Előzmények és célkitűzések

A szén nanocsövek 1991-ben történt felfedezése után számos kutatócsoport kezdett el foglalkozni a szénkémia ezen új területével, köszönhetően a nanocsövek szerkezetéből adódó kiemelkedő elektromos és mechanikai tulajdonságoknak. Ezen tulajdonságok lehetővé tehetik számunkra, hogy a nanocsöveket a későbbiekben katalizátorhordozóként, energiaraktározóként, kompozitok erősítőanyagaként, nanoáramkörök építőköveként, fényforrásként stb. használjuk fel. Ahhoz azonban, hogy az ipari léptékű felhasználásuk létrejöhessen, mindenek előtt meg kell oldani a nagy mennyiségű és szelektív előállításukat, illetve célszerű mechanikai és kémiai módosításokat is végezni rajtuk. Az irodalomban leginkább háromféle szintézismódszert említenek a kutatók a nanocsövek előállítására, amelyek közül a lézeres elpárologtatás, illetve az ívkisüléses módszerrel történő előállítás költségei a legmagasabbak, míg a szénhidrogének az előzőeknél alacsonyabb hőmérsékleten, megfelelő katalizátor jelenlétében történő bontása (CCVD) alkalmas lehet a nagy mennyiségű nanocső gyártására, ehhez azonban további optimalizálásokra van szükség. A szén nanocsövek mechanikai, illetve kémiai módosításának szerepe is előtérbe került az évek során, amit mi sem fejez ki jobban, mint a témában megjelent cikkek évről-évre növekvő száma. A kutatási terület jelentősége abban keresendő, hogy megfelelő funkciós csoportokat kapcsolva a nanocsövek külső felületére, illetve mechanikai módszerekkel szabályozva a csövek hosszát elősegíthetjük a nanocsövek kompozitanyagokban való diszpergálódását, növelve ezzel a termékek mechanikai stabilitását.

A Szegedi Tudományegyetem Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszékén 1995 óta folynak kutatások a szén nanocsövek katalitikus szintézisének, tisztításának és módosításának területén. Bekapcsolódva a tanszék munkájába a következő feladatok megoldását tűztük ki célul:

1. szén nanocsövek CCVD-módszerrel történő előállításának és tisztításának optimalizálása,
2. szén nanocsövek mechanikai őrlése golyósmalomban,
3. szén nanocsövek kémiai funkcionalizálása, illetve elágazások létrehozása különálló nanocsövek összekapcsolásával,
4. szén nanocsövek mechanokémiai módosítása golyósmalomban, reaktív gázok jelenlétében,

5. módosított szén nanocsövek felhasználása katalizátorhordozóként, illetve erősítőanyagként kompozitanyagokban.

Kísérleti rész

Többfalú szén nanocsövek előállításához az irodalomból jól ismert CCVD-módszert alkalmaztuk. A reakciót egy fűthető kemencébe helyezhető, horizontális elhelyezkedésű kvarcreaktorban végeztük el, szénforrásként acetilént, katalizátorként Co-Fe/$Al(OH)_3$-ot használva. A reakciókban kapott termékek tisztításához tömény sósavat és 10 mol/dm^3-es koncentrációjú NaOH-odatot használtunk. A képződött nanocsövek minőségét és mennyiségét transzmissziós elektronmikroszkóppal (TEM) vizsgáltuk, meghatároztuk a nanocsövek átlagos külső, illetve belső átmérőjét, valamint a csöveket alkotó falak lehetséges számát.

A nanocsövek kémiai funkcionalizálásához aminocsoport-tartalmú reagenst használtunk fel és annak a felülethez való kötődését infravörös spektroszkópiával (IR) követtük nyomon. Egy többlépéses funkcionalizálással (oxidálás, reakció szulfinil-dikloriddal, majd reakció aminocsoport-tartalmú reagensekkel) elágazásokat hoztunk létre nanocsövek között, mely elágazásokat pásztázó alagútmikroszkóppal (STM), illetve TEM-mel analizáltunk.

A mechanikai módosításhoz a nanocsöveket vibrációs golyósmalomban őröltük 100 órán keresztül, majd a végterméket transzmissziós elektronmikroszkópiás analízisnek vetettük alá.

A szén nanocsövek mechanokémiai funkcionalizálása során szintén vibrációs golyósmalmot használtunk, de a reakciót reaktív gázok jelenlétében végeztük el (Cl_2, CO, CH_3SH, $COCl_2$, NH_3). A minták jellemzéséhez fotoelektron spektroszkópiás (XPS), TEM és STM vizsgálatokat végeztünk, illetve mértük a módosított nanocsövek fajlagos felületét (BET) és meghatároztuk azok pórusméret-eloszlását.

Co-, Fe- és Mo-sót, illetve ezek keverékét impregnáltuk tisztított szén nanocsövekre, majd különböző reakciókörülmények mellett egy második CCVD szintézist alkalmazva új nanocsöveket növesztettünk az eredetiekre, ezáltal elágazásokat hoztunk létre.

Különböző minőségű és mennyiségű szén nanocsövet kevertünk el epoxigyanta monomer, keményítőkomponens és iniciátor elegyében (Taab 812), majd 333 K-en polimerizáltuk a keverékeket epoxi/nanocső kompozitanyagokat hozva létre. Vizsgáltuk a minták elektromos vezetőképességét, valamint meghatároztuk keménységüket és Young-modulusukat.

Katalizátorhordozóként alkalmaztunk szén nanocsöveket, amikor Pt/nanocső katalizátorokat állítottunk elő, és ezek aktivitását vizsgáltuk *in situ* gázkromatográfiás módszerrel (GC); a kapott eredményeket összehasonlítottuk aktív szén-, illetve grafithordozós platinatartalmú katalizátorokéval.

Új tudományos eredmények

1. Optimalizáltuk a 2,5 t% kobaltot, illetve vasat tartalmazó Co-Fe/$Al(OH)_3$-katalizátoron acetilénből készíthető szén nanocső szintézisének a körülményeit. Azt tapasztaltuk, hogy 973 K-en, 60 perces reakcióidő, 300 cm^3/min acetilén és 30 cm^3/min nitrogén gázáramok mellett a széntartalmú termékek kitermelése 105 % (a katalizátor kiindulási tömegéhez viszonyítva). Ilyen paraméterek mellett a képződött termék nagy mennyiségben tartalmaz szén nanocsöveket, amelyeknek külső átmérője 4,6-14,4 nm, belső átmérője 1,3–7,9 nm közötti értéknek adódott. Ezen értékekből közelítőleg számítható a falak száma, ami 8–27.

2. Kémiailag funkcionalizáltuk a többfalú szén nanocsöveket úgy, hogy külső felületükhöz etil-acetoacetátot kötöttünk, majd a létrejött funkciós csoportokat etán-1,2-diaminnal vittük reakcióba. A felületi amidcsoportok létrejöttét infravörös spektroszkópiával követtük nyomon. Egy többlépéses kémiai funkcionalizálás során elágazásokat alakítottunk ki nanocsövek között. Ennek a reakciósornak első lépéseként tömény salétromsav és kénsav elegyével oxigéntartalmú funkciós csoportokat hoztunk létre a nanocsövek felületén, majd ezeket szulfinil-dikloriddal klórkarbonil-csoportokká alakítottuk át. A –COCl-csoportokat amincsoportot tartalmazó reagensekkel vittük reakcióba, amelynek eredményeként a reaktánstól függően kettő, vagy három szén nanocső összekapcsolódását figyeltük meg. A reaktánsok között propán-1,3-diamin, mindkét végén aminocsoporttal funkcionalizált oligonukleotid, valamint melamin szerepelt. TEM és STM vizsgálatok igazolták, hogy ilyen kapcsolóágensek mellett a nanocsövek elsőrendű kémiai kötésekkel kapcsolódnak egymáshoz.

3. Bebizonyítottuk, hogy golyósmalomban 100 órát törve a tisztított nanocsöveket (melyek eredeti hossza a mikronos tartományba esik) a kapott termékben a rövid nanocsövek hossza közel egyforma, 200–300 nm. A törés során keletkező rövidebb

szén nanocsövek és fragmentumok $KMnO_4$-os tisztítása során jól diszpergált nanocső mintát kaptunk, amely alkalmas lehet kompozitanyagok előállítására.

4. A golyósmalomban történő őrlést reaktív atmoszférában végezve funkcionalizált mintákhoz jutottunk. Infravörös spektroszkópiás és XPS mérésekkel kimutattuk, hogy NH_3-ban, Cl_2-ban, CO-ban, $COCl_2$-ben és CH_3SH-ban őrölve $–NH_2$, –Cl, –COCl, $–SCH_3$ funkciós csoportok jöttek létre. A funkcionalizált nanocsövek esetében az STM mérések igazolták, hogy a nanocső felületén nem egyedi funkciós csoportok, hanem funkciós csoport „szigetek” jönnek létre. Ennek következtében érthetjük meg azt, hogy két nanocső összekapcsolódása fix elágazásként valósul meg, azaz a nanocsövön lévő sok funkciós csoport sok kapcsolóágenssel, ami ismételten sok funkciós csoporttal kötődik a másik nanocsőhöz. Ennek jelentősége abban rejlik, hogy ilyen reakciósoron keresztül a kapcsolóágens nagyságának változtatásával szabályozni tudjuk a dielektrum nagyságát, amelynek jelenléte elengedhetetlen a nanocsövek nanoelektronikai alkalmazásában.

5. A nanocső szintézis módszereiből jól ismert átmenetifémeket impregnáltunk tisztított szén nanocsövekre, és az így kialakított rendszerekre CCVD-módszerrel növesztettünk új nanocsöveket és hoztunk létre az alkalmazott körülményektől függően különböző formájú elágazásokat.

6. A funkcionalizált szén nanocsövek felhasználásakor polimer/nanocső kompozitokat készítettünk, amelyekben vizsgáltuk a nanocső erősítő hatását. Azt tapasztaltuk, hogy egyes minták keménysége 45 %-kal, Young-modulusa 19 %-kal nőtt meg a referenciaként használt epoxipolimeréhez képest.

7. A szén nanocsöveket elsők között használtuk katalizátorként. Az előállított Pt/nanocső katalizátorok aktivitása meghaladta az amorf szén-, illetve grafithordozós, hasonló platinatartalmú katalizátorokét.

Az eredmények gyakorlati alkalmazása

Kutatásaink során olyan reakciókörülményeket dolgoztunk ki szén nanocsövek előállítására, amelyek használatával nagy mennyiségű (a bemért katalizátor tömegét

meghaladó), egyéb szénformákat elhanyagolható mennyiségben tartalmazó szén nanocső mintát lehet előállítani.

A mechanikai, kémiai, illetve a mechanokémiai funkcionalizálással a reakciókörülmények megfelelő megválasztásával közel egyenlő méretű, nagy mennyiségű funkciós csoportot tartalmazó nanocső mintákat lehet létrehozni, amelyek elősegíthetik a további felhasználásukat, például kompozitanyagokban.

Lépéseket tettünk abba az irányba is, hogy bebizonyítsuk, a szén nanocsövek katalizátorhordozóként is használhatók, és különleges tulajdonságaiknak köszönhetően a nanocsőhordozós katalizátorok aktivitása meghaladhatja más szénhordozós katalizátorokét.

Publikációs jegyzék

A doktori értekezés alapját képező közlemények

1. **Mechanical and chemical breaking of multiwalled carbon nanotubes**
K. Niesz, A. Siska, I. Vesselényi, K. Hernádi, D. Méhn, G. Galbács, Z. Kónya, I. Kiricsi, *Catalysis Today* **76**, 3-10 (2002)
impakt faktor: 2,146

2. **Large scale production of short functionalized carbon nanotubes**
Z. Kónya, I. Vesselényi, K. Niesz, Á. Kukovecz, A. Demortier, A. Fonseca, J. Delhalle, Z. Mekhalif, J. B.Nagy, A. Koós, Z. Osváth, A. Kocsonya, L. P. Biró, I. Kiricsi, *Chemical Physics Letters* **360** (5-6), 429-435 (2002)
impakt faktor: 2,526

3. **Modification of multiwalled carbon nanotubes by different breaking processes**
I. Vesselényi, A. Siska, D. Méhn, K. Niesz, Z. Kónya, J. B.Nagy, I. Kiricsi, *Journal de Physique IV* **12** (PR4), 107-112 (2002)
impakt faktor: 0,291

4. **End morphology of ball milled carbon nanotubes**
Z. Kónya, J. Zhu, K. Niesz, J. B.Nagy, I. Kiricsi, *Carbon*, közlésre elfogadva
impakt faktor (2002): 3,048

5. **Continuous Production and Characterisation of Polycarbonate-Carbon Nanotube Composites**
I. Kiricsi, Z. Kónya, K. Niesz, C.A. Bernardo, O.S. Carneiro, J.A. Covas, J.M. Maia, F.W.J. van Hattum, L.P. Biró, Z.E. Horváth, Polymer, közlésre benyújtva
impakt faktor (2002): 1,838

6. **Functional groups generated by mechanical and chemical breaking of multiwalled carbon naotubes**
K. Niesz, J. B.Nagy, A. Fonseca, I. Willems, Z. Kónya, I. Vesselényi, G. Bister, I. Kiricsi, *AIP Conference Proceedings* **591**, 345-348 (2001)

7. **Gram scale production of singlewall carbon nanotubes by catalytic decomposition of hydrocarbons**
G. Bister, K. Niesz, Z. Kónya, Ch. Bossout, J.-P Pirard, J.-F. Colomer, G. Van Tendeloo, A. Fonseca, J. B.Nagy, *AIP Conference Proceedings* **591**, 195-198 (2001)

8. **Large Scale Synthesis of Carbon Nanotubes and Their Composite Materials**
J. B.Nagy, A. Fonseca, N. Pierard, I. Willems, G. Bister, C. Pirlot, J. Delhalle, Z. Mekhalif, K. Niesz, Ch. Bossuot, J.-P. Pirard, L. P. Biró, Z. Kónya, J.-F. Colomer, G. Van Tendeloo, I. Kiricsi, *AIP Conference Proceedings* **591**, 483-488 (2001)

9. **Mechano-chemical functionalization of carbon nanotubes**
K. Niesz, Z. Kónya, I. Vesselényi, A. Fonseca, J. B.Nagy, I. Kiricsi, *AIP Conference Proceedings* **633**, 82-85 (2002)

10. **Mechanical cut of carbon nanotubes**
K. Niesz, Z. Kónya, I. Vesselényi, A. Fonseca, J. B.Nagy, I. Kiricsi, *AIP Conference Proceedings* **633**, 100-102 (2002)

11. **STM investigation of carbon nanotubes completely covered with 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, *SPIE Conference Proceedings* **5118**, 565-570 (2003)

12. **Synthesis Procedures for Production of Carbon Nanotube Junctions**
I. Kiricsi, Z. Kónya, K. Niesz, A. A. Koós, L. P. Biró, *SPIE Conference Proceedings* **5118**, 280-287 (2003)

13. **Synthesis Procedures for Junction Production of Carbon Nanotubes**
K. Niesz, Z. Kónya, A. A. Koós, L. P. Biró, I. Kiricsi, *AIP Conference Proceedings*, közlésre elfogadva

Az értekezéshez kapcsolódó előadások, poszterek

1. **Functional groups generated by mechanical and chemical breaking of multiwalled carbon nanotubes**
1st NANOCOMP meeting, Kirchberg, 05-06/03/2001, előadás

2. **Ball-milling induced functionalization of carbon nanotubes**
2nd NANOCOMP meeting, Zaragoza, 10-12/09/2001, előadás

3. **Functionalization of nanotubes and further applications**
3rd NANOCOMP meeting, Namur, 27/02-01/03/2002, előadás

4. **Functionalization of multiwall carbon nanotubes**
4th NANOCOMP meeting, Nice, 09-11/10/2002, előadás

5. **Chemical linkage of individual nanotubes**
5th NANOCOMP meeting, Szeged, 05-07/03/2003, előadás

6. **Large Scale Synthesis of Carbon Nanotubes and Their Composite Materials**
J. B.Nagy, A. Fonseca, N. Pierard, I. Willems, G. Bister, C. Pirlot, J. Delhalle, Z. Mekhalif, K. Niesz, Ch. Bossuot, J.-P. Pirard, L. P. Biró, Z. Kónya, J.-F. Colomer, G. Van Tendeloo, I. Kiricsi, XV. International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials, Kirchberg, 03-10/03/2001, előadás

7. **Synthesis Procedures for Production of Carbon Nanotube Junctions**
I. Kiricsi, Z. Kónya, K. Niesz, A. A. Koós, L. P. Biró, SPIE-Microtechnologies for the New Millenium, Maspalomas, 19-21/05/2003, előadás

8. **Functional groups generated by mechanical and chemical breaking of multiwalled carbon naotubes**
K. Niesz, J. B.Nagy, A. Fonseca, I. Willems, Z. Kónya, I. Vesselényi, G. Bister, I. Kiricsi, XV. International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials, Kirchberg, 03-10/03/2001, poszter

9. **Gram scale production of singlewall carbon nanotubes by catalytic decomposition of hydrocarbons**
G. Bister, K. Niesz, Z. Kónya, Ch. Bossout, J.-P Pirard, J.-F. Colomer, G. Van Tendeloo, A. Fonseca, J. B.Nagy, XV. International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials, Kirchberg, 03-10/03/2001, poszter

10. **Large Scale Synthesis of Carbon Nanotubes and Their Composite Materials**
J. B.Nagy, A. Fonseca, N. Pierard, I. Willems, G. Bister, C. Pirlot, J. Delhalle, Z. Mekhalif, K. Niesz, Ch. Bossuot, J.-P. Pirard, L. P. Biró, Z. Kónya, J.-F. Colomer, G. Van Tendeloo, I. Kiricsi, XV. International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials, Kirchberg, 03-10/03/2001, poszter

11. **Modification of multiwalled carbon nanotubes by different breaking processes**
I. Vesselényi, A. Siska, D. Méhn, K. Niesz, Z. Kónya, J. B.Nagy, I. Kiricsi, 13th European Conference on Chemical Vapor Deposition, Athens, 26-31/08/2001, poszter

12. **Mechano-chemical functionalization of carbon nanotubes**
K. Niesz, Z. Kónya, I. Vesselényi, A. Fonseca, J. B.Nagy, I. Kiricsi, XVI. International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials, Kirchberg, 02-09/03/2002, poszter

13. **Mechanical cut of carbon nanotubes**
K. Niesz, Z. Kónya, I. Vesselényi, A. Fonseca, J. B.Nagy, I. Kiricsi, XVI. International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials, Kirchberg, 02-09/03/2002, poszter

14. **STM investigation of carbon nanotubes completely covered with 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, SPIE-Microtechnologies for the New Millenium, Maspalomas, 19-21/05/2003, poszter

15. **Synthesis Procedures for Junction Production of Carbon Nanotubes**
K. Niesz, Z. Kónya, A. A. Koós, L. P. Biró, I. Kiricsi, XVII. International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials, Kirchberg, 08-15/03/2003, poszter

16. **Single and multi junctions from carbon**
I. Kiricsi, Z. Kónya, K. Niesz, S. Bottka, CNTNET03, Cambridge, 27-28/03/2003, poszter

Egyéb közlemények, konferenciák

1. **Production of carbon nanotubes on different metal supported catalysts**
I. Vesselényi, K. Niesz, A. Siska, Z. Kónya, K. Hernádi, J. B.Nagy, I. Kiricsi, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* **74** (2), 329-336 (2001)
impakt faktor: 0,475

2. **Modifying the acidic properties of PtZSM-5 and PtY zeolites by appropriately varying reduction methods**
A. Tamási, K. Niesz, I. Pálinkó, L. Guczi, I. Kiricsi, *Studies in Surface Science and Catalysis* **142,** 1801-1808 (2002)
impakt faktor: 3,468

3. **Comparative study of catalysts containing transition metals in production of carbon nanotubes**
I. Vesselényi, K. Niesz, Z. Kónya, J. B.Nagy, I. Kiricsi, *AIP Conference Proceedings* **633**, 190-193 (2002)

Összesített impakt faktor: 13,792

Társszerzői lemondó nyilatkozat

Alulírott nyilatkozom, hogy a jelölt téziseit ismerem, a tézisekben foglalt tudományos eredményeket tudományos fokozat megszerzéséhez nem használtam fel, s tudomásul veszem, hogy azokat ilyen célból a jövőben sem használhatom fel.

Dr. Kiricsi Imre .....

Dr. Kónya Zoltán .....

Dr. Biró László Péter .....

Dr. Hernádi Klára .....

Dr. Kukovecz Ákos .....

Dr. Galbács Gábor .....

Dr. Siska Andrea .....

Dr. Horváth Zsolt Endre .....

Dr. Bottka Sándor .....

Kocsonya András .....

Vesselényi István .....

Osváth Zoltán .....

Koós Antal Adolf .....

Tapasztó Levente .....

Szeged, 2003.07.09.

Társszerzői lemondó nyilatkozat

Alulírott nyilatkozom, hogy a jelölt téziseit ismerem, a tézisekben foglalt tudományos eredményeket tudományos fokozat megszerzéséhez nem használtam fel, s tudomásul veszem, hogy azokat ilyen célból a jövőben sem használhatom fel.

I state that I know the thesis of the candidate. I have not used his results for obtaining any academic degree and I also will not use them in the future.

Prof. B.Nagy János .....

Dr. Antonio Fonseca .....

Aline Demortier .....

Prof. Joseph Delhalle .....

Prof. Zineb Mekhalif .....

Dr. Méhn Dóra .....

Szeged, 2003.08.11.

Kémia a szén nanocsövekkel

Ph.D. értekezés tézisei

Niesz Krisztián

Témavezetők:

Dr. Kiricsi Imre
tanszékvezető egyetemi tanár
Dr. Kónya Zoltán
adjunktus

Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék

Szegedi Tudományegyetem

Szeged

2003