

**ÁDÁM PÉTER**

Diplomamunka  
Anyagtudomány mesterszak

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

Témavezető  
dr. Sinkó Katalin  
ELTE TTK Analitikai Kémia Tanszék



Eötvös Loránd Tudományegyetem  
Természettudományi Kar  
Kémiai Intézet  
Budapest, 2016 május

## ***Köszönetnyilvánítás***

Szeretnék köszönetet mondani témavezetőmnek, dr. Sinkó Katalinnak, hogy időt és türelmet nem sajnálva elvállalta szakdolgozati témavezetésemet. Köszönet az izgalmas szakdolgozati témáért, a technikai háttérért és a mérések biztosításáért, illetve 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 centrifugális oldat spinning kísérletekhez használt készülékek megépítéséért, és a sok technikai segítségért.

Köszönöm prof. Dr. Zrínyi Miklósnak és Molnár Kristófnak a SOTE-n végzett elektrospinning kísérletek és a viszkozitás mérések biztosítását.

Köszönet illeti Sinclair Jeremyt, Ullmann Kristófot és Kórádi Zoltánt a munkám során nyújtott segítségért.

Továbbá szeretném megköszönni a családnak és a barátoknak a támogatást.

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

# Tartalomjegyzék

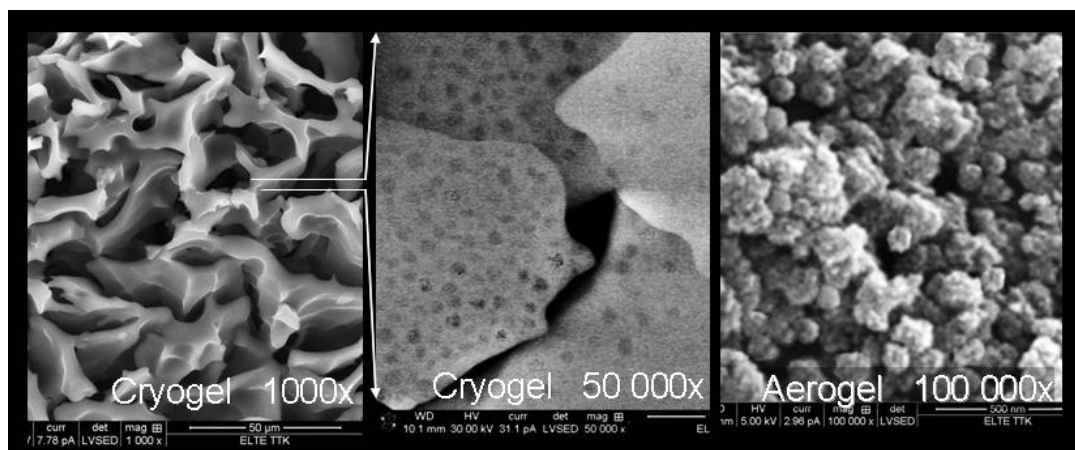
I. Bevezetés.....	4
II. Célkitűzés.....	5
III. Irodalmi előzmények.....	7
III.1. Szálas anyagok- Kerámia szálak.....	7
III.3. Szálhúzási technikák.....	8
III.4. Szervetlen oxid szálak előállítása.....	10
IV. Kísérleti munka.....	12
IV.1. Felhasznált vegyszerek.....	12
IV.2. Kutatásnál alkalmazott vizsgálati módszerek.....	12
IV.3. Viszkózus szervetlen oxid(-hidroxid) rendszer előállítása.....	13
IV.4. Alkalmazott szálképzési technikák.....	15
IV.4.1. Elektrospinning technika.....	15
IV.4.2. Olvadék spinning technika.....	16
IV.4.3. Centrifugális oldat spinning technika.....	17
IV.5. Szálak hőkezelése.....	19
IV.6. Ioncsere kísérletek.....	20
IV.7. Szálvizsgálatok.....	21
IV.7.1. SEM vizsgálatok.....	21
IV.7.2. Termoanalitikai mérés.....	22
IV.7.3. Viszkozitás mérés.....	22
IV.7.4. Kitermelés vizsgálata.....	22
V. Eredmények.....	23
V.1. Az ioncsere kísérlet eredménye.....	23
V.2. A viszkozitás mérés eredménye.....	24
V.3. Elektrospinningel előállított szálak jellemzése.....	24
V.4. Olvadék spinningel előállított szálak.....	25
V.5. Centrifugális oldat spinning segítségével húzott szálak.....	27
V.5.1. A szálhúzás termelékenység.....	27
V.5.2. Termoanalitikai mérés eredménye.....	29
V.5.3. A centrifugális oldat spinning segítségével húzott szálak jellemzése SEM felvételek lapján.....	30

VI. Eredmények összefoglalása.....	40
Összefoglaló.....	42
Summary.....	43
Irodalomjegyzék.....	44

## 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 alkalmaztuk az fém tartalmú gélszisztemek szintetizálására. A kis energiaigényű és költséghatékony módszer lényege, hogy szerves fém-sóból és kis szénatomszámú alkohollal közvetlenül lehet szerves oxid(-hidroxid) gélszisztemet előállítani hidrolízis és kondenzációs reakciók segítségével [1,2]. A szol-gél technikán alapuló eljárásban mind a szolképzés, mind a szerves prekursorok esetén elengedhetetlen mosási lépés a kifejlesztett módszerben 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) jellemzi. 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: Szerves oxid kriogél és aerogél SEM-felvételei.

A kereskedelemben 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 jellegét. Így ezeket az anyagokat – SEM- felvételek tanúsága szerint – legalább 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 szervesetlen tartalmú gélrendszer előállítása 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 (szervesetlen oxid kriogél – szervesetlen oxid szál 3D rétegek) előállítására, de önállóan is lehet alkalmazni. A szálkötegek szigetelő tulajdonságát fokozni lehet, ha sikerül porózus szálakat készíteni. Ez a kutatási irány inspirálta az alábbi dolgozatban bemutatott kutatást is.

## II. Célkitűzés

Jelen kutatás célja, hogy szálalag szeretlen oxid rendszereket állítsunk elő, az optimális viszkozitású szeretlen oxid(-hidroxid) rendszerből megfelelő szálhúzási technika kifejlesztésével. A szálhúzási technológia, illetve a szálhúzási paraméterek optimalizálásával, ideális paraméterekkel rendelkező szálrendszer készítése volt a fő cél. A kutatócsoportunk által előállított viszkozus szeretlen oxid(-hidroxid) rendszer alkalmas arra, hogy belőle stabil szálakat állítsunk elő [1].

A kísérleti munkánk konkrét célkitűzései:

- a szálalításhoz ideális viszkozitás kialakítása;
- a 3D rétegek, paplanok készítésére alkalmas szálalag optimális szálhúzási technikájának kiválasztása;
- a szálhúzási paraméterek optimalizálása;
- a szálalag porozitásának növelése, és ezáltal a hőszigetelő karakter erősítése;
- a szálalag pórusméreteinek 100 nm alá csökkentése, és ezáltal a hőszigetelő képességek tovább növelése;
- a szálalag szárítási, hőkezelési technikájának kidolgozása, különös tekintettel – az előző két szemponton kívül – a szálalag szeretlen oxid összeomlásának, nagyfokú töredezésének elkerülésére;
- porozus szeretlen oxid szál – szeretlen oxid kriogél kompozit rendszerek kialakításának vizsgálata.

A szálalagat fel lehet használni csupán szeretlen oxid szálalagból álló hőszigetelő 3D rétegek, paplanok előállítására, de alkalmasak kompozit rendszerek mátrix anyagának biztosítására is. A szálalag kötik össze a nagy porozitású szeretlen oxid részecskéket (pl. kriogéleket). A szálalagknak meg kell felelni speciális felhasználási terület igényeinek, illetve nagy hő ellenállásúnak (1000-1500 ° C-ig) kell lenniük. 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 vett egy Európai Unió FP7-es kutatási pályázat céljainak megvalósításában, melyben egy 20 Mach sebességű űrrepülőgép hidrogén-égésű hajtóművének szigetelő anyagának kifejlesztése volt a feladat.

### III. Irodalmi előzmények

#### III.1. Szálas anyagok - Kerámia szálak

A szálas 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 szálas anyagokra, optikai szálakra, bioaktív szálakra stb [4]. A modern anyagtudomány nem nélkülözheti ezeket az anyagokat, így igen sokféle kutatás folyik az ilyen típusú anyagok fejlesztésére [5]. Ezek a szálas anyagok lehetnek szerves szálak, ilyenek a szén és polimer szálak vagy lehetnek fémes vagy nemfémes szervesetlen szálak. Attól függően, hogy hosszú, tekerceselhető vagy rövidebb szálakat akarunk kapni, különböző eljárásokkal kell azokat előállítani.

Igen nagy csoportot alkotnak a nemfémes szervesetlen szálakon belül a kerámia szálak. A kerámiaszálakat csoportosíthatjuk előállításuk szerint, így lehetnek végtelen vagy rövid szálak, összetételük szerint oxid alapúak, vagy karbid szálak stb., szerkezetük szerint lehetnek monolit szálak ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  tömör szálak) [6], mag-héj szálak ( $\text{SiC/W}$ ,  $\text{SiC/C}$ ,  $\text{B/W}$ ) [7], üreges szálak ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ) [8], vagy porózus szálak. A legismertebb kerámia szálak lehetnek oxid szálak, mullit ( $2\text{Me}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ , a  $\text{ZrO}_2$ ), vagy a talán legismertebb, a szilícium-dioxid. Lehetnek nem oxid alapú szálak is, mint például a  $\text{SiC}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Si-C-N-O}$ , vagy szénszálak. A kerámia szálakról általánosságban elmondható, hogy nagy keménységűek, és nagy a nyomószilárdságuk, nagy olvadásponttal rendelkeznek. Jó a kopásállóságuk, és viszonylag nagy a rugalmassági modulusuk. Jó hőállóak, nagy hőstabilitásuk révén jó hőszigetelő anyagok. Kiemelkedő kémiai stabilitás, jó korrózióállóság jellemezi a kerámia szálakat, nagy az elektromos ellenállásuk és a sűrűségük [9]. 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 szálas anyagok szerkezetére jellemző a háromdimenziós izotróp szerkezet – rendezetlen kötegek esetén, de ugyanúgy lehetnek anizotrópos felépítésűek is – egy irányba rendezett kötegeknél. Kristályosság szempontjából vannak polikristályos és amorf kerámia szálak [10].

Kerámiaszálak egyik igen fontos felhasználási területe a kompozit anyagok. A kerámia szálak erősítőfázisként vannak jelen a kompozit anyagokban. Fő célja alkalmazásuknak a szilárdság növelése, a rugalmasság és a hőszigetelőképeség növelése. A kerámia kompozit anyagok általában fém-kerámia, kerámia-kerámia vagy polimer-kerámia rendszerek. Lehetnek



a szálak folytonosak a mátrixban, vagy rövidszálúak. Jellemző még a kerámia kompozitokra a plusz részecske erősítés, és a réteges, szendvics szerkezet kialakítása [10].

Ezen kívül természetesen az egyik legnagyobb felhasználási területe a kerámia szálaknak a hőszigetelés, mely rossz hővezetési képességükön alapszik. Azt, hogy milyen minőségű, teljesítményű szigetelő rendszereket lehet belőlük képezni, nagyban függ attól, hogy milyen alapanyagokból gyártották őket, milyenek a kerámiaszálak tulajdonságai (átmérő, tömörség, porozitás, ha porózusak, akkor mekkora a porozitás mértéke, mekkorák a pórusátmérők.), milyen a szálak orientációja, egymáshoz való kapcsolódásuk, illetve hogy a szigetelő rendszer (pl. kompozit rendszer) milyen módon lett kialakítva. Fontos tényező még a porózus szigetelő anyagok esetén, hogy a pórusokat milyen gáz tölti ki (a különböző gázoknak más a hővezetőképesség, ami a nyomástól is erősen függ), illetve, hogy az adott nyomáson a gázok közepes szabad úthosszához képes mekkora a pórusok mérete. Ha kisebb, akkor sikerült a pórusban lévő gázok hővezetését kiiktatni a hősugárzás és a szilárd részecskék hővezetési tagja mellől [11].

### **III.2. Szálhúzási technikák**

Az előállítás módja szerint is csoportosíthatjuk a szerves kerámia szálakat, eszerint két nagy csoportot különböztethetünk meg, a direkt és indirekt eljárással készített szálakat. 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”, prekuzorral van átítva, vagy a prekuzor a gazdaszál felületére van felvéve. A felvitel történhet CVD eljárással, ebben az esetben általában W-szál vagy egy kerámiaszál a templát. Ez olcsó és egyszerűen kivitelezhető technika. A másik ilyen módszer a Relic-eljárás, melynek lényege, hogy egy szerves abszorbenst itatnak át sóoldatokkal vagy szolokkal, majd ezeket kiégetve a szerves rész elbomlik, és a szol átalakulása után megkapjuk a kerámia szálakat [12].

Direkt eljárással sóoldatokból, szolokból vagy olvadékokból közvetlenül húzzák a szálakat, néha polimer adalékokat adnak a rendszerhez. Ebbe a csoportba tartoznak a kolloidálisan diszpergált prekuzorokon (általában kerámia prekuzorokon) alapuló különböző folyadék spinning módszerek. Ezeknél a módszereknél még durva kerámia részecskéket is adhatnak a só- vagy szolalapú viszkózus folyadékhoz azért, hogy csökkentsék a zsugorodást a szinterelési folyamat alatt. Ezekon 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, vagy olvadék spinning technikával történik a szálhúzás. Ennél

a folyamatnál lényeges, hogy nemcsak a termékben kell megfelelő számú keresztkötésnek lenni, hanem már a prekursor folyadékban is, hiszen e nélkül a szálhúzást követő hőkezeléskor az anyag újra megolvadna és elvesztené szál formáját [9].

Meglehetősen sok, különféle technikai megoldás áll rendelkezésünkre, hogy kerámia szálakat állítsunk elő [13]. Ezek az eljárások természetesen ugyanúgy alkalmazhatóak polimer és szervesetlen szálak, így kerámia szálak gyártására is. Megkülönböztetünk klasszikus technikákat, ilyenek pl. a tekercseléses és fűjásos módszerek. A modern eljárások között egyszerű és egészen bonyolult szálhúzási technikákat is találhatunk.

Az egyik ilyen szálhúzási 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 [13].

Az oldat spinning technikát legtöbbször polimer rendszerekre használják. A kiindulási oldatot forgó fűvókákon vezetik keresztül nagy nyomással. Ebben az esetben a szálforma 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, feltekerceselik [13].

A csapadékképzésen alapuló spinning technikánál is általában polimer oldatokat vagy diszperziós kolloid oldatokat használnak. A szálakat a polimerek kicsapásával képezik, megfelelő koaguláló oldatban végzett szálhúzás során. Példa erre az eljárásra az extrudált kloroformos PLLA-oldat (poli-L-tejsav) kicsapása toluolban. De ugyanígy készülnek az olyan szálak is, melyeknek az olvasztásos technikával történő előállításuk nem lehetséges, vagy nagyon költséges, ugyanakkor ezzel a módszerrel kialakíthatók. Erre példa az szervesetlen oxid szálak előállítása fém hidroxidból. A szervesetlen hidroxid szemcséket eldiszpergálják vízben, majd koagulációs fürdőn ( $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ , 2% fém-acetát oldat, 4% kitozán) keresztül szálakat húznak [14]. Hasonló módszerrel gyártja a DuPont cég fém-(OH)<sub>5</sub>Cl vizes oldatban diszpergált fém oxid –ból a szálak fém oxid paplanját [15].

Nagyon erős szálak előállítására egy jó módszer a gél spinning. Ennek a módszernek az a lényege, hogy a rostokat, szálakat először levegőn vezetik át, majd egy kád folyadékban hűlnek le teljesen. A termék prekursorai általában gél állapotúak vagy lehetnek polimerek is [13].

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 [16].

Ettől a csoportosítástól egy kicsit megkülönböztetve létezik a szálhúzó technikáknak egy olyan csoportja, melyet szol-gél spinningnek nevezünk [13]. Ez egy olyan nedves kémiai eljárás, mely során a szálhúzást egy kolloid rendszerből végzik; vagy szolból vagy gélből. Ezt a módszert a kerámiaipar széles körben használja.

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

Már az 1970-es évektől kezdve állítottak elő könnyűszerkezetes szervetlen oxid rendszereket, így az ICI cég Saffil nevű, szálas termékét, illetve a DuPont cég szálas fémoxid anyagát, melynek 1986-ban, a termék megjelenésekor 86 \$/kg volt az ára.

Számtalan módszer létezik szervetlen oxid szálak előállítására. Ebben a fejezetben elsősorban a szol-gél módszerrel történő előállításukra szeretnék példákat hozni [17]. Ezeket a módszereket többféle szempont szerint csoportosíthatjuk, például aszerint, hogy milyen kiindulási anyagokból készítik el a szálasítandó, viszkózus rendszert. Eszerint kiindulhatunk például az alábbi szervetlen prekursorokból: fém-klorohidrátból, fém-karboxilátból vagy más szerves sóból (pl. alkoxidból), illetve fémorganikus szerves prekursorokból kiindulva [9].

Szerves prekursorokból kiindulva J. Chandradass és M. Balasubramania 2006-ban publikált szervetlen oxid szálak előállítását célzó módszert. 1 M fém-tri-izopropoxid vizes oldatát 3 órán keresztül, reflux mellett kevertették 80 °C-on, ezzel fém tartalmú szol keletkezett, majd kötőanyag hozzáadását követően szálasították a szol rendszert. Ezt követően szárították a kapott szálakat, majd következett a szinterelési lépés. A jobb szálasíthatóságot hidroxetil-cellulózzal sikerült elérniük [18]. Szintén szervetlen-izopropoxidból indult ki 2007-es cikkük alapján Teoh, Leiw és Mahmood, akik többféle arányt kipróbálva 0,25-11 mmol fém-izopropoxid-ot 0,55-176 mmol vízzel hidrolizáltattak 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 [19].

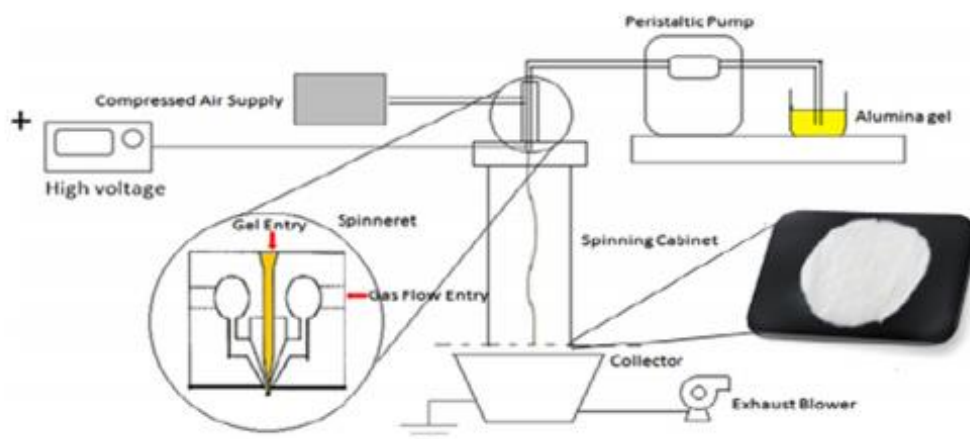
Szervetlen kiindulási anyagokból indult ki Y. H. Chiou, M. T. Tsai, H. C. Shih, ők összehasonlították a két rendszer gélesedési tulajdonságát. Egyrészt fém-nitrátot másrészt fém-kloridot oldottak fel vízben, s ezt követően fém pasztillát adtak mind a két rendszerhez, majd

három órán át refluxáltatták 110 °C-on. A reakciók végén leszűrték a rendszert, így szolt kaptak. A szolok hőkezelésével készült rendszerekből húztak szálakat, melyeket szárítottak, majd szintereltek. Kristályos szeretlen oxid szálakat nyertek az eljárással. Kísérleteik szerint az fém kloriddal sokkal jobb gélesedési tulajdonsággal bíró rendszert kapnak, viszont az fém pasztillák mennyiségének növelése rontja mindkét esetben a gélesedési tulajdonságokat, így azt csak egy optimális mennyiségig érdemes a rendszerhez adni [20].

Az egyik legérdekesebb irodalmi leírás R. Venkatesh, P. K. Chakrabarty, B. Siladitya, M. Chatterjee és D. Ganguli szerzőkhöz köthető 1999-ből [21]. 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 anyag keletkezett a szálhúzás során. Egységesen 5 mikrométeres szálátmérőjű szálakat húztak. A cikk tartalmaz egy részletes DTGA mérést is, mely nagyban segít a kihevítés alatt lejátszódó folyamatok megértésében.

Egy másik cikk A. Sedaghat, E. Taheri-Nassaj, R. Naghizadeh-től származik, ők is ugyanezekből az anyagokból indultak ki, csak adtak még a rendszerhez fém szemcséket, és nem 60 °C-on, hanem 90 °C végezték a gélesítést [22]. Centrifugális oldat spinning technikával történt a szálhúzás. Mechanikailag stabilabb szálak születtek, és a szálátmérő is jobban kontrollálható volt a kísérleteik során, mint az előző cikkben említett körülmények között.

Nem csak a kiindulási anyagok, hanem megfelelő szálhúzási technika megválasztása is fontos feladat. Az alábbi ábrán egy levegő befúvós, vákuummal segített elektrospinning berendezést láthatunk (1. ábra), mellyel sikeres, szeretlen oxid-alapú szálhúzást valósítottak meg [23]. A szerzők szerint a készülék elrendezése a szálak húzás során történő előszárításának nagyon pontos szabályozását teszi lehetővé, ezért a keletkező szálak porozitása is jól kontrollálható.



2. ábra: Levegő befúvós elektrospinning készülék [23]

## IV. Kísérleti munka

### IV. 1. Felhasznált vegyszerek

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

### IV. 2. Kutatásnál alkalmazott vizsgálati módszerek

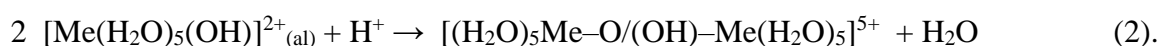
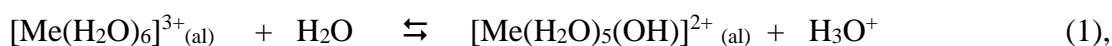
- **Viszkozitás mérés:** vibrációs viszkoziméterrel (Sine-wave Vibro Viscometers (SV-100)) temperált körülmények között folytak a SOTE Biofizikai és Sugárbiológiai Intézetének Nanokémiai Kutatócsoportjánál.
- **Termogravimetriás mérés:** A méréseket Derivatograph-C (MOM) típusú készülékkel végeztük, mely során mind a TG, DTG és DTA görbét felvettük 25-1000 °C hőmérséklettartományban. A mérések a szálak hőkezelése során lejátszódó folyamatok felderítését, jellemzését szolgálták. A felfűtési sebesség 10 °C perc<sup>-1</sup> volt, a mérések levegő atmoszférában, fénoxid referencia anyaggal és szinterelt alox tégelyekben zajlottak.
- **Spektrofotometriás mérések:** Perkin-Elmer Lambda 15 UV-VIS Spektrofotométerrel készültek. Céljük az ioncserés kísérletek során az ioncsere után a rendszerben maradt nitrátion mennyiségének meghatározása volt. Ennek során a kalibrációs egyenest 0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,1; 0,125 M-os fém-nitrát kalibráló oldatsor adta, a mérések a nitrátion maximális elnyelésénél, kb. 285 nm-en zajlottak.
- **Pásztázó elektronmikroszkóp felvételek (SEM):** FEI Quanta 3D pásztázó elektronmikroszkóppal, nagy vákuumot alkalmazva készültek. Ezen felvételek a szálak minőségét és méretbeli tulajdonságait reprezentálják, a szálak keresztmetszetéről készített felvételek grafikus elemzésével pedig a szálakban lévő pórusok méretére és a porozitásra lehet következtetni. A méréseket a minták felületi feltöltődésének elkerülése érdekében alacsony vákuumban, 60 Pa nyomású vízgőzben végezték. A képalkotást során az LVSED detektorral 1-10 nm-es, míg a vCD detektorral <1-2 nm-es mélységből lehet információt nyerni. A vCD detektorral ún. mélységi információt is kaptunk vizsgálataink során, amikor is nagy

elektrongyorsító feszültség mellett (~ 30.00 kV) és kis detektor árammal (~60 pA) végezték a detektálást.

- Egyes szálhúzási kísérletek során optikai mikroszkóppal végzett felvételeket is készítettem.

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

A viszkózus rendszer alapszintézisét már korábban kifejlesztették a kutatócsoportban [1,2]. Első lépésként az fémsót-ot kell feloldani alkoholban 80 °C-on. A kapott oldatot mágneses keverést alkalmazva, reflux hűtés mellett, 80 °C-on kevertettük 24 órán keresztül az fém-ionok megfelelő mértékű hidrolízisének és kondenzációjának eléréseért (1. és 2. egyenletek).



A savas pH-jú oldatfázisban kialakult  $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  komplex kisméretű és nagy töltésű, ennek köszönhetően a hozzá koordinálódott vízmolekulák tudják annyira polarizálni a komplex molekulát, hogy arról proton tudjon lehasadni, így az savasan hidrolizál. A kialakult komplexionokban lévő fémionok, melyek hidroxidos ligandummal rendelkeznek, olációval (Me-OH-Me) vagy oxolációval (Me-O-Me) tudnak összekapcsolódni. Ezen kondenzációs folyamatok eredménye a 3D-s kötésrendszer. Fontos a hőmérséklet pontos ( $78 \pm 2^\circ\text{C}$ ) tartása, 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/fémion molarányt alkalmaztunk. Ilyen arányok mellett az oldatban a víz/n-propanol arány 1:2-4, ez hozzávetőlegesen 1-2 M-os fémion-koncentrációt jelent. A reakcióidő letelte után a  $\text{NO}_3^-/\text{Me}^{3+}$  arány 3-ról 1,2-re csökken. Nagyon fontos paraméter a szálhúzáskor az fémion koncentrációja a viszkózus rendszerben, a 8-10 m/m% a megfelelő. A kutatócsoport korábbi kísérleteiből kiderült, hogy csak ilyen koncentráció mellett lehet jól szálasítható szervesetlenoxid(-hidroxid) rendszert előállítani [1,2]. A n-propanol, mint oldószer, különösen kedvező választásnak tűnt, hiszen amellet, hogy forráspontja közel esik a

reakció hőmérsékletéhez, jól oldja az fém-nitrátot, 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 nitrogén gázokra bomolva eltávozik a rendszerből. Ennek a bomlásnak köszönhetően az oldat pH-ja megnő, mely kedvezőleg hat mind a hidrolízisre, mind a kondenzációs folyamatokra.

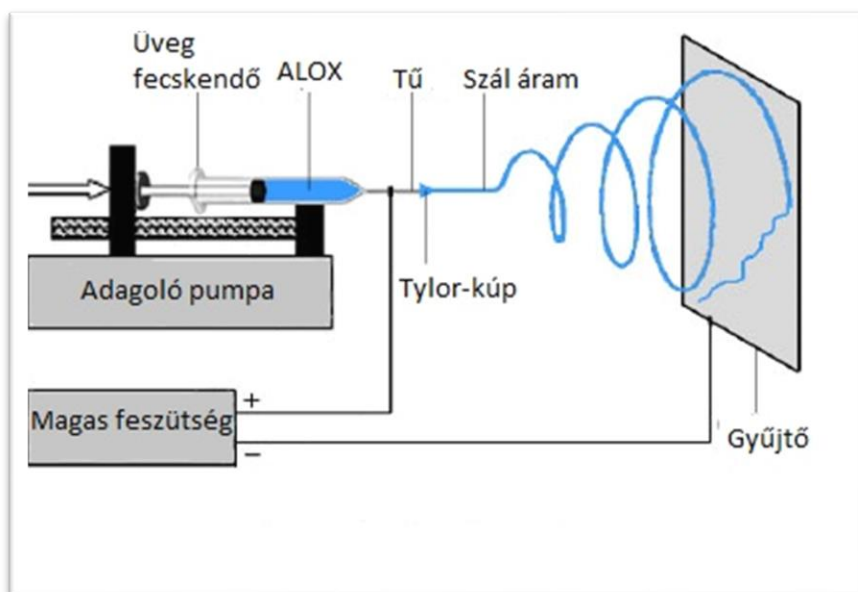
Ezt követően rotációs vákuumbepárló segítségével 60 °C -on eltávolítva az oldószert felesleget egy erősen viszkózus rendszert kapunk. A bepárlás alatt is folytatódnak a kondenzációs átalakulások, melyet a nagyobb fémion-koncentráció hathatósan elősegít. A szálalításhoz ideális oldat viszkozitása 24 °C-on 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 szálalíthatóságát 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 (3 . ábra).



3. ábra: Laboratóriumi elektrospinning berendezés.

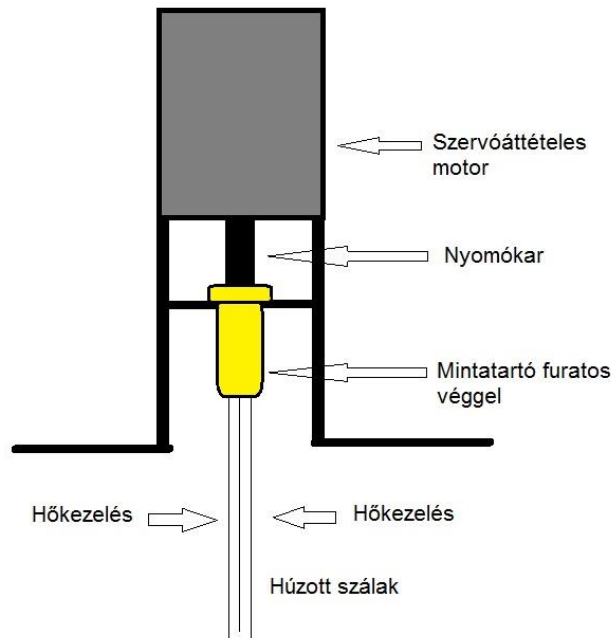
A kísérlet első lépéseként levegő és buborékmentesen kell feltölteni az üvegfecskendőt a viszkózus szeretlen oxid(hidroxid) oldattal, melynek a végén egy, a fecskendő tengelyére merőlegesen, síkban levágott, kb. 1 mm vastag nyílású tű helyezkedik el. A fecskendő egy adagoló automata pumpára van elhelyezve. A tű végére csatlakozik a magasfeszültségű generátor pozitív pólusa, a céltárgy pedig a negatív pólus. A céltárgyra mikroszkóp tárgylemez is lehet rögzíteni a kapott szálminta roncsolásmentes fénymikroszkópos vizsgálatához. 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 változtattuk.

#### IV.4.2. Olvadék spinning technika

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 4. ábrán látható:



4. ábra: Olvadék spinninghez 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 páratartalomtól. Az alábbi 5. ábrán egy, a mi általunk alkalmazott furatos szálképző lemezhez hasonló szálhúzási eredményt láthatunk:



5. ábra: Olvadék spinninggel húzott szálak

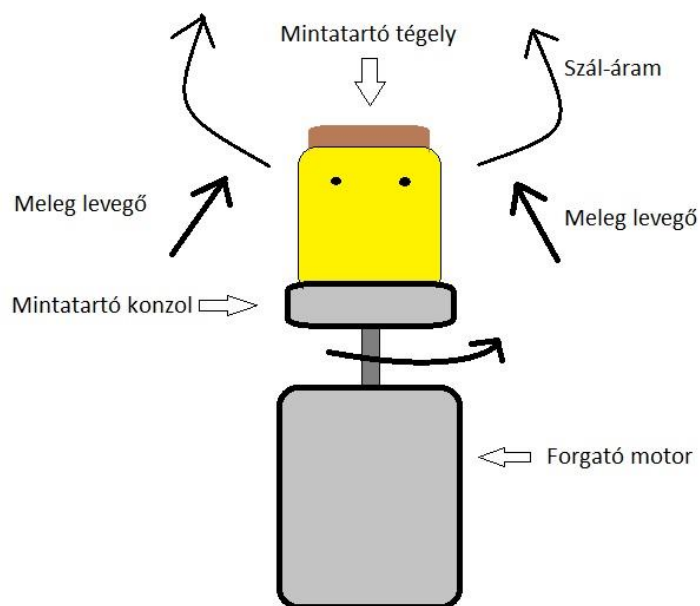
Egyedül az oldat spinning módszerrel lehet folytonos szálakat húzni megfelelő szálfogó rendszerrel. Sem az elektrospinning, sem a később tárgyalt centrifugális oldat spinning technika nem alkalmas erre, viszont a 3D rétegeket nem lehet folytonos szálakból felépíteni a szálak kis rugalmassága miatt. Így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

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

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 (6. ábra). A berendezés felülről fém kürtővel ellátott doboz, mely kürtőnek a végén egy szálak felfogására alkalmas rozsdamentes acélból szőtt rács található. A készülék működése a centrifugálás elvén működik. A viszkózus szervesetlen oxid(-hidroxid) rendszer egy műanyag mintatartóba kerül (ami célszerűen poliamidból, teflonból vagy VITON-ból készült), melynek oldalán lyukak vannak, amiket le lehet zárni. A mintatartót egy szabályozható forgássebességű, elektromotorral forgatott konzol segítségével lehet mozgatni. 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 (6. 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 mintatartó oldalára, vagy valamilyen szöget zártak be vele, azaz ferdén voltak kialakítva. 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 kísérleteim során. A készülék működésének egy sematikus rajza látható az alábbi 6. ábrán:



6. 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 mi és a gyártó előkísérletei alapján. 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 rétegeltem egymásra. Ily módon az oldalsó mechanikai behatásokkal szemben ellenállóbb rendszert kapunk.

#### IV.5. Szálak hőkezelése

Az elektrospinning esetében nem kellett alkalmazni a húzott szálakra előszárító hőkezelést. Mivel evvel a technikával igen vékony nanoszálakat lehet készíteni, többnyire

elégendő volt a szálak előszáradásához az, hogy szobahőmérsékleten az adagoló fecskendő tűjétől a gyűjtőig „elrepüljenek” a szálak. Ez az idő elégséges az oldószertartalom elpárolgásához. Ennek köszönhetően sok esetben sikerült szilárd szálakat, szálkötegeket begyűjteni a gyűjtőről, de persze magasabb páratartalmú laborlevegőben ennek az előszáradásnak a hatásfoka romlott. Az olvadék spinning esetében már alkalmazni kellett előszáritást, 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.

A centrifugális oldat spinning technikával elkészített szálak, mint a 3D-os térszerkezet kialakítására legalkalmasabb szálak szárítására speciális hőkezelési módszert dolgoztunk ki. Első lépésként a szálakat fél vagy egy órára 80 °C-os szárításnak vetettük alá, melynek köszönhetően a maradék oldószert jelentős hányada eltávozott a szálakból. A további hőkezelési kísérletek során különböző programokat alkalmaztunk, melyeket az 1. táblázat foglalja össze.

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, hány lépcsőben kezeljük a mintákat. Emellett a kemence rendelkezik egy légbevezető szeleppel, amin keresztül egy pumpa segítségével különböző gázt lehet a kemencetérbe vezetni. Mi a szerves anyag gyors kiégéséhez levegőt vezettünk be szabályzón keresztül (0,1-1 m<sup>3</sup>/h) a kemencébe. A levegő befúvás a hőkezelés során keletkező gázok és egyéb bomlástermékek könnyebb eltávozását is elősegítik.

1. táblázat: alkalmazott hőkezelési programok.

Minta	Hőprogram	Felfűtési sebesség
1	80 °C, 400 °C 1-1h	1500 °C / h

2*	80 °C, 400 °C, 1000 °C 1-1h	1500 °C / h
3	80 °C, 500 °C 1-1h	1500 °C / h
4*	80 °C, 500 °C 1-1h	1500 °C / h
5	80 °C, 600 °C 1-1h	1500 °C / h
6*	80 °C, 800 °C 1-1h	1500 °C / h
7	80 °C, 1000 °C 1-1h	1500 °C / h
8	80 °C, 180 °C, 500 °C 1-1-h	1500 °C / h
9	80 °C, 500 °C, 900 °C 1-1-h	1500 °C / h
10	80 °C, 180 °C, 300 °C, 500 °C 1-1 h	1500 °C / h
11	80 °C 1 h; 130 °C, 180 °C, 250 °C, 350 °C, 500 °C 0,5-0,5 h	1500 °C / h
12*	80 °C 1 h; 130 °C, 180 °C, 250 °C, 350 °C, 500 °C 0,5-0,5 h	1500 °C / h
13	80 °C, 500 °C 1-1h	300 °C / h
14*	80 °C, 500 °C 1-1h	300 °C / h
15	80 °C, 500 °C 1-1h	100 °C / h
16*	80 °C, 500 °C 1-1h	100 °C / h
17*	80 °C, 500 °C 1-1h	50 °C / h

\* Ezekben az esetekben a szálhúzás befejeztével az előhőkezelést / meleglevegő bevezetést nem csak 10-15 másodpercig, hanem 30-60 másodpercig folytattam és csak utána következett az 1 órás, 80 °C-os hőkezelési lépés.

#### IV.6. Ioncsere kísérletek

A szálképzési kísérlet során problémát okozhat, hogy a szálképzés, illetve az alkalmazott hőkezelések alatt a hirtelen eltávozó nitrózus vagy szerves gázok felrepszthetik a szálát, vagy esetleg széttördelhetik. Ez főként az olvadék spinning kísérletek során vált szembetűnővé. Ebben a technikában csak vastagabb szálakat lehetett húzni, és a szálak gyakran felrepedeztek a hirtelen hőkezelés során. A repedés annál jobban elkerülhető, minél jobban le tudjuk csökkenteni a szálhúzás során távozó gázok mennyiségét. Ezáltal a szálak mechanikai tulajdonságait is javítani lehet. Az oldószer eltávozása után maradt kötött szerves anyagtartalom a viszkózus rendszer kötésszerkeztében, stabilitásában fontos szerepet játszik, így csökkentése a szálhúzás előtt nem vehető számításba. A másik jelentős illékony komponens a nitráttartalom, mely nem vesz részt hathatósan a viszkózus rendszer fenntartásában, javarészt az fémionok köré koordinálódnak. Így ennek csökkentését vettük célba.

A viszkózus szerves oxíd(-hidroxid) rendszer nitrátion-tartalmát ioncserével csökkentettük. A nitrátion helyébe lépő hidroxidionok vízmolekulákként könnyebben távoznak a rendszerből a hőkezelés során. Problémát jelenthet, ha nagymértékben cserélődnek le a nitrátionok hidroxidra, mivel bázikus fém tartalmú csapadék válhat ki.

Az ioncserét úgy végeztem, hogy a szálhúzásra alkalmas viszkozitású szerves oxíd(-hidroxid) rendszerből 2,5-5-10 %-os oldatot készítettem desztillált vízzel. Ez az oldat  $1 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  átfolyási sebességgel haladt keresztül egy  $\text{OH}^-$ -val regenerált, PA-102 típusú anioncserélő gyantaoszlopon. A folyamatot a lecsepegő oldat kémhatásával kontrolláltuk, a lúgos kémhatás megjelenése jelezte az ioncsere sikerességét. Az ioncsere után vissza kellett állítani a jó szálászhatóságot jelentő viszkozitás értéket oldószer elpárologtatással. A nitrátionok lecserélésének mértékét UV-VIS spektrofotometriás mérésekkel ellenőriztük.

## **IV.7. Szálvizsgálatok**

### *IV.7.1. SEM vizsgálatok*

Az egyik legfontosabb vizsgálati módszer a pásztázó elektron mikroszkópia (SEM) volt a szálak vizsgálatában. Ennek segítségével képet kaptunk a szálak felületének és végeinek állapotáról, töredezettségükről és arról, hogy található-e felhólyagosodás vagy egyéb nem kívánt felületmorfológiai jelenség. Meg tudtuk vizsgálni a szálak átmérőjét és a szálak belső szerkezetét. Pórusos szálak esetén információt lehetett szerezni a képződött szálak pórusméretéről, pórusméreteloszlásáról és a porozitásáról.

A szál keresztmetszetekről nyert felvételek alapján különböző grafikus szoftverekkel (Adobe Photoshop, CorelDraw, GIMP) meg tudtuk becsülni a szálak pórusainak méretét, annak eloszlását, a szálak porozitását. A porozitás az egyik legfontosabb vizsgálati paraméter, hiszen úgy kellett a kísérleteket alakítani, hogy minél porózusabb, minél kisebb pórusátmérőjű rendszert kapjunk, hiszen ekkor nő a hőszigetelőképeség, ugyan akkor figyelni kellett, hogy a porozitás növekedésével ne romoljanak a szálak mechanikai tulajdonságai, ne keletkezzenek töredezett szálak, amik nagyban rontanák a felhasználhatóságukat.

### *IV.7.2. Termoanalitikai mérések*

A TA-mérésekből nem csak arról kaptunk információt, hogy az egyes tömegváltozással vagy hőtartalommal járó változások milyen hőmérsékleti tartományokban játszódnak le (oldószer eltávozás, szerves anyag kiégése stb.), de ezek alapján tervezni tudtuk a többlépcsős

hőkezelés során alkalmazott hőmérséklettartományokat is, illetve becsülni tudtuk az egyes folyamatokhoz szükséges időket, ezt is felhasználva a hőkezelési program tervezésekor.

#### *IV.7.3. Viskozitás mérése*

Nagyon fontos technológiai lépés a viszkózus szervesetlen oxid(-hidroxid) rendszer optimális viszkozitásának a beállítása, azaz hogy a viszkózus rendszerünk előállítása során azt a viszkozitás tartományt sikerüljön elérni, ahol a legoptimálisabb a szálképzés. A viszkózus szervesetlen oxid(-hidroxid) rendszer előállításának utolsó lépése a rotációs vákuumbepárlás. Az, hogy mennyire pároljuk be a rendszerünket, alapvetően befolyásolja, hogy mennyire lesz viszkózus az anyagunk. Munkám során több, különböző vákuumbepárlási idővel dolgoztam, ennek eredményeképpen hígabb és viszkózusabb rendszereket is kaptam. A szálképzésre a legalkalmasabbnak egy sűrű, mézszerű (27 Pa·s) viszkozitás volt a legmegfelelőbb. A vákuumbepárlás során és utána is folytatódnak a kondenzációs reakciók, a 3D gélstruktúra kiépülése, és ezzel a rendszer viszkozitásának növekedése.

Ezt igazolandó több különböző időpontban is megmértem az előállított rendszeremnek a viszkozitását, így nem csak szem alapján, hanem mért adatok alapján is meghatározható az ideális viszkozitás eléréséhez szükséges vákuumbepárlás ideje.

#### *IV.7.4. Kitermelés vizsgálata:*

Mivel a későbbi kutatási célok között szerepel egy ipari technológia kidolgozása is, ezért mindenféleképpen fontos az optimális szálhúzási technika (centrifugális oldat spinning) kitermelésének vizsgálata. A kitermelés a szálképzéshez felhasznált viszkózus szervesetlen oxid(-hidroxid) oldat és a kapott szálak előhőkezelése utáni tömegmérésén alapult.

Ezen túlmenően mértem a hőkezelési program során (80 °C- 1h, 180 °C, 250 °C, 350 °C, 500 °C- 0,5-0,5 h) az egyes hőkezelési lépéseket követő tömegvesztéséget, illetve megbecsültem, hogy a folyamat végén mennyit zsugorodott a mintám. (Ez persze nagyban függ attól, hogy milyen tömör paplanmintát hajtogattam a szálakból.)

## **V. Eredmények**

A korábbi kutatások alapján a viszkózus, szálalásítható elegyben 24 h reakció után 90 % feletti mennyiségben van jelen szabad, részlegesen hidrolizált fémion, 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 szálalásíthatóságát ezek a kisszámú, gyenge kötések biztosítják [1]. Az irodalomban ismertett fénoxid szálalásítható rendszerek úgy nevezett „rövid üvegek”, vagyis rövid ideig őrizik meg szálalásíthatóságukat, könnyen fázisszeperáció játszódik le bennük (szervetlen sókból származó viszkózus rendszereknél), vagy a levegő víztartalmának hatására felhígulnak (pl.az szervetlen-alkoxidokból kiinduló szintéziseknél). Az általunk előállított viszkózus rendszerek viszont sokáig megőrzik szálalásíthatóságukat, zárt körülmények között tartott anyagokból még több hónap után is lehetett szálakat húzni.

### **V.1. Az ioncsere kísérlet eredménye**

Az ioncsere kísérletek során, a spektroszkópiai mérések eredménye alapján, a nitrátionoknak akár a 90%-át is sikerült lecserélni. Az ilyen nagyfokú nitrátmentesítés hatása azonban az lett, hogy nem sikerült a megfelelő viszkozitást visszaállítani a rendszerben, nem kaptam viszkózus, szálalásítható anyagot, rendszeresen csapadék vált ki. További kísérletek szükségesek annak vizsgálatához, hogy mekkora mennyiségű nitrátiont lehet úgy lecserélni, hogy a fenti jelenség elkerülhető legyen. Kismértékű (< 30%-os) nitrátcseré nem hozott mérhető törékenység csökkenést.

### **V.2. A viszkozitás mérés eredménye**

A vibrációs viszkoziméterrel végzett mérések eredményeképp azt kaptam, hogy a legjobban szálalásítható rendszer viszkozitása kb. 25 Pa·s. A mérést temperált körülmények között végeztem, 24,3 °C-on. Egy frissen elkészített viszkózus rendszer viszkozitása 23,1 Pa·s volt, míg egy hét elteltével, ugyan ezen a hőmérsékleten a viszkozitás már 27,4 Pa·s-nak



adódott. Ez a mérés jól mutatja, hogy a rotálás befejeztével még zajlanak a kondenzációs reakciók, folyik a 3D-s térháló kiépülése. A mintákat légmentesen lezárva, sötét helyen tároltam, elkerülve az oldószer további elpárolgását, mely meghamisította volna a mérést. Ennek a mérési technikának azonban nagy hátránya, hogy a mérés során buborékok keletkeznek a vibráció hatására, melyeket nehéz kiűzni a viszkózus oldatból. és amik meghamisíthatják a mérési eredményt. Emiatt a jövőben egyéb viszkozitás mérési módszerrel is ellenőrizzük a kapott eredményeket.

### V.3. Elektroszinninggel előállított szálak jellemzése

Optimális körülmények között nemcsak egyedi szálakat lehetett húzni, hanem szálkötegeket is. Elegendő ideig végezve a szálhúzást, makroszkopikusan vattacukorszerű termék keletkezett. Az alábbi képen az alufólia gyűjtőn az elektromos tér által még feltöltött állapotban lévő szálköteg látható (7. ábra).



7. ábra: Elektroszinninggel előállított szálköteg.

A legjobb szálhúzási eredmény 15 cm-es gyűjtő távolságnál,  $0,2 \text{ cm}^3/\text{min}$  térfogatáram esetén született, a szálhúzó feszültség 16 kV-volt. A fénymikroszkóp képfeldolgozó rendszerével végzett kiértékelések szerint a szálátmérők általában 10-50 nm közöttiek voltak. A szálak a szálhúzás folyamata alatt tökéletesen kiszáradtak nanoméretüknek köszönhetően. Az alábbi 8. ábrán egy olyan szálköteg látható, mely sok különálló nanoszál összefonódásával

keletkezett, a kép fénymikroszkóp 200x-os nagyítású képének digitálisan tovább nagyított változata.



8. ábra: Elektroszinningelt szálköteg.

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

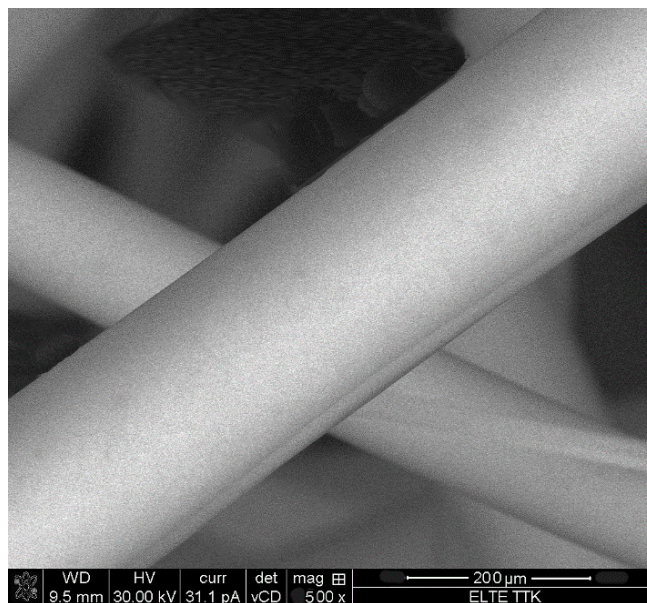
#### **V.4. Olvadék spinninggel előállított szálak**

Ezzel a módszerrel már nagyobb átmérőjű szálakat lehetett előállítani, ami a mechanikai stabilitás szempontjából mindenképpen kedvező. A kísérletek tapasztalatai szerint a szálhúzásra legjobban alkalmas viszkozitás értékkel rendelkező szervetlen oxid(-hidroxid) rendszert nem lehetett ezzel a készülékkel átréselni 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 ( $\geq 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) során viszont a szálak szerkezete tönkrement, ami annak volt köszönhető, hogy túl vastagok voltak a szálak ahhoz, hogy anélkül ki tudjanak száradni, hogy széttöredeznének. Ennél a módszernél volt a legszembetűnőbb a hőkezelés során hirtelen távozó nitrogén és egyéb szerves gázok szálszerkezetre gyakorolt negatív hatása.

A  $100\text{ }\mu\text{m}$ -es furattal kapott szálakat már hatékonyabban lehetett tovább hőkezelni, és a szálhúzás során is jobb minőségű szálakat kaptunk. A legjobb minőségű szálakat  $100\text{ }\mu\text{m}$ -es furattal,  $1,5\text{-}2,0\text{ ml/s}$  –os térfogatáram mellett lehetett nyerni (9. 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 tudunk jó minőségű szálaplant gyártani, mivel a szálak még ennél az átmérőnél is túl ridegek voltak.



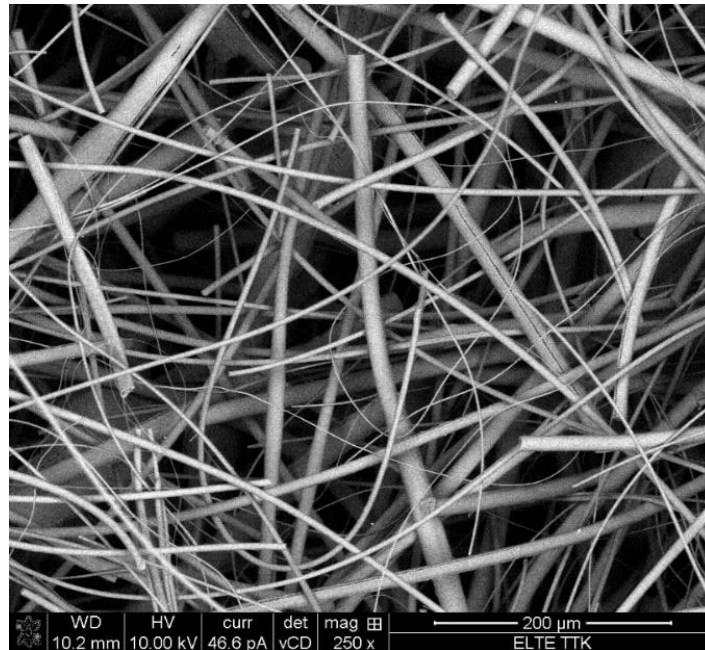
9. ábra: Olvadék spinningel húzott szálak SEM-felvétele (500 x-os nagyítás).

## V.5. 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  $\sim 2200\text{ rpm}$  fordulatszám mellett, az  $1\text{ mm}$ -es furattal ellátott mintatartó tégelyel

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 µm között változik.

A SEM felvételek alapján látni lehet, hogy ezzel a technikával is polidiszperz szálrendszer keletkezik, a szálátmérő néhány µm-től 50-60 µm-ig változik (10. ábra). A jellemző szálátmérő ~ 2-20 µm között van.



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

#### *V.5.1. A szálhúzás termelékenységé*

A kutatásunk távlati célkitűzése egy iparban is hatékonyan alkalmazható technológia kifejlesztése szervesen oxid szálak gyártására, mely a kutatócsoport által laboratóriumi méretekben kidolgozott módszeren alapszik. Ezért különösen fontos a szálképzési eljárás kitermelési százalékának ismerete. Munkám során az optimális centrifugális oldat spinning technika esetén vizsgáltuk, hogy adott tömegű viszkózus szervesen oxid(-hidroxid) oldatból mekkora tömegű szálréteg készíthető. Ezzel fel lehet mérni, hogy a szálképzés mekkora anyagvesztéssel jár, melynek nagy hányada a szálképzés során eltávozó oldószerből áll.

Az alábbi táblázatban (2. számú táblázat) három mérés eredményét láthatjuk, jól látszik, hogy mindegyik esetben hasonló volt a termelési százalék, így átlagosan 80 %-os termeléssel számolhatunk. A jó párhuzamos eredményeket a kiválóan szálalítható termék jellemző, csak szűk tartományban változható összetétele biztosítja.

2. táblázat: Centrifugális oldat spinning kitermelése

Minta	$m_{\text{viszkózus rdsz}}$	$m_{\text{szál}}$	Termelési %
I.	1,07 g	0,86 g	80,37%
II.	1,36 g	1,10 g	80,88%
III.	1,14 g	0,92 g	80,70%
Átlagos kitermelés:			~ 81 %

Meghatároztuk, hogy az adott hőkezelési program esetében az egyes hőkezelési lépcsők után mekkora tömegvesztés következik be a szálmintákban. Megismerve ezáltal mely hőmérsékleteken távozik a legtöbb anyag a mintából. Az alábbi 3. számú táblázat két minta értékeit foglalja össze a IV.5-ös fejezetben ismertett hőkezelési program esetén.

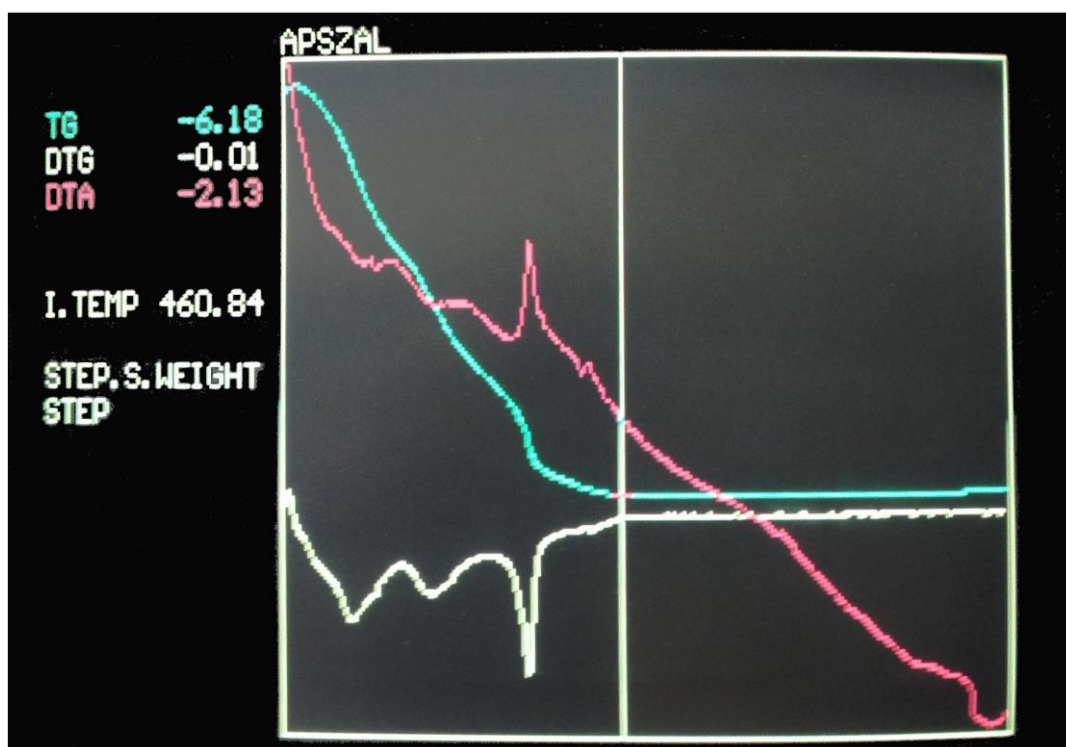
3. táblázat: Hőkezelési lépcsők után tapasztalt tömegvesztés értékek.

Hőkezelési lépcső	1-es minta			2-es minta		
	Minta tömege	Tömegcsökkenés	Csökkenés %-ban	Minta tömege	Tömegcsökkenés	Csökkenés %-ban
	$m_0 = 0,9251 \text{ g}$			$m_0 = 1,0038 \text{ g}$		
80 °C - 1h	$m_1 = 0,7450 \text{ g}$	$\Delta m_1 = 0,1801 \text{ g}$	19,47%	$m_1 = 0,7768 \text{ g}$	$\Delta m_1 = 0,2270 \text{ g}$	22,61%
180 °C - 0,5 h	$m_2 = 0,5751 \text{ g}$	$\Delta m_2 = 0,1699 \text{ g}$	22,81%	$m_2 = 0,6247 \text{ g}$	$\Delta m_2 = 0,1521 \text{ g}$	19,58%
250 °C - 0,5 h	$m_3 = 0,4759 \text{ g}$	$\Delta m_3 = 0,0992 \text{ g}$	17,25%	$m_3 = 0,5222 \text{ g}$	$\Delta m_3 = 0,1025 \text{ g}$	16,41%
350 °C - 0,5 h	$m_4 = 0,3051 \text{ g}$	$\Delta m_4 = 0,1708 \text{ g}$	35,89%	$m_4 = 0,3585 \text{ g}$	$\Delta m_4 = 0,1637 \text{ g}$	31,45%
500 °C - 0,5 h	$m_5 = 0,2549 \text{ g}$	$\Delta m_5 = 0,0502 \text{ g}$	16,45%	$m_5 = 0,2826 \text{ g}$	$\Delta m_5 = 0,0759 \text{ g}$	21,17%
Teljes tömegcsökkenés	$\Delta m_{\text{tot}} = 0,6702 \text{ g}$		72%	$\Delta m_{\text{tot}} = 0,7212 \text{ g}$		72%

Jól látható, hogy a két párhuzamosan kezelt minta esetében ugyan olyan mértékű tömegcsökkenést tapasztaltunk a hőkezelés végén, a minták tömege az eredeti érték 28%-ra csökkent mindkét esetben. Emellett az egyes hőkezelési lépcsők után tapasztalt veszteségek is jó hasonlóságot mutatnak. A tapasztalataink szerint a mérések során vizsgált szálkorong minták térfogata átlagosan körülbelül az eredeti méret 40%-ra csökkent. Ez persze nagyban függött attól, hogy mennyire tömör szálréteget hajtogattunk. A cél általában az volt, hogy összefüggő, laza réteget kapjunk.

### V.5.2. Termoanalitikai mérés eredménye

A termoanalitikai mérés során kapott görbék a 11. ábrán láthatóak.



11. ábra: Termogravimetriás mérés eredménye.

A mérési eredményeket és az egyes csúcsoknál tapasztalt tömegváltozásokat a 4. táblázat tartalmazza:

4. táblázat: Termoanalitika mérési eredmények

Csúcs	Hőmérséklet tartomány / °C	Tömegveszteség / mg	Tömegveszteség / %	Tömegveszteség (összes) / mg	Tömegveszteség (összes) / %
1	50-90	0,24	2,4	0,24	2,4
2	90-170	2,18	21,8	2,42	24,2
3	170-280	1,83	18,3	4,25	42,5
4	302-468	3,58	35,8	7,83	78,3

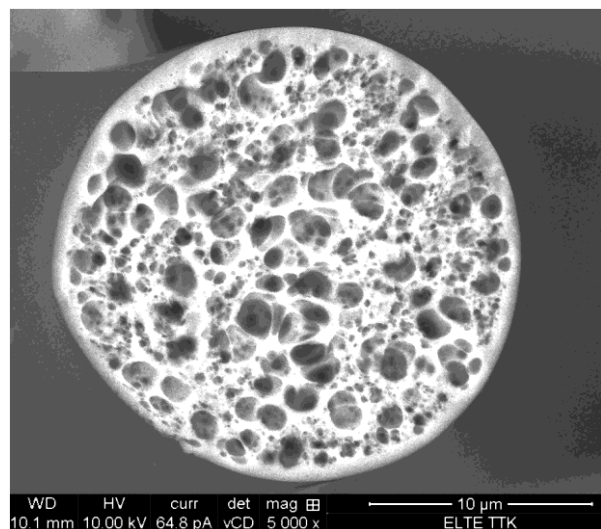
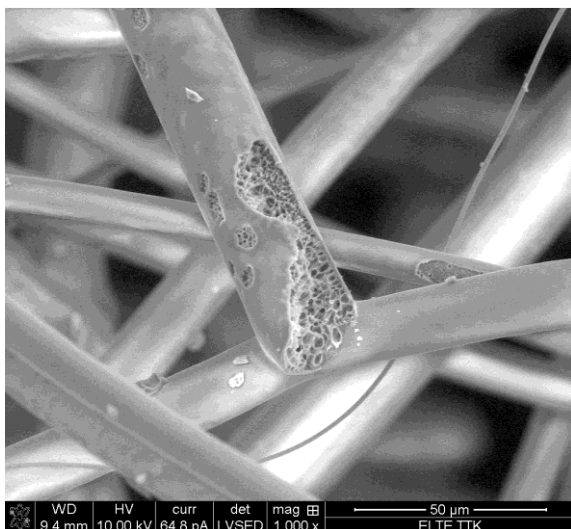
A mérési eredményekből és grafikonból jól látszik, hogy 80-90 °C tartományig 2,4 %-os tömegcsökkenést jelez a termogravimetria, amit a maradék oldószer eltávóazása okoz. A következő hőmérsékleti tartományban 90-170 °C között igen jelentős, 21 %-os tömegcsökkenés tapasztalható, ami a vizsgált szálak gél szerkezetében koordinatívén kötött, megmaradt víz eltávóazásához köthető. A következő tartományban (170-280 °C) újabb 18,3 %-os

tömegcsökkenés figyelhető meg, amely egyrészt a nitráttartalom bomlásából származó nitrózus gázok eltávozásából erednek, másrészt a kötött szerves anyagtartalom bomlásából.

A következő jelentős változást 302 °C-nál kezdődik, ami egészen kb 470 °C-ig elhúzódik. Ebben a tartományban 35,8%-os tömegvesztést regisztrál a TG. Ez a tömegvesztés egy exoterm folyamathoz rendelhető (lásd a DTA-görbét), ez az exoterm reakció a maradék szerves anyag kiégéséhez köthető a nitrózus gázok hatására. A végső összes tömegvesztés 78,3% volt. Ez az érték összhangban van a hőkezelés során mért tömegvesztésekkel, azaz a hőkezelés során a mintakezelésnél fellépő fémtartalmú anyagvesztések csak minimálisak. Tekintve a feltételezett 1,8-as hidrolízis fokot és 1,2 nitrát/fém arányt a minta nitráttartalma a hidrolízis foktól függően 40-45 %. Az összes tömegvesztés 78,3% ezt jóval meghaladja, ami bizonyítja a kötött szerves anyagtartalmat még 300 °C felett is.

### *V.5.3. A centrifugális oldat spinning segítségével húzott szálak jellemzése SEM felvételek alapján*

Különleges siker, hogy a centrifugális oldat spinning technikával húzott szálak porózusak voltak (12. és 13. ábra). A porózus szálak szigetelő karaktere sokkal jobb, mint a tömörké. Az így kapott szálak megfelelően stabilnak tűntek mechanikai szempontból, és megfelelő hőkezeléssel később sem töredezték szét vagy porladtak el a hőkezelést követően. A szálakból, gyapokötegekből korongokat préseltem. Az alábbi 14. ábrán egy ilyen minta korong látható. Az ily módon készült szálkorongok szolgáltak a hőkezelési kísérletek tárgyául.



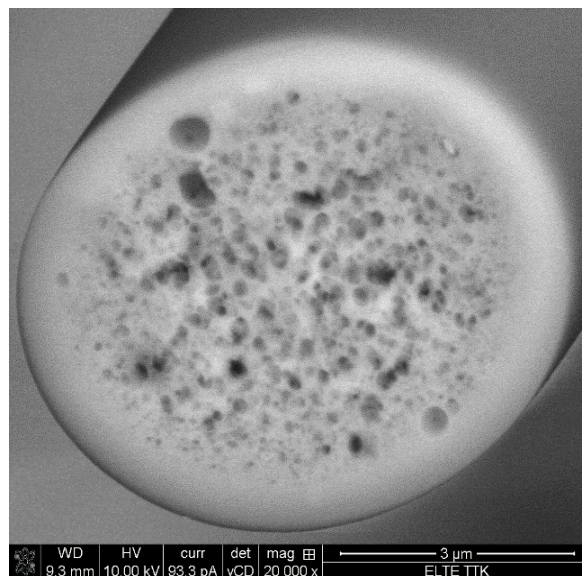
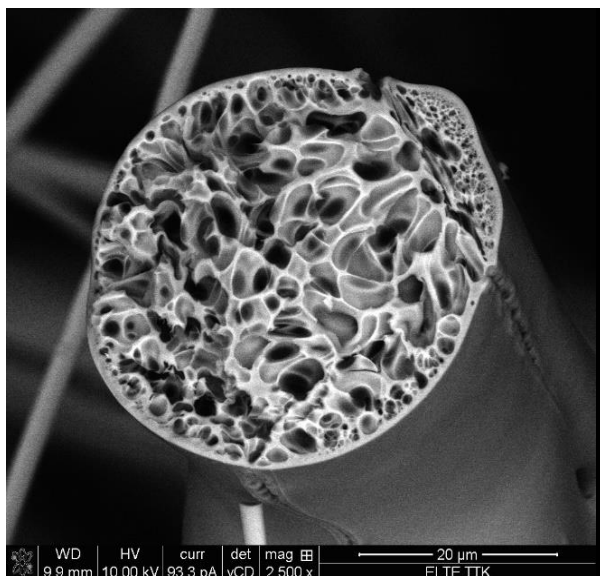
12. és 13. ábra. Centrifugális oldat spinninggel húzott szálak és keresztmetszetük SEM-felvétele (1000 és 5000 x-es nagyításban).



14. ábra: Centrifugális oldat spinningel készült préselt szálpaplan fényképe.

Az, hogy a szálak fala egyenletes, vagy esetleg van rajta repedés, szétnyílás, az annak a függvénye volt, hogy mennyire radikálisan 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 elvétve 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 (15. és 16. ábra).





15. és 16. 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.

A szigetelő karakter további javítása hatékonyan a pórusok méretének csökkentésével érhető el, a nanométeres tartományba eső pórusok biztosítják a legjobb hőszigetelést. A további kísérletek fő célkitűzése a nanopórusok kialakítása volt. Az, hogy a különböző hőkezelési programok milyen hatással voltak a porozitásra és a szálátmérőre a 5. táblázat foglalja össze. Sok mintát elemeztünk, de a jobb áttekinthetőség kedvéért most 17 mintán / hőkezelési programon keresztül világítok rá, hogy milyen tendenciák rajzolódtak ki a vizsgálati eredményekből. Az egyes hőkezelési programok száma mellett lévő csillag, most is azt jelenti, hogy az előhőkezélést / meleglevegő bevezetés nem csak 10-15 másodpercig, hanem 30-60 másodpercig tartott és csak utána következett a következő 1 órás, 80 °C-os hőkezelési lépés.

5. táblázat: Porozitás pórusméret adatok összefoglalása a hőkezelés függvényében

Minta	Hőprogram	Felfűtési sebesség	Átlagos szálátmérő	Átlagos pórusméret	Porozitás %
1	80 °C, 400 °C 1-1h	1500 °C / h	34 μm	1,3-1,7 μm	~ 65-70
2*	80 °C, 400 °C , 1000 °C 1-1h	1500 °C / h	27 μm	3-5 μm, 200-300 nm	~ 60-70
3	80 °C, 500 °C 1-1h	1500 °C / h	25 μm	1,2-1,4 μm	~ 65-70
4*	80 °C, 500 °C 1-1h	1500 °C / h	21 μm	2,5-3 μm, 450 nm	~ 72
5	80 °C, 600 °C 1-1h	1500 °C / h	20-24 μm	1,3 μm	~ 65-70
6*	80 °C, 800 °C 1-1h	1500 °C / h	20-45 μm	3-5 μm, 140 nm	~ 60-80
7*	80 °C, 1000 °C 1-1h	1500 °C / h	16 μm	300 nm, (1,6 μm)	~ 65
8	80 °C, 180 °C, 500 °C 1-1-h	1500 °C / h	18 μm	2 μm	~ 60
9	80 °C, 180 °C, 500 °C, 900 °C 1-1-h	1500 °C / h	16-20 μm	1,3-1,8 μm	~ 55-60
10	80 °C, 180 °C, 300 °C, 500 °C 1-1 h	1500 °C / h	16 μm	1,5 μm	~ 65
11	80 °C 1 h; 130 °C, 180 °C, 250 °C, 350 °C, 500 °C 0,5-0,5 h	1500 °C / h	14-18 μm	700 nm	~ 75-80
12*	80 °C 1 h; 130 °C, 180 °C, 250 °C, 350 °C, 500 °C 0,5-0,5 h	100 °C / h	15 μm	400 nm	~ 75
13	80 °C, 500 °C 1-1h	300 °C / h	10-25 μm	90-120 nm	~ 55-75
14*	80 °C, 500 °C 1-1h	300 °C / h	16-35 μm	3-5 μm	~ 55-65
15	80 °C, 500 °C 1-1h	100 °C / h	14-25 μm	70-200 nm	~ 60-75
16*	80 °C, 500 °C 1-1h	100 °C / h	23-34 μm	2,5-4,5 μm	~ 70-80
17*	80 °C, 500 °C 1-1h	50 °C / h	14 μm	70 nm (1,7μm)	~ 50-55

A táblázat adatai alapján jól látszik, hogy a több lépcsőben hőkezelt 11, 12-es, illetve 15, 16-os minta esetében kaptuk a legjobb százalékos porozitás értékeket első körben. Az átlagos pórusméretet nézve a 11-es, 12-es, 15-ös és 17-es minta hőprogramja bizonyult a sikeresebbnek, 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. Jól kiolvasható, hogy a hosszabb idejű előhőkezelt (a szálhúzás során) növelte a pórusok méreteit a lassú felfűtési sebességgel készült minták esetében (13-as és 15-ös mintához képest). Az 1-7-es minta esetében közel azonos volt a hőkezelt módja, így itt a pórusátmérők és a porozitás értékek is közel estek egymáshoz. Meg kell jegyezni, hogy a hosszabb a szálhúzás során hosszabb előhőkezelt kapott, majd 1000 °C-on hőkezelt minta (7\*) esetében döntően 300 nm körüli pórusátmérőket tapasztaltunk a SEM-felvételek alapján. Ez esetben az előző

mintákhoz képest valamivel vékonyabb szálakat is kaptunk. Ugyan így kiemelném, hogy ezen első hét, gyorsfelfűtésű minta esetén a szálhúzás során hosszabb előhőkezelésnek köszönhetően 20-30 %-os arányban kisebb, néhány száz nm-es pórusok is keletkeztek, ahogy ezt a 2\*, 4\*, 6\*-os mintánál is láthatjuk.

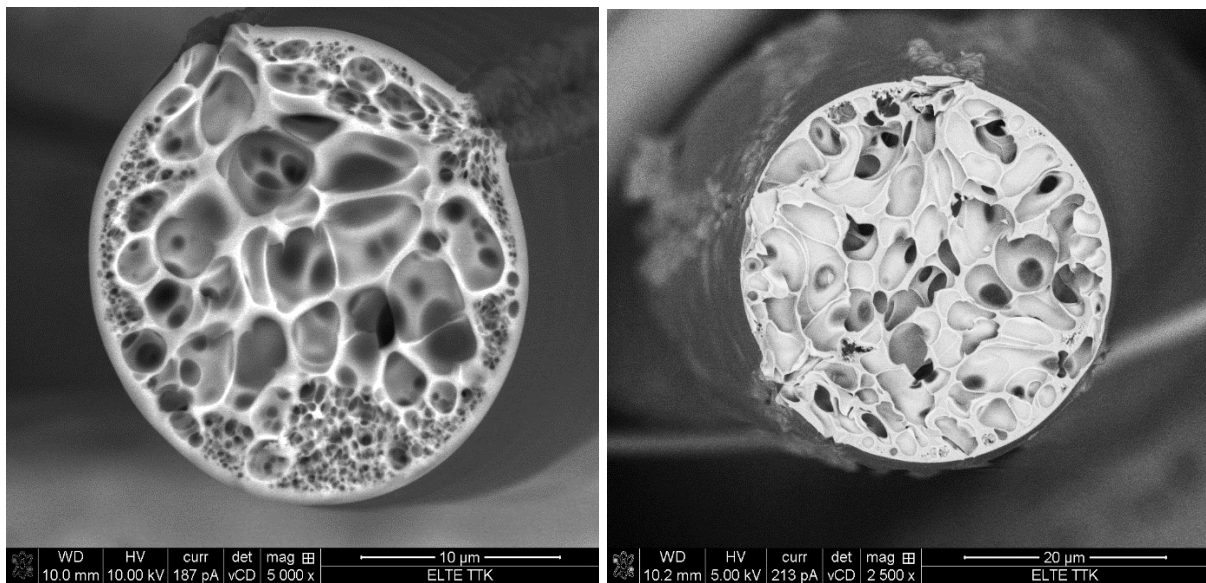
A 7,8, 9, 10-es minták esetében kaptuk a legkisebb porozitásokat. Körvonalazódni látszott tehát, ha a porozitás adatokat nézzük, hogy vagy a gyors, a 80 °C -os hőkezelést követően (mely szerepe a maradék oldószer eltávolítása volt) hirtelen egy magas hőmérsékletű hőkezelési lépcső lehet a jó irány, vagy a lassabb, több hőkezelési lépcsőn át történő hőkezelés.

A 11-es és 12-es minta esetén alkalmazott hőkezelési profil jó választásnak tűnik, hiszen ott nagyobb átlagos porozitás értékeket kaptunk, illetve az átlagos pórusméretek is kisebbek voltak, mint az előző minták esetén, igaz hosszabb előszárítással ott is jelentkeztek kis pórusok, bár nem az volt a jellemző pórusméret. A többlépcsős hőprogram értelemszerűen több ideig tartó hőkezelést is jelent. A legkisebb pórusokat a többlépcsős, lassú felfűtésű hőkezeléssel kaptuk. Mind ezek 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. Illetve kísérleti tapasztalat, hogy a szálhúzás során a hosszabb előhőkezelés rontja a szálak mechanikai tulajdonságait, könnyebben porladnak és valamivel a szálak rugalmassága is csökken.

Vizsgálatuk, hogy milyen hatással van a porozitásra és az átlagos pórusátmérőre a felfűtési sebesség. A lassú felfűtést három érték reprezentálja: 300 °C/h, 100 °C/h és 50 °C/h. A tapasztalatok szerint a 13-17-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. Kivétel ez alól a 14-es és 16-os minták, amik ugyan lassú felfűtési sebesség mellett készültek, de hossza előszárítást alkalmaztunk a szálhúzás során. Az eddigi tapasztalatok szerint a lassú felfűtési sebességnél a többi hőkezelési programtól eltérően a szálak fala vastagabb lett (14. és 15. ábra). Ennek megerősítéséhez, értelmezéséhez további, friss törési felületek SEM vizsgálata szükséges. A szálátmérők alapvetően 10-30 µm közöttiek, a lassabb vagy több lépcsős felfűtés esetén jellemzően több volt a vékonyabb, 20 µm alatti szál.

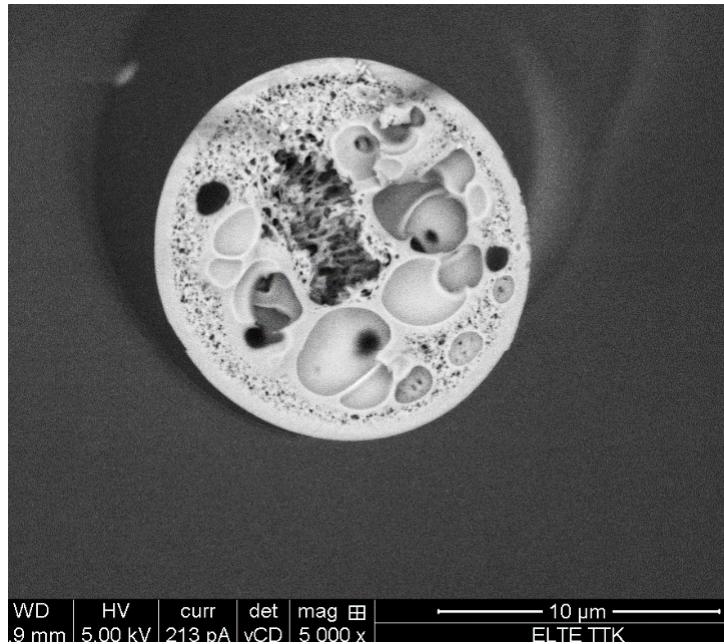
Összességében elmondható, hogy további vizsgálatok szempontjából a lassabb felfűtési sebességű, több lépcső hőkezelés bizonyulhat a legjobb útnak akkor, ha nagy porozitású, nanopórusos, nagy fajlagos felületű, ugyanakkor a hőkezelési folyamat végén mechanikailag ellenállóbb szálakat szeretnénk kapni. Ha a mechanikai stabilitást is figyelembe vesszük, akkor rövidebb előszárítás alkalmazása a célszerűbb, ez esetben kapunk stabilabb és rugalmasabb szálakat.

Érdekes megfigyelni, hogy a szálhúzás során hosszabb előszárítás alkalmazása mellett a 15-ös és 16-os felvételeken megfigyelhető különbség (pórusméretek és a falvastagság) eltűnik a lassú és a gyors felfűtéssel hőkezelt mintákat összehasonlítva. A 17. és 18. ábrák SEM-felvételei jól reprezentálják ezt a jelenséget. A szálhúzás során hosszabb előszárítást alkalmazva egybe olvadnak az apróbb pórusok és nagyobb pórusok alakulnak ki a lassabb felfűtéssel készült minta esetében is, illetve a falvastagsága is lecsökken, ami rontja a szálak mechanikai tulajdonságait.



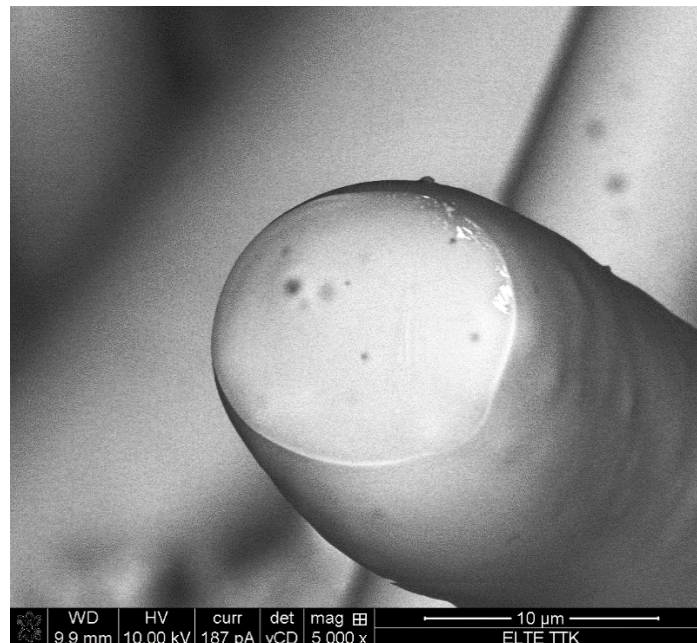
17. és 18. ábra: Gyors és lassú felfűtéssel hőkezelt, hosszabb előszárítást alkalmazva készített minták SEM-felvételei (5000, ill. 2500x nagyítás).

A leglassúbb felfűtés mellett sikerült a hosszabb előszárítás ellenére olyan szálakat kapni, ahol ugyan a kisebb pórusok nagyobbakká egyesülnek, vagy alpból nagyobb pórusok alakulnak ki a szál belsejében, de a szál fala mentén kis pórusok helyezkednek el, melyek pár száz nm-esek, illetve a szál fala is vastagabb maradt, ahogy a 15. ábra felvétele esetében. Ezt megfigyelhetjük a 19. ábrán.



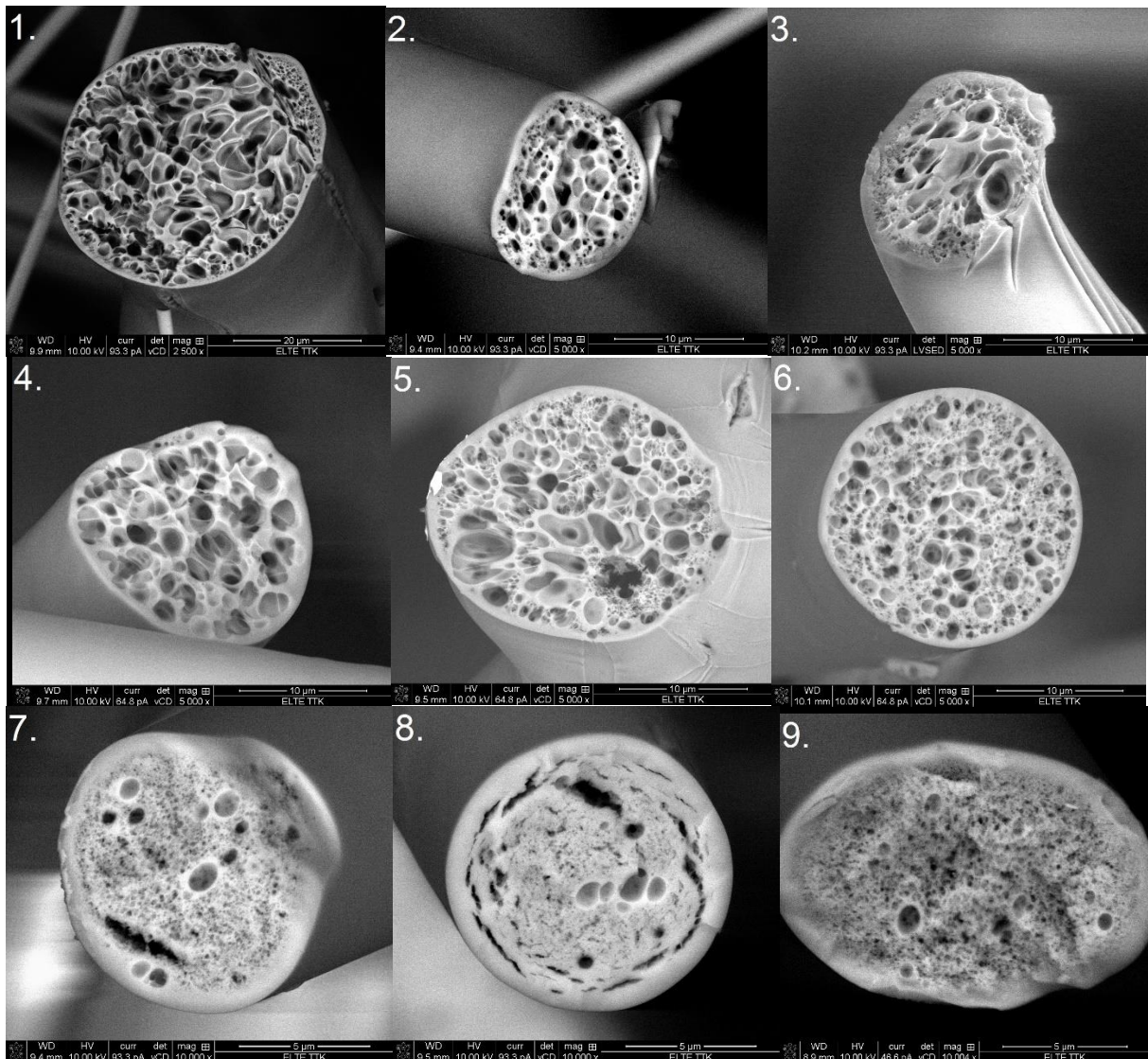
19. ábra: Lassúfelfűtéssel készült, hosszabb előszáritással kezelt szálminta SEM-felvétele (5000x nagyítás)

Érdekes jelenség a szál végek lezáródása. Ez a jelenség nem tipikus, de általában vagy a nagyon lassú felfűtéssel hőkezelt minták esetében, vagy egyes gyors felfűtés mellett, hirtelen magas hőmérsékleten kezelt minták esetében fordult elő. Erre láthatunk példát az alábbi 20. ábrán.



20. ábra: Lezáródott szálvég SEM-felvétele (5000x nagyítás)

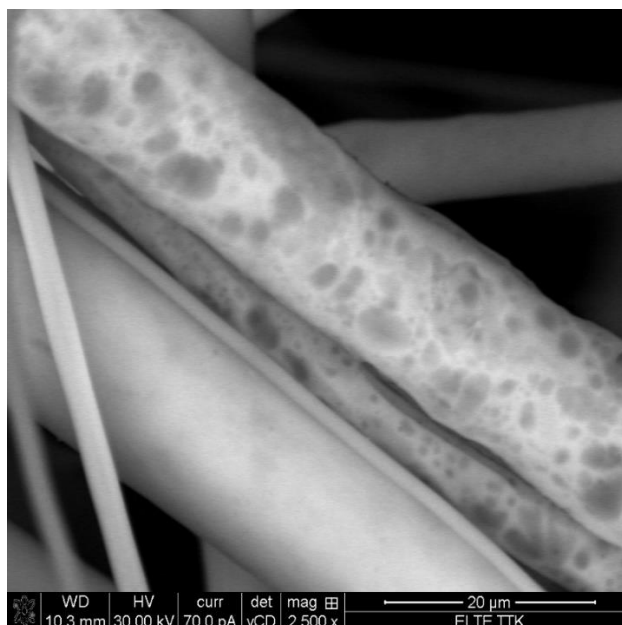
Az alábbi ábra a különböző hőkezelési program szerint kezelt szálmintákat reprezentálja (21. ábra).



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

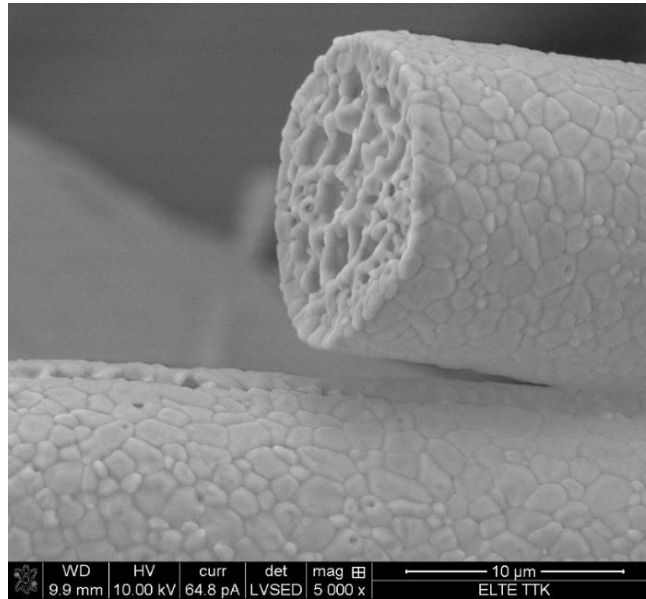
Az 1-6. ábrán látható SEM-felvételek rendre az 1-10-es minták közül a szálhúzás során rövidebb ideig előhőkezelt mintákról készültek, a 7-9. ábra felvételei pedig rendre a szálhúzás során rövidebb ideig előhőkezelt, lassú felfűtéssel hőkezelt minták felvételei.

Sikerült a SEM-felvételek készítésekor nagyobb gyorsító feszültség mellett, vCD detektorral a szálfal alól is sikerült információt nyerni, mely igazolja, hogy a minták teljes térfogatban porózusak (22. ábra). Bár sok apróbb pórus nem látható ezen a felvételen, ilyen detektor beállítás mellett sem.



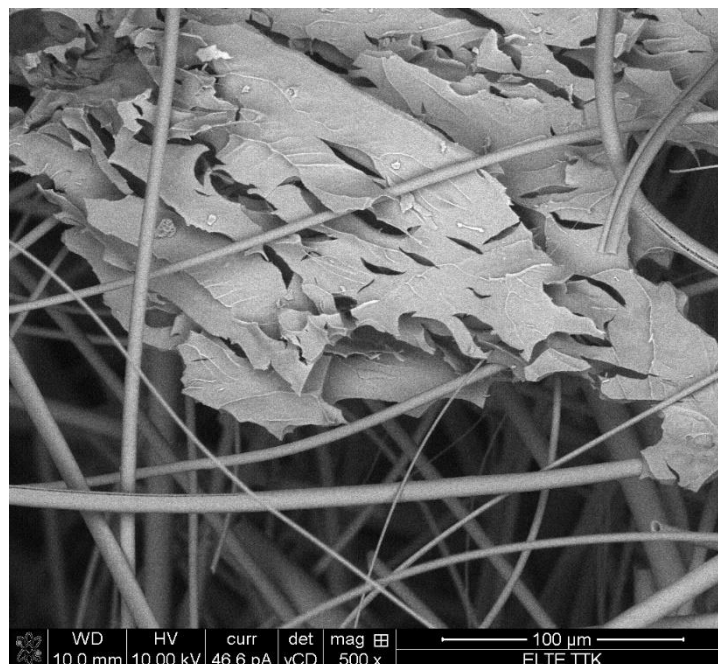
22. ábra: 3-as minta szálbelsejének vCD detektorral készült SEM-felvétele (2500x nagyítás).

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 egyben maradnak, megőrzik porózus karakterüket, nem szenvednek komoly károsodást a nagy hőmérsékletű hőkezelések alatt. Annak ellenére őrzik meg a szálak pórusos szerkezetüket, hogy közben átalakul a kötésrendszerük, és az amorf rendszer átkristályosodik, fénoxid keletkezik. A szakirodalomban publikált porózus rendszerek összeomlanak a fénoxid megjelenésekor [24-27]. A porózus szerkezet megőrzését valószínűsíthetően az szervesetlen oxid kristallitok nanomérete okozza. A kristályos egységek méretét a 3D-os kötésrendszer limitálja. Az eddigi technológiákban általában szolokból húznak szálakat. A következő 23. ábra SEM-felvétele bemutatja egy 80 °C-, 180 °C-, 500 °C-, és 1600 °C-on 1-1órán át hőkezelt mintát. Az 1000 °C felett hőkezelt minták fala már jól tükrözi az szervesetlen kristallitokat.



22. ábra: 1600 °C-on 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 µm-es méreteloszlású kriogél darabkákból, mint szekunder fázisból és szerves oxit szálakból, mint mátrixból állnak. A mintákat a 24. sz. ábrán látható SEM-felvétel reprezentálja.



23. 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. Eredmények 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 kisebb számú és gyenge (megosztott szerves molekulák és OH, H<sub>2</sub>O molekulák részvételével létrejövő) kötés, nagy fém-ion koncentráció és a szerves ligandumok által elért stabilitás adja.

A kísérletek során a viszkózus, stabil szerves 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 szálátmérőjűek (2-20  $\mu\text{m}$ ). Könnyen lehet az így kapott szálakból 3D rétegeket képezni [28]. Különböző szárítási kísérletek végeztünk a szálak oldószertartalmának eltávolítására. A leghatékonyabb szárítással a pórusok átlagos átmérőjét sikerült 100 nm alá csökkenteni (70 nm-re). A kapott szálak igen magas hőmérsékletnek is ellenállnak, még  $\sim 1600^\circ\text{C}$ -on is stabilak, megőrzik porózus karakterüket. Ez kiugró eredménye a kísérleteinknek, hiszen az irodalomban ismertetett leírások szerint az fémoxid rendszerek porózus szerkezetüket elvesztik  $1000^\circ\text{C}$  körül kristályképzés miatt. A porózus szerkezet megőrzését valószínűsíthetően az fémoxid kristallitok nanomérete eredményezi, a nagyobb méret összetördeli a kötésrendszert. Az fémoxid 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 jobb hőszigetelő tulajdonsággal fognak rendelkezni. Vizsgálni kell a szálak porózus rendszerének időbeli stabilitását magas hőmérsékleten ( $>1000^{\circ}\text{C}$ ). Szükség van hővezetőképesség mérésekre is. Szeretnénk új hatékony kompozit szigetelőanyagot kifejleszteni a sikeres előkísérletekre alapozva.

# Összefoglaló

## Porózus szervesetlen oxid szálak szol-gél szintézise

Ádám Péter, V. évf. Anyagtudomány MSc-s

ELTE TTK Kémiai Intézet, Analitikai Kémiai Tanszék

Témavezetők: **dr. Sinkó Katalin** egyetemi docens  
ELTE Természet Tudományi Tanszék

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 [1,2].

Feladatomban volt a szálasításhoz ideális viszkozitás kialakítása, a 3D rétegek készítésére alkalmas szálak optimális szálhúzási technikájának kiválasztása. Cél volt még a szálhúzási paraméterek optimalizálása, a szálak porozitásának növelése, és ezáltal a hőszigetelő karakter erősítése, a szálak pórus méreteinek  $100\text{ nm}$  alá csökkentése, ennek köszönhetően a hőszigetelő képességek tovább növelése. Távlati célunk egy olyan 3D réteg előállítása, mely a hőkezelés végén egy magas hőmérsékletnek ( $\geq 1000\text{ }^\circ\text{C}$ ) is ellenálló, jó hőszigetelő tulajdonságú, kis sűrűségű, a külső mechanikai behatásoknak is ellenálló anyagot kapjunk. Jelen kutatás részt vesz egy *Európai Unió*s kutatási pályázat céljainak megvalósításában, melyben egy *20 Mach sebességű űrrepülőgép* hidrogén-égésű hajtóművének szigetelő anyagának kifejlesztése a feladat.

A kísérletek során a viszkózus, stabil szervesetlen oxid(-hidroxid) rendszerből többféle eljárással – elektro-, olvadék és centrifugális oldat spinning technikával) készítettem szálakat. Az elektrospinning nanoszálakat eredményezett, melyek túl törekenynek bizonyultak 3D rétegek előállításához. Az olvadék spinning módszerrel nyert szálak túl vastagok, nehezen lehetett szárítani őket nagyobb mértékű töredezés nélkül, és túl rigidek 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 szálátmérőjűek ( $2\text{-}20\text{ }\mu\text{m}$ ). Könnyen lehet az így kapott szálakból 3D rétegeket képezni. Különböző szárítási kísérletek végeztünk. A leghatékonyabb szárítással a pórusok átlagos átmérőjét sikerült  $100\text{ nm}$  alá csökkenteni ( $70\text{ nm-re}$ ). Igen magas hőmérsékletnek is ellenállnak, még  $\sim 1600\text{ }^\circ\text{C}$ -on is stabilak, megőrzik porózus karakterüket [28].

Ez kiugró eredménye a kísérleteinknek, hiszen az irodalomban ismertett leírások szerint az fémoxid rendszerek porózus szerkezetüket elvesztik  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  körül fémoxid kristályképzés miatt. A porózus szerkezet megőrzését valószínűsíthetően az fémoxid kristallitok nanomérete eredményezi, a nagyobb méret összetördelné a kötésrendszert. Kriogélekkel folytatott kísérletek szerint az fémoxid szálkötegek kompozit összetételek mátrix komponenseiként is jól felhasználhatók.

## Summary

### Porous inorganic oxide fibers synthesis by sol-gel technique

Peter Adam, student in Materials Science MSc

ELTE TTK Institute of Chemistry, Dep. of Analytical Chemistry

Supervisor: **dr. Katalin Sinkó** associate professor  
Dept. Analytical Chemistry

During my work I applied an Al-containing viscous system produced by a sol-gel process in fiber drawing experiments. The sol-gel method developed earlier by our research group is a low cost technique; low energy consumption, much less synthesis steps than in the literature methods, cheap initial materials [1,2].

My task was the formation of a viscous system with ideal viscosity for drawing and to find an optimal drawing technique for fibers that are suitable for preparing 3D layers. It was also my aim to optimize the parameters of drawing and increase the thermal insulating character of the fibers. The heat conductivity can be reduced by porous fibers and decreasing the size of the pores under 100 nm. Our long term goal is to prepare a 3D layer, which possesses high temperature resistant ( $\geq 1000$  °C), low density, and a resistant to external mechanical impacts after the heat treatment at 500-600 °C. Our research participates in the implement of the European Union's research project, its aim was the insulation of a hydrogen combustion motor for 20 Mach speed spaceship's tank.

During the experiments, I produced fibers with various methods (electro-, melt-, and centrifugal solution spinning techniques) from the viscous, stable inorganic oxide hydroxide system. The electrospinning resulted in nanofibers which seems to be too fragile in order to produce 3D layers. The fibers obtained with melt spinning were too thick, they were too hard to dry them without cracking.

I could produce fibers with the best quality and required properties with centrifugal solution spinning. In additions, these fibers have porous structure which enhance further their insulation capacity. The fibers are mechanically stabile, have great specific inner surface, with small fiber diameter (2-20  $\mu\text{m}$ ). We can easily form 3D layers from this fibers. We made different drying experiments. By the most effective drying procedure, we could decrease the average diameter of the pores under 100 nm (70 nm). The fibers are resist even at very high temperature, they are stabile up to 1600 °C, and they keep their porous character. That is an outstanding result of our experiments, because in the descriptions in the literature, the metal oxide systems lose their porous structures around 1000 °C, owing to the metal oxide crystallization. The nanosize of metal oxide crystallites may help keeping the porous structure, a bigger size crystallite would break the structure. According to the experiments with cryogels, metaloxide fiber trusses can be well used as matrix components in composites [28].

## 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] M. Marcolongo, P. Ducheyne, J. Garino, E. Schepers; *Journal of Biomedical Materials Research part A* **39**. 161-170. (1998)
- [5] *Ceramic Fibers and Coatings: Advanced Materials for The Twenty-First Century*; National Academy Press, Washington D.C. (1998)
- [6] C.I. VillaVelázquez-Mendoza, S.S. Mendosa-Barazza, J.L. Rodriguez, M.I. Levy-Padilla, V. Ibarra-Galván, A. Zamuido-Ojeda; *Materials Letters* **175**. 139-142. (2016)
- [7] H. Wang, W. Jiang, L. Kang, Z. Li; *Journal of Alloys and Compounds* **553**. 125-128. (2013)
- [8] H. Hou, L. Wang, G. Wei, J. Chen, W. Yang, B. Tang, F. Gao, *Ceramics International* **40**. 16309-16316. (2014)
- [9] *Fine Ceramics Fibers*; edited by: Anthony R. Bunsell, Marie-Hélène Berger; Marcel Dekker, Inc. Washington (1999)
- [10] *Ceramic Matrix Composites*; edited by: Walter Krenel, *Fibers for Ceramic Matrix Composites*- Brend Clauß, Verlag GmbH Co., Weinheim (2008)
- [11] *Insulation Handbook*; written by: Richard T. Bynum Mc Graw Hill Publishing, New York (2000)
- [12] ] J. D. Birchall, Concies; *Encyklopedia of Advanced Ceramic Materials* 236-238 (1991)
- [13] *Advanced Fiber Spinning Technology*; Thosi Nakajima, Woodhead Publishing, Cambridge (2000)
- [14] R. Salomao, J. Brandi; *Ceramics International* **39**. 8227-8235 (2013)
- [15] *Handbook of Ceramic Composites*; edited by: N. P. Bansal, Kluwer Academic Publisher, Boston (2005)
- [16] *An Introduction to Electrospinning and Nanofibers*; Seeram Ramakrishna, Kazutoshi Fujihara, World Scientific Publishing Co., Singapore (2005)
- [17] *Sol-Gel Science*; C. J. Brinker, G. W. Scherer, Academic Press, San Diego (1990)

- [18] G. L. Teoh, K. Y. Leiw, W. A. K. Mahmood; *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **44**. 177-186 (2007)
- [19] J. Chandradass, M. Balasubramania; *Journal of Materials Processing Technology* **173**. 275-280 (2006)
- [20] Y. H. Chiou, M. T. Tsai, H. C. Shih; *Journal of Mat. Scie.* **29**. 2378-2388 (1994)
- [21] R. Venkatesh, P. K. Chakrabarty, B. Siladitya, M. Chatterjee, D. Ganguli; *Ceramics International* **25**. 539-543 (1999)
- [22] A. Sedaghat, E. Taheri-Nassaj, R. Naghizadeh; *Journal of Non-Crystalline Solids* **352**. 2818-2828 (2006)
- [23] ] L. Li, W. Kang, X. Zhuang, J. Shi, Y. Zhao, B. Cheng; *Materials Letters* **160** 533-536. (2015)
- [24] A. Pierre, R. Begag, G. Pajonk, J. Mater. Sci. **34**. 4937-4944 (1999)
- [25] J.F. Poco, J.H. Satcher, L.W. Hrubesh, J. Non-Cryst. Sol. **285**. 57-63 (2001)
- [26] S. Keysar, G.E. Shter, Y. de Hazan, Y. Cohen, G.S. Grader; *Chem. Mater.* **9**. 2464-2467 (1997)
- [27] A. C. Pierre, E. Elaloui, G. M. Pajonk; *Langmuir* **14**. 66-73 (1998)
- [28] K. Sinkó, P. Ádám “*Porous inorganic oxide fibers*” XVIII. Int Sol-Gel Conference, Kyoto (2015)

# NYILATKOZAT

**Név:** Ádám Péter

**ELTE Természettudományi Kar, szak:** Anyagtudomány MSc

**Neptun azonosító:** TDEPFA

**Szakedolgozat címe:**

Porózus szervesetlen oxid szálak szol-gél szintézise

A **szakedolgozat** szerzőjeként fegyelmi felelősségem tudatában kijelentem, hogy a dolgozatom önálló munkám eredménye, saját szellemi termékem, abban a hivatkozások és idézések standard szabályait következetesen alkalmaztam, mások által írt részeket a megfelelő idézés nélkül nem használtam fel.

Budapest, 2016.05.25.

---

*a hallgató aláírása*