

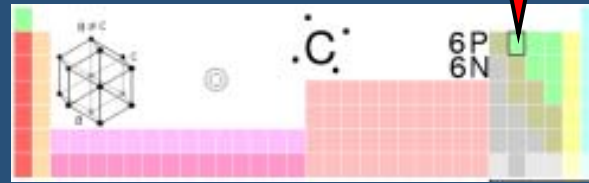
Szénszálak és szén nanocsövek rokonsága

Habilitációs tantárgyi előadás

2004. december 9.

SZÉN

Rendszám: 6
IV. főcsoport
Nemfémek
Négy vegyértékű

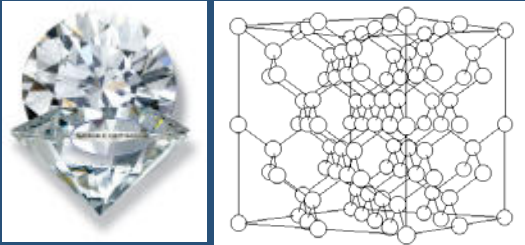


Kötéserősség:
 sp^3 – 376 kJ/mol
 sp^2 – 611 kJ/mol (etén)
 sp – 835 kJ/mol (etin)

Legjelentősebb allotróp módosulatok:

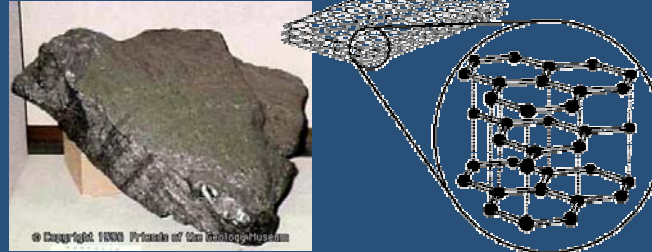
GYÉMÁNT

sp^3 -hibridizáció
tetraéderes szerkezet



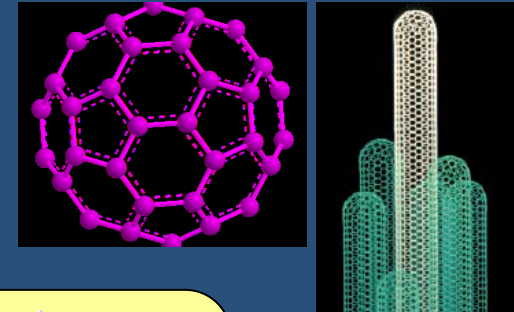
GRAFIT

sp^2 -hibridizáció
hatszöges rétegek



FULLERÉNEK

sp^2 -hibridizáció
öt- és hatszögek →
zárt szerkezet



ÜVEGSZÉN: izotróp, üveghez hasonló,
rendezetlen grafitrétegek

SZÉNSZÁL

2004.12.29. 11:01

Szénszálak és szén nanocsövek
rokonsága

**SZÉN
NANOCÖVEK**

SZÉNSZÁLAK

Történet

XIX. sz. vége:

1960-

1970-

1986:

1990-

2000-

gyapot/bambusz szál izzóhoz (Edison)

a „karrier” kezdete

űrkutatás, hadiipar

Voyager tankolás nélkül először repülte körül a Földet

különleges sporteszközök, Forma-1

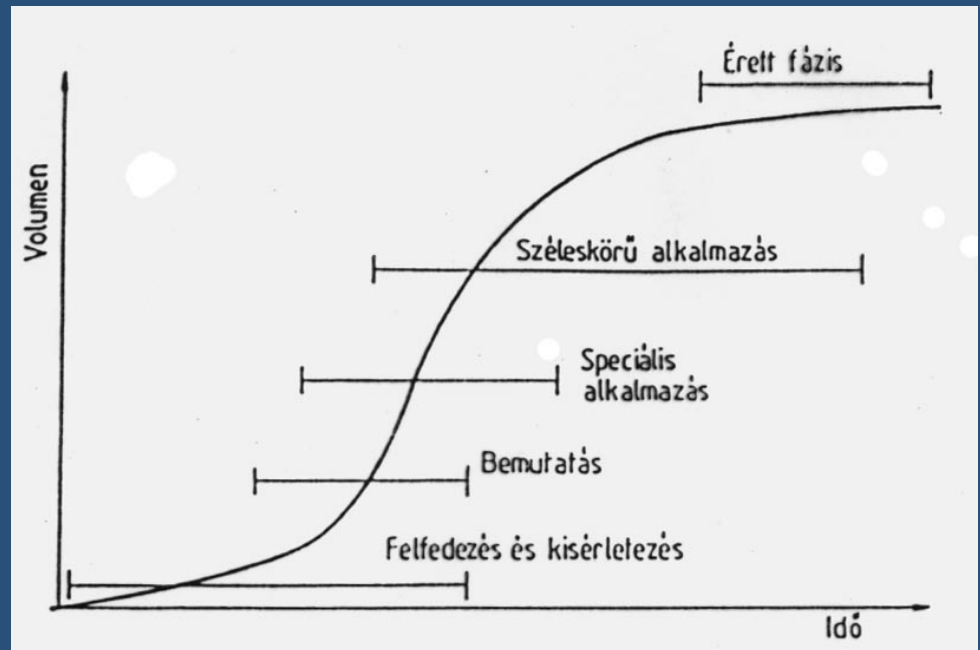
széleskörű alkalmazás

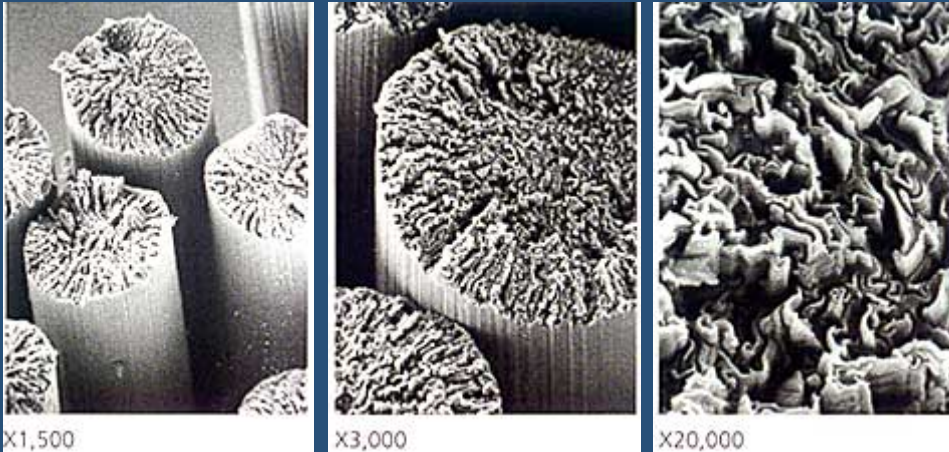
Miért?

- tudományosan érdekes
- technológiailag fontos
könnyű és erős



alkalmazások
ÁR!!!

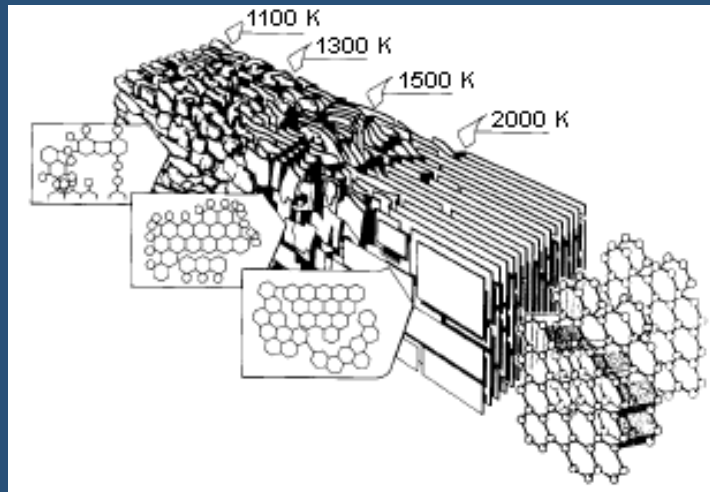




Előállítás

széntartalmú alapanyagból

- Rayon
- PAN
- kátrány
- egyszerű szénhidrogének



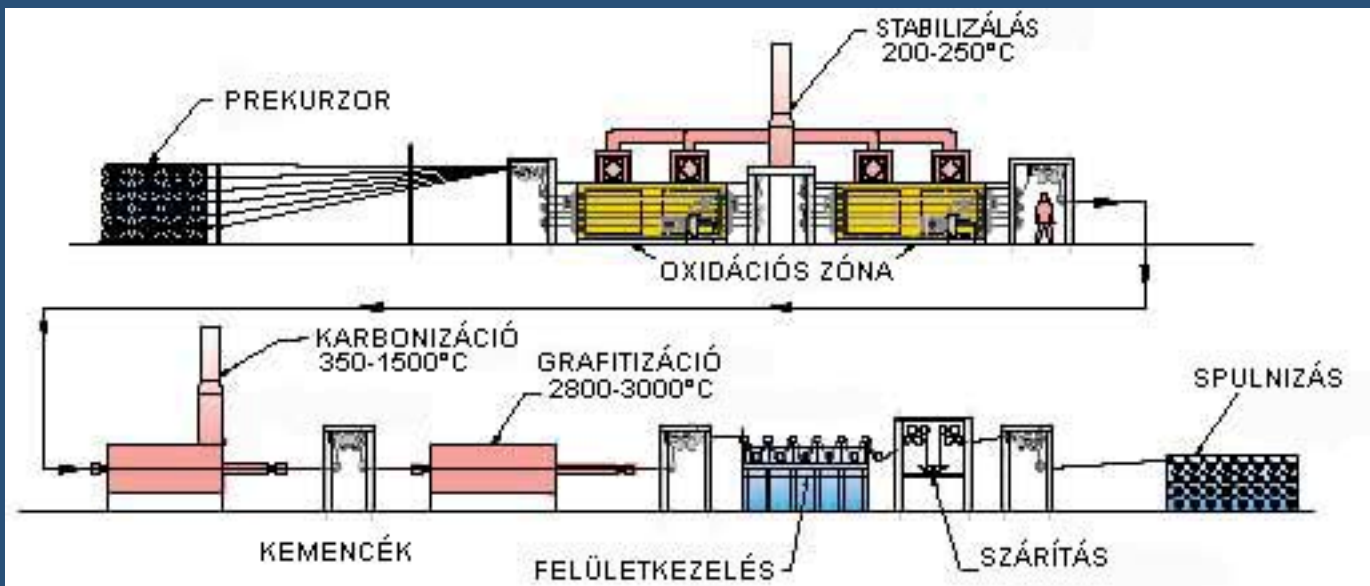
Tulajdonság

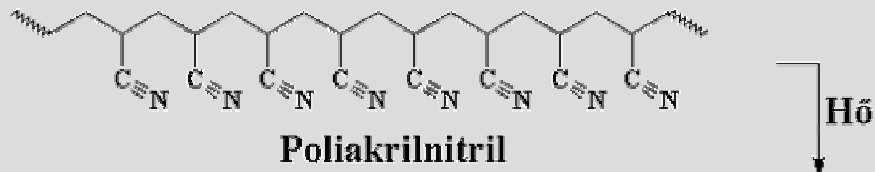
– szerkezet (rendezett hexagonok) határozza meg
– változik

- a prekursor
- a hőmérséklet
- a szintézismód függvényében

Polimer alapú szintézis lépései

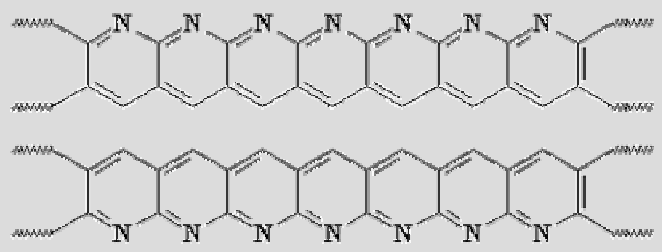
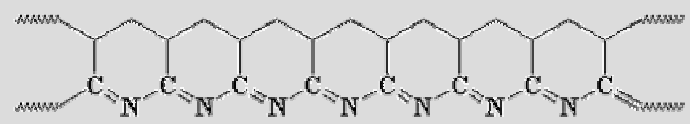
- fonás finom szálakká: polimer oldat vagy olvadék felhasználásával
- stabilizálás: konverzió olyan kémiai alakba, ami folyás nélkül ellenáll a további hőkezelésnek
- karbonizáció: hőkezelés inert atmoszférában (max. 1500°C) → heteroatomok távozása, C atomok hatszöges elrendeződése
- (grafitizáció: extra magas hőmérsékletű kezelés különleges tulajdonságú szálak kialakítása) KÖLTSÉG!!!
- felületkezelés: előkészítés a további felhasználásra, kompozit anyagok kialakítására



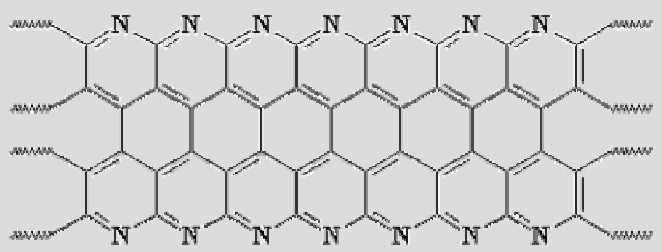


Hő

← A hőkezelés hatása a szerkezetre



További hőkezelés



+ H₂, N₂, NH₃, HCN stb.

A szénzál kialakulása során bekövetkező tömegvesztés a prekursor függvényében



<i>prekursor</i>	<i>összetétel</i>	<i>tömegvesztés/%</i>
Rayon	C ₆ H ₁₀ O ₅	75-80
PAN	CH ₂ -CH-CN	50-55
Kátrány	poliaromások	15-25

Szénszálak tulajdonságai a prekursor és a kezelési hőmérséklet függvényében

Szál	PAN prekursor			Kátrány prekursor		
	1300	1800	2500	1300	1800	2500
T/°C	1300	1800	2500	1300	1800	2500
d/μm	5,5-8	5,4-8	8,5	10	10	10
ρ/gcm ⁻³	1,8	1,8	1,96	2,02	2,06	2,15
σ _T /GPa	3,1-4,6	2,4-2,6	1,9	1,9	2,1	2,2
E _Y /GPa	230-260	360-390	520	380	520	690
ε _{max} /%	1,3-1,8	0,6-0,7	0,4	0,5	0,4	0,3
C-tart/%	92-95	99	>99	99	99	>99

T hőkezelés hőmérséklete
d szénszál átmérője
ρ sűrűség
σ_T szakítószilárdság
E_Y Young modulus
ε_{max} %-os megnyúlás elszakadás előtt

l hosszúságú, q keresztmet-
szetű testet F erővel nyújtva:
relatív megnyúlás

$$\frac{\Delta l}{l} = \frac{1}{E} \frac{F}{q}$$

ahol E: Young modulus

$$\frac{\text{elszakításhoz szükséges erő}}{\text{eredeti keresztmetszet}} = \text{szakítószilárdság}$$

CVD szintézis (Chemical Vapour Deposition)

szénhidrogének bontása alkalmas (hordozós átmenetifém) katalizátor jelenlétében 1000°C környékén hidrogén atmoszférában

Termék

jellemző átmérő: 100 nm

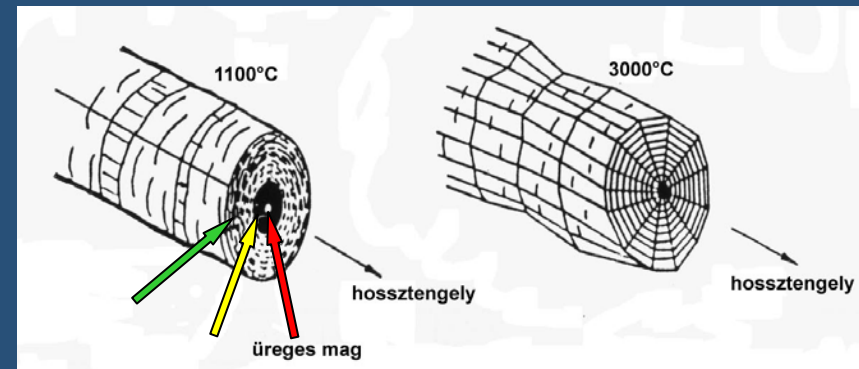
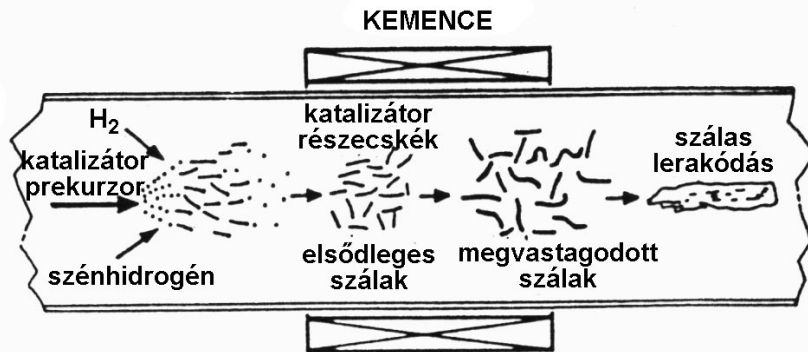
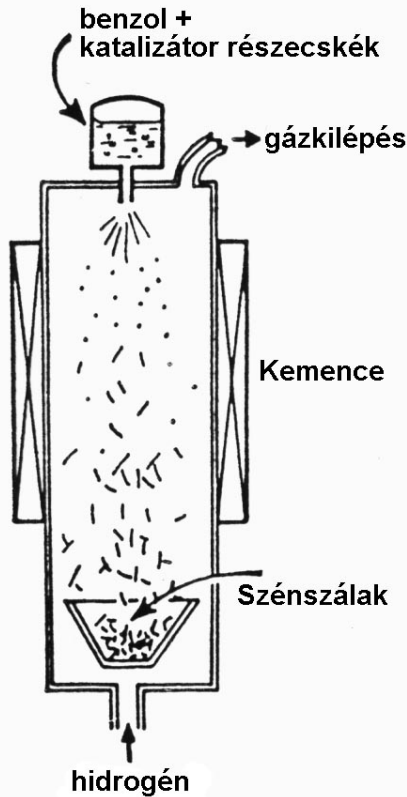
hosszúság: (max.) néhány 100 μm

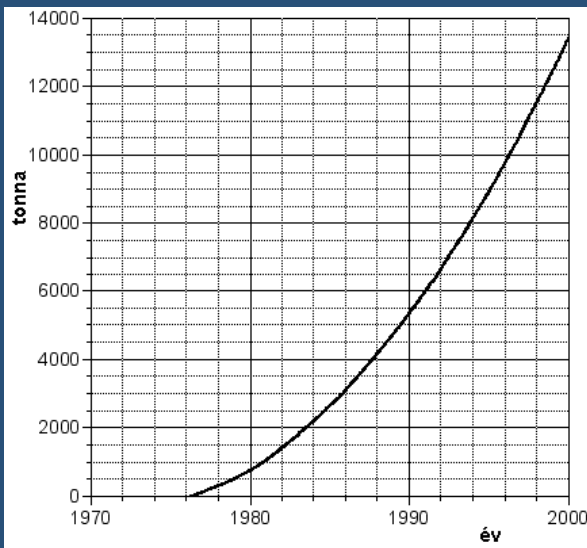
keresztmetszet általában körkörös (ld. jobb alsó ábra)

→ jó mechanikai tulajdonságok

technológia egyszerű → alacsony ár

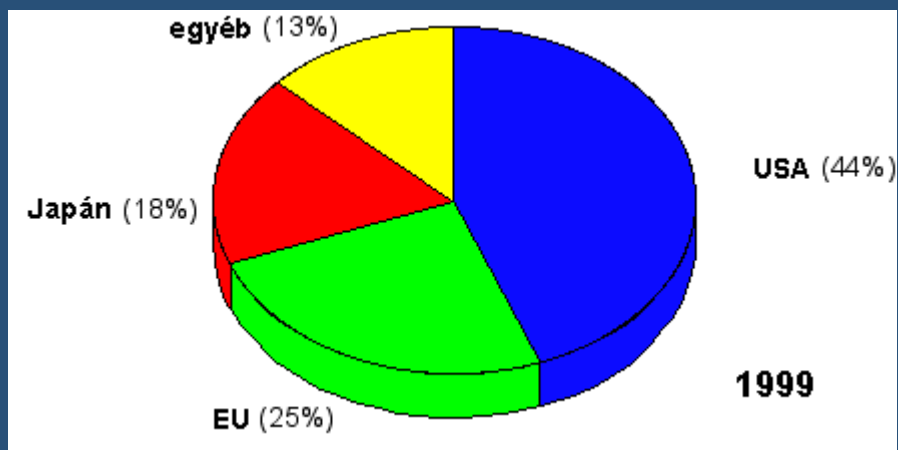
→ alkalmazás



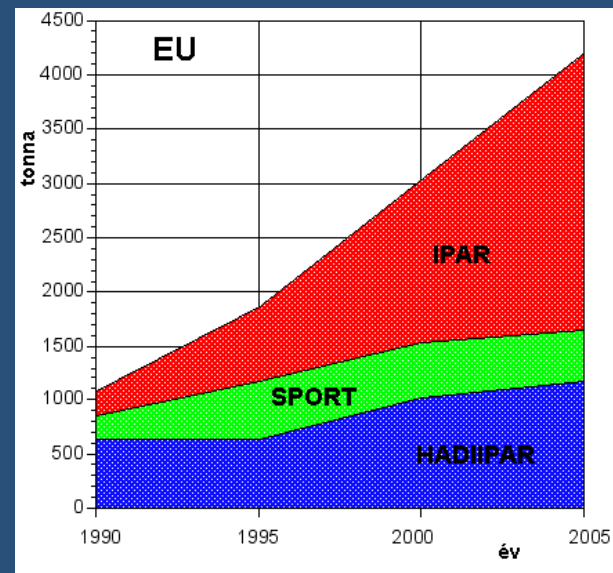


A világ szén-száltermelésének alakulása 1970 és 2000 között

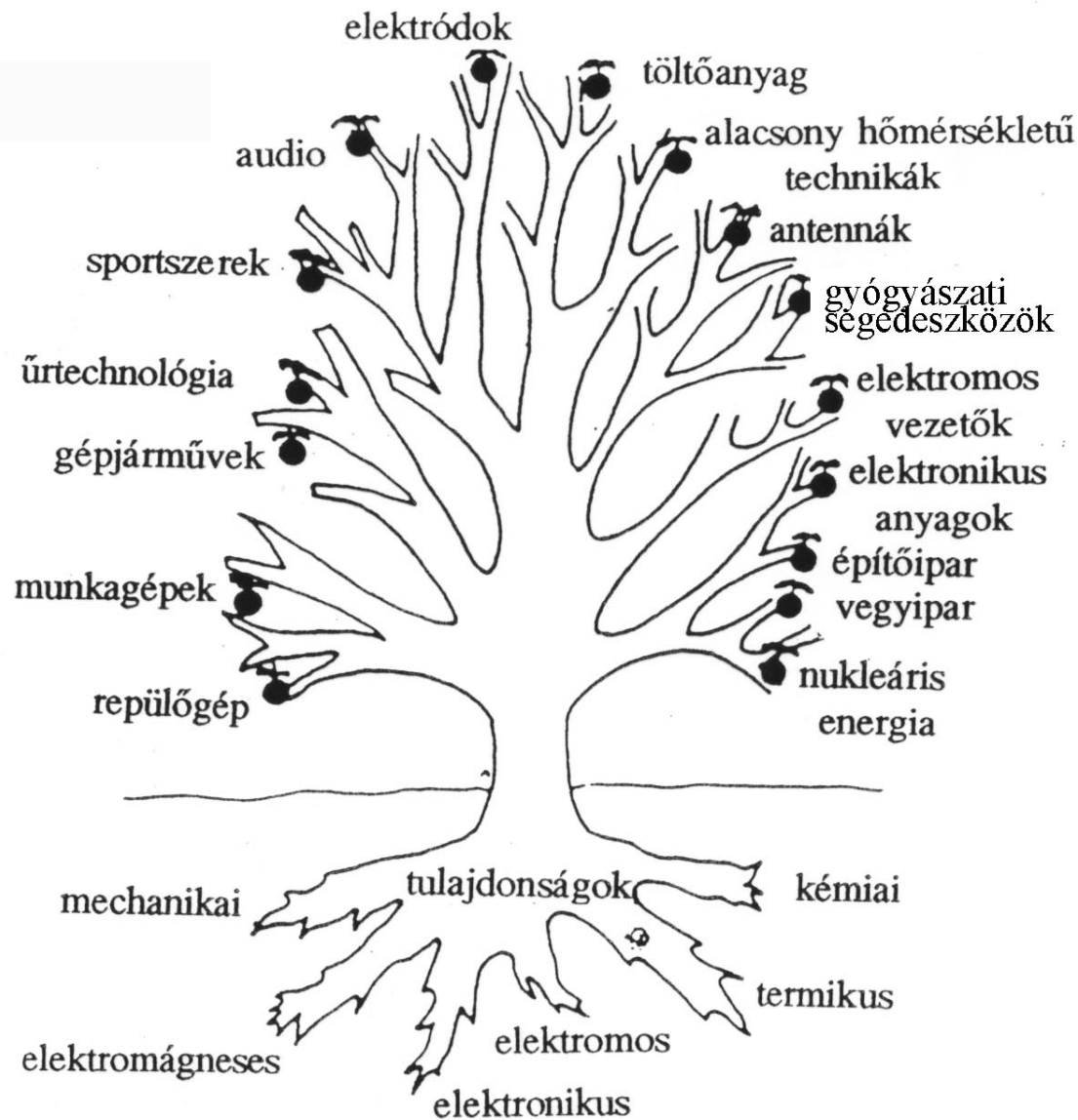
A szén-szálak felhasználásának földrajzi eloszlása (1999-ben)



Az európai megoszlás a felhasználó iparágak között



Szénszálak felhasználása



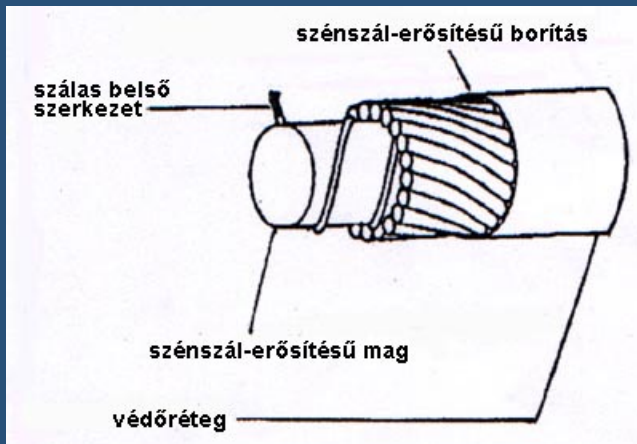


ARK HILLS – Tokió

„szupervonat”



Carbon-fiber material reinforces



teniszütő húrjának szerkezete

grafitbomba



Szénszál gyártás Magyarországon

1997-től – Nyergesújfalu: Zoltek Rt.

Három fő profil:

- Folyamatos szénszál gyártó sor (PANEX35 szénszál kábel)
- Oxidáló sor (PYRON oxidált PAN kábel)
- Textil gyártó rendszer (PYRON fonal/cérna, szövet és háló)

A Zoltek cég stratégiája: a szénaszalt az űrtechnikában használt különlegességéből a gazdasági élet minden területén alkalmazásra kerülő alapanyaggá tenni, és ennek a stratégiának a megvalósításával a szénaszál piac vezetőjévé válni.



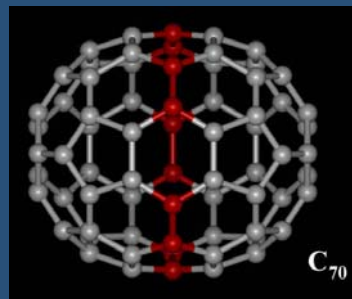
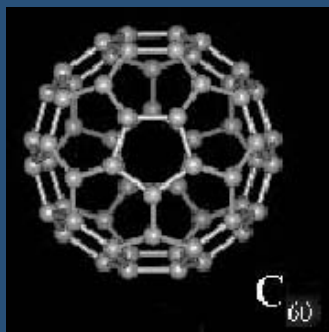
SZÉN NANOCSÖVEK

- 1985 Smalley, Kroto és Curl C_{60} felfedezése
- 1991 többfalú szén nanocső felfedezése (Iijima)
MultiWall Carbon NanoTube (**MWNT**)
- 1993 egyfalú szén nanocsövek
Single Wall Carbon NanoTube (**SWNT**)

- hosszúság/átmérő arány >1000
- "egydimenziós struktúrák"
- kémiaailag ellenálló
- termikusan stabilak
- $a_{C-C} = 0,142$ nm
- erősek (C-C kötés: 356 kJ/mol)



Nobel-díj 1996-ban



2004.12.29. 11:01

Szénszálak és szén nanocsövek
rokonsága



EGYFALÚ SZÉN NANOCSÖVEK

θ – királis szög

$\theta = 0^\circ$



cikk-cakk, pl. (10,0)

$0^\circ < \theta < 30^\circ$



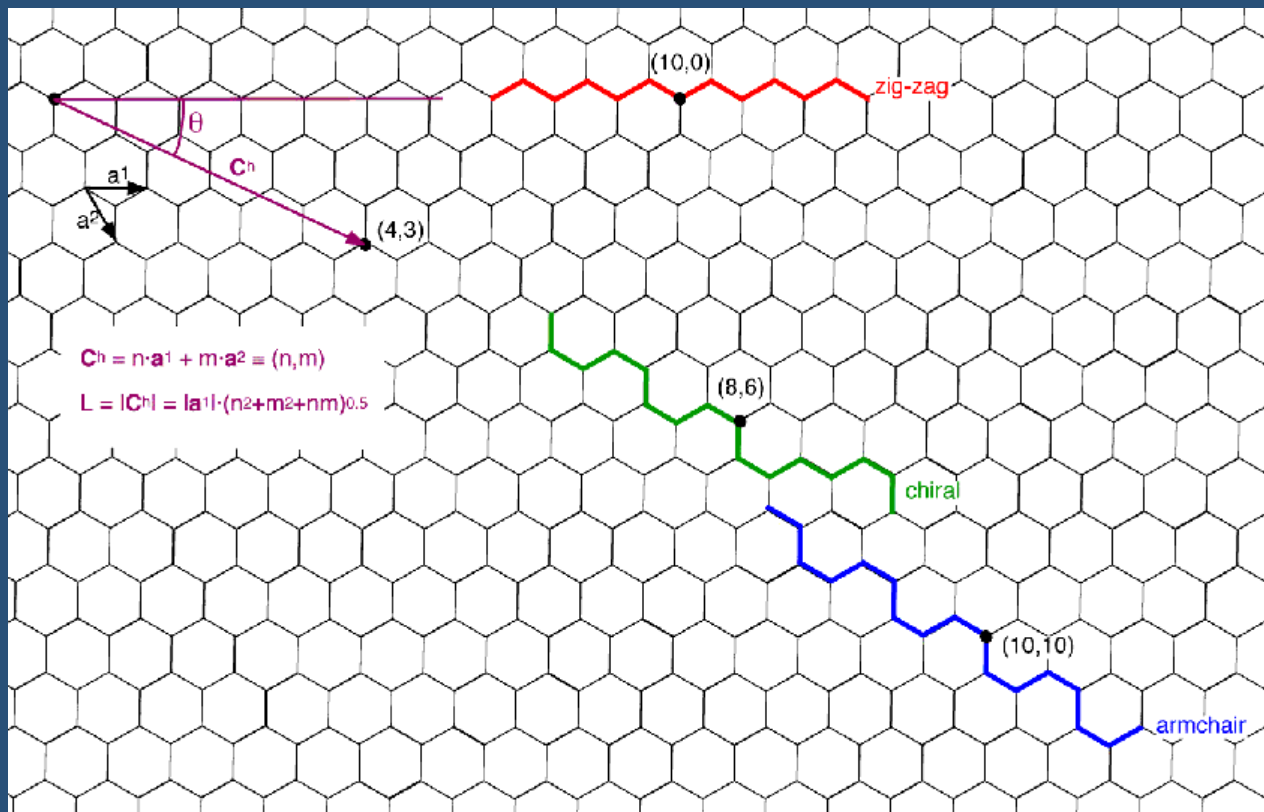
királis, pl. (8,6)

$\theta = 30^\circ$



karosszék, pl. (10,10)

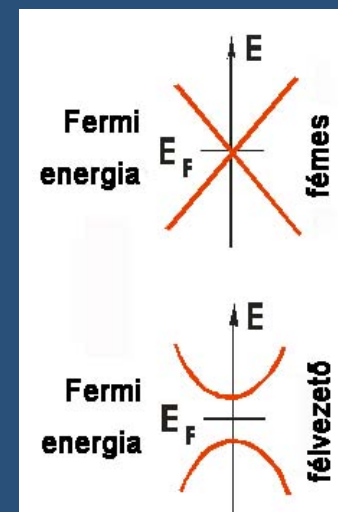
} szerkezetű nanocsövek

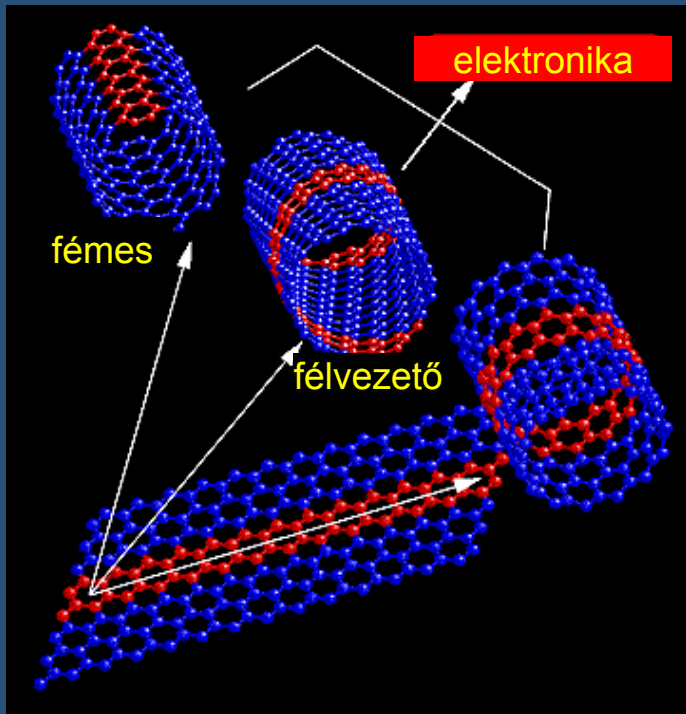


Egy általános (n,m) csövet tekintve:

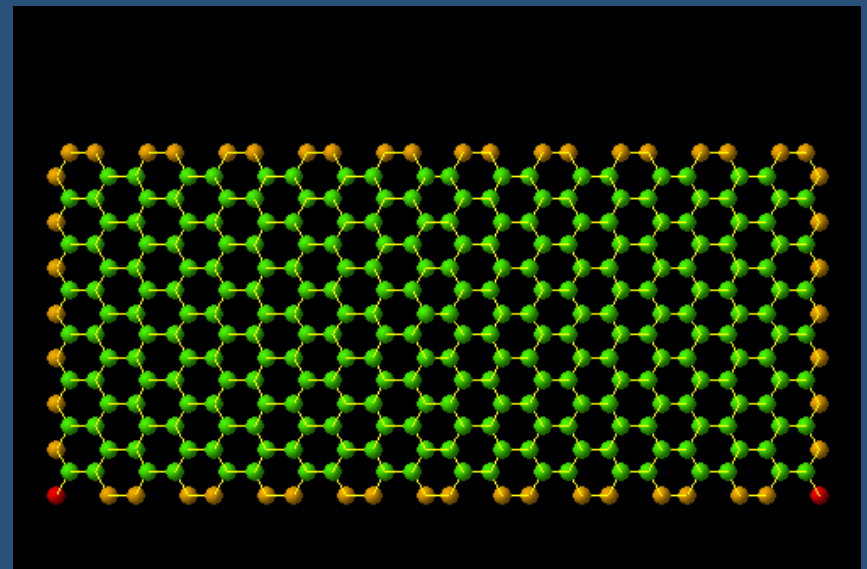
$$2n + m = 3q$$

(ahol q egész szám)
feltétel teljesülése esetén a cső fémes vezető

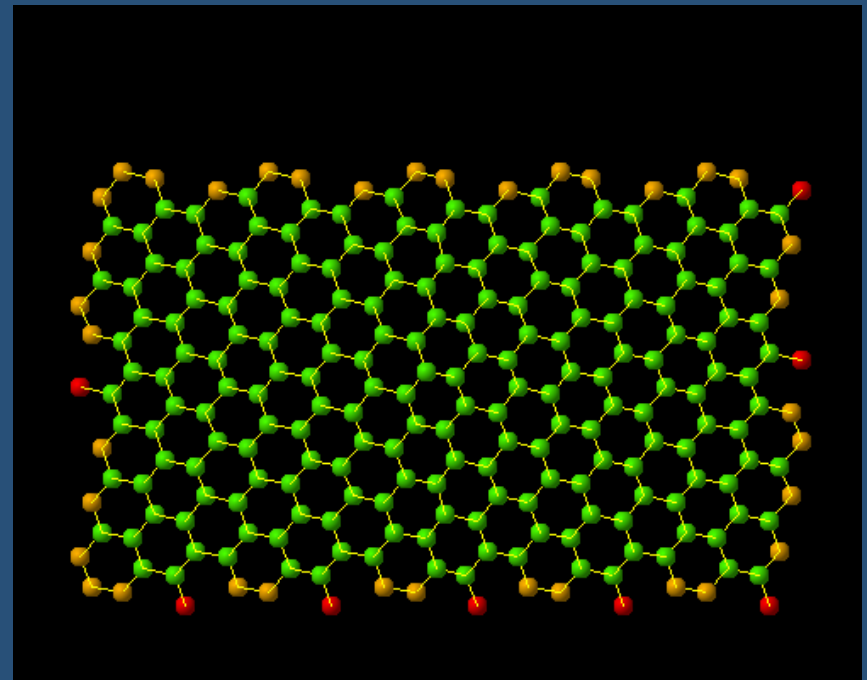




(10,10)
fémek



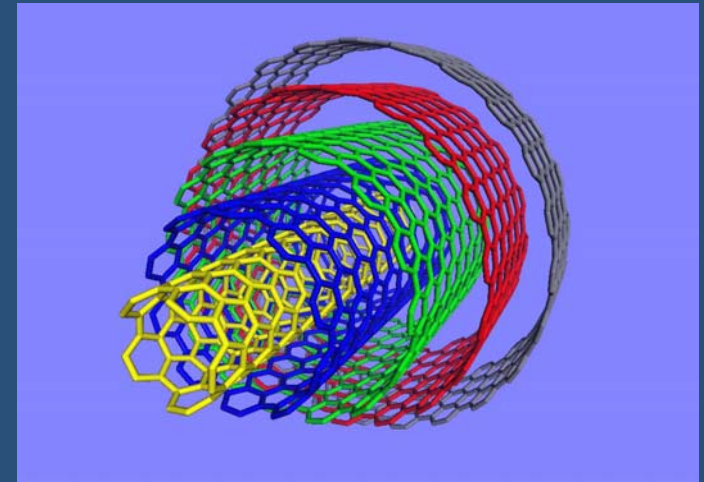
(10,3)
félvezető



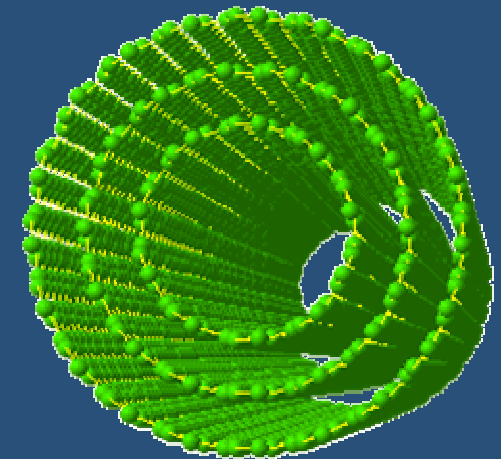
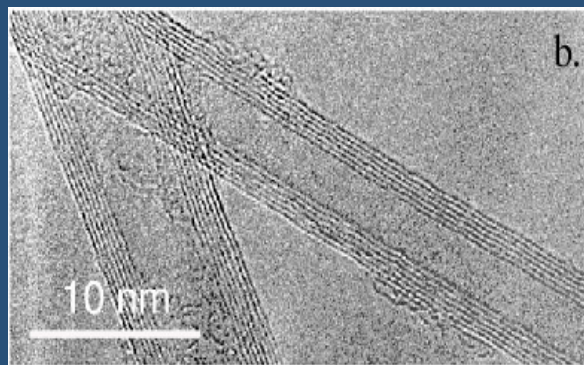
TÖBBFALÚ SZÉN NANOCSONYOK

koncentrikusan egymásba épülő egyfalú szén nanocsövek

- a hengerpalástok közötti távolság 0,34 nm
egykristály grafit rétegtávolsága 0,335 nm
turbosztrikus grafit rétegtávolsága $<0,344$ nm
- külső átmérő: néhány 10 nm
- belső átmérő: néhány nm
→ rétegek száma megadható



turbosztrikus – a grafithez képest rendezetlen struktúrák jellemzésére használt kifejezés: az egymás felett elhelyezkedő rétegekben - az ABAB szekvencia helyett - a hatszögek állása véletlenszerű



SZÉN NANOCSÖVEK ELŐÁLLÍTÁSA

elektromos ívkisülés:

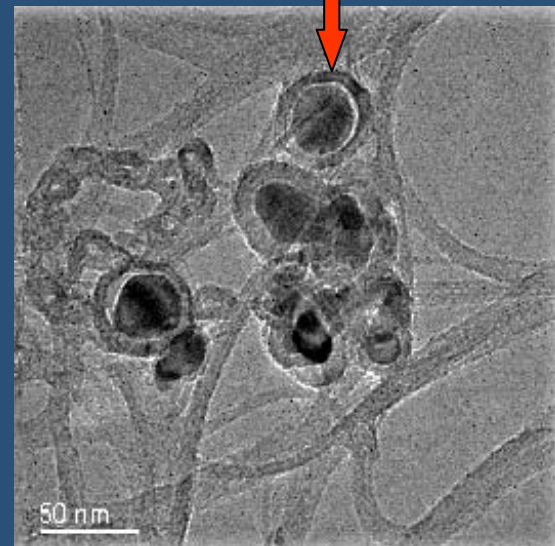
grafit elektródok között inert atmoszférában létrehozott ív → plazma állapot → magas hőmérséklet

≈ 150 A/cm² áramsűrűség, 20 V feszültség

≈ 500 Torr He optimális

- tiszta grafit → MWNT
- grafit + fém → SWNT

sok melléktermék: szén nanorészecskék + grafit réteggel bevont katalizátor fém



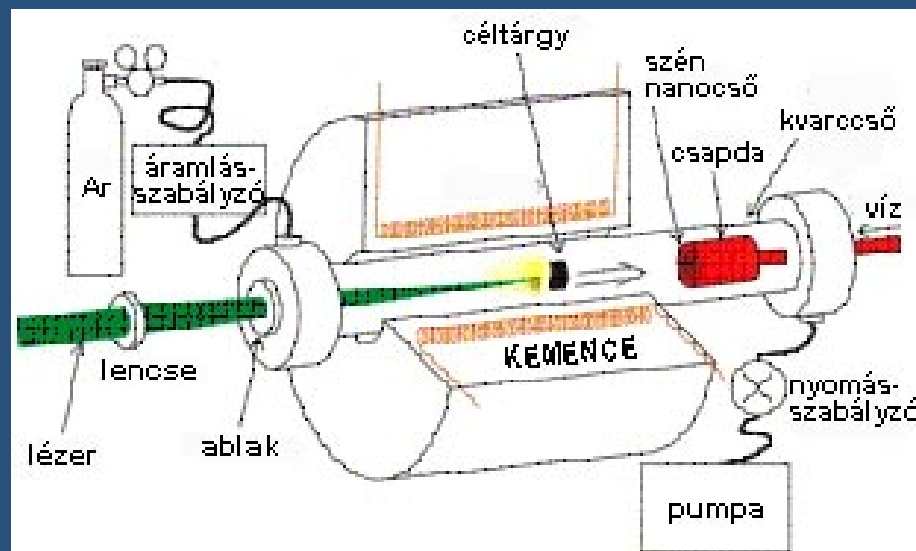
SZÉN NANOCSÖVEK ELŐÁLLÍTÁSA

lézeres elpárolgotatás:

1200°C-os kemencében elhelyezett grafit céltárgyat inert atmoszférában lézerrel kezelnek

csapda hűtése → hatás a minőségre

- tiszta grafit → MWNT
- grafit + fém → SWNT



SZÉN NANOCSÖVEK ELŐÁLLÍTÁSA

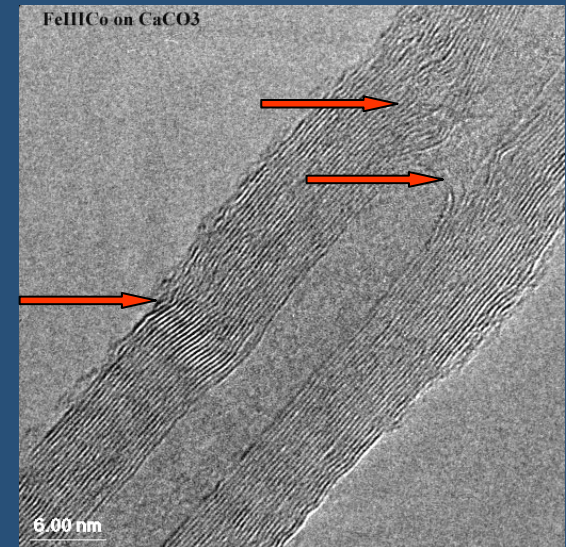
CVD módszer:

- hordozós átmenetifém katalizátor
- szénforrás (acetilén, metán stb.)
- inert atmoszféra
- 700-900°C

körülmények függvényében SWNT vagy MWNT

Előny: viszonylag könnyen tisztítható
folyamatos szintézis
ipari megvalósítás lehetősége

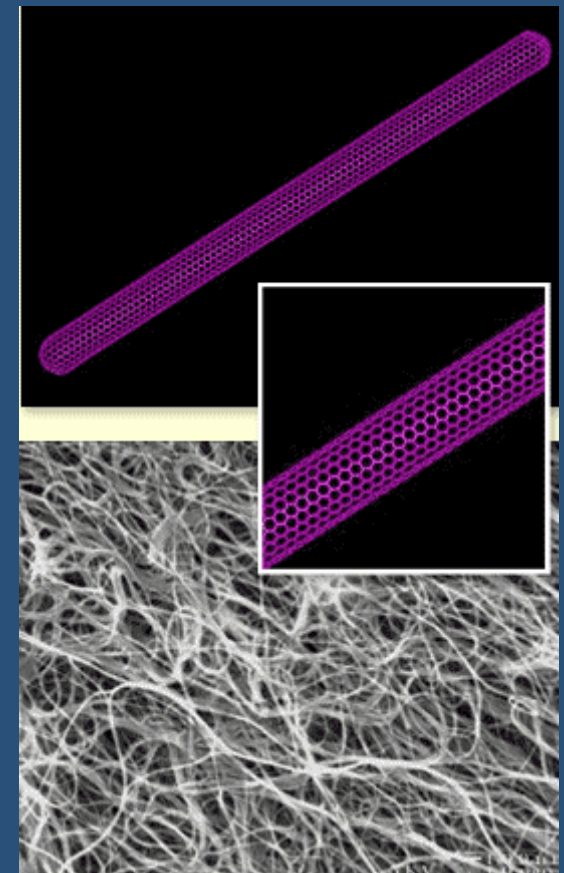
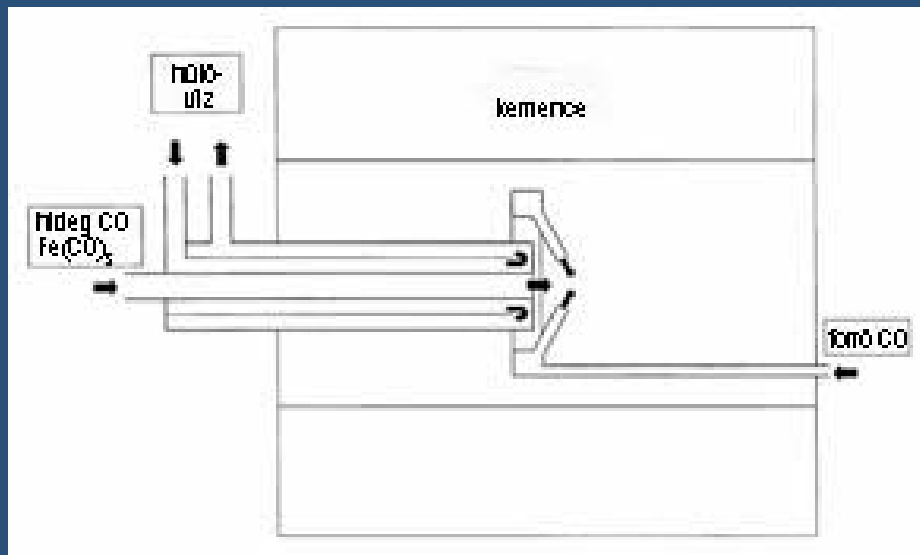
Hátrány: sok hibahely a szerkezetben



SZÉN NANOCSÖVEK ELŐÁLLÍTÁSA

HiPCO eljárás:

- CO diszproporcionálódás Fe-pentakarbonil katalizátor jelenlétében nagy nyomáson
- eddig ismert leghatékonyabb eljárás SWNT szintézisére



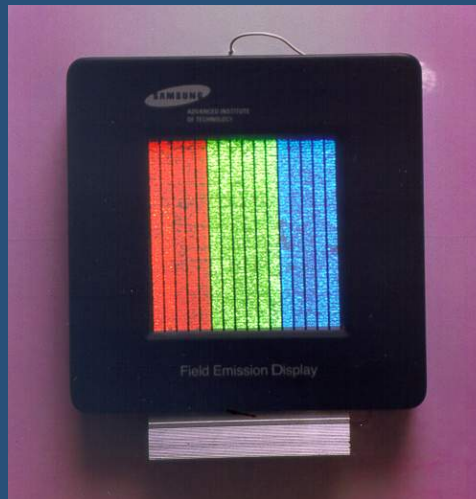
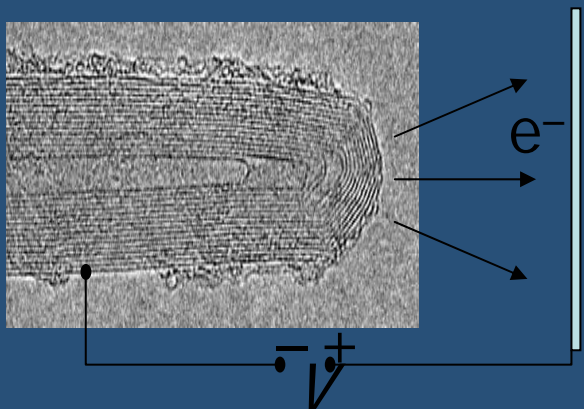
Szén nanocsövek összehasonlítása más anyagokkal

Anyag	Young modulus (GPa)	Szakító-szilárdság (GPa)	Sűrűség (g/cm ³)
SWNT	1054	30	1.3
MWNT	1200	30	2.6
Szénszál	250-700	2-3	1.8-2.1
Acél	208	0.4	7.8
„Epoxid”	3.5	0.005	1.25
Fa	16	0.008	0.6

SZÉN NANOCSONYOK ALKALMAZÁSI LEHETŐSÉGEI

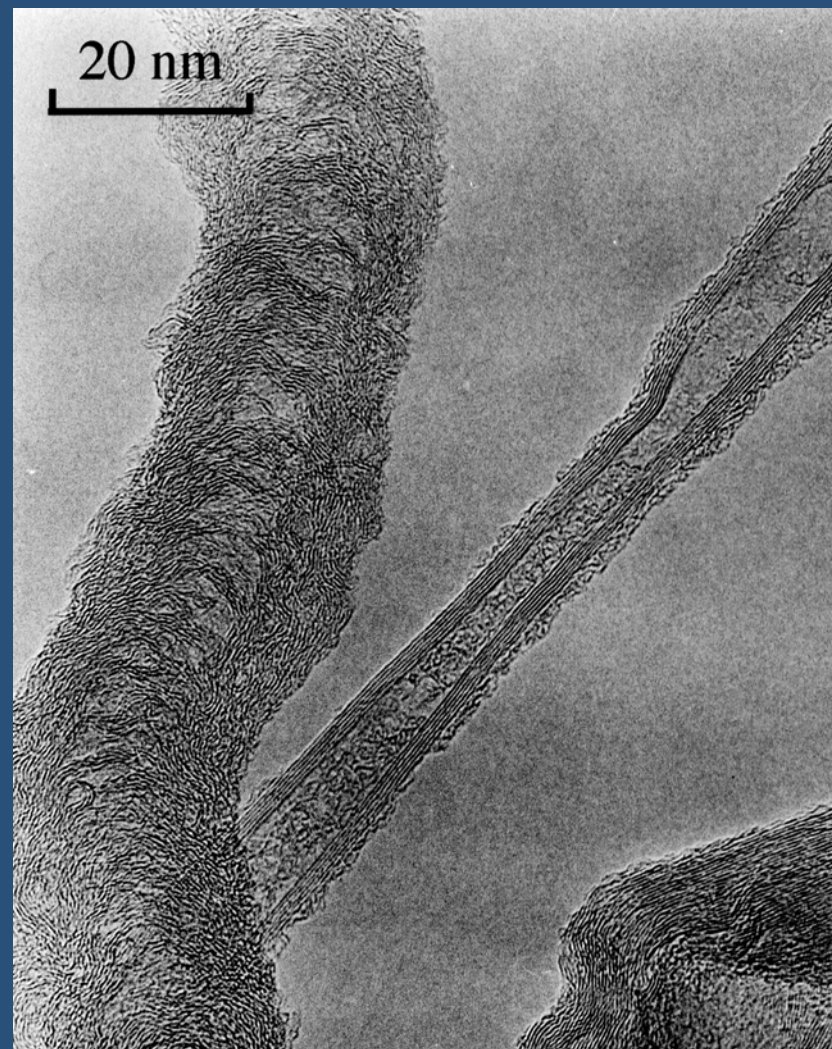
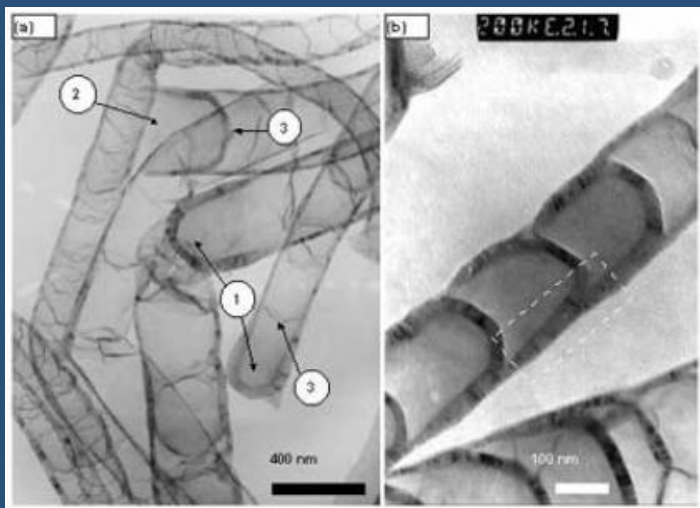
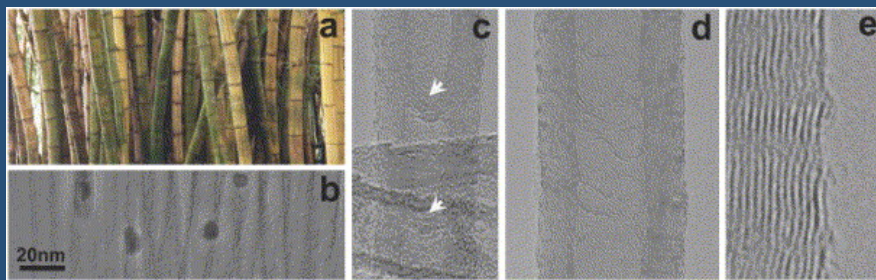
rendkívüli mechanikai és elektromos tulajdonságok →
potenciális alkalmazási lehetőségek

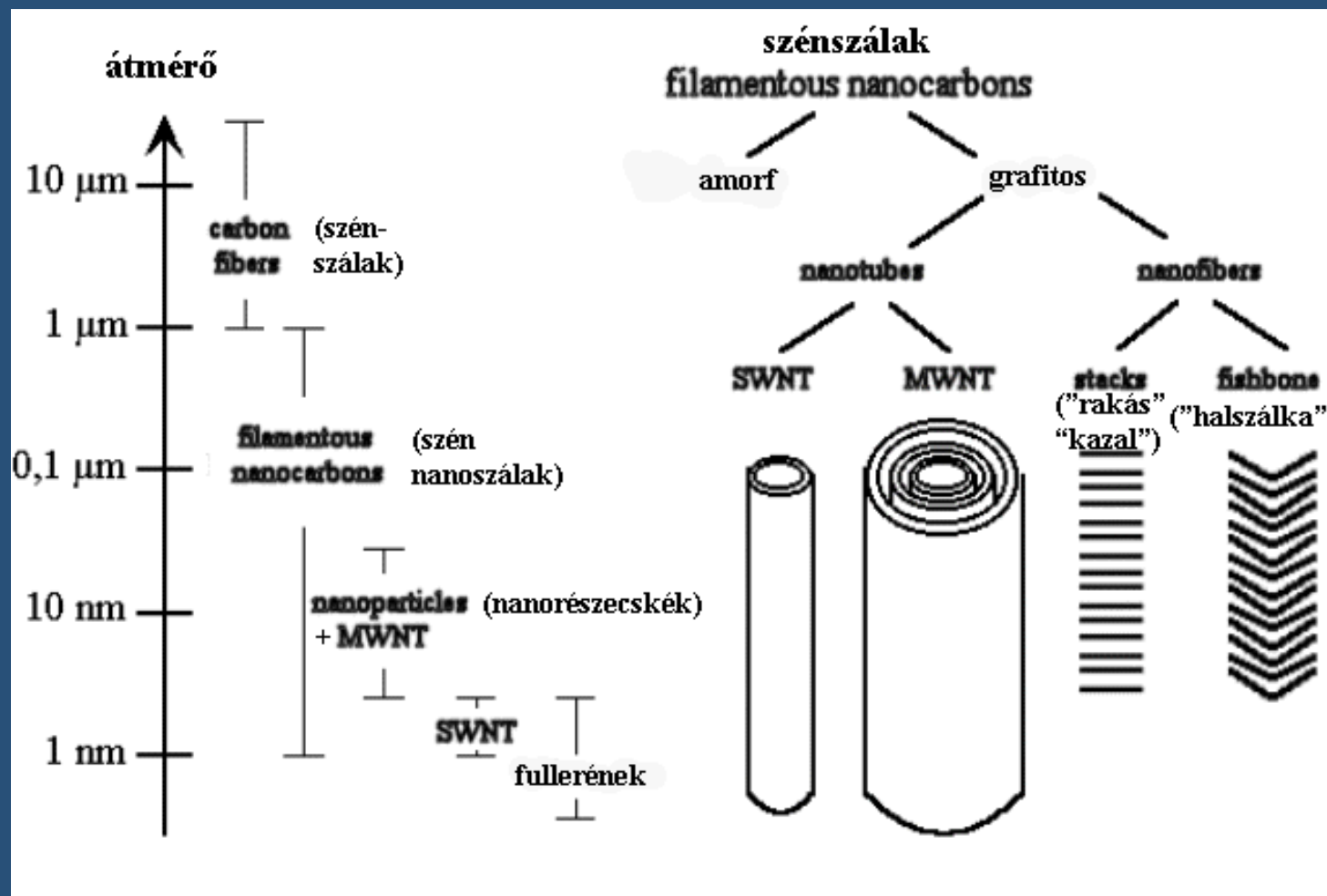
- elektronikai ipar
 - téremissziós elektronforrás
 - mikroszkópia
 - kompozit anyagok előállítása (felület?)
- stb.



Szénszálak és szén nanocsövek elkülönítése

- szerkezet alapján
- átmérő alapján >30 nm? >100nm?
- fizikai paraméterek alapján?



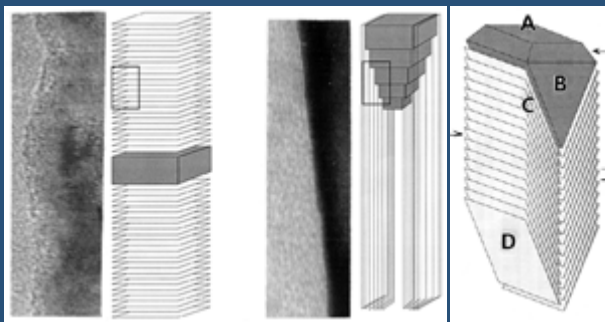
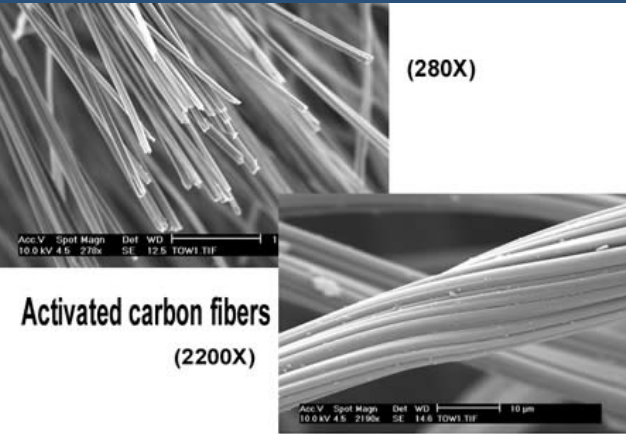


Summary

Are they relatives?

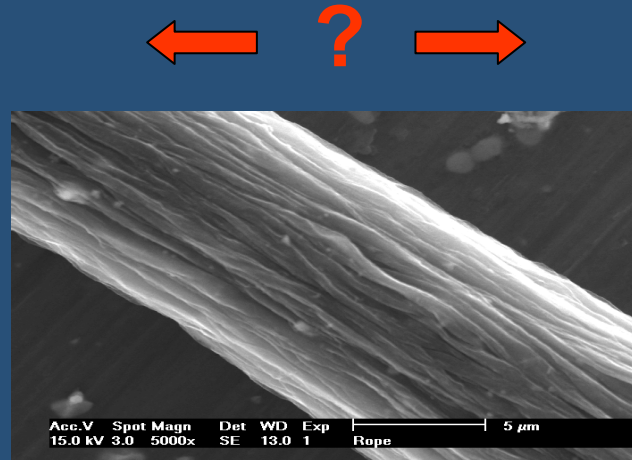
Carbon fibers

Carbon nanotubes



SEM images and structure of CF

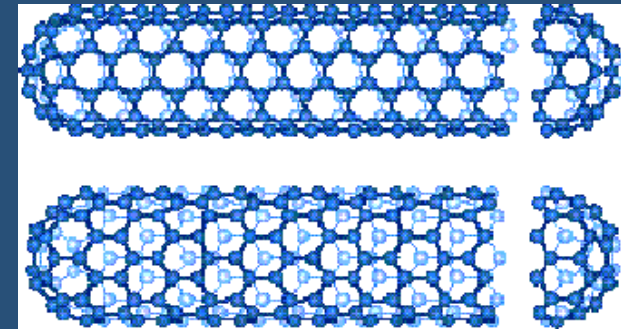
2004.12.29. 11:01



macroscopic rope of SWNT

Szénszálak és szén nanocsövek rokonsága

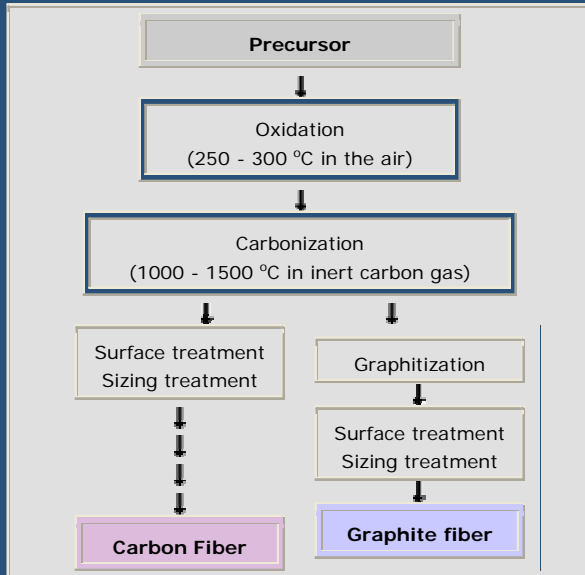
Single Wall Carbon NanoTube (SWNT)



MultiWall Carbon NanoTube (MWNT)

Synthesis

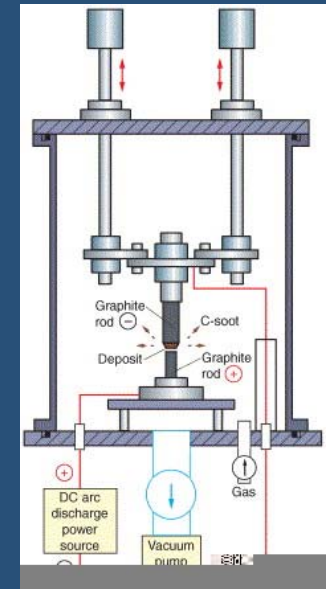
Carbon fibers



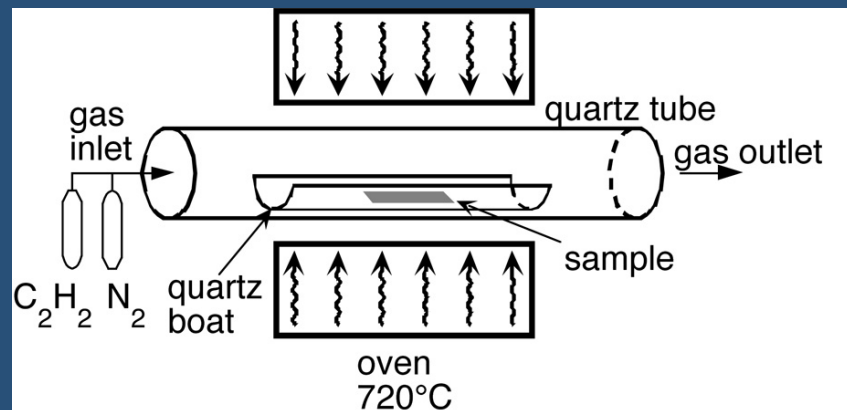
PAN-based process of CF

Carbon nanotubes

- laser ablation
- arc discharge



CVD method



Properties

Carbon fibers

Carbon nanotubes

CF		SWNT	MWNT
few μm	diameter	1-2 nm	10-50 nm
1.8-2.1	density	1.3	2.6
2-3	tensile strength	30	30
250-700	Young modulus	1054	1200
95->99 %	carbon content	100 %	100 %



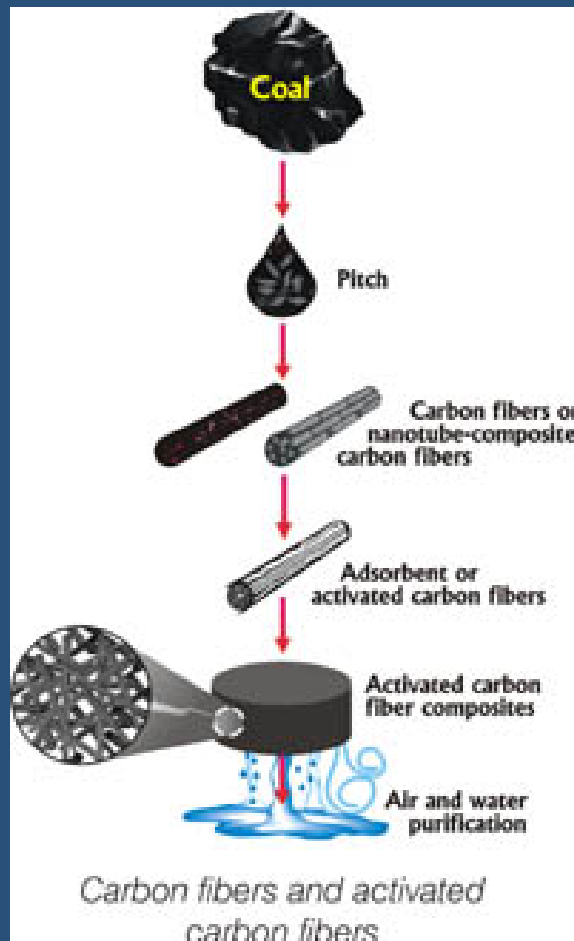
strong and light composite materials

many similarities

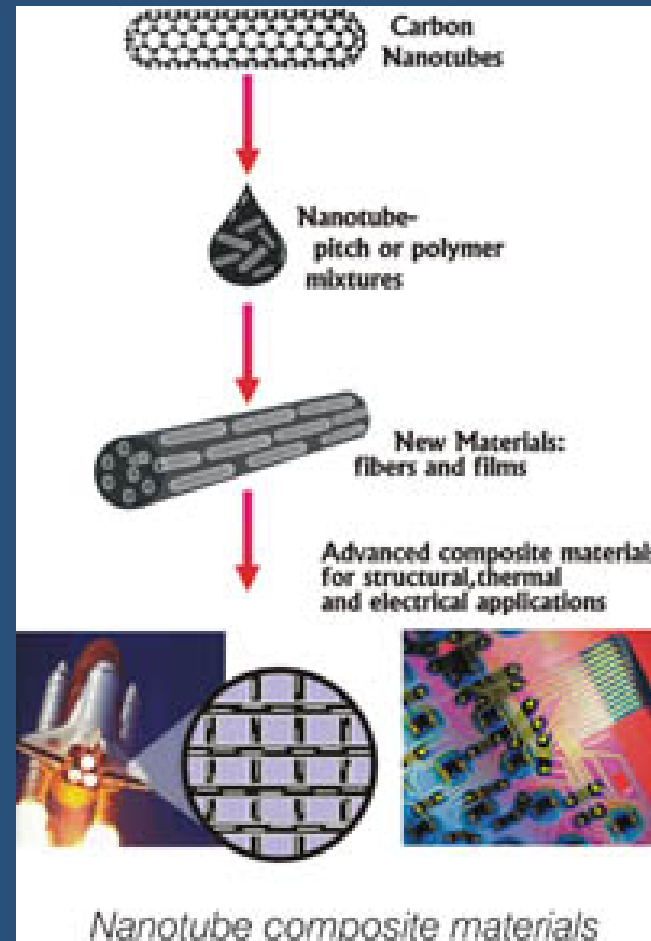
significant differences

They might also find similar applications

Carbon fibers



Carbon nanotubes



+ much more