

MTA Doktori értekezés tézisei

Egydimenziós nanoszerkezetek és hálózataik létrehozása,
módosítása és néhány felhasználási lehetősége

Dr. Kukovecz Ákos

Szegedi Tudományegyetem
Szeged
2017

Előzmények és célkitűzés

Doktori értekezésem tárgya az egydimenziós (1D), azaz nagyon nagy hossz/átmérő arányú szén és titanát nanoszerkezetek kémiája. Különösen érdekel az ilyen anyagokból egyszerűen és olcsón (pl. szűréssel) kialakítható véletlenszerű pórusos hálózatok viselkedése: pórusrendszerük szerkezete, elektromos vezetőképességük befolyásolhatósága, és kölcsönhatásaik gázokkal, vízgőzzel, szerves oldószerekkel és vízzel.

Legalább egy dimenziójukban szubmikrométeres méretű anyagok, azaz a legtágabb értelemben vett "nanoanyagok" folyamatosan keletkeznek a természetben. A felhasználásukra irányuló emberi tevékenység nyomai már az ókortól kimutathatók. A nanotechnológia napjainkban tapasztalható térhódítása koncepcionálisan 1959-ben, tényleges anyagokkal és eszközökkel pedig az 1980-as években indult meg. Saját kutatásaim szempontjából meghatározó volt a szén nanocsövek felfedezése (1991) és pórusos önhordó filmmé alakítása (1998), valamint a titanát nanocsövek felfedezése (1998). A pórusos felületek nedvesedésének és száradásának elméleti alapjait a XX. század közepén fektették le, de a jelenség komplexitása miatt a mai napig folyamatos a terület fejlődése. A szén nanocsövek analitikai kémiai célú felhasználásának hőskora a 2000-2010. évtized volt; nanocső hálózatokat főként gázérzékelőként, elektrokémiai szenzorokban, valamint szilárd fázisú extrakciós és kromatográfiás állófázisként használtak. A párolgási profil alapú analitikának közvetlen irodalmi előzményei nincsenek, ezt a módszert az én kutatócsoportom fejlesztette ki.

Úgy gondolom, hogy a véletlenszerű nanopórusos hálózatok nem csak tudományos szempontból érdekesek, hanem a nanoszerkezetek előnyös tulajdonságait versenyképes előállítási költségekkel kombináló hétköznapi alkalmazások fejlesztésében is fontos szerepük lehet. Céлом tehát az, hogy gyarapítsam a témáról rendelkezésre álló tudást, és hozzájáruljak a gyakorlati alkalmazások fejlesztéséhez is.

Disszertációm konkrét feladata az, hogy egy logikusan egymásra épülő rendszerben összegezze a szén nanocsövekkel és egydimenziós titanát nanoszerkezetekkel kapcsolatos saját eredményeim összetartozó részeit. Először maguknak a modellként használt nanostruktúráknak az előállításával foglalkozom. Ezután rátérek arra, hogy hogyan lehet a belőlük felépíthető véletlenszerű hálózatok bizonyos tulajdonságait (pl. elektromos vezetőképesség, morfológia) igényeink szerint módosítani. A következő részben olyan gáz–szilárd, majd folyadék–szilárd kölcsönhatásokat vizsgállok, ahol a szilárd partner mindig valamilyen 1D nanoszerkezetekből álló hálózat. A kölcsönhatások ismerete hozzájárulhat egy–egy gyakorlati alkalmazás fejlesztéséhez is. Vizsgálom az önhordó szén nanocső filmek gázadszorpciós és gázáteresztő képességét és a titanát nanoszálak vízgőz adszorpcióját. Végül részletesen bemutatom a kutatócsoportom által kifejlesztett párolgási profil alapú oldószerazonosító módszert.

Alkalmazott módszerek

Doktori disszertációmban egyfalú és többfalú szén nanocsövekkel, titanát nanocsövekkel és nanoszálakkal kapcsolatos eredményeket tárgyalok. A szén nanocsövek egy részét kereskedelmi forgalomban vásároltuk vagy kaptuk, a többit katalitikus kémiai gőzleválasztással acetilénből vagy etilénből magunk állítottuk elő vastartalmú hordozós katalizátorokon. Egyfalú szén nanocsöveket, illetve belőlük készített "borsó-a-héjban" rendszereket káliummal n-, FeCl_3 -al pedig p-típusúan dópoltunk. Mind egyfalú, mind többfalú szén nanocsövek felületén alakítottunk ki karboxil funkciós csoportokat salétromsavas oxidációval.

Titanát nanoszerkezeteket TiO_2 alkáli hidrotermális átkristályosításával szintetizáltunk. Titanát nanoszálakat sikerült nitrogénnel dópolnunk úgy, hogy ehhez a velük egy légtérben tartott karbamid hőbomlásából *in situ* képződő ammóniát használtuk.

Mechanokémiai kísérleteinket nagyenergiájú bolygó golyósmalomban, acél vagy Si_3N_4 őrlőelemek használatával folytattuk, inert őrlőmátrixunk NaCl volt. A mechanokémiai úton az anyaggal ténylegesen közölt energiát a Burgio-Rojac modellel számítottuk.

Egydimenziós nanoszerkezetekből véletlenszerű elrendezésű pórusos hálózatokat általában úgy készítettünk, hogy a kiválasztott anyag szuszpenzióját membránszűrőn átszűrtük, és az így nyert szűrőlepenyt mint önhordó filmet használtuk; emellett néhány titanát nanoszálás rétegépítéshez a bemártásos bevonás módszerét is alkalmaztuk. Többfalú szén nanocsövekből készített önhordó filmek elektromos vezetőképességének hőmérséklet- és nyomásfüggését befolyásolni tudtuk CsNO_3 és KNbO_3 kristályok felületre helyezésével.

Az anyagokat leggyakrabban pásztázó és transzmissziós elektronmikroszkópiával, röntgen diffraktometriával, nitrogén adszorpcióis izoterma méréssel és Raman spektroszkópiával jellemeztük, de használtunk termikus analitikai módszereket, infravörös és dielektromos relaxációs spektroszkópiát is. Néhány témához szükséges volt eszközt építenünk: saját fejlesztésű berendezéseken az önhordó nanopórusos filmek gázpermeabilitását, elektromos ellenállásuk összenyomásfüggését és a párolgási profilokat mértük. Bár ez utóbbi készülékkel a nanopórusos film elektromos ellenállása, tömege és hőmérséklet-eloszlása egyidejűleg mérhető, a gyakorlatban a párolgási profil alapú kvalitatív analitika egyszerű ellenállásméréssel is működőképes. A sokdimenziós paraméterterekben végzett kísérleti munkában a statisztikai kísérlettervezés eszköztárát használtuk. Kísérleteink adatait képelemzéssel, spektrumillesztéssel, Kohonen térkép és előretápláló hálózat típusú mesterséges ideghálózatokkal, valamint főkomponens és lineáris diszkriminancia elemzéssel értékeltük ki.

Új tudományos eredmények

1. 1D nanoszerkezetek előállításával kapcsolatos eredmények

1.1 Elsőként alkalmaztam a statisztikai kísérlettervezés módszerét szén nanocsövek előállításának javítására úgy, hogy a katalizátor összetétele és a reakció műveleti paraméterei egyidejűleg voltak az optimalizálás tárgyai.

Egyfalú és többfalú szén nanocsövek katalitikus kémiai gőzleválasztásos szintézisét is optimalizáltuk statisztikai kísérlettervezéssel, célfüggvényünk mindkét esetben egy minőségi és egy mennyiségi jellemző lineáris kombinációja volt. Egyfalú nanocsöveket acetilénből készítettünk Fe/MgO hordozón. Részleges faktoriális terv alapján hét lehetséges paraméter közül kiválasztottuk a rendszer viselkedését döntően befolyásoló változókat, majd Box-Behnken terv alapján kvadrátikus válaszfelületet illesztettünk rájuk. Többfalú szén nanocsöveket szilika hordozós Fe,Co(Ni) többfémű katalizátoron növesztettünk etilénből nitrogén vivőgázban. Itt hat paraméter szimultán optimalizációjához Box-Behnken tervet készítettünk, majd kvadrátikus válaszfelület alapján választottuk ki a legjobbnak tekinthető körülményeket.

1.2 Bizonyítottam, hogy a HiPco módszerrel előállított egyfalú szén nanocsövek Raman spektrális sajátosságainak értelmezéséhez nem szükséges multimodális átmérőeloszlást feltételezni.

Kilenc különböző gerjesztő lézer hullámhosszon mértük HiPco és referenciaként lézerablációs módszerrel előállított egyfalú szén nanocsövek Raman spektrumát. Megállapítottuk, hogy a spektrális sajátosságok megfelelően magyarázhatók egy monomodális, $d_0=1,05$ nm várható értékű és $\sigma=0,15$ nm szórású normális átmérőeloszlással. Jó egyezést találtunk a minta fémes nanocső tartalmára az átmérőeloszlás alapján tett becslés, és a G sáv spektrális dekompozíciójából nyerhető Breit-Wigner-Fano csúcs intenzitásán alapuló számítás között. Ezzel megmutattuk, hogy a HiPco nanocsövek esetén is magyarázhatók a Raman spektrum sajátosságai a rezonancia Raman effektussal.

1.3 Saját módszert fejlesztettem ki az egyfalú szén nanocsövek átmérőeloszlásának meghatározására a Raman G sáv finomszerkezete alapján.

A finomszerkezet és az átmérő közötti, elméletileg korábban már megjósolt kapcsolat létezését 6 ismert átmérőjű SWCNT minta több gerjesztő hullámhosszon felvett Raman spektrumainak Kohonen önszervező térképezésével igazoltuk, majd a kvantitatív szerkezet-átmérőeloszlás becslésre egy háromrétegű mesterséges ideghálózatot tanítottunk be. A hálózat a G sáv alakja alapján az átlagos átmérőt 0,1 nanométernél kisebb eltéréssel tudta becsülni.

1.4 Elsőként igazoltuk a bolygó golyósmalmos őrlés Burgio-Rojac féle őrlési energia számítási modelljének helyességét szubmikrométeres részecskékre, és eközben meghatároztuk a többfalú szén nanocsövek eltöréséhez szükséges beütési küszöbenergia értékét ($35 \text{ mJ} \cdot \text{beütés}^{-1}$) is.

A többfalú szén nanocsövek alkalmas modellrendszernek bizonyultak a Burgio-Rojac modell validálására. A nanocsövek átlagos hosszának és Raman I_D/I_G intenzitásarányának őrlés közbeni változására statisztikus modellt fejlesztettünk, majd az ebből levezethető állításokat kísérletileg igazoltuk a Burgio-Rojac őrlési energia térkép reprezentációban.

1.5 Új módszert javasoltunk titanát nanoszerkezetek N-dópolására.

Titanát nanocsöveket zárt légtérben karbamiddal együtt hőkezeltünk, a dópolás nitrogénforrása a karbamid bomlásából *in situ* keletkező ammónia volt. Eljárásunkkal minden korábban publikálnál alacsonyabb hőmérsékleten (200 °C) tudtunk nitrogént építeni a szerkezetbe. A dópolási idő és a hőkezelés hőmérsékletének szabályozásával a rendszer morfológiai- és fázisváltozásait felderítettük és fázistérképen foglaltunk össze.

1.6 Kísérletileg bizonyítottuk, hogy a titanát nanoszálak visszaalakíthatók titanát nanocsövekké.

A Burgio-Rojac őrlési energia számítási modell használatával megkerestük azt az energiatartományt, ahol a titanát nanoszálak a termodinamikailag kedvezőtlenebb nanocsövekké visszaalakíthatók. Saját készítésű titanát nanoszálakat és Si_3N_4 őrlőedényt és golyókat használtunk, az optimális beütési energia $11 \text{ mJ}\cdot\text{beütés}^{-1}$ volt. A nanocsövek keletkezését magyarázni is tudtuk a rendszernek a titanátlapok delaminálódását követő gyors befagyásával.

2. 1D nanoszerkezetek hálózatainak módosításához kapcsolódó eredmények

2.1 Bizonyítottam, hogy az egyfalú szén nanocsövek kötegeinek vastagsága oxaditív funkcionálizálással növelhető.

Kezeletlen, oxidált, és hőkezelt minták Raman lélegző rezgési sávjának összehasonlító elemzésével bizonyítottuk, hogy a nanocsövek felületén kialakított karboxil funkciós csoportok kölcsönhatása révén az egy köteget alkotó nanocsövek átlagos száma megnő. Utólagos hőkezeléssel a funkciós csoportok eltávolíthatók, de ez a már kialakult kötegek vastagságát nem befolyásolja érdemben.

2.2 Meghatároztam a többfalú szén nanocsövek szoljainak szűrése és az így kapott önhordó filmek szerkezeti tulajdonságai közötti összefüggéseket.

Különböző koncentrációjú többfalú szén nanocső szolokat készítettünk acetyl-acetonban és N,N-dimetil-formamidban, majd ezeket membránszűrőn szűrtük. A szűrési folyamatot a Carman egyenlet alapján elemeztük, a kapott önhordó filmek szerkezetét pedig pásztázó elektronmikroszkópiával vizsgáltuk. Megállapítottuk, hogy a filmek pórusrendszerét a szűrés műveleti paraméterei nem befolyásolják számottevő mértékben. Az önhordó filmek keresztmetszetében tapasztalható periodikus inhomogenitást a film rugalmasságára alapozó "rugalmas szelep" modellel magyarázni tudtuk. A filmek N_2 adszorpciós–deszorpciós izotermáiból a fajlagos felületet, a pórusméret-eloszlást és a felületi fraktáldimenziót is kiszámítottuk. Utóbbi paraméter növekedését egyértelműen az önhordó film forma kialakulásához tudtuk rendelni. Igazoltuk továbbá, hogy a többfalú szén nanocsövek bolygó golyósmalomban történő nagyenergiájú őrlésekor az amorfizáció mellett a nanocsövek felnyílása és belső csatornáik hozzáférhetővé válása is fontos folyamatok.

2.3 Elsőként mutattunk ki átmérőszelektív dópolási hatást egyfalú szén nanocső filmekben.

Kis (HiPco) és nagy (lézerablációval készített) jellemző átmérőjű egyfalú szén nanocsövekből készített filmek Raman spektrumát és elektromos vezetőképességét mértük n- és p-típusú dópolás közben, amit rendre kálium és vas(III)-klorid gőzfázisú interkalációjával valósítottunk meg. A Raman

Új tudományos eredmények

méréseket 514 nm és 676 nm gerjesztő hullámhosszal is elvégeztük, a lélegző rezgés tartományában és a G sávban bekövetkező változásokat követtük. Bizonyítékot találtunk az átmérőszelektív dópolás jelenségére. Nagy átmérőjű nanocsövek kötegeibe könnyen épülnek be interkaláló molekulák, a folyamatot ilyenkor ezek diffúziójának sebessége szabályozza. A kis átmérőjű nanocsövek kötegeibe kisméretű dópolók rácsexpanzióval még beléphetnek, nagyobbak azonban már nem. 0,9-1,2 nm nanocső-átmérő között a dópolhatósági hajlandóságnak minimuma van, ezért ezek a nanocsövek őrzik meg legtovább a kiindulási állapotukra hasonlító elektronszerkezetet.

2.4 Bizonyítottuk, hogy a borsó-a-héjban (peapod) rendszerben n-típusú dópolással kvázifolytonos lehet a töltésátmenet és fémesen vezető polimerizált fullerénlánc alakulhat ki.

Raman spektroszkópiával bizonyítottuk, hogy alacsony interkalációs szinten a peapod n- és p-típusú dópolásakor is csak a nanocsövekre kerül töltés. Az n-típusú dópolás káliummal egészen magas dópoltsági szintig folytatható, ekkor már a fullerénekre is kerül negatív töltés. A dópolt fullerének a nanocső belsejében fémesen vezető töltött polimerláncot alkotnak. Érdekes, hogy ebben a rendszerben a C_{60} töltése $0,3...5,5 e^- \cdot C_{60}^{-1}$ között folyamatosan szabályozható, ellentétben a közismert fullerén interkalációs vegyületek diszkrét, sztöchiometrikus állapotaival.

2.5 Módszert javasoltam a többfalú szén nanocsövekből készített önhordó filmek pórusátmérő-eloszlásának szabályozására.

Szisztematikusan örölt többfalú szén nanocsövekből önhordó filmeket szűrve megmutattuk, hogy az átlagos pórusátmérő szabályozottan csökkenthető úgy, hogy a filmet rövidebb nanocsövekből készítjük. Kezeletlen, 1000 nm és 230 nm körüli átlagos hosszúságúra örölt többfalú szén nanocsövekből készített filmek átlagos pórusátmérője és annak szórása rendre 39 ± 12 nm, 34 ± 11 nm és 24 ± 9 nm volt. Mindezek alapján a film látszólagos pórusátmérője viszonylag széles tartományban, kb. 10...50 nm között szabályozhatónak tűnik az alkotó szén nanocsövek megfelelő méretűvé darabolásával.

2.6 Megmutattuk, hogy az önhordó szén nanocső filmek elektromos ellenállását befolyásoló legfontosabb jellemző a térkitöltési hányad.

Modellt dolgoztunk ki a többfalú szén nanocsövekből készített önhordó filmek összenyomásfüggő elektromos ellenállásának számítására. A modell helyességét kísérleti adatokkal történő összevetéssel igazoltuk. Megállapítottuk, hogy a film piezorezisztív viselkedésének oka a nanocső–nanocső kontaktusok számának emelkedése összenyomáskor, és hogy az elektromos ellenállást befolyásoló legfontosabb jellemző a térkitöltési hányad. A kezdeti térkitöltési hányadot háromszorosára növelve a film vezetőképessége közel 27-szeresére nő, ezért igazán jó elektromos vezető szén nanocső film készítésekor törekedni kell a minél kisebb porozitású, tömör film létrehozására.

2.7 Elsőként javasoltam az önhordó szén nanocső filmek hőmérsékletválaszának javítására a piroelektromos kristályokkal végzett felületi dópolást.

Az irodalomban elsőként mi javasoltuk a többfalú szén nanocsövekből készített önhordó film érzékenyítését a felületére felvitt piroelektromos (pl. $CsNO_3$) vagy piezoelektromos (pl. $KNbO_3$) módosító kristályokkal. Ezek a hőmérsékletválaszt egy nagyságrenddel megjavították, a nyomásválaszt pedig lényegesen megváltoztatták amiatt, hogy a hőmérséklet- és/vagy

Új tudományos eredmények

nyomásváltozás hatására polarizálódtak, így a nanocső filmmel érintkezve annak vezetési sajátosságait megváltoztatták.

2.8 Igazoltuk, hogy a titánát nanoszálak alkalmasak szabályozott szerkezetű vékonyrétegek felépítésére.

Háromszintű teljes faktoriális kísérleti tervvel, a felületaktív anyag típusának, a bemártások számának és idejének szisztematikus változtatásával feltérképeztük a titánát nanoszálakból bemártásos bevonással készíthető vékony bevonatok borítottságát meghatározó tényezőket. A titánát nanoszálakat hőkezeléssel anatóz nanoszálakká alakítottuk, majd ezekből és többfalú szén nanocsövekből réteges "szendvics" fotokatalizátort készítettünk. Értelmeztük az anatóz nanoszálakat tartalmazó és a referenciaként P25 TiO₂-vel is elkészített szendvicsek fotokatalitikus aktivitásában tapasztalható különbségeket.

3. Egydimenziós nanoszerkezetek hálózatainak kölcsönhatásai gázokkal és gőzökkel

3.1 Elsőként mértük meg néhány iparilag fontos gáz effektív diffúziós együtthatóját többfalú szén nanocsövekből készült önhordó filmekben.

5, 10, 15 és 20 mg tömegű önhordó filmeket készítettünk többfalú szén nanocsövekből szőljuk szűrésével, majd a kiszáritott filmekben megmértük a CO₂, CH₄, N₂, O₂, H₂ és He gázok effektív diffúziós állandóját. Kisebb kinetikus átmérőjű gázokra nagyobb diffúzióállandót mértünk. Meglepő tapasztalat volt, hogy az extrém vékony filmekben az effektív diffúziós együttható kisebbnek adódott, mint a vastagabbakon, holott efféle vastagságfüggés a rendszer egyszerű modelljéből nem következik. A nanocső szűrőlepeny korábban diszkutált "rugalmas szelep" modellje alapján a jelenség magyarázataként feltételeztük, hogy a nagyon vékony filmeket alkotó rétegek szerkezete különbözik a később rájuk épülőktől.

3.2 Bizonyítottuk, hogy a (Na,H)₂Ti₃O₇ nanoszálak háromféle vizet tartalmaznak, és hogy elektromos vezetőképességüket ezek közül a felületi jégszerű vízréteg határozza meg.

Trititanát nanoszálakat 6 RH% és 97 RH% között szabályozott relatív páratartalmú atmoszférában tartottunk, és vizsgáltuk hőmérsékletfüggő szerkezeti tulajdonságaikat és elektromos vezetőképességüket. Megmutattuk, hogy az utóbbi paramétert döntően a felületen erősen asszociált, hidrogénkötésű hálózatban található, úgynevezett jégszerű víz határozza meg. Mivel a páratartalom növekedésével a megkötött vízmolekulák száma nem nő olyan nagy mértékben mint a töltéshordozóké, ezért feltételeztük, hogy a rendszerben működik egy felület által segített autodisszociációs mechanizmus is. Noha méréseink kvalitatíven igazolták ezt a feltételezést, az ehhez kapcsolódó Fripiat modell érvényességét nem sikerült egyértelműen bizonyítanunk. 60 RH% fölött már kalorimetriásan azonosíthatóan is megjelenik a jégszerű vízre adszorbeálódó folyadékszerű víz. Emellett a nanoszálak tartalmaznak még hőkezeléssel eltávolítható szerkezeti vizet is, melynek távozásakor a trititanát szerkezet átalakul.

3.3 Az adszorbátum felületi mobilitásával magyarázni tudtuk az általános vezetési válaszként ismert jelenséget.

A trititanát nanoszálakon is tapasztaltuk kísérletileg azt a nagyon általános, más adszorbensekre is igazolt jelenséget, hogy vízadszorpció közben vezetőképességük kis borítottságokon exponenciálisan, egy jellegzetes átmenet után magas borítottságokon azonban csak

Új tudományos eredmények

sokkal lassabban nő. Ezt a megfigyelést a szakirodalom általános vezetési válasz néven ismeri, de kielégítő magyarázatot nem adott rá. Mi egy ellenálláshálózattal modelleztük az adszorbens felületét, majd különböző modellek alapján a kötőhelyeket betöltve Kirchhoff törvényei alapján kiszámítottuk vezetőképességét. Az univerzális vezetési választ sem véletlenszerű, sem klaszteresedést preferáló betöltési modellel nem sikerült reprodukálnunk, ezek mind perkolációs vezetési karakterisztikákat eredményeztek. Ezzel szemben az adszorbátum felületi vándorlását a modellbe beépítve az általános vezetési válasz kísérleti tapasztalatának megfelelő eredményt kaptunk.

3.4 Elsőként magyaráztuk meg a trititanát nanoszál hálózatok dielektromos relaxációs spektrumát.

Széles hőmérséklet-, páratartalom- és frekvenciatartományban elemeztük a trititanát nanoszálak dielektromos relaxációs spektrumát. Bizonyítottuk, hogy a rendszernek három fő relaxációja van, melyek közül kettő erősen korrelált határfelületi relaxációs folyamat, a harmadik pedig valamely poláros felületi spéciesz orientációs relaxációjához köthető. A folyamatok hőmérsékletfüggésének Arrhenius elemzésével igazoltuk az aktiválási energia és a preexponenciális tényező közötti lineáris korrelációt, azaz a Meyer-Nedel szabály szerinti kompenzációs hatást.

4. 1D nanoszerkezetekből készült önhordó filmek és folyadékok kölcsönhatásainak vizsgálata

4.1 Értelmeztem a funkcionizálatlan és a karboxilcsoportokkal funkcionizált többfalú szén nanocsövekből készített önhordó filmek és a rájuk helyezett vízcsepp között mérhető hőátadási és anyagátadási együtthatóban mutatkozó látszólagos anomáliát.

Elsőként figyeltük meg, hogy egy felületi vízcsepp és egy szén nanocső film között a hőátadás és az anyagátadás is különböző attól függően, hogy a nanocsövek falán vannak-e oxigéntartalmú (karboxil) funkciós csoportok vagy sem. Látszólagos anomáliát abban az értelemben tapasztaltunk, hogy mindkét folyamat a funkcionizálatlan nanocsövekből készített, tehát elvileg erősebben hidrofób film és a vízcsepp között volt kedvezményezett. A jelenséget a felületi horgonyhatás feltételezésével értelmeztük.

4.2 Bevezettem a párolgási profil, mint kvalitatív analitikai kémiai eszköz fogalmát.

Önhordó szén nanocső filmre folyadékot cseppentve a film elektromos ellenállása a párolgás közben jellegzetes időfüggést mutat. Ezt a függvényt párolgási profilnak neveztük el és meghatároztuk legfontosabb jellemzőit. Többváltozós adatelemzéssel megmutattuk, hogy a párolgási profil pontos alakja oldószerenként különbözik, ezért a párolgási profil oldószerazonosításra használható. Ezt bizonyítandó 17 szerves oldószer viselkedését elemeztük és 95% fölötti találati aránnyal tudtuk a csepp anyagát a párolgási profil alapján azonosítani. Biner oldószerkeverégek párolgási profiljainak mérésével sikeres előkísérleteket végeztünk a módszer kvantitatív analitikai irányba történő fejleszthetőségének felmérésére.

4.3 Értelmezni tudtam a víz anomáliás párolgási profilját nem funkcionizált szén nanocső filmekben.

A víz párolgási profilja karboxilcsoportokkal funkcionizált szén nanocsövekből készített önhordó filmen nagyon hasonló a szerves oldószerekéhez. Nem funkcionizált szén nanocső film esetén azonban anomáliás viselkedést tapasztaltunk: párolgási profil mérés közben a film elektromos ellenállása cseppentés után megnőtt, majd a kiindulási (száraz) értéke alá csökkent, végül teljes

Új tudományos eredmények

száradáskor a kezdőértékre állt vissza. Ezt a nagyon meglepő kísérleti tapasztalatot a korábban már bizonyított felületi horgonyhatás és az egydimenziós nanostruktúra-hálózatokon kialakuló protonvezető vízfilm eredményeink kombinálásával, továbbá más lehetséges magyarázatok szisztematikus kizárásával megfelelően tudtuk értelmezni. Javasolt magyarázatunk helyességét titanát nanoszálakat is tartalmazó többfalú szén nanocső filmről történő vízpárolgási mérésekkel is sikerült alátámasztani.

Az eredmények gyakorlati felhasználhatósága

Munkám eddigi eredményeit összességében alapkutatás jellegűnek tekintem. A potenciális hasznosíthatóság szempontjából az eredmények három csoportba oszthatók.

1. Alapkutatási eredmények közvetlen gyakorlati hasznosítás nélkül. A szén nanocsövek és títánát nanoszálak spektroszkópiai és elektromos vezetési sajátságainak jobb megismerése fizikai-kémiai ismereteinket gyarapította, a statisztikai kísérlettervezés nanotechnológiai alkalmazhatóságának igazolása és a Burgio-Rojac féle mechanokémiai energiaátadási modell helyességigazolása pedig sokféle anyagtudományi kutatást helyezhet szilárdabb elméleti alapra.

2. Gyakorlati hasznosításra potenciálisan alkalmas, de külső körülmények miatt nem hasznosított eredmények. Ide tartozik például az egyfalú szén nanocsövek Raman G sávjából végezhető átmérőeloszlás-meghatározás, valamint a nanocső-hálózatok hőmérséklet- és nyomásszenzorként való alkalmazását elősegítő érzékenyítési vizsgálatok. Ezek a nagyvilág érdeklődésének más irányba fordulása, különösen a kiralitás és átmérő szerint szétválogatott egyfalú szén nanocső minták elérhetővé válása, továbbá a nanoszenes közösség grafén irányú váltása miatt nem kaptak annyi figyelmet, amennyivel tovább lettek volna mozgathatók az innovációs láncban.

3. Eredmények, amelyek gyakorlati hasznosításán most is dolgozunk. Ide a párolgási profil alapú módszerfejlesztéseket sorolom. A párolgási profil mérés a gázkromatográfiában tipikus, néhány mikroliternyi folyadékminta-mennyiségből képes minőségi kvalitatív információt szolgáltatni minimális eszközigénnyel, így megfelelő alapja lehet olcsó, terepi, robosztus, hordozható analitikai eljárásoknak. Disszertációmban összefoglaltam a gyakorlati alkalmazások útjában álló fontosabb akadályokat és bemutattam kutatócsoportom által bejárni tervezett fejlesztési utat is.

Tudományometriai adatok

	Tudományos közlemények	A tud. fokozat megszerzése óta	Összesen
1.0.	Összes közleményeinek száma	229	244
1.1.	Közlemények nemzetközi folyóiratban	176	189
	ebből első vagy levelező szerzőként	49	57
	egy-szerzős közlemény	0	0
1.2.	Közlemények magyar nyelvű folyóiratban	3	4
	ebből első vagy levelező szerzőként	0	0
	egy-szerzős közlemény	0	0
1.3.	Kongresszusi kiadványban (proceedings: teljes munka, nem rövid kivonat)	38	39
1.4.	Összefoglaló közlemények	12	12
	nemzetközi folyóiratban megjelent	0	0
	magyar nyelvű folyóiratban megjelent	0	0
	önálló könyv	1	1
	könyvfejezet	8	8
	szerkesztett könyv	3	3
	tankönyv	0	0
	tankönyvi fejezet	0	0
	Megadott alapszabadalmak száma	9	9

Publikáció	i, H
Összes dolgozatának idézettsége, önhivatkozás nélkül (i)	2808
Szabadalmainak idézettsége, önhivatkozás nélkül (i)	0
Könyvfejezeteinek idézettsége, önhivatkozás nélkül (i)	11
Közleményeinek összesített impaktfaktora (H)	548,9

Publikáció	i, H
A pályázó által minősítésre kiválasztott dolgozatok száma, d	20
A kiválasztott dolgozatok összesített impaktfaktora, H_d	76,98
A dolgozatok összes idézettsége, i_d	1345
A pályázóra jutó frakcionált dolgozatszám, N_f	5,05
A pályázóra jutó frakcionált hatás, H_f	19,75
A pályázóra jutó frakcionált idézettség, i_f	264,88

Tudománymetria adatok

Speciális adatok	Adat	Az összes %-ában
A utolsó tudományos fokozat (PhD-) utáni (2001-) közlemények száma,(összesített impakt faktora) és ez utóbbi részaránya a teljes impaktfaktorösszeg százalékában	238 (531,9)	96,90%
Magyar nyelven megjelent közlemények száma és részaránya az összes közlemény százalékában	12	4,74%
A legmagasabb impaktfaktorral rendelkező 5 közleményének IF-a	49,9	---
Az öt legmagasabb független idézettségű közlemény idézettségi számai ²	727	---
Hirsch index az összidézettségre számolva ³	29	---

Az értekezés alapjául szolgáló közlemények jegyzéke
Az értekezés alapjául szolgáló közlemények jegyzéke

Ezek a közlemények a disszertáció irodalomjegyzékében "...ka" jelzéssel megkülönböztetve szerepelnek. A listában csak a független hivatkozások száma szerepel.

#	Forrás	IF	Hiv
1	G. Kozma, A. Rónavári, Z. Kónya, Á. Kukovecz, Environmentally Benign Synthesis Methods of Zero-Valent Iron Nanoparticles, <i>ACS Sustainable Chemistry & Engineering</i> , 2016, 4 , 291–297.	5,267	4
2	G. Kozma, R. Puskás, I. Z. Papp, P. Béltéky, Z. Kónya, Á. Kukovecz, Experimental validation of the Burgio-Rojac model of planetary ball milling by the length control of multiwall carbon nanotubes, <i>Carbon</i> , 2016, 105 , 615–621.	6,198	0
3	T. Kanyó, Z. Kónya, Á. Kukovecz, F. Berger, I. Dékány, I. Kiricsi, Quantitative Characterization of Hydrophilic - Hydrophobic Properties of MWNTs Surfaces, <i>Langmuir</i> , 2004, 20 , 1656–1661.	3,295	18
4	Á. Kukovecz, Z. Kónya, I. Kiricsi, Single Wall Carbon Nanotubes, in <i>Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology</i> , szerk. H. S. Nalwa, American Scientific Publishers, 2004, 1–24.	0	9
5	Á. Kukovecz, G. Kozma, Z. Kónya, Multi-wall carbon nanotubes, in <i>Handbook of Nanomaterials</i> , szerk. R. Vajtai, Springer Netherlands, 2013	0	0
6	Á. Kukovecz, Z. Kónya, in <i>Chemistry of carbon nanotubes</i> , szerk. V. Basiuk, American Scientific Publishers, 2007, 237–254.	0	1
7	Á. Kukovecz, T. Kanyó, Z. Kónya, I. Kiricsi, Long-time low-impact ball milling of multi-wall carbon nanotubes, <i>Carbon</i> , 2005, 43 , 994–1000.	3,419	102
8	I. Z. Papp, G. Kozma, R. Puskás, T. Simon, Z. Kónya, Á. Kukovecz, Effect of planetary ball milling process parameters on the nitrogen adsorption properties of multiwall carbon nanotubes, <i>Adsorption</i> , 2013, 19 , 687–694.	1,735	4
9	S. Cerovac, V. Guzsvány, Z. Kónya, A. M. Ashrafi, I. Švancara, S. Rončević, Á. Kukovecz, B. Dalmacija, K. Vyřas, Trace level voltammetric determination of lead and cadmium in sediment pore water by a bismuth-oxychloride particle-multiwalled carbon nanotube composite modified glassy carbon electrode, <i>Talanta</i> , 2015, 134 , 640–649.	4,035	11
10	K. Kordás, M. Mohl, Z. Kónya, Á. Kukovecz, Layered titanate nanostructures: perspectives for industrial exploitation, <i>Translational Materials Research</i> , 2015, 2 , 15003.	0	3
11	Á. Kukovecz, K. Kordás, J. Kiss, Z. Kónya, Atomic Scale Characterization and Surface Chemistry of Metal Modified Titanate Nanotubes and Nanowires, <i>Surface Science Reports</i> , 2016, 71 , 473–546.	5,950	0
12	B. Buchholz, H. Haspel, Á. Kukovecz, Z. Kónya, Low-temperature conversion of titanate nanotubes into nitrogen-doped TiO ₂ nanoparticles, <i>CrystEngComm</i> , 2014, 16 , 7486–7492.	4,034	3
13	D. Madarász, I. Szent, L. Nagy, A. Sápi, Á. Kukovecz, Z. Kónya, Fine tuning the surface acidity of titanate nanostructures, <i>Adsorption</i> , 2013, 19 , 695–700.	1,735	0
14	A. Oszkó, G. Pótári, A. Erdőhelyi, A. Kukovecz, Z. Kónya, I. Kiricsi, J. Kiss, Structure of the Au-Rh bimetallic system formed on titanate nanowires and nanotubes, <i>Vacuum</i> , 2011, vol. 85, o. 1114–1119	1,317	3
15	M. C. Wu, J. Hiltunen, A. Sápi, A. Avila, W. Larsson, H. C. Liao, M. Huuhtanen, G. Tóth, A. Shchukarev, N. Laufer, Á. Kukovecz, Z. Kónya, J. P. Mikkola, R. Keiski, W. F. Su, Y. F. Chen, H. Jantunen, P. M. Ajayan, R. Vajtai, K. Kordás, Nitrogen-doped anatase nanofibers decorated with noble metal nanoparticles for photocatalytic production of hydrogen, <i>ACS Nano</i> , 2011, 5 , 5025–5030.	11,421	53
16	D. Madarász, I. Szent, A. Sápi, J. Halász, Á. Kukovecz, Z. Kónya, Exploiting the ion-exchange ability of titanate nanotubes in a model water softening process, <i>Chemical Physics Letters</i> , 2014, 591 , 161–165.	1,897	2
17	A. Kukovecz, C. Kramberger, M. Holzinger, H. Kuzmany, J. Schalko, M. Mannsberger, A. Hirsch, On the stacking behavior of functionalized single-wall carbon nanotubes, <i>Journal of Physical Chemistry B</i> , 2002, 106 , 6374–6380.	3,611	76

Az értekezés alapjául szolgáló közlemények jegyzéke

18	A. Rawal, Á. Kukovecz, V. Kumar, Comment on „Correlation between porosity and electrical-mechanical properties of carbon nanotube buckypaper with various porosities”, <i>Journal of Nanomaterials</i> , 2016, 2016 , 1592161.	1,758	0
19	Á. Kukovecz, D. Méhn, E. Nemes-Nagy, R. Szabó, I. Kiricsi, Optimization of CCVD synthesis conditions for single-wall carbon nanotubes by statistical design of experiments (DoE), <i>Carbon</i> , 2005, 43 , 2842–2849.	3,419	52
20	L. Vanyorek, D. Loche, H. Katona, M. F. Casula, A. Corrias, Z. Kónya, Á. Kukovecz, I. Kiricsi, Optimization of the catalytic chemical vapor deposition synthesis of multiwall carbon nanotubes on FeCo(Ni)/SiO ₂ aerogel catalysts by statistical design of experiments, <i>Journal of Physical Chemistry C</i> , 2011, 115 , 5894–5902.	4,805	12
21	A. Kukovecz, C. Kramberger, V. Georgakilas, M. Prato, H. Kuzmany, A detailed Raman study on thin single-wall carbon nanotubes prepared by the HiPCO process, <i>European Physical Journal B</i> , 2002, 28 , 223–230.	1,741	115
22	A. Kukovecz, M. Smolik, S. Bokova, H. Kataura, Y. Achiba, H. Kuzmany, Determination of the diameter distribution of single-wall carbon nanotubes from the Raman G-band using an artificial neural network, <i>Journal of Nanoscience and Nanotechnology</i> , 2005, 5 , 204–208.	1,932	3
23	A. Kukovecz, M. Smolik, S. N. Bokova, H. Kataura, Y. Achiba, H. Kuzmany, Diameter dependence of the fine structure of the Raman G-band of single wall carbon nanotubes revealed by a Kohonen self-organizing map, <i>Chemical Physics Letters</i> , 2003, 381 , 434–440.	2,438	2
24	G. Kozma, Z. Konya, A. Kukovecz, Non-equilibrium transformation of titanate nanowires to nanotubes upon mechanochemical activation, <i>RSC Advances</i> , 2013, 3 , 7681–7683.	3,708	1
25	H. Kuzmany, A. Kukovecz, F. Simon, A. Holzweber, C. Kramberger, T. Pichler, M. Holzweber, C. Kramberger, T. Pichler, Functionalization of carbon nanotubes, <i>Synthetic Metals</i> , 2004, 141 , 113–122.	1,278	160
26	V. Georgakilas, D. Voulgaris, E. Vázquez, M. Prato, D. M. Guldi, A. Kukovecz, H. Kuzmany, Purification of HiPCO carbon nanotubes via organic functionalization, <i>Journal of the American Chemical Society</i> , 2002, 124 , 14318–14319.	6,201	157
27	R. Puskas, A. Sápi, Á. Kukovecz, Z. Kónya, Understanding the role of post-CCVD synthetic impurities, functional groups and functionalization-based oxidation debris on the behaviour of carbon nanotubes as a catalyst support in cyclohexene hydrogenation over Pd nanoparticles, <i>RSC Adv.</i> , 2016, 6 , 88538–88545.	3,289	0
28	R. Smajda, A. Kukovecz, Z. Konya, I. Kiricsi, Structure and gas permeability of multi-wall carbon nanotube buckypapers, <i>Carbon</i> , 2007, 45 , 1176–1184.	4,260	105
29	A. Kukovecz, T. Pichler, R. Pfeiffer, H. Kuzmany, Diameter selective charge transfer in p- and n-doped single wall carbon nanotubes synthesized by the HiPCO method, <i>Chemical Communications (Cambridge, England)</i> , 2002, 1730–1731.	4,038	44
30	A. Kukovecz, T. Pichler, R. Pfeiffer, C. Kramberger, H. Kuzmany, Diameter selective doping of single wall carbon nanotubes, <i>Physical Chemistry Chemical Physics</i> , 2003, 5 , 582–587.	1,959	76
31	T. Pichler, A. Kukovecz, H. Kuzmany, H. Kataura, Y. Achiba, Quasicontinuous electron and hole doping of C60 peapods, <i>Physical Review B</i> , 2003, 67 , 125416.	2,962	43
32	Á. Kukovecz, R. Smajda, Z. Kónya, I. Kiricsi, Controlling the pore diameter distribution of multi-wall carbon nanotube buckypapers, <i>Carbon</i> , 2007, 45 , 1696–1698.	4,260	37
33	V. Kumar, H. Haspel, K. Nagy, A. Rawal, A. Kukovecz, Leveraging compressive stresses to attenuate the electrical resistivity of buckypaper, <i>Carbon</i> , 2016, 110 , 62–68.	6,198	0
34	Á. Kukovecz, R. Smajda, M. Oze, H. Haspel, Z. Kónya, I. Kiricsi, Pyroelectric temperature sensitization of multi-wall carbon nanotube papers, <i>Carbon</i> , 2008, 46 , 1262–1265.	4,373	3
35	Á. Kukovecz, R. Smajda, M. Óze, B. Schaefer, H. Haspel, Z. Kónya, I. Kiricsi, Multiwall carbon nanotube films surface-doped with electroceramics for sensor applications, <i>physica status solidi (b)</i> , 2008, 245 , 2331–2334.	1,166	6
36	R. Smajda, Z. Györi, A. Sápi, M. Veres, A. Oszkó, J. Kis-Csitári, Á. Kukovecz, Z. Kónya, I. Kiricsi, Spectroscopic studies on self-supporting multi-wall carbon nanotube based composite films for sensor applications, <i>Journal of Molecular Structure</i> , 2007, 834 , 471–476.	1,486	15
37	M. Darányi, Á. Kukovecz, E. Horváth, Z. Kónya, I. Kiricsi, Fine tuning the coverage of a titanate nanowire layer on a glass substrate, <i>Chemical Physics Letters</i> , 2008, 460 , 191–195.	2,169	2

Az értekezés alapjául szolgáló közlemények jegyzéke

38	M. Darányi, T. Csesznok, A. Kukovecz, Z. Kónya, I. Kiricsi, P. M. Ajayan, R. Vajtai, Layer-by-layer assembly of TiO ₂ nanowire/carbon nanotube films and characterization of their photocatalytic activity, <i>Nanotechnology</i> , 2011, 22 , 195701.	3,979	11
39	R. Smajda, A. Kukovecz, B. Hopp, M. Mohl, Z. Kónya, I. Kiricsi, Morphology and N ₂ permeability of multi-wall carbon nanotube-Teflon membranes., <i>Journal of Nanoscience and Nanotechnology</i> , 2007, 7 , 1604–1610.	1,987	6
40	C. Xiang, P. J. Cox, A. Kukovecz, B. Genorio, D. P. Hashim, Z. Yan, Z. Peng, C. C. Hwang, G. Ruan, E. L. G. Samuel, P. M. Sudeep, Z. Konya, R. Vajtai, P. M. Ajayan, J. M. Tour, Functionalized low defect graphene nanoribbons and polyurethane composite film for improved gas barrier and mechanical performances, <i>ACS Nano</i> , 2013, 7 , 10380–10386.	12,033	50
41	Á. Kukovecz, T. Kanyó, Z. Kónya, I. Kiricsi, Morphological characterization of mesoporous silicate-carbon nanocomposites, <i>Microporous and Mesoporous Materials</i> , 2005, 80 , 85–94.	3,355	5
42	H. Haspel, N. Laufer, V. Bugris, R. Ambrus, P. Szabó-Révész, Á. Kukovecz, Water-induced charge transport processes in titanate nanowires: An electrodynamic and calorimetric investigation, <i>Journal of Physical Chemistry C</i> , 2012, 116 , 18999–19009.	4,814	4
43	H. Haspel, V. Bugris, Á. Kukovecz, Water Sorption Induced Dielectric Changes in Titanate Nanowires, <i>Journal of Physical Chemistry C</i> , 2013, 117 , 16686–16697.	4,835	3
44	P. Pusztai, H. Haspel, I. Y. Tóth, E. Tombácz, K. László, Á. Kukovecz, Z. Kónya, Structure-Independent Proton Transport in Cerium(III) Phosphate Nanowires, <i>ACS Applied Materials & Interfaces</i> , 2015, 7 , 9947–9956.	7,145	1
45	H. Haspel, G. Peintler, Á. Kukovecz, Dynamic origin of the surface conduction response in adsorption-induced electrical processes, <i>Chemical Physics Letters</i> , 2014, 607 , 1–4.	1,897	1
46	H. Haspel, V. Bugris, Á. Kukovecz, A. Kukovecz, Water-induced changes in the charge-transport dynamics of titanate nanowires., <i>Langmuir</i> , 2014, 30 , 1977–84.	4,457	1
47	E. S. Bogya, B. Szilágyi, Á. Kukovecz, Surface pinning explains the low heat transfer coefficient between water and a carbon nanotube film, <i>Carbon</i> , 2016, 100 , 27–35.	6,198	0
48	R. Smajda, Á. Kukovecz, H. Haspel, Z. Kónya, I. Kiricsi, Buckypaper gas chromatograph: evaporation profile based identification of liquid analytes using multi-wall carbon nanotube films, in <i>IWEPNM XXI, Book of Abstracts</i> , 2007, PTH 48	0	0