

SZÉN NANOCSSÖVEK KÜLÖNBÖZŐ DIMENZIONALITÁSSAL – SZINTÉZISTŐL A FELHASZNÁLÁSIG

Doktori (Ph.D) értekezés tézisei

Puskás Róbert

Témavezető:

Dr. Kónya Zoltán

tanszékvezető egyetemi tanár



Kémia Doktori Iskola

Szegedi Tudományegyetem Természettudományi és Informatikai Kar

Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék

SZEGED

2015

1. Előzmények és célkitűzések

Napjaink egyik tudományos húzóágazata a nanotechnológia, mely létezésének néhány évtizede alatt igen sok, a hétköznapi életben is széleskörben kiaknázott eredményeket produkált. Ilyen területek pl. a számítástechnikai ipar, közlekedés, tisztítószer gyártása, sportfelszerelések gyártása, stb.

A kémiai katalízis területén is rengeteg erőfeszítést tettek a nanotechnológia által nyújtott lehetőségek kiaknázására minél jobb stabilitású és magasabb szelektivitású katalizátorok létrehozására. A nanoméretű, nulladimenziós részecskék ugyanis a tömbi fázistól eltérő tulajdonságokkal rendelkeznek köszönhetően az atomok magas felszíntérfogat arányának, instabilan koordinált atomoknak és nanorészecske-hordozó kölcsönhatásának. A részecske-hordozó kölcsönhatás nagyban függ a részecske elhelyezkedésétől a hordozón, valamint a hordozó felületén található egyéb anyagok, mint nyomnyi mennyiségű elemek, funkciócsoportok és szennyezők jelenlététől.

A korábbi évtizedekben több próbálkozás született a nanoanyagok előnyös tulajdonságainak makroszkópos méretekbe történő átültetésére, amit legtöbbször kompozitok létrehozásával értek el. Ezen megoldások azonban nem képesek teljes mértékben kiaknázni a nanoanyagok nyújtotta lehetőségeket, hiszen csak a tömbi fázisok tulajdonságainak följavítása lehetséges így, a nanoanyagok előnyös tulajdonságainak maradéktalan kiaknázása azonban nem. Az utóbbi években ezért egyre több olyan kutatás jelent meg, ahol tisztán nanoanyagokból hoznak létre tömbi fázisokat, ugyanis az ilyen anyagok potenciálisan képesek a nanoanyagoknál már megismert előnyös tulajdonságokat tömbi fázisba is átörökíteni, így egyesítve azokat a makroszkópos anyagok kezelhetőségének egyszerűségével.

Az SZTE Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszéken már számos kutatás irányult pórusos anyagok, 0D és 1D nanoszerkezetek előállítására, karakterizálására illetve felhasználására, így lehetőség nyílt a meglévő tudásra alapozva új típusú szénszerkezetek előállítására, illetve azok számos módon történő módosítására.

Munkám célja így ezen területek tudásanyagának bővítése volt az alábbi módokon:

1. Amorf szénszerkezetek fajlagos felületének illetve összpórustérfogatának tág határok közötti szabályozásának megvalósítása.

2. Az amorf szénszerkezetek nemesfém nanorészecskékkel illetve nyomnyi mennyiségű „szennyezőkkel” történő módosítása több különböző módszerrel. A hordozott nanorészecskék katalitikus hidrogénezési modell reakcióban történő vizsgálata.

3. Szénnanocsövek különböző funkcionálizálási idejéből adódó, a szén szerkezetére és a hordozott fémes, illetve oxid nanorészecskék formálódására gyakorolt hatásainak feltárása.

4. Szénnanocsövek szintézise és funkcionálizálása következtében létrejövő felületi struktúrák hatásainak pontosabb megértése.

5. Tisztán szénnanocsövekből előállított önhordó háromdimenziós struktúrák előállítása, ahol az előállítás nem akadályozza a nanocsövek széles körű módosítását.

2. Kísérleti rész

A kísérletek alapjául szolgáló többfalú szénnanocsöveket (MWCNT) az Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszéken is régóta alkalmazott katalitikus kémiai gőzleválasztásos (CCVD) technikával állítottuk elő alumínium-oxidon hordozott vas-kobalt katalizátoron. A nanocsövek Soxhlet-extraktorban tisztított, salétromsavval funkcionalizált, illetve Pd nanorészecskékkel módosított változatát is elkészítettük.

A nagy fajlagos felülettel rendelkező mezopórusos amorf szénstruktúrákat a kémiai gőzinfiltrációs (CVI) módszerrel állítottuk elő szilícium-dioxid templát segítségével. A szilika templát eltávolítása hidrogén-fluorid vagy tömény nátrium-hidroxid oldat segítségével történt. Mind a szénnanocsöveket, mind a mezopórusos szénstruktúrákat a széles körben alkalmazott nedves impregnációs módszerrel palládium és palládium oxid nanorészecskékkel módosítottuk.

A szénnanocsövek, amorf szénstruktúrák illetve hordozott nanorészecskék fizikai paramétereit, úgy mint átlagos átmérőit, diszperzitását, hosszát, szerkezetét transzmissziós elektronmikroszkópiával (TEM) vizsgáltuk meg. A hordozott nanorészecskék, illetve szénszerkezetek kristálytani tulajdonságait, egyes esetekben

kristályméretét Röntgen pordiffrakcióval (XRD) és/vagy elektron diffrakcióval (ED) határoztuk meg. Az szénminták fajlagos felületét, pórusméret eloszlását és összpórustérfogatát nitrogén adszorpciós-deszorpciós analízissel, míg termikus stabilitását termogravimetriás (TG) módszerrel állapítottuk meg. A nanorészecskékkel módosított szénszerkezetekben a fém koncentrációját energiadiszipatív Röntgen spektrofotometriával (EDS) határoztuk meg. Az előállított anyagokat továbbá katalitikus teszteknek vetettük alá folytonos átfolyású reaktorban, ahol a termék és kiindulási anyag arányát gázkromatográfiával (GC) követtük nyomon.

A háromdimenziós szénnanocső-szerkezetek előállítására a tanszékünkön kidolgozott centrifugálásos módszert alkalmaztuk. A módszer segítségével különféle méretű és alakú tárgyak állíthatók elő egyéb anyagok hozzáadása és utókezelések nélkül. A szénnanocsővekből készített háromdimenziós anyagok mechanikai tulajdonságait dinamikus mechanikai analízissel (DMA) illetve egy egyszerű rugalmassági vizsgálattal állapítottuk meg, míg hőstabilitását termogravimetriás módszerrel határoztuk meg.

3. Új tudományos eredmények

T.1. Pd/CMH rendszerek szintézise és ciklohexén hidrogénező aktivitásának vizsgálata

1.1 Magas hő- és mechanikai stabilitású, kimagaslóan nagy fajlagos felületű és összpórustérfogatú amorf szénszerkezeteket állítottunk elő kemény templát módszerrel különböző szemcseátmérőjű mezopórusos szilika templátok segítségével. Kimutattuk, hogy a templát vagy templátkeverék megfelelő megválasztásával a kapott szénszerkezet fajlagos felülete és összpórustérfogata tág határok között szabadon és egyszerűen változtatható az egyéb módszereknél tapasztalható hátrányok nélkül.

1.2 A mezopórusos szénszerkezetek Pd nanorészecskékkel történő módosítását elvégeztük a jól ismert nedves impregnációs és az általunk kifejlesztett Pd-szol módszerekkel egyaránt. Az elkészített minták vizsgálata során kiderítettük, hogy míg a Pd-szol módszerrel felvitt részecskék átmérője függött a karbonizálási hőmérséklettől, addig a nedves impregnálással készített minták esetén ilyen összefüggést nem lehetett találni. A szilika templát eltávolítására használt módszerek nem voltak jelentős hatással a részecskék méretére.

1.3 Az előállított minták ciklohexén hidrogénezési modellreakcióban történő vizsgálatát is elvégeztük, ahol a Pd-szol módszerrel készített katalizátorok mutatkoztak a legkevésbé aktívnak. Ez a szintézis során létrejövő, a nanorészecskéket is beburkoló amorf szénrétegnek köszönhető. Az e mintákon tapasztalható alacsony, de jól detektálható konverzió bizonyítja, hogy a szénréteg nem szigeteli el teljesen a nanorészecskéket, azonban jelentős diffúziós gátként funkcionál. A nedves impregnációs módszerrel előállított minták esetén a NaOH-al történő templát eltávolítás hatására kimagasló konverziós értékeket kaptunk, amit a kezelés során létrejövő hidroxid csoportok illetve a nyomnyi mennyiségben megmaradó Na promóciós hatásának tulajdonítunk.

T.2. Szén nanocsövek salétromsavas oxidálással és palládiummal történő módosítása és vizsgálata.

2.1 Többfalú szén nanocsövek szisztematikus oxidálását elvégezve kimutattuk, hogy a nanorészecskék mérete szorosán követi a Raman G/D arányokat függetlenül attól hogy palládium oxid vagy fém palládium nanorészecskékről van szó. Ez arra enged következtetni, hogy a megváltozott nanocsőfelületek ugyanolyan hatással vannak a részecskeformálódásra, függetlenül azok eltérő elektronikai tulajdonságaiktól. Sikerült továbbá arra is fényt deríteni, hogy az elsődlegesen formálódó nanorészecskék több kisebb kristályból épülnek fel, melyek a későbbi katalitikus vizsgálatok előtt elvégzett aktiválás során egy összefüggő kristállyá szinterelődnek.

2.2 A szisztematikus nanocsőoxidálást és palládiummal történő módosítást Soxhlet-extraktorban végzett acetonos mosással kiegészítve is elvégeztük. Kimutattuk, hogy a nanocsövek szintézise után megmaradó szennyezések negatívan befolyásolják a fajlagos felületet, valamint az elérhető legkisebb nanorészecske méretet. A funkcionálizálás során keletkező széntörmelék szintén jelentősen befolyásolja a fajlagos felületet, ám a hordozott nanorészecskék méretére nincs hatással. A szintén funkcionálizálás során keletkező funkciós csoportok sem a fajlagos felületet, sem a nanorészecskék méretét nem befolyásolják. Raman spektroszkópiás vizsgálatok során továbbá megállapítottuk, hogy a grafitos szerkezetű szénhez tartozó G, illetve hibahelyekhez rendelhető D csúcsokból számolt G/D arányt az oxidációs törmelékkel szemben sem a funkciós csoportok, sem a szintézisből megmaradt szennyezések nem befolyásolják érdemben.

2.3 A palládium nanorészecskékkel módosított szén nanocső sorozatok ciklohexén hidrogénezéses modellreakcióban történő vizsgálatát is elvégeztük. Kimutattuk, hogy a szintézis után megmaradó szennyezések valamint az oxidáció során keletkező funkciós csoportok előnyösen befolyásolják a konverziót, míg az oxidáció során keletkező törmelékek ezzel ellentétben gátolják azt. A nanocsövek oxidáció során bekövetkező darabolódásából adódó diffúziós ellenállás csökkenése képes ellensúlyozni az oxidációs törmelék gátló hatását, ami különösen előnyös a nanocsövek belső falán elhelyezkedő részecskék szempontjából.

T.3. Kívánt méretű és formájú, nem kompozit alapú háromdimenziós szénnanocső testek alacsony hőmérsékletű előállítás.

3.1 Sikeresen kidolgoztunk egy egyszerű eljárást tisztán szénnanocsövekből történő 3D testek előállítására. A módszer lehetővé teszi testek létrehozását különböző módon módosított nanocsövekből, hiszen magának a testnek a létrehozása a különféle módosításokat követően is elvégezhető. Mivel nincs szükség magas hőmérsékletű kezelésekre, így akár kevésbé stabil csoportokkal módosított csövek is használhatóvá válnak.

3.2. Ezen újfajta metódussal készített nanocsőtömbök mechanikai tulajdonságait megvizsgálva kiderítettük, hogy az anyag merevsége függ az adszorbeált víz mennyiségétől. Az anyag ugyancsak képes levegőből 2,5 m/m% vizet felvenni, ami már elegendő a mechanikai tulajdonságok megváltoztatásához. Egyszerű rugalmassági vizsgálatok során továbbá kiderült, hogy a nanocsőtömbök több energiát nyelnek el a rugalmas alakváltozás hatására mint az összehasonlítás alapját képező alumínium darab, amit az alakváltozás során bekövetkező nanocsövek közötti súrlódásnak tudunk be.

4. Doktori értekezés alapját képző közlemények

1. A Novel Catalyst Type Containing Noble Metal Nanoparticles Supported on Mesoporous Carbon: Synthesis, Characterization and Catalytic Properties

E. Horváth, **R. Puskás**, R. Rémiás, M. Mohl, Á. Kukovecz, Z. Kónya, I. Kiricsi
Topics in Catalysis, 2009; 52 (9), 1242-1250

DOI:10.1007/s11244-009-9277-2

IF₂₀₀₉: 2,38

2. Adsorption of C6 hydrocarbon rings on mesoporous catalyst supports

R. Rémiás, A. Sápi, **R. Puskás**, Á. Kukovecz, Z. Kónya, I. Kiricsi
Chemical Physics Letters, 2009; 482 (4-6), 296-301

DOI: 10.1016/j.cplett.2009.10.016

IF₂₀₀₉: 2,29

3. Low-temperature growth of multi-walled carbon nanotubes by thermal CVD

N. Halonen, A. Sapi, L. Nagy, **R. Puskas**, A.R. Leino, J. Maklin, J. Kukkola, G. Toth, M.C. Wu, H.C. Liao, W.F. Su, A. Shchukarev, J.P. Mikkola, A. Kukovecz, Z. Konya, K. Kordas

Physica Status Solidi (b), 2011; 248 (11), 2500-2503

DOI: 10.1002/pssb.201100137

IF₂₀₁₁: 1,32

4. Comparison of Nanoscaled Palladium Catalysts Supported on Various Carbon Allotropes

R. Puskás, A. Sápi, A. Kukovecz, Z. Kónya

Topics in Catalysis 2012; 55(11-13), 865-872

DOI: 10.1007/s11244-012-9861-8

IF₂₀₁₂: 2,61

5. Effects of carbon nanotube functionalization on the agglomeration and sintering of supported Pd nanoparticles

R. Puskás, Á. Kukovecz, Z. Kónya

Adsorption, 2013; 19 (2-4), 501-508

DOI: 10.1007/s10450-013-9472-0

IF₂₀₁₃: 1,74

- 6. Mesoporous carbon supported Pd nanoparticles with high specific surface area for cyclohexene hydrogenation; Outstanding catalytic activity of NaOH treated catalysts**

R. Puskás, T. Varga, A. Grósz, A. Sápi, A. Oszkó, Á. Kukovecz, Z. Kónya
Benyújtva, elbírálás alatt

- 7. On the role of post-CCVD synthetic impurities, functional groups and functionalization-based oxidation debris on carbon nanotubes**

R. Puskás, A. Sápi, Á. Kukovecz, Z. Kónya
Benyújtva, elbírálás alatt

5. Előadások, poszterek, konferencia részvételek

- 1. Synthesis and characterisation of large pore volume mesoporous carbon**

E. Horváth, **R. Puskás**, M. Mohl, Á. Kukovecz, Z. Kónya, I. Kiricsi
Carbon for Energy Storage and Environment Protection, Krakow, Poland 2007
(poszter)

- 2. Synthesis and characterization of noble metal nanoparticles supported in the ordered pore system of mesoporous carbon**

E. Horváth, **R. Puskás**, R. Rémiás, Z. Kónya, I. Kiricsi
IX. Pannonian International Symposium on Catalysis, Strbske pleso, Slovakia, 2008 (poszter)

- 3. Different carbon allotrope supported metal nanoparticles in catalysis**

R. Puskás, Á. Kukovecz, Z. Kónya
Magyar Mikroszkópos Társaság, Siófok, 2011. évi konferenciája (előadás)

- 4. Carbon nanotube functionalization and its effects on agglomeration and sintering of Pd nanoparticles**

R. Puskás, Á. Kukovecz, Z. Kónya
VIII. Symposium on Effects of Surface Heterogeneity in Adsorption and Catalysis, Kraków, Poland, 2012 (előadás)

- 5. The effect of surface defects and functional groups on the sintering and agglomeration of Pd nanoparticles**

R. Puskás, Á. Kukovecz, Z. Kónya

- V. Szeged International Workshop on Advances in Nanoscience, Szeged, Hungary, 2012 (poszter)*
- 6. A systematic study of carbon nanotube functionalization and purification on catalytic activity and surface properties**
R. Puskás, Á. Kukovecz, Z. Kónya
Magyar Mikroszkópos Társaság, Siófok, 2014. évi konferenciája (előadás)
 - 7. A systematic study of carbon nanotube functionalization and purification on catalytic activity and surface properties**
R. Puskás, Á. Kukovecz, Z. Kónya
MTA Környezeti Kémiai Munkabizottság 3. Környezatkémiai Szimpóziuma, Lajosmizse, 2014 (előadás)
 - 8. Formation and characterization of gold nanoparticles on titanate nanotubes and nanowires**
P. Pusztai, **R. Puskás**, L. Nagy, E. Varga, A. Erdőhelyi, Á. Kukovecz, Z. Kónya, J. Kiss
Joint Vacuum Conference, 2014. Wien, Austria (előadás)
 - 9. Nanokompozitok vizsgálati lehetőségei**
R. Puskás, Á. Kukovecz, Z. Kónya
MTA SZAB Kémiai Szakbizottság Anyagtudományi Munkabizottság és a TÁMOP-4.2.2.C-12/1/KONV-2012-0012 közös rendezvénye: Nanokompozitok: alapkutatástól az ipari alkalmazásokig, Szeged, 2014 (előadás)

6. Egyéb közlemények

- 1. In situ synthesis of catalytic metal nanoparticle-PDMS membranes by thermal decomposition process**
A. Goyal, M. Mohl, A. Kumar, **R. Puskas**, A. Kukovecz, Z. Konya, I. Kiricsi, P.M. Ajayan
Composites Science and Technology, 2010; 71 (2), 129-133
DOI: 10.1016/j.compscitech.2010.10.010
IF₂₀₁₀: 2,86

2. Effect of planetary ball milling process parameters on the nitrogen adsorption properties of multiwall carbon nanotubes

I.Z. Papp, G. Kozma, **R. Puskás**, T. Simon, Z. Kónya, Á. Kukovecz

Adsorption, 2013; 19 (2-4), 687-694

DOI: 10.1007/s10450-013-9493-8

IF₂₀₁₃: 1,74

3. Palladium Nanoparticle–Graphene Catalysts for Asymmetric Hydrogenation

K. Szóri, **R. Puskás**, Gy. Szöllösi, I. Bertóti, J. Szépvölgyi, M. Bartók

Catalysis Letters, 2013; 143 (6), 539-546

DOI: 10.1007/s10562-013-1006-6

IF₂₀₁₃: 2,29

4. Synthesis and characterization of polyvinyl alcohol based multiwalled carbon nanotube nanocomposites

E.Y. Malikov, M.B. Muradov, O.H. Akperov, G.M. Eyvazova, **R. Puskás**, D. Madarász, L. Nagy, Á. Kukovecz, Z. Kónya

Physica E Low-dimensional Systems and Nanostructures, 2014; 61, 129–134.

DOI: 10.1016/j.physe.2014.03.026

IF₂₀₁₄: 1,86

5. Influence of gold additives on the stability and phase transformation of titanate nanostructures

P Pusztai, **R Puskás**, E Varga, A Erdőhelyi, A Kukovecz, Z Kónya, J Kiss

Physical Chemistry Chemical Physics, 2014; 16 (48), 26786-26797

DOI: 10.1039/c4cp04084h

IF₂₀₁₄: 4,20

6. Microphysical properties of carbonaceous aerosol particles generated by laser ablation of a graphite target

T. Ajtai, N. Utry, M. Pintér, G. Kiss-Albert, **R. Puskás**, Cs. Tápai, G. Kecskeméti, T. Smausz, B. Hopp, Z. Bozóki, Z. Kónya, G. Szabó

Atmospheric Measurement Techniques, 2015; 8 (3),1207-1215

DOI: 10.5194/amt-8-1207-2015

IF₂₀₁₄: 3,21

- 7. Synthesis and characterization of CdS nanoparticle based multiwall carbon nanotube–maleic anhydride–1-octene nanocomposites**
E.Y. Malikov, M.C. Altay, M.B. Muradov, O.H. Akperov, G.M. Eyvazova, **R. Puskás**, D. Madarász, Á. Kukovecz, Z. Kónya
Physica E Low-dimensional Systems and Nanostructures, 2015; 69, 212-218
DOI: 10.1016/j.physe.2015.01.040
IF₂₀₁₄: 1,86
- 8. Synthesis of tungsten carbide and tungsten disulfide on vertically aligned multi-walled carbon nanotube forests and its application as non-Pt electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction**
J.F. Lin, O. Pitkänen, J. Mäklin, **R. Puskás**, A. Kukovecz, A. Dombovari, G. Toth, K. Kordas
Journal of Materials Chemistry A, 2015; 3, 14609-14616
DOI: 10.1039/C5TA02908B
IF₂₀₁₄: 7,44
- 9. Propionic Acid Produced by Propionibacterium acnes Strains Contributes to Their Pathogenicity.**
G. Tax, E. Urbán, Zs. Palotás, **R. Puskás**, Z. Kónya, T. Bíró, L. Kemény, K. Szabó
Acta Dermato-Venereologica 2015;
DOI: 10.2340/00015555-2154
IF₂₀₁₄: 4,24
- 10. Facile synthesis of CuS nanoparticles deposited on polymer nanocomposite foam and their effects on microstructural and optical properties**
M.C. Altay, E.Y. Malikov, G.M. Eyvazova, M.B. Muradov, O.H. Akperov, **R. Puskás**, D. Madarász, Z. Kónya, Á. Kukovecz
European Polymer Journal, 2015; 68, 47-56
DOI:10.1016/j.eurpolymj.2015.04.036
IF₂₀₁₄: 3,24

Összes referált közlemény: 17

Összesített impact factor: 43,18

Összes idegen hivatkozás: 57

ebből az értekezéshez kapcsolódik: 7

ebből az értekezéshez kapcsolódik: 10,34

ebből az értekezéshez kapcsolódik: 19

Társszerzői lemondó nyilatkozat

A Novel Catalyst Type Containing Noble Metal Nanoparticles Supported on Mesoporous Carbon: Synthesis, Characterization and Catalytic Properties

E. Horváth, **R. Puskás**, R. Rémiás, M. Mohl, Á. Kukovecz, Z. Kónya, I. Kiricsi

Topics in Catalysis, 2009; 52 (9), 1242-1250

DOI:10.1007/s11244-009-9277-2

IF₂₀₀₉: 2.38

Alulírott nyilatkozom, hogy a jelölt publikációhoz kapcsolódó tézisét (1.1) ismerem, a tézisekben foglalt tudományos eredményeket tudományos fokozatszerzés megszerzéséhez nem használtam fel, s tudomásul veszem, hogy azokat ilyen célból a jövőben sem használhatom fel.



Dr. Rémiás Róbert