

1.5 | Finoman elosztatott fémporok és korom – különleges tulajdonságú műanyagok

Tárgyszavak: töltőanyag; fémpor; fémklaszter; nanoméret; nanokompozit; polimermátrix; reakcióképesség; korom; termoelektromos hatás; Seebeck-effektus.

A műanyagfejlesztő laboratóriumokban nemcsak új polimerek szintézisével vagy a meglévők tulajdonságainak folyamatos javításával foglalkoznak, hanem – az anyagtudomány újabb és újabb felfedezéseit felhasználva – olyan új termékek megvalósítása is napirenden van, amelyekről az átlagosan tájékozott szakember számára is egyelőre a „scifi” világa jut eszébe.

Ilyenek a nagyon finom – nanométer tartományú – fémporokkal töltött műanyagok, amelyekben ezek a fémporok egészen szokatlan módon viselkednek, és ezért egészen különleges műszaki megoldásokat tesznek lehetővé.

A korom nem ismeretlen adalék a műanyagiparban. Stabilizátorként a nagyipari műanyaggyártás kezdete óta, vezetőképese műanyagok gyártására is hosszabb idő óta alkalmazzák. A jövő felhasználásai közé tartoznak azonban az ún. termoelektromos műanyagok, amelyek hőmérséklet-különbség hatására villamos áramot, villamos feszültségkülönbség hatására hőt fejlesztenek. Bizonyára ezek is sokféle, korábban ismeretlen eszköz elkészítését teszik lehetővé, amelyektől kényelmesebbé válik életünk.

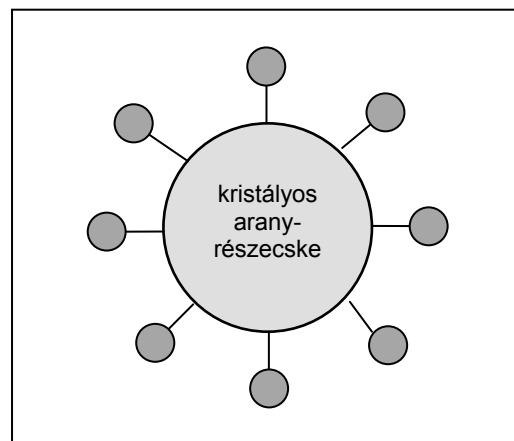
Fém tartalmú műanyag nanokompozitok

A fémklasztereket (nanométeres fématomcsoportokat) tartalmazó műanyag alapú nanokompozitok új és érdekes osztályát alkotják a korszerű szerkezeti anyagoknak. Az érdeklődés különleges szerkezeti és anyagi tulajdonságaik miatt fordult ezek felé a kompozitok felé, amelyeket a műszaki élet különböző területein (katalízis, mikrohullámú technológia, információtárolás, optika, fotonika, mikroelektronika) lehet alkalmazni. 15 nm méretű platinarészecskéket pl. poli(tetrafluor-etilén)-be keverve optikai és elektronikai célokra, 6–14 nm-es arany szemcséket tartalmazó poli(metil-metakrilát)-ot nemlineáris optikai eszközökben, 10–150 nm-es vas-, kobalt- vagy nikkelfészecskéket mágneses tulajdonságú műanyagok előállítására használnak. Az ilyen anyagokban jól

lehet tanulmányozni azt az érdekes mérettartományt, ahol a fémek tömszerű tulajdonságai helyett egyre inkább a molekuláris jellemzők jelentkeznek. Az ilyen kompozitok gyártásához egyrészt rendelkezni kell olyan technológiával, amely lehetővé teszi a megfelelő méretű fémrészecskék előállítását, másrészt ezeket lehetőleg egyenletesen (agglomerációmentesen) kell diszpergálni a polimermátrixban, hogy a kompozit tulajdonságai az egyes klaszterek (atomcsoportok) tulajdonságait tükrözzék. Ha e kompozitokat reprodukálható tulajdonságokkal kívánják előállítani és feldolgozni, nem használhatnak bármilyen fémet töltőanyagként. Az atomklaszterek tulajdonságai pl. nem változhatnak oxidáció vagy más szennyeződés hatására, amikor beviszik őket a polimermátrixba.

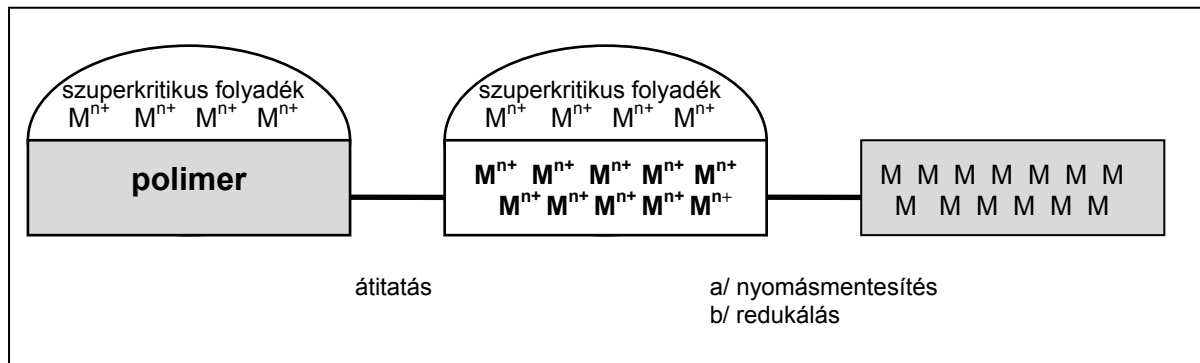
A fémtartalmú kompozitok előállítása

A fém-polimer nanokompozitok előállítási módszereit két nagy csoportba lehet osztani: az ún. *ex situ* és az *in situ* módszerekre. Mindkét módszerrel sikerült már egyforma méretű, jól elosztható fémklasztereket előállítani. Az *ex situ* módszerekre példa a töltőanyag oldatban végzett előállítása, majd önthető polimerekben való elosztatása. Ezt a módszert szívesen alkalmazzák optikai anyagok készítéséhez, mert nagy tisztasági fokot tesz lehetővé. Igen jó minőségű, felületkezelt nanorészecskéket lehet pl. előállítani aranyionok és dodekán-tiol reakciójával (1. ábra). E részecskék különleges jellemzője a nemlineáris optikai polarizálhatóság. A felületkezelt részecskéket először gondosan mossák szerves oldószerrel, majd folyékony metil-metakrilát monomerrel és iniciátorokkal keverik. Az aranyrészecskék nem agglomerálódnak, csak a polimerizáció sebessége csökken valamelyest a tiszta MMA-hoz képest.



1. ábra A tiolszármazékkal módosított aranyrészecske szerkezete
[Az -S-(CH₂)_n-CH₃ tiolcsoportot —● jel képviseli]

A 2. ábra az *in situ* szintézis egyik módszerét vázolja. A módszert poli(4-metil-1-pentén) és poli(tetrafluor-etilén) polimerrel próbálták ki. A (dimetil-ciklootadién)Pt(II) komplex fém prekuzort szuperkritikus szén-dioxidban oldják fel, és duzzasztják vele a szilárd polimert. A következő lépésben vegyi vagy termikus úton redukálják a fém prekuzort és létrehozzák a nanométeres fémklasztereket. A folyamat kulcsát a szuperkritikus szén-dioxid jelenti, amely könnyen behatol a szilárd polimerbe. Sem a polimernek, sem a prekuzornak nem kell oldódnia a szuperkritikus szén-dioxidban. Ezt az eljárást számos polimer/fém kombináció esetében lehet alkalmazni.



2. ábra Polimer/fém nanokompozitok szuperkritikus szén-dioxid segítségével végzett előállításának vázlata

Vannak más hatékony *in situ* módszerek is, pl. párhuzamosan végzett ezüstion-redukció és polimerizáció folyékony monomer jelenlétében. Különösen jól alkalmazható ez ezüst-tartarát sóra, aszkorbinsav redukálószerrel, metil-metakrilát monomer jelenlétében. A klaszterképződés kémiai redukcióval történik UV-fény jelenlétében, miközben párhuzamosan képződik a polimer. A keletkező nanokompozit átlátszó, és keménysége révén akár optikai minőségben is csiszolható. Vas, kobalt és nikkelt nanoklasztereket létre lehet hozni poliuretánban úgy, hogy a megfelelő fém-kloridokat diszpergálják a polimerben, majd redukáljuk őket. Ehhez a polimert és a fémsót dimetil-formamid oldószerben oldják, filmet öntenek belőle, majd a fémionokat nátrium-borohidrát ($NaBH_4$) oldattal redukálják. A képződött klaszterek mérete a fémion típusától és koncentrációjától függ.

Ismét más, az *in situ* módszerek közé sorolható eljárás az, ha egyidejűleg gőzölgöttenek vagy porlasztanak fémeket és végeznek plazmapolimerizációt, vagy ha fémorganikus vegyületek plazmapolimerizációját idézik elő. Egyenáramú és váltóáramú kisüléseket sikerrel alkalmaztak szénhidrogénekben és fluorozott szénhidrogénekben. Bármilyen fémet lehet alkalmazni, feltéve, hogy nem reagál az adott monomerekkel (pl. arany, ezüst, réz, molibdén, kobalt

vagy alumínium). A polimerizáció sebességét és a nanokompozit szerkezetét finoman lehet szabályozni a kisülési paraméterekkel. Arany esetében akár 1,5–5 nm átmérőt is el lehet érni.

A fémrészecskék méretének és a polimer fajtájának szerepe

A nanométeres fémklasztereknek olyan tulajdonságai vannak, amelyek csak erre a mérettartományra jellemzők. Bizonyos fémek pl. fotolumineszcenciát mutatnak, és az emisszió hullámhossz-tartománya függ a fém típusától. Az ezüst a távoli infravörös tartományban lumineszkál, a szilícium pedig a látható tartományban. Ezért célszerű lenne minél több fémre kidolgozni a nanométeres gyártástechnológiát, de ezt a felületi reakcióképesség néha nagyon megnehezíti. Az összeolvadási (koaleszcens) tendencia függ a nanoklaszter olvadáspontjától, amely viszont a szemcseméret és a tömbanyag olvadáspontjának függvénye. A magas olvadáspontú fémek, amelyekben az atomok mozgékonyasága kisebb, mérsékeltebb hajlamot mutatnak a koaleszcenciára, mint az alacsonyabb olvadáspontú fémek. Minél kisebb a méret, annál erősebb a koaleszcens hajlam, hiszen a nagyobb fajlagos felületi energia miatt csökken az olvadáspont. A kémiai reaktivitás ugyancsak függ a szemcse méretétől, mert a redoxpotenciál a szemcseméret függvénye. Több módszert kidolgoztak a koaleszcencia megakadályozására. Ahhoz, hogy megelőzzék az agglomerációt, (amelynek hatására a nanoklaszterek elvesztik mezoszkópos jellemzőiket) a hiperfinom részecskéket be kell „fagyasztani” egy inert mátrixba.

Az első ilyen rendszerekben a mátrix szilikátüveg volt. A színes üvegek már több száz év óta ismertek (Cu – kék, Au – piros, Ag – sárga szín). A színképződés mechanizmusa változik a részecskék méretével. A 100 nm és 1 μm átmérőjű közötti finom fémporok általában fekete színt eredményeznek, mert szemcséi minden irányban elnyelik a látható fényt. Az ennél kisebb, hiperfinom porok a plazmonabszorpció, a durvább porok idiokromatikus tulajdonságuk következtében különböző színeket kölcsönöznek a mátrixnak.

Ma már a szín a szemcseméret, alak és eloszlás szabályozásával jól kézben tartható, az így kapott kompozitok felhasználhatók szűrők, napszemüvegek, UI-elnyelők (abszorberek) stb. készítésére. Az olvadt üvegben a fémekeket fel lehet oldani, majd hűtés hatására az oldat túltelítődik, és finom fém-szemcsék kristályosodnak ki. A klaszterek közepes hőmérsékleten alakulnak ki, ahol a fématomok diffúziója még kellően gyors. Szobahőmérsékleten viszont a diffúzió elhanyagolható, tehát a szerkezet stabilizálható. A klaszterek és a mátrix közti kölcsönhatás az üvegekben elhanyagolható, és a fémekekkel reagálni képes gázok (pl. oxigén, kén-dioxid) diffúziója sem jelentős. E rendszerek hátránya viszont, hogy feldolgozásuk csak magas hőmérsékleten lehetséges.

A műanyagok az üvegek helyettesítői lehetnek azzal az előnnyel, hogy a szilárd polimer folyékony monomerből alakul ki, ezért a fémklaszterek vagy

prekursoraik bevitele sokkal egyszerűbb, mint szilikátüvegekbe. A polimerek a legtöbb esetben ugyancsak vegyileg inert mátrixot képeznek, amelyek mechanikailag stabilak, könnyűek, egyszerűen feldolgozhatók és vízben sem oldódnak. Optikai alkalmazásra csak átlátszó és színtelen anyagok – tehát amorf polimerek – jönnek számításba, ezek közül is főképpen a 1,5 körüli törésmutatóval rendelkező, ún. optikai műanyagok. A hőre lágyuló műanyagok reverzibilis rideg–rugalmas átmenetet mutatnak az üvegesedési hőmérséklet (T_g) környékén. Az üvegesedési hőmérséklet fölött a mátrix meglágyul, és lehetővé teszi a fémrészecskék diffúzióját. A T_g érték fölötti hőkezelés hatására a fémklaszterek összeolvadnak (különösen nagyobb töltöttségi fok mellett). Ahhoz tehát, hogy a fém nanokompozit stabil tulajdonságokat mutasson, a mátrix üvegesedési hőmérséklete alatt kell tartani. A polisztirol ($T_g = 80\text{ °C}$), a poli(metil-metakrilát) ($T_g = 100\text{ °C}$) és a polikarbonát ($T_g = 120\text{ °C}$) szobahőmérsékleten messze az üvegesedési hőmérséklet alatt van, ezért jól használhatók fém nanokompozitok készítésére. A polimerekbe azonban (még a nem polárisakba is) bediffundálhatnak gázok és folyadékok a környezetből, amelyek a fémklaszterek felületére adszorbeálódhatnak, esetleg azokkal reagálhatnak.

Kismolekulájú anyagok behatolása a polimerüvegekbe

Kismolekulájú vegyületek diffúzió és oldódás kombinációjával kerülhetnek be a polimerüvegekbe. A gázmolekulák (O_2 , SO_2) feloldódnak a felületi rétegben, majd diffúzióval mozognak tovább a polimer belseje felé. A gázzáró tulajdonságok tehát az oldékonyságtól és a diffúziós sebességtől függenek. A diffúziós sebesség számos módon csökkenthető: pl. az ún. szabad térfogat csökkentésével, kristályosítással, a szegmensmozgékonyosság csökkentésével, az intermolekuláris kölcsönhatások erősségének növelésével és orientációval.

A kis molekulák mozgékonyosságát legjobban az ún. szabad térfogat elmélettel lehet magyarázni. A szabad térfogat a teljes polimertérfogatnak az a része, amelyben a kis molekulák szabadon mozoghatnak. A nagyobb szabad térfogat nagyobb diffúziós sebességgel és bizonyos mértékig nagyobb szorpciós kapacitással jár együtt. A T_g -érték feletti hőmérsékleten lévő (gumiállapotú) polimerek (és a kismolekulájú adalékot tartalmazó gumyszerű polimerkeverékek) fajlagos térfogata (V) két részből áll: az elfoglalt fajlagos térfogatból (V_0) és a fajlagos szabad térfogatból (V_f), ahol V_0 definíció szerint az egyensúlyi folyadék (vagy keverék) 0 K-on mért egyensúlyi fajtérfogata. Ha növelik a hőmérsékletet 0 K-ról, a térfogat két okból változik: egyrészt a rezgések anharmonicitása miatt, másrészt az ún. lyukképződés vagy hibahelyképződés miatt, amelyek eloszlanak az egész anyag térfogatában. A fajlagos szabad térfogat esetében is kétféle hozzájárulást különböztetnek meg: az ún. intersticiális szabad térfogatot (V_{IF}), amely egyenletes oszlik el az anyagban, és feltételezések szerint mindig egy adott molekula vagy szegmens közelében marad, a másik

pedig a „lyukszerű” szabad térfogat (V_{FH}), amely a lyukak redisztribúciójával (újraeloszlásával) van kapcsolatban. Ez utóbbi folyamatról feltételezik, hogy energiatöbblet nélkül is lehetséges. Ez a térfogat érhető el a kis molekulák diffúziója számára. A szabad térfogat elmélet szerint a diffúziós állandó és a szabad térfogat között exponenciális összefüggés van. A rideg (üveges) állapotú polimerek nincsenek egyensúlyi állapotban, mert a polimerszegmensek nem rendelkeznek elegendő mozgékonyssággal ahhoz, hogy egyensúlyi konformációba kerüljenek – legalábbis normális időtartam alatt nem. A molekuláris mozgás azonban nem áll le teljesen, a lyukak átrendeződése többletenergia nélkül is folyik. Ennek következtében az egyensúlyi gumyszerű polimerhez képest többlet szabad térfogat van jelen, amely eloszlik és átrendeződik az anyagban. A többlet szabad térfogat kollapszusához (összeeséséhez) vezető folyamat időállandója azonban jóval nagyobb, mint a többlet szabad térfogat átrendeződéséhez vezető folyamaté. A szabad térfogat átlagos értéke mellett annak eloszlása és esetleges összeköttetése (interkonnektivitása) is jelentős hatással lehet a kis molekulák diffúziósebességére.

A szabad térfogat nagyságát számos tényező befolyásolja, elsősorban a polimer kémiai összetétele (főlánc, oldalláncok, elágazás, térhálóság), a hőkezelés hőmérséklete és ideje (ez különösen az üveges állapotú polimerek esetében fontos), kristályos fázis jelenléte és orientációja (a kristályos fázis jelenléte jelentősen korlátozza a polimerláncok mozgékonyosságát az amorf fázisban), a felvett kismolekulájú anyagok lágyító hatása, végül a hőmérséklet és a nyomás. A fenti paraméterek szisztematikus változtatásával több nagyságrenddel csökkenteni lehet a gázok és egyéb kis molekulák permeabilitását a műanyagkompozitban, csak arra kell figyelni, hogy a túl kis szabad térfogat nemcsak a permeabilitást rontja (és így a fém nanokompozit élettartamát növeli), hanem az ütésállóságot is. A kismolekulás adalékok mozgékonyága erősen függ a szabad térfogattól, ezért az öndiffúziós és a kölcsönös diffúziós állandók az oldott anyag koncentrációjának függvényei lesznek. Az átlagos szabad térfogat tartalom egyenlősége esetén is lehetnek különbségek különféle műanyagok között, ha a szabad térfogat eloszlása, interkonnektivitása, valamint a láncok mozgékonyága különböző. Ez utóbbit a szabad térfogat mellett az ún. kohéziós energiasűrűség és az üvegesedési hőmérséklet értéke is befolyásolja, amelyek makroszkópos mérésekkel meghatározható mennyiségek.

A kis molekulák oldhatóságát gumyszerű polimerekben számos elmélettel próbálták meg leírni, elég sok sikerrel. A legfontosabb befolyásoló paraméterek a szabad térfogat, a polimer-oldószer kölcsönhatás (kompatibilitás) és a polimerlánc szerkezete (specifikus kölcsönhatások). Amennyiben a tiszta komponensek termodinamikai paraméterei ismertek (vagy elméleti úton számíthatók), az elegyek, oldatok tulajdonságai (pl. az oldhatóság) jó közelítéssel megjósolhatók. Nem ilyen egyszerű a helyzet akkor, ha a polimer nem gumyszerű, hanem üveges állapotban van, mert ez nem egyensúlyi állapot, nem írható le egyensúlyi termodinamikai módszerekkel. Éppen a fent említett több-

let szabad térfogat miatt a kis molekulák oldhatósága üveges állapotú polimerekben nagyobb, mint azt az egyensúlyi termodinamika alapján várnák. Ezért az üveges polimerekben az oldhatóságot csak félempirikus és empirikus módszerekkel lehet leírni. Hasonlóan a diffúziós sebességhez, a kisebb szabad térfogat itt is kisebb oldhatóságot eredményez, ezért a szabad térfogat minimalizálása ily módon is javítja a műanyag-fém nanokompozitok stabilitását.

A nanométeres fémklaszterek reaktivitása

A legtöbb fém 0 oxidációs állapotban nagy affinitást mutat az oxigénnel szemben, de ez a tulajdonságuk tömbfém formájában nem mindig olyan feltűnő, mert a makroszkópos reakciósebességet a heterogén szerkezet, a fajlagos felület és a növekvő oxidrétegen keresztüli diffúzió sebessége határozza meg. Olyan reakcióképes fémek, mint a vas, hosszú idő alatt rozsdásodnak át, más, erősen pozitív fémek, mint az alumínium, vagy a titán, amelyek felületén tömör oxidréteg képződik, stabilnak mutatkoznak levegőn. A hiperfinom (nanométeres tartományba eső) fémporok reaktivitása az óriási fajlagos felületen és a minimális diffúziós távolságon túl szerkezeti okokból is jóval nagyobb, mint a tömbfémeké. Ez azzal magyarázható, hogy a szilárd testek felületi szerkezete drasztikus változásokat mutat a méret csökkenésével.

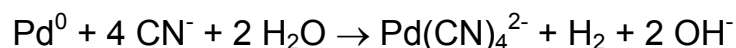
Az első tényező az, hogy egy fémnek csak a felületen levő atomjai reaktívak, a kristályrács belsejében levők védettségük miatt inertnek tekinthetők. Ha a fémet por formájában oszlatják el egy folyékony mátrixban, a reaktivitás annál nagyobb, minél kisebb a szemcseméret, mert annál nagyobb a felületen levő atomok aránya a tömb formájú anyaghoz képest. A nanokompozitokban szinte minden atom felületi atomnak számít, ezért mindegyik reaktív. A nanoklaszterekben levő atomok reaktivitása azonban még annál is nagyobb, mint ami a normál fémek vagy akár a mikrométeres porok felületén levő atomokra jellemző. Egy por felületén levő atom háromféle pozícióban lehet: csúcson, élen és lapon. A normál porok felületén (beleértve a mikronos méretű szemcséket is) a legtöbb felületi atom lapon van, és csak kevés élen vagy csúcson. A hiperfinom porokban jóval több az élen és csúcson elhelyezkedő atom. Nyilvánvaló, hogy annál nagyobb a fématom reaktivitása, minél kevesebb más fématom veszi körül (minél kisebb a koordinációs száma). A legnagyobb a csúcson levő atomok reaktivitása, kisebb az élen levő és legkisebb a lapon levő atomoké (a rács belsejében levőké elhanyagolható). Ezért a nanokompozitokban a fémek reaktivitása egészen más, mint amit a tömbfémek vagy normál porok esetében megszoktunk. A nemesfémek pl. viszonylag enyhe körülmények között (szobahőmérsékleten, kis oxigén vagy hidrogénnyomásokon) oxidálhatók és redukálhatók. Ha pl. poli(amid-imid) (PAI) membránban 1 nm méretű Pd részecskéket oszlatnak el, azok levegő hatására oxidálódnak, hidrogénáramban pedig redukálódnak. Az ilyen membránokban a hidrogén látszólagos diffúziós koefficiense két nagyságrenddel kisebb a re-

dukcióra elfogyó és a fém Pd-ban feloldódó hidrogén mennyisége miatt. A hidrogénabszorpció miatt az atom–atom távolság 6 pm-rel megnő, ami annak felel meg, hogy kb. minden harmadik Pd atomra jut egy feloldott hidrogénatom. A fématomok reaktivitásának megváltozását a szemcsemérettel általában a redoxpotenciál méretfüggésével szokták kifejezni. Nanométeres fémporokon sok szokatlan reakció figyelhető meg. A magnézium-halogenidek alkáli-amalgámos redukciójával előállított hiperfinom magnéziumpor pl. szobahőmérsékleten reagál nitrogénnel és magnézium-nitrid képződik. Ez normál méretű magnéziumporokkal nem fordul elő.

Ha a fém nanokompozitokat abból a célból állítják elő, hogy a fémklaszterek reaktivitását vizsgálják, a nagy reaktivitás miatt célszerű őket hidrogén védőgáz alatt tartani a vizsgálat kezdetéig. Ha a polimer/fém nanokompozitokat atmoszferikus körülmények között akarják felhasználni, célszerű nemesfémeket (Pt, Pd, Au, Ag, Ru, Rh, Os, Ir) használni. Ha a részecskeméret 1 nm körülire csökken, még ezek a fémek is oxidálódhatnak, de reaktivitásuk még mindig sokkal kisebb, mint más fémeké, és ha védő polimerüveg mátrixban vannak, oxidációjuk elhanyagolható mértékű. Ha pl. 30 nm átmérőjű aranyrészecskéket zselatinban diszpergálnak, stabil anyagot kapnak, amelyet sikerrel alkalmaztak ultraalacsony törésmutatójú anyagok készítéséhez.

A reaktivitást befolyásoló tényezők

A nanométeres fémszemcsék megnőtt reaktivitása oxigénnel és más szerves vegyületekkel szemben részben a Fermi-potenciál eltolódásával magyarázható, amelyet a környezetből felvett elektronok okoznak. Ez az effektus különösen fontos a polimerrel védett nanorészecskék esetében, mert nukleofil oldalcsoportok jelenlétére van szükség a fémfelületre történő ojtáshoz. A nanométeres fémrészecskék könnyen adszorbeálnak nukleofil molekulákat, amelyek reaktivitása is megváltozik. Mivel a fémek felülete elektronhiányos, a negatív töltésű vagy semleges, de nem-kötő elektronpárokkal rendelkező nukleofilok könnyen beköthetnek az üres pályákra. Ez a tulajdonság különösen jellemző a nanoklaszterekre, mert azokban sokkal nagyobb a „felületi” (azon belül a legkevésbé koordinált „csúcs” helyzetű) atomok hányada. A redukciós potenciál változása annál nagyobb, minél kisebb a fémszemcse mérete. A fenti jelenség elméletileg leírható és kísérletesen igazolható is. A leírás problémáját az jelenti, hogy a parciális töltések valójában nem jutnak át a fémre, inkább csak arról van szó, hogy jelenlétükben a fém saját elektronjai kisebb térfogatra szorúlnak össze, aminek elméleti kezelése nehezebb. A jelenséget azzal is igazolni lehet, hogy nanoklaszterek oldatában (szuszpenziójában), ha nukleofilek (pl. CN⁻ vagy SH⁻ ionok) is jelen vannak, olyan oxidálószer (pl. nitrobenzol) is képesek oxidálni a fémet, amelyek különben nem lennének erre képesek. CN⁻ ionok jelenlétében pl. a fém elektródpotenciálja annyira negatív irányba tolódik, hogy a nemesfém hidrogénfejlődés közben feloldódik:



Semleges nukleofilek is jelentős hatással lehetnek pl. a fématomok reaktivására. Foszfin típusú (PR_3) nukleofileket gyakran használnak a szerves kémiai reakciókban a klasterek szintereződésének megakadályozására. Ilyen hatásuk lehet egyes stabilizátoroknak vagy egyéb adalékanyagoknak is. Nukleofilként hatnak a polianionok vagy a magányos párral rendelkező semleges polimerek [pl. a poli(vinil-pirrolidon)]. Ezek a polimerstabilizátorok diffúziós gátat képeznek a fém körül, ezzel fizikailag csökkentik a szennyeződés és az oxidáció veszélyét – annak ellenére, hogy maga a reaktivitás megnő. Megfelelő felületmódosítással (ilyen pl. az arany felületmódosítása tiolokkal) meglehetősen stabil rendszereket lehet kapni.

Kétféle fémet tartalmazó, réteges klasterek

Korábban rámutattunk, hogy a fémklasterek különleges tulajdonságai a felületi atomok magas hányadára vezethetők vissza. Mivel azonban a fémklasterek nem vákuumban vannak, hanem kondenzált fázisban (polimerben vagy folyadékban), helyesebb lenne határfelületi atomokról beszélni. A polimer-fém nanoklasterek olyan tulajdonságai, mint a szuperkatalitikus aktivitás, a plazmonabszorpció, a nemlineáris optikai polarizálhatóság stb. mind erősen függenek a határfelület jellegétől. Más jellemzők viszont (mint pl. a mágneses tulajdonságok, a mikrohullámú vagy ionizáló sugárzás elnyelése) nem nagyon függenek a határfelülettől, és ha ezek a tulajdonságok fontosak az adott alkalmazásban, a reaktívabb fémek (pl. vas, magnézium) nanoklastereinek felületét be lehet vonni nemesfém védőréteggel. Ezzel elérhető a megfelelő stabilitás az előnyös jellemzők elvesztése nélkül. Az ilyen fémréteg sokkal jobban véd az oxigén diffúziójával szemben, mint a porózus kerámia vagy polimer védőrétegek. Az ilyen réteges klastereket egy vagy két lépcsőben is elő lehet állítani a szokásos enyhe redukzív körülmények (UI-sugárzás, oldatos technika, radiolízis) között. A kétlépcsős módszerben először a központi „magot” állítják elő és utána a védőréteget.

A nanoklasterek reaktivitásának kiaknázása

A fémklasterek kiemelkedő reaktivitása (különösen ha a szemcseméret megközelíti az 1 nm-t) általában hátrányos, de bizonyos esetekben (pl. élelmiszer-csomagolásokban vagy fotokróm anyagok előállításakor) előnyös is lehet.

Bizonyos termékek (élelmiszerek, gyógyszerek, italok) nagyon érzékenyek a levegő oxigénjére, ezért csomagolásukban általában valamilyen oxigénzáró réteget alkalmaznak. Ez lehet passzív réteg, amelynek egyszerűen kicsi az oxigénáteresztése, de lehet „aktív” védelem is, ahol az oxigént vegyi úton kötik meg. A megkötéshez használhatnak polimer- vagy oligomerjellegű adalékokat (pl. ciklohexéncsoportot vagy más telítetlen polimert), de adott esetben szerves anyagokat is (pl. FeO -t, amely Fe_2O_3 -dá oxidálódhat). A

szervetlen oxigénmegkötők olcsóbbak, de nem igazán hatékonyak, különösen folyadékok védelmére. Ennek egyik oka az, hogy a védőanyag oxidációja viszonylag kis konverzióánál leáll vagy lelassul. A kevésbé hatékony oxigén-elnyelők közül viszont többet kell használni, de ez megnöveli a csomagolóanyag vastagságát, árát és csökkenti esztétikai értékét. Ha viszont oxigénelnyelőként fém nanoklasztereket használnak, jelentősen megnő az adalék oxigénmegkötő képessége, és a csomagolás is átlátszó marad.

Az ezüstionok reverzibilis fotoredukciója jól ismert a fotográfiából, de alkalmazták már az effektust „intelligens” ablaküvegekben is, amelyek elsötétvése és kivilágosodása a környezeti sugárzás erősségének függvénye. Ugyanezt a hatást alkalmazzák infravörös reflektorok készítésénél. Az ezüst-klaszterek készítésekor szívesen alkalmaznak poli(vinil-akohol) mátrixot, mert a hidroxilcsoportok elektrondonorként működhetnek a redukció során.

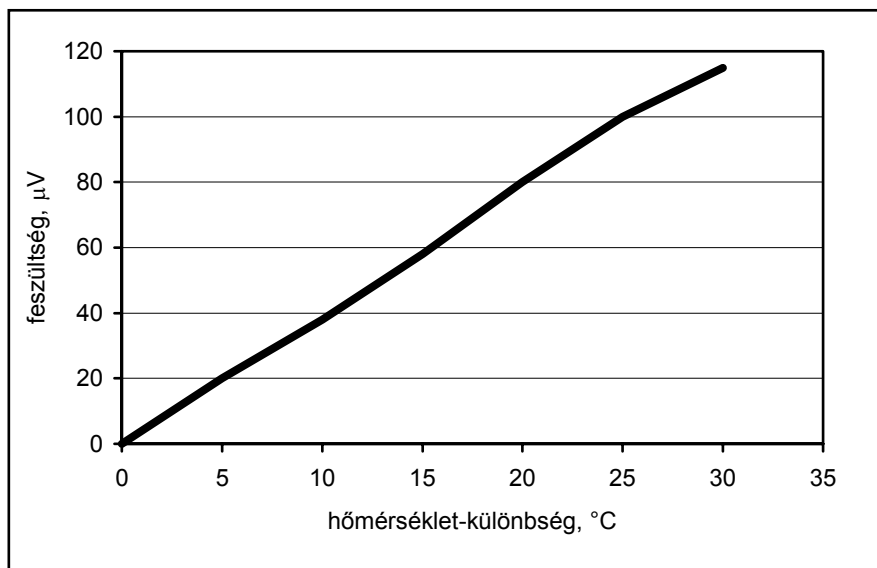
Koromrészecskékkel töltött szilikon mint rugalmas termoelektromos anyag

A hőelektromos jelenség során termikus és elektromos energia kölcsönösen alakulhat át egymásba. Nevezik Seebeck-effektusnak is, amelynek során a hőmérséklet-gradiens a termoelektromos anyagban villamos feszültséget hoz létre. Ezt az effektust fel lehet használni hőmérséklet-érzékelésre, de villamos áram generálására is. A Seebeck-együttható vagy termoelektromos együttható azt mutatja meg, hogy egységnyi hőmérséklet-gradiens hatására mekkora feszültség jön létre. A termoelektromos cellák falánál fellépő (mechanikai eredetű) termikus feszültség befolyásolja a hőkontaktus jóságát, de a cella tartósságát is. A (mechanikus) termikus feszültség csökkentésére rugalmas anyagot szoktak használni a cellák falánál, de ez csökkenti a hőáramlás hatékonyságát, ezért legjobb az lenne, ha maga a termoelektromos anyag lenne rugalmas. A fémekben kisebb mechanikai feszültség alakul ki, mint a félvezetőkben, de a fémek Seebeck-együtthatója általában jóval kisebb, mint a félvezetőké, és érzékenyebbek a korrózióra is. A műanyagok többnyire még a fémeknél is rugalmasabb összeköttetést biztosítanak, de mivel szigetelők, gyakorlatilag semmilyen Seebeck-effektust nem mutatnak. A műanyagok és gumik vezetővé tételével eddig is sokan foglalkoztak, de az anyagukban vezető polimerektől eltekintve nem nagyon vizsgálták az így létrejött kompozitok termoelektromos jellemzőit.

Korommal töltött szilikonokat eddig is alkalmaztak elektromágneses (EMI) árnyékolásra és sztatikus töltések levezetésére. Ha pl. rugalmas és árnyékoló tömítések készülnek ilyen anyagból, azok a védett elektronika hőtermelése folytán hőgradiensnek is ki vannak téve. A hőgradiens hatására viszont feszültség termelődhet, és ez befolyásolhatja magának a mikroelektronikának a működését is, pl. a szigetelési ellenállást. Ezért megvizsgálták a St. Gobain

cég COHRIlastic EC-102 jelzésű, metil-fenil-szilikon mátrixot és 25 %(m/m) kormot tartalmazó kompozitjának termoelektromos viselkedését.

A lemez alakú próbatest síkjára merőleges irányban hoztak létre hőmérséklet-gradienst. A jó érintkezést felfestett ezüstelektrodokkal biztosították. A meleg oldal hőmérséklete 24 °C és 70°C között, a hideg oldalé 24 °C és 38 °C között változott. A fajlagos térfogati ellenállás a mérés irányában 2,3 ohm.cm volt. A mért értékek trendvonalát a 3. ábra mutatja. A meredekségből kiszámított Seebeck-együttható a (rézhez képest) +4,0 $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$, amiből a réz termoelektromos tényezőjét levonva a kompozitra +2,0 $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ értéket kaptak. Ez összehasonlítható más kormokon vagy szén-szén kompozitokon mért értékekkel.



3. ábra A korommal töltött szilikonlemez alja és teteje között mérhető potenciálkülönbség trendvonala a hőmérséklet-különbség függvényében

A fenti eredmények azt mutatják, hogy a finom eloszlású vezető anyagot tartalmazó műanyagkompozitok új és a gyakorlat szempontjából is fontos tulajdonságokkal rendelkeznek, ami indokoltá teszi további vizsgálatukat és fejlesztésüket.

(Bánhegyiné Dr. Tóth Ágnes)

Carotenuto, G.: Chemical reactivity of hyperfine metals embedded into polymeric matrices. = Polymer News, 27. k. 10. sz. 2002. p. 339–349.

Kowalik, D. P.; Chung, D. D. L.: Carbon black filled silicone as a compliant thermoelectric material. = Journal of Reinforced Plastics and Composites, 21. k. 17. sz. 2002. p. 1587–1590.