

## OTKA 76125 projekt záró beszámoló

Az OTKA 76125 sz. program keretében vizsgáltuk a különböző módszerekkel előállított aszimmetrikus katalizátor részecskék hatását a képződő szén nanocsövek morfológiájára, hogy mely katalizátorok esetén képződnek spirális szén nanocsövek CVD módszer alkalmazásával. Továbbá vizsgáltuk, hogyan változik a katalizátorok aktivitása a kiindulási átmeneti fémök és katalizátorhordozók függvényében. Az első év során – összhangban a munkatervvel – nikkel, vas, továbbá kétfémes katalizátor részecskék katalitikus aktivitását tanulmányoztuk, 41 db katalizátor mintát teszteltünk acetilénbontásban. A katalizátorkészítési technikát dokumentáltuk, és a kísérleti eredményekről transzmissziós elektronmikroszkópos (TEM) és pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) felvételeket készítettünk, valamint mennyiségileg is jellemeztük a képződött terméket a szénlerakódás és a hozam alapján. A katalizátorszintézisben alkalmaztuk a hagyományos impregnációs módszert (lúgos pH beállítással), de az ammónia-oldattal történő nagyenergiájú nedves őrlés (golyósmalomban) módszere hatékonyabbnak bizonyult a spirális szén nanocső növesztésben [két konferencián előadás formájában került bemutatásra: 1.) D. Fejes, K. Hernádi, NanoLab Workshop 2009, Kustendorf, Szerbia, 2009. , 2.) Fejes D., Hernádi K., XXXII. Kémiai Előadói Napok, Szeged, 2009.]. Továbbá az általunk vizsgált hordozók (13X zeolit, CaCO<sub>3</sub>, szilikagél) közül a 13X zeolit volt eddig a legeredményesebb a spirálképződésben [D. Fejes, Z. Németh, K. Hernádi: React. Kinet. Catal. Lett. Vol.96, No.2, 397-404, 2009.

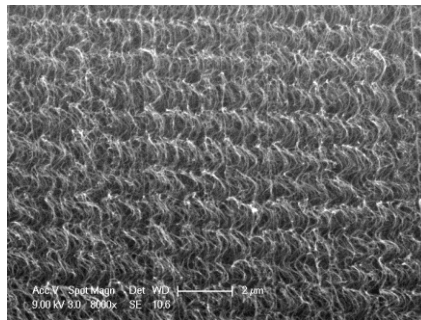
Az alkalmazott katalizátorfémek közül a Fe és a Co, illetve ezek együtt mutattak nagy aktivitást, míg a Ni aktivitása az előbbiektől elmaradt. Törekedtünk a CVD feltételeinek optimalizálására, változtattuk a szintézis hőmérsékletét, de az általánosan alkalmazott szintézishőmérséklete (720°C) megfelelőnek bizonyult. Jelenleg egy újabb katalizátorkészítési módszeren dolgozunk, ahol az aszimmetrikus részecskék kialakítását szelektív kilúgozással kívánjuk elérni. Ez utóbbi témában egy szakdolgozat is készült.

A második év során tovább folytattuk a spirális szén nanocső szelektív növesztésével kapcsolatos kutatásainkat. Tanulmányoztuk a száraz és nedves őrléses katalizátorkészítési technika hatékonyságát spirális szén nanocsövek képződése szempontjából, és az eredmények egyértelműen mutatják a nedves őrlés nagyobb hatékonyságát. A munkatervvel összhangban elvégeztük a nedves őrléses technika őrlési idejének optimalizálását, és jellemeztük az így elkészített katalizátorokat TGA, XRD segítségével. Megvizsgáltuk, hogy az őrlési idővel hogyan változik a CVD módszerrel előállított termék hozama, minősége és a szén nanocsövek átmérője. Továbbá tanulmányoztuk a prekursorok anyagi minőségének és a szintézis hőmérsékletének a hatását is. 2010-ben egy Tudományos Diákköri Dolgozat, egy poszter (Solid State Chemistry) és egy publikáció (Physica Status Solidi, 2010) készült ezen téma keretein belül.

A katalizátorszintézisben általunk már alkalmazott impregnációs és őrléses módszer után szelektív kilúgozással készítettünk aszimmetrikus katalizátor részecskéket és végeztünk segítségükkel CVD szintéziseket. Vizsgáltuk az alkalmazott templát (KNO<sub>3</sub> és NaNO<sub>3</sub>) minőségének és mennyiségének hatását a képződő termékre nézve. Hordozóként minden esetben CaCO<sub>3</sub>-ot használtuk, ez a választás a tisztítás szempontjából előnyös, mivel nem pórusos szerkezetű. A kísérleti eredményekről transzmissziós elektronmikroszkópos (TEM) felvételeket készítettünk, és mennyiségileg is jellemeztük a képződött terméket a

szénlerakódás és a hozam alapján. 2010-ben egy szakdolgozat készült belőle. A katalizátorszintézisben alkalmazott módszerek (impregnálás, száraz őrlés, nedves őrlés) eredményeit összehasonlítottuk és egy poszter formájában prezentáltuk (IWEPNM). Megírásra került egy átfogó tudományos publikáció a spirális szén nanocsövek szintéziséről, szerkezetéről és képződési mechanizmusáról, amellyel egy naprakész összefoglalást kívántunk nyújtani az ezen kutatási területen felhalmozódott tudományos eredményekről [D. Fejes, K. Hernádi: A Review of the Properties and CVD Synthesis of Coiled Carbon Nanotubes, Materials 3, 2618-2642 (2010)].

A harmadik év során tovább folytattuk a spirális szén nanocső szintézisével kapcsolatos kutatásainkat az OTKA 76125 számú program keretében. A harmadik évi munkatervvel összhangban a szénforrások hatását is tanulmányozni kívántuk a keletkező szén nanorészecskék szerkezetére. Az acetilén mellett az etilén hatását vizsgáltuk „water assisted CVD” szintézisben növesztett szén nanocső szőnyegek esetén. Katalizátorként szilícium lapra deponált 10nm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ 3nm Fe réteget használtunk, amelyet a szintézis előtt előkezeltünk egy pH10-es ammónia oldatban. A 750°C-on képződött terméket Scanning Elektron Mikroszkóppal vizsgáltuk: számos paraméter hosszú optimalizálási folyamatának eredményeként egy homogén, 1mm magas, függőlegesen irányított párhuzamos nanocsöveket tartalmazó szén nanocső szőnyeget állítottunk elő (1.ábra), amelynek >90% spirális szén nanocsőből áll. A hosszúság/átmérő arányuk kiemelkedően magas ~60.000:1, a spirálok menetmagassága jellemzően 1µm. Raman mikroszkóppal tanulmányoztuk a spirális és az egyenes (kontroll minta) szén nanocső szőnyegek közötti különbséget, ahol az eredményeink egyértelműen igazolták azt az elméletet, miszerint a spirális nanocsövek több „hibahelyet” tartalmaznak (D band) és kevésbé grafitizáltak (G' band), mint az egyenes nanocsövek. Nanoindenter segítségével megállapítottuk, hogy a spirális szén nanocső alkotta szőnyeg rugalmassági modulusa nagyobb, mint az egyenes szén nanocsövekből álló szőnyegé.



1. ábra: spirális szén nanocső szőnyeg pásztázó elektronmikroszkópos képe

Az OTKA-támogatás elvárásainak megfelelően a létrejött tudományos közlemények tekintetében – figyelmet fordítva a szakterületünkön működő kiadók Open Access gyakorlatára – éltünk az Open Access közzéadási és tárolási módok lehetőségeivel: Felkérés alapján szívesen tettünk eleget a témában egy Open Access Review megírásának (Dóra Fejes and Klára Hernádi: A Review of the Properties and CVD Synthesis of Coiled Carbon Nanotubes. Materials 3, 2010, 2618-2642), melyben egyértelműen napvilágra kerülnek a szűkebb terület nehézségei, illetve az, hogy a téma publikációkkal rendkívül lefedetlen.

A projekt negyedik évében a kén hatását vizsgálatuk a CCVD szintézissel előállított szén nanostruktúrák szerkezetére: Elméleti tanulmányok és a növekedési mechanizmus elképzelések azt vetítik előre, hogy a szén nanocső szintézis során, valamilyen nemfém

atom (N, O, S, P) beépülése a katalizátorba vagy a nanocsövekbe képes spirális szén nanoszerkezeteket létrehozni. S. Motojima munkássága alapján bebizonyosodott, hogy ez a gyakorlatban is megvalósítható, ő szén mikrospirálokat hozott létre hidrogén-szulfid szintézis során való bevitelével. Valószínűsíthető, hogy a bevitt kén a katalizátorba épül bele, anizotróppá téve azt, mely így képes spirálok létrehozására.

Kutatómunkánk során megvizsgáltuk a kén hatását a CCVD szintézissel előállított szén nanostruktúrák szerkezetére, ha a kén szulfid formájában van jelen a katalizátorban, illetve, ha kéntartalmú szerves vegyületet, esetünkben tiofént juttatunk a reakcióterbe szintézis közben.

A kén in-situ, szulfidként a katalizátorban való jelenléte esetén a következő paraméterekkel dolgoztunk: Fémszulfidokból (Ni, Fe, Co szulfidok) egy- és kétfémes katalizátorokat készítettünk alumínium-oxid hordozón úgy, hogy a fém tömegaránya 5% volt a katalizátor teljes tömegéhez viszonyítva. A részecskeméret csökkentést és keverést nagy energiájú őrléssel oldottuk meg, golyósmalomban. A szintézis paraméterei: 400 ml/perc nitrogén, 60 ml/perc acetilén, 30 ml/perc hidrogén, 720 °C-on. A szintetizált mintákat transzmissziós elektronmikroszkóppal (TEM) vizsgáltuk. Eredményként szabálytalan, néhol kamrás szén nanoszálakat kaptunk, melyek nagyon eltértek az ugyanilyen paraméterek mellett, ám szulfid nélküli fém katalizátorokon szintetizált szén nanocsövektől.

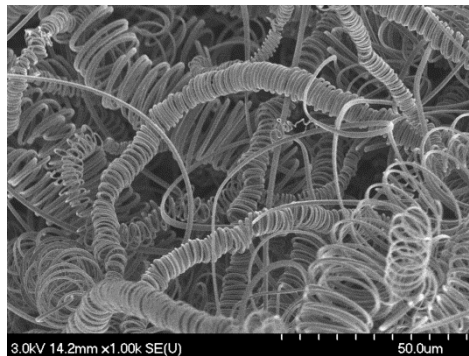
Végeztünk kísérleteket a szintézis közben tiofén bevezetésével 5% nikkal (prekurzor: nikkelnitrát) alumínium-oxid hordozón. A szintézis paraméterei ugyanazok, mint a szulfid katalizátoros szintéziseknél alkalmazott paraméterek. Tiofénnel hasonló nanoszálak keletkeztek, mint a szulfid katalizátoros minták esetén, azonban itt a nanoszálak szoros, hosszú kötegekké rendeződtek. Ezeket a kötegszerű szálakat vizsgáltuk transzmissziós elektronmikroszkóppal (TEM), pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM), energia diszperzív elem analízissel (EDX), röntgen diffraktometriával (XRD), valamint BET fajlagos felületüket is meghatároztuk. Az EDX vizsgálatok során kiderült, hogy a kén ebben az esetben a szálakba beépül, és az XRD megmutatta, hogy ez miatt eme kötegszerű szálak grafitossága nagyon alacsony. BET fajlagos felülete igen magas, 206 m<sup>2</sup>/g volt, amely nagyságrendileg a szén nanocső fajlagos felületével vetekszik (182 m<sup>2</sup>/g), így a kapott struktúra jól használható nagy felületű hordozóként. Megemlítendő még, hogy a szintézis hozama a tiofén jelenléte mellett igen jónak mutatkozott (175%).

A tiofén bevezetését Ni, és NiO nanorészecskéken való szintézisnél is kipróbáltuk. Két különböző struktúrájú szénformát különítettünk el a TEM képek alapján, kisebb százalékban szén mikrotetekercs, nagyobb százalékban pedig egy számunkra ismeretlen szénszerkezet, amelyet a látszólagos képe alapján ideiglenesen „megtöltött szén nanocsőnek” neveztünk el. Ez utóbbi szénforma a szálon belül a mikroszkóp alatt periodikusan ismétlődő csőszerű majd „töltöttnek látszó nanocső” szakaszokból állt. Az elméletünk ezzel a struktúrával kapcsolatban az volt, hogy egy kereszt alakú keresztmetszettel rendelkező szénszállal van dolgunk, amely közben csavarodik. Ez a csavarodás idézné elő a látszólagos periodikus változást. Az elmélet bizonyítására egyik hallgatónk Delphi 2009 programfejlesztői környezetben készített egy szoftvert, amely egy általunk megadott keresztmetszetformára szimulálja azt, hogy hogyan nézne ki egy ilyen keresztmetszetű szén struktúra a transzmissziós elektronmikroszkóp alatt. Ennek segítségével modelleztük elméletünket, mellyel igazoltuk, hogy nagy valószínűséggel kereszt keresztmetszetű szénszál a vizsgált struktúra. Ez további bizonyítást nyert a SEM vizsgálatok során. Az EDX nem mutatta ki kén beépülését a szálaban, nagy valószínűséggel a szintézis során tiofénnel bevezetett kén a katalizátorba épült bele, annak alakját, aktivitását befolyásolta. A szál nagyfelbontású transzmissziós elektronmikroszkópos (HRTEM) képein

felfedezhető, hogy grafitossága alacsony, amit a mintáról készített XRD is bizonyított. A hozam itt is magas volt, gyakran a 200-220%-ot is elérte. BET fajlagos felülete  $180 \text{ m}^2/\text{g}$  volt, amely hasonló nagyságú mint a szén nanocső fajlagos felülete, így ez a struktúra is alkalmazható nagyfelületű hordozóként.

A kötegszerű szálakat és a kereszt keresztmetszetű szálakat Raman mikroszkópiás vizsgálatoknak is alávetettük. A két minta spektruma nem illeszkedett a többfalú szén nanocső spektrumára, viszont nagyon hasonlított az aktív szén spektrumára, különbség csak a defekt-et jelentő D csúcsban volt tapasztalható. Ez további bizonyítéka a két minta alacsony grafitosságának.

A szén mikrospirálok (2. ábra) szelektivitásának növelésére optimalizáltuk a kísérletet: a katalizátor készítése során szuszpenziót készítünk a nikkel-oxid nanorészecske és etanol segítségével, mely szuszpenziót azután felcseppentünk szilícium lapkára, és megszáritottuk  $70^\circ\text{C}$ -on. A szintézis során vizsgáltuk a képződő terméket különböző szintézishőmérséklet és gázáramlási sebességek mellett. Az eredmények azt mutatják, hogy a szén mikrospirálok nagy hozammal és  $>90\%$  szelektivitással keletkeznek az alábbi paraméterek alkalmazásával:  $750\text{-}780^\circ\text{C}$ , nitrogén  $300 \text{ ml}/\text{min}$ , acetilén  $110 \text{ ml}/\text{min}$ ,  $70 \text{ ml}/\text{min}$  hidrogén,  $2 \text{ ppm}$  tiofén koncentráció mellett.



2. ábra: szén mikrospirálok pásztázó elektronmikroszkópos felvétele

Összefoglalva, a kén igen erős hatással van a képződő szén nanostruktúrák szerkezetére, mivel vagy beépül a képződő szálakba, módosíthatja a grafitos szerkezetet vagy a katalizátor alakját, aktivitását módosítja.

A kén hatása vizsgálatának témájában született egy 2. díjas OTDK dolgozat, illetve a legfrissebb eredményeinkből egy nemzetközi publikációt szeretnénk készíteni.