztak csupasz szén nanocsöveket. A képződött szervesetlen oxidréteg kristálytani jellemzésére röntgendiffrakciós vizsgálatokat végeztünk. A röntgendiffraktogramon a többfalú szén nanocső reflexiói mellett nagyon jól megfigyelhetőek voltak a szilícium-dioxidra és a magnézium-oxidra jellemző reflexiók.

Kísérleteink utolsó lépéseként nanokompozitjainkat egy Brabender GNF106/2 típusú keverő segítségével olvadékkveréses módszerrel polietilén polimerbe kevertük. A bekeverés során az 50 gramm polimerbe a 0,5 gramm többfalú szén nanocsövet 5 perces keverési idő, 40 fordulat/perces motorsebesség és 180°C-os olvasztási hőmérsékletet megválasztásával kevertük be. Az 5 perces keverési idő elteltével a mintatartóból eltávolítottuk a polimer ömledéket, majd azt egy prés segítségével 115×115×1 mm-es formákba préseltük. Az elkészült többfalú szén nanocső/polimer kompozitjainkat pásztázó elektronmikroszkóppal vizsgáltuk, mely felvételeken nagyon jól látható, hogy kísérleteink sikeresek voltak.

A jövőben dinamikus mechanikai analízis illetve szakítópróba módszerekkel kívánjuk vizsgálni a többfalú szén nanocső/polietilén kompozitjaink mechanikai tulajdonságait.

#### 2.4. Szén nanocsövek és nanokompozitok felhasználása a fotokatalízis területén

Napjaink környezeti problémáinak megoldása egyre sürgetőbb és fontosabb, így megfelelő és hatékony eljárások, technológiák használata igen fontos. Kulcskérdés a vizekben és levegőben lévő szerves szennyezőanyagok ártalmatlanítása. A folyton szigorodó előírások miatt egyre hatékonyabb eltávolítási módszerek kidolgozása vált szükségessé. A nagyhatékonyságú oxidációs eljárások (Advanced Oxidation Process, AOP) lehetővé teszik, hogy akár egyéb módszerekkel szemben ellenálló, vagy azokra káros hatással lévő szennyezőket is eltávolíthassunk. A nagyhatékonyságú oxidációs eljárások alapja, hogy valamilyen módon reaktív szabad gyököket generálnak (általában hidroxilgyök, szuperoxid-gyök), amelyek nem szelektíven oxidálják a szennyezőanyagokat. A folyamat végére lehetséges a vízzé, szén-dioxiddá és egyéb szervesetlen ionokká történő oxidáció.

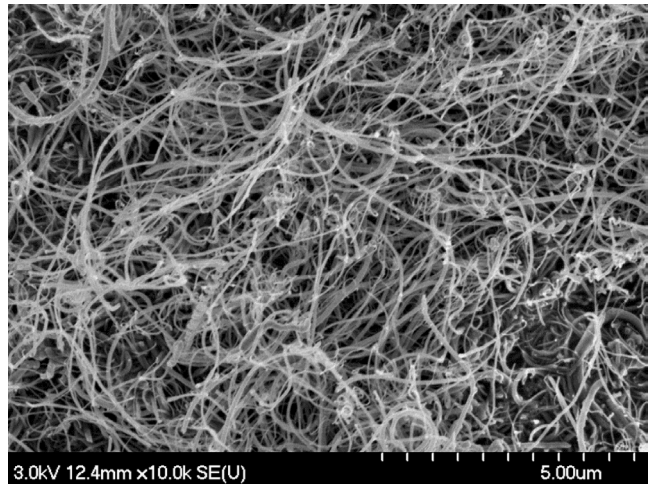
A nagyhatékonyságú oxidációs eljárások egyik dinamikusan fejlődő ága a heterogén fotokatalízis. Ilyen területen először az 1960-as években kezdtek dolgozni és az első publikációk között kell megemlíteni Honda és Fujishima<sup>18</sup> 1972-ben megjelent cikkét, amelyben  $\text{TiO}_2$  segítségével végrehajtott vízbontásról számolnak be. A fotokatalitikus folyamatok a következő séma szerint mennek végbe. Egy félvezető részecskét, ha megvilágítunk a tiltott sávjánál nagyobb energiájú fényvel, akkor a részecske vegyérték sávjából a vezetési sávjába gerjesztünk egy elektront ( $e^-$ ), míg a vegyértéksávjában elektron hiány, ún. lyuk ( $h^+$ ), keletkezik. Létrejött egy töltéspár. Ez a töltéspár utána rekombinálódhat – mely számunkra kedvezőtlen folyamat – vagy migrálhat a felületre, csapódódhat különböző, erre alkalmas helyeken. A felületen lévő  $e^-$  és  $h^+$  részt vehet redox folyamatokban, így az elektron redukálhatja míg a lyuk oxidálhatja a megfelelő reakciópartnert. Általában a fotokatalitikus folyamatokban nanoméretű félvezető fém-oxid részecskéket használnak fel (pl.:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ).<sup>19</sup> Egyes esetekben a nanorészecskék fotokatalitikus aktivitása tovább fokozható valamilyen más anyag hozzáadásával, nanokompozitok létrehozásával. A szén nanocsövek különleges szerkezetükből adódó speciális mechanikai és elektromos tulajdonságaik révén képesek szinergikus hatást kifejteni, mely javíthatja a félvezető nanorészecskék fotokatalitikus hatékonyságát.<sup>20</sup> A pontos hatásmechanizmus nem felderített, mert egy nagyon bonyolult rendszerről van szó. Több elmélet is létezik, ám egyik elméletet sem tudták eddig kétséget kizáróan alátámasztani, így a szerzők általában csak spekulációba bocsátkoznak.

A kutatócsoportban többfalú szén nanocsövekkel alkotott, valamilyen  $\text{TiO}_2$  alapú kompozit fotokatalizátorok előállításával, karakterizálásával és fotokatalitikus aktivitásuk vizsgálatával foglalkozunk. Általában szol-gél vagy hidrotermális, ritkábban szolvotermális előállítást használunk, majd, ha szükséges, hőkezeléssel kristályosítjuk az anyagot. Ezt használjuk fel utána a fotokatalitikus tesztreakciókban, melyeket egy általunk tervezett reaktorban hajtunk végre UVA megvilágítás mellett ( $\lambda_{\text{max}} \sim 365 \text{ nm}$ ).

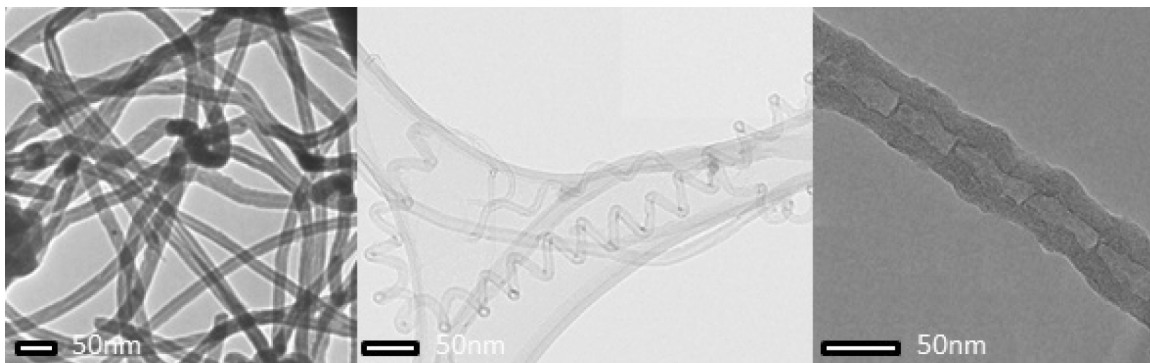
A csoport többek között vizsgálta különböző tömegszázalékban MWCNT-t tartalmazó  $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$  kompozit fotokatalizátorok szubsztrát függő fotokatalitikus

aktivitását.<sup>10</sup> Meghatározott arányban összemért Ti-prekursor (títán-izopropoxid), sósavval savanyított desztillált víz és etanol elegyből történt az előállítás ( $n(\text{Ti}): n(\text{H}_2\text{O}): n(\text{etanol}) = 1:3:30$ ). Ebben az elegyben volt szuszpendáltatva a MWCNT. Az elegy gélesztése, szárítása és  $400^\circ\text{C}$ -on 4 óráig levegőn történő hőkezelés után megkaptuk a kész fotokatalizátort, amely 0, 1, 5, 10 tömegszázalékban tartalmazta a MWCNT-eket (a 0 tömeg% referenciaként szolgál, mert az csak  $\text{TiO}_2$ -t tartalmaz). A fotokatalizátorok karakterizálása transzmissziós elektron mikroszkóp, Raman spektroszkópia, röntgen diffraktometria, és UV-látható spektroszkópia segítségével történt. Ezen vizsgálatok eredményei alapján kiderült, hogy sikerült azonos szerkezetű mintákat előállítani. Titán-dioxid nanorészecskéket kötöttünk a MWCNT-ek felületére. Természetesen a MWCNT-k mellett előfordulnak a  $\text{TiO}_2$  nanorészecskék is. A mintákban található nanorészecskék méreteloszlása nagyjából egységesnek mondható, az átlagos átmérő 10-12 nm. A Raman spektroszkópiás és röntgen diffrakciós mérések bebizonyították, hogy a mintában anatóz fázisú kristályos titán-dioxid van jelen. A szilárd minták UV-látható spektroszkópiás vizsgálata azt mutatta, hogy a MWCNT-ek hozzáadásával egyre nagyobb a minta elnyelő képessége a látható tartományban és a  $\text{TiO}_2/10\%$  MWCNT mintánál az abszorpció megegyezik a tiszta MWCNT spektrumával. Ezek után a mintákat fenol és oxálsav lebontási kísérletekben teszteltük UVA megvilágítás alatt, HPLC-s koncentráció meghatározással. Ezek alapján megállapítható, hogy a minták fotokatalitikus aktivitása eltérő a különböző

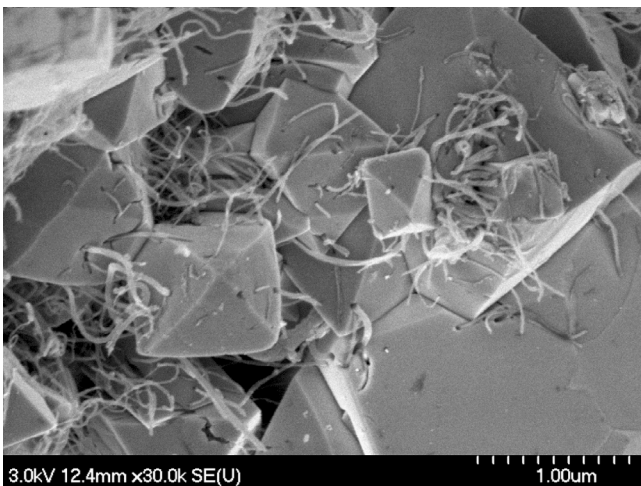
szubsztrátok esetében. Ennek magyarázata a különböző adszorpciós tulajdonságokkal magyarázható. Míg az oxálsav felületi komplex kialakítására képes a  $\text{Ti(IV)}$  ionokkal és így közvetlenül oxidálódhat a fotogenerált lyukak által, addig a fenol nem képes ilyen kölcsönhatás kialakítására és csak közvetett módon lehetséges oxidációja. Megfigyelhető továbbá hogy a magas MWCNT tartalom negatív hatással van a fotokatalitikus aktivitásra mindkét bontandó anyag esetében, viszont egy optimum is megfigyelhető, amely már igen is függ a modellvegyületünk karakterétől.



1. Ábra. A többfalú szén nanocsövekről készült SEM felvétel.



2. Ábra. Többfalú, spirális és bambuszszerű szén nanocsövekről készült TEM felvételek.



3. Ábra.  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{MWCNT}$  nanokompozitról készült SEM felvétel.

A fenol esetében ez az optimum 1 tömeg% körül lehet, míg oxálsav esetén ez 5 tömeg% körülinek adódott. Kiderült az is, hogy az oxálsav esetében az általunk előállított nanokompozit fotokatalitikus aktivitása meghaladja a kereskedelmi forgalomban kapható és oly sokszor referenciaként használt Evonik Aeroxid P25 fotokatalizátor aktivitását. Ezek alapján elmondhatjuk, hogy lehetséges többfalú szén nanocsövekkel aktivitásnövekedést elérni, viszont az aktivitás függ a bontandó mintavegyületünk anyagi minőségétől is.

### 3. Összegzés

A fentiek alapján elmondható tehát, hogy kutatócsoportunk - hazai és nemzetközi partnereinkkel - kiegészülve mélyrehatóan tanulmányozza a különböző szén nanostruktúrák előállításai és felhasználási lehetőségeit. Munkánkkal kívánunk hozzájárulni mind az anyagkutatás mind a szénkémia ütemesebb fejlődéséhez.

### Köszönetnyilvánítás

A kutatócsoport bemutatott munkája a Swiss Contribution SH/7/2/20 számú projekt támogatásával valósult meg.

### Hivatkozások

- Iijima, S. *Nature* **1991**, 354, 56.
- Fonseca, A.; Hernadi, K.; Piedigrosso, P.; Colomer, J.F.; Mukhopadhyay, K.; Doome, R.; Lazarescu, S.; Biro, L.P.; Lambin, P.; Thiry, P.A.; Bernaerts, D.; Nagy, J.B. *Appl. Phys. A: Mat. Sci. and Proc.* **1998**, 67, 11-22.
- Couteau, E.; Hernadi, K.; Seo, J.W.; Thien-Nga, L.; Mikó, Cs.; Gaál, R.; Forró, L. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, 378, 9-17.
- Hernadi, K.; Fonseca, A.; Piedigrosso, P.; Delvaux, M.; Nagy, J.B.; Bernaerts, D.; Riga, J. *Catal. Lett.* **1997**, 48, 229-238.
- Kecsenovity, E., Fejes, D., Reti, B., Hernadi, K. *Phys. Status Sol. B* **2013**, 250, 2544-2548.
- Fejes, D.; Hernadi, K. *Materials* **2010**, 3, 2618-2642.
- Fejes, D.; Forro, L.; Hernadi, K. *Phys. Stat. Sol. B* **2010**, 247, 2713-2716.
- Németh, Z.; Dieker, C.; Kukovecz, Á.; Alexander, D.; Forró, L.; Seo, J.W.; Hernádi, K. *Comp. Sci. and Techn.* **2011**, 71, 87-94.
- Xia, Y.; Yang, P.; Sun, Y.; Wu, Y.; Mayers, B.; Gates, B.; Yin, Y.; Kim, F.; Yan, H. *Adv. Mat.* **2003**, 15, 353-389.
- Réti, B.; Mogyorósi, K.; Dombi, A.; Hernádi, K. *Appl. Catal. A-Gen.* **2013**, 469, 153-158.
- Aroutiounian, V.M.; Adamyan, A.Z.; Khachatryan, E.A.; Adamyan, Z.N.; Hernadi, K.; Pallai, Z.; Nemeth, Z.; Forro, L.; Magrez, A.; Horvath, E. *Sens. and Act. B* **2013** Chem. 177, 308-315.
- Berki, P.; Németh, Z.; Réti, B.; Berkesi, O.; Magrez, A.; Aroutiounian, V.; Forró, L.; Hernadi, K. *Carbon* **2013**, 60, 266-272.
- Németh, Z.; Markó, K.; Erdőhelyi, A.; Forró, L.; Hernadi, K. *Phys. Stat. Sol. B* **2011**, 248, 2480-2483.
- Vass, A.; Berki, P.; Nemeth, Z.; Reti, B.; Hernadi, K. *Phys. Stat. Sol. B* **2013**, 250, 2554-2558.
- Andrews, R.; Weisenberger, M.C. *Curr. Op. in Sol. Stat. and Mat. Sci.* **2004**, 8, 31-37.
- Ding, W.; Eitan, A.; Fisher, F.T.; Chen, X.; Dikin, D.A.; Andrews, R.; Brinson, L.C.; Schadler, L.S.; Ruoff, R.S. *Nano Lett.* **2003**, 3, 1593-1597.
- Nemeth, K.; Reti, B.; Posa, M.; Belina, K.; Hernadi, K. *Phys. Stat. Sol. B* **2012**, 12, 2333-2336.
- Honda, K.; Fujishima, A. *Nature* **1972**, 238, 37-38.
- Gaya, U.I.; Abdullah, A.H. *J. Photochem Photobiol. C* **2008**, 9, 1-12.
- Wang, W.; Serp, P.; Kalck, P.; Faria, J.L. *Appl. Catal. B* **2005**, Environ. 56, 305-312.

## Preparation and application of multiwalled carbon nanotubes in the research group Applied Nanotube Technology

### Introduction

The Applied Nanotube Technology (ANT) research group – led by Klara Hernadi – focuses upon the synthesis, characterisation, modification and application of multiwalled carbon nanotubes.

### About the work of the group ANT

#### Synthesis of carbon nanotubes

Since the discovery of multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) in 1991, several methods have been reported for the synthesis of carbon nanotubes. The CVD route for nanotube production has become a popular method to make large amounts of multiwall carbon nanotubes. The structure, morphology and size of carbon materials depend critically on the catalyst preparation and deposition conditions. According to current knowledge, CVD method is the only process which can produce carbon nanocoils, as well. Based on theoretical studies, regular coiled nanotubes exhibit exceptional mechanical, electrical, and magnetic properties due to the combination of their peculiar helical morphology and the fascinating properties of nanotubes; in spite of its technological interest, relatively low attention has been paid to this special field.

#### Preparation of nanocomposites based on MWCNTs

In our group we prepare multiwalled carbon nanotube (MWCNT)/metal-oxide composites using impregnation method or solvothermal synthesis. The produced materials are characterized by X-ray diffraction, energy-dispersive X-ray spectroscopy, Raman spectroscopy, and transmission and scanning electron microscopy. Specific surface area measurement and thermogravimetric analysis are executed also. These multiwalled carbon nanotube-based composites are promising candidates as gas sensors and catalyst. Due to the intense linking between MWCNT and covering metal-oxide compounds, it is hoped that the selectivity and the sensitivity

of gas sensors based on these composite materials will be more effective than other devices based on only the pure metal-oxides because of the synergic combination of the materials.

#### SiO<sub>2</sub> / MgO coated multiwalled carbon nanotubes in polymer composites

Comparing the coated materials, it can be concluded that using magnesium-nitrate hexahydrate and magnesium-ethoxide precursors resulted more homogeneous coverage compared to the MgCl<sub>2</sub> × 6H<sub>2</sub>O. In the presence of magnesium-chloride hexahydrate, homogeneous coating could not be observed. It has been shown that by varying the content of MWCNT, the more homogeneous coating can be prepared by higher carbon nanotube content. Reinforcing effect of carbon nanotubes in a polymer matrix strongly depends on surface interaction between them. Using MWCNT of highly graphitic character and “smooth” surface can hinder this influence. Thus, coverage with SiO<sub>2</sub>-MgO layer (chemically similar to commercially used talc-like filler) might have a significant role in conveying mechanical properties of MWCNTs. With controllable formation of inorganic coating we hope to prepare new type of nanocomposite-polymer materials having incredible mechanical properties.

#### TiO<sub>2</sub>/MWCNT composite photocatalysts

Titanium dioxide multiwall carbon nanotube (TiO<sub>2</sub>/MWCNT) composite photocatalysts were synthesized by the hydrolysis of titanium containing precursor adsorbed on the surface of MWCNT. In order to obtain crystalline material from the titania oxide-hydroxide annealing was. XRD and Raman investigations showed that only anatase-phase titanium dioxide is present in the samples. Usually this is the preferred phase for photocatalytic investigations as it is more active than all other TiO<sub>2</sub> phases. TEM micrographs revealed that the prepared photocatalysts have

well defined structures; the MWCNTs were decorated with  $\text{TiO}_2$  nanoparticles. The prepared photocatalysts were tested in aqueous-phase photocatalytic reactions using sol-gel prepared  $\text{TiO}_2$  as references. The concentration of the model compounds (phenol and oxalic acid) was followed by HPLC technique. The results showed

that photocatalytic activity does depend on the model compound and the percentage of MWCNT content. The sample containing 5 weight% MWCNT was the most efficient for oxalic acid decomposition under UV irradiation while the sample containing 1 weight% MWCNT performed the best in phenol decomposition under our experiment conditions.