

**MULTIFUNKCIÓS NANOSZERKEZETŰ POLIMERERŐSÍTŐ
ANYAG ELŐÁLLÍTÁSA ÉS JELLEMZÉSE**

Doktori (Ph.D.) értekezés tézisei

Horváth Endre

Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék
Szegedi Tudományegyetem

Szeged

2009

Témavezető:
Dr. Kiricsi Imre

1. Előzmények és célok

Korunkban a csúcstechnológiák birtoklásáért folyó verseny vonzataként óriási érdeklődés mutatkozik az egyedi optikai, elektromos és mechanikai tulajdonságokkal rendelkező 1 D nanorészecskék nanocsövek, nanoszálak előállítására és vizsgálatára.

Sokrétű felhasználhatóságukat felismerve napjainkban az anizotróp titanát nanorészecskék előállítását és vizsgálatát egyre több kutatóközpont olvasztja be jellemző kutatási profiljába. Előállításuk immáron közel egy évtizede egy igen egyszerű, alacsony műszerigényű, jól szabályozható, léptéknövelhető és viszonylag kis költségigényű hidrotermális eljárással történik. A két eltérő, cső és szál morfológiával rendelkező titanátok receptúrája habár közel egyidőben vált ismertté a tudományos közösség számára, mégis a későbbiekben megjelent közlemények száma, eloszlása alapján a talán izgalmasabb és nagyobb lehetőségeket rejtő cső morfológia feltárására és képződésének megismerése irányuló kutatások kerültek előtérbe. Nem meglepő tehát, hogy a nanoszálak képződését, felépítését tekintve a tudományos kirakójáték bizonyos elemei ugyan rendelkezésünkre állnak, azonban az egyes kutatócsoportok az elemekből más-más képet alkotnak.

Mivel a nanoobjektumok különleges sajátságai erősen méretfüggőek, ezért a kitűzött gyakorlati felhasználás víziója csak akkor lehet valóság, ha az előállítás során megbízhatóan tudjuk szabályozni e nanoméretű részecskék méretét és alakját.

Doktori munkám során feladatom az anizotróp titanát nanorészecskék előállítására alkalmas hidrotermális módszerben rejlő lehetőségek bővítése volt, elsősorban a szabályozhatóság és gazdaságosság területeken. Munkám az alábbi témák elvégzésére irányult:

1. Gazdaságilag előnyösebb, kristálytanilag és morfológiailag egységes termék előállítására irányuló kísérletek:
 - a hagyományos hidrotermális nanoszál előállítás módosítása
 - speciális, forgatható reakcióedény kialakítása

2. A titanát nanoszálak jellemzése:
 - a módosított szintézis körülmények között előállított nanoszálak fizikai-kémiai tulajdonságainak jellemzése

3. A kialakulási mechanizmus feltérképezése:
 - a nanoszálak kialakulásának követése TEM, XRD, Raman, N₂ adszorpció módszerekkel a szintézisidő függvényében
 - a nanocső és nanoszál megjelenési formák közötti kapcsolat feltárása
 - az alkalmazott kiindulási anyag hatása a módosított hidrotermális módszerrel gyártott nanoszálak fizikai-kémiai és morfológiai megjelenésére

4. Titanát nanoszerkezetek polimer töltőanyagként való hasznosításához:
 - a nanoszálak különböző polimerekbe ágyazása két eltérő módszerrel
 - a titanát nanoszerkezetek felületmódosítása a polimer mátrixban való hatékonyabb diszpergálhatóságuk érdekében
 - a titanát-polimer nanokompozitok mechanikai és termikus jellemzőinek meghatározása
 - a mechanikai erősítéshez legkedvezőbb fizikai és kémiai tulajdonságokkal bíró nanoszerkezet megtalálása

2. Kísérleti rész

Titanát nanocsöveket Kasuga által kidolgozott alkáli hidrotermális módszerrel a következők alapján készítettük. 2 g titán(IV)-oxidhoz (anatáz) 140 ml 10 M-os nátrium-hidroxid oldatot adtunk és addig kevertük, míg tejfehér keveréket kaptunk. A keveréket 180 ml térfogatú teflonbéléses acélautoklávba helyeztük, ahol 24 h-ig 130 °C-on tartottuk. Szobahőmérsékletre hűtés után a terméket leszűrtük, desztillált vízzel pH 8 érték eléréséig mostuk, 30 °C-on levegőn szárítottuk.

Titanát nanoszálak előállítását a fentebb említett receptúra alapján egy saját fejlesztésű különleges áramlástörő elemekkel ellátott a rövidebb tengelye körül 0,1-140 fordulat/perc fordulatszámmal forgatható autoklávban végeztük.

A nanocsövek és nanoszálak alakját, méretét elsősorban transzmissziós elektronmikroszkópiával jellemeztük. A kialakulás során végbement kristályszerkezeti változások nyomon követésére röntgen diffrakció és Raman spektroszkópia módszereket alkalmaztunk. A nanoszál képződés feltárására irányuló kísérleteink során a minták teljeskörűbb morfológiai jellemzése érdekében N₂ adszorpciós-deszorpciós méréseket is végeztünk.

A titanát nanoszerkezetek kation csere tulajdonságát kihasználva vizes közegben állítottunk elő magnézium-sztearáttal felületmódosított anizotróp titanát nanoszerkezeteket. A mintákban lévő felületmódosító ágens minőségi meghatározására FT-IR spektroszkópiát, mennyiségi meghatározására termogravimetriát alkalmaztunk. A felületkezelés hatékonyságának demonstrálására alkalmas módszernek bizonyult a nedvesedési peremszög mérés és ún. úszópróba.

Ömledék fázisú interkalációval készült titanát nanoszál nagysűrűségű polietilén (HDPE) nanokompozitokat Brabender gyúrógépben 170 °C-on készítettük. További titanát poliuretán nanokompozitokat hoztunk létre drop casting módszerrel. A nanoszerkezetű töltőanyag polimerre gyakorolt erősítőhatását a kompozitok húzási jellemzőinek meghatározásával adtuk meg.

3. Új tudományos eredmények

1. Anizotróp titanát nanorészecskék előállításával kapcsolatos eredmények

- 1.1 Új titanát nanoszerkezet előállítására alkalmas berendezést és eljárást dolgoztunk ki. A hagyományos eljárást a saját módszerünkkel összehasonlítva rámutattunk, hogy a hagyományos hidrotermális titanát nanoszál előállítás szintéziskörülményeit figyelembe véve ($T \geq 150 \text{ }^\circ\text{C}$, $c_{\text{NaOH}} \geq 15 \text{ M}$) „enyhébb” ($T \leq 130 \text{ }^\circ\text{C}$, $c_{\text{NaOH}} = 10 \text{ M}$) körülmények között, rövidebb idő alatt, kedvezőbb reakcióter hasznosulás miatt, mintegy tízszeres kitermelés növekedés mellett, lazább állagú, így a későbbiekben könnyebben kezelhető szál szerkezetű termék képezhető.
- 1.2 A nanoszálak kialakulását TEM, HRTEM, SEM, XRD és Raman módszerekkel követtük, valamint a minták fajlagos felületét N_2 adszorpcióval határoztuk meg. A kialakulási mechanizmus felderítésére irányuló részletes vizsgálat eredményeként, elsőként észleltük, hogy a nanoszálak a reakció során nanocső egységekből jöttek létre. Eredményeink alapján a nanoszálak képződésre egy már ismert „oriented attachment-irányult kapcsolódás” alternatív kristálynövekedési mechanizmust javasoltunk.
- 1.3 Az anatóz nanorészecskék helyett nanocső kiindulási anyag alkalmazásával a nanocsövek metastabil, átmeneti termék jellegét közvetlenül is bizonyítottuk. Nanocsövekből kiindulva fizikai és kémiai jellemzőket, mint a kristályszerkezet, szélesség-hosszúság méretparamétereket tekintve egységesebben jellemezhető terméket állítottunk elő.
- 1.4 Elsőként hoztunk létre párhuzamos, mezopórusos hosszanti csatornákat tartalmazó titanátokat, melyek a jövőben ígéretes adszorbens, katalizátorhordozó szerepet tölthetnek majd be.

2. Anizotróp titanát nanorészecskék módosításával kapcsolatos eredmények

- 2.1 A titanátok kation csere tulajdonságát kihasználva egy egyszerű módszerrel sikeresen állítottunk elő magnézium-sztearáttal felületmódosított anizotróp titanát nanoszerkezeteket. A mintákban lévő felületmódosító ágens minőségi meghatározására FT-IR spektroszkópiát, mennyiségi meghatározására termogravimetriát alkalmaztunk. A mérések alapján a felületkezelt minták magnézium-sztearát tartalma 10,8-11,7 m/m% volt. A hidrofóbicitás demonstrálására nedvesedési peremszög mérést és úszópróbát is végeztünk. A nedvesedési peremszög meghatározása során kiderült, hogy a megfelelő hidrofóbizáló ágenssel módosított anizotróp titanát nanoszerkezetekből ún. szuperhidrofób, szupervíztasztító felületek hozhatóak létre.

3. Anizotróp titanát nanorészecskék felhasználásával kapcsolatos eredmények

- 3.1 Elsőként vizsgáltuk meg, hogy a hidrotermális úton előállított titanát nanoszerkezetek alkalmasak-e polimer erősítésre. Előkísérleteket végeztünk Brabender plasztográfban nagysűrűségű polietilénbe (HDPE) bedolgozott titanát nanoszál mintákkal, ahol a húzóvizsgálat során a töltőanyag tartalom növekedés hatására Young modulusz és a folyáshatárhoz tartozó húzószilárdság növekedése mellett, szakítószilárdság és szakadási nyúlás csökkenést regisztráltunk.
- 3.2 Három, hossz/átmérő arányt, kristályosságot, fajlagos felületet tekintve eltérő titanát minta és azok magnézium-sztearáttal felületmódosított változatát termoplasztikus poliuretán mátrixba ágyaztuk be ún. *drop casting* eljárással. A mechanikai jellemzők meghatározása során a legnagyobb hossz/átmérő aránnyal rendelkező töltőanyag hatására markáns polimererősítést tapasztaltunk, amely alapján megadható a válasz, hogy az anyagcsalád anizotróp formái megfelelő eljárást alkalmazva határozottan alkalmasak erősített polimer nanokompozitok előállítására. A titanát-poliuretán nanokompozitok kristályosságát XRD, termikus tulajdonságait TG és DSC módszerekkel jellemeztük.

4. Az eredmények gyakorlati alkalmazása

Jelen munka összeállítása közben a fő vezérelv az volt, hogy a szükséges alapkutatási eredmények taglalása mellett „*know how*” szerűen, minél több lehetséges alkalmazási területet is felvázoljunk. A dolgozat eredményeire támaszkodva a Szegedi Tudományegyetem és partnereinek hatékony innovációs tevékenysége folytán két darab magyar szabadalom és egy darab magyar használati minta oltalmi forma kérelem került benyújtásra, melyek megadott és működő szabadalmakká válása esetén a dolgozat egyfajta ötlettárként hozzájárulhat az oltalmi formákban rejlő lehetőségek minél szélesebb körű kiaknázásához.

Legfontosabb felhasználási lehetőségek a következők:

- Az anizotróp nanorészecskék polimerrel társítása. A töltőanyag polimererősítő, fényvédő adalék és egyben fehér festékanyag tulajdonságokkal rendelkezhet. Gyógyászati célú felhasználás esetén a nanokompozit elképzelhetően bioinert, célirányos felhasználás esetén bioaktív tulajdonságot mutat.
- Megfelelő eljárással fotoaktívva alakított és érzékenyített anizotróp nanorészecskék polimerrel társítása esetén öntisztuló textíliák, membránok hozhatók létre. Felhasználásukra elsősorban a textilipar mutathat érdeklődést, de feltételezhető, hogy membrán formájában a levegő, víz -és szennyvízkezelési technológiákban is hatékonyan alkalmazható.

5. A doktori értekezés alapját képező közlemények

1. Hydrothermal conversion of self-assembled titanate nanotubes into nanowires in a revolving autoclave

E. Horvath, A. Kukovecz, Z. Konya, I. Kiricsi

Chemistry of Materials **19** (2007) 927-931

IF: 4,885, idegen hivatkozás: 15

2. Chemical functionalisation of titania nanotubes and their utilisation for the fabrication of reinforced polystyrene composites

JE. McCarthy, M. Bent, R. Blake, YK. Gun'ko, E. Horvath, Z. Konya, A. Kukovecz, I. Kiricsi, JN. Coleman

Journal of Materials Chemistry **17** (22) 2351-2358

IF: 4,339, idegen hivatkozás: 10

3. Fine tuning the coverage of a titanate nanowire layer on a glass substrate

M. Darányi, Á. Kukovecz, E. Horváth, Z. Kónya, I. Kiricsi

Chemical Physics Letters **460** (2008) 191-195

IF: 2,207, idegen hivatkozás: 0

4. Titanát-polimer nanokompozitok és eljárás előállításukra

Cserhádi Cs, Csernátony Z, Daróczi L, Deák Gy, Horváth E, Kéki S, Kiricsi I, Kónya Z, Kukovecz Á, Zsuga M.

P0700484 magyar szabadalom

5. Berendezés titanát nanoszerkezetek előállítására

Dr. Kiricsi Imre, Dr Kukovecz Ákos, Dr. Kónya Zoltán, Horváth Endre

U 07 00228, PCT/HU08/000155 használati mintaoltalom

6. Titanát nanoszálak és gyártásuk

Dr. Kiricsi Imre, Dr Kukovecz Ákos, Dr. Kónya Zoltán, Horváth Endre

P 0700839 magyar szabadalmi bejelentés

6. A doktori értekezéshez kapcsolódó előadások, poszterek

1. On the formation of titanate nanowires

E. Horváth, Á. Kukovecz, Z. Kónya, I. Kiricsi

SM-2005 School of Ceramics

Novi Sad, Serbia and Montenegro, December 1-2, 2005, (előadás)

2. Polymer nanocomposites based on titanate nanostructures

E. Horváth, Á. Kukovecz, Z. Kónya, Gy. Deák, M. Zsuga, I. Kiricsi

MTA Anyagtudományi munkabizottság

Debrecen, 2006 tavaszi ülés (előadás)

3. Polymer nanocomposites based on titanate nanostructures

E. Horváth, Á. Kukovecz, Z. Kónya, Gy. Deák, M. Zsuga, I. Kiricsi

3rd China-Europe Composite Symposium

Budapest, Hungary, 11-15 June 2007 (poszter)

4. Makaróniból fettucini? avagy egy nem klasszikus kristályosodási mechanizmus

Horváth Endre, Kukovecz Ákos, Kónya Zoltán, Kiricsi Imre

XXX. KEN, Kémiai Előadói Napok

Szeged, 2007. október 29-31. (előadás)

7. Egyéb közlemények, konferenciák

1. Photosensitization of ion-exchangeable titanate nanotubes by CdS nanoparticles

M. Hodos, E. Horváth, H. Haspel, Á. Kukovecz, Z. Kónya, I. Kiricsi

Chemical Physics Letters **399** (2004) 512-515

IF: 2,438, idegen hivatkozás: 46

2. Vibrational spectroscopic studies on the formation of ion exchangeable titania nanotubes

M. Hodos, H. Haspel, E. Horváth, Á. Kukovecz, Z. Kónya, I. Kiricsi

XIX. Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials, 2005, Kirchberg in Tirol

Proceedings of the XIX. Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials

(Edited by H. Kuzmany, J. Fink, M. Mehring)

AIP Conference Proceedings **786** (2005) 345-348

3. Oriented crystal growth model explains the formation of titania nanotubes

Á. Kukovecz, M. Hodos, E. Horváth, Gy. Radnóczy, Z. Kónya, I. Kiricsi

Journal of Physical Chemistry B **109** (2005) 17781-17783

IF: 4,033, idegen hivatkozás: 38

4. Tubular inorganic nanostructures

I. Kiricsi, Á. Fudala, D. Méhn, Á. Kukovecz, Z. Kónya, M. Hodos, E. Horváth, M. Urbán,
T. Kanyó, É. Molnár, R. Smajda

Current Applied Physics **6** (2006) 212-215

IF: 1,116, idegen hivatkozás: 2

5. On the morphology and transport properties of HDPE–titanate nanowire nanocomposites

J. Szel, E. Horvath, A. Sapi, H. Haspel, A. Kukovecz, Z. Konya, I. Kiricsi

IWEPNM 2007

Kirchberg in Tirol, Austria, March 10-17, 2007 (poszter)

6. Synthesis and characterisation of large pore volume mesoporous carbon

E. Horváth, R. Puskás, R. Rémiás, M. Mohl, A. Kukovecz, Z. Kónya, Kiricsi I.
Carbon for Energy Storage and Environment Protection -CESEP'07
Krakow, Poland, September 2-6, 2007 (poszter)

7. Synthesis and characterisation of noble metal nanoparticles supported in the pore system of mesoporous carbon

E. Horváth, R. Puskás, R. Rémiás, Á. Kukovecz, Z. Kónya, Kiricsi I.
IX. Pannonian International Symposium on Catalysis,
Strbske pleso, Slovakia September 8-12, 2008 (poszter)

8. A novel catalyst type containing noble metal nanoparticles supported on mesoporous carbon Synthesis, characterization and catalytic properties

E. Horváth, R. Puskás, R. Rémiás, M. Mohl, A. Kukovecz, Z. Kónya, G. A. Somorjai, I. Kiricsi I.
Topics in Catalysis **52** (2009) 1242-1250
IF: 2,212, idegen hivatkozás: 0

9. Subacute intratracheal exposure of rats to manganese nanoparticles: Behavioral, electrophysiological, and general toxicological effects

Leila Sárközi, Endre Horváth, Zoltán Kónya, Imre Kiricsi, Brigitta Szalay, Tünde Vezér, András Papp
Inhalation Toxicology, **21** (2009) 83-91
IF: 2,403, idegen hivatkozás: 0

10. Neurotoxic effects of metal oxide nanoparticles on the somatosensory system of rats following subacute intratracheal application

L. Sárközi, E. Horváth, A. Szabó, E. Horváth, A. Sági, G. Kozma, Z. Kónya, A. Papp
Neurotoxicity of Metal Oxide Nanoparticles, **14** (2008) 277-290
IF: - , idegen hivatkozás: 0

Összes referált közlemény: 10,

ebből az értekezéshez kapcsolódik: 3

Összesített impakt faktor: 23,633,

ebből az értekezéshez kapcsolódik: 11,431

Összes idegen hivatkozás: 111,

ebből az értekezéshez kapcsolódik: 25