



Braun Tibor

■ ELTE Kémiai Intézet

A kristályos szénnanokémia matrjoskababái

A szén nanohagymák kémiája

A kristályos szén új allotrópjainak, a fulleréneknek a felfedezése 1985-ben [1] onnan indult, hogy a felfedezők eredetileg a csillagközi terekben lévő, hosszú láncú szénvegyületek létét szerették volna bizonyítani. A csillagközi terekben uralkodó körülményeket reprodukáló laboratóriumi vizsgálataik során akadtak rá véletlenül egy új szén molekulacsoportra, amelynek első tagját, a C_{60} -at Buckminster Fuller amerikai építész tiszteletére buckminsterfullerénnek nevezték el.

Az akkor még virtuális molekuláknak 1990-ig kellett várniuk arra, hogy német és amerikai kutatók – szintén véletlenül – a valóságban is elő tudják őket állítani [2]. A véletlenek sorát 1991-ben a szénnanocsövek felfedezése gyarapította [3].

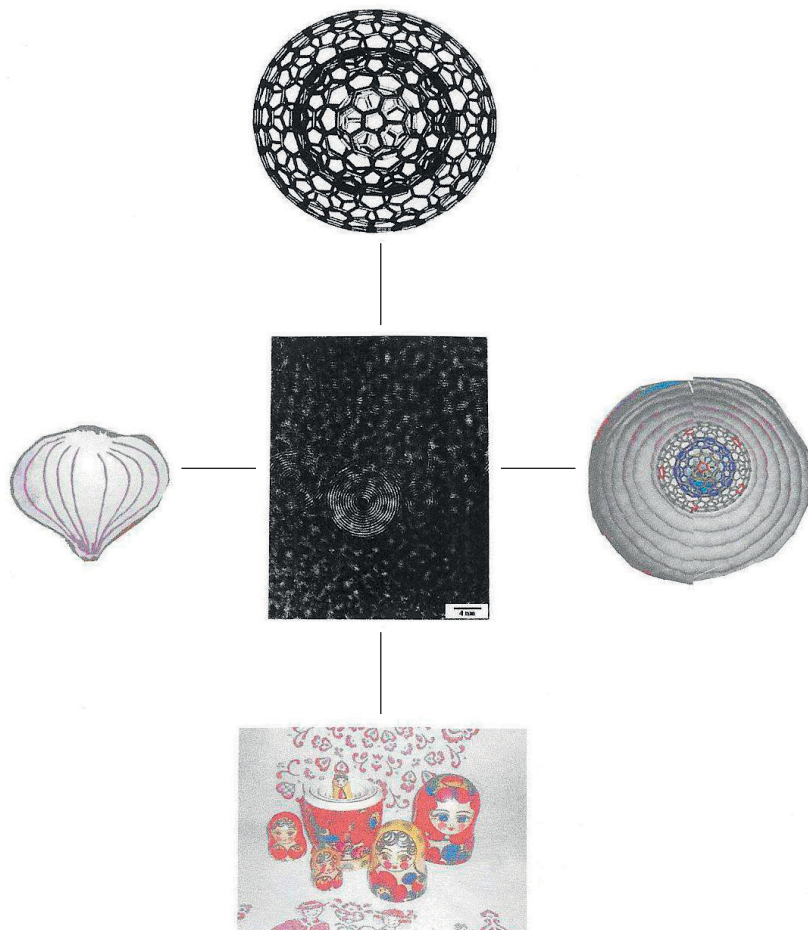
A fentiek után már valószínűleg nem tűnik meglepőnek, hogy az e dolgozat tárgyát képező szénnanohagymákat is véletlenül fedezte fel Ugarte brazil kutató [4] 1992-ben. Daniel Ugarte a Lausanne-i Szövetségi Műszaki Egyetemen (École Polytechnique Fédérale de Lausanne) elektronmikroszkóppal vizsgált arannyal és lantan-oxiddal töltött szén nanorészecskéket, elektronbesugárzásuk után. A besugárzás

az arany elpárolgását eredményezte, egyúttal a nanorészecskék lapkás szerkezetét matrjoskababa-szerűen, illetve hagymaszerűen egymásba foglalt széngömbökké alakította.

A szén nanohagyma hagymaszerűen vagy matrjoskababa-szerűen egymásba foglalt, különböző méretű széngömbökből áll, ahogy az **1. ábrán**, Ugarte elektronmikroszkópos felvételén, illetve a **2. ábrán** grafikai analógként látható. A szén hagymák

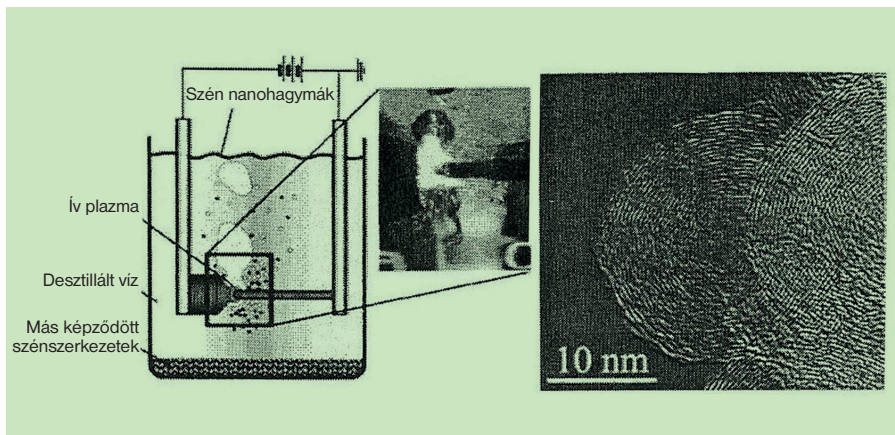
számuk az előállítástól függően különböző lehet, a leggyakrabban 2–6 között változik. Ezért a jól kristályosodott nanohagymák legbelsőbb gömbjének (héja) átmérője kb. 0,7–0,8 nm, ami megegyezik a C_{60} átmérőjével. Tekinthesük a nanohagymákat fullerénnel töltött endohedrális fulleréneknek is, amit például két belső rétegű $C_{340}@C_{240}@C_{60}$ molekulaként jellemezhetünk, illetve írhatunk le.

2. ábra. Matrjoskababa-szerű szén nanohagymák grafikai analógjai



1. ábra. Szén nanohagymák elektronmikroszkópos felvétele [5]





3. ábra. A szén nanohagymák előállítása víz alatti szikráztatással [12]

A nanohagyma héjai tökéletes gömbök-ként alakulnak ki, és a héjak közötti 0,334 nm-nyi távolság megegyezik két (220) grafitlappal közötti távolsággal.

Szén nanohagymák előállítása

Az arannyal, illetve lantán-oxidokkal töltött szénrészecskékből elektronsugárral besugárzott és hőkezeléssel előállítható kis nanohagyma-mennyiségek nem bizonyultak elegendőnek a behatóbb tanulmányozásához. 2001-ben a japán Sano és munkatársai új eljárást dolgoztak ki szén nanohagymák előállítására nagy tisztaságú grafitrudak víz alatti szikráztatásával [6].

A grafitrudakat 16–17 V feszültséggel szikráztatták 30 A állandó áramerősség alatt. A szikráztatást a 3. ábrán bemutatott készülékben végezték. Ez az eljárás fejlettebb alternatívát nyújtott a szén nanohagymák előállítására azáltal is, hogy

nagyobb, 15–25 nm átmérőjű (20–30 rétegű) hagymák előállítására is alkalmas volt. A szén nanohagymák előállításában jelentős fejlődés 1994-ben következett be, amikor Kuznetsov kimutatta [7], hogy a nanogyémántok különböző hőmérsékleteken való hőkezelése nanohagymákat eredményezhet, mint a 4. ábrán látható. A Danilenko [8] által felfedezett nanogyémántok ipari mennyiségekben is előállíthatók [9,10], ami megnyitotta annak lehetőségét, hogy a nanohagymák is könnyebben hozzáférhetővé váljanak, és részletes vizsgálataikat is lehetővé tette.

Echegoyen és munkatársai részletes összehasonlító vizsgálatokat végeztek a szén nanohagymák víz alatti szikráztatásával, illetve nanogyémántok hőkezelésével való előállítására [12].

A szén nanohagymákat, illetve a nanogyémántokból való kialakulásukat az utóbbi évek során Raman-spektroszkópiával [11], röntgendifrakcióval [13], és elektrons-

pin-rezonancia spektroszkópiával [11] vizsgálták. Az eredmények többek között azt mutatták, hogy kisebb méretű szén nanohagymákat (5 nm: 6–8 héjú) hőkezeléssel, nagyobb méretűeket (15–25 nm: 20–30 héjú) szikráztatással lehet előállítani.

Kémiai tulajdonságok, funkcionálisítás

A szén nanohagymák egyedülálló tulajdonságokkal rendelkeznek. Többek között említendő például a nagy felület-tömeg arány a grafit-szerű, többrétegű szerkezet/morfológia és a kis súly. A szén nanohagymák számos alkalmazásra találtak.

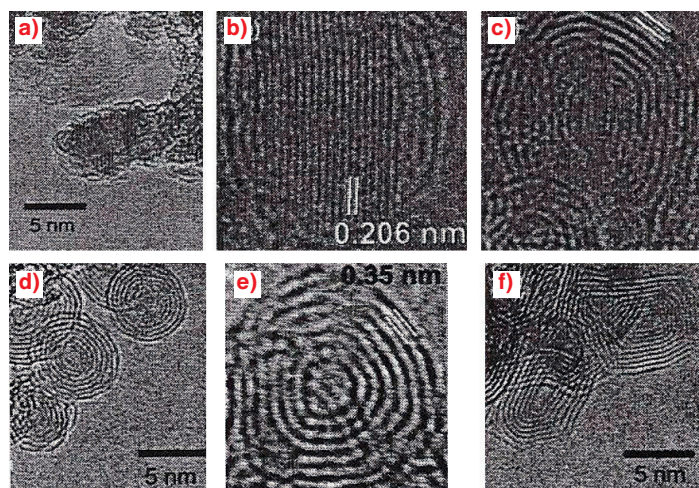
Felületi tulajdonságaik következtében azonban vízben és szerves oldószerekben való alacsony oldhatóságuk és diszpergálhatóságuk nehézségeket támaszt alkalmazhatóságuk és tulajdonságaik tanulmányozása felé.

Ezek áthidalására és az oldhatóság növelésére különböző felületi funkcionálisítási eljárásokat javasoltak, például a felületi hibahelyekre való kovalens horgonyzással vagy addíciós reakciókon keresztül.

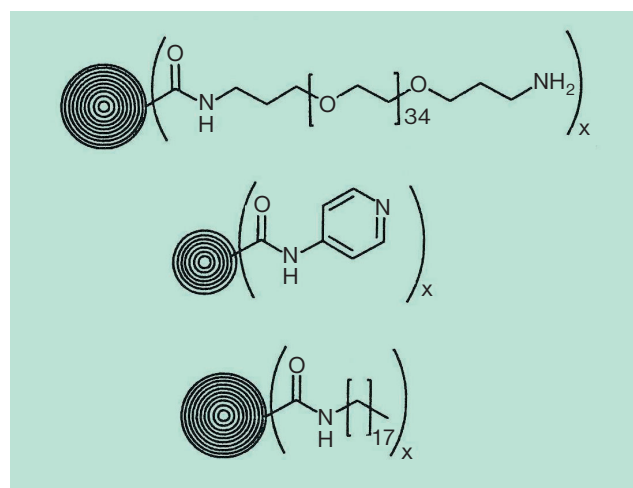
Echegoyen és munkatársai [14] beszámoltak a polietilén-glikol (PEG_{1500H}) és 1-oktadecil-amin (ODA) addíciójáról szén nanohagymákhoz amidálási reakción keresztül. A hagymák felületi hibahelyeit karboxilcsoportok képződése érdekében salétromsavval oxidálták, melyekhez azután különböző reagenseket kötöttek, például az említett PEG-t. Ugyanez az út vezetett más amidált termékhez is (5. ábra).

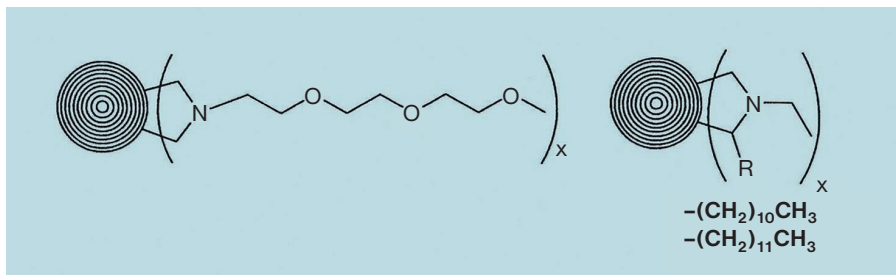
Az ODA-val való amidálás szilárd fázisú reakción keresztül eredményezte az 5. ábrán bemutatott vegyületet. Nagyméretű

4. ábra Nanogyémántok szén nanohagymákká való alakulása hőkezeléssel. Elektronmikroszkópos felvételek: a) nanogyémántok, b) 827 °C, c) 1400 °C, d) 1700 °C, e) 1700 °C (nagy felbontású felvétel), f. >1900°C [7,11]



5. ábra. Amidálással funkcionálisított nagyméretű (kb. 10 héjú) és kisméretű (kb. 6 héjú) szén nanohagymák [14]





6. ábra. Nagyméretű szén nanohagymák pirrolidin-származékai [15]

szén nanohagymák pirrolidin-addukthoz vezető funkcionálisálását 1,3-dipoláris cikloaddíciós reakcióval végezték [15]. Ezt azután hosszú szénláncú adduktokkal is kiegészítették (6. ábra). Gao és munkatársai [16] a szénnanohagymák nitrénekkal való [2+1] cikloaddícióját vizsgálták. A szerves azid (2-hidroxiethyl-azid és *O*-azidoethyl-2-brom-2-metil-propanoát) termikus bontása után a képződött nitrének [2+1] cikloaddíciójával reagáltak a szén nanohagymákkal hidroxilezett (SzNH-OH, 1: 7. ábra) és bromozott (SzNH-Br, 3: 7. ábra) nanohagymákat hozva létre. Ezt a két vegyületet a 7. ábrán bemutatott polimeriek előállítására használták ϵ -kaprolakton esetében gyűrűnyitási polimerizációval (ROP: ring-opening polymerization), illetve atomátadásos gyökös polimerizációval (ATRP: atom transfer radical polymerization) polisztirol esetében.

Palkar és munkatársai [12] szabad gyökös addíciós vizsgálatokat végeztek nagyméretű szén nanohagymákon benzoil-peroxidot használva fenilgyök-prekurzorként.

A fenilezett vegyületet óleummal (30% SO_3 , H_2SO_4 -ben) reagáltatva jutottak a szulfonált nanohagymához (8. ábra).

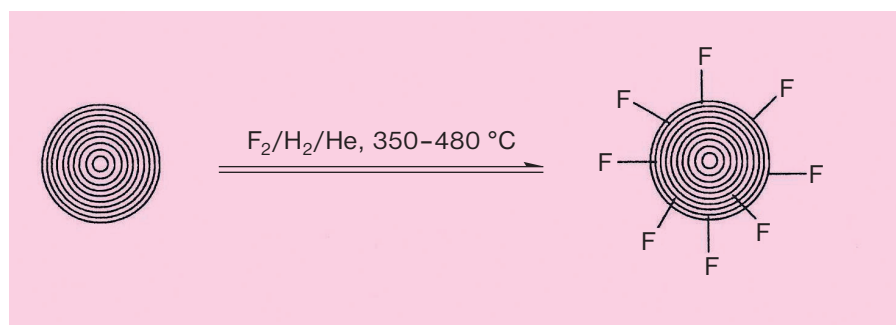
Nagyméretű szén nanohagymák közvetlen fluorozásáról számoltak be Khabasheku és munkatársai [17] (9. ábra). Ehhez a F_2 , H_2 és He áramoltatására 350 és 480 °C hőmérsékleten alkalmazható berendezést használtak. A kisméretű szén nanohagymák funkcionálisálását kettős gyökreakción keresztül *bis*-*o*-diinil-arénekkal (BoDA) is el lehetett végezni [18], és a 10.

8. ábra. Szén nanohagymák fenilált és szulfonált vegyületei [12]

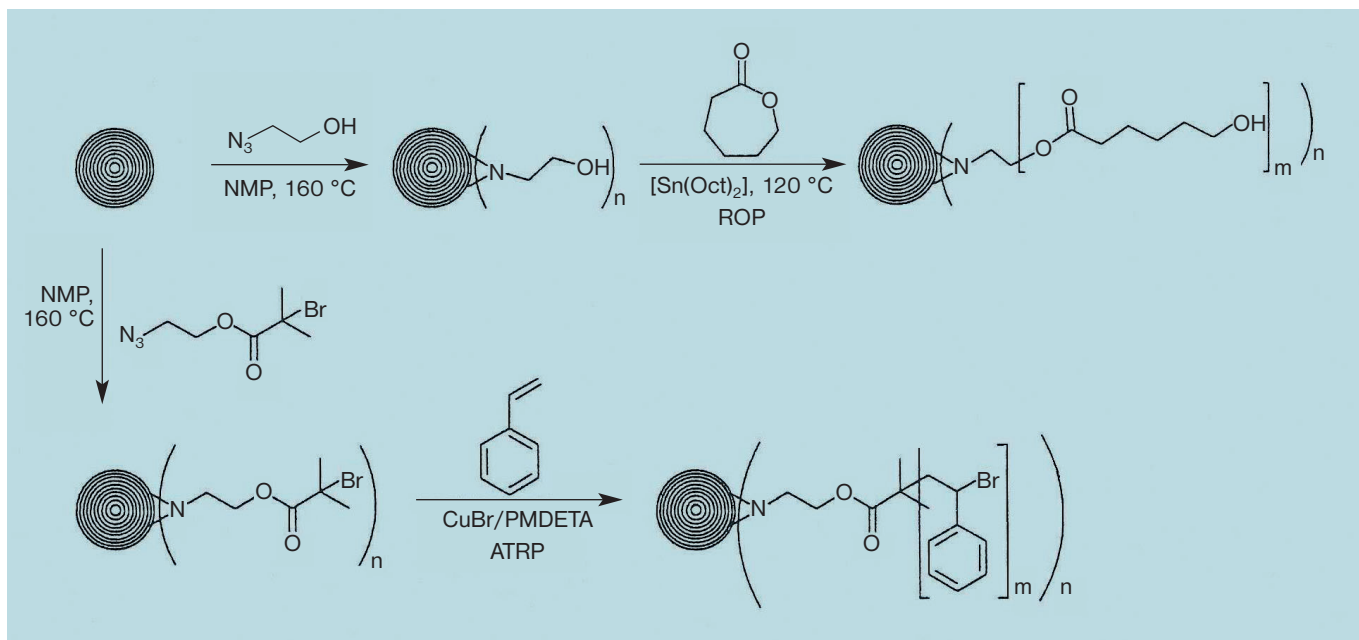
ábrán bemutatott terméket kapták. Antiacénnel funkcionizált szén nanohagymákat írtak le Brieva és munkatársai [19], amelyeket lítiumcserés bromozásos intermediereken keresztül kaptak. Az eljárás más policiklusos aromás vegyületek esetében is alkalmazható (11. ábra).

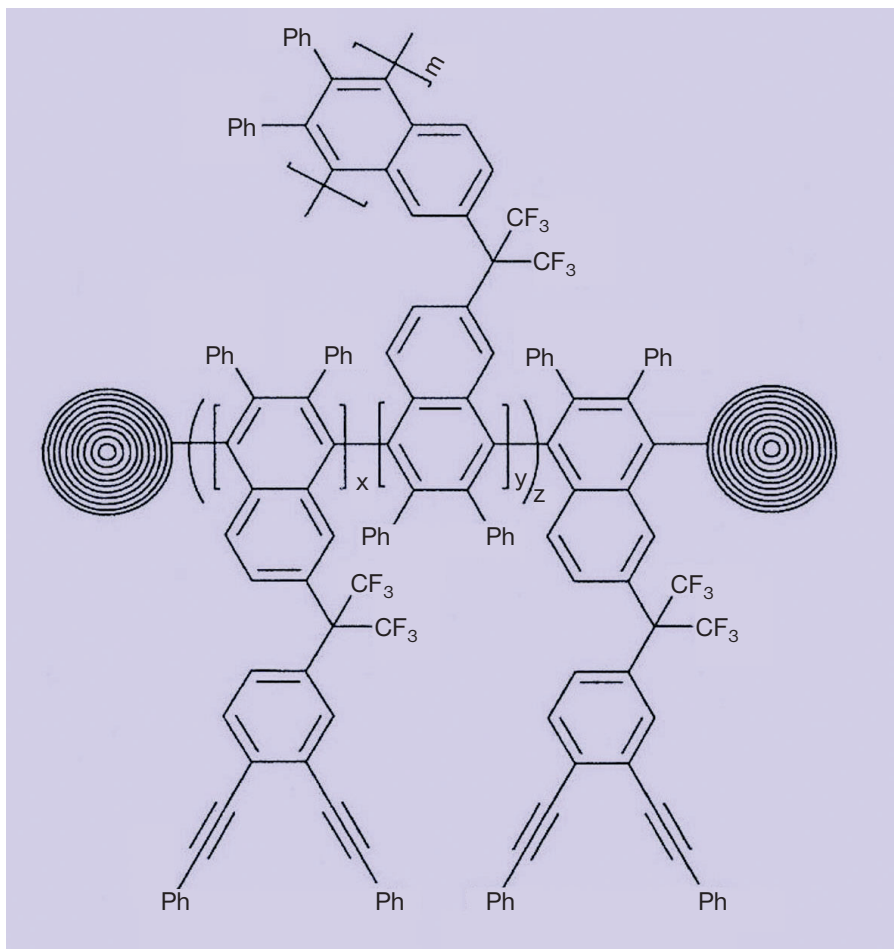
Az oxidálással létrehozott hidroxilezett szén nanohagymákat Luszczyń és munka-

9. ábra. Szén nanohagymák közvetlen fluorozása [17]



7. ábra. Szén nanohagymák (SzNH) funkcionálisálása nitrének [2+1] cikloaddíciójával, hidroxilezett SzNH-OH és SzNH-Br képződésével és -kaprolakton gyűrűnyitási polimerizálással (ROP), illetve polisztirol atomátadásos gyökös polimerizálással (ATRP) [16]



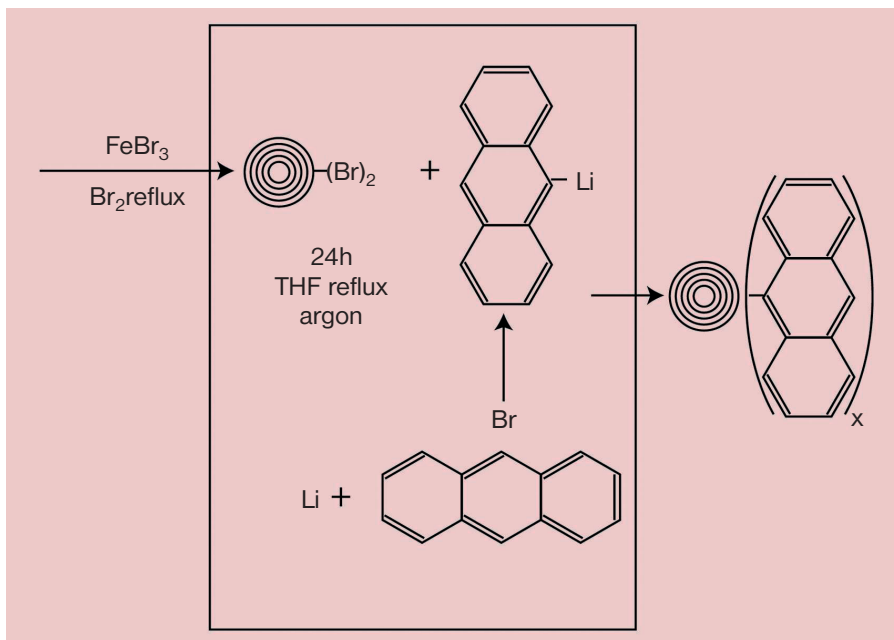


10. ábra. Szén nanohagyma-derivátum szabad gyökös polymerizálásból [18]

társai [20] eredményesen funkcionálizálták 3-(4,5-dimetil-tiazol-2-il)-5-(3-karboxi-metoxi-fenil)-2-(4-szulfo-fenil)-2H-tetrazoliummal (MTS). Az előállított vegyület kiváló biokompatibilitást mutatott.

Palkar és munkatársai pridil-ligandumot tartalmazó szén nanohagymákat reagáltattak cink-tetrafenil-porfirinnel (ZnTFP), létrehozva az első szén nanohagyma szupramolekuláris komplexeket [17].

11. ábra. Antracénnel funkcionálizált szén nanohagymák [19]



Szén nanohagymák gyakorlati alkalmazásai

A világszerte folyó legújabb vizsgálatok alapján a nanogyémántokhoz hasonlóan a funkcionálizáltan vízben oldható nanohagymáknak biokompatibilitásuk következtében rendkívül nagy jövőt jósolnak orvosi és orvosi biológiai alkalmazásokban [14]. De a funkcionálizált nanohagymák sokoldalúan használhatók például kenőanyagként [21], optikai limitálóként [22], az űrkutatásban [23], a katalízisben [24], üzemanyag cellákban [25], gáztárolásra [26] és elektromágneses árnyékolásra [27] is.

IRODALOM

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. J. Curl, R. E. Smalley, *Nature* (1985) 318, 162.
- [2] W. Krätschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature*, (1990) 347, 354.
- [3] S. Iijima, *Nature* (1991) 354, 56.
- [4] D. Ugarte, *Nature* (1991) 359, 707.
- [5] D. Ugarte, *Carbon*, (1995) 33, 989.
- [6] N. Sano, H. Wang, I. Alexandrou, M. Chhowalla, K. B. K. Theo, G. A. J. Amaratunga, *Nature* (2001) 414, 506.
- [7] V. I. Kuznetsov, A. L. Chuvilin, Y. V. Butenko, I. Y. Mal'kov, V. M. Titov, *Chem. Phys. Lett.*, (1994) 222, 343.
- [8] V. V. Danilenko, *Phys. Solid State*, (2004) 46, 595.
- [9] Braun Tibor, Magyar Tudomány (megjelenés alatt)
- [10] Braun Tibor, Magyar Kémikusok Lapja (megjelenés alatt)
- [11] S. Tomita, T. Sakurai, H. Ohta, M. Fujii, S. Hayashi, *J. Chem. Phys.*, (2001) 114, 7477.
- [12] A. Palkar, F. Melin, C. M. Cardona, B. Elliot, A. K. Naskar, D. D. Edie, A. Kumar, L. Echegoyen, *Chem. Asian J.*, (2007) 2, 625.
- [13] S. Tomita, A. Burian, J. C. Dore, D. Le Bolloch, M. Fujii, S. Hayashi, *Carbon*, (2002) 40, 557.
- [14] A. Palkov, A. Kumbhar, A. J. Athans, L. Echegoyen, *Chem. Mater.*, (2008) 40, 1685.
- [15] A. S. Rettenbacher, B. Elliott, J. S. Hudson, A. Amirkhanian, L. Echegoyen, *Chem. Eur. J.* (2008) 20, 1685.
- [16] L. Zhou, C. D. Zhu, W. Xu, F. F. Chen, A. Palkar, L. Echegoyen, E. S-W. Kong, *Chem. Eur. J.* (2009) 15, 1396.
- [17] Y. Liu, R. L. Vander wal, V. N. Kabashesku, *Chem. Mater.*, (2007) 19, 778.
- [18] A. S. Rettenbacher, M. W. perpall, L. Echegoyen, J. Hudson, D. W. Smith, *Chem. Mater.*, (2007) 19, 1411.
- [19] A. C. Briega, C. Jäger, F. Huisken, L. Siller, Y.V. Butenko, *Carbon*, (2009) 47, 2812.
- [20] J. Luszczek, M. E. Plonska-Brezinska, A. Palkar, A. T. Dubis, A. Simionescu, D. T. Simionescu, B. Kalska-Szostko, K. Winkler, L. Echegoyen, *Chem. Eur. J.*, (2010) 16, 4870.
- [21] H. Lowe, US Patent 0221995, 2005.
- [22] E. Kondemas, O. Kokkinaki, M. Konstantaki, S. Couris, S. Korovin, P. Detkov, V. Kuznetsov, S. Pimenov, V. Pustovoi, *Chem. Phys. Lett.*, (2002) 357, 336.
- [23] A. Hirata, M. Igarashi, T. Kaito, *Tribol. Int.*, (2004) 37, 889.
- [24] N. Keller, N. I. Maksimova, V. V. Rodativ, M. Scheer, G. Mestl, Y. V. Butenko, *Angew. Chem. Int. Ed.*, (2002) 41, 1855.
- [25] J. J. Guo, X.W. Yang, Y. L. Yao, X.M. Wang, X.G. Liu, B.S. Xu, *Rare Met. (China)* (2006) 25, 305.
- [26] N. Sano, H. Wang, I. Alexandrou, M. Chhowalla, K. B. K. Teo, G.A.J. Amaratunga, *J. Appl. Phys.*, (2002) 92, 2783.
- [27] R. Langlet, P. Lambin, A. Mayer, P.P. Kuzhir, S.A. Maksimenko, *Nanotechnology*, (2008) 19, 1157.

ÖSSZEFOGLALÁS

Braun Tibor: A kristályos szén nanohagymák matricakabái. A dolgozat bemutatja a fullerénszerű szén nanohagymák előállítását, néhány tulajdonságát, funkcionálizálását és alkalmazását.