

Szén nanocsövek kémiai módosítása

GERGELY András, JAKAB Emma, MÉSZÁROS Erika, PÁSZTI Zoltán,

TÁRKÁNYI Gábor, TELEGDI Judit és KÁLMÁN Erika

Magyar Tudományos Akadémia, Kémiai Kutatóközpont, Pusztaszeri út 59-67, 1025 Budapest, Magyarország

1. Bevezetés

Iijima¹ munkája után váltak a szén nanocsövek széles körben ismertté. Többféle szén nanocső típus létezik, a falak száma szerint lehet egy (SWNT), két (DWNT) vagy többfalú (MWNT), a grafitcsík és a cső tengelye szerint pedig karosszék, cikk-cakk vagy királis. A nanocsövek funkcionálizálása következtében számos előnyös alkalmazási lehetőség válik megvalósíthatóvá². A tulajdonságok közül említést érdemlő a nagy szakító szilárdság és kémiai ellenálló képesség (inertség), valamint kiváló elektromos és hővezető képesség. A szakító szilárdság növelésére inkább egyfalú szén nanocsöveket³, míg a vezetési tulajdonságok javítására - gazdasági megfontolásból - inkább többfalú szén nanocsöveket alkalmaznak².

A szén nanocsövek felhasználásának alapfeltétele, hogy a szén nanocsöveket megfelelően lehessen diszpergálni a felhasználni kívánt közegben. A rossz szuszpendálhatóságnak elsősorban nem a nanocsövek hossza az oka, hanem az, hogy a csövek a gyenge szolvatálhatóság miatt kötegekbe rendeződnek. A hidrofób vagy hidrofil csoportokkal módosított szén nanocsövek diszpergálhatósága jelentősen növekszik, így biztosítva homogén eloszlást a szerkezeti anyagban, kismennyiségű alkalmazás esetén is. A kívánt homogenitású kompozit előállítására elsősorban a módosító oldalláncok helyes megválasztásán múlik.

A gyakorlati problémák megoldására is alkalmas funkcionálizációs eljárásnak tehát egyfelől kellőképpen hatékonynak kell lennie, másfelől azonban biztosítania kell a nanocsövek mechanikai vagy vezetési tulajdonságainak megőrzését. Olyan módosítási eljárást kellett találni, amely kellőképpen hatékony, de gyakorlatilag nem változtatja meg a szén nanocső vezetőképességét. Nehéz egy olyan kémiai módosítási eljárást kidolgozni, amely ezen kettősségnek képes eleget tenni.

Számos szén nanocső funkcionálizációs eljárás - irodalmi példa is arra utalnak, hogy jól diszpergálható anyagot állítsanak elő későbbi felhasználás céljára⁴. A legegyszerűbb lehetőség az, ha fizikailag, egyenesen vonjuk be a nanocsöveket polimerrel, pl.: polisztirolszulfonáttal vagy polivinil-pirrolidonnal⁵, kémiai kötés létrejötte nélkül. Ezzel a módszerrel igen jó nanocső diszpergálhatóságot, ill. oldhatóságot lehet elérni. Thionin adszorbeálódása a nanocsövek felületén⁶ hasonlóan az előzőhöz, igen jó nanocső felhasználhatóságot eredményezett szerves oldószerben és vízben, de az adszorbens és szén nanocső között lévő erős kölcsönhatás jelentősen csökkentette a nanocső termikus stabilitását.

A szén nanocsövek konjugált kettős kötésű elektronrendszerre alkalmas Diels-Alder típusú reakcióra. A ciklopentadién bár

nem elektron szegény reagens, de kémiailag rendkívül aktív és nagy sebességgel reagál konjugált elektronrendszerű vegyületekkel. Az előállított termék ugyan kis termikus stabilitású, de jelentős mennyiségben tartalmaz módosító reagenst⁷.

Többfalú szén nanocső módosítása alkoxi-aminból kiindulva, gyökös bontással, kovalensen kötött polisztirolal és poli-ε-kaprolaktonnal eredményesnek bizonyult és szerves oldószerben igen jól diszpergálható nanocsövet eredményezett⁸.

A perfluoro-azo-oktán lassú fotolízisével nyert perfluoroalkil gyökökkel funkcionálizált szén nanocső⁹ módosítási reakció igen hatékonyan bizonyult. A kiindulási, funkcionálatlan egyfalú szén nanocső visszanyerhető inert atmoszférában történő hevítéssel. Az eljárás hátránya, hogy az oldallánc nem tartalmazhat gyökfogót, ami megakadályozhatná a szén nanocső és reaktáns reakcióját. Hasonlóan az azovegyületek bontásához, diacil-peroxidok termikus kezelésével kapott gyökökkel is sikerült eredményesen módosítani nanocsövet¹⁰.

Feltételezhető, hogy az olefinek és a konjugált elektronrendszerű szénhidrogének készséggel reagálnak aromás gyökökkel, illetve aromás diazónium gyökökkel, az egymással reagáló vegyületek kedvező pályaátfedése következtében. Az erősen feszült szerkezetű egyfalú szén nanocsöveket könnyedén lehet funkcionálizálni különféle aromás diazónium vegyületek gyökös bontásával kapott reaktánssal, melyek előállíthatók elektrokémiai redukcióval¹¹ vagy a nanocső funkcionálizáló reagens redoxi reakció eredményeként¹².

Hátránya az említett módszereknek, hogy a funkcionálizációs reakciók csak a kémiailag reaktív, nagy szögfeszültséggel rendelkező egyfalú szén nanocsővel ad jó hozamot, és a reakció eredményeként kapott módosított szén nanocső többnyire elveszíti fémes vezetését. A nagy átmérőjű, ill. kevésbé feszült, többfalú nanocsövekkel a diazónium ion (gyökös) reakciók többsége általában nem eredményes.

Célunk volt egyszerű funkcionálizáló eljárás kidolgozása többfalú szén nanocsövekre, amely módosítással a nanocső diszpergálhatósága megnövekszik, és vezetőképessége nem változik. Fontosszempon volt, hogy az eljárás környezetbarát, az előállított termék pedig termikusan elegendően stabil legyen. Az előkísérletek alapján a módosító eljárás alkalmas kisüzemi vagy ipari méretben való előállításra. A módosított nanocsövek egyik típusa közvetlenül vezető polimerrel, más típusa szerkezeti polimerrel történő elegyítést tesz lehetővé.

2. Kísérleti rész

A kísérleteink során használt rendezett többfalú szén nanocső jellemzői:

A-MWNT (MWNTs-10, Shenzhen Nanotech Port Co. Ltd.), amelyben a szén nanocső mennyisége több mint 95 térfogatszázalék, átlagos átmérő 10nm, átlagos hossza 5-15 μ m, amorf szén tartalma kisebb, mint 2 tömegszázalék, szabad felülete (BET): 182m²/g.

A hosszú, többfalú szén nanocső: L-MWNT (L.MWNTs-1030), átlagos átmérője 10-30nm, átlagos hossza 5-15 μ m, amorf széntartalma kisebb, mint 3 tömegszázalék, megadott felület (BET): 86m²/g, lantán és szilikát katalizátor nyomokat és más szennyezés nyomokat tartalmazott kisebb mint 0,2%-ban.

A vegyszereket további tisztítás nélkül használtuk fel (szulfanilsav (Aldrich, 99%), 1-naftilamin (98%), hidrokinon (98%), nátrium-nitrit (99%), nátrium-hidroxid (99%), óleum (20%), hexán, kloroform, toluol, tetrahydrofuran, dioxán, aceton, etanol, acetonitril, dimetilformamid, szén-tetraklorid, etil-acetát (Reanal), 1-amino-2-hidroxi-4-naftalinszulfonsav (98%) (Chinoin), ecetsav (96%) (Acidum GMK), ammónium-vas(II)-szulfát (98%), vas(II)-szulfát (98%), réz(I)-klorid (98%), ruténium(III)-klorid•3H₂O (99%), alumínium-klorid (99%), nátrium- (meta)perjodát (Fluka, 99%), ez alól a szublimációval kétszer tisztított 1-naftilamin kivétel. Az oldatok és a módosított szén nanocső előállításához, tisztításához és mosásához desztillált vizet használtunk.

2.1. Módosított szén nanocsövek előállítása

L-MWNT funkcionálizálása maleinsavanhidriddel (DA1) oldatban: 65g maleinsavanhidridet (nagy feleslegben véve, biztosítva ezzel a reakcióközeget) elegyítettünk 1,5g hidrokinonnal és kevertünk el benne 0,5g szén nanocsövet. Az elegyet megolvastottuk és 130°C-on 40 órán át kevertettük.

L-MWNT funkcionálizálása maleinsavanhidriddel (DA2) oldatban: 15ml dioxánban oldott 1g maleinsavanhidridet elegyítettünk 0,6g alumínium-kloridot tartalmazó 15ml tetrahydrofuranal. A 80mg szén nanocsövet 20ml tetrahydrofuranban diszpergáltuk 10 perc ultrahangos rázatással, majd ezt a maleinsavanhidrides és alumíniumkloridos oldathoz adtuk. A reakcióelegyet intenzív kevertetés közben 110°C-ra fűtöttük és 48 órán át refluxáltuk.

L-MWNT funkcionálizálása fumaril-kloriddal (DA3) oldatban: 0,1ml fumaril-kloridot és 0,6g alumíniumkloridot oldottunk 25ml tetrahydrofuranban. 80mg szén nanocsövet diszpergáltunk 25ml dioxánban 10 perc ultrahangozással, majd ezt egyesítettük a fumaril klorid és alumínium klorid oldatával. A szuszpenziót 110°C-ra melegítettük és 48 órán keresztül refluxáltuk. A reakció végeztével 1ml glicerint adtunk a reakció elegyhez, melyet még 2 órán át kevertettünk.

A Diels-Alder típusú módosítás után, a módosított szén nanocső preparátumokat aceton és etil-acetát elegyével

ötször, végül hexánnal alaposan mostuk, szűrtük és szárítottuk.

A-MWNT funkcionálizálása benzol-szulfonsavval (SM1): 0,1g szén nanocsövet 10 perc ultrahangos rázatással 40ml tömény ecetsavban diszpergáltunk. Az előzőleg elkészített 10g szulfanilsav tömény, 30ml vizes oldatát a nanocsöves szuszpenzióhoz adtuk. Az elegyet 0°C-ra hűtöttük, majd 1 óra kevertetés után az 5g nátrium-nitrit 10ml oldatát a reakcióelegyhez adtuk. A szuszpenzió 1 óra kevertetése után a diazónium só 14g ammónium-vas(II)-szulfát 10ml jeges-vizes kásával bontottuk el¹³.

A-MWNT funkcionálizálása β -naftolszulfonsavval (SM2): 0,1g szén nanocsövet 10 perc ultrahangos rázatással 40ml tömény ecetsavban diszpergáltunk. 13g α -amino- β -naftolszulfonsav tömény, 30ml vizes oldatát a nanocsöves szuszpenzióhoz adtuk. Az elegyet 0°C-ra hűtöttük és egy órán át kevertettük, majd az 5g nátrium-nitrit 10ml oldatát a reakcióelegyhez adtuk. A szuszpenzió 1 óra kevertetése után a diazónium só 10g vas(II) szulfáttal bontottuk el.

A-MWNT funkcionálizálása naftilaminnal (SM3): 4g α -naftilamint oldottunk 60ml tömény ecetsav és 10ml víz elegyében, majd ehhez adtuk a 0,2g szén nanocsövet tartalmazó 20ml ecetsavas szuszpenziót, amelyet 10 percig ultrahangos rázatással diszpergáltunk. Az α -naftilamin oldatát elegyítettük a nanocsöves szuszpenzióval, majd a reakcióelegyet még félóráig, hűtés közben kevertettük. A diazotálást 0°C-on végeztük, 2g nátrium-nitrit 10ml vizes oldatával. Egy órás kevertetés után 9g vas(II)-szulfát 10ml jeges-vizes elegyét adtuk a reakcióelegyhez, melyet még további egy órán át kevertettünk. A módosított nanocsövet szűrtük, ecetsavval, acetonnal és etanollal tisztítottuk, végül hexánnal szárítottuk. A módosított nanocsövet óleummal (20%, 15ml) elegyítettük és 150°C-on refluxáltuk, 8 órán át. A nagyon finom szén nanocső, tömény savas szuszpenziót jégre öntöttük, semlegesítettük, dialízissal tisztítottuk, végül bepároltuk.

A-MWNT katalitikus oxidációja (OX): 0,1g szén nanocsövet diszpergáltunk 10ml szén-tetraklorid, 10ml acetonitril, 10ml víz és 10ml ecetsav elegyében 10 perc ultrahangos rázatással, majd intenzív kevertetéssel. 1g nátrium-(meta)perjodát és 20mg ruténium(III)-kloridot oldottunk a reakcióelegyben, szobahőmérsékleten és kevertettük három órán át.

A Sandmeyer funkcionálizálás után a módosított nanocsövet vízzel, acetonnal és ennek elegyével tisztítottuk. A katalitikus oxidáció során kapott anyagot acetonnal és vízzel mostuk, öt lépésben. A módosított szén nanocsövek szűrésére és tisztítására, hidrofil (poliamid, 0,20 μ m pórusátmérő) és hidrofób membránt (politetrafluoroetilén, 0,22 μ m pórusátmérő, Millipore), dialízishez MF Millipore membránt (0,025 μ m) használtunk. A módosított és tisztított szén nanocsöveket 120°C-on, vákuumban szárítottuk.

Két mintát készítettünk oldatfázisú NMR vizsgálatra. Az első minta kémiailag módosított szén nanocső volt, amit nem tisztítottunk meg az adszorptív szennyezőktől, bomlástermékektől. A második minta az előzőekben ismertetett eljárással előállított és megfelelően tisztított, kémiailag módosított szén nanocső volt.

2.2. Kísérleti módszerek és értékelés

Diszpergálhatóság: Minden mérésorozat elején megvizsgáltuk a módosított szén nanocsövek diszpergálhatóságát kilenc, különböző polaritású oldószerben. A diszperziók előállításához 1mg szén nanocsövet ultrahangoztunk 3ml oldószerben, szobahőmérsékleten. A diszperziók értékelését két hét után végeztük el, ahogy a szuszpenziók állagáról felvételeket készítettünk. Ezzel a módszerrel a szén nanocső polaritásának és diszpergálhatóságának változását lehetett kvalitatív felbecsülni.

Termogravimetria/tömegspektrometria (TG/MS): A termoanalízis méréseket egy Perkin-Elmer TGS-2 termomérleg segítségével végeztük, mely egy Hiden HAL quadrupol tömegspektrométerrel volt kapcsolva a bomlástermékek azonosítása érdekében.

A méréseket argon atmoszférában végeztük. Minden mérés során, a vivőgáz áramlási sebessége 140ml min⁻¹ volt. A mérések megkezdése előtt a berendezés tisztítását 45 percen át tartó vivőgáz átfuvarással biztosítottuk. Az átlagos minta bemérési tömeg 3 mg volt.

A mintákat platina mintatartókon fűtöttük 20°C-tól egészen 900°C-ig, 20°C min⁻¹ felfűtési sebességgel. A termikus bomlás során keletkezett kistömegű, illékony komponenseket a tömegspektrométerbe vezettük egy fűtött kapillárison keresztül. A berendezéssel csak a kistömegű molekulák azonosítása lehetséges nagy biztonsággal. A tömegspektrométer elektronütközéses ionforrással működött, névlegesen 70eV kinetikus energiájú ionizáló elektronnyalábbal. Az egyes ionintenzitások az ³⁸Ar izotóp vivőgáz jelére lettek normálva.

XPS: A röntgen fotoelektronspektroszkópiás mérésekre acetonos szén nanocső szuszpenziókat üveglapok felületére cseppentettük fel és szárítottuk meg. A méréseket egy OMICRON Nanotechnology GmbH (Germany) típusú elektronspektrométerrel végeztük.

A fotoelektronokat AlK α sugárzással (1486,6eV) gerjesztettük, a spektrumokat a műszer FAT (Fixed Analyser Transmission) üzemmódjában vettük fel. Az áttekintő spektrumokat 50eV, a nanocsövekhez rendelhető csúcsokat 30eV transzmissziós energiával vettük fel, ami kielégítő érzékenységet biztosított 1eV-nál jobb energiafelbontás mellett.

A spektrumokat Shirley vagy lineáris háttér levonását követően Gauss-Lorentz összeg csúcsokkal illesztettük. Az üveghordozón fellépő töltődés miatt szükséges volt a kötési energia skála kalibrálása, amelynek során a kötési energiákat a szén 1s spektrum fő komponenséhez (284,6eV, a grafit¹⁴ és a többfalú nanocsövek¹⁵ C 1s elektronjainak tipikus kötési energiája) viszonyítva határoztuk meg.

NMR: Az NMR méréseket 25°C-on végeztük, egy 400 MHz (¹H) Varian INOVA spektrométerrel, amely Varian 5mm ¹H-¹⁹F/{¹⁵N-³¹P} Z-gradiens indirekt detektálású szondával volt felszerelve. ¹H kémiai eltolódásának mérésére nátrium 3-(trimetil-szilil)-propionát-2,2,3,3-d₄ (TSP)

referenciát használtuk. 20mg mintát állítottunk elő az NMR mérési sorozathoz, 1ml 5w/w% NaHCO₃/D₂O oldatban ultrahangozva.

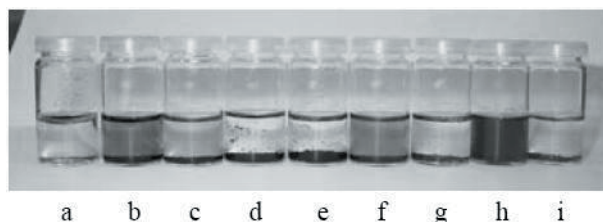
A szuszpenziókat Rotilabo®-Spritzenfilter típusú, 0,45 μ m pórusátmérőjű, politetrafluoroetilén membránal szűrtük (Carl Roth GmbH®). Oldószerként 99,5atom% deuterált vizet (Merck GmbH) használtunk.

A vízelnyomáshoz a DPGSE Hwang, Shaka^{16,17} eljárást alkalmaztuk, 32000 pontot gyűjtve, 2 másodperc ismétlési idő alatt. 10 másodperc második (ismétlési) időt használtunk a vak minta mérésekor.

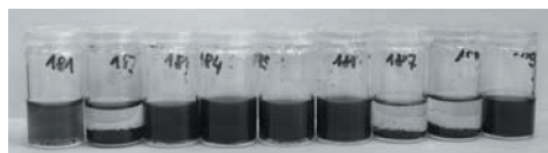
3. Kísérleti eredmények

3.1. Diszperziós vizsgálatok

Ezzel a vizsgálattal lehetővé válik a módosítási reakció által bekövetkezett szén nanocső diszpergálhatóság, szolvatálhatóság ill. polaritás változás nyomon követése különböző oldószerekben, azaz a módosítási reakció hatékonyságának ellenőrzése.



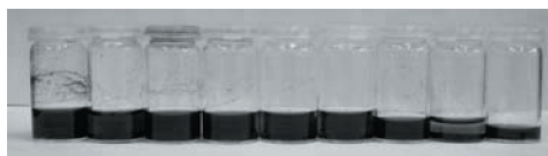
1. Ábra. A módosítatlan szén nanocsövek szuszpenziói különböző oldószerekben [víz (a), dimetil-formamid (b), etanol (c), acetone (d), dioxán (e), tetrahidrofuran (f), toluol (g), kloroform (h), hexán (i)].



A) a g b c d e f h i



B) a b c d e f g h i



C) a b c d e f g h i

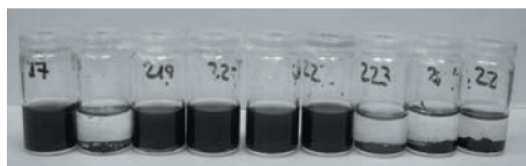
2. Ábra. A Diels-Alder cikloaddíció szerint olvadékban és oldatfázisban maleinsavanhidriddel módosított szén nanocsövek (A: DA1-L-MWNT; B: DA2-L-MWNT), és az oldatfázisban fumársav-kloriddal módosított szén nanocsövek (C: DA3-L-MWNT) szuszpenziói, különböző oldószerekben [víz (a), dimetil-formamid (b), etanol (c), acetone (d), dioxán (e), tetrahidrofuran (f), toluol (g), kloroform (h), hexán (i)].

Ahogy azaz 1. ábrán látható, a módosítatlan szén nanocső csak kloroformban, tetrahidrofuranban és dimetilformamidban diszpergálódott egészen kis mértékben.

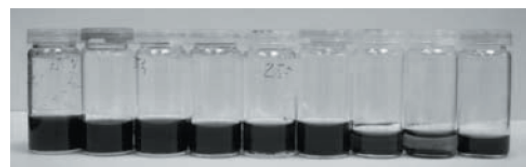
A szén nanocsövek maleinsavanhidriddel történő módosítása után a szén nanocsövek diszpergálhatósága jelentősen javult, ahogy az a 2. ábrán látható. Az oldatfázisú módosítási reakció (2.A ábra) jól diszpergálható anyagot eredményezett elsősorban a poláris oldószerekben, mint a dimetil-formamidban, etanolban, acetoneban, dioxánban és tetrahidrofuranban.

Az oldatfázisban módosított szén nanocső jobb diszpergálhatóságot mutatott (2.B), mint az oldadék fázisban funkcionizált változat (2.A).

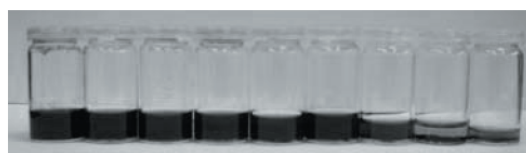
A glicerín észter fumársav dikloriddal addicionáltatott nanocső diszpergálhatósága (2.C ábra) nagyjából megegyezett a maleinsavanhidriddel módosított mintával vagyis a minta vízben, kloroformban és hexánban csak duzzadt, de a többi oldószerekben finom szuszpenziót lehetett vele előállítani.



A) a g b c d e f h i



B) a b c d e f g h i



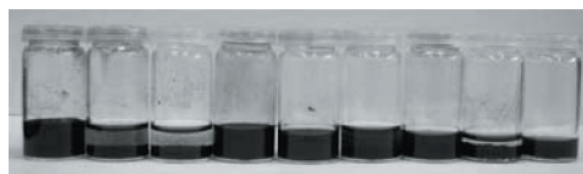
C) a b c d e f g h i

3. Ábra. A Sandmeyer reakció szerint benzol-szulfonsavval (A: *SM1-A-MWNT*), β -naftolszulfonsavval (B: *SM2-A-MWNT*), és a naftalinszulfonsavval (C: *SM3-A-MWNT*) módosított szén nanocső szuszpenziói, különböző oldószerekben [víz (a), dimetil-formamid (b), etanol (c), acetone (d), dioxán (e), tetrahidrofuran (f), toluol (g), kloroform (h), hexán (i)].

A poláris csoportot tartalmazó, benzol-szulfonsavas oldalánccal módosított többfalú szén nanocsövek diszpergálhatósága igen jó poláris oldószerekben (víz, dimetil-formamid, etanol és acetone, 3.A, B ábra). Az arilszulfosavas funkcionizálás egyértelműen javította a nanocsövek diszpergálhatóságát poláris és apoláris közegben egyaránt.

A naftolszulfonsavval módosított nanocső a legtöbb oldószerekben kiválóan diszpergálódott (3.B ábra), csak a nagyon apoláris oldószerek kivételével (kloroform, hexán) kevésbé. A naftolszulfonsav módosító csoporttal kapsolt nanocső toluolban diszpergálva jobb eredményt adott, mint

a benzol-szulfonsavval funkcionizált nanocső, ami a megnövekedett apoláris, aromás karakterrel magyarázható. Abban az esetben, ha a naftalin gyűrű több szulfonsavat is tartalmaz, a poláris fokozottabb jellege miatt, a nanocsövet minden poláris oldószerekben kiválóan lehet szuszpendálni. Az apoláris oldószerekben viszont gyengén szuszpendálható a nanocső (3.C ábra).



a b c d e f g h i

4. Ábra. A katalitikus oxidációval módosított szén nanocső (*OX-AMWNT*) szuszpenziói különböző oldószerekben [víz (a), dimetil-formamid (b), etanol (c), acetone (d), dioxán (e), tetrahidrofuran (f), toluol (g), kloroform (h), hexán (i)].

A szén nanocső katalitikus oxidációja az anyag drasztikus polaritás növekedését eredményezte, finom eloszlású szuszpenziót adva vízben, acetoneban, dioxánban, tetrahidrofuranban és toluolban (4. ábra). A szuszpenziók stabilak voltak, csak kis mennyiségű nanocső ülepedett ki két hét után. A szén nanocső polaritásában bekövetkezett változást jelezte az, hogy a reakció kezdetén a nanocsövek az apoláris (szerves) fázisban helyezkedtek el, de a reakció végére a poláris (vizes) fázisba mentek át.

A szilárd nanocső minták vezetőképesség mérése üvegre párologtatott arany fésűelektródok között történt.

1. Táblázat

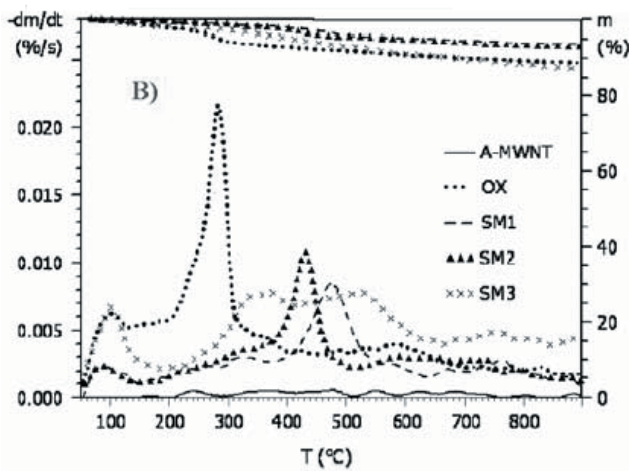
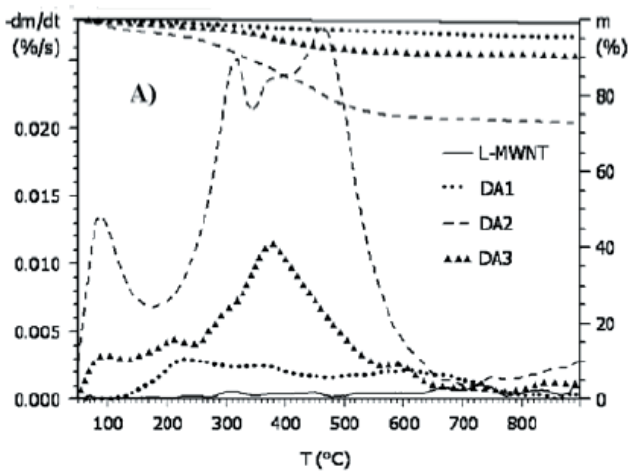
Minta	Mért ellenállás (ohm)	Geometriai tényező (1/cm)	Vezetés (S/cm)
L-MWNT	35-200	23	0,7-0,12
A-MWNT	32-150	22	0,7-0,15
DA1	70-180	9	0,13-0,05
DA2	33-47	11	0,37-0,23
DA3	54-270	12	0,22-0,04
OX	53-137	20	0,37-0,15
SM1	27-270	14	0,52-0,05
SM2	23-76	19	0,83-0,25
SM3	25-31	17	0,68-0,55

Ahogy az első táblázatban bemutatott - mért és számított értékek - tanúsága szerint a mérési eljárás hibahatárain túl, a kémiai funkcionizálás mérhetően nem változtatta meg a nanocső vezetőképességét.

3.2. TG/MS vizsgálatok

A módosítatlan és a módosított szén nanocsövet TG/MS módszerrel megvizsgáltuk, mivel ez a módszer lehetővé teszi a vizsgált anyag összetételének és stabilitásának tanulmányozását, és a módosító csoport azonosítását úgy, hogy közben behatárolható a vizsgált minta termikus stabilitása és bomlási sebessége a hőmérséklet függvényében¹⁸.

A minták felfűtésekor keletkező illékony komponenseket, illetve bomlástermékeket tömegspektrométerrel azonosítottuk.



5. Ábra. A módosítatlan és módosított szén nanocsövek termogravimetriai és derivált termogravimetriai mérési eredményeinek (A: L-MWNT, DA1-L-MWNT, DA2-L-MWNT, DA3-L-MWNT, B: A-MWNT, OX-A-MWNT, SM1-A-MWNT, SM2-A-MWNT, SM3-A-MWNT minták) összehasonlítása.

Az 5.A, B ábra a rendezetlen (L-) és a rendezett szerkezetű (A-) módosítatlan és a módosított szén nanocsövek termikus bontási görbéit mutatja. Az eredeti, módosítatlan szén nanocső tömegváltozása elhanyagolható volt (kevesebb, mint 2 tömegszázalék) az 120–900°C hőmérséklet tartományban.

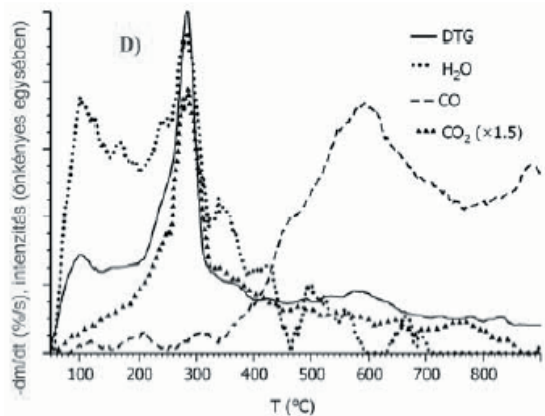
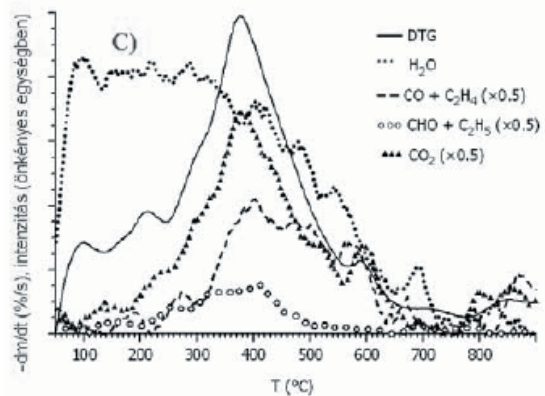
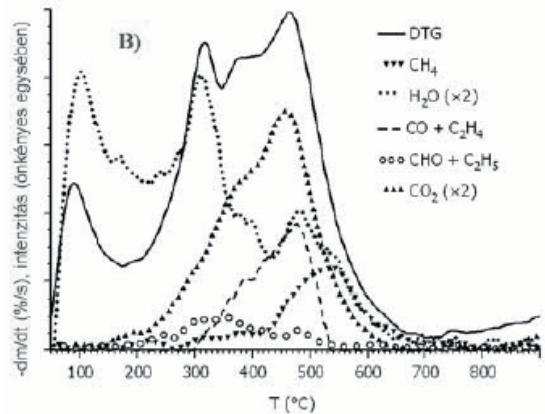
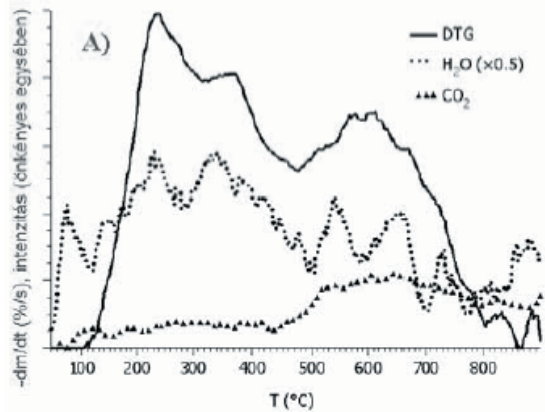
A módosított szén nanocsövek teljes tömegváltozása ellenben ennél jóval nagyobb a felfűtés közben, amely a nanocsövek felületéről eltávolítható molekula részecskéhez rendelhető. A minták bomlási görbéi jelentős különbséget mutatnak.

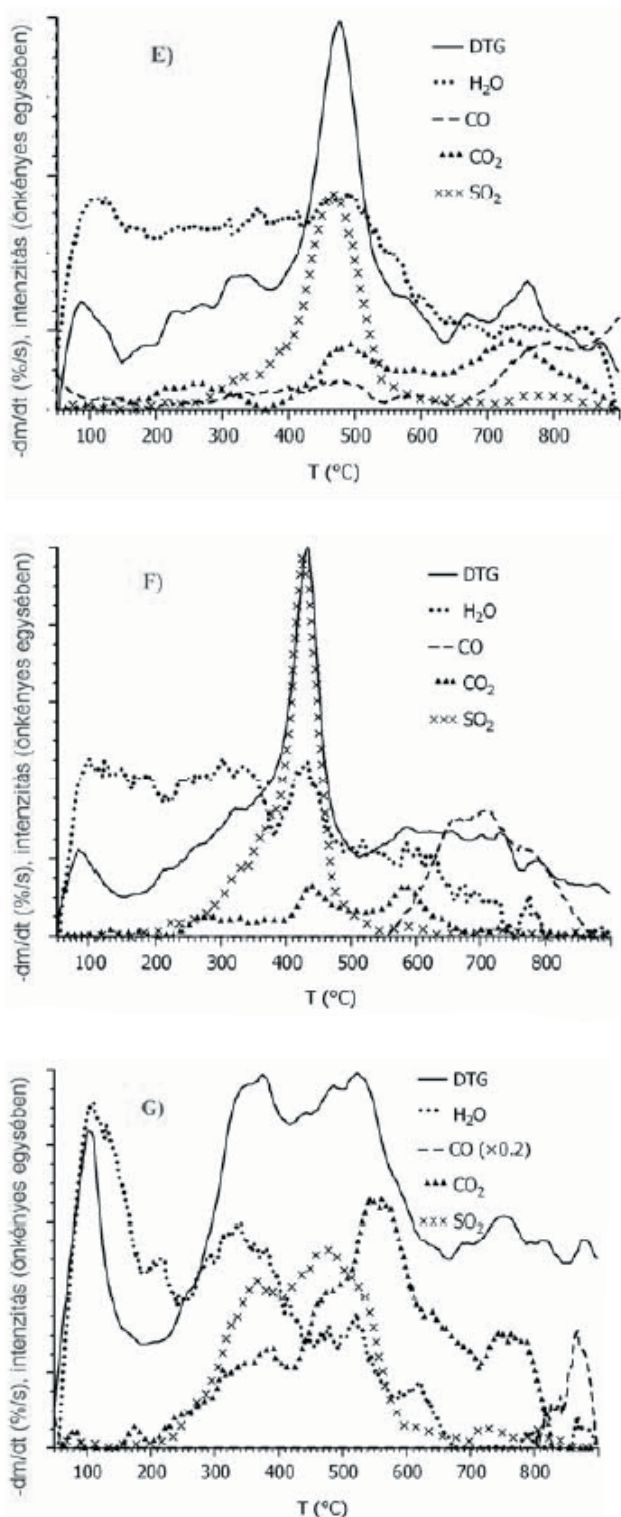
Az olvadákfázisban maleinsavanhididdel cikloaddíciós reakcióval módosított szén nanocső adta a legkisebb tömegváltozást (5.A ábra, DA1), körülbelül 5%-ot, míg a homogén katalizátorral (alumínium-klorid) oldatfázisú reakcióval módosított nanocső viszont a legnagyobb (6.B, DA2) tömegcsökkenést mutatta.

Az elemzett minták derivált termogravimetriás (DTG) görbéi teljesen más képet mutatnak a megváltozott anyagi tulajdonságok miatt, ami a kémiai módosítás típusára és jellegére vezethető vissza.

Ezek között megtalálható gyors bomlási karakterisztikát mutató (6.D ábra; OX, E; SM2, F; SM3), lassú és nagy

hőmérsékletig tartó (5.A; DA1) és több, gyors bomlási reakció eredőjeként széles, kiterjedt DTG görbét mutató bomlási reakció (6.B; DA2, C; DA3, G; SM3).





6. Ábra. A minták termikus bontás eredményeként kapott illékony (derivált) termoanalitikai tömeg grafikonjai.

Azért hogy jobban észrevehető legyen a különbség a többféle módon módosított nanocső minták között, az illékony bomlástermékek termogravimetriás és tömegspektrometriás görbéit mutatjuk be a 6.A–G ábrán. A cikloaddícióval oldatfázisban módosított minta (DA1) bomlása széles hőmérséklet tartományban megy végbe. A fő bomlástermék a víz és a szén-dioxid 450°C-nál (6.A ábra). A minta 200°C-ig elveszíti adszorbeált víz tartalmát, e felett már kémiailag

kötött vízvesztésről van szó, amely minden bizonnyal a kovalensen kapcsolt vegyület karboxil csoportjától származik. A dehidratálódás ill. savanhidrid képződése után, elegendően nagy hőmérsékleten a dekarboxileződés is lejátszódik. Telített karbonsavaktól talán szokatlanul is nagy hőmérsékletű a bomlási tartomány, nagy termikus stabilitásra enged következtetni (DA1).

A DA1 minta többlépcsős bomlási mechanizmusa (dehidratálódás, majd dekarboxileződés 300, 400 és 530°C), arra enged következtetni, hogy a keletkezett termék kémiailag nem egységes (nem csak Diels-Alder addukt keletkezett a folyamat során). A DA1 és a DA2 minta összehasonlításából egyértelműen kiderül, hogy a nagy hőmérsékleten keletkező bomlástermék (a DA2 minta esetén 380–480°C körül, 400 és 530°C a DA1 esetén), a fő reakció termék, cikloadduktum bomlásával van összefüggésben. A DA1 minta esetén tapasztalt dekarboxileződés (260–300°C) és bomlás valószínűleg más típusú, acil-addíció jellegű reakció következményeként létrejött adduktum bomlása lehet, amely közelítőleg egyezik a katalitikusan oxidált (6.D ábra, OX), a direkt karboxilezett⁸ és peroxo-trifluorocetsavval⁹ módosított szén nanocsövek bomlására. Ebből következik, hogy az olvadákfázisú, nagy hőmérsékletű funkcionálizálási reakció szelektivitása (katalizátor nélkül) nem kielégítő. Az oldatfázisban módosított szén nanocső (6.B ábra, DA2) bomlási karakterisztikája, mely egységesebb és intenzívebb, szinte teljesen eltér az olvadékból módosított nanocső bomlási jellegétől (DA1). Jól több illékony termék szabadul fel, bár a fejlődő bomlástermékek mindkét esetben ugyanazok (víz és szén-dioxid).

A derivált termoanalitikai görbe első csúcsa 100°C-on a fizikailag kötött, adszorptív víz eltávolításával magyarázható. Három döntő fontosságú csúcs uralja a termogravimetriai görbét, amelyek egyike 220–470°C hőmérséklet tartományban egy elnyújtott, de jellegzetes bomlási görbeként jelzi a víz eltávozását a mintából. A telítetlen sav addíciójából származó karboxil vagy anhidrid csoport bomlása (dekarboxileződés, 350–470°C) adja a 6.B ábrán látható szén-dioxid görbét, jó egyezést mutatva a 450°C-nál a fejlődő szén-monoxiddal (ami ugyancsak jellemző ebben az esetben, de nem egyeztethető össze közvetlenül a DA1 cikloaddíciós preparátum bomlási viselkedésével).

Mindkét esetben a dekarboxileződést dehidratálódás előzi meg. A mintából fejlődő a három fő bomlástermékén kívül egyéb alkotók is detektálhatók voltak, pl. aldehid és alifás fragmens ionok. Az aldehid és alkil molekula fragmensek valószínűleg a telített módosító vegyület bomlásából ill. a szennyezésként visszamaradt és jelenlevő adszorptív szennyezőkből eredhetnek. Érdekes azonban, hogy a különböző módszer (elvileg azonos módosítás) mennyire más tulajdonságú terméket eredményez, hiszen az olvadék és oldatfázisú cikloaddíciós minta termikus bontási görbéje karakterisztikusan eltér egymástól.

Az oldatban addicionáltatott fumársav-klorid glicerin észtere (6.C ábra, DA3), minta termikus bomlása a maleinsavanhidrid cikloadduktumhoz nagyon hasonló (DA2, 6.C), de jellemzően kisebb termikus stabilitású minta.

A bomlási görbe legfontosabb része az intenzív szén-dioxid jel 400°C körüli, amely alig kisebb, mint fele intenzitással volt mérhető 500°C-on (gyakorlatilag megegyezik az oldatfázisban előállított maleinsavanhidrid cikloadduktum bomlásával, 480°C körül). A keletkező összes szén-dioxid minden bizonnyal a telített sav karboxil csoportjának bomlásából származik. Az izzítás során megjelenő illetve megnövekedett mennyiségű etil, aldehid csoportok és szénmonoxid nyilván a glicerin bomlásának eredményeként volt detektálható. Az érdekes az, hogy DA2 minta termikus bomlása során is felfedezhetők ezek a fragmensek – kis intenzitással, pedig ez a minta nem lett észterezve.

Tapasztalatunk szerint a funkcionizáló reagens polimerizációja, mint mellékreakció, inkább a maleinsavanhidrides olvadákfázisú reakció esetén volt tapasztalható, de a keletkezett polimert viszonylag könnyedén el lehetett távolítani a terméktől kevert oldószeres tisztítással, pár lépésben.

Az hogy a kísérletekhez alkalmazott nanocső nem fizikai módosításon esett át az is alátámasztja, hogy a DA1 és DA2 minta előállítására alkalmazott reakciót megpróbáltuk az AMWNT funkcionizálására felhasználni, de kémiai reakciót nem tapasztaltunk.

Ha polimerizációról lett volna szó, akkor ugyanazt az eredményt kellett volna kapjuk az A- többfalú szén nanocsővel. Az a tény viszont, hogy a rendezett többfalú szén nanocsővel ilyen reakciót nem tudunk kivitelezni azt is jelenti, hogy a hibahelyektől mentes, kis szögfeszültségű, kompakt szerkezetű nanocsöveket cikloaddícióval nem lehet eredményesen funkcionizálni. Ugyanakkor az is biztosra vehető, hogy a rendezetlen nanocsövek esetében a cső végeken és hibahelyeken mehetett végbe a cikloaddíciós reakció zöme (DA1). Ezt látszik alátámasztani az a tény is, hogy az olvadék fázisban módosított nanocső fajlagosan nagyon kevés módosító csoportot tartalmaz. Ezzel ellentétben ez már nem mondható el az alumínium-kloriddal katalizált reakció termékeire (DA2 és DA3), amely sokkal több funkcionizáló csoportot tartalmazott (TG a cikloaddíciós reakció zöme (DA1). Ez az eredmény jól egyezik a korábbiak során elméleti számításokkal és gyakorlati tapasztalatokkal¹⁹⁻²³, mely arról számol be, hogy a nagy átmérőjű, kis szögfeszültségű és hibahelyektől mentes (rendezett) többfalú nanocső felületén a cikloaddíció termikusan nem kedvezményezett.

Az előbbieken ismertetett vegyületeken kívül a tetracianoetilént és N-fenil-maleimidet is megkíséreltük a rendezetlen szén nanocsővel cikloaddíciós reakcióba hozni, de a reakciók sikertelenek voltak.

A Lewis-savval katalizált oldatfázisú reakciók esetében (DA2 és DA3) gyakorlatilag kizárt, Friedel-Crafts típusú reakció (mint fő reakció) lejátszódása, az általunk alkalmazott fizikai-kémiai paraméterek mellett. Ennek alátámasztására végeztünk kísérleteket ftálsavanhidriddel és ftálsav-kloriddal, alumínium-klorid homogén katalizátor jelenlétében, de semmilyen változás sem volt tapasztalható a kiindulási szén nanocsőhöz képest.

A Diels-Alder [4+2] cikloaddíciós reakciót sikerrel vittek végbe reaktív mikrohullámú gerjesztéssel, egyfalú szén nanocsövekkel o-kinodimetán²⁴ (reaktív dién), mely reakció első lépésben oxidáció és észterezés, hogy a kísérlethez felhasznált egyfalú nanocsövet megfelelően oldatba lehessen vinni. Egy másik eljárás szerint az egyfalú nanocsöveket első lépésben fluorozták, majd, mint 'elektronhiányos' reagens, egy elektrondús (mint aktivált monoén), és 2,3-dimetil-1,3-butadién, antracén és 2-trimetilsziloxil-1,3-butadién, mint elektrondús dién²⁵. Az egyfalú nanocsövek feszültebb szerkezete és az előnyösebb szterikus feltételek miatt, ezek a funkcionizálási reakciók sikeresek voltak, de egyetlen TG vagy DTG ábrát sem mutattak be a módosítás eredményét alátámasztandó, és a termék termikus stabilitását bizonyítandó. A reaktív ciklopentadiént ugyancsak hatékonyan lehetett addicionáltatni a kisebb reaktivitású, többfalú nanocsőre⁷, de a termék termikus stabilitása nem volt kielégítő.

Mindezen tapasztalatokat összegezve, úgy véljük, hogy az előzőekben említett reakciók esetében, döntően Diels-Alder (faciális) [4+2] cikloaddíció ment végbe, ahol az elektrofil reaktáns a monoén és az elektrondús dién a szén nanocső.

Elképzelhető, hogy az oldatfázisú reakció során a cikloaddíció reakción kívül más folyamatok is lejátszódhattak, mint pl.: polimerizáció, nem Diels-Alder típusú addíció, minek eredményeként csak hasonló de nem azonos tulajdonságú termék nyerhető. A kötődésbeli eltérések, és egyéb különbségek a reakció végbemenetelében természetesen nem mutathatók ki az általunk alkalmazott módszerekkel (különböző diszperzió készítésekor, termikus stabilitás mérésekor, stb.). Csak a bomlási jelleg eltérése tapasztalható, ami arra enged következtetni, hogy van eltérés az olvadék és oldatfázisú reakciók (mechanizmusa) között.

Mindazonáltal a TG/MS eredményekből arra következtethettük, hogy az oldatfázisban funkcionizált nanocső egységesebb bomlási jelleget mutat, mint az olvadék fázisú minta.

A katalitikusan oxidált szén nanocső (OX) bontási görbéjének deriváltja egyetlen rendkívül karakteres bomlási csúcst mutat 280°C-nál, miután már minden adszorbeált vizet elveszített a minta 200°C-ig (6.D Ábra). A DTG görbét uraló csúcst, ami egyértelműen szén-dioxidtól ered, tökéletesen korrelál a vízzel (ami csaknem ugyanott jelenik meg), de figyelembe kell venni, hogy 240°C-nál a kémiailag kötött víz nagyon kis mértékben előzi meg a karbonsavak szén-dioxid megjelenésével járó bomlását. A 300°C körüli dekarboxileződési folyamat minden cikloaddíciós reakció eredményeként kapott minta, 300°C körüli bomlásával mutat hasonlóságot. Minden bizonnyal a Diels-Alder reakciókkal párhuzamosan végbemenő mellékreakciók eredményeként képződő acil-addukt típusú termék⁹.

Az addicionáltatott mintáknál általában a víz kisebb hőmérsékleten jelent meg, mint a széndioxid. Itt úgy tűnik, ha a szén nanocső felületi oxidált szén atomja bomlik, akkor ez kevésbé hajlandó egymástól jól elkülöníthető dehidratálódási

és dekarboxileződési szakaszokban degradálódni. 340°C felett már a szén-monoxid fejlődése vált uralkodóvá, mely minden bizonnyal a felületen található karbonil csoportok bomlásából származik. Megállapítható, hogy a közvetlenül oxidált szén nanocső termikus stabilitása általában kisebb (OX), mint a nanocső felületére addicionáltatott, telített savaké (DA1, DA2, DA3).

A 6.E ábra a benzol-szulfonsavval módosított szén nanocső (SM1) termoanalitikai görbét ábrázolja. A minta körülbelül 150-200°C-ig elveszíti adszorbeált víz tartalmát, és ezután következik a kémiailag kötött komponensek megjelenése. Egyetlen bomlási csúcs uralja a termoanalitikai ábrát 470°C-nál, ami a nyilvánvalóan az aromás szulfonsav bomlásából származó kén-dioxidhoz rendelhető. A kéndioxid csúcsa jól korrelál a kismennyiségben keletkező szén-dioxiddal (szén-monoxiddal) és vízzel, melyek ugyancsak a szulfonsav bomlásából származó hidroxil gyök, ill. a kén-dioxid termikus bomlásából eredő kénmonoxidok - szuboxidok - oxigén további reakciójának termékei (szénnel vagy hidrogénnel reagálva). Ugyanakkor az mindenképpen megjegyzendő, hogy sem benzol, sem pedig ciklopentadién vagy más aromás vegyületet nem lehetett detektálni a teljes felfűtési tartományban. Ez pedig azt jelenti, hogy az aromás vegyület, amely közvetlen aromás-aromás kémiai kötést létesített egy többfalú szén nanocső felületén található szén atommal, az nem távolítható el inert atmoszférában történő hevítéssel (vagy beépül a nanocső legkülső, hajlott síkjába a bomlás során).

Az addicionáltatott mintáknál általában a víz kisebb hőmérsékleten jelent meg, mint a széndioxid. Itt úgy tűnik, ha a szén nanocső felületi oxidált szén atomja bomlik, akkor ez kevésbé hajlandó egymástól jól elkülöníthető dehidratálódási és dekarboxileződési szakaszokban degradálódni. 340°C felett már a szén-monoxid fejlődése vált uralkodóvá, mely minden bizonnyal a felületen található karbonil csoportok bomlásából származik. Megállapítható, hogy a közvetlenül oxidált szén nanocső termikus stabilitása általában kisebb (OX), mint a nanocső felületére addicionáltatott, telített savaké (DA1, DA2, DA3).

A 6.F ábra a naftolszulfonsavval (SM2) módosított szén nanocső TG/MS görbét mutatja be. A bomlási görbe lefutása nagyon hasonló a benzolszulfonsavval módosított szén nanocső (6.E ábra, SM1) görbéjének lefutására. Az első lépés itt is a fizikailag kötött víz eltávolítása 150-200°C-ig. A 300°C körül tapasztalható szén-dioxid jel intenzitásának növekedése valószínűleg a naftalin hidroxil funkció csoportjának termikus bomlása miatt volt észlelhető, amit a benzol-szulfonsavas minta bontásakor nem észleltünk. A legfontosabb és legjelentősebb a kén-dioxid fejlődésével járó bomlás 410°C-on következik be, amely a naftalin szulfonsav módosító csoport szulfonsav bomlásának eredménye. A kén-dioxid jele ismét jól korrelál a vízzel és szén-dioxiddal, nyilván a keletkezett hidroxil-gyök hidrogént

leszakítva magának vízként, vagy szénnel reakcióba lépve széndioxidként távozik.

Minden minta közül talán a szulfonált naftalinnal módosított szén nanocső (6.G ábra, SM3) termikus bontási görbéje a legérdekesebb. A bontási görbe lefutása ugyanis karakterisztikusan eltér az SM1 és SM2 görbe jellegétől. Az ábrán jól nyomon követhető a minta 200°C-ig történő száradása. A kémiai bomlás 270-290°C-tól válik intenzívvé a kén-dioxid és szén-dioxid megjelenésével. A két fő bomlási termékkel jól korrelál a víz képződése. Amiben eltér a karakterisztikája ennek görbének az az, hogy nem egyetlen csúcsot találunk benne, hanem több csúcsot egymás mellett. A magyarázat minden bizonnyal az, hogy a többszörösen szulfonált aromás naftalin származékok termikusan kevésbé stabilak, ezért az első lépésben kisebb hőmérsékleten bomlanak (nem 480 vagy 420°C-on hanem csak 370°C-on). Az időközben bomlott, kevésbé elektronszegény naftalin gyűrű (mivel kevesebb szulfonsavat tartalmaz) már termikusan stabilabb, mint az egyszerűen szulfonált naftalin (SM2, 6.F ábra) amelynél a bomlás befejeződött 430°C-ig, de a többszörösen szulfonált minta 550°C-ig mutatott szulfonsav bomlást, ill. kén-dioxid fejlődést. Ugyanakkor a mintában jóval nagyobb a kémiailag kötött oxigén mennyisége (az XPS vizsgálati módszerrel egybehangzóan, ami a minta előállítás oxidatív jellegére vezethető vissza), amely szén-dioxidként távozik a vizsgált anyagból. A diszperziós kísérletek alapján kijelenthető, hogy ez a minta volt a leghidrofilebb, az összes közül. A bontási görbén a legnagyobb mennyiségű poláris csoporttal közvetlenül összefüggő bomlástermék volt mérhető.

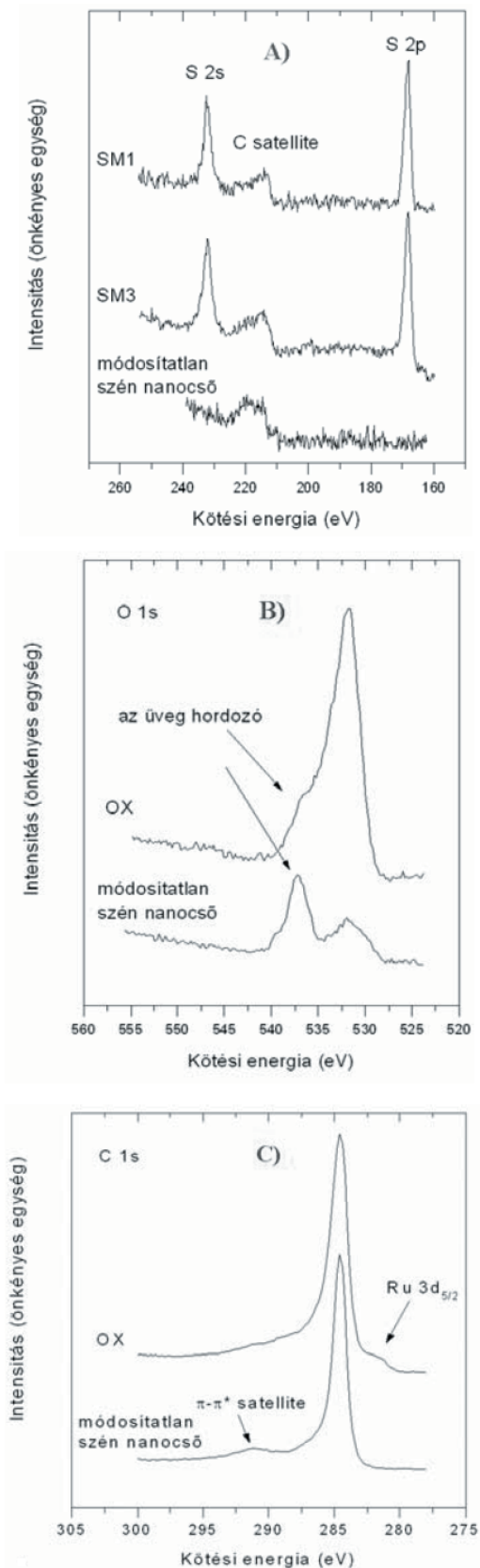
A 6.F ábra a naftolszulfonsavval (SM2) módosított szén nanocső TG/MS görbét mutatja be.

3.3. XPS vizsgálatok

Bár a diszpergálási és termoanalitikai vizsgálatok egyértelműen alátámasztották a szén nanocső módosítási reakciók eredményességét, szükségesnek láttuk más, független vizsgálati módszer alkalmazását annak érdekében, hogy a reakciók hatékonyságát, alkalmazhatóságát jellemezni tudjuk.

Ezen túlmenően a röntgen elektron spektroszkópia képes közelítő elemösszetétel meghatározására, és fontos információval szolgál a vizsgált mintában található atomok kémiai állapotáról.

Az XPS vizsgálatok kimutatták, hogy a gyökös reakcióval módosított szén nanocső minta nagy mennyiségű kenet (SM1, SM3) tartalmaz (7.A ábra), mindkét esetben. Az S 2p_{3/2} csúcs kötési energiája (168,1 eV) megfelel a szulfonsavakra jellemző értéknek¹⁴, ugyanakkor a csúcs kis szélessége azt mutatja, hogy a kén csak egyféle kémiai környezetben van jelen a mintában.



7. Ábra. A: a Sandmeyer reakcióval módosított szén nanocső (SM1, SM3) XPS spektruma a kén jele (S 2s, 2p) tartományában; a B és C ábra a katalitikusan oxidált (OX) szén nanocső O 1s és C 1s spektruma. Az összehasonlíthatóság érdekében minden ábrán megadtuk a módosítatlan szén nanocső spektrumát a megfelelő tartományban.

A módosítatlan szén nanocső minta kémiai (szénhez) kötött oxigén jele kicsi (7.B ábra). Ezzel szemben mind a benzol-szulfonsavval, mind pedig a triszulfonált naftalin gyűrűvel módosított szén nanocső minta (SM1 és SM3) a kén mellett, számottevő mennyiségben (kb. 10-11 atom%) tartalmazott kémiai kötött oxigént is (szénhez és kénhez kötődő), mely kémiai kötött oxigén bevitele (az SM3 minta esetében) egyértelműen az óleumos szulfonálási eljárás során történt. Ez jó egyezésben van a termogravimetriás mérések eredményével, mely ugyancsak jelentős feleslegben lévő oxigént mutatott ki széndioxidként és vízként az SM3 minta bomlása során az SM1 mintához képest.

Az XPS mérések ugyanakkor megerősítették, a katalitikus oxidációs reakció sikerességét, hiszen az O 1s jele, ami a szén nanocsőhöz kémiai kötött, jelentősen megnőtt (7.B ábra). A mért kötési energia 532eV-nál alakult, amely jellemző a szén különböző állapotú oxidjaira, pl.: C=O, CO-C, C-OH¹⁵.

A nagyobb kötési energiánál (kb. 537eV) található oxigén jel (a módosítatlan szén nanocső spektrumában található csúcs, és a váll az oxidált (OX) szén nanocső esetében) az üveghordozónak tulajdonítható. A szokatlanul nagy kötési energiát valószínűleg a hordozó inhomogén feltöltődése miatt tapasztaltuk.

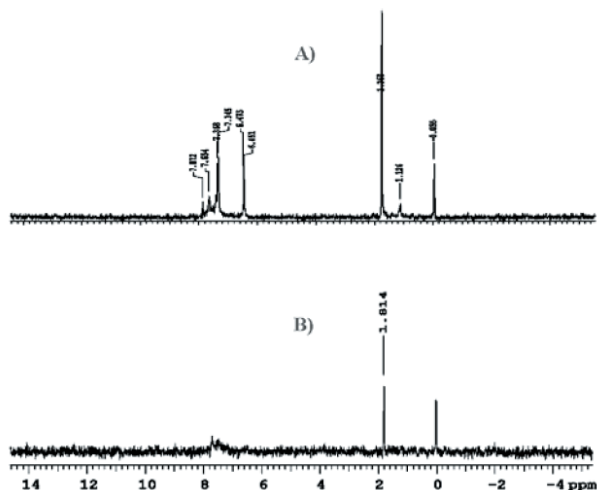
Az oxidált minta (OX) C 1s spektruma erősen aszimmetrikus a nagyobb kötési energiák tartományában, ami ugyancsak kémiai oxidált szén nanocső jelenlétét jelzés (7.C ábra). A mintában észlelhető ruténium jele a katalizátor nyomaira enged következtetni.

3.4. NMR vizsgálatok

A módosított szén nanocső tisztaságát oldat NMR spektroszkópiás módszerrel vizsgáltuk meg, két, külön erre a célra elkészített standard minta segítségével. A mérési sorozat célja az volt, hogy független módszerrel zárjuk ki az adszorptív szennyezések jelenlétét. Az XPS és TG/MS mérésekből származó információk így közvetlenül a kémiai módosításra engednek következtetni.

Ananocsőmintákat D₂O/5w/w%NaHCO₃-banszuszpendáltuk és ultrahangozással segítettük elő a szulfonsav típusú szennyezők oldódását. Ha a minta valóban tartalmaz oldható szennyezést, akkor az ¹H-NMR méréskor éles és intenzív jelet kell tapasztalnunk, melyek a kis molekuláktól, például a módosító reagenstől vagy annak bomlástermékétől erednek. Ezzel szemben egy tisztított szén nanocső minta csak igen kis intenzitású és viszonylag széles proton rezonancia jelet ad, a nem molekuláris elegyedés következtében.

A nyolcas ábra mutatja a három különböző minta ¹H-NMR spektrumát, melyben az oldható komponensek közötti különbségek reprezentatív módon különböztethetők meg egymástól.



8. Ábra. A vízelnyomással készített $^1\text{H-NMR}$ spektrum D_2O -ban; A: módosított szén nanocső 40-szeres nagyítással (376 pásztázás), B: a módosított és tisztított szén nanocső 500-szoros nagyítással (960 pásztázás).

A szén nanocső nélküli mintában elbontott módosító reagens mért kémiai eltolódása (6,47 és 7,36ppm) megegyezik az oldatfázisban előforduló 4-hidroxibenzolszulfonsavval (para aromás AA'XX' spin rendszer), mely a reakció bomlástermékeként keletkezett. A reakcióközegben oldószerként jelenlévő és az NMR mérés során szennyezőként kimutatható ecetsav metil hidrogénjeit 1,78ppm-nél találjuk.

A 8.A ábra a módosított, de tisztítatlan szén nanocső spektrumát mutatja be. A spektrumban található valamennyi jel, a mintában oldható szennyező komponensek jelenlétére utal. Az A spektrum és a korábbi mérések eredménye szolgál együttesen alapul a módosított és tisztított anyag minőségének jellemzésére. A spektrum singlet jele 0,00ppm kémiai eltolódásnál, valószínűleg a mintában szennyezőként előforduló trimetil-szilil hidrogén tartalmától eredhet, mely minden bizonnyal csapzsról származik.

A 8.B ábra a hidrofilen módosított és tisztított minta NMR spektrumát mutatja be. A spektrum teljes vízelnyomással és nagyszámú NMR jel összegzésével készült a mérés jel/zaj viszonyának növelése érdekében. Az aromás kémiai eltolódás tartományban megfigyelhető maradvány jel nagyon kis intenzitású. A spektrum kettős csúcsa 7,71ppm és 7,45ppm kémiai eltolódásnál, megfelelhet egy szénhez kapcsolódó, para-szubsztituált aromás rendszer rezonanciáinak, amely a szén nanocső felületén kémiaileg kötött benzol-szulfonsav rendszertől származik. E kísérletben az $^1\text{H-NMR}$ vélhetően a kolloidálisan leginkább oldható (5w/w% $\text{NaHCO}_3/\text{D}_2\text{O}$), többszörösen módosított nanocsövek jelét méri igen kis intenzitással.

A folyadék NMR mérési eredmények ismeretében megállapítottuk, hogy a termoanalitikai és XPS kísérleti módszerrel vizsgált módosított szén nanocső minták fizikai szennyezéstől mentesek voltak. További bizonyítékkal a szilárd $^{13}\text{C-NMR}$ mérések szolgálhatnak majd, izotópjelzett minták felhasználásával.

4. Összefoglalás

A diszpergálási kísérletek igazolták a szén nanocsövek jelentős szolvatálhatósági változását, poláris és apoláris oldószerben.

A termoanalitikai mérések bizonyították a módosító csoportok jelenlétét és közelítően annak mennyiségét a vizsgált mintákban. A termogravimteriai mérések a kémiaileg módosított szén nanocsövek megfelelő termikus stabilitását is megmutatták.

Az egyes minták részletes elemzésénél arra a következtetésre jutottunk, hogy az olvadék fázisú cikloaddíciós reakció - bár kis hatékonyságú - a szén nanocső jelentős diszpergálhatósági növekedését okozza szerves oldószerekben, illetve biztosítja a szuszpenziók hosszantartó stabilitását a szolvatálhatóság növekedésével.

A reakció nem szelektív, az előállított termék nem egységes, amit a termoanalitikai vizsgálatok széles, több különböző tartományú bomlási folyamata támaszt alá. Az alkalmazott nagy reakció hőmérséklet és a katalizátor hiánya okozhatta nyilvánvalóan több mellékreakció viszonylag nagyobb sebességét és esetleg a kialakult termék degradálódását.

Az oldatfázisú cikloaddíciós reakcióknak nagyobb hatékonysággal mentek végbe, amire a termoanalitikai vizsgálatok során a nagyobb tömegváltozás enged következtetni. A reakciók szelektivitása sokkal jobbnak mutatkozott, mint az olvadékfázisú reakció esetén és a kapott termék mikusan egységesebb bizonyult, amit a TG/MS vizsgálatok bizonyítanak. Valószínű, hogy az alkalmazott alumínium-klorid homogén katalizátor hatékonyan játszott szerepet a szelektivitás és a módosítási határfok növelésében.

A cikloaddíciós reakciókat csak a rendezetlen többfalú szén nanocsővel (L-MWNT) lehetett végrehajtani. A kompakt, hibahelyektől mentes, rendezett szerkezetű szén nanocső (A-MWNT) számos kísérletünk során alkalmatlannak bizonyult Diels-Alder [4+2] cikloaddícióra. Egyéb kísérleti tapasztalattal együtt kijelenthető, hogy a csökkent reakciókészségű, nagy átmérőjű, kis szögfeszültségű szén nanocsövek felületén a Diels-Alder típusú cikloaddíció termodinamikailag nem kedvezményezett, ezért valószínűleg csak a hibahelyeken, ill. a cső végeken megy végbe a reakció kimutatható mértékben, vagyis a reakció a többfalú szén nanocsőre nézve regio szelektív.

A Sandmeyer reakció és a katalitikus reakció gyakorlatilag ugyanolyan eredménnyel ment végbe a nem rendezett szén nanocsővel (L-MWNT), mint a rendezett szerkezetű változattal (A-MWNT). Ebből arra a következtetésre jutottunk, hogy ez a reakció típusa a szén nanocső palástján bárhol végbemegy, vagyis nem regio szelektív. A funkcionálizálási eljárás hatékony és jól ismételtető (reprodukálható), ha a diazónium só bontását redoxi aktív reagenssel végezzük.

Az XPS vizsgálatok egyértelműen alátámasztották az egyes mintában megtalálható kenet és az oxidált mintákban előforduló, megnövekedett, kémiaileg szénhez kötött oxigén mennyiségét.

Az oldatfázisú NMR mérési sorozat minden kétséget kizáróan tisztázta a vizsgált minták tisztaságát, így közvetve bizonyította a kémiai módosítás tényét, amely a termogravimetriai és fotoelektron spektroszkópiai mérésekkel együtt igazolta a nanocsövek módosítását.

Megállapítottuk, hogy mindhárom kidolgozott eljárás alkalmas módszer többfalú szén nanocső kémiai módosítására. A három módszer közül a Sandmeyer reakció az, amely a laboratóriumi kísérletek és előírát alapján ipari eljárás megvalósítására is alkalmas.

5. Köszönetnyilvánítás

Ezt a kutatási témát a NMP2-CT-2005-515835 POLYCOND FP6 projekt támogatta. A szerzők köszönetet mondanak Kotschy András értékes tanácsaiért és Tímár Katalin technikai segítségéért.

6. Hivatkozások

- Iijima, S. *Nature* **1991**, *35*, 56-58.
- Lu, X.; Chen, Z.; *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3643-3696.
- Meo, M.; Rossi, M. *Engineering Fracture Mechanics* **2006**, *73*, (17), 2589-2599.
- Iijima, S.; Ichihashi, T. *Nature* **1993**, *363*, 603-605.
- O'Connell, M.J.; Boul, P.; Ericson, L.M.; Huffman, C.; Wang, Y.H.; Haroz, E.; Kuper, C.; Tour, J. Ausman, K.D.; Smalley, R.E. *Chem. Phys. Letters* **2001**, *342*, 265-271.
- Li, Q.; Zhang, J.; Yan, H.; He, M.; Liu, Z. *Carbon* **2004**, *42*, 287-291.
- Beck, M.T.; Szépvölgyi, J.; Szabó, P.; Jakab, E. *Carbon* **2001**, *39* (1), 147-149.
- Lou, X.; Detrembleur, C.; Sciannamea, V.; Pagnouille, C.; Jérôme, R. *Polymer* **2004**, *45*, 6097-6102.
- Nakamura, T.; Ishihara, M.; Ohana, T.; Tanaka, A.; Koga, Y. *Diamond and Related Materials* **2004**, *13* (11-12), 1971-1974.
- Umek, P.; Seo, J.W.; Hernadi, K.; Mrzel, A.; Pechy, P.; Mihailovic, D.D.; Forro, L. *Chemistry of Materials* **2003**, *15* (25), 4751-4755.
- Bahr, J.L.; Yang, J.P.; Kosynkin, D.V.; Bronikowski, M.J.; Smalley, R.E.; Tour, J.M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (27), 6536-6542.
- Dyke, C.A.; Stewart, M.P.; Maya, F.; Tour, J.M. *Synlett* **2004**, *1*, 155-160.
- A. Gergely et al., Process for modification of multiwalled carbon nanotubes, Hungarian patent application P0600418, (2006).
- Wagner, C.D.; Naumkin, A.V.; Kraut-Vass, A. Allison, J.W.; Powell, C.J.; Rumble Jr., J. R. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, Version 3.4, National Institute of Standards and Technology, **2003**, <http://srdata.nist.gov/xps/>
- Okpalugo, T.I.T.; Papakonstantinou, P.; Murphy, H.; McLaughlin, J.; Brown, N.M.D. *Carbon* **2005**, *43*, 153-161.
- Hwang, T.L.; Shaka, A.J. *J. Magn. Reson. A.* **1995**, *112*, 275-279.
- Dalvit, C. *J. Biomol. NMR*, **1998**, *11*, 437-444.
- Pekker, S.; Salvetat, J.P.; Jakab, E.; Bonard, J.M.; Forró, L. *J. Phys. Chem. B.* **2001**, *105*, 7938-7943.
- Chen, S.; Shen, W.; Wu, G.; Chen, D.; Jiang, M. *Chemical Physics Letters* **2005**, *402*, 312-317.
- Liu, M.; Yang, Y.; Zhu, T.; Liu, Z. *Carbon* **2005**, *43*, 1470-1478.
- Li, R.; Shang, Z.; Wang, G.; Pan, Y.; Cai, Z.; Zhao, X. *Journal of Molecular Structure* **2002**, *583*, 241-247.
- Lu, X.; Tian, F.; Wang, N.; Zhang, Q. *Organic Letters* **2002**, *4*, 4313-4315.
- Suzuki, S.; Watanabe, Y.; Kiyokura, T.; Nath, K.G.; Ogino, T.; Heun, S.; Zhu, W.; Bower, C.; Zhu, O. *Physical Review B* **2001**, *63*, 245418-245418-7.
- Delgado, J.L.; de la Cruz, P.; Langa, F.; Urbina, A.; Casado, J.; Navarrete, J.T.L. *Chem. Commun.* **2004**, 1734-1735.
- Zhang, L.; Yang, L.; Edwards, C.L.; Alemany, L.B.; Khabashesku, V.N.; Barron, A.R.; *Chem. Commun.* **2005**, 3265-3267.

Chemical modification of carbon nanotubes by Diels-Alder and Sandmeyer reactions

Hydrophilic and hydrophobic modifications of carbon nanotubes were performed by Diels-Alder and Sandmeyer reactions as well as by oxidation. The functionalized nanotubes were characterized by different techniques. The changes in solvation of modified carbon nanotubes were investigated by dispersion experiments.

The presence and quantity of functional groups on nanotubes as well as the stability was demonstrated by thermogravimetry/mass spectroscopy. The presence of sulfur and the excess of oxygen – bound chemically to carbon – were demonstrated by the XPS

technique. The purity and the functionalization of modified carbon nanotubes were presented by liquid phase NMR undoubtedly. These results have been supported those we have got by TG/MS and XPS methods.

On the basis of comparative analysis of the results got by different techniques we can conclude that the functionalisation of carbon nanotubes by Diels-Alder and Sandmeyer reactions and by oxidation was realized successfully. The environmental friendly Sandmeyer modification is suitable for industrial application.