

Tudományos Diákköri Dolgozat

ÁDÁM PÉTER

# **Porózus szervesetlen oxid szálak szol-gél szintézise**

dr. Sinkó Katalin  
Analitikai Kémia Tanszék



Eötvös Loránd Tudományegyetem  
Természettudományi Kar  
Budapest, 2015 December 15

## **Köszönetnyilvánítás**

Szeretnék köszönetet mondani dr. Sinkó Katalinnak, hogy időt és türelmet nem sajnálva elvállalta szakdolgozati témavezetésemet. Köszönet az izgalmas szakdolgozati témáért, a technikai háttérért, a mérések biztosításáért és a rengeteg szakmai és emberi segítségért, a sok jó tanácsért. Köszönöm neki a sok lehetőséget!

Köszönet illeti Gencsi Lászlót és Temesi Ottót, illetve a H-ION Kutató, Fejlesztő és Innovációs kft. munkatársait az olvadék spinning és a centrifugális oldat spinning kísérletekhez használt készülékek megépítéséért és a sok technikai segítségért.

Köszönöm prof. Dr. Zrínyi Miklósnak és Molnár Kristófnak a SOTE-n végzett elektro spinning kísérletek, és a viszkozitás mérések biztosításáért.

Köszönöm munkatársaimnak, Jeremy Sinclairnak, Ullmann Kristófnak, Kórádi Zoltánnak a segítséget.

Továbbá szeretném megköszönni a családnak és a barátoknak a támogatást.

A TDK dolgozatot az *Európai Unió FP7-es* pályázatának a keretében végeztem.

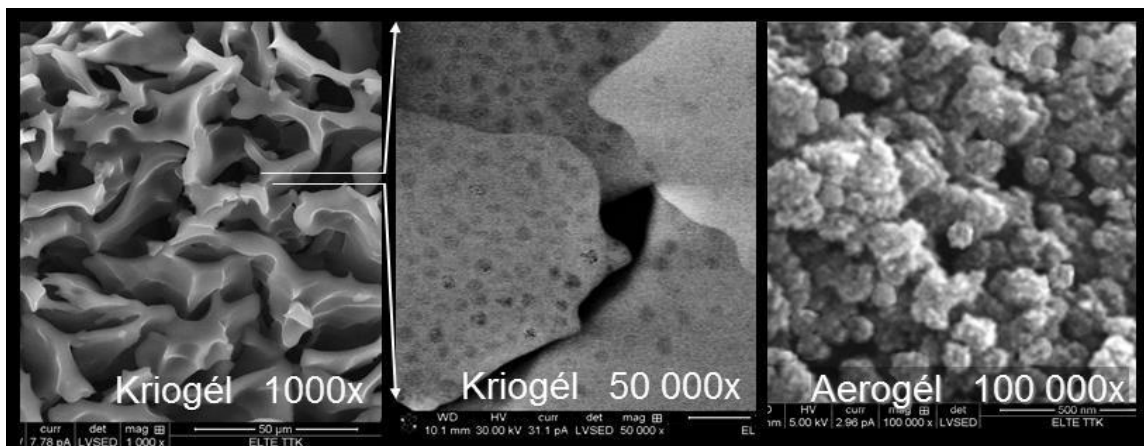
## **Tartalomjegyzék**

I. Bevezetés.....	3
II. Célkitűzés.....	6
III. Irodalmi előzmények.....	6
III.1. Kerámiaszálak.....	6
III.2. Szálhúzási technikák.....	7
III.3. Szervetlen oxid szálak előállítása.....	8
IV. Kísérleti munka.....	10
IV.1. Felhasznált vegyszerek.....	10
IV.2. Kutatásnál alkalmazott vizsgálati módszerek.....	10
IV.3. Viszkózus szervetlen oxid(-hidroxid) rendszer előállítása.....	10
IV.4. Alkalmazott szálképzési technikák.....	11
IV.4.2. Olvadék spinning.....	12
IV.4.3. Centrifugális oldat spinning.....	14
IV.5. Szálak hőkezelése.....	15
V. Eredmények.....	17
V.1. Elektrospinningel előállított nanoszálak jellemzése.....	17
V.2. Olvadék spinningel előállított szálak.....	18
V.3. Centrifugális oldat spinning segítségével húzott szálak.....	19
VI. Összefoglalás.....	27
Irodalomjegyzék.....	28

## I. Bevezetés

Kutatócsoportunk már régóta foglalkozik nanopórusos anyagok előállításával. Ezeket az anyagokat a nanopórusos karakterük miatt igen nagy fajlagos felület és porozitás jellemezi. Széles körű felhasználásuk lehetséges, többek között katalizátorként, ioncserélőként, akár gáz nemű anyagok, pl. hidrogén tárolására is alkalmasak, és nem utolsósorban egyik kiemelkedő tulajdonságuk, hogy igen jó minőségű és teljesítményű hőszigetelő anyagokat lehet belőlük készíteni. Kutatócsoportunk főként kriogél, aerogél és xerogél rendszereket állít elő szol-gél eljárással.

Jelen kutatás során a kutatócsoportban korábban kifejlesztett módszert alkalmaztunk az fémion tartalmú gélszisztemek szintetizálására. A kis energiaigényű és költséghatékony módszer lényege, hogy szervesetlen fémsóból és kis szénatomszámú alkoholból közvetlenül lehet szervesetlen oxid(-hidroxid) gélszisztemet előállítani hidrolízis és kondenzációs reakciók segítségével [1,2]. A szol-gél technikán alapuló eljárásban mind a szolképzés, mind a szervesetlen prekursorok esetén elengedhetetlen mosási lépés is szükséges. Nem kell alkalmazni sem komplexképző, sem bázikus reagenst. A szintézissel nyert *hidrogélt* sokoldalúan lehet tovább alakítani. Levegőn szárítva xerogéleket kaphatunk, vákuumos fagyasztva szárítással kriogéleket (1. ábra), illetve szuperkritikus szárítással aerogéleket nyerhetünk (1. ábra). A xerogéleket – a szintézis és a szárítás paramétereitől függően – változatos porozitás (5-50 %) és pórus méret (10 nm – 1 mm) jellemez. Az aerogélek egyértelműen mezopórusos rendszerek, átlagosan 10-20 nm pórusokkal és nagy fajlagos felülettel ( $> 400 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) rendelkeznek. A kriogéleket nagy porozitás (60-80 %) és hierarchikus pórusrendszer (makro- és nanopórus) írja le [2,3].



1. ábra. Fémoxid kriogél és aerogél SEM-felvételei.

A kereskedelem sok hasonló tulajdonságú porózus szilikarendszer kapható, ám ezeknek a szerkezete és pórusrendszere magasabb hőmérsékleten nem stabil, összeomlik, így szigetelőanyagként csak 600-700 C-ig használhatók. Az alkoxi- vagy szervesetlen prekursorokból készült szervesetlen oxid porózus rendszereket is jellemzően csak 800 C-ig lehet alkalmazni. A 800 C felett bekövetkező kristályosodás szétveri a pórusos szerkezetet. Kriogélekből megfelelő hőkezeléssel a csoportnak sikerült olyan 1000 C felett is stabil hőszigetelő tulajdonságú rendszert előállítani, melynek pórusos szerkezete a kötésrendszernek a 400 C körüli átalakulásával és a 800 C feletti kristályosodás után is megőrzi a 3D-s pórusos szerkezetét. Így ezeket az anyagokat – SEM- felvételek tanúsága szerint – 1600 C-ig is fel lehet használni. A kriogélek viszont kisméretű (< 1-2 cm) részecskékből állnak. (A fagyasztáskor kialakuló oldószerkristályok széttördelik a kötésrendszert.) A kisméretű részecskéket össze kell kapcsolni a 3D-s, folytonos rétegek kialakítása érdekében. Ennek megvalósítására kétféle út áll rendelkezésre; vagy polimer tömbbe lehet ágyazni a kriogél részecskéket, vagy szervesetlen oxid szálakkal tartjuk össze őket. Ez utóbbi az egyik alapvető célkitűzése jelen kutatásnak.

Ha megfelelő viszkozitást sikerül az fém tartalmú gélrendszer előállítás során elérni, akkor egy olyan anyagot kapunk, ami alkalmas lesz arra, hogy belőle stabil szálakat állítsunk elő. Ez egy újabb lehetőséget kínál arra, hogy ezzel az olcsó, kis energiaigényű szol-gél eljárással előállított szervesetlen oxid(-hidroxid) rendszerből egy újabb terméket állítsunk elő, nagy hőmérsékletnek is ellenálló, jó hőszigetelő tulajdonságú szálakat. A szálakat kompozit rendszerek (fénoxid kriogél – fénoxid szál 3D rétegek) előállítására, de önállóan is lehet alkalmazni. A szálkötegek szigetelő tulajdonságát fokozni lehet, ha sikerül porózus szálakat készíteni. Ez a színes kutatási irány inspirálta az alábbi dolgozat által bemutatott kutatást is.

## II. Célkitűzés

Jelen kutatás célja, hogy szálás fémoxid rendszereket állítsunk elő, az optimális viszkozitású szervesetlen oxid(-hidroxid) rendszerből megfelelő szálhúzási technika kikísérletezésével és a szálhúzási technológia illetve a szálhúzási paraméterek optimalizálásával, egy ideális paraméterekkel rendelkező szálrendszert készítsünk. A kutatócsoportunk által előállított viszkózus szervesetlen oxid(-hidroxid) rendszer alkalmas arra, hogy belőle stabil szálakat állítsunk elő [1].

A kísérleti munkák konkrét célkitűzései:

- a szálásához ideális viszkozitás kialakítása;
- a 3D rétegek, paplanok készítésére alkalmas szálak optimális szálhúzási technikájának kiválasztása;
- a szálhúzási paraméterek optimalizálása;
- a szálak porozitásának növelése, és ezáltal a hőszigetelő karakter erősítése;
- a szálak pórus méreteinek 100 nm alá csökkentése, és ezáltal a hőszigetelő képességek tovább növelése;
- a szálak szárítási, hőkezelési technikájának kidolgozása, különös tekintettel, az előző két szemponton kívül, a szálszerkezet összeomlásának, nagyfokú töredezésének elkerülésére.

A szálakat fel lehet használni csupán fémoxid-szálakból álló hőszigetelő 3D rétegek, paplanok előállítására. De alkalmasak kompozit rendszerek mátrix anyagának biztosítására is. A szálak kötik össze a nagy porozitású fémoxid részecskéket (pl. kriogéleket). A szálaknak meg kell felelni speciális felhasználási terület igényeinek, illetve nagy hő ellenállásúnak (1000-1500 C-ig) kell lennie. Speciális felhasználási terület pl. az űrtechnológia, ahol a jó hőszigetelő képesség mellett, nagyon fontos szempont a kis sűrűség is. Ezt a kritériumot jól teljesítik mind a kriogélek, mind az aerogélek is. Jelen kutatás részt vesz egy Európai Unió FP7-es kutatási pályázat céljainak megvalósításában, melyben egy 20 Mach sebességű űrrepülőgép hidrogén-égésű hajtóművének szigetelő anyagának kifejlesztése a feladat.

### **III. Irodalmi előzmények**

#### **III.1. Kerámiaszálak**

A szálak anyagok ugyanúgy az iparban, mint a mindennapi életünkben is jelen vannak, gondoljunk csak a különböző szerkezeti, szálerősítésű kompozit anyagokra, szigetelő anyagokra, a mechanikai védelmet nyújtó szálak anyagokra, optikai szálakra, bioaktív szálakra stb. A modern anyagtudomány nem nélkülözheti ezeket az anyagokat, így igen sokféle kutatás folyik az ilyen típusú anyagok fejlesztésére [4]. Ezek a szálak lehetnek szerves szálak, ilyenek a szén és polimer szálak vagy lehetnek fémes vagy nemfémes szervetlen szálak. Attól függően, hogy hosszú, tekercselhető vagy rövidebb szálakat akarunk kapni, különböző eljárásokkal kell azokat előállítani.

Igen nagy csoportot alkotnak a nemfémes szervetlen szálakon belül a kerámia szálak. A legismertebb kerámia szálak lehetnek oxid szálak, mint például a mullit, a ZrO. Lehetnek nem oxid alapú szálak is, mint például a SiC, Si-C-N-O, Si-B-C-N stb. szálak. A kerámia szálakról általánosságban elmondható, hogy nagy keménységűek, és nagy a nyomószilárdságuk, nagy olvadásponttal rendelkeznek. Jó a kopásállóságuk, viszonylag nagy a rugalmassági moduluszuk. Jó hőállóak, nagy hőstabilitásuk révén jó hőszigetelő anyagok. Kiemelkedő kémiai stabilitás, jó korrózióállóság jellemzi a kerámia szálakat, nagy az elektromos ellenállásuk és a sűrűségük [5]. Készülhetnek belőlük hőfalak, hővisszaverők, hőszigetelő tömítések, kötél, fonál, paplan, rostlemez stb. A szálak fizikai tulajdonságait három fő paraméter határozza meg, ezek a kötés minősége, a molekuláris orientáció és az, hogy az anyag mennyire kristályos. A szálak anyagok szerkezetére jellemző a háromdimenziós izotróp szerkezet és a háromdimenziós kovalens/ionos kötésrendszer mind orientációmentesek. Kristályosság szempontjából vannak polikristályos és amorf kerámia szálak [6].

A kerámiaszálakat csoportosíthatjuk előállításuk szerint, így lehetnek végtelen vagy rövid szálak, összetételük szerint oxid alapúak, vagy karbid szálak stb., szerkezetük szerint lehetnek monolit szálak (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> tömör szálak), mag-héj szálak (SiC/W, SiC/C, B/W) üreges szálak (TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>).

Az előállítás módja szerint is csoportosíthatjuk a szervetlen kerámia szálakat, eszerint két nagy csoportot különböztethetünk meg, a direkt és indirekt eljárással készített szálak. Az indirekt eljárásnak a lényege, hogy a szálakat nem spinning eljárás során kapjuk meg, hanem más szálak anyagok felhasználásával. A szálak anyag egy kvázi „élő kerámias anyaggal”,

prekurzorral van átítatva, vagy a prekursor a szál felületére van felvéve. Ilyen módszer lehet CVD eljárás, mely esetében általában W-szál, vagy kerámiaszál a templát. Ez olcsó és egyszerűen kivitelezhető e technika. A másik ilyen módszer a Relic-eljárás, melynek lényege, hogy egy szerves abszorbenst itatnak át sóoldatokkal vagy szolokkal, majd ezeket kiegészítve a szerves rész elbomlik, és a szol átalakulása után megkapjuk a kerámia szálakat [7].

Direkt eljárással sóoldatokból, szolokból vagy olvadékokból közvetlenül húzzák a szálakat, néha polimer adalékokat adnak a rendszerhez. Ebbe a csoportba tartoznak a kolloidálisan diszpergált prekursorokon (általában kerámia prekursorok) alapuló különböző spinning folyadék módszerek. A kiindulási rendszer lehet még kerámia porokat tartalmazó folyadék is, ez esetben durva kerámia részecskéket adnak só vagy szol alapú spinning folyadékhoz azért, hogy csökkentsék a zsugorodást a szinterelési folyamat alatt. Ezeken kívül meg kell még említeni a szerves polimeren alapuló eljárásokat, melynek lényege, hogy a folyadék, melyből a szálhúzás történik, egy szerves polimer oldat, amiből vagy oldat spinning technikával, vagy olvadék spinning technikával történik a szálhúzás. Ennél a folyamatnál lényeges, hogy a termékben megfelelő számú keresztötésnek kell lenni (pontosabban már a prekursorban is), hiszen e nélkül a szálhúzást követő hőkezeléskor az anyag újra megolvadna és elvesztené szál formáját [5].

### **III.2. Szálhúzási technikák**

Meglehetősen sok, különféle módszer áll rendelkezésünkre, hogy kerámia szálakat állítsunk elő [8]. Ezek az eljárások természetesen ugyanúgy alkalmazhatóak polimer és szerves szálak, így kerámia szálak előállítására is. Léteznek a klasszikus technikák, ezek a tekercseléses és fűjásos technikák. Ezeken kívül manapság más, egyszerű és egészen bonyolult szálhúzási technikák is léteznek.

Az egyik ilyen technika az olvadék spinning módszer. Ennél a módszernél a szálakat egy olvadékból képezik, méghozzá úgy, hogy az olvadékot keresztülnyomják egy szálképző forma fűvókáin nagy nyomással, majd a fűvókák után elhelyezett hűtőegységgel megszilárdítják a szálakat [8].

Az oldat spinning technikát legtöbbször polimer rendszerekre használják, amelyeket forgó fűvókákon vezetnek keresztül nagy nyomással. Ebben az esetben a szálakat a forgatott oldatból elpárolgó oldószer hatására jön létre. A szálakat ezután még szárítják, majd mivel általában ezek a szálak nem olyan merevek, mint a kerámia szálak, feltekereslik [8].



A csapadékképzésen alapuló spinning technikánál is általában polimer oldatokat vagy diszperziós kolloid oldatot használnak. A szálakat a polimerek kicsapásával képezik, megfelelő koaguláló oldatban végzett szálhúzás során. Példa erre az eljárásra az extrudált kloroformos PLLA oldat kicsapása touloulban. De ugyanígy készülnek az olyan szálak is, melyeknek az olvasztásos technikával történő előállításuk nem lehetséges, vagy nagyon költséges, ugyanakkor ezzel a módszerrel előállíthatók. Erre példa az fémoxid szálak előállítása szervesetlen hidroxidból. Az fémhidroxid szemcséket szétdiszpergálják vízben, majd koagulációs fürdőn (  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ , 2% Me-acetát oldat, 4% kitozán) keresztül szálakat húznak [9]. Hasonló módszerrel gyártja a DuPont cég  $\text{Me}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$  vizes oldatban diszpergált  $\text{Me}_2\text{O}_3$ -ból a szálak  $\text{MeO}_3$  paplanját [10].

Nagyon erős szálak előállítására egy jó módszer a gél/filament spinning. Ennek a módszernek a lényege, hogy a rostokat, szálakat először levegőn vezetik át, majd egy kád folyadékban hűlnek le teljesen. A termék prekursorai lehetnek gél állapotúak vagy polimerek is [8].

Igen sokszor, ha polimer, kompozit, fém, vagy kerámia nanoszálakat akarunk készíteni, akkor a legmegfelelőbb eljárás lehet az elektrospinning technika. Lényege egy viszkoelasztikus oldatból magas feszültség segítségével egy tengely irányú nyújtással való szálhúzás. Lassabb technika, mint a többi és rendezetlen szálakat eredményez [11].

Ettől a csoportosítástól egy kicsit megkülönböztetve létezik a szálhúzó technikáknak egy olyan csoportja, melyet szol-gél spinningnek nevezünk [8]. Ez egy olyan nedves kémiai eljárás, mely során a szálhúzást egy kolloid rendszerből, szolból végzik, melyek diszkrét részecskék vagy polimer részecskék sűrű hálózatából (gél) áll. Ezt a módszert a kerámiaipar széles körben használja.

### **III.3. Szervesetlen oxid szálak előállítása**

Már az 1970-es évektől kezdve állítottak elő könnyűszerkezetes fémoxid rendszereket, így az ICI cég Saffil nevű, szálak és  $\text{ZrO}_2$  termékét, illetve a DuPont cég szálak anyagát, melynek 1986-ban, a termék megjelenésekor 86 \$/kg volt az ára.

Számtalan módszer létezik szervesetlen oxid szálak előállítására. Ebben a fejezetben elsősorban a szol-gél módszerrel történő előállításukra szeretnék példákat hozni [12]. Ezeket a módszereket többféle szempont szerint csoportosíthatjuk, például aszerint, hogy milyen kiindulási anyagokból készítik el a szálakhoz, viszkózus rendszert. Eszerint kiindulhatunk például az alábbi szervesetlen prekursorokból: szervesetlen klorohidráttól, szervesetlen-

karboxilátból vagy más szerves sóból (pl. alkoxidból), illetve szerves prekursorokból kiindulva [5].

Szerves prekursorokból kiindulva J. Chandradass és M. Balasubramania 2006-ban publikált szervesetlen oxid szálak előállítását célzó módszert. 1 M fém-tri-izopropoxidot vízben oldottak, majd 3 órán keresztül, reflux mellett kevertették 80 °C-on, ezzel kaptak fémtartalmú szolt, majd kötőanyag hozzáadását követően szálásították a szol rendszert. Ezt követően szárították a kapott szálakat, majd következett a szinterelési lépés. A jobb szálásihatóságot hidroxetil-cellulózzal sikerült elérniük [13].

Szintén fém-izopropoxidból indult ki 2007-es cikkük alapján Teoh, Leiw és Mahmood, akik több arányt kipróbálva 0,25-11 mmol fém-izopropoxidot 0,55-176 mmol vízzel hidrolizáltatta és 0,13-0,93 mmol alkoholt adtak a rendszerhez (metanol, etanol, n-propamol stb.). Ezt követően 24 órás refluxáltatás után a viszkózus rendszerükből szálakat húztak és 540 °C-on kalcináltatták. Rámutattak, hogy mennyire fontos a végtermék minősége, alakja, mérete szempontjából a helyes reakcióközeg megválasztása [14].

Szervesetlen kiindulási anyagokból indult ki Y. H. Chiou, M. T. Tsai, H. C. Shih, ők összehasonlították két rendszernek a gélesedési tulajdonságát, egyrészt fémnitratot másrészt fémkloridot oldottak fel vízbe, s ezt követően fém pellitet/pasztillát adtak mind a két rendszerhez, majd három órán át refluxáltatták 110 °C-on. A reakciók végén leszűrték a rendszert, így szolt kaptak, amit érleltek, és ezekből a rendszerekből húztak szálakat, melyeket szárítottak, majd szintereléssel kaptak fénoxidot. Arra jutottak, hogy az fémkloriddal sokkal jobb gélesedési tulajdonsággal bíró rendszert kapnak, viszont az fém pellit mennyiségének növelése rontja mindkét esetben a gélesedési tulajdonságokat, így azt csak egy optimális mennyiségig érdemes a rendszerhez adni [15].

Számomra az egyik leginspirálóbb irodalom az R. Venkatesh, P. K. Chakrabarty, B. Siladitya, M. Chatterjee és D. Ganguli 1999-es cikke volt. fém-oxi-kloridból állítottak elő viszkózus rendszert SiO<sub>2</sub> hozzáadásával. Rendkívül sűrű, hálós szerkezetű, mechanikailag igen stabil, a megfelelő hőkezelést követően a hőnek ellenálló fehér, vattaszerű anyagot kaptak a szálhúzás során. Egységesen 5 mikrométeres szálátmérőjű szálakat kaptak. A cikk tartalmaz egy részletes DTGA mérést is, mely nagyban segít a kihevítés alatt lejátszódó folyamatok megértésében [16]. Egy másik cikk A. Sedaghat, E. Taheri-Nassaj, R. Naghizadeh-tól származik, ők is ugyanezekből az anyagokból indultak ki, csak adtak még a rendszerhez fém pellitet, és nem 60 °C-on, hanem 90 °C végezték a gélesítést. Centrifugális oldat spinningel végezték a szálhúzást [17].

## IV. Kísérleti munka

### IV. 1. Felhasznált vegyszerek

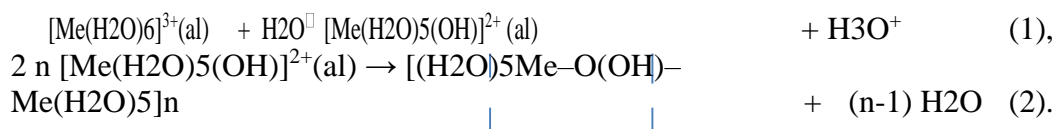
- fémnitrát: min. 98% tisztaságú (VWR gyártó)
- Propán-1-ol (at. VWR gyártó)

### IV. 2. Kutatásnál alkalmazott vizsgálati módszerek

- **Viszkózitás mérés:** vibrációs viskoziméterrel (Sine-wave Vibro Viscometers (SV-100)) temperált körülmények között folytak a SOTE Biofizikai és Sugárbiológiai Intézetének Nanokémiai Kutatócsoportjánál.
- **Pásztázó elektronmikroszkóp felvételek (SEM):** FEI Quanta 3D pásztázó elektronmikroszkóppal, nagy vákuumot alkalmazva készültek, és a mintákat  $\nu$ CD, illetve LVSED detektorokkal alkotott képekkel jellemezve. Ezen felvételekből a szálak minőségét, méretbeli tulajdonságait, illetve a szálak keresztmetszetéről készített felvételek grafikus elemzésével a szálakban lévő pórusok méretére és a porozitásra lehet következtetni. Egyes szálhúzási kísérletek során optikai mikroszkóppal végzett vizsgálatokat is végeztem.

### IV.3. Viszkózus szervesetlen oxid(-hidroxid) rendszer előállítása

A viszkózus rendszer alapszintézisét már korábban kifejlesztették a kutatócsoportban [1,2]. Első lépésként az fém-sót kell feloldani n-propanolban 80 C-on. A kapott oldatot mágneses keverést alkalmazva, reflux hűtés mellett, 80 C-on kevertettük 24 órán keresztül az fémionok megfelelő mértékű hidrolízisének eléréseért. A hidrolizált részecskék kondenzációs folyamatokban vesznek részt (1. és 2. sz. egyenletek, utóbbi egy folyamat ábra, nem egy ténylegesen rendezett egyenlet).



Fontos, hogy a hőmérsékletet pontosan tartsuk ( $78 \pm 2$  C), hiszen ennél alacsonyabb hőmérsékleten lelassulnak, vagy nem mennek végbe a kívánt folyamatok (pl. a kondenzációs reakciók), illetve nem lesz elég nagymértékű a nitrátionok bomlása, ami szintén erős gátja a

kondenzációs reakciók lejátszódásának. Magasabb hőmérsékleten nehezen kontrollálható a hidrolízisfok, akár csapadék is kiválhat.

A kísérletekben 5-10 propanol/ $\text{Me}^{3+}$  molarányt alkalmaztunk. Ilyen arányok mellett az oldatban a víz/n-propanol arány 1:2-4, ez hozzávetőlegesen 1-2 M-os  $\text{Me}^{3+}$ -koncentrációt jelent. A reakcióidő letelte után a  $\text{NO}_3^-/\text{Me}^{3+}$  arány 3-ról 1,8-ra csökken. Nagyon fontos paraméter az fémion koncentrációja a viszkózus rendszerben, 8-10 m/m % a megfelelő. A kutatócsoport kísérleteiből kiderül, hogy csak ilyen koncentráció mellett kaptak szálasítható szervesetlen oxid(-hidroxid) rendszert [1,2]. A n-propanol, mint oldószer, különösen kedvező választásnak tűnt, hiszen amellett, hogy forráspontja közel esik a reakció hőmérsékletéhez, jól oldja az fémnitrátot, illetve a gélesítés során nagymértékben csökkenti a rendszer polaritását is. Mindemellett a 24 órás reakció alatt az alkoholban a nitrátion protont vesz fel, a képződött salétromsav a reakció alatt és a későbbi hőkezelés folyamán nitrózus gázokra elbomolva eltávozik a rendszerből. Ennek a bomlásnak köszönhetően az oldat pH-ja megnő, mely kedvezőleg hat mind a hidrolízisre, mind a kondenzációs folyamatokra.

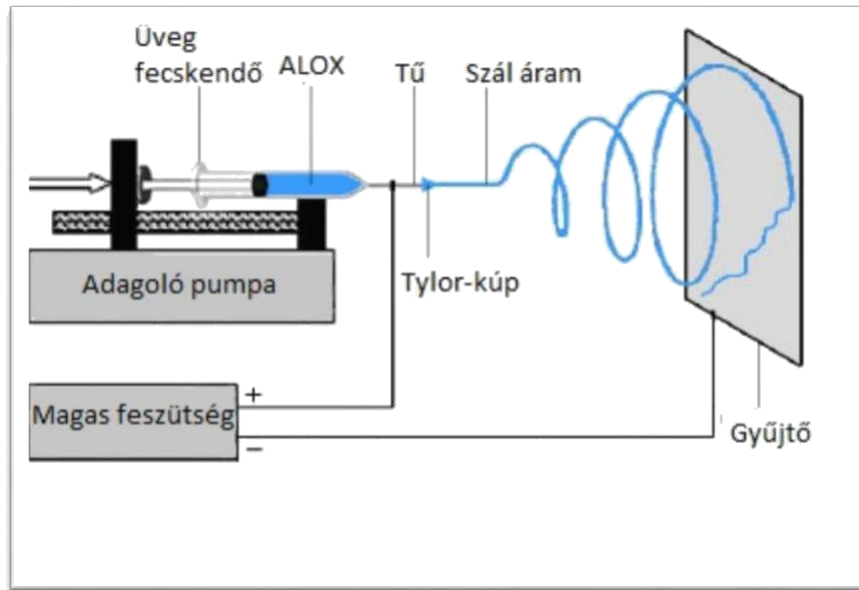
Ezt követően rotációs vákuumbepárló segítségével 60 C -on eltávolítva az oldószer felesleget egy erősen viszkózus rendszert kapunk. A bepárlás alatt is folytatódnak a kondenzációs átalakulások, melyet a nagyobb  $\text{Me}^{3+}$ -koncentráció hathatósan elősegít. A szálasításhoz ideális oldat viszkozitása 24 C-on körülbelül 25 Pa·s volt.

A rotációs vákuumbepárlást követően minden esetben hagytam a rendszert 1-2 napot állni. Az „öregítés” alatt is folytatódik kismértékben a kondenzáció, további kötések kialakulását biztosítva. A folyamat végén tehát olyan szálképzésre alkalmas viszkózus anyag keletkezik, melyben az fémion koncentrációja kb. 10 m/m %, a pH-ja 2-3 között van, a folyamat végén a hidrolízis fok átlagosan 1,8 és az anyag a szálasíthatóságát több hónapig, de akár egy évig is megőrzi zárt körülmények között tartva.

## **IV.4. Alkalmazott szálképzési technikák**

### *IV.4.1. Elektrospinning technika*

Az elvégzett kísérleteket a SOTE Biofizikai és Sugárbiológiai Intézetében végeztük. Az itt található hatékony és egyszerű elektrospinning készülék elrendezését az alábbi ábra szemlélteti (2 . ábra).



2. ábra. Laboratóriumi elektrospinning berendezés.

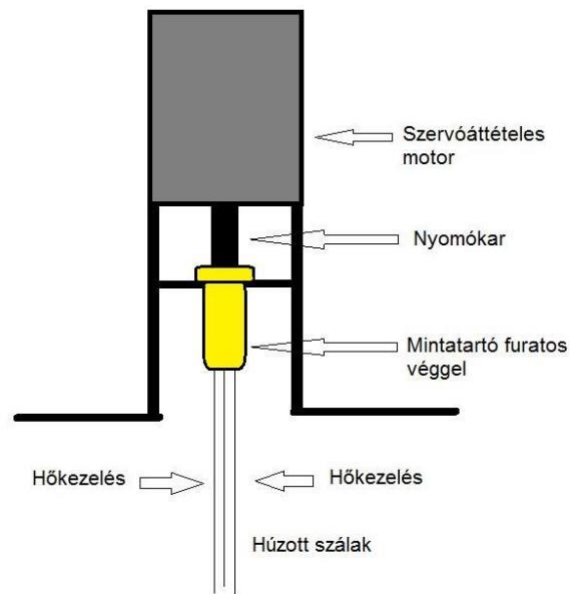
A kísérlet első lépéseként levegő és buborékmentesen kell feltölteni az üvegfecskendőt a viszkózus szervesetlen oxid(hidroxi) oldattal, melynek a végén egy, a fecskendő tengelyére merőlegesen, síkban elvágott, kb. 1 mm vastag nyílású tű helyezkedik el. A fecskendő egy orvosi fecskendő adagoló automata pumpára van elhelyezve. A tű végére csatlakozik a magasfeszültségű generátor pozitív pólusa, a céltárgy pedig a negatív pólus. A megfelelő beállításokat elvégezve (a tű és a céltárgy távolságának kiválasztása, az alkalmazott adagolósebesség beállítása) a feszültséget óvatosan addig növeltem, amíg a kívánt szálhúzás folyamata stabilan meg nem indult. A kísérletek során a tű és a céltárgy távolságát 10-25 cm között, a fecskendő adagolón az adagolás sebességét 0,1-0,4 ml/h térfogatáram között, a szálhúzó feszültséget pedig 10-25 kV között változtattam.

#### IV.4.2. Olvadék spinning

Ehhez az eljáráshoz a készüléket a H-ion Kutatási, Fejlesztési és Innovációs kft. készítette. A berendezés számítógép vezérlésű. A készülék tartalmaz egy szervo léptetőmotoros meghajtást, mely egy nyomókart képest különböző erővel függőlegesen mozgatni. A kar egy a készüléken lévő, megfelelő konzolra rögzített henger alakú acéltartályban elhelyezkedő teflontömítésű műanyag dugattyút képes mozgatni. Az acéltartály aljára különböző méretű, lézerrel kiképzett, speciális furatokkal ellátott, rozsdamentes acéllemez került rögzítésre. Növelni kellett a kinyomási erőt, melynek köszönhetően kisebb furatokon keresztül is ki tudtuk

préselni a viszkózus anyagot. Erre a kisebb átmérőjű szálak kialakítása érdekében volt szükség.

A készülék sematikus rajza az alábbi 3. ábrán látható:



3. ábra. Olvadék spinning-hez használt készülék.

A szálhúzáshoz a tartályt lég- és buborékmentesen kell feltölteni a viszkózus szervesetlen oxid(-hidroxid) rendszerrel. A vezérlő szoftverben be lehet állítani a tartály méreteit, a kívánt szálhúzási térfogatáramot, és azt, hogy mekkora térfogatú mintából húzzuk a szálakat. A kísérletek során a térfogatáramot 0,015-4 ml/s között változtattam, a furatok mérete, melyeken keresztül megkíséréltem a szálhúzást: 300, 200, 100, 50 és 25  $\mu\text{m}$  volt, és variáltam aszerint, hogy adott méret esetén egy vagy több furat volt a lemezen.

A húzott szálakat felfogó tartóedény és a szálképző furat között gázlánggal történt a húzott szálak előszárítása. Erre azért volt szükség, hogy a képződött higroszkópos szálak ne vehessenek fel vizet a környezetükből, mert akkor elfolyósodnak és elvesztik szál alakjukat. Az optimális szálhúzási paraméterek és a képződött szálak minősége és előszárítási igényük erősen függ a labor levegőjének páratartalmától. Az alábbi 4. ábrán egy, a mi általunk alkalmazott furatos szálképző lemezhez hasonlót láthatunk:



4. ábra. Olvadék spinninggel húzott szálak

Egyedül az oldat spinning módszerrel lehetne folytonos szálakat húzni megfelelő szálfogó rendszerrel. Sem az elektrospinning, sem a később tárgyalt centrifugális oldat spinning technika nem alkalmas erre, viszont a 3D rétegeket nem lehet folytonos szálakból felépíteni a szálak kis rugalmassága miatt. Így további szálhúzó technika kidolgozására volt szükség.

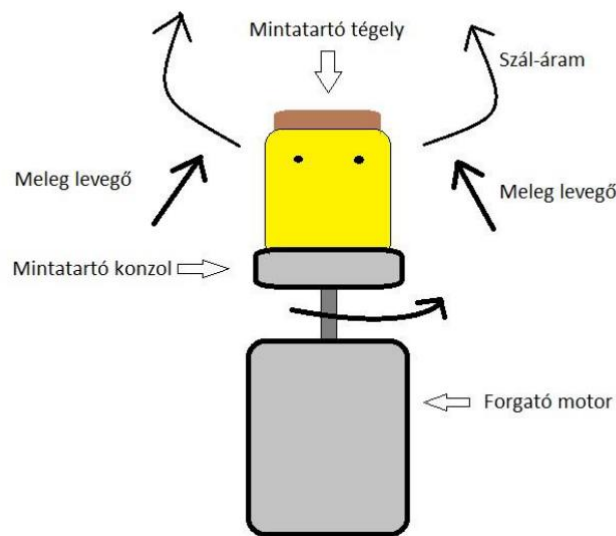
#### *IV.4.3. Centrifugális oldat spinning:*

A harmadik, és a legjobban bevált szálképző módszer a centrifugális oldat spinning technika. Ezekhez a kísérletekhez is a H-ion Kft. építette meg a kísérletek által kívánt megfelelő berendezést (5. ábra). A berendezés egy oldalról plexi fallal körülvett, felülről fém kürtővel ellátott doboz, mely kürtőnek a végén egy szálak felfogására alkalmas rács található. A készülék működése a centrifugálás elvén működik. A viszkózus szervesetlen oxid(-hidroxid) rendszer egy műanyag mintatartóba kerül, melynek az oldalán lyukak vannak, melyeket le lehet zárni. A mintatartót egy konzol segítségével forgatni lehet. A forgatás során a centrifugális erő hatására a viszkózus minta felkúszik a mintatartó oldalán, majd a furaton, lyukon keresztül távozik, kipréselődik, és szálak képződnek.

A szálképződést és a szálak előszárítását a mintatartó tégelyhez, oldalról odavezetett meleg levegő segíti. Ennek köszönhetően a szálképző légtérben egy állandó, kb. 80-85 C -os hőmérsékletű levegő van, melynek köszönhetően a további hőkezelésekig megfelelő mértékben elő lehet szárítani a képződött szálakat, szálrostokat (5. ábra).

Ennél a módszernél is számtalan lehetőség kínálkozik a kísérleti paraméterek megválasztására. A kísérletek során különböző méretű furatokkal ellátott mintatartó

tégelyekkel dolgoztam, melyek 0,5-1-1,5-2-2,5 mm-es furatokkal voltak ellátva, és a furatok vagy merőlegesek voltak a henger alakú mintatartóra, vagy valamilyen szöget zártak be vele, azaz ferdén voltak kiképezve. Voltak egy furattal vagy több, méretazonos furattal rendelkező mintatartó tégelyek is. Ezen kívül mód nyílt a mintatartó pörgetési sebességének a változtatására is, illetve a szálképző és előszárító levegő hőmérsékletének a megválasztására is. A tégely forgatási sebessége optimálisan 2000-2200 rpm érték körül volt. A készülék működésének egy sematikus rajza látható az alábbi 5. ábrán:



5. ábra. Centrifugális oldat spinning

Mind a készülék tetején lévő szálgyűjtő kürtő, mint a mintatartó geometriája és méretei a kívánalmak szerint, az optimális értékre lettek módosítva. A készülékkel viszonylag nagy mennyiségű, nem folytonos szálakból álló paplan készíthető, melyekből további munkához úgy készítettem korong alakú mintákat, hogy az egyes paplanrétegeket 90 -al elforgatva rétegeztem egymásra. Ily módon az oldalsó mechanikai behatásokkal szemben ellenállóbb mintát kapunk.

#### IV.5. Szálak hőkezelése

Az elektrospinning esetében nem kellett alkalmazni a húzott szálakra előszárító hőkezelést. Mivel ezzel a technikánál igen vékony szálakat lehet készíteni, többnyire elegendő volt a szálak előszáradásához az, hogy szobahőmérsékleten az adagoló fecskendő tűjétől a gyűjtőről „elrepüljenek” a szálak. Ez az idő elégséges az oldószertartalom elpárolgásához. Ennek köszönhetően sok esetben sikerült egész szilárd szálakat, szálkötegeket begyűjteni a gyűjtőről, de persze magasabb páratartalmú laborlevegőben ennek az előszáradásnak a



hatásfoka romlott. Az olvadék spinning esetében már alkalmazni kellett előszárítást, ezt gázláng hőjével oldottuk meg. A centrifugális oldat spinning esetében pedig maga a szálhúzás technológiája biztosította a szálak előszáradását. A szálhúzást meleg levegő bevezetésével is segítettük, így a húzott szálak ebben a meleg légtérben is már előszáradtak. Evvel a technikával elkészített szálakat minden esetben további fél vagy egy órára 80 C-os szárításnak vettem alá, melynek köszönhetően a maradék oldószer tetemes része el is távozott a szálakból. A kísérletek során különböző hőkezelési programokat alkalmaztunk (1. sz. táblázat). A hőkezelési kísérletek célja az volt, hogy hogy minél kisebb méretű pórusokkal rendelkező, egyenletes szálfelszínű, nagy porozitású szálakat nyerjünk.

1. táblázat: alkalmazott hőkezelési programok.

<b>Minta</b>	<b>Hőprogram</b>	<b>Felfűtési sebesség</b>
<b>1</b>	80 C, 400 C 1-1h	1500 C / h
<b>2</b>	80 °C, 500 °C 1-1h	1500 °C / h
<b>3</b>	80 °C, 600 °C 1-1h	1500 °C / h
<b>4</b>	80 °C, 180 °C, 500 °C 1-1-h	1500 °C / h
<b>5</b>	80 °C, 500 °C, 900 °C 1-1-h	1500 °C / h
<b>6</b>	80 °C, 180 °C, 300 °C, 500 °C 1-1 h	1500 °C / h
<b>7</b>	80 °C 1 h; 130 °C, 180 °C, 250 °C, 350 °C, 500 °C 0,5-0,5 h	1500 °C / h
<b>8</b>	80 °C, 500 °C 1-1h	300 °C / h
<b>9</b>	80 °C, 500 °C 1-1h	100 °C / h

A hőkezelési kísérletekhez egy speciálisan a kutatócsoportunk igényeinek megfelelő, egyedileg épített FAIR 1100-as kemence szolgált, mely HAGA KD-481P szabályzó egységgel volt ellátva, amit számítógépről, egy vezérlőprogrammal lehetett programozni, irányítani. Ennek köszönhetően be lehetett állítani, hogy milyen kemence felfűtési sebességgel, mennyi ideig, mekkora hőfoklépcsőkön kezeljük a mintákat.

## **V. Eredmények**

A korábbi kutatások alapján a viszkózus, szálasítható elegyben 24 h reakció után 90 % feletti mennyiségben van jelen szabad, részlegesen hidrolizált Me(III)-ion, a kondenzációs reakciók révén képződött oligomerekre jellemző kötéseket az fémtartalomnak csak 7-9 %-a tartalmazza. 24 h reakció után a részben hidrolizált részecskék laza, izometrikus, izolált halmazokat képeznek. Ezekből az egységekből épül fel az oldószerfelesleg elpárologtatása során a viszkózus termék makroszkópiusan nagy viszkozitással jellemezhető szupramolekuláris szerkezete [1]. Az egységek egymás után, láncszerűen kapcsolódnak egymáshoz, melynek tipikus távolsága 20 nm. A viszkózus rendszerben nagy szerves anyag és kis víztartalmuk miatt csak kevés és gyenge (nagyobb hányadban megosztott szerves molekulák és kisebb hányadban OH, H<sub>2</sub>O molekulák részvételével létre jövő) kötés alakul ki. (A viszkózus elegy vízben könnyen oldódik.) A viszkózus elegy jó szálasíthatóságát ezek a kisszámú, gyenge kötések biztosítják [1].

### **V.1. Elektroszpinninggel előállított nanoszálak jellemzése**

Optimális körülmények között nemcsak egyedi szálakat lehetett húzni, hanem szálkötegeket is. Nagy termelés esetén, makroszkópiusan vattacukor szerű termék keletkezett. Az alábbi képen az alufólia gyűjtőn az elektromos tér által még feltöltött állapotban lévő szálköteg látható (6. ábra).



6. ábra. Elektroszpinninggel előállított szálköteg.

A legjobb szálhúzási eredményt 15 cm-es gyűjtő távolságnál, 0,2 ml/h térfogatáram esetén kaptam, ahol a szálhúzó feszültség 16 kV-volt. A fénymikroszkóp képfeldolgozó rendszerével végzett kiértékelések szerint a szálátmérők – optimális esetben – 10-50 nm közöttiek voltak. A szálak a szálhúzás folyamata alatt tökéletesen kiszáradtak nanoméretüknek köszönhetően. Az alábbi 7. ábrán egy olyan szálköteg látható, mely sok különálló nanoszál összefonódásával keletkezett, a kép fénymikroszkóp 200x-os nagyítású képének digitálisan tovább nagyított változata.



7. ábra. Elektroszinningelt szálköteg.

A nanoszálak problémáját – a kis hatékonyságú termelés mellett – a törékenységük jelentette. 3D réteget, melyet pl. szigetelő réteggént lehetne alkalmazni, nem lehetett a szálakból készíteni, ezért ennek a technikának a továbbfejlesztésével felhagytunk, és más módot kerestünk nagy mennyiségű, optimális paraméterekkel rendelkező szálpaplan gyártására.

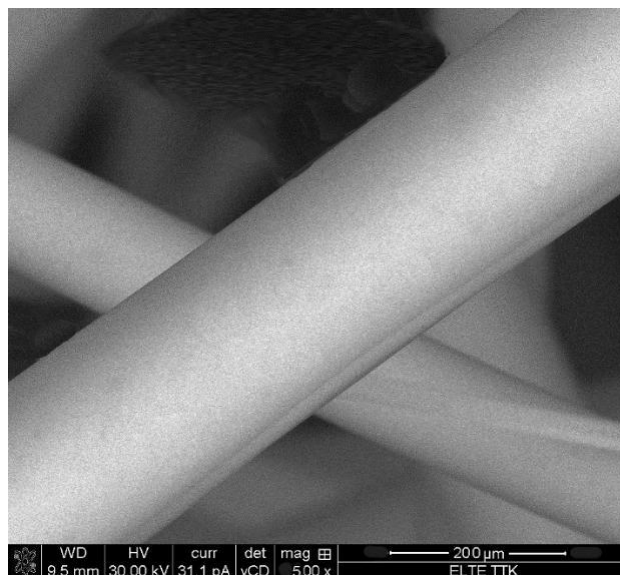
## V.2. Olvadék spinninggel előállított szálak

Ezzel a módszerrel már nagyobb átmérőjű szálakat lehetett előállítani, ami a törékenység szempontjából mindenképpen kedvező. A kísérletek tapasztalatai szerint a szálhúzásra legjobban alkalmas viszkozitás értékkel rendelkező szervesetlen oxid(-hidroxid) rendszert nem lehetett ezzel a készülékkel átpréselni az 50 és 25  $\mu\text{m}$ -es furaton. Még abban az esetben sem volt elég a maximális nyomás, amikor egy lemezen több furat volt (20 db). Ugyan így nem születtek jó eredmények a 300  $\mu\text{m}$ -es furat alkalmazásakor, mert ebben az esetben

pedig olyan vastag szálak képződtek, hogy nem lehetett azokat megfelelően előszárítani, így amikor a szálhúzást követően a felületre érkeztek, akkor elfolyósodtak, és makroszkopikus cseppekben összegyűltek a felfogó lemezen.

A legjobb eredményt a 200 és 100  $\mu\text{m}$ -es furatokkal értük el. A 200  $\mu\text{m}$ -es furat esetében kapott szálakat a szálhúzás alatt jól ki lehetett szárítani gázlánggal, és a szálforma megmaradt a gyűjtőben is. A hőkezelés (80 C) során viszont a szálak szerkezete tönkrement, ami annak volt köszönhető, hogy túl vastagok voltak a szálak ahhoz, hogy anélkül ki tudjanak száradni, hogy széttöredeznének.

A 100  $\mu\text{m}$ -es furattal kapott szálakat már hatékonyabban lehetett tovább hőkezeltetni, és a szálhúzás során is jobb minőségű szálakat kaptunk. A legjobb minőségű szálakat 100  $\mu\text{m}$ -es furattal, 1,5-2,0 ml/s –os térfogatáram mellett lehetett nyerni (8. ábra). Ebben az esetben stabil, állandó minőségű szálak keletkeztek, és el lehetett kerülni a szálhúzás során a furatnál tapasztalható, a nagyobb viszkozitású anyagokra jellemző cseppképződést. Végtermékként jól hőkezelhető terméket kaptunk, azonban még ezzel a furatátmérővel és ezzel a módszerrel sem tudtunk jó minőségű szálpaplant gyártani, mivel a szálak még ennél az átmérőnél is túl ridegek voltak.

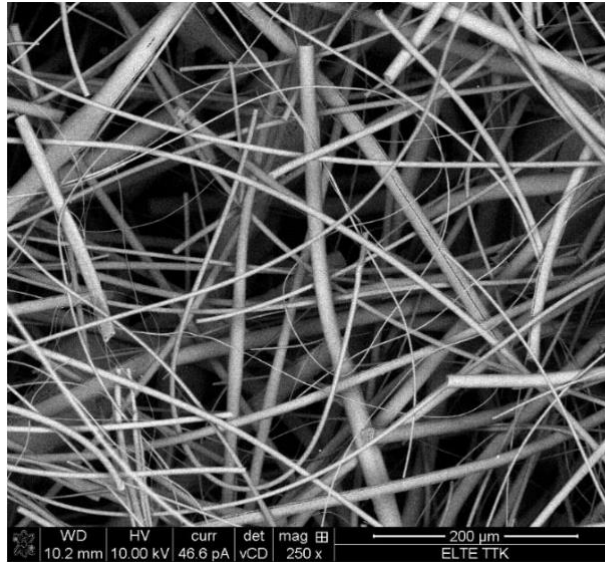


8. ábra. Olvadék spinningel húzott szálak SEM-felvétele (500 x-os nagyítás).

### V.3. Centrifugális oldat spinning segítségével húzott szálak

A termelékenység növelése és a szálátmérő csökkentése érdekében választottuk a centrifugális elven alapuló oldat spinning technikát. A technika rendkívül hatékony, és emellett

a furatátmérővel, a centrifugálás sebességével jól lehet szabályozni a szálátmérőt. A legnagyobb ~2200 rpm fordulatszám mellett, az 1 mm-es furattal ellátott mintatartó tégellyel sikerült a legjobb minőségű szálakat gyártani. Ezek jól hőkezelhető, kitűzött céljainknak megfelelő rugalmasságú, „szőhető, gombolyítható” szálak, „gyapotkötegek” voltak. A szálak átlagos átmérője az optimális ~ 2-20  $\mu\text{m}$  között változik.

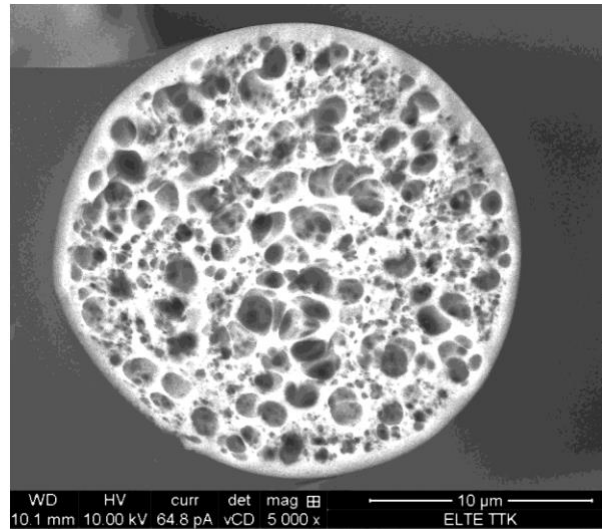
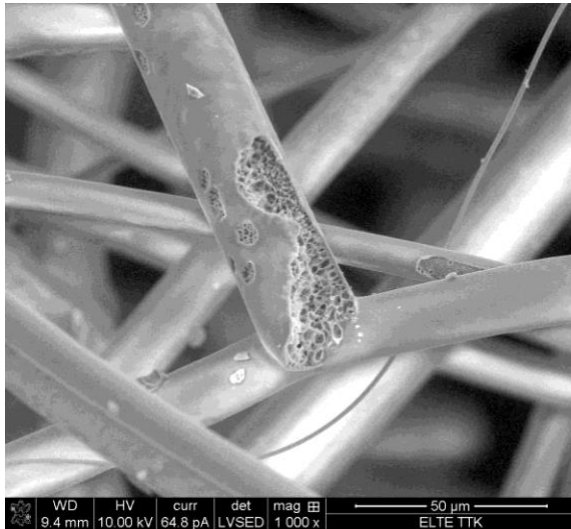


9. ábra. Centrifugális oldat spinninggel készült szálak SEM-felvétel (250x nagyítás).

A SEM felvételek alapján látni lehet, hogy ezzel a technikával is, mint az előbbiekkal, polidiszperz szálrendszer keletkezik, a szálátmérő néhány  $\mu\text{m}$ -tól 50-60  $\mu\text{m}$ -ig változik (9. ábra). A jellemző szálátmérő ~ 2-20  $\mu\text{m}$  között van.

Különleges siker, hogy a centrifugális oldat spinning technikával húzott szálak porózusak voltak (10. és 11. ábra). A porózus szálak szigetelő karaktere sokkal jobb, mint a tömöreké. A szigetelő karakter javítása hatékonyan a pórusok csökkentésével érhető el, a nanométeres tartományba eső pórusok biztosítják a legjobb hőszigetelést. A további kísérletek fő célkitűzése a nanopórusok kialakítása volt.

Az így kapott szálak megfelelően stabilnak tűntek mechanikai szempontból, és megfelelő hőkezeléssel később sem töredezték szét vagy porladtak el a hőkezelést követően. A szálakból, gyapotkötegekből korongokat préseltem. Az alábbi 12. ábrán egy ilyen minta korong látható. Az így készült szálkorongok szolgálták a hőkezelési kísérletek tárgyául.

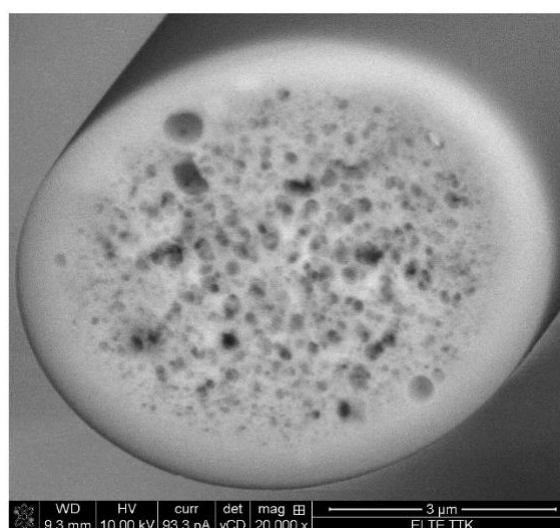
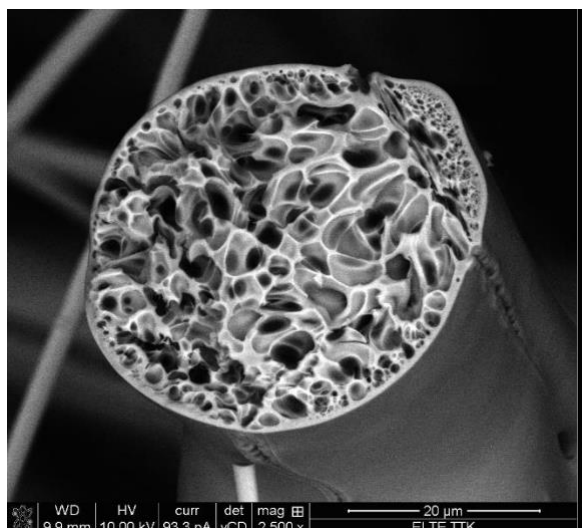


10. és 11. ábra. Centrifugális oldat spinninggel húzott szálak és keresztmetszetük SEM-felvétele (1000 és 5000 x-es nagyításbna).



12. ábra. Centrifugális oldat spinninggel készült préselt szálpaplan fényképe.

Az, hogy a szálak fala egyenletes, vagy esetleg van rajta repedés, szétnyílás, az annak a függvénye volt, hogy mennyire radikális hőkezeltük a mintát. A gyors felfűtésű programok esetén viszonylag gyakrabban találunk repedezett szálakat, ezek főleg a vastagabb szálak, ez annak köszönhető, hogy a hőkezelés alatt eltávozó termékek ( $\text{NO}_x$ , szerves bomlás termékek stb.) hirtelen távoznak, nagyobb mennyiségben, mint egy vékonyabb szál esetén, s így szétvetik a szál falát. Vékonyabb szálak, és főleg a lassúbb felfűtési programok esetén elvértve tapasztalni ezt a jelenséget, főleg, ha a szálhúzáskor nem volt a szálköteg túlságosan előszárítva. A SEM felvételek tanúsága szerint, a lassú felfűtéssel hőkezelt minták esetén a szálak falvastagsága nagyobb (13. és 14. ábra).



13. és 14. ábra. Gyors és lassú felfűtéssel hőkezelt minták SEM-felvételei (2500, ill. 20000 x nagyítás).

Összességében elmondható, hogy a szálak felülete egyenletes, minden minta esetén vannak a szálakban kisebb- nagyobb pórusok, de az egyes felfűtési sebességgel hőkezelt mintára megállapítható egy jellemző pórusméret és porozitás is.

Az, hogy a különböző hőkezelési programok milyen hatással voltak a porozításra és a szálátmérőre a 2. táblázat foglalja össze. Sok mintát elemeztünk, de a jobb áttekinthetőség

2. táblázat: Porozitás és pórusméret adatok összefoglalása a hőkezelés függvényében.

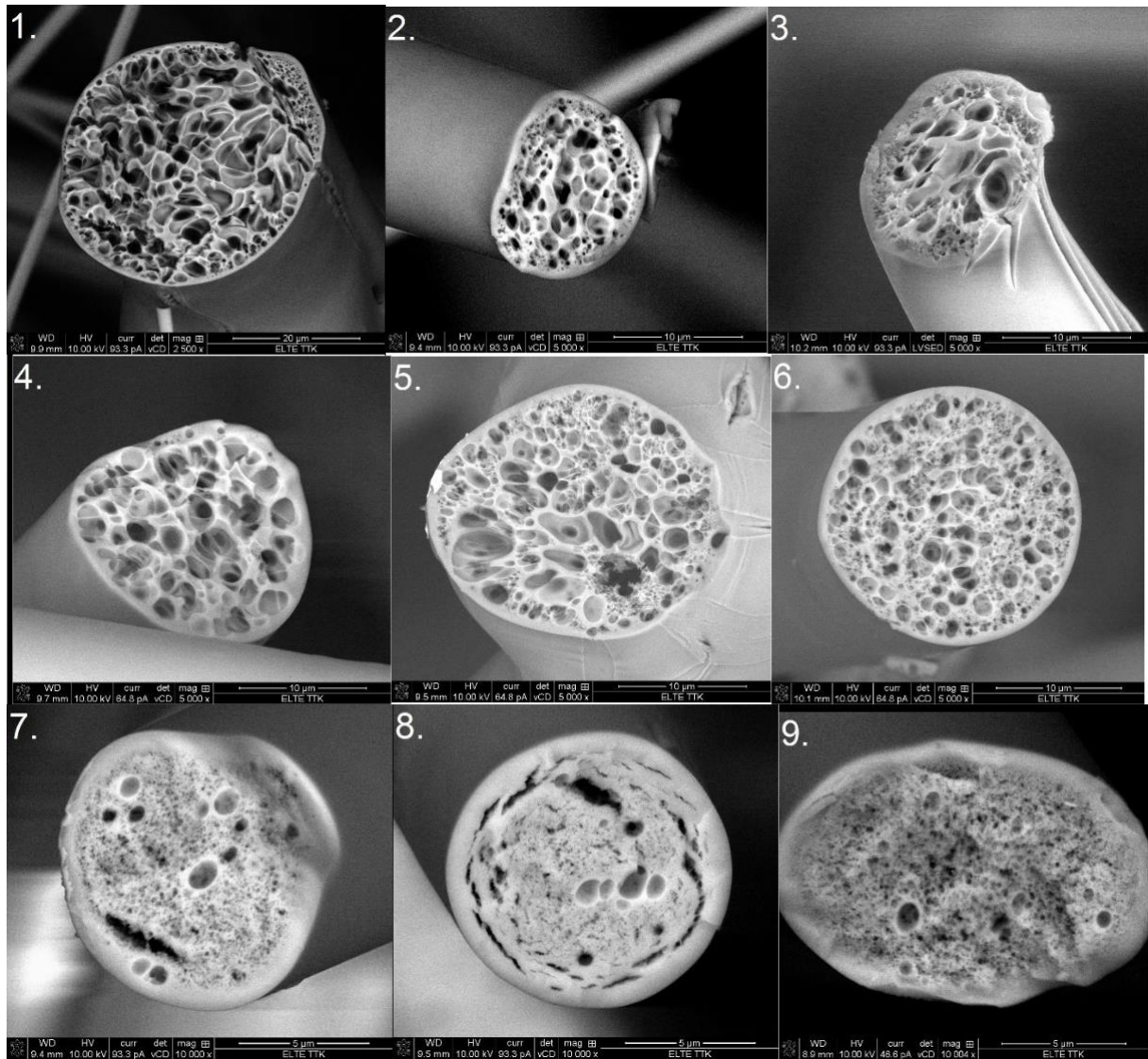
Minta	Hőkezelés	Felfűtési sebesség	Átlagos pórusméret	Átlagos porozitás / %
1	80 °C, 400 °C 1-1h	1500 °C / h	1,3-1,7 μm	~ 65-70
2	80 °C, 500 °C 1-1h	1500 °C / h	1,2-1,4 μm	~ 65-70
3	80 °C, 600 °C 1-1h	1500 °C / h	1,3 μm	~ 65-70
4	80 °C, 180 °C, 500 °C 1-1-h	1500 °C / h	2 μm	~ 60
5	80 °C, 180 °C, 500 °C, 900 °C 1-1-h	1500 °C / h	1,3-1,8 μm	~ 55-60
6	80 °C, 180 °C, 300 °C, 500 °C 1-1 h	1500 °C / h	1,5 μm	~ 65
7	80 °C 1 h; 130 °C, 180 °C, 250 °C, 350 °C, 500 °C 0,5-0,5 h	1500 °C / h	0,7 μm	~ 75-80
8	80 °C, 500 °C 1-1h	300 °C / h	90-210 nm	~ 55-75
9	80 °C, 500 °C 1-1h	100 °C / h	70-200 nm	~ 60-75

kedvéért most kilenc mintán / hőkezelési programon keresztül világítom meg, hogy milyen tendenciák rajzolódtak ki a vizsgálati eredményekből. A táblázat adatai alapján jól látszik, hogy a hirtelen, nagy hőmérsékleten hőkezelt 1-2-3-as minták és a több lépcsőben hőkezelt 7-es minta esetében kaptuk a legjobb százalékos porozitás értékeket első körben. Az átlagos pórusméretet nézve a 7-es minta hőprogramja bizonyult a sikereesebbnek, hiszen itt kisebb pórusokat kaptunk átlagosan. Ez annak volt köszönhető, hogy nem hirtelen távoztak a hőkezelés során a melléktermékek, így a pórusok is lassabban alakultak ki. Az 1, 2, 3-as minta esetében közel azonos volt a hőkezelés módja, így itt a pórusátmérők és a porozitás értékek is közel estek egymáshoz. A 4, 5-ös minták esetében átlagosan valamivel nagyobb pórusméretet és kisebb porozitást kaptunk. Körvonalazódni látszott tehát, ha a porozitás adatokat nézzük, hogy vagy a gyors, a 80 C -os hőkezelést követően (mely szerepe a maradék oldószer eltávolítása volt) hirtelen egy magas hőmérsékletű hőkezelési lépcső lehet a jó irány, vagy a lassabb, több hőkezelési lépcsőn át történő hőkezelés. A 7-es minta esetén alkalmazott hőkezelési profil tűnik jobb választásnak, hiszen ott nagyobb átlagos porozitás értékeket kaptunk, illetve az átlagos pórusméretek is kisebbek voltak, mint az első három minta esetén. A többlépcsős hőprogram értelemszerűen több ideig tartó hőkezelést is jelent. Mindezek mellett világos az is, hogy minél „szelídebb” a hőkezelés adott minták esetén, annál kevésbé lesznek repedések a szálakon, annál jobb lesznek a minta mechanikai tulajdonságai a kezelés után, annál kevésbé fog töredezni.

Vizsgálatuk, hogy milyen hatással van a porozításra és az átlagos pórusátmérőre a felfűtési sebesség. A lassú felfűtést két érték reprezentálja: 300 C/h és 100 C/h. A tapasztalatok szerint a 8, 9-es esetekben jellemzően a kisebb pórusméret dominál, átlagosan 80-100 nm körüli méretek, és jelentős részét 100 nm-nél kisebb pórusok alkotják. Tehát itt már nanopórusos szálak keletkeztek. Az eddigi tapasztalatok szerint a lassú felfűtési sebességnél a többi hőkezelési programtól eltérően a szálak fala vastagabb lett (13. és 14. ábra). Ennek megerősítéséhez, értelmezéséhez további, friss törési felületek SEM vizsgálata szükséges.

Összességében elmondható, hogy további vizsgálatok szempontjából a lassabb felfűtési sebességű, több lépcső hőkezelés bizonyulhat a legjobb útnak akkor, ha nagy porozitású, nanopórusos, nagy fajlagos felületű, ugyanakkor a hőkezelési folyamat végén mechanikailag ellenállóbb szálakat szeretnénk kapni. Az alábbi ábra a különböző hőkezelési program szerint kezelt szálmintákat reprezentálja (15. ábra).

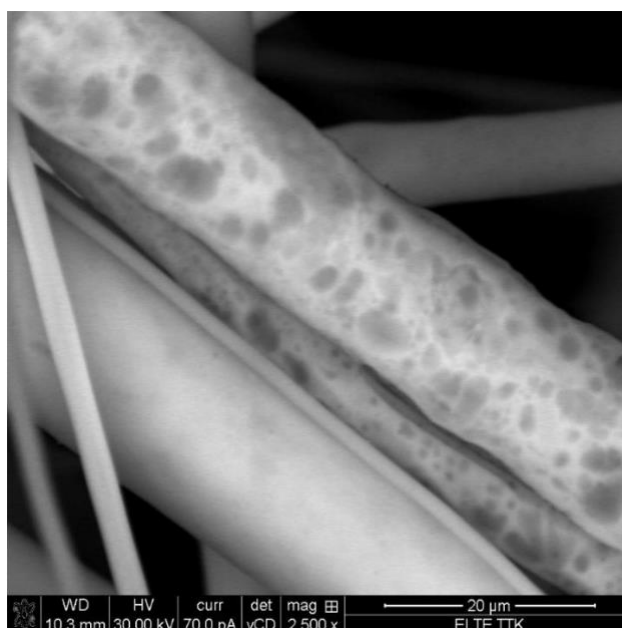




15. ábra. A különböző hőkezelési programokkal kezelt szálminták SEM-felvételei – a pórusméreteknek megfelelő különböző nagyítások (2500 – 10000 x) mellett.

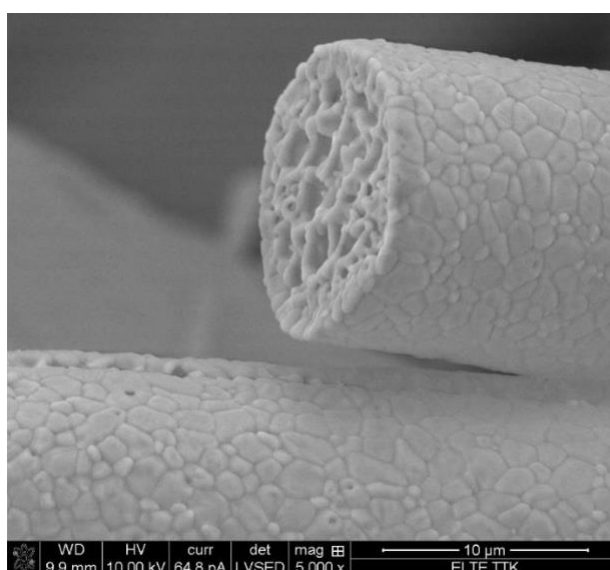
Sikerült a SEM felvételek készítésekor nagyobb gyorsító feszültség mellett, vCD detektorral a szálfal alól is információt nyernünk, mely igazolja, hogy a mintánk végig porózus, persze a felvétel technikai jellege miatt csak kvalitatív szempontból mérhető, hiszen sok, főleg az apróbb pórusok nem láthatóak az ilyen felvételen (16. ábra).

Az egyik legfontosabb célkitűzésünk az volt, hogy a szálak, amellett, hogy jó hőszigetelők, kibírják a magas hőmérsékleti terheléseket is. Az eddigi kutatási eredményeink azt igazolják, hogy a kutatócsoport által előállított szálak 1600 C-ig biztosan egyben maradnak, megőrzik porózus karakterüket, nem szenvednek komoly károsodást a nagy hőmérsékletű hőkezelések alatt. Annak ellenére őrzik meg a szálak pórusos szerkezetüket, hogy közben



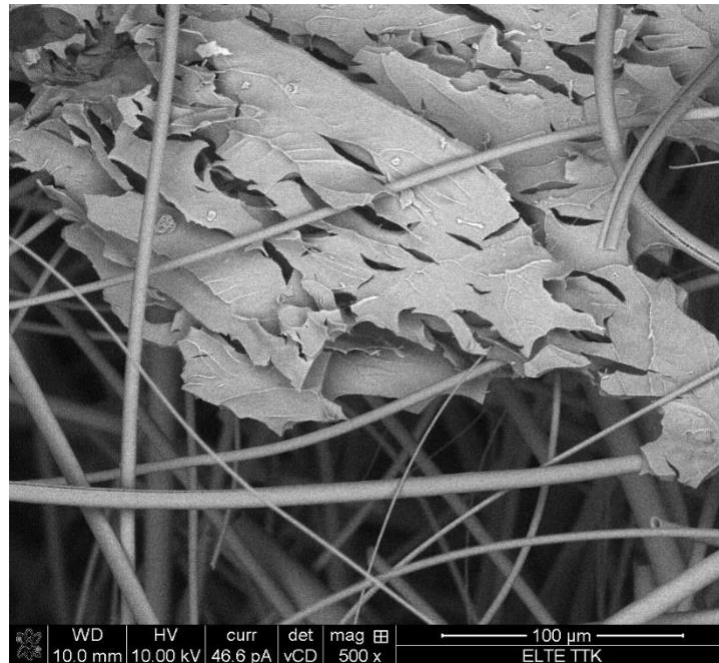
16. ábra. 2-es minta szálbelsejének SEM-felvétele (2500 x-as nagyítás).

átalakul a kötésrendszerük, és az amorf rendszer átkristályosodik, -fémoxid keletkezik. A szakirodalomban publikált porózus rendszerek összeomlanak az -fémoxid megjelenésekor [18-21]. A porózus szerkezet megőrzését valószínűsíthetően az -fémoxid kristallitok nanomérete okozza. A kristályos egységek méretét a 3D-os kötésrendszer limitálja. Az eddigi technológiákban általában szolokból húznak szálakat. A következő 17. ábra SEM-felvétele bemutatja egy 80 C-, 180 C-, 500 C-, és 1600 C-on 1-1 órán át hőkezelt mintát. Az 1000 C felett hőkezelt minták fala már jól tükrözik az -fémoxid kristallitokat.



17. ábra. Magas hőmérsékleten hőkezelt minta SEM-felvétele (5000 x-es nagyítás).

A szálak porózus karaktere lehetővé teszi, hogy a szálakból szőtt 3D rétegeket önállóan is fel lehessen használni szigetelő anyagként. Az eredeti célnak megfelelően is készítettünk 3D réteget, kriogél – szál kompozitot. A kompozit durvára tört, 0,5-0,1  $\mu\text{m}$ -es méreteloszlású kriogél darabkákból, mint szekunder fázisból és szervesetlen oxid-szálakból, mint mátrixból állnak. A mintákat a 18. sz. ábrán látható SEM-felvétel reprezentálja.



18. ábra. Kriogél szálpaplanban SEM-felvétel (500 X-os nagyítás).

A további kutatások a kompozit rendszerek előállítására, a nagyon magas hőmérsékleten kezelt szálrendszerek további vizsgálatára, a pórusos szálak pórusméretének további csökkentésére koncentrálnak.

## VI. Összefoglalás

Munkám során sikerült a kutatócsoportunk által kifejlesztett, kis költségű (kis energiaigényű eljárás, az irodalmi eljárásokhoz képest sokkal kevesebb lépésből álló szintézis út, olcsó alapanyagok), szol-gél eljárással előállítható viszkózus rendszert szálasítási kísérletekben alkalmazni. A viszkózus rendszer jó szálasíthatóságát nagy szervesanyag és kis víztartalom miatti kevés és gyenge (nagyobb hányadban megosztott szerves molekulák és kisebb hányadban OH, H<sub>2</sub>O molekulák részvételével létre jövő) kötés, nagy fémion koncentráció és a szerves ligandumok által elért stabilitás adja.

A kísérletek során a viszkózus, stabil szeretlen oxid(-hidroxid) rendszerből többféle eljárással – elektro-, olvadék és centrifugális oldat spinning technikával) készítettem szálakat. Az elektrospinning nanoszálakat eredményezett, melyek túl törékenynek bizonyultak 3D rétegek előállításához. Az olvadék spinning módszerrel nyert szálak túl vastagok voltak, nehezen lehetett szárítani azokat nagyobb mértékű töredezés nélkül, és túl ridegek voltak a szövéshez. A centrifugális oldat spinningen alapuló eljárással sikerült a legjobb minőségű, a célkitűzésekben megfogalmazott tulajdonságú szálakat előállítani. Ráadásul ezek a szálak porózus szerkezetűek, mely tovább fokozza a szigetelőképességüket. A szálak mechanikailag stabilak, nagy fajlagos belső felülettel rendelkeznek, kis szálátmérőjük (2-20  $\mu\text{m}$ ). Könnyen lehet az így kapott szálakból 3D rétegeket képezni [22]. Különböző szárítási kísérletek végeztünk. A leghatékonyabb szárítással a pórusok átlagos átmérőjét sikerült 100 nm alá csökkenteni (70 nm-re). Igen magas hőmérsékletnek is ellenállnak, még ~ 1600 C-on is stabilak, megőrzik porózus karakterüket. Ez kiugró eredménye a kísérleteinknek, hiszen az irodalomban ismertett leírások szerint az fénoxid rendszerek porózus szerkezetüket elvesztik 1000 C körül fénoxid kristályképzés miatt. A porózus szerkezet megőrzését valószínűsíthetően az -fénoxid krisztallitok nanomérete eredményezi, a nagyobb méret összetördeli a kötésrendszert. Az fénoxid szálkötegek kompozit összetételek mátrix komponenseiként is jól felhasználhatók.

További kutatási feladat még kisebb pórusokat tartalmazó (< 70 nm átmérőjű, a levegő közepes szabad úthosszánál kisebb) nanopórusos szálak készítése, melyek várhatóan jelentősen jobb hőszigetelő tulajdonsággal fognak rendelkezni. Vizsgálni kell a magas hőmérsékleten (>1000 C) hőkezelt szálak porózus rendszerének időbeli stabilitását. Szerkezetvizsgálatok (NMR, SAXS, WAXS) mellett hővezetőképesség mérésekre is szükség van. Szeretnénk új hatékony kompozit szigetelőanyagot kifejleszteni a sikeres előkísérletekre alapozva.

## Irodalomjegyzék

- [1] K. Sinkó, S. Kubuki, H. Peterlik; *Inorganic Chemistry* **52**. 13238–13243. (2013)
- [2] K. Sinkó; *Materials Letters* **107**. 344-347. (2013)
- [3] K. Sinkó, B. Kobzi, J. Sinclair, A. Baris, O. Temesi; *Microporous & Mesoporous Materials* **218**. 7-14. (2015)
- [4] *Ceramic Fibers and Coatings: Advanced Materials for The Twenty-First Century*; National Academy Press; Washington D.C. (1998)
- [5] *Fine Ceramics Fibers*; edited by: Anthony R. Bunsell, Marie-Hélène Berger; Marcel Dekker, Inc. Washington (1999)
- [6] *Ceramic Matrix Composites*; edited by: Walter Krenel, *Fibers for Ceramic Matrix Composites*- Brend Clauß, Verlag GmbH Co., Weinheim (2008)
- [7] J. D. Birchall; *Concise Encyclopedia of Advanced Ceramic Materials*, 236-238 (1991)
- [8] *Advanced Fiber Spinning Technology*; Thosi Nakajima, Woodhead Publishing, Cambridge (2000)
- [9] R. Salomao, J. Brandi; *Ceramics International* **39**. 8227-8235 (2013)
- [10] *Handbook of Ceramic Composites*; edited by: N. P. Bansal, Kluwer Academic Publisher, Boston (2005).
- [11] *An Introduction to Electrospinning and Nanofibers*; Seeram Ramakrishna, Kazutoshi Fujihara, World Scientific Publishing Co., Singapore (2005)
- [12] *Sol-Gel Science*; C. J. Brinker, G. W. Scherer, Academic Press, San Diego (1990)
- [13] G. L. Teoh, K. Y. Leiw, W. A. K. Mahmood; *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **44**. 177-186 (2007)
- [14] J. Chandradass, M. Balasubramania; *Journal of Materials Processing Technology* **173**. 275-280 (2006)
- [15] Y. H. Chiou, M. T. Tsai, H. C. Shih; *Journal of Mat. Scie.* **29**. 2378-2388 (1994)
- [16] R. Venkatesh, P. K. Chakrabarty, B. Siladitya, M. Chatterjee, D. Ganguli; *Ceramics International* **25**. 539-543 (1999)
- [17] A. Sedaghat, E. Taheri-Nassaj, R. Naghizadeh; *Journal of Non-Crystalline Solids* **352**. 2818-2828 (2006)
- [18] A. Pierre, R. Begag, G. Pajonk, J. Mater. Sci. **34**. 4937-4944 (1999)
- [19] J.F. Poco, J.H. Satcher, L.W. Hrubesh, J. Non-Cryst. Sol. **285**. 57-63 (2001)
- [20] S. Keysar, G.E. Shter, Y. de Hazan, Y. Cohen, G.S. Grader; *Chem. Mater.* **9**. 2464-2467 (1997)
- [21] A. C. Pierre, E. Elaloui, G. M. Pajonk; *Langmuir* **14**. 66-73 (1998)
- [22] K. Sinkó, P. Ádám “Porous metal oxide fibers” XVIII. Int Sol-Gel Conference, Kyoto (2015)

**Budapest, 2015 December 15.**