

ÖSSZETETT NANOSZERKEZETEK KÉSZÍTÉSE,
JELLEMZÉSE, ÉS NÉHÁNY FELHASZNÁLÁSI
LEHETŐSÉGE

MTA DOKTORI ÉRTEKEZÉS

KÓNYA ZOLTÁN

SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM
SZEGED, 2009

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	1
2. Irodalmi áttekintés	2
2.1. Egydimenziós szénalapú nanoszerkezetek	2
2.1.1. Röviden a szénszálak előállításáról és tulajdonságairól	2
2.1.2. A szén nanocsövek szerkezete	2
2.1.3. Szén nanocsövek előállítása	3
2.1.3.1. Szén nanocsövek előállítása elektromos ívkisülésben	3
2.1.3.2. Szén nanocsövek előállítása lézeres elpárologtatással	3
2.1.3.3. Szén nanocsövek előállítása szénhidrogének katalitikus bontásával	4
2.1.3.4. Szén nanocsövek előállítása mezopórusos anyagokban	5
2.1.4. Szén nanocsövek növekedésének mechanizmusa	6
2.1.5. Szén nanocsövek tisztítása	7
2.1.6. Szén nanocsövek mechanikai tulajdonságai	7
2.1.7. Szén nanocsövek funkcionálizálása	8
2.1.8. Szén nanocsövek néhány felhasználási lehetősége	9
2.2. Egydimenziós szervesetlen nanoszerkezetek	10
2.2.1. Titanát nanoszerkezetek és előállításuk módszerei	12
2.2.2. Titanát nanocsövek szerkezete	14
2.3. Pórusos anyagok	15
2.3.1. Az MCM-41 és az SBA-15	16
2.3.2. A templátmolekulák eltávolítása	18
2.4. Nanorészecskék képződésének és stabilizálásának fizikai-kémiai alapjai	19
2.4.1. Felületi energia	19
2.4.2. A kémiai potenciál, mint a felületi görbület függvénye	20
2.4.3. Elektrosztatikus stabilizálás	20
2.4.4. Sztérikus stabilizálás	23
2.5. Katalitikus tesztreakció: ciklohexén hidrogénezés/dehidrogénezés	26
3. Célkitűzések	28
4. Kísérleti rész	29
4.1. A felhasznált vegyszerek	29
4.2. A vizsgált nanoszerkezetek előállítása	29
4.2.1. Szén nanocsövek előállítása	29
4.2.2. Szén nanocsövek mechanikai és mechanokémiai módosítása	29
4.2.3. VO_x nanoszerkezetek előállítása	30
4.2.4. Titanát nanoszerkezetek előállítása	30
4.2.5. Nanokompozitok előállítása	30
4.3. Vizsgálati módszerek	31
4.3.1. Polimer nanokompozitok mechanikai vizsgálata	31
4.3.2. Hővezetés	32
4.3.3. Katalitikus reakciók	35
5. Eredmények és értékelésük	37
5.1. Egyfalú szén nanocsövek előállítása és vizsgálata	37
5.2. Többfalú szén nanocsövek előállítása, vizsgálata és módosítása	39
5.2.1. A katalizátorok kiválasztása, előállítása és tesztelése	39
5.2.2. A Co és Fe egy- és kétfémes rendszerének vizsgálata alumínium-oxid hordozón	41
5.2.2.1. Co és Fe egy- és kétfémes rendszerek XPS vizsgálata	42
5.2.2.2. Co és Fe egy- és kétfémes rendszerek Mössbauer vizsgálata	43
5.2.3. A Ni és V egy- és kétfémes rendszerének vizsgálata ZSM-5 zeolit hordozón	46
5.2.3.1. A Ni és V egy- és kétfémes rendszerek vizsgálata elektronmikroszkópiával	46
5.2.3.2. A Ni és V egy- és kétfémes rendszerek XPS vizsgálata	47

5.2.4. Többfalú szén nanocsövek előállítása pórusokban.....	50
5.2.4.1. Szén nanocsövek szintézise mezopórusos szilikátokban	50
5.2.4.2. Szén nanocső szintézis idegen elemet tartalmazó MCM-41 mintákban	55
5.2.4.3. Szén nanocsövek képződési mechanizmusa pórusokban.....	58
5.2.4.4. Mezopórusok létrehozása szén nanocsövek jelenlétében.....	61
5.2.5. Szén nanocsövek módosítása	63
5.2.5.1. Szén nanocsövek kémiai funkcionálizálása	63
5.2.5.2. Szén nanocsövek mechanikai módosítása	67
5.2.5.3. Szén nanocsövek mechanokémiai funkcionálizálása	71
5.2.6. Szén nanocsövek néhány felhasználási lehetősége	74
5.3. Szervetlen nanoszerkezetek előállítása, vizsgálata és módosítása.....	79
5.3.1. Szilika nanocsövek	79
5.3.2. Vanádium-oxid nanoszerkezetek	82
5.3.3. Titanát nanocsövek	84
5.3.3.1. Titanát nanocsövek előállítása	84
5.3.3.2. Nanoszerkezetű TiO_x anyagi minősége	88
5.3.3.3. Titanát nanocsövek ioncsere képessége.....	88
5.3.3.4. Fém-szulfid részecskékkel módosított titanát nanocsövek	89
5.3.3.5. Módosított hidrotermális szintézis TiO_x nanoszálak előállítására	92
5.3.3.6. Titanát nanoszerkezetek alkalmazása polimer nanokompozitokban	98
5.4. Katalízis komplex nanoszerkezeteken	105
5.4.1. A fém nanorészecskék szintézisének tapasztalatai	106
5.4.2. Az SBA-15 szintézis eredménye.....	107
5.4.3. Nanorészecskét tartalmazó mezopórusos katalizátor előállítása és jellemzése	108
5.4.4. A reakciótermékek azonosítása	116
5.4.5. A ciklohexén katalitikus hidrogénezésének és dehidrogénezésének vizsgálata	117
5.4.5.1. A nanorészecskék méretének hatása	119
5.4.5.2. A ciklohexén hidrogénezési reakció hőmérsékletfüggése	120
5.4.5.3. A platinakoncentráció hatása a katalitikus reakcióra	120
5.4.5.4. A nanorészecskék morfológiájának hatása a katalitikus reakcióra.....	120
5.4.5.5. A ciklohexén/hidrogén arány hatása a katalitikus reakcióra	121
5.4.5.6. A ciklohexén katalitikus átalakulásával kapcsolatos elméleti kémiai számítások	122
5.4.5.7. A ciklohexén katalitikus átalakulásának mechanizmusa	123
5.4.6. Katalitikus vizsgálatok Pt nanorészecskékkel impregnált titanát nanocsöveken	124
5.4.7. Katalitikus vizsgálatok szén nanocső alapú katalizátorokon.....	125
6. Összefoglalás	131
7. Irodalomjegyzék	140
Az értekezés alapjául szolgáló saját közlemények jegyzéke	149
Köszönetnyilvánítás.....	152

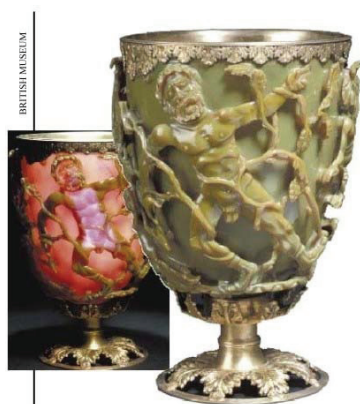
Rövidítések

Rövidítés	Angol kifejezés	Magyar Kifejezés
AFM	Atomic Force Microscopy	Atomerő mikroszkópia
bcc	Body Centered Cubic	Kockaközepes kockarács
BET	Brunauer – Emmet – Teller	Brunauer – Emmet – Teller
BJH	Barett – Joyner – Halenda	Barett – Joyner – Halenda
CCVD	Catalytic Chemical Vapor Deposition	Katalitikus kémiai gőzleválasztás
CTMABr	Cetyltrimethylammonium bromide	Hexadeciltrimetilammónium-bromid
CVD	Chemical Vapor Deposition	Kémiai gőzleválasztás
DTA	Differential Thermal Analysis	Differenciál termikus analízis
DTG	Differential Thermogravimetry	Differenciál termogravimetria
DTMABr	Decyltrimethylammonium bromide	Deciltrimetilammónium-bromid
DVB	Divinyl Benzene	Divinilbenzol
ED	Electron Diffraction	Elektronszóródás
FAU	Faujasite	Faujazit
fcc	Face Centered Cubic	Lapközepes kockarács
HDPE	High Density Polyethylene	Nagysűrűségű polietilén
IR	Infrared Spectroscopy	Infravörös spektroszkópia
IS	Isomer shift	Izomer eltolódás
LTA	Linde-Type A	A-zeolit
MHF	magnetic hyperfine field	Belső hiperfinom mágneses mező
MS	Mass Spectroscopy	Tömegspektroszkópia
MWNT	MultiWall Carbon Nanotube	Többfalú szén nanocső
NIPA	Poly(N-isopropylacrylamide)	Poli(N-isopropilakrilamid)
PEO	Poly(Ethylene Oxide)	Poli(etilén-oxid)
PMMA	Poly(methyl methacrylate)	Polimetilmetakrilát
PP	Polypropylene	Polipropilén
PPO	Poly(Propylene Oxide)	Poli(propilén-oxid)
PVP	Poly(vinylpyrrolidon)	Poli(vinilpirrolidon)
QS	Quadrupole Splitting	Kvadropólus felhasadás
RI	Relative Spectral Area	Spektrum-hozzájárulás
SEM	Scanning Electron Microscopy	Pásztázó elektronmikroszkópia
SPA	Sodium poly(acrylate)	Nátrium-poliakrilát
STM	Scanning Tunneling Microcopy	Pásztázó alagútáram mikroszkópia
STS	Scanning Tunneling Spectroscopy	Pásztázó alagútáram spektroszkópia
TEM	Transmission Electron Microscopy	Transzmissziós elektronmikroszkópia
TEOS	Tetraethyl orthosilicate	Tetraetilortoszilikát
TG	Thermogravimetry	Termogravimetria
TMB	1,2,3-trimethylbenzene	1,2,3-trimetilbenzol
TPABr	Tetrapropylammonium bromide	Tetrapropilammónium-bromid
TPU	Thermoplastic polyurethanes	Termoplasztikus poliuretán
TTMABr	Tetradecyltrimethylammonium bromide	Tetradeciltrimetilammónium-bromid
XANES	X-ray Absorption Near Edge Structure	Röntgenabszorpciós spektroszkópia
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy	Röntgen fotoelektron spektroszkópia
XRD	X-ray Diffraction	Röntgendiffrakció

1. Bevezetés

Az emberiség történelmét, illetve az ezzel párhuzamosan lejátszódó technológiai fejlődést az eszközkészítéshez felhasznált anyagok alapján bonthatjuk korszakokra. A kőkorszaktól a réz-, bronz-, vas-korszakon keresztül mára a modern anyagtudományként emlegetett multidiszciplináris kutatási tevékenység megjelenésével bátran kijelenthetjük, hogy a mikro- és nanoszerkezetű anyagok korszakában élünk. A nanotechnológia a modern anyagtudományon belül egy robbanásszerűen fejlődő új tudományterület, mely a szabad szemmel nem látható, jellemzően 100 nanométernél kisebb szerkezetek előállításával, jellemzésével, illetve ezen anyagok felhasználására alapuló új technológiák kidolgozásával foglalkozik.

A nanotechnológia egyik első alkalmazását római üvegműveseknek köszönhetjük, akik az időszámításunk előtti negyedik században készítették Lükorgosz kelyhét (1. ábra). A kehely szórt fényben zöld, azonban ha a fény átesik az üvegen, akkor vörös, ami az üvegben homogén módon eloszlott 5-60 nm körüli aranyrészecskéknek köszönhető. Hasonló módon színezték a középkorban számos katedrális üveglakát (2. ábra, *Niccolo da Varallo, 1480-1486*).



1. ábra. Lükorgosz kelyhe (i.e. 4. század)



2. ábra. A milánói katedrális üveglakla

A nanotechnológia térhódítását és szinte az összes klasszikus tudományterületbe való begyűrűzését azonban nem csupán a kutatói kíváncsiság motiválja. A manapság időszerű és jogos társadalmi igény, az élhető egészséges emberi környezet és az ugyancsak elvárt komfortérzet kialakítása elképzelhetetlen új, a régieket helyettesítő vagy kiegészítő technológiák bevezetése nélkül. Egy már létező, széles körben használatos technológia hatásfokának növelése, vagy a régieket leváltó merőben új technológiák bevezetése jó befektetésnek ígérkezik, ezért a nanotechnológia a pénzügyi világ számára egyben a lehetőségek területe is.

Manapság a tudományos műhelyekben a hangsúly az alapkutatásról egyre inkább az alkalmazott kutatás irányába tolódik. Nyilvánvaló, hogy a közeljövőben számos, szabadalmakban és más oltalmi formákban védett új fejlesztés lát majd napvilágot például az orvostudomány (diagnosztika, gyógyszer technológia, új generációs bionanokompozitok stb.), a számítástechnika, vagy a környezettudomány (új technológiák, nanoérzékelők stb.) területén. Mindezek az alkalmazások azonban csak akkor jöhetnek létre, ha a nanoszerkezetű anyagokat megfelelő szelektivitással és versenyképes áron tudjuk majd előállítani.

Munkánk során a nanoszerkezetű anyagok körében az 1D-s (nanocsövek, nanoszálak) és az un. inverz 1D-s, nanopórusokat tartalmazó objektumokkal (MCM-41, SBA-15) foglalkoztunk részletesebben. Tanulmányoztuk előállítási lehetőségeiket, igyekeztünk teljes körűen jellemezni ezeket az anyagokat, kutattuk felhasználási lehetőségeiket egyrészt kompozitanyagok, másrészt kiemelkedő aktivitású és szelektivitású katalitikusan aktív anyagok készítésében. Sok esetben célt értünk, sikerült olyan kompozitanyagokat előállítanunk, amelyek sok tulajdonsága jobb volt, mint az összetevőké, és találtunk olyan módszereket is, amelyek segítségével nagy hatékonysága katalizátorok kifejlesztése is lehetséges volt.

2. Irodalmi áttekintés

2.1. Egydimenziós szénalapú nanoszerkezetek

2.1.1. Röviden a szénszálak előállításáról és tulajdonságairól

1991 óta ismerjük a szén nanocsöveket¹. (Ez a megállapítás sok vitára adhat okot, mégpedig azért, mert mások már Iijima előtt is leírtak hasonló szerkezeteket, de ezt az inkább tudománypolitikai kérdést most nem tárgyaljuk részletesen. Maradjunk annyiban – és ezt senki nem vonja kétségbe – hogy Iijima volt az első, aki ezeket az objektumokat nanocsőnek nevezte.) Szintézismódszereikről, tulajdonságaikról már viszonylag sokat tudunk^{S2}, alkalmazási lehetőségeiket is széles körben kutatják³. A következőkben összefoglaljuk az irodalom azon szeletét, amely a szén nanocsövek szerkezetével, előállításával és vizsgálatával foglalkozik.

Ahhoz, hogy pontos és teljes képet kaphassunk, először röviden át kell tekintenünk a szénszálakkal kapcsolatos ismereteket, hiszen tulajdonképpen ebből a területből nőtt ki az utóbbi másfél évtizedben a szén nanocsövekkel foglalkozó tudományág. Meglepő, de már 1889-ben találkozhatunk a szénszálak említésével. Egy amerikai szabadalomban 20 μm átmérőjű szálakat írnak le, melyek metán és hidrogén forró vasfelületen lejátszódó reakciója nyomán képződtek⁴.

A huszadik században a kutatók az ipar nyomására jelentős erőfeszítéseket tettek a termelésben kialakuló szénszálak képződésének visszaszorítására^{5,6,7}, ám ezzel egyben fel is térképezték a képződés és növekedés mechanizmusát^{8,9,10}. 1953-ban Davis és munkatársai írták le először elektronmikroszkópiás felvételek segítségével azt a féregszerű szénformát, mely a szénmonoxid diszproporcionálódása révén jött létre Fe_3O_4 -on 450 °C-on, s melyet felelőssé lehet tenni a reaktor falát borító tűzálló téglák széteséséért¹¹.

A 60-as években Baker és munkatársai hoztak új lendületet a szénszálakkal kapcsolatos kutatásokba. Ők sebességmeghatározó lépésnek a fémrészecskében történő széndiffúziót tekintették¹², melynek hajtóereje az exoterm szénhidrogénbontás és az endoterm szénlerakódás nyomán keletkező hőmérsékletgradiens. Ezt a hajtóerőt később Rostrup-Nielsen és Trimm¹³ a szén koncentrációjának gradienseivel próbálta magyarázni, de Yang és Yang kísérlete¹⁴ bebizonyította, hogy igenis a hőmérsékletgradiens felelős a diffúzióért. A mai napig az összes szén nanocső növekedési elmélet alapját a Baker által a szénszálak növekedésére javasolt négylépéses mechanizmus képezi, melyben a diffúzió a sebességmeghatározó lépés. Oberlin és munkatársai szerint az előzőekkel ellentétben a fémrészecskén keresztül történő diffúzió elhanyagolható, és a felületi diffúzió a meghatározó¹⁵.

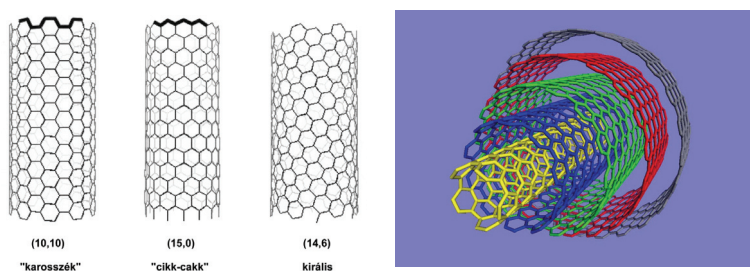
A heterogén katalízis területéről jól ismert, hogy a reakciót döntően befolyásolja a hordozó és a fémrészecske kölcsönhatása. A kölcsönhatás erősségétől függően Baker két lehetséges utat írt le a növekedésre¹⁶. Erős kölcsönhatás esetén a szénszál a fémrészecskéből kiemelkedve növekszik, míg gyenge kölcsönhatás esetén a szénszál maga előtt tolva a fémrészecskét távolodik a hordozó felületétől.

Bár széntartalmú gázok termikus vagy katalitikus bontásával is megoldható lenne a szénszálak ipari mértékben történő előállítása, ez mégis inkább különböző polimerek pirolitikus bontásával történik. A szénszálak felhasználási területei rendkívül szerteágazóak; kiváló mechanikai tulajdonságaik mellett adszorpció¹⁷ és elektromos tulajdonságaikat¹⁸ is kihasználják, valamint katalizátorhordozóként is remekül felhasználhatók¹⁹.

2.1.2. A szén nanocsövek szerkezete

A szén nanocsöveknek két alapvető csoportja van: az egyfalú és a többfalú nanocsövek. Előbbi esetben a nanocső egy tökéletes hengerré tekert, egyetlen atom vastagságú grafitréteg, míg az utóbbiak koaxiálisan egymásban elhelyezkedő egyfalú csövekből épülnek fel úgy, hogy a hengerek egymástól 0,34 nm távolságban vannak. Az egymásba épülő csövek száma 2-től több tízig, vagy akár 100-ig is változhat. Egy grafitsík egyfalú csövé tekerését többféleképpen valósíthatjuk meg, ebből következik, hogy az egyfalú szén nanocsövek tulajdonságai is sokfélék lehetnek. Az egyfalú nanocsövek szerkezetük szempontjából három fő csoportra oszthatók,

”cikk-cakk”, karosszék illetve királis nanocsövek (3. ábra). A nanocsövek változatosságát a feltekeredés többféle lehetősége biztosítja. Az egyfalú szén nanocsövek átmérője tág határok között változhat. A legkisebb átmérő, amit kísérletileg sikerült szintetizálni, $0,4 \text{ nm}^{20}$.



3. ábra. Egy- és többfalú szén nanocsövek fajtái

2.1.3. Szén nanocsövek előállítása

Jobban megismerve a szén nanocsövek kiváló tulajdonságait, felmerült az igény ipari léptékű előállításukra. Bár vannak ígéretes próbálkozások, ez az igény mindmáig nem teljesült teljesen, mivel az eddig ismert előállítási módszerek energiabeviteli szempontból elég drágák – sok munka áll még a kutatók és mérnökök előtt.

Jelenleg úgy tűnik, hogy az egyetlen ipari szinten ígéretes előállítási módszer a katalitikus szintézis, mellyel viszonylag nagy mennyiségben lehet olcsón előállítani többfalú szén nanocsövet. A következőkben az ismertebb előállítási módszereket mutatjuk be.

2.1.3.1. Szén nanocsövek előállítása elektromos ívkisülésben

A szén nanocsövek felfedezése utáni első években ez volt a legelterjedtebb előállítási módszer, melyet fullerének előállítására ma is használnak. A rendkívül magas hőmérséklet ($3500\text{--}4000 \text{ K}$), amit az ívkisülés biztosít, garantálja a szén grafitos struktúrájának kialakulását. A szintézist „Krätschmer”-reaktorban inert atmoszférában (He, Ar) végzik, amikor két grafitelektrodot folyamatosan egymáshoz közelítve ívkisülést produkálnak²¹. A reakció folyamán az anód tömege folyamatosan csökken és ezzel arányosan képződnek a szén nanocsövek a katódon. A módszerhez kétféle anódot használnak. Ha az anód nagytisztaságú grafit, akkor túlnyomórészt többfalú nanocsövet és szén nanorészecskéket nyerhetünk²². Ha az anód belsejébe különböző fémeket, illetve fémkeverékeket helyeznek, akkor fémrészecskékkal töltött többfalú nanocsöveket és nanorészecskéket, valamint egyfalú nanocső kötegeket és fulleréneket nyerhetünk^{23,24}. Ebben a változatban a leggyakrabban használt fémek, illetve fémkeverékek a következők: Co, Co/Ni, Co/Y, Co/Fe, Ni, Ni/Y, Ni/Lu, Ni/B, Fe, Cu, Mn, Li, B, Si, Cr, Zn, Pd, Ag, W, Pt, Y.

2.1.3.2. Szén nanocsövek előállítása lézeres elpárologtatással

Ezt az eredetileg leginkább a fullerének előállítására használt módszert²⁵ sikeresen ültették át a szén nanocsövek előállítására. A reaktorban 1473 K -en grafitömböt párologtatnak el lézersugár segítségével inert atmoszférában. A lézer magas hőmérsékletű szénplazmát hoz létre, amelyet az áramló inert gáz „kimos” a magas hőmérsékletű zónából, és a termék a reaktor végén lévő vízűtéses részen rakódik le. Az eljárás hatékonyságát javítani lehet egy második lézerimpulzus segítségével, mely révén homogénebb plazma jön létre úgy, hogy a nagyobb részecskéket újra elpárologtatja²⁶. A képződő nanocsöveket az elektromos ívkisülési módszerhez hasonlóan lehet módosítani, ha tiszta grafit helyett fémrel töltött grafitömböt használunk. Tiszta grafitot használva tökéletesen grafitizált többfalú nanocsöveket kapunk, míg kis mennyiségű átmeneti fém keverve a grafitba egyfalú nanocsöveket nyerhetünk²⁷. Mivel a fémkeverékek használata hatékonyabbnak bizonyult itt is, okunk van feltételezni, hogy a

nanocsövek képződési mechanizmusában nagy szerep jut az esetleges fém ötvözetfázisok kialakulásának.

Mind az elektromos kisüléssel, mind a lézeres elpárologtatás legnagyobb hátránya a magas energiabevitel és költségigény, valamint az előállítható nanocsövek kis mennyisége, nagy előnyük azonban az, hogy tökéletesen grafitizált, közel egyforma vastagságú nanocsöveket tudunk előállítani.

2.1.3.3. Szén nanocsövek előállítása szénhidrogének katalitikus bontásával

A szénszálak gyártásánál sikeresen alkalmazott szénvegyületek fémrészecskéken történő katalitikus bontása (CVD: „Chemical Vapour Deposition” – CCVD: „Catalytic Chemical Vapour Deposition”) szén nanocsövek előállításához is sikeresen optimalizálható. Az első sikeres CVD alapú nanocső szintéziseket Yacaman²⁸ és Ivanov²⁹ végezte, melyet több sikeres új vagy módosított eljárás követett. A szénhidrogének katalitikus bontásán alapuló eljárás során jóval alacsonyabb hőmérsékleten állíthatók elő egy- és többfalú szén nanocsövek. A módszer előnye gazdaságosságában, sokoldalúságában, valamint a reakcióparaméterek változtathatóságában keresendő. A reakciókörülmények optimalizálásával lehetőség nyílik a termékek fizikai tulajdonságainak szabályozására, megfelelő paraméterek mellett a nanocsövek geometriája is befolyásolható. A technikák többségénél gázhalmazállapotú szénforrást alkalmaznak inert gázzal (N₂, Ar) keverve. A reakcióidő általában 30-60 perc körül mozog, a hőmérséklet pedig 873 és 1173 K között van. Ez a módszer korántsem olyan egyszerű, mint amilyennek látszik, a reakció végtermékének mennyiségét és minőségét rengeteg paraméter befolyásolja, úgymint a fém és a hordozó minősége, a gázáram, a szénforrás, a hőmérséklet és a reakcióidő. A helyzetet tovább bonyolítja, hogy minden paraméter függ a másiktól, például a magas hőmérséklet kedvez a grafitizációnak, azonban bizonyos hőmérséklet felett a szénforrás homogén bomlása kerül előtérbe. A különböző fémek és hordozók más-más hőmérsékleten fejtik ki optimális hatásukat. Mindezek ellenére a katalitikus nanocső növesztési módszer variálhatósága miatt rendkívüli előnyöket rejt magában.

A katalizátorhordozónak jelentős hatása van a rajta növesztett szén nanocsövek minőségére, morfológiájára^{30,31,32}, ugyanazon fémrészecskék más-más hordozón különböző aktivitást és szelektivitást mutattak. A fém és a hordozó között kialakuló kölcsönhatás szerepe jól ismert a szénszálak képződésénél³³. A hordozóra felvitt fémek szelektivitása nagymértékben függ a fém redukáltsági fokától is, ha a reakciókörülmények erősen reduktyvák (például acetilént használva szénforrásként) az előzetes redukció káros is lehet³⁴. Ezt a feltételezést alátámasztják irodalmi adatok is: CO-t használva szénforrásként jelentősen megnőtt a termék grafitossága³⁵. A reaktánsként használt szénforrások is alkalmasak aktív centrumok *in situ* kialakítására, így cáfolatot nyert az a feltételezés, hogy a karbidok az aktív katalizátorok a reakció során³⁶.

Egy másik meglepő tulajdonság az egyes átmenetifémek viselkedése szénhidrogének bontásában. Egyes fémek katalizátorként használva mind aktivitásukban, mind szelektivitásukban közepes eredményt mutattak³⁷ (például Fe, Co), mások, melyek az ívkisüléssel technikában megfelelőnek bizonyultak (például Ni), itt csekély aktivitást mutattak³⁸. A fémeket különböző módszerekkel juttathatjuk a hordozó felületére, például impregnálással, porlasztással, vagy mechanikai úton. Az alkalmazott módszertől függően a katalizátor kémiai összetétele és szemcsemérete változhat, ami befolyásolja a szén nanocsövek minőségét és orientációját^{39,40}.

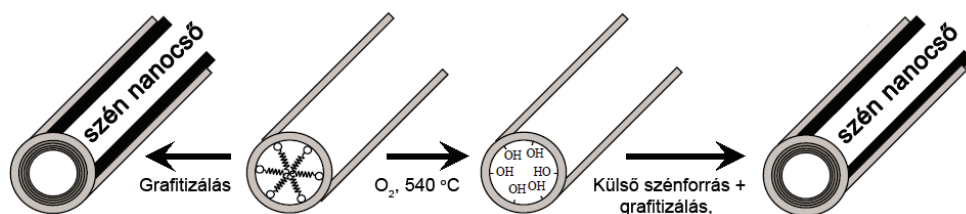
A reakcióhőmérséklet és a reakcióidő szintén nem elhanyagolható tényezők ebben a sokváltozós rendszerben. Az optimális reakcióhőmérséklet természetesen változik az alkalmazott szénforrás minőségével. Általános tapasztalat például acetilén esetén, hogy a reakció sebessége 973 K alatt egyik katalizátor jelenlétében sem kielégítő⁴¹, 1023 K felett pedig ugrásszerűen megnő a szénhidrogén homogén bomlásából származó amorf szén mennyisége. A reakcióidő növelésével megállapítható, hogy a szén nanocsövek hossza növekszik. Néhány órás reakció elteltével a katalizátorszemcsék aktivitása és hozzáférhetősége csökkenhet, így mellékreakciók játszódhatnak le, előtérbe kerülhet az acetilén amorf szén eredményező

homogén bomlása, egyrészt a katalizátor öregedése folytán, másrészt amiatt, hogy a keletkezett szén nanocsövek nagy felülete a falhatás következtében kedvez az ilyen irányú reakcióknak.

A többfalú nanocsövek sikeres CVD eredményeit alapul véve sokan gondolták, hogy ugyanilyen áttörő sikert fognak produkálni az egyfalú szén nanocsövek katalitikus szintézisének is. Sokáig azonban nem sikerült ilyen módon egyfalú nanocsöveket előállítani. 1996-ban Dai⁴² és Fonseca mutatták meg⁴³, hogy lehetséges úgy módosítani a CVD eljárást, hogy az kis mennyiségben ugyan, de egyfalú nanocsöveket eredményezzen. Magas hőmérsékleten (1073-1473 K) Fe-, Mo-, Co- és Ni-katalizátorokat próbáltak ki Si- és Al-alapú oxidhordozókon, melyet sikeresen alkalmaztak átmeneti fémoxid hordozókon is⁴⁴. Míg a többfalú nanocsövek esetén a CVD alapanyaga acetilén, etilén, esetleg benzol, addig az egyfalú nanocsöveknél a gázhalmazállapotú reaktánsok közül a metán adja a legjobb eredményt. A metán termikus stabilitása jócskán hozzájárul ehhez az eredményhez, s mivel a metán ezen a hőmérsékleten katalizátor nélkül homogén reakcióban nem bomlik, valószínűsíthető, hogy a nanocső felépítéséhez szükséges szénatomok a fémfelületen képződnek. Más kutatócsoportok csupán fémoxidokat, illetve ezek keverékeit használták egyfalú szén nanocsövek előállítására, sikeresen. Ebben az esetben a kutatók a katalitikus aktivitást a kialakuló Mg- és Al-tartalmú spinell vékonyrétegnek tulajdonították, amely a magas hőmérsékletű reakció során képződik a redukív H_2/CH_4 atmoszférában⁴⁵.

2.1.3.4. Szén nanocsövek előállítása mezopórusos anyagokban

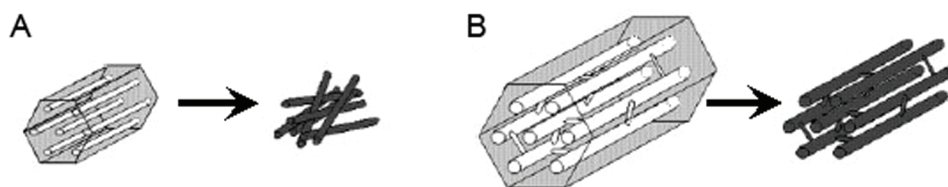
Szén nanocsövek előállíthatók pórusokban is. Ennek során olyan anyagokat alkalmaznak ún. „templátként”, melyek hosszú távon rendezett, egységes méretű csatorna, illetve üregrendszert tartalmaznak; a templát lehet mikropórusos (például zeolit), és mezopórusos (például MCM-41, MCM-48 és SBA-15) (4. ábra). A szén nanocsövek képződéséhez a templát belsejében lévő szénforrás szolgál kiindulási anyagnak.



4. ábra. A templát-módszer sematikus rajza

Kínai kutatók AlPO-5 zeolit molekulaszita csatornáiban lévő templátmolekulák 500 °C-os hőkezelésével rendkívül kicsi, 0,4 nm-es átmérőjű egyfalú szén nanocsöveket szintetizáltak. Ebben az esetben a gazdaanyag szintéziséhez használt tripropil-amin molekulák szolgáltattak szénforrásként⁴⁶. Si-MCM-48 csatornarendszerébe polimerizált divinilbenzol felhasználásával szén molekulaszitát állítottak elő koreai kutatók⁴⁷. A szilikát kioldása után az anyag szén replikáját kapták. Ugyancsak MCM-48 pórusait különböző cukrokkal, illetve acetilénnel megtöltve magas hőmérsékleten mezopórusos szén állítható elő⁴⁸.

Ryoo és munkatársai MCM-48-at és SBA-15-öt impregnáltak különböző cukrokkal kénssav jelenlétében⁴⁹. Magas hőmérsékleten elszenesítve a szénforrást, a szilikát kioldása után, egymással összeköttetésben álló, szénelapú csöveket figyeltek meg. Ennek oka, hogy az SBA-15 mezopórusait már eleve mikropórusok kötik össze, amelyekben a szénforrásból kis összekötő csatornák alakulhatnak ki. Az MCM-41 esetén a karbonizálás során képződő csövek a szilikátváz kioldása után rendezetlenül helyezkednek el⁵⁰ (5. ábra).



5. ábra. (A) MCM-41-ből kialakuló rendezetlen mezopórusos szén (B) SBA-15-ből kialakuló rendezett mezopórusos szén⁴⁹

Nagy fajlagos felületű mikropórusos szenet állított elő Kyotani és csoportja Y zeolitot használva templátként. A zeolitot furfuril-alkohollal impregnálták, majd az alkoholt polimerizálták, végül propént adagoltak magas hőmérsékleten a rendszerbe. A folyamat eredményeként az Y-FAU zeolit szerkezetét másoló mikropórusos szén képződött^{51,52}.

Schütt és munkatársai hexagonálisan rendezett mezopórusos szenet állítottak elő SBA-15-ben külső szénforrásként furfuril-alkoholt és mezitilént használva. A furfuril-alkohol mennyiségét szabályozva tudták változtatni a képződő szénforma pórusátmérőjét. Ezzel a módszerrel igen nagy fajlagos felületű (2500 m²/g) mezopórusos szenet sikerült előállítani⁵³. Ryoo és csoportja szintén furfuril-alkoholt polimerizált SBA-15 csatornáiban, majd a mintát inert atmoszférában, magas hőmérsékleten kezelték. A keletkezett mezopórusos szenet platina nanorészecskék hordozójaként használták⁵⁴. Japán kutatók különböző hőmérsékleteken kezelték a szintézishez használt szerkezetirányító anyagot tartalmazó SBA-15-öt. A szilikát kioldása után láthatóvá váló többfalú szén nanocsövek átmérője nagyobb volt, mint a kiindulási SBA-15 átlagos pórusátmérője⁵⁵. Pinnavaia és munkatársai hasonló eredményre jutottak⁵⁶.

2.1.4. Szén nanocsövek növekedésének mechanizmusa

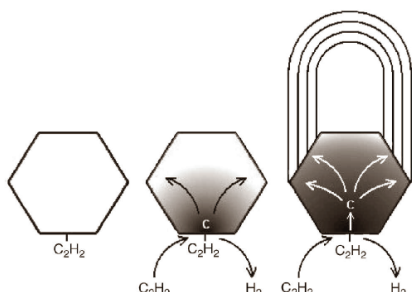
A nanocsövekkel foglalkozó kezdeti kutatások háromféle módon próbálták magyarázni a nanocsövek képződését: (i) a nanocsövek falainak egymás utáni növekedése („*shell by shell*” modell)^{57,58}, (ii) grafitlap feltekerekedésével kialakuló csövek („*curling of graphitic sheets*”)⁵⁹, és (iii) egyidejűleg növekvő falak („*simultaneous growth of all shells*”)⁶⁰.

Az első modell szerint a falak úgy képződnek, hogy a már meglévő falra, mint templátra fizikailag adszorbeálódnak a szénatomok és a kisebb klaszterek, majd a rétegek a nanocső aljától kezdenek el növekedni⁶¹. Ha ez igaz, akkor fel kell tételezni, hogy a külső falak növekedése megáll, mielőtt elérnék a cső teljes hosszát, azonban nagyfelbontású TEM felvételek alapján a nanocsövek külső fala szinte mindig zárt.

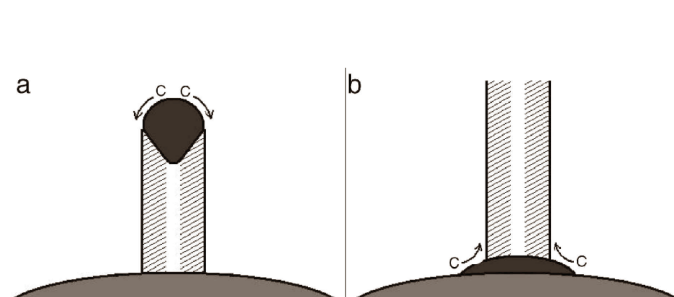
A másik modell szerint a nanocsövek egy nagy grafitlap feltekerekedésével képződnek. Ennek a lapnak azonban paralelogrammának kell lennie. Meglehetősen nehéz elképzelni, hogy ez a lap úgy tekeredik fel, hogy a nanocső tengelye mentén azonos számú fal alakuljon ki. Pásztázó alagúteffektus mikroszkópia sem mutatta ki a feltekerekedés miatt kialakult élt⁶². A többfalú nanocsövek falainak helicitása is különböző, ami szintén ellentmond a modellnek.

A harmadik elképzelés, az egyidejűleg növekvő falak modellje tűnik a legvalószínűbbnek. A nanocsövek katalitikus képződése nem különbözik jelentősen azoktól a folyamatoktól, melyek során fémfelületeken különböző szénforrásokból 1000 °C alatt grafityszerű anyagok képződnek. A képződött szénforma morfológiája és szerkezete függ a fémrészecske minőségétől és méretétől, a grafitos formák létrehozásában leghatásosabbnak a Fe, Co és Ni bizonyultak. Ennek oka lehet e fémek szénhidrogének bontásában mutatott katalitikus aktivitása, képességük metastabilis karbidok létrehozására, valamint a szén diffúziójának extrém magas sebessége a fémrészecskében. Derbyshire és munkatársai kimutatták⁶³, hogy a szén beleoldódik a fémbe, majd lehűlés után kiválva vékony, összefüggő, tökéletesen kristályos grafitréteget képez annak felületén. Amikor a fémrészecske mérete a néhány mikronos tartományban van, szénszálak képződnek. Baker⁶⁴ általános mechanizmust javasolt a szénszálak növekedésére, amely a mai napig alapját képezi szinte az összes elméletnek (6. ábra). Az első lépésben a

szénhidrogén adszorbeálódik a fémrészecske felületén és a C-H, valamint a C-C kötések felszakadása után a szén oldódik a fémbe. A második lépésben a szén diffundálódik a fémbe, majd kiválik a felületre. Mivel a felületre érkező szénhidrogénáram sokkal nagyobb, mint a fémrészecskén keresztül történő diffúzió sebessége, a szén a felület közelében feldúsul, és réteget képez a felületen. Ez felületi diffúzió szállítja a szénszál irányába, és kialakítja annak külső grafitos falát. A negyedik lépésben a katalizátort szénréteg borítja be deaktiválva azt, így a szénszál növekedése befejeződik.



6. ábra. Baker által javasolt növekedési mechanizmus⁶⁴



7. ábra. Szén nanocső növekedése (a) gyenge, (b) erős fém–hordozó kölcsönhatás esetén⁶⁵

A hordozó–fém kölcsönhatást tekintve, ha ez a kölcsönhatás erős, akkor a fémrészecske nem szakad el a hordozótól, és a szénszál növekedése ebből a magból indul ki. Ha ez a kölcsönhatás gyenge, akkor a növekvő szénszál maga előtt tolja a hordozótól elszakadt fémrészecskét (7. ábra).

Kanzow és munkatársai feltételezték, hogy a szilárd részecske felületén az abban feloldódott, majd túltelített oldatot képező szén grafitcsikként válik ki, majd a kivált és folyamatosan növekedő grafitcsík elér egy méretet, amikor a rendszer kinetikai energiája már meghaladja az adszorpciós erőket, így a grafitcsík leválik és egyfalú szén nanocsövek képződnek⁶⁶.

2.1.5. Szén nanocsövek tisztítása

A szén nanocsövek tisztítása rendkívül fontos lépés a gyakorlati alkalmazhatóság szempontjából. A szintézis során sok olyan anyag marad a termékben, mely kedvezőtlenül befolyásolná felhasználhatóságukat. A „melléktermékek” általánosan három csoportra oszthatók; (i) a katalizátor (melyet megtalálunk mind a lézeres elpárolgott termékben, mind a katalitikusan előállított minta esetében), (ii) az amorf szén (mely mellett más szénformák is fellelhetők, például szénszálak, grafitos részecskék, egyéb szén nanoszerkezetek) mely ugyancsak minden szintézis módszernél keletkezik kisebb vagy nagyobb mennyiségekben, valamint (iii) a katalitikus szintéziseknél a hordozó. Bizonyos tisztítási eljárások egy lépésben próbálják meg a nemkívánatos anyagok eltávolítását, mások első lépésben a katalizátort és a hordozót, majd a második lépésben a nem nanocső jellegű szenet távolítják el^{67,68,69,70}.

2.1.6. Szén nanocsövek mechanikai tulajdonságai

Néhány szóban foglaljuk össze a szén nanocsövek tulajdonságait a teljesség igénye nélkül. A nanocsövek különleges tulajdonságait a méretük, a szerkezetük és a felépítésük együttesen határozza meg. A nanocsövek hossz tengelye mentén az atomok szabályos elrendeződésben helyezkednek el, hasonlóan egy hengerré tekert, egy atomi réteg vastag grafitcsíkhoz, és ez a nagyon szigorú topológia biztosítja, hogy a nanocsövek tengelyirányban mutatott tulajdonságai a grafit síkbeli tulajdonságaihoz hasonlíthatnak. Ilyen tulajdonságok a jó vezetőképesség, mechanikai szilárdság, vagy a kémiai ellenállóképesség. Méretük folytán nagy a

felületük, ami mechanikai és kémiai alkalmazásoknál teszi az anyagot értékesé. A többfalú nanocsövek BET felülete néhány száz négyzetméter grammonként, ami jóval nagyobb a grafit fajlagos felületénél, viszont jóval kisebb, mint az amorf aktív szén felülete. Az egyfalú nanocsövek fajlagos felülete egy nagyságrenddel nagyobb, mint a többfalúaké. A szén nanocsövek igen könnyű anyagok. Az egyfalúak sűrűsége néhány tízed g/cm^3 , míg a többfalúaké ennek kétszerese, háromszorosa is lehet. Sűrűségüket, mint a többi jellemző fizikai paramétert, az előállítás módszere és a tisztítás foka jelentősen befolyásolja^{71,72,73,74}.

A szén nanocsövek mechanikai tulajdonságai is különlegesek. Szakítószilárdságuk példa nélküli, 75-ször nagyobb az acélénál, de még a régebből ismert szénszálaknál is 10-15-ször erősebbek, noha sűrűségük csak hatoda az acélénak. Mindezen tulajdonságok miatt a szén nanocsövek rendkívül fontos szerepet játszhatnak a könnyű, ugyanakkor nagyon erős anyagok szintézisében. A szén nanocsövekkel erősített polimerek a könnyű és erős kompozitok új családját jelenthetik, melyek például a repülőgépgyártásban válhatnak nélkülözhetetlenné, bár luxusalkalmazásokban már ma is léteznek: a 2006-os Tour de France kerékpárverseny győztese például olyan kerékpárt használt, melynek a szénszálás vázát szén nanocsövekkel erősítették meg, és a rendkívül erős váz így mindössze 1 kg volt.

A szén nanocsövekből szupererős fonalakat lehet fonni polivinilalkohol segítségével. A néhány mikron átmérőjű szálak hossza akár több száz méter is lehet és a fonálból szőtt ruhaanyagok mechanikailag ellenállóbbak lehetnek bármely más ismert természetes vagy mesterséges anyagnál. Szokás az anyagok szívósságát azzal a tömegegységre jutó energiával jellemezni, amit az anyag szakadás – vagy törés – nélkül képes elnyelni. A szén nanocső fonalakra tizenhatször nagyobb (570 J/g) értéket mértek a golyóálló mellényekben jelenleg használatos kevlarhoz viszonyítva, és négyszer nagyobbat a legerősebb természetes anyagra, a pókselyemre vonatkozó értéknél⁷⁵. Érdekességként megemlíjtük, hogy nemrégiben a szaracénok híres, damaszkuszi acélból kovácsolt kardjának titkára derült fény. Egy XVII. századi kard elektronmikroszkópos vizsgálatából megállapították, hogy a speciális kezelés hatására a kard éle szén nanoszerkezeteket – nanocsöveket és szénszálakat – tartalmazott. A kutatók valószínűsítik, hogy a kard ennek is köszönhette bámulatos mechanikai tulajdonságait⁷⁶.

2.1.7. Szén nanocsövek funkcionálizálása

A szén kémiájának fejlődése során nagyszámú publikáció jelent meg az irodalomban, amelyek a különböző szénmódosulatok oxidációjával^{77,78,79}, illetve az azok felületén lévő oxigéntartalmú csoportokkal foglalkoznak^{80,81}. Felmerül a kérdés, hogy vajon miért ne lehetnének ezek a jól ismert módszerek eredményesek a nanocsövek esetében is?

A nanocsövek tisztításakor oxidációs eljárásokat használunk, annak érdekében, hogy eltávolítsuk a szintéziskor keletkező amorf szenet. Több kutatócsoport is vizsgálta a nanocsövek gázfázisú oxidációval történő tisztítását^{82,83}. Ajayan és csoportja azt tapasztalta, hogy az oxidáció hatására a nanocsövek végét borító félfullerének szerkezete megbomlik, és a szénatomok további oxidálásával a megkezdett réteg eltávolítható, a reakció eredményeként karboxil-, karbonil- és hidroxilcsoportok alakulnak ki a felületen. A nanocsövek ózonos oxidációval történő funkcionálizálását első ízben Deng és munkatársai írták le⁸⁴. Kimutatták, hogy a nanocsövek, a C_{70} fullerénhez hasonlóan, sokkal kevésbé oxidálhatók ózonnal, mint a C_{60} . Ennek oka a szerkezetükben lévő hatszögek magasabb száma. Oxidációs módszereket használnak a zárt csővégek felnyitására, hogy az így szabaddá váló üregeket megtöltsék különböző fémekkel⁸⁵. Rao és munkatársai kísérleteikben különböző oxidáló ágenseket hasonlítottak össze (cc. HNO_3 , cc. H_2SO_4 , királyvíz, KMnO_4 /sav, KMnO_4 /lúg, OsO_4 , OsO_4 - NaIO_4 , HF/BF_3). Azt tapasztalták, hogy a reakció alatt nemcsak a csővégek nyíltak fel, hanem a kezelés idejével arányosan csökkent a csövek külső átmérője, tehát a külső héjak is oxidálódtak. Sav-bázis titrálással mérték a keletkező fenolos hidroxil- és karboxilcsoportok számát, amiből megállapították, hogy salétromsavas kezelés hatására képződnek a legnagyobb számban ($2,5 \times 10^{20}$ savhely/g) savas funkciós csoportok a felületen.

Eddig csak a nanocsövek végeinek, illetve legkülső rétegének módosításáról esett szó, de meg kell említenünk egy szellemes módszert, amelyet Kyotani és csoportja dolgozott ki annak érdekében, hogy a nanocsövek belsejében elhelyezkedő üregek felületét oxidálják⁸⁶. Az eljárás első lépésében olyan alumínium-oxid filmet állítottak elő, amely szabályos elrendezésben 30 nm átmérőjű csatornákat tartalmaz. Ezután CVD-technikát alkalmazva ezekben a csatornában nanocsöveket növesztettek. Mivel ezek a csövek be voltak ágyazva, így a salétromsavban történő oxidációjukkor csak az elérhető, belső felületükön alakultak ki funkciós csoportok. A templát lúgos kezeléssel történő eltávolítása után a visszamaradó nanocsövek külső felülete hidrofób maradt, míg a belső a módosítás hatására hidrofillá vált.

A fentebb említett oxidációs eljárások mindegyike megegyezik abban, hogy alkalmazásukkal aktiváljuk a nanocsöveket⁸⁷, amelyek ezek után számos olyan reakcióban lesznek aktívak, amelyekben a kiindulási anyagaink inertnek mutatkoztak. Az előzetesen funkcionizált nanocsövek további módosítására alkalmas módszert dolgozott ki Rao és csoportja^{88,89}. A salétromsavval kezelt egyfalú nanocsöveket SOCl_2 -dal vitték reakcióba, melynek eredményeképp a felületi karboxilcsoportok klórkarbonil-csoportokká ($-\text{COCl}$) alakultak át. Ezeket aztán amidációs reakciókban oktadecil-aminnal (ODA) vagy alkilaril-aminnal hozzák össze. Óriási mértékben megnövelhető a nanocsövek vízzoldhatósága, ha az amidációs reakcióban glükózamint használunk fel reagensként⁹⁰.

Margrave és munkatársai kémiai fluorot kötöttek egyfalú szén nanocsövek felületéhez⁹¹. Azt tapasztalták, hogy reakciót 423-598 K között végezve akár C_2F sztöchiometriájú termékek is létrejöhetnek, de a reakcióhőmérséklet további emelése a nanocsövek irreverzibilis károsodásához vezet. Kimutatták azt is, hogy a kémiai fluor atomok hidrazinnal vagy más erős nukleofil reagenssel (például Grignard-reagens) eltávolíthatók a nanocsövek felületéről^{92,93}.

A nanocsövek szerkezetében lévő szén-szén kettőskötések megbontásához ideális reagensnek mutatkozott a diklórkarbén. Haddon és munkatársai kloroformból KOH-dal létrehozott diklórkarbén molekulákat építettek egyfalú nanocsövekre⁹⁴.

Iijima és munkatársai ultrahanggal történő keverés során polimer molekulákat építettek nanocsövekre⁹⁵. Az ultrahangos kezelés ún. forró részeket („*hot spot*”) hoz létre a nanocsövek és szerves vegyületek keverékében. Ezekben a forró részekben a nyomás és a hőmérséklet nagyon magas értékeket vehet fel, miáltal a szerves vegyület – poli(metil-metakrilát) – bomlik, ugyanakkor aktiválódik is. A kezelés hatására a nanocsövek felülete is sérül, hibahelyek képződnek, melyekhez kapcsolódnak az aktív szerves csoportokat tartalmazó polimerek.

2.1.8. Szén nanocsövek néhány felhasználási lehetősége

A szén nanocsövek egyik legfontosabb felhasználási területe üreges szerkezetük miatt a gázok adszorpciója. Egyfalú nanocső kötegek esetén kétféle adszorpciós centrum különböztethető meg: az egyik a nanocsövek belsejében, a másik pedig a kötegek intersticiális járataiban található. Ez a szerkezet előrevetíti nagymennyiségű gáz tárolásának lehetőségét. Fujiwara és csoportja vizsgálta a nitrogén és az oxigén adszorpcióját különböző módon kezelt egyfalú nanocsöveken⁹⁶.

A nanocsövek hidrogéntároló képességének kutatása környezetvédelmi okokra vezethető vissza. Sokan a jövő energiaforrását látják a hidrogénben, de egyelőre tárolását még nem sikerült az Amerikai Egyesült Államok Energiaügyi Minisztériumának hidrogénprogramja által előírt mennyiségben megvalósítani (6,5 tömeg%). A kísérletek során grafitot, szénszállakat és nanocsöveket használva alapul, az egyes csoportok között egymásnak ellentmondó eredmények születtek. Baker és csoportja például kiugróan magas hidrogénadszorpciót⁹⁷ mért (>65 t%), amit más csoportoknak nem sikerült reprodukálni. A legelső biztató eredményeket egyfalú nanocsöveken Dillon és munkatársai mérték⁹⁸, ők 5-10 tömeg% tárolt hidrogénről számoltak be. Mellor eredményei is megközelítették a minisztérium által optimálisnak tartott értéket⁹⁹. Az is kiderült, hogy a többfalú szén nanocsövek nem vehetik fel a versenyt az egyfalú nanocsövekkel,

ugyanis a hidrogén nem képes behatolni a koaxiális nanocsőpalástok közé, így gázok tárolására csak a belső cső és a legkülső cső felülete jöhet számításba. Az eddig mért eredmények 0,05 és 0,7 tömeg% hidrogén között változnak a nyomás és a hőmérséklet függvényében. Az elektrokémiai hidrogéntárolást is kipróbálták egyfalú nanocsőveken. Nützenadel és csoportja 1,95 tömeg% hidrogént adszorbeáltatott, ami kb. 30 %-kal lecsökkent száz töltés–kisülés ciklus után¹⁰⁰.

A szénszálakat már évtizedek óta alkalmazzák a műanyagok erősítőanyagaként kiváló mechanikai tulajdonságaiknak köszönhetően. Ezek a termékek jól hasznosíthatók az űrhajózásban, technikai sportágak sportszereinek előállításakor, építkezéseken és mindezek mellett elektronikai és egészségügyi segédeszközként való felhasználásuk is egyre széleskörűbb. A szálerősítés egyik legfontosabb oka az, hogy a két komponens, a szál és a polimermátrix egyesítése egy olyan új anyagot eredményez, amelynek tulajdonságai jobbak, mint a komponenseké külön-külön. A kompozitokban a rendkívül merev szál hordozza a terhelést, míg a polimer közvetíti azt a szálak között.

A szénszálak mellett a hasonló tulajdonságokkal bíró nanocsővek is alkalmasak arra, hogy polimererősítőanyagként használjuk őket kompozitokban, és így rendkívül könnyű, ugyanakkor nagyon erős terméket hozunk létre¹⁰¹. Az egyik első, polimer/nanocső kompozitanyagok előállítására alkalmas módszer a monomerek *in situ* polimerizálása az erősítőanyag jelenlétében¹⁰². A reakció alatt az iniciátor megbontja a nanocső konjugált π -kötésrendszerét, és így a nanocső kémiaiilag kötődik a polimerhez. Egy másik módszer szerint a megolvasztott polimert keverjük össze a nanocsővekkel¹⁰³. Jin és munkatársai nagyon homogén poli(metil-metakrilát)/nanocső kompozitok állítottak elő ezzel a módszerrel. Kimutatták, hogy kis mennyiségű poli(vinilidén-fluorid) hozzáadása segítette az alkotórészek egymás közti keveredését, és ezzel még előnyösebb tulajdonságú terméket nyertek¹⁰⁴. A fentebb említett eljárások egymással kombinálhatók is, mint ahogy azt Rinzier és munkatársai megmutatták¹⁰⁵.

Általánosan elmondható, hogy a kompozitok nyújthatósági modulusa a bennük lévő nanocsővek koncentrációjával arányosan növekszik. Ajayan és munkatársai¹⁰⁶ epoxi/többsfalú nanocső kompozitok nyújthatóságát és összenyomhatóságát vizsgálták: az utóbbi modulusa (4,5 GPa) nagyobbak mutatkozott az előbbiéknél (3,7 GPa). Ezt azzal magyarázták, hogy a terhelés átvitelében a nyújtásnál csak a külső héjak játszanak szerepet, míg összenyomásnál az összes réteg igénybe van véve. Elektronmikroszkópiás vizsgálatok alapján a szerzők szerint az epoxi/szén nanocső kompozitok fizikai tulajdonságait az egyfalú nanocsővek esetén a nanocsővek egyenletes elkeverésének foka, többsfalú nanocsőveknél pedig a töltőanyag polimermátrixhoz viszonyított aránya határozza meg¹⁰⁷.

A szén nanocsővek nemcsak kitűnő mechanikai sajátságaikkal befolyásolhatják a velük képzett kompozitanyagok tulajdonságait, hanem elektromosan vezető vagy félvezető jellegükkel is. Sandlernek és munkatársainak sikerült az egyébként szigetelő tulajdonságokkal bíró epoximátrixba kis mennyiségben nanocsövet tölteni, és ezzel alapjaiban megváltoztatni annak elektromos jellegét¹⁰⁸. Az így, igen intenzív keveréssel előállított kompozit vezetőképesége 10^{-2} Sm^{-1} -re nőtt anélkül, hogy a mátrix elveszette volna igen előnyös mechanikai tulajdonságait. Nemcsak szigetelő, hanem vezető polimerek kompozitanyagokban való használatára is találunk példákat az irodalomban¹⁰⁹.

2.2. Egydimenziós szervesetlen nanoszerkezetek

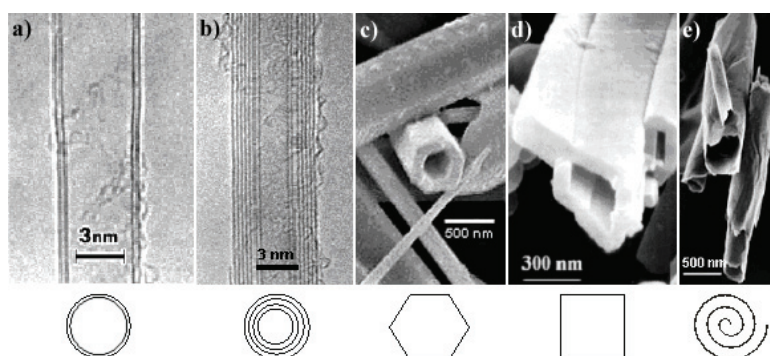
Néhány évvel a szén nanocsővek felfedezését követően kiderült, hogy más anyagokból is elő lehet állítani nanocsőveket. Mivel a szén nanocsövet grafit lapból eredeztetjük, kézenfekvő elképzelés volt, hogy minden olyan anyagból, mely tömbi fázisban réteges szerkezettel rendelkezik, nanocső készíthető (WS_2 és MoS_2 ¹¹⁰, BN ¹¹¹, NbS_2 ¹¹²).

1. táblázat. Szervetlen nanocsövek és lehetséges előállítási módszereik

Vegyület csoport	Nanocső anyaga	Előállítási módszer	Ref.
kalkogénidek	WS ₂ , MoS ₂	WO _x , ill. MoO _x hevítése H ₂ S-ben (900 °C)	110
	WSe ₂ , MoSe ₂	(NH ₄) ₂ WSe ₄ , ill. (NH ₄) ₂ MoSe ₄ redukciója H ₂ -ben (750-900 °C)	113
	CuS	nanorészecskék önrendeződése hidrotermális körülmények között alkil-amin templáttal	114
oxidok	ZrO ₂ , MoO ₃	szén nanocső alkalmazása templátként	115,116
	V ₂ O ₅ , CuO, ZnO	hidrotermális eljárás templát jelenlétében	117,118,119
	SiO ₂	szol-gél eljárás megfelelő templáttal	120
hidroxidok	Ni(OH) ₂	pórusos Al ₂ O ₃ templát alkalmazása	121
	AlOOH	hidrotermális eljárás NaNH ₂ jelenlétében	122
foszfidok	InP	InP és In ₂ O ₃ elpárologtatása (1150 °C)	123
halogénidek	NiCl ₂	módosított lézer abláció	124
nitridek	BN	NH ₄ BF ₄ , KBH ₄ , NaN ₃ pirolízise (600 °C)	111
fémek	Ni	NiCl ₂ redukciója etanol-aminban Zn jelenlétében szobahőmérsékleten	125

Az 1. táblázat a szervetlen nanocsövek sokféleségét mutatja be. A különböző eljárások, különböző összetételű, keresztmetszeti vetületű, valamint méretű nanocsöveket eredményeznek¹²⁶. Az első oxid nanocsövek előállításához szén nanocsövet használtak fel, amire magas hőmérsékleten fém-oxidot párologtattak, majd a templátként alkalmazott szén nanocsövet oxigénben elégetve távolították el¹²⁷. A módszer kezdeti sikerei ellenére mégis más – többnyire hidrotermális, szol-gél és kémiai – eljárások bizonyultak alkalmasnak különböző oxid nanocsövek nagyobb mennyiségű előállítására.

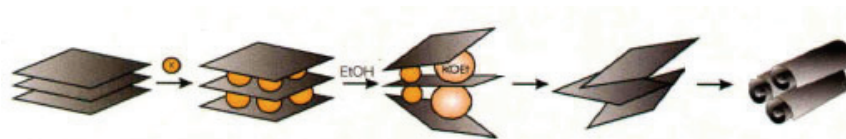
A kémiai összetételén túl sokféle keresztmetszetű 1D-s nanoszerkezetet állítottak elő (8. ábra). A kör keresztmetszeti vetülettel rendelkező nanocsöveket egy molekuláris réteg felcsavarásával modellezhetjük, azaz geometriailag a 2D lap 3D struktúrává alakul. A molekuláris lapok között gyenge kölcsönhatás van¹²⁸, és a geometriai sík állapotától eltérő helyzetben igyekeznek stabilizálódni, a felületi energiát csökkenteni, aminek egyik lehetséges módja a feltekeredés. A lap feltekeredése eredményezhet egy tökéletesen zárt hengerpalásttal rendelkező vagy egy nyitott hengerpalástú, spirális keresztmetszetű nanocsövet.



8. ábra. Különböző nanocsövek keresztmetszeti vetülete és HRTEM, SEM képei: a) kétfalú szén nanocső¹²⁹ b) többfalú szén nanocső¹²⁹ c) Te nanocső¹³⁰ d) SiO₂ nanocső¹³¹ e) VO_x nanocső¹³²

Többféle nanotekercs sikeres előállításáról számolt már be a szakirodalom, például szén¹³³, bór¹³⁴, nikkel-szulfid¹³⁵, különböző fém-hidroxidok¹³⁶, ritkaföldfém-oxidok^{137,138,139}, vanádium-oxid¹⁴⁰, mangán-oxid^{141,142}. Kialakulásukra leginkább elfogadott és egyszerűségénél fogva kézenfekvő elmélet, a palástot képező, olykor atomi vastagságú lapok feltekeredése. Különösen igaz ez réteges szerkezetű anyagokból kiinduló szintézisekre. Ha a rétegek

elkülönülnek egymástól valamilyen kémiai vagy fizikai erő hatására, és a köztük fellépő kölcsönhatás elég gyengének bizonyul, akkor önállóan vagy indukált feltekeredéssel csővé formálhatók. Ezzel az elmélettel írják le a szén nanotekercsek kialakulását is¹³³.



9. ábra. Szén nanotekercsek kialakulása grafitrétegekből¹³³

A grafitrétegek közti távolságot fémkálium beékelésével megnövelve, majd a kálium és etanol reakciója során keletkező kálium-etoxiddal tovább nyújtva a rétegek elkülönülnek egymástól. Ezek után a különálló grafitlapok szonikálás hatására felpöndörödnek és spirális keresztmetszetű csővekké alakulnak (9. ábra). A van der Waals kötéseitől megfosztott grafitlap akár 60 tekeredésre is kényszeríthető, mire a ~40 nm átmérőjű nanocső kialakul¹³³.

500-600 nm hosszú, 80-100 nm átmérőjű GaO(OH) nanotekercsek állíthatók elő vizes közegben ultrahangos módszerrel¹⁴³. A szintézis során a gallium-só vizes oldatából oxihidroxid képződik a folyadék-buborék határfelület környezetében, ahol akár 2200 °C hőmérséklet is kialakulhat. A buborékot burkoló GaO(OH) réteg a buborék felrobbanásakor megmarad és szonikálás hatására feltekeredik.

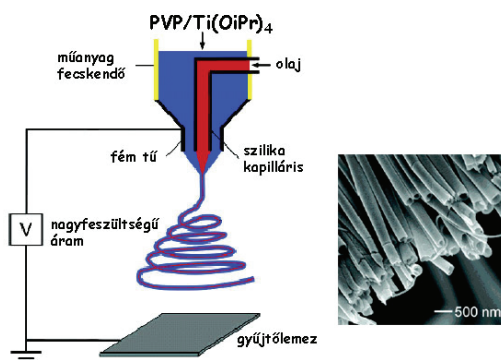
Egyszerű redoxi eljárással állíthatók elő réz-hidroxid nanotekercsek¹⁴⁴. Ammónium-perszulfátot tartalmazó oldatba rézfóliát helyezve a folyamat során Cu^{2+} -ionok kerülnek az erősen lúgos közegbe, ahol a Cu^{2+} -ionokat négy OH^- -csoport síknégyszetesen koordinálja. Az OH^- -csoportokon keresztül összekapcsolódó láncok 2D rétegeket képeznek, melyeket hidrogénkötések tartanak össze. Mivel a réteg aszimmetriája feszültséget okoz, ráadásul a lúgos közeg meggyengíti a hidrogénkötéseket a lapok szélein, a lapok feltekerednek és csöves alakzatot hoznak létre.

2.2.1. Titanát nanoszerkezetek és előállításuk módszerei

Számos kutatócsoport célul tűzte ki TiO_2 -alapú nanocsövek egyszerű és gazdaságos előállítását. A szintéziseljárások különböző összetételű és tulajdonságú anyagok előállítását teszik lehetővé, ami bővíti a TiO_2 -ból készült nanocsövek alkalmazási területeit. Az eljárások négy csoportba sorolhatók: (1) másolósos technikák, (2) templát molekulát alkalmazó módszerek, (3) elektrokémiai eljárások, (4) alkáli hidrotermális szintézisek.

A másolósos technikák elve az, hogy egy hengerforma (például nanoszál) köré juttatják a kívánt anyagot¹⁴⁵, vagy egy már kész struktúrát, például pórusos membránt alkalmaznak templátként. Előnyük, hogy pontosan az adott sablon formájának megfelelő szerkezet alakítható ki, hátrányuk, hogy csak a sablon paramétereinek megfelelő méretű nanocsövek állíthatók elő, valamint a sablon eltávolítása további eljárást igényel.

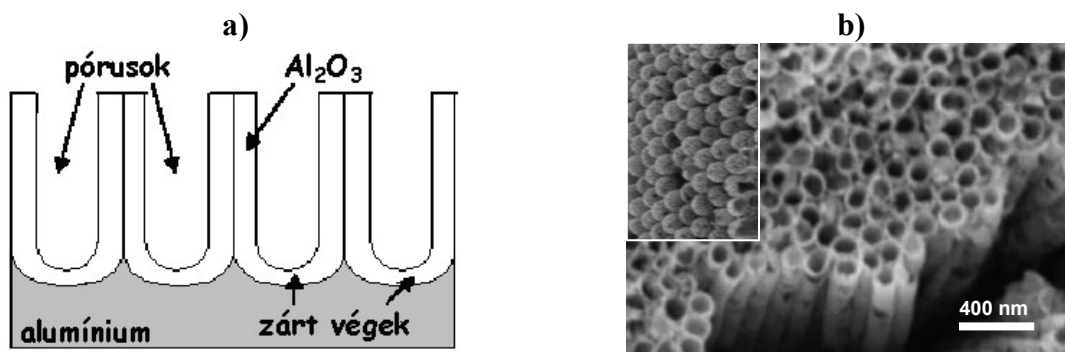
Az elektromos szálképzés (*electrospinning*) módszerét még 1934-ben Formhals¹⁴⁶ tette közzé, részletes vizsgálatokat azonban Renker¹⁴⁷ és munkatársai végeztek 1995-ben.



10. ábra Az elektromos szálképzés sematikus ábrája és az előállított nanocsövek SEM képe¹⁴⁸

Az elektromos szálképzés lényege a következő: a polimeroldat egy cseppjére erős elektromos erőter hat úgy, hogy a csepp egy a polimer oldatot tartalmazó tartállyal összekötött vékony csövecske végén függ. Amikor az elektrosztatikus erők meghaladják a cseppet stabilizáló felületi feszültséget, egy vékony, töltéssel rendelkező folyadéksugár keletkezik, amely másodpercenként több méteres sebességgel halad az elektród felé és közben erősen vékonyodik. Az oldószer elpárolgása után a keletkezett szálak összegyűjthetők¹⁴⁹. A nanoszálakat alacsony hőállóságú műanyagból készítik, Ti(OiPr)₄-oldatba merítik, szárítják¹⁵⁰, majd a magot alkotó műanyagot hevítés során elbontják, és visszamarad a titánát nanocső¹⁵¹.

Hoyer¹⁵² alkalmazta elsőként az elektrokémiai úton készített, egységes méretű egyenes csatornákat tartalmazó pórusos alumínium-oxid (PAO) membránt titánát nanocsövek előállítására (11. ábra). A folyamat során a membrán pórusait polimer olvadékkal töltötte ki, így kapta meg a membrán negatívját. A negatívra fémet párologtatott, majd elektrolitikusan TiO₂-al vont be, ezek után a polimert eltávolította és végül megkapta a nanocsöveket. A szintézis módszeréből adódóan a nanocsövek egyik vége zárt.

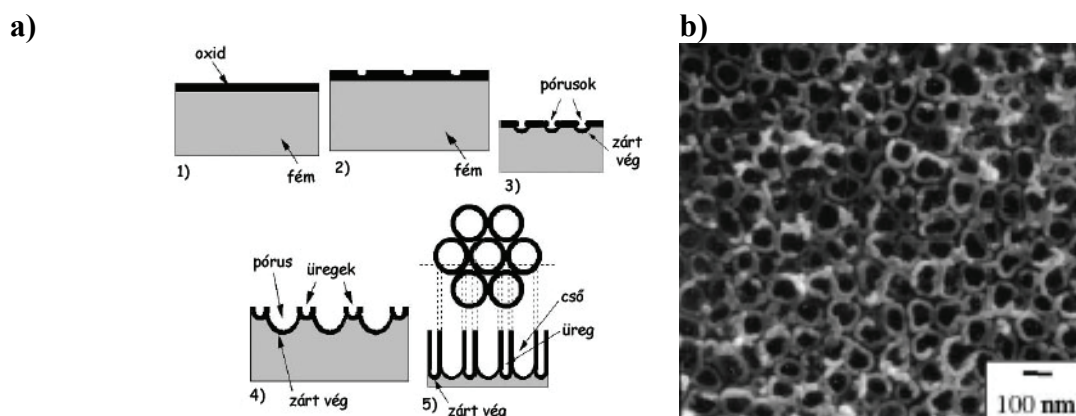


11. ábra. a) PAO membrán sematikus ábrája, b) SEM képek a nanocsövek nyitott és zárt végéről¹⁵³

Titán-oxid nanocső szén nanocső segítségével is előállítható¹⁵⁴. A 100-200 nm hosszúságúra tört szén nanocsövet TiCl₄ és (NH₄)₂SO₄ keverékéhez adva, majd 90 °C-on keverve a TiCl₄ titán-oxid részecskékké hidrolizál. Amikor az (NH₄)₂SO₄ oldat megközelíti a telítési értéket, kiválnak a részecskék a szén nanocső felületére. A módszer előnye, hogy a csövek anatóz fázisúak, és 700 °C-os égetés után is megtartják csöves szerkezetüket¹⁵⁵.

Az elektrokémiai módszerekkel gyorsan és egyszerűen lehet nanocsöveket előállítani¹⁵⁶. Az eljárás során nagy tisztaságú titánfilmet híg HF-oldatba helyeznek, a feszültséget állandó értéken tartják, az áramerősség pedig 5-10 s-ig drasztikusan lecsökken¹⁵⁷. A titánfilmen először oxidréteg alakul ki (12. ábra), majd apró mélyedések jönnek létre az oxid oldódása következtében. A mélyedések zárórétege teljesen elvékonyodik megnövelve az elektromos tér intenzitását, így további pórusok keletkeznek. Végül a pórusok és a közöttük elhelyezkedő üregek fokozatosan csöves szerkezetté alakulnak¹⁵⁸. A nanocsövek mérete az alkalmazott

feszültségtől és HF koncentrációjától függően változik, belső átmérőjük 20-90 nm, hosszuk 200-500 nm közötti, és a csövek egyik vége zárt¹⁵⁹.

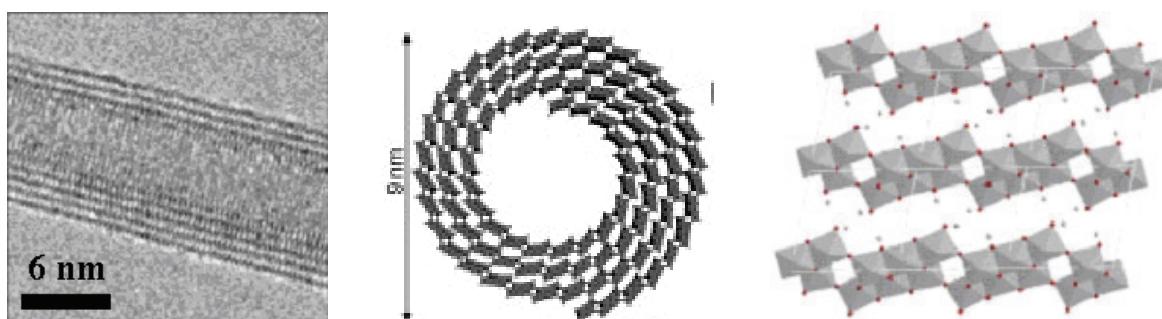


12. ábra. a) Nanocsövek kialakulása anódos oxidációval, b) SEM kép a nanocsövekről¹⁵⁸

Az alkáli hidrotermális módszerrel történő titánát nanocső előállításról Kasuga és munkatársai számoltak be. Munkájuk során nagy fotokatalitikus aktivitású TiO_2 -ot kívántak szintetizálni a TiO_2 fajlagos felületének növelésével^{160,161}. Az amorf SiO_2 -ot NaOH -oldattal próbálták meg eltávolítani, és azt találták, hogy kiindulási anyaguk nanocsöves struktúrává alakult át. További kísérleteikkel kimutatták, hogy anatózból és rutiltól is előállíthatók nanocsövek hidrotermális körülmények között¹⁶².

2.2.2. Titanát nanocsövek szerkezete

A hidrotermális módszerrel létrehozott titán-oxid nanocsövek mindkét végükön nyitottak, átlagosan 9 nm-es átmérővel rendelkeznek, hosszúságuk néhány tíz nm-től néhány száz nm-ig változik. A csövek többrétegűek, de a szén nanocsövekkel ellentétben a fal rétegei nem koaxiálisan helyezkednek el egymáshoz képest, hanem tekercsszerűen felcsavarodottak, és a falak közötti távolság kb. 0,78 nm, ami jóval nagyobb a szén nanocsövek esetén talált 0,34 nm-hez képest. A felcsavarodott tekercsszerű szerkezetet Peng és munkatársai javasolták¹⁶³. HRTEM felvételeiken jól látható a titán-oxid nanocsövek hossztengetelyével megegyező irányú metszete. A csövek egyik oldalán egyel több falréteg látható, mint a másikon, ami szintén a tekercsszerű szerkezet bizonyítékának tekintenek. Az XRD és elektrondiffrakciós felvételek kristályos szerkezetre utalnak. Az EDX méréseik szerint a nanocső nemcsak Ti-t és O-t tartalmaz, hanem H-t is. A H-Ti-O elemarányok, a kötéstávolságok és kötésszögek ismeretében azt találták, hogy a szerkezet $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ alapegységekből épül fel (13. ábra).



13. ábra. Titanát nanocső HRTEM képe¹⁶³, szerkezeti és atomi elrendeződésének modellje¹⁶⁴

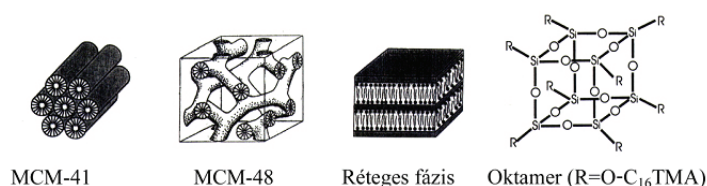
2.3. Pórusos anyagok

A szervesetlen molekulaszűrők napjainkban meghatározó szerepet töltenek be a katalízisben. Számos előnyös tulajdonságuknak (egységes pórusméret, nagy fajlagos felület stb.) köszönhetően az utóbbi évtizedben jelentősen nőtt ipari felhasználásuk.

A zeolitok az IUPAC osztályozása szerint a mikropórusos anyagok csoportjába tartoznak¹⁶⁵, ezek pórusátmérője kisebb, mint 2 nm, míg a mezopórusos anyagok közé azokat soroljuk, melyek pórusátmérője definíciószerűen 2–50 nm között van. Mikropórusos anyagok például az amorf szilikátok, a szervesetlen gélek és különféle kristályos anyagok, mint például az alumínium-szilikátok (zeolitok), alumínium-foszfátok, gallium-foszfátok, stb.

A Union Carbide cég munkatársai a 80-as évek elején fedezték fel az AlPO_4 szerkezeteket, melyek pórusmérete 1,3-1,5 nm¹⁶⁶. Ezt követte a 14-tagú gyűrűkkel rendelkező, ultranagy pórusú alumíniumfoszfát, az AlPO_4 -8 szintézise¹⁶⁷, majd a VPI-5¹⁶⁸, a kloverit¹⁶⁹ és a JDF-20¹⁷⁰ előállítása. A közös hátrányos vonás ezekben az anyagokban a gyenge termális és hidrotermális stabilitás. A nagypórusú kristályos anyagok szintézisében a legfontosabb előrelépés a nagy szilíciumtartalmú zeolit, az UTD-1 előállítása volt, amit Balkus és munkatársai valósítottak meg¹⁷¹. Ez már lényegesen stabilisabb, mint elődei, azonban legfőbb hátránya a túl komplex szerkezetirányító komponens, ami egy nagyméretű fémorganikus Co-komplex. Ezt el kell távolítani, illetve a pórusokban maradó kobaltot savval ki kell mosni, mindez erősen korlátozza ezen anyag gyakorlati felhasználását.

1988-ban Yanagisawa és munkatársai egy olyan rendezett mezopórusos anyag szintézisét közölték¹⁷², amely szűk pórusméreteloszlással és nagy fajlagos felülettel rendelkezett. Ezt az anyagot Iganaki és munkatársai egy kétlépcsős mechanizmus szerint kanemitből (réteges poliszilikát) állították elő¹⁷³, és FSM-16-nak nevezték. Valamivel később, 1992-ben, a Mobil Research and Development Corporation kutatói, egy az FSM-16-hoz kísértetiesen hasonló, de a képződési folyamatában gyökeresen eltérő új mezopórusos anyag, az MCM-41 szintézisét publikálták¹⁷⁴. Ez az anyag a folyadékkristály templátos módszerrel előállítható M41S család egyik tagja (14. ábra), mely egydimenziós, hexagonális elrendezésű pórusszerkezettel rendelkezik. Egy másik családtag, az MCM-48 köbös szerkezetű, háromdimenziós csatornarendszerű, míg az MCM-50 réteges elrendezésű, az oktamer pedig tulajdonképpen egy templát- SiO_2 kompozitnak tekinthető. Az MCM-41 és MCM-48 kielégítő stabilitásúak, viszont az MCM-50 és az oktamer nem bizonyultak stabilis anyagoknak¹⁷⁵. A legtöbbet vizsgált családtag az MCM-41, amit olyan kiváló tulajdonságainak köszönhet, mint a nagyfokú rendezettség, jól definiált, szabályozható, egységes pórusméret, 700–1500 m²/g fajlagos felület, jó termális, kémiai és mechanikai stabilitás.



14. ábra. Az M41S család tagjai

Hangsúlyozni kell, hogy ezek az anyagok alapjaiban különböznek a zeolitoktól, mivel a pórusaik falai amorfak, és valódi falvastagsággal rendelkeznek. Az amorf falak leírására Feuston és Higgins¹⁷⁶ közölt egy elképzelést, miszerint a pórusszerkezet hengeres. A 10^3 – 10^4 számú atommal dolgozó molekuladinamikai szimulációs modelljük alapján a rácsállandót 4,46 nm-nek, a falvastagságot 0,84 nm-nek becsülték. Az így kapott falvastagság jó egyezést mutat a röntgendiffrakciós mérési eredményekből származó értékekkel. Azt is megállapították, hogy az átmérő és a falvastagság között fordított arányosság van. Behrens a szerkezet leírására hatszöges szerkezetű pórusokat javasolt, ~3,5 nm pórusok közti távolsággal¹⁷⁷.

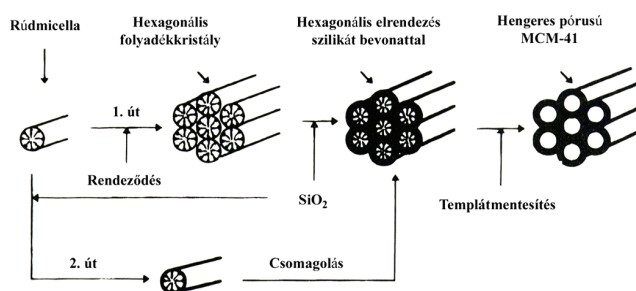
Az M41S anyagok felfedezése áttörést jelentett a mezopórusos anyagok előállítása terén, és azóta jelentős haladást értek el a hasonló módon előállított új mezopórusos anyagok kutatásában. A szintézis körülményeitől, a szilíciumforrástól és a felületaktív anyagtól függően sok, az M41S családhoz hasonló tulajdonságú anyagot állítottak elő (HMS, MSU, KIT, SBA, stb.), melyeket az 2. táblázatban foglaltunk össze. Az S^+ : kationos-, az S^0 : semleges-, az N^0 : nemionos felületaktív anyagot, az I^- : anionos-, az I^+ : kationos-, az I^0 : semleges szervesetlen komponenst, míg az X^- : negatív töltésű elleniont jelöl.

2. táblázat. A különböző mezopórusos szerkezetek szintéziskörülményei

	Reakció- közeg	Templát		Mezofázis neve
<i>Erős elektrosztatikus kölcsönhatás</i>				
Közvetlen kölcsönhatás	pH > 7	Ammónium-tartalmú felületaktív anyag	S^+I^-	KIT-1, PCH, MCM-41,-48, FSM-16
Anion által közvetített kölcsönhatás	pH < 7	Ammónium-tartalmú felületaktív anyag	$S^+X^-I^+$	SBA-1,-2,-3
		Triblokk-kopolimer	$(S^0H^+)X^-I^+$	SBA-15,-16
<i>Gyenge kölcsönhatás</i>				
Hidrogénhíd-kötés	pH > 7	Amintartalmú felületaktív anyag	S^0I^0	HMS
Hidrogénhíd-kötés	pH = 7	Nemionos etilén-oxid	N^0I^0	MSU

2.3.1. Az MCM-41 és az SBA-15

Az eredeti MCM-41 szintézist vizes közegben, lúgos körülmények között hajtották végre, melyben a szilikácionok hidrolízise és polikondenzációja játszódik le. A zeolitok szintéziséhez hasonlóan, ha felületaktív szerves anyag (templát) is jelen van, akkor kiépül egy rendezett, szerves-szervesetlen kompozit anyag^{178,179}. A kiégetés során a felületaktív anyag eltávozik, és adott szerkezetű pórusos szilikátvázat hagy maga után (15. ábra).



15. ábra. MCM-41 képződési mechanizmusa

Ismeretes, hogy egy kétkomponensű víz/felületaktív anyag rendszerben a koncentrációtól függően különböző módon rendezett szerkezetek jönnek létre. A koncentráció növekedésével elérjük a kritikus micellakonzentrációt (cmc), ahol a magányos felületaktív molekulák először izotróp micellákká rendeződnek, majd a koncentráció további növekedésével folyadékkristályos fázisokká alakulnak.

Beck és munkatársai az MCM-41 felfedezése után az ún. „Liquid Crystal Templating” (LCT) mechanizmust javasolták¹⁷⁹. A szerzők két lehetséges utat adtak meg (15. ábra):

- a kialakult micellák hexagonális folyadékkristályos fázissá rendeződnek, majd a szilíciumforrás hozzáadása után a hengerek felszínén SiO_2 réteg alakul ki,
- a szilíciumforrás hozzáadása váltja ki a rúdmicellák rendeződését, mely egyben a szilikát beépülését is eredményezi.

Egyesek szerint az első út nem túl valószínű, mivel a szintéziselegyen lévő felületaktív anyag mennyisége nem elegendő ahhoz, hogy a tiszta vízben folyadékkristályos fázis alakuljon ki¹⁸⁰. Monnier és munkatársai részletesen foglalkoztak azzal az esettel, amikor a felületaktív anyag koncentrációja 1 % körül van¹⁸¹, és a következő mechanizmust javasolták:

1. először az oligomer szilikátpolianion többfogú ligandumként viselkedik a felületaktív anyag fejcsoportjaival szemben, ami egy erős felületaktív anyag/szilícium-dioxid határfelületi kölcsönhatáshoz vezet, lamelláris fázis kialakulása közben,
2. a következő lépésben megtörténik a szilikát polimerizációja a határfelületi régióban, ami a negatív töltés csökkenéséhez vezet a határfelületen,
3. a felületaktív anyag és a szilikát közötti töltéssűrűség kiegyenlítéssel fázisátalakulást eredményez, hexagonális felületaktív anyag/szilikát kompozitot kialakítva.

Alfredsson és munkatársai azt találták, hogy a szilikátkomponens hozzáadása a felületaktív anyag vizes oldatához közvetlenül a hexagonális folyadékkristályos fázis kialakulásához vezet, majd ezek a hengeres rudak beépülnek a rendezett szilikátrétegek közé, kialakítva az MCM-41 szerkezetét.

Chen és munkatársai is ^{14}N NMR vizsgálatokat végeztek¹⁸², melyek alapján viszont azt állapították meg, hogy az MCM-41 kialakulása során nincs jelen folyadékkristályos fázis a szintéziselegyen. Hasonló mechanizmust javasoltak *in situ* elektron paramágneses rezonancia mérésekből kiindulva, 2 %-nál kisebb felületaktív anyag koncentráció esetén Zhang és munkatársai¹⁸³. Steel és munkatársai¹⁸⁴ a kezdetben kialakuló réteges szerkezetet tanulmányozták. Szerintük a szilikátrészek vizes oldatban réteges szerkezetet alakítanak ki, és a további rendeződés a szilícium-dioxid rétegek „gyűrődéséből” ered, miáltal hexagonális csatornák alakulnak ki.

A szintéziselegyen lévő kiindulási anyagok relatív koncentrációja lényegesen befolyásolja a végső pórusszerkezetet; hosszabb szénlánc alkalmazása esetén a kapott MCM-41 pórusátmérője is nagyobb lett¹⁸⁵. Lényeges hatása van a keletkező MCM-41 szerkezetére az alkalmazott felületaktív anyag/Si aránynak is. Ha a felületaktív anyag/Si arány kisebb, mint egy, akkor hexagonális MCM-41 keletkezik, de ha egynél nagyobb, akkor köbös MCM-48 fázis jön létre. Az arány további növelésével lamelláris fázist kapunk¹⁸⁶. A pH is döntő szerepet játszhat az M41S anyagok szintézisében. A szintézis során a pH-t csökkentve a keletkező MCM-41 rendezettségének és stabilitásának lényeges javulását tapasztalták^{187,188}.

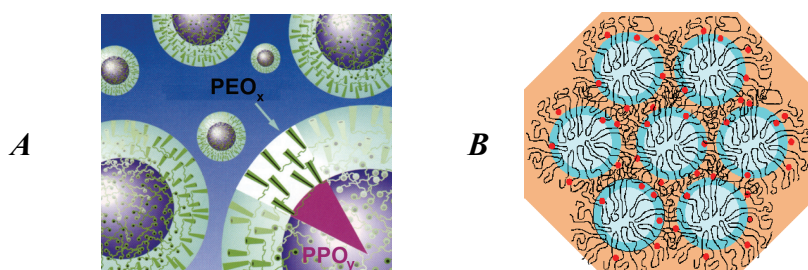
Huo és munkatársai négy csoportba foglalták össze a szintézismódszereket¹⁸⁹:

1. Az (S^+T) szintézisút. Ebben az esetben kationos felületaktív anyagot (S^+) használnak szerkezetirányító ágensként az anionos szervesetlen összetevő (T^-) rendezésére. Ez az M41S típusú anyagok eredeti szintézismódszere.
2. Az (S^-T^+) szintézisút. Ebben az esetben anionos felületaktív anyag (S^-) lép reakcióba kationos szervesetlen komponenssel (T^+).
3. Az $(\text{S}^+\text{X}^-\text{T}^+)$ szintézisút. Itt mind a szervesetlen, mind a szerves fázis pozitív töltésű, amelyeket egy negatív töltésű ellenion ($\text{X}^- = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \dots$) köt össze.
4. Az $(\text{S}^-\text{M}^+\text{T}^-)$ szintézisút. A felületaktív anyag és a szervesetlen komponens anionos, és egy pozitív töltésű ellenion ($\text{M}^+ = \text{Na}^+, \text{K}^+, \dots$) köti őket össze.

Az ionos kölcsönhatásokon alapuló szintéziseken kívül más kölcsönhatásokon alapuló megközelítéseket is felfedeztek. Semleges körülmények között mezoszerkezet alakul ki semleges (S^0) ¹⁹⁰ vagy nemionos (N^0) ¹⁹¹ felületaktív anyag alkalmazásával. Ebben a megközelítésben $(\text{S}^0/\text{N}^0\text{T}^0)$ a mezofázis kialakulásának hajtóereje a hidrogénkötés létrejötte.

Az MCM-41 típusú anyagok pórusátmérője többnyire a 2-5 nm tartományba esik. A kísérletek előrehaladtával igény támadt ennél nagyobb pórusmérettel rendelkező mezopórusos anyagok szintézisére. A nemionos megközelítést alkalmazva, Zhao és munkatársai triblokk-kopolimert (poli-(etilén-oxid)/poli-(propilén-oxid)/poli-(etilén-oxid): $\text{PEO}_x\text{-PPO}_y\text{-PEO}_x$) használtak templátként¹⁹². Erősen savas reakcióközegben az PEO és a kationos szilícium-dioxid részek egy savas elektrosztatikus kölcsönhatás segítségével rendeződnek, és megjelenik a $\text{PEO}_{x-m}[(\text{EO})^+\text{H}_3\text{O}^+]\text{m}\cdots\text{mX}^+\cdots\text{I}^+$ (azaz $(\text{S}^0\text{H}^+)\text{XI}^+$) összetétellel jellemezhető kompozit. A PEO-csoport méretétől függően a periodikus elrendeződés hexagonális (SBA-15) vagy köbös (SBA-16) szimmetriájú lehet. Összehasonlítva más mezopórusos anyagokkal az SBA-15 és -16 akár 30 nm-es pórusmérettel és 6,4 nm falvastagsággal rendelkezhet¹⁹².

Ezekben az anyagokban mikropórusok is találhatók a falakban, és mennyiségük a szintézis hőmérsékletével és a TEOS/felületaktív anyag arányának változtatásával szabályozható¹⁹³. Azt találták, hogy a hőmérséklet növelésével a pórusméret nő, miközben a falon belüli porozitás és a falvastagság csökken. Stucky szerint a $\text{PEO}_x\text{-PPO}_y\text{-PEO}_x$ molekulákban a belső PPO_y rész hidrofóbabb, a külső PEO_x rész pedig hidrofilabb, így ez olyan rúdmicellát képez, ami PPO_y belső magból és abból kilógó PEO_x szálakból áll. Az ebből kialakuló szilikátváz falában kiégetés után mikropórusok alakulnak ki (16. ábra)¹⁹⁴.



16. ábra. (A) $\text{PEO}_x\text{-PPO}_y\text{-PEO}_x$ micella modellje, (B) SBA-15 falában lévő mikropórusok sematikus ábrázolása

2.3.2. A templátmolekulák eltávolítása

A templát jelenlétében megvalósított szintézismódszer egyik lényeges lépése a templátmolekula eltávolítása a szerkezetből. Így megnyílnak a pórusok, csatornarendszerek, és kialakul a végső hálózat. A választott módszer azonban erősen befolyásolhatja a kapott anyag tulajdonságait. A legelterjedtebb a „hagyományos” módszer, ami tulajdonképpen a templát kiégetése; ennek népszerűsége egyszerűségében rejlik. A mintát először nitrogénáramban, majd oxigén- vagy levegőáramban fokozatosan hevítik fel 500 °C körüli értékre, így távolítva el a felületaktív molekulákat¹⁹⁵. Ez az eljárás azonban köztudottan befolyásolja a minta fajlagos felületét, pórusméretét és pórustérfogatát¹⁹⁶. Ennek elkerülésére különböző alternatív módszereket dolgoztak ki, ilyenek például az oldószeres és szuperkritikus extrakció, a savas és oxigénplazmás, a trialkil-klórszilánokkal vagy ózonnal történő kezelés. Az oldószeres extrakció^{197,198} során általában az MCM-41 vagy SBA-15 mintát savas alkohololdatban, semleges alkoholos sóoldatban, vagy ezek keverékében érintkeztetik néhány órán át. A módszer hátránya, hogy nagy mennyiségű szerves oldószer szükséges az alkiltrimetilammónium templát, vagy a $\text{PEO}_x\text{PPO}_y\text{PEO}_x$ eltávolításához. Az esetek többségében ezt az oldószeres mosást még egy utólagos 500 °C-on végrehajtott kiégetésnek is követnie kell, mert az extrakciós módszerrel tökéletes templáteltávolítás nem érhető el. Antochshuk és Jaroniec¹⁹⁹ kifejlesztettek egy hatékony extrakciós módszert a felületaktív molekulák eltávolítására, mely során trialkil-klórszilánokkal történő kezelést alkalmaztak a szintézist követően. Az eljárás előnye, hogy nemcsak a templátmolekulák eltávolítását eredményezi, hanem szilanolréteget visz fel a szilikát felületére, miáltal megváltoztatja a felület hidrofilitását, és egységes pórusszerkezet kialakulását idézi elő. A szuperkritikus extrakció²⁰⁰ alkalmazásával, összehasonlítva a kiégetéssel, jobb fizikai tulajdonságokkal bíró anyagot kapunk, és visszanyerjük a templátot is.

Keene és csoportja dolgozta ki az ózonnal történő templáteltávolítási módszert²⁰¹. Megállapították, hogy az ózonnal kiégetett minta pórusmérete nagyobb, pórusméreteloszlása szűkebb lett, és a hexagonális elrendeződés tökéletesebbnek tűnt a hagyományos módon kiégetett MCM-41 minta elrendeződéséhez képest, valamint az ózonnal kezelt mintával nagyobb Si-OH csoportossűrűséget tapasztaltak, mint a kiégetett mintákban.

2.4. Nanorészecskék képződésének és stabilizálásának fizikai-kémiai alapjai

Ha egyetlen tulajdonsággal akarjuk jellemezni a nanoszerkezeteket és a nanométer nagyságú anyagokat, akkor azt mondhatjuk, hogy a bennük lévő összes atomok számához képest a részecskék felületén van az atomok döntő része. Bárki ellenőrizheti ezt egyszerű számítással is, ha feltételezi, hogy egy kristályt alkotó atom átmérője 0,1 nm és kiszámítja, hogy 1 cm, 1 mm, 1 μ m és 1 nm élhosszúságú kockában hány atom van és azok közül hány helyezkedik el a felületen. Könnyen belátható, hogy egy 8 atomból álló köbös szimmetriájú kristályban minden atom a felületen helyezkedik el. Egy másik példa, a vas esete, amikor 1 cm³-es, vas atomokból álló kockában az atomoknak csak 10⁻⁵ %-a van a felületen. Ha 1 nm³ nagyságú vasrészecskét tekintünk, akkor már az atomok 10 %-a lesz felületi atom. Palládium klasztereknél kimutatták, hogy amíg az 1,2 nm-es klaszternél az atomok 76 %-a, a 7 nm nagyságúaknak 35 %-a felületi atom, addig a 63 μ m (63000 nm) nagyságú klaszterekben elhanyagolható a felületi atomok száma a klasztert alkotó atomok számához képest.

A felületi atomok számarányának növekedése a fajlagos felület növekedésével párhuzamosan növekszik. Gondoljunk arra, hogy a heterogén katalízisben, a katalizátor részecskéi méretcsökkentésének célja a fajlagos felület növelése, ami a potenciális adszorpciós centrumok számának, s így a konverzióban résztvevő potenciális katalitikus centrumok számának növekedésével jár.

Az összes felületi energia akkor lesz jelentős, amikor a kristály mérete kicsi. Amikor a részecske mérete cm-es nagyságból nm-es nagyságúvá válik, akkor a fajlagos felület és a felületi energia mintegy hét nagyságrenddel növekszik. A nagy felületnek köszönhetően a nanométer méretű anyagok nagy felületi energiával rendelkeznek és ennek következtében termodinamikai szempontból instabilisak vagy metastabilisak. Ebből fakad előállításuk nehézsége is, hiszen a nagy felületi energia megőrzése, a képződő nanorészecskék növekedésének megakadályozása nem egyszerű feladat. Annak érdekében, hogy stabil, illetve alkalmasan stabilizált nanorészecskéket állíthassunk elő, nélkülözhetetlen a felületi energia eredetének és a szilárd részecskék felülete fizikai kémiájának alapos megértése.

2.4.1. Felületi energia

Egy szilárd felületen lévő atomoknak vagy molekuláknak kevesebb szomszédjuk van, mint az anyag tömbi fázisában lévőeknek. Ezek a nem lekötött kötések a felületről kifelé irányulnak, s valamilyen módon stabilizálódnak. Ha a szilárd részecskék nagyon kicsik, akkor a kötések hossza lerövidül a tömbi fázisban lévőkhöz képest. Ennek az a következménye, hogy a részecske méretében jelentős csökkenés következik be. A felületi atomokon ébredő energiátöbbletet szokás felületi energiának, felületi szabadenergiának vagy felületi feszültségnek nevezni. A felületi energia definíció szerint az az energia, amely szükséges egységnyi új felület létrehozásához. Egy adott felületnél a felületi energiát csökkenteni lehet (i) a felületi relaxáció által, amikor a felületi atomok vagy ionok eltolódnak a tömbi fázis felé (*inward* eltolódás). Ez az elmozdulás sokkal könnyebben megy végbe folyadékok felületén, mint szilárd anyagokén, ami a szilárd anyag rugalmatlanságának tulajdonítható. (ii) Másik eltolódási irány a felületi atomok oldalirányú eltolódása (laterális eltolódás), amikor az eltolódás következtében az felületen lévő atomréteg az alatta lévő réteg atomsorai közti helyzetet foglal el.

Egyedi nanorészecskék esetén, abban az esetben, ha a részecske izotróp mikroszerkezettel rendelkezik, a felületi energia csökkenthető a felület csökkentésével,

gondoljunk csak egy üvegdarabra, amelynek ha a hőmérsékletét az üvegesedési hőmérséklet fölé emeljük, élei és csúcsai legömbölyödnek. Folyadékok és amorf szilárd anyagok, amelyek izotróp mikrostruktúrával és ennek következtében izotróp felületi energiával rendelkeznek. Ezeknél a rendszereknél a felület csökkentése a felületi energia csökkenését eredményezi. Ha egy kristályt tekintünk, akkor a különböző kristálylapokhoz tartozó felületi energiák különböznek, azaz egy kristályos anyagnál nem számíthatunk gömb alakú részecske képződésére, hanem különböző kristálylapokból álló szerkezet alakul ki. Ha összegezzük a különböző kristálylapok felületi energiáit, akkor annak minimuma adja meg az egyensúlyi felületi energiát, azaz egy adott kristálylap kombináció mellett kialakulhat az egyensúlyi kristályforma.

Ha általános szinten tekintjük a teljes felületi energiacsökkenés mechanizmusát, az magába foglalja az egyedi nanorészecskék agglomerizációját, amelynek eredményeként nagyobb részecskék képződnek, ha elegendő energia áll egy ilyen folyamat rendelkezésére. Így csökkenhet a felületi energia az agglomerizációban résztvevő részecskék egyedi tulajdonságainak megváltozása nélkül. Az egyedi nanorészecskék összeállásának mechanizmusaiban előfordul az egyedi részecskék szintereződése és az ún. Ostwald-érés folyamata, amikor az egyedi részecskék rovására nagy részecskék növekednek.

2.4.2. A kémiai potenciál, mint a felületi görbület függvénye

Amint azt láttuk, a felületen lévő atomok és molekulák tulajdonságai különböznek azokétól, amelyek az anyag belsejében vannak amiatt, hogy a felületen lévők kevesebb közvetlen szomszédhoz kapcsolódnak. A kémiai potenciál függ a felület görbületi sugarától, így sík szilárd felületről dn atom R sugarú szilárd részecskére való átvitelének eredményeként a gömb alakú részecske térfogatváltozása (dV) egyenlő az atomi térfogat (Ω) és az atomok számának (dn) szorzatával: $dV = 4\pi R^2 dR = \Omega dn$.

Egy atom esetén az átvitelre jutó munka ($\Delta\mu$) egyenlő a kémiai potenciál változásával, és megadható a következő összefüggéssel: $\Delta\mu = \mu_c - \mu_{oo} = \gamma dA/dn$, ahol μ_c a kémiai potenciál a részecske felületén, míg μ_{oo} a kémiai potenciál a síkfelületen. Az egyenletek összevonásából kapjuk a Young-Laplace egyenletet $\Delta\mu = 2\gamma\Omega/R$, ami leírja a kémiai potenciált egy görbült felületen lévő atom és a sík referenciafelület között. Ez az egyenlet könnyen általánosítható bármely görbült felületre. A nanorészecskék szintézisének a felület átalakulása, a kristálylapok kialakulása, az Ostwald-érés mellett több más egyedi mechanizmus is szerepet játszhat a felületi energia csökkentésében. Az egyik leggyakrabban előforduló ilyen jelenség az agglomerizáció. Amikor a kis nanorészecskék agglomerátumokat képeznek, nagyon nehéz dolog újradiszpergálni őket. A nanorészecskék szintézisének és feldolgozásánál nagyon fontos a nagy felületi energia megőrzése, és emellett az agglomerálódás visszaszorítása. A nanoszerkezeteket ezért stabilizálni szokás. Ez a stabilizálás létfontosságú, hiszen nélküle a nanorészecskék agglomerálódása elkerülhetetlen. A nanorészecskék stabilizálásának több módszere ismert. Ezek közül két fontos, eltérő mechanizmust követő, nagyon gyakran alkalmazott módszer az elektrosztatikus és a sztérikus stabilizálás. Az elektrosztatikusan stabilizált rendszer kinetikailag, míg a sztérikusan stabilizált termodinamikailag stabilis.

2.4.3. Elektrosztatikus stabilizálás

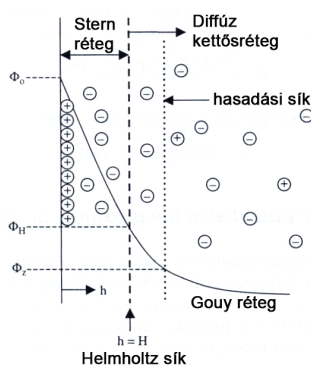
Amikor egy szilárd test poláris oldatba vagy elektrolitba merül, felületén töltés generálódik a következő mechanizmusok valamelyike szerint:

1. ionok preferált adszorpciója,
2. a felületi töltéssel rendelkező részecskék disszociációja,
3. ionok izomorf helyettesítése,
4. az elektronok felszaporodása vagy számuk csökkenése a felületen,
5. töltött részecskék fizikai adszorpciója a felületre.

Egy adott szilárd felület esetén egy adott folyadékban meghatározott felületi töltéssűrűség vagy elektródpotenciál alakul ki, amely megadható a Nernst egyenlettel.

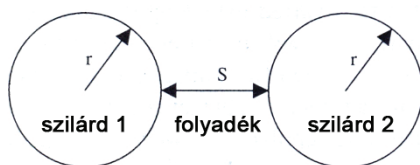
A szilárd felületen kialakul a felületi töltéssűrűség létrejöttékor egy elektrosztatikus erőter alakul ki a szilárd felület és közelében lévő töltött részecskék között úgy, hogy a pozitívan és negatívan töltött részecskék szétválnak. Azonban ugyanitt fellép a Brown-mozgás és az entrópiaerők, amelyek a különböző részecskék homogenizálása irányába hatnak. Az oldatban mindig jelen vannak a töltésmeghatározó ionok és az ellenionok. Noha a töltéssémlegesség megvalósul a rendszerben, a töltésmeghatározó ionok és az ellenionok eloszlása a felület közelében inhomogénné és nagyon különbözővé válik. Az eloszlást mindkét ion esetén a Coulomb- vagy elektrosztatikus erők, az entrópia- vagy diszperziós erők, illetve a Brown-mozgás határozza meg.

A 17. ábrán látható az elektromos kettősréteg szerkezete és az elektromos potenciál egy szilárd felület közelében. A sémán a Stern- és a Gouy-rétegek is láthatók.



17. ábra. Elektromos kettősréteg szerkezete a felület közelében

Látható, hogy az ellenionok koncentrációja a felülettől mért távolság növekedésével csökken, míg a töltésmeghatározóké növekedik. Az ionoknak ilyen inhomogén eloszlása egy szilárd felület közelében egy úgynevezett kettősréteg kialakulásához vezet. A kettősréteg a Stern- és a Gouy-rétegekből áll (ezeket diffúz kettősrétegek is nevezik), és a két réteget elválasztó síkot Helmholtz-síknak hívják. A Helmholtz-sík és a felület között helyezkedik el a Stern-réteg, amelyben az elektromos potenciál lineárisan csökken a felülettől kiindulva. A Helmholtz-síktól az ellenionok átlagos koncentrációjáig tart a Gouy- vagy a diffúzársík, ahol az ellenionok szabadon diffundálnak és az elektromos potenciál nem lineárisan csökken.



$$\Phi_A = - \left\{ \frac{2r^2}{S^2 + 4rS} + \frac{2r^2}{S^2 + 4rS + 4r^2} + \ln \left(\frac{S^2 + 4rS}{S^2 + 4rS + 4r^2} \right) \right\}$$

18. ábra. van der Waals kölcsönhatás bemutatása és a vonzó potenciál kiszámítása

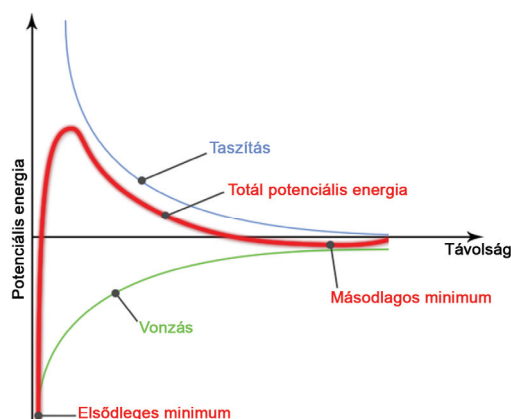
A van der Waals kölcsönhatás két részecske között egyenlő az összes molekulapár kölcsönhatásainak összegével. Ha összegezzük, azaz integráljuk az összes van der Waals kölcsönhatást két r sugarú, egymástól S távolságra lévő gömb alakú részecskére, megkapható a teljes kölcsönhatási energia, vagy vonzó potenciál (18. ábra). Két olyan részecske között, amelyek elektrosztatikusan stabilizáltak, a teljes kölcsönhatás a van der Waals vonzás és az elektrosztatikus taszítás összege: $\Phi = \Phi_A + \Phi_R$.

Az elektrosztatikus stabilizálás egy szuszpenzióban lévő részecskék között sikeresen írható le a DLVO-elmélettel, amelyet az elmélet kidolgozóiról (Derjaguin, Landau, Verwey és Overbeek) neveztek el. Az elmélet szerint szuszpenzióban lévő két részecske közötti

kölcsönhatás a van der Waals féle vonzó és az elektrosztatikus taszító kölcsönhatások összege. A következő feltételeknek kell teljesülnie:

- (1) a szilárd felület végtelen,
- (2) egyenletes a felületi töltéssűrűség,
- (3) nincs átrendeződés a felületi töltésben, ami azt jelenti, hogy a felületi elektromos potenciál állandó,
- (4) nincs változás a koncentrációprofilban sem az ellenionok, sem a felületi töltést meghatározó ionok esetén, vagyis az elektromos potenciál változatlan, és
- (5) az oldószer csak a dielektromos állandója révén gyakorol hatást, azaz nincs kémiai reakció a részecske és az oldószer között.

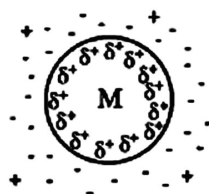
Nyilvánvaló, hogy némelyik feltétel messze nem teljesül a gyakorlatban megvalósuló körülmények között. Például, a részecskék felülete nem végtelen sík, vagy a felületi töltéssűrűség nagyon valószínű, hogy változik, amikor két töltött részecske nagyon közel kerül egymáshoz. Azonban, a feltételek ellenére a DLVO-elmélet jól működik két egymást közelítő részecske közötti kölcsönhatás magyarázatában és széles körben alkalmazzák a kolloidkémiaival foglalkozó kutatók.



19. ábra. A DLVO potenciál értelmezésének sematikus bemutatása

A 19. ábra mutatja a van der Waals vonzási potenciált, az elektromos taszítási potenciált és a két ellentétes potenciál összegeként adódó potenciált, mint egy gömb alakú részecskének a felülettől mért távolságát. A szilárd felülettől meglehetősen távol a van der Waals vonzási és az elektrosztatikus taszítási potenciál egyaránt nulla. A felülethez közel egy mély minimuma van a van der Waals vonzási potenciálnak. A maximum a felülettől kicsit távolabb helyezkedik el, és itt az elektromos taszítási potenciál meghaladja a van der Waals vonzást. A maximum úgy is ismert, mint taszítási gát. Ha a gát nagyobb, mint $\sim 10 kT$, ahol k a Boltzmann állandó, a Brown-mozgás következtében egymással ütköző részecskék nem jutnak át a gáton, és agglomerizáció nem játszódik le. Annak ellenére, hogy a DLVO-elmélet több fontos feltétele nem teljesül a valós kolloid rendszerekben, mégis alkalmazható a gyakorlatban egészen addig, amíg a diszperzió nagyon híg, a van der Waals és az elektrosztatikus potenciálon kívül nincs más erő jelen, a részecskék geometriája relatíve egyszerű, azaz a felületi tulajdonságok ugyanazok minden részecske felületén és a kettősréteg gyengén diffúzív.

Elektrosztatikus stabilizáláshoz gyakran használnak klorid, citrát, vagy oxalát anionokat. A stabilizálás ebben az esetben az oldatban található anionok fémrészecskén történő adszorpciójával valósul meg. Az így kialakult elektromos kettősréteg (20. ábra) lassítja a részecskék aggregációját, és egyben redukálja is a fém²⁰².



20. ábra. Az elektrolittal történő stabilizálás vázlatos rajza²⁰²

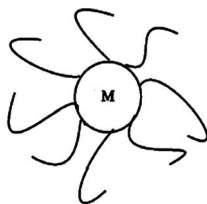
Turkevich és munkatársai vizes közegben nátrium-citráttal történő redukcióval állítottak elő Pt és Pd szolokat^{203,204}. A részecskék méretét 0,55-4,5 nm között tudták változtatni a redukálószer koncentrációjának, a közeg pH-jának és a hőmérséklet változtatásával. Au és csoportja a prekursor alakra és részecskeméretre gyakorolt hatását tanulmányozta²⁰⁵. Hidrogénes redukcióval, $K_2Pt(C_2O_4)_2$ -ből kiindulva, átlagban 6,5 nm nagyságú 90 %-ban kocka alakú részecskéket kaptak. K_2PtCl_6 esetén átlag 3,5 nm-es kockákat és tetraédereket, K_2PtCl_4 esetén átlag 7,9 nm-es hexagonális és kocka alakú részecskéket nyertek. A megfigyelt alakszelektivitást a prekursorok redukciójának sebességkülönbségével és a Pt(111) és Pt(100) felületeken eltérően érvényesülő prekursor és az oxalát adszorpciójával magyarázták. A nanokristályok méret- és alakeloszlását végigkövették a növekedés teljes ideje alatt. Tapasztalataik szerint az idő előrehaladtával a méreteloszlás homogénebb lett, és a részecskék végig dominánsan kocka alakúak lettek. Ez a megfigyelés eltér Petroski eredményétől, ahol alacsony polimer/Pt arány esetén tetraéderes részecskék kialakulását észlelték a növekedés korai szakaszában, melyek aztán csonka oktaéderré vagy kockává alakultak²⁰⁶.

2.4.4. Sztérikus stabilizálás

A sztérikus stabilizálás, amit polimerrel való stabilizálásnak vagy röviden polimer stabilizálásnak is neveznek, széles körben alkalmazott módszer kolloid diszperziók előállításában. A módszert részletesen tárgyalja az irodalom annak ellenére is, hogy az elektrosztatikus stabilizálásnál elméletileg kevésbé kiértékelte módszer. A polimer stabilizálás mégis rendelkezik néhány előnyös sajátossággal az elektrosztatikus stabilizálással szemben; ez egy termodinamikai stabilizálási módszer, ezért a részecskék mindig rediszpergálhatók, nagy koncentrációknál is alkalmazható, így a diszperziós közeg teljesen kiküszöbölhető, nem elektrolit érzékeny, és többfázisú rendszerekre is használható.

Az elektrosztatikus stabilizálás mechanizmusával összehasonlítva a polimer stabilizálás további előnyöket is mutat a nanorészecskék szintézisében, különösen mikor szűk részecskeméret-eloszlású termékre van szükség. A nanorészecskék felületére adszorbeálódott polimer réteg diffúziós gátként szolgál a részecske növekedésével szemben, ami diffúziógátolt növekedést eredményez a részecskék további növekedésében. A diffúziógátolt növekedés a kezdeti magok méreteloszlását szűkítheti, ami egységes méretű nanorészecskékhez vezet.

A polimer és a szilárd felület között kialakuló kölcsönhatástól függően a polimereket három csoportba sorolhatjuk, lehorgonyzott polimer, adszorbeált polimer és nem-adszorbeálódott polimerek. A polimer-szilárd felület kölcsönhatást meghatározza a polimer adszorpciójakor kialakuló kötés jellege. A felületi atomok vagy ionok és a polimer között erős kémiai, vagy gyenge fizikai kötés is kialakulhat. A részecskék köré épülő polimer adszorpciós réteg sztérikus stabilizálást biztosít, gátolva a részecskék aggregációját (21. ábra). Polielektrolitok esetében ehhez járulhat még az elektromos kettősréteg hatása.



21. ábra. Polimerrel történő stabilizálás vázlatos rajza²⁰²

A nanorészecskék méretének és alakjának kontrollálhatóságát több kutatócsoport is vizsgálta. El Sayed és munkatársai több szempontból körüljárták a problémát²⁰⁷. Nátrium-poliakrilát (SPA) jelenlétében, dikálium-(tetrakloro-platinát)-ból kiindulva, azonos hőmérsékleten és oldószerben, csak a védőmolekula arányának változtatásával különböző alakú nanorészecskéket állítottak elő hidrogén redukcióval. 1:1 arányt választva döntően kocka alakú részecskéket kaptak $d=11,0\pm0,5$ nm átlagmérettel. 5:1 arány esetén a részecskék zöme tetraédes morfológiával rendelkezett és $d=7,0\pm0,5$ nm méretűek voltak. Később ugyanez a csoport változtatta az alkalmazott védőmolekulát, a redukálószer és a közeg pH-ját²⁰⁸. Jellemzően (76 %) tetraédes formát kaptak, ha poli(vinil-pirrolidon) (PVP) volt a stabilizáló molekula, és hidrogén buborékolatásával érték el a redukciót. Hasonló körülmények között, de poliakrilát-iont alkalmazva enyhén lúgos közegben (pH=9), a részecskék alakja 61 %-ban kocka volt. Közel gömb alakú nanorészecskéket (85 %) sikerült előállítani alkoholos redukcióval PVP jelenlétében. A részecskék mérete poliakrilát alkalmazásakor ~7 nm, PVP esetén ~5 nm volt. A részecskék 45 °C-on 40 percig tartó elektrontranszfer kísérlet után is stabilisnak bizonyultak, sem az alak-, sem a méreteloszlás nem változott.

Miyazaki és csoportja szintén a védőpolimer minőségének változtatásával ért el alakszelektív szintézist^{209,210}. K_2PtCl_4 prekursorból kiindulva, hidrogén redukcióval nátrium-poliakrilát (SPA), PVP, és NIPA (poli(N-izopropil-akrilamid) jelenlétében készítettek Pt nanorészecskéket. Tapasztalataik szerint NIPA jelenlétében köbös, PVP jelenlétében tetraédes, míg SPA-t alkalmazva hexagonális nanorészecskék keletkeznek. Kimutatták, hogy a hőmérséklet és a fém/polimer arány is befolyásolja a részecskék alakját.

A fém nanorészecskék alakkontrolljának mechanizmusa még mindig vita tárgya. Miyazaki csoportja az (100) és (111) kristálylapok eltérő relatív növekedési arányának tulajdonítja az effektust^{209,210}, Bradeley szerint a fém nanorészecske felülete és a polimer közötti kölcsönhatás lehet az alakot meghatározó tényező²¹¹.

Shiraishi és munkatársai a Pt/polimer arány változtatásának hatását vizsgálták²¹². A polimer arányának növelésével a részecskeméret csökkenését és egyre szűkebb méreteloszlást tapasztaltak. A nanorészecskék aggregációja nagyobb klaszterekké csökkent az arány növelésével. Inaba és csoportja²¹³ SPA jelenlétében végzett hasonló kísérleteket. Vizsgálták a polimer moláris tömegének és a szintézis hőmérsékletének hatását a részecskék méretére és alakjára. Zömében 10 nm nagyságú, szűk méreteloszlású, kocka alakú részecskéket kaptak, ha $M_w=5100$ molekulatömegű SPA-ot alkalmaztak 1/12 Pt/polimer arányban 25 °C-on.

Nanorészecskék aggregációját tanulmányozták Tang és munkatársai²¹⁴. PVP jelenlétében 1 órás hidrogén redukcióval „hópehely” morfológiájú 5-10 nm nagyságú aggregátumokat kaptak, melyek 4-8 db 2 nm nagyságú nanorészecskéből épültek fel. Ha a polimer/Pt arányt növelték jól diszpergált nanorészecskéket kaptak, melyek morfológiájára egyre inkább a tetraédes struktúra lett jellemző. Az aggregátumok képződését diffúzió kontrollált aggregációs modellel értelmezték. A részecskék az oldatban különböző morfológiával képződnek, diffundálnak, és aggregálódnak. Feltételezhető, hogy a PVP jobban adszorbeálódik az (111) kristálylapokon, mint máshol, lassítva annak növekedését, így jön létre a tetraédes forma. A részecskék adhéziója hozza létre a hópehely struktúrát.

Kimura és munkatársai szuperkritikus körülmények között állítottak elő Pt nanorészecskéket PVP jelenlétében²¹⁵. H_2PtCl_6 -ból kiindulva vizsgálták az oldószer összetétel, a

nyomás és a hőmérséklet hatását a kialakuló részecskék alakjára, méretére és méreteloszlására. Oldószerként vizet, etanolt és 1:1 víz-etanol elegyet használtak, a hőmérsékletet 100-300 °C között, míg a nyomást $4\text{--}19 \times 10^4$ Torr között változtatták. Tapasztalataik szerint az 1:1 víz-etanol elegyben 200 °C-on és 19×10^4 Torr nyomáson néhány másodperc alatt 2-3 nm nagyságú részecskék állíthatók elő szűk méreteloszlással.

Zhou és munkatársai elektrokémiai redukcióval állítottak elő Pt nanorészecskéket vizes oldatban²¹⁶. Forgó katód alkalmazásával érték el, hogy a nanorészecskék mielőbb az oldatba jussanak elkerülve a flokkulálódást a katód közelében és biztosítva a részecskék monodiszperzitását. Tanulmányukban rámutatnak, hogy az alkalmazott PVP nemcsak megvédi az aggregációtól, de elősegíti a nukleációt is, ami kisebb részecskék kialakulásának kedvez.

A felületaktív anyagok alkalmazása igen elterjedt módszer nanorészecskék stabilizálására. A részecske-szintézis történhet olaj-a-vízben (o/v) és víz-az-olajban (v/o) típusú mikroemulziókban, valamint normál és inverz micelláris rendszerekben. A közeg polaritása meghatározza az adszorbeált tenzid orientációját és ezáltal a stabilizáció módját.

Veisz és munkatársai normál micelláris rendszerben tanulmányozták a kialakuló Pd nanorészecskék méretét és alakját²¹⁷. $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ prekursorból kiindulva állítottak elő monodiszperz Pd nanorészecskéket, különböző lánchosszúságú alkiltrimetilammónium-bromidot használva stabilizátorként. A részecskék mérete 1,6-6,8 nm között változott, jellemzően kubooktaéderes formával rendelkeztek. Megfigyelték, hogy a részecskeméret csökkent az alkillánc hosszának növelésével, illetve a felületaktív anyag és a prekursor koncentrációjának csökkenésével. Szintén különböző szénlánc hosszúságú kationos tenzidekkel stabilizált Pt szolokat állítottak elő Yonezawa és munkatársai fotoredukcióval²¹⁸. A lánchossz növekedésével a részecskeméret csökkenését tapasztalták.

Inverz micelláris rendszerek esetén a szerves közegbe juttatott felületaktív anyag szerepe nem mindig korlátozódik a stabilizálásra, betölthetik a redukálószer feladatát is. Bönnemann és munkatársai Pd-sót redukáltak tetraalkilammónium-hidrobóráttal, ahol a redukálószer szerepét a bórából felszabaduló H_2 töltötte be²¹⁹. Ezzel egyidejűleg a kialakuló C_{6-20} hosszúságú alkilláncokat tartalmazó tetraalkilammónium ionok stabilizálták a fémklasztereket.

Chen és munkatársai Pt^{220} , Pd^{221} és Pd/Pt^{222} ötvözet nanorészecskéket állítottak elő hidrazinos redukcióval, AOT/izooktán reverz micelláris rendszerben. A részecskeméretet a mikroemulzióban diszpergált cseppek méretének szisztematikus változtatásával szabályozták. Ha növelték a prekursor mennyiségét, vagy a $[\text{víz}]/[\text{AOT}]$ arányt, a kialakuló részecskék mérete is növekedett. Megfigyelték, hogy a részecskék végső mérete nem függ a micellák kiindulási méretétől. Ezt a jelenséget a micelláris rendszer dinamikus struktúrájával magyarázták, mely szerint a micella mérete növekedhet a nanorészecskék képződése közben.

A dendrimerek tökéletes monodiszperz makromolekulák, szabályos, sűrűn elágazó háromdimenziós szerkezettel. Monomeregységekből épülnek fel, melyek sugárirányban elágazva lépcsőzetesen kapcsolódnak egymáshoz²²³. Jól használhatóak a részecskeméret, stabilitás és oldhatóság szabályozására, és lehetőséget nyújtanak méretszelektív katalitikus reakciók megvalósítására²²⁴. A dendrimer sűrű elágazásai csak a megfelelően kisméretű reaktánsok és reakciótermékek be- és kilépését teszik lehetővé. A dendrimer előállítás ismétlődő lépéseinek számával befolyásolható az adott katalitikus reakció sebessége. Újabb polimergenerációk hozzáadásával a zsúfoltság egyre nagyobb lesz a dendrimer külső felületén, a porozitása kifelé haladva egyre csökken²²⁵. Yang és munkatársai Pt-poliakril-éter-triecetsav-ammónium-bromid nanokompozitot állítottak elő alkoholos redukcióval. A Pt/dendron arányt 1-60 között változtatták. Az arány növelésével a kialakuló Pt nanorészecskék mérete is növekedett (2-11 nm között), méreteloszlásuk pedig egyre szélesebb lett.

2.5. Katalitikus tesztreakció: ciklohexén hidrogénezés/dehidrogénezés

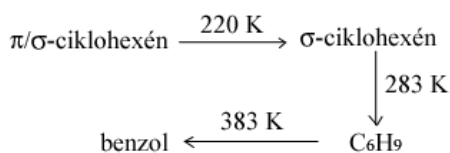
A ciklohexén átalakulásait gyakran választják próbamolekulának katalizátorok fejlesztése során. A paraffinok, cikloalkánok és -alkének ciklizációja és dehidrogénezése Pt/Al₂O₃-katalizátoron aromás vegyületekké a reformálás kulcslépései. Az olefinek hidrogénezése a kémiai technológia egyik fontos reakciója. A ciklohexén hidrogénezés/dehidrogénezés tanulmányozásakor mindkét reakcióról információt nyerhetünk.

Az olefinek, így a ciklohexén is savas katalizátorokon átalakulnak. Az átalakulás komplex reakciósorában karbéniumionok és alkenil típusú karbéniumionok is szerepet játszanak^{226,227}.

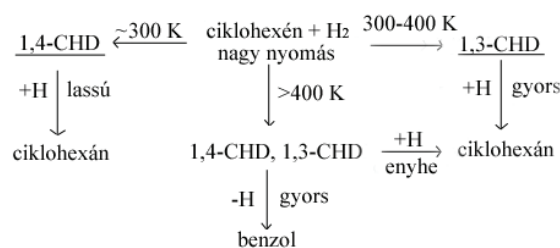
A katalitikus reakciókat Boudart felosztása szerint szerkezetérzékeny és nem szerkezetérzékeny típusokba sorolhatjuk²²⁸. Az osztályozás alapját a reakciósebesség és a katalizátor részecskemérete közötti összefüggés képezi. Ha a reakciósebesség konstans marad a részecskeméret változása mellett, a reakció nem érzékeny a szerkezetre. Erre példa az etilén hidrogénezése²²⁹. Ha a reakció sebessége változik a méret változásakor, a katalitikus reakció szerkezetérzékeny. Példaként az ammóniaszintézist, a ciklohexán és ciklohexén dehidrogénezését, vagy az alkánok hidrogenolízisét^{230,231} lehet említeni.

Megállapították, hogy a ciklohexén ultranagy vákuumban előkezelt Pt(100) felületen 30 °C felett azonnal benzollá alakul. Köztiterméként *c*-C₆H₉ mutatható ki ugyanúgy, mint ciklohexán dehidrogénezésénél 50 °C-on^{232,233}. Szintén vizsgálták 1,3-, és 1,4-ciklohexadién (CHD) hidrogénezését és dehidrogénezését, és azt találták, hogy mindkettő már szobahőmérsékleten könnyen benzollá alakul²³⁴. SFG („*sum frequency generation*”) spektroszkópiával jól vizsgálhatók a felületen kialakuló köztitermékek, valamint a hőmérséklet és a borítottság szerepe is. A módszer segítségével Somorjai és munkatársai részletesen tanulmányozták a ciklohexén hidrogénezés/dehidrogénezés mechanizmusát Pt egykristály felületeken^{235,236,237,238,239}.

Ultranagy vákuumban előkezelt Pt(111) felületen a ciklohexén dehidrogéneződése benzollá π/σ , σ és C₆H₉ felületi köztitermékek megjelenésével ment végbe a felület felfűtése során (22. ábra)²⁴⁰. Nagy nyomáson, 10 Torr ciklohexén és 30-590 Torr H₂ jelenlétében az 1,4-CHD és az 1,3-CHD voltak a fő felületi specieszek a reakciókörülmények bármely változtatása mellett is. 20 °C-on 600 Torr H₂ mellett főként 1,4-CHD-t tudtak kimutatni. 30-130 °C-on csak hidrogénezés megy végbe. Ekkor az 1,3-CHD volt a reakció fő köztiterméke. 130 °C felett a felületen hidrogénezés és dehidrogénezés is lejátszódott, az 1,3-CHD és 1,4-CHD együtt volt kimutatható a felületen. Következésképpen mindkettő prekursora lehet a benzol kialakulásának²⁴⁰. A javasolt reakció mechanizmust a 23. ábra mutatja be.



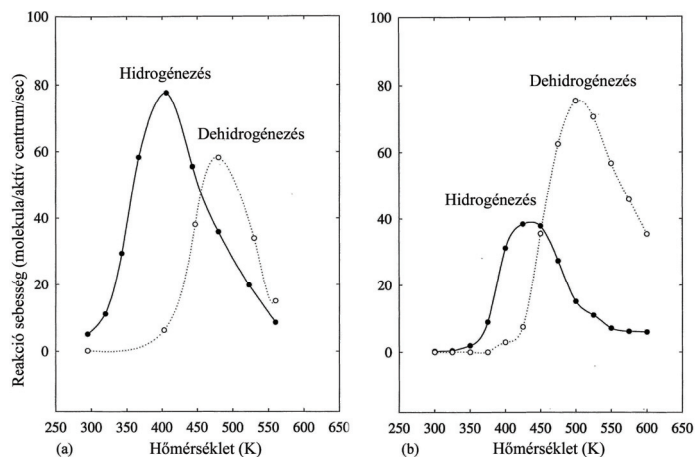
22. ábra. A ciklohexén dehidrogénezés javasolt mechanizmusa ultranagy vákuumban előkezelt Pt(111) felületen²⁴⁰.



23. ábra. Ciklohexén hidrogénezés/dehidrogénezés mechanizmusa nagy nyomáson²⁴⁰

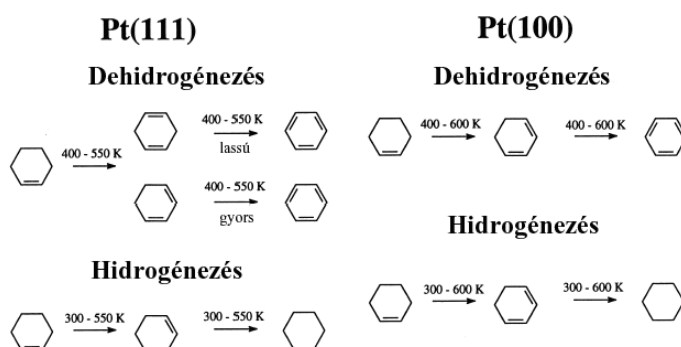
A reakció szerkezetérzékenysége vizsgálatához a kísérleteket Pt(100) egykristály felületen is elvégezték²³⁹. A felület nagyvákuumban történt tisztítása után 10 Torr ciklohexént, 100 Torr hidrogént és 650 Torr héliumot vezettek a felületre. 30 °C-on a hidrogénezés és a dehidrogénezés mértéke is elhanyagolható volt. Ahogy a felület hőmérsékletét növelték a hidrogénezés aránya nőtt és Pt(111) esetén 130 °C-on, Pt(100) esetén 150 °C-on érte el a

maximumot (24. ábra). Mindkét felületen a dehidrogénezés csak a hidrogénezés maximális sebessége környékén kezdett jelentősen emelkedni. Ahogy növekedett a dehidrogénezés sebessége, úgy csökkent a hidrogénezésé. A dehidrogénezés sebessége Pt(111) felületen 200 °C-on, míg Pt(100) felületen 230 °C-on érte el a maximumát. Az időegység alatti átalakulások száma ez esetben az (100) felületen volt magasabb. Ezekből a megfigyelésekből arra következtettek, hogy a két folyamatban az aktív centrumok változása játszhat szerepet.



24. ábra. A ciklohexén hidrogénezés/dehidrogénezés hőmérsékletfüggése különböző Pt felületeken. (a) Pt(111), (b) Pt(100)²³⁹

Az SFG spektrumok alapján 130/150 °C-on mindkét felületen 1,3-CHD mutatható ki, jelezve, hogy a ciklohexén átalakulása ezen a köztiterméken át történik. A hőmérséklet növelésekor már különbség mutatkozott a két spektrum között. 200 °C-on Pt(111) felületen 1,3-CHD és 1,4-CHD is megfigyelhető, míg Pt(100) esetében 230 °C-on csak 1,3-CHD volt detektálható. Tekintettel a reakciósebességek és a kialakult köztitermékek különbségére a két felületen, a szerzők a 25. ábrán bemutatott reakcióutakat javasolják. Mivel a ciklohexén dehidrogénezése gyorsabban megy végbe Pt(100) felületen és az 1,4-CHD nem kimutatható, feltételezhető, hogy az 1,4-CHD kialakulása gátolja a dehidrogénezés folyamatát. Ahhoz, hogy a reakció végigmeheessen és benzol alakuljon ki, az 1,4-CHD-nek előbb izomerizálnia kell 1,3-CHD-né. A szerkezetérzékenység tehát az 1,4-CHD köztitermék túlsúlyával magyarázható, ami egy gyorsabb reakcióút megvalósulását teszi lehetővé.



25. ábra. Javasolt reakcióutak ciklohexén hidrogénezés/dehidrogénezésre Pt (111) és Pt(100) felületeken²³⁹

Összefoglalásul elmondható, hogy a ciklohexén különböző átalakulásokon mehet keresztül a katalizátor morfológiájának és a reakciókörülmények (mint például hőmérséklet, a hidrogén jelenléte, vagy hiánya, a hidrogén nyomása) függvényében. A ciklohexén hidrogénezése/dehidrogénezése szerkezetérzékeny reakció, ezért jól alkalmazható katalizátorfejlesztés során tesztreakcióként.

3. Célkitűzések

Amint azt már említettem, jelen értekezésben a nanoszerkezetű anyagok körében az 1D-s (nanocsövek, nanoszálak) és az un. inverz 1D-s, nanopórusokat tartalmazó objektumokkal (MCM-41, SBA-15) foglalkozom részletesebben. Tanulmányoztuk előállítási lehetőségeiket, igyekeztünk teljes körűen jellemezni ezeket az anyagokat, kutattuk felhasználási lehetőségeiket egyrészt kompozitanyagok, másrészt kiemelkedő aktivitású és szelektivitású katalitikusan aktív anyagok készítésében.

Doktori értekezésem általános célja tehát az egydimenziós és inverz egydimenziós nanoszerkezetekkel végzett kísérleteink és eredményeink bemutatása a következő, részletesebben kifejtett pontokon keresztül:

- egyfalú szén nanocsövek előállítása, vizsgálata és egy lehetséges képződési mechanizmus bemutatása,
- többfalú szén nanocsövek előállítása és vizsgálata,
- többfalú szén nanocsövek előállítása pórusokban,
- többfalú szén nanocsövek törése, kémiai és mechanokémiai funkcionálizálása és nanocső elágazások létrehozása,
- többfalú szén nanocsövek képződésének vizsgálata a katalizátor oldaláról,
- többfalú szén nanocsöveket tartalmazó kompozit anyagok előállítása és vizsgálata,
- szervesetlen nanocsövek előállítása, vizsgálata és módosítása,
- szervesetlen nanocsöveket tartalmazó kompozit anyagok előállítása és vizsgálata,
- nanoméretű részecskék előállítása és vizsgálata, nanoméretű részecskék pórusos anyagokban,
- összetett nanoszerkezetek katalitikus aktivitásának vizsgálata.

4. Kísérleti rész

4.1. A felhasznált vegyszerek

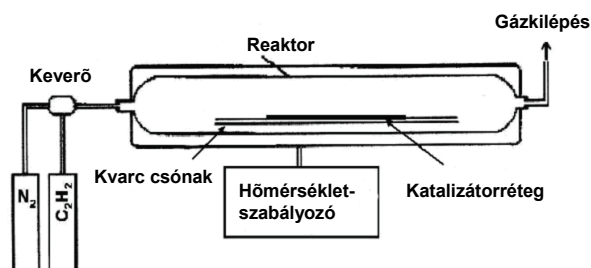
A kísérletek során analitikai tisztaságú vegyszereket (Reanal, Sigma-Aldrich, Spektrum-3D) használtunk. Az oldatok készítéséhez kétszeresen desztillált, vagy annak megfelelő vezetőképességű ioncserélt vizet használtunk.

4.2. A vizsgált nanoszerkezetek előállítás

4.2.1. Szén nanocsövek előállítása

A szén nanocsövek szintézisét kobaltot és vasat 2,5-2,5 tömeg%-ban tartalmazó alumínium-hidroxid hordozós katalizátoron mutatjuk be. A katalizátor előállításához 2,22 g kristályvizes kobalt^{II}-acetátot és 1,635 g vas^{II}-acetátot feloldottunk 1000 ml etanolban és 15 percen keresztül ultrahanggal kezeltük szobahőmérsékleten. Miután hozzáadtunk 20 g alumínium-hidroxidot, további fél órát tartottuk az ultrahangos fürdőben, majd rotációs vákuumbepárlóval 333 K-en bepároltuk és egy éjszakán át 393 K-en szárítottuk.

A nanocsöveket acetilén magas hőmérsékleten végzett katalitikus bontásával állítottuk elő (CCVD)²⁴¹. A reakciót CARBOLITE típusú vízszintes kemencébe helyezett, kvarcból készült reaktorban hajtottuk végre. A rendszer leegyszerűsített vázlatát a 26. ábra mutatja. A Fe-Co/Al(OH)₃ katalizátor 3 grammját vékony rétegben rászórtuk a kvarc csónakra, majd behelyeztünk a vízszintes, állóágys kvarc reaktorba (hossza: 100 cm, átmérője: 6,5 cm). Első lépésben 5 percen keresztül nitrogént áramoltattunk át a reaktoron 300 cm³/min áramlási sebességgel, majd lassan betoltuk a reaktort az előzetesen már 973 K-re felfűtött kemencébe, és 30 cm³/min áramlási sebességgel átáramoltattuk a reaktoron a szénforrásként alkalmazott etilént. A 60 perces reakcióidő eltelte után elzártuk az etilénáramot és kihúztuk a reaktort a csökemencéből. A végterméket még további 10 percen át hűtöttük nitrogénáramban.



26. ábra. Szénhidrogének katalitikus bontására szolgáló berendezés vázlata

4.2.2. Szén nanocsövek mechanikai és mechanokémiai módosítása

A nanocsövek golyósmalomban történő aprítása során körülbelül 15 g előzetesen megtisztított nanocsövet helyeztünk el két rozsdamentes acéldobban 100 darab 5-7 mm átmérőjű rozsdamentes acélgolyóval. A csövek aprítása a malom vibrációs mozgása következtében mozgó golyók ütközései révén történt. Mechanokémiai funkcionizálás során a dobok fel vannak szerelve egy bemeneti és egy kimeneti nyílással is, lehetővé téve ezzel, hogy a mechanikai aprítást ne csak levegőben lehessen elvégezni, hanem bármilyen általunk kívánt gázban. A tördelés előtt, melegítés közben nitrogénnel átöblítettük a megtöltött dobokat, hogy eltávolítsuk a reakció szempontjából nem kívánatos levegőt és a csövek felületén adszorbeálódott anyagokat, főleg vizet, majd a kívánt gázokat átáramoltatva a rendszeren, 100 órán át végeztük az aprítást. A reakciókban Cl₂-t, NH₃-t, CO-t, COCl₂-t és CH₃SH-t használtunk. A reakció lejárta után ismét

nitrogént áramoltattunk át a dobokon, hogy megtisztítsuk az eszközünket az alkalmazott gázoktól.

4.2.3. VO_x nanoszerkezetek előállítása

Vanádium-oxid nanoszálakat hidrotermális eljárással állítottunk elő. 1,17 g ammónium-metavanadátot és 100 ml desztillált vizet 24 órán keresztül mágneses keverőn kevertettük, az oldat pH-ját salétromsavval 2-re állítottuk be, majd teflonnal bevont autoklávban 24 órán keresztül 180 °C-on tartottuk. A reakció után az autoklávot hagytuk szobahőmérsékletre hűlni és a keletkezett anyagot szűrtük, desztillált vízzel mostuk és 50 °C-on egy éjszakán át szárítottuk. Ahhoz, hogy megismerjük a szálak kialakulásának mechanizmusát, a kiindulási anyag tömegét, az oldat pH-ját, a szintézis hőmérsékletét változtatlanul hagytuk, csak a szintézisidőt változtattuk: 0, 10, 20 és 30 perces, valamint 1, 2, 4, 8 és 24 órás szintéziseket végeztünk. (A 0 perces szintézisidőt úgy kell érteni, hogy amikor a fűtőberendezés elérte a szintézishez szükséges hőmérsékletet, akkor kikapcsoltuk a fűtést és hagytuk a rendszert szobahőmérsékletre hűlni.)

4.2.4. Titanát nanoszerkezetek előállítása

A titanát nanocsöveket és nanoszálakat a Kasuga által kidolgozott alkáli hidrotermális módszer alapján készítettük¹⁶⁰. 2 g titán^{IV}-oxidhoz (anatáz) 140 ml 10 M-os nátrium-hidroxid oldatot adtunk és addig kevertük, míg tejfehér keveréket kaptunk. A keveréket 180 ml térfogatú teflonbéléses acélautoklávba helyeztük, ahol 24 h-ig 403 K-en tartottuk statikusan (nanocsövek keletkeztek) vagy forgásban (nanoszálak keletkeztek). Szobahőmérsékletre hűtés után a terméket leszűrtük, desztillált vízzel pH=8 érték eléréséig mostuk, 303 K-en levegőn szárítottuk.

Az megfelelő körülmények (10 M NaOH, 403 K, 24 h) között készített Mg^{2+} -ionnal ioncserélt titanát nanocsöveket, illetve nanoszálakat 0,1 M-os koncentrációjú Na-sztearát vizes oldatában szobahőmérsékleten majd 353 K-en 1-1 órán át kevertettük. A keletkezett Mg-sztearát a titanát nanoszerkezetekkel együtt fehér csapadék formájában vált ki. A továbbiakban a szuszpenziót szűrtük, a Na-sztearát felesleg eltávolítása érdekében 353 K-es desztillált vízzel mostuk, majd az iszapleplenyt 353 K-en szárítottuk.

4.2.5. Nanokompozitok előállítása

Különböző minőségű és mennyiségű szén nanocsövet kevertünk el Taab 812 (TAAB Laboratory Equipments Ltd) epoxigyanta monomer (48 g), keményítőkomponens (52 g) és iniciátor ($2,5\text{ cm}^3$) elegyében, majd 333 K-en 5 óráig polimerizáltuk a keverékeket epoxi/nanocső kompozitanyagokat hozva létre. Vizsgáltuk a minták elektromos vezetőképességét, valamint meghatároztuk keménységüket és Young modulusukat.

A szén nanocső/HDPE vagy szén nanocső/PP nanokompozitok készítéshez a megfelelő mennyiségű nagysűrűségű polietilén (HDPE) vagy polipropilén (PP) granulátumot, a szén nanocsövet és a megfelelő adalékot Brabender gyúrógépben 170 °C-on, magasabb fordulatszámra, 10 perc begyúrási idővel dolgoztuk be. Az ömledékből ezután meleg préseléssel 200 °C-on, 30 bar nyomással, 10 percen keresztül egy lapot préseltünk, melyet a továbbiakban hideg préseléssel 298 K-en, 110 bar nyomással, 10 percen keresztül szobahőmérsékletre hűtöttünk. A préslepleből az MSZ ISO 527 szabvány szerint 7 „csont” alakú próbatestet vágunk ki, melyeket INSTRON 4302 típusú anyagvizsgáló géppel a szabvány szerint szakítóvizsgálatnak vetettünk alá.

A titanát/HDPE nanokompozit készítéshez felhasznált nanoszálakat előzőleg darálógépben 1 percig porítottuk, majd ezután a szén nanocsöves mintákhoz hasonlóan jártunk el.

4.3. Vizsgálati módszerek

A nanoszerkezetek alakját, méretét, méreteloszlását, valamint a mezopórusos szilikátok morfológiáját pásztázó- és transzmissziós elektronmikroszkópiás módszerekkel jellemeztük. A mintákról *Hitachi F-4700 FE-SEM*, *Phillips CM10* és *LEO 912 OMEGA* típusú mikroszkópokkal készítettünk felvételeket.

A hordozók kristályszerkezetét, illetve a nanorészecskék méretét röntgendiffraktometriás eljárással (porfelvétel) jellemeztük. A diffraktogramokat *Rigaku Miniflex II* és *DRON3* típusú berendezésekkel vettük fel, az alkalmazott hullámhossz $\lambda=0,15418$ nm (Cu K α) volt. A bázislaptávolságot a Bragg-egyenlet²⁴², a részecskeméretet a Scherrer-egyenlet²⁴³ segítségével határoztuk meg.

A nitrogénadszorpciós vizsgálatokat *Quantachrome Nova 2000* típusú készülékkel végeztük. A kapott izotermák kiértékelését *NovaWin* program segítségével végeztük. A fajlagos felület meghatározása (az adszorpciós izoterma 0,1-0,3 relatív nyomás tartományát figyelembe véve) a BET-módszer²⁴⁴ szerint történt. A pórusméreteloszlást a mezopórusos rendszerek jellemzésére alkalmas Barrett-Joyner-Halenda összefüggés segítségével határoztuk meg²⁴⁵.

Az infravörös spektrumokat 400-4000 cm⁻¹ hullámszám tartományban vettük fel *Mattson Genesis I* típusú Fourier-transzformációs készülékkel.

A minták termikus tulajdonságainak vizsgálatát *MOM Derivatograph Q* készülékkel végeztük. A derivatogramokat 5-10 K/perc fűtési sebességgel, oxigén-, és hélium atmoszférában, 298-1273 K hőmérséklettartományban vettük fel 100 mg mintát vizsgálva.

A röntgenabszorpciós méréseket (*X-ray absorption near edge structure – XANES*) az Advanced Light Source (ALS, Berkeley) 9.3.1 nyalábcsatornáján végeztük (1,9 GeV, 200-400 mA). Az eltérítő mágnes fehérsugárzásából Si(111) kettős monokromátor állított elő hangolható monokromatikus nyalábot. Az abszorpciós spektrumok felvétele fluoreszcens módban történt, a Si(111) monokromátor léptetésével hangolva a gerjesztő energiát. A fluoreszcens röntgenfotonok detektálása a bejövő nyalábhoz képest 45°-os szögben elhelyezett Si fotodiódával (Hamamatsu modell 3584-02) történt. Standardként vékony alumíniumfóliát használtunk. Valamennyi mérést 10 mg-os pasztillán, szobahőmérsékleten, 1 eV-os lépésközzel végeztük a 2400-2600 eV tartományban, a mérési idő 2 s/adatpont volt.

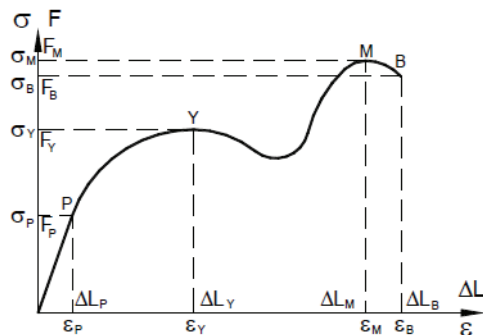
Impedancia spektroszkópiás méréseket idő-, és frekvenciatartományban is lehet végezni, ezeken belül is a mérési frekvenciatartománytól függően többféle technika használatos. Esetünkben a méréseket a frekvenciatartományban végeztük, moduláris felépítésű Novocontrol FRA-rendszerrel.

4.3.1. Polimer nanokompozitok mechanikai vizsgálata

A polimerek mechanikai vizsgálatára alkalmas módszerek és technikák alig különböznek más szerkezeti anyagok vizsgálati módszereitől. A műszaki gyakorlatban minden olyan módszert alkalmaznak, ami a gyakorlati igénybevételhez hasonló és laboratóriumi körülmények között legalább félkvantitatív szinten elvégezhető. A műanyagipar területén leggyakoribb statikus mechanikai vizsgálatok a következők:

- szakító vizsgálat (ISO 527, ASTM D 638M, ASTM D 882, DIN 53463, BS 2782)
- nyomó vizsgálat (ISO 844, ASTM D 1621, ASTM D 695, DIN 53457, BS 4370)
- hajlító vizsgálat ISO 178, ASTM D 790, DIN 53457, BS 2782
- sűrűlési együttható mérése (ASTM D 1894, ASTM D3028, DIN 53375, BS5961),
- nyíró vizsgálat (ASTM D 732, ASTM 3163, ASTM D 1938, DIN 53363)
- letépő vagy lefejtő vizsgálat (összeépített – ragasztott hegesztett – rétegek egymásról lefejtéséhez szétbontásához szükséges erő meghatározása) (DIN 55543, BS 4254)
- szűrővizsgálatok (annak számszerűsítésére, mekkora szűrőerő elviselésére képes a vizsgált szerkezet)
- keménységmérés (Shore: ASTM D 2240, vagy Ball Indentation Hardness ISO 2039)

A szakítóvizsgálat során a szabványban leírt geometriájú próbatestet két végénél befogva, meghatározott mérési körülmények (szakítási sebesség, hőmérséklet, nedvességtartalom) mellett egytengelyű húzó igénybevétel mellett szakítjuk el, eközben mérjük és regisztráljuk a hosszváltozás függvényében fellépő húzóerőt. A szakítóvizsgálat eredményeként az adott mérési körülményekre vonatkozóan megkapjuk az anyag erő–nyúlás (F – Δl) görbáját, amit egyszerűen át lehet paraméterezni feszültség–relatív nyúlás (σ – ε) görbévé: az erő tengely helyén a feszültséget (σ [MPa]) megkapjuk, ha az erőt (F [N]) osztjuk a próbatest kiindulási keresztmetszetével: $\sigma = F/A_0$ [N/mm²], ahol F a terhelő erő (N), A_0 az eredeti keresztmetszeti terület (mm²). A szakítóvizsgálat alapján különböző anyagi jellemzőket számíthatunk ki (27. ábra).



27. ábra. Egy jellemző feszültség–relatív nyúlás (σ – ε) görbe

- **σ_p arányossági határ:** eddig a feszültségig a feszültség arányos a relatív nyúlással, azaz ebben a tartományban érvényes a Hooke törvény: $\sigma = E \varepsilon$ [MPa], ahol E az arányossági tényező, az anyag rugalmassági (Young) modulusa. A próbatest alakváltozása az arányossági határon belül homogén, azaz a próbatest hossza mentén az azonos keresztmetszetű részek nyúlása egyenlő. Ha az arányossági határon belül a terhelést megszüntetjük, akkor a görbe az $\varepsilon=0$ pontba tér vissza, azaz csak rugalmas alakváltozás történik, maradós alakváltozás nem jön létre.
- **σ_Y folyáshatár:** a szakítógörbe nevezetes pontja, sokszor lokális, esetenként abszolút maximuma. A szakítógörbén a folyáshatártól a nagyobb nyúlás-értékek irányában értelmezett folyási szakaszban a próbatest jelentős alakváltozást szenved kis erőnövekedés (esetleges erőcsökkenés) mellett. A gyakorlatban bizonyos polimereknél fel sem lép a folyás jelensége, másoknál többszáz %-os folyási alakváltozás következhet be, amelyet a próbatesten nyakképződés és szerkezeti átalakulás kísérhet.
- **σ_M húzószilárdság:** a maximális erő és a kezdeti keresztmetszet hányadosa. A maximális erő elérésekor az anyag a leggyengébb pontjában helyileg instabil állapotba kerül, megkezdődik a helyi keresztmetszet csökkenése, majd a folyamat nyakképződéssel vagy hirtelen szakadással folytatódik. A szakítószilárdság vagy húzószilárdság az a legnagyobb feszültség, amelyet a próbapálcá még éppen elbír, vagy amelynél már el is törik, $\sigma_M = F_{max}/A_0$, ahol F_{max} a szakítóerő és A_0 az eredeti keresztmetszeti terület.
- **σ_B szakítószilárdság:** a szakadáskor mért erő és a kezdeti keresztmetszet hányadosa.

4.3.2. Hővezetés

Mivel a hővezetési tulajdonságokat saját fejlesztésű műszerrel végeztük, erről a módszerről részletesebben írok.

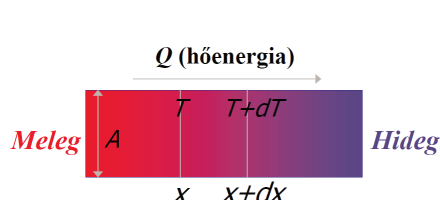
Az egydimenziós hővezetést (28. ábra) a Fourier-egyenlet (a diffúzió Fick-féle I. törvénye) írja le:

$$\varphi(x, t_0) = -k \frac{dT(x, t_0)}{dx}, \text{ és } \varphi = \frac{dQ}{Adt}$$

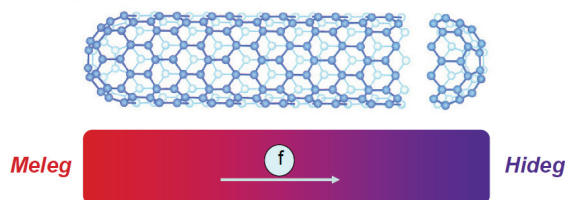
ahol φ az energiafluxus, azaz a hőenergia (dQ) idő (t) és felület (A) szerinti hányadosa. $dT(x,t)/dx$ a hőmérséklet-gradiens x -irányú komponense, és k a hőmérséklettől függő hővezetési együttható ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$). A hőmérséklet időbeli változása a diffúzió Fick-féle II. törvénye alapján írható le:

$$-\frac{k}{c\rho} \frac{\partial T^2(x,t)}{\partial x^2} = \frac{\partial T(x,t)}{\partial t}$$

ahol t az idő, c a hőkapacitás, ρ pedig a sűrűség. A $k/c\rho$ hőmérséklettől függő hányadost hődiffúziós együtthatónak (a [m^2s^{-1}]) nevezzük.



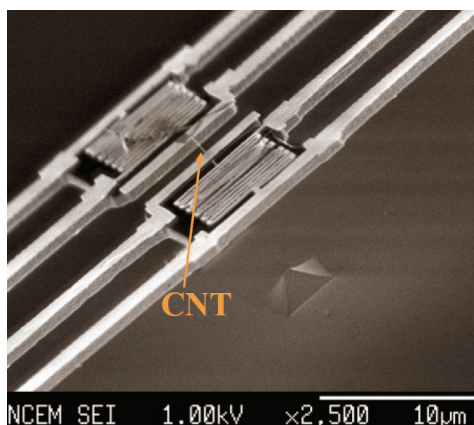
28. ábra. Az egydimenziós hővezetés modellje



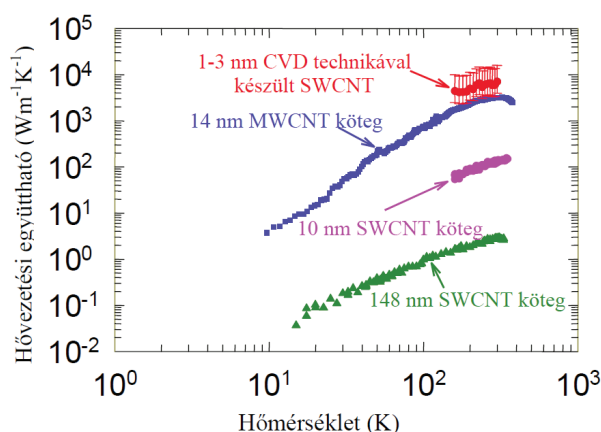
29. ábra. Hővezetés szén nanocsőekben

A kinetikus gázelmélet alapján, bizonyos közelítésekkel a gázok hővezetési együtthatójára a $k = 1/3 C v l$ összefüggés írható fel, ahol C a gáz egységnyi térfogatának a hőkapacitása, v a részecskék átlagsebessége és l a részecskék átlagos szabad úthossza két ütközés között. Az egyenlet bizonyos közelítések mellett használható a szilárd testekben a hővezetésért felelős fononokra is. Ezt először Debye alkalmazta szilárd dielektrikumok hővezetőképességének meghatározására; ebben az esetben a C érték a fononoktól származó fajhő, v a fononok sebessége és l pedig a fononok átlagos szabad úthossza²⁴⁶.

Egyedülálló SWCNT esetében hő hatására fononáram indul meg a melegebb részekről a hidegebb részek felé (29. ábra). A kis geometriai szórásnak köszönhetően a fononok átlagos szabad úthossza (l) igen nagy, és az erős szén-szén sp^2 kötéseknek köszönhetően igen nagy sebességgel (v) mozoghatnak. Ezen hatásoknak köszönhető a szén nanocsővek kiugróan nagy a hővezetési együtthatója. Smalley és csoportja konkrét eredményeket ért el a szén nanocsővek hővezetőképességének vizsgálatát illetően²⁴⁷. Munkájuk során különböző szén nanocsőveket és nanocső kötegeket vizsgáltak a 30. ábrán látható kísérleti elrendezésben.



30. ábra. Szén nanocsővek hővezetési együtthatójának mérésére szolgáló berendezés

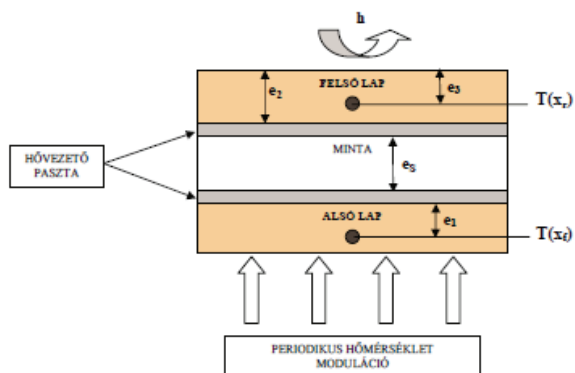


31. ábra. Szén nanocsővek hővezetési együtthatói a hőmérséklet függvényében

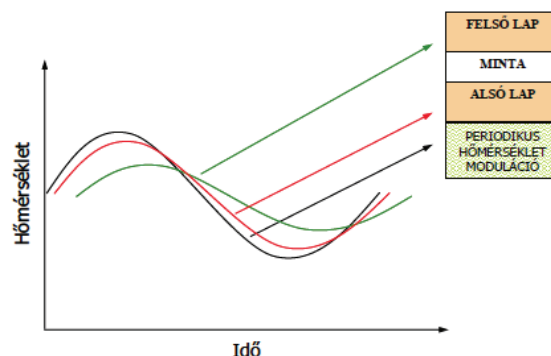
A mérés során a szén nanocsőveket két platina ellenálláshőmérő közé helyezték, majd az egyik hőmérőn SiN_x szálak segítségével elektromos áramot vezettek keresztül. Ennek hatására hővezetés indult meg a szén nanocső másik vége felé. A két hőmérővel mért hőmérséklet adatokból számolták a nanocsővek hővezetési együtthatóit. A mérési eredmények azt mutatják, hogy az egyedülálló egyfalú, illetve többfalú szén nanocsővek hővezetési együtthatója 300 K

hőmérsékleten megközelíti a $12000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ értéket. Egyfalú nanocső kötegekben ez az érték nagymértékben csökken a csövek kapcsolódásából származó hőellenállás miatt, viszont ez a hatás nem mutatkozik olyan jelentősen a többfalú nanocső kötegek esetében (31. ábra).

Boudenne módszerében a minta jó termikus tulajdonságokkal rendelkező anyagból készült lapok között helyezkedik el (32. ábra)²⁴⁸. Az egyes részek közti jó hőátadást nagy hővezetési együtthatójú paszta biztosítja. Az alsó lap egy termoelektromos hűtőegységhez kapcsolódik, mely a méréshez szükséges periodikus hőmérsékletmodulációt hozza létre. Az alsó lap hőmérséklete a moduláció hatására úgy változik, hogy a moduláló frekvencia megmaradása mellett, az alsó lapban időben később jelentkező hőmérséklet-változás amplitúdója csökken a moduláló hőmérsékletéhez képest.



32. ábra. A hőátadási modell



33. ábra. A mérés elvi alapjának szemléltetése

Miután a hő a mintán keresztül a felső lapba terjed, addigra ez a hatás jelentősebbé válik (33. ábra). Az amplitúdó-csökkenések, illetve fáziseltolódások értékeiből – melyeket a lapok hőmérsékletének méréséből kapunk – határozhatóak meg a minta termikus tulajdonságai. A moduláció hatására bekövetkező hőmérséklet-változások mérése a jó termikus tulajdonságokkal rendelkező anyagból készült lapokba rögzített hőmérők segítségével történik. A hőmérőkkel mért hőmérséklet értékek a minta felületi hőmérsékletéről adnak információt. Az egyes frekvenciákhoz tartozó, x_f és x_r pontokon (32. ábra) mért, időtől függő (t) hőmérséklet értékek $[T(x_f, t); T(x_r, t)]$ Fourier transzformáltjainak (FT) hányadosa az ún. tapasztalati hőátadási együttható. Ezen értékek és az egy dimenziós hőkvadropólus elmélet alapján számított elméleti hőátadási együtthatók (H) értékeiből a hővezetési és hődiffúziós együttható számolható.

A modellben szereplő rendszer több, különböző termikus tulajdonságokkal rendelkező rétegből áll. Azt feltételezzük, hogy a hőátadás ezekre a rétegekre merőlegesen, egy dimenzióban történik, illetve az alsó lap hőmérséklete folyamatos modulációt szenved. A modell figyelembe veszi a felső lap és a vele érintkező alacsony nyomású levegő közti hőátadást is, az ún. globális hőátadási együttható (h) formájában. Ez az együttható vákuumban, egy kisértékű konvektív hőátadási együttható ($h_{konvektív}$) és egy radiatív hőátadási együttható ($h_{radiatív}$) összege.

A gyakorlati hőátadási együtthatóval megegyező elméleti hőátadási együttható, a modell alapján a következőképpen számítható:

$$H = \frac{T(x_r)}{T(x_f)} = \frac{(1/h) \cosh(X_3) + \sinh(X_3)/Y_3}{L_{5a} \cosh(X_1) + L_{5b} (\sinh(X_1)/Y_1)}, \text{ ahol } Y_i = k_i \alpha_i, \text{ és } X_i = e_i \alpha_i,$$

$$L_{5a} = \cosh(X_s) L_{3a} + \frac{\sinh(X_s)}{Y_s} L_{3b} + R_{gr} Y_s \sinh(X_s) L_{3a} + R_{gr} \cosh(X_s) L_{3b}$$

$$L_{5b} = Y_s \sinh(X_s) L_{3a} + \cosh(X_s) L_{3b}$$

$$L_{3a} = \left(\frac{1}{h}\right) \cosh(X_2) + \frac{\sinh(X_2)}{Y_2} + R_{gr} \left(\frac{1}{h}\right) Y_2 \sinh(X_2) + R_{gr} \cosh(X_2)$$

$$L_{3b} = \left(\frac{1}{h}\right) Y_2 \sinh(X_2) + \cosh(X_2)$$

ahol R_{gr} a paszta hőellenállása, az S index a mintához tartozó paraméterekre vonatkozik, k_i az i -edik réteg hővezetési együtthatója, e_i az i -edik réteg vastagsága és α_i a következő egyenlet alapján számítható: $\alpha_i = \sqrt{2j\pi f / a_i}$, ahol „ a_i ” az i -edik anyag hődiffúziós együtthatója, f az alkalmazott frekvencia, $j^2 = -1$.

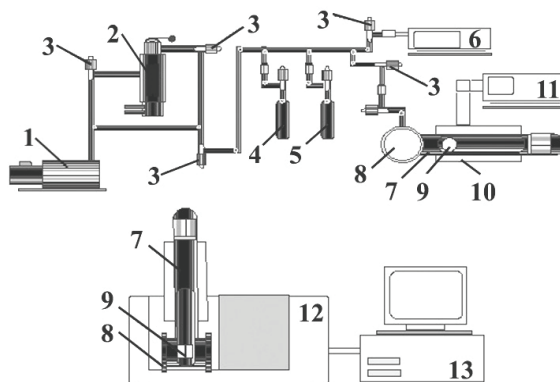
A méréshez az eszközt a Szegedi Tudományegyetem TTIK Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszékén fejlesztették, a műszer a **34.** ábrán látható.



34. ábra. Az általunk kifejlesztett hővezetőképesség-mérő berendezés bemutatása

4.3.3. Katalitikus reakciók

A különböző alakú, méretű és mennyiségű Pt nanorészecskéket tartalmazó mintáink aktivitását ciklohexén hidrogénezése/dehidrogénezése során teszteltük. A katalitikus tesztreakció kivitelezéséhez 10 mg mintából önálló pasztillát készítettünk, melyet az IR cella mintatartójában helyeztünk el. A Pt részecskéket körülvevő védőmolekula eltávolításának érdekében a mintát 500 °C-on 2 órán át oxigénatmoszférában hevítettük, majd a cellát az adott hőmérsékleten fél órán át evakuáltuk. A platina redukálásához 1 órán át 300 °C-on hidrogénatmoszférában tartottuk a rendszert, majd evakuálás közben szobahőmérsékletre hűtöttük. A berendezés sematikus rajza a **35.** ábrán látható.



35. ábra. A katalitikus vizsgálatokhoz használt vákuumrendszer sematikus rajza

1. rotációs szivattyú, 2. olajdiffúziós szivattyú, 3. teflon csap, 4. C_6H_{10} , 5. H_2 , 6. vákuummérő, 7. IR cella, 8. KBr ablak, 9. pasztilla, 10. kályha, 11. hőfokszabályozó, 12. spektrofotométer, 13. PC

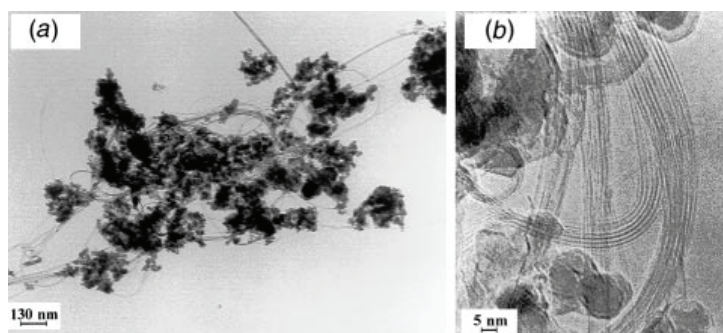
Az alapspektrum felvétele után az IR cellába különböző arányban (1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, 1:10) ciklohexént és H_2 -t mértünk be (összesen 100 Torr elegy), majd felvettük a gáztér, és az adszorbeált fázis spektrumait. Ezt követően a cellát az adott reakció hőmérsékletre fűtöttük és 30 percig ott tartottuk, majd visszahűtöttük szobahőmérsékletre, és újra felvettük a spektrumokat. Ezt négyszer ismételtük meg, ami összességében 2 óra reakcióidőt jelentett. A kísérlet végén a cellát szobahőmérsékleten fél órán át evakuáltuk, majd ismét felvettük a pasztilla IR spektrumát. A kapott gázspektrumok alapján meghatároztuk a ciklohexén fogyását az idő függvényében. Dehidrogénezés esetén hasonlóan jártunk el, mint az előzőekben, de csak 10 Torr ciklohexént mértünk a cellába. A dehidrogénezés hőmérséklete 200 °C, a reakcióidő két óra volt.

5. Eredmények és értékelésük

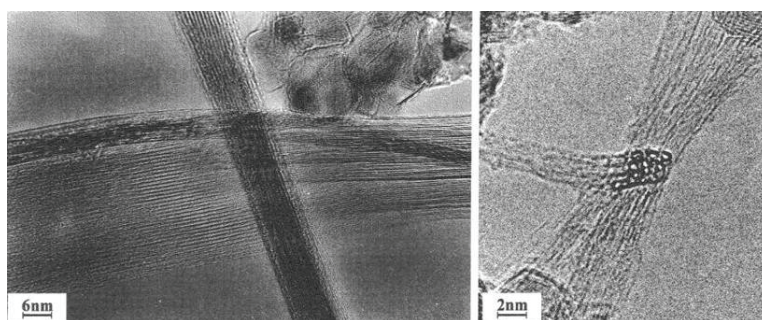
A petrokémiai iparban használt katalitikus eljárások velejárója a szénlerakódás képződése a katalizátoron, ami a katalizátor dezaktiválódását eredményezheti, megnövelheti a reaktor ellenállását, illetve befolyásolhatja a hőátadási folyamatokat. A szénlerakódásokban azonban meglepetésre számos olyan szénformát találtak, melyek felkeltették a tudósok figyelmét²⁴⁹. A szén nanocsövek felfedezése után¹ az első sikeres katalitikus szén nanocső előállítását Yacaman²⁵⁰ és Ivanov²⁵¹ hozta nyilvánosságra. A katalizátorok aktivitása nagyban függ az előállítási módszertől és a használt hordozó tulajdonságaitól. A katalitikus eljárások során a többfalú szén nanocsövek előállítására a Co-²⁵¹ a Ni-²⁵² és a Fe-tartalmú³⁷ katalizátorok bizonyultak a legaktívabbnak. Más fémek (Cu, Cr, Mn) alkalmazásakor elhanyagolható mennyiségű szén nanocső keletkezett².

5.1. Egyfalú szén nanocsövek előállítása és vizsgálata

Egyfalú szén nanocsövek előállításához különböző átmenetifémeket (Co, Fe, Ni), illetve ezek kombinációját használtuk alumínium-oxid és szilícium-dioxid hordozókon^{S253}. Kimutattuk, hogy a katalizátorok összes kombinációja aktív volt a szén nanocsövek szintézisében, természetesen különböző mértékben. A TEM képeken jól láthatók mind a különálló nanocsövek, mind pedig a nanocső kötegek (36. és 37. ábra). A kapott nanocső minták hasonlóak a korábban lézeres elpárologtatással vagy ívkisüléses technikával előállított mintákhoz, azzal a nem elhanyagolható különbséggel, hogy az általunk előállított nanocsövek az eddig ismerteknél jóval hosszabbak, akár 10 μm hosszúságot is elérnek.

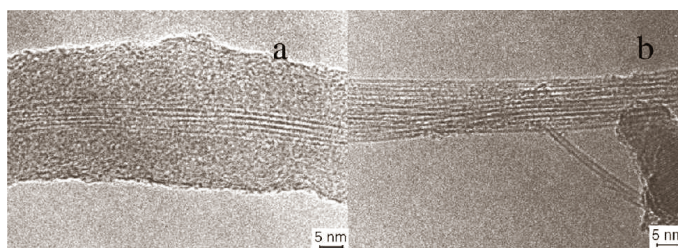


36. ábra. CoFeNi/ Al_2O_3 -katalizátoron előállított egyfalú szén nanocsövek (a) TEM és (b) HRTEM felvételei^{S254}



37. ábra. CoFeNi/ Al_2O_3 -katalizátoron előállított egyfalú szén nanocső köteg HRTEM felvételei; a jobb oldali képen jól látható az egyfalú szén nanocső köteg keresztmetszete^{S254}

Összehasonlítva a katalizátorokat elmondható, hogy az alumínium-oxid alkalmasabb hordozó az egyfalú szén nanocsövek előállítására, mint a szilícium-dioxid; a szilícium-dioxid hordozón előállított nanocsöveken sok esetben amorf szén bevonat képződött (38. ábra).

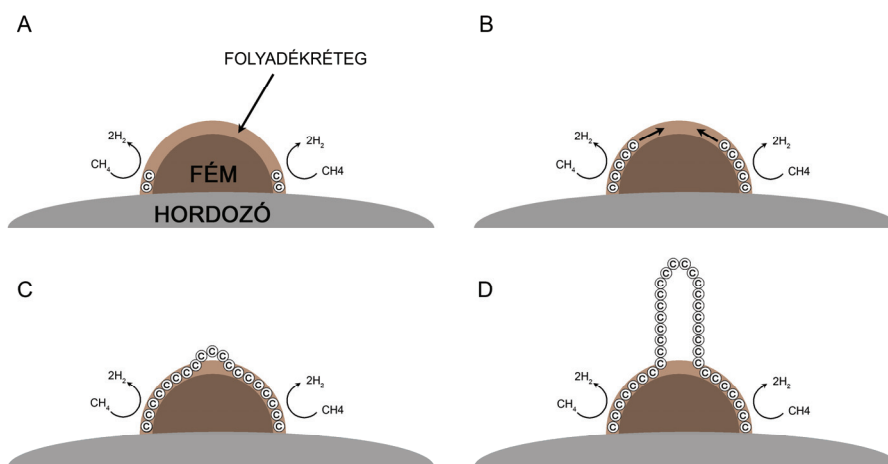


38. ábra. (a) FeCoNi/SiO_2 -on, illetve (b) $\text{FeCoNi/Al}_2\text{O}_3$ -on előállított egyfalú szén nanocső köteg HRTEM felvétele^{S255}

Az egyfém minták esetén mindhárom fém alkalmas volt egyfalú szén nanocsővek szintézisére, de a Co és a Fe aktívabb volt, mint a Ni. Az egyfém mintákon szinte csak egyedülálló nanocsőveket találtunk, mely csővek átmérője összességében az 1,6-5,0 nm-es tartományba esik. A leggyakoribb átmérő 1,8-2,0 nm. Fontos megjegyezni, hogy a nagyobb átmérőjű csővek nagy százaléka már kétfalú nanocső. Összehasonlítva a korábban lézeres elpárologtatással vagy ívkisüléses technikával előállított mintákkal, ahol az átlagos méret 1,4 nm, elmondható, hogy az általunk szintetizált nanocsővek átmérője nagyobb^{S256}.

A kétfém rendszerek esetén a Fe-Co páros volt kiemelkedően a legjobban teljesítő katalizátor. A kétfém mintákon előállított nanocsővek 20-35 nm vastagságú kötegekben képződtek, melyekben az egyes nanocsővek átmérője megegyezik, kb. 0,7 nm, és a nanocsővek egymástól 0,34 nm távolságra vannak (van der Waals), ami közelítőleg megegyezik a grafit szénrétegei közötti távolsággal.

Kidolgoztunk egy mechanizmust az egyfalú szén nanocsővek keletkezésének leírására^{S255} (39. ábra). Az első lépés már jól ismert a korábbiakból: a szénhidrogén adszorbeálódik a fémfelületen, és exoterm reakció keretében elveszíti a hidrogénjeit. A következő lépésben a szén beoldódik a fémbe, a hidrogén pedig a gázáramba távozik. Az exoterm reakció miatt a fém nanorészecske felületén vékony folyadékréteg jön létre, ami egyre több szenet old fel, miáltal túltelítődik. A szénatomok szegregálódnak, majd kialakul egy kisebb grafit- vagy haeckelitsík²⁵⁷, ami folyamatosan nő. Egy adott méret elérésekor a sík elválik a felülettől, és egy félfullerényszerű „sapka” jön létre, ami utána már meghatározza a keletkező szén nanocső geometriáját.



39. ábra. Egyfalú szén nanocsővek képződésére javasolt mechanizmus: A – szénhidrogén adszorpciója és dekompozíciója, B – szén diffúziója a folyadékrétegben, C – folyadék túltelítése és félfullerén „sapka” kialakulása, D – egyfalú szén nanocsővek növekedése

5.2. Többfalú szén nanocsövek előállítása, vizsgálata és módosítása

5.2.1. A katalizátorok kiválasztása, előállítása és tesztelése

A többfalú szén nanocsövek acetilén magas hőmérsékleten végzett katalitikus bontásával történő előállításában különböző fémeket (kobalt, nikkel, vas és vanádium), valamint ezek kétfémes rendszereit teszteltük, melyeket háromféle hordozóra (Na-ZSM-5 és 13X zeolit, alumínium-oxid) vittünk fel^{S258,S259,S260}. A katalitikus szintézisek során szinte minden katalizátoron keletkezett szén nanocső. A 3. táblázatban látható a keletkezett szén mennyisége, illetve a nanocsövek minősége^{S261}.

3. táblázat. Szén nanocsövek produktivitása különböző katalizátorokon^{S261}

Hordozó	Co	Fe	Ni	V
Co	Al ₂ O ₃	40 % +++	15 % +	25 % ++
	13X	25 % ++	10 % ++	42 % +++
	ZSM-5	18 % +++	11 % ++	25 % ++
Fe	Al ₂ O ₃	9 % ++	28 % ++	8 % +
	13X	19 % +++	42 % ++	14 % ++
	ZSM-5	10 % +++	32 % ++	2 % ++
Ni	Al ₂ O ₃		14 % +	54 % ++
	13X		27 % ++	34 % ++
	ZSM-5		7 % ++	100 % +++
V	Al ₂ O ₃			9 % +
	13X			12 % –
	ZSM-5			1 % +

+++ kiváló minőségű jól grafitizált nanocsövek

++ grafitos nanocsövek kevés amorf szénnel illetve kevés szénszállal

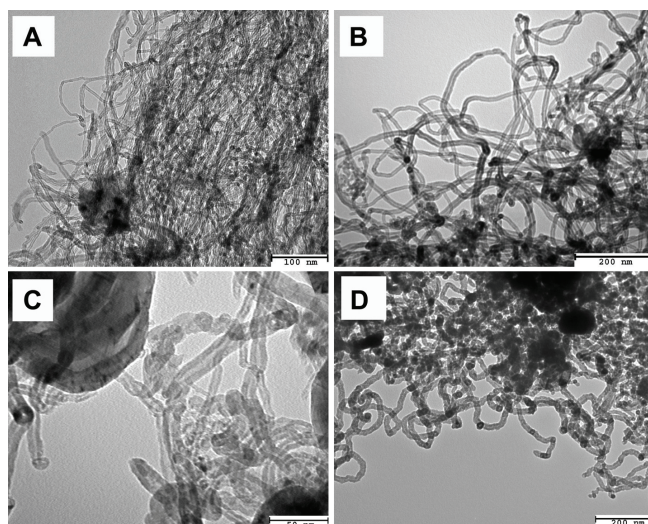
+ változatos minőségű szénformák, kevés nanocsővel

– változatos minőségű szénformák nanocső nélkül

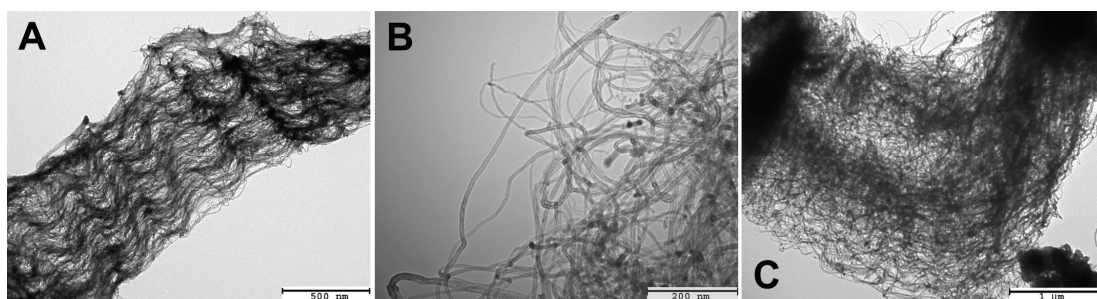
Az eredményeket kétféle, mennyiségi és minőségi szempontból osztályoztuk. Megfigyeltük, hogy az egyfémű rendszerekben a Co/Al₂O₃ adta a legmagasabb hozamot (40 %) és minőséget, míg a nikkel és a vanádium esetében a mennyiségi hozam jó volt, ám a minták nanocsövek helyett nagyrészt amorf szenet tartalmaztak. A 40. ábrán láthatók a különböző alumínium-oxid hordozós egyfémű katalizátorokon keletkezett szén nanocsövek elektronmikroszkópos felvételei. Már az alacsony felbontású felvételeken is látszik, hogy a kobalt- és vasalapú katalizátorokon kiemelkedő minőségű szén nanocsöveket találhatunk, míg a Ni- és V-alapú katalizátorokon jórészt szénszállakat és amorf szenet figyelhetünk meg.

A kétfémes rendszereket tanulmányozva érdekes jelenségre bukkanhatunk. Az összes tesztreakciót figyelembe véve a Fe és Co, illetve a Ni és V párosok kiemelkedően magas katalitikus aktivitást mutattak (41. és 42. ábra).

A Fe és a Co egyenként is jó minőségű és mennyiségű szén nanocsövet eredményezett, azonban a Fe és Co kétfémes rendszer esetében a szénhozam (lásd 3. táblázat) az összes vizsgált hordozón nagyobb volt, mint az egyfémű rendszerekben. TEM vizsgálatok azt is kimutatták, hogy a Co,Fe kétfémes rendszer minden hordozón jó minőségű szén nanocsöveket eredményezett, miközben a hozam is kiemelkedő volt (41. ábra). (Jelen dolgozatban nem részletezzük, de összességében elmondható, hogy a Co,Fe kétfémes rendszer minden általunk kipróbált hordozón – Al₂O₃, SiO₂, Al(OH)₃, MgO, Mg(OH)₂, CaCO₃, Ca_xMg_{1-x}CO₃, Na₂CO₃, stb. – megfelelően működött^{S262,S263}.) Hogy a Fe és a Co kétfémes katalizátor miért produkál kiemelkedően magas hozamot a szintézis során, azt az 5.2.2. fejezetben részletesebben ismertetjük.

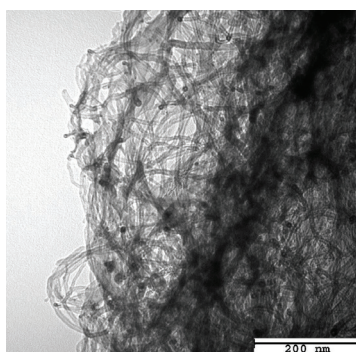


40. ábra. Alumínium-oxid hordozós egyfémű katalizátorok növesztett szén nanocsövek TEM felvételei: (A) Co, (B) Fe, (C) Ni és (D) V.



41. ábra. (A) Alumínium-oxid, (B) 13X zeolit és (C) Na-ZSM-5 zeolit hordozós Fe-Co kétfémű katalizátorokon növesztett szén nanocsövek TEM felvételei

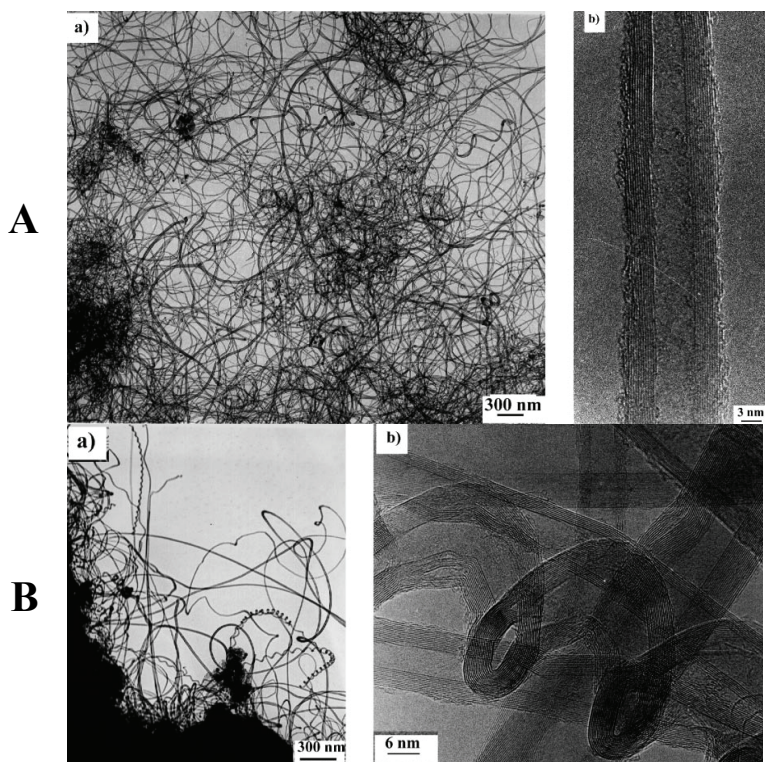
A Fe,Co kétfémű rendszerhez hasonlóan magas hozamot és minőséget adott a kétfémű Ni,V/ZSM-5 rendszer, ami meglepő volt már csak azért is, mert sem a vanádium, sem a nikkal egyfémű katalizátor nem vetekedhet a kobalt és a vas egyfémű rendszerének termelékenységével, illetve a keletkezett szén nanocsövek minőségi jellemzőivel (42. ábra). A Ni,V kétfémű rendszer viselkedésének magyarázatát az 5.2.3. fejezetben részletezzük.



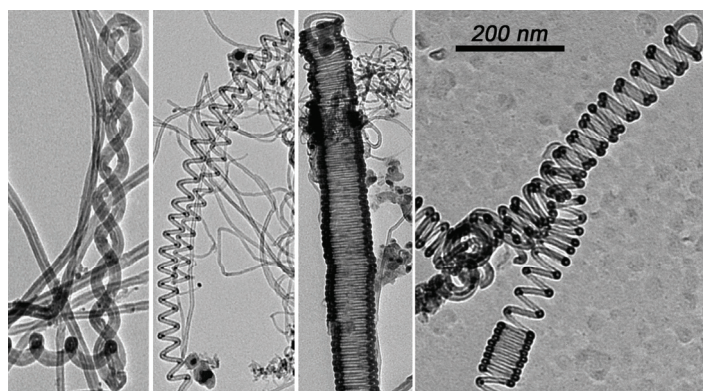
42. ábra. Ni,V-ZSM-5 kétfémű katalizátoron növesztett szén nanocsövek TEM felvétele

Ami a hordozó jelentőségét illeti, szinte minden esetben más és más különbségeket lehet felfedezni a minőségben és a mennyiségi hozamban. Ennek okát a fémrészecske-hordozó kölcsönhatásaiban kell keresni, melyek kihatással vannak a katalitikusan aktív fémrészecskék viselkedésére. A fémrészecske mérete elvben meghatározhatja a keletkezendő szén nanocsövek struktúráját, ám a tudományág, amely ezekkel a jelenségekkel foglalkozik, bonyolult kémiai és fizikai kölcsönhatások akár százait is figyelembe veszi. A probléma tehát még nem megoldott,

de a tisztázó jellegű munka már elkezdődött^{S264,S265}. Mindezek illusztrálására a következőkben bemutatjuk az egyfémű Co-ot tartalmazó, különböző hordozós katalizátorokon növesztett többfalú szén nanocsövek TEM képeit (43. ábra). Ahogy az az ábrán látható, a hordozó megváltoztatásával teljesen más karakterisztikájú szén nanocsöveket kaptunk; az Al₂O₃-hordozón egyenes vagy kis ívben hajló, jól grafitizált nanocsöveket láthatunk, míg a SiO₂-hordozón nagymennyiségű helikális nanocső keletkezett. Vizsgálva ezen helikális nanocsöveket azt is megállapítottuk, hogy ezek alakja különböző lehet, vannak lazán és szorosan feltekert spirálok, sőt saját magukba visszaforduló alakot is megfigyeltünk^{S266} (44. ábra).



43. ábra. (A) Co/Al₂O₃ és (B) Co/SiO₂ katalizátorokon növesztett többfalú szén nanocsövek (a) TEM és (b) HRTEM képe^{S266}



44. ábra. Co/SiO₂ katalizátoron növesztett, különböző alakú helikális többfalú szén nanocsövek TEM képei^{S266}

5.2.2. A Co és Fe egy- és kétfémű rendszerének vizsgálata alumínium-oxid hordozón

A többfalú szén nanocsövek előállítására leggyakrabban Co,Fe/Al₂O₃-katalizátort használunk^{S267}, mivel az alumínium-hidroxid hordozó viszonylag könnyen eltávolítható a reakció során nyert anyagból, és ezzel a katalizátorral több, mint 100 %-os szénhozamot érhetünk el (lásd 3. táblázat). (Megjegyezzük, hogy a mai állás szerint 1 g katalizátoron

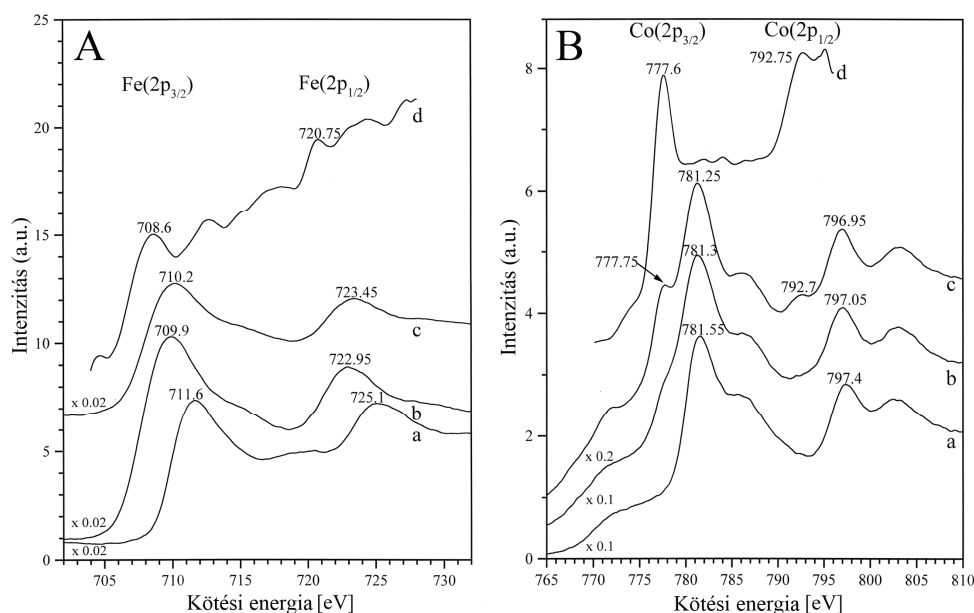
megfelelő paraméterek és technológia mellett több, mint 10 g szén nanocsövet tudunk előállítani.)

Számos egy- és kétfémes katalizátort tesztelve arra az eredményre jutottunk, hogy valószínűleg Fe-Co ötvözetfázis képződése eredményezheti a kiugró produktivitást. Ennek bizonyítását adjuk meg most XPS és Mössbauer spektroszkópiás vizsgálataink alapján.

5.2.2.1. Co és Fe egy- és kétfémes rendszerek XPS vizsgálata

A vizsgált három minta (Fe/Al₂O₃, a Co/Al₂O₃ és a Fe,Co/Al₂O₃) esetében a Co és a Fe 2p_{1/2} és 2p_{3/2} jeleit figyeltük 4 lépésben, mintegy szimulálva a lejátszódó reakció körülményeit^{S268}. Az első spektrumot 300 K-en történt vákuumos kezelés után, a másodikat 20 perces 973 K-es hőkezelés után, a harmadikat 60 perces 300 K-en végrehajtott acetilén (20 torr) adszorpció után, majd a negyediket az acetilén adszorpciót követő 60 perces 973 K-en végrehajtott hőkezelés után vettük fel.

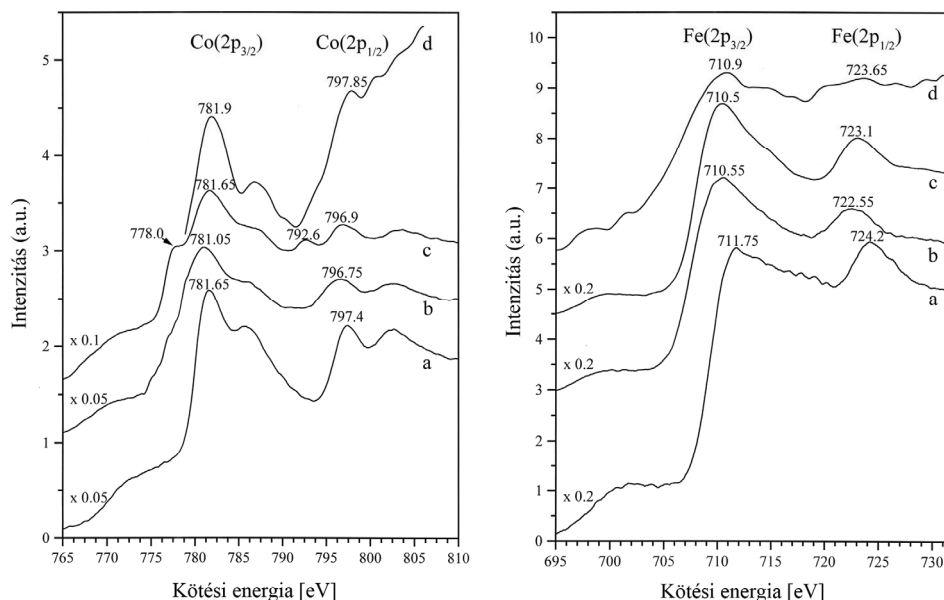
A Fe/Al₂O₃ minta spektrumait az 45/A. ábrán mutatjuk be. A 60 perces vákuumos kezelést követően (45/A a spektrum) FeO(OH)-ot azonosítottunk, amit megerősít a Fe³⁺-ra jellemző 719,8 eV-nál megjelenő „shake up” szatellit²⁶⁹. Bizonyos fokú redukció tapasztalható a 973 K-es kezelést követően (45/A b spektrum), de utána a 298 K-en acetilénnel érintkező minta szinte megegyezik az előzővel (45/A c spektrum). Az acetilén jelenlétében végzett 973 K-es hőkezelést követően viszont nagyfokú változásokat találtunk (45/A d spektrum), a Fe(2p_{3/2}) jel eltolódott 1,6 eV-tal az alacsonyabb kötési energiák felé. Nagyon érdekes, hogy az erős redukáló közeg ellenére sem volt kimutatható tömbfázisú fémvas (ebben az esetben a Fe(2p_{3/2}) jelének 707,0 eV körül kellett volna jelentkeznie). Fontos még megemlíteni, hogy a C(1s) jelet vizsgálva erősen feltételezhető a vas karbid képződése is.



45. ábra. (A) Fe/Al₂O₃- és (B) Co/Al₂O₃-katalizátor XPS spektrumai: (a) 298 K-es evakuálás, (b) 973 K-es hőkezelés, (c) acetilén adszorpciója 298 K-en, (d) acetilén reakciója 973 K-en 20 percig^{S268}

A Co/Al₂O₃ minta esetében a vizsgálatok során a Co(2p_{1/2}) és Co(2p_{3/2}) jeleket figyeltük (45/B. ábra). Az első lépésben a minta oxid/hidroxid összetételt mutat, majd hőkezelést követően CoO keletkezésére utaló csúcsok jelentek meg^{270,271}. Az acetilén adszorpcióját követő hőkezelés hatására a CoO-ra utaló sáv eltűnt, és fémes kobaltja jellemző csúcsok jelentek meg²⁷². A C(1s) jelet is vizsgáltuk az acetilén adszorpciót követő hőkezelés után, és ebben az esetben grafitos szén keletkezése volt megfigyelhető²⁷³.

A kétfémes Fe,Co/Al₂O₃-katalizátor esetében a reakció során követtük mindkét fém elektronszerkezeti állapotát (46. ábra). Sem a vas, sem a kobalt esetében nem tapasztalható nagyfokú eltérés az első három lépésben, közel hasonló spektrumokat kaptunk, mintha a fémek nem hatnának egymásra. Az acetilén jelenlétében végzett hőkezelés során azonban jelentős változásokat tapasztaltunk. A Fe esetében a Fe(2p_{1/2}) és a Fe(2p_{3/2}) jelei a nagyobb kötési energiák felé tolódnak el (46/B. ábra), ami ellentéte az egyfémes Fe/Al₂O₃ minta esetében tapasztaltaknak. A magasabb kötési energiák felé való eltolódás Fe-Co ötvözet kialakulását jelzi, hasonlóan a korábban már Co,Fe/TiO₂ kétfémes katalizátoron is megfigyeltekhez²⁷⁴.



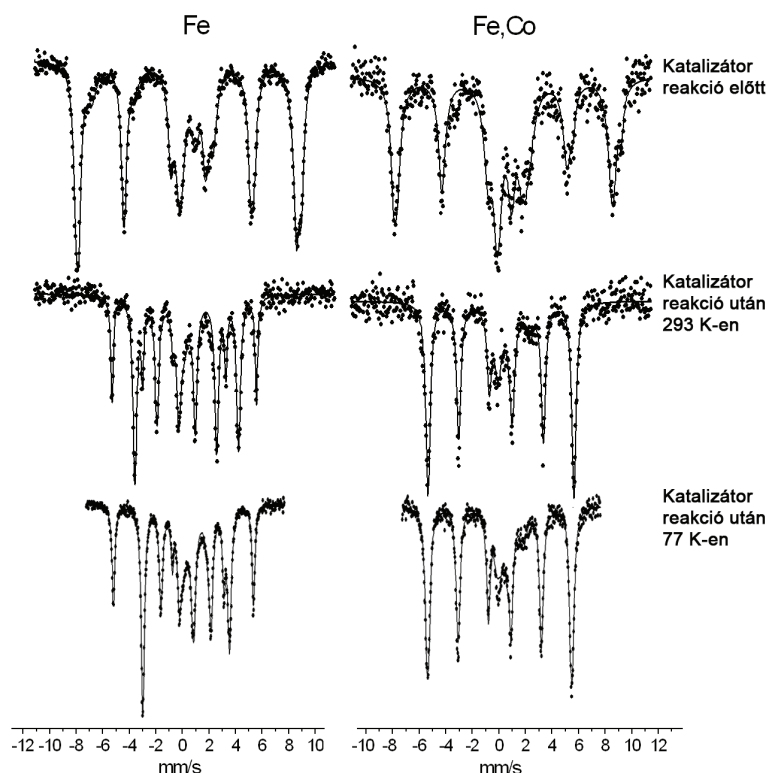
46. ábra. Fe,Co/Al₂O₃-katalizátor XPS spektrumai: (a) 298 K-es evakuálás, (b) 973 K-es hőkezelés, (c) acetilén adszorpciója 298 K-en, (d) acetilén reakciója 973 K-en 20 percig^{S268}

A kobalt kötési energia értékei is jelentősen eltérnek az egy- és kétfémes minták esetén. A kétfémes katalizátor spektrumában (46/A. ábra) az acetilén jelenlétében végzett 973 K-es hőkezelés után egy nem redukált, hőkezelt kétfémes rendszerre jellemző jel jelenik meg. A fémes állapot átmeneti megjelenése 298 K-en jelzi az ötvözetképződés prekursor állapotát. Megvizsgálva a C(1s) jelet kitűnik, hogy a kötési energia magasabb, mint a Fe/Al₂O₃-katalizátoron mért karbidos széné, ami közelebb áll a grafitos szénhez, de egyben hasonló ahhoz az értékhez is, amit C₆₀ és szén nanocső kölcsönhatásakor mértek Ar-ion bombázással²⁷⁵.

Az eredmények alapján a kétfémes Fe-Co rendszerben az ötvözetfázis kialakulását tehetjük „felelőssé” a szén nanocsövek katalitikus előállításakor mutatott nagyfokú aktivitásért.

5.2.2.2. Co és Fe egy- és kétfémes rendszerek Mössbauer vizsgálata

Miután XPS mérésekkel valószínűsítettük az ötvözetfázis kialakulását, a Fe-tartalmú katalizátorokat Mössbauer spektroszkópiával vizsgáltuk^{S276}. A Mössbauer mérésekhez háromféle mintát készítettünk elő: az első a kiindulási katalizátor, a második az un. vakpróba, a harmadik az acetilénnel reagált katalizátor. A mintákat dry box-ban készítettük elő a mérésekre nitrogénatmoszféra alatt, majd paraffinba zártuk az anyagokat. A spektrum világosan mutatja a fémoxid átváltozását fémes, illetve karbidos komponenssé, melyet az acetilén jelenléte vált ki a kezelés alatt (47. ábra). Az acetilénnel reagált katalizátor spektrumait szobahőmérsékleten, illetve 77 K-en is rögzítettük. A spektrumok adatai a 4. táblázatban találhatók meg.



47. ábra. A Fe/Al₂O₃- és Fe,Co/Al₂O₃-katalizátorok Mössbauer spektruma^{S276}

4. táblázat. A Mössbauer spektroszkópiai mérések eredményei^{S276}

Minta	Fe/Al ₂ O ₃					Fe,Co/Al ₂ O ₃			
	Komponens	IS	QS	MHF	RI	IS	QS	MHF	RI
Új (77 K)	Fe ³⁺ (A)	0,38	-	50,9	28	0,41	-	50,5	36
	Fe ³⁺ [B]	0,46	-	52,7	30	0,58	-	53,3	14
	Fe ⁽²⁺⁾ 3 ⁺ mix	0,76	-	47,3	16	0,53	-	43,6	14
	Fe ³⁺	0,41	1,09	-	13	0,44	1,04	-	17
	Fe ²⁺	1,04	2,52	-	12	1,02	2,38	-	19
Használt (77 K)	Fe _{fém}	0,12	-	33,8	24	0,14	-	33,6	19
	FeCo _{ötvözet}					0,14	-	34,5	62
	Θ-Fe ₃ C	0,32	-	24,3	58				
	Fe ^{2+/3+}	0,79	1,29	-	9				
	Fe ²⁺	1,16	2,54	-	8	1,16	2,51		10
	Fe ³⁺					0,35	0,76	-	9
Használt (300 K)	Fe _{fém}	0,02	-	33,0	29	0,04	-	33,4	27
	FeCo _{ötvözet}					0,03	-	34,3	51
	Θ-Fe ₃ C	0,21	-	20,4	49			-	
	Fe ²⁺	0,91	1,98		9	0,92	1,79		10
	Fe ³⁺	0,42	0,46	-	10	0,25	0,68	-	12

A Mössbauer spektrum adatai a friss és kezelt katalizátor esetében (IS: izomer eltolódás a fémes α-vashoz viszonyítva (mm/s); QS: kvadropólus felhasadás (mm/s); MHF: belső hiperfinom mágneses mező (Tesla); RI: spektrum-hozzájárulás (%))

A kezeletlen katalizátor spektrumának meghatározó részei a spinell oxidokra jellemzőek, mely anyagok spektrumában az antiferromágneses csatolásra jellemző hatszoros felhasadás jelenik meg, illetve a tetraédres (A) és oktaédres [B] centrumok megkülönböztethetők; a [B] helyzetű vas nagyobb IS és MHF értékeket mutat, mint az (A)²⁷⁷.

Az egyfémű $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ mintában lévő vas nagyrészt maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) szerkezetű, az (A) és [B] pozíciók különböző IS és MHF értékeket mutatnak (4. táblázat). A kétfémű $\text{Fe,Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ minta spektrumából arra lehet következtetni, hogy a Co beépül a szerkezetbe, ezáltal a [B] pozíció IS értéke megnő; míg az egyfémű mintában nagyjából 1:1 arányban voltak az (A) és [B] centrumok, a kétfémű mintában ez az arány kb. 5:2. Ez azt mutatja, hogy a Co inkább a [B] pozíciót részesíti előnyben, azaz preferáltan az oktaéderes pozíciójú Fe helyére épül be.

Acetilén jelenlétében végzett hőkezelés után a katalizátorok szerkezete megváltozik, ami a spektrumokban is megmutatkozik: az MHF értékek jelentősen lecsökkennek, azaz az antiferromágneses oxidokból nulla oxidációs állapotú ferromágneses részecskék képződnek. Egy fontos különbség az egyfémű $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ és a kétfémű $\text{Fe,Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ minták között azonban világosan észrevehető: az egyfémű katalizátor spektrumának kb. 50 %-a egy szegett, ami egy alacsony mágneses terű komponensből származik. Ez az alacsony mágneses terű komponens (24,3 és 20,4 Tesla 77, illetve 300 K fokon) a $\Theta\text{-Fe}_3\text{C}^{278}$. Fontos továbbá megemlíteni, hogy az egyfémű rendszerrel ellentétben a kétfémű mintában vas-karbid nem volt kimutatható.

Részletesebben vizsgálva az acetilénnel kezelt egy- és kétfémű minták spektrumait további különbségekre bukkanhatunk. A spektrumokban megjelenő szegett aszimmetrikusak, és két különböző komponensre lehet őket szétbontani. A domináns komponens mágneses tere ~34,4 Tesla (ez a minta vastartalmának kb. 50 %-a). Mivel ez jelentősen meghaladja a tiszta vasnál mért értéket, ez a fázis valószínűsíthetően a Fe-Co kétfémű ötvözetének tekinthető (irodalmi adatokból ismert, hogy kobalt-vas ötvöződésakor megnő a mágneses tér értéke²⁷⁷).

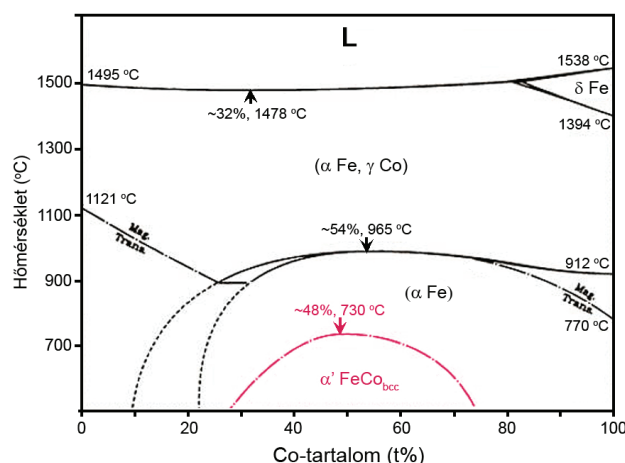
A másik, a kisebb mennyiségben jelen lévő komponens ~33,5 T mezőnél található; ez a fémű vasra jellemző érték. Ez alapján azt mondhatjuk, hogy míg az acetilénnel kezelt $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizátor esetében a $\Theta\text{-Fe}_3\text{C}$ jelenléte dominál, az acetilénnel kezelt $\text{Fe,Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -katalizátor esetében a Fe,Co kétfémű ötvözet a meghatározó komponens.

Végezetül még egy fontos dolgot meg kell említenünk. A felhasznált katalizátorminták spektrumának felbontása után azt találtuk, hogy a spektrumok nagy része mágnesesen rendezett komponensekhez rendelhető. Figyelembe véve azt, hogy rendezett mágnesesség megjelenéséhez szükséges egy minimális részecskeméret, ami legalább 6-8 nm²⁷⁹, azt mondhatjuk, hogy a vizsgált mintákban a részecskék mérete legalábbis eléri ezt az értéket.

Összefoglalva az eddigieket, a Fe-Co rendszert különböző módszerekkel vizsgálva az alábbi eredményekhez jutottunk:

- Az XPS mérések azt mutatták, hogy a kétfémű katalizátorban az acetilén jelenlétében végzett 973 K-es hőkezelés után mind a kobalt, mind a vas energiaállapota különbözik az egyfémű Co-, illetve Fe-katalizátor esetén kapott értékektől, ami bizonyítja a reakció során létrejött ötvözet jelenlétét. A különböző katalizátorokon vizsgálva a C(1s) jelet az is kitűnik, hogy kétfémű rendszer esetén a kötési energia magasabb, mint az egyfémű katalizátorokon mért érték, ami közelebb áll a grafitos szénhez, azaz a kétfémű katalizátoron előállított szén nanocsövek szerkezete grafitosabb.
- A Mössbauer spektroszkópiai mérésekkel kimutattuk, hogy a CCVD reakció után $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -katalizátor esetében a $\Theta\text{-Fe}_3\text{C}$ jelenléte dominál, míg a kétfémű $\text{Fe,Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -katalizátor esetében a Fe-Co kétfémű ötvözet a meghatározó komponens. Figyelembe véve, hogy rendezett mágnesesség megjelenéséhez szükséges legalább 6-8 nm-es részecskeméret, kijelenthető, hogy a vizsgált mintákban a részecskék mérete legalábbis eléri ezt a szintet.

A fenti megállapításokat alátámasztja a Fe-Co rendszer fázisdiagramja is (48. ábra). Jól látható, hogy 50-50 tömeg% FeCo ötvözet esetén az $\alpha'\text{-FeCo}_{\text{bcc}}$ ötvözetképződés preferált, ami egybeesik a szén nanocsövek előállítási hőmérsékletével.



48. ábra. Fe-Co kétfémes rendszer fázisdiagramja

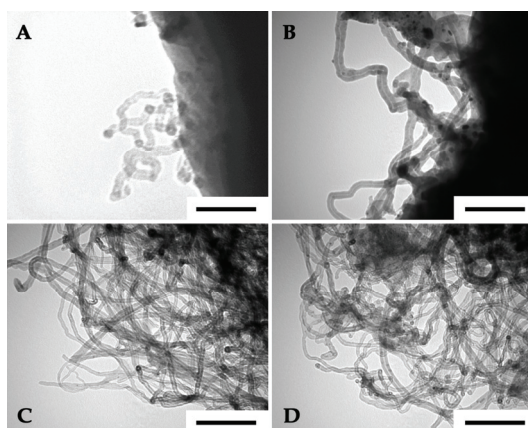
5.2.3. A Ni és V egy- és kétfémes rendszerének vizsgálata ZSM-5 zeolit hordozón

A hordozó és a fémrészecske közötti kölcsönhatások természetének tisztázásához járulnak hozzá a Ni- és V-tartalmú egyfémes és kétfémes zeoliton hordozott katalizátorokon végzett BET, TEM és XPS spektroszkópiai vizsgálataink eredményei^{S280}. A vizsgálat tárgyát képező fémeket – Ni és a V, valamint e két fém keveréke – Na-ZSM-5 zeolit hordozóra vittük fel impregnációs módszerrel. A katalizátorokat a Fe-Co rendszer esetén leírt módon kezeltük, és különös figyelmet fordítottunk a kamra levegőmentesítésére, illetve arra, hogy a minta ne kerüljön levegővel és egyéb anyagokkal (vízgőz, CO₂, stb.) kapcsolatba a vizsgálatok során.

Vizsgáltuk a katalizátorokat a reakció előtt és után, valamint a keletkezett szén nanocsövek szerkezetét, minőségét és mennyiségét.

5.2.3.1. A Ni és V egy- és kétfémes rendszerek vizsgálata elektronmikroszkópiával

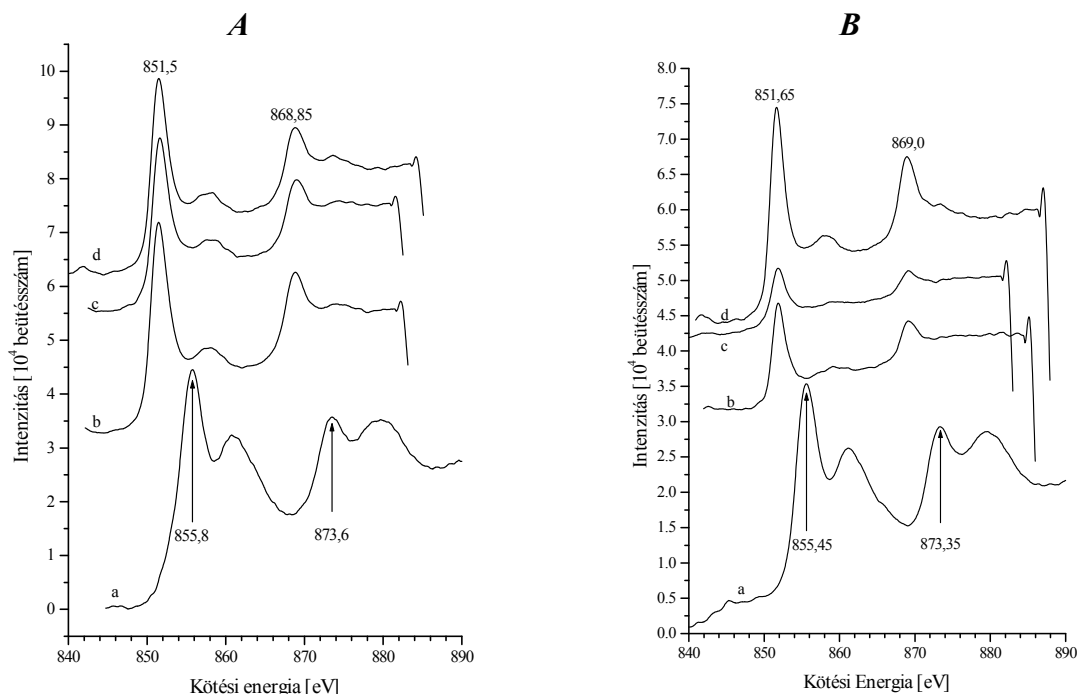
A TEM képeket az *in situ* XPS vizsgálatok után vettük fel annak tanulmányozására, hogy az egyes katalizátorokon milyen mennyiségű és minőségű nanocső keletkezett. A 49. ábrán láthatjuk a három katalizátoron (Ni/ZSM-5, V/ZSM-5 és Ni,V/ZSM-5) acetilénnel való reakció utáni keletkezett szénformákat. A Ni-tartalmú egyfémes rendszeren nem túl grafitizált falú nanocsöveket figyelhetünk meg (49/A. ábra), míg a V-tartalmú egyfémes rendszeren nanocsöveket nem (49/B. ábra), inkább szénszálakat és amorf szenet találunk. Ellentétben az egyfémes rendszerekkel, a kétfémes Ni,V rendszeren talált nanocsövek teljesen másképp néznek ki. Itt jól strukturált, szépen grafitizált falú nanocsövek jelennek meg, jóval nagyobb mennyiségben, mint az egyfémes rendszerek (49/C. és 49/D. ábra).



49. ábra. 60 percig 1000 K hőmérsékleten kezelt katalizátorok TEM felvételei: Ni/ZSM-5 (A), V/ZSM-5 (B), Ni,V/ZSM-5 (C és D) (a lépték minden képen 50 nm)^{S280}

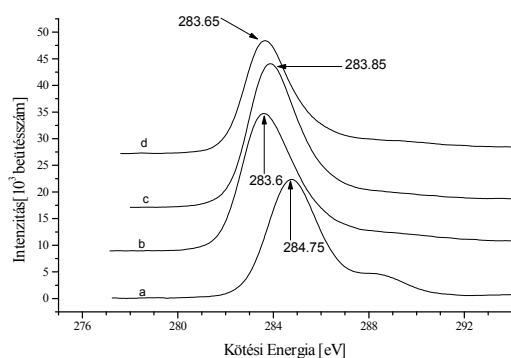
5.2.3.2. A Ni és V egy- és kétfémes rendszerek XPS vizsgálata

A nikkeltartalmú minta esetében előkezelés nélkül az XPS spektrum tipikus oxidszerkezetet mutat. A Ni felhasadt 2p pályái (Ni 2p_{3/2} és Ni 2p_{1/2}) 855,8, illetve 873,6 eV-nál jelentkeznek (50/A. ábra).

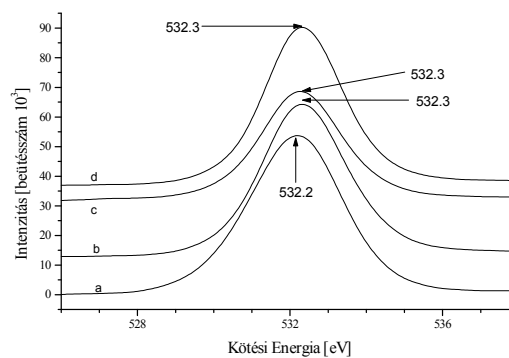


50. ábra. (A) Ni/ZSM-5, és (B) Ni-V/ZSM-5 minták Ni 2p spektruma: (a) 298 K-es evakuálás, (b) 973 K-es hőkezelés, (c) acetilén adszorpciója 298 K-en, (d) acetilén reakciója 973 K-en 20 percig^{S280}

Ezek az értékek mintegy másfél-két eV-al magasabbak, mint a tiszta NiO-ban. Ez az eltérés valószínűleg annak tulajdonítható, hogy a zeolitszerkezetbe beágyazódott Ni magasabb koordinátságú, mint a tiszta NiO-ban. Az oxidszerkezetet jelzi továbbá, hogy tipikusan oxidra jellemző szatellit csúcsok jelennek meg magasabb energiáknál a két fő csúctól jól meghatározott energiaértéknél. Az 51. ábra a C(1s) spektrumokat mutatja. Az előállításból származó szénzennyeződést mutatja a 284,75 eV-nál megjelenő csúcs, ami valamilyen polimer szénformára utal. Az O(1s) spektrumok alapján a zeolit oxigénje a domináns (52. ábra).



51. ábra. Ni/ZSM-5 minta C(1s) spektruma: (a) 298 K-es evakuálás, (b) 973 K-es hőkezelés, (c) acetilén adszorpciója 298 K-en, (d) acetilén reakciója 973 K-en 20 percig



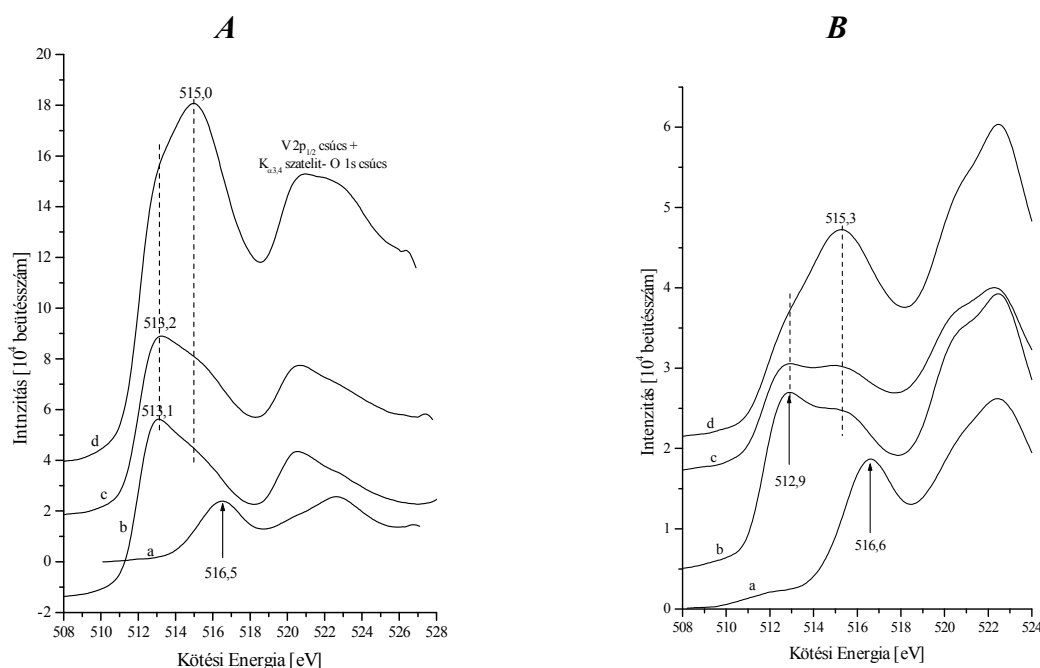
52. ábra. Ni/ZSM-5 minta O(1s) spektruma: (a) 298 K-es evakuálás, (b) 973 K-es hőkezelés, (c) acetilén adszorpciója 298 K-en, (d) acetilén reakciója 973 K-en 20 percig

Már a minta 973 K-en végzett hőkezelése esetén jelentős változás figyelhető meg a Ni fotoelektron-spektrumában. Az **50/B.** ábra *b* spektruma mutatja, hogy amellett, hogy a NiO-ra utaló oxid szatellit szerkezet eltűnik, a Ni 2p_{3/2} a fémes pozícióra utaló 851,5 eV értéket veszi föl. A spektrum az egész 2p tartományban a Ni fémes jellegére utal²⁸¹. A Ni-tartomány jellege nem változik a további acetilén kezelés hatására sem 297 K-en, sem 973 K-en.

A C(1s) jel pozíciója (**51.** ábra *b-d* spektrum), különösen magas hőmérsékletű acetilén kezelés hatására mintegy 1 eV-tal eltolódik az alacsonyabb energiák irányába, ami polimer vagy grafitos (esetleg karbidos) típusú szén kialakulását valószínűsíti. Az oxigén kötési energiája nem változik az előkezelés hatására, helyzetét a zeolit határozza meg (**52.** ábra).

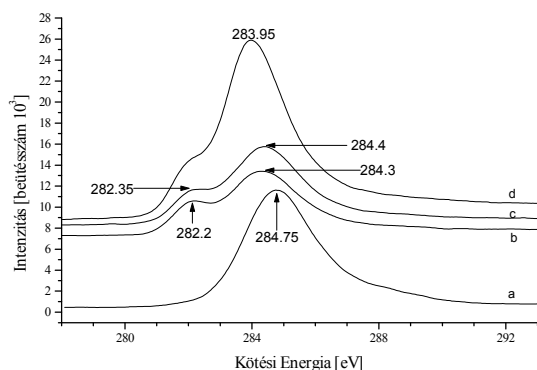
Ebben az esetben is a V 2p_{3/2} és a V 2p_{1/2} fotoemissziós csúcsokat használtuk a vanádium oxidációs állapotának jellemzésére. Mivel a V 2p_{1/2} tartományban oxidkörnyezet esetén megjelenik az O(1s) szatellit, elsősorban a V 2p_{3/2} helyzetének elemzésére szorítkozunk. A kezeletlen minta esetében a vanádium egyértelműen oxidált állapotban van. A V 2p_{3/2} sávja 516,5 eV-nál jelentkezik (**53.** ábra). Figyelembe véve a különböző V-oxidokban lévő kötésienergiákat arra a következtetésre juthatunk, hogy az észlelt széles fotoemissziós csúcs legalább két vegyértékállapotú vanádiumhoz tartozik. Demeter és munkatársai²⁸² megállapították, hogy a V₂O₅-ben a V 2p_{3/2} 517,2 eV-nál, míg a VO₂-ben ugyanez az energianívó 518,85 eV-nál jelentkezik. Nagyon hasonló eredményeket közölt ugyanezekről a vegyületekről Choi is²⁸³. Mindezek alapján joggal feltételezhetjük, hogy a 298 K-en evakuált kezeletlen minta 4- és 5-vegyértékű vanádiumot tartalmaz. Az előállítás során a katalizátorban lévő szén C(1s) kötésienergiája 284,75-nál jelentkezik (**54.** ábra). Az O(1s) energianívó 532,3 eV-nál található (**55.** ábra). Fentebb említettük, hogy ez a zeolit oxigénjére utal.

Jelentős változás következik be mindhárom elem elektronjainak kötésienergiájában a minta 973 K-en történő kalcinálása után. A legnagyobb változások a V(2p) elektronjainak kötésienergiájában láthatók (**53.** ábra *b-d* spektrumok). A magas vegyértékállapothoz tartozó emisszió a kisebb kötésienergia felé tolódik, és aszimmetrikussá válik. A csúcsok 513,2 és 515,0 eV-nál jelentkeznek. Az eltolódás megfigyelhető akkor is, ha a mintát magas hőmérsékleten acetilénben kezeljük, azzal a különbséggel, hogy az összetett csúcs intenzívebbé válik, és az aszimmetria megfordul az 515,0 eV-os csúcs javára.

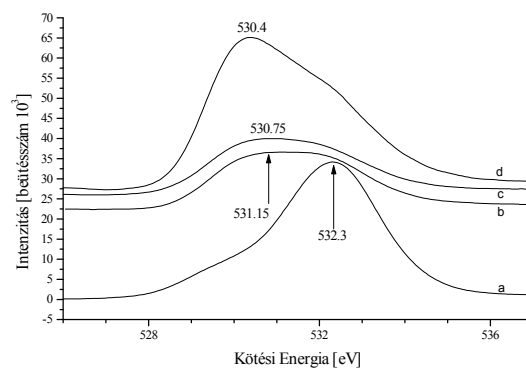


53. ábra. (A) V/ZSM-5 és (B) Ni-V/ZSM-5 minta V(2p) spektruma: (a) 298 K-es evakuálás, (b) 973 K-es hőkezelés, (c) acetilén adszorpciója 298 K-en, (d) acetilén reakciója 973 K-en 20 percig^{S280}

A változások értelmezésénél segítséget jelent a C(1s) spektrumokban bekövetkező változások követése (54. ábra). A hőkezelés és az acetilén kezelés hatására egy új csúcs fejlődik ki 282,3 eV, mely egyértelműen a karbidforma kialakulására utal²⁸³. Ennek fényében az 513,2 eV-os V 2p_{3/2} emissziót a VC képződéséhez rendelhetjük. Choi²⁸³ részletesen vizsgálta a VC szerkezetét fotoelektron spektroszkópiai módszerrel. Kimutatta, hogy a VC-ban a V 2p_{3/2} jele 513,2 eV-nál található. A spektrumainkon a nagyintenzitású 284,4 eV-nál látható csúcs szabad szénnek tekinthető a már kialakult karbid felületen, melyet Choi a grafitnak tulajdonít²⁸³. Az 515,0 eV-nál észlelt V 2p_{3/2} minden bizonnyal a V₂O₅ redukciójából eredő alacsonyabb vegyértékállapotú oxidhoz rendelhető, ami valószínűleg VO₂ és V₂O₃ keveréke (V_xO_y). Demeter és munkatársai a háromvegyértékű vanádium 2p_{3/2} elektronpálya pozícióját 515,8 eV-nél találták²⁸². Eredményeink a fentiek fényében azt jelentik, hogy a redukció vanádiumra nézve nem teljes: egy része karbidig redukálódik (513,2 eV), míg a másik, jelentősebb rész alacsonyabb vegyértékű vanádiumként beépül a zeolit rácsába. Ez a jelenség jól ismert az irodalomban. Petras és Wichterlova²⁸⁴ kimutatta, hogy a V₂O₅ redukálódásából képződő vanadil ionok jellemzően ioncsere pozíciókba kerülnek és lecserélik az erős OH-csoportokat, illetve a terminális Si-OH csoportokhoz kötődnek.



54. ábra. V/ZSM-5 minta C(1s) spektruma:
(a) 298 K-es evakuálás, (b) 973 K-es hőkezelés, (c) acetilén adszorpciója 298 K-en, (d) acetilén reakciója 973 K-en 20 percig

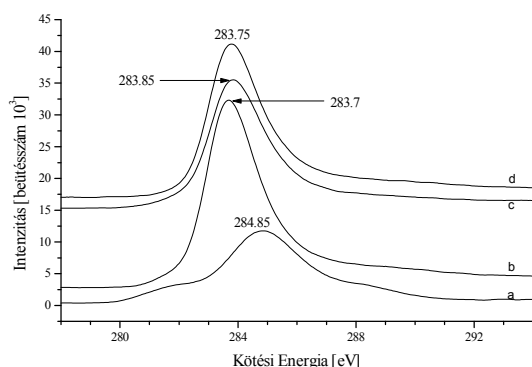


55. ábra. V/ZSM-5 minta O(1s) spektruma:
(a) 298 K-es evakuálás, (b) 973 K-es hőkezelés, (c) acetilén adszorpciója 298 K-en, (d) acetilén reakciója 973 K-en 20 percig

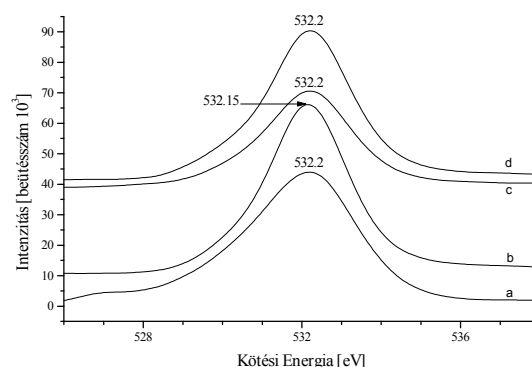
Megvizsgáltuk az oxigén spektrumában bekövetkező változásokat is (55. ábra). Hőkezelés majd acetilén kezelés hatására az oxigénjel kiszélesedik, aszimmetrikussá válik, az 532,3 eV-os zeolit oxigénjére jellemző csúcs mellett dominál az 530,4 eV-os csúcs, ami az előzőekhez hasonlóan V_xO_y megjelenését jelenti. Az a tény, hogy a csúcs nagy intenzitással kimutatható, azt is jelenti, hogy a zeolitban stabilizált oxid az XPS számára nagy mennyiségben „hozzáférhető”, azaz a felület felső rétegében foglal helyet.

Az egyfémes rendszerekhez hasonlóan a vanádium oxidációs állapotának jellemzésére a V 2p_{3/2} és a V 2p_{1/2}, a Ni oxidációs állapotának jellemzésére pedig a Ni 2p_{3/2} és Ni 2p_{1/2} fotoemissziós csúcsokat használtuk. Meghatároztuk az előkezelés előtt, illetve a magas hőmérsékletű hőkezelés, valamint az acetilénnel való kölcsönhatás után is az egyes elemekre vonatkozó kötési energiákat. A Ni 2p elektronpályáinak változásai az előkezelésekkel ugyanazt a trendet mutatják, mint vanádium nélkül (50/B. ábra). A V 2p energianívói, melyeket 4- és 5-vegyértékű állapotokhoz rendelünk, ugyanúgy eltolódnak a kisebb kötésienergia felé, mint Ni távollétében, azonban itt az eltolódások mértéke megváltozik, ami nyilvánvalóan kémiai folyamat eredménye. Az aszimmetrikus csúcs két komponensből tevődik össze, melyek pozíciói 515,3 eV és 521,8 eV (53/B. ábra); emlékeztetőül, egyfémes V/ZSM-5 esetén ezek a csúcsok 525,0 eV, illetve 513,2 eV energiáknál jelentkeztek. Az előbbi emissziót változatlanul V_xO_y keverékhez rendelhetjük. A 0,3 eV-os eltolódás a korábbi magyarázat logikáját követve arra enged következtetni, hogy Ni jelenlétében több magasabb vegyérték állapotú vanádium képes a

zeolit rácsába beépülni. Jelentősebb megfigyelés az, hogy VC-ra jellemző 513,2 eV-os csúcs helyett alacsonyabb kötésienergiájú emisszió jelent meg, 512,8 eV-nál. Az irodalmi adatok ezt az értéket fém vanádiumhoz rendelik^{282,283}.



56. ábra. Ni-V/ZSM-5 minta C(1s) spektrum: (a) 298 K-es evakuálás, (b) 973 K-es hőkezelés, (c) acetilén adszorpciója 298 K-en, (d) acetilén reakciója 973 K-en 20 percig



57. ábra. Ni-V/ZSM-5 minta O(1s) spektrum: (a) 298 K-es evakuálás, (b) 973 K-es hőkezelés, (c) acetilén adszorpciója 298 K-en, (d) acetilén reakciója 973 K-en 20 percig

A kísérleti adatok alapján azt a következtetést vonhatjuk le, hogy Ni jelenlétében fém vanádium keletkezik, míg VC nem figyelhető meg. Ezt a következtetésünket alátámasztják a C(1s) követésekor kapott eredményeink is (56. ábra), mivel Ni jelenlétében nem észleltünk VC-ra jellemző C(1s) emissziót 282,4 eV-nál, ami Ni távollétében egyértelműen detektálható. A kétfémes rendszer esetében ugyanazok a változások észlelhetők a szénjelek változásában, mint a Ni/ZSM-5 egyfémes katalizátoron. További megfigyelések vonhatók le az O(1s) fotoemissziós jelek változásából (57. ábra). Ni távollétében 532,2 és 530,4 eV-os szeparált XPS jeleket detektáltunk. Ni jelenlétében a kisebb energiájú emisszió nem detektálható, ami arra utal, hogy a közvetlen felületi profilt a Ni megváltoztatja, a redukált VO_x csoportok a zeolitrácsban helyezkednek el. Eredményeink azt is bizonyítják, hogy a hordozó–katalizátor kölcsönhatásakor több komplex reakció lejátszódásával számolhatunk.

5.2.4. Többfalú szén nanocsövek előállítása pórusokban

5.2.4.1. Szén nanocsövek szintézise mezopórusos szilikátokban

Munkánk során célunk az volt, hogy különböző morfológiájú, valamint különböző csatornarendszert tartalmazó mezopórusos szilikátokban állítsunk elő szén nanocsöveket átmenetifém centrumok hozzáadása nélkül (i) a templátmolekulákból inert atmoszférában, magas hőmérsékleten (800 °C) történő kezelésével (grafitizálás), és (ii) a templátmolekulák eltávolítása után, a szilikát pórusrendszerébe juttatott idegen anyagból (divinilbenzol), mint szénforrásból. Ezekből a vizsgálatokból annak a kérdésnek a megválaszolásához is közelebb kívántunk jutni, hogy a nanocső képződés iniciálása – első lépése – elkezdődhet-e a pórusokban. A mezopórusos szilikátok előállításához használt kiindulási felületaktív anyagokat és a reakciókörülményeket az 5. táblázatban mutatjuk be.

A frissen előállított, valamint a hőkezelt, feltételezéseink szerint szén nanocsöveket tartalmazó, tisztítatlan Si-MCM-41, Si-MCM-48 és Si-SBA-15 röntgendiffraktogramjai az 58. ábrán láthatók. A kiindulási Si-MCM-41 esetében megfigyelhető $2\Theta = 2^\circ$ környékén megjelenő, a d_{100} bázislaptávolsághoz rendelhető éles reflexió, valamint a hexagonális rendezettségre utaló, jóval kisebb intenzitású jelek $2\Theta = 3,7^\circ; 4,3^\circ; 5,7^\circ$ értékeknél.

5. táblázat. A szén nanocső szintéziséhez használt kiindulási anyagok

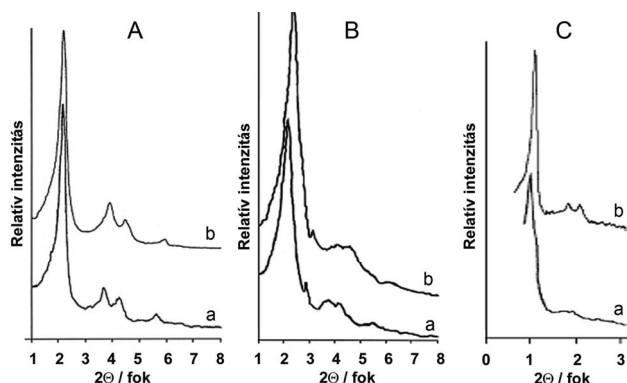
Minta	Templát/szénforrás	Szintézis hőmérséklete (°C)	Szintézis ideje
Si-MCM-41 (12)*	DTMABr	100	6 nap
Si-MCM-41 (14)*	TTMABr	100	6 nap
Si-MCM-41 (16)*	CTMABr	120	7 nap
EX-Si-MCM-41	CTMABr+TMB	100	6 nap
EX-Si-MCM-41	CTMABr+TMB	80	40 óra
Si-MCM-48	CTMABr+Triton X-100	100	1+1 nap
SBA-15	P123	100	1 nap
DVB-Si-MCM-41	DVB	-	-
DVB-Si-MCM-48	DVB	-	-
DVB-SBA-15	DVB	-	-

*(12), (14) és (16) jelöli a szénlánc hosszát a templátban

A hőkezelés utáni G-Si-MCM-41 minta (G jelöli a grafitizációt) röntgendiffraktogramja ettől nem nagyon tér el, legfeljebb a kisebb intenzitású reflexiók tolódnak el kis mértékben a nagyobb szögek felé ($2\theta = 3,9^\circ$; $4,5^\circ$; 6°), ami a d_{110} , d_{200} , d_{210} bázislap-távolságok csökkenését jelenti. A többi MCM-41 minta esetében is hasonló jelenséget figyeltünk meg. A mezitilénnel tágitott minták esetében sem volt tapasztalható a hexagonális rendezettség romlása a magas hőmérsékleten végrehajtott hőkezelés során, azonban, ahogyan ez az 6. táblázat adataiból is kiolvasható, a hőkezelt minta d_{100} bázislap-távolsága ezekben az esetekben is kismértékben csökkent.

A Si-MCM-48 esetén a $2\theta = 2^\circ$ környékén megjelenő éles reflexiót, a $2\theta = 3^\circ$ – 5° tartományban, egymástól kevésbé elhatárolható, a köbös struktúrának köszönhető kisebb intenzitású reflexiók követik. A hőkezelt minta röntgendiffraktogramján itt is megfigyelhető a legnagyobb intenzitású csúcs nagyobb szögek felé tolódása. Ennek megfelelő a d_{211} bázislap távolság kismértékű csökkenése.

Az SBA-15 esetén a $2\theta = 1^\circ$ környéki éles reflexió a d_{100} bázislap távolsághoz rendelhető. A hexagonális rendezettségre utaló jóval kisebb intenzitású, kevésbé elkülönült reflexiók $2\theta = 2^\circ$ környékén jelennek meg. A 30 percig hőkezelt minta diffraktogramján a hexagonális elrendeződésre utaló kisebb intenzitású reflexiók jelennek meg jobban elkülöníthetően magasabb fokoknál, valamint a legnagyobb intenzitású reflexió tolódik el kismértékben a nagyobb szögek felé, ami a d_{100} bázislap távolság csökkenését jelenti.



58 ábra. (A) Si-MCM-41, (B) Si-MCM-48 és (C) Si-SBA-15 röntgendiffraktogramja – (a) grafitizálás előtt, (b) grafitizálás után

6. táblázat. A Bragg egyenletből számított bázislap-távolság értékek

Minta	Bázislap	Kiindulási minta bázislap-távolsága (Å)	Hőkezelt (G-) minta bázislap-távolsága (Å)
Si-MCM-41	d ₁₀₀	40,2	40,2
Si-MCM-48	d ₂₁₁	38,4	37,6
SBA-15	d ₁₀₀	90,1	88,4
Ex-Si-MCM-41*	d ₁₀₀	78,0	72,0

*Ex jelenti a mezitilén segédtempláttal kitágított mintákat

Elmondható tehát, hogy a 800 °C-on, inert atmoszférában végrehajtott hőkezelés az általunk vizsgált anyagok szerkezetét lényegesen nem változtatta meg, csupán a bázislap-távolságok csökkenését okozta, ami a szerkezet valamiféle zsugorodására utal. Ez a jelenség a templátmolekulák oxigénes égetéssel történő eltávolításakor is megfigyelhető a falak szerkezetének kompaktabbá, kristályosabbá válása miatt. A bázislap-távolság csökkenésének másik oka lehet a pórusokat burkoló szénrétegek jelenléte, amelyek az inert atmoszférában történő hevítés során a templátmolekulákból képződtek.

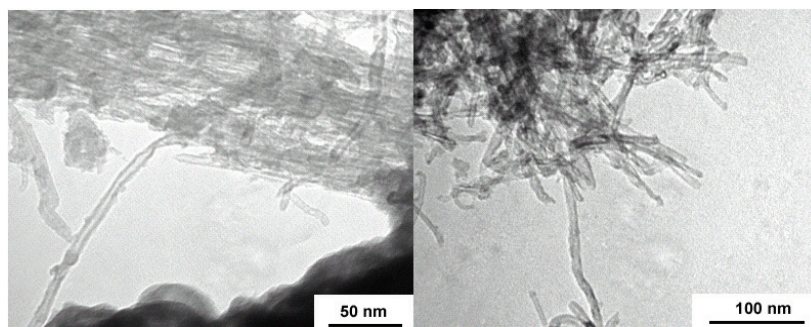
Az MCM-41, MCM-48, és SBA-15 fajlagos felületének és pórusainak vizsgálata a templát eltávolítása, esetünkben kiégetése után válik lehetővé (a megfelelő minták jelölése B-). A nitrogénadszorpciós mérésekből számított paramétereket foglalja össze az 7. táblázat. Az eredmények az mutatják, hogy a nitrogénben végzett hőkezelés a mintáknál a fajlagos felület és az átlagos pórusméret kismértékű csökkenését okozta.

7. táblázat. A nitrogénadszorpciós mérések eredményei

Minta	Szénforrás	d _{BJH} (nm)	a _s (m ² /g)
B-Si-MCM-41 (12)*	-	2,4	892
G-Si-MCM-41 (12)**	DTMABr	-	-
B-Si-MCM-41 (14)	-	3,0	918
G-Si-MCM-41 (14)	TTMABr	-	-
B-Si-MCM-41 (16)	-	3,1	941
G-Si-MCM-41 (16)	CTMABr	3,1	847
B-Ex-Si-MCM-41 (80 °C, 40 óra)***	-	3,7	944
G-Ex-Si-MCM-41	CTMABr+Mezitilén	3,5	873
B-Ex-Si-MCM-41 (100 °C, 6 nap)	-	5,4	1015
G-Ex-Si-MCM-41	CTMABr+Mezitilén	-	-
B-Si-MCM-41 (S)	-	2,4	1152
G-Si-MCM-41 (S)	CTMABr	2,3	1048
B-Si-MCM-48	-	2,9	1074
G-Si-MCM-48	CTMABr+Triton X-100	2,9	1000
B-Si-SBA-15	-	5,1	741
G-Si-SBA-15	P123	5,0	610

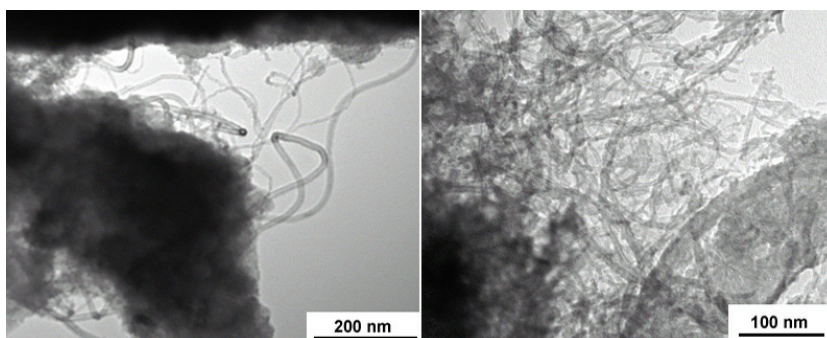
*B: Kiégetett minták, **G: grafitizált minták, ***Ex: mezitilénnel tágitott minták

TEM vizsgálatokat végeztünk annak megállapítására, hogy: (i) képződik-e a templátmolekulákból vagy a pórusrendszerbe bevitt polimerekből szén nanocső az alkalmazott kísérleti körülmények között, illetve (ii) milyen hatása van a csatornák átmérőjének, illetve összerendeződésük mikéntjének (hexagonális vagy köbös) az esetleg képződő szén nanocsövek morfológiájára, minőségére. Azt tapasztaltuk, hogy igen nagy mennyiségben képződtek szén nanocsövek az eredeti templátot tartalmazó Si-MCM-41 mintáknál^{S285,S286} (59. ábra). A TEM felvételekből az is kitűnik, hogy a keletkezett nanocsövek jó közelítéssel egységes átmérőjűek, az átlagos átmérő 5-6 nm. Ez összefüggésben lehet a szilikát szerkezetével, a közel azonos átmérőjű pórusokkal, amelyekben a nanocsövek képződtek.



59. ábra. A grafitizált Si-MCM-41 minták TEM képei a szilikátváz eltávolítása után

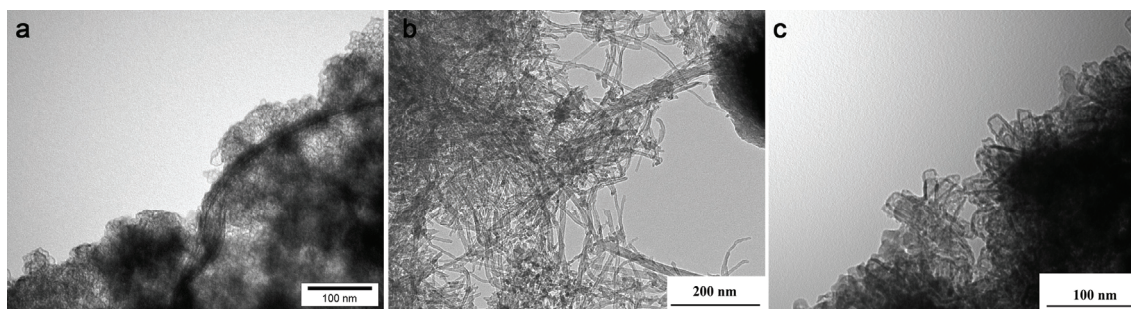
Az MCM-48-ról készült TEM felvételeken jól látható, hogy itt is nagy mennyiségben képződtek közel egységes átmérőjű többfalú szén nanocsövek (**60. ábra**). Az MCM-48-ból történő szintézis esetén felmerülhet a kérdés, hogy a templátmolekulák oxigéntartalma ellenére hogyan képződhetnek szén nanocsövek. Bár a szén nanocsövek szintézisét általában oxigén kizárásával hajtják végre, oxigéntartalmú vegyületekből, mint például CO-ból hidrogén atmoszférában^{287,288}, vagy CCVD módszerrel acetontól²⁸⁹ szintén történt már sikeres szintézis. Kísérleteink során az MCM-41 pórusaiban lévő templátmolekulák nem tartalmaztak oxigénatomokat, míg az MCM-48 pórusait kitöltő templátmolekulák közül az egyik (Triton X-100) etilénoxid láncokat tartalmaz, és az összes templát 7 tömeg%-át teszik ki az oxigénatomok. Mivel a TEM felvételek sikeres szén nanocső képződést mutatnak az MCM-48 mintáknál is, kijelenthetjük, hogy a templát ilyen mértékű oxigéntartalma nem befolyásolja kedvezőtlenül a szén nanocsövek képződését.



60. ábra. A grafitizált Si-MCM-48 minták TEM képei a szilikátváz eltávolítása után

A mezitilén segédtempláttal kitágított szilikátokat is hőkezeltük 800 °C-on inert atmoszférában, és vizsgáltuk a mezitilén hatását a szén nanocsövek képződésére^{S290}. A **61. ábra** mutatja a grafitizált mintákról készült TEM képeket. Látható, hogy ebben az esetben, azaz tág pórusokban szén nanocsövek nem képződtek az általunk alkalmazott kísérleti körülmények között (**61/c ábra**), azonban megjelentek a fullerének hőkezelése során képződő szénformákhoz hasonló morfológiájú szén nanoszerkezetek²⁹¹.

A másik minta esetében, ahol a szintézis alacsonyabb hőmérsékleten, rövidebb ideig tartott, így a pórusok kevésbé tágultak ki, rendkívül sok szén nanocső képződött, összehasonlítva a grafitizált, nem kitágított Si-MCM-41 mintával. Ezek TEM képek alapján becsült átlagos átmérője 5-8 nm (**61/a-b ábra**). A képződött nanocsövek itt is többfalúak.



61. ábra. Mezitilénnel tágitott Si-MCM-41 minták TEM képei: (a-b) kisebb pórusú, tisztítatlan és tisztított, (c) nagyobb pórusú, tisztított minták

A nanocsövek ilyen nagy mennyiségben történő képződésének egyik lehetséges oka, hogy ebben az esetben még több szerves anyag található a pórusokban, azaz a rendelkezésre álló szénforrás jóval több. Másik oka lehet, hogy az alacsonyabb hőmérséklet és rövidebb szintézisidő miatt az anyag fala kevésbé kristályos, tehát jóval rugalmasabb, mint a másik minta esetében, és ez kedvező lehet a szén nanocsövek kialakulása szempontjából. A templát ebben az esetben sem tartalmazott oxigént.

Az SBA-15 esetében, ahol a templát fajlagosan jóval több oxigénatomot tartalmazott (a templát 30 tömeg%-a oxigén), nem tapasztaltuk nanocsövek képződését. Az SBA-15 templátja az MCM-48-hoz képest fajlagosan több oxigén atomot tartalmaz, és tapasztalataink alapján ez már nem kedvez a szén nanocsövek képződésének a beállított kísérleti paraméterek mellett. A szén nanocső képződés sikertelenségéhez hozzájárulhat az is, hogy az SBA-15-ben a pórusok nagyobbak, így elképzelhető, hogy a pórusok nagyobb mérete, egy bizonyos határ felett, gátolja a szén nanocsövek képződését. Ezzel összhangban vannak a tágabb pórusú, tágitott MCM-41 mintánál tapasztaltak is, mivel szén nanocsövek ott sem képződtek az alkalmazott kísérleti körülmények között. A különböző templátot tartalmazó mintákból történő szén nanocső szintézisek eredményeit foglalja össze a 8. táblázat.

Az elvégzett kísérletek alapján megállapítható, hogy nagy mennyiségben képződtek jó minőségű szén nanocsövek a hexagonális csatornarendszerű MCM-41, valamint köbös csatornarendszerű MCM-48 anyagokban, ahol a templát, vagy annak egy része valamilyen hosszú alkilánc tartalmú kationos felületaktív anyag, ammóniumion fejcsoporttal. A mezitilén segédttempláttal tágitott MCM-41 esetében ott képződött nanocső, ahol a pórusok kisebbek voltak. Az SBA-15 templátjából nem sikerült szén nanocsöveket előállítani, feltehetően a templát magas oxigéntartalma, valamint a nagyobb pórusok jelenléte miatt.

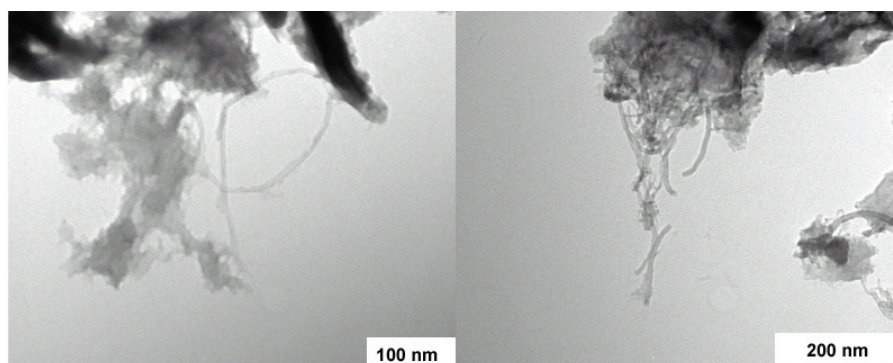
8. táblázat. Szén nanocsövek pórusokban lejátszódó szintézisének eredményei

Kiindulási anyag	Szénforrás	Nanocső képződése*
Si-MCM-41	DTMABr	+++
Si-MCM-41	TTMABr	+++
Si-MCM-41	CTMABr	+++
Ex-Si-MCM-41 (TMB/CTMABr=2,5)	CTMABr+TMB	++++
Ex-Si-MCM-41 (TMB/CTMABr=4)	CTMABr+TMB	-
Si-MCM-48	CTMABr+TritonX-100	+++
Si-SBA-15	P123	-

*A nanocsövek mennyiségét és minőségét leíró szubjektív jelölés, minél több + annál jobb minta

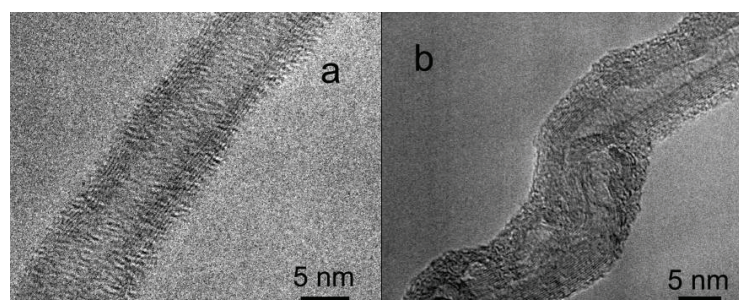
Mint arra korábban kitértünk, az MCM-41, MCM-48 és SBA-15 esetében az eredeti templátot kiégetéssel eltávolítottuk a csatornarendszerből, majd divinilbenzolt juttatunk oda, a mintákat 800 °C-on kezeltük nitrogénatmoszférában, és vizsgáltuk, hogy ezt a külső szénforrást használva előállíthatók-e szén nanocsövek. Az eredeti templátot kiégetve és a pórusokba divinilbenzolt polimerizálva (jelölése DVB-Si-MCM-41 és DVB-Si-MCM-48) kevesebb

nanocső képződött 800 °C-on, mint amikor a templátot magát használtuk szénforrásként (62. ábra).



62. ábra. MCM-41-ben divinilbenzoltól képződött szén nanocsövek TEM képei

A képződött nanocsövek sem olyan jó minőségűek, faluk kevésbé grafitosodott, ahogyan ezt a 63. ábrán látható nagyfelbontású TEM kép is mutatja, és a nyalábokba rendeződés sem volt megfigyelhető a hőkezelésen átesett DVB-Si-MCM-41 minta esetében.



63. ábra. (a) Si-MCM-41-ben és (b) DVB-Si-MCM-41-ben hőkezeléssel előállított szén nanocsövek nagyfelbontású TEM felvételei

Az SBA-15 esetében nem tapasztaltuk a pórusokba juttatott divinilbenzol hőkezelését követően szén nanocsövek képződését, helyette szénszálszerű képződmények voltak megfigyelhetőek. Ez is azt igazolja, hogy a pórusok méretének egy bizonyos határ feletti növelése a szén nanocsövek képződésének visszaszorulását okozza.

Az eddig bemutatott eredmények alapján elmondható, hogy az általunk vizsgált mezopórusos szilikátok közül mind az MCM-41 hexagonális csatornarendszere, mind pedig az MCM-48 köbösen rendezett pórusai alkalmasak arra, hogy a bennük lévő templátmolekulákból, illetve az oda bejuttatott szénforrásból szén nanocsöveket állítsunk elő megfelelően magas hőmérsékleten, átmenetifém centrumok jelenléte nélkül. Ezzel szemben vizsgálataink alapján az SBA-15 nem volt alkalmas szén nanocsövek szintézisére, ugyanis az általunk beállított kísérleti paraméterek mellett sem az SBA-15 pórusait kitöltő templátmolekulákból, sem az oda bejuttatott divinilbenzoltól nem képződtek nanocsövek. Ennek magyarázatául a templát magas oxigéntartalma és az SBA-15 nagyobb pórusmérete szolgálhat. A pórusok méretének szén nanocsövek képződésére gyakorolt hatását a meztitlénnyel tágitott MCM-41 mintával végzett kísérlet sikertelensége is igazolta.

5.2.4.2. Szén nanocső szintézis idegen elemet tartalmazó MCM-41 mintákban

Az előző fejezetben bemutattuk azokat az eredményeinket, amelyek szerint sem külső szénforrás, sem átmenetifém nem szükséges a szén nanocsövek előállításához az ismertetett mezopórusos szilikátok egy részében. Ebben a fejezetben a mezopórusos szilikátvázban

elhelyezkedő idegen elemnek a szén nanocső képződésére gyakorolt hatását vizsgáljuk. Ilyen idegen elemek a mi esetünkben az alumínium és a titán.

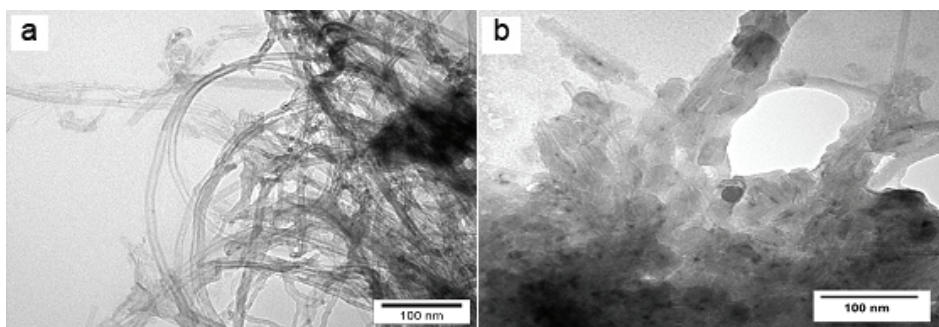
Egy szilikátban az idegen elem lehet a kristályok külső felületén, a szilikát pórusaiban, illetve magában a szilikátvázban is. Izomorf szubsztitúcióval átmenetifém- és egyéb, például alumínium ionok építhetők be a szilikát csatornáinak falába. A fém minden vegyértékével a vázhoz kötődhet, ebben az állapotban nem mobilis és kevésbé redukálható. Természetesen kellően magas hőmérsékleten ezek a fémionok is képesek elhagyni a szilikátvázat.

Célunk volt, hogy Al-ot és Ti-t tartalmazó mezopórusos szilikátokat állítsunk elő izomorf szubsztitúcióval, illetve vizsgáljuk ezen anyagok pórusaiban a szén nanocsővek képződését. Azért ezeket az elemeket választottuk, mert alumínium esetén annak mennyiségével arányos Brønsted és Lewis savas centrumok képződése várható, a titán viszont, bár az alumíniumhoz hasonlóan nehezen redukálható, négyes oxidációs állapotban beépülve a szilikátvázba nem alakít ki savas centrumokat. A kiindulási és nitrogénatmoszférában hőkezelt Al,Si-MCM-41 minták jellemző paramétereit – pórusméret, bázislap-távolság, fajlagos felület – a 9. táblázat mutatja. A táblázat adataiból kiolvasható, hogy a grafitizáció során a fajlagos felületek és az átlagos pórusugár csökkenése következik be az Al,Si-MCM-41 esetében is.

9. táblázat. *Al,Si-MCM-41 minták jellemzése*

Minta	a_s (m ² /g)	d_{BJH} (nm)	d_{100} (nm)
Al,Si-MCM-41	-	-	4,4
B-Al,Si-MCM-41	1352	2,8	3,8
G-Al,Si-MCM-41 (5 perc)	721	2,6	3,9
G-Al,Si-MCM-41 (30 perc)	690	2,4	3,9

A következőkben a szén nanocsővek előállításához izomorf szubsztitúcióval előállított, templátot tartalmazó Al,Si-MCM-41 mintákat használtunk. Ezt kezeltük nitrogénatmoszférában 800 °C-on. A kapott anyagról tisztítás után TEM felvételeket készítettünk, valamint nitrogénadszorpciós és röntgendiffraktometriás analízissel vizsgáltuk a minta szerkezetében bekövetkezett változásokat. Az Al,Si-MCM-41 esetében jóval kevesebb szén nanocső képződik, mint a Si-MCM-41 esetében. A hőkezelt mintákról készült TEM képek azt mutatják, hogy a Si-MCM-41 esetében több jó minőségű szén nanocső képződött, amelyeket tisztítás után kevesebb amorf anyag borít be (64. ábra). A képződött nanocsővek rövidebbek és egyenesebbek az Al-tartalmú minta esetében.



64. ábra. (a) *G-Si-MCM-41*; (b) *G-Al,Si-MCM-41* minták TEM képei

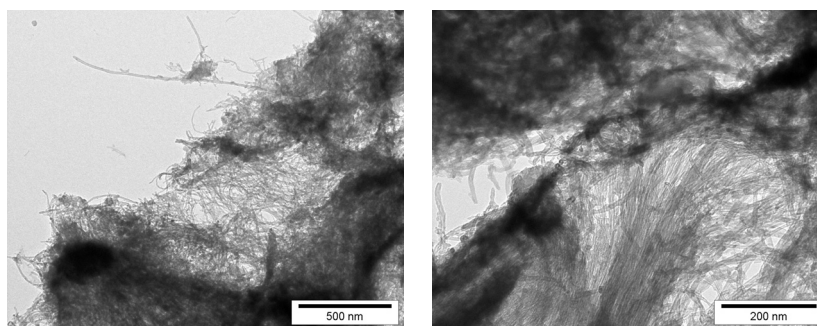
A következőkben a szén nanocsővek előállításához izomorf szubsztitúcióval előállított, templátot tartalmazó Ti,Si-MCM-41 mintákat használtunk. Ezt kezeltük nitrogénatmoszférában 800 °C-on. A kapott anyagról tisztítás után TEM felvételeket készítettünk, valamint nitrogénadszorpciós és röntgendiffraktometriás analízissel vizsgáltuk a minta szerkezetében bekövetkezett változásokat. A frissen előállított Ti,Si-MCM-41 minták röntgendiffraktogramja igazolta, hogy a minta hexagonálisan rendezett csatornarendszert tartalmaz. Mivel a frissen előállított és a grafitizált minta röntgendiffraktogramján is megfigyelhetők voltak a hexagonális

rendezettségre utaló reflexiók, elmondhatjuk, hogy a Ti,Si-MCM-41 szerkezetében sem következett be lényeges változás a templátmolekulák grafitizálása során. A d_{100} bázislap-távolság csökkenése itt is jellemző a hőkezelt mintára, melynek okát az előzőekben már ismertettük. A Ti,Si-MCM-41 minták nitrogénadszorpciós-deszorpciós izotermáit és pórusméret eloszlási görbéit vizsgálva az is megfigyelhető, hogy a templát grafitizálása során a minta fajlagos felülete és adszorpciós kapacitása is csökken (10. táblázat).

10. táblázat. *Ti,Si-MCM-41 minták jellemző adatai*

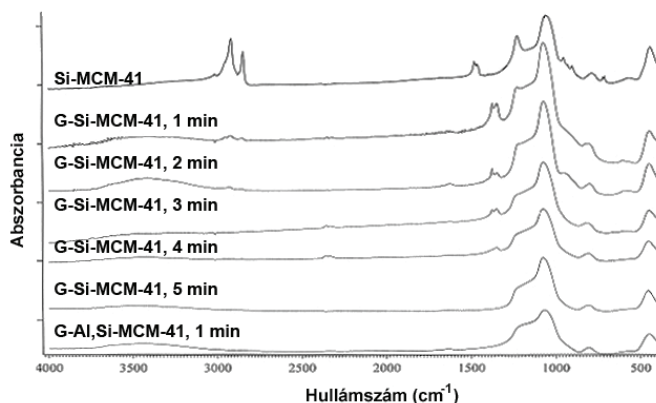
Minta	d_{100} (nm)	d_{BJH} (nm)	a_s (nm ² /g)
B-Ti,Si-MCM-41	3,52	2,5	3,52
G-Ti,Si-MCM-41	3,18	1,9	3,18

A 65. ábrán a grafitizált mintáról készült TEM képek láthatók. A képeken nagy mennyiségű többfalú szén nanocső figyelhető meg. A képződő nanocsövek többfalúak, jó minőségűek, kellően grafitosodott falúak, a szilikátváz kioldása után is hajlamosak kötegekbe rendeződni. A TEM felvételek alapján a szén nanocsövek átlagos átmérője 5-8 nm.



65. ábra. *A hőkezelt G-Ti,Si-MCM-41 minták TEM képei a szilikátváz eltávolítása után*

Eddigi vizsgálataink alapján megállapítottuk, hogy lényeges különbség van a Si- és Ti,Si-MCM-41 minták között a szén nanocsövek templátmolekulákból grafitizálással történő előállítását illetően; a Si- és Ti,Si-MCM-41 esetében szén nanocsövek nagyobb mennyiségben képződtek, és a képződött nanocsövek jobb minőségűek, mint az Al,Si-MCM-41 mezopórusos szilikátok templátjának grafitizálásával előállított nanocsövek. Kíváncsiak voltunk arra, hogy mi lehet ennek az oka.



66. ábra. *A templátmolekulák átalakulása a grafitizálás során; 1-5 percig grafitizált Si-MCM-41 minták és az 1 percig grafitizált Al,Si-MCM-41 IR spektrumai*

Abból indultunk ki, hogy háromértékű ionok (Al^{3+}) szilikátfalba történő beépülésével Brønsted- és Lewis-savas centrumok alakíthatók ki, melyek katalitikus centrumokként működhetnek a templátmolekulák krakkolódási reakciójában. Ha a savas centrumok jelenléte

elősegíti a templátmolekulák kisebb fragmentumokra történő hasadását, és ezek a kisebb fragmentumok megszöknek a csatornából, akkor a grafitosodás folyamata nem lesz megfelelő. Így az Al^{3+} ion és minden olyan fémion, amely növeli a minta savas karakterét, ronthatja a szén nanocsövek képződésének hatékonyságát. A gondolatmenet igazolására IR spektroszkópiás méréseket végeztünk. A 66. ábrán az 1-5 percig grafitizált Si-MCM-41 minták és az 1 percig grafitizált Al,Si-MCM-41 IR spektrumait mutatjuk be. Megfigyelhető, hogy a $2700\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ hullámszám tartományban a G-Si-MCM-41 mintánál a C–H vegyértékrezgéshez rendelhető sáv intenzitása csökken a reakcióidő növekedésével, majd 3 perc után a sáv teljesen eltűnik. Ez az Al,Si-MCM-41-nél már az első percben bekövetkezik, tehát a templát lebomlása itt sokkal gyorsabb, ami felelős lehet a nanocsövek kisebb mértékű képződéséért.

A savas centrumok jelenlétének igazolására piridinadszorpciós méréseket végeztünk. A piridin a savas centrum minőségétől függően többféleképpen kötődhet a felülethez. A Brønsted-savas centrumok protonálhatják az erősen bázikus piridint, piridinium iont képezve, ami 1540 cm^{-1} hullámszám körül ad karakterisztikus abszorpciós sávot. A piridinmolekulában a nitrogén nemkötő elektronpárja koordinációs kötést alakíthat ki Lewis savas centrumokkal, az erre jellemző abszorpciós sáv 1450 cm^{-1} hullámszám környékén jelenik meg. A minták savasságának összehasonlításához a különböző MCM-41 mintákon adszorbeált piridin FTIR spektrumaiból a megfelelő savcentrumhoz tartozó sávok fajlagos integrált intenzitás értékeit használtuk.

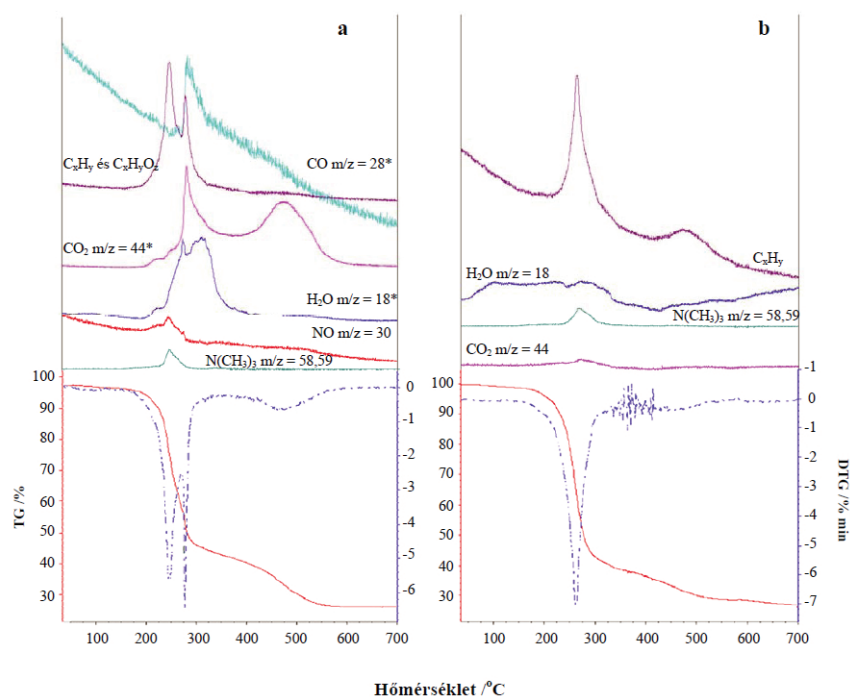
11. táblázat. MCM-41 minták savassága

Minta	Piridindeszorpció hőmérséklete (K)	Lewis-savasság (cm^{-1}/mg)
Si-MCM-41	293	0,35
	373	0
	473	0
Ti,Si-MCM-41	293	0,36
	373	0,06
	473	0
Al,Si-MCM-41	293	0,56
	373	0,15
	473	0

A 11. táblázatban a Lewis savcentrumokhoz tartozó fajlagos integrált intenzitás értékeket tüntettük fel. Ezeknek az értékeknek az egymáshoz viszonyított aránya jellemző a savcentrumok relatív mennyiségére, az pedig, hogy milyen hőmérsékletig stabilak, az erősségükre. A 11. táblázat adatai alapján elmondható, hogy a Si- és Ti,Si-MCM-41 minták kevesebb és gyengébb Lewis savcentrumot tartalmaznak, mint az Al-tartalmú minták. A piridinadszorpciós mérések tehát igazolják azt a korábbi feltevésünket, amely szerint a sok és erősebb savcentrum visszafogja a szén nanocsövek templátból történő képződését. Ezt bizonyítja a templát jelenlétéhez rendelhető C–H vegyértékrezgés sávjának ($2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$) grafitizálás során bekövetkező gyorsabb eltűnése is az Al-tartalmú mintánál (66. ábra).

5.2.4.3. Szén nanocsövek képződési mechanizmusa pórusokban

Ahhoz, hogy tisztább képet kapjunk a szén nanocsövek templátból történő szintézise során lejátszódó folyamatokról, a templáttartalmú Si-MCM-41 és Si-SBA-15 mintákat termogravimetriás méréseknek vetettük alá, és a keletkező termékeket tömegspektrometriával azonosítottuk. Az alkalmazott közeg oxigén, illetve hélium volt.

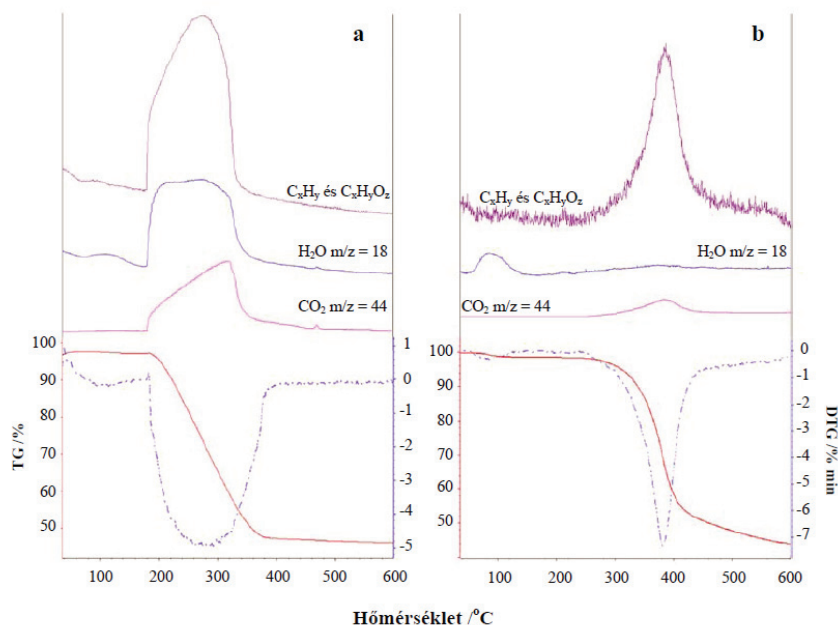


67. ábra. Si-MCM-41 (a) oxigénben, illetve (b) héliumban történő TG-DTG-MS vizsgálatainak eredményei

A Si-MCM-41 oxigénben történő kiégetéséről kapott derivatogramon (67/a ábra) jól látható, hogy a templáteltávolítás folyamatát három fő lépésre oszthatjuk. A hőmérséklet emelésével 50 és 150 °C között, endoterm folyamatban a fiziszorbeált víz távozott el, mely 3,5 %-os tömegcsökkenést okozott. 150 és 400 °C között a szerves fragmensek két lépésben deszorbeálódtak. 150 és 270 °C között a trimetil-amin fejcsoport leszakadt, és a hosszú szénláncok rövidebb szénláncokra töredezték ($m/z = 15, 29, 42, 96$). Ezeket a tömegspektrumon a trimetil-amin ($m/z = 59$) és a megfelelő imin ($m/z = 58$), valamint nitrogén-monoxid és további víz kíséri¹⁹⁵. Itt a tömegvesztés 38 %-os volt. 270 és 400 °C között éles exoterm csúcs jelent meg, itt nagy mennyiségű szén-monoxid, szén-dioxid és víz távozott a rendszerből további különböző lánchosszúságú fragmensekkel ($m/z = 26, 27, 41$) együtt, 18 %-os tömegcsökkenést okozva. Végül 400 és 550 °C között még CO₂-dá alakulnak a maradék szerves komponensek, vagyis 400 °C-on még nem távozott el az összes templát a csatornákból. Ez kb. 13,5 % további tömegvesztést jelent. A tömegállandóság 580 °C körül következett be.

A Si-MCM-41 nitrogénben történő hőkezeléséről kapott derivatogram (67/b ábra) egy kicsit más képet mutat. Az első lépés itt is a fiziszorbeált víz eltávolítása 50 és 150 °C között, mely 1,5 % tömegcsökkenéssel járt. A második lépésben azonban 150 és 400 °C között csak egy exoterm lépésben deszorbeálódtak a szerves fragmensek ($m/z = 15, 27, 41, 42, 43, 96$). Ebben a hőmérsékleti tartományban jelent meg még a trimetil-amin ($m/z = 59$), a megfelelő imin ($m/z = 58$), valamint minimális szénmonoxid és kevés víz. Ez 62 % tömegvesztiséget jelentett. A harmadik lépésben 400 és 600 °C között nitrogénben történő kezelés esetén a maradék szerves fragmensek távoztak ($m/z = 27, 39, 41, 42, 43$), 8 % tömegvesztéssel.

Az oxigénben kezelt Si-SBA-15 minta esetén az irodalommal ellentétben²⁹² mi nem egy éles, hanem egy széles hőmérsékleti tartományt kaptunk, melyben a szerves templát bomlása zajlott (68/a ábra). Az előzőekhez hasonlóan 150 °C-ig eltávozott a fiziszorbeált víz, ami 2,5 % tömegcsökkenéssel járt. 175 és 380 °C között a blokk-kopolimer exoterm bomlásával a tömegspektrumon az ebből adódó fragmensek ($m/z = 14, 15, 26, 27, 29, 30, 31, 42, 43, 45$) jelei jelentek meg. A bomlás további két jellegzetes terméke a víz és a szén-dioxid is ebben a tartományban távozott el a rendszerből, ahol a tömegvesztés 49,5 % volt. 470 °C körül egy további éles, de kis intenzitású csúcs jelenik meg a víz és a CO₂ tömegspektrumán. Az oxigénnel történő kiégetés során a tömegállandóság kb. 500 °C-on állt be.



68. ábra. Si-SBA-15 (a) oxigénben, illetve (b) héliumban történő TG–MS vizsgálatainak eredményei

Héliumban kezelt minta esetén (68/b ábra) a fő lépés, azaz a templát bomlása kitolódott magasabb hőmérsékleti tartományba. Az adszorbeálódott víz távozása után (1,5 % tömegcsökkenés) az exoterm bomlás csak 250 °C-nál kezdődik meg és 500 °C-ig tart. Ebben a tartományban minimális víz és szén-dioxid mellett a templát bomlásából adódó szerves fragmenseket ($m/z = 15, 16, 26, 27, 29, 30, 41, 42, 43, 58$) találtunk, és az ezzel járó tömegcsökkenés 50,5 %-nak adódott. 500 és 600 °C között további 4,5 % tömegcsökkenés volt tapasztalható, ami a maradék széntartalmú szerves fragmensek ($m/z = 26, 27, 41, 42$) távozásának köszönhető. A Si-SBA-15 héliummal történő kezelése során 600 °C-ig a teljes tömegveszteség 56,5 % lett, ám a tömegállandóság ezen a hőmérsékleten még nem állt be.

Az irodalomban foglalkoztak azzal, hogy oxigénes kezeléssel a nemionos templát eltávolítása mezopórusos SBA-15 molekulaszűrőkből alacsonyabb hőmérsékleten, és egy lépésben következik be, ellentétben a kationos felületaktív anyagot tartalmazó MCM-41-el. Megállapították, hogy az SBA-15-nél ez a kiégetés nem jár az elemi cella zsugorodásával²⁹². Solovyov és munkatársai²⁹³ azt vizsgálták, hogy a blokk-kopolimer sokkal egységesebben oszlik el a nagypórusú SBA-15 csatornáiban, mint a CTAB az MCM-41-ben. Kleitz szerint²⁹² ezek a megfigyelések azt sugallják, hogy a blokk-kopolimer templát különböző reakciókba lép a szilícium-dioxid felületével, a szervesetlen váz katalizálja a blokk-kopolimer alacsony hőmérsékleten oxigén jelenlétében történő hőbomlását. A héliumban ez a bomlás magasabb hőmérsékleti tartományba tolódik¹⁹⁸.

A TG-MS vizsgálatokból megállapíthatjuk, hogy a Si-MCM-41 minták esetén az oxigénnel való kiégetés során a templát bomlásának nagy része 150 és 400 °C között lejátsszódik, azonban a csatornában lévő szerves templát maradékok csak 580 °C-ig távoznak el a mintából, és ezen a hőmérsékleten áll be a tömegállandóság. A nitrogénes kezelésnél a bomlás hőmérséklete nem tér el különösebben az oxigénes kezelésnél tapasztaltaktól, azonban a folyamatok nem fejeződnek be 580 °C-ig.

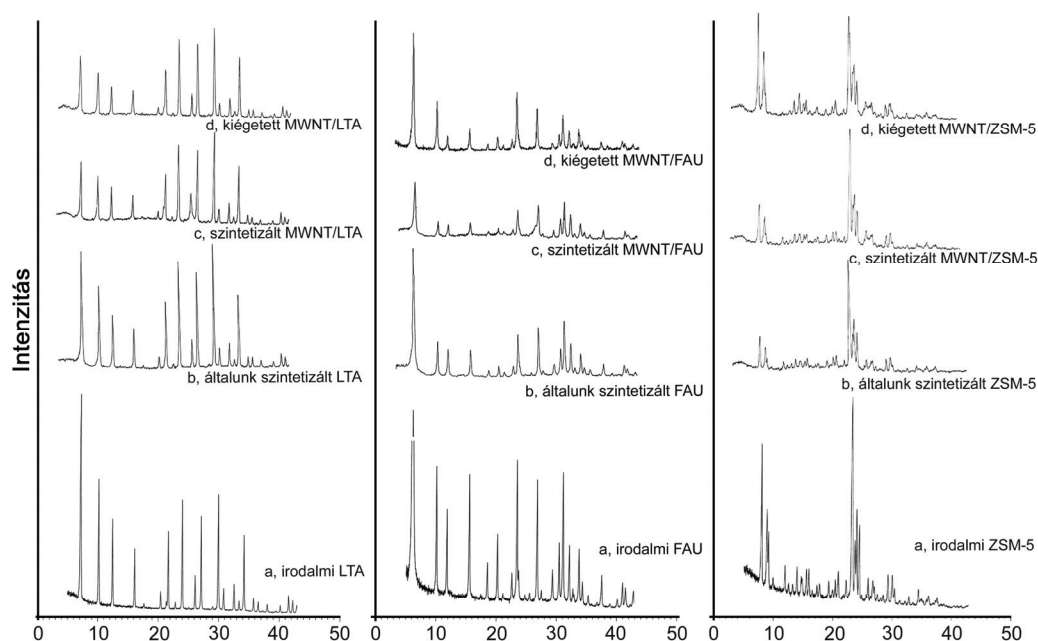
A Si-SBA-15 minták esetén az oxigénben, illetve héliumban történő kezelés során a blokk-kopolimer bomlási hőmérsékletének kapott értékek már jobban eltérnek. Az oxigénben történő égetés esetén a templát bomlása 175 és 370 °C között játszódik le, és a tömegállandóságot 500 °C-on eléri a minta. Héliumban a bomlás nagy része 250 és 600 °C között történik, de a minta 600 °C-on még nem éri el a tömegállandóságot.

Mindezek alapján elmondható, hogy sikeresen állítottunk elő szén nanocsöveket Si-MCM-41 (és Si-MCM-48) esetében, azonban nem képződött szén nanocső Si-SBA-15 esetében. A különbséget három alapvető dologra tudtuk visszavezetni:

- (i) Az Si-SBA-15 csatornarendszerében a templátban kötött oxigén mennyisége nagyobb (30 tömeg%), mint az MCM-48 templátjának oxigéntartalma, ami a pórusokban lejátszódó reakciót alapjaiban változtatja meg: a nagy oxigéntartalmú SBA-15-ben inkább égés játszódik le, az MCM-41-ben inkább robbanás – az jól ismert, hogy a „nanodetonációk” alkalmasak nanoszerkezetek előállítására²⁹⁴.
- (ii) Az SBA-15 pórusainak az átmérője nagyobb az MCM-41 és MCM-48 átlagos pórusátmérőjénél, ami csökkenti a „nanorobbanások” hatásfokát.
- (iii) TG-MS eredményeink alapján látható, hogy a kétféle mezopórusos anyag (Si-MCM-41 és Si-SBA-15) templátmolekuláinak hőbomlása teljesen különböző.

5.2.4.4. Mezopórusok létrehozása szén nanocsövek jelenlétében

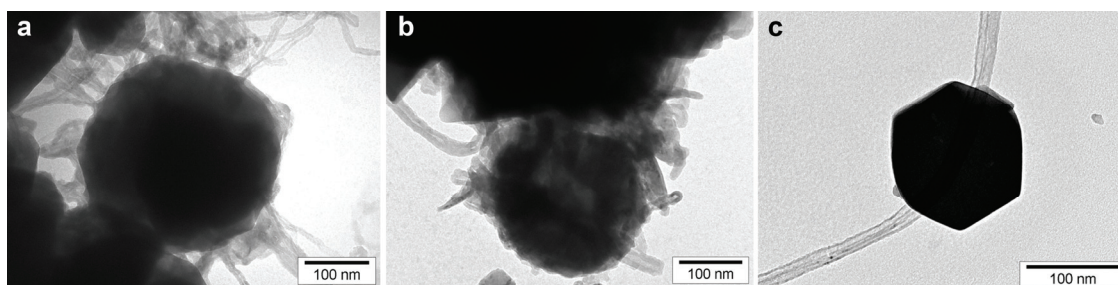
A bimodális pórusszerkezettel rendelkező zeolitok előállításának egyik módja lehet a szén nanocső, mint templát köré történő szintézis. Munkánk során különböző szén nanocsövet tartalmazó NaA(LTA)-, NaX(FAU)- és ZSM-5(MFI)-alapú nanokompozitokat állítottunk elő, hogy a zeolitok mikropórusai mellett szén nanocsöveket templátként alkalmazva másodlagos mezopórusokat alakítsunk ki^{S295}. A szintézis során a többfalú szén nanocsöveket a Na-szilikát oldathoz kevertük, majd a kristályosítást az adott zeolit típusának megfelelő körülmények között végeztük. Mivel a ZSM-5 tetrapropilammónium (TPA^+) kation templát körüli rendeződésével képződő zeolit, a kristályosítást követően a szén nanocső/ZSM-5 mintákból a TPABr templát molekulát inert atmoszférában hőkezeléssel eltávolítottuk. Végül azért, hogy a zeolit mikropórusai mellett a nanocsövek átmérőjének megfelelő másodlagos mezopórusokat megkapjuk, a kompozit mintákból a többfalú szén nanocsöveket 600 °C-on levegőben kiégettük.



69. ábra. A szintetizált zeolit minták röntgendiffraktogramjai^{S295}

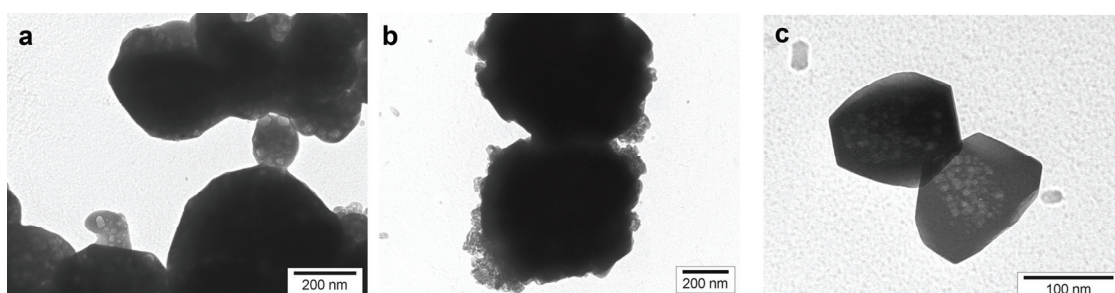
Az általunk szintetizált tiszta zeolitok, az MWNT/zeolit kompozitok kristályszerkezetét valamint a kiégetett minták kristályszerkezetének változását XRD módszerrel tanulmányoztuk. A 69. ábrán bemutatott LTA-, FAU- és MFI típusú anyagok röntgendiffraktogramjain az irodalmi adatokkal való egyezés jól látható.

Az előállított MWNT/zeolit kompozitok, illetve a kiégetett zeolit minták morfológiáját TEM felvételekkel tanulmányoztuk. A nanokompozitok TEM felvételein látható, hogy a szén nanocsövek beépülnek a zeolit kristályba és a kristályok másodlagos építőelemei csaknem teljesen körbenövik a szén nanocsöveket (70. ábra).



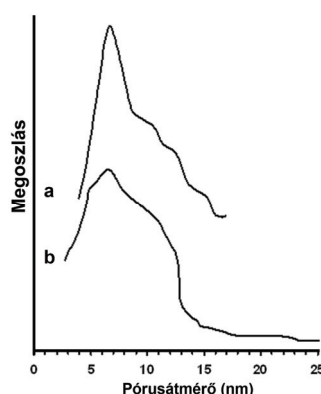
70. ábra. (a) MWNT/LTA, (b) MWNT/FAU és (c) MWNT/ZSM-5 minták TEM képei^{S295}

A többfalú szén nanocsövek kiégetése után keletkező másodlagos mezopórusok megfigyelésére TEM vizsgálatokat végeztünk. A szén nanocső kötegek kiégéséből származó üregek minden zeolitnál megfigyelhetők (71. ábra).



71. ábra. (a) LTA, (b) FAU és (c) ZSM-5 minták TEM képei a nanocsövek kiégetése után^{S295}

TEM felvételek alapján meghatároztuk a szintézisek során felhasznált szén nanocsövek külső átmérőjének méreteloszlását és a zeolitokban többfalú szén nanocsővel, mint szén templáttal kialakított mezopórusok pórusméreteloszlását (72. ábra).



72. ábra. A szén nanocsövek külső átmérőjének (a) és a zeolit kristályokban többfalú szén nanocsővel, mint templáttal kialakított másodlagos pórusok (b) méreteloszlása

Látható, hogy sikeresen állítottunk elő a zeolitok mikropórusai mellett 3-13 nm átmérőjű mezopórusokat, melyek méreteloszlása nagyon hasonló a nanocsövek külső átmérőjének méreteloszlásához.

Vizsgáltuk a kiindulási tiszta zeolitok, a nanokompozitok, valamint a kiégetett minták nitrogénadszorpció tulajdonságait. Az izotermákból meghatározott fajlagos felület értékeket a

12. táblázat foglalja össze. A tiszta FAU és ZSM-5 komponensekhez képest a bimodális pórusszerkezettel rendelkező zeolit minták megnövekedett fajlagos felülettel rendelkeznek.

12. táblázat. MWCNT/zeolit nanokompozitok fajlagos felület értékei

<i>MWCNT/FAU</i>		Fajlagos felület (m ² /g)	
szén/szilikát arány	kiégetés előtt	kiégetés után	
-	-	362	
1:5	345	441	
1:10	343	430	
1:50	316	384	
<i>MWCNT/ZSM-5</i>		Fajlagos felület (m ² /g)	
szén/szilikát arány	kiégetés előtt	kiégetés után	
-	-	272	
1:5	270	305	
1:10	280	312	
1:50	266	280	

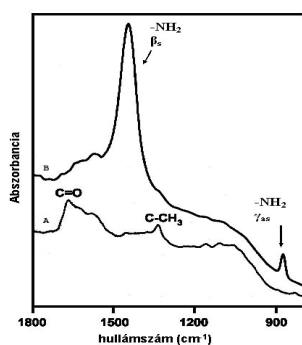
Az előállított szén nanocső/zeolit nanokompozitokban a zeolitokat MCM-41-el helyettesítve hasonló típusú és karakterisztikájú anyagokat nyerhetünk^{S296}.

5.2.5. Szén nanocsövek módosítása

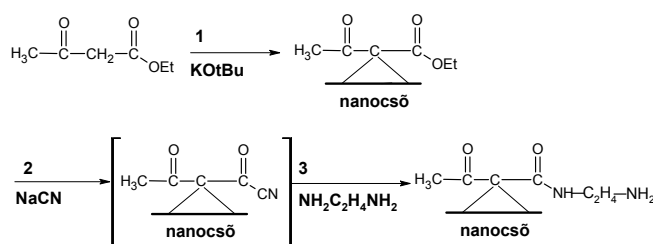
Ha abból indulunk ki, hogy a „tökéletes” szén nanocsövek hengerré feltekert grafitcsövekből épülnek fel, és felületük hibahelyektől mentes, akkor egy nagyon kompakt és inert anyagot kell elképzelnünk. A nanocsövek kémiai funkcionálásának célja az, hogy a csövek felületére olyan aktív csoportokat tartalmazó vegyületeket építsünk, amelyek további reakciókba vihetők a módosított csövek későbbi felhasználása esetén (például polimer/nanocső kompozitok előállításában). Ehhez előzetes kísérleteket végeztünk felületi aminocsoport kialakítása céljából, amihez két reakciósort használtunk fel. Ezeket a következőkben mutatjuk be. A második reakciót ezek mellett alkalmasnak találtuk arra is, hogy nanocsöveket kössünk össze egymással, mely elágazások fontos szerephez juthatnak a jövő nanotechnológiájában, illetve a nanocsövek polimerek erősítőanyagaként való alkalmazásában is jelentős lehet.

5.2.5.1. Szén nanocsövek kémiai funkcionálálása

A nanocsövekhez az első lépésben kapcsolt etil-acetoacetát észtercsoportjának aminolízisével sikerült előállítanunk aminocsoportot tartalmazó funkcionizált nanocsöveket. A mintáról a reakció különböző fázisában készített IR spektrumok a 73. ábrán láthatók. Az „A” spektrumon jól látszik az etil-acetoacetát 1675 cm⁻¹-nél jelentkező C=O csoportjára jellemző rezgés, illetve a metilcsoportok jelenlétére utaló sáv 1341 cm⁻¹-nél. Az aminolízis után felvett IR spektrumon („B” spektrum) jól látható éles sávok a felületen képződött amidcsoportokhoz köthetők, és az őket lezáró –NH₂ jellemző rezgéseit mutatják. A kémiai reakció sémáját a 74. ábra mutatja be.



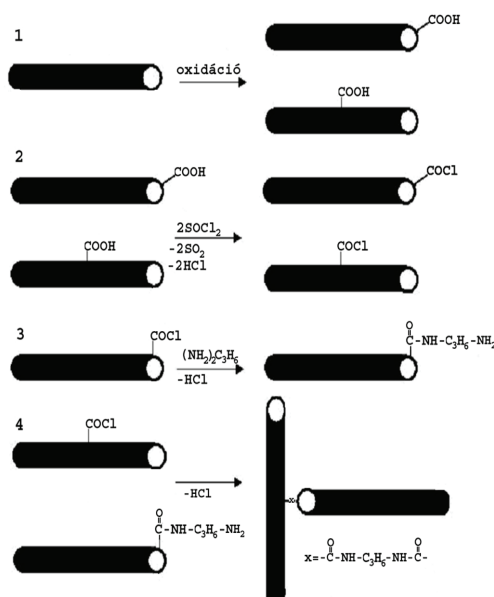
73. ábra. Az etil-acetoacetát észterrel (A), majd a diaminnal (B) reagáltatott nanocső IR spektruma



74. ábra. Szén nanocsővekhez kapcsolt etil-acetoacetát és észtercsoportjának aminolízise

A reakció első lépésében a kálium-*terc*-butilát hatására az etil-acetoacetát 2-es szénatomjáról leszakadnak az aktív hidrogének, majd egy ciklopropángyűrűt kialakítva hozzákapcsolódik a nanocső felületéhez. A második lépésben NaCN katalizátor jelenlétében egy olyan átmeneti termék jön létre, ami igen gyorsan reagál aminocsoportot tartalmazó vegyületekkel. Ez az átmeneti termék a reakció harmadik lépésében átalakul, és létrejön a felületi aminocsoportot tartalmazó végtermék.

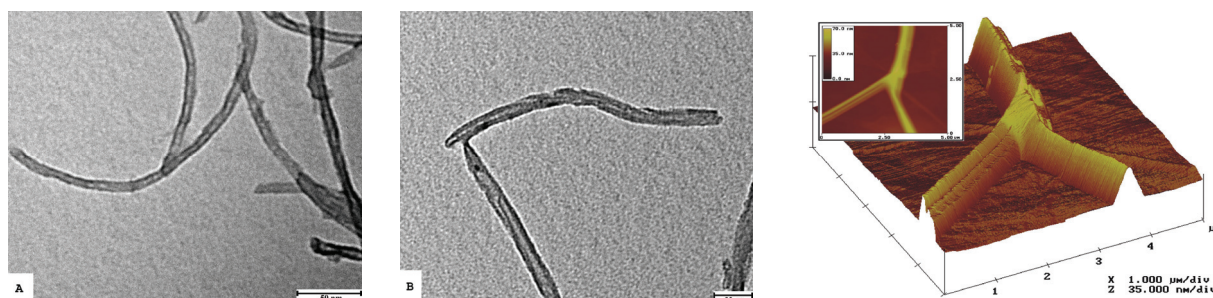
A következő kísérleteinkben kovalens kémiai kötésekkel kapcsoltunk össze szén nanocsöveket többlépéses folyamatokban. Az elágazások létrehozásának módszerét a 75. ábrán mutatjuk be. Attól függően, hogy milyen kapcsoló molekulát használtunk a reakció harmadik lépésében, nemcsak kettes, hanem hármas elágazásokat is létrehoztunk.



75. ábra. Szén nanocsövek közti elágazások kialakulásának sémája

A propán-1,3-diamin kapcsoló molekulával létrehozott kétagú elágazásokról készített TEM képek a 76. ábrán láthatók. Az összekötésben résztvevő funkciós csoportok helyétől függően különböző alakú elágazások alakulhatnak ki. A reakció első lépésének eredményeképpen karboxilcsoportok alakulnak ki a felületen, majd ezek a csoportok szulfonil-dikloriddal reagálva átalakulnak klórkarbonil-csoportokká HCl és SO₂ molekula képződése közben. A klórkarbonil-csoportok könnyen reakcióba lépnek aminokkal, illetve diaminovegyületekkel; a reakció harmadik lépésében a propán-1,3-diamin aminocsoportja egy HCl molekula leszakadása mellett reagál a nanocső klórkarbonil-csoportjához egy amidkötésen keresztül. Mivel a molekula tartalmaz egy másik NH₂-csoportot is, lehetővé válik, hogy két

nanocső összekapcsolódják $\text{--C(O)HNC}_3\text{H}_6\text{NHC(O)--}$ csoporton keresztül, amint azt az utolsó, negyedik lépés mutatja (75. ábra).

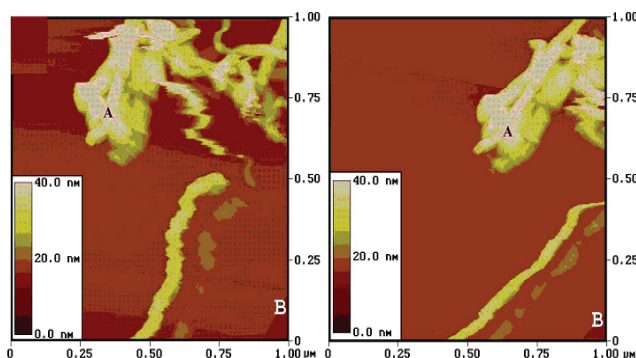


76. ábra. Kémiai úton kialakított elágazások (A-B) TEM és (C) STM felvételei

Az előbbieket során bemutatott séma a nanocsöveket, amelyek nagyságukból következően nagyon sok atomot tartalmaznak, egy molekulának tekinti. Ezért kell hangsúlyozni a séma elméleti, jelentősen egyszerűsített voltát. A reakcióban a valóságban reális méretű molekulák például propán-1,3-diamin reagálnak a szén nanocsővel, mint óriásmolekulával. A méretbeli különbségek abban az esetben is jelentősek maradnak, ha a kapcsoló ágens módosított oligonukleotid, amely a propán-1,3-diaminnál sokkal több, de „megszámlálható” atomból áll.

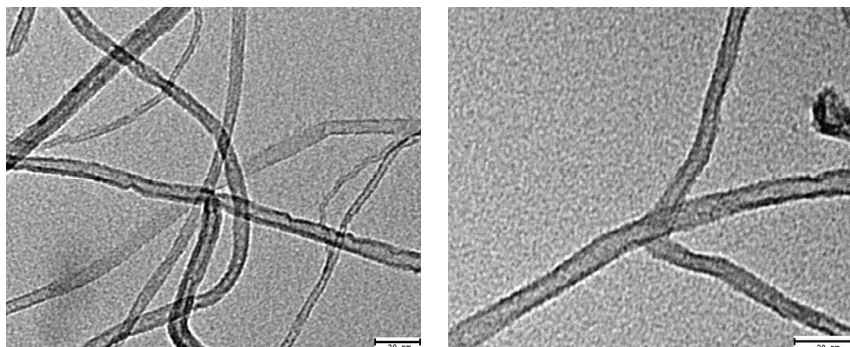
A séma egy másik oldalról nézve is egyszerűsített: a szén nanocsővön egy funkciós csoport kiépítését írja le, holott tudjuk, hogy a nanocső külső héjain lévő hibahelyek valamilyen funkciós csoporttal (--OH , --CO , --COOH) zárulnak, továbbá a nyitott csővégeken „hemzsegek” az ilyen jellegű funkciós csoportok. Mivel a csoportok eloszlása nem egyenletes, feltételezhető, hogy egy aminálási reakció eredményeként funkciós csoportokból ($\text{--C(O)NH(CH}_2\text{)}_n\text{NH}_2$) álló szigetek alakulnak ki, és ezek vesznek részt a további átalakulásokban. Ha az így kialakított funkciós csoportokon keresztül nanocső elágazásokat szeretnénk létrehozni, mindenképpen figyelembe kell venni, hogy a kémiai reakció, például egy --COOH funkciós csoportot a csővégeken tartalmazó nanocső és egy --NH_2 funkcionizált cső között nem egyszeri, hanem többszörös kötések kialakulásával megy végbe. A séma azonban alkalmas az elágazások képződési mechanizmusának bemutatására.

Az elektronmikroszkópos analízis során felmerült az a kérdés is, hogy az összekapcsoltnak tűnő csövek csak érintkeznek egymással, azaz köztük csak fizikai erők hatnak, vagy kémiai kapcsolat van közöttük. Ezt a felvetést konszekutív STM vizsgálatokkal sikerült tisztáznunk, melyek során a mikroszkóp tűjének hegyével megpróbáltuk elmozdítani egymástól az összekapcsolt csöveket (77. ábra). A felvételek a felület ugyanazon részéről készültek a vizsgálat előtt, illetve után. Jól látszik, hogy a vizsgált rész együtt mozgott a külső erő hatására anélkül, hogy a „gombolyagban” lévő nanocsövek egymáshoz viszonyított helyzete jelentős mértékben megváltozott volna. Ebből azt a következtetést vontuk le, hogy a csövek elsődleges kémiai kötőerők által vannak egymáshoz kapcsolva.



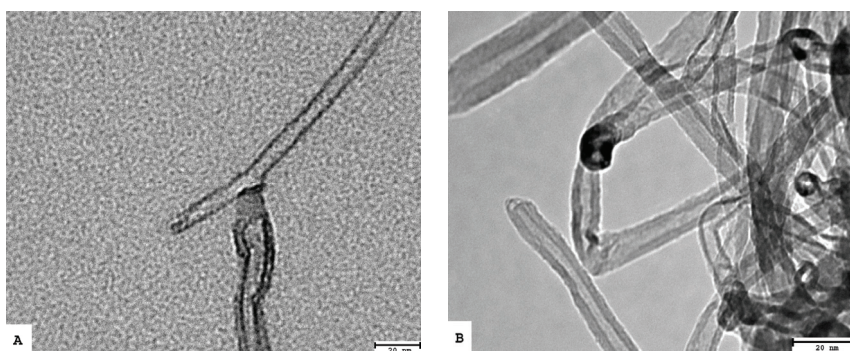
77. ábra. STM képek az elágazás tüvel történő mozgatásáról: **B:** a felületet, amin a kísérlet történt, **A:** az összekapcsolt nanocső gombolyag, ami együtt mozgott a „lökdösés” hatására

Ahogy említettük, a csatoló molekula célszerű megválasztásával nemcsak két, hanem több nanocsövet is összeköthetünk. A **78.** ábra olyan hármas elágazásokról készült elektronmikroszkópos képeket mutat be, amelyeket a három aminocsoportot tartalmazó melamin ($C_3N_3(NH_2)_3$), mint csatoló molekula felhasználásával állítottunk elő.



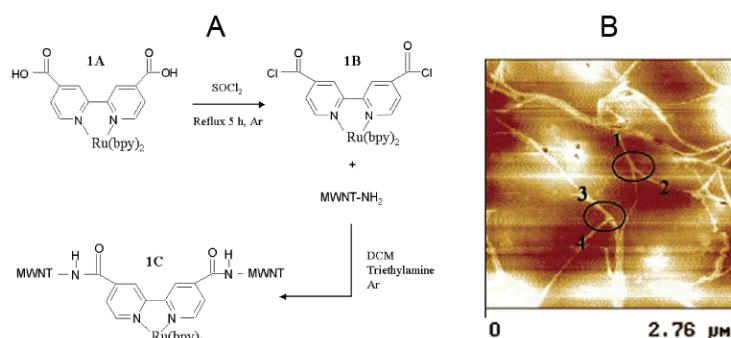
78. ábra. TEM képek a nanocsövek közötti hármas elágazásokról

Mivel az eddig használt kapcsoló reagens mérete és a csövek átmérőjének nagysága közti különbség szterikus gátlásként hat a csövek összekapcsolódására, lecsökkentve ezzel az elágazások létrejöttének valószínűségét, megpróbáltuk egy hosszabb csatoló molekulán keresztül megvalósítani két, illetve három cső összekapcsolását. A 3'-as és az 5'-ös terminálisán aminocsoporttal funkcionizált oligonukleotidot csatoló ágensként felhasználva azt tapasztaltuk, hogy az összekapcsolódás után a csövek jóval messzebb fekszenek egymástól, mint amikor kisebb molekulát használtunk fel kapcsolásukhoz. Jól kivehető a **79/A** ábra elektronmikroszkópos képén a két cső között elhelyezkedő nagyméretű csatoló molekula. Hármas elágazásokat kaptunk a melaminhoz kapcsolt oligonukleotid csatoló molekula felhasználásával, amely elágazások elektronmikroszkópos képét a **79/B** ábrán látjuk.



79. ábra. TEM képek oligonukleotiddal összekötött (A) kettes, és (B) hármas elágazásról

Kidolgoztunk egy másik érdekes eljárást is a többfalú szén nanocsövek funkcionizálására, illetve összekötésére^{S297}. A módszer egy Ru-komplex^{298,299} funkcionizálásával indul, mikor is a $-COOH$ -csoportokat $SOCl_2$ -dal savkloriddá alakítjuk. Ezután ezzel a funkcionizált komplexszel az előzőleg NH_2 -csoportokkal funkcionizált többfalú szén nanocsöveket összekötjük. A módszer sematikus bemutatása, illetve a nanocső halmazokról készített AFM kép a **80.** ábrán látható.

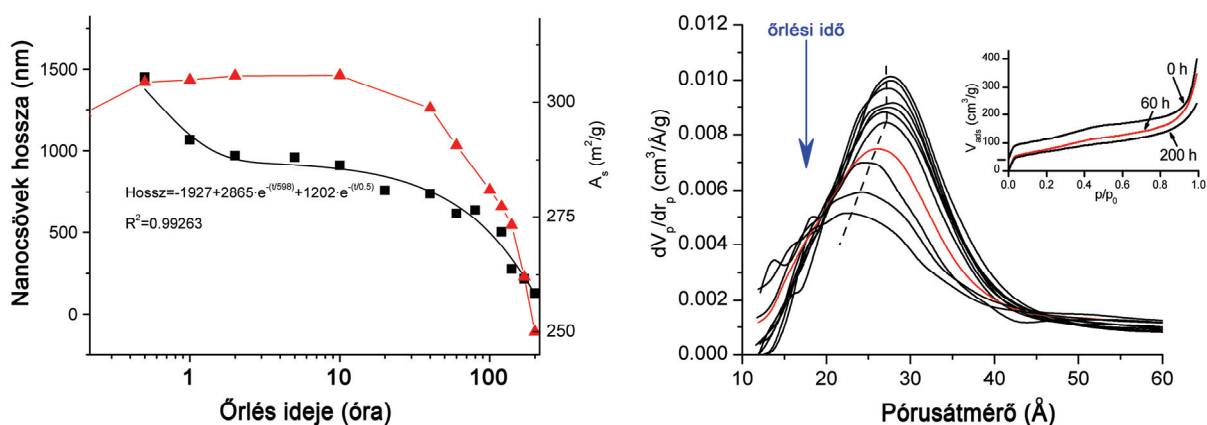


80. ábra. $[Ru(4,4'$ -dikarboxi- $2,2'$ -bipiridin)($2,2'$ -bipiridin) $](PF_6)_2$ komplexszel összekötött többfalú szén nanocsövek; (A) a módszer sematikus bemutatása, (B) nanocső halmaz AFM képe^{S297}

Összefoglalásként elmondhatjuk, hogy többlépéses reakciók kidolgozásával sikerült kettes, illetve hármas elágazásokat előállítanunk többfalú szén nanocsövekből. STM és AFM vizsgálatokkal bebizonyítottuk, hogy a csövek nemcsak fizikailag érintkeznek egymás felületével, hanem kémiai kötésekén keresztül kapcsolódnak egymáshoz. A nanocsövek és a kapcsoló molekulák (propán-1,3-diamin, melamin) méretbeli különbsége nehezítette az elágazások kialakulását, de nagyméretű csatoló molekulák alkalmazásával, mint például a módosított oligonukleotidok, sikerült kiküszöbölnünk ezt a szterikus gátlást.

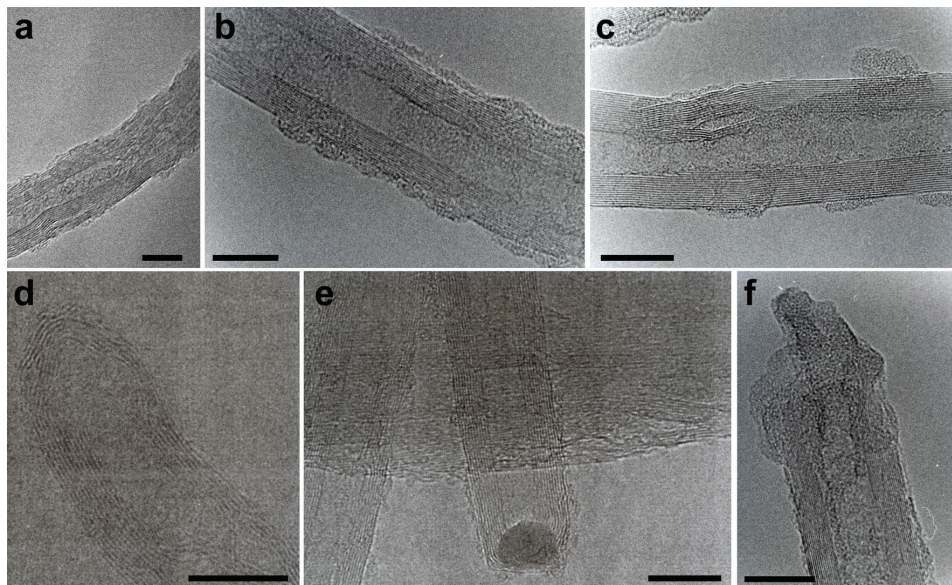
5.2.5.2. Szén nanocsövek mechanikai módosítása

A CCVD technikával általunk előállított szén nanocsövek hossza a mikrométeres nagyságrendbe esik, és nagyon változó értéket mutat akár egy mintán belül is. Célul tűztük ki, hogy egyforma hosszú nanocsöveket hozzunk létre, amihez a szén nanocsöveket golyósmalomban törtük. Mint az a **81.** ábrán jól látszik, a törés következtében a nanocsövek hossza 200-300 nm-re csökkent^{S300,S301,S302}, azaz a hossz/átmérő arányuk ~ 10 körüli érték lett, ami egy nagyságrenddel kisebb érték, mint a kiindulási anyagé volt. Vizsgáltuk a nanocsövek hosszát az idő függvényében, és arra jutottunk, hogy az első két órában a csövek hossza mikrométeresre csökken, majd egy hosszabb periódusban nem változik jelentősen, és végül 40-50 óra után kezd újra csökkenni. A minták nitrogénadszorpció jellemzői alapján szintén arra a következtetésre juthatunk, hogy a komolyabb változás a szerkezetben 40-50 óra után következik be (**81.** ábra).



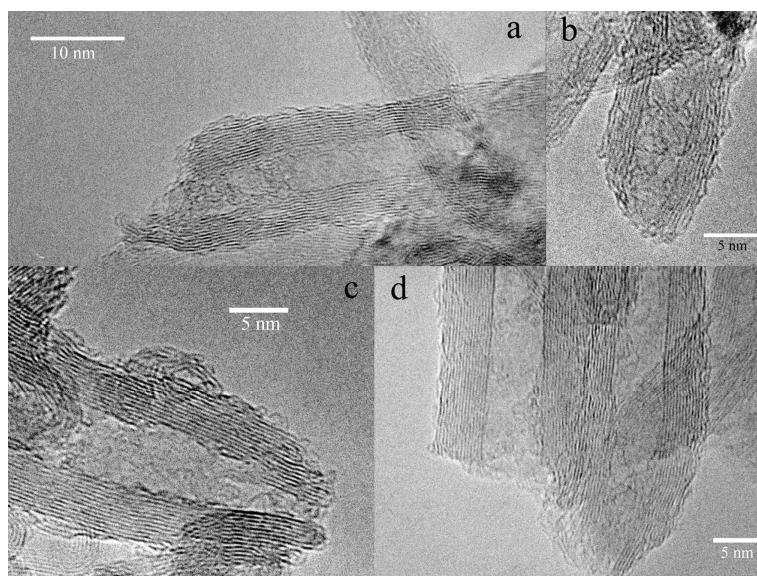
81. ábra. Tört nanocső minták hosszának, fajlagos felületének és pórusméretének változása az őrlési idő függvényében

Az közismert, hogy a CCVD-vel előállított, megfelelően grafitizált többfalú szén nanocsövek végei zártak, és kémiai reakció – praktikusan oxidáció – szükséges a felnyitásukhoz. Kíváncsiak voltunk, hogy egyszerű mechanikai erőhatással, esetünkben golyósmalomban való őrléssel hogyan módosulnak a nanocsövek végei. A 82. ábrán mutatjuk be az őrlés előtti állapotot. A szén nanocsövek megfelelően grafitizáltak, néhol vékony amorf szén réteg van a külső felületükön, és jól láthatóak a lezárt csővégek is.



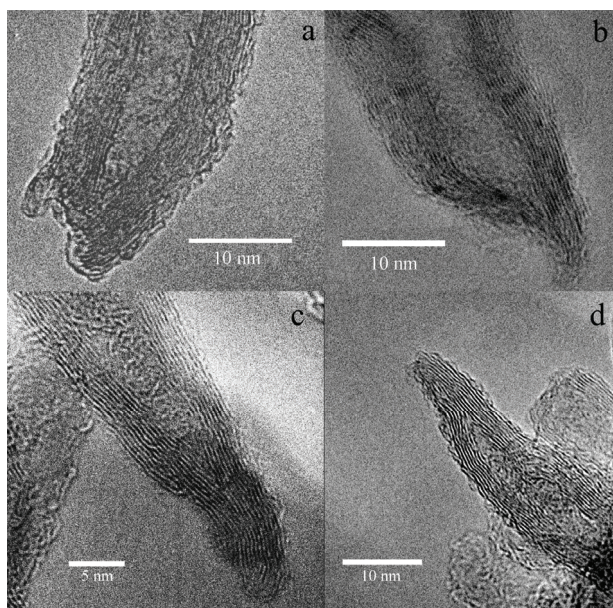
82. ábra. Szén nanocsövek tipikus nagyfelbontású TEM képei őrlés előtt

Golyósmalomban történt őrlés után a nanocsövek hossza jelentősen csökkent, azaz a hosszú csövek feldarabolódtak, és rövid csövek jöttek létre. Kétféle csővéget – nyitott és zárt – tudunk megkülönböztetni a nagyfelbontású TEM felvételek alapján^{S303} (83. és 84. ábra). Ami mindenképpen meglepő volt az az, hogy a csövek végei a legtöbb esetben aszimmetrikusak voltak, ami jól látható például a 83/a ábrán, ahol a cső alsó része 7-8 nm-el hosszabb, mint a felső. Természetesen nem minden csővég volt aszimmetrikus, az 83/d ábrán egy szimmetrikus csővég TEM képét mutatjuk be.

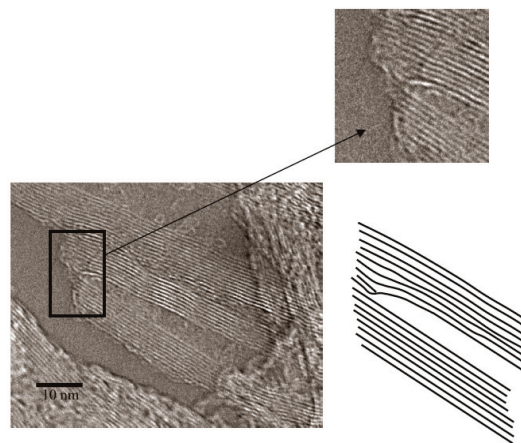


83. ábra. Szén nanocsövek tipikus nagyfelbontású TEM képei őrlés után; (a-b) aszimmetrikus, nem ellapult nanocső végek, (c) szimmetrikus, részben ellapult nanocső vég, (d) nem ellapult szimmetrikus nanocső vég^{S303}

A zárt nanocső végeket tovább vizsgálva érdekes dolgokat vettünk észre. Ahogy azt a **84.** ábra is mutatja, kétféle zárt csővéget tudunk megkülönböztetni: az egyik esetben a nanocső végén a falak a középpont felé konvergálnak (**83/a.** ábra és **84.** ábra), a másik esetben azonban (**84/b,c,d** ábra) a nanocső egyik oldala tulajdonképpen ráhajlik a másikra, hasonlóan egy puha anyagú, nyújtható cső elszakításakor kapott csővégre.



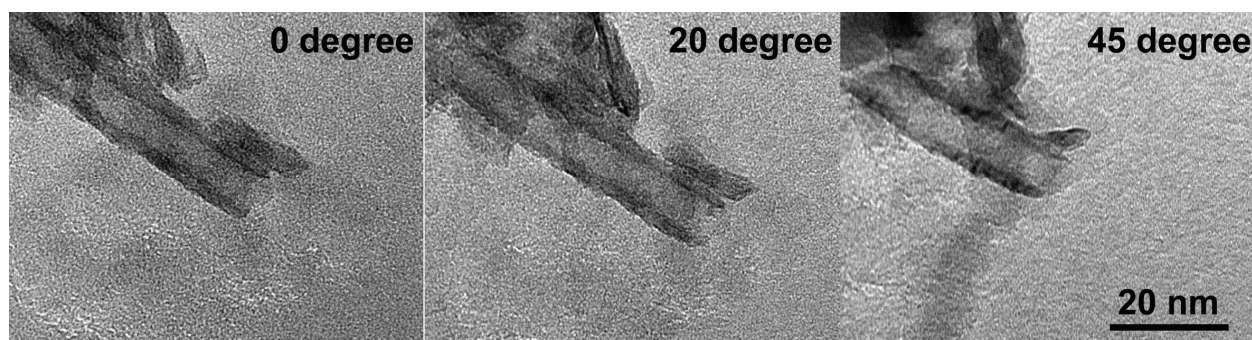
84. ábra. Őrlés során keletkező aszimmetrikus, ellaposult nanocső végek tipikus nagyfelbontású TEM képei^{S303}



85. ábra. Ellaposodott végű szén nanocső szerkezetének nagyfelbontású TEM képe – jól látható a legbelső cylinder összeomlása^{S303}

Előfordulhat az is, hogy csak a nanocső középső falai károsodnak jelentősen a törés során. Ilyenkor a nanocső a vége felé ellaposodik, és egy adott pontot elérve a belső cylinder falai olyan közel kerülnek egymáshoz, hogy megtörténik az összeomlás (**85.** ábra).

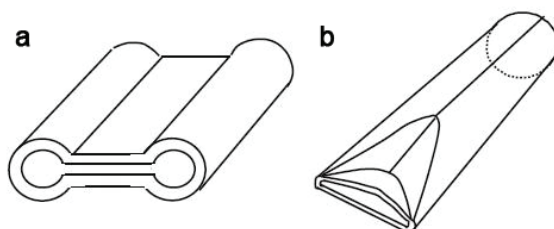
A TEM felvételek analízise során felmerült a kérdés, hogy mivel az elektronmikroszkóp csak egy irányból mutatja az objektumokat, nem lehetséges-e, hogy az általunk jóval kisebb számban megfigyelt szimmetrikus csővégek nem is léteznek, hanem azok is aszimmetrikusak, csak nem a megfelelő irányból nézzük őket. Ennek a hatásnak a kiküszöbölésére olyan vizsgálatokat végeztünk el, amikor ráfókuszáltunk egy általunk szimmetrikus csővégnak vélt objektumra, és különböző szögekben megdöntöttük a mintatartót. Ahogy az a **86.** ábrán látható, ezzel a vizsgálattal bebizonyítottuk, hogy tényleg léteznek szimmetrikus nyitott csővégek.



86. ábra. Szimmetrikus végű többfalú szén nanocső forgatásos TEM vizsgálata^{S303}

Számos kutatócsoport vizsgálta a szén nanocsövek különböző hatások által kiváltott deformációját, például van der Waals kölcsönhatás szomszédos nanocsövek atomjai között³⁰⁴, vagy nanocső felület között³⁰⁵, sőt teljesen összeomlott szén nanocsöveket is bemutattak³⁰⁶, és

vizsgálták azok szerkezetét és stabilitását elméleti³⁰⁷ és gyakorlati³⁰⁸ módszerekkel. Megállapították, hogy ideális szén nanocsövek esetén a szerkezet összeomlása után a stabilis szerkezet egy „súlyzószzerű” keresztmetszetű objektum lenne a grafitlapok közötti van der Waals kölcsönhatás miatt (87/a ábra). A mi vizsgálataink azonban azt mutatták, hogy az általunk megfigyelt csővégek (87/b ábra) nagyon is stabilak, akár 12 hónap elteltével is változatlan a szerkezetük. Ez azzal magyarázható, hogy a szén nanocsövek szerkezete megfelelően flexibilis ahhoz, hogy a csövek legvégén lévő, energetikailag nem kedvezményezett szerkezetet stabilan megmarad hasson. Ha nem így lenne, akkor a szintén bemutatott zipzár effektus^{306,309} miatt a nanocső egész szerkezete összeomlana.



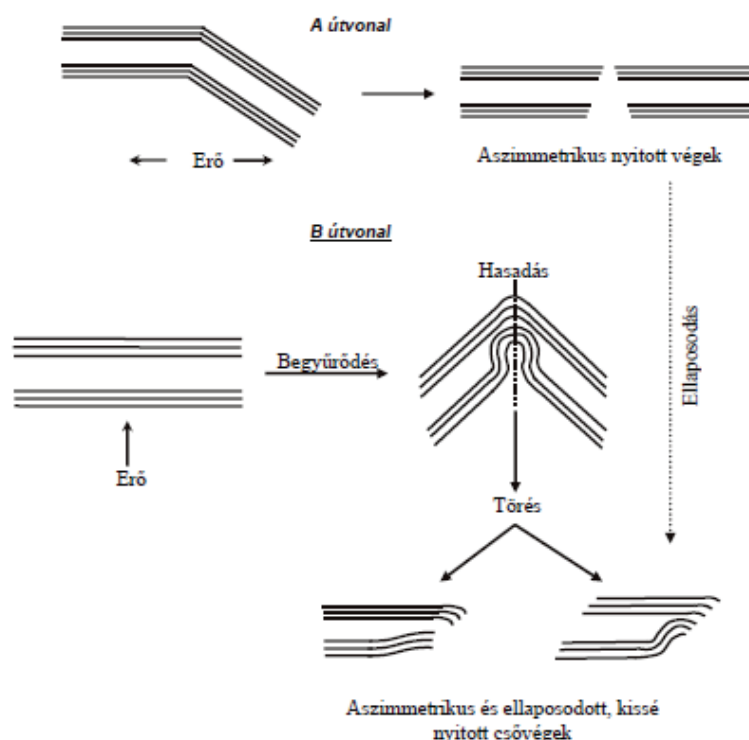
87. ábra. Többfalú szén nanocső vég sematikus ábrázolása; (a) összenyomott vég idealizált keresztmetszete^{310,307}, (b) általunk megfigyelt vég³⁰³

A fenti gondolatmenet a stabilitásról és szerkezet összeomlásról egyébként azt is jól mutatja, hogy mik a hátrányai a golyósmalomban történő kezelésnek. Megfelelő idejű kezeléssel rövid, könnyen kezelhető nanocsöveket kaphatunk, a túl hosszú idejű törés viszont teljesen amorf mintát eredményez.

Ha magyarázni szeretnénk a nanocsövek törését, figyelembe kell vennünk azt, hogy bár a golyósmalomban akár 2-6 GPa nyomás is elérhető a golyók ütközésekor³¹¹, a nanocsövek direkt töréséhez ez nem elég³¹². A nanocsövekre ható közvetlen axiális erőhatás a leggyengébb kölcsönhatás megszűnését eredményezi, ami nem töréshez, hanem a nanocsövek különálló cilindreinek teleszkópos kihúzóódásához vezet^{313,314,315}.

Az általunk javasolt mechanizmus a szén nanocsövek törésére két alapvetően különböző lehetőséget vázol fel (88. ábra). Azt tudjuk, hogy a CCVD módszerrel előállított többfalú szén nanocsövek ugyan megfelelően grafitizáltak, de jócskán tartalmaznak defekteket, hibahelyeket, ahol a szerkezet jóval gyengébb. Ha ezeken a hibahelyeken alkalmazunk erőhatást, a csövek egyszerűen eltörnek, és szimmetrikus, vagy csak kissé aszimmetrikus, nyitott csővégeket kapunk (88. ábra A útvonal). Feltételezhető, hogy ezek az aszimmetrikus, nyitott csővégek további erőhatás esetén bezáródhatnak.

Ha az erőhatás a nanocső egy jól grafitizált pontján történik, akkor a nanocső meghajlik, majd komolyabb erő hatására begyűrődik, ún. hurok alakul ki³¹⁶, és a szerkezetben a feszültség a hurok közepén koncentrálódik. Mivel ez a szerkezeti feszültség jelentősen gyengíti az anyagot, a nanocsövek eltörnek, ami aszimmetrikus, ellaposodott csővégeket eredményez (88. ábra B útvonal).

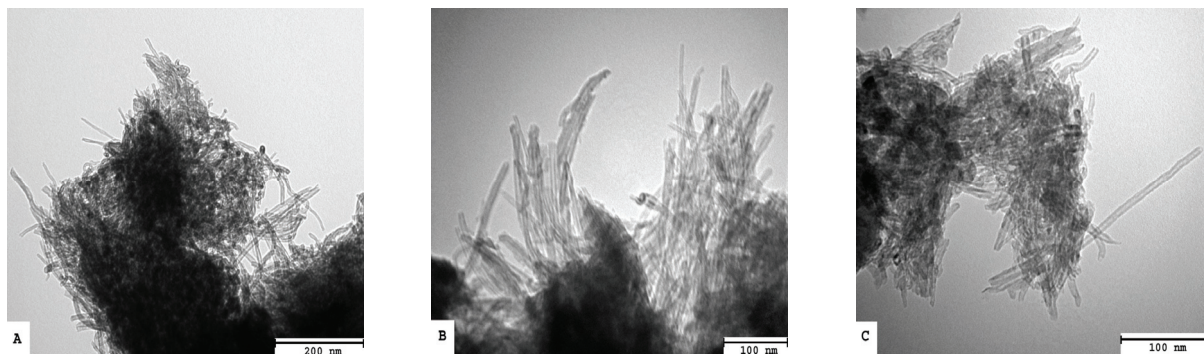


88. ábra. Javasolt mechanizmus a szén nanocsövek törésére, különös tekintettel a törés során létrejövő csővégek szerkezetére^{S303}

5.2.5.3. Szén nanocsövek mechanokémiai funkcionálizálása

A szén nanocsövek mechanokémiai funkcionálásán egy olyan módszer alkalmazását értjük, aminek segítségével mechanikailag módosítjuk a nanocsöveket, és a módosítás közben jelenlévő reaktív anyagok kémiai erőkkel megkötődnek azok felületén, az átalakítás során létrejött hibahelyeken, illetve csővégeken.

A kísérleteket egy speciálisan erre a célra átalakított golyósmalomban, reaktív gázok jelenlétében végeztük el^{S317}. A **89. ábra** tartalmazza a különböző atmoszférában tört többfalú nanocsövekről készült elektronmikroszkópos felvételeket. A képeken jól látható, hogy a törés következtében a nanocsövek hossza mindegyik esetben 200-300 nm-re csökkent, azaz a törés hatékonyságára nem volt hatással az, hogy milyen gázatmoszférában (Cl_2 , COCl_2 , NH_3 , CH_3SH , CO) végeztük a törést.



89. ábra. TEM képek (A) Cl_2 , (B) COCl_2 és (C) NH_3 jelenlétében tört nanocsövekről^{S318}

A kiindulási és a golyósmalomban tört nanocsöveket különböző módszerekkel analizáltuk. A végeredményül kapott fajlagos felületi értékeket, a jellemző pórusugár értékeket, a kialakult funkciós csoportokat és a rájuk jellemző IR elnyelési sávok helyét, illetve az XPS

mérésekből számított kötési energiákat a **13.** táblázat tartalmazza. Jól látható, hogy a tiszta nanocső fajlagos felülete ($250 \text{ m}^2/\text{g}$) jelentősen megnövekedett a különböző töréses kezelések után. Ez annak köszönhető, hogy a kezelések következtében a csővégek felnyíltak, és a nanocsövek belső felülete is hozzáférhetővé vált a nitrogénmolekulák számára.

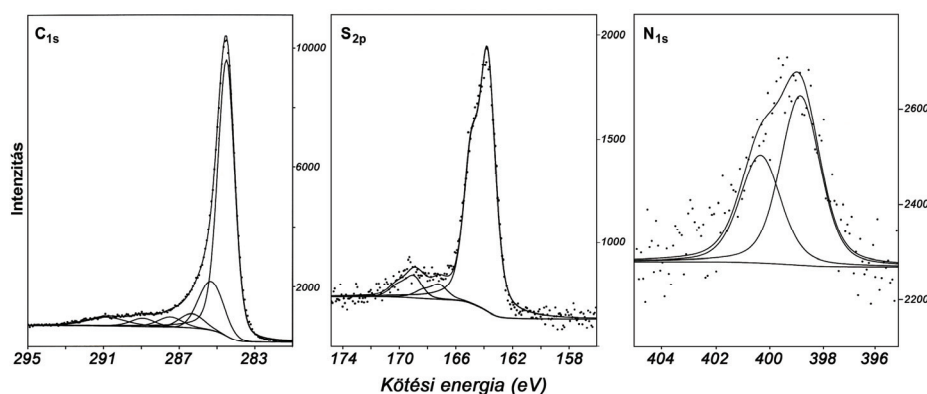
13. táblázat. A kiindulási és a különbözőképpen kezelt nanocsövek jellemzői

minta	reaktáns	$a_s (\text{m}^2/\text{g})$	funkciós csoport	IR sáv (cm^{-1})	kötési energia (eV)
alap	-	254	-	-	-
tört	levegő	290	-OH, -COOH	1675	-
tört	Cl_2	292	-Cl	-	199,9
tört	COCl_2	278	-COCl	1785	198,1
tört	NH_3	276	$-\text{NH}_2$	1460, 1276, 885	398,8, 400,3
tört	CH_3SH	294	$\text{CH}_3\text{S}-$	615	163,7
tört	CO	283	$=\text{CO}$	1675	532,5

A számított pórusméretek a kiindulási anyag kivételével $\sim 2,0 \text{ nm}$ értéknek adódtak, függetlenül a törés közben használt reaktánstól. Ez, valamint a fajlagos felület növekedése arra mutat, hogy a különböző gázokban tört nanocsövek nitrogénadszorpciós tulajdonságaira az alkalmazott reaktáns minősége nem volt befolyással.

A minták IR spektroszkópiás analízise bizonyította a törés közben kialakuló funkciós csoportok jelenlétét. A **13.** táblázatban bemutatott abszorpciós sávok a következő funkciós csoportok jelenlétéhez köthetők: $-\text{NH}_2$ (δ_{s,NH_2} szimmetrikus síkban deformációs rezgés 1460 , $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ 1276 , δ_{as,NH_2} aszimmetrikus síkra merőleges deformációs rezgés 885 cm^{-1}), $-\text{SCH}_3$ ($\nu_{\text{C}-\text{S}}$ 615 cm^{-1}), $-\text{COCl}$ ($\nu_{\text{C}=\text{O}(\text{Cl})}$ 1785 cm^{-1}) és $=\text{CO}$ ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 1675 cm^{-1}).

XPS mérésekkel is alátámasztottuk a különböző funkciós csoportok jelenlétét a nanocsövek felületén (**90.** ábra).

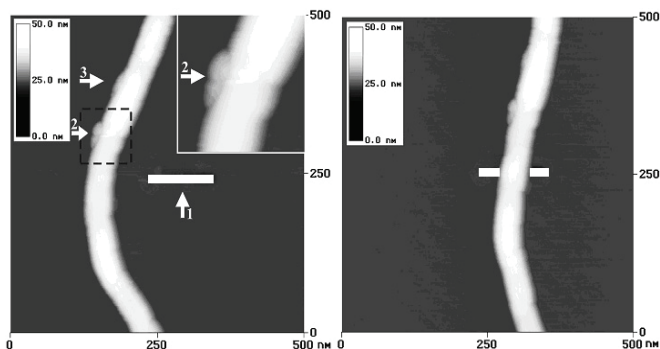


90. ábra. Az NH_3 -ban tört nanocső-minta XP spektruma a C_{1s} kötési energia tartományban, a CH_3SH -ban tört nanocső-minta XP spektruma az S_{2p} kötési energia tartományban és az NH_3 -ban tört nanocső-minta XP spektruma az N_{1s} kötési energia tartományban

Az NH_3 jelenlétében tört nanocső minta C_{1s} XP spektruma hat sávra bontható. Az első csúcs $284,5 (\pm 0,1) \text{ eV}$ -nál található, és az sp^2 -hibridállapotú szénatomokat, valamint a hidrogénhez kötött szénatomokat jelzi. A következő, $285,1 (\pm 0,1) \text{ eV}$ -nál lévő, az sp^3 -hibridállapotú szénatomok jelenlétére utal. A $286,1 (\pm 0,2) \text{ eV}$ -, $287,4 (\pm 0,2) \text{ eV}$ - és a $289,0 (\pm 0,1) \text{ eV}$ -nál jelentkező csúcsok rendre az egyszeres kötéssel oxigénhez kötött (például alkohol, éter), a kétszeres kötéssel oxigénhez kötött (például keton, aldehid, amid) és a két oxigénhez kötött (például észter, karbonsav) szénatomok jelenlétét mutatják. Szintén sp^2 -hibridállapotú szénatomokra utal a $291,0 (\pm 0,1) \text{ eV}$ -nál található csúcs.

Ugyanezen minta N_{1s} XP spektrumában észlelhető, $398,8$ és $400,3 \text{ eV}$ -nál lévő csúcsok bizonyítják, hogy az NH_3 -ban való törés eredményeképp amino- és amidocsoportok kötődnek

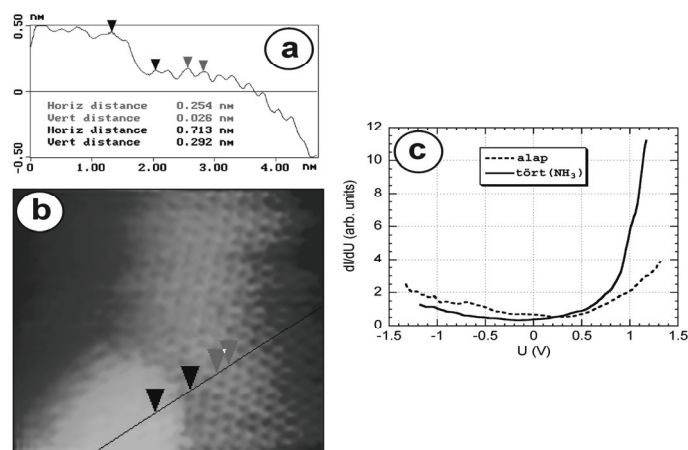
meg a felületen. Az HSCH_3 -ban tört minta S_{2p} XP spektrumán $163,6 (\pm 0,2)$ eV-nál látható csúcs szolgáltat egyértelmű bizonyítékot arra, hogy a termékül kapott nanocső felülete kéntartalmú csoportokkal borított. Az NH_3 -ban tört minta atom- és elektronszerkezetének további elemzésére STM, illetve STS méréseket végeztünk (91. ábra).



91. ábra. Az NH_3 -ban tört nanocső két egymást követő állapotáról felvett STM kép. A vízszintes nyilak a funkciós csoportokból kialakult „szigeteket”, a függőleges nyíl a felületbe vágott jelzést mutatja

Az STM képeken megfigyelhető, hogy a nanocsövek felületén a funkciós csoportok „szigeteket” alkotnak, azaz nem egyedi funkciós csoportok, hanem csoportok összessége képződik egy adott helyen a funkcionálizálás során. Ezek a „szigetek” meggátolják a nanocsöveket abban, hogy elég közel kerüljenek az analízis során a felülethez, és van der Waals kötéseket alakítsanak ki vele. Ezáltal, mint a képeken is látszik, a nanocsövek a mikroszkóp tűjének hatására elmozdulhatnak az analízis alatt, ami megnehezítette a vizsgálatukat.

A 92. ábrán látható STM képen az egyenes vonal mentén megmértük a nanocső magasságát (92/a ábra), és azt tapasztaltuk, hogy a fentebb említett „szigetek” magassága megközelíti a $0,3 \text{ nm}$ -t. Az is kivehető az STM képből, hogy a szigetszerű képződmények ténylegesen is lefednek nagy koncentrációban hibahelyeket tartalmazó felületi részeket, megszakítva ezzel a nanocső hibahelytől mentes jól ismert hexagonális atomi szerkezetét. A minta elektronszerkezetének pásztázó alagútspektroszkópiás (STS) vizsgálatából kitűnik (92/c. ábra), hogy a funkcionálizált nanocső szimmetrikus állapotsűrűség eloszlást mutat a 0 V feszültségnél található Fermi-energia pozitív, illetve negatív oldalán, míg a funkciós csoportok hatására a Fermi-szint felett az állapotsűrűség nagymértékben megnő.



92. ábra. NH_3 -ban tört nanocső (b) STM képe, (a) a vonal mentén felvett magasság adatok, (c) a kiindulási, illetve a tört nanocső STS-sel felvett elektron állapotsűrűségi görbéi

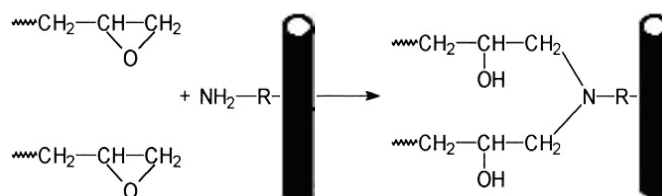
Összefoglalva elmondható^{S319}, hogy a nanocsövek golyósmalomban, különböző gázokban elvégzett törése azok egy lépésben bekövetkező rövidüléséhez és funkcionálizálásához

vezet. A csövek hasadása a már meglévő, illetve az aprítás közben keletkező hibahelyeken megy végbe. A törés következtében a C–C kötések felhasadnak, és az így keletkező gyökök a jelenlévő reaktív gázmolekulákkal reagálnak, kialakítva felületi funkciós csoportokat. Többféle technikát alkalmazva kimutattuk a funkciós csoportok jelenlétét, és azt is, hogy ezek nem egyedülállóan helyezkednek el a felületen, hanem „szigeteket” alkotva fednek le bizonyos részeket. Bebizonyítottuk, hogy a törés során alkalmazott gázok minősége nincs jelentős befolyással a képződő nanocsövek méretére és nitrogénadszorpciós tulajdonságaira.

5.2.6. Szén nanocsövek néhány felhasználási lehetősége

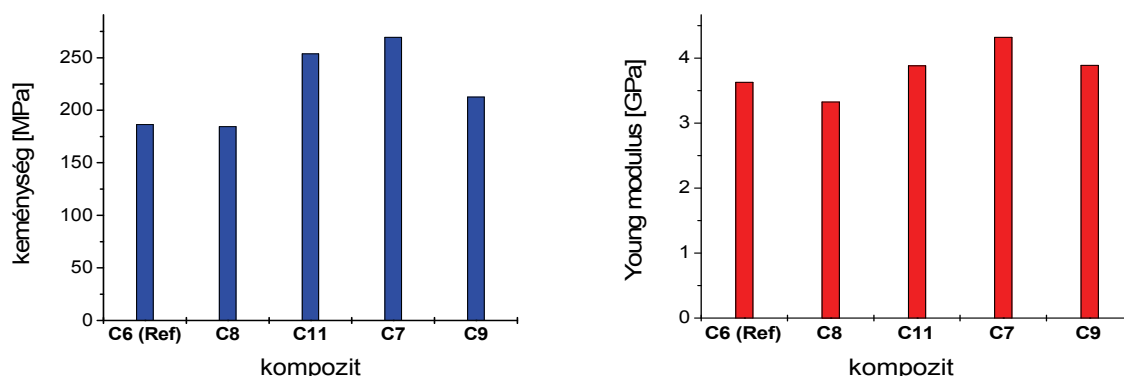
A szén nanocsövek egyik elterjedt felhasználási területe a polimer erősítő anyagként való alkalmazásuk, melyet rendkívül előnyös fizikai tulajdonságaiknak köszönhetnek. Jelen fejezetben a különböző polimer/nanocső kompozitok jellemző hővezetési, elektromos és mechanikai tulajdonságait mutatjuk be.

A nanocső/epoxi nanokompozitok előállításához először a szén nanocsöveket előkezeljük, mert feltételeztük, hogy a felületükön kialakított funkciós csoportok a polimerizáció alatt reakcióba tudnak lépni a monomerrel, és ezáltal azok kémiai kölcsönhatásba kerülnek. Az aminocsoportot tartalmazó szén nanocsövek és az epoxicsoprt között végbemenő reakció sémáját a 93. ábrán szemléltetjük.



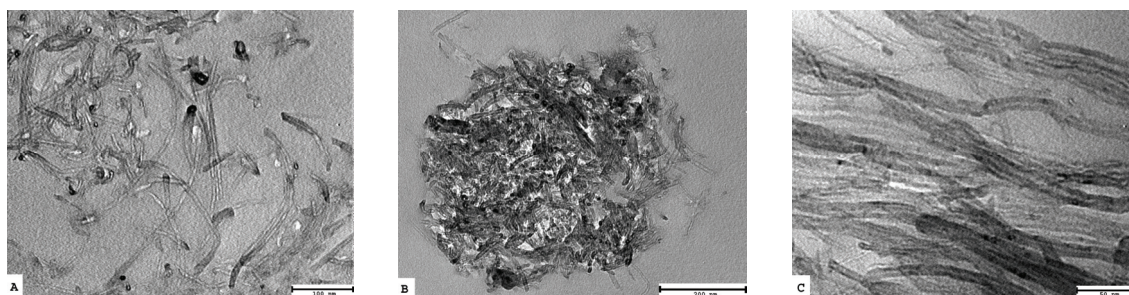
93. ábra. Aminocsoporttal funkcionáliszt nanocső és epoxicsoprtok közötti reakció sematikus bemutatása

Vizsgáltuk az egyes minták keménységét és Young-modulusát (94. ábra). Egyértelműen látszik, hogy a C7-tel jelzett minta volt a legkeményebb (269,3 MPa) és a legnagyobb Young-modulussal bíró (4,3 GPa) kompozit, melynek előállításához tisztított, nem funkcionáliszt nanocsövet használtunk 1 tömeg%-ban. A C8-al jelzett minta (három lépésben funkcionáliszt nanocsövet 1 tömeg%-ban tartalmazó kompozit) esetében mért értékek még a nanocsövet nem tartalmazó epoximátrix (C6 Ref.) keménységét (186,3 MPa), illetve Young-modulusát (3,6 GPa) sem haladták meg. A maradék két minta esetében, a funkcionáliszt és tört csövet 1 tömeg%-ban (C9), illetve 2 tömeg%-ban tartalmazó kompozitok (C11) keménysége növekedést mutatott az utóbbi javára, viszont a Young-modulusukban számottevő változást nem figyeltünk meg.



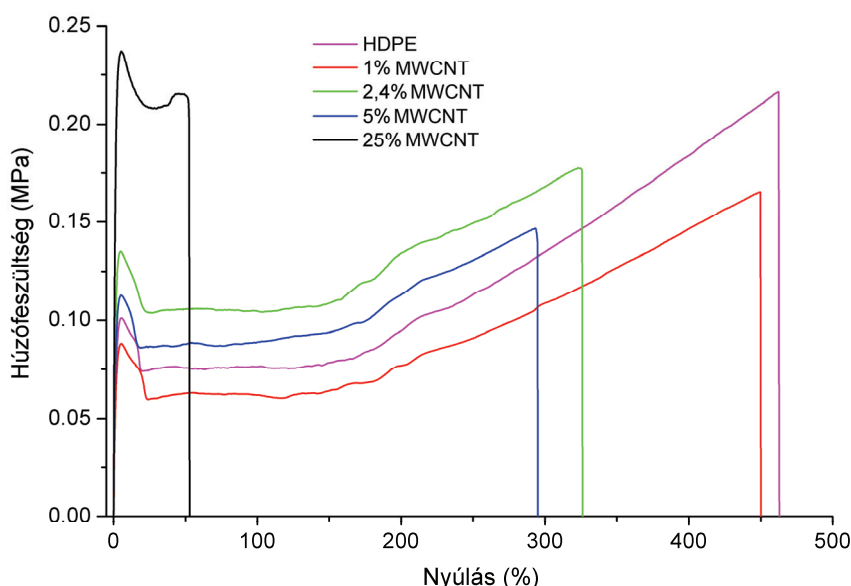
94. ábra. Epoxigyanta/szén nanocső kompozitok keménysége és Young-modulusa

A kapott adatokat azzal magyaráztuk, hogy a nem előkezelt, csupán tisztított nanocsövek közt nincsenek erős kölcsönhatások, így ezek szabadon mozoghatnak a monomerben a keverés alatt. A keverés idejének pontos megválasztásával jó diszperzitású kompozitot sikerült előállítanunk még viszonylag kis mennyiségű nanocső hozzáadásával is. A funkcionális hatására viszont a csövek közt erős kölcsönhatások alakultak ki, nagy részük összekapcsolódott egymással, aminek hatására nagy sűrűségű másodlagos szerkezeti egységek alakultak ki. Ezeket az összekapcsolt részeket nem tudtuk a keveréssel egymástól elszakítani, azaz nem sikerült a csöveket kellő mértékben diszpergálni a monomerben. TEM vizsgálatokkal bizonyítottuk a különböző minőségű csöveknek kompozitokban való diszperzítésára fentebb tett megállapításainkat (95. ábra). Az epoxi/nanocső nanokompozitok előállítására és jellemzésére tett kísérleteink összefoglalásaként elmondhatjuk, hogy a tisztított és nem előkezelt nanocsövet tartalmazó minták adták a legjobb eredményeket. A velük előállított minták keménysége 45 %-kal, a Young-modulusa pedig 19 %-kal nőtt meg a referenciaként használt epoxipolimeréhez képest.



95. ábra. (A) tisztított nanocsövet, (B) tört nanocsövet, és (C) kémiaiailag funkcionizált és tört nanocsövet 1 tömeg%-ban tartalmazó epoxi/nanocső nanokompozitok TEM felvételei

A következőkben a Brabender plasztográffal előállított, eltérő töltőanyag mennyiséget tartalmazó MWCNT/HDPE nanokompozitok mechanikai tulajdonságait ismertetjük. A húzóvizsgálatok során kapott jellegzetes szakítógörbéket a 96. ábrán mutatjuk be.



96. ábra. MWCNT/HDPE nanokompozitok jellegzetes szakítógörbéi

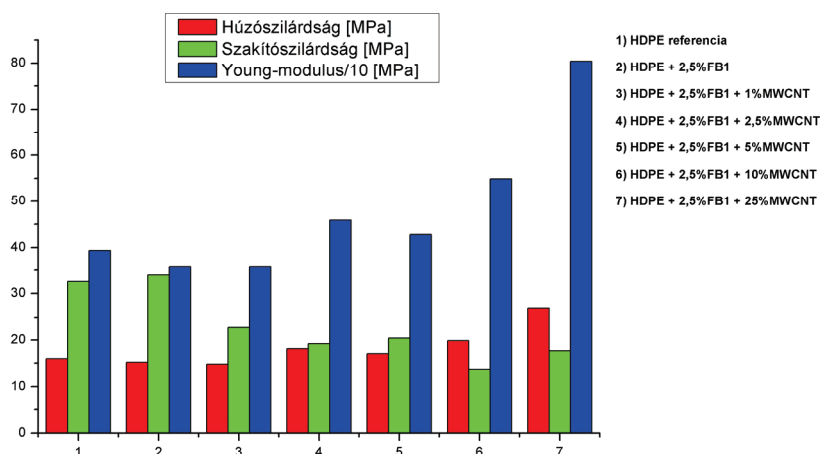
A 14. táblázatban a 96. ábra szakítógörbéiből származtatott jellemzőket tüntettük fel. Növekvő töltőanyag-tartalom hatására a folyáshatárhoz tartozó húzószilárdság és a Young modulus nő, míg a szakítószilárdság csökkenő tendenciát mutat. Gazdaságossági szempontból

igen magas, 25 tömeg% nanocső tartalmú kompozit esetében a folyáshatárhoz tartozó húzószilárdság és a Young modulus rendre 70 % és 100 % növekedést mutatott az eredeti polimerhez képest, ezzel szemben a szakítószilárdságban 45 % csökkenés jelentkezett (97. ábra).

14. táblázat. CNT/HDPE nanokompozitok jellemzői

Minta	Húzó- szilárdság (MPa)	Szakító- szilárdság (MPa)	Young- modulus (MPa)
1 HDPE PS 380-09 referencia	15,93	32,60	394
2 HDPE PS 380-09 + 2,5% FB1*	15,19	33,96	357
3 HDPE PS 380-09 + 1,0 t% MWCNT + 2,5% FB1	14,75	22,93	357
4 HDPE PS 380-09 + 2,5 t% MWCNT + 2,5% FB1	18,12	19,23	459
5 HDPE PS 380-09 + 5,0 t% MWCNT + 2,5% FB1	17,04	20,42	428
6 HDPE PS 380-09 + 10 t% MWCNT + 2,5% FB1	19,81	13,71	549
7 HDPE PS 380-09 + 25 t% MWCNT + 2,5% FB1	26,96	17,65	804

*FB1: az apoláros polietilén és a poláros titanát nanoszerkezetek jobb összeférhetősége érdekében használt kompatibilizálószer, FUSABOND MX 110D



97. ábra. MWCNT/HDPE nanokompozitok mechanikai tulajdonságai

A Brabender plasztográfával előállított, eltérő szén nanocső mennyiséget tartalmazó CNT/PP nanokompozitok húzóvizsgálat eredményeit a 15. táblázatban tüntettük fel.

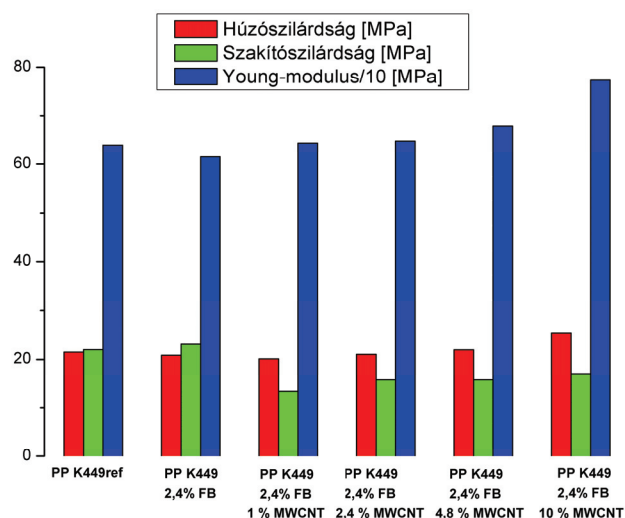
15. táblázat. CNT/PP nanokompozitok jellemzői

Minta	Húzó- szilárdság (MPa)	Szakító- szilárdság (MPa)	Young- modulus (MPa)
1 PP referencia (K449)	21,51	22,04	640
2 PP + 2,4% FB2*	20,88	23,16	615
3 PP + 1,0 t% MWCNT + 2,4% FB2	20,13	13,36	644
4 PP + 2,4 t% MWCNT + 2,4% FB2	21,05	15,74	648
5 PP + 4,8 t% MWCNT + 2,4% FB2	22,00	15,76	679
6 PP + 10 t% MWCNT + 2,4% FB2	25,36	17,02	773

*FB2: az apoláros polietilén és a poláros titanát nanoszerkezetek jobb összeférhetősége érdekében használt kompatibilizálószer, FUSABOND MD 353D

Növekvő töltőanyag-tartalom hatására a folyáshatárhoz tartozó húzószilárdság és a Young modulus nő, míg a szakítószilárdság csökkenő tendenciát mutat. Gazdaságossági szempontból igen magas, 10 tömeg% nanocső tartalmú kompozit esetén a folyáshatárhoz tartozó

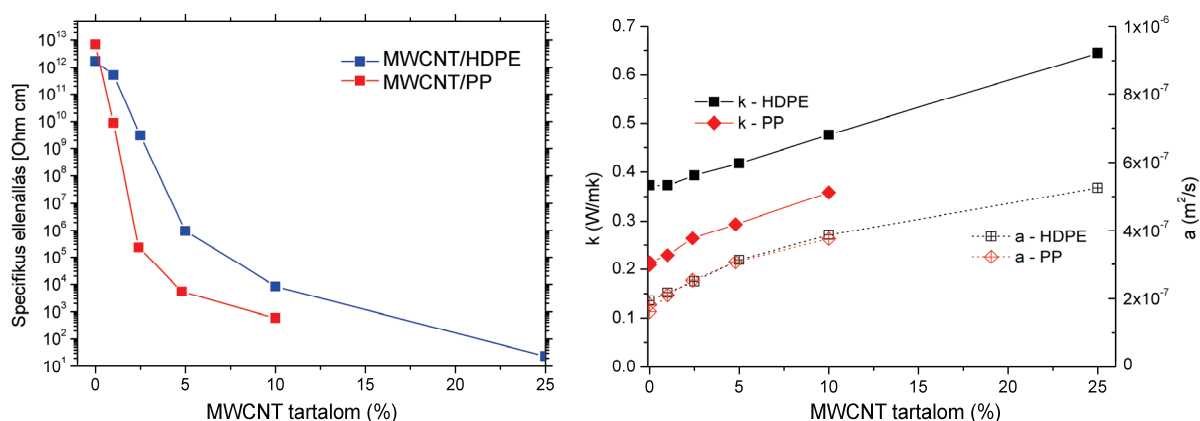
húzószilárdság és a Young modulus rendre 17 % és 20 % növekedést mutatott az eredeti polimerhez képest, ezzel szemben a szakítószilárdságban 22 % csökkenés jelentkezett (98. ábra).



98. ábra. CNT/PP nanokompozitok mechanikai tulajdonságai

A kapott eredmények alapján azt mondhatjuk, hogy bár a polipropilén szerkezetére is erősítő hatással volt a szén nanocsövek bedolgozása, nem értünk el nagymértékű javulást, ellentétben a HDPE-alapú nanokompozitokkal, ahol igen komoly erősítést tapasztaltunk. Elmondható tehát, hogy bár az irodalomban úgy aposztrofálják a szén nanocsöveket, mint kiváló erősítő anyagok, az erősítő hatásuk nagyban függ a polimer tulajdonságaitól is.

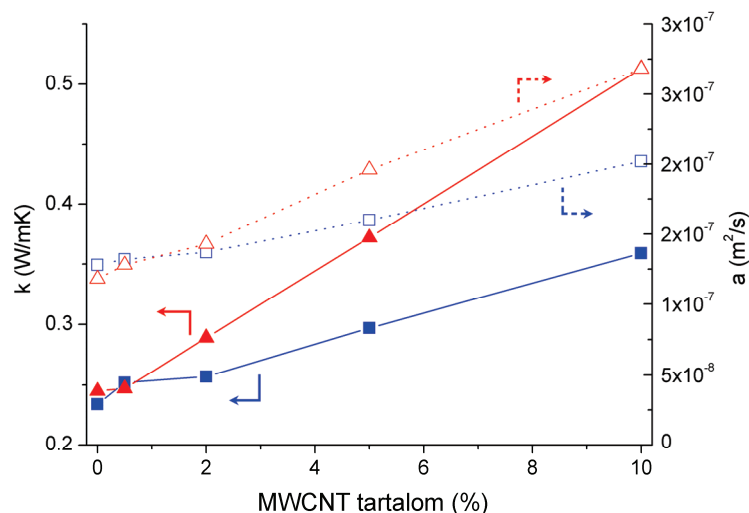
Vizsgáltuk az előállított polimerok hővezetési és elektromos tulajdonságait is (99. ábra). Jól látható, hogy a nanocsőtartalom növelésével a polimer specifikus ellenállása csökken, azaz egyre inkább vezetővé válnak a minták. A hővezetési tulajdonságokat figyelve az látszik, hogy a MWCNT/PP esetén – hasonló nanocsőtartalom mellett – a hővezetési együtthatók jóval alacsonyabb értékeket mutatnak, mint a MWCNT/HDPE nanokompozitok esetén, míg a hődiffúziós együtthatók megegyeznek, ami a kétféle nanokompozit sűrűségkülönbségét valószínűsíti.



99. ábra. A MWCNT/PP és MWCNT/HDPE nanokompozitok fajlagos ellenállása és hővezetési tulajdonságai

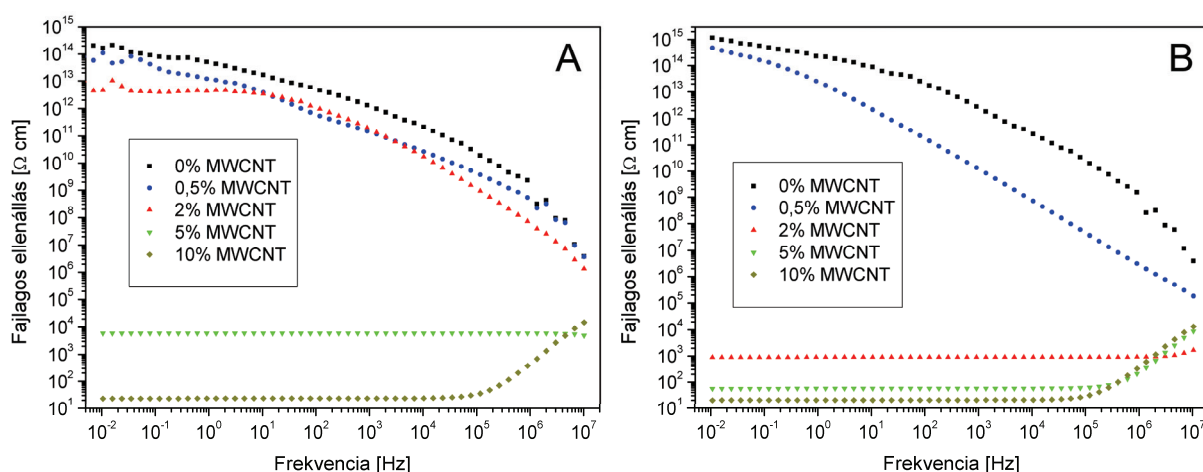
Hogy többet megtudjunk a bekeverés hatásáról a polimer nanokompozitok tulajdonságaira, elvégeztünk egy kísérletsorozatot, ahol egy- és kétszigás extruderrel állítottunk elő CNT/PP nanokompozitokat, majd vizsgáltuk ezen anyagok hő- és elektromos vezetési tulajdonságait. Az 100. ábrán jól látszik mind a hővezetési-, mind a hődiffúziós együtthatók lineáris növekedése, feltűnő azonban, hogy az együtthatók növekedésének meredeksége a

kétszigás extruder esetében kb. kétszerese az egyszígsának. Feltételezzük, hogy ez az egy-, illetve kétszigás extruder működési paraméterei közötti különbség miatt lehet. A kétszigás extruderrel sokkal nagyobb nyomást lehet elérni a bekeverés során. A nyomáskülönbség hatása a nanocső nélküli mintákban minimális, de egyszínyi nanocsövet hozzáadva, a nagyobb nyomás hatására dupla akkora többlet hővezetés érhető el. Valószínű, hogy a nagyobb nyomás hatására a műanyag szorosabban/több helyen érintkezik a nanocsővel, így annak hőszállító hatása jobban kihasználásra kerül. Ezt a hődiffúziós értékekből számolt sűrűségkülönbség is alátámasztja, a 10 tömeg%-os mintáknál a kétszigás extruderrel készült minta sűrűsége 7,8 %-kal nagyobb.

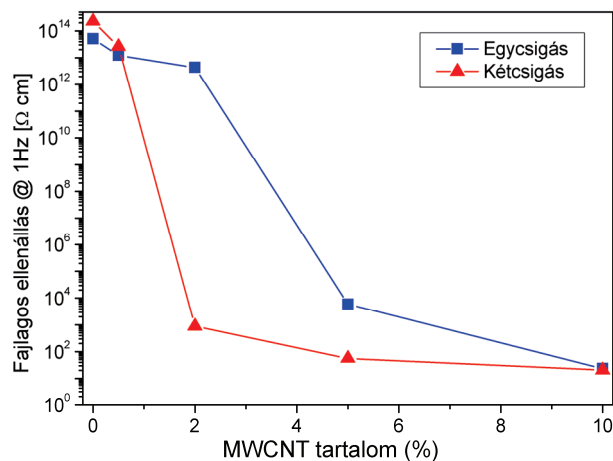


100. ábra. Egy- és kétszigás extruderrel készített MWCNT/PP nanokompozitok hővezetési jellemzői

Az elektromos vezetőképességet vizsgálva (101. és 102. ábra) hasonló effektus figyelhető meg; a egyszígs extruderrel előállított 0,5 és 2 %-os minta gyakorlatilag szigetelő, míg a kétszigás extruderrel történt bekeverés után a 2 %-os minta már ohmikus vezető tulajdonságú (a nagyobb MWCNT tartalmú minták ohmikus vezetők). A perkolációs határ a mérések alapján a 0,5-2 tömeg% MWCNT tartalom tartományban van és különbözik a kétféle bekeverési módszer esetén.



101. ábra. (A) Egy- és (B) kétszigás extruderrel készített MWCNT/PP nanokompozitok impedancia spektrumai



102. ábra. Egy- és kétcsigás extruderrel készített MWCNT/PP nanokompozitok fajlagos ellenállása

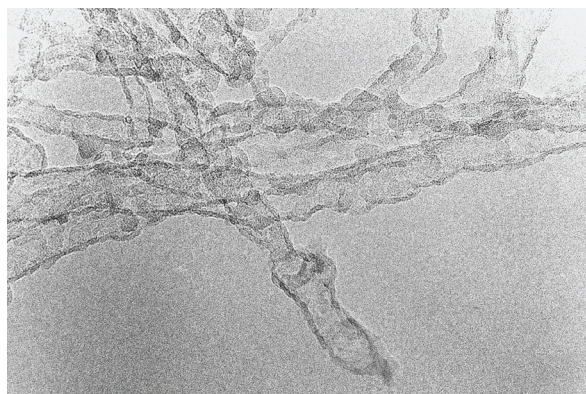
Hasonló eredményeket kaptunk többfalú szén nanocsövekkel módosított vinilészter-, vinilészter/uretán- és vinilészter/epoxi-alapú nanokompozitok esetén is^{S320,S321}.

Összefoglalásképp elmondhatjuk, hogy a többfalú szén nanocsövek egyik legfontosabb, legpraktikusabb alkalmazási területe a nanokompozitokban erősítő-, illetve módosítóanyagként való felhasználásuk. Méréseinkkel megmutattuk, hogy már minimális szén nanocső polimerekbe (HDPE, PP, epoxi, vinilészter, vinilészter/uretán, vinilészter/epoxi) való bekeverése is a tulajdonságok (mechanikai, elektromos és hővezetési) nagyon komoly megváltozásával, legtöbb esetben javulásával járt.

5.3. Szervetlen nanoszerkezetek előállítása, vizsgálata és módosítása

5.3.1. Szilika nanocsövek

Ahogy az irodalmi bevezetőben említettük, nanoszerkezeteket előállíthatunk templátok felhasználásával. Mivel a szén nanocsövek előállítása már megfelelően kontrollálható, felmerült a kérdés, használhatjuk-e a szén nanocsöveket templátként egyéb szervetlen nanoszerkezetek előállítására. Első lépésben az előállított szén nanocsövekre folyadékfázisban TEOS-t adszorbeáltunk, majd kontrolláltan elbontottuk azt. A keletkezett kompozitból a szén nanocsövek eltávolítása azonban nem kézenfekvő, mivel ahogy az köztudott, egy igen stabil anyag, miközben a falakat alkotó szilika vékonysága miatt igen érzékeny, például levegőn való kiégetéskor törik. Kifejlesztettünk egy technikát, melyben ózont használtunk a templátként alkalmazott szén nanocsövek eltávolítására, ahol szemben a levegőn történő égetéssel, jóval alacsonyabb hőmérsékleten, már 473 K-en sikerült eltávolítani a templátot^{S322}. Ahogy a **103.** ábrán látható, az általunk alkalmazott kombinált módszer alkalmas szilika nanocsövek előállítására.



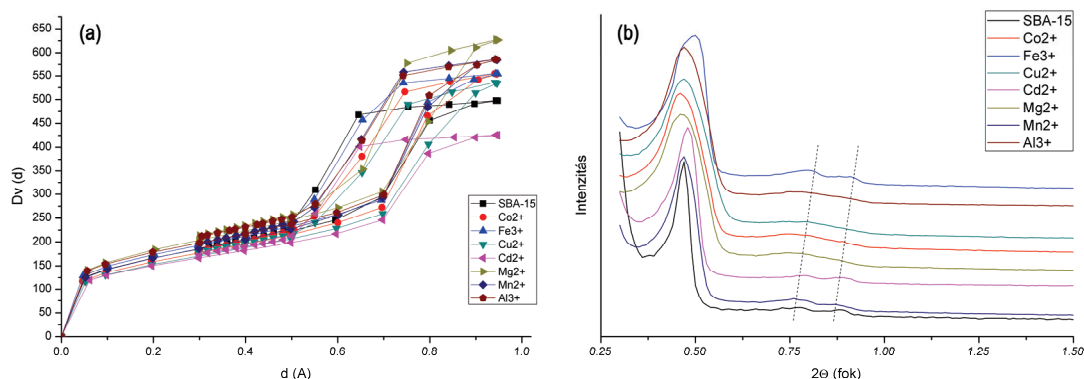
103. ábra. Szilika nanocsövek TEM képe^{S322}

Az előző módszerrel előállított szilika nanocsövek fala nem egyenletes, és maga az anyag is túlságosan érzékeny, ami megakadályozza a további felhasználást. Kifejlesztettünk egy módszert, amiben egy- vagy néhány szilika nanocsövet tartalmazó köteget tudunk előállítani.

Tudjuk, hogy az SBA-15 szintézise során használt blokk kopolimer poli(etilén-oxid) és poli(propilén-oxid) blokkokból épül fel. Komplexkémiailag alapismertek alapján valószínűnek tűnt, hogy fémionok – főleg átmenetifémionok – befolyásolhatják a micellaszerkezet kialakulását, miáltal a képződő mezopórusos szilikát szerkezete is el fog térni az eredetitől^{S323}. A 16. táblázatban foglaltuk össze az általunk különböző ionokat jelenlétében előállított SBA-15 szerkezetek fizikai tulajdonságait, a 104. ábra mutatja a nitrogénadszorpciós izotermákat.

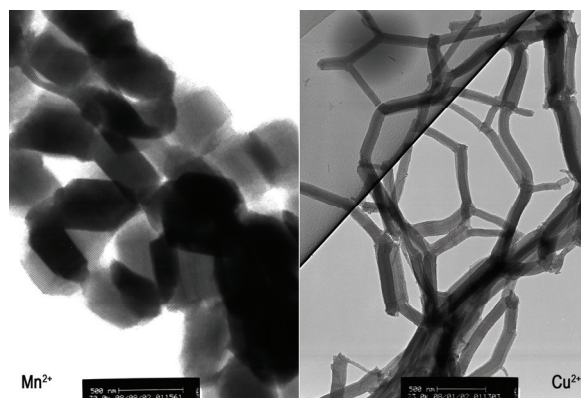
16. táblázat. Különböző ionok jelenlétében előállított SBA-15 minták fizikai jellemzői

Ion	d_{100} (nm)	a_s (m ² /g)	d_{BIH} (nm)	Pórustérfogat (cm ³ /g)
-	8,70	567	5,32	0,765
Co ²⁺	8,83	577	6,18	0,902
Mn ²⁺	8,70	571	6,23	0,899
Cu ²⁺	8,65	582	6,20	0,912
Cd ²⁺	8,48	636	5,07	0,816
Mg ²⁺	8,76	626	6,09	0,963
Al ³⁺	8,66	604	5,89	0,900
Fe ³⁺	8,23	590	5,69	0,853



104. ábra. Különböző ionok jelenlétében előállított SBA-15 minták (a) nitrogén adszorpciós izotermái és (b) röntgendiffraktogramjai

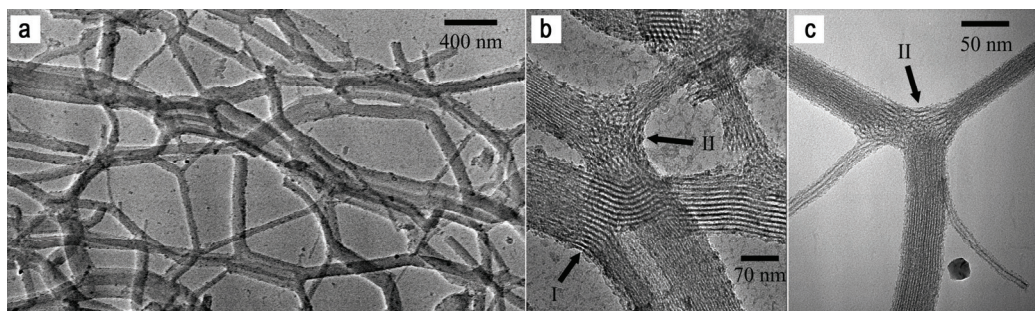
Jól látható, hogy a szerkezet minden hozzáadott ion esetén módosult, miközben a hexagonális elrendeződés megmaradt. A nitrogénadszorpciós izotermák alapján csak a Cd²⁺-tartalmú minta mutat kiugró értéket, de itt is csak a pórusátmérő különbözik jelentősen a többi mintától. Az XRD mérések (104/b ábra) azt mutatják, hogy a normál SBA-15-höz képest az összes mintában kiszélesedtek a sávok, ami azzal magyarázható, hogy az ionok jelenlétében a szerkezet nem egyenletes. Ami nagyon eltérő a különböző mintákban, az a morfológia, amit jól mutat a 105. ábra. A Mn²⁺-ionok hozzáadása esetén kockához nagyon hasonló kristályok láthatók, míg Cu²⁺-ionok jelenlétében néhány szilika csőből álló kötegek képződtek. Itt kell megjegyezni, hogy azt minden minta esetén megvizsgáltuk, hogy a fémek beépülnek-e a szerkezetbe. Kiderült, hogy a kész mezopórusos anyagok nem tartalmaztak fémet semmilyen formában, azaz eltávoztak a minták mosása során. Ez azt jelenti, hogy a fémionok csak a micelláris szerkezet kialakulására voltak hatással, és a kristályosodási fázisban már nem játszottak szerepet.



105. ábra. Mn^{2+} és Cu^{2+} jelenlétében előállított SBA-15 minták TEM felvétele^{S323}

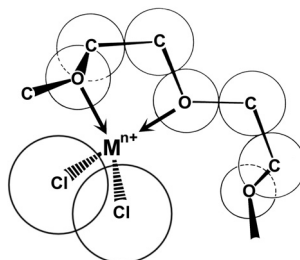
Közelebbről megvizsgálva a Cu^{2+} -ion által módosított szerkezeteket, érdekes megfigyelést tettünk: kétféle, egymástól jelentősen eltérő elágazást azonosítottunk. Az I-es típusú elágazásban a hexagonális szerkezet nem sérül, csak elágazik a szerkezet. A II-es elágazás ettől teljesen eltérő; ebben az esetben a hexagonális szerkezetet az elágazásban felváltja egy rendezetlen, un. kukacszerű („wormlike”) szerkezet (**106. ábra**).

Vizsgáltuk a kationokon túl az anionok hatását is úgy, hogy Cu^{2+} kation mellett SO_4^{2-} , NO_3^- , CH_3COO^- és ClO_4^- aniont juttatunk az SBA-15 szintéziselegyebe. Megállapítottuk, hogy bár a képződött SBA-15 minták adszorpciós tulajdonságai és XRD spektrumaik nagyon hasonlóak voltak, csak Cl^- -ion jelenlétében kaptunk elágazó szerkezeteket.



106. ábra. Cu^{2+} jelenlétében előállított SBA-15 minták (a) kifelbontású TEM felvétele, (b-c) különböző elágazások nagyfelbontású TEM képe^{S323}

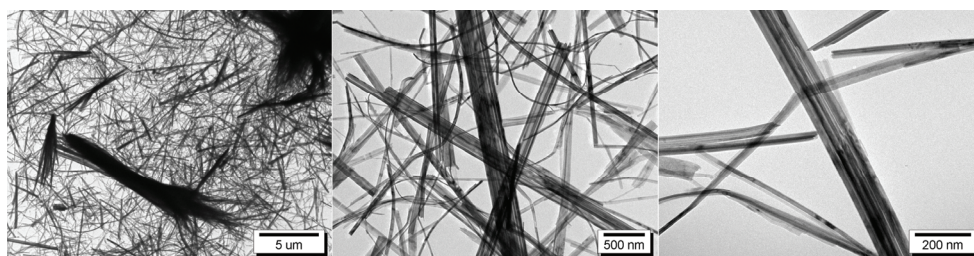
Ahogy azt fentebb már említettük, a különböző morfológiák megjelenéséért a fémionok polimerre gyakorolt hatása a felelős. A **107. ábrán** mutatjuk be az általunk javasolt elképzelést, ahol a fémion koronaéter típusú komplexet képez a polimer oxigénatomjain keresztül a PEO- és PPO-csoportokkal, ennek megfelelően az SBA-15 képződésére javasolt $N^0[H^+X]I^+$ reakcióút véleményünk szerint $N^0[(M^{n+} \sim H^+)X^-]I^+$ -ra módosul. Sőt, mivel kimutatható volt az is, hogy az anionoknak is van hatása a micelláris szerkezet kialakulására, illetve módosítására, feltehető, hogy a kialakuló komplex geometriája is fontos szerepet játszik az elágazások létrejöttében.



107. ábra. Javasolt képződési mechanizmus elágazó SBA-15 szerkezetek képződésére^{S323}

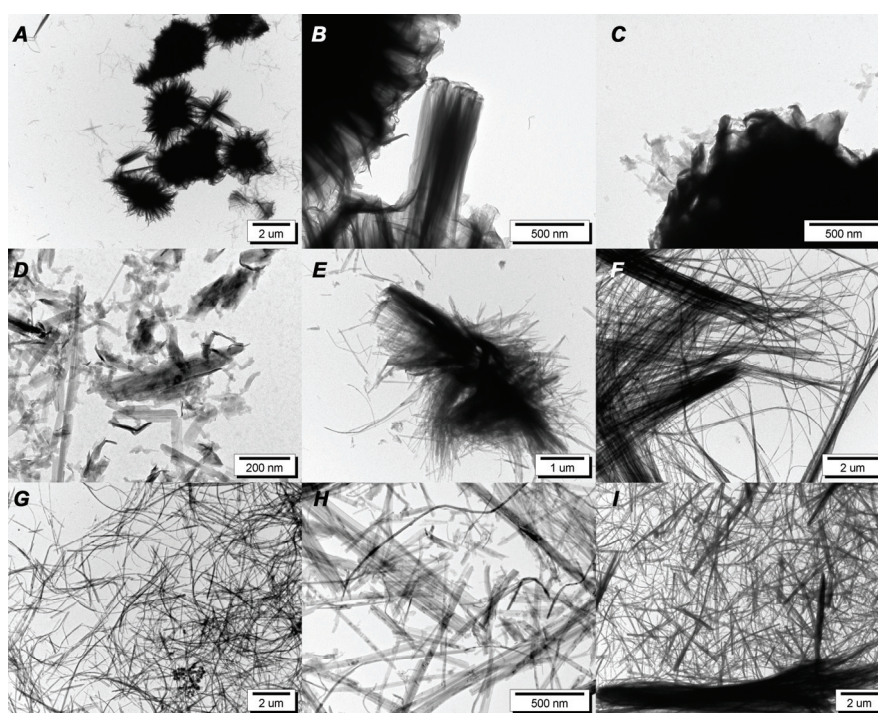
5.3.2. Vanádium-oxid nanoszerkezetek

A hidrotermális eljárással sikeresen állítottunk elő VO_x nanoszálakat, melyek hossza kb. $2\text{ }\mu\text{m}$, szélessége kb. $50\text{-}150\text{ nm}$ (**108. ábra**).



108. ábra. Hidrotermális eljárással készített VO_x nanoszálak TEM felvételei

A szintézisidő változtatásával a szálak kialakulásának egyes fázisait szeretnénk volna megismerni. Ezek vizsgálatára a transzmissziós elektronmikroszkópiát választottuk. A **109. ábrán** láthatók a 0 perces minta TEM felvételei. (A 0 perces mintát úgy készítettük, hogy a szintézishez használt kiindulási anyagot a szintézishez szükséges hőmérsékletre melegítettük fel, majd hagytuk lehűlni.)

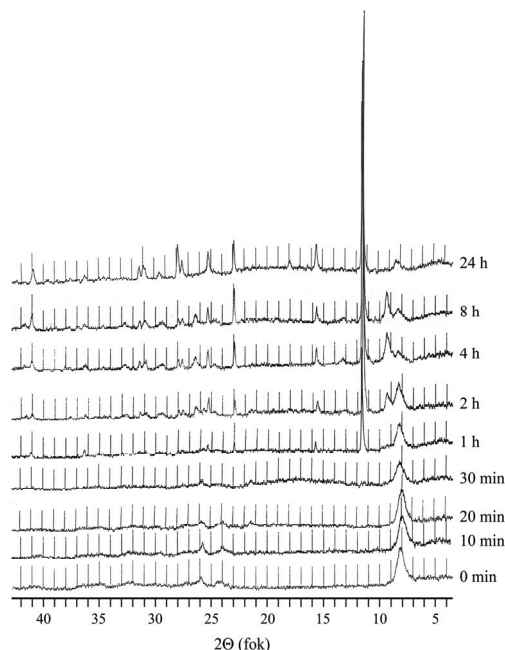


109. ábra. VO_x nanoszerkezetek időbeli kialakulásának TEM vizsgálata (A: 0, B: 10, C: 20 és D: 30 perc, E: 1, F: 2, G: 4, H: 8 és I: 24 óra)

Látható, hogy a kb. 30 perces melegítési idő alatt már elkezdődött a szálak szintézise. A szálak kialakulását úgy képzeljük el, hogy a „gömböcskébe” összeállt anyag külső felületéről kisebb részek válnak le, amelyek feltekerednek. A szakirodalom által javasolt 24 óra helyett szerintünk már 4 óra után is kialakultak a nanoszálak, hiszen összehasonlítva a 4 és 24 órás minták TEM felvételeit, nem tapasztaltunk észrevehető eltérést a mintákban (**109. ábra**).

A röntgendiffrakciós mérések segítségével a különböző vanádium-oxid fázisokat tudtuk tanulmányozni. A **110. ábrán** látható a különböző idejű szintézisekkel előállított minták röntgendiffraktogramjai. A 0 perces mintában $2\Theta = 8$ foknál jelentkező reflexió a szintézis idejét növelve először eltolódik a nagyobb 2Θ értékek felé, majd az intenzitása lecsökken. A 2 órás

mintánál $2\Theta = 9$ foknál megjelent egy újabb reflexió, de ez a 24 órás mintánál már nem látható. Szembetűnő a $2\Theta = 11,5$ foknál lévő nagyon erős reflexió, amely az 1 órás mintánál jelent meg először, illetve kisebb csúcsok láthatók még $2\Theta = 23, 25, 28, 30$ és 41 fokoknál. Vizsgálva a különböző összetételű vanádium-oxidok röntgendiffraktogramjait megállapítottuk, hogy a nanoszálaink nem V_2O_5 , V_3O_7 , V_6O_{13} , VO_2 , és V_2O_3 szerkezetűek, viszont némi hasonlóság fedezhető fel a mintánk és a β - V_2O_5 röntgendiffraktogramjában. A β - V_2O_5 -ban a V atomok egy torzult VO_6 oktaéderben helyezkednek el, amelyek az éleken, illetve csúcsokon keresztül összekapcsolódva V_4O_{10} összetételű réteges szerkezetet alakítanak ki³²⁴. A nanoszálak és a β - V_2O_5 röntgendiffraktogramjaiban látható hasonlóságok alapján feltételezzük, hogy a nanoszálaink a β - V_2O_5 -höz hasonló réteges szerkezettel rendelkeznek.



110. ábra. A különböző idejű szintézisekkel előállított minták röntgendiffraktogramjai

5.3.3. Titanát nanocsövek

Jelen fejezetben a titanát nanocsövek előállításával foglalkozunk, meghatározzuk az előállítás optimális reakciókörülményeit és részletezzük a nanocsövek kialakulását befolyásoló paraméterek változtatásának hatását azok mennyiségére és minőségére^{S325} (17. táblázat).

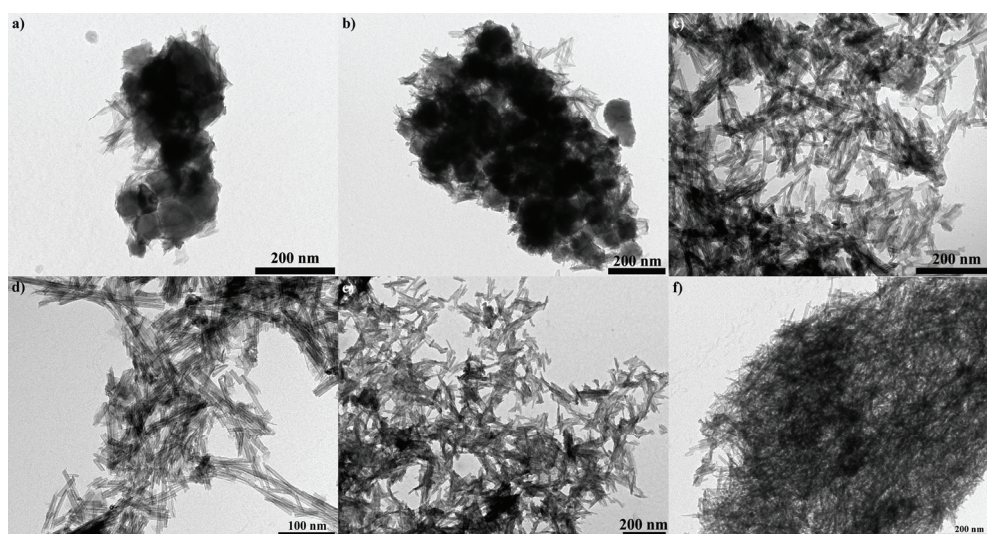
17. Táblázat. Titanát nanoszerkezetek előállítása során tanulmányozott szintéziskörülmények*

Szintézisidő	NaOH koncentráció	Szintézis hőmérséklete
1-72 h	10 M	130 °C
72 h	2,5-15 M	130 °C
72 h	10 M	90-170 °C
72h	10 M	130 °C
72 h	10 M	130 °C

*A változtatott paraméterek sárgával vannak kiemelve.

5.3.3.1. Titanát nanocsövek előállítása

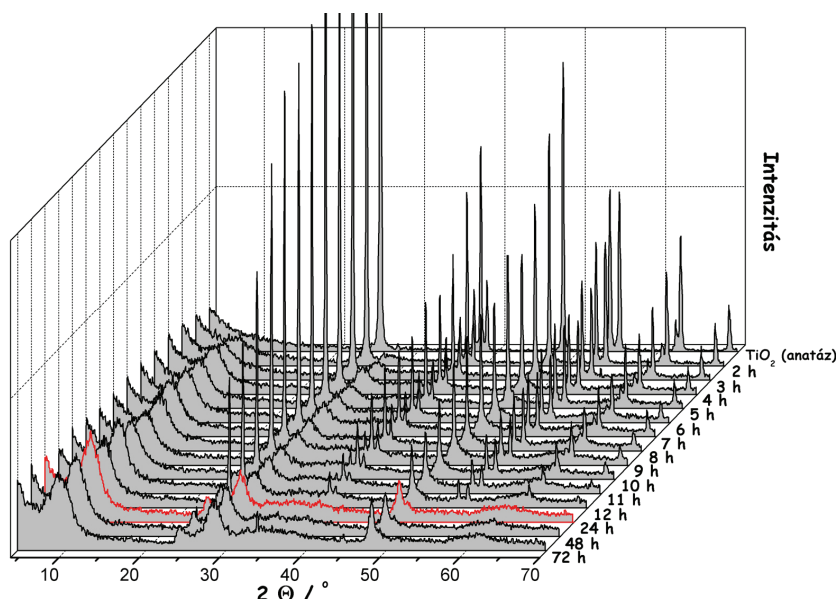
A titanát nanocsövek szintézisidejének változtatásával az optimális szintézisidő meghatározása mellett nyomon követhetjük a nanocsövek kialakulását is. A mintákról készült TEM képeket a 111. ábra mutatja be. A 3 h szintézisidővel készült minta TEM felvételén jól látható, hogy a kiindulási anatóz mellett 90-100 nm hosszúságú és 8-10 nm átmérőjű nanocsövek is jelen vannak. Hat óra után a nanocsövek mennyisége tovább növekedett, 12 h elteltével már döntően nanocsövek jellemzik a mintát, 24 h után pedig a kiindulási anyag teljesen átalakult nanocsövekké. A szintézisidőt tovább növelve már nem következett be változás sem a csövek hosszában, sem átmérőjében.



111. ábra. TEM képek a) 3 h, b) 6 h, c) 12 h, d) 24 h, e) 48 h és f) 72 h szintézisidővel (10 M NaOH, 130 °C, 90 nm-es anatóz) készült titanát nanocső mintákról

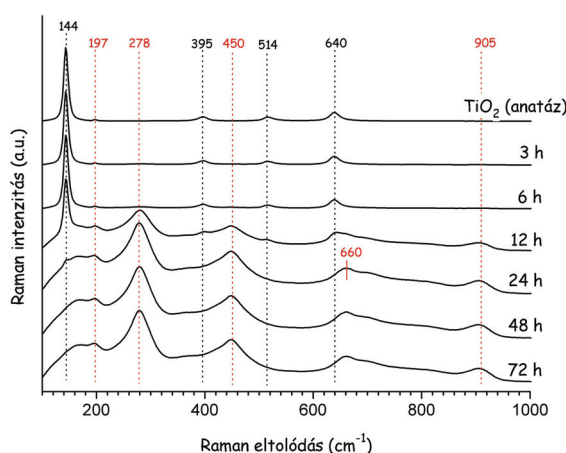
A szintéziskörülmények változtatásának függvényében összevetettük a minták röntgendiffraktogramjait és azonosítottuk a jellemző reflexiókat. Az anatózra jellemző reflexióértékek és a hozzájuk rendelt Miller-indexek a következők: $2\Theta = 25,4^\circ$ (101), 37° (103), 38° (004), $38,6^\circ$ (112), 48° (200), 54° (105), $55,1^\circ$ (211), $62,8^\circ$ (204), $68,9^\circ$ (116)³²⁶. A nanocsövek röntgendiffraktogramjában négy jellemző reflexió látható: $2\Theta = 8,8^\circ$ (200), $24,2^\circ$ (110), $28,4^\circ$ (211), 48° (020)¹⁶³. Az adatok szerint az anatóz átalakulásának folyamata jól követhető, mert a reflexiók nem esnek egybe, kivéve $2\Theta = 48^\circ$. XRD vizsgálatok (112. ábra) azt mutatják, hogy a kiindulási anatózra jellemző $2\Theta = 25,4^\circ$ -os reflexió a 24 h-ás mintánál nem

jelenik meg, hasonlóan a 48 h és 72 h-ás mintákhoz, tehát 24 h elteltével teljes az anatáz átalakulása nanocsövekké. A titanát nanocsőre jellemző $2\Theta = 8,8^\circ$ és $24,2^\circ$ -os reflexiók pedig már a 2 órás szintézisidővel előállított mintánál jelentkeznek és intenzitásuk az idő előrehaladtával nő, azaz 2 h és 24 h között folyamatosan alakul át az anatáz nanocsővé.



112. ábra. Különböző szintézisidővel készült titanát nanocső minták röntgendiffraktogramja, piros jelöli a teljes átalakuláshoz szükséges minimális időt, ami 24 óra

Raman spektroszkópiás méréseink kezdetén megvizsgáltuk, hogy az anatáz és az abból képződött titanát nanocsövek Raman sávjai eltérnek-e oly mértékben egymástól, hogy a módszerrel megkülönböztethetők legyenek. Az anatáznak hat Raman aktív módusa van ($A_{1g} + 2B_{1g} + 3E_g$), melyek a $144, 197, 395, 514, 640$ és 796 cm^{-1} eltolódásoknál jelennek meg³²⁷. A titanát nanocsövek Raman spektrumában van egy gyenge sáv 197 cm^{-1} -nél és négy intenzív sáv $278, 450, 660$ és 905 cm^{-1} -nél. A 450 cm^{-1} -es sávot a Ti-O-Ti vázrezgés okozza, míg a 278 és 660 cm^{-1} -es sávokat a Ti-O-M rezgés, ahol M esetünkben Na^+ és ioncsere pozíciót tölt be a titanát nanocső falában. A 905 cm^{-1} -es sáv a négyszeresen koordinált Ti-O-hez rendelhető és magába foglalja a nemkötő oxigén atomokat is, amelyeket a fémion koordinál³²⁸. Az anatáz, valamint a titanát nanocsövek Raman spektrumai jól megkülönböztethetők egymástól, tehát a módszer kiválóan alkalmas a szintézis követésére. A **113. ábra** Raman spektrumain az anatázra jellemző 144 cm^{-1} -es sáv a 24 h-ás mintában már nem látható, ami összhangban van a TEM és XRD vizsgálatok eredményeivel.

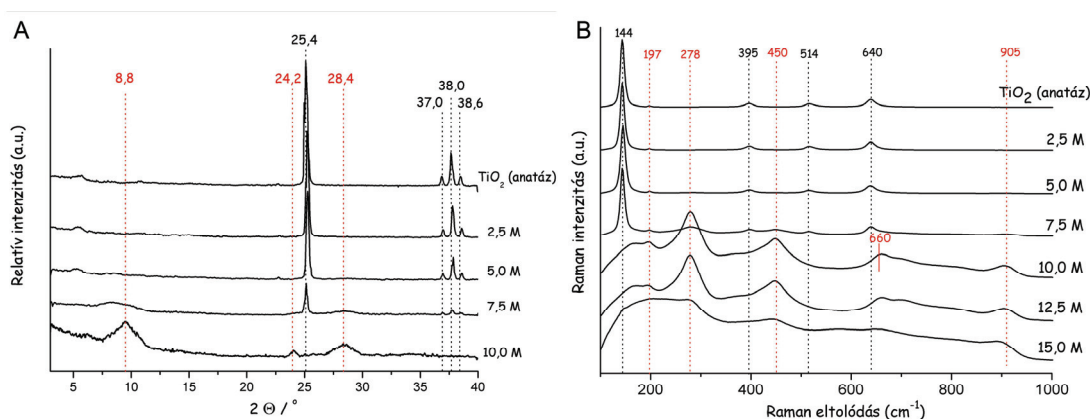


113. ábra. Különböző szintézisidővel készült titanát nanocső minták Raman spektrumai (piros jelöli a titanát nanocsőre jellemző sávokat)

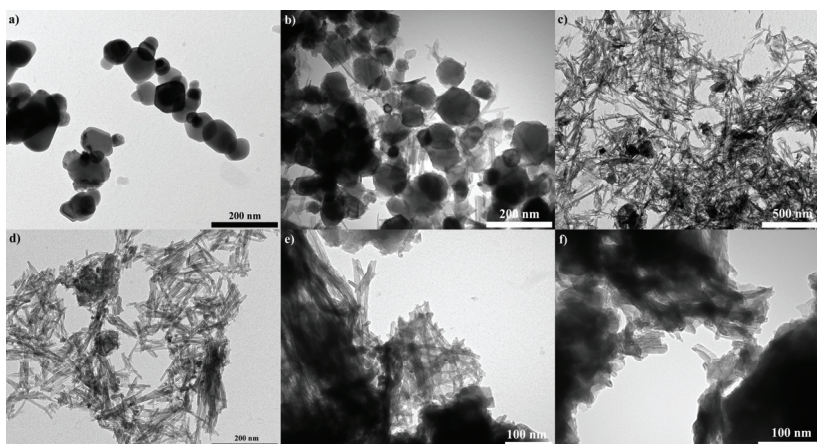
A TEM, XRD és Raman spektroszkópiás eredmények bizonyítják, hogy 3 h és 6 h után már keletkeznek titanát nanocsövek, azonban sok még az átalakulatlan anatáz. 12 h elteltével a mintát anatáz nanorészecskék és titanát nanocsövek közel azonos arányban jellemzik, 24 h után pedig már csak nanocsövek vannak a rendszerben, tehát az adott körülmények között 24 h elegendő az anatáz teljes átalakulásához.

A következőkben a titanát nanocsövek kialakulásának NaOH oldat koncentrációtól való függését vizsgáltuk rögzített hőmérsékleten (130 °C) és szintézisidővel (24 h). A TEM képeken (115. ábra) jól látható, hogy 5 M NaOH alkalmazása esetén elszórtan vannak nanocsövek a mintában, de a többséget még az átalakulatlan anatáz szemcsék képezik. 7,5 M NaOH-os szintézissel megszorodnak a nanocsövek, de még mindig vannak a mintában átalakulatlan anatáz nanorészecskék is. 10 M NaOH elegendőnek mutatkozik a nanocsövek teljes kialakulásához. 12,5 M vagy annál koncentráltabb NaOH oldatot alkalmazva a nanocsövek minősége láthatóan romlik.

Az XRD eredmények is alátámasztják, hogy 10 M NaOH oldat szükséges a nanocsövek kialakulásához (114. ábra). Az ennél kisebb koncentrációjú oldattal készült minták röntgendiffraktogramjában az anatázra jellemző reflexiók dominálnak. A Raman spektroszkópiás eredmények (114/B. ábra) megerősítik az eddigi következtetéseket. 15 M-os koncentrációjú oldat alkalmazásakor a nanocsövek vázregései torzulnak, vagyis sérült nanocsövek alakulnak ki ilyen körülmények között.

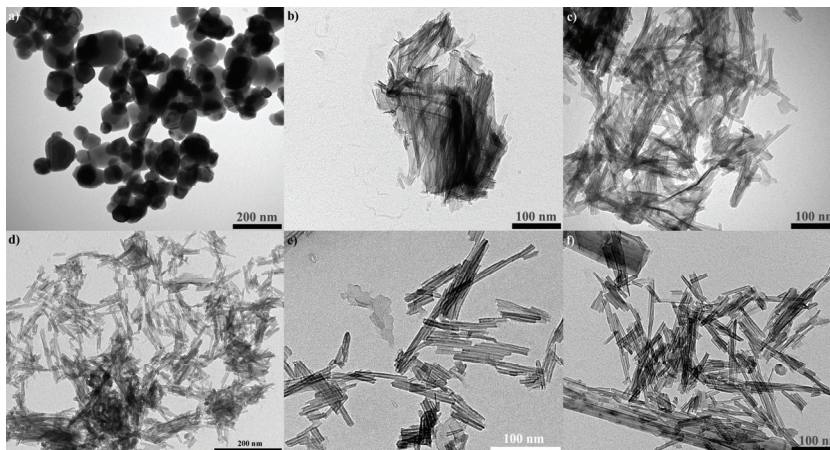


114. ábra. Különböző NaOH koncentrációval készült titanát nanocső minták (A) röntgendiffraktogramja, (B) Raman spektrumai (piros jelöli a titanát nanocsőre jellemző reflexiókat, illetve sávokat)

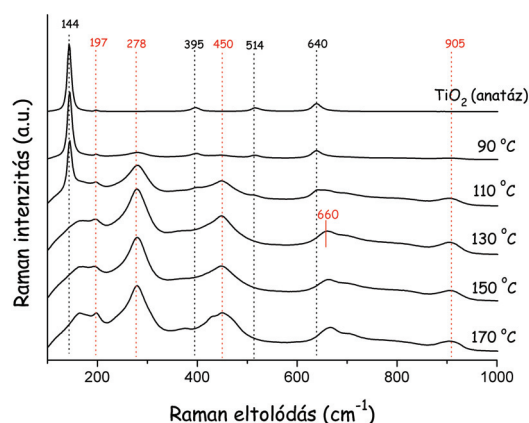


115. ábra. TEM képek a) 2,5 M, b) 5 M, c) 7,5 M, d) 10 M, e) 12,5 M, f) 15 M koncentrációjú NaOH oldattal (24 h, 130 °C, 90 nm-es anatáz) készült nanocső mintákról

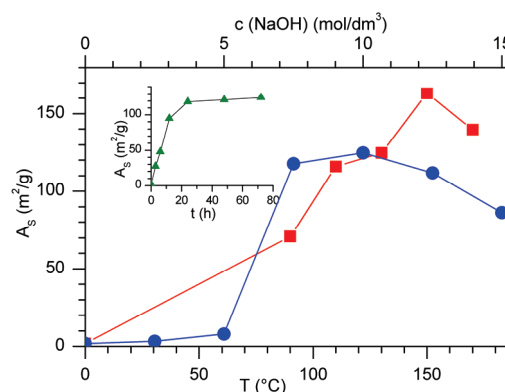
Vizsgáltuk a szintézishőmérséklet hatását 90-170 °C tartományban 10 M NaOH oldatot és 24 h szintézisidőt alkalmazva. A minták TEM képei (116. ábra) között lényeges eltérés nem fedezhető fel. A Raman spektrumok (117. ábra) alapján megállapítható, hogy alacsonyabb hőmérsékleteken (90 és 110 °C) a nanocsövek kialakulása lassú, majd 130 °C-on és ennél magasabb hőmérsékleten a 144 cm⁻¹ sáv eltűnik és csak a nanocsőre jellemzők maradnak meg, vagyis legalább 130 °C szükséges az anatáz teljes konverziójához.



116. ábra. TEM képek a) TiO₂ anatázzról, valamint b) 90 °C, c) 110 °C, d) 130 °C, e) 150 °C, f) 170 °C hőmérsékleten (24 h, 10 M NaOH, 90 nm-es anatáz) készült nanocső mintákról



117. ábra. Különböző hőmérsékleten készült titanát nanocső minták Raman spektrumai (piros jelöli a titanát nanocsőre jellemző sávokat)



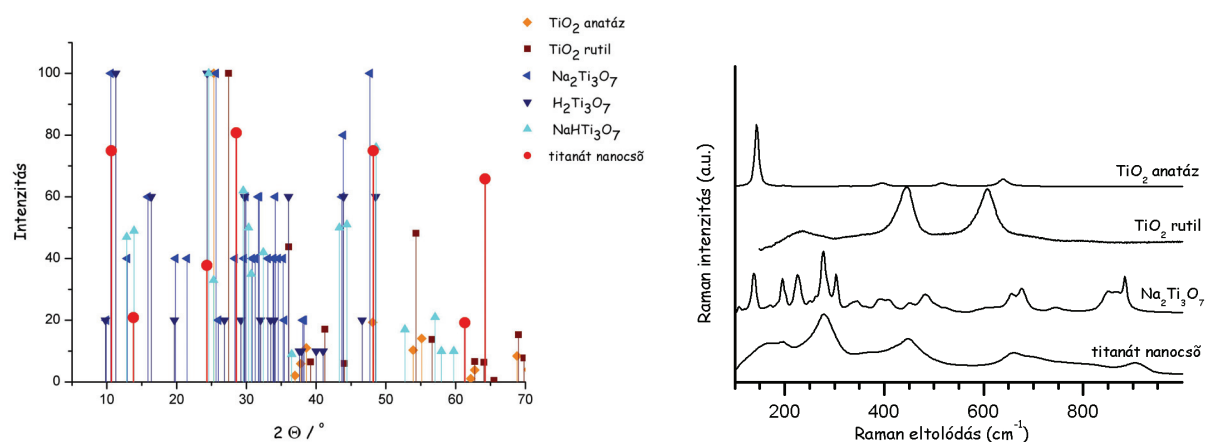
118. ábra. Titanát nanoszerkezetek fajlagos felületének változása a szintézisidő (▲), a NaOH oldat koncentráció (●), valamint a szintézishőmérséklet (■) függvényében

A minták fajlagos felületét vizsgálva további információkat kaphatunk. A reakció hőmérséklet növelésével a fajlagos felület értékek együtt növekedtek 90-150 °C tartományban (70,9-163,1 m²/g), azonban 170 °C-on már újra kisebb (139,6 m²/g) fajlagos felületű titanát nanocső keletkezett. Ez ellentétben áll Bavykin és csoportja megfigyelésével, akik 150 °C-on 244 m²/g, 170 °C-on 24 m²/g értékről számoltak be³²⁹.

Összefoglalva elmondhatjuk^{S330}, hogy vizsgálati eredményeink szerint legalább 130 °C szintézishőmérséklet szükséges a titanát nanocsövek képződéséhez, ha ennél magasabb hőmérsékletet alkalmazunk, akkor a nanocsövek fajlagos felülete nagyobb lesz. A minták fajlagos felületének változása a szintézisidő függvényében telítési görbét ír le és 24 h után ér el közel állandó értéket, a szintézisidőt tovább növelve lényeges felületnövekedést nem tapasztaltunk. A NaOH oldat koncentráció és szintézishőmérséklet függvényében a fajlagos felületek szintén maximumot írnak le.

5.3.3.2. Nanoszerkezetű TiO_x anyagi minősége

Az irodalmi részben már tárgyaltuk a nanocső anyagi minőségéről szóló publikációk ellentmondásait és próbáltunk magyarázatot találni a jelenségre. Egyik lehetséges ok, hogy bár a trititanát állapot előfeltétele a nanocső kialakulásának, a nanocsővek további fázisátalakuláson mennek keresztül a folyamat során. A számos metastabil titán-oxid forma kialakulását jelentősen befolyásolja például a lokális koncentrációingadozás, a pH és az oldat ionerőssége. Belátható az alkáli hidrotermális eljárás ismeretében, hogy ezeket a tényezőket roppant egyszerű megváltoztatni: elegendő egy némileg eltérő posztszintetikus lépést (például mosást) alkalmazni. Kasuga és munkatársai¹⁶⁰ pontosan az alkáli hidrotermális kezelést követő desztillált vizes és HCl-os mosást tekintették döntő lépésnek a nanocsővek kialakulásában. Mindezek ismeretében nem célunk felülbírálni az eddig megjelent anyagi összetételről szóló állításokat, csupán rámutatni a félreérthetetlen eredményekre, melyek a nanocső anatózsként történő azonosítása^{162,331,332} ellen szólnak.

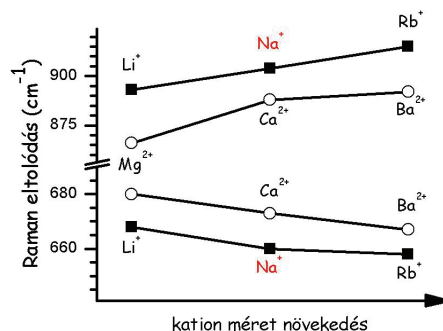


119. ábra. Különböző titán-oxid formák XRD reflexiói és Raman spektrumai

A nanocső röntgendiffraktogramját összevetettük más olyan titán-oxid formákkal, melyek az irodalomban preferáltak, azonban a nanocső röntgendiffraktogramja nem azonosítható egyetlen titán-oxid formával sem. A vizsgálatból kiderül, hogy a trititanát nátrium és hidrogén formáin alapszik a nanocső röntgendiffraktogramja, bár ezekkel sem egyezik meg teljesen (119. ábra). A nanocső Raman spektruma is eltér az általunk választott titán-oxid formákétól, azonban hasonlóság fedezhető fel a $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ spektrumával; a nanocső spektruma a $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ burkológörbéjeként magyarázható. Széles sávjai arra utalnak, hogy a spektrum többlet csúcsokat tartalmaz, amelyek azonos szimmetriával, de némileg eltérő energiával rendelkező fononok szimultán jelenlétével vagy csúcsok felhasadásával jöhetnek létre. Mivel a $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ -nak nincsenek degenerált módusai (szimmetria-analízis alapján), az említett többlet csúcsokat a $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ eltolódott illetve kiszélesedett sávjaiként azonosíthatjuk (119. ábra). A változást a kérdéses rezgés erőállandója eloszlásának kiszélesedése okozza, ami a szerkezet torzulásának következménye. Az XRD és Raman vizsgálatok megerősítették azt az elképzelésünk, hogy a nanocső nem anatáz, hanem torzult $\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7$ szerkezettel rendelkezik.

5.3.3.3. Titanát nanocsővek ioncsere képessége

A titanát nanocsővekhez hasonló, réteges szerkezetű titanátokat³³³ a csúcsaikon összekapcsolódó TiO_6 oktaéderek alkotta rétegek és a közöttük elhelyezkedő alkálifém kationok építik fel. Mivel ezek az anyagok kiváló ioncserélő tulajdonsággal rendelkeznek, kézenfekvő volt, hogy megvizsgáljuk a titanát nanocsővek ioncserélő képességét. Titanát nanocső mintákat készítettünk és lecseréltük a Na^+ kationt alkálifém (Li^+ , Rb^+) és alkáliföldfém (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+}) kationokra. Ioncsere után a nanocső szerkezete ép maradt, amit TEM felvételek is igazoltak.



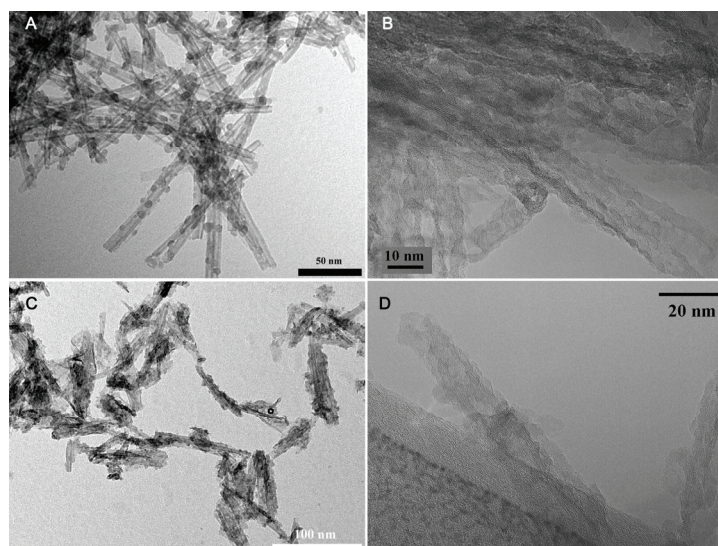
120. ábra Titanát nanocső kation vázrezgéseire jellemző Raman sávok eltolódása kationcsere után (piros jelöli az ioncsere előtti állapotot)

Mivel a titanát nanocsővek Raman spektrumában a 660 és 905 cm^{-1} -nél megjelenő sávokat a kationokat tartalmazó vázrezgésekhez rendelhetők, ezeknél a sávoknál vártuk kationcsere esetén az eltolódást. A jellemző sávok (660 és 905 cm^{-1}) a kation méretétől függően kék, illetve vörös eltolódását szenvedtek (120. ábra), tehát bizonyítottuk, hogy a titanát nanocsővek ioncsere képességgel rendelkeznek, valamint sikeresen cseréltük le a Na^+ kationt alkálifém és alkáliföldfém kationokra.

5.3.3.4. Fém-szulfid részecskékkel módosított titanát nanocsővek

A titanát nanocső vizsgálata során megállapítottuk, hogy az torzult trititanát szerkezetű. Mivel emiatt nem rendelkezik az anatóz fotokatalitikus aktivitásával, ezért félvezető részecskékkel módosítottuk, hogy fotokatalizátorként alkalmazhassuk^{S334}. A módosított titanát nanocsőveket TEM, HRTEM és Raman spektroszkópiával jellemeztük.

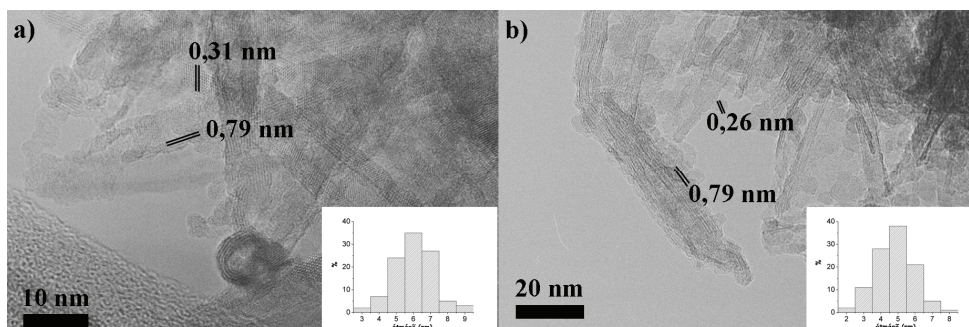
A félvezető nanorészecskékkel módosított titanát nanocsővek előállítására két módszert dolgoztunk ki, a kétlépéses-, és az egylépéses módszert. A kétlépéses módszer első lépésében a titanát nanocsőveket a kívánt fém kationjával ioncseréltük, majd a második lépésben H_2S -nel átalakítottuk a megfelelő fém-szulfiddá. TEM felvételeken jól láthatók a nanorészecskékkel egyenletesen borított nanocsővek (121. ábra).



121. ábra. TEM képek CdS-al és ZnS-al módosított titanát nanocsővekről
A-B: CdS-dal, C-D: ZnS-dal módosított titanát nanocsővek

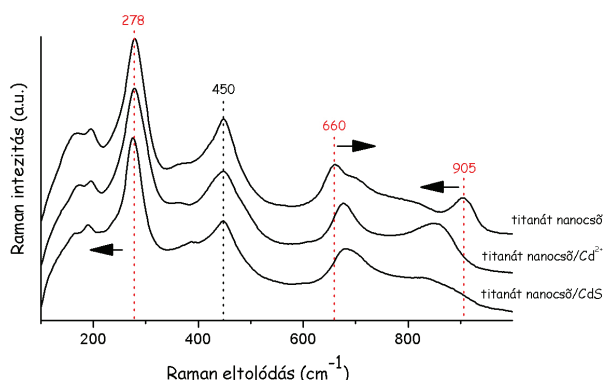
HRTEM képeken nem fedezhető fel semmilyen szerkezeti roncsolódás, a titanát nanocső és a részecskék atomi struktúrája is jól kivehető és a rétegtávolságok jó egyezést mutatnak az

irodalomban fellelhető adatokkal (0,79 nm titanát nanocső falai közti távolság, 0,31 nm CdS és 0,26 nm ZnS rétegtávolság). A részecske átmérők eloszlását a hisztogramok (122. ábra) írják le, a CdS részecskék átmérője 6,0 nm, a ZnS esetében ez 4,8 nm.



122. ábra. HTREM képek a) CdS-dal, b) ZnS-dal módosított titanát nanocsővekről és c) CdS, d) ZnS részecskeméret eloszlást leíró hisztogramok

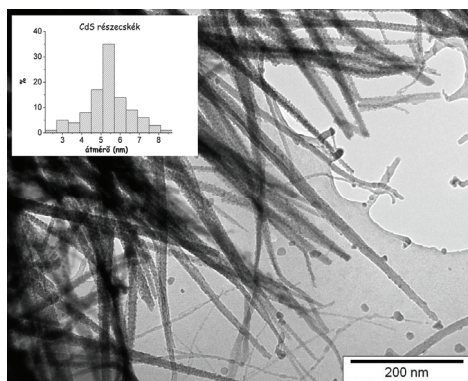
A titanát nanocsővek Raman spektrumán megjelenő négy sáv közül három érintett a módosításban (123. ábra). A 278 cm^{-1} és 660 cm^{-1} -es sávok a Ti-O-M rezgésekhez rendelhetők, ahol M ioncsere pozíciót jelöl a titanát falában. 905 cm^{-1} -nél megjelenő csúcsot a négyszeresen koordinált Ti-O-hez rendeljük, amit M a nemkötő oxigének keresztül koordinál. A 278 és 905 cm^{-1} -es sávok vörös eltolódást mutatnak, 6 illetve 50 cm^{-1} -re. A 660 cm^{-1} -es csúcs 20 cm^{-1} kék eltolódást szenved a CdS-dal történő módosítás során. A sávok eltolódása az előzőekben bemutatott ioncserélő képesség hatása. A nanocső ioncsere pozícióiba Cd^{2+} ionok jutnak a szintézis alkalmával, melyekből CdS részecskék nőnek ki a szulfidizálás következtében. Hasonló eredményeket kaptunk ZnS-os módosítás esetében is.



123. ábra. A titanát nanocső, a nanocső Cd^{2+} kationnal ioncserélt és CdS-dal módosított formájának Raman spektruma, a módosításban érintett sávokat piros jelöli

Az egy lépéses módszernél az összes komponenst – a CdS előállításához anatózt, NaOH-ot, Cd-EDTA komplex oldatát és Na_2S -ot – egy edénybe helyeztük. Korábban, a nanocső képződésének vizsgálata során megfigyeltük, hogy a NaOH oldatot részben Na_2S -dal helyettesítve is keletkeznek nanocsővek, tehát a Na_2S nem korlátozza a csővek kialakulását és bőségesen szolgáltat S^{2-} és HS^- anionokat a szintézishez. A fém-szulfidok általában rosszul oldódó sók (CdS oldhatósági szorzata 25°C -on $8 \times 10^{-27}\text{ mol}^2/\text{dm}^6$), ezért gyakorlatilag lehetetlen Cd^{2+} és S^{2-} ionok együttes jelenléte az oldatban standard körülmények között. Ez egyben azt is jelenti, hogy ha a CdS részecske méretét vagy alakját szeretnénk irányítani, akkor valamilyen módon korlátozni kell a csapadék képződését a rendszerben. Cd-EDTA komplexet korábban már sikeresen alkalmaztak monodiszperz mikrorészecskék előállításához³³⁵. Magas hőmérsékleten a Cd-EDTA komplex destabilizálódik, ezzel együtt a CdS oldhatósági szorzata megnő, ami gátolja a csapadékképződést, azaz a részecskék kialakulását. Noha irodalmi adatot arra vonatkozóan nem találtunk, hogy autoklávban (130°C -on, 240 kPa nyomás alatt) és $10\text{ mol}/\text{dm}^3$ -nél nagyobb

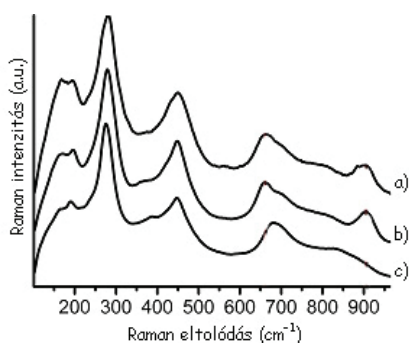
ionerősség esetében hogyan alakul a komplex stabilitási állandó és az oldhatósági szorzat, valószínűsíthető hogy mindkettő értéke csökken. A két mennyiség viszonya határozza meg a CdS nanorészecskék képződését. Jól látható a termékekről készült TEM felvételeken, hogy CdS nanorészecskék keletkeztek a titánát nanocsővön, illetve a CdS nanorészecskék méretének eloszlása az 5,2-5,6 nm mérettartományba esik (124. ábra).



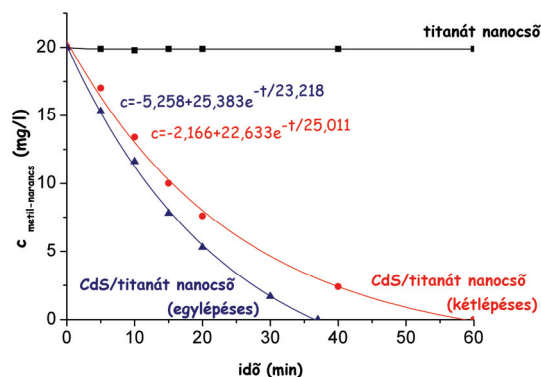
124. ábra. Egylépéses módszerrel CdS nanorészecskékkel módosított titánát nanocsövek TEM képe és a CdS részecskék átmérőeloszlása

Az egy- és kétlépéses módszerrel módosított titánát nanocsövek között két jelentős különbség figyelhető meg: (i) az egy lépéses módszer kisebb CdS részecskéket eredményez (5,3 nm, illetve 6,0 nm átmérőjű részecskék); (ii) egy lépéses módszert alkalmazva a nanocsöveket teljesen beborítják a CdS nanorészecskék. A jelenségekre a Raman spektrumok elemzése adhat magyarázatot. A korábbiakban már láttuk a titánát nanocsőre jellemző Raman sávokat (278, 450, 660, 905 cm^{-1}), illetve a hozzájuk rendelhető rezgéseket. A kétlépéses módszer esetében a Cd^{2+} ionok először elfoglalták az ioncsere pozíciókat, amit a Raman spektrum 660 és 905 cm^{-1} sávjainak eltolódása bizonyított. Ezek után a H_2S buborékoltatásával CdS részecskék képződtek úgy, hogy az ioncsere pozícióból az ionok lokális diffúzióval a nanocső felszínére jutottak, ahol a reakció lezajlott. Az egy lépéses módszer esetében nincs ioncsere, amit a Raman spektrum is egyértelműen bizonyít, ugyanis a sávok nem tolódtak el (125. ábra). A nanorészecskék homogén oldatban képződnek, amit a Cd-EDTA komplex stabilitása határoz meg. Az eredmény egységes részecskeméret és egyenletesen borított titánát nanocső.

Modellreakcióban – vizes közegű metil-narancs bontásában – teszteltük a minták fotokatalitikus aktivitását (126. ábra). A módosítatlan titánát nanocső nem mutat aktivitást, a két CdS-dal módosított titánát nanocső mintá azonban igen. Megállapíthatjuk tehát, hogy elértük a célkitűzésünk, a CdS-dal módosított titánát nanocsövek fotokatalitikusan aktívak lettek.



125. ábra. a) titánát nanocső, b) egy lépéses-, c) kétlépéses módszerrel módosított CdS-dal borított titánát nanocsövek Raman spektrumai



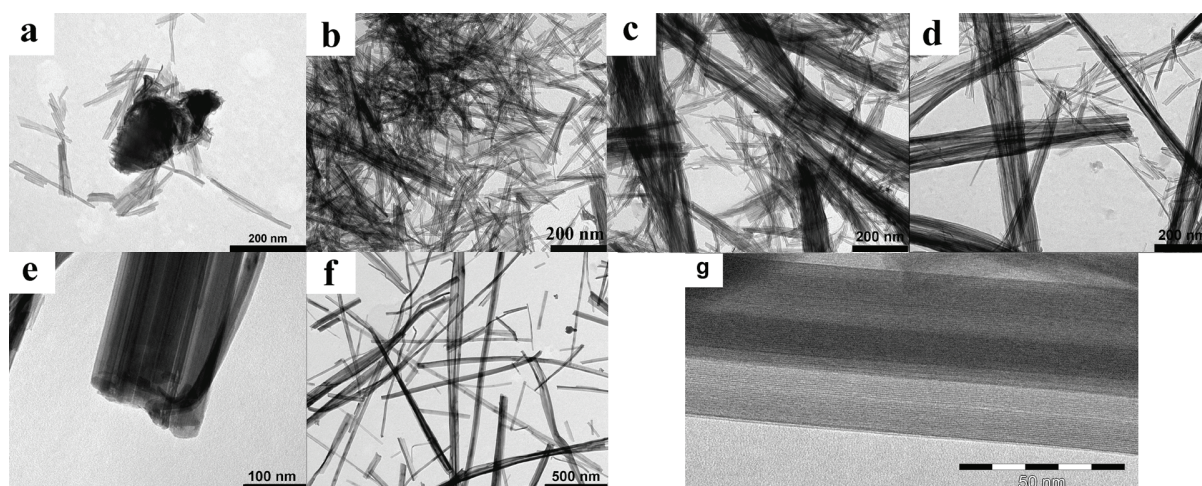
126. ábra. Eredeti és módosított titánát nanocsövek fotokatalitikus aktivitása

5.3.3.5. Módosított hidrotermális szintézis TiO_x nanoszálak előállítására

A titanát nanocsövek hidrotermális szintézisét kismértékben módosítva – az eddig statikus rendszer helyett forgattuk az autoklávot a tengelye körül 0,1-140 fordulat/min fordulatszámmal – változik a keletkező anyag makroszkopikus megjelenése. Célul tűztük ki, hogy vizsgáljuk a technológiai módosítás nanoszerkezetre gyakorolt hatását^{S336}.

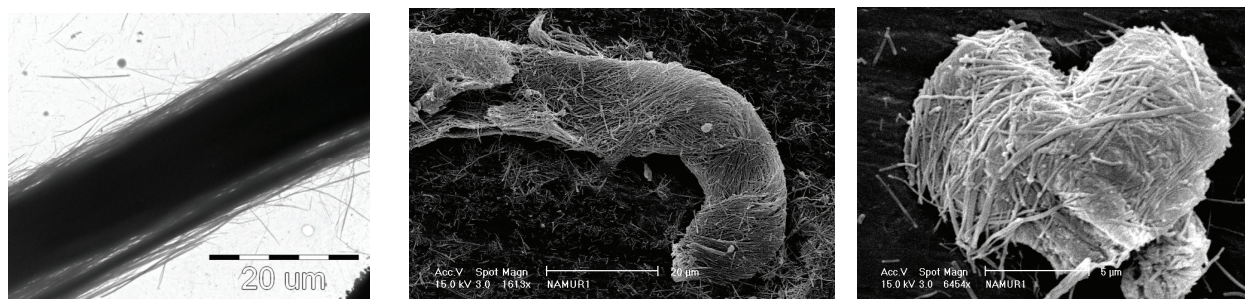
A szintézisben a szilárd részecskékre a fordulatszámtól függően centrifugális erő hat, melynek eredményeként a részecskék az autokláv felső és alsó részén ülepednek le. A forgatás során a centrifugális erő miatti kiülepedés megakadályozására speciális áramlástörő elemeket alkalmaztunk^{S337}, melyekkel a nanoméretű szilárd részecskék még 140 fordulat/min forgási sebesség mellett is szuszpenzióban maradtak.

Mivel a nanocső képződésére beállított paramétereket állítottuk be, nem meglepő módon, a reakció nanocsövek képződéssel kezdődött (127. ábra). Feltűnő különbség, hogy itt már 1 óra reakcióidő elteltével a mintában a kiindulási anatóz mellett kész nanocsövek is voltak. 4 óra elteltével a nanocsövek száma megnőtt, majd 8 óra után a kezdetben szabálytalanul, „szalmaboglyaszerűen” elhelyezkedő nanocsövek többsége egymás után és egymás mellé helyezkedve laza halmazokat alkotott. 14 óra reakció után a mintában csak kötegek és egyedi nanocsövek voltak jelen, 24 óra elteltével a kialakult kötegeken belül a nanocsövek csatornái egyre szűkültek, majd 72 óra után a csatornák teljes eltűnésével pórus nélküli néhány tíz nanométeres átmérővel és több mikrométer hosszúsággal rendelkező nanoszálak alakultak ki.



127. ábra. TEM képek a) 1 h, b) 5 h, c) 8 h, d) 14 h, e) 24 h és f) 72 h szintézisidővel (10 M NaOH, 130 °C, 90 nm-es anatóz) készült titanát nanoszerkezetekről, g) nagyfelbontású felvételen megfigyelhető a nanoszálak réteges szerkezete meg^{S336}

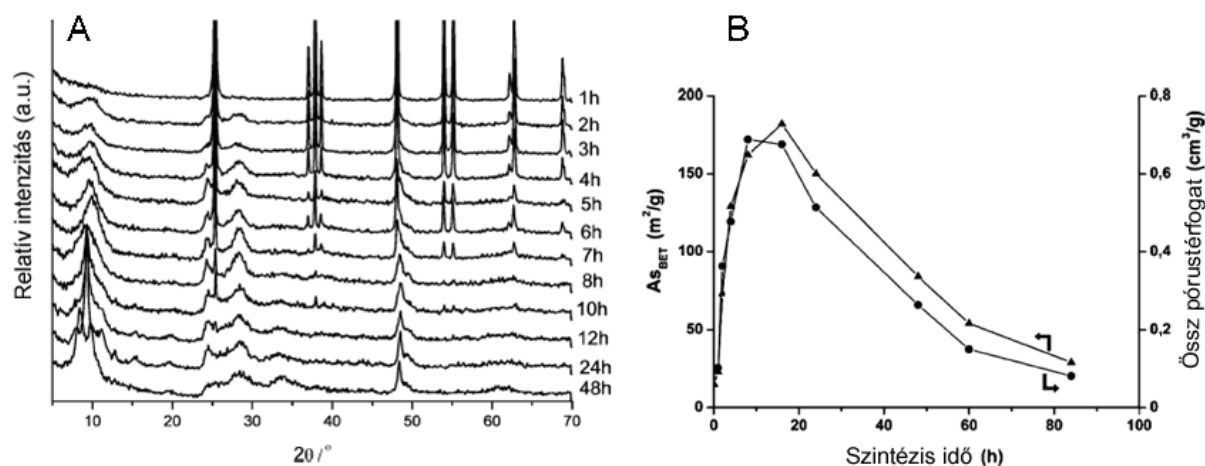
A forgóhatás következtében az autoklávban fellépő folyadékáramlási viszonyok hatására a képződött nanoszálak képesek ún. szuperfonatokba rendeződni (128. ábra).



128. ábra. Titanát nanoszálakból álló szuperfonatok TEM és SEM felvételei

Mivel a szintézisidő növelésével a fonatokat alkotó nanoszál alegységek összekristályosodását nem tapasztaltuk, a nanoszálak az alkalmazott körülmények között stabil végtermékeknek tekinthetők.

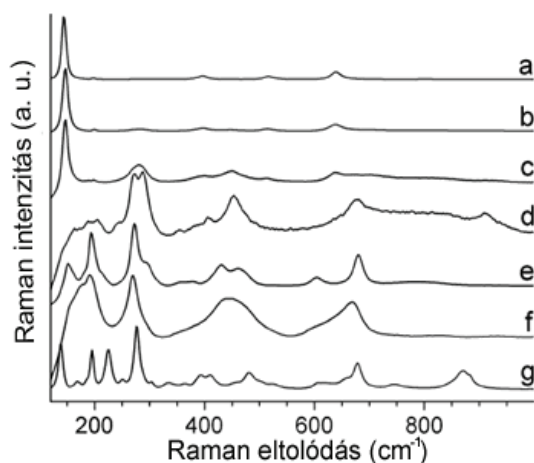
Röntgendiffrakcióval is nyomon követtük a titánát nanoszálak kialakulását (**129/A.** ábra). A kiindulási anyaghoz tartozó anatóz reflexiók intenzitása fokozatosan csökkent és ezzel párhuzamosan $2\Theta=10^\circ$, $24,5^\circ$, és 28° körül a nátrium-trititanátra ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) jellemző reflexiók jelentek meg. Az átkristályosodás során 12 óra reakció idő elteltével a kiindulási anyagra jellemző anatóz reflexiók teljesen eltűntek.



129. ábra. Különböző szintézisidővel készült titánát nanoszerkezetek (A) röntgendiffraktogramjai, (B) nitrogénadszorpciós tulajdonságai³³⁶

N_2 -adszorpciós vizsgálatokat végeztünk a fajlagos felület változásának követésére. Az átalakulás elején a fajlagos felület növekedése látható, az anatóz kristályokból spirál alakú kristálycsírák trititanát nanocsövekké növekednek (**129/B.** ábra). A módosított szintézis során a termék a nyugalomban lévő autoklávban szintetizált nanocsövekre jellemző $130 \text{ m}^2/\text{g}$ körüli fajlagos felület értéket már 8 h reakció idő után eléri, ami gyorsabb kialakulást feltételez. Ezután további fajlagos felület növekedést tapasztaltunk, minek oka vélhetően az, hogy a forgatás miatt nanocsőhalmazok alakultak ki, a kötegek kialakulása során pedig az azokat felépítő egyedi nanocsövek csatornáin kívül másodlagos csatornák is létrejöttek. A mikroszkópos felvételek alapján a nanocső kötegek a reakció végére csatorna nélküli nanoszálakká alakultak, ami magyarázza a kiindulási anyagra jellemző értékhez közeli $30 \text{ m}^2/\text{g}$ fajlagos felületet.

A **130.** ábrán az előállított minták Raman spektruma látható. Az átalakulás elején a jól ismert anatóz Raman aktív módusokhoz rendelhető eltolódások dominálnak a spektrumban 142 , 196 , 397 , 514 és 639 cm^{-1} értéknél (**130/a-c.** ábra), bár a trititanát szerkezetre jellemző Ti-O-M ($\text{M}=\text{H}^+$ vagy Na^+) rezgéshez tartozó Raman intenzitás is megjelenik már 4 óra elteltével. 8 óra szintézisidőnél további jellegzetes Ti-O-Ti, Ti-O-M, és a négyszeresen koordinált Ti-O rezgéshez köthető Raman sávok jelennek meg rendre 278 , 660 és 905 cm^{-1} értéknél. 24 óra után az anatózból trititanát átalakulás befejeződik (**130/d.** ábra) és a 84 órás minta Raman spektruma jellegzetes, jól kristályosodott trititanát szerkezetet mutat. Ennek megerősítéseként a spektrumot összevethetjük a referenciaként használt Andersson-Wadsley recept³³⁸ alapján készült réteges szerkezetű $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ -tal (**130/g.** ábra). Érdekes különbség mutatkozik a két különböző előállítási módszerrel készített nanoszálak spektrumai között. Bár a forgó autoklávban 84 óra reakció idő után készült nanoszálak és a hagyományos módszerrel előállított nanoszálak azonos Raman eltolódásokkal rendelkeznek, a módosított szintézissel készült termék spektrumán az intenzívebb és jobb feloldású sávok jelenléte nagyobb kristályosságról árulkodik.

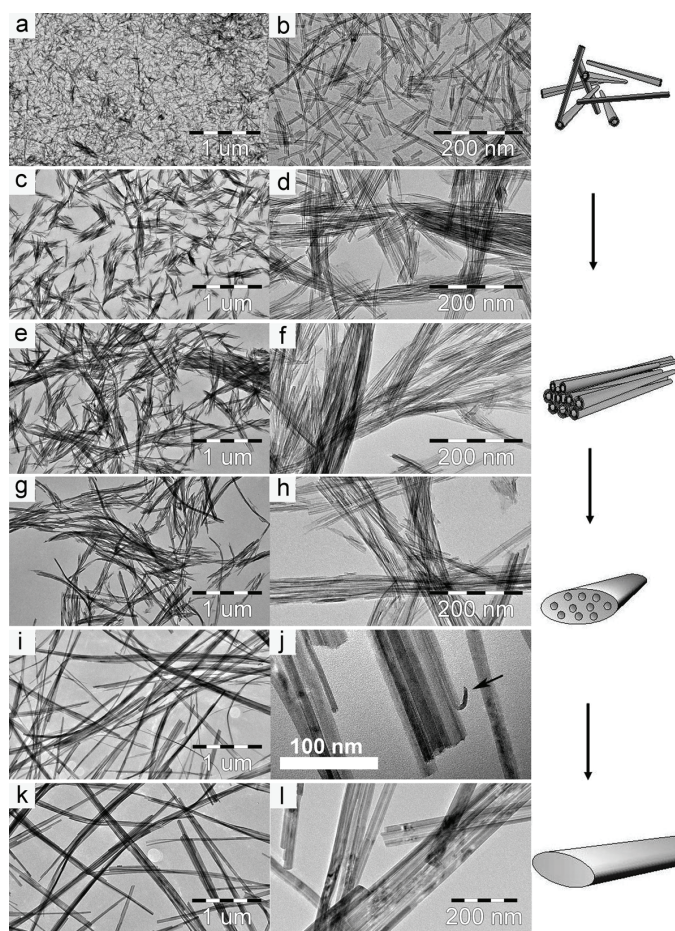


130. ábra. Forgó autoklávban készült titanát termékek FT-Raman spektrumai^{S336}: a) 0 h, b) 4 h, c) 8 h, d) 24 h és e) 84 h szintézis idő, f) álló autoklávban (15 M NaOH, 190 °C) készült nanoszál minta, g) Andersson-Wadsley³³⁸ recept alapján előállított Na₂Ti₃O₇

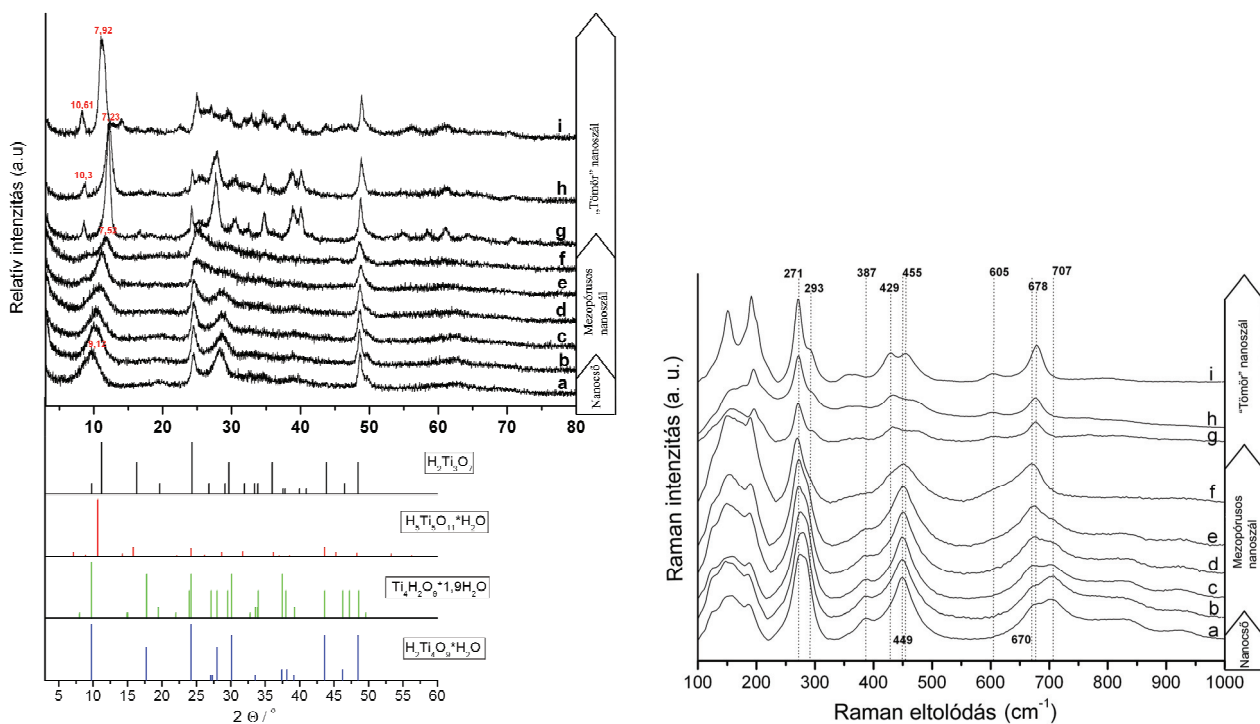
Az eredmények alapján látható, hogy a módosított titanát nanoszál szintézis jelentősen eltér a hagyományos eljárástól. Jóllehet próbálkoztak már a rendszer bolygatásával, mint a reakcióedény keverése^{339,340}, vagy ultrahang használata³⁴¹, ezek a közlemények nem említettek semmiféle nanocső önrendeződést. A továbbfejlesztett módszerre jellemző, hogy az enyhébb reakciókörülményekkel rövidebb reakcióidő és nagyobb fajlagos termékkihozatal párosul.

A titanát nanoszálak képződési mechanizmusát vizsgálva a következő három fő átalakulási folyamatot tudtuk megkülönböztetni: (i) anatázból nanocső kialakulása, (ii) a nanocsövek rendeződése, és (iii) a kötegek nanoszálakká átalakulása. Ezek alapján az várható, hogy elő tudunk állítani titanát nanoszálakat titanát nanocsövekből kiindulva. A **131.** ábrán mutatjuk be a szintézis eredményét. A kezdetben egyedi nanocsövek a forgatás következtében halmazokba rendeződtek, majd azokhoz újabb nanocsövek csatlakoztak (**131/c-d** ábra). 7 óra reakció idő után az elsődlegesen képződött kötegek hosszabbá váltak (**131/e** ábra), de még egyértelműen azonosíthatóak a kötegeken belül a nanocső építőelemek (**131/d-h** ábra). A hosszanti csatornák a reakció előrehaladtával fokozatosan eltűntek, majd csatorna nélküli nanoszálak, szalagok alakultak ki (**131/i-l** ábra).

A titanát nanoszálak kialakulása során a kristályszerkezeti változások felderítése érdekében a reakciósorozat elemein röntgendiffrakciós vizsgálatokat végeztünk. A **132/a** ábra a titanát nanocsövekre jellemző diffraktogramot mutatja, jellegzetes reflexió értékek $2\Theta=10^\circ$, 25° , 28° és 48° . A nanocsőből nanoszál kialakulás során a d_{200} bázislap távolsághoz tartozó $2\Theta=10^\circ$ reflexió fokozatosan nagyobb 2Θ érték felé tolódik. Ezzel párhuzamosan egy új reflexió kezd megjelenni $2\Theta=8^\circ$ értéknél. $2\Theta=25^\circ$ reflexió fokozatosan kiszélesedik, a $2\Theta=28^\circ$ reflexió intenzitása csökken, ellaposodik, a hozzátartozó félértékszélesség pedig nő. A mikroszkópos vizsgálatok alapján ekkor a mintában mezopórusos nanoszálak vannak. Markáns változás zajlott le 7 és 13 óra között (**132/f,g** ábra). A d_{200} bázislap távolsághoz rendelhető reflexió intenzívebbé vált és a félértékszélessége csökkent, ugyanekkor a $2\Theta=8^\circ$ lévő reflexió immár jól felismerhető és további reflexiók jelentek meg $2\Theta=25^\circ$ és 45° között.



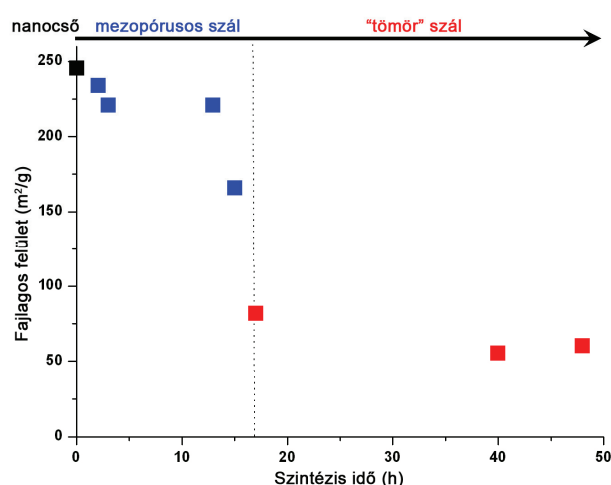
131. ábra. TEM képek a,b) 0 h, c,d) 3 h, e,f) 7 h, g,h) 13 h, i,j) 17 h, k,l) 48 h reakció idővel 10 M koncentrációjú NaOH oldattal (130 °C, 90 nm-es anatóz) készült titánát mintákról



132. ábra. Különböző szintézis idővel készült titánát minták röntgendiffraktogramja (piros szám jelöli a Scherrer-egyenlet alapján számolt rétegtávolságot), és jellemző Raman spektrumai: a) 0 h, b) 2 h, c) 3 h, d) 13 h, e) 15 h, f) 16 h, g) 17 h, h) 44 h, i) 48 h

A mintasorozat Raman vizsgálata alapján is kristályszerkezeti változások következtek be (**132/B.** ábra). Bár az XRD-hez hasonlóan az egyes sávok itt sem rendelhetők egyértelműen valamelyik ismert tömbi titanát fázishoz, a finom szerkezeti változások lejátszódása azonban egyértelmű. A torzult trititanát szerkezet és a titánközpontról oktaéderek számos kapcsolódási lehetősége vezethet a bizonytalan azonosításhoz³⁴².

Hasonlóan az anatózából kiinduló szintézis sorozathoz a fajlagos felület változását a nanocsőből kiinduló minta sorozaton is megvizsgáltuk (**133.** ábra). A nitrogén adszorpciós vizsgálatok alapján a nanocsővekből nanocső kötegek kialakulásával a fajlagos felület csak kb. 10 %-ot csökkent, majd 12 óra reakció idő után erőteljes csökkenés figyelhető meg. Ebben a periódusban zajlott le feltehetőleg a csatornák eltűnése és a szál szerkezet kialakulása. Azt, hogy itt jelentős változások következnek be a TEM felvételek is alátámasztják, valamint a röntgendiffraktogramon a 15 és 17 órás minták reflexiói is ebben a szakaszban változtak meg. A továbbiakban a termék fajlagos felülete számottevően nem változott. A mezopórusos csatorna nélküli nanoszálak fajlagos felülete jellemzően 50 m²/g.



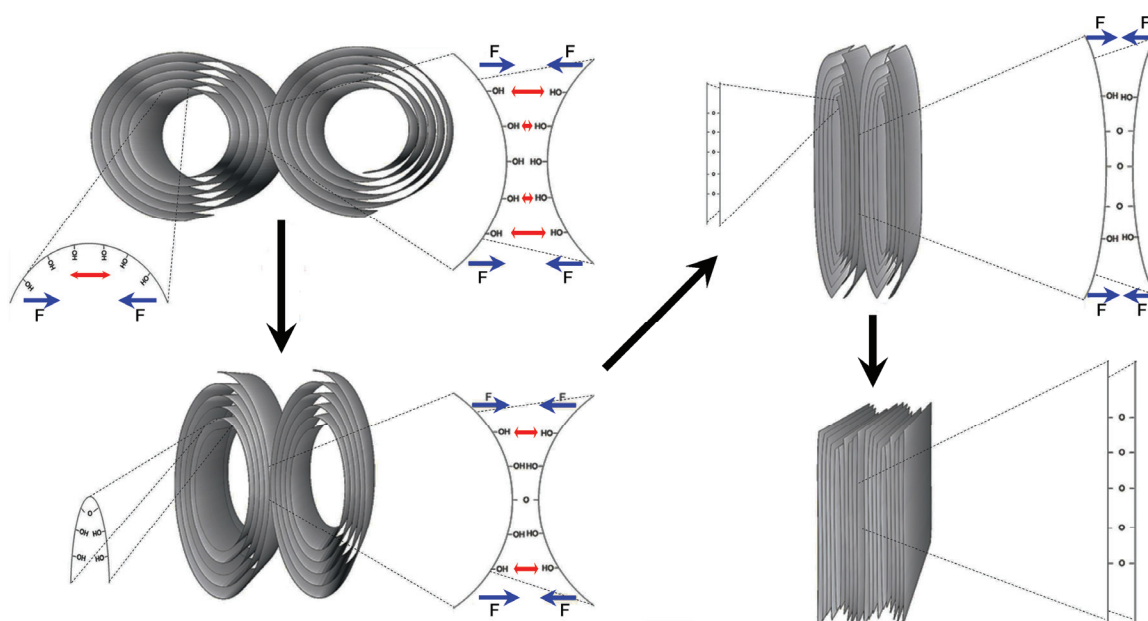
133. ábra. Módosított alkáli hidrotermális módszerrel előállított minták fajlagos felületének változása a szintézis idő függvényében

A fenti eredmények összegzése alapján a következő mechanizmust javasoljuk a titanát nanoszálak képződésére (**134.** ábra).

- A szintézis kezdetén a nanocsővek sűrű szuszpenzió formájában, tömény NaOH oldat közegben vannak. Tudjuk, hogy vízben diszpergált anatóz részecskék izoelektromos pontja pH~4-5 körüli értéknél van. A szuszpenzió belül a nagy ionerősségnek és lúgos közegnek köszönhetően a kolloidkémia Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) elméletének megfelelően a nanocsővek random aggregátumokat képeznek.
- Míg a statikus autoklávban végrehajtott szintézis alatt a gravitáció miatt az autokláv alsó részén kiülepszik szilárd anyag, a módosított, forgó autoklávban a speciális belső elemek keverőhatásának köszönhetően az aggregátumok állandó mozgásban vannak; a forgás miatt ébredő centrifugális erő hatására sem ülepedik ki. Ilyen bolygatott körülmények között a véletlenszerűen elhelyezkedő nanocsővek könnyen elmozdulhatnak, majd a nanocsővek egymás mellé rendeződve néhány nanocsőből álló laza, elsődleges kötegeket hoznak létre.
- A továbbiakban az elsődleges agglomerátumok rendeződésével a létrejött forma hosszanti irányban is növekszik. Mivel a nanocsővek hengerpalástjait a tömény lúgos közegben hidroxil-csoportok borítják, és az aggregáció során a hengerpalástok kapcsolódási pontjai egy vonalba kerülnek, a telítetlen lógó kötések (*dangling bonds*) kondenzáció útján kémiai is összekapcsolják a szerkezetet.

- A nanocsövek szerkezete spirális, tekercsszerű formával írható le, amely szerkezet elméletileg egy összetekert papírlaphoz hasonlóan bizonyos flexibilitással rendelkezik. Az egymás mellé került kötések miatt fellépő vonzóerő következtében a spirális keresztmetszetű nanotekercs torzulása után a lógó kötések elég közel kerülhetnek egymáshoz, így már lehetővé válik a kötések kialakítása, majd ezután természetesen további kötések kerülnek egymás közelébe, és a folyamat folytatódik.
- Kellően nagyszámú kapcsolódás után a szerkezet lépésről lépésre torzul, és az új kémiai kötések végső soron mechanikai feszültségeket indukálnak a szerkezeten belül. A továbbiakban a spirál keresztmetszet tojásdad alakúvá válik, majd egyre jobban összenyomódik. A torzulást mutatja a nanocső egységek d_{200} bázislap távolságának csökkenése, és a $2\theta=25$ és $2\theta=28$ reflexiók intenzitás arányának változása. Ha a tekercs szerkezete oly mértékben torzul, oldalirányú, aszimmetrikus erők következtében összenyomódik, hogy a belső csatornákat borító lógó kötések is egymás vonzáskörzetébe kerülnek, akkor a szerkezet torzulását immár nem csak külső hengerpalástok lógó kötéseinek kapcsolódása okozza, hanem a csövek pórusaiban ébredő kötések kialakítására irányuló hajtóerő, melyek hatására a belső csatorna fokozatosan eltűnik.
- 15 és 18 óra szintézis idő között mind a fajlagos felület, az XRD és a Raman módszerekkel is megmutattuk, hogy a változások felgyorsulnak. Elképzelhető, hogy a belső csőfalakon ébredő vonzóerő oly mértékben túlfeszíti a szerkezetet, hogy a morfológiai változások, az átkristályosodás felgyorsul. Az elméletünk alapján a titán központú oktaéderek az élek, csúcsok, vagy lapok mentén, különböző módon kapcsolódva a morfológiai változásokkal párhuzamosan kristályszerkezeti változásokat is okoznak.

Néhány korábbi munka előrevetítette a nanocsövek és nanoszálak szintézis alatti önrendeződési képességét. Zhang és munkatársai AFM méréseik alapján azt tapasztalták, hogy az oktadecil-triklór-szilánnal felületmódosított titanát nanocsövek képesek nanoszálakká fuzionálni³⁴³. Su egymás mellé rendeződött titanát nanoszálakból álló hierarchikus másodlagos szerkezetet említett meg³⁴⁴. Peng és kollégái munkájukban 190 °C feletti hőmérsékleten készült cséve-szerű egységekbe rendeződött titanát nanocsövekről számoltak be³⁴⁵.



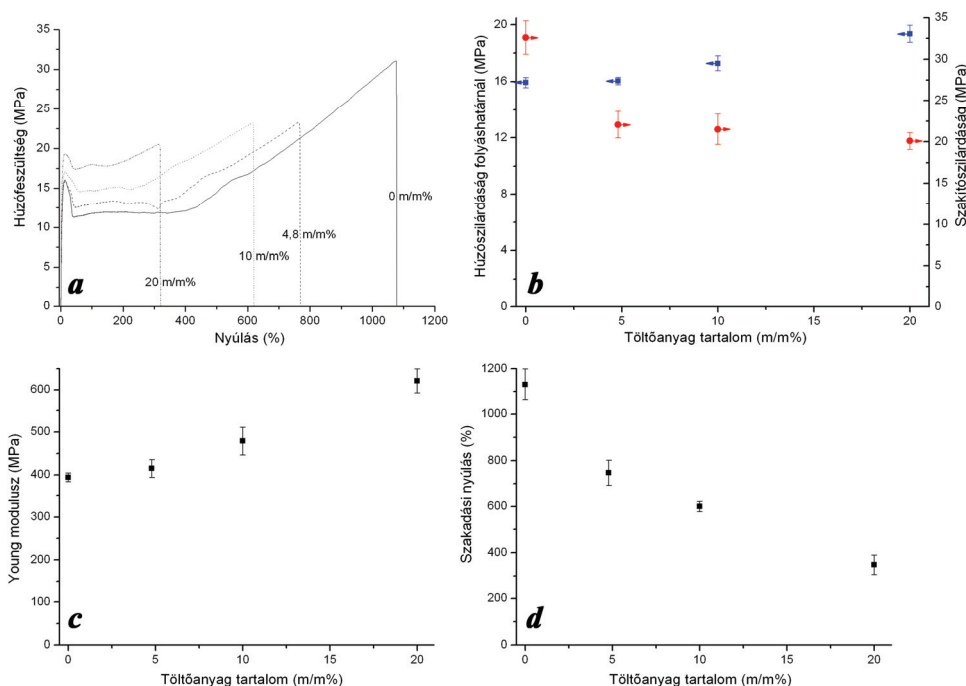
134. ábra. Javasolt mechanizmus titanát nanoszálak kialakulására

Úgy gondoljuk, hogy a tapasztalt változások az „*oriented attachment*” kristálynövekedési elmélet első szervesen nanocsöveknél észlelt példája. Nanorészecskék és egyéb szervesen nanobotok esetében már leírtak hasonlókat^{346,347,348}. Az „*oriented attachment*” elmélet alapján kristálytanilag hasonló felületek találkozásakor közöttük a kötés kialakítására irányuló hajtóerő lép fel, ha a felületek megfelelő módon találkoztak. A mechanizmus termodinamikai alapja a szilárd-folyadék, vagy szilárd-gáz határfelület megszűnése, amelynek következtében a rendszer összes energiája csökken. A fajlagos felület csökkenése is ezt támasztja alá. A nanocsövek nagyobb fajlagos felülete, nagyobb felületi többletenergiája termodinamikailag a rendszer számára nem kedvező, ezért megfelelő körülmények között a nanocső építőelemekből nagyobb méretű, kisebb felülettel rendelkező nanoszálak jönnek létre.

5.3.3.6. Titanát nanoszerkezetek alkalmazása polimer nanokompozitokban

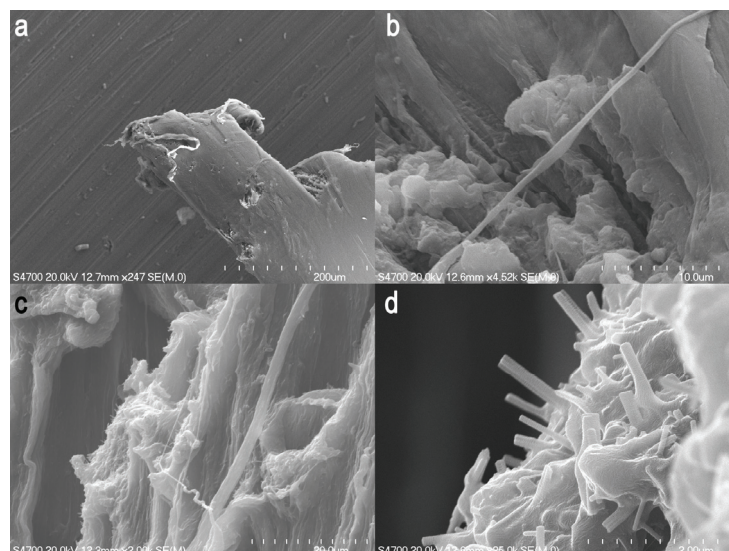
A szerkezeti anyagaink tekintetében nagyfokú igény mutatkozik erősebb, könnyebb, szívósabb kompozitok kifejlesztésére. Erősítőhatás szempontjából a nanoszálakkal és nanocsövekkel erősített polimer kompozitok manapság még aligha versenyezhetnek a szén, kevlar vagy üvegszálak kompozitokkal, azonban az együttes alkalmazásukkal további erősítőhatást várhatunk. A módosított hidrotermális módszerrel készített titanát nanoszerkezetek előállítása megfelelően szabályozható, morfológiai paramétereik alapján megbízhatóan jellemezhetőek, így kézenfekvőnek tűnt ezen új anyagcsalád polimer rendszerekkel való társítása^{S349}.

A Brabender plastográfal előállított TiONW/HDPE nanokompozitok húzóvizsgálat eredményeit a 135. ábrán tüntettük fel. Növekvő töltőanyag-tartalom hatására a folyáshatárhoz tartozó húzószilárdság és a Young modulus nő, míg a szakítószilárdság és a szakadási nyúlás csökkenő tendenciát mutat. Gazdaságossági szempontból igen magas, 20 m/m% nanoszállal társított kompozitok esetében a folyáshatárhoz tartozó húzószilárdság és a Young modulus rendre 20 % és 50 % növekedést mutatott az alappolimerhez képest, ezzel szemben a szakítószilárdság és a szakadási nyúlás értékekben rendre 40 % és 70 % csökkenés jelentkezett.



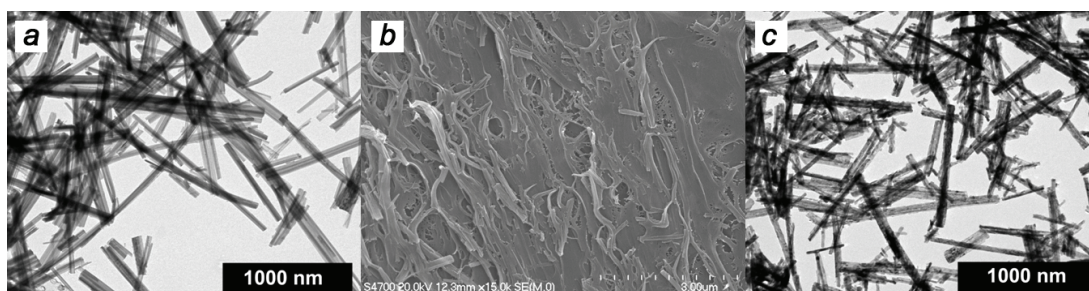
135. ábra. (a) Titanát/HDPE nanokompozitok jellegzetes szakító görbéi, és (b-d) a belőlük származtatott mechanikai paraméterek

A szakadási felszínek pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálata megmutatta, hogy a begyúrás során a töltőanyag csak részlegesen táródott fel (**136. ábra**). A szakadási felületen ugyan nem találtunk nanoszál aggregátumokat, azonban a próbatest nyakképződésre jellemző plasztikus folyási alakváltozáson átesett részének felszínét részletesen átvizsgálva, azon számos, 10-40 mikrométer nagyságú nanoszálakból álló aggregátumot fedeztünk fel. A méretüket nézve durva aggregátumok jelenléte minden bizonnyal a kompozitok idő előtti elszakadását okozta, nagymértékben csökkentve ezáltal a szakítószilárdságot és a nyújthatóságot.



136. ábra. Titanát-HDPE minták szakadási felületének SEM felvételei (a–b) HDPE polimer, (c–d) 20 m/m% titanáttartalmú HDPE

Felvetődött a kérdés, hogy a plasztográfus bedolgozás során a nanoszálak a viszkózus műanyag ömledékben fellépő nyíróerőkkel szemben mennyire képesek ellenállni, azaz a feldolgozás során van-e száltörédezés? A termogravimetriás adatok birtokában a polimer nanokompozitok 500 °C-on 2 órán keresztül levegőben való hevítése elegendő volt a szervesanyag-tartalom eltávolítására. A nanoszálak alkotta visszamaradt hamu transzmissziós elektronmikroszkópos felvételeinek kiértékelése megmutatta, hogy a gyúrókamrában elszenvedett mechanikai behatások ellenére nem történt jelentős száltörédezés (**137. ábra**).



137. ábra. a) TEM: titanát nanoszál a bedolgozás előtt, b) SEM: titanát nanoszál/HDPE nanokompozit, c) TEM: a polimer termooxidatív eltávolítása visszamaradt töltőanyag

Mivel ezidáig nincs tudomásunk egyéb, a hidrotermális módon előállított nanoszálakkal társított polimer kompozitokkal foglalkozó dolgozatról, ezért eredményeinket összehasonlítottuk más szerzők részben hasonló munkáival. Tjong és Meng már egy évtizeddel ezelőtt felismerte, hogy az akkori kutatások központjában lévő vágott üvegszál, alumínium borát ($\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{13}$) szálak³⁵⁰, illetve a több mint egy nagyságrenddel magasabb előállítási költségű szilícium-karbid (SiC) mikroszálak³⁵¹ mellett, a kalcinálós módszerrel készült 0,5-1 mikrométer széles és 10-40 mikrométer hosszú kálium-titanát ($\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$) mikroszálak kedvező fizikai-kémiai és mechanikai

tulajdonságaiknak köszönhetően alkalmasak lehetnek polimer erősítésre. Munkájuk során tetrabutil-ortotitanáttal felületmódosított kálium-titanát mikroszálat társítottak amorf termoplasztikus polikarbonáttal két-csigás extrúderben³⁵². A húzási jellemzők szerint a Young-modulus 20 tömeg% töltőanyag-tartalomnál 0,5 GPa-ról 3,5 GPa-ra nőtt, míg a szakítószilárdság 60 MPa-ról 21 MPa-ra csökkent, a szakadási nyúlás pedig drasztikusan lecsökkent a növekvő mikroszál tartalommal, ≥ 5 tömeg% töltőanyag hatására 135 %-ról 1-2 %-ra. A bedolgozás során komoly polimer degradációt is megfigyeltek. A szerzőpáros polipropilén³⁵³ és poliamid-6³⁵⁴ műanyagokkal társított kompozitok esetében az előzőekkel szemben azt tapasztalta, hogy a szakítószilárdság mintegy 15 tömeg% szál tartalomig emelkedő tendenciát mutatott.

Yu és munkatársai 20 tömeg% kálium-titanát mikroszállal töltött PP/PA blend esetében szintén mintegy 60 %-os szakítószilárdság növekedést írtak le³⁵⁵. A szál tartalom növekedéssel párhuzamos szakítószilárdság javulást mutattak ki polifitalazinon-éter-szulfon-ke-ton mátrix alkalmazásával Qu és kollégái is³⁵⁶. A titanát mikroszálak poliéter-éter-ke-tonba való beágyazása a Young modulus és a szakítószilárdság növekedését eredményezte, azonban, mint az a mi esetünkben is tapasztalható volt, mindez a szakadási nyúlás drasztikus csökkenéséhez vezetett³⁵⁷.

A polimer mátrix oldaláról megközelítve, Zou és munkatársai MWCNT/HDPE nanokompozitokon vizsgálták a többfalú szén nanocsövek erősítőhatását³⁵⁸. Ők jóval kevesebb töltőanyag bedolgozásával, mindössze 1 m/m% MWCNT hatására több mint 20 %-os szakítószilárdság és több mint 60 %-os Young modulus növekedést regisztráltak, miközben a szakadási nyúlás érték a felére csökkent. Ennél magasabb töltőtömeg esetén a modulus és a szakítószilárdság értékek romlását észlelték. Ezt, a mikroszkópos képekre alapozva, a nanocsőtartalom növekedéssel járó csökkenő diszperzitás fokkal, azaz az általunk is észlelt aggregátumok felületéről potenciálisan kiinduló másodlagos repedések okozta mechanikai inhomogenitásokkal magyarázták.

Titanát nanoszerkezeteket kevertünk be termoplasztikus poliuretánba. Az egyes minták jellemzőit a **18.** táblázat tartalmazza.

18. táblázat. Titanát-TPU nanokompozithoz felhasznált titanát formák jellemző adatai

	Kiindulási anyag	c _{NaOH} (móldm ⁻³)	Szintézisidő (h)	Fordulatszám (1/perc)	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _{p_{cum}(9,6 nm)} (cm ³ g ⁻¹)
TiNT	anatáz	10	24	1,5	214	9,3x10 ⁻²
TiNW01	nanocső	10		130	239	1,4x10 ⁻¹
TiNW02	nanocső	10		130	177	5,7x10 ⁻²

A három mintát a titanát nanoszál képződés eltérő fázisaiból választottuk. A TiNT jelölésű minta a kiindulási anyagként felhasznált titanát nanocsövekből áll, fajlagos felülete 214 m²/g. A TiNW01 minta az előzőnél valamivel nagyobb fajlagos felülettel rendelkezik, feltehetőleg a kötegbe rendeződött nanocsövek között létrejött másodlagos pórusok létrejötte miatt. A TiNW02 minta 177 m²/g fajlagos felülettel rendelkezik, szintén nanoszálakból áll, viszont egy későbbi képződési stádiumból. Az átmérő/hossz arány is különbözik. A nanocsövek 10 nm-es külső átmérővel és kb. 200 nm átlagos hosszúsággal rendelkeznek, míg a TiNW01 minta inkább nanocső kötegekből áll, és a TiNW02 már mezopórusos nanoszál. Lényeges különbség a szálak hosszúsága. A TiNW01 mintában a szálak átlagos hosszúsága 1,5 mikrométer, míg a TiNW02 mintában lévő szálak lényegesen hosszabbak, mintegy átlagosan 3,5 mikrométer hosszúsággal rendelkeznek. Ugyanezen minták Mg-sztearáttal felületmódosított változatait is felhasználtuk, melyeket a továbbiakban smTiNT, smTiNW01 és smTiNW02 rövidítésekkel jelöltünk.

A hidrofíl titanát nanocsövek és szálak a titán-dioxidhoz hasonlóan szerves oldószerekkel elegyítve nem alkotnak stabil szuszpenziót, gyorsan kiülednek. A diszperzió stabilitásának javítása érdekében szükség van e nanoszerkezetek hatékony felületmódosítására, funkcionálisítására. Mivel felületmódosított titán-dioxid nanorészecskéket alkalmaznak adalékként a papír és festékiparban, színező és fényvédő töltőanyagként a kozmetikai, műanyag

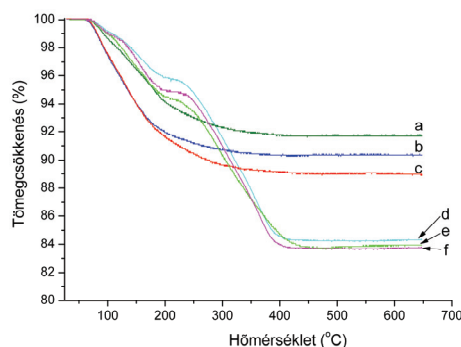
és élelmiszeriparban, ezért a titanát nanorészecskék felületmódosításának a tudományos ismeret bővülése mellett, komoly gazdasági vonzatai is lehetnek. Mindezen előnyös tulajdonságok ellenére némileg meglepő, hogy a titanát nanocsövek és nanoszálak felületmódosításával és a diszperzió stabilitásának vizsgálatával foglalkozó szakirodalom meglehetősen szűkös.

A felületkémi mérésből tudjuk, hogy a nanocsövek és nanoszálak felületén hidroxilcsoportok helyezkednek el. Felületi hidroxilcsoportokat tartalmazó szervesetlen oxidok például TiO_2 , SiO_2 , felületmódosítására elterjedten használják a különböző alkoxi- és klórszilánokat^{359,360}. Yan és csoportja két lépésben mikrobák által is lebontható poli- ϵ -aminokaprolaktámmal módosította a titanát nanocsövek felületét³⁶¹. Az első lépésben a nanocsöveket 3-aminopropil-trietoxiszilánnal és glicidollal reagáltatták, hogy a polimerizációban inaktív szervesetlen hidroxilcsoportok helyére szerves hidroxilcsoportokat juttassanak. A második lépésben a felületen ezek a hidroxilcsoportok iniciálták az ϵ -kaprolaktám gyűrűfelnyílásos polimerizációját trietilalumínium katalizátor jelenlétében. Ugyanez a kutatócsoport metilmetakrilát gyökös polimerizációjával 1,5-6 nm vastag poli-metil-metakrilát réteggel bevont titanát nanocső-PMMA mag-héj hibrid nanokompozitot állított elő³⁶². Saha és munkatársai 4-5 nm vastagságú, egyenletes vezető polimer polianilin burkolatot alakítottak ki a titanát nanotekercsek felületén amfilil tulajdonságú szerkezet irányító triblokk kopolimer segítségével³⁶³. Volel és kollégái nanocsövek csatornáit töltötték meg polietilén-oxiddal³⁶⁴.

Az előzőekben bemutatott felületmódosítási módszerekhez képest egy jóval egyszerűbb eljárással magnézium-sztearáttal vontuk be a **19.** táblázatban jellemzett három eltérő morfológiával rendelkező titanát mintát. A módszer a titanátok ioncsere kapacitásán alapult. A stratégia a következő volt:

- 1) A titanát szálak Na^{2+} -tartalmát híg savas kezeléssel protonokra cseréltük.
- 2) A protonált formát ioncsere/felületi adszorpció révén Mg^{2+} ionokra cseréltük.
- 3) A Mg^{2+} ionokat tartalmazó nanoszerkezetek felületére folyadékfázisban sztearát anionokat kemisorbeáltattunk. Az eljárás során a szálak felületén vízben oldhatatlan magnézium-sztearát csapadék alakult ki.

A mintákban lévő felületmódosító ágens mennyiségi meghatározására termogravimetriás módszert alkalmaztunk. A módosítatlan anyagok termogramjainak lefutása mintegy 80 °C-tól kezdődően a gyengén adszorbeált, majd 120 °C felett az erősebben adszorbeált víz, ezt követően a szerkezeti víz távozását mutatja (**138.** ábra). A tömegvesztésből megállapítható, hogy a módosítatlan titanát nanoszerkezetek 8-11 tömeg% össz víztartalommal rendelkeznek. E minták felületmódosított megfelelőinek termogramjain 230 °C-tól megjelenő lépcső feltehetőleg az adszorbeált magnézium-sztearát oxidatív bomlásából ered^{365,366}. A tömegállandóság 400 °C után 84-85 tömeg% hamutartalommal áll be. Mindezek alapján a felületkezelt minták magnézium-sztearát tartalma mintegy 10,8-11,7 tömeg%. A 230-400 °C között végbement tömegváltozás azonban a magnézium-sztearát bomlásából és a szerkezeti víz eltávozásából eredő együttes tömegcsökkenés eredménye, így ennek figyelembevételével a fentebb meghatározott kvantitatív érték 1-2 tömeg%-kal csökkenhet. Ez az érték a mérés hibájának tekintendő.



138. ábra. Termogravimetriás analízis: a) TiNW02, b) TiNT, c) TiNW01, d) smTiNT, e) smTiNW02, f) smTiNW01

Mivel a felületmódosított nanoszerkezeteket polimer töltőanyagként kívánjuk felhasználni, ezért fontos az első adszorpciós réteg kiépüléséhez minimálisan szükséges zsírsav mennyiségének ismerete. A kellő hidrofóbicitás eléréséhez képest feleslegben adszorbeált zsírsav ugyanis kedvezőtlen irányba változtathatja meg a polimer nanokompozit fizikai-kémiai tulajdonságait.

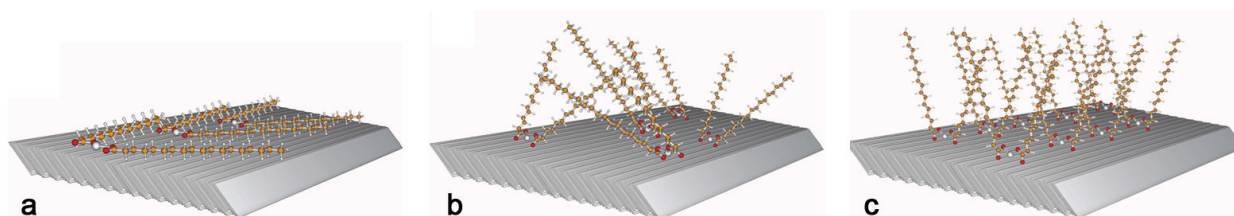
19. táblázat. Felületmódosított titanát nanoszerkezetek jellemző adatai

Minta	S_{BET} $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	C_{St} $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	Γ $\mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$	a_{MgSt}^* nm^2
smTiNT	214	117,0	0,964	1,72
smTiNW01	239	113,8	0,839	1,91
smTiNW02	177	108,0	1,080	1,54

*Egyrétegű borítottságot feltételezve számított érték

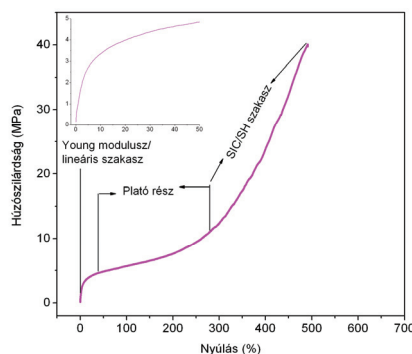
Ukrainczyk vizsgálatai alapján a különböző kristálymorfológiájú kalcium-karbonát felületeken nátrium-sztearát adszorpciójakor az egyrétegű borítás eléréséhez négyzetméterenként 5,23-7,92 μmol zsírsav anion szükséges³⁶⁷. Ez mintegy háromszorosa a titanát felületeken kapott értékeknek. Elméleti számítások alapján egy merőlegesen adszorbeálódott sztearát molekula felszínigénye 0,248 nm^2 . A magnézium-sztearát két alkiláncát és a közöttük lévő térrészt számításba véve egy merőlegesen adszorbeálódott párhuzamos alkiláncokkal rendelkező magnézium-sztearát molekula felületigénye kb. 0,7 nm^2 . Az általunk kapott 1,54-1,91 nm^2 értékekre két lehetséges magyarázatot adhatunk. A sztearát anionok kemisorpcióját a Mg^{2+} ionok felületi koncentrációja alapvetően meghatározza, hiszen a sztearát anionok karboxil-csoportjai a magnézium ionokhoz koordinálódnak, így a nagyobb felületigény oka lehet az is, hogy az adszorbens felületegységre nézve kevesebb magnézium iont tartalmaz, mint az a sztearát anion ideális egyrétegű adszorpciójához szükséges lenne. Másrészt, megfelelő felületi Mg^{2+} -ion „sűrűséget” feltételezve az elméleti értéktől való eltérés hátterében a kemisorbeálódott magnézium-sztearát megváltozott konformációja is állhat. Ha a molekulában lévő alkiláncok nem párhuzamosan állnak, hanem bizonyos szöget zárnak be, akkor nyilvánvalóan a molekula nagyobb felületigénye következtében az adszorpciós réteg szerkezete is eltérő lesz, és a felületegységre vonatkoztatott sztearátkoncentráció is kisebb lesz.

A fentebb felsorolt feltételezések alátámasztására megrajzoltuk a Mg-sztearát molekulát úgy, hogy a V alakban álló zsírsav láncok kb. 60 fokos szöget zártak be majd a konformerre alacsony elméleti szinten (*B3LYP/STO-3G*) számítottunk elektronsűrűséget. A következő lépésben erre a sűrűsége illesztett felület geometriai paramétereit határoztuk meg a Molden molekulagrafikai program segítségével. A számítások alapján egy, a felületen fekvő helyzetben adszorbeálódott magnézium-sztearát molekula 2,3 nm^2 felszín foglalna el, míg a felületre álló helyzetben adszorbeálódva a felszínigény 1,18 nm^2 lenne (139. ábra).



139. ábra. Magnézium sztearát molekulák lehetséges adszorpciója titanát nanocső és nanoszál felületen a) „kis”, b) „közepes”, c) „nagy” felületi borítottság esetén

A 140. ábrán bemutatjuk a TPU szakítógörbáját és a különböző szakaszok értelmezését.

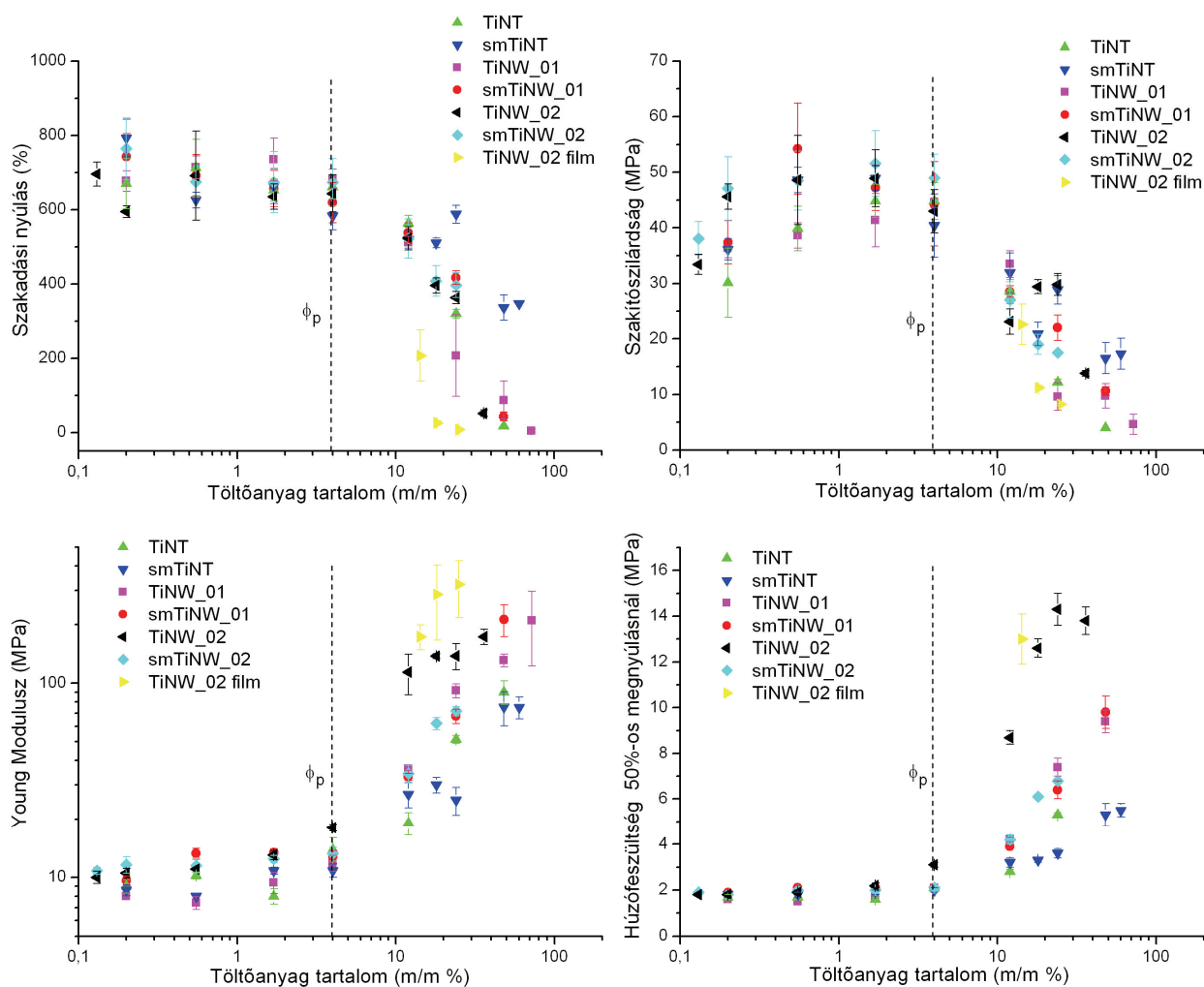


140. ábra. Termoplasztikus poliuretán jellegzetes szakítógörbéje

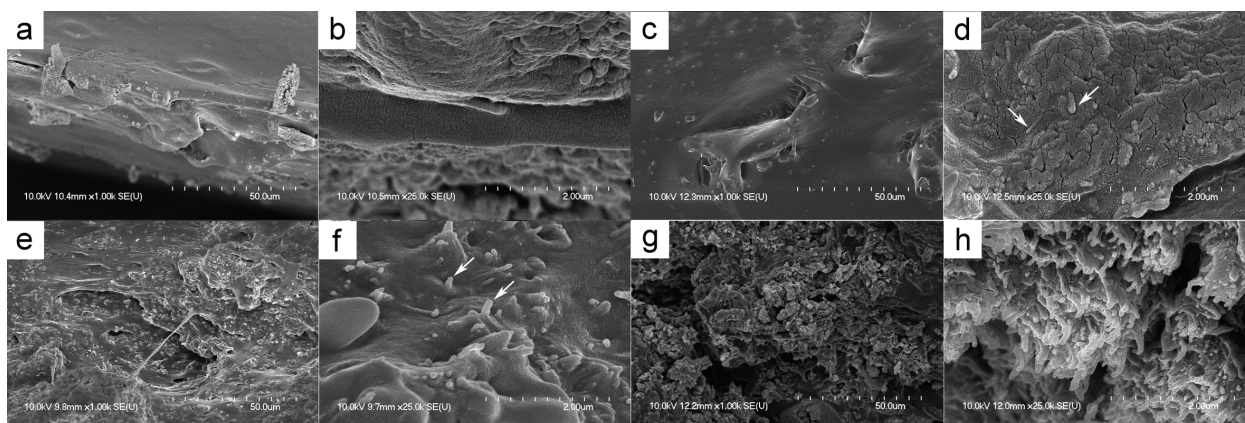
A görbén jellegzetesen három régiót különíthetünk el³⁶⁸. Az első kezdeti régióban a húzófeszültség (σ), lineárisan növekszik a megnyúlással (ϵ), ez az elasztikus deformációs szakasz és lefutása, mereksége, hossza alapvetően a TPU kristályosságától, azaz a kemény szegmens tartalomtól és rendeződésüktől függ. A folyáshatár a görbe azon rövid szakasza, általában egy pontja, ahol a σ vs. ϵ már nem lineáris^{368,369}, mivel a kristályos térrészek alkotta rendeződött hálózat az egyre növekvő terhelést nem képes tovább elviselni és így a rendeződött hálózat összeomlik. A folyáshatár után bekövetkező plasztikus deformáció két jellegzetes szakasza különíthető el a szakítógörbén. A szerény emelkedést mutató, kisebb merekségű plató szakaszhoz a lágy szegmensek deformációja valamint a kisebb átmérőjű kemény szegmensek rotációja, rendeződése kapcsolható. A σ - ϵ görbe hátsó régiója hirtelen emelkedik, a merekség nő. Ez a szakasz a lágy szegmensek megnyúlásával és az ún. feszültség indukált kristályosodással (*strain hardening/strain induced crystallisation*), valamint a kemény szegmens hálózat további felbomlásával járó mikromechanikai deformációkkal hozható kapcsolatba³⁶⁸.

A tiszta termoplasztikus poliuretán szakítógörbéjének elemzése megmutatja, hogy a referencia polimer 40 MPa szakítószilárdsággal és 8 MPa Young modulussal rendelkezik, elasztomerről lévén szó a szakadási nyúlás 650 %. Az alábbi grafikonokon a nanokompozitok mechanikai görbéi, illetve az azokból származtatott átlagértékek láthatóak (141. ábra).

Látható, hogy a titanát nanoszálak egészen alacsony tömegszázalékos bekeverésekor a szakítószilárdság enyhe 5-20 %-os csökkenést mutat, majd 0,2 tömeg% töltőanyag-tartalomtól kezdődően a szakítószilárdság értékek emelkedő tendenciát mutatnak. (Vizsgáltunk hasonló módszerrel készült titanát nanocső/polisztirol nanokompozitokat is. Ott, extrém alacsony 0,0625 tömeg% felületmódosított titanát nanocső hatására mintegy 30 %-os szakítószilárdság és 18 %-os Young modulus növekedést tapasztaltunk^{S370}.) 0,5-2 tömeg% töltőanyag-tartalommal rendelkező TiNW02 és ennek felületmódosított változatával smTiNW02 társított műanyagok az alappolimernél 20%-al nagyobb szakítószilárdság értékekkel rendelkeznek. 2 tömeg%-nál nagyobb töltőanyag-tartalom hatására a szakítószilárdság csökken és 4 tömeg% esetén újra a referencia polimer 40 MPa körüli értékeket vesz fel. Ennél nagyobb töltőarány esetén a szakítószilárdság értékek jelentősen lecsökkennek.



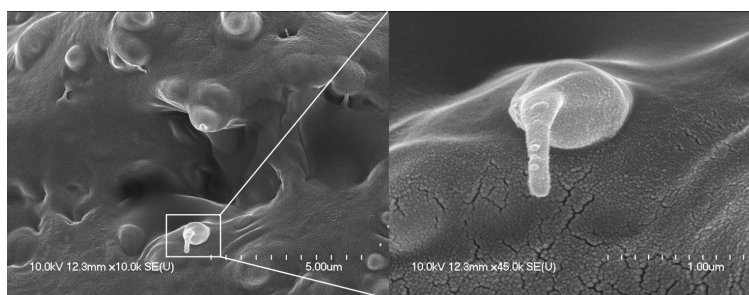
141. ábra. Nanoszerkezetű titanát töltőanyaggal társított TPU kompozitok húzási jellemzői (szaggatott vonallal a perkolációs határt jelöltük)



142. ábra. Titanát/TPU nanokompozitok szakadási felszínről készült SEM felvételek: a, b) TPU polimer, c, d) 0,2 tömeg% TiNW02, e, f) 4 tömeg% TiNW02 g, h) 18 tömeg% TiNW02

A kompozitok szakító vizsgálata során tapasztalt erősítőhatás hátterében álló mikromechanikai deformációk jellegének feltárására a próbatestek szakadási felszíneit pásztázó elektron mikroszkóppal vizsgáltuk meg. A **142.** ábrán a TiNW02 mintával töltött poliuretán nanokompozitok szakadási felületei láthatóak. A kisebb nagyítású felvételeken szembeötlő, hogy a töltőanyag-tartalom növekedésével a szakadási felületen markáns morfológiai változások mutatkoznak, a felület érdekessége fokozatosan növekszik (**142.** ábra). Az alacsony töltőanyag-tartalmú kompozit esetében a mikroszkópiás vizsgálat során csak elvétve találtunk egyértelműen

nanoszálként azonosítható morfológiát. 4 tömeg% töltőanyag-tartalomnál már számos nanoszál bukkan elő a szakadási felületen, míg nagy töltőanyag-tartalomnál a felület sűrűn borított nanoszálakkal. Az érdekesség a kisebb felületegységeket vizsgálva is a töltőanyag-tartalom növelésével nő. A töltőanyag megfelelően diszpergált, mivel a nanoszálak a felületen egymástól jól elkülönülten helyezkednek el a mátrixban. A vizsgálat során aggregátumokat nem találtunk. Mint az a mintasorozat húzóvizsgálatából is kiderült, és a 18 tömeg% nanoszál tartalmú minta esetében a TEM vizsgálat is megerősítette, a perkolációs határ fölött vagyunk. A szálak többsége azonos irányban áll, ami az előállítás módjából nem egyértelműen következik. A szálorientáció háttérében feltehetőleg egy jól ismert jelenség áll. A húzás során fellépő nyíróerők a maximális terhelhetőség elérése érdekében az erővektorral eltérő szögben elhelyezkedő anizotróp részecskéket a szakadási iránynak megfelelő irány felvételére kényszerítik³⁷¹. A szén nanocső-polimer nanokompozitoknál gyakran tapasztalt szákihúzódot nem észleltünk. A felületbe jól beágyazott, részlegesen kiálló szálak maximális hosszúsága 200 nm, ami azt bizonyítja, hogy a titanát és a poliuretán határfelületen megfelelő adhézió alakul ki, ami képes a húzóvizsgálat során ébredő nyíróerők „elnyelésére”, megakadályozva így a szálak mátrixból való kicsúszását.



143. ábra. SEM felvétel a titanát/TPU nanokompozit szakadási felszínén előbukkanó titanát nanoszálakról

A 143. ábrán megfigyelhetjük, hogy a poliuretán jól nedvesíti a titanát nanoszálakat. A próbatest szakadása után a nanoszál felületét folyamatosan vastagodó polimer réteg borítja.

Érdekességgé válhat, hogy megfelelő technikával mind a szénelapú^{S372}, mind a titanátalapú nanoszálakból önhordó filmek készíthetők^{S373}, melyek vastagságuktól függően akár áttetszők is lehetnek (144. ábra).



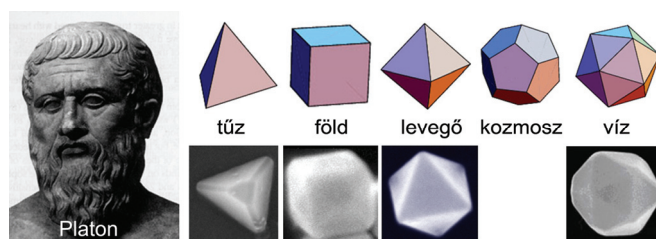
144. ábra. Szén nanocsővekből és titanát nanoszálakból készült önhordó filmek

5.4. Katalízis komplex nanoszerkezeteken

Az eredmények bemutatása során először ismertetem a platina nanorészecskék szintézise tárgykörben nyert ismereteinket, melyek a köbös és tetraédres szimmetriájú részecskék megfelelő méreteloszlású szintézisét lehetővé tették. A következő fejezet a hordozónak választott SBA-15 mezopórusos szilikáttal szerzett tapasztalatainkat tartalmazza. Ezt követően a modellkatalizátor készítése és jellemzése során kapott eredmények következnek, majd a katalizátor előkezelésének módszerét ismertetjük, végül pedig a katalitikus vizsgálatok eredményei következnek.

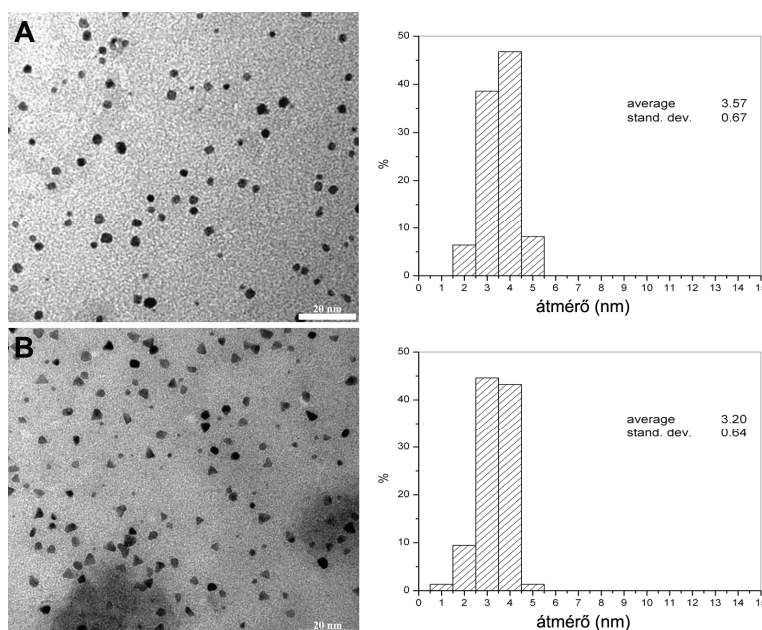
5.4.1. A fém nanorészecskék szintézisének tapasztalatai

A heterogén katalízisben – ahogy azt az irodalmi áttekintésben részletesen tárgyaltuk – nagy szerepe van a katalizátor fémkomponensének felületén jelenlévő éleknek, sarkoknak és teraszoknak. Ezek arányának változása/változtatása befolyással lehet a reakció lefutására, megváltoztathatja az aktivitást és a szelektivitást. A részecskeméret és méreteloszlás legalább ilyen fontos tényező. A részecskeméret növekedésével arányosan csökken a felület aránya a tömbfázishoz képest. Napjainkban már többféle szintézismódszer alkalmazásával befolyásolhatjuk ezeket a tulajdonságokat, például csaknem mind az öt Platóni szabályos test szimmetriájának megfelelő morfológiájú nanorészecskék előállítását ismert (**145. ábra**).



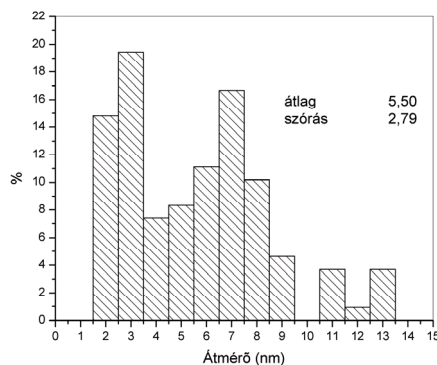
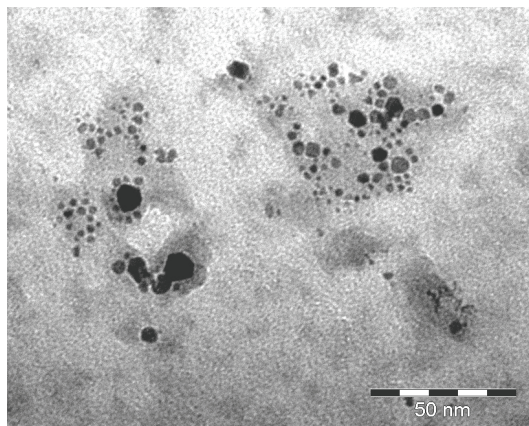
145. ábra. Platóni szabályos testek és a megfelelő arany nanorészecskék

A fém nanorészecskék (Pt, Pd, Rh, Ag stb.) előállítását több felületvédő anyag jelenlétében végeztük el. A legjobb eredményeket méreteloszlás és alakszelektivitás terén poli(N-izopropilakrilamid) (NIPA), valamint poli(vinilpirrolidon) (PVP) jelenlétében értük el, szobahőmérsékleten végezve a szintézist. Azt tapasztaltuk, hogy köbös részecskéket leginkább az előbbi felületvédő polimer jelenlétében tudtunk előállítani, tetraédereket pedig a PVP bizonyult legmegfelelőbbnek. A szintézishez használt platinasó koncentrációjának és a redukció hőmérsékletének változtatásával a részecske alakját és méretét tudtuk változtatni, például köbös (átlagos részecskemérete 3,6 nm), és tetraédereket (átlagos részecskemérete 3,2 nm) állítottunk elő. A PVP és NIPA jelenlétében előállított részecskehalmazok TEM képeit és a méreteloszlási diagramokat a **146. ábrán** mutatjuk be^{S374}.



146. ábra. (A) NIPA és (B) PVP jelenlétében előállított Pt nanorészecskék TEM képe és méreteloszlása^{S374}

Az alakkontroll mechanizmusa a mai napig vita tárgyát képezi. Az egyik elmélet szerint az (100) és (111) kristálylapok eltérő relatív növekedési sebességének köszönhető az alakszelektivitás^{209,210}. Bradeley szerint²¹¹ viszont a fém nanorészecske felülete és a polimer közötti kölcsönhatás lehet az alakkontrolláló tényező. A kristály növekedése közben bizonyos éleken, lapokon preferáltan adszorbeálódik az adott típusú polimer molekula, gátolva annak további növekedését.

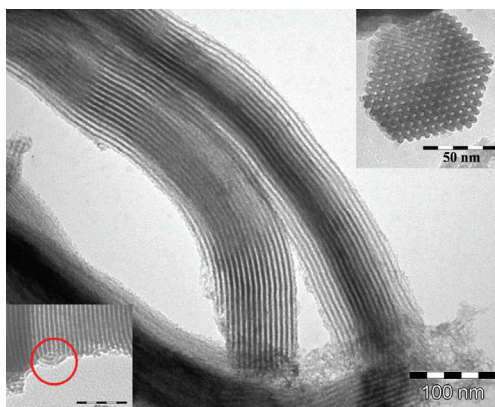


147. ábra Védőmolekula nélkül előállított Pt nanorészecskék TEM képe és méreteloszlása

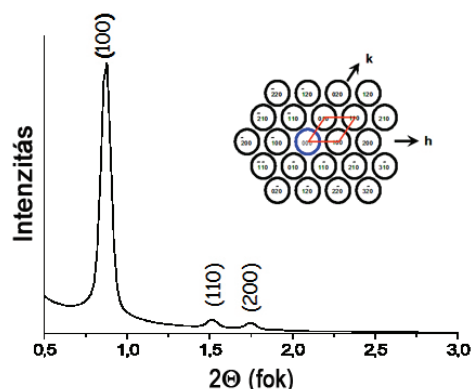
Amikor a K_2PtCl_4 só vizes oldatát redukáljuk az általunk meghatározott morfológiájú platina nanorészecskék szintézisével megegyező kísérleti körülmények között, de védőpolimer nélkül, akkor nagyon széles méreteloszlású platina nanorészecske halmazt kapunk, amint az a **147. ábrán** látható.

5.4.2. Az SBA-15 szintézis eredménye

Az előállított SBA-15 TEM felvételeit a **148. ábra** mutatja. Az ábrán jól látszik, hogy a szerkezetet hosszú hexagonálisan elrendezésű csatornák jellemzik viszonylag vastag falakkal. A csatornák vége nem minden esetben nyitott, ritkán előfordulnak U és S alakú csövek is a szerkezetben³⁷⁵. A csatornák hossza változó, általában 600-800 nm.



148. ábra TEM felvételek a kiégetett SBA-15-ről³⁷⁴



149. ábra. Kiégetett SBA-15 röntgendiffraktogramja, és a reflexiók értelmezése

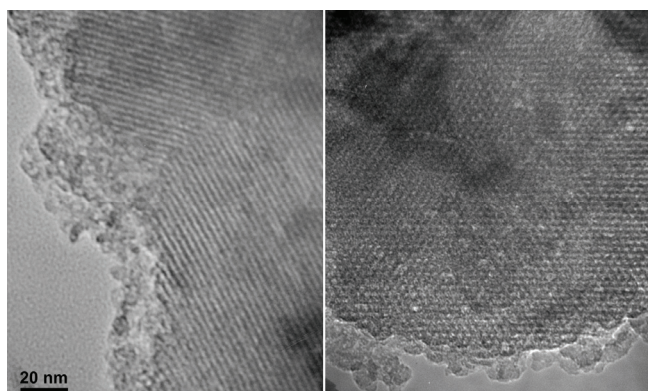
A **149. ábra** mutatja a kiégetett, azaz templátmentes minta röntgendiffraktogramját, mely az irodalmi adatoknak megfelelő³⁷⁶, illetve bemutatjuk a diffraktogram értelmezéséhez szükséges szerkezeti sémát. Az általunk szintetizált anyag nitrogénadszorpciós izotermájából számolt fajlagos felület 700-900 m²/g, míg a pórusméreteloszlás 5-6 nm.

5.4.3. Nanorészecskét tartalmazó mezopórusos katalizátor előállítása és jellemzése

A fém nanorészecske mikro- és mezopórusokban típusú 3D modellkatalizátorok előállítására három alapvető módszer ismert az irodalomban.

1. Ioncserével juttatunk átmeneti- vagy nemesfém ionokat a pórusokba (ebben az esetben szükséges, hogy legyen az anyagnak ioncserekapacitása, azaz praktikusan zeolitokra alkalmazható a módszer), majd redukáljuk ezeket, így jutván fém nanorészecskékhez. Az így előállított nanorészecskék átmérőeloszlása nem egyenletes, a részecskék alakja nem kontrollálható, és a részecskék mind a belső, mind a külső felületen megtalálhatók a migráció miatt. A módszer előnye, hogy egyszerű és a fémkoncentráció az ioncserekapacitás határáig jól szabályozható³⁷⁷.
2. CVD módszerrel is kialakíthatunk nanorészecskéket mikro- és mezopórusos anyagokban. A módszer előnye, hogy nem ioncserélő anyagokon is alkalmazható, és nagy fémkoncentráció is elérhető. Hátránya többek között, hogy sem az alak, sem a méreteloszlás nem szabályozható tökéletesen, illetve a részecskék nagy része a külső felületen helyezkedik el³⁷⁸.
3. Nedveskémi eljárásokkal, mint például felületi nedvesítés (*incipient wetness*) vagy impregnálás, szintén előállíthatunk fém nanorészecskéket. A módszer hátránya, hogy sem az alak, sem a méreteloszlás nem szabályozható, és ezzel a technikával sem tudjuk megakadályozni a részecskék külső felületen történő képződését³⁷⁹.

Mindezidáig tehát nem volt olyan egyszerű, mégis hatékony módszer, mellyel alak- és méretszabályozott fém nanorészecskéket tartalmazó mezopórusos anyagokat lehetett volna előállítani. A mi ötletünk az volt, hogy készítsünk először szabályozott geometriával és mérettel rendelkező fém nanorészecskéket, majd szintetizáljunk köréjük mezopórusos anyagot, így teljesítve mindkét feltételt^{S380,S381}. Természetesen az első kérdés az, hogyan befolyásolják a mezopórusos anyag szintézisét a rendszerben jelen lévő nanorészecskék. Ennek vizsgálatára különböző méretű előre gyártott arany nanorészecskék jelenlétében szintetizáltunk MCM-41-et³⁸² és MCM-48-at³⁸³, majd eltávolítottuk belőlük a templátot. Az elkészített anyagokat elektronmikroszkópiával, nitrogénadszorpcióval és röntgendiffrakcióval vizsgáltuk.



150. ábra. T-1 (MCM-41) minta TEM képe

A T-1 (MCM-41) minta TEM felvétele az **150.** ábrán látható, az összes minta fizikai jellemzőit a **20.** táblázatban foglaltuk össze. A minták TEM felvételein jól látszanak a hexagonálisan (MCM-41 minták), illetve köbösen rendezett (MCM-48 minták) csatornák.

20. táblázat. MCM-41 és MCM-48 minták fizikai jellemzői

Minta	Au nanorészecske		a_s^a (m ² /g)	d_{BJH}		Falvastagság (nm)
	Méret (nm)	Szám (NP/g)		N ₂ adsz. ^b	XRD ^c	
S-1 (MCM-48)	-	-	895	2,73	2,83	0,61
S-2 (MCM-48)	2	8,5x10 ¹⁵	978	2,73	2,88	1,02
S-3 (MCM-48)	5	2,8x10 ¹⁴	887	2,74	2,84	0,87
S-4 (MCM-48)	20	3,9x10 ¹²	981	2,74	2,84	0,92
T-1 (MCM-41)	-	-	751	4,29	3,65	1,04
T-2 (MCM-41)	2	8,6x10 ¹⁵	727	4,29	3,68	0,87
T-3 (MCM-41)	5	2,8x10 ¹⁵	786	3,81	3,54	0,71
T-4 (MCM-41)	20	4,0x10 ¹³	829	4,29	3,65	0,96

^aFajlagos felület. Pórusátmérő N₂-adszorpcióból^b és XRD-ből^c számolva.

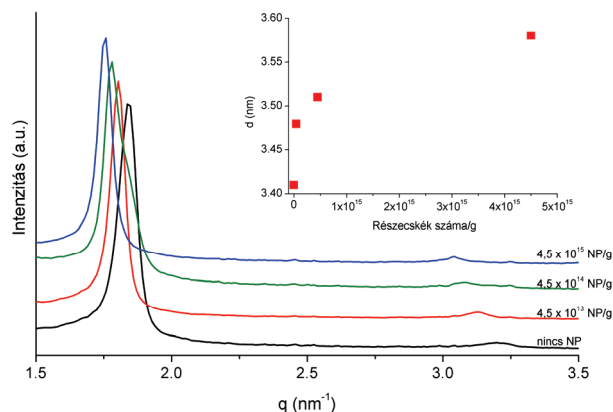
A templáteltávolítás során nemcsak a hosszúszenlancú kvaterner aminok Hoffmann-lebomlása és a keletkező olefinek és trimetil-amin deszorpciója, krakkolódása és oxidációja játszódik le, hanem a szilikátvázban is jelentős változások mennek végbe. A szerkezetben további kondenzáció történik, mely során a négyes és hármas koordinációban lévő szilíciumatomok aránya (Q4/Q3) növekszik, a cellaparaméter pedig akár 25 %-kal is csökkenhet, ami vastagabb falat és kisebb pórusátmérőt jelent. Összevetve a porozimetriás és XRD vizsgálatok eredményét kimondhatjuk, hogy az aranytartalmú minták nem különböznek szignifikánsan az anyamintájuktól, azaz a szintézis során a rendszerbe juttatott nanorészecskék nem változtatják meg a mezopórusos anyagok szerkezetét és nem is blokkolják a csatornarendszerüket (20. táblázat). Megjegyzem, hogy az MCM-48 minták esetén az S-2 (MCM-48), az MCM-41 minták esetén a T-3 (MCM-41) jelű anyag kissé kiugró értékeket mutatott (20. táblázat szürke jelölés). Ez azzal magyarázható, hogy az MCM-48 átlagos pórusmérete 2,73 nm, és az S-2 (MCM-48) mintában lévő nanorészecskék 2 nm-esek, az MCM-41 átlagos pórusmérete 4,29 nm, és a T-3 (MCM-41) mintában lévő nanorészecskék pedig 5 nm-esek, azaz az adott minta pórusátmérője és a benne lévő nanorészecske összemérhető, így a nanorészecskék befolyásolhatják a pórusrendszert.

A következőkben változtattuk a 2 nm-es Au nanorészecskék mennyiségét az MCM-41 szintéziselegyenben, és vizsgáltuk, hogyan befolyásolja ez a kialakuló MCM-41 tulajdonságait. A kapott eredményeket a 21. táblázat és a 151. ábra tartalmazza.

21. táblázat. A 2 nm-es Au nanorészecskéket tartalmazó MCM-41 minták jellemzői

Au konc. (részecske/g)	a_0 (nm)	d (nm)	Részecskék távolsága (nm)	Részecske:csatorna arány
-	3,93	3,41	-	-
4,5x10 ¹³	4,02	3,48	481	1:2000
4,5x10 ¹⁴	4,05	3,51	223	1:200
4,5x10 ¹⁵	4,13	3,58	104	1:20

Jól látszik, hogy az arany nanorészecskék számának növelésével az MCM-41 100 reflexiója állandó félértékszélesség mellett a kisebb szögek felé tolódott el, ami növekvő pórusátmérőt jelent. Azaz – bár a nanorészecske:csatorna arány nagyon alacsony – még a kisszámú Au nanorészecske micellaszerkezetbe való beépülésével is kitágul a 3D szerkezet és egy kevesebb feszültséget tartalmazó, jobban rendezett struktúrát kapunk. Ez energetikailag kedvezőbb, mint egy különböző átmérőjű csatornákat (tehát hibahelyeket) tartalmazó, így szükségképpen heterodiszperz csatornaátmérő-eloszlású szerkezet lenne.



151. ábra. Különböző mennyiségű 2 nm-es Au nanorészecskét tartalmazó MCM-41 minták röntgendiffraktogramjai (a beillesztett kép a csatornák átmérőjének változását mutatja a részecskék számának függvényében)

Feltételezésünket megerősítendő különböző anyagú (Au, Ag, Pt) és méretű (2, 5 és 10 nm-es) nanorészecskéket, illetve azok keverékeit használtunk fel SBA-15 szintézise során, és vizsgáltuk, milyen hatással van ez a keletkező anyag szerkezetére^{S384}. A minták jellemzőit a 22. táblázatban foglaltuk össze.

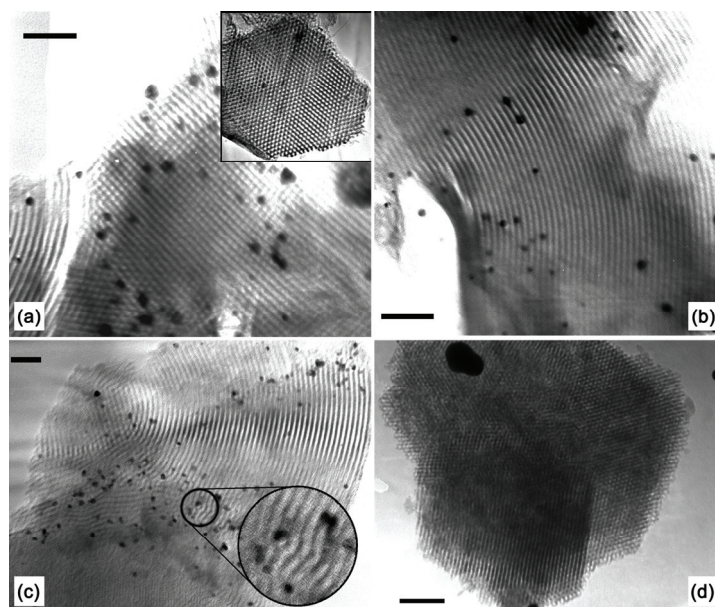
22. táblázat. Fém nanorészecskéket tartalmazó SBA-15 minták jellemzői^{S384}

Minta	Nanorészecskék száma (db/g szilika)			d ₁₀₀
	5 nm Au	10 nm Au	2 nm Au	
SBA-15	-	-	-	10,00
^a 5/2-1:0	10 ¹⁷	-	-	10,37
^a 5/2-1:0.1	10 ¹⁷	-	10 ¹⁶	10,48
^a 5/2-1:1	10 ¹⁷	-	10 ¹⁷	10,33
^a 5/2-1:10	10 ¹⁷	-	10 ¹⁸	10,36
^b 10/2-1:0	-	10 ¹⁶	-	10,25
^b 10/2-1:0.1	-	10 ¹⁶	10 ¹⁵	10,35
^b 10/2-1:1	-	10 ¹⁶	10 ¹⁶	10,28
^b 10/2-1:10	-	10 ¹⁶	10 ¹⁷	10,23
Nanorészecskék száma (db/g szilika)				
10 nm Au/SBA-15		10 ¹⁷		10,28
10 nm Ag/SBA-15		10 ¹⁷		10,21
5-11 nm Pt/SBA-15 ^d		~10 ¹⁶ -10 ¹⁸		10,39

^a2 nm-es és 5 nm-es Au nanorészecskék különböző keveréke; ^b2 nm-es és 10 nm-es Au nanorészecskék különböző keveréke; ^da Pt nanorészecskék átlagos mérete 5-11 nm (ezért a nem tudjuk pontosan megadni az 1 g szilikára jutó részecskék számát).

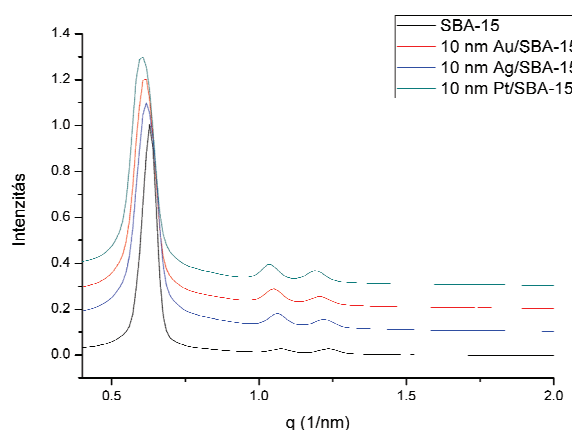
TEM felvételek (152. ábra) és XRD vizsgálatok alapján megállapítottuk, hogy minden mintánk megfelelő hexagonális csatornaszerkezettel rendelkezik, tehát a nanorészecskék nem akadályozták meg a kívánt szerkezet kialakulását. Elkészítettünk egy referenciamintát is, ahol fizikailag kevertük össze a 10 nm-es Au nanorészecskéket az előre szintetizált SBA-15-el. Látható a 152. ábrán, hogy míg az egy lépéses szintézisben a nanorészecskék eloszlása egyenletes, addig a referenciamintában a részecskék agglomerátumokat alkottak. Ez alátámasztja azt, hogy az általunk kifejlesztett szintézismódszer alkalmas olyan modellkatalizátorok előállítására, melyekben homogén eloszlású, szabályozott morfológiájú fém nanorészecskék a katalitikus centrumok.

Meg kell itt említenünk egy érdekes jelenséget. Amint azt a korábbiakban láttuk, a 2 és 5 nm-es Au nanorészecskék nem változtatták meg szignifikánsan az MCM-41 szerkezetét, a falak egyenesen futottak. Az SBA-15 esetén azonban, ahol a szintéziskörülmények és a mechanizmus miatt a falak kristályossági foka jóval alacsonyabb, a nanorészecskék befolyásolhatják a falak növekedését. Ahogy az a **152/c** ábrán látható, a falak meggömbültek egy nanorészecske körül, és csak 4-5 csatorna után szűnik meg ez a görbület. Ez a megfigyelés is jól példázza a két hasonló szerkezetű mezopórusos anyag, az MCM-41 és az SBA-15 közötti jelentős különbségeket.



152. ábra. (a-c) Au nanorészecskéket tartalmazó SBA-15. (d) Au nanorészecskékkel mechanikailag kevert SBA-15 referenciaminta (a lépték 50 nm)

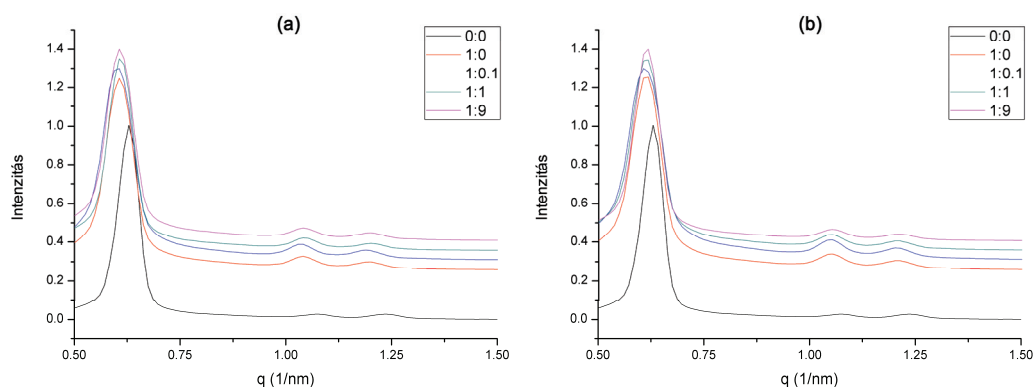
Mivel az is kérdés, hogy függ-e a nanorészecskék szerkezetmódosító hatása a fém anyagi minőségétől, 10 nm-es Au, Ag és Pt nanorészecskékkel is elvégeztük a szintézist, és vizsgáltuk a kapott SBA-15 minták SAXS profiljait. Látható a **153.** ábrán, hogy a csatornák méretének változása nem függ a nanorészecskék anyagi minőségétől.



153. ábra. 10 nm-es Au, Ag és Pt nanorészecskéket tartalmazó SBA-15 minták SAXS profiljai

Vizsgáltuk a részecskekeverékek által módosított SBA-15 mintákat is (**154.** ábra). Jól látható, hogy az 100 reflexió eltolódása nem függ a kisebb nanorészecskék koncentrációjától, azaz mindig a nagyobb nanorészecske határozza meg a szerkezet kitágulását. Ez azért is érdekes, hiszen adott 5, illetve 10 nm-es nanorészecskék mellett három nagyságrendben változtattuk a kisebb nanorészecskék mennyiségét, ami igen nagy változás, az eltolódás mértéke mégsem

változott, csak az 100 reflexió szélesedett ki egy kissé, mutatva a szerkezete kristályosságának kismértékű csökkenését, ahogy azt az előzőekben már bemutattuk.



154. ábra. (a) 2 és 5 nm-es, (b) 2 és 10 nm-es Au nanorészcskéket tartalmazó SBA-15 minták SAXS profíljai

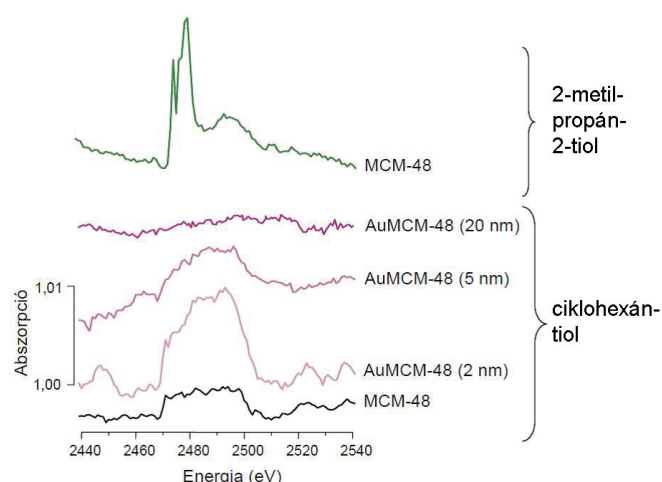
Mivel a fém nanorészcskék a mezopórusos anyag szintéziselegetében voltak, triviálisnak tűnik, hogy a szilárd mintában is a pórusokban helyezkednek el, ezt azonban bizonyítanunk kell. E mérőssorozat segítségével meg tudtuk állapítani, hogy milyen méretű részecskék maradnak a pórusokban, és melyek nem^{S385}. A tiolcsoportot tartalmazó vegyületekről jól tudjuk, hogy erősen kötődnek aranyfelületekhez³⁸⁶. Ezt használtuk ki a kísérleteinkben, amikor monitoroztuk az arany nanorészcskéinket ciklohexán-tiol molekulákkal az S2-MCM-48 (2 nm-es Au), S3-MCM-48 (5 nm-es Au), és S4-MCM-48 (20 nm-es Au) mintákban a mezopórusos szerkezet előállításához szükséges templát eltávolítása előtt és után:

- ha a tiol expozíciója a templáteltávolítás előtt történik, és a nanorészcskék a pórusokban vannak, nem lehet Au–S kölcsönhatást kimutatni, hiszen az MCM-48 mintákban a templátmolekulák nagyon szoros elrendezésben vannak és a tiolvegyület nem tud az aranyrészecskékhez férközni,
- ha a tiol expozíciója a templáteltávolítás után történik, és a nanorészcskék a pórusokban vannak, az Au–S kölcsönhatást ki lehet mutatni, mivel a tiolcsoport erősen köt az aranyfelülethez,
- ha a részecskék a pórusokon kívül vannak, nem lesz különbség a templáteltávolítás előtt, illetve után történő tiol-expozíció hatásában, hiszen a tiolvegyület így is, úgy is hozzá tud férni az aranyrészecskéhez.

A 155. ábra mutatja az S1-MCM-48, S2-MCM-48, S3-MCM-48 és S4-MCM-48 minták röntgenabszorpciós (XANES) spektrumait (minden spektrum a kalcinált templátmentes minta és a megfelelő templátos minta különbsége). Jól látszik, hogy a 2 nm-es nanorészcskéket tartalmazó mintákban az Au–S kölcsönhatás nagyobb, mint a referenciamintában (S1-MCM-48), azaz a 2 nm-es nanorészcskék az MCM-48 pórusaiban vannak. Bár a S3-MCM-48 esetén az előzőhöz képest kisebb a különbség a templátmentes és templátos minták adszorpciós spektrumai között, ami az 5 nm-es részecskék kisebb koncentrációjával magyarázható, mégis elmondható, hogy az 5 nm-es részecskék is a pórusokban vannak. Az S4-MCM-48 esetén nem volt különbség a templátmentes és templátos minta abszorpciós spektrumai között, azaz a 20 nm-es nanorészcskék – ahogy vártuk is – nem a pórusokban helyezkednek el.

Érdekes eredményt kaptunk, amikor a ciklohexil-tiolnál kisebb méretű és nagyobb illékonyaságú 2-metil-propán-2-tiolt használtuk az arany–kén kölcsönhatás vizsgálatára. A kiégetés előtti fémmentes MCM-48 minta esetén egy intenzív kettős sáv jelent meg (2475 és 2480 eV), ami a kiégetés után eltűnt. Ez azzal magyarázható, hogy a 2-metil-propán-2-tiol oldódik az MCM-48-ban lévő nagysűrűségű templátban. Mivel ez az effektus nem volt megfigyelhető a ciklohexán-tiol esetén, bizonyítottuk, hogy a nagysűrűségű templát elzárja a csatornában lévő Au nanorészcskéket a ciklohexán-tioltól. Ez megerősíti azt a feltevésünket,

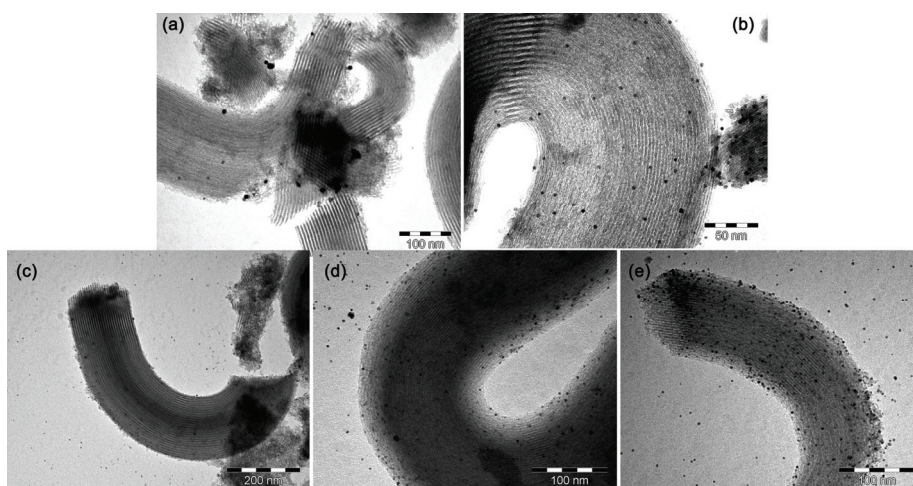
hogy a templátos és a templátmentes Au-MCM-48 minták abszorpciós vizsgálatával (XANES) bizonyítható az arany nanorészecskék helyzete.



155. ábra. Au-MCM-48 minták XANES spektrumai tiolvegyületek jelenlétében (minden spektrum a kalcinált templátmentes minta és a megfelelő templátos minta különbsége)

Bár bizonyítottuk, hogy az egylépéses módszer alkalmas az alak- és méretkontrollált fém nanorészecskéket tartalmazó mezopórusos anyagok szintézisére, el kell mondanunk, hogy egy adott részecskekoncentráció felett a micelláris szerkezet sérül³⁸⁷, így a termék mezopórusos anyag is károsodik. Mivel a katalitikus vizsgálatokhoz nagyobb fémkoncentráció szükséges, visszatértünk az impregnáláshoz, ezt alkalmaztuk a kísérletek másik részében. Az impregnálás során az előre gyártott részecskék bemennek a csatornába, de döntő részük a külső felületen helyezkedik el, ami nem megfelelő az általunk kitűzött célok eléréséhez. Arra gondoltunk, hogy az ultrahangos besugárzást kombinálva az impregnálással jobb eredmények tudunk majd elérni.

Az impregnálásos és ultrahangos módszerrel nyert katalizátorokat TEM felvételekkel jellemeztük. A **156. ábrán** látszik, hogy az impregnálással készített mintánál a részecskék a pórusos anyag külső felületén találhatók. Az ultrahangos kezeléssel készített SBA-15 származéknál a részecskék a pórusokban vannak.

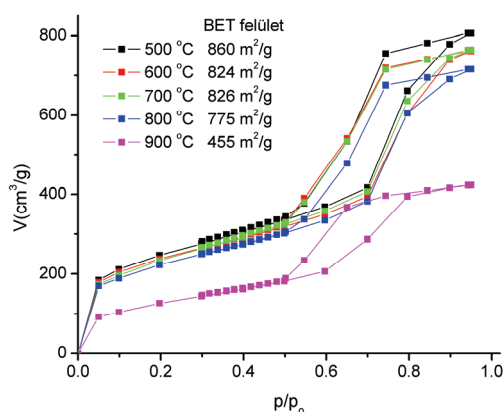


156. ábra. Impregnálással és ultrahangos besugárzással előállított Pt/SBA-15 katalizátorok TEM felvételei (a: 0,1 tömeg% Pt/SBA-15, SPA, 2 h impr., b: 0,1 tömeg% Pt/SBA-15, NIPA, 10 h besugárzás), c, d, e: különböző ideig besugárzott 5 tömeg% Pt (NIPA)/SBA-15 (c: 5 h, d: 10 h, e: 15 h)

A **156/c,d,e** ábra alapján Pt nanorészecskék ultrahangos bevitelének optimális ideje 2 órának adódott, így a továbbiakban ezt használtuk a katalizátorok előállítására. Öt különböző

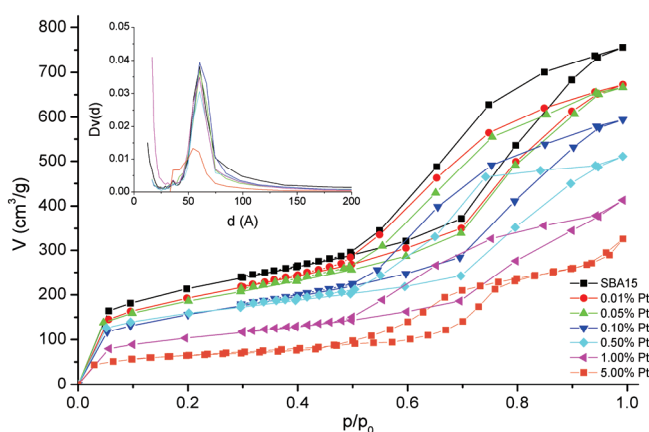
koncentrációjú katalizátort készítettünk 0,01 és 1,0 tömeg% platinakoncentráció között. (Készítettünk 5 tömeg% platinát tartalmazó mintát is, de annak kicsi transzmissziója miatt nem tudtuk használni a katalitikus vizsgálatokhoz.)

Ahogy azt már említettük, a mezopórusos szilikátokból a szerves templátot általában 500 °C körüli hőmérsékleten égetik ki. Esetünkben azonban nem csak a szilikát szintéziséhez használt templátot, hanem a platina nanorészecskék felületén lévő védőpolimert is el kell távolítani, hogy katalízishez tiszta felületet kapjunk, miközben arra is ügyelnünk kell, hogy a platina nanorészecske morfológiája ne változzék meg. Irodalmi adatok alapján a Pt nanorészecskék szilikát felületen 500 °C-ig megőrzik az alakjukat, e fölött kezd el az alakjuk megváltozni³⁸⁸. A 157. ábrán a nitrogénadszorpciós izotermák láthatók a levegőben kezelt anyagok esetén. Az izotermákból látszik, hogy csak 800 °C fölött csökken jelentősen a fajlagos felület. A mérésorozatból az a következtetés adódik, hogy 500 °C-on, levegőben végzett kezeléssel a szerkezet összeomlása nélkül távolítható el a katalizátorokból a szerves anyag.



157. ábra. A hőmérséklet hatása az SBA-15 szerkezetére^{S374}

Nitrogénadszorpciós vizsgálatokat végeztünk annak tisztázására, hogy a kiindulási SBA-15 felületéhez képest hogyan változik a platinatartalmú minták fajlagos felülete és pórusméret-eloszlása. A 158. ábrán és a 23. táblázatban láthatók az adatok. A fajlagos felület folyamatos csökkenést mutat a platinatartalom növekedtével, de a csak az 5 tömeg% Pt-t tartalmazó mintánál látható tényleges szerkezetösszeomlás.



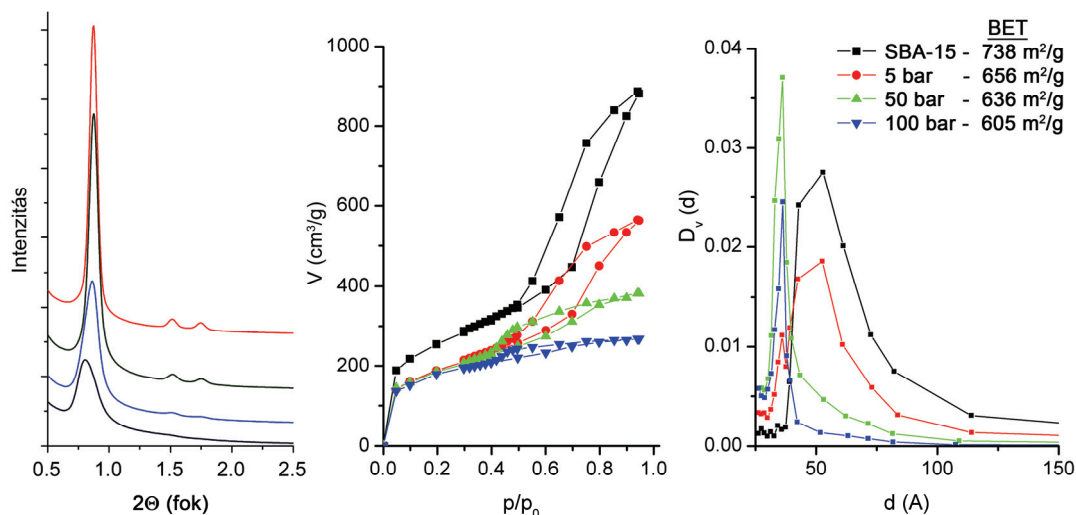
158. ábra Pt tartalom növelésének hatása a N₂-adszorpciós izotermákra és a pórusméret-eloszlásra^{S374}

Pt-tartalom (tömeg%)	a _s (m ² /g)	
	Szintézis után	2 h 500 °C O ₂
0	738	730
0,01	675	656
0,05	647	644
0,1	532	553
0,5	548	565
1,0	361	291

23. táblázat. Pt-tartalom hatása a fajlagos felületre

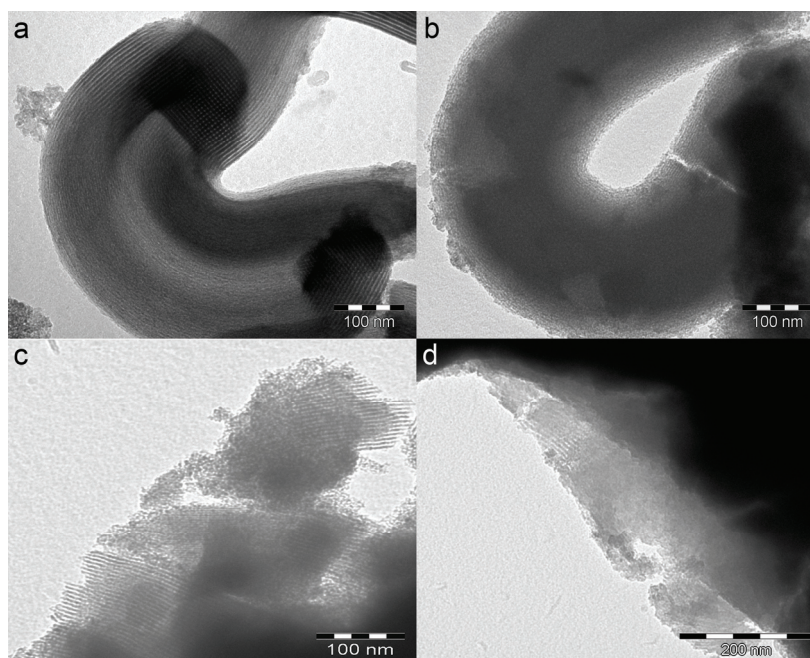
Az korábbi munkák alapján jól ismert, hogy az MCM-41 szilikát szerkezete nagyon érzékeny a nyomásra³⁸⁹. Bár az SBA-15 falvastagsága valamivel nagyobb, mint az MCM-41-é, ha önhordó pasztillát akarunk készíteni *in situ* infravörös vizsgálatokhoz, akkor mindenképpen meg kell vizsgálni az SBA-15 mechanikai stabilitását is. A 159. ábrán láthatók a különböző

nyomással készített pasztillákról felvett röntgendiffraktogramok. Jól követhető a szerkezet roncsolódása: fokozatosan csökkennek a rendezett szerkezetre utaló reflexiók, majd 100 bar nyomásnál megszűnik a hosszú távú hexagonális rendeződés. A változás szépen követhető a fajlagos felület mérése alapján is. Az izoterma fokozatosan ellaposodik, a pórusméreteloszlás 5 bar nyomásnál bimodálissá válik, majd a kezdeti 6 nm-es átlagos pórusméret 3 nm-re csökken (159. ábra).



159. ábra. Az SBA-15 kristályszerkezetében mechanikai hatásra bekövetkező változások XRD, N_2 -adszorpciós izotermák és pórusméret eloszlás alapján^{S374}

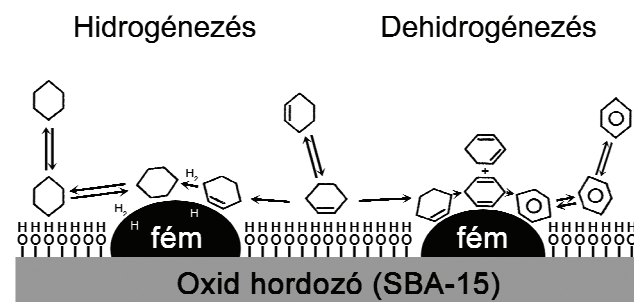
A 160. ábra TEM felvételein figyelhetjük meg az egyre nagyobb nyomással préselt SBA-15 mintákban bekövetkező változásokat. Látható, hogy már 5 bar nyomóerőt alkalmazva a csatornák törnek, 50 bar nyomásnál az amorf rész mennyisége egyre nő, majd 100 bar nyomás hatására a szerkezet nagyfokú összeomlása figyelhető meg.



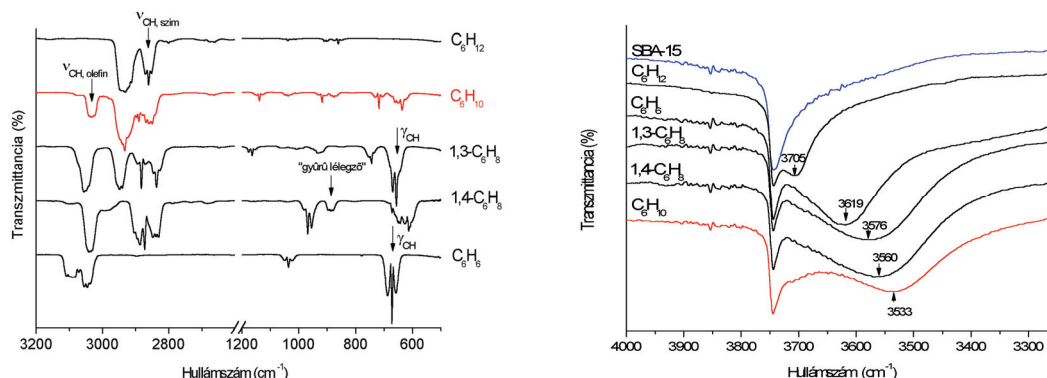
160. ábra TEM felvételek az SBA-15 szerkezetében (a) 0 bar, (b) 5 bar, (c) 50 bar és (d) 100 bar nyomás hatására bekövetkező változásokról

5.4.4. A reakciótermékek azonosítása

A **161.** ábra mutatja a katalitikus rendszert. A reakciótermékeket^{390,391,392,393,394} kétféle módszerrel azonosítottuk. Az *in situ* IR cellánk alkalmas a rendszerben lévő gáz és szilárd minta spektrumának egyidejű független vizsgálatára – az előbbi esetben direkt információkat nyerhetünk a gázfázisban megjelenő molekulákról, az utóbbi esetben az adszorbátumok által perturbált OH-csoportok rezgésének eltolódását detektálhatjuk. A kapott adatokból megszerkesztett kinetikai görbék alapján jellemeztük a rendszereket.



161. ábra. A vizsgált katalitikus rendszer modellje



162. ábra. A reaktánsok gáz- és adszorbeált fázisú IR spektrumai

A **162.** ábrán mutatom be a ciklohexén és a lehetséges termékek, a ciklohexán, 1,3- és 1,4-ciklohexadién valamint a benzol spektrumát^{395,396,397}. Ismeretes, hogy adszorpció következtében az egyes molekulák infravörös spektrumában az adszorpcióban érintett rezgések eltolódnak. A reaktánsok és termékek kísérletileg talált spektrális jellemzőit foglalja össze a **24.** táblázat, amelyben a gázfázisban mért rezgésekhez viszonyított eltolódásokat is feltüntettem.

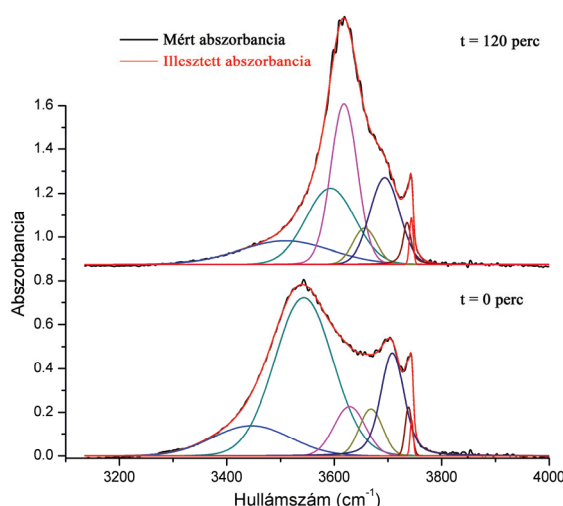
24. táblázat. A kiválasztott IR sávok és eltolódásuk különböző adszorbátumok jelenlétében

Vegyület	Gázfázis (cm ⁻¹)	Adszorbeált fázis (cm ⁻¹)	Sáveltolódás (cm ⁻¹)
Ciklohexán	2932 (ν _{CH,aszim})	2924	8
	2862 (ν _{CH,szim})	2854	8
	1456 (δ _{CH2})	1452	4
Ciklohexén	3035 (ν _{CH})	3021	14
	1665 (ν _{C=C})	1653	12
1,3-CHD	3056 (ν _{CH,aszim})	3042	14
1,4-CHD	3037 (ν _{CH})	3031	6
Benzol	1482 (δ _{CH} és ν _{C-C})	1479	3

Ha ciklohexént adagolunk az önhordó SBA-15 pasztillát tartalmazó IR cellába, a ciklohexén kölcsönhat az SBA-15 OH-csoportjaival (3745 cm⁻¹-nél van a szilanolos OH-csoport), módosítva azok rezgési jellemzőit (**162.** ábra). A ciklohexén adagolás hatására az OH

sávok eltolódtak a kisebb hullámszámok felé, megjelentek a ciklohexénre jellemző sávok a gázfázisban észlelt frekvenciájuktól eltérő helyeken, új IR sáv viszont nem észlelhető. Már szobahőmérsékletű evakuálás hatására visszakaptuk a katalizátor eredeti spektrumát, tehát reakció nem játszódott le, a felületi OH-csoportok inaktívak voltak. Az OH-tartományban mért sávok frekvenciáit az adszorbátumok által nem perturbált OH-csoportok rezgéséhez viszonyítottuk. A szénhidrogén rezgések eltolódása a kisebb hullámszámok felé a kötés adszorpció következtében beálló gyengülését jelzi. A sáveltolódások mértéke összhangban van az illető molekula polarizálhatóságával, így a molekula adszorpciós készségével is. Az OH sávok különböző adszorbátumok hatására való eltolódása hasonló jeleget mutat. Nem meglepő, hogy a vizsgált ciklikus szénhidrogének közül a legkisebb eltolódás a ciklohexáné, ami egy cikloparaffin, kevésbé szeret adszorbeálódni, míg a ciklohexénnél megfigyelt legnagyobb eltolódás a molekula és az OH-csoportok között kialakuló erős kötésre utal. Minden várható reakciókomponensre elvégeztük ezt a kísérletet és azt tapasztaltuk, hogy minden vizsgált anyagnál az adszorpció reverzibilis volt, azaz szobahőmérsékletű evakuálás hatására az adszorbátumok spektroszkópiailag tiszta felületet hagytak hátra. Ebből arra következtetünk, hogy a szubsztrátumok és a hordozó OH-csoportjai között csak fizikai adszorpció játszódik le.

Dekonvolúció után integráltuk az egyedi reprezentatív sávokat (**163.** ábra). Az integrált területekből megszerkesztettük a kinetikai görbéket, amelyek – a gázfázisú spektrumokból nyert adatokhoz hasonlóan – a reakció lejátszódásával kapcsolatos információkat szolgáltattak.

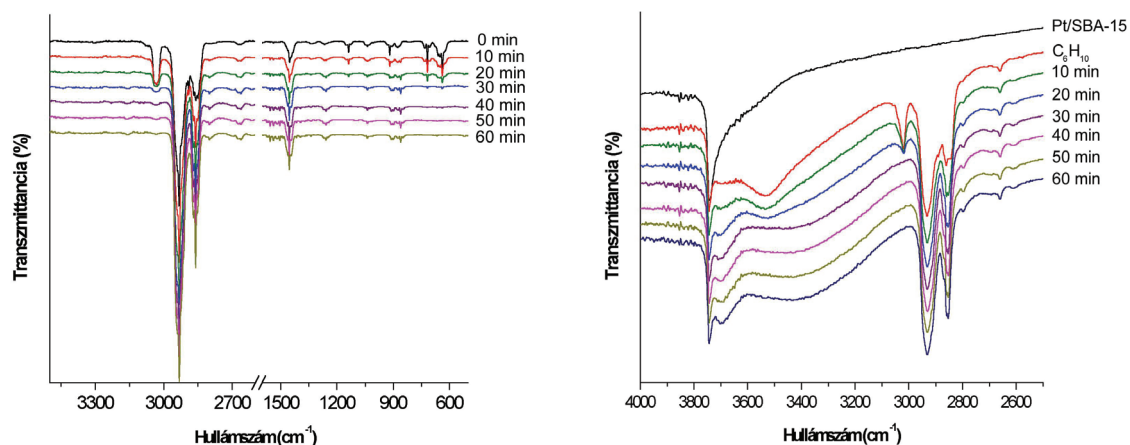


163. ábra. Az OH-csoportokon adszorbeált fázis dekonvolvált IR spektrumai

5.4.5. A ciklohexén katalitikus hidrogénezésének és dehidrogénezésének vizsgálata

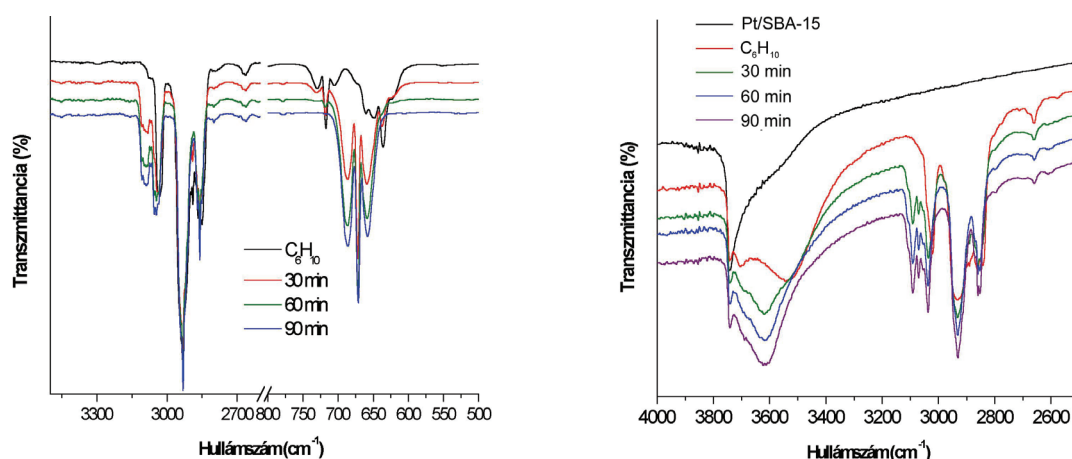
Katalitikus vizsgálataink során tanulmányoztuk a platina nanorészecskék méretének, a katalizátor platinatartalmának, a reakció hőmérsékletének, illetve a platina nanorészecske morfológiájának a hatását. Mint ahogy azt korábban részletesen kifejtettük Somorjai és munkatársai Pt egykristály felületen ultranagy vákuumban már kiterjedten tanulmányozták ezt az átalakulást^{398,399}. Eredményeiket figyelembe véve arra kerestük a választ, hogy nanométeres felületen hasonló módon játszódna-e le a reakciók.

Mielőtt a fent említett összefüggések részleteire rátérünk, bemutatok egy próbamérést annak illusztrálására, hogy milyen spektroszkópiai változásokat észleltünk a reakcióidő előrehaladtával a ciklohexén hidrogénezés és dehidrogénezés során. A **164.** ábrán egy olyan spektrumsorozat látható, amelyet egy szobahőmérsékleten végzett hidrogénezési reakció során vettünk fel 0,1 tömeg% Pt (NIPA)/SBA-15-katalizátor jelenlétében.



164. ábra. IR spektrális változások a ciklohexén szobahőmérsékéleten végzett hidrogénezése során (0,1 tömeg% Pt (NIPA)/SBA-15)

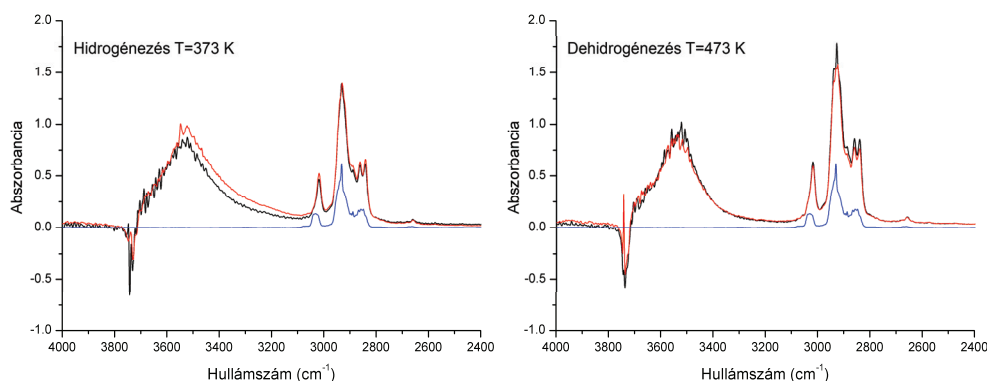
Az ábrán két spektrumrészlet látszik. A bal oldali a gázfázisú spektrumokat, a jobboldali pedig az adszorbátum spektrumait mutatja. A baloldali ábrarészen a ciklohexén kettőskötésre jellemző sáv (ν_{CH} 3035 cm^{-1}) eltűnése követhető nyomon. A jobboldalin, az adszorbátum spektrumainál, amelyeket párhuzamosan vettünk fel ugyanez a sáv (3021 cm^{-1}) csökkent folyamatosan. Az OH-csoportra jellemző sáv (3533 cm^{-1}) – melynek eltolódását az adszorbeált ciklohexén okozta – intenzitása csökken és eközben egy új, a ciklohexánra jellemző sáv jelenik meg 3705 cm^{-1} -nél, melynek intenzitása növekszik.



43. ábra. Ciklohexén dehidrogénezése során felvett IR spektrumok (reakció paraméterek: 200 °C, 0,1 tömeg% Pt (NIPA)/SBA-15 katalizátor)

200 °C-on végzett dehidrogénezési reakciónál hasonló spektrális változásokat észleltünk, amint az a 43. ábrán látható. A gázfázisú spektrumokon a ciklohexén kettőskötésének sávja eltűnik, miközben a benzol sávjai jelennek meg. Az adszorbeált fázisú spektrumokon ugyanez látható, továbbá megfigyelhető az OH-csoport rezgésének adszorpció következtében bekövetkező eltolódása, és az eltolódott sáv intenzitásának csökkenése, amit egy új, az adszorbeált benzolra jellemző sáv kialakulása és intenzitásának növekedése kísér.

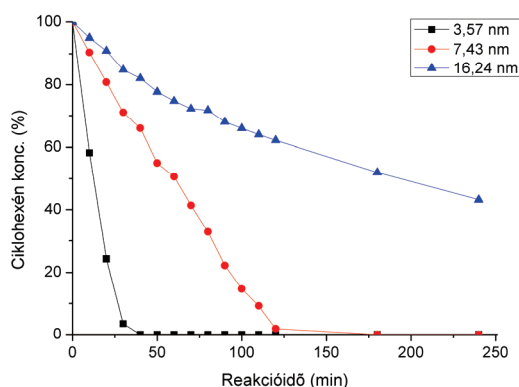
Katalitikus vizsgálatainkban ilyen spektrumsorozatokat használtunk fel a reakció követésére, azaz a gázfázisú és az adszorbeált fázisú spektrumok párhuzamos követésével tudtuk jellemezni a reakció lefolyását. Az adott sávok görbe alatti területeinek változását figyelve számítottuk ki a kinetikai paramétereket. A kísérleteket elvégeztük Pt-mentes hordozó jelenlétében, a ciklohexén, illetve valamennyi lehetséges termék jelenlétében, ahol bizonyítottuk, hogy önmagában az SBA-15 inaktív a folyamatban (165. ábra).



165. ábra. Hidrogénezés/dehidrogénezés SBA-15-ön; a **piros görbe** az SBA-15-ön adszorbeált ciklohexén különbségi IR spektruma (SBA-15-ön adszorbeált ciklohexén vs. SBA-15), **fekete görbe:** a különbségi IR spektrum hőkezelés után, **kék görbe** ciklohexén gázfázisú IR spektruma

5.4.5.1. A nanorészecskék méretének hatása

A méret hatásának tanulmányozására három különböző nagyságú, de hasonló alakú platina nanorészecskéket tartalmazó koloid oldattal impregnáltunk SBA-15 mezopórusos szilikátot, amelyből az impregnálás előtt kiégettük a templátot. A **166.** ábrán látható kinetikai görbéket a reakció gázfázisának infravörös spektrumai alapján szerkesztettük meg.



166. ábra. Pt nanorészecskék méretének hatása a ciklohexén hidrogénezésére 20 °C-on

Látszik, hogy a 16,24 nm átlagos részecskeméretű katalizátoron nagyon lassú a ciklohexén hidrogénezési reakció. A ciklohexén integrált abszorbancia értékei gyorsabb csökkenést mutatnak a 7,3 nm átlagos szemcseméretű katalizátoron egyébként azonos kísérleti körülmények között. A leggyorsabb csökkenés a legkisebb részecskeméretnél adódott. A 3,6 nm-es Pt részecskéken már 30 perc alatt teljes átalakulás volt megfigyelhető.

Tanulmányoztuk azt is, hogy a részecskék mérete hogyan változik a reakciók következtében. Az eredményeket a **25.** táblázatban gyűjtöttük össze.

25. táblázat. A részecskék méretének változása a reakció alatt

Védőmolekula	A szintézis módja	Részecskeméret (nm)	
		Szintéziskor	Reakció után
-	impregnálás	5,5 ± 2,79	4,6 ± 2,03
NIPA	impregnálás	3,5 ± 0,67	3,1 ± 0,99
NIPA	ultrahangos besugárzás	3,2 ± 0,74	3,1 ± 1,44
PVP	impregnálás	3,3 ± 0,64	3,2 ± 0,75
SPA	impregnálás	7,4 ± 1,59	7,4 ± 2,90
SPA	impregnálás	16,2 ± 5,02	16,8 ± 4,03

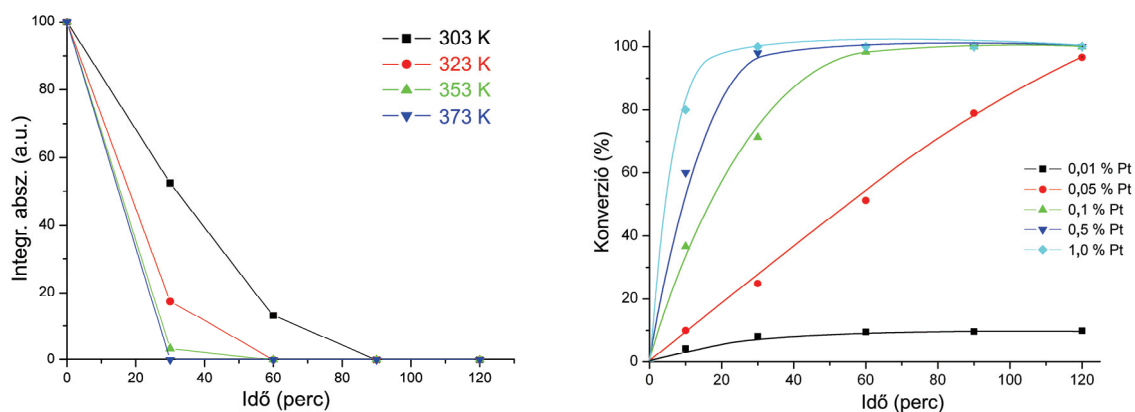
Az eredmények azt mutatják, hogy nincs nagy változás a platinarészecskék méreteloszlásában a kiindulási katalizátorokon és azok reakcióban használt származékain.

5.4.5.2. A ciklohexén hidrogénezési reakció hőmérsékletfüggése

A 167. ábra mutatja a különböző reakcióhőmérsékleteken 0,1 tömeg% Pt (NIPA)/SBA-15-katalizátoron végzett hidrogénezési méréseinket. Megállapíthatjuk, hogy a reakciót komolyan befolyásolja a hőmérséklet változtatása; 30 és 50 °C-on még jól mérhető az adott kísérleti körülmények között, magasabb hőmérsékleteken azonban túl gyors a ciklohexén fogyása, emiatt megnőhet a mérés pontatlansága.

5.4.5.3. A platinakoncentráció hatása a katalitikus reakcióra

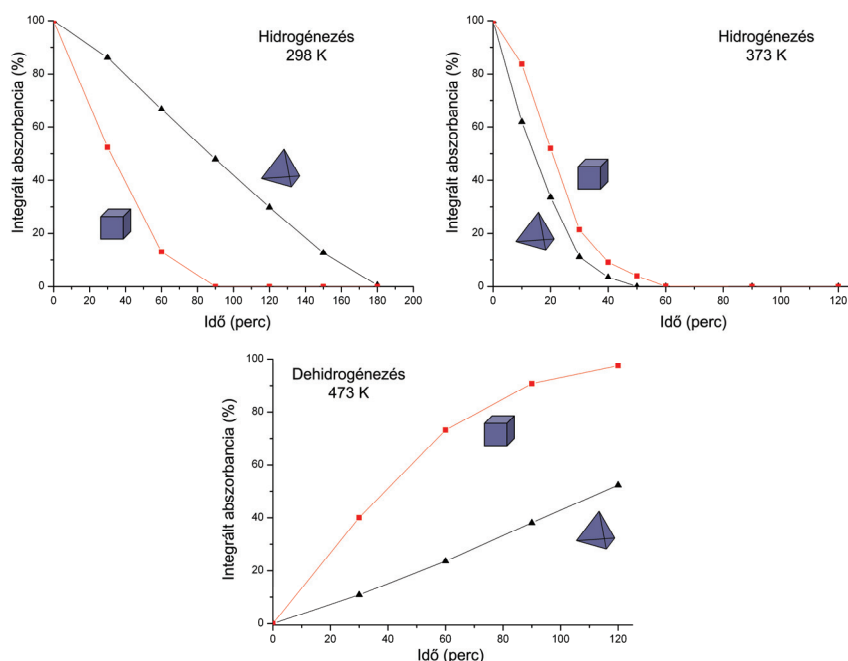
A 167. ábra mutatja, hogyan változik a ciklohexén hidrogénezési reakcióban a reaktáns fogyásának sebessége a katalizátor platinatartalmának növekedésével 20 °C-on. A felrajzolt kinetikai görbék szerint a 0,01 tömeg% platinatartalmú katalizátoron a reakció hamar megáll, anélkül, hogy a konverzió jelentős lenne. Ez a viselkedés a platina gyors mérgeződésével lehet kapcsolatos. Nagyobb platinakoncentrációk esetén ez a jelenség nem volt észlelhető.



167. ábra. A hőmérséklet, illetve a Pt-koncentráció hatása a ciklohexén hidrogénezésére

5.4.5.4. A nanorészecskék morfológiájának hatása a katalitikus reakcióra

Tanulmányoztuk a ciklohexén hidrogénezési/dehidrogénezési reakcióját két hasonló méretű (Pt(100) $3,57 \pm 0,67$ nm és Pt(111) $3,29 \pm 0,64$ nm) köbös, illetve tetraéderes morfológiájú nanorészecskéket tartalmazó katalizátoron. Somorjai és csoportja azt tapasztalta, hogy egykristályokon mind a hidrogénezés, mind a dehidrogénezés alacsonyabb hőmérsékleten érte el a maximális sebességet Pt(111) felület esetén, mint Pt(100) felületen²³⁹. Hidrogénezéskor mindkét esetben 1,3-ciklohexadién köztitermék jelenlétét tudták kimutatni. Dehidrogénezéskor a Pt(111) felületen 1,4-ciklohexadién is keletkezett, ami lassabban alakult át benzollá, míg az 1,3-ciklohexadién átalakulása gyors volt. Méréseink célja az volt, hogy összehasonlítsuk az egykristályokon mért eredményeket a 3D modellkatalizátorunkon megfigyelttel.

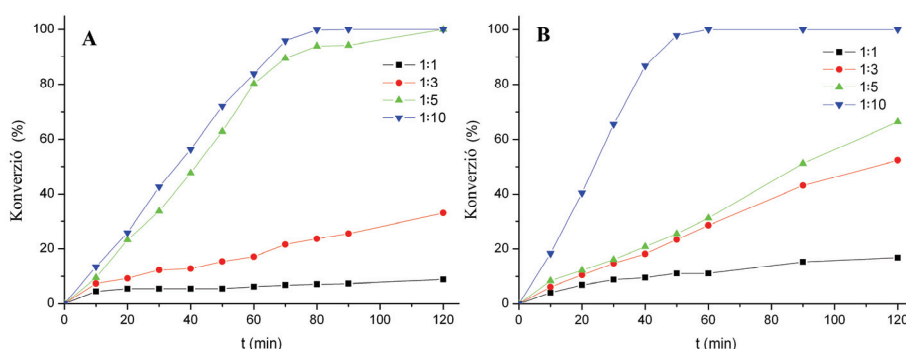


168. ábra. Ciklohexén hidrogénezése és dehidrogénezése különböző morfológiájú nanorészecskéken

A ciklohexén szobahőmérsékleten végrehajtott hidrogénezésekor és dehidrogénezésekor nyert kinetikai görbéket a **168.** ábrán mutatjuk be a köbös és tetraédes morfológiájú platina nanokristályokon. Látszik, hogy (i) a köbös kristályokon gyorsabban hidrogéneződik a szubsztrátum, (ii) a dehidrogénezési reakció a köbös morfológiájún játszódik le gyorsabban, és (iii) bár valóban van sebességbeli különbség a két különböző morfológiájú részecskén mind a hidrogénezési, mind a dehidrogénezési reakcióban, a ciklohexén hidrogénezési reakcióban ez a különbség szobahőmérséklet feletti hőmérsékleten elmosódik.

5.4.5.5. A ciklohexén/hidrogén arány hatása a katalitikus reakcióra

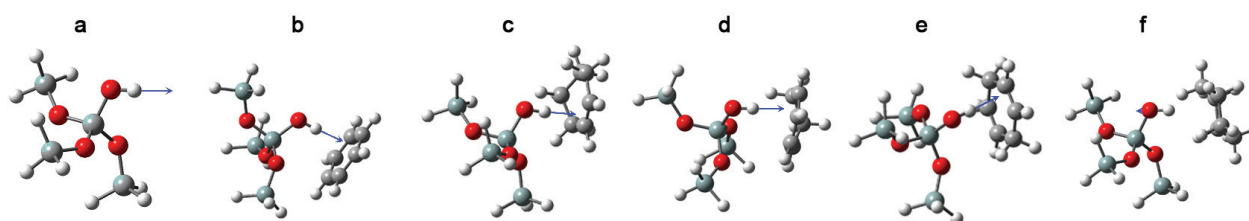
A hidrogén nyomásának változása erősen befolyásolta a hidrogénezés sebességét mind köbös (**169/A.** ábra), mind tetraédes (**169/B.** ábra) részecskék jelenlétében. A ciklohexén/hidrogén = 1 moláris arány kinetikai görbéi nagyon hamar telítésbe futnak mindössze 10 % körüli konverziót érve el. Mindez a katalizátor gyors deaktiválódását jelzi ilyen körülmények között. A hidrogén arányát növelve az átalakulás sebessége nő. 1:10 aránynál a görbék alakjának különbségéből arra következtethetünk, hogy a reakció gyorsabb a tetraédes morfológiájú részecskéken. Ez a megfigyelés jó összhangban áll a Somorjai és McCrea által egykristályokon megfigyelttel²³⁹.



169. ábra. A C_6H_{10}/H_2 arány változásának hatása a hidrogénezésre 20 °C-on (A: 0,1 tömeg% Pt(NIPA)/SBA-15, B: 0,1 tömeg% Pt(PVP)/SBA-15)

5.4.5.6. A ciklohexén katalitikus átalakulásával kapcsolatos elméleti kémiai számítások

Elméleti úton kiszámítottuk az egyes termékként szóba jöhető komponensek adszorpciójakor várható infravörös spektrumokat. Az elméleti vizsgálatokhoz, az SBA-15 mezopórusos szilikátban levő OH-csoportok lokális környezetének modellezésére, egy megfelelő méretű klasztert kiválasztottunk: HO-Si(OSiH₃)₃. A reakciórendszer komponenseinek a modellrendszerrel való kölcsönhatását Hartree-Fock (HF)⁴⁰⁰, B3LYP sűrűségfukcionál⁴⁰¹ és másodrendű Møller-Plesset (MP2)⁴⁰² szinteken tanulmányoztuk a Gaussian program⁴⁰³ segítségével. Teljes geometriai optimalizálást hajtottunk végre a modellrendszerre és a kérdéses adszorpciós komplexekre, azaz semmiféle szimmetria-megkötést nem alkalmaztunk a számítások során. A geometriai optimalizálással kapott kritikus pontok természetét a Hesse-mátrix sajátértékeinek analízise révén minden esetben ellenőriztük. Az eredmények azt mutatják, hogy a HF és a B3LYP módszerek – az MP2 módszerrel szemben – nem képesek az adszorpciós komplexekben kialakuló intermolekuláris kölcsönhatások megfelelő leírására, azaz nem jönnek létre stabilis adszorbátumok a felületen. A következőkben ezért csak az MP2 szinten kapott számítási eredményeket fogom bemutatni. Az MP2 módszerrel meghatározott egyensúlyi geometriák a 170. ábrán láthatók. Ezek birtokában, a modellrendszer és az adszorpciós komplexek elméleti IR spektrumait, harmonikus közelítést alkalmazva, normálkoordináta-analízissel számítottuk MP2 elméleti szinten.



170. ábra. A modellrendszer (a) és az adszorpciós komplexek (b - benzol, c - ciklohexén, d - 1,3-ciklohexadién, e - 1,4-ciklohexadién, f - ciklohexán) MP2 egyensúlyi geometriái. Az ábrákon nyíl mutatja az OH vegyértékrezgésnek megfelelő normálrezgés irányát és nagyságát.

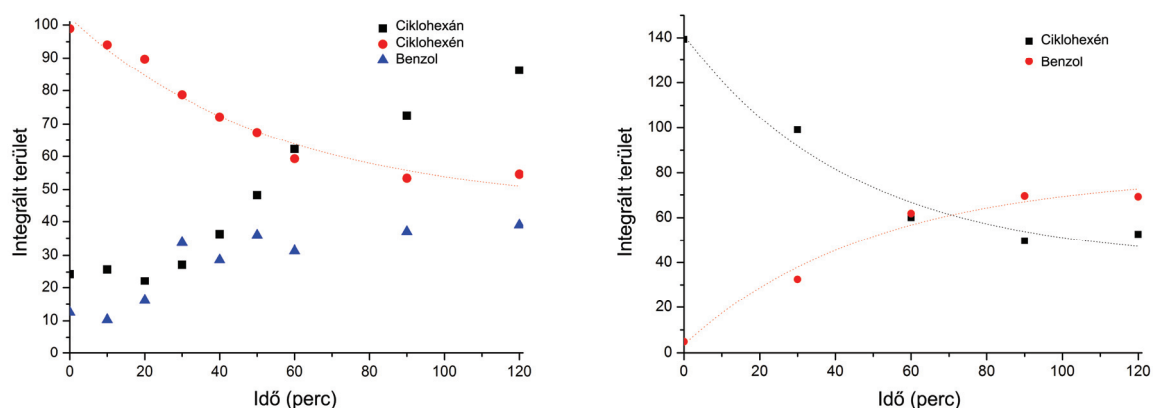
26. táblázat. Az –OH vegyértékrezgési frekvenciájának kísérleti és számított eltolódása

Adszorpciós komplexek	$\nu_{\text{OH}}(\text{exp})$	$\Delta\nu_{\text{OH}}(\text{exp})$	$\nu_{\text{OH}}(\text{MP2})$	$\Delta\nu_{\text{OH}}(\text{MP2})$
Ciklohexán	3707	32	3832	2
Benzol	3619	126	3773	61
1,3-ciklohexadién	3581	164	3733	101
1,4-ciklohexadién	3559	186	3682	152
Ciklohexén	3538	207	3650	184

A 26. táblázat az SBA-15 OH-csoportjai vegyértékrezgési frekvenciájának – adszorpció következtében fellépő – mért és számított eltolódásait mutatja a különböző adszorpciós komplexek esetén. Az eltolódás mértéke egyértelműen jellemzi az adszorpciós kölcsönhatás erősségét: minél nagyobb az eltolódás, annál erősebb a kölcsönhatás. Látható, hogy a kísérleti és a számított értékek változásának tendenciájában megfelelő az összhang. Meg kell azonban említeni, hogy ez csak az eltolódásokra vonatkozik, a számított rezgési frekvenciák jelentősen eltérnek. A modellrendszerre végzett további számítások azonban azt is megmutatták, hogy anharmonikus korrekciók figyelembevétele révén az elméleti rezgési frekvenciák sokkal közelebb kerülnek a kísérleti értékekhez. Mivel elegendő volt a kísérleti eltolódásokban mutatkozó tendencia elméleti értelmezése, az igen időigényes anharmonikus rezgési analízist nem végeztük el az adszorpciós komplexekre. Meg kell azt is jegyezni, hogy a modellrendszer nem megfelelően választott mérete is jelentős hibaforrás lehet. Nyilvánvaló, hogy a

modellrendszer méretének növelésével mind a lokális, mind a sztérikus viszonyokat egyre jobban figyelembe tudjuk venni, és a klaszterünk lezárási módja is egyre kisebb hatást gyakorol a számítási eredményekre. A Gaussian programban megvalósított ONIOM-modell (*Own N-Layer Integrated Molecular Orbital-Molecular Mechanics*⁴⁰⁴) lehetőséget biztosít rendszerünk méretének szisztematikus növelésére anélkül, hogy a számítási idő jelentősen megnövekedne. Ezeknél a számításainknál az OH-csoport lokális környezetét (HO-Si(OSi≡)₃) és az adszorptívum molekulákat MP2, míg a modellrendszerünk többi részét HF vagy félempirikus szinten kezeltük. A nagyobb modellrendszerekkel végzett ONIOM számítások eredményei azonban csak kismértékben térnek el az 3. táblázatban közöltektől. Ez azt bizonyítja, hogy az eredeti kis modellrendszerünk méretét – a számítások szempontjából – jól választottuk meg.

Az elméleti számítások alapján bebizonyosodott, hogy az abszorbancia értékek (vagy azokkal arányos jellemzők, mint a sávok alatti terület) alkalmasak a kinetika leírására, tehát ha dekonvolváljuk a spektrumokat (163. ábra) és integráljuk a sáv alatti területeket, megszerkeszthetjük a felületi reakcióra jellemző kinetikai görbéket. Hidrogénezés és dehidrogénezés esetén ezek a 171. ábrán láthatók. Az adatokból meghatározhatók a felületi reakcióra vonatkozó kinetikai jellemzők. (Az elvégzett vizsgálataink szerint a reakciók lefutása elsőrendűnek tekinthető. A ciklohexén felületi koncentrációjával arányos integrált abszorbancia értékeket ábrázolva a felezési időkből számítható a reakciósebességi állandó ($k = \ln 2 / t_{1/2}$) magára a felületi reakcióra: 298 K-en végrehajtott hidrogénezés esetén ez $3,0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, 773 K-en végzett dehidrogénezés esetén pedig $3,8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.)



171. ábra. Dekonvolvált spektrumok integrálásával meghatározott kinetikai görbék ciklohexén hidrogénezésében és dehidrogénezésében

5.4.5.7. A ciklohexén katalitikus átalakulásának mechanizmusa

A Pt (100)^{405,409,406} és Pt(111)^{407,408,409} felületen végzett ciklohexén hidrogénezés és dehidrogénezés egy igen gyakran alkalmazott modellreakció, mechanizmusa viszonylag jól ismert. A hidrogénezés során (nagy nyomás, 323 K, H₂-felesleg) a ciklohexén adszorbeálódik a Pt felületén, és különböző átmeneti termékek alakulnak ki⁴⁰⁵ (π -allyl c-C₆H₉, c-C₆H₁₁, 1,4-c-C₆H₈, 1,3-c-C₆H₈ and 1,4-c-C₆H₈). Ilyen körülmények között a végtermék ciklohexán deszorpciója energetikailag kedvező⁴¹⁰. A ciklohexén dehidrogénezése során keletkező π -allyl c-C₆H₉, 1,4-c-C₆H₈ és 1,3-c-C₆H₈ felületi átmeneti termékek mindkét platinafelületen keletkeznek⁴⁰⁵. A feleslegben alkalmazott H₂ gyengíti e termékek és a Pt atomok közötti kölcsönhatást, ami a benzol deszorpcióját eredményezi, azonban ciklohexánná történő hidrogénezés⁴¹¹ vagy teljes dehidrogénezés szén depozitummá⁴¹² szintén előfordulhat.

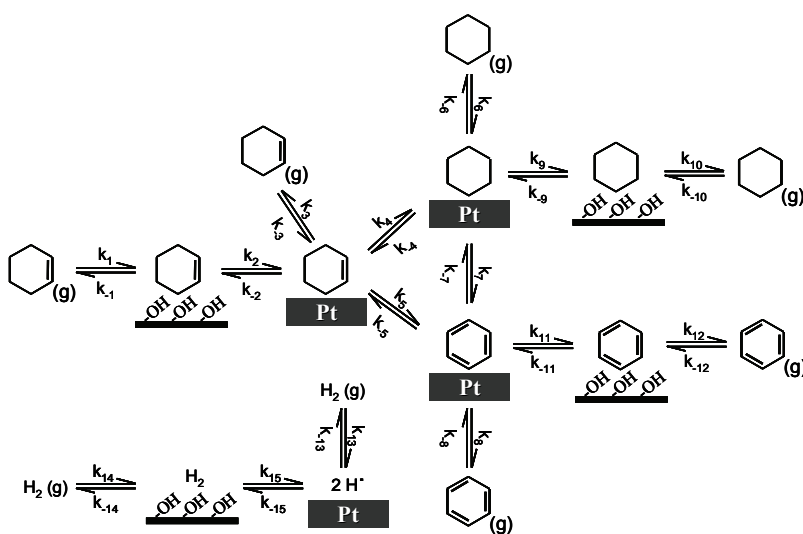
Az általunk előállított Pt-SBA-15-katalizátorok szilika hordozója igen fontos szerepet játszik a reakcióban^{S413}, befolyásolva a kiindulási anyag, az átmeneti termékek és a végtermékek adszorpcióját/deszorpcióját, ami nem meglepő, hiszen például egy hőkezelt, 0,1 tömeg% Pt-t tartalmazó Pt-SBA-15-katalizátor esetén az adszorpciós centrumok száma nagyjából 3

nagyságrenddel nagyobb a szilikán, mint a fémfelületen. (Megjegyezzük, hogy az fentebb leírtak érvényesek más katalizátorokra is; például hasonló összefüggések érvényesek a különböző nagyfelületű mezopózusos szénhordozós nemesfém-katalizátorokra^{S414}.)

A rendszerünkben lejátszódó folyamatokat foglaltam össze a 172. ábrán azzal a nem elhanyagolható kiegészítéssel tehát, hogy a Pt-felületek mellett az SBA-15 hordozó OH-csoportjain történő adszorpciót is figyelembe vettük. A rendszerben hordozóként jelen lévő nagy fajlagos felülettel rendelkező SBA-15 befolyásolja mind a hidrogénezést, mind a dehidrogénezést; a reakción túl szerepet játszik a reaktánsok, átmeneti termékek és végtermékek adszorpciója és deszorpciója, sőt a felületi diffúzió is meghatározó lehet a fémről a hordozóra, illetve a hordozóról a fémre. Természetesen vizsgáltuk az SBA-15 hordozót is a reakciókban minden kísérleti paraméter mellett (hőmérséklet, nyomás, H₂-felesleg, stb.), és az minden esetben inerte bizonyult, azaz a hidrogénezéshez és dehidrogénezéshez szükség van a Pt-centrumokra.

A hidrogénezés során a reaktánsok és a hidrogén adszorbeálódhatnak a Pt felületén (3. és 13. folyamat), illetve a hordozón (1. és 14. folyamat), ahonnan felületi diffúzió útján kerülhetnek a fémfelületre (2. és 15. folyamat). A reakció lejátszódása után a termékek deszorbeálódhatnak a fémfelületről a gázfázisba (6. és 13. folyamat), vagy átugorhatnak a hordozóra (9. folyamat) és utána onnan deszorbeálódnak (10. folyamat).

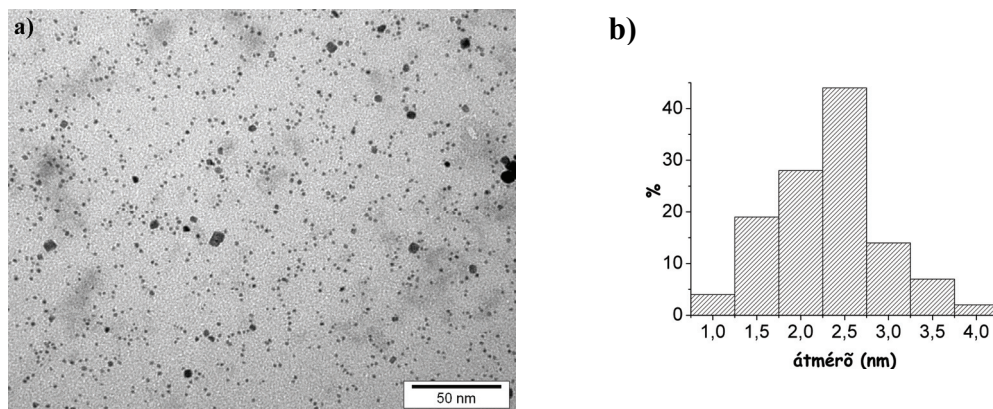
A dehidrogénezés esetén az adszorpciós folyamatok megegyeznek az előző esetben leírtakkal. A fémfelületen bekövetkező reakció során adszorbeált benzol és hidrogén keletkezik (5. folyamat), majd ezek a felületi formák a hidrogénezési reakciósorhoz hasonlóan deszorbeálódnak (8. és 11-12. folyamat benzolra, 13. és 14-15. folyamat hidrogénre). A dehidrogénezés mellett előfordulhat az adszorbeált benzol ciklohexénné és ciklohexánná történő hidrogénezése is (5. és 7. folyamat)⁴¹¹. Természetesen a benzol hidrogénezésének valószínűsége csökken, amikor a fémről a hordozóra irányuló felületi diffúzió valószínűsége nő.



172. ábra. Pt-SBA-15 felületen végzett ciklohexán hidrogénezés/dehidrogénezés javasolt sémája

5.4.6. Katalitikus vizsgálatok Pt nanorészecskékkel impregnált titanát nanocsöveken

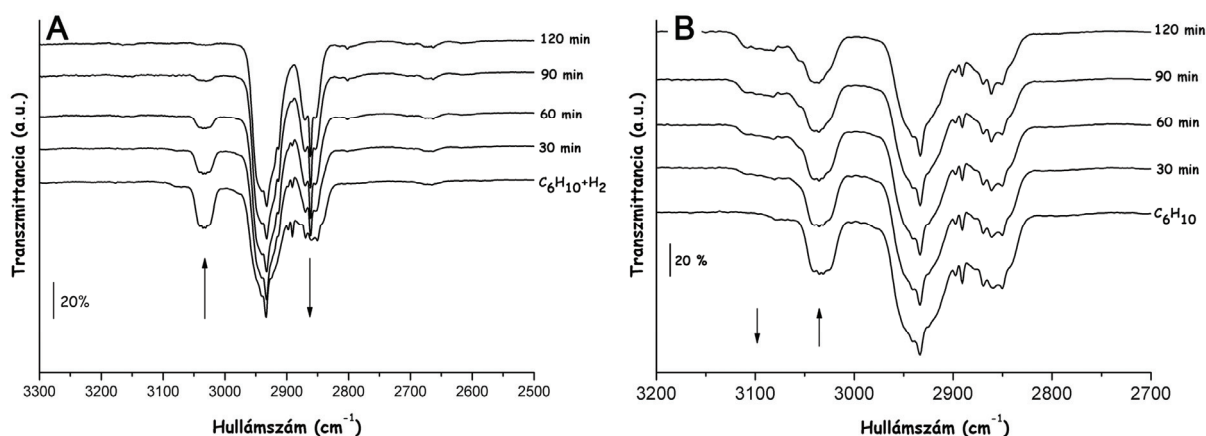
A titanát nanocsövet Pt nanorészecskék hordozójaként alkalmaztuk katalitikus hidrogénezés és dehidrogénezés reakciókban. A mintára Pt nanorészecskéket impregnáltunk, melyeknek méretét és alakját védőmolekulával kontrolláltuk a szintézis során. A Pt nanorészecskék méretét TEM felvételek statisztikus kiértékelésével határoztuk meg, a leírt nanorészecskék átlagos mérete 2,5 nm (173. ábra).



173. ábra. Pt nanorészcsek a) TEM képe, b) méreteloszlása

A Pt nanorészcsekkel impregnált titanát nanocsövek heterogén katalitikus aktivitását vizsgálva először ellenőriztük, hogy történik-e a ciklohexén reaktáns érintő reakció a Pt nélküli titanát nanocső hordozón. A gázfázis és az adszorbált fázis IR spektrumában nem következett be változás sem hidrogén (100 °C) jelenlétében, sem anélkül (200 °C). Ezzel bizonyítottuk, hogy a titanát nanocső a ciklohexén hidrogénezési reakciójában inert hordozóként viselkedik.

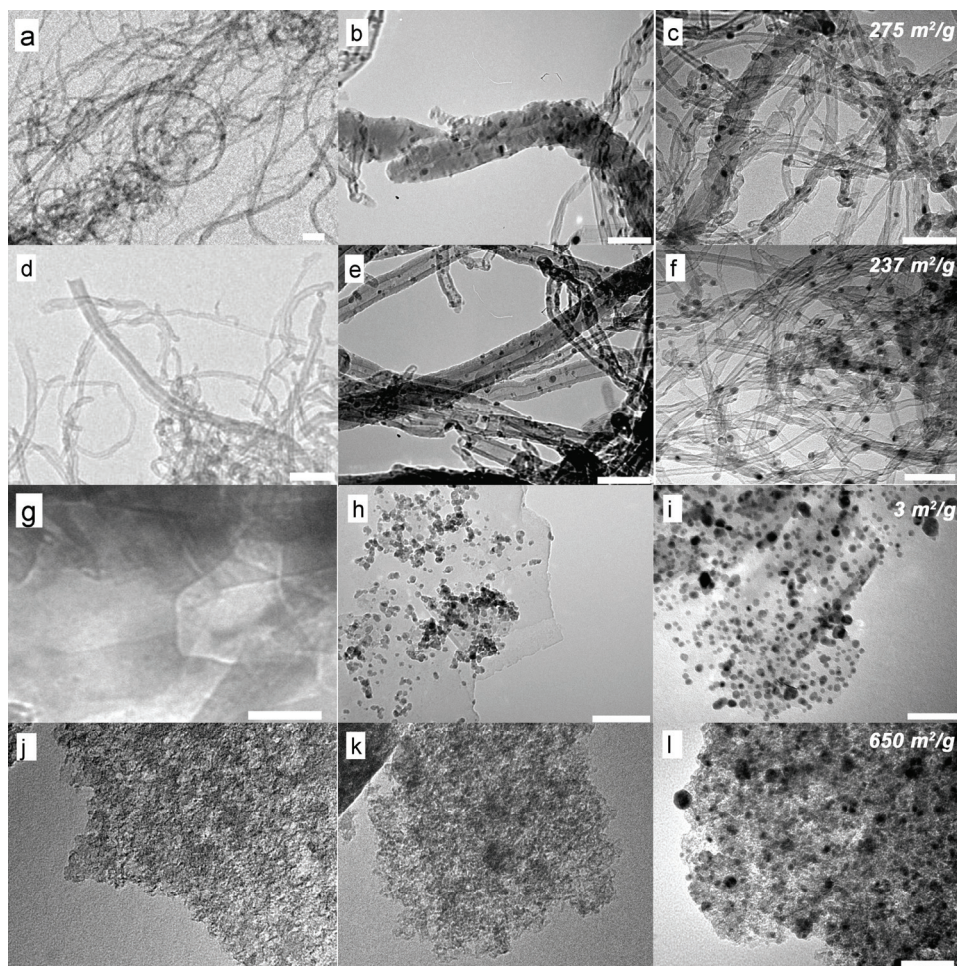
A katalitikus vizsgálatok azt mutatták, hogy a ciklohexén hidrogénezése (174/A. ábra) és dehidrogénezése (174/B. ábra) is végbement a Pt nanorészcsekkel impregnált titanát nanocsöveken. Hasonló eredményt kaptunk az adszorbeált fázis spektrumainak értékelésekor.



174. ábra. Ciklohexén (A) hidrogénezésének és (B) dehidrogénezésének gázfázisú IR spektrumai Pt/titanát nanocső katalizátoron

5.4.7. Katalitikus vizsgálatok szén nanocső alapú katalizátorokon

Ni nanorészcskéket vittünk fel különböző szén hordozókra (szén nanocső, tört szén nanocső, aktív szén, és grafit) Ni-acetilacetonát felhasználásával benzolból. Az oldószer elpárolgása után a visszamaradt anyagot szárítottuk, kalcináltuk, majd 350 °C-on redukáltuk hidrogénatmoszférában 1 órán át. A hordozókról, a kezeletlen és a redukált katalizátorokról is készítettünk TEM felvételeket, illetve meghatároztuk a minták fajlagos felületét (175. ábra).



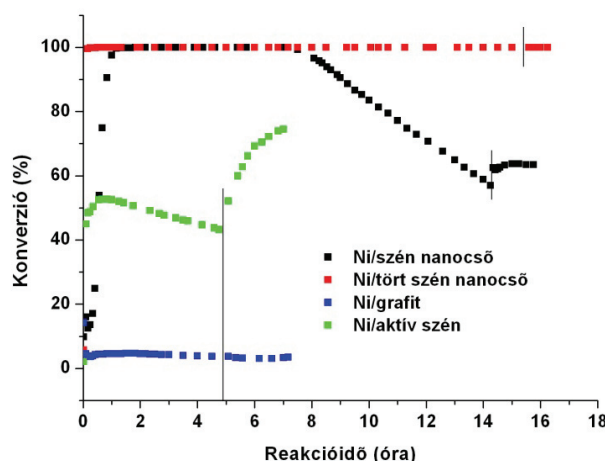
175. ábra. Szén nanocső (a), NiO/szén nanocső (b), a Ni/szén nanocső (c), tört szén nanocső (d), NiO/tört szén nanocső (e), Ni/tört szén nanocső (f), grafit (g), NiO/grafit (h), Ni/grafit (i), aktív szén (j), NiO/aktív szén (k) és Ni/aktív szén (l) TEM képe

A mintákon végeztünk XRD vizsgálatokat is, majd meghatároztuk a NiO és Ni nanorészecskék méreteloszlását a Scherrer-egyenlet, illetve a TEM képek alapján. Az eredményeket a 27. táblázatban foglaltuk össze. Látható, hogy milyen erősen függ a kialakult részecskék mérete az alkalmazott hordozó szerkezetétől annak ellenére, hogy kémiai összetételt illetően nagyon kevés különbség van közöttük.

27. táblázat. A NiO és Ni nanorészecskék méreteloszlása a TEM és az XRD mérések alapján

Hordozó	NiO (nm)		Ni (nm)	
	TEM	XRD	TEM	XRD
szén nanocső	$5,6 \pm 1,6$	$7,4 \pm 0,4$	$5,4 \pm 0,7$	$5,6 \pm 0,3$
tört szén nanocső	$3,1 \pm 1,2$	$3,8 \pm 0,4$	$6,2 \pm 1,0$	$7,7 \pm 0,3$
aktív szén	-	-	$6,7 \pm 2,4$	$8,6 \pm 0,7$
grafit	$3,5 \pm 1,1$	$5,9 \pm 0,3$	$5,6 \pm 1,6$	$10,6 \pm 0,2$

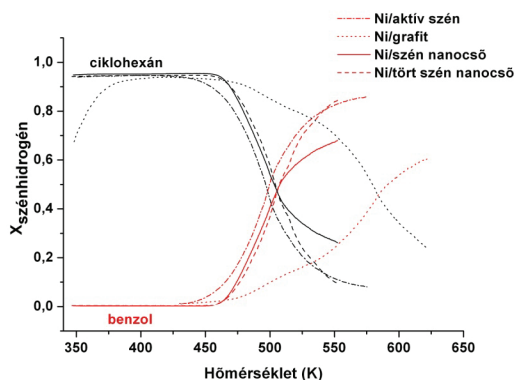
A mérések előtt (ciklohexén hidrogénezése) aktiváltuk a mintákat első lépésben N₂-atmoszférában (100 cm³/perc, 350 °C-ig 30 °C/perc fűtési sebességgel) majd ugyanezen a hőmérsékleten H₂-atmoszférában (1 óra, 30 cm³/perc). A vizsgálatok első részében arra voltunk kíváncsiak, hogy mennyi ideig őrzik meg aktivitásukat a katalizátorok. A reakció kezdetén a ciklohexén: hidrogén arány 1:9 volt.



176. ábra. A különböző hordozós Ni-katalizátorokon mért konverziók

Ahogy az megfigyelhető a 176. ábrán, a két nanocsöves mintán elért konverziók a kiindulási $\text{CH}:\text{H}_2$ (1:9) arány esetén jóval magasabbak, mint a grafitos és az aktív szenes minta esetén. A nem tört szén nanocső esetén a katalizátor kb. 1 óra alatt éri el a maximális aktivitás értékét, majd 8 óra elteltével az aktivitás egyenletesen csökkenő tendenciát mutat. Ezzel szemben a tört szén nanocső hordozós minta gyakorlatilag a kezdetektől fogva 100 %-os konverziót produkál, 16 órával a reakció elindítását követően is maximális konverziót mértünk ezen a mintán. A grafit hordozós minta végig alacsony aktivitást mutatott, ami a kis fajlagos felület miatt nem meglepő. Az aktív szén hordozó katalizátor aktivitása kezdetben kismértékben nőtt, majd egy óra elteltével lassan csökkenni kezdett. Ezen a ponton lecsökkentettük a $\text{CH}:\text{H}_2$ arányt (1:4), így elértük, hogy a tartózkodási idő megnövekedjék a reaktorban (ezt a pontot szimbolizálják a 176. ábrán látható függőleges vékony fekete vonalak). A grafit és a tört nanocső esetén nem tapasztaltunk változást. A grafitnál valószínűleg a kis fajlagos felület volt a szűk keresztmetszet, míg a másik esetben eddig is maximális volt a konverzió. Ezzel szemben a nem tört nanocső hordozós minta esetén az eddig tapasztalt konverziócsökkenés megállt, sőt kismértékű emelkedés volt tapasztalható. Ennél is nagyobb változást figyelhattunk meg az aktív szén hordozós minta esetén: a katalizátor aktivitása jelentősen, majd kétszeresére nőtt az eredeti aktivitáshoz képest.

Kíváncsiak voltunk arra is, hogy a hidrogénezési/dehidrogénezési reakciók egyensúlyát hogyan befolyásolják azonos fémtartalom mellett a különböző szén hordozók. Ennek érdekében TPR vizsgálatokat végeztünk (177. ábra).



177. ábra. TPR vizsgálatok különböző szén hordozós mintákon

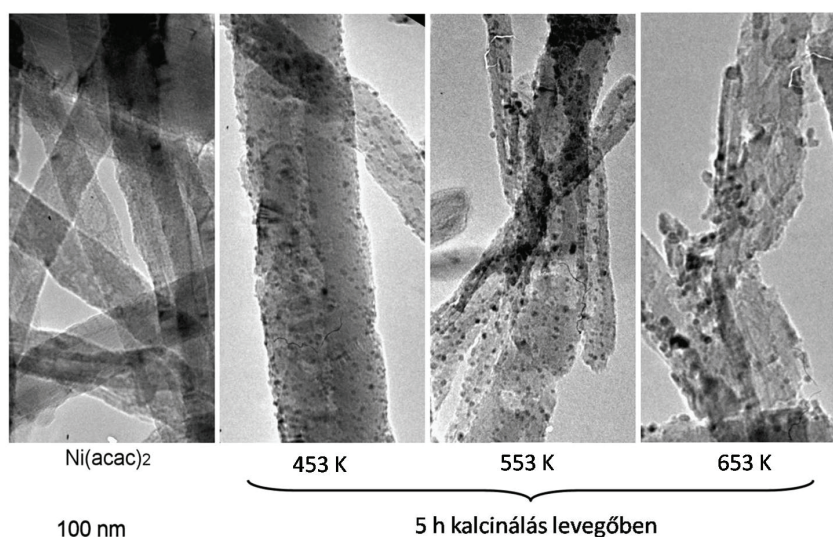
A feketével jelölt görbék a ciklohexán mennyiségének változását jelzik a reakcióelegyben, míg a piros görbék a benzol mennyiségének változását mutatják. Jól látható, hogy a nanocső hordozós minták esetén az egyensúlyi hőmérséklet (ahol a hidrogénezés és a

dehidrogénezés egyensúlyban van) megegyezik, mindkét esetben 504 K. Az aktív szén esetén ez a hőmérséklet valamivel alacsonyabb (496 K), míg a legmagasabb hőmérséklet értéket a grafitnál tapasztaltuk (579 K). Ezen kívül, az 530 K-nél tapasztalható meredekségváltozás a grafitot jelző görbén arra enged következtetni, hogy ezen a hőmérsékleten mechanizmusváltás történhetett.

Összefoglalva elmondható, hogy az eltérő szerkezetű, de azonos kémiai összetételű hordozók esetén is nagyon különböző lehet a katalizátorok viselkedése^{S415}, azonban továbbra sem tudtuk megmagyarázni a szén nanocső hordozós katalizátorok – hosszú és tört – közötti különbséget. Feltételeztük, hogy a szerkezeti különbség helyett más okot kell keresnünk.

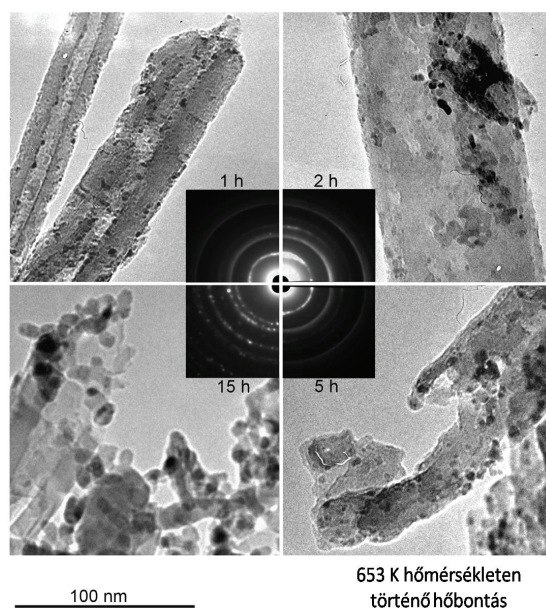
Részletesen megvizsgáltuk a Ni nanorészecskékkel módosított szén nanocsövek kialakulását a Ni-acetilacetonát felvitelétől kezdve a nanorészecskék kialakulásáig *in situ* és *ex situ* mikroszkópiás és termogravimetriás mérésekkel.

A 178. ábrán a levegőben 5 órán át különböző hőmérsékleteken kalcinált Ni(acac)₂/szén nanocső kompozit TEM képeit mutatjuk be. Jól látható, hogy a kezelés hőmérsékletének emelésével a szén nanocsövek szerkezete romlik, a grafitos falak egyre jobban károsodnak. Szintén leolvasható a TEM képekről, hogy a kezdeti, ~1-2 nm átmérőjű Ni(acac)₂ nanorészecskék a hőbomlást követően nagyobb, 2-4 nm átmérőjű részecskékké állnak össze felületi diffúzió segítségével. Ezzel párhuzamosan, magasabb hőmérsékleten kompetitívvá váló – a fent említett – a grafitos rétegek roncsolódásáért felelős katalitikus szén oxidációs reakciók is előtérbe kerülnek, melynek köszönhetően a részecskék „beeszik” magukat a nanocsőbe, így körbe vannak véve szénnel, és így nem képesek sem a további migrációra, sem az azt követő aggregálódásra. 653 K-es hőkezelés után a szén nanocsövek szerkezete annyira károsodik, hogy a szénbe fűródott NiO nanorészecskék találkozáskor nagyobb részecskékké tudnak összeállni.



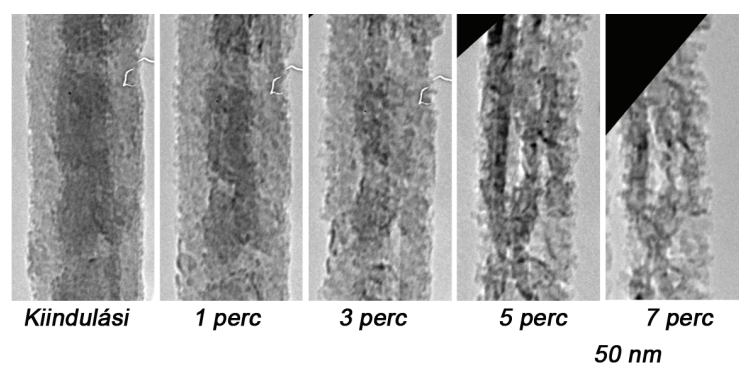
178. ábra. Különböző hőmérsékleteken levegőben 5 órán át kalcinált Ni(acac)₂/szén nanocső nanokompozit tipikus TEM képei

Azt is kimutattuk, hogy a kalcinálás ideje is jelentősen befolyásolja a szén nanocsövek szerkezeti károsodását (179. ábra). Az 553 K-en különböző ideig végzett hőkezelés első néhány órájában a részecskék az előbb bemutatott módon „beeszik” magukat a szén nanocső falába, majd 5 óra körül gyakorlatilag teljesen megszűnik a szén nanocső csöves szerkezete, és szabadon álló NiO nanorészecskéket figyelhetünk meg. Ezt bizonyítják a mérések során felvetett ED spektrumok is. A kalcinálás elején még jól láthatóak a szén nanocsőre jellemző 002, 100, és 004 reflexiók, majd a nanocső szerkezetének összeomlása miatt ezek a reflexiók idővel eltűnnek és a NiO nanorészecskék méretének növekedésével megjelennek a rájuk jellemző 111, 200, 220 és 311 reflexiók.



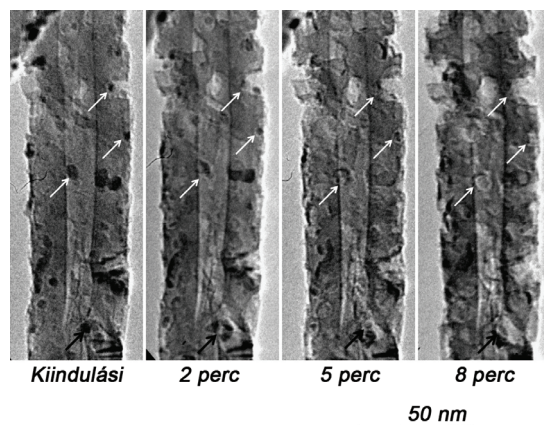
179. ábra. Különböző ideig 653 K hőmérsékleten levegőben kalcinált $\text{Ni}(\text{acac})_2$ /szén nanocső nanokompozit tipikus TEM képei

In situ TEM vizsgálatokat is végeztünk, hogy jobban megértsük a NiO nanorészecskék szerkezetromboló hatását. A kísérletben az elektronsugarat egy Ni-acetilacetonáttal borított szén nanocsőre fókuszáltuk, és figyeltük a bekövetkező reakciót (**180. ábra**). A kiindulási $\text{Ni}(\text{acac})_2$ /szén nanocső szinte az első pillanattól kezdve változik; a Ni-só elbomlik és a képződő 1-2 nm átmérőjű NiO részecskék a nagy energiabehatásnak köszönhetően, a felületi diffúzió jelenségét teljesen háttérbe szorítva azonnal elkezdik oxidálni a nanocső falát. 7 perc után gyakorlatilag megszűnik a nanocsőves szerkezet és egy amorfszerű nanokompozit marad vissza, melynek külső átmérője az eredetinek $\sim 3/4$ -e.



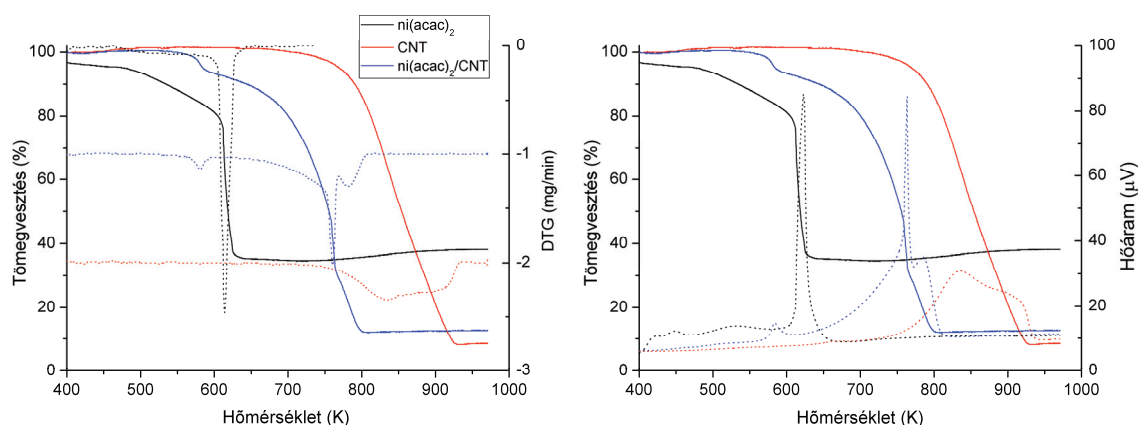
180. ábra. A kiindulási $\text{Ni}(\text{acac})_2$ /CNT átalakulásának követése TEM képek segítségével

Azt is érdekes megfigyelni, hogy az idő előrehaladtával a NiO által a szén nanocsőbe vájt üreg nem csak mélyül, hanem szélesedik is, ahogyan azt a **181. ábra** mutatja. Ez úgy magyarázható, hogy a reakció során a mélyebbre hatoló NiO nanorészecske kisebb klasztereket hagy maga után, melyek további katalitikus oxidációval tágítják az üreget. Emellett az elektronnaláb energiájából adódóan, illetve a NiO által már szétroncsolt és feloxidált C–C kötéseknek köszönhetően nem elképzelhetetlen a katalizátor nélküli oxidáció sem. Szintén érdekes megfigyelni, hogy gyakorlatilag minden esetben a nanocső hossz tengelyére merőleges a NiO nanorészecske mozgása (**181. ábra** fehér nyilak), ami ellentétben áll azokkal a megfigyelésekkel, hogy ha egy grafitfelület megsérül, akkor utána a további bomlás a megsérült grafit sík teljes eltűnéséhez vezet⁴¹⁶.



181. ábra. 553 K-en kalcinált $\text{Ni}(\text{acac})_2/\text{CNT}$ átalakulásának követése TEM képek segítségével

Végeztünk termikus analízis vizsgálatokat (10 K/min fűtési sebesség, O_2 atmoszféra) is a $\text{Ni}(\text{acac})_2$, szén nanocső és $\text{Ni}(\text{acac})_2/\text{szén nanocső}$ nanokompozit rendszereken (**182. ábra**). Kimutattuk, hogy a szén nanocsővek és a $\text{Ni}(\text{acac})_2$ között egy speciális kölcsönhatás jön létre. A szén nanocső első lépésben felgyorsítja a $\text{Ni}(\text{acac})_2$ bomlását; a $\text{Ni}(\text{acac})_2$ magában 480 K-nél kezdődő lassú bomlást követően, 614 K-en hirtelen elbomlik, a $\text{Ni}(\text{acac})_2/\text{szén nanocső}$ kompozit esetén azonban ez a bomlás már 580 K-en bekövetkezik. Ez egyrészt a $\text{Ni}(\text{acac})_2$ nanométeres tartományba eső méretéből, illetve a szén nanocső és a $\text{Ni}(\text{acac})_2$ komplex elektronrendszerének kölcsönhatásából adódik. Ugyancsak ez lehet a magyarázata a DTA eredményeiből adódó, a tiszta és szén nanocsőn hordozott $\text{Ni}(\text{acac})_2$ hőbontásának entalpiájára kapott értékei közötti különbségnek. A második lépésben az elbomlott $\text{Ni}(\text{acac})_2$ -ből létrejött NiO nanorészecskék meggyorsítják a szén nanocsővek bomlását; a kiindulási szén nanocsővek oxidációja 680 K-en elindul, azonban a kompozit esetében a $\text{Ni}(\text{acac})_2$ nanorészecskék bomlásával egy időben (580 K) a szén nanocsővek oxidációja is elkezdődik. Ez a képződő NiO nanorészecskék katalitikus hatásainak köszönhető. A DTA vizsgálatokból az derül ki, hogy a NiO nemcsak gyorsítja, hanem tökéletesíti is a szén oxidációját. A szén égési entalpiája a tiszta szén nanocsőre -250 kJ/mol-nak, míg a NiO -t tartalmazó kompozitra -330 kJ/mol-nak adódott. Tekintve, hogy tiszta grafit CO_2 -dá és CO -dá történő oxidációjával járó entalpiaváltozás rendre -393,5 kJ/mol és -110,5 kJ/mol⁴¹⁷, és csak eme két folyamatot feltételezve tiszta szén nanocső esetében a képződő $\text{CO}_2:\text{CO}$ arány 0,25, míg ez az érték a NiO jelenlétében 1,27-nek adódott.



182. ábra. $\text{Ni}(\text{acac})_2$, szén nanocső és $\text{Ni}(\text{acac})_2/\text{szén nanocső}$ termikus vizsgálata (TG és DTA)

Mindezek alapján elmondhatjuk, hogy bár az elmúlt néhány évben a szén nanocsőveket nagy előszeretettel használják katalizátorhordozóként, minden esetben meg kell vizsgálni az inertség kérdését, mert a szén nanocsővek és a fém vagy fémoxid nanorészecskék között olyan reakciók jöhetnek létre, melyek meghamisítják a méréseinket.

6. Összefoglalás

Dolgozatomban a nanoszerkezetű anyagok csoportjából az egydimenziós nanoobjektumokkal foglalkoztam részletesebben. Bemutattam szén-, szilika-, vanádium-oxid- és titán-oxid-alapú egydimenziós szerkezetek előállítását, jellemeztem a kapott szerkezeteket, majd különböző felhasználási lehetőségeikről is beszámoltam (polimerek elektromos, hővezetési és mechanikai tulajdonságának változtatása és katalízis).

A legfontosabb eredményeinket az alábbiakban foglalom össze.

Egyfalú szén nanocsövek előállításához átmenetifémeket, illetve azok kombinációját használtuk különböző hordozókon. Kimutattuk, hogy a katalizátorok összes kombinációja aktív volt a szén nanocsövek szintézisében, és a hordozó igen komoly hatással volt a képződött egyfalú szén nanocsövek mennyiségére és minőségére.

Eredményeink alapján kidolgoztunk egy mechanizmust az egyfalú szén nanocsövek keletkezésére, melynek újdonsága abban rejlik, hogy feltételeztük egy, az exoterm reakció miatt a nanorészecske felületén kialakuló vékony fém folyadékfilm létrejöttét. Úgy gondoljuk, hogy elméletünk összekötő kapocs lehet a régi, Baker-féle elmélet és az újabb, szénkiválásos elméletek között.

Többfalú szén nanocsöveket állítottunk elő szénhidrogének magas hőmérsékleten végzett katalitikus bontásával, különböző fémeket (kobalt, nikkel, vas és vanádium), illetve azok kombinációit tartalmazó hordozós katalizátorokon. Megfigyeltük, hogy a katalitikus szintézisek során szinte minden katalizátoron keletkeztek szén nanocsövek, azonban az is látszott, hogy néhány katalizátor ($\text{Fe,Co/Al}_2\text{O}_3$ és Ni,V/ZSM-5) különösen aktív volt a reakcióban. Megállapítottuk azt is, hogy a fémeken túl a hordozónak itt is komoly hatása van a szén nanocsövek képződésére. Ennek illusztrálására az egyfémes Co-ot tartalmazó, különböző hordozós katalizátorokon hasonló reakciókörülmények között képződött szén nanocsöveket mutattuk be. Itt a hordozó megváltoztatásával teljesen más karakterisztikájú szén nanocsöveket kaptunk, az Al_2O_3 -hordozón egyenes vagy kis ívben hajló, jól grafitizált nanocsöveket láthatunk, míg a SiO_2 -hordozón nagymennyiségű helikális nanocső keletkezett.

Részletesen megvizsgáltuk a két legjobbnak bizonyult katalizátort, a $\text{Fe,Co/Al}_2\text{O}_3$ és a Ni,V/ZSM-5 rendszereket, hogy megtudjuk, mi az oka a kiemelkedő szén nanocső hozamnak.

$\text{Fe,Co/Al}_2\text{O}_3$ -katalizátor esetén XPS és Mössbauer spektroszkópia segítségével a következőket állapítottuk meg:

1. Az XPS mérések azt mutatták, hogy a kétfémes katalizátorban az acetilén jelenlétében végzett 973 K-es hőkezelés után mind a kobalt, mind a vas energiaállapota különbözik az egyfémes Co-, illetve Fe-katalizátor esetén kapott értékektől, ami bizonyítja a reakció során létrejött ötvözet jelenlétét. A különböző katalizátorokon vizsgálva a C(1s) jelet az is kitűnik, hogy kétfémes rendszer esetén a kötési energia magasabb, mint az egyfémes katalizátorokon mért érték, ami közelebb áll a grafitos szénhez, azaz a kétfémes katalizátoron előállított szén nanocsövek szerkezete grafitosabb.
2. Mössbauer spektroszkópiai mérésekkel kimutattuk, hogy a CCVD reakció után $\text{Fe/Al}_2\text{O}_3$ -katalizátor esetében a $\Theta\text{-Fe}_3\text{C}$ jelenléte dominál, míg a kétfémes $\text{Fe,Co/Al}_2\text{O}_3$ -katalizátor esetében a Fe-Co kétfémes ötvözet a meghatározó komponens. Figyelembe véve, hogy rendezett mágnesesség megjelenéséhez szükséges legalább 6-8 nm-es részecskeméret, kijelenthető, hogy a vizsgált mintákban a részecskék mérete legalábbis eléri ezt a szintet.

A Ni,V/ZSM-5 rendszer szén nanocső képződésében mutatott kiemelkedő teljesítményének okát is XPS vizsgálatokkal kerestük. Azt a következtetést vontuk le, hogy:

1. a Ni elektronállapota megegyezik az egyfémes Ni/ZSM-5 és a kétfémes Ni,V/ZSM-5 -katalizátoron,
2. a vanádium különbözőképpen viselkedik az egyfémes V/ZSM-5 és a kétfémes

Ni,V/ZSM-5 mintákban; a kétfémes mintában fémes vanádium keletkezik, és VC nem figyelhető meg, míg az egyfémes mintában a reakció során egyértelműen VC képződése volt detektálható,

3. az O(1s) fotoemissziós jelek részletes vizsgálata azt mutatta, hogy a Ni megváltoztatja a felületi profilt, a redukált VO_x csoportok a zeolitrácsban helyezkednek el, így tulajdonképpen megváltozik a hordozó a reakció során.

Eredményeink azt is bizonyítják, hogy a hordozó–katalizátor kölcsönhatásakor több komplex reakció lejátszódásával számolhatunk.

Vizsgáltuk annak a lehetőségét, hogy különböző morfológiájú, valamint különböző csatornarendszert tartalmazó mezopórusos szilikátokban állítsunk elő szén nanocsöveket átmenetifém centrumok hozzáadása nélkül a templátmolekulákból inert atmoszférában, magas hőmérsékleten történő kezeléssel (grafitizálás), illetve a templátmolekulák eltávolítása után, a szilikát pórusrendszerébe juttatott idegen anyagból (divinilbenzol), mint szénforrásból. Megállapítottuk, hogy az általunk vizsgált mezopórusos szilikátok közül mind az MCM-41 hexagonális csatornarendszere, mind pedig az MCM-48 köbösen rendezett pórusai alkalmasak arra, hogy a bennük lévő templátmolekulákból, illetve az oda bejuttatott szénforrásból szén nanocsöveket állítsunk elő megfelelően magas hőmérsékleten, átmenetifém centrumok jelenléte nélkül. Ezzel szemben vizsgálataink alapján – ellentétben az irodalomban leírtakkal – az SBA-15 nem volt alkalmas szén nanocsövek szintézisére. Az általunk beállított kísérleti paraméterek mellett sem az SBA-15 pórusait kitöltő templátmolekulákból, sem az oda bejuttatott divinilbenzoliből nem képződtek nanocsövek. Az SBA-15-ban végzett sikertelen kísérleteket a templát magas oxigéntartalmával és az SBA-15 nagyobb pórusméretével magyaráztuk; ez utóbbi feltevésünket bizonyítottuk is a mezitilénnel tágitott MCM-41 mintával végzett kísérlettel, ahol szintén nem keletkeztek szén nanocsövek.

Vizsgáltuk szén nanocsövek képződését izomorf szubsztitúcióval előállított Al-ot és Ti-t tartalmazó mezopórusos szilikátokban is. Azért ezeket az elemeket választottuk, mert alumínium esetén annak mennyiségével arányos Brønsted- és Lewis-savas centrumok képződése várható, a titán viszont, bár az alumíniumhoz hasonlóan nehezen redukálható, négyes oxidációs állapotban beépülve a szilikátvázba nem alakít ki savas centrumokat. Megállapítottuk, hogy lényeges különbség van a Si-, Al- és Ti-MCM-41 minták között a szén nanocsövek templátmolekulákból grafitizálással történő előállítását illetően: a Si- és Ti-MCM-41 esetében szén nanocsövek nagyobb mennyiségben képződtek, és a képződött nanocsövek jobb minőségűek, mint az Al-MCM-41 mezopórusos szilikátok templátjának grafitizálásával előállított nanocsövek. Feltételeztük, hogy a különböző (Brønsted és Lewis) savas centrumok jelenléte elősegíti a templátmolekulák kisebb fragmentumokra történő hasadását, és a kisebb fragmentumok csatornákból való kijutása miatt a grafitosodás folyamata nem lesz megfelelő, ezért megmértük a katalizátormintáink savasságát. Kimutattuk, hogy a Si- és Ti-MCM-41 minták kevesebb és gyengébb Lewis savcentrumot tartalmaznak, mint az Al-tartalmú minták, így igazoltuk a feltevésünket, mely szerint a sok és erősebb savcentrum visszafogja a szén nanocsövek templátból történő képződését. Ezt további IR vizsgálatokkal is bizonyítottuk: az Al-tartalmú mintánál a templát jelenlétéhez rendelhető C-H vegyértékrezgés a grafitizálás során gyorsabban tűnik el, mint a Si- és Ti-MCM-41 minták esetén.

Annak érdekében, hogy tisztább képet kapjunk a szén nanocsövek templátból történő szintézise során lejátszódó folyamatokról (emlékeztetőül: sikeresen állítottunk elő szén nanocsöveket Si-MCM-41-ben, azonban nem képződött szén nanocső Si-SBA-15-ben), a templáttartalmú Si-MCM-41 és Si-SBA-15 mintákat termogravimetriás méréseknek vetettük alá, és a keletkező termékeket tömegspektrometriával azonosítottuk. A TG-MS vizsgálatokkal alapján a következő megállapításokat tettük:

1. az Si-SBA-15 csatornarendszerében a templátban kötött oxigén mennyisége

- nagyobb (30 tömeg%), mint az MCM-48 templátjának oxigéntartalma, ami a pórusokban lejátszódó reakciót alapjaiban változtatja meg: a nagy oxigéntartalmú SBA-15-ben inkább égés játszódik le, az MCM-41-ben inkább robbanás (az jól ismert, hogy a „nanodetonációk” alkalmasak nanoszerkezetek előállítására),
2. az SBA-15 pórusainak átmérője nagyobb az MCM-41 és MCM-48 átlagos pórusátmérőjénél, ami csökkenti a „nanorobbanások” hatásfokát,
 3. TG-MS eredményeink alapján látható, hogy a kétféle mezopórusos anyag (Si-MCM-41 és Si-SBA-15) templátmolekuláinak hőbomlása teljesen különböző.

A bimodális pórusszerkezettel rendelkező zeolitok előállításának egyik módja lehet a szén nanocső, mint templát köré történő szintézis. Munkánk során különböző szén nanocsövet tartalmazó NaA(LTA)-, NaX(FAU)-, ZSM-5(MFI) és MCM-41-alapú nanokompozitokat állítottunk elő, majd a szén nanocsöveket eltávolítva másodlagos mezopórusokat alakítottunk ki. TEM és nitrogénadszorpciós vizsgálatokkal kimutattuk, hogy a zeolitok mikropórusai mellett 3-13 nm átmérőjű mezopórusok jöttek létre.

A nanocsövek kémiai funkcionálásának célja az, hogy a csövek felületére olyan aktív csoportokat tartalmazó vegyületeket építsünk, amelyek további reakciókba vihetők a módosított csövek későbbi felhasználása esetén (például polimer/nanocső kompozitok előállításában). Kémiai funkcionáltuk a szén nanocsöveket úgy, hogy első lépésben aminocsoport-tartalmú funkciós csoportokat építettünk rájuk vagy etil-acetoacetát észtercsoportját amidálva etán-1,2-diaminnal, vagy egy többlépéses reakció alkalmazásával. Ennek során tömény salétromsav és kénsav elegyével reagáltattuk a nanocsövet, amit egy szulfinil-dikloriddal történő kezelés követett, végül a kialakult -COCl csoportokat propán-1,3-diaminnal reagáltattuk, így kialakult egy $\text{-C(O)NHC}_3\text{H}_6\text{NH}_2$ csoport a nanocsövek felületén. Ez a reakciósor alkalmasnak bizonyult nanocsövek közötti elágazások létrehozására is. Bebizonyítottuk, hogy az aminocsoport-tartalmú reagens aminocsoportjainak számától függően kettes, illetve hármas elágazásokat lehet kialakítani. STM vizsgálatokkal sikerült azt is bebizonyítanunk, hogy a csövek között nemcsak gyengébb fizikai kötés van, hanem kémiai kötések is keresztül kapcsolódnak egymáshoz. Az elágazások kialakításánál kapcsoló molekulaként propán-1,3-diamint, melamint, illetve módosított oligonukleotidokat használtunk.

A nanocsövek mechanikai módosításához, amelynek célja az egyenletesebb hosszúságeloszlás kialakítása volt, vibrációs golyósmalmot használtunk. A törés ideális idejét korábbi tapasztalatok alapján 100 órában állapítottuk meg. Azt tapasztaltuk, hogy a törés következtében a nanocsövek hossza több mikrométerről 200–300 nm-re csökkent. Az előállított nanocsövek homogenizálása folyadékfázisban könnyebb, ami fontos a kompozitanyagok előállításakor, azaz a nanocső polimerben történő elkeverésekor.

Módosított golyósmalomban elvégeztük a tisztított többfalú szén nanocsövek mechanokémiai funkcionálását. A törés alatt különböző reaktív gázokat (Cl_2 , CO , NH_3 , CH_3SH , COCl_2) vezetve át a rendszeren egy lépésben hajtottuk végre a csövek törését és funkcionálását. Kimutattuk, hogy a különböző gázokban tört nanocsövek méretére, illetve nitrogénadszorpciós tulajdonságaira az alkalmazott reaktáns minősége nem volt befolyással. Ezek kialakulása elképzelésünk szerint úgy megy végbe, hogy a törés következtében C-C kötések hasadnak fel a kialakuló és a már meglévő hibahelyeken, illetve a csővégeken, és az így keletkező gyökök a jelenlévő reaktív gázmolekulákkal reagálnak, és létrehoznak felületi és csővégi funkciós csoportokat, melyek jelenlétét IR és XPS vizsgálatokkal is alátámasztottuk. Az ammóniában tört minta atom- és elektronszerkezetének további elemzésére STM/STS méréseket is végeztünk, és kimutattuk, hogy a nanocsövek felületén a funkciós csoportok nem elszórtan, hanem „szigeteket” alkotva helyezkednek el.

Golyósmalomban történt őrlés után a nanocsövek hossza jelentősen csökkent, azaz rövid és jobbra nyitott csövek jöttek létre. Részletes vizsgálataink alapján kétféle csővéget – nyitott és zárt – tudunk megkülönböztetni, és meglepő módon a nanocsövek végei a legtöbb esetben aszimmetrikusak voltak, amit *in situ* TEM vizsgálattal is bebizonyítottunk. Bár ideális szén nanocsövek esetén a szerkezet összeomlása után a stabilis szerkezet egy *súlyzószerű* keresztmetszetű objektum lenne a grafitlapok közötti van der Waals kölcsönhatás miatt, a mi vizsgálataink szerint az általunk megfigyelt csővégek nagyon is stabilak, akár 12 hónap elteltével is változatlan a szerkezetük. Ezt azzal magyaráztuk, hogy a szén nanocsövek szerkezete megfelelően flexibilis ahhoz, hogy a csövek legvégén lévő, energetikailag nem favorizált szerkezetet stabilan megtartsa – ha ez nem így lenne, akkor a jól ismert zipzár-effektus miatt a nanocső egész szerkezete összeomlana.

Javasoltunk egy mechanizmust a szén nanocsövek törésére, melyben két alapvetően különböző lehetséget vázoltunk fel:

1. Bár a CCVD módszerrel előállított többfalú szén nanocsövek megfelelően grafitizáltak, mégis nagy mennyiségben tartalmaznak hibahelyeket, ahol a szerkezet jóval gyengébb. Ha ezeken a hibahelyeken alkalmazunk erőhatást, a csövek egyszerűen eltörnek, és szimmetrikus, vagy csak kissé aszimmetrikus, nyitott csővégeket kapunk, mely csővégek további erőhatás esetén bezáródhatnak.
2. Ha az erőhatás a nanocső egy jól grafitizált pontján történik, akkor a nanocső meghajlik, majd komolyabb erő hatására begyűrődik, ún. hurok alakul ki, és a szerkezetben a feszültség a hurok közepén koncentrálódik. Mivel ez a szerkezeti feszültség jelentősen gyengíti az anyagot, a nanocsövek eltörnek, ami aszimmetrikus, ellaposodott csővégeket eredményez.

Különböző módszerekkel előkezelt nanocsövek felhasználásával előállítottunk epoxigyanta/nanocső nanokompozitokat, és vizsgáltuk a minták keménységét és Young-modulusát. A tisztított és nem előkezelt nanocsövet tartalmazó minták adták a legjobb eredményeket, mivel ezek a csövek jól diszpergáltak helyezkedtek el az epoxi mátrixban, és teljesen behálózták azt. A velük előállított minták keménysége 45 %-kal (269,3 MPa értékre), a Young-modulusa pedig 19 %-kal (4,3 GPa értékre) nőtt meg a referenciaként használt alap epoxipolimerhez képest. Tört nanocsöveket használva erősítőanyagként a fentebb már említett „nanocső-gombolyagok” nemhogy javították, de rontották a kompozit mechanikai tulajdonságait. A funkcionálisított, aminocsoportokat tartalmazó, nanocsövek erősítőanyagként való használata nem váltotta be a hozzá fűzött reményeinket. Valószínűsítettük, hogy a nanocsöveken található felületi csoportok a polimerizáció alatt nem reagáltak el az epoxicsoportokkal, inkább összekapcsolták egymással a csöveket, így rontva a nanokompozitok mechanikai tulajdonságait.

Vizsgáltuk különböző szén nanocső tartalmú HDPE- és PP-mátrixú nanokompozitok mechanikai, hővezetési és elektromos tulajdonságait.

Szén nanocső/HDPE nanokompozitok esetén növekvő töltőanyag tartalomhatására a folyáshatárhoz tartozó húzószilárdság és a Young modulus nőtt, míg a szakítószilárdság csökkenő tendenciát mutatott. A gazdaságossági szempontból igen magas, 25 tömeg% nanocsőtartalmú nanokompozit esetén a folyáshatárhoz tartozó húzószilárdság és a Young modulus rendre 70 % és 100 % növekedést mutatott az eredeti polimerhez képest, miközben a szakítószilárdságban 45 % csökkenés jelentkezett. A szén nanocső/PP nanokompozitok esetén növekvő töltőanyagtartalom hatására a folyáshatárhoz tartozó húzószilárdság és a Young modulus nőtt, míg a szakítószilárdság csökkenő tendenciát mutatott. A 10 tömeg% nanocsőtartalmú kompozit esetén a folyáshatárhoz tartozó húzószilárdság és a Young modulus rendre 17 % és 20 % növekedést mutatott az eredeti polimerhez képest, miközben a szakítószilárdságban 22 % csökkenés jelentkezett.

A kapott eredményeink azt mutatták, hogy bár a PP szerkezetére is erősítő hatással volt a szén nanocsövek bedolgozása, a HDPE-alapú nanokompozitok esetén jóval komolyabb erősítő hatást tapasztaltunk. Bizonyítottuk, hogy bár az irodalom szerint a szén nanocsövek kiváló erősítő anyagok, az erősítő hatásuk nagymértékben függ a polimer alaptulajdonságaitól is.

A polimerek elektromos tulajdonságait vizsgálva kimutattuk, hogy a nanocsőtartalom növelésével a nanokompozitok specifikus ellenállása csökkent, azaz a minták egyre inkább vezetővé váltak. A hővezetési tulajdonságokat vizsgálva kimutattuk, hogy a CNT/PP esetén – hasonló CNT tartalom mellett – a hővezetési együtthatók jóval alacsonyabb értékeket mutattak, mint a CNT/HDPE nanokompozitok esetén, miközben a hődiffúziós együtthatók megegyeztek.

Vizsgáltuk a bekeverés típusának (egy- és kétszigás extruder) hatását a PP-alapú nanokompozitok elektromos és hővezetési tulajdonságaira. Mind a hővezetési-, mind a hődiffúziós együtthatók lineáris növekedését figyelhettük meg, azonban feltűnő volt, hogy az együtthatók növekedésének meredeksége a kétszigás extruder esetében kétszerese volt az egyszigásénak. Feltételeztük, hogy ennek az egy-, illetve kétszigás extruder működési paraméterei közötti különbség az okozója: a kétszigás extruderrel sokkal nagyobb nyomást lehet elérni a bekeverés során, minek hatására a műanyag szorosabban/több helyen érintkezik a nanocsővel, így annak hőszállító hatását jobban ki lehet használni. Ezt a hődiffúziós értékekből számolt sűrűségkülönbség is alátámasztotta, a 10 tömeg%-os mintáknál a kétszigás extruderrel készült minta sűrűsége 7,8 %-kal volt nagyobb. Az elektromos vezetőképességet vizsgálva hasonló effekteket figyeltünk meg: a perkolációs határ különbözött az egy- és kétszigás extruderrel előállított nanokompozitokban.

Ahogy azt az irodalmi bevezetőben már említettem, nanoszerkezeteket előállíthatunk különböző templátok felhasználásával is. Szilikát nanocsöveket állítottunk elő szén nanocsöveket használva templátként, ahol a szén nanocsövekre TEOS-t adszorbeáltunk, majd azt kontrolláltan elbontottuk. A keletkezett kompozitból a templátként használt szén nanocsöveket ózon felhasználásával távolítottuk el.

Kidolgoztunk egy másik módszert is néhány falú szilika nanocsövek előállítására. Feltételeztük, hogy átmenetifém-ionok befolyásolhatják az SBA-15 szintézise során felhasznált PEO-PPO-PEO kopolimerekből kialakuló micellaszerkezetet, miáltal a képződő mezopórusos szilikát szerkezete különbözni fog az eredeti szerkezettől. Kimutattuk, hogy az SBA-15 hexagonális szerkezete minden hozzáadott ion esetén módosult a hosszútávú hexagonális elrendeződés károsodása nélkül. Kimutattuk, hogy a kész mezopórusos anyagok a templát eltávolítása után semmilyen formában nem tartalmaztak fémet, ami az jelenti, hogy a fémionok csak a micelláris szerkezet kialakulására voltak hatással, és a kristályosodási fázisban már nem játszottak szerepet.

Bizonyítottuk, hogy a különböző morfológiák megjelenéséért a fémionok polimerre gyakorolt hatása a felelős. Javasoltunk egy mechanizmust, ahol a fémion koronaéter típusú komplexet képez a polimer oxigénatomjain keresztül a PEO- és PPO-csoportokkal, ennek megfelelően az SBA-15 képződésére javasolt $N^0[H^+X^-]I^+$ reakcióút véleményünk szerint $N^0[(M^{n+} \sim H^+)X^-]I^+$ -ra módosul. Kimutattuk azt is, hogy az anionoknak is van hatása a micelláris szerkezet kialakulására, azaz a kialakuló komplex geometriája is fontos szerepet játszik az elágazások létrejöttében.

A dolgozatban bemutattam a titanát nanocsövek kialakulását befolyásoló szintéziskörülmények részletes vizsgálatát. Tanulmányoztuk a szintézisidőnek, szintézishőmérsékletnek, az alkalmazott NaOH oldat koncentrációjának és a prekursor anyagi minőségének nanocső kialakulására gyakorolt hatását. Az optimális szintézis során az anatózt 10 M NaOH vizes oldatával kevertük össze, 130 °C-on 24 órán keresztül autoklávban hidrotermálisan kezeltük, majd mostuk és szűrtük. A kialakult titanát nanocsövek 8-10 nm külső átmérővel és 4-6 fallal rendelkeztek és átlagosan 90-100 nm hosszúak voltak. Átfogó XRD és spektroszkópiai vizsgálatok elvégzése alapján egyértelműen bizonyítottuk, hogy a nanocsövek

fala nem anatóz, hanem torzult trititanát, hiszen a hidrotermális módszerrel előállított nanocsövek röntgendiffraktogramja és Raman spektruma karakterisztikusan eltért az anatózétól, inkább a nátrium-trititanátéval mutatott egyezést, figyelembe véve a nanoméretből fakadó torzulást.

Kimutattuk, hogy a titanát nanocsövek kationcserére képesek; a nanocső Na^+ ionjait alkálifém (Li^+ és Rb^+) és alkáliföldfém (Mg^{2+} , Ca^{2+} és Ba^{2+}) kationokra cseréltük.

Elsőként állítottunk elő titanát nanocsöveket koncentrált Na_2S -oldattal. Ez a felismerés adta az alapot a CdS-dal módosított nanocsövek egy- és kétlépéses szintézisének kidolgozásához. Két egyszerű kémiai módszert dolgoztunk ki az egyébként inaktív titanát nanocsövek fotokatalitikus aktivitásának növelésére a trititanát falszerkezetének ioncsere pozícióiba juttatott Cd^{2+} ionokból történő CdS előállításával. Ennek egyik módszere az ún. kétlépéses eljárás, melynek során a Cd^{2+} ioncsereelt titanát nanocső vizes szuszpenziójába H_2S -t buborékolattunk szobahőmérsékleten. A másik eljárás egy lépésben valósítható meg; a CdS kialakulásához szükséges Cd^{2+} iont Cd-EDTA komplex segítségével juttattuk a szintéziskeverékbe. A minták fotokatalitikus aktivitását metilnarancs vizes oldatának bontásán keresztül teszteltük. A festékanyag koncentrációja elsőrendű exponenciális bomlástörvény szerint csökkent az idő függvényében, azaz a fotooxidáció elsőrendű kinetika szerint ment végbe.

A hagyományos hidrotermális eljárást továbbfejlesztve kidolgoztunk egy új titanát nanoszerkezet előállításra alkalmas berendezést és eljárást. A reakcióedény egy szabályozható fordulatszámú forgatható, a centrifugális erő miatti kiüledés megakadályozása érdekében speciális áramlásterelő elemekkel ellátott autokláv. Bemutattuk, hogy a továbbfejlesztett hidrotermális módszer alkalmas titanát nanoszálak előállítására. A nanoszálak kialakulását TEM, HRTEM, SEM, XRD, Raman és nitrogénadszorpciós módszerekkel követtük. Kimutattuk, hogy a hidrotermális reakció során a nanoszálak nanocső egységekből jöttek létre. A nanoszálak képződésre egy alternatív kristálynövekedési mechanizmust javasoltunk, ahol a nanocsövek a bolygatott reakciókörülmények között elsődleges kötegekbe rendeződtek, majd további önrendeződés hatására hosszabb mezopórusos nanoszálak jöttek létre, melyek a reakció idő előrehaladtával mezopórusos csatorna nélküli „tömör” nanoszálakká kristályosodtak.

A titanát nanoszerkezetek kationcserélő tulajdonságát kihasználva sikeresen állítottunk elő magnézium-sztearáttal felületmódosított titanát nanoszerkezeteket, ahol a felületkezelt minták magnézium-sztearát tartalma 10,8-11,7 tömeg% volt.

Elsőként vizsgáltuk meg a hidrotermális úton előállított titanát nanoszerkezetek polimer erősítő hatását. Kísérleteket végeztünk Brabender plasztográfban nagysűrűségű polietilénbe (HDPE) bedolgozott titanát nanoszál mintákkal; a szakítóvizsgálatok alapján a töltőanyagtartalom növelésének hatására a Young modulus és a folyáshatárhoz tartozó húzószilárdság növekedését, illetve a szakítószilárdság és a szakadási nyúlás csökkenését tapasztaltuk.

Vizsgáltuk a titanát/poliuretán nanokompozitok mechanikai tulajdonságait. A tiszta termoplasztikus poliuretán szakítógörbéjének elemzése alapján a referencia polimer 40 MPa szakítószilárdsággal és 8 MPa Young modulussal rendelkezett, elasztomerről lévén szó a szakadási nyúlás 650 % volt. Kimutattuk, hogy egészen alacsony mennyiségű titanát bekeverésekor a szakítószilárdság 5-20 tömeg%-os csökkenést mutatott, majd 0,2 tömeg% töltőanyagtartalomtól kezdődően a szakítószilárdság értékek emelkedő tendenciát mutattak. 0,5-2 tömeg% töltőanyagtartalommal rendelkező TiNW02 és ennek felületmódosított változatával smTiNW02 társított műanyagok az alappolimernél 20%-al nagyobb szakítószilárdság értékekkel rendelkeztek, majd 4 tömeg% töltőanyagtartalom fölött a szakítószilárdság értékek jelentősen lecsökkentek.

Vizsgáltunk hasonló módszerrel készült titanát nanocső/polisztirol nanokompozitokat is. Ott, extrém alacsony 0,0625 tömeg% felületmódosított titanát nanocső hatására mintegy 30 %-os szakítószilárdság és 18 %-os Young modulusz növekedést tapasztaltunk.

Modellkatalizátorokat készítettünk úgy, hogy előre elkészített, határozott morfológiával rendelkező (például köbös, tetraéderes) fém nanorészecskéket vittünk be ultrahangos kezelés segítségével mezopórusos MCM-41 és SBA-15 szilikátok csatornarendszerébe. Különböző fizikai-kémiai módszerekkel – TEM, XRD, nitrogénadszorpció – jellemeztük a modellkatalizátorokat.

Különböző méretű előre gyártott arany nanorészecskék jelenlétében szintetizáltunk MCM-41 és MCM-48 mezopórusos szilikátot, majd a templátok eltávolítása után vizsgáltuk az elkészített anyagokat elektronmikroszkópiával, nitrogénadszorpcióval és röntgendiffrakcióval. Kimutattuk, hogy az aranytartalmú minták nem különböztek szignifikánsan az anyamintájuktól, azaz a szintézis során a rendszerbe juttatott nanorészecskék nem változtatták meg a mezopórusos anyagok szerkezetét és nem is blokkolták a csatornarendszerüket. Változtatva a 2 nm-es Au-részecskék mennyiségét az is látható volt, hogy az MCM-41 100 reflexiója állandó félértékszélesség mellett a kisebb szögek felé tolódott el, ami növekvő pórusátmérőt jelent. Ezzel azt bizonyítottuk, hogy – bár a nanorészecske:csatorna arány nagyon alacsony volt – még a kisszámú Au nanorészecske micellaszerkezetbe való beépülésével is kitágult a 3D szerkezet, és egy kevesebb feszültséget tartalmazó, jobban rendezett struktúrát kaptunk, ami energetikailag kedvezőbb, mint egy különböző átmérőjű csatornákat (tehát hibahelyeket) tartalmazó, így szükségképpen heterodiszperz csatornaátmérő-eloszlású szerkezet.

Különböző anyagú (Au, Ag, Pt) és méretű (2, 5 és 10 nm-es) nanorészecskéket, illetve azok keverékeit használtuk fel SBA-15 szintézise során, és vizsgáltuk, milyen hatással van ez a keletkező anyag szerkezetére. Egyforma mennyiségű 10 nm-es Pt, Au és Ag nanorészecskék szerkezetbe juttatásával kimutattuk, hogy a csatornák méretének változása nem függ a nanorészecskék anyagi minőségétől.

Vizsgáltuk az 2-5 nm-es, és 1-10 nm-es részecskék különböző összetételű keverékének hatását az SBA-15 szerkezetére. Mivel adott 5, illetve 10 nm-es nanorészecskék mellett három nagyságrendben változtattuk a kisebb nanorészecskék mennyiségét, és az eltolódás mértéke mégsem változott, csak az 100 reflexió szélesedett ki egy kissé, bizonyítottuk, hogy az 100 reflexió eltolódása nem függ a kisebb nanorészecskék koncentrációjától, azaz mindig a nagyobb nanorészecske határozza meg a szerkezet kitágulását.

Mivel a fém nanorészecskék a mezopórusos anyag szintéziselegyében voltak, triviálisnak tűnt, hogy a szilárd mintában is a pórusokban helyezkednek el; fennáll azonban a kérdés, hogy ez tényleg így van-e. Megterveztünk egy speciális, a tiol-csoport S-atomja és az Au közötti erős kémiai kötésen alapuló mérősorozatot, aminek a segítségével meg tudtuk állapítani, hogy milyen méretű részecskék maradnak a pórusokban, és melyek nem. Vizsgáltuk az Au nanorészecskéket ciklohexil-thiol molekulákkal az S2-MCM-48 (2 nm-es Au), S3-MCM-48 (5 nm-es Au), és S4-MCM-48 (20 nm-es Au) mintákban a mezopórusos szerkezet előállításához szükséges templát eltávolítása előtt és után XANES módszerrel. Eredményeink alapján bizonyítható, hogy a 2 és 5 nm-es nanorészecskéket tartalmazó mintákban az Au-S kölcsönhatás nagyobb, mint a referenciamintában, azaz a 2 és 5 nm-es nanorészecskék az MCM-48 pórusaiban vannak. Míg a 20 nm-es nanorészecskék – ahogy vártuk is – nem a pórusokban helyezkednek el.

Mivel az egy lépéses eljárásban a fém nanorészecskék köré épített mezopórusos anyagok nem tartalmaztak a katalitikus reakciók megfelelő futtatásához elegendő fémeket, kidolgoztunk egy eljárást a nanorészecskék pórusokba juttatására. Kimutattuk, hogy mintegy kétórás

ultrahangos kezelés kell ahhoz, hogy a részecskék többsége a nanométer méretű pórusokban helyezkedjék el. Megállapítottuk, hogy a kinetikai és az IR mérésekhez a katalizátorokból 5 bar nyomással kell pasztillát nyomni, mert a nagyobb nyomás a mezopórusos szilikát szerkezetének részleges összeomlásához vezet, amit a XRD reflexió intenzitásának és a BET-felület csökkenése jelzett.

A mezopórusokban deponált Pt nanorészecskék koncentrációjának hatását vizsgálva arra következtettünk, hogy a 1,0 % Pt tartalom felett a minta csatornarendszerében változás áll be, amit a BET felület csökkenése jelzett.

A ciklohexén hidrogénezési-dehidrogénezési reakciójának követésére IR spektroszkópián alapuló komplex módszert dolgoztunk ki: egyik oldalról a gázfázisban lévő anyagok spektrumainak kiértékeléséből követhető a reakció, a másik lehetőség pedig a szilikát Si-OH rezgéseiben tapasztalt, az egyes anyagok adszorpciójának következtében beálló eltolódások követése. Mindkét jellemző időbeli változásának követéséből kinetikai görbék szerkeszthetők, amelyekből következtetéseket vontunk le a katalitikus reakcióra vonatkozólag.

A Si-OH csoportok O-H rezgési spektrumát elméleti kémiai módszerrel tanulmányozva arra a következtetésre jutottunk, hogy a különböző szubsztrátumok különböző mértékben perturbálják az O-H rezgést, aminek eredményeként egy adszorpció erősségére utaló jellemző volt nyerhető. Kimutattuk, hogy az elméleti kémiai módszerekkel meghatározott IR spektrum sáveltolódásai ugyanazt a tendenciát követik, mint a kísérletileg meghatározott értékek.

Megmutattuk, hogy fém nanorészecskék nélkül az SBA-15 hordozó az alkalmazott reakciókörülmények között nem aktív sem a hidrogénezési, sem a dehidrogénezési reakcióban.

A tetraéderes és a köbös Pt nanorészecskék katalitikus aktivitását a ciklohexén hidrogénezési-dehidrogénezési reakcióban vizsgáltuk. Különbséget tapasztaltunk a két különböző szimmetriájú, nanométer méretű kristálylapokat tartalmazó Pt-katalizátor között. A ciklohexén hidrogénezési reakcióban a modellkatalizátor tetraéderes részecskéket tartalmazva 298 K-en 90 perc alatt alakította át a kiindulási anyagot, míg a köbös nanokristálykákat tartalmazónak mindössze 30 percre volt szükség ugyanekkora konverzió eléréséhez. Magasabb hőmérsékleten (323 K) viszont a köbös Pt nanorészecskéket tartalmazó mezopórusos SBA-15 lassabb volt az átalakulásban, mint a tetraéderes szimmetriájú Pt nanorészecskéket tartalmazó mezopórusos szilikát. Dehidrogénezési reakcióban 473 K-en a köbös nanorészecskéket tartalmazó katalizátor nagyobb aktivitást mutatott, mint a tetraéderes.

Összességében úgy gondoljuk, hogy a fém nanorészecskék teljes körű – méret, alak, eloszlás – kontrolljával az egykristályokhoz hasonló nagy szelektivitású, ugyanakkor a polikristályos katalizátorok hatékonyságát megközelítő nagy aktivitású katalizátorokhoz juthatunk, melyek a jövőben komoly szerepet kaphatnak az ipari megvalósításokban is.

Vizsgáltuk különböző szénalapú katalizatorhordozókat (grafit, aktív szén, többfalú szén nanocsövek) úgy, hogy Ni nanorészecskéket hoztunk létre *in situ*. A mintákon végzett TEM és XRD vizsgálatok alapján meghatároztuk a képződött NiO és Ni részecskék méreteloszlását. Kimutattuk, hogy a kialakult részecskék mérete nagyon erősen függ az alkalmazott hordozó szerkezetétől annak ellenére, hogy kémiai összetételt illetően nagyon kevés különbség van közöttük. Kimutattuk, hogy ciklohexén hidrogénezése során a két nanocsöves mintán elért konverziók a kiindulási 1:9 szénhidrogén:H₂ arány esetén jóval magasabbak, mint a grafitos és az aktív szenes minta esetén, azonban nem tudtuk megmagyarázni a tört és a nem tört szén nanocső hordozós katalizátorok közötti különbséget.

A jelenség értelmezése érdekében részletesen megvizsgáltuk a Ni nanorészecskékkel módosított szén nanocsövek kialakulását a Ni-acetilacetonát felvitelétől kezdve a nanorészecskék kialakulásáig *in situ* és *ex situ* mikroszkópiás és termogravimetriás mérésekkel. Kimutattuk, hogy a különböző hőmérsékleteken kalcinált Ni(acac)₂/szén nanocső kompozitokban a kezelés hőmérsékletének emelésével a szén nanocsövek szerkezete romlik, a grafitos falak egyre jobban károsodnak. A kezdeti, ~1-2 nm átmérőjű Ni(acac)₂ nanorészecskék a hőbomlást követően nagyobb, 2-4 nm átmérőjű részecskékké állnak össze felületi diffúzió segítségével, amivel párhuzamosan, magasabb hőmérsékleten a grafitos rétegek roncsolódásáért felelős katalitikus szén oxidációs reakciók is előtérbe kerülnek. Ezeknek köszönhetően a részecskék „beeszik” magukat a nanocsőbe, így körbe vannak véve szénnel, és így nem képesek a további migrációra és az azt követő aggregálódásra sem. A 653 K-es hőkezelés után a szén nanocsövek szerkezete annyira károsodik, hogy a szénbe fűródött NiO nanorészecskék találkozásakor nagyobb részecskékké tudnak összeállni. Mivel a tört és a nem tört többfalú szén nanocsövek felületén a hibahelyek és a felületi funkciós csoportok száma különbözik, valószínű, hogy ez okozza a ciklohexén hidrogénezésekor látott különbségeket.

Bár az elmúlt néhány évben a szén nanocsöveket igen nagy előszeretettel használják katalizátorhordozóként, megmutattuk, hogy minden esetben meg kell vizsgálni az inertség kérdését, mert a szén nanocsövek és a fém vagy fémoxid nanorészecskék között olyan reakciók jöhetnek létre, melyek meghamisítják a méréseinket.

7. Irodalomjegyzék

- 1 S. Iijima, *Nature* **354** (1991) 56.
2 [Z. Kónya](#), *NATO Sci. Ser. E VI* (2000) 85.
3 A. Bachtold, P. Hadley, T. Nakanishi, C. Dekker, *Science* **294** (2001) 1317.; és P.M. Ajayan, L.S. Schadler, C. Giannaris, A. Rubio, *Adv. Mater.* **12** (2000) 750.
4 T.V. Hughes, C.R. Chambers, *US Patent* **405** (1889) 408.
5 P.C.M. Van Stiphout, D.E. Stobbe, F.T.H. Scheur, J.W. Geus, *Appl. Catal.* **40** (1998) 219.
6 A.I. La Cava, C.A. Bernardo, D.L. Trimm, *Carbon* **20** (1982) 219.
7 A. Sacco, F.W.A.H. Geurts, G.A. Jablonski, R.A. Lee, R.A. Gately, *J. Catal.* **119** (1989) 322.
8 R.S. Wagner, W. C. Ellis, *Trans. AIME* **233** (1965) 1053.
9 T. Baird, J.R. Fryer, B. Grant, *Carbon* **12** (1974) 951.
10 G.G. Tibbets, *J. Crystal Growth* **66** (1984) 632.
11 W.R. Davis, R.J. Slawson, G.R. Rigby, *Nature* **171** (1953) 756.
12 R.T.K. Baker, P.S. Harris, R.B. Thomas, R.J. Waite, *J. Catal.* **30** (1973) 86.
13 J.R. Rolstrup Nielsen, D.L. Trimm, *J. Catal.* **48** (1977) 155.
14 R.T. Yang, K.L. Yang, *J. Catal.* **93** (1985) 182.
15 A. Oberlin, M. Endo, T.J. Koyama, *Cryst. Growth* **32** (1978) 335.
16 R.T.K. Baker, *Carbon* **27** (1989) 315.
17 M. Endo, C. Kim, K. Nishimura, T. Fujino, K. Miyashita, *Carbon* **38** (2000) 183.
18 A. Chambers, C. Park, R.T.K. Baker, *J. Phys. Chem. B* **102** (1998) 4253.
19 N.M. Rodriguez, M.S. Kim, R.T.K. Baker, *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 13108.
20 Z.K. Tang, L. Zhang, N. Wang, X.X. Zhang, G.H. Wen, G.D. Li, J.N. Wang, C.T. Chang, P. Sheng, *Science* **292** (2001) 2462.
21 W. Krätschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman, *Nature* **347** (1990) 354.
22 T.W. Ebbesen, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **24** (1994) 220.
23 W.K. Maser, P. Bernier, J.M. Lambert, O. Stéphan, P.M. Ajayan, C. Colliex, V. Brotons, J.M. Planeix, B. Coq, P. Molinie, S. Lefrant, *Synth. Met.* **81** (1996) 243.
24 C. Journet, W.K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. Lamy de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, J.E. Fischer, *Nature* **388** (1996) 756.
25 H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, *Nature* **318** (1985) 162.
26 A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, X.H. Lee, S.G. Kim, A.G. Rinzler, D.T. Colbert, G. Scuseria, D. Tomanek, J.E. Fischer, R.E. Smalley, *Science* **273** (1996) 483.
27 M. Yudasaka, T. Komatsu, T. Ichihashi, S. Iijima, *Chem. Phys. Lett.* **278** (1997) 102.
28 M.J. Yacaman, M.M. Yoshida, L. Rendon, J.G. Santiesteban, *Appl. Phys. Lett.* **62** (1993) 202.
29 V. Ivanov, J.B. Nagy, Ph. Lambin, A.A. Lucas, X.B. Zhang, X.F. Zhang, D. Bernaerts, G. Van Tendeloo, S. Amelinckx, J. Van Landuyt, *Chem. Phys. Lett.* **223** (1994) 329.
30 K. Hernadi, A. Fonseca, P. Piedigrosso, M. Delvaux, J. B. Nagy, D. Bernaerts, J. Riga, *Catal. Lett.* **48** (1997) 229.
31 J. Kong, A.M. Cassell, H. Dai, *Chem. Phys. Lett.* **292** (1998) 567.
32 S. Fan, M.G. Chapline, N.R. Franklin, T.W. Tombler, A.M. Cassell, H. Dai, *Science* **283** (1999) 512.
33 R.T.K. Baker, *Carbon* **27** (1989) 315.
34 A. Fonseca, K. Hernadi, J. B. Nagy, D. Bernaerts, A.A. Lucas, *J. Mol. Catal. A* **107** (1996) 159.
35 A. Sacco, F.W.A.H. Geurts, G.A. Jablonski, S. Lee, R.A. Gately, *J. Catal.* **119** (1989) 322.
36 S. Seraphin, D. Zhou, J. Jiao, J.C. Withers, R. Loutfy, *Nature* **362** (1993) 503.
37 K. Hernadi, A. Fonseca, J. B. Nagy, D. Bernaerts, A.A. Lucas, *Carbon* **34** (1996) 1249.
38 S. Seraphin, D. Zhou, J. Jiao, M.A. Milne, S. Wang, T. Yadav, J.C. Withers, *Chem. Phys. Lett.* **217** (1994) 191.
39 J. Kong, H.T. Soh, A.M. Cassell, C.F. Quate, H. Dai, *Nature* **395** (1998) 878; és W.Z. Li, S.S. Xie, L.X. Qian, B.H. Chang, B.S. Zou, W.Y. Zhou, R.A. Zhao, G. Wang, *Science* **274** (1996) 1701.
40 M. Terrones, N. Grobert, J. Olivares, J.P. Zhang, H. Terrones, K. Kordatos, W.K. Hsu, J.P. Hare, P.D. Townsend, K. Prassides, A.K. Cheetham, H.W. Kroto, D.R.M. Walton, *Nature* **388** (1997) 52.
41 K. Hernadi, A. Fonseca, J.B. Nagy, D. Bernaerts, *Supercarbon* **81-97** (1998) 44.
42 H.J. Dai, A. G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D.T. Colbert, R.E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **260** (1996) 471.
43 A. Fonseca, K. Hernadi, P. Piedigrosso, L.P. Biro, S.D. Lazarescu, Ph. Lambin, P.A. Thiry, D. Bernaerts, J.B. Nagy, *Fullerens Volume IV* **97-14** (1997) 884.
44 J. Kong, A.M. Cassell, H.J. Dai, *Chem. Phys. Lett.* **292** (1998) 567.
45 A. Peigney, C. Laurent, F. Dobigeon, A. Rousset, *J. Mater. Res.* **12** (1997) 613.
46 Z.K. Tang, L.Y. Zhang, N. Wang, X.X. Zhang, G.H. Wen, G.D. Li, J.N. Wang, C.T. Chan, P. Sheng, *Science* **292** (2001) 2462.
47 S.B. Yoon, J.Y. Kim, J.S. Yu, *Chem. Commun.* (2001) 559.

- 48 M. Kaneda, T. Tsubakiyama, A. Carlsson, Y. Sakamoto, T. Ohsuna, O. Terasaki, S.H. Joo, R. Ryoo, *J. Phys. Chem. B* **106** (2002) 1256.
- 49 R. Ryoo, S.H. Joo, M. Kruk, M. Jaroniec, *Adv. Mat.* **13** (2001) 677.
- 50 M. Kruk, M. Jaroniec, R. Ryoo, S.H. Joo, *J. Phys. Chem. B* **104** (2000) 7960.
- 51 Z.X. Ma, T. Kyotani, A. Tomita, *Chem. Commun.* (2000) 2365.
- 52 Z.X. Ma, T. Kyotani, Z. Liu, O. Terasaki, A. Tomita, *Chem. Mater.* **13** (2001) 4413.
- 53 A.H. Lu, W.C. Li, W. Schmidt, W. Kiefer, F. Schüth, *Carbon* **42** (2004) 2939.
- 54 S.H. Joo, S.J. Choi, I. Oh, J. Kwak, Z. Liu, O. Terasaki, R. Ryoo, *Nature* **412** (2001) 169.
- 55 S.M. Zhu, H.S. Zhou, M. Hibino, I. Honma, M. Ichihara, *Mater. Chem. Phys.* **88** (2004) 202.
- 56 C.H. Kim, D.K. Lee, T.J. Pinnavaia, *Langmuir* **20** (2004) 5157.
- 57 M. Endo, H.W. Kroto, *J. Phys. Chem.* **96** (1992) 6941.
- 58 D. Ugarte, *Chem. Phys. Lett.* **198** (1992) 596.
- 59 A.V. Eletskii, B.M. Smirnov, *Usp. Fiz. Nauk* **165** (1995) 977.
- 60 Y. Saito, T. Yoshikawa, M. Inagaki, M. Tomita, T. Hayashi, *Chem. Phys. Lett.* **204** (1995) 277.
- 61 P.M. Ajayan, T. Ichihashi, S. Iijima, *Chem. Phys. Lett.* **202** (1993) 384.
- 62 M.H. Ge, K. Sattler, *J. Phys. Chem. Solids* **54** (1993) 1871.
- 63 F.J. Derbyshire, A.E.B. Presland, D.L. Trimm, *Carbon* **13** (1975) 111.
- 64 R.T.K. Baker, P.S. Harris, *Formation of Filamentous Carbon*, Chemistry and Physics of Carbon, Vol. 14, Marcel Dekker, New York, 1978.
- 65 K.P. de Jong, J.W. Geus, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **42** (2000) 481.
- 66 H. Kanzow, A. Ding, *Phys. Rev. B* **60** (1999) 1180.
- 67 S.K. Pillai, S.S. Ray, M. Moodley, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **8** (2008) 6187.
- 68 A.F. Ismail, P.S. Goh, J.C. Tee, S.M. Sanip, M. Aziz, *Nano* **3** (2008) 127.
- 69 L. Matlhoko, S.K. Pillai, M. Moodley, W.G. Augustyn, S.S. Ray, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **9** (2009) 5431.
- 70 M. Escobar, S. Goyanes, M.A. Corcuera, A. Eceiza, I. Mondragon, G.H. Rubiolo, R.J. Candal, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **9** (2009) 6228.
- 71 X.L. Xie, Y.W. Mai, X.P. Zhou, *Mater. Sci. Eng. R* **49** (2005) 89.
- 72 J.N. Coleman, U. Khan, W.J. Blau, Y.K. Gun'ko, *Carbon* **44** (2006) 1624.
- 73 S. Mirershadi, S.Z. Mortazavi, A. Reyhani, N. Moniri, A.J. Novinrooz, *Synthesis and Reactivity in Inorganic Metal-organic and Nano-metal Chemistry* **39** (2009) 204.
- 74 W. Bauhofer, J.Z. Kovacs, *Composite Sci. Technol.* **69** (2009) 1486.
- 75 A.B. Dalton, S. Collins, E. Munoz, J.M. Razal, V.H. Ebron, J.P. Ferraris, J.N. Coleman, B.G. Kim, R.H. Baughman, *Nature* **423** (2003) 703.
- 76 M. Reibold, P. Paufler, A.A. Levin, W. Kochmann, N. Pätzke, D.C. Meyer, *Nature* **444** (2006) 286.
- 77 P. Ramesh, S. Sampath, *Chem. Commun.* (1999) 2221.
- 78 J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, M.M.A. Freitas, J.J.M. Órfão, *Carbon* **37** (1999) 1379.
- 79 C.A. Toles, W.E. Marshall, M.M. Johns, *Carbon* **37** (1999) 1207.
- 80 H.P. Boehm, *Adv. Catal.* **16** (1966) 179.
- 81 J.B. Donnet, *Carbon* **6** (1968) 161.
- 82 S.C. Tsang, P.J.F. Harris, M.L.H. Green, *Nature* **362** (1993) 520.
- 83 P.M. Ajayan, T.W. Ebbesen, T. Ichihashi, S. Iijima, K. Tanigaki, H. Hiura, *Nature* **362** (1993) 522.
- 84 J.P. Deng, C.Y. Mou, C.C. Han, *Fullerene Science and Technology* **5** (1997) 1325.
- 85 B.C. Satishkumar, A. Govindraj, J. Mofokeng, G.N. Subbanna, C.N.R. Rao, *J. Phys. B* **29** (1996) 4925.
- 86 T. Kyotani, S. Nakazaki, W.H. Xu, A. Tomita, *Carbon* **39** (2001) 771.
- 87 T.W. Ebbesen, H. Hiura, M.E. Bisher, M.M.J. Treacy, J.L. Shreeve-Keyer, R.C. Haushalter, *Adv. Mater.* **8** (1996) 155.
- 88 J. Chen, M.A. Hamon, H. Hu, Y. Chen, A.M. Rao, P.C. Eklund, R.C. Haddon, *Science* **282** (1998) 95.
- 89 M.A. Hamon, J. Chen, H. Hu, Y. Chen, M.E. Itkis, A.M. Rao, P.C. Eklund, R.C. Haddon, *Adv. Mater.* **11** (1999) 834.
- 90 F. Pompeo, D.E. Resasco, *Nano Lett.* **2** (2002) 369.
- 91 E.T. Mickelson, C.B. Huffman, A.G. Rinzier, R.E. Smalley, R.H. Hauge, J.L. Margrave, *Chem. Phys. Lett.* **296** (1998) 188.
- 92 E.T. Mickelson, I.W. Chiang, J.L. Zimmerman, P.J. Boul, J. Lozano, J. Liu, R.E. Smalley, R.H. Hauge, J.L. Margrave, *J. Phys. Chem. B* **103** (1999) 4318.
- 93 P.J. Boul, J. Liu, E.T. Mickelson, C.B. Huffman, L.M. Ericson, I.W. Chiang, K.A. Smith, D.T. Colbert, R.H. Hauge, J.L. Margrave, R.E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **310** (1999) 367.
- 94 Y. Chen, R.C. Haddon, S. Fang, A.M. Rao, P.C. Eklund, W.H. Lee, E.C. Dickey, E.A. Grulke, J.C. Pendergrass, A. Chavan, B.E. Haley, R.E. Smalley, *J. Mater. Res.* **13** (1998) 2423.
- 95 A. Koshio, M. Yudasaka, M. Zhang, S. Iijima, *Nano Lett.* **341** (2001) 461.
- 96 A. Fujiwara, K. Ishii, H. Suematsu, H. Kataura, Y. Maniwa, S. Suzuki, Y. Achiba, *Chem. Phys. Lett.* **336** (2001) 225

- 97 A. Chambers, C. Park, R.T.K. Baker, N.M. Rodriguez, *J. Phys. Chem. B* **102** (1998) 4253
- 98 A.C. Dillon, K.M. Jones, T.A. Bekkedahl, C.H. Kiang, D.S. Bethune, M.J. Heben, *Nature* **386** (1997) 377
- 99 D.J. Browning, M.L. Gerrard, J.B. Lakeman, I.M. Mellor, R.J. Mortimer, M.C. Turpin, *Nano Lett.* **2** (2002) 201-205.
- 100 C. Nützenadel, A. Züttel, D. Chartouni, L. Schlapbach, *Electrochem. Solid. State Lett.*, **2** (1999) 30
- 101 P. Calvert, *Nature* **399** (1999) 210
- 102 Z. Jia, Z. Wang, C. Xu, J. Liang, B. Wei, D. Wu, S. Zhu, *Mater. Sci. Eng.* **A271** (1999) 395
- 103 Z. Jin, K.P. Pramoda, G. Xu, S.H. Goh, *Chem. Phys. Lett.* **337** (2001) 43
- 104 Z. Jin, K.P. Pramoda, S.H. Goh, G. Xu, *Mater. Res. Bull.*, **37** (2002) 271
- 105 R. Haggemueller, H.H. Gommans, A.G. Rinzier, J.E. Fischer, *Chem. Phys. Lett.* **330** (2000) 219
- 106 L.S. Schadler, S.C. Giannaris, P.M. Ajayan, *Appl. Phys. Lett.* **73** (1998) 3842
- 107 P.M. Ajayan, L.S. Schandler, *Adv. Mater.* **12** (2000) 750
- 108 J. Sandler, M.S.P. Shaffer, T. Prasse, W. Bauhofer, K. Schulte, A.H. Windle, *Polymer* **40** (1999) 5967
- 109 S. Lefrant, I. Baltog, M. Lamy de la Chapelle, M. Baibarac, G. Louarn, C. Journet, P. Bernier *Synth. Metals* **100** (1999) 13
- 110 R. Tenne, L. Margulis, M. Genut, G. Hodes, *Nature* **360** (1992) 444.
- 111 L. Xu, Y. Peng, Z. Meng, W. Yu, S. Zhang, X. Liu, Y. Qian, *Chem. Mater.* **15** (2003) 2675.
- 112 C.N.R. Rao, M. Nath, *Dalton. Trans.* (2003) 1.
- 113 M. Nath, C. N. R. Rao, *Chem. Commun.* (2001) 2236.
- 114 Q. Lu, F. Gao, D. Zhao, *Nano. Lett.* **2** (2002) 725.
- 115 C.N.R. Rao, B.C. Satishkumar, A. Govindaraj, *Chem. Commun.* (1997) 1581.
- 116 B.C. Satishkumar, A. Govindaraj, M. Nath, C.N.R. Rao, *J. Mater. Chem.* **10** (2000) 2115.
- 117 H.J. Muhr, F. Krumeich, U.P. Schönholzer, F. Bieri, M. Niederberger, L.J. Gauckler, R. Nesper, *Adv. Mater.* **12** (2000) 231.
- 118 M. Cao, C. Hu, Y. Wang, Y. Guo, C. Guo, E. Wang, *Chem. Commun.* (2003) 1884.
- 119 J. Zhang, L. Sun, C. Liao, C. Yan, *Chem. Commun.* (2002) 262.
- 120 H. Nakamura, Y. Matsui, *J. Am. Chem. Soc.* **117** (1995) 2651.
- 121 F.S. Cai, G.Y. Zhang, J. Chen, X.L. Gou, H.K. Liu, S.X. Dou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **43** (2004) 4212
- 122 H. Hou, Y. Xie, Q. Yang, Q. Gou, C. Tan, *Nanotechnology* **16** (2005) 741.
- 123 C. Tang, Y. Bando, Z. Liu, D. Golberg, *Chem. Phys. Lett.* **376** (2003) 676.
- 124 Y.R. Hacohen, R. Popovitz-Biro, E. Grunbaum, Y. Prior, R. Tenne, *Adv. Mater.* **14** (2002) 1075.
- 125 M. Wu, Y. Zhu, H. Zheng, Y. Qian, *Inorg. Chem. Commun.* **5** (2002) 971.
- 126 M. Remskar, *Adv. Mater.* **16** (2004) 1497.
- 127 P.M. Ajayan, O. Stephan, P. Redlich, C. Colliex, *Nature* **375** (1995) 564.
- 128 M. Remskar, A. Mrzel, *Vacuum* **71** (2003) 177.
- 129 S. Iijima, *Physica B* **323** (2002) 1.
- 130 X.Y. Liu, M.S. Mo, X.Y. Chen, Y.T. Qian, *Inorg. Chem. Commun.* **7** (2004) 257.
- 131 Á. Kukovecz, Z. Kónya, I. Pálinkó, D. Mönster, W. Reschetilowski, I. Kiricsi, *Chem. Mater.* **13** (2001) 345.
- 132 G.R. Patzke, F. Krumeich, R. Nesper, *Angew. Chem. Int. Ed.* **41** (2002) 2446.
- 133 L.M. Viculis, J.J. Mack, R.B. Kaner, *Science* **299** (2003) 136.
- 134 T.T. Xu, J.G. Zheng, N. Wu, A.W. Nicholls, J.R. Roth, D.A. Dikin, R.S. Ruoff, *Nano Lett.* **4** (2004) 963.
- 135 X. Jiang, Y. Xie, J. Lu, L. Zhu, W. He, Y. Qian, *Adv. Mater.* **13** (2001) 1278.
- 136 X. Liu, G. Qiu, Z. Wang, X. Li, *Nanotechnology* **16** (2005) 1400.
- 137 X. Wang, Y. Li, *Chem. Eur. J.* **9** (2003) 5627.
- 138 R.E. Schaak, T.E. Mallouk, *Chem. Mater.* **12** (2000) 3427.
- 139 G.B. Saupe, C.C. Waraksa, H.N. Kim, Y.J. Han, D.M. Kaschak, D.M. Skinner, T.E. Mallouk, *Chem. Mater.* **12** (2000) 1556.
- 140 X. Chen, X. Sun, Y. Li, *Inorg. Chem.* **41** (2002) 4524.
- 141 X. Wang, Y. Li, *Chem. Lett.* **33** (2004) 48.
- 142 R. Ma, Y. Bando, T. Sasaki, *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 2115.
- 143 S. Avivi, Y. Mastai, G. Hodes, A. Gedanken, *J. Am. Chem. Soc.* **121** (1999) 4196.
- 144 W. Zhang, X. Wen, S. Yang, Y. Berta, Z. L. Wang, *Adv. Mater.* **15** (2003) 822.
- 145 M. Bognitzki, H. Hou, M. Ishaque, T. Frese, M. Hellwig, C. Schwarte, A. Schaper, J.H. Wendorff, A. Greiner, *Adv. Mater.* **12** (2000) 637.
- 146 A. Formhals, *US Patent* 1 975 504, (1934)
- 147 J. Doshi, D. H. Reneker, *J. Electrostat.* **35** (1995) 151.
- 148 D. Li, Y. Xia, *Nano. Lett.* **4** (2004) 933.
- 149 M. Bognitzki, W. Czado, T. Frese, A. Schaper, M. Hellwig, M. Steinhart, A. Greiner, J.H. Wendorff, *Adv. Mater.* **13** (2001) 70.
- 150 R.A. Caruso, J.H. Schattka, A. Greiner, *Adv. Mater.* **13** (2001) 1577.
- 151 R. Dersch, M. Steinhart, U. Boudriot, A. Greiner, J.H. Wendorff, *Polym. Adv. Technol.* **16** (2005) 276.

- 152 P. Hoyer, *Langmuir* **12** (1996) 1411.
- 153 A. Michailowski, D. AlMawlawi, G. Cheng, M. Moskovits, *Chem. Phys. Lett.* **349** (2001) 1.
- 154 B.C. Satishkumar, A. Govindaraj, E.M. Vogl, L. Basumallick, C.N.R. Rao, *J. Mater. Res.* **12** (1997) 604.
- 155 J. Sun, L. Gao, Q. Zhang, *J. Mater. Sci. Lett.* **22** (2003) 339.
- 156 D. Gong, C.A. Grimes, O.K. Varghese, W. Hu, R.S. Singh, Z. Chen, E.C. Dickey, *J. Mater. Res.* **16** (2001) 3331.
- 157 O.K. Varghese, D. Gong, M. Paulose, K.G. Ong, E.C. Dickey, C.A. Grimes, *Adv. Mater.* **15** (2003) 624.
- 158 G.K. Mor, O.K. Varghese, M. Paulose, N. Mukherjee, C. A. Grimes, *J. Mater. Res.* **18** (2003) 2588.
- 159 O.K. Varghese, D. Gong, M. Paulose, C.A. Grimes, E.C. Dickey, *J. Mater. Res.* **18** (2003) 156.
- 160 T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, *Langmuir* **14** (1998) 3160.
- 161 T. Kasuga, M. Hiramatsu, M. Hirano, A. Hoson, K. Oyamada, *J. Mater. Res.* **12** (1997) 607.
- 162 T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, *Adv. Mater.* **11** (1999) 1307.
- 163 Q. Chen, G. H. Du, S. Zhang, L. M. Peng, *Acta. Cryst. B* **58** (2002) 587.
- 164 R. Ma, Y. Bando, T. Sasaki, *Chem. Phys. Lett.* **380** (2003) 577.
- 165 IUPAC manual of symbols and terminology, *Pure Appl. Chem.* **31** (1978) 578.
- 166 J. B.Nagy, P. Bodart, I. Hannus, I. Kiricsi, *Synthesis, Characterization and Use of Zeolitic Microporous Materials*, DecaGen, Szeged, 1998.
- 167 S.T. Wilson, B.M. Lok, C.A. Messina, T.R. Cannan, E.M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 1146.
- 168 M.E. Davis, C. Saldarriaga, C. Montes, J. Garces, C. Crowder, *Nature* **331** (1998) 698.
- 169 M. Estermann, L.B. McCusker, C. Baerlocher, A. Merrouche, H. Kessler, *Nature* **352** (1991) 320.
- 170 R.H. Jones, J.M Thomas, J. Chen, R. Xu, Q. Huo, S. Li, Z. Ma, A.M. Chippindale, *J. Solid State Chem.* **102** (1993) 204.
- 171 C.C. Freyhardt, M. Tsapatsis, R.F. Lobo, K.J. Balkus, M.E. Davis, *Nature* **381** (1996) 295.
- 172 T. Shimizu, T. Yanagisawa, K. Kuroda, C. Kato, *Annual Meeting of Chem. Soc. Japan LXII* **D42** (1988) I761.
- 173 S. Inagaki, Y. Fukushima, K. Kuroda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1993) 680.
- 174 C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, *Nature* **359** (1992) 710.
- 175 J.C. Vartuli, K.D. Schmitt, C.T. Kresge, W.I. Roth, M.E Leonowicz, S.B. McCullen, S.D. Hellring, J.S. Beck, J.L. Schlenker, D.H. Olsen, E.W. Sheppard, *Zeolites and Related Microporous Materials: State of Art* [J. Weitkamp, H.G. Karge, H. Pfeifer, W. Hölderlich, (Szerk.)] Elsevier, Amsterdam, 1994.
- 176 B.P. Feuston, J.B. Higgins, *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 4459.
- 177 G. Behrens, G.D. Stucky, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **32** (1993) 696.
- 178 J.S. Beck, J.C. Vartuli, G.J. Kennedy, W.J. Roth, S.E. Schramm, *Chem. Mater.* **6** (1994) 1816.
- 179 J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.-W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **114** (1992) 10834.
- 180 G. Øye, J. Sjöblom, M. Stöcker, *Adv. Coll. Interf. Sci.* **89-90** (2001) 439.
- 181 A. Monnier, F. Schüth, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R.S. Maxwell, G.D. Stucky, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, B.F. Chmelka, *Science* **261** (1993) 1299.
- 182 C.Y. Chen, S.L. Burkett, H.-X. Li, M.E. Davis, *Micropor. Mater.* **2** (1993) 27.
- 183 J. Zhang, Z. Luz, D. Goldfarb, *J. Phys. Chem. B* **101** (1997) 7087.
- 184 A. Steel, S.W. Carr, M.W. Anderson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1994) 1571.
- 185 J.C. Vartuli, K.D. Schmitt, C.T. Kresge, *Chem. Mater.* **6** (1994) 2317.
- 186 J.S Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.-W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlender, *J. Am. Chem. Soc.* **114** (1992) 10834.
- 187 N. Coustel, F. Di Renzo, F. Fajula, *Chem. Commun.* (1994) 967.
- 188 C.F. Cheng, W.Z. Zhou, D.H. Park, J. Klinowski, M. Hargreaves, F. Gladden, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **93** (1997) 359.
- 189 Q. Huo, D.I. Margolese, U. Ciesla, D.G. Demuth, P. Feng, T.E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B.F. Chmelka, F. Schüth, G.D. Stucky, *Chem. Mater.* **6** (1994) 1176.
- 190 P.T. Tanev, T.J. Pinnavaia, *Science* **267** (1995) 865.
- 191 S.A. Bagshaw, E. Prouzet, T.J. Pinnavaia, *Science* **269** (1995) 1242.
- 192 D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science* **279** (1998) 548.
- 193 K. Miyazawa, S. Inagaki, *Chem. Commun.* (2000) 2121.
- 194 J. Fan, S.W. Boettcher, C.K. Tsung, Q.H. Shi, M. Schierhorn, G.D. Stucky, *Chem. Mater.* **20** (2008) 209.
- 195 F. Kleitz, W. Schmidt, F. Schuth, *Micropor. Mesopor. Mater.* **44** (2001) 95.
- 196 Á. Fudala, *Doktori értekezés JATE*, Szeged (1999) 75.
- 197 S. Hitz, R. Prins, *J. Catal.* **168** (1997) 194.
- 198 M. Kruk, M. Jaroniec, C.H. Ko, R. Ryoo, *Chem. Mater.* **12** (2000) 1961.
- 199 V. Antochshuk, M. Jaroniec, *Chem. Commun.* (1999) 2373.
- 200 S. Kawi, M.W. Lai, *Chem. Commun.* (1998) 1407.
- 201 M.T.J. Keene, R. Denoyel, P.L. Llewellyn, *J. Chem Soc., Chem. Commun.* (1998) 2203.
- 202 S. Özkaz, R.G. Finke, *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) 5796.

- 203 J. Turkevich, G. Kim, *Science* **169** (1970) 873.
- 204 D.N. Furlong, A. Launikonis, W.H.F. Sasse, J.V. Sanders, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **80** (1984) 571.
- 205 X. Fu, Y. Wang, N. Wu, L. Gui, Y. Tang, *Langmuir* **18** (2002) 4619.
- 206 J.M. Petroski, Z.L. Wang, T.C. Green, M.A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B* **102** (1998) 3316.
- 207 T.S. Ahmadi, Z.L. Wang, T.C. Green, A. Henglein, M.A. El-Sayed, *Science* **2721** (1996) 924.
- 208 R. Narayanan, M.A. El-Sayed, *Nano Lett.* **4** (2004) 1343.
- 209 A. Miyazaki, I. Balint, Y. Nakano, *J. Nanoparticle. Res.* **5** (2003) 69.
- 210 A. Miyazaki, Y. Nakano, *Langmuir* **16** (2000) 7109.
- 211 J.S. Bradeley, B. Tesche, W. Busser, M. Masse, M. Reetz, *J. Am. Chem. Soc.* **122** (2000) 4631.
- 212 Y. Shiraishi, M. Nakayama, E. Takagi, T. Tominaga, N. Toshima, *Inorg. Chim. Acta* **300-302** (2000) 964.
- 213 M. Inaba, M. Ando, A. Hatanaka, A. Nomoto, K. Matsuzawa, A. Tasaka, T. Kinumoto, Y. Iriyama, Z. Ogumi, *Electrochimica Acta*, **52** (2006) 1632.
- 214 Z. Tang, D. Geng, G. Lu, *Mat. Lett.* **59** (2005) 1567.
- 215 Y. Kimura, D. Abe, T. Ohmori, M. Mizutani, M. Harada, *Coll. Surf.* **231** (2003) 131.
- 216 M. Zhou, S. Chen, H. Ren, L. Wu, S. Zhao, *Physica E* **27** (2005) 341.
- 217 B. Veisz, Z. Király, *Langmuir* **19** (2003) 4817.
- 218 T. Yonezawa, T. Tomigana, N. Toshima, *Langmuir* **11** (1995) 4601.
- 219 H. Bönnemann, R.M. Richards, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2001) 2455.
- 220 D.H. Chen, J.J. Yeh, T.C. Huang, *J. Colloid Interface Sci.* **215** (1999) 159.
- 221 D.H. Chen, C.C. Wang, T.C. Huang, *J. Colloid Interface Sci.* **210** (1999) 123.
- 222 M.L. Wu, D.H. Chen, T.C. Huang, *J. Colloid Interface Sci.* **243** (2001) 102.
- 223 A.W. Bosman, H.M. Janssen, E.W. Meijer, *Chem. Rev.* **99** (1999) 1665.
- 224 Y. Niu, L. Yeung, R. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.* **123** (2001) 6840.
- 225 R.M. Crooks, M. Zhao, L. Sun, V. Chechik, L.K. Yeung, *Acc. Chem. Res.* **34** (2001) 181.
- 226 I. Kiricsi, H. Förster, Gy. Tasi, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **46** (1989) 355.
- 227 I. Kiricsi, H. Förster, Gy. Tasi, J. B.Nagy, *Chem. Rev.* **99** (1999) 2085.
- 228 M. Boudart, *Adv. Catal.* **20** (1969) 153.
- 229 F. Zaera, G.A. Somorjai, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 2288.
- 230 N.O. Spencer, R.C. Schoonmaker, G.A. Somorjai, *Nature* **294** (1981) 643.
- 231 R.K. Herz, W.D. Gillespie, E.E. Petersen, G.A. Somorjai, *J. Catal.* **67** (1981) 371.
- 232 D.P. Land, W. Erley, H. Ibach, *Surf. Sci.* **289** (1993) 237.
- 233 R. Martin, P. Gardner, M. Tüshaus, C. Bonev, A.M. Bradshaw, T.S. Jones, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **54-55** (1990) 773.
- 234 X.C. Su, Y.R. Shen, G.A. Somorjai, *Chem. Phys. Lett.* **280** (1997) 302.
- 235 M. Yang, C.C. Chou, G.A. Somorjai, *J. Phys. Chem.* **107** (2003) 5267.
- 236 K.M. Bratlie, L.D. Flores, G.A. Somorjai, *Surf. Sci.* **599** (2005) 93.
- 237 M. Yang, R.M. Rioux, G.A. Somorjai, *J. Catal.* **237** (2006) 255.
- 238 M. Montano, M. Salmeron, G.A. Somorjai, *Surf. Sci.* **600** (2006) 1809.
- 239 K.R. McCrea, G.A. Somorjai, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **163** (2000) 43.
- 240 Su X., Kung, J. Lahtinen, Y.R. Shen, G.A. Somorjai, *J. Mol. Catal. A* **141** (1999) 9.
- 241 K. Hernádi, Z. Kónya, A. Siska, J. Kiss, A. Oszkó, J. B.Nagy, I. Kiricsi, *Mat. Chem. Phys.* **77** (2003) 536.
- 242 Z.G. Szabó, D. Kalló, *Contact Catalysis*, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1976.
- 243 G.C. Bond, *Heterogén katalízis, elvek és alkalmazások*, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1990.
- 244 S. Brunauer, P.H. Emmet, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **60** (1938) 309.
- 245 E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* **73** (1951) 373.
- 246 Ch. Kittel, *Bevezetés a szilárdtest-fizikába*, Műszaki könyvkiadó, 1981.
- 247 J. Hone, M.C. Llaguno, N.M. Nemes, A.T. Johnson, J.E. Fischer, D.A. Walters, M.J. Casavant, J. Schmidt, R.E. Smalley, *App. Phys. Lett.* **77** (2000) 666.
- 248 A. Boudenne., L. Ibos., E. Gehin, Y. Candau, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **37** (2004) 132.
- 249 A. Oberlin, M. Endo, T. Koyama, *J. Cryst. Growth* **32** (1976) 335.
- 250 M.J. Yacaman, M.M. Yoshida, L. Rendon, J.G. Santiesteban, *Appl. Phys. Lett.* **62** (1993) 202.
- 251 V. Ivanov, J. B.Nagy, Ph. Lambin, A. Lucas, X.B. Zhang, X.F. Zhang, D. Bernaerts, G. Van Tendeloo, S. Amelinckx, J. Van Landuyt, *Chem. Phys. Lett.* **223** (1994) 329.
- 252 M. Yudasaka, R. Kituchi, T. Matsui, Y. Ohki, S. Yoshimura, *Appl. Phys. Lett.* **67** (1994) 2477.
- S253 J.F. Colomer, C. Stephan, S. Lefrant, G. Van Tendeloo, I. Willems, [Z. Kónya](#), A. Fonseca, Ch. Laurent, J. B.Nagy, *Chem. Phys. Lett.* **317** (2000) 83.
- S254 J.F. Colomer, G. Bister, I. Willems, [Z. Kónya](#), A. Fonseca, G. VanTendeloo, J. B.Nagy, *Chem. Commun.* (1999) 1343.
- S255 J. B.Nagy, G. Bister, A. Fonseca, D. Méhn, [Z. Kónya](#), I. Kiricsi, Z.E. Horváth, L.P. Biró, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **4** (2004) 326.
- S256 Á. Kukovecz, [Z. Kónya](#), I. Kiricsi, *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology* **9** (2004) 923.

- 257 H. Terrones, M. Terrones, E. Hernández, N. Grobert, J.C. Charlier, P.M. Ajayan, *Phys. Rev. Lett.* **84** (2000) 1716.
- S258 K. Mukhopadhyay, A. Koshio, T. Sugai, N. Tanaka, H. Shinohara, Z. Kónya, J. B.Nagy, *Chem. Phys. Lett.* **303** (1999) 117.
- S259 I. Willems, Z. Kónya, J.-F. Colomer, G. Van Tendeloo, N. Nagaraju, A. Fonseca, J. B.Nagy, *Chem. Phys. Lett.* **317** (2000) 71.
- S260 I. Willems, Z. Kónya, A. Fonseca, J. B.Nagy, *Appl. Catal. A-Gen.* **229** (2002) 229.
- S261 I. Vesselenyi, K. Niesz, A. Siska, Z. Kónya, K. Hernadi, J. B.Nagy, I. Kiricsi, *React. Kinet. Catal. Lett.* **74** (2001) 329.
- S262 A. Szabo, D. Mehn, Z. Kónya, A. Fonseca, J. B.Nagy, *PhysChemComm* **6** (2003) 40.
- S263 A. Kukovecz, Z. Kónya, N. Nagaraju, I. Willems, A. Tamási, A. Fonseca, J. B.Nagy, I. Kiricsi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2** (2000) 3071.
- S264 P. Piedigrosso, Z. Kónya, J.-F. Colomer, A. Fonseca, G. Van Tendeloo, J. B.Nagy, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2** (2000) 163.
- S265 N. Nagaraju, A. Fonseca, Z. Kónya, J. B.Nagy, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **181** (2002) 57.
- S266 A. Szabo, A. Fonseca, L.P. Biro, Z. Kónya, I. Kiricsi, A. Volodin, C. Van Hasendonck, J. B.Nagy, *Nanopages* **1** (2006) 263.
- S267 Z. Kónya, N. Nagaraju, A. Tamasi, K. Mukhopadhyay, A. Fonseca, J. B.Nagy, *AIP Conf Proc* **486** (1999) 249.
- S268 Z. Kónya, J. Kiss, A. Oszkó, A. Siska, I. Kiricsi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3** (2001) 155.
- 269 G.C. Allen, M.T. Curtis, A.J. Hooyer, P.M. Tucker, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1974) 1525.
- 270 B.A. Sexton, A.E. Hughes, T.W. Turney, *J. Catal.* **97** (1986) 390.
- 271 Z. Zsoldos, L. Gucci, *J. Phys. Chem.* **96** (1992) 9393.
- 272 R. Riva, H. Meissner, R. Vitali, G. Del Piero, *Appl. Catal. A* **196** (2000) 111.
- 273 D.A. Wester, G. Linden, H.P. Bonzel, *Appl. Surf. Sci.* **26** (1986) 335.
- 274 D.J. Dunvenhage, N.J. Coville, *Appl. Catal. A* **153** (1997) 43.
- 275 Y. Zhu, T. Yi, B. Zheng, L. Cao, *Appl. Surf. Sci.* **137** (1999) 83.
- S276 Z. Kónya, I. Vesselenyi, K. Lázár, J. Kiss, I. Kiricsi, *IEEE T. Nanotechnol.* **3** (2004) 73.
- 277 R.E. Vandenberghe, E. De Grave, in: Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry (Szerkesztő: G.J. Long, Plenum Press), **3** (1985) 59.
- 278 J.W. Niemantsverdriet, A.M. van der Kraan, W.L. van Dijk, H.S. van der Baan, *J. Phys. Chem.* **84** (1980) 3363.
- 279 B.S. Clausen, H. Topsøe, S. Morup, *Appl. Catal.* **48** (1989) 327.
- S280 Z. Kónya, I. Vesselenyi, J. Kiss, A. Farkas, A. Oszkó, I. Kiricsi, *Appl. Catal. A-Gen.* **260** (2004) 55.
- 281 K. Kishi, K. Fujiwara, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **85** (1997) 123.
- 282 M. Demeter, M. Neumann, W. Reichelt, *Surf. Sci.* **454-456** (2000) 41.
- 283 J.G. Choi, *Appl. Surf. Sci.* **148** (1999) 64.
- 284 M. Petras, B. Wichterhova, *J. Phys. Chem.* **96** (1992) 1805.
- S285 M. Urbán, D. Méhn, Z. Kónya, I. Kiricsi, *Chem. Phys. Lett.* **359** (2002) 95.
- S286 M. Urbán, D. Méhn, Z. Kónya, J. Zhu, I. Kiricsi, *Diam. Relat. Mater.* **13** (2004) 1322.
- 287 J.H. Hafner, M.J. Bronikowski, B.R. Azamian, P. Nikolaev, A.G. Rinzier, D.T. Colbert, K.A. Smith, R.E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **296** (1998) 195.
- 288 P. Pinheiro, M.C. Schouler, P. Gadelle, M. Mermoux, E. Dooryhee, *Carbon* **38** (2000) 1469.
- 289 A. Fonseca, J. B.Nagy, A. Siska, I. Kiricsi, *Appl. Catal. A* **199** (2000) 245.
- S290 M. Urbán, Z. Kónya, D. Méhn, J. Zhu, I. Kiricsi, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **3** (2003) 111.
- 291 S.C. Tsang, P.J.F. Harris, J.B. Claridge, M.L.H. Green, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1993) 1519.
- 292 F. Kleitz, W. Schmidt, F. Schuth, *Micropor. Mesopor. Mater.* **65** (2003) 1.
- 293 L.A. Solovyov, O.V. Belousov, A.N. Shmakov, V.I. Zaikovskii, S.H. Joo, R. Ryoo, E. Haddad, A. Gedeon, S.D. Kirik, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **146** (2003) 299.
- 294 Z. Zhu, *Mod. Phys. Lett. B* **17** (2003) 1477.
- S295 Z. Kónya, T. Kanyó, A. Hancz, I. Kiricsi, *J. Thermal. Anal. Calorimetry* **79** (2005) 567.
- S296 A. Kukovecz, T. Kanyó, Z. Kónya, I. Kiricsi, *Micropor. Mesopor. Mater.* **80** (2005) 85.
- S297 F. Frehill, J.G. Vos, S. Benrezzak, A.A. Koós, Z. Kónya, M.G. Rüther, W.J. Blau, A. Fonseca, J. B.Nagy, L.P. Biró, A.I. Minett, M. in het Panhuis, *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) 13694.
- 298 J. Ferguson, A.W.H. Mau, W.H.F. Sasse, *Chem. Phys. Lett.* **68** (1979) 21.
- 299 J.G. Vos, *Polyhedron* **11** (1992) 2285.
- S300 N. Pierard, A. Fonseca, Z. Kónya, I. Willems, G. Van Tendeloo, J. B.Nagy, *Chem. Phys. Lett.* **335** (2001) 1.
- S301 K. Niesz, A. Siska, I. Vesselenyi, K. Hernadi, D. Méhn, G. Galbács, Z. Kónya, I. Kiricsi, *Catal. Today* **76** (2002) 3.
- S302 Á. Kukovecz, T. Kanyó, Z. Kónya, I. Kiricsi, *Carbon* **43** (2005) 994.
- S303 Z. Kónya, J. Zhu, K. Niesz, D. Mehn, I. Kiricsi, *Carbon* **42** (2004) 2001.

- 304 R.S. Ruoff, J. Tersoff, D.C. Lorents, S. Subramoney, B. Chan, *Nature* **364** (1993) 514.
305 T. Hertel, R.E. Walkup, P. Avouris, *Phys. Rev. B* **58** (1998) 13870.
306 N.G. Chopra, L.X. Benedict, V.H. Crespi, M.L. Cohen, S.G. Louie, A. Zettl, *Nature* **377** (1995) 135.
307 M.F. Yu, M.J. Dyer, R.S. Ruoff, *J. Appl. Phys.* **89** (2001) 554.
308 M.F. Yu, T. Kowalewski, R.S. Ruoff, *Phys. Rev. Lett.* **85** (2000) 1456.
309 M.F. Yu, T. Kowalewski, R.S. Ruoff, *Phys. Rev. Lett.* **87** (2001) 87.
310 L.X. Benedict, N.G. Chopra, M.L. Cohen, A. Zettl, S.G. Louie, V.H. Crespi, *Chem. Phys. Lett.* **286** (1998) 490.
311 J.Y. Huang, H. Yasuda, H. Mori, *Chem. Phys. Lett.* **303** (1999) 130.
312 W.D. Shen, B. Jiang, B.S. Han, S.S. Xie, *Phys. Rev. Lett.* **84** (2000) 3634.
313 H.D. Wagner, O. Lourie, Y. Feldman, R. Tenne, *Appl. Phys. Lett.* **72** (1998) 188.
314 J. Cumings, A. Zettl, *Science* **289** (2000) 602.
315 M.F. Yu, O. Lourie, M. Dyer, K. Moloni, T. Kelly, R.S. Ruoff, *Science* **287** (2000) 637.
316 M.R. Falvo, G.J. Clary, R.M. Taylor, V. Chi, F.P. Brooks, S. Washburn, R. Superfine, *Nature* **389** (1997) 582.
S317 N. Pierard, A. Fonseca, [Z. Kónya](#), N. Nagaraju, I. Willems, S. Tollis, G. Bister, D. Popa, J. B. Nagy, EP1186572, WO2002020402, JP2002525034 (2003)
S318 [Z. Kónya](#), I. Vesselenyi, K. Niesz, A. Kukovecz, A. Demortier, A. Fonseca, J. Delhalle, Z. Mekhalif, J.B. Nagy, A.A. Koos, Z. Osvath, A. Kocsanya, L.P. Biro, I. Kiricsi, *Chem. Phys. Lett.* **360** (2002) 429.
S319 A. Kukovecz, [Z. Kónya](#), *Mechanochemistry of carbon nanotubes* (Szerkesztők: V.A. Basiuk, E.V. Basiuk) Stevenson Ranch: American Scientific Publishers (2008) 237.
S320 O. Gryshchuk, J. Karger-Kocsis, R. Thomann, [Z. Kónya](#), I. Kiricsi, *Composites A - Appl. Sci.* **37** (2006) 1252.
S321 S. Razdan, P.K. Patra, S. Kar, L. Ci, R. Vajtai, A. Kukovecz, [Z. Kónya](#), I. Kiricsi, P.M. Ajayan, *Chem. Mater.* **21** (2009) 3062.
S322 I. Kiricsi, A. Fudala, [Z. Kónya](#), K. Hernádi, P. Lentz, J. B. Nagy, *Appl. Catal. A-Gen.* **203** (2000) 1.
S323 [Z. Kónya](#), J. Zhu, A. Szegedi, I. Kiricsi, P. Alivisatos, G.A. Somorjai, *Chem. Commun.* (2003) 314.
324 M. Occhiuzzi, D. Cordischi, R. Dragone, *J. Solid State Chem.* **178** (2005) 1551.
S325 M. Hodos, E. Horváth, H. Haspel, A. Kukovecz, [Z. Kónya](#), I. Kiricsi, *Chem. Phys. Lett.* **399** (2004) 512.
326 J.K. Burdett, T. Hughbanks, G.J. Miller, J.W. Richardson, J.V. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 3639.
327 U. Balachandran, N.G. Eror, *J. Solid State Chem.* **42** (1982) 276.
328 X. Sun, Y. Li, *Chem. Eur. J.* **9** (2003) 2229.
329 D.V. Bavykin, V.N. Parmon, A.A. Lapkin, F.C. Walsh, *J. Mater. Chem.* **14** (2004) 3370.
S330 A. Kukovecz, M. Hodos, E. Horváth, G. Radnóczy, [Z. Kónya](#), I. Kiricsi, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 17781.
331 B.D. Yao, Y.F. Chan, X.Y. Zhang, W.F. Zhang, Z.Y. Yang, N. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **82** (2003) 281.
332 W. Wang, O.K. Varghese, M. Paulose, C.A. Grimes, Q. Wang, E.C. Dickey, *J. Mater. Res.* **19** (2004) 417.
333 T. Sasaki, M. Watanabe, Y. Michiue, Y. Komatsu, F. Izumi, S. Takenouchi, *Chem. Mater.* **7** (1995) 1001.
S334 A. Kukovecz, M. Hodos, [Z. Kónya](#), I. Kiricsi, *Chem. Phys. Lett.* **411** (2005) 445.
335 T. Sugimoto, G.E. Dirige, A. Muramatsu, *J. Colloid Interface Sci.* **182** (1996) 444.
S336 E. Horváth, A. Kukovecz, [Z. Kónya](#), I. Kiricsi, *Chem. Mater.* **19** (2007) 927.
S337 E. Horváth, I. Kiricsi, [Z. Kónya](#), A. Kukovecz, Berendezés titanát nanoszerkezetek előállítására, Ügyszám: U0700228, Megadás meghirdetése: 2008.07.28
338 S. Anderson, A.D. Wadsley, *Acta. Crystallogr.* **14** (1961) 1245.
339 R. Yoshida, Y. Suzuki, S. Yoshikawa, *J. Solid State Chem.* **178** (2005) 2179.
340 S. Pavasupree, Y. Suzuki, S. Yoshikawa, R. Kawahata, *J. Solid State Chem.* **178** (2005) 3110.
341 J.R. Li, Z. L. Tang, Z. T. Zhang, *Chem. Mater.* **17** (2005) 5848.
342 Y. Su, M.L. Balmer, B.C. Bunker, *J. Phys. Chem. B* **104** (2000) 8160.
343 C.M. Zhang, X.H. Jiang, B.L. Tian, X.J. Wang, X.T. Zhang, Z.L. Du, *Colloids Surf. A* **257** (2005) 521.
344 Z.Y. Yuan, W. Zhou, B.L. Su, *Chem. Comm.* (2002) 1202.
345 H.R. Peng, G.C. Lia, Z.K. Zhang, *Mater. Lett.* **59** (2005) 1142.
346 C. Lu, L. Qi, J. Yang, D. Zhang, N. Wu, J. Ma, *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 17825.
347 C.J. Mao, H.C. Pan, X.C. Wu, J.J. Zhu, H.Y. Chen, *J. Phys. Chem. B* **110** (2006) 14709.
348 J. Li, J. Zhang, Y. Qian, *Solid State Sci.* **10** (2008) 1549.
S349 Z. Csernátóny, M. Zsuga, S. Kéki, Gy. Deák, I. Kiricsi, A. Kukovecz, [Z. Kónya](#), E. Horváth, D. Beke, L. Daróczi, Cs. Cserhádi, *Eljárás és berendezés titanát nanoszerkezetek előállítására*, P0700839 (2007)
350 L.J. Yao, H. Fukunaga, *Scripta Mater.* **36** (1997) 1267.
351 K. Suganuma, T. Fujita, K. Nihara, N. J. Suzuki, *Mater. Sci. Lett.* **8** (1989) 808.
352 S.C. Tjong, Y.Z. Meng, *J. Appl. Polym. Sci.* **72** (1999) 501.
353 S.C. Tjong, Y.Z. Meng, *J. Appl. Polym. Sci.* **70** (1998) 431.
354 S.C. Tjong, Y.Z. Meng, *J. Appl. Polym. Sci.* **39** (1998) 5461.
355 D.M. Yu, J.S. Wu, L.M. Zhou, D.R. Xie, S.Z. Wu, *Compos. Sci. Technol.* **60** (2000) 499.
356 M.J. Qu, X.G. Jian, W. He, G.X. Liao, *J. Mater. Sci. Technol.* **20** (2004) 445.
357 G.S. Zhuang, G.X. Sui, H. Meng, Z.S. Sun, R. Yang, *Compos. Sci. Tech.* **67** (2007) 1172.

- Y. Zou, Y. Feng, L. Wang, X. Liu, *Carbon* **42** (2004) 271.
- A. Andrzejewska, A. Krysztafkiewicz, T. Jesionowski, *Dyes and Pigments* **62** (2004) 121.
- H. Demir, D. Balköse, S. Ülkü, *Polym. Degr. Stab.* **89** (2005) 478.
- Z.Q. Shi, X.P. Gao, D.Y. Song, Y.F. Zhou, D.Y. Yan, *Polymer* **48** (2007) 7516.
- Y. Gao, X. Gao, Y. Zhou, D. Yan, *Nanotechnology* **19** (2008) 495604.
- Q. Cheng, V. Pavlinek, Y. He, C. Li, A. Lenglova, P. Saha, *Eur. Polym. J.* **43** (2007) 3780.
- M. Volel, M. Armand, W. Gorecki, M.L. Saboungi, *Chem. Mater.* **17** (2005) 2028.
- M.A. Osman, U.W. Suter, *Chem. Mater.* **14** (2002) 4408.
- K.A. Rezaei Gomari, R. Denoyel, A.A. Hamouda, *J. Colloid Interface Sci.* **297** (2006) 470.
- M. Ukrainczyk, J. Kontrec, D. Kralj, *J. Colloid Interface Sci.* **329** (2009) 89.
- C.B. Wang, S.L. Cooper, *Macromolecules* **16** (1983) 775.
- F. Yeh, B.S. Hsiao, B.B. Sauer, S. Michel, H.W. Siesler, *Macromolecules* **36** (2003) 1940.
- M.T. Byrne, J.E. McCarthy, M. Bent, R. Blake, Y.K. Gun'ko, E. Horvath, [Z. Kónya](#), A. Kukovecz, I. Kiricsi, J.N. Coleman, *J. Mater. Chem.* **17** (2007) 2351.
- M. Kobayashi, T. Takahashi, J. Takimoto, K. Koyama, *Polymer* **36** (1995) 3927.
- R. Smajda, [Á. Kukovecz](#), [Z. Kónya](#), I. Kiricsi, *Carbon* **45** (2007) 1176; A. Kukovecz, R. Smajda, Z. Konya, I. Kiricsi, *Carbon* **45** (2007) 1696.
- M. Daranyi, A. Kukovecz, E. Horvath, [Z. Kónya](#), I. Kiricsi, *Chem. Phys. Lett.* **460** (2008) 191.
- [Z. Kónya](#), E. Molnar, G. Tasi, K. Niesz, G.A. Somorjai, I. Kiricsi, *Catal. Lett.* **113** (2007) 19.
- S. Che, K. Lund, T. Tatsumi, S. Iijima, S.H. Joo, R. Ryoo, O. Terasaki, *Angew. Chem.* **115** (2003) 2232.
- Y. Shan, L. Gao, *Mat. Chem. Phys.* **89** (2005) 412.
- C.M. Yang, H.S. Sheu, K.J. Chao, *Adv. Funct. Mater.* **12** (2002) 143.
- R. Raja, G. Sankar, S. Hermann, D.S. Shephard, S. Bromley, J.M. Thomas, B.F.G. Johnson, *Chem. Commun.* (1999) 1571.
- Y.J. Han, J.M. Kim, G.D. Stucky, *Chem. Mater.* **12** (2000) 2068; K.B. Lee, S.M. Lee, J. Cheon, *Adv. Mater.* **13** (2001) 517.
- [Z. Kónya](#), V. F. Puentes, I. Kiricsi, J. Zhu, A.P. Alivisatos, G.A. Somorjai, *Nano Lett.* **2** (2002) 907.
- [Z. Kónya](#), V.F. Puentes, I. Kiricsi, J. Zhu, A.P. Alivisatos, G.A. Somorjai, *Catal. Lett.* **81** (2002) 137.
- A. Tuel, *Chem. Mater.* **8** (1996) 114.
- M.S. Morey, *Chem. Mater.* **12** (2000) 3435.
- J. Zhu, [Z. Kónya](#), V.F. Puentes, I. Kiricsi, A.P. Alivisatos, G.A. Somorjai, *Langmuir* **19** (2003) 4396.
- [Z. Kónya](#), V.F. Puentes, I. Kiricsi, J. Zhu, J.W. Ager, M.K. Ko, H. Frei, P. Alivisatos, G.A. Somorjai, *Chem. Mater.* **15** (2003) 1242.
- H.O. Finklea, *Electroanal. Chem.* **19** (1996) 109.
- M.A. Marcus, M.P. Andrews, *J. Appl. Phys.* **67** (1990) 1076.
- R. Yu, H. Song, X.-F. Zhang, P. Yang, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 6941.
- A. Fudala, I. Kiricsi, S.I. Niwa, M. Toba, Y. Kiyozumi, F. Mizukami, *Appl. Catal. A* **176** (1999) 153.
- E. Kauffmann, H. Frei, R.A. Mathiea, *Chem. Phys. Lett.* **266** (1997) 554.
- L.J. Shorthouse, Y. Jugnet, J.C. Bertolini, *Catal. Today* **70** (2001) 33.
- M.J. Kong, A.V. Teplyakov, J.G. Lyubovitsky, S.F. Bent, *Surf. Sci.* **411** (1998) 286.
- G. Li, M. Xu, S.C. Larsen, V.H. Grassian, *J. Mol. Catal. A* **194** (2003) 169.
- S. Rüdisser, G. Fleissner, A. Pichler, A. Hallbrucker, E. Mayer, *J. Mol. Structure* **479** (1999) 237.
- A.P.J. Stampfl, R. Martin, P. Gartner, A.M. Bradshaw, *Phys. Rev. B* **51** (1995) 10197.
- C. Ehrendorfer, A. Karpfen, P. Bauerle, H. Neugebauer, A. Neckel, *J. Mol. Struct.* **298** (1993) 65.
- G. Varsányi, *Vibrational spectra of benzene derivatives*, Academic Press, New York, 1969.
- M. Yang, C.C. Chou, G.A. Somorjai, *J. Phys. Chem.* **107** (2003) 5267.
- K.M. Bratlie, L.D. Flores, G.A. Somorjai, *Surf. Sci.* **599** (2005) 93; M. Yang, R.M. Rioux, G.A. Somorjai, *J. Catal.* **237** (2006) 255; M. Montano, M. Salmeron, G.A. Somorjai, *Surf. Sci.* **600** (2006) 1809.
- W.J. Hehre, L. Radom, P.v.R. Schleyer, J.A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, John Wiley & Sons: New York, 1986.
- R.H. Hertwig, W. Koch, *Chem. Phys. Lett.* **268** (1997) 345.
- C. Möller, M.S. Plesset, *Phys. Rev.* **46** (1934) 618.
- Gaussian 98, Revision A.6. Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 1998.
- S. Dapprich, I. Komáromi, K.S. Byun, K. Morokuma, M.J. Frisch, *THEOCHEM* **1** (1999) 461.
- K.M. Bratlie, L.D. Flores, G.A. Somorjai *Surf. Sci.* **599** (2005) 93.
- K.M. Bratlie, G.A. Somorjai, *J. Phys. Chem. C* **111** (2007) 6837.
- C.T. Campbell, Y.K. Sun, W.H. Weinberg, *Chem. Phys. Lett.* **179** (1991) 53.
- J.M. Campbell, S. Seimanides, C.T. Campbell, *J. Phys. Chem.* **93** (1989) 815.
- K.R. McCrea, G.A. Somorjai, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **163** (2000) 43.
- M.E. Pansoy-Hjelvik, P. Schnabel, J.C. Hemminger, *J. Phys. Chem. B* **104** (2000) 6554.
- K.M. Bratlie, M.O. Montano, L.D. Flores, M. Pajanen, G.A. Somorjai, *J. Am. Chem. Soc.* **128** (2006) 12810.

-
- ⁴¹² H. Ihm, H.M. Ajo, J.M. Gottfried, P. Bera, C.T. Campbell, *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 14627.
^{S413} E. Molnár, G. Tasi, [Z. Kónya](#), I. Kiricsi, *Catal. Lett.* **101** (2005) 159.
^{S414} E. Horvath, R. Puskas, R. Remias, M. Mohl, A. Kukovecz, [Z. Kónya](#), I. Kiricsi, *Top. Catal.* **52** (2009) 1242.
^{S415} A. Sápi, R. Rémiás, [Z. Kónya](#), A. Kukovecz, K. Kordás, I. Kiricsi, *React. Kinet. Catal. Lett.* **96** (2009) 379.
⁴¹⁶ R.T.K. Baker, R.D. Sherwood, *J. Catal.* **70** (1981) 198.; Z.J. Pan, R.T. Tang, *J. Catal.* **130** (1991) 161.; A. Chambers, T. Nemes, N.M. Rodriguez, R.T.K. Baker, *J. Phys. Chem. B* **102** (1998) 2251.
⁴¹⁷ R.L. David (szerkesztő), *CRC Handbook of Chemistry and Physics 85th edition*, New York, 2005.

Az értekezés alapjául szolgáló saját közlemények jegyzéke

	Cikk	IF	Hiv.
S1	Synthesis of single-wall carbon nanotubes by catalytic decomposition of hydrocarbons, J.-F. Colomer, G. Bister, I. Willems, Z. Kónya , A. Fonseca, G. Van Tendeloo, J. B.Nagy, Chem. Commun., 1999, 1343-1344.	3,477	95
S2	Large scale synthesis of single-wall carbon nanotubes by catalytic chemical vapor deposition (CCVD) method, J.-F. Colomer, C. Stephan, S. Lefrant, G. Van Tendeloo, I. Willems, Z. Kónya , A. Fonseca, Ch. Laurent, J. B.Nagy, Chem. Phys. Lett., 2000, 317, 83-89.	2,364	250
S3	Single Wall Carbon Nanotubes, Á. Kukovecz, Z. Kónya , I. Kiricsi, Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, 2004, 9, 923-946.	0,000	9
S4	On the Growth Mechanism of Single Walled Carbon Nanotubes by Catalytic Carbon Vapor Deposition on Supported Metal Catalysts, J. B.Nagy, G. Bister, A. Fonseca, D. Méhn, Z. Kónya , I. Kiricsi, Z.E. Horváth, L.P. Biró, J. Nanosci. Nanotechnol., 2004, 4, 326-345.	2,017	20
S5	Bulk production of quasi-aligned carbon nanotube bundles by the catalytic chemical vapour deposition (CCVD) method, K. Mukhopadhyay, A. Koshio, T. Sugai, N. Tanaka, H. Shinohara, Z. Kónya , J. B.Nagy, Chem. Phys. Lett., 1999, 303, 117-124.	2,269	94
S6	Control of the outer diameter of thin carbon nanotubes synthesized by catalytic decomposition of hydrocarbons, I. Willems, Z. Kónya , J.-F. Colomer, G. Van Tendeloo, N. Nagaraju, A. Fonseca, J. B.Nagy, Chem. Phys. Lett, 2000, 317, 71-76.	2,364	79
S7	Catalytic Synthesis of Carbon Nanotubes Over Co, Fe and Ni Containing Conventional and Sol-gel Silica-Aluminas, Á. Kukovecz, Z. Kónya , N. Nagaraju, I. Willems, A. Tamási, A. Fonseca, J. B.Nagy, I. Kiricsi, Phys. Chem. Chem. Phys., 2000, 2, 3071-3076.	1,653	43
S8	Production of differently shaped multi-wall carbon nanotubes using various cobalt supported catalysts, P. Piedigrosso, Z. Kónya , J.-F. Colomer, A. Fonseca, G. Van Tendeloo, J. B.Nagy, Phys. Chem. Chem. Phys., 2000, 2, 163-170.	1,653	34
S9	Catalytic production, purification, characterization and application of single- and multiwall carbon nanotubes, Z. Kónya , NATO Sci. Ser., Ser. E, 2001, 372, 85-109.	0,000	9
S10	Heterogeneous catalytic production and mechanical resistance of nanotubes prepared on MgO-supported Co-based catalysts, I. Willems, Z. Kónya , A. Fonseca, J. B.Nagy, Appl. Catal. A-Gen., 2002, 229, 229-233.	1,915	14
S11	“Wash and go”: sodium chloride as an easily removable catalyst support for the synthesis of carbon nanotubes, A. Szabó, D. Méhn, Z. Kónya , A. Fonseca, J. B.Nagy, PhysChemComm, 2003, 6, 40-41.	2,113	8
S12	Controlling the pore diameter distribution of multi-wall carbon nanotube buckypapers, Á. Kukovecz, R. Smajda, Z. Kónya , I. Kiricsi, Carbon, 2007, 45, 1696-1698.	4,260	4
S13	Structure and gas permeability of multi-wall carbon nanotube buckypapers, R. Smajda, Á. Kukovecz, Z. Kónya , I. Kiricsi, Carbon, 2007, 45, 1176-1184.	4,260	12
S14	Pyroelectric temperature sensitization of multi-wall carbon nanotube papers, Á. Kukovecz, R. Smajda, M. Oze, H. Haspel, Z. Kónya , I. Kiricsi, Carbon, 2008, 46, 1262-1265.	4,373	0
S15	XPS Characterisation of Catalysts during Production of Multiwalled Carbon Nanotubes, Z. Kónya , J. Kiss, A. Oszkó, A. Siska, I. Kiricsi, Phys. Chem. Chem. Phys., 2001, 3, 155-158.	1,787	21
S16	Alumina and silica supported metal catalysts for the production of carbon nanotubes, N. Nagaraju, A. Fonseca, Z. Kónya , J. B.Nagy, J. Mol. Catal. A: Chem., 2002, 181, 57-62.	1,729	47
S17	XPS study of multiwall carbon nanotube synthesis on Ni-, V- and Ni,V ZSM-5 catalysts, Z. Kónya , I. Vesselenyi, J. Kiss, A. Farkas, A. Oszkó, I. Kiricsi, Appl. Catal. A-Gen., 2004, 260, 55-61.	2,378	11
S18	Comparison of Fe/Al ₂ O ₃ and Fe, Co/Al ₂ O ₃ catalysts used for production of carbon nanotubes from acetylene by CCVD, Z. Kónya , I. Vesselenyi, K. Lazar, J. Kiss, I. Kiricsi, IEEE T. Nanotechnol., 2004, 3, 73-79.	3,176	9
S19	Production of carbon nanotubes inside the pores of mesoporous silicates, M. Urbán, D. Méhn, Z. Kónya , I. Kiricsi, Chem. Phys. Lett., 2002, 359, 95-100.	2,526	23
S20	Mesoporous silicates as nanoreactors for synthesis of carbon nanotubes, M. Urbán, Z. Kónya , D. Méhn, J. Zhu, I. Kiricsi, PhysChemComm, 2002, 5, 138-141.	1,643	3
S21	Mesoporous Silicates as Nanoreactors for Carbon Nanotube Production in the Absence of Transition Metal Catalysts, M. Urbán, Z. Kónya , D. Méhn, J. Zhu, I. Kiricsi, J. Nanosci. Nanotechnol., 2003, 3, 111-119.	1,987	7
S22	Production of multiwall carbon nanotubes in the modified pore system of mesoporous silicates, M. Urbán, D. Méhn, Z. Kónya , J. Zhu, I. Kiricsi, Diam. Relat. Mater., 2004, 13, 1322-1326.	1,670	4

S23	IR and NMR spectroscopic characterization of graphitization process occurring in the pores of mesoporous silicates in formation of carbon nanotubes, M. Urbán, Z. Kónya , D. Méhn, I. Kiricsi, J. Mol. Struct., 2005, 744-747, 93-99.	1,440	1
S24	Synthesis of Multiwall Carbon Nanotubes in the Pore System and/or on the Outer Surface of Mesoporous MCM-41 Structures of Various Morphology, M. Urban, Z. Kónya , NanoPages, 2006, 1, 97-117.	0,000	0
S25	Morphological characterization of mesoporous silicate-carbon nanocomposites, Á. Kukovecz, T. Kanyó, Z. Kónya , I. Kiricsi, Micropor. Mesopor. Mater., 2005, 80, 85-94.	3,355	2
S26	Thermal behavior of multiwall carbon nanotube/zeolite nanocomposites, Z. Kónya , T. Kanyó, A. Hancz, I. Kiricsi, J. Thermal. Anal. Calorimetry, 2005, 79, 567-572	1,425	5
S27	Production of short carbon nanotubes with open tips by ball milling, N. Pierard, A. Fonseca, Z. Kónya , I. Willems, G. Van Tendeloo, J. B.Nagy, Chem. Phys. Lett., 2001, 335, 1-8.	2,364	83
S28	Mechanical and chemical breaking of multiwalled carbon nanotubes, K. Niesz, A. Siska, I. Vesselényi, K. Hernadi, D. Méhn, G. Galbács, Z. Kónya , I. Kiricsi, Catal. Today, 2002, 76, 3-10.	2,146	23
S29	Large scale production of short functionalized carbon nanotubes, Z. Kónya , I. Vesselenyi, K. Niesz, A. Demortier, A. Fonseca, J. Delhalle, Z. Mekhalif, J. B.Nagy, A.A. Koós, Z. Osváth, A. Kocsonya, L.P. Biró, I. Kiricsi, Chem. Phys. Lett., 2002, 360, 429-435.	2,526	70
S30	Method for the production of functionalised short carbon nanotubes and functionalised short nanotubes obtainable by said method, N. Pierard, A. Fonseca, Z. Kónya , N. Nagaraju, I. Willems, S. Tollis, G. Bister, D. Popa, J. B.Nagy, EP1186572, WO2002020402, JP2002525034, 2003	0,000	0
S31	End morphology of ball milled carbon nanotubes, Z. Kónya , J. Zhu, K. Niesz, D. Mehn, I. Kiricsi, Carbon, 2004, 42, 10, 2001-2008.	3,331	21
S32	Long-time low-impact ball milling of multi-wall carbon nanotubes, Á. Kukovecz, T. Kanyó, Z. Kónya , I. Kiricsi, Carbon, 2005, 43, 994-1000.	3,419	33
S33	Mechanochemistry of carbon nanotubes, A. Kukovecz, Z. Kónya , In: Chemistry of carbon nanotubes (Eds: Basiuk VA, Basiuk EV) Stevenson Ranch: American Scientific Publishers, 2008, 237-254.	0,000	0
S34	Interconnecting Carbon Nanotubes with an Inorganic Metal Complex, F. Frehill, J.G. Vos, S. Benrezzak, A.A. Koós, Z. Kónya , M.G. Rüther, W.J. Blau, A. Fonseca, J. B.Nagy, L.P. Biró, A.I. Minett, M. in het Panhuis, J. Am. Chem. Soc., 2002, 124, 46, 13694-13695.	6,201	63
S35	STM investigation of carbon nanotubes connected by functional groups, A.A. Koós, Z.E. Horváth, Z. Osváth, L. Tapasztó, K. Niesz, Z. Kónya , I. Kiricsi, N. Grobert, M. Rühle, L.P. Biró, Mat. Sci. Eng. C, 2003, 23, 1007-1011.	1,122	10
S36	Synthesis procedures for production of carbon nanotube junctions, I. Kiricsi, Z. Kónya , K. Niesz, A.A. Koos, L.P. Biro, Proc. SPIE - The International Society for Optical Engineering, 2003, 5118, 280-287.	0,000	3
S37	Functionalization of carbon nanotubes with oligonucleotide in solutions - Production of nanotube chips, Z. Kónya , K. Niesz, I. Kiricsi, S. Botka, Z. Keresztes, E. Kálmán, J. Mol. Liq., 2006, 129, 33-38.	1,106	0
S38	Observation of site selective binding in a polymer nanotube composite, B. McCarthy, J.N. Coleman, S.A. Curran, A.B. Dalton, A.P. Davey, Z. Kónya , A. Fonseca, J. B.Nagy, W.J. Blau, J. Mater. Sci. Lett., 2000, 19, 2239-2241.	0,496	25
S39	Continuous production of polycarbonate-carbon nanotube composites, J.A. Covas, C.A. Bernardo, O.S. Carneiro, J.M. Maia, F.W.J. van Hattum, A. Gaspar-Cunha, L.P. Biro, Z.E. Horvath, I. Kiricsi, Z. Kónya , K. Niesz, J. Polym. Eng., 2005, 25, 39-57.	0,312	1
S40	Multiwall carbon nanotube modified vinylester and vinylester – based hybrid resins, O. Gryshchuk, J. Karger-Kocsis, R. Thomann, Z. Kónya , I. Kiricsi, Composites A - Appl. Sci., 2006, 37, 1252-1259.	1,875	17
S40	The advantages of ozone treatment in the preparation of tubular silica structures, I. Kiricsi, A. Fudala, Z. Kónya , K. Hernádi, P. Lentz, J. B.Nagy, Appl. Catal. A-Gen., 2000, 203, 1-4.	1,576	6
S42	Synthesis and characterization of hyperbranched mesoporous silica SBA 15, Z. Kónya , J. Zhu, A. Szegedi, I. Kiricsi, P. Alivisatos, G.A. Somorjai, Chem. Commun., 2003, 314-315.	4,031	17
S43	Photosensitization of ion-exchangeable titanate nanotubes by CdS nanoparticles, M. Hodos, E. Horváth, H. Haspel, Á. Kukovecz, Z. Kónya , I. Kiricsi, Chem. Phys. Lett., 2004, 399, 512-515.	2,438	52
S44	Oriented crystal growth model explains the formation of titania nanotubes, A. Kukovecz, M. Hodos, E. Horváth, G. Radnóczy, Z. Kónya , I. Kiricsi, J. Phys. Chem. B, 2005, 109, 17781-17783.	4,033	43

S45	Complex-assisted one-step synthesis of ion-exchangeable titanate nanotubes decorated with CdS nanoparticles, A. Kukovecz, M. Hodos, Z. Kónya , I. Kiricsi, Chem. Phys. Lett., 2005, 411, 445-449.	2,438	25
S46	Catalysis by pre-prepared platinum nanoparticles supported on trititanate nanotubes, M. Hodos, Z. Kónya , G. Tasi, I. Kiricsi, React. Kinet. Catal. Lett., 2005, 84, 341-350.	0,670	1
S47	Hydrothermal conversion of self-assembled titanate nanotubes into nanowires in a revolving autoclave, E. Horváth, Á. Kukovecz, Z. Kónya , I. Kiricsi, Chem. Mater., 2007, 19, 927-931.	4,883	16
S48	Berendezés titanát nanoszerkezetek előállítására (Apparatus for producing titanate nanostructures), E. Horváth, A. Kukovecz, I. Kiricsi, Z. Kónya , Használati Mintaotlatom, Ügyszám: U0700228	0,000	0
S49	Titanát-polimer nanokompozitok és eljárás előállításukra (Nanocomposites of titanate-polymer and method for production thereof), Z. Csernátóny, M. Zsuga, S. Kéki, Gy. Deák, I. Kiricsi, A. Kukovecz, E. Horváth, Z. Kónya , D. Beke, L. Daróczy, Cs. Cserhádi, Magyar Szabadalom, Ügyszám: P0700484	0,000	0
S50	Chemical functionalisation of titania nanotubes and their utilisation for the fabrication of reinforced polystyrene composites, M.T. Byrne, J.E. McCarthy, M. Bent, R. Blake, Y.K. Gunko, E. Horvath, Z. Kónya , A. Kukovecz, I. Kiricsi, J.N. Coleman, J. Mater. Chem., 2007, 17, 2351-2358.	4,339	13
S51	Nanocrystal templating of silica mesopores with tunable pore sizes, Z. Kónya , V. F. Puentes, I. Kiricsi, J. Zhu, A.P. Alivisatos, G.A. Somorjai, Nano Lett., 2002, 2, 907-910.	5,033	36
S52	Novel two-step synthesis of controlled size and shape platinum nanoparticles encapsulated in mesoporous silica, Z. Kónya , V.F. Puentes, I. Kiricsi, J. Zhu, A.P. Alivisatos, G.A. Somorjai, Catal. Lett., 2002, 81, 137-140.	1,559	34
S53	Encapsulation of Metal (Au, Ag, Pt) Nanoparticles into the Mesoporous SBA-15 Structure, J. Zhu, Z. Kónya , V.F. Puentes, I. Kiricsi, A.P. Alivisatos, G.A. Somorjai, Langmuir, 2003, 19, 4396-4401.	3,098	60
S54	Synthetic insertion of gold nanoparticles into mesoporous silica, Z. Kónya , V.F. Puentes, I. Kiricsi, J. Zhu, J.W. Ager, M.K. Ko, H. Frei, P. Alivisatos, G.A. Somorjai, Chem. Mater., 2003, 15, 1242-1248.	4,374	76
S55	Infrared spectroscopy studies of cyclohexene hydrogenation and dehydrogenation catalyzed by platinum nanoparticles supported on mesoporous silicate (SBA-15). Part 1: The role of particle size of Pt nanocrystals supported on SBA-15 silicate, E. Molnar, Gy. Tasi, Z. Kónya , I. Kiricsi, Catal. Lett., 2005, 101, 159-167.	2,088	6
S56	Thermal stability of platinum particles embedded in mesoporous silicates, É. Molnár, Z. Kónya , I. Kiricsi, J. Thermal. Anal. Calorimetry, 2005, 79, 573-577.	1,425	1
S57	Identification of surface intermediers using experimental and theoretical methods, I. Kiricsi, Z. Kónya , A. Kukovecz, Gy. Tasi, G.A. Somorjai, Magy. Kém. Foly., 2007, 113, 49-57.	0,000	0
S58	Pre-prepared platinum nanoparticles supported on SBA-15 – preparation, pretreatment conditions and catalytic properties, Z. Kónya , E. Molnar, G. Tasi, K. Niesz, G.A. Somorjai, I. Kiricsi, Catal. Lett., 2007, 113, 19-28.	1,883	10
S59	Synthesis and characterization of nickel catalysts supported on different carbon materials, A. Sági, R. Rémiás, Z. Kónya , A. Kukovecz, K. Kordas, I. Kiricsi, React. Kinet. Catal. Lett., 2009, 96, 379-389.	0,610	0

Köszönetnyilvánítás

Az elmúlt két, kutatásban eltöltött évtizedben nagyon sok emberrel dolgoztam együtt, és mindenkitől rengeteget tanultam. Köszönettel tartozom ezeknek az embereknek a sok segítségért, a tanácsaikért, sőt még a kritikákért is, mert mindezek vittek előre pályámon.

Vannak olyan jelenlegi és múltbéli kollégáim, akikkel különösen szívesen dolgoztam/dolgozom együtt, akikre mindig különös tisztelettel és szeretettel gondolok. A teljesség igénye nélkül: Labádi Imre, aki évfolyamfelelősöm volt, Halász János, aki az egyetem első napjától kezdve mellettem áll, Penke Botond, akinek a tanszékén öt évet dolgoztam az egyetemi éveim alatt, Hannus István, aki PhD munkám irányította, Pálinkó István, Dombi András és Sipos Pál, aki a kezdetektől kollégaként kezeltek, Molnár Árpád, akinek szakmai kompetenciája és emberi tartása mindmáig lenyűgöz, és még sorolhatnám – akik kimaradtak, azoktól már most elnézést kérek. Külön köszönetet érdemel Kiricsi Imre, aki a doktori munkám után állást ajánlott a tanszéken, és szabad kezet adott a kutatást illetően mindaddig, amíg sikeresen és önellátóan el tudom azt végezni – remélem a jelen dolgozat bizonyosságot nyújt arról, hogy nem éltem vissza a Tőle kapott bizalommal.

Meg kell köszönnöm az Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék egész kollektívájának, Marcsinak, Cilának, Katinak, Klárinak, Gyulának, Gyuri bácsinak, Fejes Pálnak azt a szeretetet és segítőkészséget, amellyel folyamatosan körülvettek pályám során. Külön ki szeretném emelni Kukovecz Ákost, akivel már hosszú évek óta nyúzzuk egymást egy szobában, és remélem, még sok évig így is marad. Köszönet illeti a csoportunk munkájában részt vevő volt és jelenlegi hallgatókat és doktoranduszokat, akiknek a munkája nélkül nem jöhetett volna létre e dolgozat. Kiemelném közülük a belgiumi éveim alatt megismert és megszeretett Isabelle Willems és Patrick Lentz nevét: Ők a szülei Lèo nevű keresztfiamnak, illetve Patrick a keresztapja Zelda nevű lányomnak. Azt gondolom, ez jól mutatja azt is, hogy a kutatás során barátokat is lehet szerezni.

Az elmúlt évek során néhány alkalommal hosszabb-rövidebb időt külföldön tölthettem. Vendéglátóim közül kettőt emelné ki: B.Nagy János professzort (Facultes Universitaires Notre-Dame de la Paix, Namur) és Somorjai Gábor professzort (University of California Berkeley). Mindketten rendelkezésemre bocsájtották a legmodernebb kutatási eszközöket, és mellettük alkalmam volt testközelből látni, hogyan lehet a kémiát, mint tudományt, igazán professzionálisan művelni.

Messze nem utolsósorban hálás vagyok általános iskolai és gimnáziumi kémiatanáraimnak, Dr. Főzőné Timár Évának és Meleg Istvánnak az indíttatásért, a kémiai megszerettetéséért és első próbálkozásaim figyelemmel kíséréseért. Engedjék meg, hogy e munkát, tanítványi tisztelettel, nekik is ajánljam.

Végül a legfontosabb, a családom. Feleségem Orsolya és gyermekeim, Zsuzsi, Zelda és Zolika nélkül ez a munka nem jöhetett volna létre, de nem is lenne semmi értelme...