

Inverz egydimenziós nanoszerkezetek mikroszkópos jellemzése és néhány alkalmazása

MTA Doktori értekezés tézisei

Horváth Zsolt Endre

MTA Energiatudományi Kutatóközpont
Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Intézete
Budapest

2016

I. A kutatások előzménye

A modern anyagtudomány fejlődésének egyik legjelentősebb vonulata az utóbbi évtizedekben a legalább egy dimenzióban a nanométeres tartományba eső méretű szerkezetek, röviden nanoszerkezetek vizsgálata. A méret, alak, tágabb értelemben a morfológia meghatározása alapvetően fontos az egyes nanoszerkezetek azonosításához, az előállítási paraméterek és a keletkező szerkezetek tulajdonságai közötti összefüggések tisztázásához, valamint a képződési mechanizmusok megértéséhez. Értekezésemben három különböző, struktúra esetén vizsgálom a morfológia és a képződési körülmények összefüggéseit, ezek a pórusos szilícium, az MCM-41 mezopórusos szilikát és a szén nanocső (CNT). A három szerkezet közös morfológiai sajátossága a hosszanti, nanométeres átmérőjű üreg, üregek jelenléte. Az ilyen struktúrákat inverz egydimenziós nanoszerkezeteknek nevezhetjük.

A pórusos szilíciumot egykristályos szilíciumból elektrokémiai, kémiai marással állítják elő, pórusszerkezete az alapanyag adalékoltóságától és az előállítási körülményektől függően lesz szivacszerű vagy kisebb-nagyobb mértékben irányított. Kezdetben a pórusos szilícium lumineszcens, optoelektronikai tulajdonságai kaptak nagy figyelmet, de alkalmazásai jelenleg elsősorban azt használják ki, hogy elektrokémiai úton szilíciumból viszonylag könnyen, jól szabályozhatóan készíthetünk jelentősen eltérő törésmutatójú rétegekből álló multiréteg-szerkezeteket.

Az MCM-41 és a hozzá hasonló mezopórusos szilikát szerkezetek készítése az „összerakó” (bottom up) konstrukciós elvet példázza: felületaktív molekulák

önszerveződése alakítja ki azt a vázat (templátot), amelyet szilíciumtartalmú anyaggal, emellett esetleg átmeneti fémekkel impregnálunk, majd ennek kiégetésével amorf szilikát pórusos szerkezetet nyerünk. Az alkalmazott felületaktív vegyület szénláncának hossza egyértelműen meghatározza a pórusok átmérőjét. Ilyen anyagoknak elsősorban különféle katalitikus eljárások szempontjából van jelentősége, a jól meghatározott pórusátmérő tervezhető módon és szelektíven a reakció számára megfelelő konformáció felvételére kényszeríti a reagáló molekulákat.

A szén nanocsövek előállításának több, jelentősen eltérő módszere is van. Néhány egzotikus előállítási módtól eltekintve ezek közös jellemzője, hogy magas hőmérsékletet igényelnek. A szén ívkisüléssel vagy lézeres besugárással előidézett plazmából, illetve széntartalmú gáz, gőz pirolízisével létrehozott gőzfázisból kondenzálódik közvetlenül vagy fém katalizátorszemcsék közreműködésével, egy vagy több koncentrikus rétegből álló, nanométeres mérettartományba eső átmérőjű hengeres csöveket alkotva. Az egyes rétegeket a szénatomok hatszöges hálózata alkotja, mintha a grafit egy rétegeből kivágott sávot hengerré formálnánk. A szén nanocsövek kiemelkedően jó mechanikai és vezetési tulajdonságaik folytán sokféle alkalmazásra esélyesek, polimer kompozitokban és téremissziós elektronforrásként már most ipari termékek alkotóelemei.

Dolgozatomban egyfelől egy egzotikus, de gyakorlati alkalmazás szempontjából ígéretes módszer, a víz alatti ívkisülés segítségével, másfelől a kémiai gőzfázisú leválasztás (CVD) klasszikus eljárásával, harmadrészt az ún. porlasztásos pirolízis segítségével növesztett szén nanocsövekkel foglalkozom. Mindkét utóbbi módszer a

CVD eljárások közé tartozik, de míg a klasszikus eljárásnál előre elkészített katalizátort alkalmaznak, porlasztásos pirolízis esetén a katalizátor-szemcsék a reakciótérben jönnek létre oldott formában beporlasztott fémorganikus vegyületből.

Mindezek mellett a szén nanocsövek két jelentős, kémiai érzékelésben és polimer kompozitokban történő alkalmazásához kapcsolódó vizsgálataim eredményeit is bemutatom. A szén nanocsöveken alapuló kémiai érzékelés területén a gyakorlatban számos módszer, működési elv került kipróbálásra, sok esetben kiemelkedő érzékenységet mutatva. Ezzel szemben az érzékelés szelektivitásának kutatása és ezzel összefüggésben az érzékelési mechanizmusok tisztázása kisebb hangsúlyt kapott.

A szén nanocsővel adalékolt polimer kompozitok vezetőképessége érzékenyen függ a nanocsövek diszperziójától, azt pedig az előállítási folyamat paraméterei befolyásolják. A vezetőképesség és az előállítási körülmények közti kapcsolat empirikus tapasztalatokon túlmenő értelmezéséhez a mikroszerkezet megfelelő felbontású mikroszkópos módszerek segítségével történő jellemzése szükséges.

II. Célkitűzések

Jelen disszertációban az említett három különböző nanoszerkezet-családdal kapcsolatos vizsgálataimat mutatom be, főként olyanokat, amelyek célja különböző előállítási módszerekhez kapcsolódóan a létrejövő nanoszerkezetek morfológiája és az előállítás paraméterei közti összefüggések feltárása volt. Ezek a vizsgálatok,

fejlesztések javíthatják a három nanopórusos anyag előállítási módszereinek hatékonyságát, illetve szélesíthetik pl. epitaxiás növesztést szolgáló alapanyagként, katalizátor-hordozóként, érzékelőként, illetve többfunkciós kompozitok adalékaiként való alkalmazásait.

A pórusos szilícium (PS) esetén kétféle előállítási módszerrel kapcsolatos vizsgálatokat végeztem: egyfelől a klasszikus elektrokémiai marás esetén vizsgálataink célja a Chuang és társai által (110) orientációjú p^+ szilícium esetén észlelt jelenség¹, a pórussterjedési irány orientációfüggésének általánosabb, többféle orientációra kiterjedő vizsgálata és megértése. A másik, nedveskémiai marás esetén hasonlóképpen, a kialakuló szerkezeti morfológia adalékoltságtól való függésének megállapítása volt a vizsgálatok célja, a rétegvastagság korábban megfigyelt^{2,3} véges és adalékoltságtól függő mivoltának értelmezése. A nagy fajlagos felületű PS funkcionális rétegekkel való bevonására a párologtatás, porlasztás, illetve elektrokémiai leválasztási módszerek⁴ sem bizonyultak alkalmasnak a jelentős alkalmazási potenciál által támasztott igény ellenére. Célunk volt az atomi rétegű leválasztás (ALD) módszer alkalmasságának vizsgálata a szokásos sík hordozókéttől lényegesen eltérő, extrém nagy pórusmélységgel és kis pórusátmérővel jellemzett PS felületek bevonására, valamint a kialakuló szerkezetek vizsgálata és a lejátszódó folyamatok értelmezése ónoxid bevonat esetén.

¹ Chuang SF, Collins SD and Smith RL: Appl. Phys. Lett. 55. 675 (1989)

² Eukel CJM, Branebjerg J, Elwenspoek M, Van De Pol FCM: IEEE Electron Dev. Lett. 11. 588 (1990)

³ Kalem S, Rosenbauer M: Appl. Phys. Lett. 67. 2551 (1995)

⁴ Jeske M, Schultze JW, Thonissen M, Münder H: Thin Solid Films 25. 63 (1995)

Az MCM-41 esetén gömb alakú, különböző átmeneti fémeket tartalmazó, különféle rendezettségű részecskék szerkezetét vizsgáltam. A cél itt is a kialakuló morfológia és az előállítási körülmények közti összefüggés megállapítása volt, ezen belül a korábbi, nem teljeskörű szerkezeti modell⁵ pontosításával annak tisztázása, hogyan épül fel a hengerszerű micellákból gömb alakú szemcse.

A szén nanocsövek víz alatti ívkisülés segítségével történő előállítását vizsgálva céltom volt annak ellenőrzése, hogy növeszthetők-e a szén nanohagymákhoz hasonlóan⁶ CNT-k is váltóáramú víz alatti ívkisülés segítségével, illetve a növesztési geometria, áramerősség és vízhőmérséklet optimalizálása minél magasabb CNT arány elérése érdekében.

A hordozós katalizátoros CVD szén nanocső növesztési eljárás egy konkrét változatához⁷ kapcsolódóan céltom volt a keletkező egyfalú CNT-k arányának meghatározása a reakcióidő, valamint a katalizátorréteg vastagságának függvényében, ezáltal a növesztési eljárás optimalizációja és az adott eljárásban érvényes növekedési modell pontosítása.

A porlasztásos pirolízisen alapuló CNT-növesztési eljárás vizsgálatában az egyik legegyszerűbben megvalósítható növesztési módszer^{8,9} számos változatának

⁵ Lebedev OI, Van Tendeloo G, Collart O, Cool P, Vansant EF: Solid State Sci. 6. 489 (2004)

⁶ Sano N, Wang H, Chhowalla M, Alexandrou MI, Amaratunga GAJ: Nature 414. 506-507 (2001)

⁷ Colomer JF, Stephan C, Lefrant S, Van Tendeloo G, Willems I, Konya Z, Fonseca A, Laurent Ch, B.Nagy J: Chem. Phys. Lett. 317. 83-89 (2000)

⁸ Kamalakaran R, Terrones M, Seeger T, Kohler-Redlich P, Ruhle M, Kim YA, Hayashi T, Endo M: Appl. Phys. Lett. 77. 3385-3387 (2000)

vizsgálatával célom volt a módszerben rejlő lehetőségek felmérése, konkrétan a létrejövő szén nanocsövek átmérőeloszlásának, morfológiájának meghatározása a növesztési paraméterek (hőmérséklet, oldat-összetétel, oldathozam) függvényében benzol oldószer és ferrocén katalizátor-prekurzor alkalmazása esetén. Emellett katalizátor prekurzorként nikkelocén és kobaltocén, oldószerként pedig számos folyékony szénhidrogén alkalmazásával a létrejövő CNT-k morfológiájának összehasonlítása a kiinduló ferrocén/benzol oldat esetével. Oldószerként tiofént és piridint használva a beépülő kén és nitrogén heteroatomok hatására kialakuló nanostruktúrák jellemzése, arányuk megállapítása a létrejövő anyagban.

A szén nanocsövek ellenállásváltozásán alapuló kémiai érzékelés esetén a vizsgálataim motivációja az eltérő eredetű, különbözőképpen módosított, szerkezeti hibákat és funkciós csoportokat eltérő mértékben tartalmazó CNT-k viselkedésének összehasonlítása és ezáltal szelektív érzékelés megvalósítása volt. Mivel a makroszkopikus CNT rétegekből kialakított szenzorok többféle, kémiaailag eltérő jellegű gőz hatására lényegében hasonlóan viselkedtek, ellentmondva a CNT-alapú kémiai érzékelők működési mechanizmusával kapcsolatos, az irodalomban elterjedt magyarázatnak¹⁰, az érzékelési mechanizmus tisztázása érdekében egyedi kontaktált CNT szálak és makroszkopikus CNT rétegek viselkedését hasonlítottam össze.

⁹ Biró LP, Horváth ZE, Koós AA, Osváth Z, Vértesy Z, Darabont AI, Kertész K, Neamtu C, Sárközi Zs, Tapasztó L: J. Optoelectron. Adv. Mater. 5. 661 – 666 (2003)

¹⁰ Kong J, Franklin NR, Zhou CW, Chapline MG, Peng S, Cho KJ, Dai HJ: Science 287. 622 - 625 (2000)

Fröccsöntött CNT/polikarbonát kompozitok esetén céлом volt egy konkrét mintasorozat esetén a különböző fröccsöntési paraméterek, a mikroszerkezet és a makroszkopikus tulajdonságok közti összefüggések megállapítása és a tömbi ellenállásokban mutatkozó, a CNT-k diszperziós állapotától függő, esetenként jelentős eltérések¹¹ értelmezése vezető tűs AFM vizsgálatok segítségével, egyben annak igazolása, hogy a vezető tűs AFM módszer alkalmas CNT/polimer kompozitok lokális vezetőképességének nagyfelbontású jellemzésére.

III. Új tudományos eredmények

1.1. Elsőként vizsgáltam transzmissziós elektron- és optikai mikroszkópiával különböző orientációjú p^+ adalékolású sík **szilícium egykristály** szeletek, valamint ugyanazon szeleten kialakított **különböző [(001), (111) és köztes] orientációjú fazetták felületein elektrokémiai marással előállított pórusos szilícium** rétegekben a pórusok orientációját. Megállapítottam, hogy a pórusok lokálisan mindig a felület-normálisához legközelebbi **<100> irányt követik, emiatt (001) és köztes orientációjú felületeken** szabályos, egymással párhuzamos csatornákból álló pórusszerkezet alakul ki, **míg (111) felület esetén** a három <100>-típusú irány ekvivalens, statisztikusan **mindhárom irány**

¹¹ Kasaliwal GR, Pegel S, Gödel A, Pötschke P, Heinrich G: Polymer 51. 2708–2720 (2010)

előfordul, így ezek kombinációjából átlagosan egy a felületre merőleges, de lokálisan szabálytalan irányultság adódik. [T1]

1.2. Nedveskémi marással kialakított pórusos szilícium rétegek keresztmetszeti

TEM vizsgálatával kimutattam, hogy az **n és kis adalékoltságú p szilícium esetén a kialakuló pórusos réteg porozitása** a tömbi szilícium – pórusos szilícium határfelülettől a minta felszíne felé haladva **fokozatosan nő** a tömör anyagtól a még éppen öntartó szerkezetig. Ezzel értelmezhető az az irodalomban leírt megfigyelés, hogy ezeknek a rétegeknek a vastagsága nem növelhető egy, a kristály adalékoltságától és a maró oldat összetételétől függő érték fölé. Erősen adalékoltságtól **p (p⁺) kristályok esetén** a pórusos **réteg morfológiája a mélységtől független**, az eredeti felszín megőrződik. A morfológiai eltérést azzal magyaráztam, hogy a p⁺ kristály esetében csak a pórusos/tömbi szilícium határfelületen történik oldódás, míg a többi esetben minden, a marószerrel érintkező felületen. [T2]

1.3. Megállapítottam, hogy az anizotrop, mezopórusos szerkezetű **pórusos szilícium**

felülete az extrém nagy pórusmélység és kis pórusátmérő ellenére konformálisan **bevonható** atomi rétegű epitaxia (ALE, későbbi nevén atomi rétegű leválasztás, **ALD**) **módszerével**. A **leválasztott ónoxid réteg** keresztmetszeti TEM vizsgálata során igazoltam, hogy **rövidebb ciklusidők** esetén a **réteg folytonosan borítja** a felületet, míg az optimálisnál **hosszabb**

ciklusidő esetén a rétegszerű elrendeződés helyett **különálló ónoxid nanokristályok** jelenlétét mutattam ki. Ezek jelenlétét a felület-kontrollált ALD-jellegű reakció helyett a kétféle prekursor gáztérben történő keveredése által okozott CVD reakcióval magyaráztam. [T3, T4]

2. TEM vizsgálatokon alapulva pontosítottam a **gömb alakú MCM-41 szintetikus mezopórusos szilikát részecskék szerkezeti modelljét**. Megállapítottam, hogy a **részecskék** ideális esetben nagyrészt **egymással párhuzamos**, átlagosan sugárirányú, egyforma átmérőjű és egyforma hosszú **csövecskékből álló doménjei közötti átmeneti tartományt** rövidebb, szintén közel sugárirányú, **ugyanolyan átmérőjű csövecskék töltik ki**. Vastartalmú részecskék esetén a **növekvő koncentrációval** (Si/Fe arány: 100, 50, 20 és 10) a **rendezettség csökkenését** állapítottam meg a 100-as aránynál a vas nélküli mintához hasonlóan rendezett pórusszerkezetű, gömb alakú szemcséktől a 10-es aránynál jellemző szabálytalan alakú, rendezetlen mezopórusos szerkezetű szemcséig. [T5]

3. **Víz alatt**, két grafitpálca közt létrehozott **váltóáramú ívkisülés** hatására képződő üledék TEM vizsgálatával elsőként állapítottam meg, hogy váltóáramú víz alatti ívkisüléssel is **létrehozhatók többfalú szén nanocsövek** (MWCNT-k). A vízből kiszűrt üledékben a nanocsövek tipikusan többfalú grafitos nanoszemcsékkel (ún. **nanohagymákkal**) együtt, **agglomerátumokba**

összetapadva jelennek meg, a növesztés körülményeitől függetlenül a **nanocsövek és nanohagymák térfogataránya kb. 50%**. A reakció feltételeinek vizsgálata megmutatta, hogy a **nanoszerkezetek hozama és aránya akkor a legmagasabb, ha az elektródák 90°-os szöget zárnak be.** [T6, T7]

4. **Egyfalú szén nanocsövek MgO hordozós Co katalizátoron** metánból, hidrogén vivőgáz segítségével 950°C-on történő katalitikus növesztésénél vizsgáltam a keletkező anyag összetételét a növesztési paraméterek függvényében. Megállapítottam, hogy a kvarccsónakban a kemencébe helyezett porszerű **katalizátorréteg vastagságát növelve** a teljes kivált szén mennyiségén belül a **CNT-k aránya csökken**. Ezt azzal magyaráztam, hogy a katalizátorréteg mélyebb részeiben a lassabb gázcserélődés miatt a gázösszetétel eltér az optimálistól, ezért itt kevésbé hatékony a CNT képződés. A **reakcióidő függvényében** vizsgálva a **CNT-k relatív mennyiségét** azt tapasztaltam, hogy az első öt perc után még nagyon kicsi a CNT arány, **10 perc után mutat maximumot**, ennél hosszabb reakcióidők esetén pedig újra csökken. A tapasztalt jelenségeket a két versengő folyamat, a CNT növekedés és az amorf szén leválás eltérő dinamikájával magyaráztam: a CNT növekedés egy inkubációs szakasz után kezdődik, majd egy maximum után a katalizátorszemcsék deaktiválódásával lecseng. [T8, T9]

5.1. **Ferrocén/benzol oldat porlasztásos pirolízisével** kvarc felületen növesztett rétegeket vizsgáltam tömegméréssel és többféle mikroszkópos módszerrel. Megállapítottam, hogy a **875–925°C-os hőmérséklet-tartomány az, amelyben túlnyomórészt MWCNT-k képződnek, ezek** nagyrészt rendezetten, a felületre merőlegesen állnak, sűrű erdőszerű réteget alkotva. A reakció-paraméterek CNT-növekedés szempontjából optimális tartományán belül a **magasabb hőmérsékleten, magasabb ferrocénkoncentrációval,** illetve magasabb **oldatsebességgel növesztett minták** esetén a kisebb átmérőjű nanocsövek szignifikánsan nagyobb arányát és emiatt **bimodális átmérőeloszlást** tapasztaltam, valószínűleg egy **másodlagos,** az elsődlegesen nőtt nanocsövek felületéről kiinduló **növekedési** folyamat hatására. [T10]

5.2. Megállapítottam, hogy tiszta ferrocén helyett **ferrocén/nikkelocén,** illetve **ferrocén/kobaltocén keveréket** alkalmazva a benzol/ferrocén oldatnál optimálisnak talált paraméterekkel, mindkét esetben **nagyobb lett a keletkezett CNT mennyiség és szabályosabbak a CNT-k,** mint a tiszta ferrocén esetén. [T7]

5.3. Megállapítottam, hogy **benzol helyett** xilol, toluol, n-pentán, n-hexán, n-heptán, n-oktán, ciklohexán, ciklohexanon **oldószereket** alkalmazva a növesztésnél a benzol/ferrocén oldatnál optimálisnak talált paraméterekkel, a **legnagyobb,** a benzolénál is nagyobb CNT **hozam xilol esetén érhető el.** [T7]

5.4. **Nitrogén és kén heteroatomok beépülésének** hatását vizsgáltam a keletkező szén nanocsövek morfológiájára és mikroszerkezetére porlasztásos pirolízis kísérletekben a benzol-ferrocén oldat benzolját piridinre (C_5H_5N), illetve tiofénre (C_4H_4S) cserélve. Megállapítottam, hogy a **piridin** esetén főként ún, **kúptorony szerkezetű** csőszerű objektumok jönnek létre, nagyoobbrészt **egyenes falúak**, 10 és 80 nm közötti átmérővel, kisebb arányban pedig nagy (100 – 300 nm közötti), de egyenetlen átmérőjű szabálytalan csövek. A csövek egy része bambuszos szerkezetű, vagyis központi csatornáját helyenként egy vagy néhány réteg vastagságú szabálytalan vagy kváziperiodikus elhelyezkedésű bezáródások szakítják meg. **Tiofén esetén** nagyobb arányban voltak jelen a benzolnál jellemző normál többfalú szén nanocsövek, kisebb arányban viszont lényegesen nagyobb, többszáz nm-es átmérőjű, **rövid, kúptorony szerkezetű, gyakran elágazásokat, könyököket tartalmazó alakzatok**, valamint katalizátorszemcsékhez kapcsolódó **szén nanokúpok** jelenlétét állapítottam meg. [T10, T11, T12]

5.5. **Kisebb piridinkoncentrációkkal** (5, 25, 50 és 75% piridin/benzol arány) készült minták esetén a kúptorony szerkezetű alakzatok a jellegzetes **CVD nanocsövekkel** vegyesen fordulnak elő, **arányuk a növekvő piridin-koncentrációval nő**. Piridin esetén is megfigyeltem **elágazó nanocsövek** megjelenését, de a vizsgált összetétel-halmazban **csak az 5% piridint tartalmazó oldatból** növesztett mintában. [T11, T12]

- 6.1. **Különböző módszerekkel növesztett, különbözőképpen módosított szén nanocsövek** véletlenszerű hálózatainak ellenállásváltozását vizsgáltam különféle szerves oldószerek, víz és ammónia **gőzök hatására**. Megállapítottam, hogy az **ellenállásváltozás mértéke** az egyes gőzök esetén jelentős **különbségeket mutat a szén nanocső növesztési és módosítási előéletétől függően**, módot nyújtva **szelektív kémiai érzékelésre**. Megmutattam, hogy az átlagos ellenállásváltozás **mértéke** a vizsgált minták esetén egyértelmű **korrelációt mutat a nanocsövek felületi hibáinak feltételezett sűrűségével**. [T13]
- 6.2. Igazoltam, hogy makroszkopikus **véletlenszerű CNT hálózatok** és azonos eredetű **egyedi CNT szálak** különféle gőzök hatására létrejövő ellenállásváltozását **különböző mechanizmus okozza**. **Egyedi CNT-CNT kereszteződések** vizsgálatával valószínűsítettem, hogy a hálózatok esetén a ellenállásváltozásáért dominánsan valamilyen, a **CNT-CNT kontaktusok ellenállásváltozását** okozó mechanizmus felelős. [T14]
7. Elsőként alkalmaztam a **vezető tűs atomerőmikroszkópia (C-AFM)** módszerével nyert **lokális vezetőképesség-eloszlás** térképeket **fröccsöntött MWCNT/polikarbonát kompozitok** fröccsöntési paramétereiktől függő makroszkopikus vezetési tulajdonságainak értelmezésére. Komparatív mikroszkópiái (optikai mikroszkópia, C-AFM és TEM) vizsgálatokkal

kísérletileg igazoltam azt a feltételezést, hogy a fröccsöntés közben az ömledékben ható, azonos hőmérsékleten a fröccssebességgel arányos **nyírófeszültség növekedése** a nanocsöveket egyre inkább **szétválasztja egymástól, csökkentve ezzel a vezető hálózat sűrűségét** és ezáltal a tömbi fajlagos ellenállás növekedését eredményezi. [T15]

IV. Az eredmények hasznosítása

Kutatási eredményeim főként alapkutatási jellegűek, ezért hasznosításuk elsősorban közvetve, a kutatási területek egészének fejlődésén keresztül várható. Elmondható viszont, hogy az általam vizsgált három anyagcsalád iránt megnyilvánuló széleskörű kutatási érdeklődést jelentős részben a potenciális alkalmazások generálják.

A szén nanocsövek különböző előállítási módszereivel kapcsolatos kutatásaim közül mindháromnál lényeges szempont volt, hogy nagyobb volumenű CNT gyártásra alkalmassá tehetőek legyenek. Ezek közül a hordozós katalizátoros SWCNT növesztés esetén Prof. B.Nagy János és Namur-i csoportja vendégeként született eredményeimmel én is hozzájárultam ipari CNT gyártási technológiák létrejöttéhez: az említett csoport tapasztalatain alapulva jött létre az egyik jelentős európai CNT-gyártó cég, a Nanocyl.

A szén nanocsövek kémiai érzékelési tulajdonságait célzó vizsgálataimhoz kapcsolódóan fejlesztettünk ki egy szén nanocsöveken alapuló szelektív gőzérzékelést

megvalósító és demonstráló eszközt az MTA-MEH „Nanogas” projekt támogatásával. Az eszköz négy különböző karakterisztikájú CNT szenzor jeleit összehasonlítva képes megkülönböztetni víz, etanol, aceton és triklór-etilén gőzét. Működése az IEEE SENSORS 2006 konferencián került bemutatásra¹². A fröccsöntött MWCNT/polikarbonát kompozitok vezetési tulajdonságainak vizsgálatát műszaki alkalmazásokkal kapcsolatban felmerült kérdések motiválták az „EU FP7 Marie Curie Initial Training Network for the tailored supply chain development of the mechanical and electrical properties of CNT-filled composites (CONTACT)” projekt keretében, ezen túlmenő hasznosításukra az eltelt viszonylag rövid idő alatt tudomásom szerint nem került sor.

¹² Koos AA, Kertesz K, Adam M, Ducso C, Horvath ZE, Biro LP, Barsony I, Gyulai J, Konya Z, Kiricsi I: Carbon nanotubes - towards artificial nose implementation, In: Mason Andrew J et al. (eds.), 5th IEEE Sensors Conference, Daegu, South Korea, 2006.10.22-2006.10.25. Piscataway: IEEE, 2006. pp. 1395-1399. (ISBN:1424403758)

V. A tézispontokhoz kapcsolódó tudományos közlemények

- [T1] Vázsonyi É, Battistig G, **Horváth ZE**, Fried M, Kádár G, Pászti F, Cantin JL, Vanhaeren D, Stalmans L, Poortmans J: *Pore propagation directions in p+ porous silicon*, Journal of Porous Materials 7. 57-61 (2000)
- [T2] Vázsonyi É, Szilágyi E, Petrik P, **Horváth ZE**, Lohner T, Fried M, Jalsovszky G: Porous silicon formation by stain etching, Thin Solid Films 388. 295-302 (2001)
- [T3] Dücső Cs, Khanh NQ, **Horváth Z**, Bársony I, Utriainen M, Lehto S, Nieminen M, Niinistö L: Deposition of Tin Oxide into Porous Silicon by Atomic Layer Epitaxy, J. Electrochem. Soc. 143. 683-687 (1996)
- [T4] Utriainen M, Lehto S, Niinistö L, Dücső Cs, Khanh NQ, **Horváth ZE**, Bársony I, Pécz B: Porous silicon host matrix for deposition by atomic layer epitaxy, Thin Solid Films 297. 39-42 (1997)
- [T5] Szegedi Á, Kónya Z, Méhn D, Solymár E, Pál-Borbély G, **Horváth ZE**, Biró LP and Kiricsi I: Spherical mesoporous MCM-41 materials containing transition metals: synthesis and characterization, Applied Catalysis A 272. 257-266 (2004)
- [T6] Biró LP, **Horváth ZE**, Szalmás L, Kertész K, Wéber F, Juhász G, Radnóczy G, Gyulai J: Continuous carbon nanotube production in underwater AC electric arc, Chemical Physics Letters 372. 399-402 (2003)
- [T7] **Horváth ZE**, Kertész K, Pethő L, Koós AA, Tapasztó L, Vértesy Z, Osváth Z, Darabont AI, Nemes-Incze P, Sárközi Zs and Biró LP: Inexpensive, Upscalable Methods For Nanotube Growth, Curr. Appl. Phys. 6. 135-140 (2006)

- [T8] **Horváth ZE**, Biró LP, Van Tendeloo G, Tondeur C, Bister G, Pierard N, Fonseca A and B.Nagy J: Optimization of the catalyst amount and reaction time in single wall nanotube production, *Solid St. Phenom.* 94. 271-274 (2003)
- [T9] B.Nagy J, Bister G, Fonseca A, Méhn D, Kónya Z, Kiricsi I, **Horváth ZE**, and Biró LP: On the growth mechanism of single-walled carbon nanotubes by catalytic carbon vapor deposition on supported metal catalysts, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 4. 326-345 (2004)
- [T10] Tapasztó L, Kertész K, Vértesy Z, **Horváth ZE**, Koós AA, Osváth Z, Sárközi Zs, Darabont Al, Biró LP: Diameter and morphology dependence on experimental conditions of carbon nanotube arrays grown by spray pyrolysis, *Carbon* 43. 970-977 (2005)
- [T11] Nemes-Incze P, Daroczi N, Sarkozi Z, Koos AA, Kertesz K, Tiprigan O, **Horvath ZE**, Darabont AL, Biro LP: Synthesis of bamboo-structured multiwalled carbon nanotubes by spray pyrolysis method, using a mixture of benzene and pyridine, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 9. 1525-1529 (2007)
- [T12] Tiprigan O, Koós AA, Nemes-Incze P, **Horváth ZE**, Sárközi Zs, Simon S, Darabont Al, Biró LP: Obtaining bamboo-structured, multiwalled carbon nanotubes using the spray pyrolysis method, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 9. 617-620 (2007)
- [T13] **Horvath ZE**, Koos AA, Kertesz K, Molnar G, Vertesy G, Bein MC, Frigyes T, Meszaros Z, Gyulai J and Biro LP: The role of defects in chemical sensing properties of carbon nanotube films, *Appl. Phys. A* 93. 495-504 (2008)

- [T14] Neumann PL, Obreczán VI, Dobrik G, Kertész K, Horváth E, Lukács IE, Biró LP, **Horváth ZE**: Different sensing mechanisms in single wire and mat carbon nanotubes chemical sensors *Appl. Phys. A* 117. 2107-2113 (2014)
- [T15] Kiss-Pataki B, Tiusanen J, Dobrik G, Vértesy Z, **Horváth ZE**: Visualization of the conductive paths in injection moulded MWNT/polycarbonate nanocomposites by conductive AFM, *Compos. Sci Technol.* 90. 102-109 (2014)