



Nagy László

MWCNT szintézis

Jelen tananyag a Szegedi Tudományegyetemen  
készült az Európai Unió támogatásával.

Projekt azonosító: EFOP-3.4.3-16-2016-00014



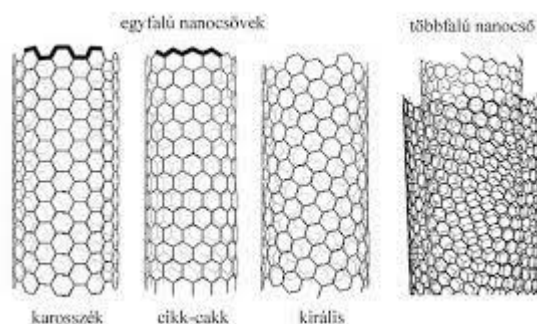
**Javasolt feldolgozási idő: 70 perc**

## Szén nanocsövek általános jellemzése és előállítási lehetőségei

### Szén nanocsövek tulajdonságai

Az egyfalú szén nanocsöveket úgy képzelhetjük el legegyszerűbben, hogy fogunk egy grafit síkot és azt egy csőformára hajtjuk. Az ily módon kapott csövünk két végét pedig egy-egy félfullerénnel lezárjuk.

A grafit sík feltekeredése alapján három fajta konfigurációt különböztetünk meg. Ha a grafit síkban van olyan C-C kötés mely merőleges a hosszirányi tengelyre, akkor karosszék konformációról, ha van olyan C-C kötés, amelyik párhuzamos a hosszirányú tengellyel akkor cikk-cakk konformációnak nevezzük. Abban az esetben, ha a grafit síkot alkotó hatszögek se nem párhuzamosak se nem merőlegesek a cső tengelyére, hanem azzal 0 és 30° közötti szöget zárnak be akkor királis szén nanocsövekről beszélünk. Az egyes konformációjú szén nanocsövek elektromos tulajdonságai eltérnek egymástól. A karosszék konfigurációjú egyfalú cső fém viselkedésű, míg a cikk-cakk csövek közül csak minden harmadik az, a többi félvezető.



Szén nanocsövek szerkezete

A többfalú szén nanocsöveknél ennél bonyolultabb a helyzet, mivel ott kettő vagy esetekben akár több száz feltekeredett grafit síkról van szó. Ezt úgy kell elképzelni mintha több egyfalú nanocsövet koncentrikusan egymásba helyeznénk. Ezen oknál fogva a többfalú nanocsövek átmérője jóval nagyobb, mint az egyfalúaké. A rétegek közötti távolság 0,34 nm. A többfalú szén nanocsöveknél az elektromos tulajdonságot általában a külső palást szerkezete szabja meg.

Az előbbi két típuson túl a szén nanocsöveknek számos bonyolultabb formája is létezik mint az elágazó, spirális vagy a kettős spirál alakjára emlékeztető formák.

A szén nanocsövek nem csak az elektromos tulajdonságai miatt érdemelnek figyelmet, hanem kitűnő fizikai és mechanikai tulajdonságokkal is rendelkeznek. Az egyfalú nanocsövek átlagos átmérője 1-2 nm-es tartományba esik, a több falúaké elérheti a 10-50 nm-es külső átmérőt. Hosszuk átlagosan 1-10  $\mu\text{m}$ . Csöves szerkezetük miatt rendkívül rugalmasak, akár 90°-os hajlítást is

kibírnak és a hajlító erő megszűnése után felveszik eredeti alakjukat. Atomerő-mikroszkópos mérések alapján, a tengely irányú hajlítási modulusra TPa nagyságrendbe eső értékeket mértek. A nanocsövek ezen fizikai és mechanikai tulajdonságai nem csak a csöves szerkezetnek köszönhető, hanem a bennük lévő erős C-C kötéseknek is. Említésre méltó még a nanocsövek kiemelkedő hővezető tulajdonságaik, illetve reakciójuk a hőhatására inert és oxidáló atmoszférában.

### Szén nanocsövek növekedési mechanizmusa

Fontos kérdés, hogy milyen módon növekednek a szén nanocsövek. Erre vonatkozóan több publikáció is született, a nanocsövek növekedési mechanizmusának felderítésére.

A katalizátor felől megközelítve a nanocsövek növekedését 1975-ben bebizonyították, hogy a szén beoldódik a fémbe és onnan ki is válik. Valószínűsíthető, hogy a nanocsövek növekedése hasonlít a szénszálak növekedéséhez. Ezek alapján az első lépés a C-H és C-C kötések felszakadása a katalizátor felületén, majd a keletkező szén atomok adszorpciója a fém felületén olvadék állapotot eredményez. Az olvadt fém belsejében a szén a hidegebb rész felé diffundál majd elérve a felületét ott kiválik.

A szén nanocsövek növekedése függ a katalizátorként alkalmazott átmeneti fémtől illetve fém keveréktől és a katalizátorhordozó közti kölcsönhatástól. Ha a katalizátor és a hordozó között erős a kölcsönhatás, akkor a katalizátor kis csepp formájában szétterül a hordozón és a katalizátorból „nő ki” a nanocső. Ha viszont a katalizátor és a hordozó között gyenge kölcsönhatás van, akkor a nanocső a katalizátort maga előtt tolva növekedik.

### 1.3. Szén nanocsövek előállítási lehetőségei

Mivel a szén nanocsövek a természetben nem találhatók ezért nagy jelentősége van a különböző előállítási módoknak, valamint az egyre nagyobb érdeklődés miatt szükségessé vált olyan módszerek kidolgozása, amelyek jelentősen megnövelik a kitermelést.

#### Szintézis ívkisüléses kemencében

A módszer lényege, hogy egy vízhűtéssel ellátott kemencében két grafit elektródot közelítenek egymáshoz inert atmoszférában (He, Ar). Amikor a távolság elég kicsi lesz, köztük megtörténik az ív kisülés, ilyenkor a két elektród között akár 100 A áram is folyhat, amely hatására kialakul a plazma állapot. A magas hőmérséklet miatt a két elektród folyamatosan párolog és a plazma állapot fenntartása érdekében az egyik elektródot (anód) egyenletes sebességgel közelítik a másikhoz.

#### Lézeres szén nanocső szintézis

A szénforrásként alkalmazott grafit rudat egy kvarccsőbe helyezik és inert He-Ar atmoszférában magas hőmérsékletre melegítik. A felmelegített grafitot egy lézer impulzussal elpárologtatják ezzel szén plazmát hozva létre. A szénplazmát az inert atmoszféra folyamatos betáplálásával a magas hőmérsékletű zónából egy alacsony hőmérsékletű zónába áramoltatják, hol a termék lerakódik.

### Szén nanocső előállítása katalitikus szénhidrogénbontással

A módszer lényege, hogy magas hőmérsékleten, átmenetifém felületén a szénhidrogének elbomlanak. A reakciót egy magas hőmérsékletnek ellenálló reaktorban hajtják végre. A reaktorba helyezzük a katalizátort és a szénforrásként alkalmazott szénhidrogén áramot inert gázzal (N<sub>2</sub>, Ar) hígítják. A termék összetétele a hőmérséklettől és az alkalmazott katalizátortól függ. Alacsonyabb hőmérsékleten szinte kizáróan többfalú nanocsövek képződnek, míg magas hőmérsékleten egyfalú nanocsövek képződése is megfigyelhető. Katalizátorként átmeneti fémet vagy átmenetifém keveréket alkalmazunk valamilyen hordozóra felvíve vagy hordozó nélkül. A katalizátorral jelentősen növelhető a kitermelés valamint a nanocsövek tulajdonságait is befolyásolhatjuk vele.

### Elvégezendő feladatok, kísérletek

#### Gáz áramlásmérők kalibrálása

A gáz áramlásmérők kalibrációjához buborékos áramlásmérőt használunk. Az eszköz egy üveg csőből áll, amelyen jelzések vannak. Ezek a jelzések térfogatnak megfelelőek. Csatlakoztassuk a gáz áramlásszabályzóhoz az eszközt egy szilikon cső segítségével. Állítsuk be a gázáramlás szabályzón az első pontot és mérjük a buborék menetidejét 0 és a 10 ml-es osztás között. Akkor számít elfogathatónak a mérésünk ha a buborék menetideje legalább 30 másodperc. A méréseket minden pontban legalább háromszor végezzük el. Megmértendő pontok 0-tól 150-ig tízesével (10, 20, 30, ..., 140, 150).

#### Szén nanocső előállítása

1 g 2,5% Fe,Co/Al(OH)<sub>3</sub> katalizátort bemérünk egy kis reakcióedénybe, majd egy nagyobb kvarc csőnakban egyenletesen elosztatjuk. A kvarc csőnakot ezek után egy kvarcból készült reaktorba helyezzük, és azt lezárjuk. A reaktor lezárása után beállítjuk az inert atmoszféra (nitrogén) áramlási sebességét 300 ml/percre és 10 percen keresztül hagyjuk, hogy kimossa a reaktorból az oxigént. Miután a reaktortérből távozott az oxigén egy 650°C-ra melegített csőkemencébe helyezzük azt és etilént keverünk az inert gázhoz 30 ml/perces áramlási sebességgel. A reaktort két órán át a csőkemencében hagyjuk adott hőmérsékleten, majd az etilén gázt elzárjuk és a kvarc reaktort kivesszük és levegőn lehűtjük. A lehűlt reaktorból kivesszük a kvarc csőnakot és a kapott szénnanocsövet dörzsmozsárban elporítjuk.

### Jegyzőkönyv

A jegyzőkönyvben szerepelnie kell:

1. A gyakorlat céljának
2. A gyakorlat során kalibrált áramlásmérő kalibrációjának
3. A kimért katalizátor tömegének, a gáz áramlás mérők állásának és az abból számolt áramlási sebességnek
4. A kapott termék tömegének
5. A reakció konverziója

## 6. Összefoglalás

### Ellenőrző kérdések

1. Pár mondatban jellemezze a szén nanocsövek tulajdonságait!
2. Hogyan képzelhetjük el a szén nanocsöveket?
3. Mi határozza meg a több falú szén nanocső elektromos tulajdonságait?
4. Milyen lépései vannak a szén nanocső növekedésnek?
5. Milyen konformációi vannak a szén nanocsőnek?
6. Mutasson be pár mondatban egy tetszőleges szén nanocső szintézist!
7. Milyen szén nanocső előállítási lehetőségeket ismer?
8. Milyen katalizátort alkalmazunk katalitikus szénhidrogén bontása során?
9. A szén nanocső szintézis során milyen gázokat alkalmazunk és mi a szerepük ezeknek?
10. Hogyan készítené el egy 2,5 w% Fe,Co/Al(OH)<sub>3</sub> katalizátort? (Számolás kell!)  
Ar(Fe)=55,85, Ar(Co)=58,93, Ar(N)=14,00, Ar(O)=15,99, Ar(Al)=26,98, Ar(H)=1,01,  
Mr(Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O)=404,00, Mr(Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O)=291,04, Mr(Al(OH)<sub>3</sub>)=77,98,
11. Hogyan készítené el egy 2,5 w% Fe,Co/MgO katalizátort? (Számolás kell!)  
Ar(Fe)=55,85, Ar(Co)=58,93, Ar(N)=14,00, Ar(O)=15,99, Ar(Mg)=24,30,  
Ar(H)=1,01, Mr(Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O)=404,00, Mr(Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O)=291,04,  
Mr(MgO)=40,30,
12. Az alábbi paramétereket alkalmazva mennyi lesz a kapott szén nanocső tömege a szintézis során (katalizátorral és katalizátor nélkül is)? N<sub>2</sub>=300 ml/perc, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>=30 ml/perc, a reakció hőmérséklet T=650°C és a reagens gázt két órán keresztül adagoltuk a rendszerbe, m<sub>katalizátor</sub>=1,00 g, katalizátor: 2,5 w% Fe,Co/Al(OH)<sub>3</sub>.
13. Az alábbi paramétereket alkalmazva mennyi lesz a kapott szén nanocső tömege a szintézis során (katalizátorral és katalizátor nélkül is)? N<sub>2</sub>=300 ml/perc, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>=30 ml/perc, a reakció hőmérséklet T=650°C és a reagens gázt két órán keresztül adagoltuk a rendszerbe, m<sub>katalizátor</sub>=1,00 g, katalizátor: 2,5 w% Fe,Co/MgO.

**Segédanyag a jegyzőkönyvhöz**  
Mellékelt PDF fájlban.



### Felhasznált irodalom

[https://en.wikipedia.org/wiki/Synthesis\\_of\\_carbon\\_nanotubes](https://en.wikipedia.org/wiki/Synthesis_of_carbon_nanotubes)

<https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/carbon-nanotube-synthesis>

Bevezetés a nanoszerkezetű anyagok világába, Csányi Andrásné, Kálmán Erika, Konczos Géza (szerk.), MTA Kémia Kutatóközpont, Elte Eötvös kiadó, ISBN 9789632840536, 2009

