

Többfalú szén nanocsövek elektrokinetikai potenciálja és szuszpenzióinak állandósága elektrolit oldatokban

BÁRÁNY Sándor^{a,*}, MANILO Maryna^b és SZALAI Adrienn^c

^aMiskolci Egyetem, Kémiai Tanszék, 3515 Miskolc- Egyetemváros, Magyarország,

^bKárpátaljai II. Rákóczi Ferenc Magyar Főiskola, Kémiai Tanszék, Kossuth L. tér 6, Beregszász, Ukrajna

^cUkrán TA Biokolloidok Kémiaja Kutatóintézete, Vernadsky blvd. 42, 03142, Kijev, Ukrajna

^eMiskolci Egyetem, Egészségügyi Kar, 3515 Miskolc- Egyetemváros, Magyarország

1. Bevezetés

Az utóbbi években a szén nanocsövek (CNT) kutatása egyre nagyobb figyelmet kap, köszönhetően olyan tulajdonságaiknak, mint az egyedi szerkezet, az ebből következő mechanikai szilárdság, ami kitűnő hő-és elektromos vezetéssel és kis sűrűséggel párosul. A CNT már megvalósított és lehetséges alkalmazási területei széles skálán mozognak. Ezekhez sorolható a hidrogén tárolása, katalizátor-hordozóként, adszorbensként, töltőanyagként, karbon-fém, és karbon-polimer kompozitként,¹⁻³ szűrő membránként való alkalmazásuk a víztisztításban, illetve tengervíz sótalanítása során stb.⁴⁻⁶ Szén nanocsövek előállításának, tulajdonságainak és alkalmazási lehetőségeinek kérdéskörét Kónya Z., Bíró L., Hernádi K. B.Nagy J. és Kiricsi I. kitűnő monográfiája tárgyalja.⁷

A CNT gyakorlati alkalmazása sok esetben megköveteli jól diszpergált, aggregátumokat nem tartalmazó és jól stabilizált nanocsövek előállítását. A finoman diszpergált szén nanocső-szuszpenziók ígéretes anyagok új típusú szenzorok, bioszenzorok, membránok, mikroelektronikai berendezések gyártásában. A CNT felületi tulajdonságait, többek között nedvesíthetőségét, töltéssűrűségét, és aggregálódásra való hajlamát a nanocsövek felületén lévő funkcionális csoportok kémiai természetű és száma határozza meg. A diszpergált (nano) részecskék felületi töltésének és aggregatív állandóságának fontos jellemzője ezek elektrokinetikai potenciálja. Az irodalomban számos, többségükben szórványos adat található a szén nanocsövek elektrokinetikai potenciálját illetően.

Peng X. és társai⁸ kimutatták, hogy salétromsav által oxidált felületű CNT vizes szuszpenzióinak állandósága korrelál a nanocsövek (negatív) ζ -potenciál értékével. Érdekes módon AlCl_3 jelenlétében (0,1 mmol/dm³ koncentrációig) nem figyelték meg a CNT felületének áttöltését. Raush J. és mások⁹ meghatározták kiinduló és -COOH, -NH₂ és -OH csoportokkal funkcionizált CNT elektrokinetikai potenciálját (áramlási potenciál módszerrel) és stabilitását nemionos, anionos és kationos tenzidek jelenlétében. A közeg „természetes” pH értékeinél (4,7-6,5) a minták negatív töltést hordoztak, és a felületi töltés, valamint ζ -potenciál értékek az alábbi sorrendben növekedtek: kiinduló CNT<NH₂-val funkcionizált CNT \approx OH-funkcionizált CNT<COOH-funkcionizált CNT. Tantra R., Schulze P. és Quincey P.¹⁰ vizsgálták CNT szuszpenziók koncentrációjának 0,4 és 0,022 tömeg % közötti változásának hatását a

nanocsövek elektrokinetikai potenciáljára és kimutatták, hogy ennek értéke a -53,0 mV és -58,0 mV közötti tartományban állandó marad. Hai C., Fuji M., Watanabe H. és mtsai¹¹ Zetasizer Nano műszerrel mérték funkcionizált CNT ζ -potenciálját a közeg pH értékének függvényében. Kimutatták, hogy a nanoszálak izoelektromos pontja pH 4,2-nek felel meg és a ζ -potenciál pH-tól való függése pH 4,0 és 8,0 között maximumot mutat, átölelve a +15,0 és -60,0 mV közötti értékeket, függően a felület oxidáltságának fokától. Ma P.C. és tsai¹² vizsgálták UV sugarakkal, illetve ózonnal kezelt többfalú CNT diszpergálhatósága, oxigéntartalma és elektrokinetikai potenciálja közötti összefüggést. A nanocsövek ζ -potenciálja -24,6 mV-nak adódott a kezelés hatására képződött, -OH és -COOH csoportok disszociációjának köszönhetően. Mint várható volt, a felület töltéssűrűségének növelésével a CNT elektrokinetikai potenciálja emelkedett. Korrelációt figyeltek meg a CNT szuszpenziók állandósága és a nanocsövek ζ -potenciálja abszolút értéke között. Hasonló következtetésre jutottak Vanyorek L., Mészáros R. és Bárány S.,¹³ akik részletesen vizsgálták különböző oxidáló savakkal és elegyeivel funkcionizált N-dópolált szén nanocsövek elektrokinetikai potenciáljának függését az oldat pH-jától, valamint egy-, két- és háromértékű ellenionok koncentrációjától. A fő következtetés abban összegezhető, hogy a CNT viselkedése külső elektromos térben megegyezik a hidrofób részecskék elektroforézisének törvényszerűségeivel.

Elektrokinetikai méréseket alkalmaztak kationos tenzidek adszorpciója mechanizmusának tanulmányozására többfalú karbon nanocsövek felületén.¹⁴ Ezek adszorpciója növelte a CNT pozitív előjelű ζ -potenciálja értékét 54,0 mV-ig, ami meggátolta a nanocsövek aggregációját vizes közegben. Erősen savas (pH<4,0) és erősen lúgos (pH>10,0) oldatban az elektrokinetikai potenciál jelentősen csökkent, ami nem kapott magyarázatot.

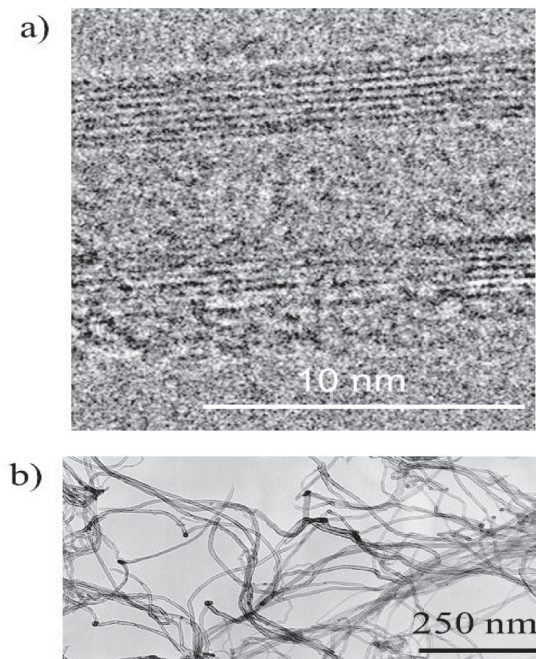
Kevés adat áll rendelkezésünkre a CNT diszperziók stabilitását illetően. A szén nanocsövek diszpergálhatósága vizes közegben felületük oxidálásával,¹⁵ tenzidek,¹⁶ polimerek¹⁷ vagy nanorészecskék¹⁸ adszorpciója révén valósítható meg. Töltéssel rendelkező felületi funkcionális csoportok beépítése növeli a szálak közti elektrosztatikus taszítóerők nagyságát, míg az adszorbeált makromolekulák vagy kolloidok a nanocsövek sztérikus stabilizálásában, illetve újbóli aggregálódásuk meggátolásában játszanak döntő szerepet.

* e-mail: akmsab@uni-miskolc.hu

Kutatásunk célja többfalú szén nanocsövek vizes szuszpenziójának elektromos térben megvalósuló viselkedésének részletes vizsgálata, illetve összefüggések keresése a CNT elektrokinetikai potenciálja és aggregatív állandósága között különböző elektrolitok jelenlétében.

2. Anyagok és módszerek

Munkánkban szervesanyag gőzfázisból kicsapatott (catalytic chemical vapour deposition -CCVD) módszerrel előállított többfalú szén nanocsövek viselkedését vizsgáltuk. A nanocsöveket az Ukrán TA Institute of Surface Chemistry (Kijev) kutatóintézet kísérleti üzemében szintetizálták propilén gőzfázisban megvalósított katalitikus pirolízise útján szilícium-dioxid felületre felvitt alumínium, vas-, és molibdén-oxid elegy katalizátor jelenlétében. A terméket sósav és ammónium difluorid oldatokban forralással, majd kétszer desztillált vízzel való átmosással tisztítottuk. Az így nyert termék néhány mikrométer hosszúságú fonal alakú nanocsövek agglomerátai. Az amorf és egyéb típusú szén tartalma nem haladta meg az 5 %-t, a hamutartalmuk pedig az 1 %-t. A CNT külső átmérője - 10-20 nm, a szálak hossza 5-10 μm . A minta grafitrétegeinek száma 6-8, a BET fajlagos felülete 254 m^2/g . Röntgen fotoelektron spektroszkópiai mérések adatai szerint a nanocsövek felületén 0,6 atom % oxigén található. Ebből a fenol-és hidroxil csoportok aránya 49,1 %, a karbonil és kinon csoportok aránya 17,2 %, a karboxil és éter csoportok aránya szintén 17,2 %, valamint a karbonátok és adszorbeált CO és CO₂ arány pedig 16,5 %. Az alkalmazott nanocsövek (egy izolált cső és a nanoszálak) TEM képei az 1. ábrán láthatók.



1. Ábra. A vizsgált izolált karbon nanocső (a) és nanoszálak (b) nagyfelbontású TEM felvételei.

Az elektrokinetikai méréseket a Zetasizer Nano ZS (Malvern, UK) műszerrel végeztük szobahőmérsékleten a külső elektromos tér 6-15 V/cm feszültségénél. A 0,01 %-os hígított CNT szuszpenziót a mérések előtt 30 percig ultrahang fürdőben (frekvencia 35 kHz) kezeltük.

A nanocsövek túlnyomó többsége jól diszpergálódott és nem ülepedett ki néhány tíz perc időtartam alatt. A CNT egy része (kb. 20-25 %) nem nedvesedett vizes oldatban és az oldat felületén halmozódott fel. A mérésekhez a szuszpenzió közepső részéből pipettával vettünk ki szuszpendált részecskéket. A műszer programja alapján az elektroforetikus mozgékonyságok ζ -potenciál értékekre a klasszikus Smoluchowski-féle egyenlet alapján lettek átszámolva. Ez azzal indokolható, hogy (1) a vizsgált rendszerben az elektromos kettősréteg (EKR) vastagsága jelentősen kisebb a nanoszálak méreténél, azaz a kettősréteg polarizációjának szerepe elhanyagolható¹⁹ és (2) számunkra nem a ζ -potenciál abszolút értékei fontosak, hanem ezen értékek relatív változásai különböző adalékok hatására. A feltüntetett ζ -potenciál értékek 3-5 független mérés átlaga, melyek közötti eltérés általában nem haladta meg az 5 %-t. Vizsgáltuk sav, lúg, egy-, két- és háromértékű ellenionokat tartalmazó elektrolitok hatását a CNT elektrokinetikai potenciáljának értékére.

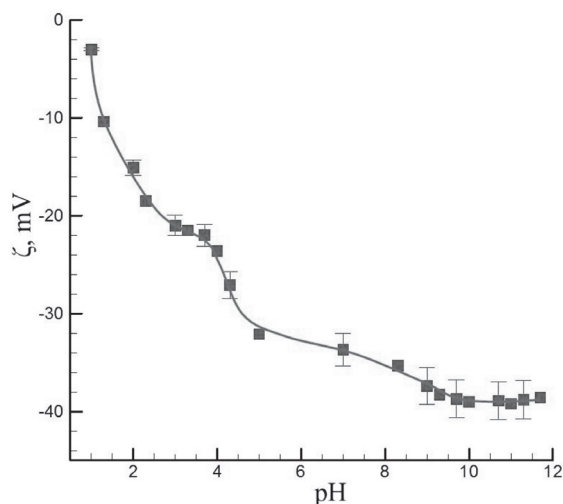
Az aggregációs kísérleteket átfolyásos rendszerben, Photometric Dispersion Analyzer PDA-2000 (Rank Brothers Ltd, UK) műszerrel végeztük 30 percig ultrahanggal kezelt szuszpenziókkal, az alábbiak szerint. 50 cm^3 szuszpenziót főzőpohárban mágneses keverővel kevertünk (általában 150 fordulat/perc sebességgel), majd hozzáadtuk a kívánt töménységű elektrolit-oldatot és azonnal megkezdtük az aggregáció mértékét jellemző R paraméter regisztrálását. Ebből a célból a főzőpohár a műszer mérőegységével egy 2 mm belső átmérőjű áttetsző hajlékony műanyag csővel volt összekötve, amin keresztül a szuszpenziót perisztaltikus pumpa segítségével cirkuláltattuk. A mérőegység érzékeny fotodiód segítségével állandóan méri az áthaladó szuszpenzió 1 mm^3 térfogatának fényáteresztő képességét, a fényjelet elektromos jellé konvertálva. A fényjel két komponensből tevődik össze: egy nagy állandó fluxusból (dc), ami az áteresztett fény átlag-intenzitását és megfelelően a szuszpenzió zavarosságát jellemzi, valamint egy változó, fluktuáló fluxusból (ac), ami a megvilágított térfogatban fellépő részecskeszám változásból ered. Gregory és mások^{20,21} kimutatták, hogy a fluktuáló jel amplitúdója négyzetgyökének átlagértéke (rms) jellemzi a szuszpendált részecskék átlagszámát és méretét, és ennek változásai sokkal hamarabb regisztrálhatók, mint az aggregáció első vizuálisan látható jelei. A műszer regisztrálja a szuszpenzió rms és rms/dc aránya (= R dimenzió nélküli paraméter) értékeit. Az aggregáció mértéke, illetve az aggregátumok mérete arányos a mért R értékkel. Az aggregáció meghatározásának érzékenysége ezzel a módszerrel két nagyságrenddel haladja meg a konvencionális, zavarosság-mérésen alapuló módszerek érzékenységét.

3. Eredmények és értékelésük

3.1. Elektrokinetikai potenciál

A 2. ábrán bemutatjuk a szén nanocsövek elektrokinetikai potenciáljának változását a szuszpenzió pH értékének függvényében. Az utóbbit híg HCl és KOH oldatok adagolásával szabályoztuk. Látható, hogy a CNT minta (negatív) elektrokinetikai potenciálja a pH csökkenésével jelentősen csökken, de a felület áttöltése nem figyelhető meg. Ez valószínűleg bizonyos mennyiségű erős vagy

közepesen erős savas felületi funkciós csoport jelenlétére utal. Ugyanakkor más CNT mintáknál erősen savas közegben a felület pozitív ζ -potenciált mutatott, a legtöbb szerző szerint az izoelektromos pont pH 4,0 tartományra esett^{11,13} Vizes szuszpenzióban a szén nanocsövek a pH-val növekvő negatív töltést kapnak a felületi gyenge savas csoportok emelkedő disszociációjának következtében.



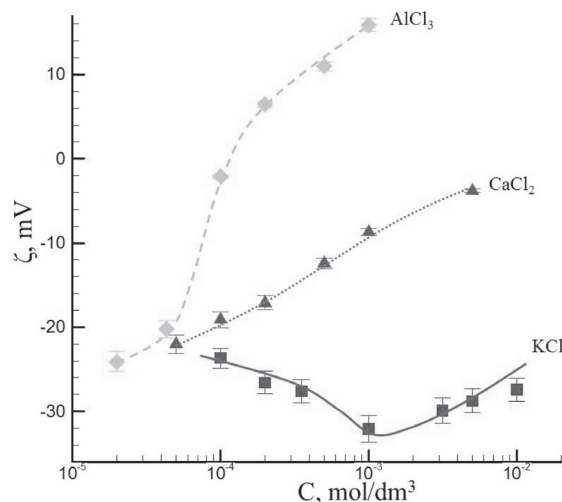
2. Ábra. A CNT elektrokinetikai potenciáljának függése a közeg pH-tól.

A $\text{pH}(\zeta)$ függvény nem monoton, ugrásszerű változásai nyilvánvalóan a különböző erősségű felületi savas csoportok különböző pH-nál megfigyelhető disszociációjára utal.

A 3. ábra illusztrálja az egy-, két- és háromértékű ellenionokat tartalmazó elektrolitok növekvő C koncentrációjának hatását a CNT elektrokinetikai potenciáljára. A KCl oldat adagolása először a ζ -potenciál abszolút (negatív) értékének több mint másfélszeres növekedéséhez (-19 mV-tól -32 mV-ig), majd újbóli csökkenéséhez vezet.

Hasonló, 1-1 elektrolit jelenlétében maximumot mutató $\zeta(C)$ összefüggéseket megfigyeltünk számos diszperz részecske (latexek, fémoxidok, fémszulfidok, agyagásványok, baktériumsejtek), illetve olaj/víz emulziócspepek elektroforézise során.^{19,22,23,24} A ζ -potenciál maximuma leggyakrabban a 10^{-4} - 10^{-3} mol/dm³ sótartalomra esik.²³ Nézetünk szerint, a részecskék ismertett viselkedését két, ellentétes irányba ható tényező határozza meg. 1. kis ionerősségeknél az EKR külső elektromos térben bekövetkező polarizációja és ez által indukált dipólus kölcsönhatása magával a térrel (ennek csökkenő hatása az ionerősséggel növeli a ζ -potenciál értékét). 2. az elektrolit-koncentráció növelése az EKR zsugorodása következtében csökkenti a zéta potenciált (a maximum utáni tartományban ez az effektus túlkompenzálja az elsőt, azaz indukált dipólus hatását).²³ Megjegyzendő, hogy a maximumot mutató $\zeta(C)$ függvények kis elektrolit koncentrációknál figyelhetők meg, melyeknél jelentős a felületi vezetőképesség aránya a diszperzió elektromos vezetésében.^{19,22,23,24} Ilyen típusú viselkedést akkor tapasztalunk, ha a mért mozgékonyág értékekből a ζ -potenciált az EKR polarizációjának figyelembevétele nélkül számoljuk (a Smoluchowski vagy Hückel képletek alapján). Kimutattuk,^{23,24} hogy az EKR hidrodinamikailag mozgékony diffúz része polarizációjának figyelembevétele (Wiersema szerint) csökkenti a $\zeta(C)$

görbék maximumának nagyságát, míg az EKR teljes diffúz rétege polarizációjának beszámítása (Dukhin-Semenihin szerint) az említett maximum eltűnéséhez vezet.



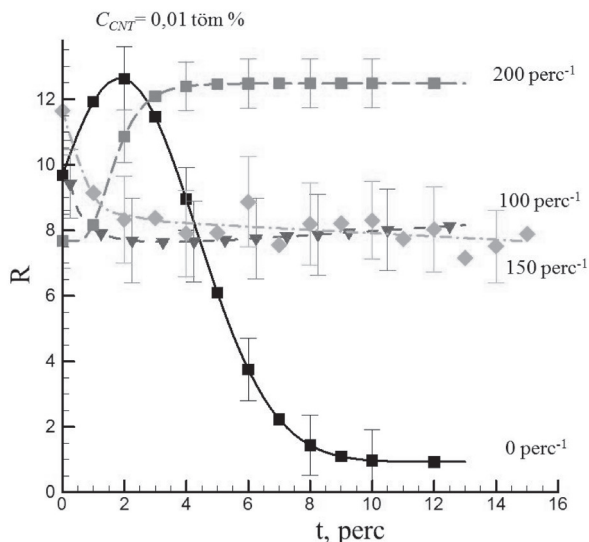
3. Ábra. A CNT elektrokinetikai potenciáljának függése a szuszpenzióba bevitt elektrolitok koncentrációjától.

Az elvárásoknak megfelelően, a kétértékű ellenionokat tartalmazó CaCl_2 koncentrációjának emelése a ζ -potenciál jelentős csökkenéséhez, a háromértékű kationt tartalmazó AlCl_3 adagolása pedig a felület áttöltéséhez vezet (3. ábra).

Összességében tehát elmondható, hogy a szén nanocsövek viselkedése elektromos térben megfelel a legtöbb hidrofób kolloid elektroforézise során megfigyelt törvényszerűségnek.

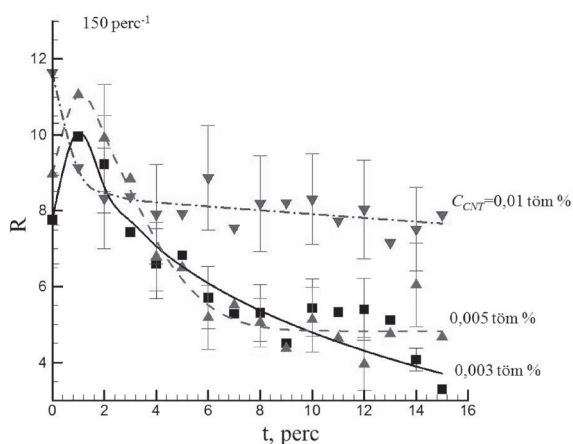
3.2. A CNT szuszpenziók állandósága

A szén nanocső szuszpenziók vizes közegben instabilak, köszönhetően a szénszálak közötti erős hidrofób vonzóerők jelenlétének. Tanulmányunkban vizsgáltuk CNT vizes szuszpenzióinak állandóságát a mechanikai keverés intenzitása, a szilárd fázis töménysége és a hozzáadott elektrolitok koncentrációjának függvényében.



4. Ábra. CNT szuszpenzió aggregálódása mértékének időbeni változása különböző keverési sebességeknél (feltüntetve). A nanocsövek koncentrációja 0,01 tömeg %.

A 4. ábra bemutatja a CNT aggregálódása mértékének, illetve a képződő aggregátumok méretének időbeni változását (amit az R értékének változásával jellemezünk) a nanocsövek 0,01 tömeg %-os szuszpenziójában, különböző G keverési sebességek mellett. A mérések előtt a szuszpenziót ultrahanggal kezeltük, ami előidézte a CNT szálak nyalábokból való szétválását. Látható, hogy keverés nélkül a szuszpenzió előállítását követően egy-két percen belül nagyméretű, gyorsan kiülepedő aggregátumok képződnek. Ennek köszönhetően az R értéke jelentősen csökken. A szuszpenzió 80, 100 és 150 perc⁻¹ sebességű keverése aránylag stabil aggregátumok képződéséhez vezet: az R értéke 13-15 perc keverés alatt is változatlan (R kb.8) marad. Itt megemlítenéd, hogy jelentős keverési sebességeknél ($G > 200$ perc⁻¹) az aggregátumok mérete meghaladja a műszer mérési határát (R kb. 12).



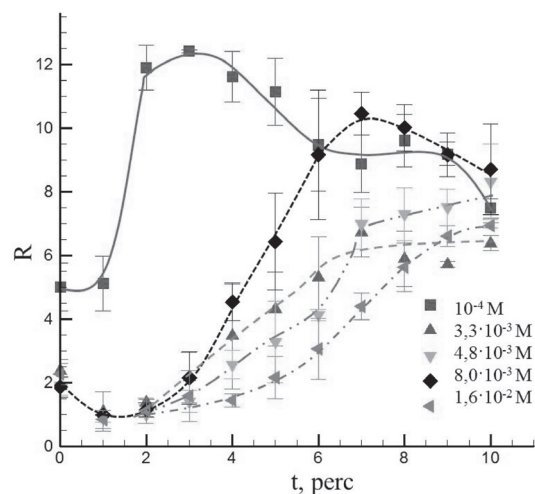
5. Ábra. Különböző töménységű (feltüntetve) CNT szuszpenzió aggregálódása mértékének időbeni változása optimális keverési sebesség (150 perc⁻¹) mellett.

Kísérleteink azt mutatják, hogy stabil, több órán keresztül nem ülepedő szuszpenziók 150 perc⁻¹ keverési sebesség mellett 0,003 – 0,005 tömeg % CNT tartalmú vizes oldatban képződnek. Az említett G és C_{CNT} értékeknél az R-el jellemzett aggregálódás értéke jól mérhető a PDA műszerrel (5. ábra).

Vizsgáltuk továbbá különböző elektrolitok hatását a CNT szuszpenziók aggregatív állandóságára. A 6. ábra bemutatja az aggregáció mértékét jellemző R értékének időbeni változását a szuszpenzióhoz adott KCl különböző tartalma mellett. A kísérletek átfolyásos rendszerben, a szuszpenzió keverése nélkül történtek. Látható, hogy széles koncentráció tartományban (10^{-4} M – $1,6 \cdot 10^{-2}$ M), a hozzáadott só az első 1-2 percen csökkenti az R nagyságát, azaz a nanocsövek de-aggregációjához vezet.

Elképzelhető, hogy az adszorbeálódó hidratált ellenionok (kationok) behatolása a CNT kötegek szálai közé szétfeszítő nyomást fejt ki, a szálak szétválása mintegy csökkenti az aggregációt, azaz R mértékét. A későbbiekben az elektrolit hatására bekövetkező az R emelkedésével járó és várható aggregálódás. Ugyanakkor az R minimuma után a só-koncentráció növelése nem növeli, hanem – fordítva –

csökkenti az aggregáció mértékét (6. ábra). Ez megfigyelhető a folyamat különböző időszakában, pl. az aggregálódás 4-10 percében (6. ábra).

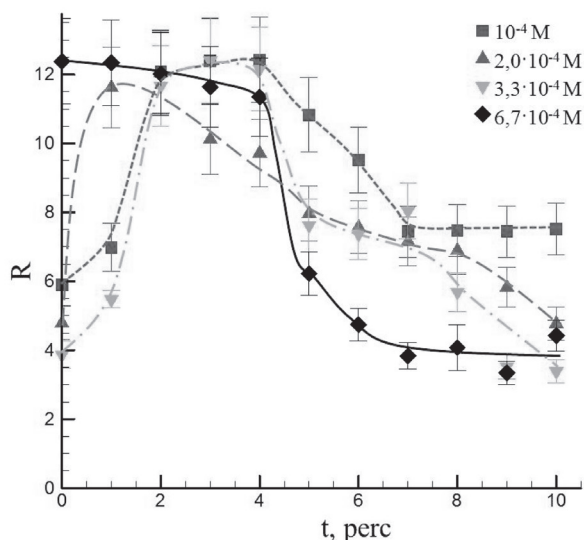


6. Ábra. CNT szuszpenzió aggregálódása mértékének időbeni változása különböző KCl koncentrációknál (feltüntetve). A nanocsövek koncentrációja 0,003 tömeg %, keverés nélkül.

Hasonló anomália figyelhető meg növekvő $CaCl_2$ koncentráció esetében is (7. ábra), azaz az R értékek csökkenése a folyamat első perceiben. Mint várható volt, a kétértékű ellenionok jelenlétében az R(t) görbék felfutása meredekebb, kisebb koncentrációknál és gyorsabban következik be, mint 1-1 elektrolit esetében. Ez a koaguláció igen hatékony és gyors lefolyására utal. Kb. $7 \cdot 10^{-4}$ M $CaCl_2$ hozzáadása a CNT azonnali aggregációját, nagyméretű aggregátumok képződését ($R=12$) eredményezi (7. ábra). Az R(t) függvények maximuma után megfigyelhető R csökkenést a képződött nagyméretű aggregátumok kiülepedésével magyarázzuk.

Első közelítésben korreláció figyelhető meg a nanoszálak elektrokinetika potenciálja és aggregatív állandósága között: intenzív aggregáció figyelhető meg $8 \cdot 10^{-3}$ M KCl és 10^{-4} M $CaCl_2$ tartalmaknál (6. és 7. ábra), azaz a ζ -potenciál kb. 20-25 mV értékeinél (3. ábra), ami megfelel a klasszikus elképzeléseknek és a CNT elektrosztatikus erők általi stabilizációjára utal.

Összegezve a fenti eredményeket, arra az első pillantra szokatlan megfigyelésre hívjuk fel a figyelmet, hogy széles elektrolit-koncentráció tartományban a KCl és $CaCl_2$ tartalom növelése nem növelte, hanem csökkentette a karbon nanocsövek aggregációjának mértékét. Nézetünk szerint ez azzal hozható összefüggésbe, hogy a CNT szálak felületén a töltések eloszlása nem egyenletes, egyes szálakon több, másokon kevesebb funkcionális csoport jön létre, tehát ezek különböző töltéssel és felületi potenciállal rendelkeznek. Az ilyen részecskék (szálak) közötti heterokoaguláció során egyes esetekben megfigyelhető a Schulze-Hardy szabály fordítása, azaz az elektrolit-koncentráció növelésével bekövetkező aggregálódás-csökkenés. A jelenséget a részecskék között ható vonzó- és taszítóerők előjelének megváltozásával hozták összefüggésbe.²⁵



7. Ábra. CNT szuszpenzió aggregálódása mértékének időbeni változása különböző CaCl_2 koncentrációknál (feltüntetve). A nanocsövek koncentrációja 0,003 tömeg %, keverés nélkül.

Köszönetnyilvánítás

A kutatás az MTA és az Ukrán TA közötti bilaterális együttműködési projekt keretében lett megvalósítva. Köszönettel tartozunk Prof. Kartel N. akadémikusnak (Ukrán TA) a karbon nanocső minták előállításáért és rendelkezésünkre való bocsátásáért.

A közlemény tartalmát ismertettük az MTA Kolloidkémia és Nanotechnológia Munkabizottság 2015. november 6-án megtartott ülésén.

Hivatkozások

- Xie, X.L.; Mai, Y.W.; Zhou, X.P. *Mat. Sci. Eng. R* **2005**, *49*, 89-98.
- Moniruzzman, M.; Winey, K.I. *Macromolecules* **2006**, *39*, 5194-5202.

Electrokinetic potential and stability of multiwalled carbon nanotubes suspensions in electrolyte solutions.

Carbon nanotubes (CNT) represent great interest due to their unique structural and transporting properties, such as high tensile strength modulus, electrical and thermal conductivities alongside with low density. CNTs are also suitable for preparation of carbon-based catalysts, adsorbents and composites. The technical application of nanotubes in many cases requires usage of highly dispersed and stabilized CNTs, without bundles or large aggregates. Well dispersed suspensions of CNTs are promising materials for preparation of new type of sensors and biosensors, membranes, microelectronic devices, etc.

The surface properties of CNTs, in particular their wettability, surface charge density, aggregation stability is determined by the nature and number of surface functional groups. Important characteristic of these parameters is the electrokinetic potential. A

- Ma, P.C.; Siddiqui, N.A.; Marom, G.; Kim, J.K. *Composites A* **2010**, *41*, 1345-1352.
- Dumee, L.; Germain, V.; Sears, K., et al. *J. Membrane Sci.* **2011**, *376*, 241-247.
- Ludovic, F.; Dumee, L.; Sears, K. et al. *J. Membrane Sci.* **2010**, *351*, 36-43.
- Dumee, L.; Sears, K.; Schultz, J. et al. *Desalination and Water Treatment* **2010**, *17*, 72-79.
- Kónya Z.; Bíró L.; Hernádi K.B.; Nagy J. és Kiricsi I. Szén nanocsövek előállítása, tulajdonságai és alkalmazási lehetőségei. A kémiai újabb eredményei. **2011**, Bp. Akadémiai Kiadó, 131-299.
- Peng, X.; Jia, J.; Gong, X.; Luan, Z.; Fan, B. *J. Hazard. Materials* **2009**, *165*, 1239-1245.
- Rausch, J.; Zhuang, R.C.; Mader, E. *Composites A* **2010**, *41*, 1038-1047.
- Tantra, R., Schulze P., Quincey, P. *Particology* **2010**, *8*, 279-288.
- Hai, C.; Fuji, M.; Watanabe, H. et al. *Colloids a. Surf. A.* **2011**, *381*, 70-73.
- Ma, P.C.; Siddiqui, N.A.; Mader, E.; Kim, J.K. *Composite Sci. and Techn.* **2011**, *71*, 1644-1651.
- Vanyorek L.; Mészáros R.; Bárány S. *Colloids a. Surf. A.* **2014**, *448*, 140-146.
- Chen, L.; Xie, H.; Li, Y.; Yu, W. *Colloids a. Surf. A* **2008**, *330*, 176-179.
- Minghua, L.; Huang, C.P. *Carbon* **2010**, *48*, 4527-4534.
- Li, C.; Schaffer, A.; Vereecken, H.; Heggen, M.; Ji, R.; Klumpp, E. *J. Environ. Sci.* **2013**, *25*, 466-472.
- Ju, L.; Zhang, W.; Wang, X.; Hu, J.; Zhang, Y. *Colloids a. Surf. A* **2012**, *409*, 159-166.
- Loginov, M.; Lebovka, N.; Vorobiev, E. *J. Colloid Interface Sci.* **2012**, *365*, 127-136.
- Dukhin, S.S.; Derjaguin, B.V. Electrokinetic phenomena, In: E.Matijevic (Ed.) *Surface and Colloid Sci.*, vol. 7, New York, Toronto, Wiley, **1974**.
- Gregory J. *J. Colloid Interface Sci.* **1985**, *105*, 357-371.
- Bárány S.; Gregory J. *Colloid. J.* **1996**, *58*, 13-18.
- Lyklema, J. *Fundamentals of Interface and Colloid Science, vol. II*, London-San Diego-New York, etc.: Academic Press, **1995**.
- Bárány, S. *Advances in Colloid Interface Sci.* **1998**, *75*, 45-75.
- Baran A.A.; Dudkina L.M.; Soboleva N.M. *Colloid J.* **1981**, *43*, 211-219.
- Chernoberezhskii Yu.M.; Golikova E.V. In: Elektropoverhnostnie javlenija v dispersnih sistemah. Moskva: Nauka Kiadó, **1972**, 170-172.

short survey of the literature data on the ζ -potential of CNTs and its relationship with the stability of nanotube suspensions is given.

In this paper, the electrokinetic potential and aggregation stability of suspension of multi-walled carbon nanotubes prepared by CVD method from propylene in the presence of iron and molybdenum oxides mixture catalyst was studied. The amorphous carbon and ash content did not exceed 5 % and 1 % in the sample, respectively. The length of CNT fibers was 5-10 microns, outer diameter - 10-20 nm, the number of graphite sheets - 6-8, the BET surface - 254 m^2/g . According to X-ray photoelectron spectroscopy, the surface contained phenol and hydroxyl groups (49.1 %), carbonyl and quinone groups (17.2 %), carboxyl and ether groups (17.2 %) and adsorbed carbonate, CO and CO_2 (16.5 %).

The electrokinetic potential of nanotubes was measured using Zetasizer Nano ZS device, at electric field gradient 6-15 V/cm. The electrophoretic mobility values were converted into ζ -potential

using the classical Smoluchowski formula. The degree of aggregation of CNTs was determined by Photometric Dispersion Analyzer PDA-2000 in a flow system. Before measurement the suspensions were subjected to ultrasonic treatment at 35 kHz during 30 minutes.

It has been shown that in the pH interval 4-12 an increase of pH gives a rise to the absolute (negative) value of the ζ -potential due to increasing dissociation of the weak surface acidic functional groups. The behaviour of carbon nanotubes in electric field corresponds to that of lyophobic colloids: with increasing concentration (C) of KCl in the suspension, the ζ plots revealed a maximum; addition of CaCl_2 gave a considerable decrease of the ζ -potential, whereas increasing amounts of AlCl_3 resulted in the change of the sign of nanotubes charge. The maximum on $\zeta(\text{C})$ plot for 1-1 electrolyte was explained by operating in opposite way two effects: decreasing contribution of the electric double layer polarization into electrophoretic mobility and compression of this layer with an increase of the ionic strength of the medium.

Using measurements of fluctuation of the intensity of transmitted light, the time evolution of the degree of aggregation of CNT suspensions on the solid content, stirring intensity and electrolytes content in the system have been determined. It has been shown that without stirring large, quickly sedimenting aggregates of CNTs

were formed during the first one-two minutes of the experiment. At stirring (by magnetic stirrer) rates of 100 min^{-1} and 150 min^{-1} , the aggregates were stable in dilute suspensions (0.01 % wt.) during several dozen minutes.

The optimum conditions for preparation of stable within several hours CNT suspensions were determined. These are: suspensions with CNT content of 0.003-0.005 % wt. and stirring the system at rate of 150 min^{-1} .

While studying the effect of electrolytes on the CNTs aggregation, an unusual effect has been observed, namely, a decrease of the degree of aggregation with increasing the KCl and CaCl_2 content in the system. These are illustrated by Figs. 6 and 7 (see text) which show the time dependence of the R values (that characterises the size of aggregates formed) at different electrolyte contents. It was observed that addition of electrolytes in a wide concentration interval ($10^{-4} \text{ M} - 1.6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ for KCl) gives a decrease of the R during the first minutes of the process, i.e. results in de-aggregation of nanotubes. We explained this effect by adsorption of hydrated counter-ions (cations) which can cause a disjoining pressure helping to separate the CNT fibres from the bundles. A decrease in the degree of aggregation (lowering the R values) with increasing the salt concentration was explained by heterocoagulation of carbon nanotubes having different surface charge and potential (inversion of the Schulze-Hardy law).