

Szén nanocsövek szintézise mezopórusos szilikátokban

Ph. D. értekezés

Urbán Mónika

**Témavezetők:
Dr. Kiricsi Imre
Dr. Kónya Zoltán
Dr. Méhn Dóra**

**Szegedi Tudományegyetem
Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék
Szeged
2005**

Tartalomjegyzék

<u>1. Bevezetés</u>	3
<u>2. Irodalmi áttekintés</u>	5
<u>2.1. A szén nanocsövek</u>	5
<u>2.1.1. A szén nanocsövek szerkezete</u>	5
<u>2.1.2. Szén nanocsövek szintézise</u>	7
<u>2.1.2.1. Nem templát-, ún. klasszikus-módszerek</u>	7
<u>2.1.2.2. Templát-módszer</u>	13
<u>2.1.2.3. Különleges szén nanocső szintézisek</u>	16
<u>2.1.3. Szén nanocsövek növekedésének mechanizmusa</u>	17
<u>2.1.4. Szén nanocsövek tisztítása</u>	19
<u>2.1.5. Szén nanocsövek alkalmazásai</u>	19
<u>2.2. Pórusos szilárd anyagok</u>	22
<u>2.2.1. Rendezett mezopórusos anyagok</u>	22
<u>2.2.1.1. Az MCM-41 és MCM-48</u>	23
<u>2.2.1.2. HMS (Hexagonal Mesoporous Silica) és MSU (Michigan State University Material)</u>	29
<u>2.2.1.3. Az SBA-15</u>	30
<u>2.2.1.4. FSM-típusú anyagok (Folded Sheet Materials)</u>	30
<u>2.2.1.5. Helyettesítő elemet tartalmazó MTS típusú anyagok</u>	31
<u>3. Célkitűzések</u>	34
<u>4. Kísérleti rész</u>	36
<u>4.1. Felhasznált anyagok</u>	36
<u>4.1.1. Szintézishez használt anyagok</u>	36
<u>4.1.2. Külső szénforrásként a szén nanocsövek előállításához használt anyagok</u>	36
<u>4.1.3. A minták tisztításához használt anyagok</u>	36
<u>4.2. Mezopórusos szilikátok előállítása</u>	37
<u>4.2.1. Idegen elemet nem tartalmazó anyagok előállítása</u>	37
<u>4.2.1.1. Si-MCM-41 minták szintézise (AS-Si-MCM-41)</u>	37
<u>4.2.1.2. Tágitott Si-MCM-41 minták szintézise (AS-EX-Si-MCM-41)</u>	37
<u>4.2.1.3. Gömb alakú Si-MCM-41 szintézise (AS-Si-MCM-41 (S))</u>	38
<u>4.2.1.4. Si-MCM-48 szintézise (AS-Si-MCM-48)</u>	38
<u>4.2.1.5. Si-SBA-15 szintézise (AS- Si-SBA-15)</u>	38
<u>4.2.2. Idegen elemet tartalmazó anyagok előállítása</u>	39
<u>4.2.2.1. Izomorf szubsztituált, vasat tartalmazó MCM-41 szintézise (AS-Fe,Si-MCM-41))</u>	39
<u>4.2.2.2. Izomorf szubsztituált, vastartalmú gömb MCM-41 előállítása (AS-Fe,Si-MCM-41 (S))</u>	39
<u>4.2.2.3. Vas-acetáttal impregnált Si-MCM-41 (nem gömb és gömb alakú) előállítása (Fe/Si-MCM-41, illetve Fe/Si-MCM-41 (S))</u>	39
<u>4.2.2.4. Izomorf szubsztituált, alumíniumot tartalmazó MCM-41 szintézise (AS-Al,SiMCM-41)</u>	40
<u>4.2.2.5. Izomorf szubsztituált, titánt tartalmazó MCM-41 szintézise (AS-Ti,SiMCM-41)</u>	40
<u>4.3. A templátmolekulák eltávolítása</u>	40
<u>4.4. Divinil-benzol (DVB) polimerizáció</u>	41
<u>4.5. Szén nanocsövek előállítása</u>	41

4.5.1. Szén nanocsövek szintézise templátmolekulákból, illetve DVB-ből (grafitizálás)	41
4.5.2. Szén nanocsövek előállítása CCVD-vel	41
4.5.3. A minták tisztítása	42
4.6. Vizsgálati módszerek	42
4.6.1. Röntgendiffraktometria (XRD)	42
4.6.2. Fajlagos felület és pórusméret-eloszlás meghatározása (BET)	43
4.6.3. Transzmissziós elektronmikroszkópos vizsgálatok (TEM és HRTEM)	43
4.6.4. Termogravimetriás analízis (TG)	43
4.6.5. Infravörös spektroszkópia (IR)	43
4.6.6. NMR spektroszkópia	44
5. Eredmények és értékelésük	45
5.1. Mezopórusos szilikátok előállítása. Szén nanocső szintézis mezopórusos szilikátokban átmenetifém centrumok jelenléte nélkül.	45
5.1.1. Szén nanocső szintézis a templátmolekulákból	46
5.1.1.1. Röntgendiffraktometriás vizsgálatok az anyagok rendezettségének tanulmányozására	46
5.1.1.2. Termogravimetriás mérések az anyagok termikus viselkedésének tanulmányozására	49
5.1.1.3. Nitrogén adszorpciós vizsgálatok az anyagok pórusainak tanulmányozására	50
5.1.1.4. NMR spektroszkópia	54
5.1.1.5. Transzmissziós elektronmikroszkópiás vizsgálatok az anyagok morfológiai elemzésére	55
5.1.2. Szén nanocső előállítása pórusokba juttatott divinil-benzolból	60
5.1.2.1. Transzmissziós elektronmikroszkópiás vizsgálatok az anyagok morfológiai elemzésére	61
5.2. Idegen elemet tartalmazó MCM-41 anyagok előállítása. Szén nanocső szintézis idegen elemet tartalmazó MCM-41 anyagokkal.	63
5.2.2. Szén nanocső szintézis a templát grafitizálásával Al,Si-MCM-41 szilikátban.	65
5.2.1. Szén nanocső szintézis a templát grafitizálásával Ti,Si-MCM-41 szilikátban.	68
5.2.3. Szén nanocső szintézis Fe-tartalmú Si-MCM-41 mintákkal.	70
5.2.3.1. Szén nanocső előállítása a templát grafitizálásával	70
5.2.3.2. Szén nanocső előállítása CCVD-vel	79
6. Összefoglalás	83
7. Summary	86
8. Irodalomjegyzék	89

1. Bevezetés

A nanométeres mérettartományba eső anyagok iránti rendkívüli érdeklődés csupán az elmúlt néhány évtizedre tekint vissza. Rájöttek arra, hogy az addig ismert anyagok méretének nanométeres tartományok felé történő kiterjesztésével számos új, különleges tulajdonságú anyagfajta állítható elő. A nanotechnológia egyik lehetséges alapanyaga a szén, amelynek különböző allotróp módosulatai ismertek. A két legrégebben ismert allotróp módosulat a grafit és a gyémánt. Míg a gyémántban egy szénatom 4 másik szénatomhoz kapcsolódik sp^3 hibridkötésen keresztül tetraédes elrendeződést kialakítva, addig a grafitban egy szénatom csupán 3 szomszédjával alakít ki sp^2 hibridkötést egy síkban, míg 4. vegyértékelektronja delokalizálódik a rétegek között. Ez a két eltérő hibridállapot a két módosulatnak egymással teljesen ellentétes tulajdonságokat kölcsönöz.

A fullerének, mint a szén harmadik allotróp módosulata '80-as évek elején, valamint a szén nanocsövek 1991-ben bekövetkező felfedezése¹ jelentős előrelépés volt a nanotechnológia fejlődésében. A szén nanocsövek számos előnyös tulajdonsága, mint pl. a nanocső kiralitásától függő fémes, illetve félvezető tulajdonsága, párosulva nagy mechanikai, és termikus stabilitásukkal, kémiai anyagokkal szembeni ellenálló képességükkel, különösen vonzó, a nanotechnológia számos területén potenciálisan alkalmazható egydimenziós anyagokká teszi őket.

Ezek igazolására azonban a szén nanocsövek nagy mennyiségben való előállítása vált szükségessé. Az egyre növekvő igény a kutatások fellendüléséhez vezetett, amelyek mind a szerkezet és tulajdonságok megismerésére, mind pedig az addig megismert szintézis módszerek fejlesztésére és új módszerek kidolgozására irányultak.

Az elsőként megismert szintézis eljárás az ívkisülés volt^{1,2}. Ezt követte számos más módszer kidolgozása, így például a szénhidrogének plazmabontása^{3,4}, vagy katalizátor és szénforrás együttes elpárologtatása ívkisülés során^{5,6}. Ezek az eljárások azonban mind magas hőmérsékletet igényeltek és akkor még nem szolgáltatott nagy mennyiségben szén nanocsöveket. Ezért volt nagy jelentőségű a katalitikus módszerek kidolgozása⁷, amelyek jóval enyhébb körülmények között tették lehetővé nagy mennyiségű, jó minőségű szén nanocső szintézisét. A módszer előnye, hogy viszonylag egységes átmérőjű szén nanocsövek állíthatók elő. A csövek átmérőjének kontrollálhatósága pedig mind az elektronikai, mind pedig a nanocsövek adszorbensként, katalizátorhordozóként, vagy kompozit anyagokban történő alkalmazása szempontjából fontos.

Mindezek ellenére azonban mind a mai napig kihívást jelentő feladat nagy mennyiségben jól meghatározott, egységes átmérőjű, hosszúságú és egységes szerkezetű szén nanocsöveket előállítani. Ehhez jelenthet megoldást olyan anyagok alkalmazása, amelyek hosszú távon rendezett, egységes

méretű csatorna, illetve üregrendszert tartalmaznak, amelyek belsejében lévő, vagy oda valamilyen módon bejuttatott szénforrás szolgál kiindulási anyagként a szén nanocsövek képződéséhez. Ilyen anyagok lehetnek elektrokémiai úton előállított nanométeres üregeket tartalmazó alumínium lapok⁸, szerves templátmolekulák felhasználásával előállított zeolitok (pl. ALPO-5), valamint a különböző szilícium-dioxid alapú mezopórusos molekulasziták (pl. MCM-41, MCM-48 és SBA-15). Ebben az esetben szén nanocsöveken kívül, a szintézis körülményeitől függően másmilyen szénformák, pl. szén molekulasziták előállítása is lehetővé válik, amelyek a kiindulási anyag szerkezetének mintegy negatívjai (replikája). A különböző rendezett pórusrendszerrel rendelkező szénformák (mikro- és mezopórusos szén, szén nanocsövek) pedig potenciálisan alkalmazhatóak lennének pl. víz- és gáztisztító berendezésekben adszorbensként. Az ilyen anyagokat felhasználó módszereket az irodalomban összefoglaló néven templát-módszernek nevezik. Hangsúlyozni kell, hogy templát-módszerhez mi csak azokat a módszereket soroljuk, amelyeknél a szintézis során, ellentétben a katalitikus módszerekkel, nincsenek jelen átmenetifém centrumok.

A templát-módszerrel sikerült, elsőként kínai kutatóknak, ALPO-5 zeolit csatornáiban lévő templátmolekulák hőkezelésével egységes átmérőjű egyfalú szén nanocsövek szintézisét megvalósítani⁹.

Másik jelentős előrelépésként könyvelhető el Tomita és munkatársai által kidolgozott módszer¹⁰. Elektrokémiai úton, egységes méretű csatornákat tartalmazó alumínium-oxid filmet készítettek. A csatornák átmérőjét a szintézis során tetszőlegesen változtatták. Propént felhasználva külső szénforrásként, annak 800 °C-on végrehajtott hőbontásával, különböző átmérőjű többfalú szén nanocsöveket állítottak elő. A módszer úttörő jelentőségű, nemcsak az átmérő szabályozhatóságát tekintve, hanem abból a szempontból is, hogy ellentétben a katalitikus módszerekkel, itt nincs jelen átmenetifém, csupán az alumínium-oxid felelős a szén nanocsövek képződéséért.

2001-ben koreai kutatók Si-MCM-48 csatornarendszerébe polimerizált divinil-benzol felhasználásával nagyfokú rendezettséget mutató, háromdimenziós összeköttetésű, egységes pórusátmérőjű, nagy termikus és mechanikai stabilitású szén molekulaszitát állítottak elő¹¹.

Az Irodalmi áttekintés című fejezetben részletezésre kerülő többi eredmény is mutatja, hogy a rendezett mezo- és mikropórusokkal rendelkező anyagoknak szerepük lehet a szén nanocsövek szintézisét tekintve is. Azonban eddig nem sokan foglalkoztak a szén nanocsövek ilyen módon történő előállításának a vizsgálatával, e tekintetben az irodalom igen hiányosnak mondható, szemben a CCVD-módszerrel történő szén nanocső előállítással, amellyel számos dolgozat foglalkozik. Munkánk során ezt az űrt szeretnénk volna egy kicsit betölteni azáltal, hogy megvizsgáljuk különböző mezopórusos szilikátok alkalmazhatóságát a szén nanocsövek szintézisében.

2. Irodalmi áttekintés

Az irodalmi előzményeket két főbb részre bontva tárgyaljuk. Az első részben a szén nanocsövekről esik szó, beleértve a szerkezet, előállítás, tisztítás és fontosabb felhasználás témaköröket. A második részben a mezopórusos anyagok fontosabb képviselőiről esik szó, kiemelve azon anyagok előállítását és jellemzését, amelyeket munkánk során használtunk.

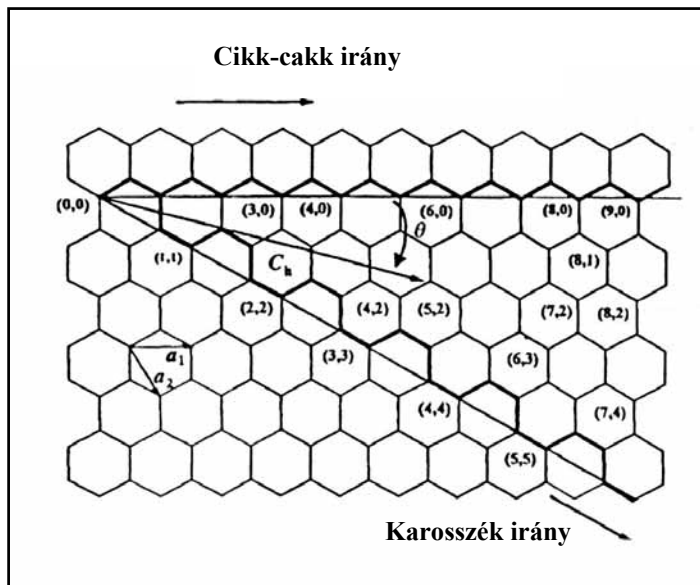
2.1. A szén nanocsövek

2.1.1. A szén nanocsövek szerkezete

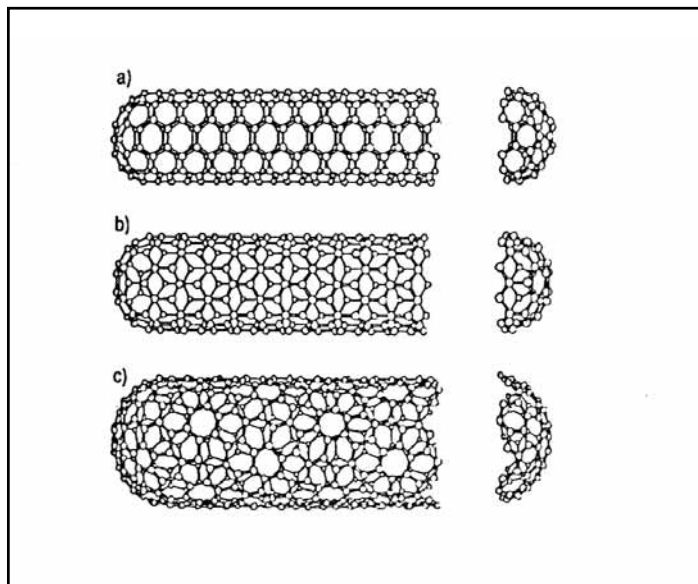
Ha a szén nanocső egyfalú (SWNT - singlewall nanotube), akkor egy, ha többfalú (MWNT – multiwall nanotube), akkor több grafitos falú koncentrikus hengerpalástrétegből áll. Minden hengerpalást rétegben minden egyes szénatom 3 szomszédos szénatommal kapcsolódik sp^2 hibridkötésen keresztül, így módon egy hexagonális hálózat alakul ki. A nanocsöveket mindkét végükön kupola alakú félfullerének zárják le. Ezekben, a hatszögeken kívül, meghatározott számú ötszög is található, biztosítva a konvex felület kialakításához szükséges pozitív görbületet¹².

Az egyfalú szén nanocső tulajdonképpen tökéletes hengerré tekert, egyetlen atom vastagságú grafitrétegnek tekinthető. A grafitlap feltekeredése sokféleképpen elképzelhető. A nanocső jellemezhető a kiralitás vektorral (C_h), amely a következőképpen adható meg: $C_h = na_1 + ma_2$, ahol a_1 és a_2 egységvektorok, n és m a két egységvektor szorzói¹³ (1. ábra).

A vektor kezdő és végpontját egymásra illesztve, a feltekeredés után a vektorból keletkező kör a henger tengelyéhez képest különbözőképpen helyezkedhet el. Így módon a két egységvektor szorzói által egyértelműen azonosított (n,m) nanocsövet nyerünk, és az eredetileg kétdimenziós grafit sík egyetlen dimenzióssá válik (elektronszerkezete szempontjából), amelynek translációs szimmetriáját egyetlen vektorral le tudjuk írni. Ez a translációs vektor azt mutatja meg, hogy a nanocső tengelye mentén haladva mekkora távolságot kell megtennünk ahhoz, hogy a translációs vektor kiindulópontjául választott **a** szénatommal szerkezeti szempontból azonos **b** szénatomhoz jussunk. A grafitréteg feltekerésének a módja szerint az egyfalú nanocsövek különböző típusai különböztethetők meg. Ezt szemlélteti a 2. ábra¹².



1. ábra: Egy 2D grafitlap a kiralitás vektorral és a kiralitás szöggel

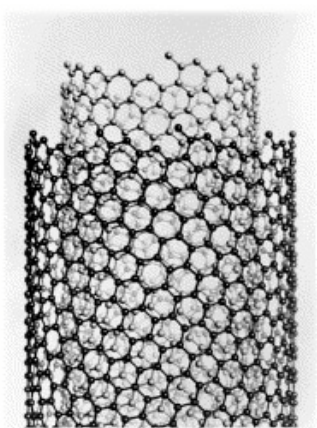


**2. ábra: Az egyfalú nanocsövek különböző típusai:
(a) karosszék, (b) cikk-cakk, (c) királis nanocső**

Karosszék konfigurációjú az egyfalú nanocső, ha hengerpalástjának hatszöges szerkezetében vannak olyan oldalak, amelyek merőlegesek a cső hossz tengelyére, és a kerületet hatszögről hatszögre körbejárva soha nem jutunk vissza a kiindulási hatszöghöz ($\theta = 30^\circ$, ahol θ a C_h és az egységvektorok által bezárt szög). Ezek a nanocsövek fémes viselkedésűek. Cikk-cakk nanocsövekről beszélünk, ha a hengerpalást hatszöges szerkezetében vannak olyan oldalak, amelyek párhuzamosak a cső hossz tengelyével, és a kiindulási hatszöghöz jutunk vissza, ha a kerületet hatszögről hatszögre körbejárjuk. Ezeknél a kiralitás szög, $\theta = 0^\circ$. A cikk-cakk nanocsövek 1/3-ad része fémes, 2/3 részük félvezető. A többi nanocső királis, amelyeknél $0^\circ < \theta < 30^\circ$ közötti érték. Az

egyfalú szén nanocsövek átmérője 1-2 nm, és általában a különböző szintéziseljárások esetén egy jellemző érték.

A többfalú szén nanocsövekben (3. ábra) a szomszédos hengerpalást rétegek közötti távolság 0,34 nm, ami a természetes grafit egykristályok rétegei közötti távolság (0,335 nm) és a turbosztratus grafit rétegei közötti távolság (0,344 nm) közé esik. Az elektrondiffrakciós mérések azt mutatják, hogy a többfalú nanocsövekben általában rendezetlenül váltakoznak a fémes és félvezető tulajdonságú rétegek¹⁴.



3. ábra: Többfalú szén nanocső modellje¹

Az ívtechnikával kialakított többfalú szén nanocsövek külső átmérője 2 és 20 nm közötti, míg a belső átmérő 1-3 nm-ig terjedhet. A nanocsövek hossza általában 1 μ m körüli, de ezt az értéket meg is haladhatja. Mivel a hossz/átmérő arány 100 és 1000 közötti érték, a szén nanocsöveket tulajdonképpen egydimenziós szerkezeteknek is tekinthetjük².

Helyi torzulások hiányában a szén nanocsövek mindig egyenesek. Ha azonban a hexagonális hálózatban 5 szénatomos gyűrűk mellett 7 szénatomot tartalmazó gyűrűk is előfordulnak, akkor a helyi torzulások miatt hajlott és spirális nanocsövek is kialakulhatnak⁴.

2.1.2. Szén nanocsövek szintézise

Szén nanocsövek szintézise többféle módszerrel lehetséges. Ezeket a módszereket sokféle szempont szerint csoportosíthatjuk: katalitikus illetve nem katalitikus, templát- illetve nem templát, ún. klasszikus-módszerek. E fejezetben főleg ez utóbbi szempont szerinti osztályozást követjük, bár néhány, ebbe az osztályozási rendszerbe nehezen sorolható, de gyakran alkalmazott szintézisről is szót ejtünk.

2.1.2.1. Nem templát-, ún. klasszikus-módszerek

Ebbe a kategóriába azokat a módszereket soroljuk, amelyeknél nem használnak semmilyen, ún. „külső formát”, pl. egy mezopórusos anyag csatornarendszerét, pórusos alumínium-oxid filmet, stb., amelynek a csatornarendszerében esetleg kialakítható lenne valamilyen szénforrásból szén nanocső, átmenetifém centrumok jelenléte nélkül. Ez utóbbit azért kell hangsúlyozni, mert pórusos anyagokat (MCM-41, SBA-15, pórusos alumínium-oxid) használ a fémkatalizátor hordozójaként a

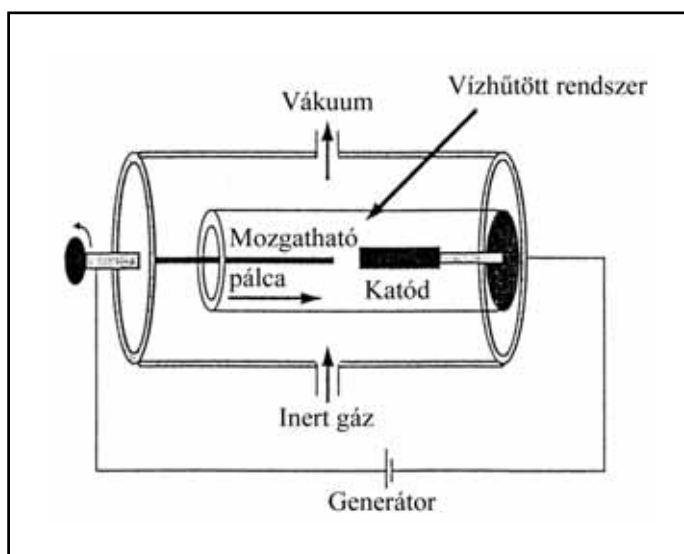
CCVD-módszer is, de itt a szén nanocsövek képződésekor átmenetifém centrumok vannak a hordozón/ban. Ezzel szemben, az általunk templát-módszernek nevezett módszereknél nincs átmenetifém centrum jelen, a szén nanocsövek képződését csak a pórusos anyag (továbbiakban templát, vagy külső forma) irányítja valamilyen módon. A nem templát-módszerek közül talán a leggyakrabban alkalmazottak az **elektromos ívkisülési technika, a lézerablációs technika, valamint a katalitikus ún. CCVD-módszer (Catalytic Chemical Vapour Deposition).**

Elektromos ívkisülési technika

A módszer azonos a fullerének szintéziséhez használt módszerrel, és a szén nanocsövek felfedezése is ehhez a módszerhez köthető^{1,2}. A szintézis során elektromos ívet hoznak létre két grafit elektród között, amelyeket inert atmoszféra vesz körül (He, Ar). Az elektromos ív okozta magas hőmérséklet lehetővé teszi a szén szublimációját, és a szén nanocsövek grafitos struktúrájának a kialakulását.

A szintézishez alkalmazott berendezés vázlatos rajza a 4. ábrán látható. A szintézishez vízhűtéses reaktort használnak, amelyet evakuálás után inert gázzal töltenek meg. Ebbe a térbe nyúlik bele a két grafit elektród, amelyek közül az egyiket (katód) rögzítik, a másik (anód) pedig mozgatható. Ez utóbbit a katód felé tolják addig, amíg az elektródok közötti távolság olyan kicsi nem lesz (<1 mm), hogy a közöttük folyó áram erőssége meghaladja a 100 Ampert, és ívkisülés jön létre. A keletkezett plazma hőmérséklete elérheti a 3-4000 °C-ot, amely elegendően magas ahhoz, hogy a katód anyaga szublimáljon, így az fokozatosan fogy. Hogy az elektródok közötti állandó távolság és így az elektromos ív is megmaradjon, az anódot folyamatosan mozgatják a katód felé.

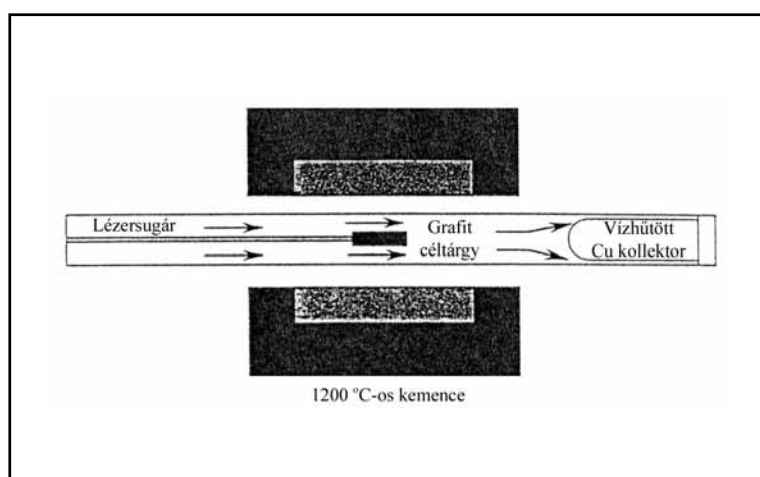
A szintézis kétféleképpen valósítható meg az anód anyagától függően. Az egyiknél az anód anyaga nagytisztaságú grafit, amely szublimál a magas hőmérsékleten². Ily módon többfalú szén nanocsöveket lehet előállítani. A szintézis másik megvalósítási módjánál az anódon kialakított üreget megtöltik valamilyen fém katalizátor és grafit por keverékével, amely együtt szublimál a keletkezett ívben⁴. Ily módon, az alkalmazott fém minőségétől függően egy- és többfalú szén nanocsövek is előállíthatók.



4. ábra: Az elektromos ívkisüléses szintézishez használt berendezés sematikus rajza¹⁵

Lézerablációs technika

A szintézis során, fűthető kemencében lévő hosszú kvarccső közepére grafitkorongot helyeznek^{16,17}. A csövet inert gázzal átöblítik, majd a kemence hőmérsékletét 1200 °C-ra állítják be, és a grafit korongra lézer sugarat fókuszálnak. Két egymás utáni lézerimpulzus alkalmazásakor csökkenthető az amorf szén mennyisége, mert a második impulzus a nagyobb részecskéket újra elpárologtatja, lehetővé téve azok beépülését a képződő szén nanocsövekbe¹⁸. A keletkezett terméket az inert gázáram magával ragadva kimossa a magas hőmérsékletű zónából, amely azután a reaktor végén lévő vízhűtéses gyűjtőn rakódik le. A berendezés vázlatos rajza az 5. ábrán látható.



5. ábra: Lézerablációhoz használt berendezés sematikus rajza¹⁵

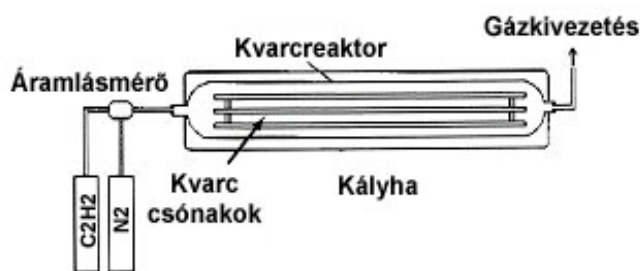
Az ívkiűlűses technikához hasonlóan, a lézerabláció is kétféle módon valósítható meg. Az első módszer során tiszta grafitra irányítják a lézersugarat, amely azt elpárologtatja. Így többfalú szén nanocsűvek képzűdűse válik lehetővé¹⁶. A második módszer során kis mennyiségben átmeneti fűmet adnak a grafithez. Ezzel a módszerrel egyfalú szén nanocsűveket is elő lehet állítani. A módszer előnye, hogy a keletkezett nanocsűvek tiszták, sem fűmrűszecskék nincsenek a csűvekbe ágyazűdűva, sem pedig amorf szűn nem borítja a felszűnűket.

A lézerablációs technika volt az első, amellyel fullerűneket állítottak elő¹⁹.

Szűnhidrogűnek katalitikus lebontása (Chemical Vapour Deposition, CVD, illetve Catalytic Chemical Vapour Deposition, CCVD)

Szűnszűlak keletkezűse szűntartalmű vegyűletek fűmfelűleteken vűgbemenű katalitikus lebontása során már rűgűta ismert volt²⁰⁻²³. Sokáig nem volt azonban bizonyítűk arra, hogy a módszer alkalmas lehet szűn nanocsűvek szintűzisűre is. Az első sikeres CVD-alapű szűn nanocsű előállítási kűsűrleteket Yakaman²⁴ és Ivanov²⁵ vűgezte. Ezeket nagyon sok új, módosított eljárás kűvette, amelyeket nűhány kűzűs alapelv összekűt. A legtöbb kűsűrletben szűnforráskűnt valamilyen szűnhidrogűnt használnak, amelyet hűgítűgűzzal (N₂, Ar) kevernek, és a reakciűt magas hűműrsűkleten (700-1100 °C-on) hajtják vűgre. A kűsűrleti berendezűs vűzlatos rajza a 6. ábrán láthatű. A berendezűs egy reaktorbűl áll, amelyet magas hűműrsűkletű kűlyha vesz kűrűl. A katalizátort a magas hűműrsűkletnek és a redukűtv kűrűlműnyeknek ellenállű kvarc-, kerámia-, vagy fűmtartűban helyezik el, és így helyezik a reaktorba, amely vűzszintes, vagy fűggűleges elhelyezűsű is lehet.

A katalitikus szintűzis során valamilyen hordozűra felvűtt átmenetifűm katalizátort alkalmaznak. A katalizátor aktivitásűt szűmos tűnyezű befolyásolja, így a katalizátor elkűsűzítésűnek a műdja (vűzes vagy alkoholos oldatbűl impregnálással, ioncserűs lecsapatással, vagy nedves őrlűssel) a hordozű és a hordozott fűm minűsűge, az előkűzelűs és a reakciűkűrűlműnyek²⁶. Katalitikusan egy- és többfalű szűn nanocsűveket is elő lehet állítani.



6. ábra: Vízszintes elhelyezésű CCVD berendezés vázlatos rajza

Többfalú szén nanocsövek szintézise során a leggyakrabban alkalmazott szénhidrogén nagy széntartalma miatt az acetilén. Számos átmenetifémrel elvégzett vizsgálat után a Co és a Fe, illetve kettőjük együttes alkalmazása mutatkozott igen hatékornynak a szén nanocsövek szintézisében²⁶.

A katalizátorhordozók két nagy csoportjába a pórusos szerkezetű (különféle zeolitok, szilícium-dioxid alapú anyagok, anódos oxidációval kialakított pórusos alumínium-oxid filmek) és a pórusrendszerrel nem rendelkező anyagok tartoznak.

Pórusos szerkezetű hordozóknál a katalitikusan aktív helyek nemcsak a hordozó külső felületén, hanem a pórusokban is kialakulhatnak. Azonban a kísérleti eredmények azt mutatták, hogy a pórusokban többnyire csak amorf szén képződik CCVD reakció során, szén nanocsöveket ezek egyáltalán nem tartalmaztak. Tehát mind a külső, mind pedig a belső helyek katalitikusan aktívak az acetilén lebontásában, de csak a külső felületen lévő katalizátorszemcséken szintetizálódnak szén nanocsövek. Mivel szilikát hordozó esetén a belső pórusok sokkal nagyobbak, mint a zeolitoknál, így nem meglepő, ha a képződött amorf szén mennyisége is nagyobb volt²⁷.

Pórusos hordozók közül Si-MCM-41 és Si-MCM-48 CCVD reakciókban történő alkalmazhatóságát vizsgálták kínai kutatók²⁸. Többfalú szén nanocsöveket állítottak elő benzolból, katalizátorként vassal illetve vas/kobalttal impregnált MCM-41 és MCM-48 mezopórusos szilikátokat használva. A kísérletek során, a hordozó felületén nagy mennyiségben képződtek többfalú szén nanocsövek, és a hordozó a magas hőmérséklet ellenére is megtartotta a szerkezetét. A nanocsövek átmérője jóval nagyobb, bizonyult a hordozóként használt mezopórusos anyag átlagos pórusátmérőjénél, amiből a szén nanocsövek pórusokon kívül történő képződése valószínűsíthető.

Hasonló eredményt kaptak Hernádi és munkatársai is kobalttal impregnált MCM-41 katalizátorral végrehajtott CCVD reakciókban²⁹. Abban az esetben azonban, ha a kobaltot izomorf szubsztitúcióval építették be Si-MCM-41 szilikátvázába, szén nanocsövek nem képződtek acetilénből a reakció során. A tapasztaltakra a következő magyarázatot adták: Az impregnált mintánál nincs erős kapcsolat a fém-ionok és a hordozó között, ezért a redukció során képződő fém

részecskék képesek vándorolni a hordozó felületén, így képesek katalitikusan aktív fém klasztereket kialakítani. Ezzel szemben az izomorf szubsztitúcióval előállított katalizátornál, a Si-O-Co- kötések jelenléte gátolja a klaszterképződést, ezáltal a szén nanocsövek képződését is²⁹.

Ezzel szemben, Limnek és munkatársainak sikerült izomorf módon szubsztituált Co-MCM-41 felhasználásával CO-ból 750 °C-on egyfalú szén nanocsöveket előállítani³⁰.

Szilícium lapon kialakított mezopórusos SBA-16 filmet használt hordozóként néhány Japán kutató³¹. Vassal és kobalttal töltötték meg a hordozót, amelyen etanolból, CCVD módszerrel jó minőségű egyfalú szén nanocsöveket állítottak elő. A módszer előnyeként említik, hogy a hordozó pórusos szerkezete megakadályozta a fémrészecskék szinterizációját, amely a katalitikus aktivitás elvesztéséhez vezethet. A képződött nanocsövek a pórusos hordozó eredeti szerkezetének megfelelő struktúrába rendeződtek.

SBA-12 mezopórusos anyagot hordozóként használva, vas és kobalttartalmú katalizátorokon, metán-hidrogén elegyből CCVD-módszerrel kétfalú szén nanocsöveket állítottak elő szintén Japán kutatók³².

Mezopórusos szilícium-oxid filmeket használt hordozóként CCVD reakcióban egy amerikai kutatócsoport³³. Etilént használva szénforrásként, hordozós vas katalizátorokon kötegekbe rendeződött szén nanocsövek képződtek.

Anódos oxidációval nanométeres lyukak alakíthatók ki alumínium lapon, amely így szintén szolgálhat hordozóként CCVD reakciókban. Ebben az esetben a fém a lyukak alján helyezhető el, és valamilyen szénhidrogén, leggyakrabban acetilén vagy etilén lehet a szénforrás. A szintézis eredményeként, a hordozó kioldása után viszonylag egységes átmérőjű szén nanocsövek figyelhetők meg transzmissziós elektronmikroszkópos képeken. Ezt a módszert használta szén nanocsövek előállítására Xu és csoportja³⁴. A pórusok növekedésirányító szerepére utal, hogy a képződött csövek, míg a növekedésük csak a pórusokban folyik, egymással párhuzamosak, míg ha a csövek túlnövik a pórusokat, a növekedés iránya szabálytalanabbá válik.

Az eddig ismertetett irodalmi előzmények is felhívják a figyelmet a hordozó pórusainak szén nanocsövek képződésében betöltött jelentőségére. Hordozómentes fém-oxid és fém-karbid (Co, Fe) katalizátorokat szintén teszteltek CCVD reakciókban, de ezeknél mind az aktivitás, mind pedig a szelektivitás nagyon alacsonynak bizonyult²⁶.

A kísérleti eredmények alapján feltételezhető, hogy a katalitikus aktivitás szempontjából nem csak az a fontos, hogy legyen hordozó (pórusos, vagy nem pórusos), de alapvető fontosságú az is, hogy a fém és a hordozó kapcsolatban legyenek egymással. Ha a fémrészecskék egy része kiszakad a felületről és így megszűnik a hordozóval való kapcsolat, akkor csak a hordozóval továbbra is

kapcsolatban maradó fémrészecskékről folyik tovább a nanocsövek szintézise³⁵, bár ebben a kérdésben az irodalom rendkívül ellentmondásos.

Számos dolgozat foglalkozik a CCVD-vel történő szén nanocső előállítás kísérleti körülményeinek optimalizálásával. Általános tapasztalat, hogy az optimális reakciókörülmények a szénforrás minőségétől függenek. Acetilén esetén 700 °C-ot és 30 perces reakcióidőt találtak optimálisnak³⁶. A kísérletek során növelve a reakcióidőt, a szén nanocsövet alkotó hengerpalást rétegek száma nem változott, csupán a nanocsövek hossza nőtt, valamint az acetilén homogén bomlásából származó, egyre nagyobb mennyiségű amorf szénlerakódás volt megfigyelhető a nanocsövek külső felületén.

A szén nanocsövek előállítását megcélzó kísérletek kezdetén a CCVD-módszer nem volt alkalmas egyfalú szén nanocsövek előállítására. 1996-ban Dai és munkatársai³⁷, valamint Fonseca és munkatársai³⁶ kimutatták, hogy az eljárás módosításával lehetőség nyílik, ha csak kis mennyiségben is, egyfalú szén nanocsövek előállítására. A kísérletek során Fe-, Mo-, Co-, és Ni-tartalmú katalizátorokat készítettek Si- és Al-alapú hordozókon, és az egyfalú szén nanocsövek szintézist 800-1200 °C-os hőmérsékleten hajtották végre. Egy későbbi munkában Dai és munkatársai kimutatták, hogy jó minőségű egyfalú szén nanocsövek képződnek metánnak átmenetifém-oxidon végrehajtott katalitikus lebontásakor³⁸.

Rao³⁹ és Dresselhaus⁴⁰ új eljárást fejlesztett ki CCVD-alapú egyfalú nanocsövek gyártására. Ennél a módszernél $\text{Fe}(\text{CO})_5$ -t vagy valamilyen fémorganikus vegyületet (ferrocén, kobaltocén, nikkolocén) kevernek össze valamilyen szénhidrogénnel (acetilén, benzol). A fémorganikus vegyület alkalmazásakor két kályhát alkalmaznak. A technika előnye, hogy a szénforrás minőségétől függően egy- és többfalú nanocsövek is előállíthatók. Egyfalú nanocsövek acetilén, többfalúak pedig benzol pirolízisekor keletkeznek.

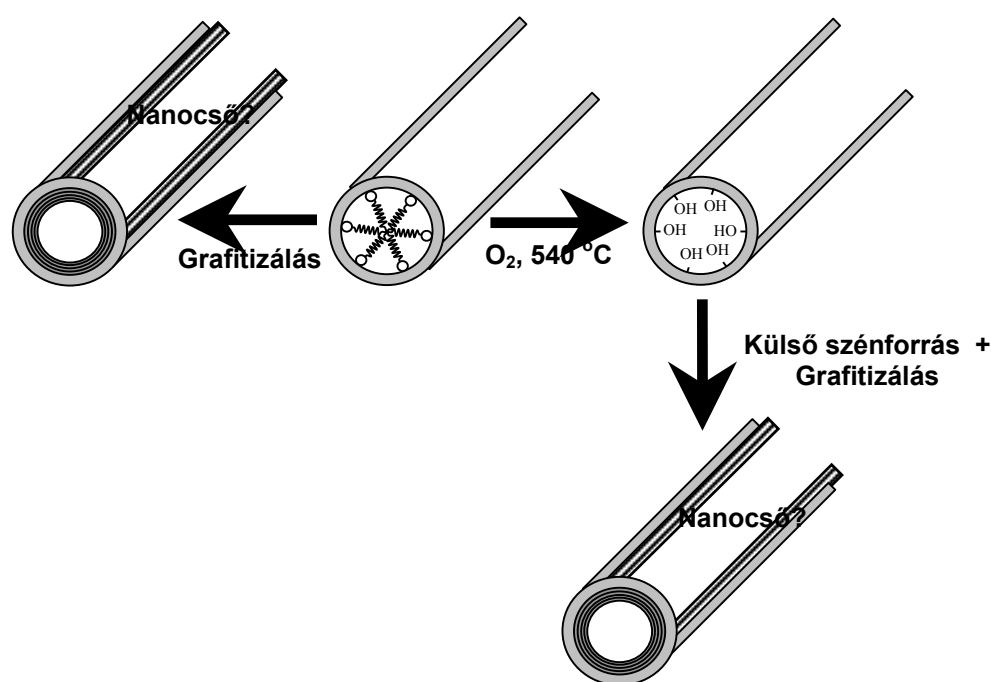
Colomer és munkatársai⁴¹ kidolgoztak egy másik eljárást egyfalú szén nanocsövek szintézisére. Szénforrásként etilént használtak, amelyet hordozós fémkatalizátoron bontottak el. Katalizátorként Co-t, Ni-t, Fe-t, valamint e fémek kombinációját vitték fel szilícium-oxid és alumínium-oxid hordozóra.

2.1.2.2. Templát-módszer

Ennek során olyan anyagokat alkalmaznak ún. „templátként” vagy „külső formaként”, amelyek hosszú távon rendezett, egységes méretű csatorna, illetve üregrendszert tartalmaznak. Ezek belsejében vagy felületén lévő, vagy oda valamilyen módon juttatott szénforrás szolgál kiindulási anyagnak a szén nanocsövek képződéséhez. Meg kell jegyeznünk, hogy ezzel a módszerrel nemcsak

szén nanocsövek, hanem más szénformák, pl. mikro- és mezopórusos szén is képződhet. Ezek a külső formák lehetnek zeolitok (pl. ALPO-5), különböző szilícium-dioxid alapú mezopórusos molekulasziták (pl. MCM-41, MCM-48 és SBA-15), pórusos alumínium oxid filmek, stb. Szénforrás lehet belső, vagy külső.

Külső szénforrás használata esetén a zeolitok, illetve mezopórusos anyagok szintéziséhez használt, önrendeződésre képes, nem olcsó felületaktív anyag, amelyet szintén templátnak neveznek, ezért a későbbiekben mi is ezt az elnevezést használjuk, elveszik. Ésszerűnek tűnik tehát, hogy külső szénforrás helyett ezeket a templátmolekulákat használjuk szén nanocsövek előállítására. A kész zeolitot és mezopórusos anyagot egyszerűen inert atmoszférában hevítve, a körülményektől függően vagy szén nanocső képződik, vagy a „külső forma” szén alapú negatívját kapjuk vissza (7. ábra).



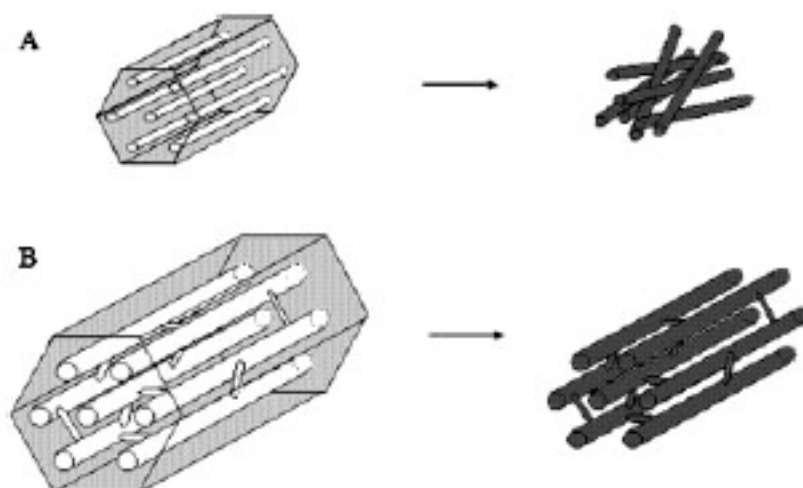
7. ábra: A templát-módszer sematikus rajza

Ezzel a módszerrel is számos eredményeket értek el mind szén nanocső, mind pedig egyéb nanopórusos szén előállítását tekintve. A *Bevezetés* című fejezetben már említettük, hogy kínai kutatók AlPO-5 zeolit csatornáiban lévő templátmolekulák 500 °C-os hőkezelésével rendkívül kicsi, 0,4 nm-es átmérőjű egyfalú szén nanocsöveket szintetizáltak. Ebben az esetben a zeolit szintéziséhez használt tripropil-amin molekulák szolgáltak szénforrásként a szén nanocsövek szintézisékor⁹.

Si-MCM-48 csatornarendszerébe polimerizált divinil-benzol felhasználásával szén molekulaszitát állítottak elő koreai kutatók¹¹. A szilikát kioldása után az anyag szén replikája volt látható a TEM képeken.

Japán kutatók, ugyancsak MCM-48 pórusait különböző cukrokkal, illetve acetilénnel megtöltve, magas hőmérsékleten mezopórusos szén molekulaszitát állítottak elő⁴².

Ryoo és munkatársai MCM-48-at és SBA-15-öt impregnáltak különböző cukrokkal kénsav jelenlétében⁴³. Magas hőmérsékleten elszenesítve a szénforrást, a szilikát kioldása után, egymással összeköttetésben álló, szén alapú 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 esetében erre nincsen lehetőség, így a karbonizálás során képződő csövek, a szilikátváz kioldása után rendezetlenül helyezkednek el⁴⁴. (8. ábra)



8. ábra: (A) MCM-41-ből kialakuló rendezetlen mezopórusos szén
(B) SBA-15-ből kialakuló rendezett mezopórusos szén⁴³

Nagy fajlagos felületű mikropórusos szenet állított elő Kyotani és csoportja Y zeolitot használva „formaként”. A zeolitot impregnálták furfuril-alkohollal, majd az alkoholt polimerizálták és inert atmoszférában hevítették. Végül propént adagoltak magas hőmérsékleten a rendszerbe. A folyamat eredményeként az Y-zeolit szerkezetét visszaadó mikropórusos szén képződött^{45,46}.

Hexagonálisan rendezett mezopórusos szenet állítottak elő német kutatók 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 előállítani⁴⁷.

Nanopórusos szenet állítottak elő amerikai kutatók ciklohexadextrin-szilikát kompozit anyag magas hőmérsékleten történő kezelésével⁴⁸.

Ryoo és csoportja SBA-15 csatornáiban furfuril-alkoholt polimerizáltak, majd a mintát inert atmoszférában, magas hőmérsékleten kezelték. A keletkezett mezopórusos szenet platina nanorészecskék hordozójaként használták⁴⁹.

Japán kutatók mezopórusos SBA-15-öt, amely tartalmazta a szintézishez használt szerkezetirányító szerves anyagot, különböző hőmérsékleten kezelték. A szilikát kioldása után a

csatornák belső felületét borító szénrétegek, mint többfalú szén nanocsövek váltak láthatóvá elektronmikroszkópos felvételeken⁵⁰. A nanocsövek átmérője nagyobb volt, mint a kiindulási SBA-15 átlagos pórusátmérője. Más kutatók is hasonló jelenséget tapasztaltak.

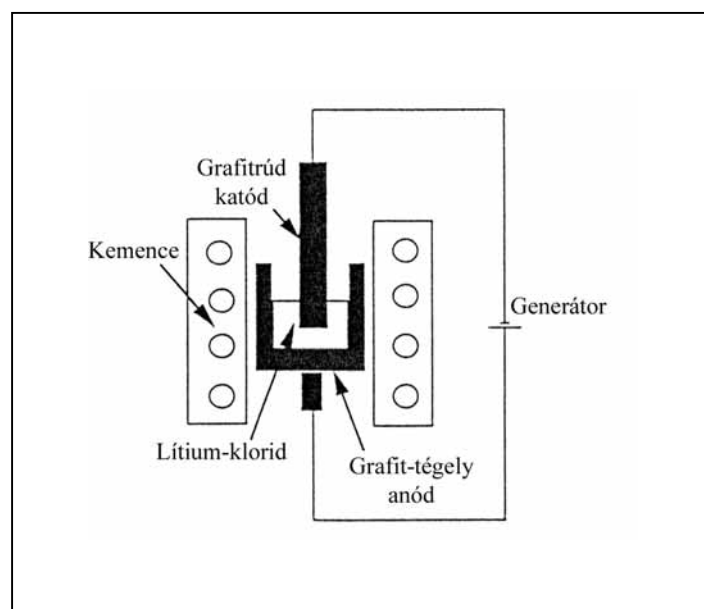
SBA-15 típusú mezopórusos szilikátot használtak mezopórusos szén előállítására Koreai kutatók⁵¹. A csatornákat kitöltő templát molekulákat (P123, mezitilén) inert atmoszférában hőkezelték. A szilikátot leoldva mezopórusos szén volt megfigyelhető.

Pinnavaia és munkatársai SBA-15 pórusaiban lévő templátmolekulák hőkezelésével állítottak elő szén nanocsöveket⁵². Ennek során a mintát nitrogénáramban 150 °C-on 10 órán át hőkezelték, majd a hőmérsékletet lassan 800 °C-ra emelve, a mintát 30 percig tartották ezen a hőmérsékleten. A tisztítás után kapott szén nanocsövek átmérője azonban itt is nagyobb volt, mint a kiindulási SBA-15 átlagos pórusátmérője.

2.1.2.3. Különleges szén nanocső szintézisek

Elektrolízis

Az elektrolízishez alkalmazott berendezés sematikus rajza a 9. ábrán látható.



9. ábra: Elektrolizáló berendezés¹⁵

A módszer során grafit elektródok között elektrolizálnak valamilyen sóoldadékot. Anódként nagytisztaságú grafitból készült tömböt használnak, amelyben üreget alakítanak ki. A katód nagytisztaságú szénrúd. Az anódot lítium-kloriddal töltik meg, majd az olvadáspontjáig melegítik

(604 °C). A katódot az olvadékba merítik és 1-30 A-es áramerősséggel elektrolizálnak legalább 1 órán keresztül. A reakció során a katód anyaga fogy és számos különböző méretű nanorészecske keletkezik^{53,54}. A képződött nanocsövek is különböző morfológiájúak (spirális, hajlott) és többfalúak. Átmérőjük 2-20 nm közötti, néhány hossza meghaladhatja az 5 μm-t. A szintézis során alkalmazott áram erőssége erősen befolyásolja a termék minőségét: optimális a 3-5 A-es áramerősség, mert mind a túl nagy (10-30 A), mind pedig a túl kicsi (< 1 A) áramerősség nanocsövek helyett amorf szén keletkezését eredményezi.

Nanocső szintézise gélben

Többdimenziós, egymáshoz kapcsolódó szén nanocsövek szintéziséhez jelenthet előrelépést a módszer⁵⁵, amelynek lényege, hogy katalizátort tartalmazó gél készítenek szol-gél módszerrel, s a gélbe beépítik a szénforrást, ami komplexképző (acetyl-acetonát). Ez elbomlik 300 °C-on, és belőle a katalizátor hatására nanocső képződik. A gélszűrő optimális méretének és alakjának a szabályozásával, valamint a reakciókörülmények meghatározásával többdimenziós, egymáshoz kapcsolódó szén nanocsövek szintézise válhat lehetővé.

2.1.3. Szén nanocsövek növekedésének mechanizmusa

A nanocsövekkel foglalkozó kezdeti kutatások háromféle módon próbálták magyarázni a nanocsövek képződését: a nanocsövek falainak egymás utáni növekedése („*shell by shell*” modell)^{56,57}, grafitlap feltekeredésével kialakuló csövek („*curling of graphitic sheets*”)⁵⁸, egyszerre növekvő falak („*simultaneous growth of all shells*”)⁵⁹.

Az első modell szerint a falak úgy képződnek, hogy az előző falra, mint templátra fizikailag adszorbeálódnak a szénatomok és a kisebb klaszterek. A fiziszorpcióhoz elegendő alacsony hőmérséklet ($T < 200$ K) azonban nem elégséges a már meglévő kötések felszakításához és újak kialakításához. Ezt figyelembe véve a modell által javasolt növekedési mechanizmus nem valószínű. Egy másik lehetőség a falankénti növekedésre, hogy a rétegek a nanocső aljától kezdenek növekedni⁶⁰. Ha ez igaz, akkor fel kell tételezni, hogy a külső falak növekedése megáll, mielőtt elérnék a cső teljes hosszát. Azonban nagyfelbontású elektronmikroszkópos felvételek azt mutatják, hogy a nanocsövek külső fala szinte mindig zárt.

A másik modell szerint a nanocsövek egy nagy grafitlap feltekeredésével 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. Páztázó

alagúteffektus mikroszkópia sem mutatta ki a feltekeredés miatt kialakult élt⁶¹. Végül pedig a többfalú nanocsövek falainak helicitása is különböző, ami szintén ellentmond a modellnek.

A harmadik elképzelés, az egyszerre növekvő falak modellje tűnik a legvalószínűbbnek. Számos módosított változata létezik, azonban közvetlen bizonyítékot mind a mai napig nem találtak egyik modellre sem.

Elmondhatjuk, hogy a nanocsövek katalitikus képződése nem különbözik azoktól a folyamatoktól, amelyek során grafitszerű anyagok képződnek fémfelületeken 1000 °C alatt különböző szénforrásokból. A képződött szénforma morfológiája és szerkezete függ a fémrészecske minőségétől és méretétől. A leghatásosabbnak grafitos formák létrehozásában a Fe, Co, Ni bizonyult. 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 kimutatták⁶², hogy a szén beleoldódhat a fémbe, majd lehűlés után ki is válhat, vékony, összefüggő, tökéletesen kristályos grafit réteget képezve annak felületén.

Amikor a fémrészecske mérete a néhány mikronos tartományban van, szénszálak képződnek. Baker⁶³ általános mechanizmust javasolt a szénszálak növekedésére, amely a mai napig alapját képezi szinte az összes elméletnek. 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 fémen belül a hidegebb részre, majd kiválik a felületen. Mivel a felületre érkező szénhidrogénáram sokkal nagyobb, mint a fémrészecskén át történő diffúzió sebessége, a szén a felület közelében feldúsul, és réteget képez a felületen. Ez felületi diffúzióval szállítódik a szénszál irányába és kialakítja annak külső grafitos falát. A negyedik lépésben a katalizátort szénréteg borítja be deaktiválva azt, így a szénszál növekedése befejeződik.

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.

Ezek az elméletek mind a CCVD-vel előállított szén nanocsövek lehetséges képződéseinek mechanizmusait tárgyalják. Azonban minden bizonnyal más mechanizmus szerint képződnek azok a szén nanocsövek, amelyek pórusos anyagok pórusait kitöltő templátmolekulák hőkezelése során alakulnak ki, mivel ebben az esetben nincsenek jelen átmenetifém centrumok a szintézis során. E tekintetben azonban, talán a téma nagyon újszerű volta miatt az irodalom hiányos, nem találhatók olyan dolgozatok, amelyek a szén nanocsövek ilyen fajta képződési mechanizmusával foglalkoznának.

2.1.4. Szén nanocsövek tisztítása

A különböző módszerekkel előállított szén nanocsöveket a szintézis után mindig valamilyen tisztítási eljárásnak kell alávetni, hiszen azok a nanocsöveken kívül több-kevesebb másféle szénstruktúrát (szénszálak, grafitos nanorészecskék) és amorf szenet is tartalmaznak. A katalitikus eljárásoknál a katalizátorrészecskék is szennyezést jelentenek, így ezeket is el kell távolítani.

A CCVD eljárás során leggyakrabban szilícium- vagy alumínium-oxidot, illetve zeolitot alkalmaznak hordozóként. Ennek eltávolítása a tisztítási folyamat első lépése. Ehhez, a hordozótól függően kémiai reagenseket használnak. Pórusos szerkezetű hordozóknál (szilícium-oxid, zeolitok) az elsődlegesen kapott terméket HF-dal (38-40 %) kezelik 48 órán át, majd szűrik, és vízzel mossák. Alumínium-oxid hordozó esetén HF helyett NaOH-ot használnak. A kezelések eredményekképpen általában a fémrészecske is oldódik. Ha mégsem, akkor további ásványi savas kezelés szükséges. Meg kell említeni, hogy a nanocsövek belsejébe záródott katalizátorrészecskék így nem távolíthatók el. Ezek eltávolításához először fel kell nyitni a zárt csővégeket.

A tisztítási folyamat második lépése az amorf szén és egyéb szénstruktúrák eltávolítása. Ehhez fizikai és kémiai módszerek állnak rendelkezésre. A kémiai módszerekkel általában nagyobb tisztasági fokot lehet elérni.

Kémiai módszerek közül oxidációt vagy redukciót alkalmaznak⁶⁴. Az oxidáció gáz vagy folyadékfázisban hajtható végre. A gázfázisú oxidáció során 500 °C-on levegővel oxidálják el az amorf szenet. Ezzel a módszerrel több, mint 95 %-os tisztaság érhető el. Levegő helyett oxigén vagy ózon is használható. Folyadékfázisban savas kálium-permanganátot használnak. 80 °C-on 1 órás kezelés után 95 %-os tisztaság érhető el. Néha ezek a módszerek a nanocsövek felnyílását eredményezhetik és így különböző funkciós csoportok (karboxil-, hidroxil-) kialakítása is lehetővé válik.

2.1.5. Szén nanocsövek alkalmazásai

A szén nanocsövek rendkívüli tulajdonságainak, mint például a páratlan rugalmasság, hőstabilitás, nagy szakítószilárdság, rugalmasság, sajátos elektromos tulajdonságoknak köszönhetően számos alkalmazási területen ígéretes jövőt jósolnak nekik. A nagyon sok felhasználási lehetőség közül itt csak néhányra térnénk ki.

Szén nanocsövek megtöltése fémekkel vagy félvezető tulajdonságú anyagokkal lehetővé teszi fém nanovezetékek kialakítását a csőben. A CCVD és az elektromos ívkisüléssel technikával

szintézis közben építhetők be fém- vagy fémkarbid részecskék a nanocsövekbe. α -LaC₂ egykristályt 1 %-ban már sikerült beépíteni ívkisüléses technikával nanocsövekbe⁶⁵.

Elektrokémiaiilag előkészített hordozón szintetizált szén nanocsövekbe fémionokat juttatva, majd azokat redukálva, fém nanoszálak állíthatók elő a csövek belsejében. Fisher és munkatársai⁶⁶ elektrokémiai úton előállított pórusos alumínium-oxid hordozón szintetizált nanocsöveket Pt²⁺, Ru³⁺, Fe³⁺ ionok oldatában tartotta 5 órán át, majd hidrogénnel redukálta. A tisztítás utáni termék fémből vagy fémötvözetből álló nanorészecskéket tartalmazó nanocső membrán volt, amely elektrokatalitikus folyamatok tanulmányozására volt alkalmas.

Platinaszálakat tartalmazó szén nanocsöveket is előállítottak már Japán kutatók⁶⁷.

Szén nanocsövekben polipirrol alapú vezető polimerek előállításáról is beszámoltak már⁶⁸. Kvarchordozón Fe(II)-ftalocianint argon-hidrogénáramban 800-1000 °C-on pirolizáltak. A vezetőpolimer-nanocső réteg megfelelő adalékolással n- vagy p-típusú félvezetővé alakítható.

A szén nanocsöveket felépítő szénatomok más elemmel is helyettesíthetők. Bór-szén (BC), bór-szén-nitrogén (BCN), illetve szén-nitrogén (CN) nanocsöveket már sikerült előállítani^{69,70,71}. Szénatomok bórral való helyettesítésével p-típusú vezetés, nitrogénnel való helyettesítéssel n-típusú vezetés valósítható meg.

A szintézis utáni beépítéshez a nanocsöveket fel kell nyitni. Ehhez többféle módszer is a rendelkezésre áll. Lehet oxidálni a csöveket magas hőmérsékleten szén-dioxiddal vagy oxigénnel⁷², vagy tömény salétromsavval refluxáltatni. Ha ez utóbbit valamilyen fémsó jelenlétében hajtjuk végre (pl. Ni(NO₃)₂), majd szárítás és kalcinálás után 400 °C-on hidrogénnel redukáljuk a mintát, a fémmel töltött nanocsövekhez jutunk.⁷³

A nanocsövek kapilláraktív tulajdonságát kihasználva is lehet fémet a nanocsövek belsejébe juttatni. A nanocsöveknek ezt a tulajdonságát először Ajayan és Iijima mutatta ki, akiknek alacsony olvadáspontú fémeket (Pb, Bi) sikerült a csövek belsejébe juttatniuk⁷⁴.

Köztudott, hogy a grafit jól adszorbeálja a hidrogént. Mivel a nanocsövek tulajdonképpen feltekeredett grafitlapokból álló csőszerű képződmények, felmerül a lehetősége, hogy hidrogént lehetne nagyobb mennyiségben tárolni bennük. Ez környezetvédelmi szempontból is fontos lenne, hiszen a hidrogén tüzelőanyag cellák alkalmazásánál még mindig gondot jelent a hidrogén tárolása. Erre a problémára jelenthetnek megoldást a szén nanocsövek, különösen az egyfalúak, ha bizonyos feltételeket sikerül teljesíteni: nagymennyiségű gyártás, tisztítás, hidrogéntárolás optimalizálása. A többfalú szén nanocsöveknél a gond az, hogy a hidrogén nem tud behatolni a koncentrikus csövek közé, így tárolásra csak a belső cső és a legkülső cső felülete jöhet számításba.

A szén-szén kötés erőssége miatt a szén nanocsövek rendkívül erősek, ugyanakkor könnyűek, flexibilisek, és kémiaiilag ellenállóak. Funkcionalizálásuk lehetővé teszi kémiai reakciókban való

részvételüket. A funkciós csoportokon keresztül biztosítható a polimer és a nanocső közötti erős kötés. Mindez ígéretessé teszi kompozit anyagként való alkalmazásukat.

Funkciós csoportok beépítése lehetővé teszi katalitikusan aktív komponensek megkötését is. Ily módon lehetővé válik szén nanocsövek katalizátorhordozóként való alkalmazása.

2.2. Pórusos szilárd anyagok

Nanopórusos szilárd anyagok előállítása, tanulmányozása és alkalmazása iránti igény nem új keletű az anyagtudományban. Ennek egyik oka nagy fajlagos felületük, amely adszorbensként, katalizátorként, katalizátorhordozóként való alkalmazásukat teszi lehetővé. Nagy fajlagos felületű anyagokat a természetben is nagy számban találhatunk. Kovamoszatok kovaváza igen kis méretű üregeket tartalmaz, az ebből származó diatómaföld adszorbensként való alkalmazása igen régi időkre tekint vissza.

A pórusos szilárd anyagokat a IUPAC nomenklatura szerint három csoportba sorolhatjuk: a mikropórusos anyagok 2 nm alatti, a mezopórusos anyagok 2-50 nm, míg a makropórusos anyagok 50 nm feletti pórusátmérővel rendelkeznek⁷⁵. A mikropórusos anyagok legismertebb képviselői a zeolitok, amelyek kristálytanilag meghatározott, egységes átmérőjű mikropórusrendszerrel rendelkeznek. Sav-bázis, valamint a helyettesítő elemet tartalmazó zeolitok redox-tulajdonságai miatt széles körben alkalmazott katalizátorok mind a környezetvédelemben, mind pedig a petrolkémia és a finomvegyipar területén. A zeolitok viszonylag kisméretű pórusai azonban limitálják a rajtuk katalitikusan átalakítható anyagok méretét. Felmerült tehát az igény olyan anyagok kifejlesztésére, amelyek a pórusrendszer rendezettségének megőrzése mellett, nagyobb átmérőjű pórusok jelenlétével lehetővé teszik nagyobb méretű molekulák átalakítását. Megindult tehát az igény a rendezett mezopórusos anyagok előállítására

2.2.1. Rendezett mezopórusos anyagok

MTS-típusú anyagok (Mesoporous Templated Silicates, Templáttal előállított mezopórusos szilikátok)

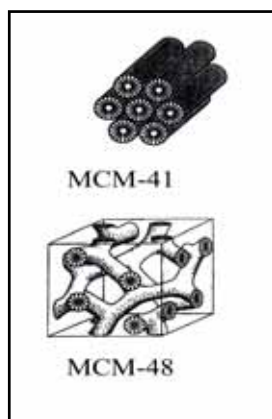
Az első, ún. templátmolekulák felhasználásával előállított, hexagonálisan rendezett pórusrendszerrel rendelkező anyagot 1992-ben a Mobil Cég kutatói fejlesztették ki. Az anyag az MCM-41 nevet kapta (**M**obil **C**omposition of **M**atter, No. **41**). A szintézis alapjául szolgáló Folyadékkristály Templátos Módszer (**LCM**, **L**iquid-**C**ystal **T**emplating **M**echanism) segítségével a későbbiekben még számos más, 2 nm-nél nagyobb pórusátmérővel rendelkező, több mint 1000 m²/g fajlagos felülettel bíró MTS-típusú anyagot állítottak elő. Ezeket foglalja össze az 1. táblázat. A következőkben a legfontosabbakról ejtünk néhány szót.

1. táblázat: Az MTS típusú anyagok legfontosabb képviselői

Anyag	Szilícium-forrás	Templát	Reakció körülmények	Közeg kémhatása	Pórus átmérő (nm)	Ref.
MCM-41	Ált. Na-szilikát	Alkil-trimetil-ammónium-halid	Hidrotermális szintézis, 373 K, x napig	Bázikus	2-10	⁷⁶ ⁷⁷
MCM-48	Ált. TEOS	Cetil-trimetil-ammónium-halid +esetleg segédtemplát	Hidrotermális szintézis, 373 K, x napig	Bázikus	2-10	^{76, 78} ^{79, 80}
HMS	TEOS	Primer amin	Szobahőmérséklet, 18 óra	Savas/Bázikus	2-10	^{81, 82} ⁸³
MSU-n	TEOS v. TMOS	Polietilén-oxid		Semleges	2-15	^{84, 85}
SBA-15	TEOS v. Na-metaszilikát	PEO-PPO-PEO triblokk kopolimer	Hidrotermális szintézis, 24 óra	Savas	5-30	⁸⁶ ⁸⁷
SBA-16	TEOS	Etilén-oxid blokk kopolimer	Hidrotermális szintézis, 24 óra	Savas	5-30	⁸⁶
FSM-16	Rétegszilikát (Kanemit)	Alkil-trimetil-ammónium-halid	Szobahőmérséklet, 6 óra	Bázikus	2-10	⁸⁸ ⁸⁹

2.2.1.1. Az MCM-41 és MCM-48

Az MCM-41 és az MCM-48 szerkezetét a 10. ábra mutatja be. Az egységes pórusmérettel, hosszú távú rendezettséggel, nagy fajlagos felülettel és pórustérfogattal kialakított anyagok vázszerkezete önrendeződő felületaktív molekulák által jön létre a szintézis során. Az MCM-41 hexagonálisan rendezett, egydimenziós csatornarendszerrel, egységes pórusmérettel és megfelelő hőstabilitással rendelkezik. Az MCM-48 köbös szerkezetű, háromdimenziós csatornarendszerű, ugyancsak kielégítő stabilitású anyag⁹⁰.



10. ábra: Az MCM-41 és az MCM-48 szerkezete

Az MCM-41 szintézise

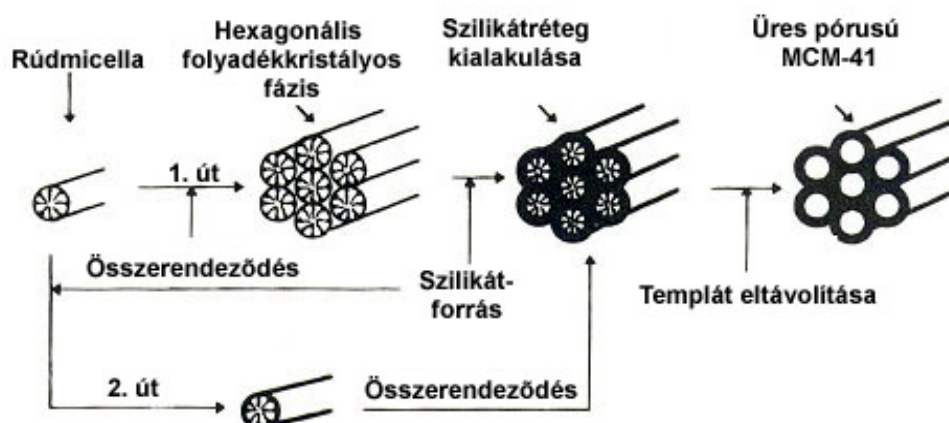
A szintézis során valamilyen szerves templát jelenlétében, a szilikátforrás szintézis közben lejátszódó hidrolízise és a szilikácionok kondenzációja során, szerves-szervetlen kompozit fázis képződik. A zeolitokkal ellentétben azonban templátként nem egyszerű szerves molekulák, hanem önrendeződésre képes felületaktív anyagok szolgálnak. A szerves-szervetlen kompozit fázis képződésének alapja a felületaktív anyag pozitívan töltött fejcsoportja és a negatívan töltött szilikát részek közötti elektrosztatikus kölcsönhatás

A 90-es évek elején a Mobil cég kutatói által kifejlesztett szintéziseljárás⁷⁶ cetil-trimetil-ammónium- (CTMA-) bromidot, kloridot, illetve hidroxidot használ. A szintézis során a szilikátváz kialakítása céljából a templátmolekulák vizes oldatához valamilyen oldott SiO_2 forrást adnak (tetraetil-ortoszilikát (TEOS), nátrium-szilikát).

Az MCM-41 szintézisével kapcsolatos vizsgálatok^{95,91} azt mutatták, hogy az igen kiterjedt szintéziskörülmények között (pH, hőmérséklet, reakcióidő) sikeresen szintetizálható. Az MCM-41 pórusmérete és bázislap távolsága a templátmolekula magválasztásával (szénlánc hossza), vagy adalékanyagok hozzáadásával (bizonyos határok között) változtatható.

Az MCM-41 pórusátmérőjének növekedése figyelhető meg (11. ábra) a szintézis során használt templát szénláncának növekedésével⁹², illetve nagyméretű fejcsoportot tartalmazó kationos felületaktív anyagok (pl. alkil-trietil-ammónium-klorid) alkalmazásával⁹⁵. Meztilén (1,3,5-trimetil-benzol), alkán, vagy amin segédtemplát hozzáadásával, amelyek a felületaktív anyagból szintézis során képződő micella apoláris magjában oldódnak megnövelve annak térfogatát, a pórusméret nagyobb mértékű növekedése érhető el^{94,93}.

oldatában létrejövő szerkezetek erősen érzékenyek az oldat jellemzőire, az sem valószínűtlen, hogy a szilikát hozzáadása váltja ki a rúdmicellák képződését (2. út), mely egyben a szilikát beépülését eredményezi. A különböző templátmolekulákkal végrehajtott kísérletekből megállapították, hogy C_6 - és C_8 - templátmolekulák nem alkalmasak az MCM-41 előállítására, mivel túl nagy oldhatóságuk miatt nem képződnek belőlük stabilis micellák.



12. ábra: Az MCM-41 vázlatos képződési mechanizmusa

Stucky és munkatársai szerint az MCM-41 képződése ettől teljesen eltérő mechanizmus szerint megy végbe⁹⁵. Szerintük a hexagonális fázis réteges szerkezetből alakul ki a szintézis során. A szintéziseleegyben alacsony hőmérsékleten és pH értékeknél jelen lévő kis szilikát oligomerek a templát kationokkal elektrosztatikus kölcsönhatást alakítanak ki. További polimerizációval nagyobb szilikát polianionok képződnek. A hengeres micellák a szilikát hozzáadásakor felbomlanak és új, réteges fázist hoznak létre. A szintézis előrehaladtával a képződött polianion töltéssűrűsége csökken, a templát fejcsoportjára eső terület nő. Ezt ellensúlyozza a lemezek hullámosodása. Az így kialakuló szerkezet inkább hatszögletesnek tekinthető.

Az MCM-48 szintézise

Bár az MCM-48-at az MCM-41-el azonos időben fedezték fel, nagyon sokáig a figyelem középpontjában az MCM-41 állt, alkalmazási lehetőségekre vonatkozó kutatások is az MCM-41 irányában történtek. Ennek oka talán az lehet, hogy míg az MCM-41-et felfedezése után szinte azonnal sikerült nagy mennyiségben előállítani, lehetővé téve az alkalmazására irányuló kutatások megindulását, addig az MCM-48 nagy mennyiségben történő előállítására irányuló kísérletek kudarcba fulladtak, mivel az MCM-48-ra jellemző köbös szerkezet előállítása igen speciális szintéziskörülményeket igényel. Ezt szemlélteti a 13. ábra, amely SiO_2 -CTA- H_2O rendszer terner-

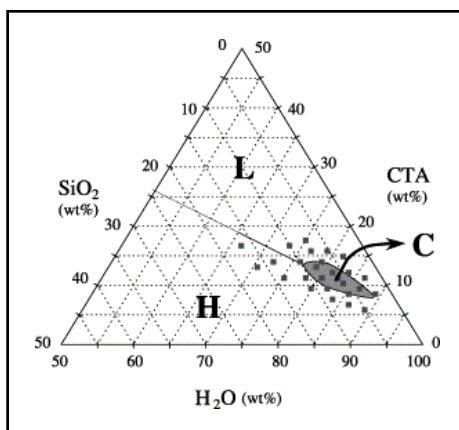
diagramját mutatja be⁹⁶. Ezen jól látható, hogy az MCM-48-ra jellemző köbös szerkezet csak nagyon szűk tartományban alakul ki.

Az első olyan anyag, amely felhasználásával az MCM-48-ra jellemző köbös szerkezet jó eredménnyel volt kialakítható, a cetil-benzil-dimetil-ammonium-klorid volt⁹⁷. A molekulában nagyméretű benzilcsoport kapcsolódik a kvaterner nitrogén atomhoz, a fejcsoportok relatív területét csökkentve. Emiatt a V értéke nő, így a térkitöltési tényező értéke is, amely így eléri a köbös fázis kialakulásához szükséges értéket.

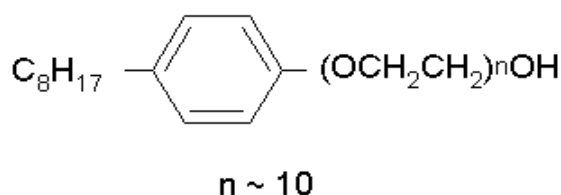
Igen jelentős áttörést jelentett az MCM-48 szintézisével foglalkozó kutatásokban az ún. „gemini”, azaz iker templát alkalmazása. Ez a következő általános képlettel írható le: $[C_nH_{2n+1}-N^+(CH_3)_2-(CH_2)_s-N^+(CH_3)_2-C_mH_{2m+1}]2Br^{-}$ ^{78,79}. Ha s értéke meghaladja a 12-t, akkor MCM-48-ra jellemző köbös szerkezet kialakulása kedvezményezett.

A kiindulási anyagok megfelelő arányának a megválasztásán kívül fontos még a megfelelő pH, hőmérséklet beállítása^{98,99}. Van der Voort és csoportja is vizsgálta a pH, hőmérséklet és szintézisidő MCM-48 szintézisében betöltött szerepét⁸⁰. Megállapították, hogy a szintézis utáni újabb hidrotermális kezelés növeli a képződött MCM-48 szerkezetének minőségét.

A szerkezet kialakulását ún. segédtemplát hozzáadásával is elő lehet segíteni¹⁰⁰. Ebben az esetben kationos és semleges felületaktív anyag felhasználásával készült oldatot adják a szilikátforrás oldatához, majd keverés után hidrotermális kezelésnek vetik alá (14.ábra).



**13. ábra: A SiO₂-CTA-H₂O rendszer terner-diagramja
(H: hexagonális, C: köbös, L: réteges szerkezet)**



14. ábra: MCM-48 szintéziséhez segédtemplátként használt Triton X-100 szerkezeti képlete

Gömb alakú MCM-41

A Mobil cég által kifejlesztett eljárással készült MCM-41 különböző méretű, szabálytalan alakú szemcsékből állt. Nagyon sok alkalmazási területen, így pl. katalízis, optika, kromatográfia területén követelmény, hogy egységes morfológiájú, meghatározott részecskeméretű anyagokat állítsanak elő. Ennek köszönhetően megindultak a kutatások különböző alakú (gömb, szál, film) MCM-41 anyagok előállítására.

1997-ben Unger és munkatársai¹⁰¹ tették közzé először az irodalomban gömb morfológiájú Si-MCM-41 előállításának a módját. Nem sokkal később, ugyanez a csoport¹⁰² új szintézismódot írt le, amellyel szabályozható a Si-MCM-41 morfológiája. Megállapították, hogy alkoholnak a szintézis elegyhez történő adagolásával, gömb morfológiájú MCM-41 képződik. Módszerükkel mikron és szubmikron méretű, egységes, a szintézis körülményekkel szabályozható átmérőjű részecskéket állítottak elő¹⁰³.

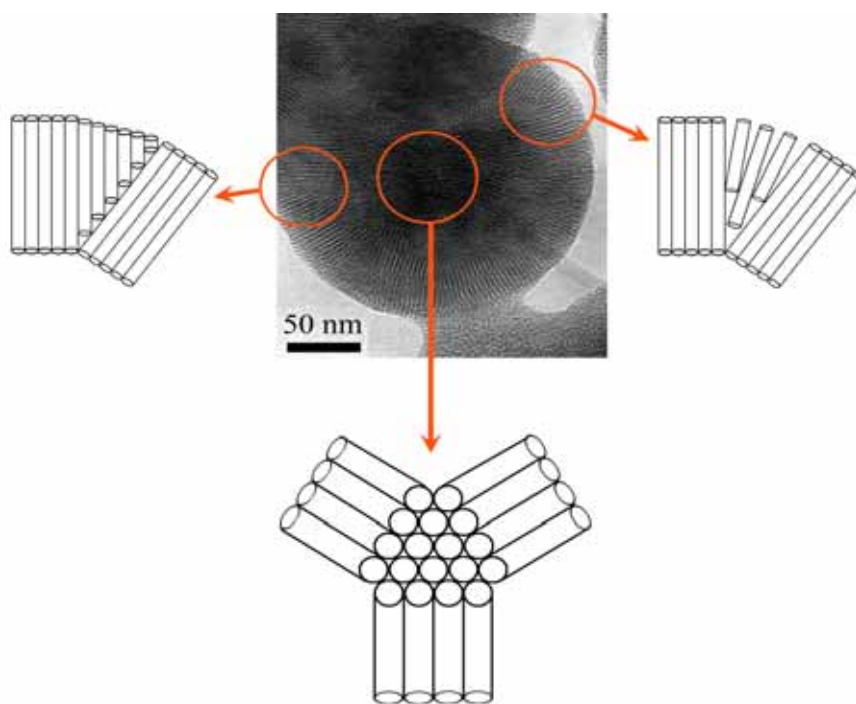
Nooney és csoportjának¹⁰⁴, a reaktánsok kezdeti koncentrációját változtatva, igen eltérő méretű (65-740 nm átmérőjű) részecskéket sikerült előállítaniuk. Di Renzo és társai¹⁰⁵ a szilikátforrás minőségének gömb MCM-41 képződésére gyakorolt hatását vizsgálva azt tapasztalták, hogy a szilikátforrás minőségének döntő szerepe van a képződő MCM-41 morfológiájára.

2001-ben aluminoszilikát gömbök előállítására és vizsgálatára is sor került¹⁰⁶, valamint Japán kutatóknak réz és cink tartalmú gömb MCM-41-et is sikerült előállítaniuk¹⁰⁷.

Azt már korábban láttuk, hogy az MCM-41 hexagonálisan rendezett csatornarendszert tartalmaz. Ugyanez elmondható a gömb alakú MCM-41 mintákra is, ugyanis az anyag röntgendiffrakciós analízise során a hexagonális szerkezetre utaló reflexiókat kapunk. Azonban valami különbségnek kell lennie, ami a gömb alakot okozza, valahogyan mégis csak egy kicsit más szerkezetűnek kell a csatornáknak lenniük. TEM és elektrondiffrakciós (ED) vizsgálatok kimutatták¹⁰⁸, hogy egy középső szabályos, hexagonális szerkezetű magból párhuzamos csatornák kötegei indulnak ki, és sugárirányban haladva érik el a gömb felületét. A görbült felület

kialakulásához azonban szükséges, hogy a kötegek közé egy-egy újabb cső ékelődjön be. Más kutatócsoport TEM és ED vizsgálatok alapján arra következtetett, hogy a belső mag MCM-48 szerkezetű, amely határoló lapjaira ránó egy MCM-41 szerkezetű, hexagonális külső fázis¹⁰⁹.

Szegedi és munkatársai¹¹⁰ nagyfelbontású elektronmikroszkóppal vizsgálták a gömb alakú MCM-41 csatornarendszerét. Szerintük az anyagban a pórusok párhuzamos kötegekben kapcsolódnak egymáshoz, amelyek közé egyre rövidülő csövek, vagy megvastagodott falú csövek ékelődnek, így alakítva ki a felület megfelelő görbületi sugarát. Ez a szerkezeti felépítés azt is feltételezi, hogy a csövek az egyik végükön zártak. A TEM felvételeket vizsgálva megfigyelték a középső, MCM-48-ra jellemző köbös elrendeződésű magot. A gömb MCM-41 feltételezett csatornarendszerének rajza a 15. ábrán látható.



15. ábra: A gömb MCM-41 szerkezete¹¹⁰

2.2.1.2. HMS (Hexagonal Mesoporous Silica) és MSU (Michigan State University Material)

Az MCM-41 esetében a templát fallal való kölcsönhatása ionos jellegű, ami a templátmolekulák eltávolítását is megnehezíti. Ezért Pinnavaia és csoportja új eljárást fejlesztett ki mezopórusos szilikátok előállítására. Ennek során nem ionos felületaktív anyagot, mint pl. primer aminokat vagy polietilén-oxidot használt fel mezopórusos anyagok előállítására^{81–85}. Ezeket az anyagokat nevezik HMS és MSU anyagoknak. Az ionos templát nem ionossal való helyettesítése miatt a szerves és szervetlen fázis közötti kölcsönhatás inkább hidrogénkötés jellegű, amely a templát jóval egyszerűbb eltávolítását teszi lehetővé. Az MCM-41-el összehasonlítva a kétféle típusú

anyagot, fajlagos felületük és pórustérfogatuk rendkívül hasonló, de pórusrendszerük sokkal szélesebb pórusméret-eloszlási görbével írható le, valamint kevésbé rendezett hexagonális csatornarendszerrel rendelkeznek¹¹¹. Az MCM-41 szintézise során végrehajtott számos módosítás szolgáltat HMS-típusú anyagokat. A pórusméret itt is szabályozható a templát alkíllánc-hosszának változtatásával⁸³, valamint mezitilén hozzáadásával¹¹².

2.2.1.3. Az SBA-15

Zhao és munkatársai nem ionos templátként poli-etilénoxid-poli-propilénoxid-poli-etilénoxid triblokk kopolimert ($\text{PEO}_x\text{PPO}_y\text{PEO}_x$) használva savas közegben, az EO csoport méretétől függően hexagonális (SBA-15) vagy köbös (SBA-16) szimmetriájú anyagot állított elő^{86,113}. Az SBA-15 szintéziséhez leggyakrabban használt templát az oxigén atomokat is tartalmazó, triblokk kopolimer, a P-123, amely $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ összetétellel írható le. Szilikátforrásként TEOS, vagy tetrametil-ortoszilikát (TMOS) használatos. Az alkotók megfelelő arányban történő összekeverése után a szintéziselegyet hidrotermális kristályosításnak vetik alá. Mivel a templát nem ionos jellegű, ezért a szilikátfallal való kölcsönhatása itt sem elektrosztatikus, hanem hidrogén kötések révén alakul ki¹¹⁴.

Összehasonlítva más mezopórusos anyagokkal elmondható, hogy az SBA-15 átlagos pórusátmérője nagyobb, a 30 nm-t is elérheti. Az átlagos falvastagság is nagyobb, mint az MCM-41-ben. Azonban a mezopórusok mellett járulékos mikropórusrendszer található a falakban, ami a PEO láncok szilikátfalba történő részleges „benövésével” magyarázható. A mikropórus-térfogat a teljes pórustérfogat 30 %-át is kiteheti^{115,116}. A szintézis hőmérsékletének növelésével a mikropórus-térfogatarány és a falvastagság is csökkenthető¹¹⁷.

2.2.1.4. FSM-típusú anyagok (Folded Sheet Materials)

Az MCM-41 felfedezésével szinte azonos időben Yanagisawa és csoportja⁸⁸ egy másik módszerrel állított elő az MCM-41-hez nagyon hasonló mezopórusos anyagot, amelyet FSM-16-nak neveztek el. Ezt egy réteges szilikátból, a kanemitből, a Na^+ ionok cetil-trimetil-ammónium kationokra történő cseréjével állították elő. Az így létrejövő szervetlen-szerves kompozit anyag a hidrotermális kezelés során hexagonális szerkezetű anyaggá alakult át a szilanolcsoportok kondenzációja következtében. Ezt a mechanizmust nevezték „folded-sheet” mechanizmusnak (FSM)¹¹⁸.

2.2.1.5. Helyettesítő elemet tartalmazó MTS típusú anyagok

Helyettesítő elem rácsba történő beépítésének a célja, akárcsak a zeolitok esetében, katalitikusan aktív helyek kialakítása a mezopórusos anyagban. Si helyettesítése háromértékű kationokkal, mint pl. Al^{3+} , Fe^{3+} , B^{3+} , negatív töltés megjelenését eredményezi a vázban. Ezt a negatív töltést kompenzálhatja proton, Brønsted savas jelleget kölcsönözve az anyagnak. Négy vegyértékű kationok, mint pl. Ti^{4+} , V^{4+} , Zr^{4+} beépülése esetén a váz elektromosan semleges jellege megmarad, az anyag főként redox reakciókban töltheti be a katalizátor szerepét^{119,120,121}. Azonban amíg a zeolitokban a katalitikusan aktív helyek a zeolit csatornáiban foglalnak helyet, és így hozzáférhetőek a reaktáns molekulák számára, addig a helyettesítő elemet tartalmazó mezopórusos anyagokban a katalitikusan aktív helyek nagy része a falban, a reaktáns molekulái számára nehezen hozzáférhető helyen található. További különbség még a zeolitokhoz képest, hogy zeolitok esetén a rácshibát jelentő szilanolcsoportok száma kicsi, mivel főleg a kristály felszínén helyezkednek el. Ezzel ellentétben a mezopórusos anyagok jóval több szilanolcsoportot tartalmaznak pórusaikban^{122,118}. Ezek a hibahelyek hidrogénkötés létesíthetnek vízmolekulákkal, fokozva ez által az anyag hidrofílium jellegét.

Al-MCM-41

Az Al-MCM-41-re irányuló kiemelt figyelem oka, hogy a különféle szénhidrát átalakítási reakciókban az aktív centrumok savas helyek, közülük is főleg a Brønsted típusúak. Tetraéderes koordinációjú Al atom által biztosítható az MCM-41-ben Brønsted savasság, az MCM-41 nagyobb méretű pórusai pedig lehetővé teszik nagyobb méretű molekulák átalakítását az ilyen típusú reakciókban.

Izomorf szubsztitúcióval beépített Al atomok főként tetraéderes koordinációjúak a frissen szintetizált mintákban. Azonban Corma és munkatársai kimutatták, hogy ez az Al instabil, hőkezelés során a tetraéderes alumíniumok egy része oktaéderes, ún. „extra-framework” alumíniummá alakul^{123,124}. Csökkenő alumínium-tartalommal az anyag termikus stabilitása nő, azonban ezzel párhuzamosan a katalitikus aktivitás csökkenése is megfigyelhető.

Az Al-MCM-41 szintézis körülményeit vizsgálva megállapították, hogy a szintézis sikere függ az alkalmazott alumínium-forrás minőségétől is. Alumínium-szulfát vagy alumínium-izopropoxid alkalmazása esetén szinte csak tetraéderes koordinációjú alumínium található a rácsban, még Si/Al=10 aránynál is¹²⁵. Corma és munkatársai azonban a nátrium-aluminátot találták a legjobb alumíniumforrásnak¹²³.

A templát kiégetéssel történő eltávolítása során koordinálatlan állapotú, ún. trigonális alumínium is képződhet, erősen Lewis-savas helyeket kialakítva az anyagban. Rehidratációval ezekből a Lewis-savas helyekből további $\text{Si}(\text{OH})\text{Al}$ és $\text{SiAl}(\text{OH})\text{Si}$ centrumok alakíthatóak ki¹²⁶. Az Al-MCM-41-ben, az Al erősen rendezetlen környezetének köszönhetően, a savas helyek erőssége jóval kisebb, mint a zeolitok esetében¹²⁷.

Az Al-MCM-41 pórusaiba Pt nanorészecskéket juttatva, sikeresen használták az így nyert katalizátort normál paraffinok izoparaffinnokká történő átalakítására¹²⁸.

Ti-MCM-41

Négy vegyértékű fémek rácsba történő építésével, a fémion vegyértékváltó képességének köszönhetően redox reakciócentrumok alakíthatók ki.

Ti-tartalmú MCM-41-re a titán-szilikalit szelektív oxidációs reakciókban mutatott jelentős aktivitása irányította a figyelmet¹²⁹. A Ti-szilikaliton azonban csak kisebb méretű molekulák alakíthatóak át. Nagyobb molekulák átalakíthatóságának megoldására fejlesztették ki a Ti-MCM-41-et. 1994-ben előállították az első, tetraéderes koordinációjú Ti-t tartalmazó Ti-MCM-41-et, illetve Ti-HMS típusú anyagot, két különböző módon, különböző templátot használva. Az egyik esetben kationos kvaterner ammónium ionok¹³⁰, a másik esetben semleges primer aminok szolgáltak templátként a szintézis során¹³¹. További vizsgálatok kimutatták, hogy a Ti-MCM-41 képes katalizálni olefinek szelektív oxidációját epoxidokká, hidrogén peroxidot vagy szerves hidroperoxidot használva oxidáló ágensként¹³².

Corma és munkatársai bifunkciós, savas és redox centrumot egyaránt tartalmazó Ti-Al-MCM-41-et is előállítottak¹³³. A katalizátort tesztelték terc-butil-hidroperoxiddal végrehajtott, többlépéses oxidációs reakciókban.

Fe-MCM-41

A Fe szilikátvázba történő beépítésére a Fe-ZSM-5 N_2O bontásában, valamint szelektív katalitikus, NO redukciós reakciókban mutatott ígéretes viselkedése hívta fel a figyelmet. Így az MCM-41 előállítását követően több csoport is próbálkozott vas MCM-41 szerkezetbe történő építésével.

Fe-MCM-41 anyagok előállítására két fő módszer terjedt el. Az egyik módszer lényege, hogy a vasvegyületet közvetlenül a szintézis elegyhez adják, és így kívánják elérni a vas szilikátvázba történő izomorf beépülését.

Közvetett úton Si-, vagy Al-MCM-41 utólagos kezelésével építhető be a vas a szilikátba. A módszer során vagy a templátmentesített MCM-41-et érintkeztetik vasvegyületek vizes vagy alkoholos oldatával, vagy a még templáttartalmú anyagot módosítják ioncserével^{134,135}.

3. Célkitűzések

Ismert, hogy a nagy termelékenyséű szén nanocső szintéziseknél a nanocsövek hossza és átmérője egyaránt széles mérettartományban változik. A szén nanocsövekről és a rendezett mezopórusos anyagokról írt munkákat áttekintve megállapítottuk, hogy a rendezett mezopórusos anyagoknak érdekes szerepe lehet az egységes átmérőű szén nanocsövek előállításában. Mivel ezek az anyagok jól definiált csatornarendszerrel rendelkeznek, amelynek átmérője bizonyos határok között finoman szabályozható, a csatornarendszer meghatározhatja a képződő szénforma morfológiáját. A csatornarendszert folytonosan kitöltő templát molekulák, vagy az oda valamilyen módon bejuttatott szerves anyag pedig ideális szénforrást jelenthetnek a szén nanocsövek képződéséhez. Ezeknek a változásoknak a hatását azonban ez ideig nem vizsgálták szisztematikusan. Ennek megfelelően a következő célokat tűztük ki:

- 1) Különböző morfológiájú és különböző geometriájú, valamint különböző rendezettségű csatornarendszert tartalmazó *mezopórusos szilikátok előállítása*:
 - (a) Si-MCM-41 (hexagonális, a templát szénláncának hosszával befolyásolt különböző pórusátmérőű, illetve segédtemplát használatával tágitott), Si-MCM-48 (kőbös), Si-SBA-15 (hexagonális, nagyobb pórusátmérőű), gömb alakú Si-MCM-41 minták előállítása;
 - (b) A kapott minták fizikai-kémiai tulajdonságainak a meghatározása: átlagos pórusátmérő, csatornarendszer rendezettsége, stb.
- 2) *Szén nanocsövek előállítása* a kapott, átmenetifémet nem tartalmazó mezopórusos anyagok csatornarendszerében:
 - (a) a csatornarendszert kitöltő *templát* molekulákat használva szénforrásként, ezen belül:
 - (i) a templátmolekulák kémiai összetételének hatását vizsgáljuk a szén nanocső képződésre (oxigéntartalom), valamint
 - (ii) a pórusok átmérőjének és a csatornák rendezettségének befolyását vizsgáljuk a képződő szén nanocsövek minőségére;
 - (iii) gömb alakú MCM-41 mintával a morfológia szén nanocsövek képződésében betöltött szerepét elemezzük.

- (b) a templát kiegészítésével nyert üres pórusú anyagokba külső szerves anyag, a *divinil-benzol* bejuttatása, és annak polimerizálása után nyert polimer szénforrásként történő felhasználása nanocső szintézishez.
- 3) A *szén nanocső képződés* mezopórusos anyag szerkezetére gyakorolt *hatásának* vizsgálata különböző fizikai-kémiai módszerekkel.
- 4) *Idegen elemet tartalmazó MCM-41 minták előállítása*
 - (a) Fe,Si-MCM-41 (nem gömb és gömb alakú), Al,Si-MCM-41, Ti-MCM-41 előállítása *izomorf szubsztitúcióval*;
 - (b) Fe/Si-MCM-41 (nem gömb és gömb alakú) előállítása *impregnálással*;
 - (c) A kapott minták fizikai-kémiai tulajdonságainak a meghatározása: átlagos pórusátmérő, csatornarendszer rendezettsége, izomorf szubsztitúciónál savasság;
- 5) *Szén nanocsövek előállítása* a 4. fejezetben ismertetésre kerülő módon előállított mintákban:
 - (a) a csatornarendszert kitöltő *templát* molekulákat használva szénforrásként, ezen belül:
 - (i) *idegen elem* szén nanocső képződésre gyakorolt *hatásának* vizsgálata;
 - (b) Fe,Si-MCM-41 és Fe/Si-MCM-41 (hexagonális és gömb) esetében *CCVD-módszerrel* is.

4. Kísérleti rész

4.1. Felhasznált anyagok

4.1.1. Szintézishez használt anyagok

Dodecil-trimetil-ammónium-bromid (*Aldrich*), (DTMABr)
Tetradecil-trimetil-ammónium-bromid (*Aldrich*), (TTMABr)
Hexadecil- v. Cetil-trimetil-ammónium-bromid, (*Aldrich*) (CTMABr)
1,3,5-trimetil benzol v. mezitilén (*Aldrich*), (TMB)
Pluronic P123 (*BASF*, EO₂₀PO₇₀EO₂₀ triblokk kopolimer)
Triton X-100 (nem ionos, blokk EO-PO kopolimer) (*Aldrich*)
Nátrium-szilikát oldat (*Aldrich*), ~14 % NaOH, ~27 % SiO₂
Ludox HS-40 (*Aldrich*), ~40 % SiO₂, pH=9,7
Tetraetil-ortoszilikát oldat (*Aldrich*), TEOS
Ti (IV)-etoxid (*Aldrich*)
Tetrametil-ammónium-hidroxid (*Aldrich*), 25 %-os vizes oldat, TMAOH
Al₂(SO₄)₃·18 H₂O (*Aldrich*)
FeSO₄·5H₂O (*Aldrich*)
Fe(CH₃COO)₂ (*Aldrich*)
Fe(NO₃)₃·9 H₂O (*Aldrich*)
96 %-os ecetsavoldat, 25 %-os ammónia oldat
cc. kénsav, cc. sósav, absz. etanol

4.1.2. Külső szénforrásként a szén nanocsövek előállításához használt anyagok

Divinil-benzol 80 %-os izomer elegy (*Aldrich*)
Acetilén (CCVD módszernél)

4.1.3. A minták tisztításához használt anyagok

Szemcsés NaOH (*Reanal*)
38 %-os hidrogén-fluorid oldat

4.2. Mezopórusos szilikátok előállítása

4.2.1. Idegen elemet nem tartalmazó anyagok előállítása

4.2.1.1. Si-MCM-41 minták szintézise (AS-Si-MCM-41)

A mintát folyadékkristály templátos módszerrel állítottuk elő. A szintézis során a templátként alkalmazott hexadecil-trimetil-ammónium-bromid (CTMABr) 53,6 g-jából 318,4 g víz felhasználásával keverés és enyhe melegítés közben oldatot készítettünk. A szobahőmérsékletre hűtött oldathoz keverés mellett 65,4 g nátrium-szilikát-oldatot csepegtettünk, majd 17,9 g 10 t%-os kénsavoldatot adagoltunk hozzá. 30 perces keverés után az elegy pH-ját 10-re állítottuk be 50 t%-os kénsavoldat felhasználásával. Mivel az MCM-41 pórusmérete finoman szabályozható a templátmolekula szénlánc hosszának változtatásával, olyan mintákat is felhasználtunk, amelyek dodecil- (C_{12} -lánc, DTMABr), illetve tetradecil-trimetil-ammónium-bromidot (C_{14} -lánc, TTMABr) tartalmaztak templátként. A szintéziselegy összetétele: $SiO_2/0,5$ alkil-trimetil-ammónium-bromid /63 H_2O volt.

Az elegyet teflonbélésű acélköpenyes autoklávban, a CTMABr-os mintánál 7 napon át 120 °C-on, a másik két minta esetében 6 napig 100 °C-on kristályosítottuk. Szobahőmérsékletre hűtés után a keletkezett anyagot leszűrtük, majd desztillált vízzel alaposan átmostuk, és szárítószekrényben 80 °C-on 1 napig szárítottuk.

4.2.1.2. Tágitott Si-MCM-41 minták szintézise (AS-EX-Si-MCM-41)

Tágitott Si-MCM-41 mintából kétféle készült. A szintézis menete mindkét esetben hasonló a nem tágitott mintákéhoz, csak ebben az esetben a CTMABr hozzáadását követően még mezitilént (TMB) is tettünk a szintéziselegybe, kétféle TMB/CTMABr arányban.

Az első minta készítésekor 17,87 g CTMABr-ból és 122,8 g desztillált vízből keverés és enyhe melegítés közben oldatot készítettünk. Az így elkészített oldathoz cseppenként 21,81 g nátrium-szilikát oldatot adagoltunk. 1 órás keverés után 5,97 g 10 t%-os kénsavoldatot majd 23,55g mezitilént adtunk az oldathoz. A keletkezett elegyet teflonbélésű acélköpenyes autoklávban, az 100 °C-on, 6 napon át hidrotermálisan kristályosítottuk, majd a szokásos módon szűrtük, mostuk és szárítottuk. A szintéziselegy összetétele: $SiO_2/0,5$ CTMABr/2 TMB /80 H_2O volt.

A másik minta esetében a szintézis elegy összetétele $\text{SiO}_2/0,5 \text{ CTMABr}/1,25 \text{ TMB}/80 \text{ H}_2\text{O}$ volt, azonban a szintézis hőmérséklete alacsonyabb (80°C), ideje pedig rövidebb volt (40 óra), mint az előző esetben.

4.1.2.3. Gömb alakú Si-MCM-41 szintézise (AS-Si-MCM-41 (S))

Gömb morfológiájú Si-MCM-41 készítésekor 2,5 g CTMABr-ból, 46,3 g desztillált víz és 60 g abszolút etanol felhasználásával keverés közben oldatot készítettünk. Miután az oldat kitisztult, 16,9 g 25 t%-os ammóniaoldatot adtunk hozzá, majd 15 perces kevertetés következett. 4,7 g tetraetil-ortoszilikát (TEOS) hozzáadása után 2 órán át folytattuk az oldat keverését, majd szobahőmérsékleten öregítettük 16 órán át. A szintéziselegy összetétele: $\text{TEOS}/0,3 \text{ CTMABr}/11 \text{ NH}_3/144 \text{ H}_2\text{O}/58 \text{ EtOH}$ volt.

A keletkezett anyagot szűrtük és szobahőmérsékleten szárítottuk.

4.1.2.4. Si-MCM-48 szintézise (AS-Si-MCM-48)

A szintézis során kétféle oldatot készítettünk. Az első oldat elkészítése során 2 g nátrium-hidroxidot feloldottunk 53,73 g desztillált vízben, majd pedig keverés közben 15 g Ludox HS-40-et adtunk hozzá. A másik oldat elkészítésekor 6,48 g CTMABr-ot keverés és melegítés közben feloldottunk 81,27 g desztillált vízben, majd 1,23 g TritonX-100-at adtunk az oldathoz. Az elegyet 30 percig kevertettük, majd szobahőmérsékletűre hűtöttük. Ezután a két oldatot erőteljes keverés közben egyesítettük. A szintéziselegyet, melynek összetétele $5,0 \text{ SiO}_2/0,89 \text{ CTMABr}/0,11 \text{ Triton X-100}/400 \text{ H}_2\text{O}$ volt, teflonbélésű acélköpenyes autoklávban 1 napon át 100°C -on hidrotermális kezelésnek vetettük alá. 1 nap után az autoklávot kinyitottuk és 1 cm^3 96 t%-os ecetsavat adtunk hozzá. Újabb 1 napos 100°C -on történő kristályosítás után a keletkezett anyagot leszűrtük és szárítószekrényben 80°C -on szárítottuk.

4.2.1.5. Si-SBA-15 szintézise (AS- Si-SBA-15)

A szintézis során 2 g P123 (etilén-oxid–propilén-oxid–etilén-oxid triblokk kopolimer, $\text{EO}_{20}\text{-PO}_{70}\text{-EO}_{20}$) 45 g vízzel készített oldatához 30 g 4 mólos HCl oldatot adtunk. Az így készült elegyhez adtuk a TEOS 3,1 g-ját, majd az elegyet 40°C -on kevertettük 20 órán át. A szintéziselegy összetétele: $\text{TEOS}/0,17 \text{ P123}/196 \text{ H}_2\text{O}/6 \text{ HCl}$

A keletkezett gél teflonbéléses autoklávban 100 °C-on 1 napig hidrotermális kezelésnek vetettük alá, majd 1 nap után a terméket leszűrtük és szobahőmérsékleten, levegőn megszárítottuk.

4.2.2. Idegen elemet tartalmazó anyagok előállítása

4.2.2.1. Izomorf szubsztituált, vasat tartalmazó MCM-41 szintézise (AS-Fe,Si-MCM-41))

Az izomorf módon szubsztituált Fe,Si-MCM-41 előállításakor kétféle oldat készült. Az első oldat készítésekor 0,474 g $\text{FeSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ -t oldottunk fel 15,06 g desztillált vízben keverés és enyhe melegítés közben. A második oldat 17,63 g cetil-trimetil-ammónium-bromid és 89,69 g desztillált víz felhasználásával készült. A kétféle oldat összeöntése után 21,62 g Na-szilikát oldatot és 8,02 g 10 t%-os kénsav oldatot csepegtettünk az elegyhez, majd 30 perc keverés után további 3 g 50 t%-os kénsav oldatot.

Az elegyet teflonbélésű acélköpenyes autoklávban, 100 °C-on 4 napig kristályosítottuk, majd szobahőmérsékletre hűtés után szűrtük és szárítószekrényben 80 °C-on szárítottuk.

4.2.2.2. Izomorf szubsztituált, vastartalmú gömb MCM-41 előállítása (AS-Fe,Si-MCM-41 (S))

Az anyag készítése során az eredeti receptet kissé módosítottuk, hogy elkerüljük a vas-hidroxid lúgos közegben bekövetkező kicsapódását. CTMABr-ból, vízből, etanolból és TEOS-ból oldatot készítettünk, ahogyan tettük ezt a vasat nem tartalmazó minta esetében is. Az így elkészített oldathoz adtunk $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ -t különböző mennyiségben úgy, hogy a Si/Fe arány az egyes minták esetében 10, 20, és 100 legyen. Számított mennyiségű ammónia (ami még nem vezet vas-hidroxid kicsapódásához) hozzáadása után, a képződő gél szűrtük és szárítottuk.

4.2.2.3. Vas-acetáttal impregnált Si-MCM-41 (nem gömb és gömb alakú) előállítása (Fe/Si-MCM-41, illetve Fe/Si-MCM-41 (S))

A templátmentesített Si-MCM-41 minták részleteit 150 ml abszolút etanolban szonikáltattuk 15 percig. Ezután adott mennyiségű (5 t%) $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -ot adtunk a rendszerhez, majd újabb 15 perces szonikáltatás következett. A kész szuszpenziót 80 °C-on vákuumbepárlóval bepároltuk. A kapott szilárd anyagot egy éjszakán át 100 °C-on, szárítószekrényben szárítottuk.

4.2.2.4. Izomorf szubsztituált, alumíniumot tartalmazó MCM-41 szintézise (AS-Al,SiMCM-41)

Az alumíniumtartalmú minta előállításakor először Ludox HS-40-ból, TMAOH-ból és desztillált vízből készítettünk oldatot (TMA:Si = 1:1, 10 t% Si), amelyet szobahőmérsékleten keverve 2 napig öregítettünk. Az így kapott tetrametil-ammónium-szilikát-oldat 50 g-ját csöpögtettük keverés mellett 8,66 g CTMABr-ot 50 g desztillált vizet és 2,426 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ -t tartalmazó elegyhez. Ezután erőteljes keverés közben 12,5 g SiO_2 -ot (HiSil), majd további 10 g TMAOH-ot adagoltunk a szintéziselegyhez.

10 perces keverés után az anyagot teflonbélésű acélköpenyes autoklávban 100 °C-on 1 napig kezeltük. A kapott anyagot a szokásos módon szűrtük, mostuk és 80 °C-on szárítottuk.

4.2.2.5. Izomorf szubsztituált, titánt tartalmazó MCM-41 szintézise (AS-Ti,SiMCM-41)

A titántartalmú minták előállítása során titánforrásként titán-etoxidot használtunk. 27,49 g CTMABr-ból 96,04 g víz felhasználásával oldatot készítettünk, majd ehhez 4,15 g ammóniaoldatot csöpögtettünk. Az így elkészült oldathoz adagoltuk hozzá óvatosan 26 g SiO_2 , 41,09 g TMAOH és 109,14 g desztillált víz keverékét. Egy órás keverés után az elegyhez 1,647 g titán-etoxidot adtunk. Ezután további fél óra intenzív keverés következett, majd az elkészült homogén keveréket teflonbélésű acélköpenyes autoklávokba tettük. A hidrotermális kristályosítást 30 órán keresztül 150 °C-on hajtottuk végre.

4.3. A templátmolekulák eltávolítása

Mintáinkat a szintézis után különböző kezeléseknél vetettük alá. Egy részüknél a divinilbenzolos polimerizációt, a vas-acetátos impregnálást, illetve a nitrogénadszorpciós méréseket megelőzően a templátmolekulákat eltávolítottuk. Az oxigénnel történő kiégetés során mintáinkat N_2 -áramban 2 °C/perc sebességű felfűtés mellett 540 °C-ra, az SBA-15 esetén 450 °C-ra hevítettük, majd a gázáramot O_2 -re cserélve a mintát ugyanezen a hőmérsékleten tartottuk 5 órán keresztül. Az így elkészült minták jelölésére előtagként a B- jelzést használjuk. (pl. B-Si-MCM-41: kiégetett, tehát a templátot nem tartalmazó Si-MCM-41).

4.4. Divinil-benzol (DVB) polimerizáció

A polimerizáció során a B-Si-MCM-41, B-Si-MCM-48 és B-Si-SBA-15 nagyobb mennyiségét egy főzőpohárba tettünk, majd DVB izomer elegyben áztattuk 1 napon át. Ezután az anyagot leszűrtük, majd szárítószekrénybe helyeztük 120 °C-ra 1 napig, hogy a polimerizáció végbemenjen. Az így elkészített mintákat (DVB-Si-MCM-41, DVB-Si-MCM-48, és DVB-Si-SBA-15) is felhasználtuk a későbbiekben szén nanocsövek szintézisére.

4.5. Szén nanocsövek előállítása

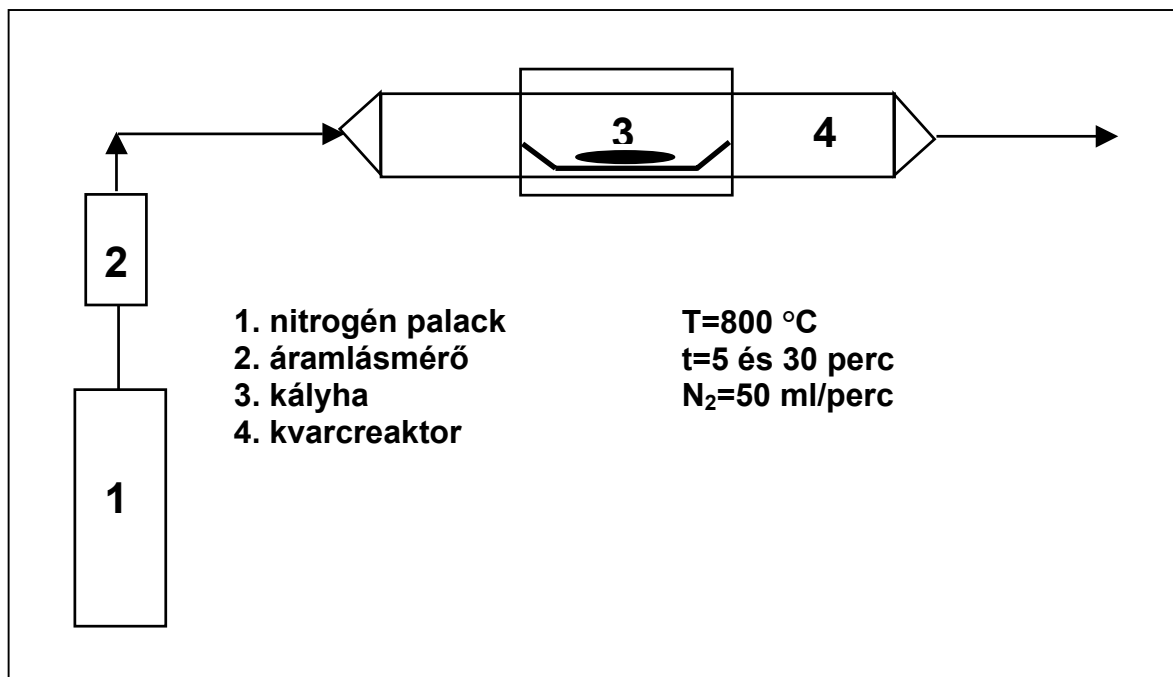
4.5.1. Szén nanocsövek szintézise templátmolekulákból, illetve DVB-ből (grafitizálás)

A szén nanocsövek szintézisét 800 °C-on, 5 és 30 perces reakcióidők alkalmazásával végeztük. A szintézis során mintáinkat kvarccsónakban vízszintes csőreaktorba helyeztük, amelyet ezután nagy tisztaságú nitrogénnel 100 ml/perces áramlási sebesség mellett szobahőmérsékleten átöblítettünk. Ezután a kályha hőmérsékletét 800 °C-ra emeltük, és a reaktor kályhába történő mozgatásával megkezdjük a minták grafitizálását. A kísérleti berendezés vázlatos rajza a 16. ábrán látható.

A szintézis közben a nitrogén 50 ml/perces áramlási sebességgel haladt a reaktoron át. A reakcióidők letelte után a mintákat nitrogénáramban szobahőmérsékletűre hűtöttük. Az így előállított mintákat GAS- előtaggal különböztettük meg a többi mintától (pl. GAS-Si-MCM-41: a 800 °C-on hőkezelt, eredetileg templátot tartalmazó, nem gömb alakú Si-MCM-41).

4.5.2. Szén nanocsövek előállítása CCVD-vel

A vasat tartalmazó minták esetében CCVD-vel is megpróbáltunk szén nanocsöveket előállítani. Szénforrásként acetilént, hígítógázként nagy tisztaságú nitrogént használtunk a szintézis során. A katalizátor 1 g-ját (Fe/Si-MCM-41, illetve Fe,Si-MCM-41) kvarccsónakban vízszintes csőreaktorba helyeztük, amelyet ezután szobahőmérsékleten nitrogénnel töltöttünk meg. A nitrogén áramlási sebessége 300 ml/perc volt. A kvarcreaktort ezután egy csökemencébe toltuk, amelynek a hőmérsékletét 700 °C-ra állítottuk be. Acetilén palackból, 30 ml/perc áramlási sebességgel a nitrogén mellé acetilént vezettünk a reaktorba. 30 perces reakcióidő leteltével az acetilént elzártuk, a reaktort a kályhából kihúztuk és nitrogén áramban, szobahőmérsékleten hagytuk kihűlni. Az így előállított mintákat CCVD- előtaggal jelöljük a későbbiekben (pl. CCVD-Fe/Si-MCM-41).



16. ábra: A szén nanocsövek grafitizálással történő előállításához használt berendezés sematikus rajza

4.5.3. A minták tisztítása

A transzmissziós elektronmikroszkópos vizsgálat előtt eltávolítottuk a minták szilikáttartalmát, hogy a szén nanocsövek keletkezését igazolni tudjuk. Ehhez a minták egy részénél 38 t%-os hidrogén-fluorid oldatot, másik részénél 10 M-os nátrium-hidroxid oldatot használtunk fel. A hidrogén-fluoriddal kezelt mintáknál a 2 napos kezelési idő letelte után a mintát olajfürdőn 130-140 °C-on bepároltuk. A NaOH-os mintákat 3 napon keresztül refluxáltattuk 10 mólos NaOH-oldattal, majd szűrés után megszárítottuk.

4.6. Vizsgálati módszerek

4.6.1. Röntgendiffraktometria (XRD)

A köbös és hexagonális szerkezetek azonosítására alkalmazott módszerünk a röntgendiffraktometria volt. A diffraktogramokat számítógéppel összekapcsolt DRON3 típusú, orosz gyártmányú készülékkel vettük fel $2\theta=1-10^\circ$ tartományban. Az alkalmazott hullámhossz, $\lambda=0,15418\text{ nm}$ ($\text{Cu K}\alpha$) volt, a diffraktogramokat a Bragg-egyenlet alapján értékeltük.

4.6.2. Fajlagos felület és pórusméret-eloszlás meghatározása (BET)

A minták fajlagos felületét és jellemző pórusméretét Quantachrome NOVA 2000 típusú automata gázadszorpciós berendezés segítségével határoztuk meg. A minták előkezelése 150 °C-on, 1 órán keresztül vákuumban történt. A nitrogén adszorpciós-deszorpciós méréseket a cseppfolyós nitrogén hőmérsékletén (77 K) végeztük.

Az izoterma pontjainak meghatározása a Kelvin-egyenlet segítségével, a fajlagos felület kiszámítása (az adszorpciós izoterma 0,1–0,3 relatív nyomás tartományát figyelembe véve) a BET-módszer¹³⁶ szerint történt. A pórusméret-eloszlás meghatározását a deszorpciós ág alapján a mezopórusos rendszerek jellemzésére alkalmas Barrett-Joyner-Halenda (BJH) összefüggés segítségével végeztük¹³⁷.

4.6.3. Transzmissziós elektronmikroszkópos vizsgálatok (TEM és HRTEM)

A reakció lejártszódása után képződött anyagot transzmissziós elektronmikroszkóppal (TEM és HRTEM) vizsgáltuk meg. A vizsgálathoz a mintákat kétféle módon készítettük el. Egy részüket ragasztóanyag segítségével felvittük Cu-rostélyra. Ily módon az anyagból egy reprezentatív részt tudunk vizsgálni. A ragasztó elkészítésénél beáztattunk 100 ml kloroformban 0,5 m ragasztószalagot (Scotch, 19 mm), majd leszűrtük. Másik részükből etanolos szuszpenziót készítettünk, majd a szuszpenzió egy cseppjét pipettával felvittük membrános gridre. A mintákról Phillips CM10 és Topcon 002B típusú mikroszkóppal TEM és HRTEM felvételeket készítettünk.

4.6.4. Termogravimetriás analízis (TG)

Anyagaink termikus vizsgálatához magyar gyártmányú MOM Derivatograph-Q típusú, számítógépes adatfeldolgozó rendszerrel kiegészített készüléket használtunk. A levegőn szárított minták 100 mg-ját kerámia tégelyben helyeztük a műszerbe. A termikus analízist 25–1000 °C hőmérséklettartományban, 5 °C/perc fűtési sebesség mellett, nitrogén és oxigén atmoszférában egyaránt elvégeztük.

4.6.5. Infravörös spektroszkópia (IR)

A templát inert atmoszférában történő átalakulásának nyomon követésére infravörös spektroszkópiát alkalmaztunk. A vizsgálni kívánt anyagból 1 mg-ot 200 mg vízmentes KBr

mátrixban homogenizáltunk, majd a keverékből kis mechanikai nyomás ($0,5 \text{ N/cm}^2$) alkalmazásával pasztillát készítettünk. A spektrumokat Mattson Genesis 1 típusú készülékkel vettük fel $400\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$ hullámszám tartományban. Háttérként 200 mg KBr-ből készített pasztillát használtunk.

A minták savasságának méréséhez piridin adszorpciós módszert alkalmaztunk. A templátmentesített mintákból önhordó pasztillát készítettünk, amelyet azután $500 \text{ }^\circ\text{C}$ -on, vákuumban előkezeltünk. Szobahőmérsékletre hűtés után 10 Torr piridint vezettünk a cellába. A minták piridin adszorpciós spektrumait 30 perces szobahőmérsékletű, illetve 30 perces 100 és $200 \text{ }^\circ\text{C}$ -on, vákuumban történő kezelés után vettük fel.

4.6.6. NMR spektroszkópia

Az NMR méréseket a Szerves Kémia Tanszéken található Bruker Avance DRX-500 típusú Spektrométerrel végeztük. A ^{29}Si és ^{13}C kémiai eltolódásának méréséhez referenciaként folyékony Me_4Si -ot, az ^{27}Al kémiai eltolódásának méréséhez $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ -ot használtunk. A ^{29}Si spektrumokat $99,36 \text{ MHz}$ -en, a ^{27}Al spektrumokat $130,33 \text{ MHz}$ -en vettük fel $11,7 \text{ T}$ mágneses térben. A mintaforgatás sebessége 5 kHz volt.

5. Eredmények és értékelésük

5.1. Mezopórusos szilikátok előállítása. Szén nanocső szintézis mezopórusos szilikátokban átmenetifém centrumok jelenléte nélkül.

Munkánk során egyik célunk az volt, hogy különböző morfológiájú, valamint különböző rendezettségű csatornarendszert tartalmazó mezopórusos szilikátokat állítsunk elő.

Az előállított szilikátokat foglalja össze a 2. táblázat.

2. táblázat: A szén nanocső szintézishez 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 (1:4)	100	6 nap
EX-Si-MCM-41	CTMABr+TMB (1:2,5)	80	40 óra
Gömb alakú Si-MCM-41	CTMABr	Szobahőmérséklet	16 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	-	-

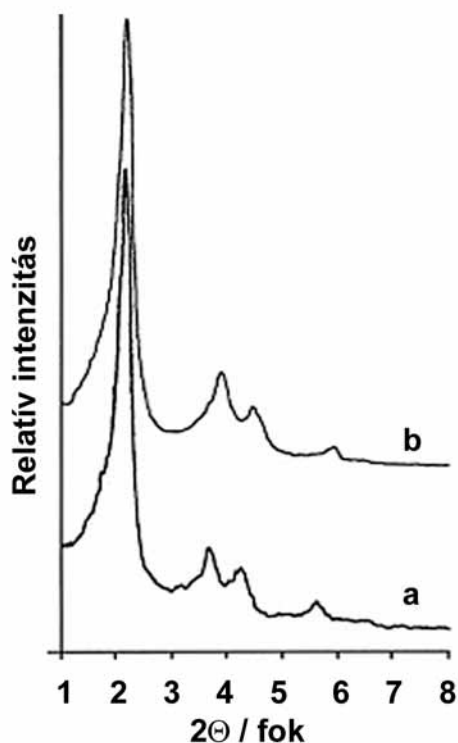
Az előállított szilikátokkal vizsgáltuk, hogy:

1. Átmenetifém centrumok hozzáadása nélkül, a különböző összetételű templátmolekulákból előállítható-e szén nanocső a templáttartalmú minta inert atmoszférában, magas hőmérsékleten (800 °C) történő kezelésével (**grafitizálás**).
2. A templátmolekulák eltávolítása után, az átmenetifémet nem tartalmazó szilikát pórusrendszerébe juttatott idegen anyagból (divinil-benzol), mint szénforrásból, képződnek-e szén nanocsövek grafitizálással.

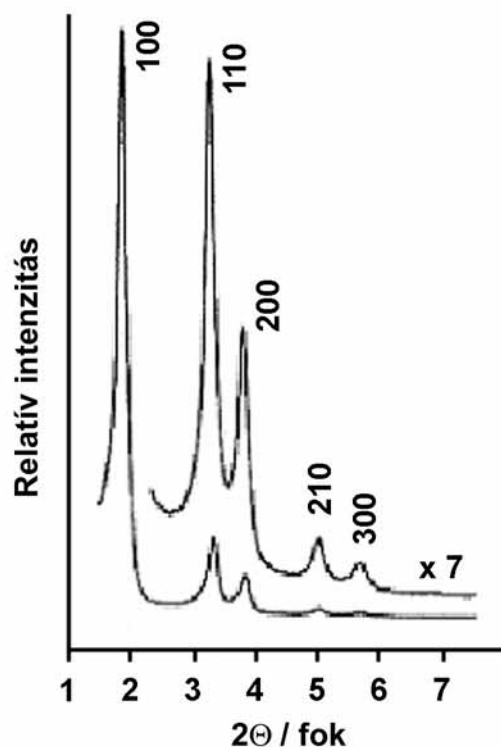
5.1.1. Szén nanocső szintézis a templátmolekulákból

5.1.1.1. Röntgendiffraktometriás vizsgálatok az anyagok rendezettségének tanulmányozására

A frissen, CTMABr-al előállított, valamint a hőkezelt, feltételezéseink szerint szén nanocsöveket tartalmazó, tisztítatlan Si-MCM-41 röntgendiffraktogramja az 17/A ábrán látható. A kiindulási AS-Si-MCM-41 esetében megfigyelhető $2\theta = 2^\circ$ környékén megjelenő, a d_{100} bázislap-távolsághoz rendelhető éles reflexió, valamint a hexagonális rendezettségre utaló, jóval kisebb intenzitású jelek $2\theta = 3,7^\circ$; $4,3^\circ$; $5,7^\circ$ értékeknél. Az általunk előállított minta diffraktogramja jó egyezést mutat az irodalmi adatokkal (17/B ábra).



17/A ábra: AS-Si-MCM-41 (a) és AS-Si-MCM-41 (b) röntgendiffraktogramjai



17/B ábra: MCM-41 röntgendiffraktogramja⁷⁸

A hőkezelés utáni, GAS-Si-MCM-41 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 távolság csökkenését jelenti. A többi MCM-41 minta esetében is hasonló jelenséget figyeltünk meg. A mezitilénnel tágitott valamint a gömb Si-MCM-41 minták esetében sem volt tapasztalható a hexagonális rendezettség romlása a magas hőmérsékleten

végrehajtott hőkezelés során. Azonban, ahogyan ez a 3. táblázat adataiból is kiolvasható, a hőkezelt minta d_{100} bázislap távolsága ezekben az esetekben is kismértékben csökkent.

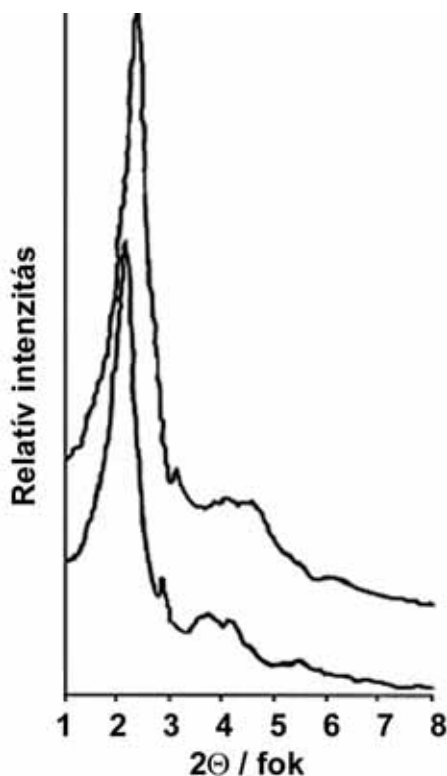
A Bragg-egyenlet alapján számított bázislap távolság értékeket tartalmazza a 3. táblázat.

3. táblázat: A Bragg-egyenletből számított bázislap távolság értékek

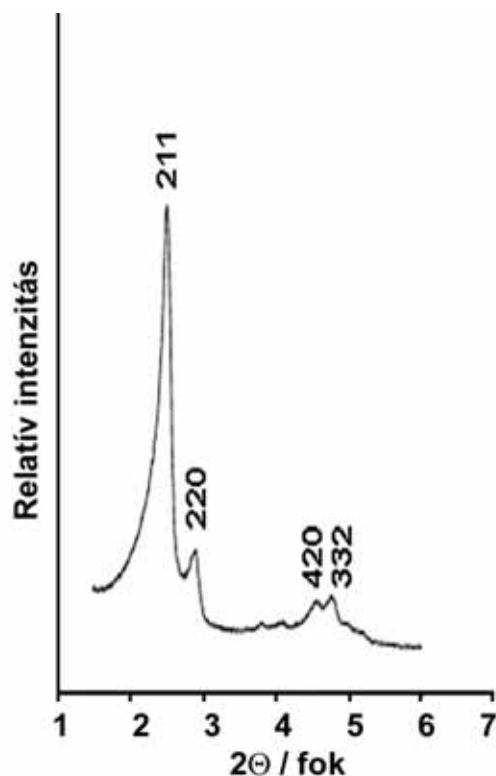
Bázislap	Kiindulási (AS-)minta bázislap távolsága(Å)	Hőkezelt (GAS-) minta bázislap távolsága (Å)
Si-MCM-41 (H) d_{100} (CTMABr)	40,2	40,2
Si-MCM-41 d_{110}	23,8	22,7
Si-MCM-41 d_{200}	20,6	19,6
Si-MCM-41 d_{210}	15,5	14,7
Si-MCM-48 d_{211}	38,4	37,6
SBA-15 d_{100}	90,1	88,4
Ex-Si-MCM-41 d_{100} (40 órás szintézis)	78	72
Si-MCM-41 (S)	30,9	30,1

A 18/A ábra az általunk előállított Si-MCM-48-ról készült röntgendiffraktogramokat mutatja a 18/B pedig az irodalomból vett diffraktogramot tünteti fel. A $2\theta = 2^\circ$ környékén megjelenő éles reflexiót, a $2\theta = 3^\circ\text{--}5^\circ$ 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-ről készült röntgendiffraktogramokat mutatja be a 19/A ábra. A $2\theta = 1^\circ$ környéki éles reflexió a d_{100} bázislap távolsághoz rendelhető. A hexagonális rendezettségére utaló jóval kisebb intenzitású, kevésbé elkülönült reflexiók $2\theta = 2^\circ$ környékén jelennek meg. Ez jó egyezést mutat az irodalmi adatokkal (3/B ábra). A Bragg-egyenlet alapján számított d_{100} bázislap távolság értéke a 3. táblázatban található.



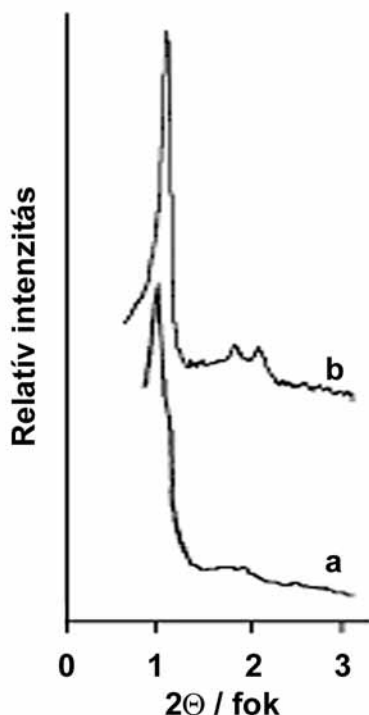
**18/A ábra: AS-Si-MCM-48 (a) és
GAS-Si-MCM-48 (b)
röntgendiffraktogramjai**



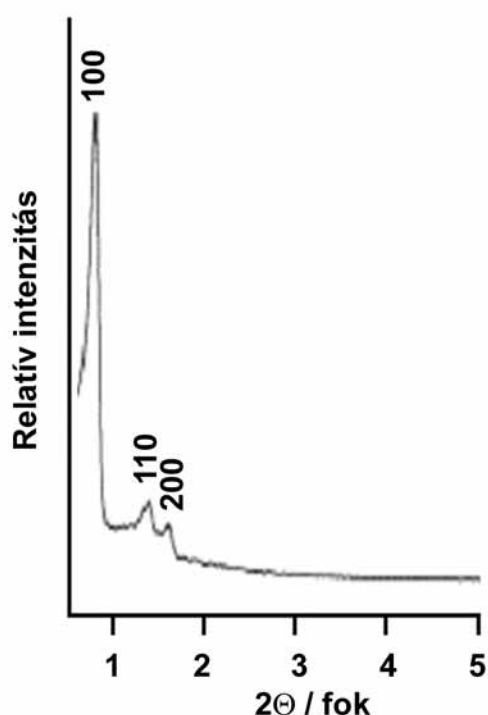
**18/B ábra: MCM-48
röntgendiffraktogramja¹³⁸**

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.

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 jelenséget részletesen az 5.1.1.4. fejezetben az NMR mérésekkel kapcsolatban tárgyaljuk. A bázislap távolság csökkenésének másik oka lehet a pórusokat burkoló szénrétegek jelenléte, amelyek az inert atmoszférában történő hevítés során a templátmolekulákból képződtek.



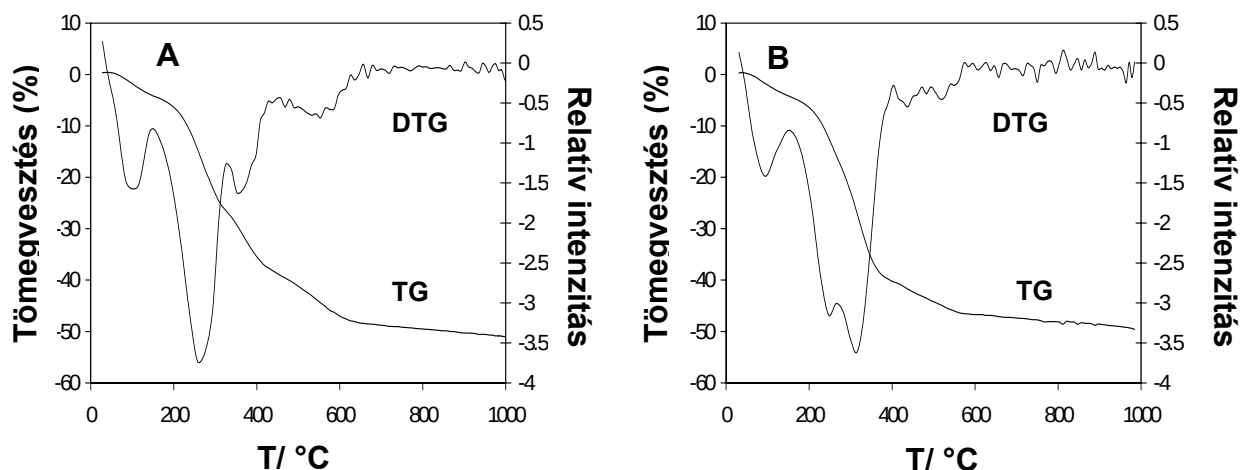
19/A ábra: AS-SBA-15 (a) és GAS-SBA-15 (b) röntgendiffraktogramjai



19/B ábra: SBA-15 röntgendiffraktogramja¹³⁹

5.1.1.2. Termogravimetriás mérések az anyagok termikus viselkedésének tanulmányozására

A termogravimetriás vizsgálatok során a templátot tartalmazó minták hőmérsékletemelés hatására bekövetkező változását vizsgáltuk. Példaként a CTMABr-al előállított, hexagonális Si-MCM-41 derivatogramját mutatjuk be a 20. ábrán. A TG görbén megfigyelhető 120 °C körüli kismértékű tömegcsökkenés függetlenül attól, hogy milyen atmoszférában történt a hevítés. Ez a csökkenés az adszorbeált víz eltávozásából adódik. Csekély mennyisége annak tudható be, hogy víz nagy valószínűséggel csak a minta szemcséinek külső felületén adszorbeálódott, hiszen az üregrendszer szerves anyaggal van tele. A fő tömegvesztés a 120-600 °C közötti hőmérséklettartományban következik be és a szerves anyagnak a csatornákból történő távozásához rendelhető. Levegőben hevítve a templát elég, míg nitrogén atmoszférában az anyag hőbomlása játszódik le. A két eltérő folyamat a tömegvesztésben is különbséget okoz. Mivel nitrogén atmoszférában nem játszódik le égés, az itt mérhető tömegvesztés is kissé alacsonyabb az oxigén atmoszférában mérhető tömegvesztésnél. A minták tömegvesztését a 4. táblázatban tüntettük fel.



20. ábra: Kiegetetlen Si-MCM-41 minták derivatogramjai A: N₂-ben, B: levegőben

A 4. táblázatban szereplő szervesanyag-tartalom értékek kiszámításához a minta kiindulási tömegéből kivontuk a végállapotra jellemző tömegét, majd korrigáltuk az adszorbeált víz távozásához kapcsolható tömegvesztéssel.

4. táblázat: Különböző mintáknál számolt szervesanyag-tartalom értékek

Anyag	Szervesanyag tartalom (t%)	
	TG levegőben	TG nitrogénben
AS-Si-MCM-41 (CTMABr)	47	45
AS-Si-MCM-48	61	60
AS-SBA-15	54	53

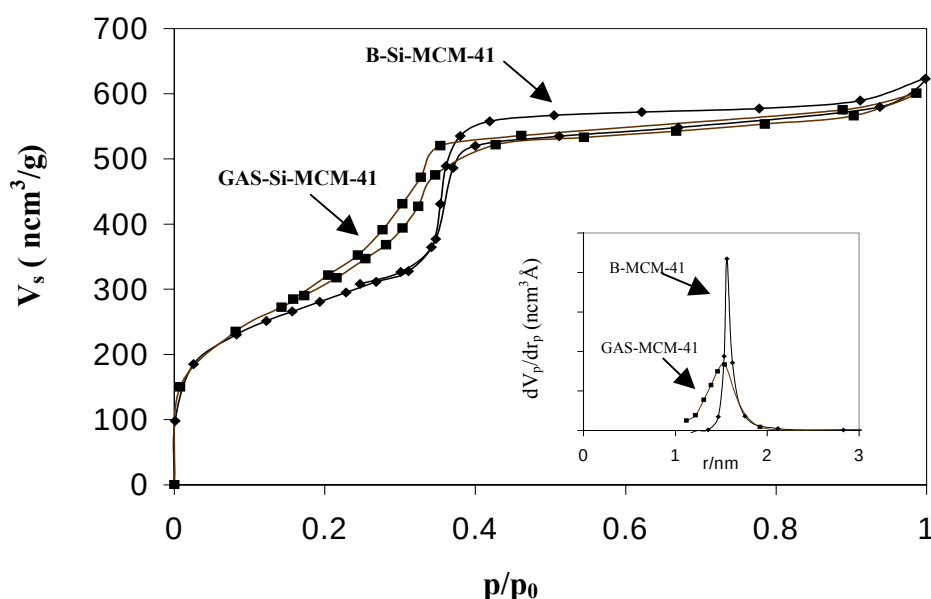
5.1.1.3. Nitrogén adszorpciós vizsgálatok az anyagok pórusainak tanulmányozására

Az MCM-41 és MCM-48, valamint az SBA-15 fajlagos felületének és pórusainak a vizsgálata a templát eltávolítása, legtöbb esetben kiegetése után válik lehetővé. A B-Si-MCM-41 és GAS-Si-MCM-41 adszorpciós-deszorpciós izotermái, valamint pórusméret eloszlási görbéi a 21. ábrán láthatóak. A B-Si-MCM-41 minta izotermája a mezopórusos anyagok többségére jellemző négyes típusúnak adódott. A relatív nyomás növekedésével megfigyelhető a monomolekuláris borítottság kialakulásának megfelelő meredek, majd ellaposodó szakasz (plató) kialakulása. Ezután a mezopórusokban lejátszódó kapilláris kondenzáció tartománya következik, melyet a görbe ismételt meredek emelkedése jelez. A pórusok folyékony nitrogénnel való telítődésekor második

platószakasz alakul ki. A deszorpciós ág szinte a teljes nyomástartományban szorosan követi az adszorpciós izoterma vonalát, kismértékű hiszterézis a második platószakasznál észlelhető csupán.

A hőkezelt (GAS-Si-MCM-41) minta izotermája is a mezopórusos rendszerekre jellemző négyes típusúnak mondható, azonban az izoterma második meredek szakasza kevésbé meredek, mint a kiindulási mintáé.

A kiégetett és a nitrogén atmoszférában hőkezelt Si-MCM-41 minta pórusméret-eloszlási görbéit vizsgálva elmondhatjuk, hogy a kiindulási anyagnak megfelelő B-Si-MCM-41 minta viszonylag egységes átmérőjű pórusrendszerrel rendelkezik, 3 nm körüli a pórusok többségének az átmérője. A hőkezelt GAS-Si-MCM-41 pórusméret-eloszlási görbéje szélesebb, valamint a görbe maximuma eltolódik a kisebb pórus sugár irányába. Ez azt jelenti, hogy a mintában a pórusok egy részének átmérője csökken, valamint azok kevésbé egységes átmérőjűek. Ennek oka lehet a pórusokban a szintézis során kialakuló szénrétegek jelenléte. Ezt támaszthatja alá a szintézis után kismértékben csökkent fajlagos felület is (5. táblázat), valamint az izoterma második meredek szakaszának laposabbá válása.



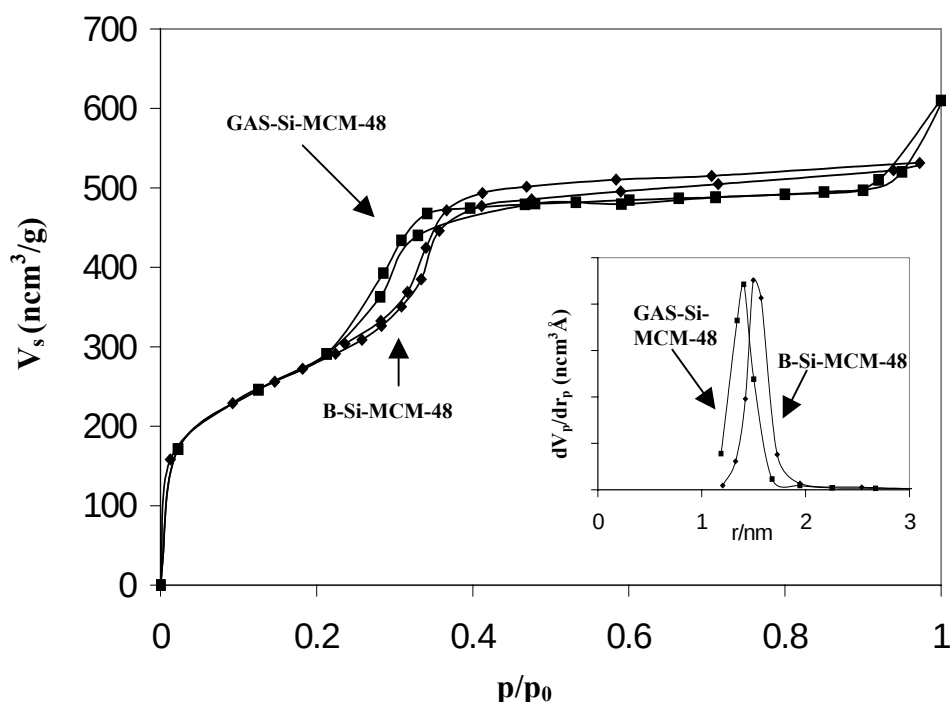
21. ábra: Si-MCM-41 minták nitrogén adszorpciós-deszorpciós izotermái és pórusméret-eloszlásai

A fajlagos felület ilyen kis mértékű csökkenése arra enged következtetni, hogy a pórusokban kialakuló szénstruktúrák nyitottak, így a nitrogén molekulák pórusokba történő jutása nem gátolt.

A Si-MCM-48 minták adszorpciós-deszorpciós izotermáját és pórusméret-eloszlását mutatja a 22. ábra. Az izoterma itt is a mezopórusos anyagokra jellemző négyes típushoz tartozik.

A pórusméret-eloszlási görbe alapján elmondható, hogy ez a minta is viszonylag egységes átmérőjű pórusrendszerrel rendelkezik, a görbe maximumának helyzete alapján 3 nm körüli pórusátmérő a jellemző.

A mért fajlagos felület értékeit vizsgálva megállapítható, hogy a hőkezelt minta fajlagos felülete itt is kisebb, mint a kiindulási mintánál mért érték.

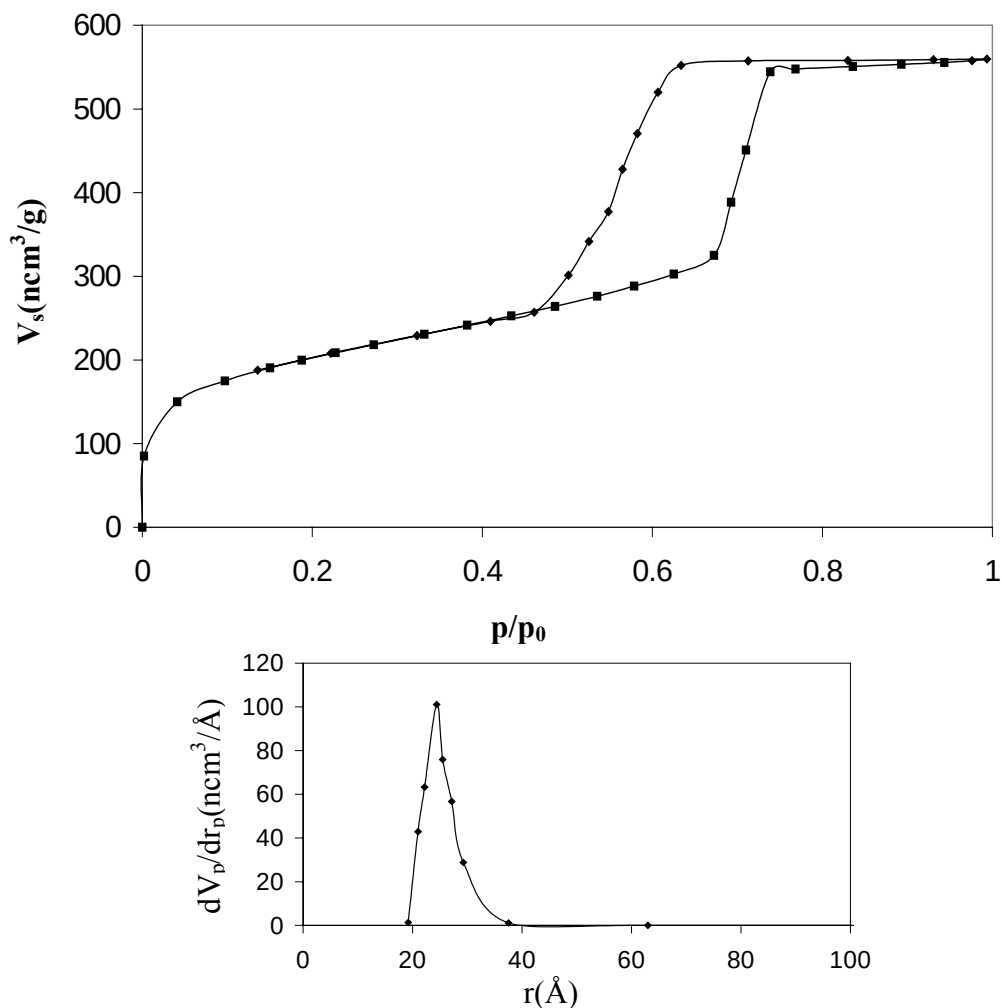


22. ábra: Si-MCM-48 minták nitrogén adszorpciós-deszorpciós izotermái és pórusméret-eloszlásai

Összességében elmondható, hogy a minták fajlagos felülete kismértékben csökken a templátmolekulák grafitizálása után az MCM-41, és az MCM-48 esetében egyaránt. Ennek oka lehet a pórusok méretének a szén nanocsövek képződése miatti csökkenése, ahogyan ez a röntgendiffrakciós adatokból is kiderül. Mind az MCM-41 mintákra, mind pedig az MCM-48-ra jellemző a szűk pórusméret-eloszlás és a 3 nm körüli pórusátmérő.

A 23. ábrán az SBA-15 adszorpciós-deszorpciós izotermája és pórusméret-eloszlása látható. Az izoterma a mezopórusos anyagok többségére jellemző négyes típusúnak adódott. Különbség az MCM-41 és MCM-48-hoz képest, hogy a kapilláris kondenzációnak megfelelő meredek szakasz nagyobb relatív nyomásoknál jelenik meg, valamint a második plató szakasz magasabb V_s értékeknél található, tehát a minta összpórustérfogata nagyobb az MCM-41 és MCM-48 mintákéhoz képest. A hiszterézishurok is sokkal kifejezettebb, ami szintén a nagyobb méretű pórusok jelenlétét támasztja alá.

A hőkezelt mintánál mind a fajlagos felület értékek, mind pedig az összpórustérfogat kisebb, mint a kiégetett mintáknál, ami szintén a pórusokat burkoló szénformák jelenlétére enged következtetni.



23. ábra: B-Si-SBA-15 nitrogén adszorpciós-deszorpciós izotermája és pórusméreteloszlása

A mezitilénnel tágitott, EX-Si-MCM-41 izotermáján (itt nincs bemutatva) is tapasztalható a nagyobb méretű pórusok miatt megjelenő nagyobb hiszterézishurok. A hőkezelt minta izotermája a kiégetett minta izotermája alatt fut a teljes nyomástartományban. A fajlagos felület és az átlagos pórusátmérő az inert atmoszférás hőkezelés során itt is csökken.

A gömb alakú Si-MCM-41 esetében (itt nincs bemutatva) hiszterézishurok megjelenése nem volt megfigyelhető az izotermán.

A BET mérések eredményeit foglalja össze az 5. táblázat. A nitrogénadszorpciós-mérések alapján elmondhatjuk, hogy az előállított mintáknál a nitrogén atmoszférában végzett hőkezelés a fajlagos felület és átlagos pórusméret kismértékű csökkenésével járt.

5. táblázat: A nitrogén adszorpciós-deszorpciós mérések eredményei

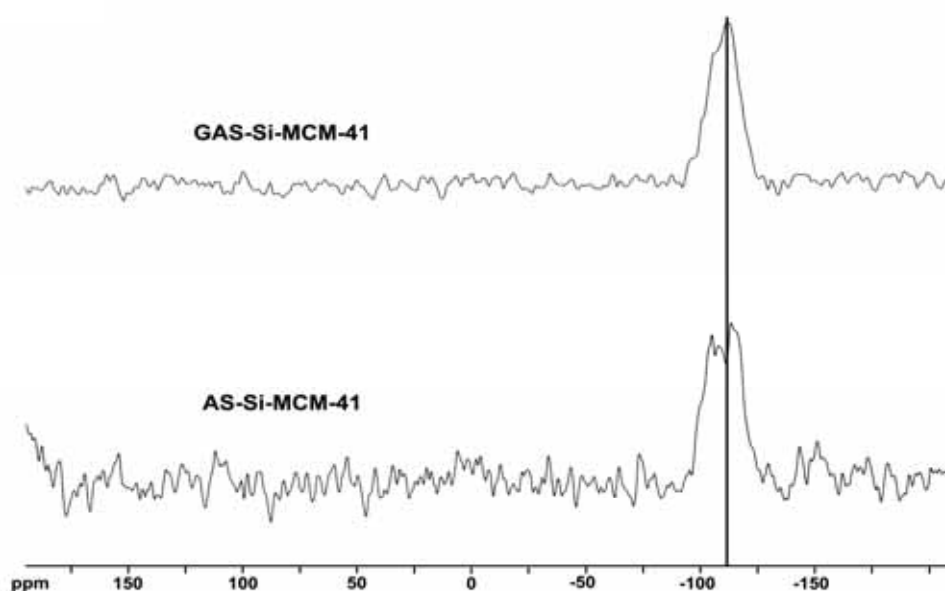
Minta	Szénforrás	Hevítési idő (perc)	d_p (nm)	a_s (m ² /g)
B-Si-MCM-41	-		2,4	892
GAS-Si-MCM-41	DTMABr	30	-	-
B-Si-MCM-41	-		3	918
GAS-Si-MCM-41	TTMABr	30	-	-
B-Si-MCM-41	-		3,1	941
GAS-Si-MCM-41	CTMABr	30	3,1	847
B-EX-Si-MCM-41 (80 °C, 40 óra)	-		3,7	944
GAS-EX-Si-MCM.41	CTMABr+ Mezitolén (1/2,5)	30	3,5	873
B-EX-Si-MCM-41 (100 °C, 6 nap)	-		5,4	1015
GAS-EX-Si-MCM.41	CTMABr+ Mezitolén (1/4)	30	-	-
B-Si-MCM-41 (S)	-		2,4	1152
GAS-Si-MCM-41 (S)	CTMABr	30	2,3	1048
B-Si-MCM-48	-		2,9	1074
GAS-Si-MCM-48	CTMABr+ Triton X-100	30	2,9	1000
B-Si-SBA-15	-		5,1	741
GAS-Si-SBA-15	P123	30	5,0	610

5.1.1.4. NMR spektroszkópia

A ²⁹Si MAS NMR technika segítségével a Si-OH csoportok arányának grafitizálás közben bekövetkező változása nyomon követhető. A szilanolcsoportok egyrészt a templátmolekulák távozása után maradnak vissza a csatornák felületén, másrészt hibahelyként vannak jelen a falban.

Ezeknek kicsi a termikus stabilitása, ezért hőmérsékletemelés hatására, dehidroxileződés révén könnyen átalakulnak.

A 24. ábra a templáttartalmú Si-MCM-41 minta grafitizálása során, a szilanolcsoportok arányában bekövetkezett változást mutatja.



24. ábra: Si-MCM-41 minták ^{29}Si NMR spektrumai

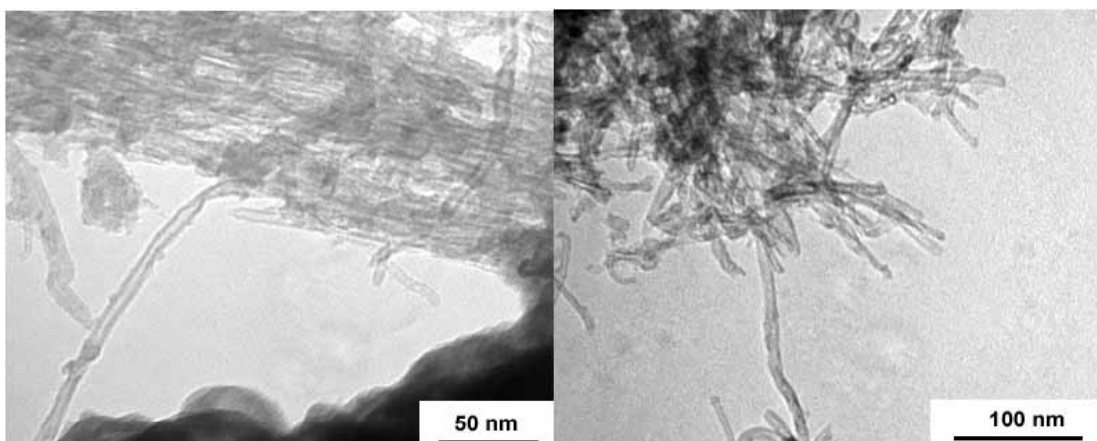
A 24. ábra alapján elmondható, hogy a grafitizálás során a Q4-es típusú Si atomok relatív mennyisége megnő, a Q2 és Q3 típusúakhoz képest. Ennek oka a szilanolcsoportok magas hőmérséklet hatására bekövetkező kondenzációja. Ez pedig a pórusok kismértékű kontrakcióját eredményezheti, ahogyan erre az XRD és nitrogénadszorpciós mérésekből is következtetni lehetett. A kérdés azonban továbbra is az, hogy a szilanolcsoportok kondenzációja egyedüli oka lehet-e a pórusok szűkülésének, és a fajlagos felületek csökkenésének, vagy abban szerepet játszanak a grafitizálás során a templátmolekulákból képződő, pórusokat burkoló szénrétegek. Annak kiderítésére, hogy képződik-e a templátból a grafitizálás során szén nanocső, transzmissziós elektronmikroszkópos vizsgálatokat végeztünk.

5.1.1.5. Transzmissziós elektronmikroszkópiás vizsgálatok az anyagok morfológiai elemzésére

Transzmissziós elektronmikroszkópos vizsgálatokkal lehetőségünk nyílik rá, hogy a szilikátváztól való megtisztítás után tanulmányozzuk a szintézis során képződött szénstruktúrákat.

Azaz megállapítsuk, 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, illetve gömb MCM-41 minták esetében sugárirányú) az esetleg képződő szén nanocsövek morfológiájára, minőségére.

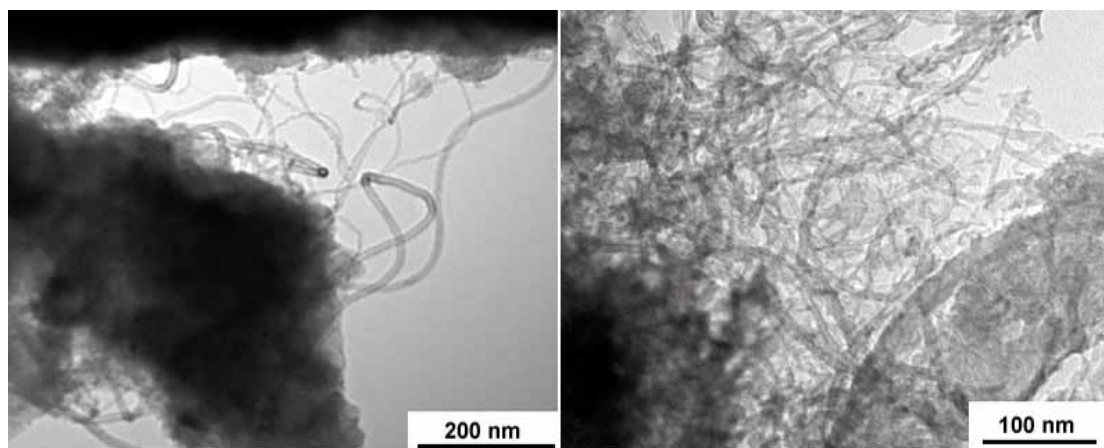
A vizsgálatok során azt tapasztaltuk, hogy igen nagy mennyiségben képződtek szén nanocsövek az eredeti templátot tartalmazó Si-MCM-41 mintáknál. A reakcióidőt vizsgálva megállapítottuk, hogy már 5 perc is elegendő a szén nanocsövek templátból való képződéséhez. A Si-MCM-41 esetében a 30 perces kezelés után sok nanocsövet detektáltunk. Ez látható a 25. ábrán. Az elektronmikroszkópos felvételekből kitűnik, hogy a keletkezett nanocsövek viszonylag egységes átmérőjűek. A felvételek alapján becsült átlagos átmérő 5–6 nm körüli. Ez összefüggésben lehet a szilikát szerkezetével, a közel azonos átmérőjű pórusokkal, amelyekben lévő templátmolekulákból a nanocsövek képződnek. Az 5 perces minta esetében a nanocsövek párhuzamos nyalábokba való rendeződése is megfigyelhető. A keletkezett nanocsövek többfalúak.



25. ábra: A tisztított GAS-Si-MCM-41 (templát CTMABr) minták TEM képei (szintézis ideje 5 perc és 30 perc)

A különböző hosszúságú szénláncokat tartalmazó templát molekulákkal előállított, különböző átmérőjű csatornákat tartalmazó hexagonális Si-MCM-41 mintákkal elvégzett kísérletek során nem tudtunk lényeges különbséget kimutatni a képződött szén nanocsövek átmérőjében.

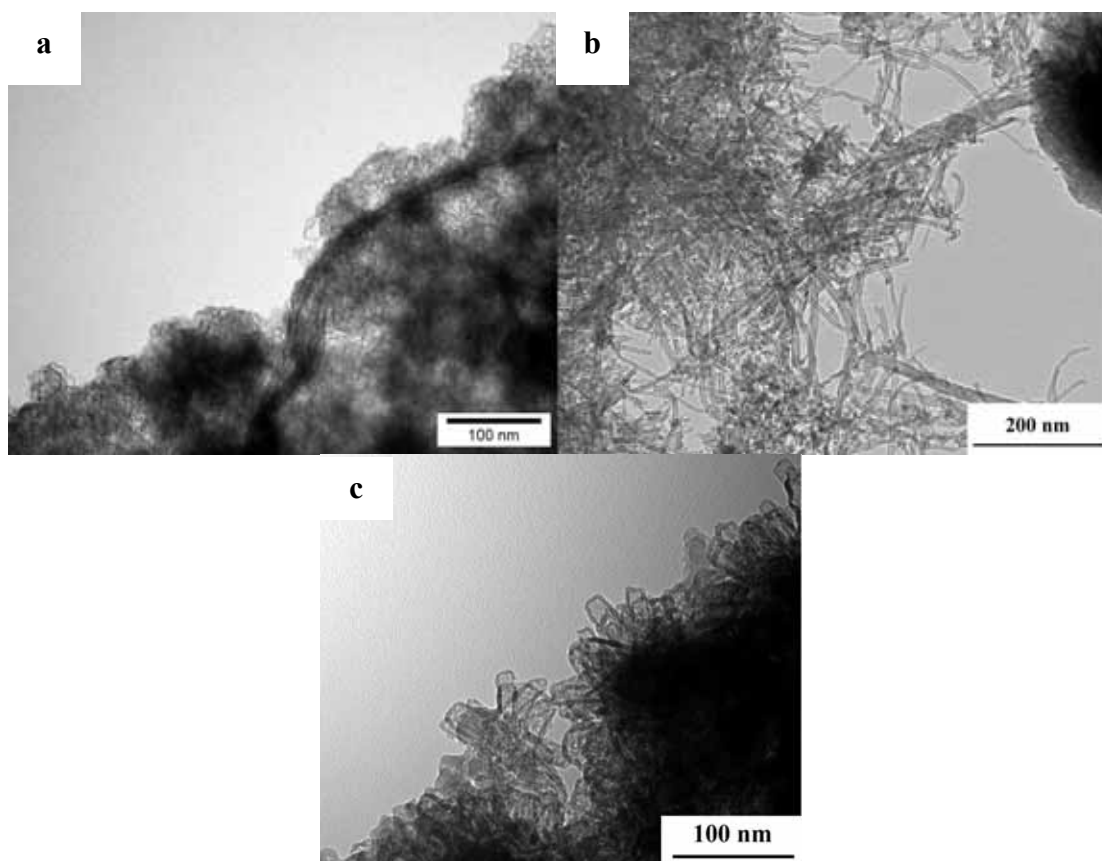
Az MCM-48-ról készült TEM felvételeken (26. ábra) jól látható, hogy itt is nagy mennyiségben képződtek szén nanocsövek, különösen 30 perces grafitizálás után. Ezekre is jellemző a közel egységes átmérő. A képződött nanocsövek többfalúak és az elektronmikroszkópos felvételen jól látszik, hogy a végük nyitott.



26. ábra: A tisztított GAS-Si-MCM-48 TEM képei (5 perc és 30 perc)

Az MCM-48-ból történő szintézis esetén felmerülhet a kérdés, hogy a templátmolekulák oxigéntartalma ellenére hogyan képződhetnek szén nanocsövek. A szén nanocsövek szintézisét általában molekuláris oxigén kizárásával hajtják végre. Oxigén tartalmú vegyületekből, mint például CO-ból hidrogén atmoszférában^{140,141}, vagy acetontól CCVD-módszerrel¹⁴² szintén történt már sikeres szén nanocső szintézis. Kísérleteink során az MCM-41 pórusaiban lévő templátmolekulák nem tartalmaztak oxigén atomokat, míg az MCM-48 pórusait kitöltő templátmolekulák igen, hiszen a szintézis kevert templáttal történt, amelyek közül az egyik (Triton X-100) etilénoxid láncokat tartalmaz, és az összes templát 7 t%-át teszik ki az oxigén atomok. Az elektronmikroszkópos felvételek sikeres szén nanocső képződést mutatnak ezeknél a mintáknál is. Azt tapasztaltuk tehát, hogy a templátmolekulák oxigénatomjainak jelenléte nem befolyásolta kedvezőtlenül a szén nanocsövek képződését az MCM-48 esetében, valószínűleg azért, mert bár vannak oxigénatomok a templátban, nem olyan nagy mennyiségben, hogy a minta teljes széntartalmával reagáljanak.

A **mezitilén segédtempláttal kitágított szilikátokat** is inert atmoszférában 800 °C-on kezeltük, és vizsgáltuk, hogy a mezitilénnek milyen hatása van a szén nanocsövek képződésére. A 27. ábra mutatja a grafitizált mintákról készült TEM képeket. Ezeken látható, hogy abban az esetben, amikor a pórusok jobban kitágultak szén nanocsövek nem képződtek az általunk alkalmazott kísérleti körülmények között (27.c ábra). Megfigyelhető viszont a TEM képeken olyan szénforma, amely morfológiája hasonló a fullerének hőkezelése során képződő szénforma morfológiájához¹⁴³.



27. ábra: Tisztított GAS-EX-Si-MCM-41 minták TEM képei

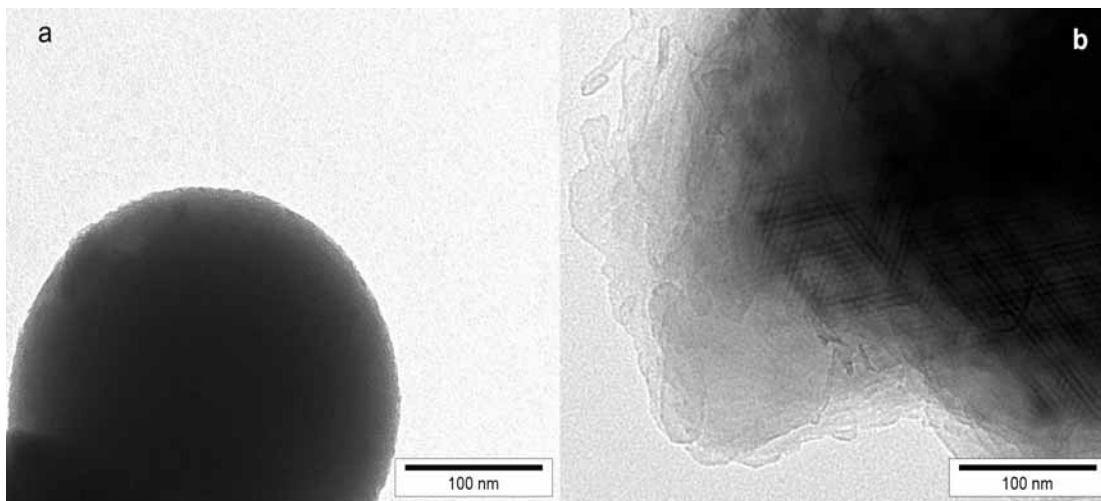
(a-b) kisebb pórusú, tisztítatlan és tisztított

(c) nagyobb pórusú, tisztított

A másik minta esetében, ahol a szintézis alacsonyabb hőmérsékleten, rövidebb ideig tartott, így a pórusok kevésbé tágultak ki (lásd 54. oldal, 5. táblázat) rendkívül sok szén nanocső képződött, összehasonlítva a GAS-MCM-41 mintával. Ezek TEM képek alapján becsült átlagos átmérője 5–8 nm (27.a-b ábra). A képződött nanocsövek itt is többfajúak. 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.

Gömb Si-MCM-41 esetében lényeges különbség tapasztalható a szén nanocsövek templátból történő előállítása során. Míg a nem gömb alakú MCM-41 mintánál eredményes volt a szén nanocsövek templátból történő előállítása, addig a gömb morfológiájú MCM-41 minták esetében az alkalmazott kísérleti körülmények között nem képződtek szén nanocsövek, csupán valamiféle

mezopórusos szén volt megfigyelhető a TEM felvételeken (28. ábra). Ennek oka a kétféle anyag csatornarendszerének különbözőségéből adódhat. Nem gömb alakú MCM-41-ben a csatornák párhuzamosan futnak egymással és mind a két végük nyitott, az anyagtranszport ezekben nem korlátozott. Így a templátmolekulákból magas hőmérsékleten, a szintézis során képződő kisebb átmeneti termékek mozgása, amely egyébként fontos lehet a nanocső képződés során, nem akadályozott. Ezzel szemben gömb MCM-41-nél a csatornák a gömb középpontjából indulnak ki, és sugárirányban haladva érik el annak felületét. Ezeknek a csöveknek a gömb felületére eső végük nyitott. Az ilyen típusú, félig zárt csatornarendszerben az anyagtranszport jellege gyökeresen eltérhet a hexagonális mintában lejátszódó transzportfolyamatokétól, aminek lényeges szerepe lehet a szén nanocsövek képződésében.



28. ábra: GAS-Si-MCM-41 (S) TEM képei

(a) tisztítatlan; (b) tisztított

Az **SBA-15** esetében, ahol a templát fajlagosan jóval több oxigénatomot tartalmazott (a templát 30 t%-a oxigén), sem 5, sem pedig 30 perc elteltével nem tapasztaltuk nanocsövek képződését. Az SBA-15 templátja az MCM-48-hoz képest fajlagosan több oxigén atomot tartalmaz, és ez már, tapasztalataink alapján nem kedvez a szén nanocsövek képződésének a beállított kísérleti paraméterek mellett. A szén nanocsőképződés sikertelenségéhez hozzájárulhat az is, hogy 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, tágított 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 6. 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, a P123-ból nem sikerült szén nanocsöveket előállítani, feltehetően a templát magas oxigéntartalma, valamint a nagyobb pórusok jelenléte miatt. A szilikát gömb morfológiája sem bizonyult kedvezőnek a szén nanocsövek templátból történő képződésében.

6. táblázat A szén nanocső szintézis eredményeinek összefoglalása

Kiindulási anyag	Szénforrás	Hevítési idő 800 °C-on (perc)	Oldószer	Nanocső képződés*
AS-Si-MCM-41	DTMABr	5 és 30	38 % HF	+++
AS-Si-MCM-41	TTMABr	5 és 30	38 % HF	+++
AS-Si-MCM-41	CTMABr	5 és 30	38 % HF	+++
AS-EX-Si-MCM-41 (TMB/CTMABr=2,5)	CTMABr+ TMB	5 és 30	38 % HF	++++
AS-EX-Si-MCM-41 (TMB/CTMABr=4)	CTMABr+ TMB	5 és 30	38 % HF	-
AS-Si-MCM-41 (S)	CTMABr	30	38 % HF	-
AS-Si-MCM-48	CTMABr+ TritonX-100	5 és 30	38 % HF	+++
AS-Si-SBA-15	P123	5 és 30	38 % HF	-

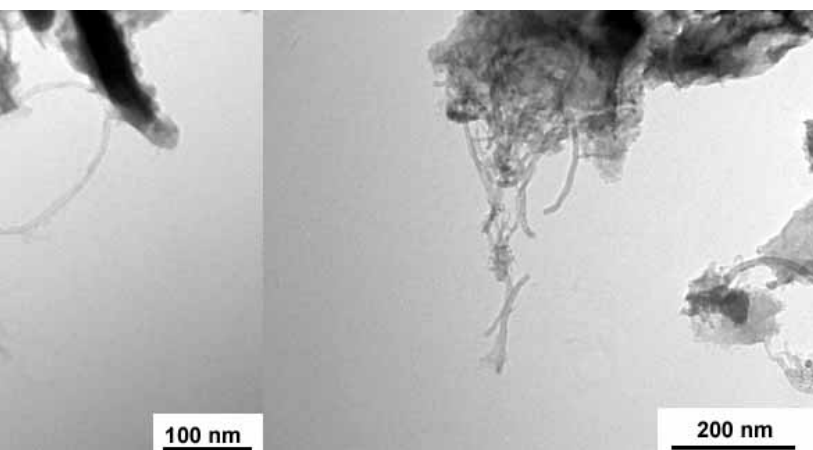
* A + száma, a képződött nanocsövek mennyiségével arányos.

5.1.2. Szén nanocső előállítása pórusokba juttatott divinil-benzolból

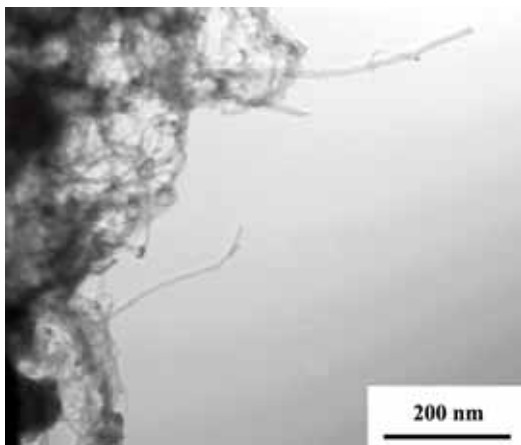
Mint arra a *Kísérleti részben* is kitértünk, az MCM-41, MCM-48 és SBA-15 esetében az eredeti templátot kiégetéssel eltávolítottuk a csatornarendszerből, majd divinil-benzolt juttatva oda, a mintákat 800 °C-on kezeltük nitrogén atmoszférában, és vizsgáltuk, hogy ezt a külső szénforrást használva, előállítható-e szén nanocső.

5.1.2.1. Transzmissziós elektronmikroszkópiás vizsgálatok az anyagok morfológiai elemzésére

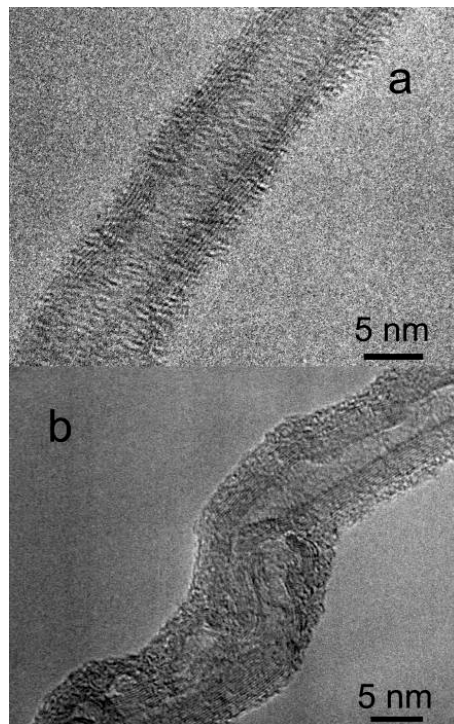
Az eredeti templátot kiegészítve és a pórusokba divinil-benzolt polimerizálva, a DVB-Si-MCM-41 esetében (29. ábra) kevesebb nanocső képződött 800 °C-on, mint a templátot használva szénforrásként, ahogyan ez a TEM felvételeken is jól látható. A DVB-Si-MCM-48 (30. ábra) esetében is tapasztaltunk nanocső képződést, azonban itt is kisebb mértékben. A képződött nanocsövek sem olyan jó minőségűek, faluk kevésbé grafitosodott, ahogyan ezt a 31. ábrán látható nagyfelbontású elektronmikroszkópos kép is mutatja. Kevés egyenes, több szabálytalan lefutású nanocső képződött. A nyalábokba rendeződés sem figyelhető meg a hőkezelésen átesett DVB-Si-MCM-41 minta esetében. A kisebb mértékű nanocső képződésnek oka lehet, hogy a DVB-t nem sikerült olyan tökéletesen homogén eloszlásban bejuttatni a pórusokba, mint amilyen egyenletesen az eredeti templátmolekulák töltik ki azokat.



**29. ábra: Divinil-benzolból képződött szén nanocsövek:
Tisztított GAS-DVB-Si-MCM-41 minta (5 és 30 perces grafitizálás) TEM képei**

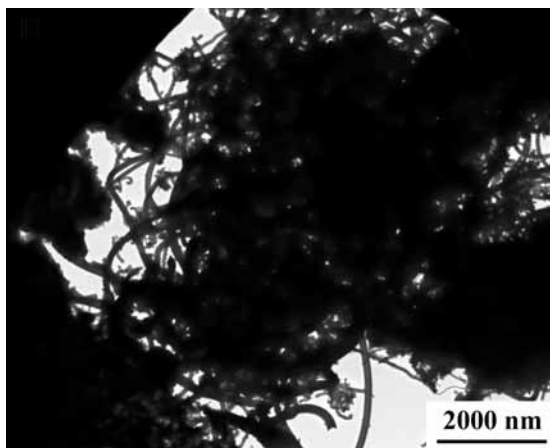


**30. ábra: Divinil-benzolból képződött
szén nanocsövek
Tisztított GAS-DVB-Si-MCM-48**



**31. ábra: MWNTs nagyfelbontású
elektronmikroszkópos felvételei
(a) GAS-Si-MCM-41
(b) GAS-DVB-Si-MCM-41**

Az SBA-15 esetében a pórusokba juttatott divinil-benzol hőkezelését követően szén nanocsövek képződését nem tapasztaltuk, helyette szénszálszerű képződmények voltak megfigyelhetők a TEM felvételeken (32. ábra). Ez is a pórusok méretének egy bizonyos határ feletti, szén nanocsövek képződésében mutatott gátló szerepét igazolja.



**32. ábra: GAS-DVB-SBA-15 minta
TEM képe**

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, ami a mi esetünkben a divinil-benzol volt, szén nanocsöveket állítsunk elő megfelelően magas hőmérsékleten, átmenetifém centrumok jelenléte nélkül. Ezzel szemben, az SBA-15, vizsgálataink alapján nem bizonyult alkalmasnak szén nanocsövek szintézisére, ugyanis az általunk használt berendezésben és az általunk beállított kísérleti paraméterek mellett sem az SBA-15 pórusait kitöltő templátmolekulákból, azaz a P123-ból, sem pedig az oda bejuttatott divinil-benzolból nem képződtek szén nanocsövek. Ennek magyarázatául szolgálhat a templát magas oxigéntartalma, illetve az SBA-15 nagyobb pórusmérete. A pórusok méretének szén nanocsövek képződésére gyakorolt hatását igazolja a mezitilénnel erőteljesebben tágitott MCM-41 mintával végzett kísérlet sikertelensége is.

5.2. Idegen elemet tartalmazó MCM-41 anyagok előállítása. Szén nanocső szintézis idegen elemet tartalmazó MCM-41 anyagokkal.

Több dolgozatban is olvasható volt az átmenetifém klaszterek, illetve prekursoraik, mint átmenetifém ionok, vagy komplexeik szükségessége a szén nanocsövek képződéséhez. Az előző fejezetben bemutattuk azokat az eredményeinket, amelyek szerint sem külső szénforrás, sem átmenetifém nem szükséges a szén nanocsövek előállításához az ismertett mezopórusos szilikátok egy részében. Nevezetesen azokban, amelyek templát vegyülete nem tartalmazott jelentős koncentrációban oxigén atomokat, illetve amelyek pórusai nem voltak túl nagyok. Ebben a fejezetben a mezopórusos szilikátvázban, vagy a szilikáton elhelyezkedő idegen elemnek a szén nanocső képződésre gyakorolt hatását vizsgáljuk. Idegen elemnek nevezünk minden olyan elemet, amely a Si-t helyettesíti a szerkezetben. Ilyen idegen elemek a mi esetünkben a különböző átmenetifémek és az alumínium.

Egy szilikátban az idegen elem lehet a részecskék külső felületén vagy a szilikát pórusaiban, illetve magában a szilikátvázban. Impregnálással, amikor a fémsó oldatával impregnáljuk a szilikátot, az átmenetifém ionok mind a szilikát külső, mind pedig a belső felületén jelen lehetnek. Ezeknek az ionoknak a redukciója viszonylag könnyen megy végbe, hiszen nem kötődnek a szilikátvázhoz erős kötéssel. Ezért redukciójuk nanoméretű fémklaszterek képződéséhez vezet a fent említett helyeken. A pórusok belsejében a pórusméret, a külső felületen pedig semmi nem gátolja a klaszterek növekedését. Ezek az átmenetifém klaszterek lesznek a szén nanocső képződés katalitikus

helyei a CCVD módszernél. Az ilyen típusú katalizátorok készítéséhez, az impregnálás előtt a templátot el kell távolítani a pórusokból, mert elzárják a pórusokat a fémsó oldata elől, valamint külső szénforrást is használnak, amely katalitikus bomlása során képződnek a szén nanocsövek. Az irodalmi adatok azt mutatják, hogy ilyen esetben szén nanocső döntően a felületen keletkezik, a pórusokban többnyire csak amorf szén mutatható ki, ezért feltételezzük, hogy a fémklaszterek jelentősebb része helyezkedik el a külső felületen.

Izomorf szubsztitúcióval átmenetifém- és egyéb, pl. 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. Feltételezhetjük továbbá, hogy az izomorf szubsztitúcióval szilikátvázba beépített átmenetifém ionok kevésbé redukálhatók és kevésbé klasztereződnek, mint az impregnálással felvitt átmenetifém ionok, amelyek főként a szilikát külső felületén helyezkednek el. Ebben az esetben lehetőség van arra, hogy a templátból való szén nanocső képződést vizsgáljuk különböző idegen elemet tartalmazó szilikátokon.

Munkánk során célunk volt, hogy különböző, a Si-on kívül más elemet (pl. Fe, Al, Ti) tartalmazó mezopórusos szilikátokat állítsunk elő izomorf szubsztitúcióval. Vizsgálatainkhoz azért ezeket az elemeket választottuk, mert alumínium esetén, annak mennyiségével arányos savas centrumok képződése várható. A titán viszont, négyes oxidációs állapotban beépülve a szilikátvázba, nem alakít ki savas centrumokat, és az alumíniumhoz hasonlóan nehezen redukálható. Fe^{3+} ionok szilikátvázba történő beépítése szintén savas centrumok képződéséhez vezethet, továbbá könnyű redukálhatóságuk következtében könnyen kiszakadhatnak a vázból, és redukáló közegben képződő vas klaszterekké állhatnak össze. A vas esetében impregnálással előállított anyagot is vizsgáltunk. Ezekkel az anyagokkal kétféle módon próbáltunk meg szén nanocsöveket előállítani:

1. Az izomorf szubsztitúcióval előállított, templáttartalmú mintákat inert atmoszférában, magas hőmérsékleten (800 °C) kezeltük. Ebben az esetben a templát grafitizálását próbáltuk meg.

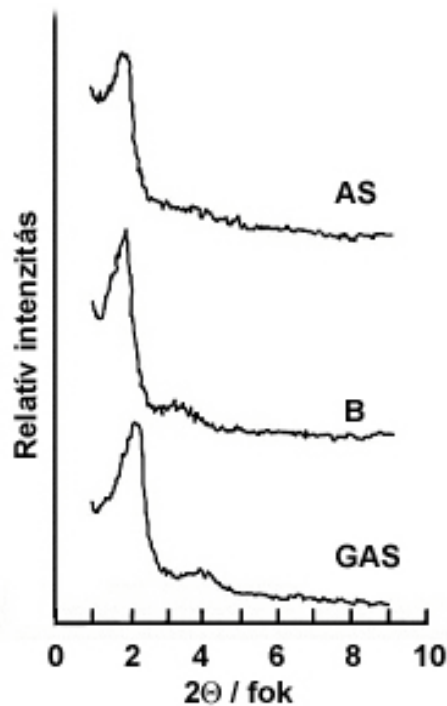
2. A vasat tartalmazó minták esetében acetilén katalitikus bontásával (CCVD-módszer) is megkíséreltük szén nanocsövek előállítását.

A szén nanocsövek előállításához használt mezopórusos anyagokat tünteti fel a 7. táblázat.

7. táblázat: A szén nanocsövek előállításához használt kiindulási anyagok, valamint a szén nanocsövek előállításának módja

Minta	Templát/szénforrás	Nanocső szintézis módja
AS-Fe,Si-MCM-41	CTMABr	grafitizálás
B- Fe,Si-MCM-41	acetilén	CCVD
AS-Fe,Si-MCM-41 (S) (Si/Fe=100)	CTMABr	grafitizálás
B- Fe,Si-MCM-41 (S) (Si/Fe=100)	acetilén	CCVD
AS-Fe,Si-MCM-41 (S) (Si/Fe=20)	CTMABr	grafitizálás
B- Fe,Si-MCM-41 (S) (Si/Fe=20)	acetilén	CCVD
AS-Fe,Si-MCM-41 (S) (Si/Fe=10)	CTMABr	grafitizálás
B- Fe,Si-MCM-41 (S) (Si/Fe=10)	acetilén	CCVD
Fe/Si-MCM-41	acetilén	CCVD
Fe/Si-MCM-41 (S)	acetilén	CCVD
Al,Si-MCM-41	CTMABr	grafitizálás
Ti,Si-MCM-41	CTMABr	grafitizálás

5.2.2. Szén nanocső szintézis a templát grafitizálásával Al,Si-MCM-41 szilikátban.



33. ábra: Al-MCM-41 röntgendiffraktogramjai

Az Al^{3+} -ionok beépülése a Si-MCM-41 egyébként elhanyagolható savas jellegét megnöveli azáltal, hogy Brønsted és Lewis savas centrumokat alakíthat ki. Ezek a savas centrumok pedig aktív centrumokként viselkedhetnek katalitikus krakkreakciókban. Kíváncsiak voltunk tehát arra, hogy a minta erőteljesebb savas jellege befolyásolja-e a szén nanocsövek templátból történő előállítását. A szén nanocsövek szintézisét itt is a már ismert módon hajtottuk végre. Az eddig ismert vizsgálati módszerek mellett azonban a Si- Al- ionok koordinációjának meghatározására MAS NMR méréseket végeztünk.

A 33. ábra a kiindulási és nitrogén atmoszférában hőkezelt Al,Si-MCM-41 minták röntgendiffraktogramjait mutatja. A kiindulási minták esetében jól láthatók a már ismert reflexiók, amelyek bizonyítják, hogy ezek a minták is

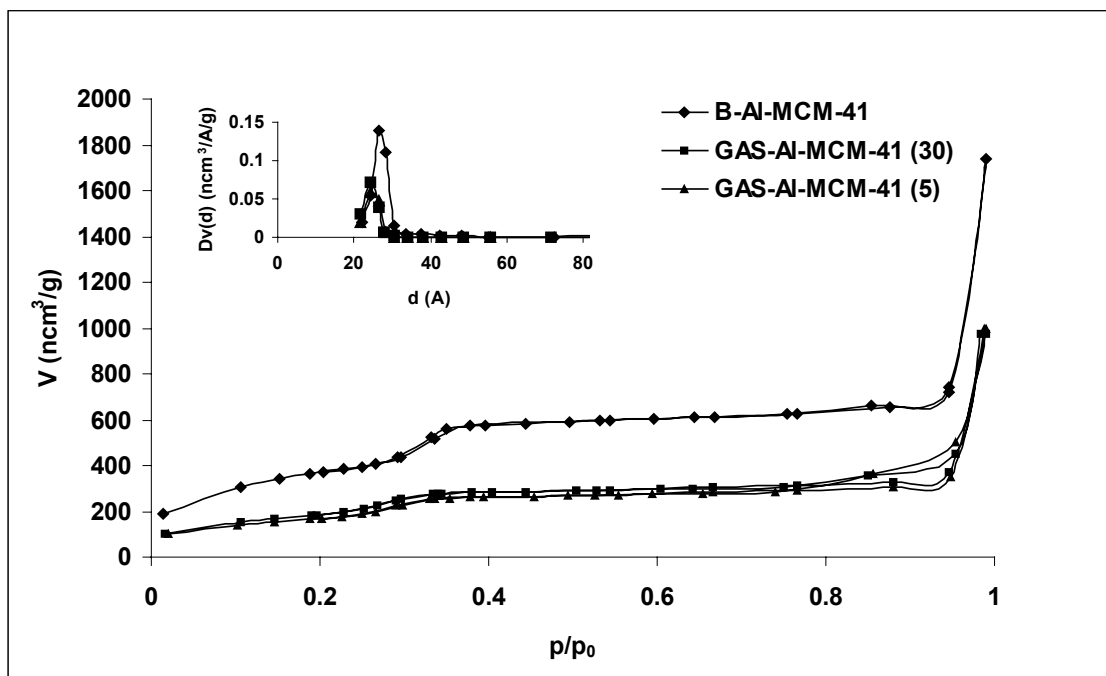
hexagonális csatornarendszerrel rendelkeznek. A nitrogén atmoszférában hőkezelt (grafitizált) minták diffraktogramjain ezek a reflexiók szintén megtalálhatóak, amely arra utal, hogy az Al,Si-MCM-41-re jellemző hexagonális szerkezet itt is megmarad, tehát a magas hőmérsékletű kezelés hatására sem omlik össze.

A számított bázislap távolságok, a nitrogénadszorpciós mérések eredményeivel a 8. táblázatban vannak feltüntetve.

8. táblázat: Al,Si-MCM-41 minták jellemzése

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

A táblázat adataiból kiolvasható, hogy a grafitizáció során a fajlagos felületek és átlagos pórusugár csökkenése következik be az Al,Si-MCM-41 esetében is. Az izotermákat és pórusméret-eloszlást tünteti fel a 34. ábra.

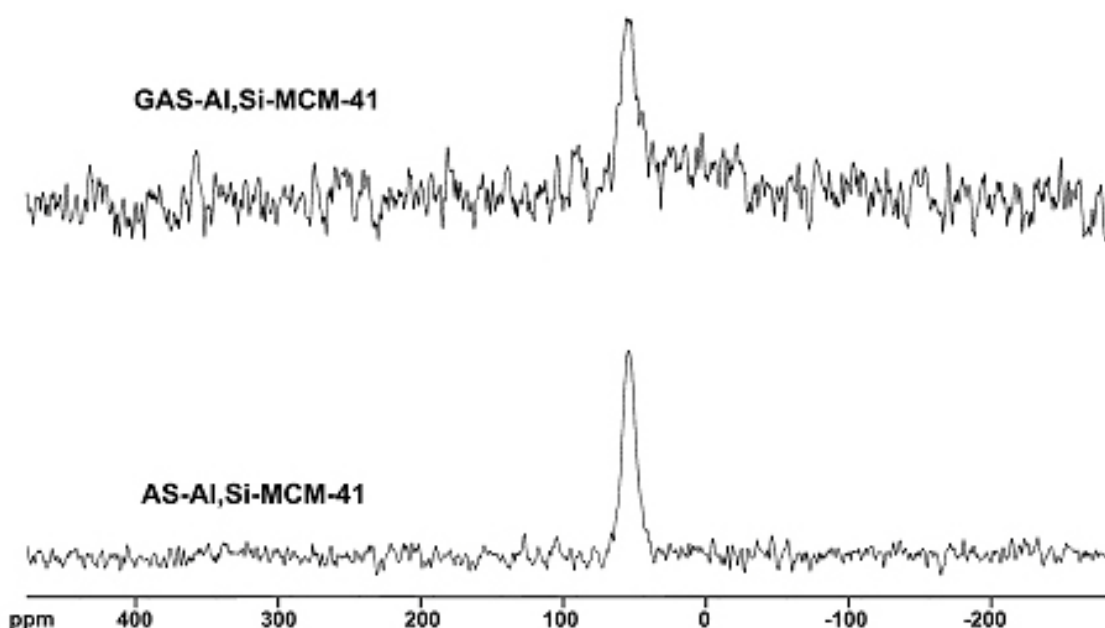


34. ábra: Al,Si-MCM-41 minták nitrogén adszorpciós-deszorpciós izotermái és pórusméret-eloszlási görbéi

Az ábrán jól látszik, hogy az izotermák alakja nem nagyon változik meg a templátmolekulák átalakulása során, csupán a hiszterézis szakasza válik kissé laposabbá. Az átlagos pórusátmérő kisebb értékek felé való tolódása szintén megfigyelhető a grafitizált mintáknál is. Ez a viselkedés a pórusokat burkoló szén jelenétével, valamint a szerkezet magas hőmérsékleten egyébként is végbemenő zsugorodásával magyarázható.

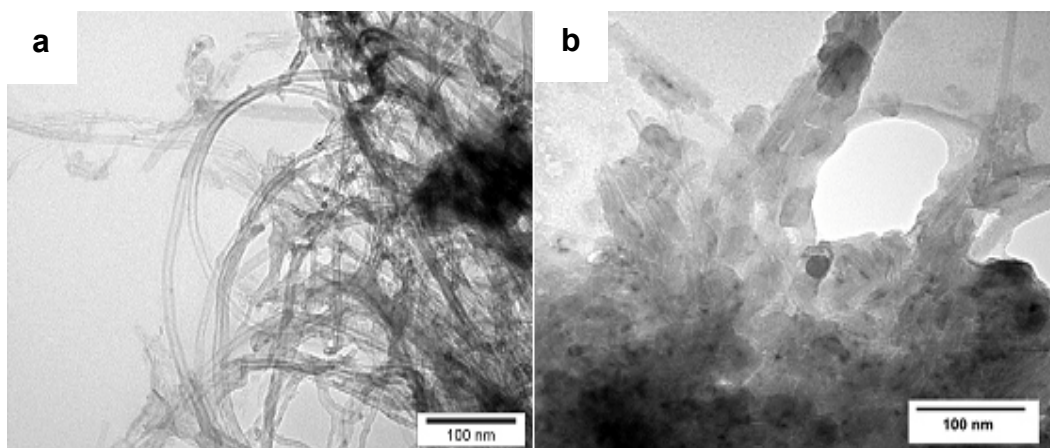
A szilikátfalak zsugorodását támasztják alá a ^{29}Si NMR eredmények is (itt nem mutatjuk be).

Míg a legtöbb Si atom állapota változik a szintézis során, addig az Al atomok megtartják tetraéderes pozíciójukat (35. ábra). Bár az 55 ppm körüli jel intenzitása csökken, oktaéderes Al megjelenése 0 ppm körül nem mutatható ki egyértelműen.



35. ábra: Al,Si-MCM-41 minták ^{27}Al MAS NMR spektrumai

Az Al,Si-MCM-41 esetében jóval kevesebb szén nanocső képződik, mint a Si-MCM-41 esetében, ahogyan ez a TEM felvételeken is jól látható (36. ábra). A hőkezelt mintákról készült TEM képek mutatják, hogy a Si-MCM-41 esetében több jó minőségű szén nanocső képződött, amelyeket tisztítás után kevesebb amorf anyag borít be. A képződött nanocsövek rövidebbek és egyenesebbek az Al-tartalmú minta esetében.



36. ábra: (a) GAS-Si-MCM-41; (b) GAS-Al,Si-MCM-41 minták TEM képei

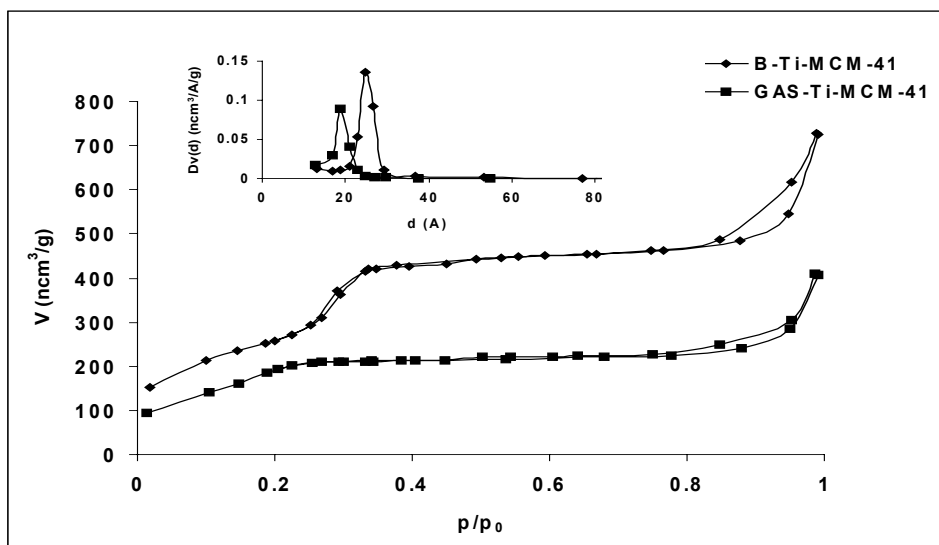
A kétféle mintánál a szén nanocső képződésben tapasztalt különbség oka lehet a minták eltérő savassága. Ennek vizsgálatára piridin adszorpciós méréseket végeztünk, amelyről részletesen az 5.2.3.2. fejezetben esik szó.

5.2.1. Szén nanocső szintézis a templát grafitizálásával Ti,Si-MCM-41 szilikátban.

A szén nanocsövek előállításához ebben az esetben izomorf szubsztitúcióval előállított, templátot tartalmazó AS-Ti,Si-MCM-41 mintákat használtunk. Ezt kezeltük nitrogén atmoszférában 800 °C-on. A kapott anyagról tisztítás után TEM felvételeket készítettünk, valamint nitrogén adszorpciós és röntgendiffraktometriás analízissel vizsgáltuk a minta szerkezetében bekövetkezett változásokat.

A frissen előállított Ti-MCM-41 minták röntgendiffraktogramja (itt nem mutatjuk be) igazolta, hogy a minta hexagonálisan rendezett csatornarendszert tartalmaz. Mivel a frissen előállított és a grafitizált minta röntgendiffraktogramján is megfigyelhető volt a hexagonális rendezettség utaló reflexiók, elmondhatjuk, hogy a Ti,Si-MCM-41 szerkezetében sem következett be lényeges változás a templátmolekulák grafitizálása során. A d_{100} bázislaptávolság csökkenése azonban itt is jellemző a hőkezelt mintára, amelynek okát az előző fejezetekben már ismertettük.

A 37. ábrán a minták nitrogén adszorpciós-deszorpciós izotermái, és pórusméret eloszlási görbéi vannak feltüntetve. Az izotermán megfigyelhető, hogy a templát grafitizálása során a minta adszorpciós kapacitása csökken. A 9. táblázat adataiból kiolvasható, hogy a GAS-Ti,Si-MCM-41 fajlagos felülete, valamint a pórusok átlagos átmérője a hőkezelés során csökken.

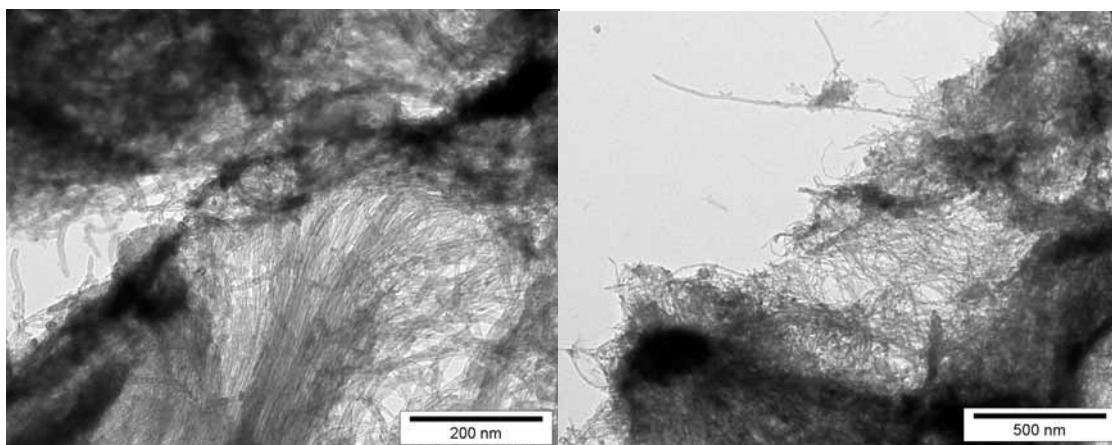


37. ábra: Ti,Si-MCM-41 minták adszorpciós-deszorpciós izotermái és pórusméret-eloszlása

9. táblázat : Ti,Si-MCM-41 minták jellemző adatai

Minta	d_{100} (nm)	d_{BJH} (nm)	a_s (nm²/g)
B-Ti,Si-MCM-41	3,52	2,5	3,52
GAS-Ti-Si-MCM-41	3,18	1,9	3,18

A 38. ábrán a grafitizált mintáról készült TEM képek láthatók. A képeken nagy mennyiségű többfalú szén nanocső figyelhető meg, amelyek párhuzamos nyalábokba történő rendeződése a felső képen jól látható. A képződő nanocsövek többfalúak, jó minőségűek, kellően grafitosodott falúak, a szilikátváz kioldása után is hajlamosak kötegekbe rendeződni. Az elektronmikroszkópos felvételek alapján, a szén nanocsövek becsült átlagos átmérője 5-8 nm körüli.



38. ábra: A tisztított GAS-Ti,Si-MCM-41 minták TEM képei

5.2.3. Szén nanocső szintézis Fe-tartalmú Si-MCM-41 mintákkal.

A vasat kétféle módszerrel, impregnálással és izomorf szubsztitúcióval vittük be a mezopórusos szilikátokba. Vizsgáltuk, hogy a kétféle módon előállított mintánál hogyan képződik szén nanocső. Az izomorf szubsztituált mintáknál a vas nagy része beépül a szilikát csatornáinak falába. Alapvetően háromféle helyzetben lehetnek a falban a vasionok. Ha mindhárom vegyértékükkel a szilikáthoz kötöttek, akkor nehezen redukálhatók. Ha két vegyértékükkel kötődnek a falban, akkor a harmadikhoz egy $-OH$ csoportnak, ha egyel, akkor két $-OH$ csoportnak kell kapcsolódnia, ezáltal savas helyek jöhetnek létre. Vizsgáltuk, hogy ebben az esetben a templát grafitizálása eredményez-e szén nanocsöveket, illetve CCVD-módszerrel előállíthatóak-e szén nanocsövek. Az impregnált minták esetében CCVD-módszerrel állítottunk elő nanocsöveket, és az így előállított csöveket hasonlítottuk össze a grafitizálással előállított nanocsövekkel.

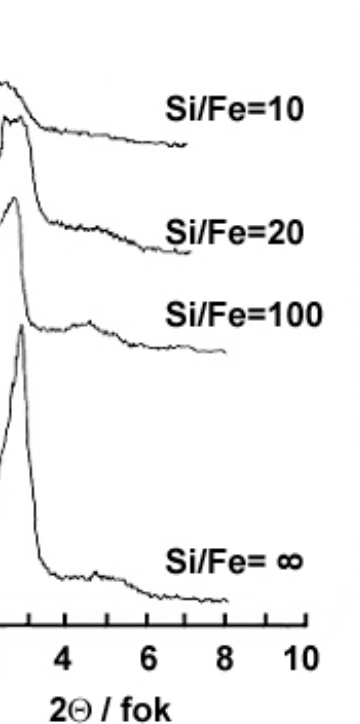
5.2.3.1. Szén nanocső előállítása a templát grafitizálásával

Korábban sikeresen állítottunk elő szén nanocsöveket ezzel a módszerrel Si-MCM-41 mintánál. Ebben az esetben mintáink nem tartalmaztak átmenetifém centrumokat, mivel, még ha a szintézis elegyben szennyeződésként esetleg volt is vas, annak mennyisége olyan kicsi, hogy abból nem képződhetnek a szén nanocsövek keletkezését elősegítő, megfelelő méretű aktív centrumok. Így a szén nanocsövek képződéséért egyedül maga a szilikátváz tehető felelőssé. A gömb Si-MCM-41 esetében ugyanilyen kísérleti körülmények között szén nanocsövek nem képződtek, amelyet a gömb MCM-41 pórusszerkezetével és morfológiájával magyaráztunk. Mivel a CCVD-módszer során a leggyakrabban alkalmazott katalizátor a vas, kíváncsiak voltunk arra, hogy a vas jelenléte a szilikátvázban milyen hatással van a szén nanocsövek templát molekulákból történő előállítására. A következő mintákat használtuk szén nanocsövek előállításához:

1. **AS-Fe,Si-MCM-41:** izomorf szubsztitúcióval előállított, nem gömb alakú Fe,Si-MCM-41, amely tartalmazza a templátot. A nitrogén adszorpciós-deszorpciós mérésekhez természetesen a templátot el kellett távolítani.
2. **AS-Fe,Si-MCM-41 (S):** izomorf szubsztitúcióval előállított, gömb alakú Fe-MCM-41, amely tartalmazza a templátot. A nitrogén adszorpciós-deszorpciós mérésekhez természetesen a templátot itt is el kellett távolítani.

Az 39. ábrán példaként a különböző vastartalmú kiégetett gömb MCM-41 minták röntgendiffraktogramjai vannak feltüntetve. A csak szilíciumot tartalmazó mintánál jól látható az első nagy intenzitású, a d_{100} bázislap távolsághoz rendelhető reflexió, valamint a nagyobb indexű síkok kisebb intenzitású reflexiói. Növekvő vastartalommal megfigyelhető a szerkezet rendezetlenebbé válása, amelyet jelez az első reflexió intenzitásának csökkenése, és a nagyobb szögeknél lévő, hexagonális elrendeződésre utaló kisebb intenzitású reflexiók fokozatos eltűnése.

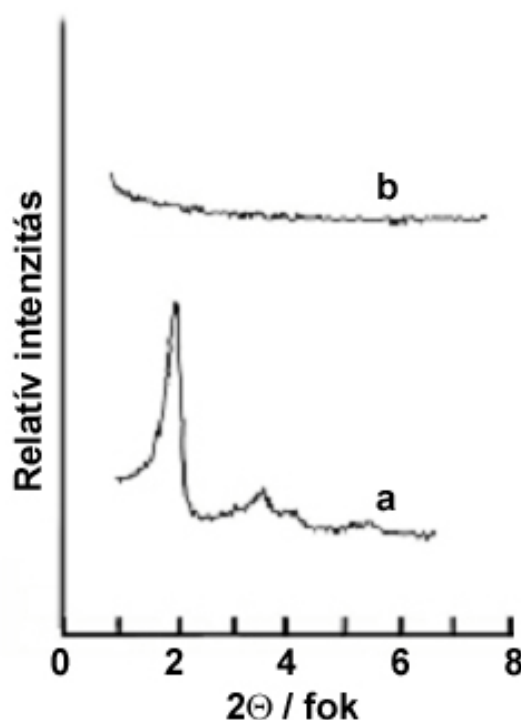
A szerkezet rendezetlenebbé válását bizonyítják a BET módszerrel meghatározott fajlagos felület értékek is, amelyek növekvő vastartalommal csökkennek. A Bragg-egyenlet alapján számított d_{100} bázislap távolság értékek, valamint a nitrogén adszorpciós mérésekből számított átlagos pórusátmérőket és fajlagos felület értékeket a 10. táblázatban tüntettük fel. A táblázat adataiból kiolvasható, hogy a legnagyobb fajlagos felület értékeket, gömb alakú minták esetében, a vasat nem tartalmazó mintánál találtuk. A grafitizálás hatására a fajlagos felület értékek a nem gömb-, illetve gömb alakú Fe-tartalmú mintáknál egyaránt jelentősen lecsökkentek. A pórusméret eloszlási görbék sem utaltak pórusok jelenlétére. Ennek oka lehet egyrészt az, hogy a pórusok eltömődnek amorf szénnel, illetve az, hogy a vas beépülése valamilyen módon gyengíti a szerkezetet, így az a magas hőmérsékletű kezelés hatására összeomlik. Ez utóbbit támasztják alá a röntgendiffrakciós eredmények. A 40. ábrán példaként a nem gömb alakú Fe,Si-MCM-41 minták röntgendiffraktogramjait tüntettük fel. Ennek alapján megállapíthatjuk, hogy a magas hőmérsékleten végrehajtott grafitizálás a szerkezet összeomlását okozza, mivel jellegzetes reflexiók nem különíthetők el grafitizált minta röntgendiffraktogramján. A gömb alakú minták esetében ugyanezt tapasztaltuk. Ez azért is érdekes, mert sem a Si-, sem pedig a Ti-, illetve Al-tartalmú MCM-41 mintáknál nem tapasztaltunk hasonló jelenséget.



39. ábra: Különböző vastartalmú gömb MCM-41 minták röntgendiffraktogramjai

10. táblázat: A különböző vastartalmú minták jellemzése

Minta	d_{100} (nm)	d_{BJH} (nm)	a_s (m ² /g)
B-Si-MCM-41 (S) (Si/Fe=∞)	3,1	2,1	1463
B-Fe,Si-MCM-41 (S) (Si/Fe=100)	3,5	2,5	1450
B-Fe,Si-MCM-41 (S) (Si/Fe=20)	3,9	2,3	854
B-Fe,Si-MCM-41 (S) (Si/Fe=10)	-	2,3	763
GAS-Fe,Si-MCM-41 (S) (Si/Fe=20)	-	-	72
B-Fe,Si-MCM-41	3,0	2,3	964
GAS-Fe,Si-MCM-41	-	-	181



40. ábra: Fe,Si-MCM-41 minták röntgendiffraktogramjai:

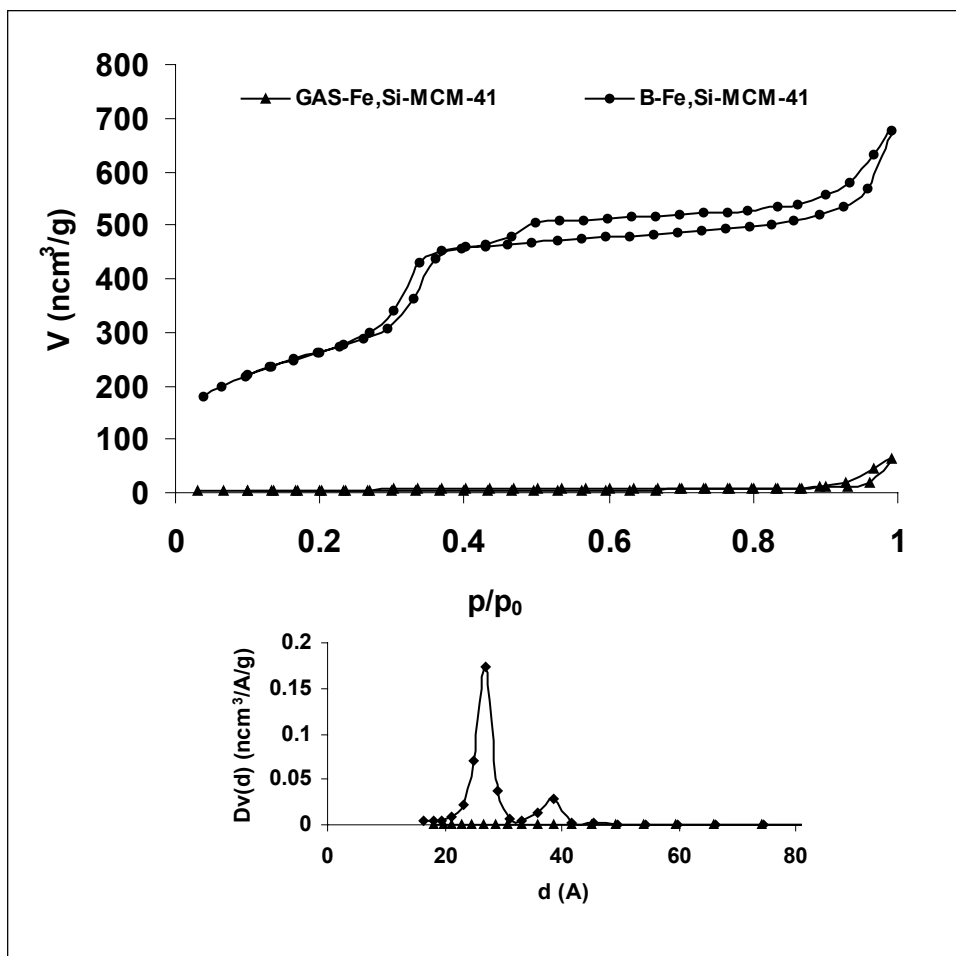
(a) AS-Fe,Si-MCM-41; (b) GAS-Fe,Si-MCM-41

Az izomorf szubsztitúcióval előállított nem gömb alakú Fe,Si-MCM-41 minták izotermái és pórusméret-eloszlása látható a 41. ábrán. Itt megfigyelhető egy második hiszterézis, és ezzel együtt a pórusméret-eloszlási görbén egy második csúcs megjelenése. A gömb minták esetében ilyen jelenség nem volt tapasztalható. Ennek oka lehet, hogy a falak egy kissé vékonyabbak, mint a gömb-MCM-41 minták esetében, így elvileg nagyobb esély van arra, hogy a templát oxigénes égetéssel történő eltávolításakor átszakadjanak, teret adva ezzel másodlagos pórusrendszer kialakulásának. A gömb MCM-41 esetében a falak vastagabbak lehetnek, így a falak átszakadásának és ezzel együtt a másodlagos pórusrendszer kialakulásának kisebb az esélye.

Jelentős változás tapasztalható a grafitizált minta esetében. Nem csak az adszorpciós kapacitás és így a fajlagos felület csökken le jelentősen, de a mezopórusos anyagokra jellemző IV-es típusú izoterma alak is eltűnik. Ha figyelembe vesszük, hogy a röntgendiffrakciós analízis a szerkezet összeomlását mutatta a magas hőmérsékletű kezelés során, ez nem is meglepő. Mindez a pórusméret-eloszlási görbéken is jól megfigyelhető. A GAS-Fe,Si-MCM-41 minta esetében a nitrogén adszorpciós mérések nem mutatták ki pórusok jelenlétét a mintában, ami a csatornarendszer összeomlásával magyarázható.

Ugyanezt a jelenséget tapasztaltuk a gömb alakú mintáknál is. Mindezekből azt a következtetést vonhatjuk le, hogy ebben az esetben is bekövetkezik a szerkezet magas hőmérsékletű

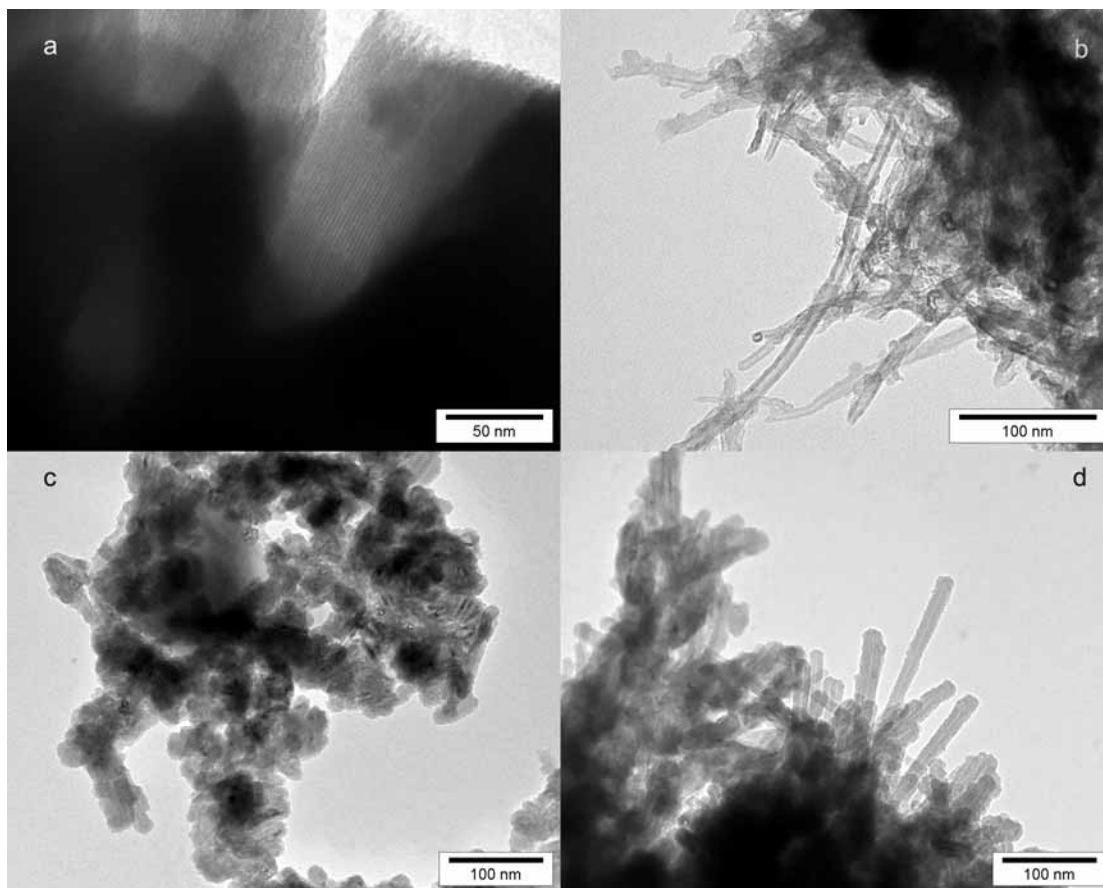
kezelés hatására történő összeomlása. Ezt a röntgendiffrakciós analízis során kapott eredmények is alátámasztják.



41. ábra: Fe,Si-MCM-41 minták nitrogén adszorpciós-deszorpciós izotermái és pórusméret-eloszlása

A 42. ábrán a nem gömb alakú MCM-41 minták TEM képei láthatók hőkezelés után. Az összehasonlítás kedvéért feltüntettük a GAS-Si-MCM-41 mintákról készült TEM felvételeket is.

A GAS-Fe,Si-MCM-41 mintáról készült TEM képeken jól láthatók rövidebb, egyenes nanocsövek, amelyek falát kisebb mennyiségű amorf anyag borítja. A csak szilíciumot tartalmazó minták esetében a nanocsövek nagyobb mennyiségben képződtek, valamint hosszabbak és kevesebb amorf anyag borítja őket. A tisztítatlan minták TEM felvételeit összehasonlítva, a vasat nem tartalmazó mintánál jól látszik továbbra is az MCM-41 csatornás szerkezete, míg a Fe,Si-MCM-41 esetében az eredeti szerkezet nem látható, mintha a szerkezet összeomlott volna a hőkezelés során. Ezt a megfigyelést alátámasztja a minták röntgendiffraktometriás analízise is.



**42. ábra: Templátmolekulák grafitizálásával előállított szén nanocsövek TEM képei:
(a-b) GAS-Si-MCM-41 (tisztítás előtt és után)
(c-d) GAS-Fe,Si-MCM-41 (tisztítás előtt és után)**

Korábban láttuk hogy a gömb alakú, AS-Si-MCM-41 minták esetében nem képződtek szén nanocsövek a minta inert atmoszférában, 800 °C-on végrehajtott grafitizálása során. A gömb alakú Fe,Si-MCM-41 mintánál ugyanezt tapasztaltuk, a GAS-Fe,Si-MCM-41 esetében csupán amorf anyag volt látható a tisztított minta TEM képein. Ez megerősíti azt az állításunkat, mely szerint a gömb alakú MCM-41 minták eltérő csatornarendszere okozhatja a szén nanocsövek képződésében tapasztalat különbséget.

Eddigi vizsgálataink alapján megállapíthatjuk, hogy lényeges különbség van a Si- és Ti-, valamint az Al- és Fe-MCM-41 minták között, a szén nanocsövek templátmolekulákból grafitizálással történő előállítását illetően. Transzmissziós elektronmikroszkópos vizsgálatok alapján megállapítható, hogy a Si- és Ti-MCM-41 esetében szén nanocsövek nagyobb mennyiségben képződtek, és a képződött nanocsövek jobb minőségűek, mint az Al-, illetve Fe-MCM-41

mezopórusos szilikátok templátjának grafitizálásával előállított nanocsövek. Kíváncsiak voltunk arra, hogy mi lehet ennek az oka, ezért infravörös spektroszkópiás méréseket is végeztünk.

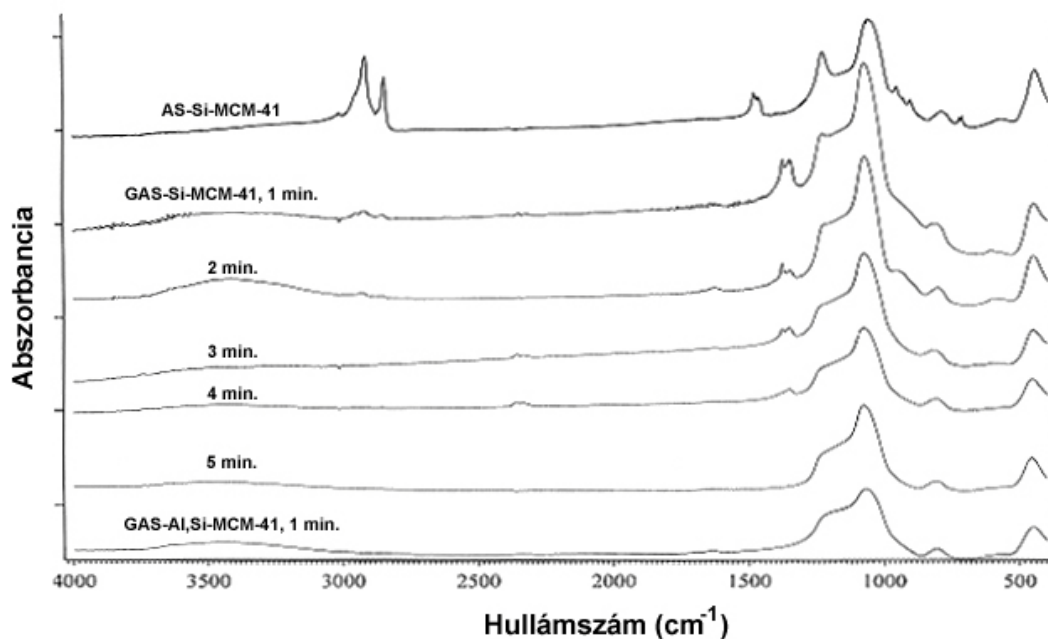
Abból indultunk ki, hogy háromértékű ionok (Fe^{3+} , Al^{3+}) szilikátfalba történő beépülésével, az izomorf szubsztitúció mértékétől, és sikerességétől függően, Brønsted és Lewis savas centrumok alakíthatók ki a vázban, amelyek katalitikus helyekként működhetnek a templát molekulák egy részének elkrakkolódásában. A szén nanocsövek a pórusokban lévő templátmolekulákból képződnek, amikor a templátot tartalmazó anyagot inert atmoszférában grafitizáljuk. Valószínű, hogy a jelen lévő savas centrumoknak elősegítik a templátmolekulák gyors fragmentálódását, s a keletkezett kis molekula tömegű fragmentumoknak a csatornákból történő eltávozását, ezáltal visszaszorítják a szén nanocsövek képződését. Ezt a gondolatmenetet követve, ezekben a mintákban, a savas centrumok jelenlétének köszönhetően, a templátmolekulák is túl gyorsan krakkolódnak el, bomlanak le. Ennek igazolására infravörös spektroszkópiás méréseket végeztünk. Piridin adszorpciós mérésekkel meghatároztuk a minták savasságát, KBr-os technikával pedig, a nitrogén atmoszférában történő hőkezelést egy adott pillanatban megszakítva, a templátmolekulák szintézis közben végbemenő átalakulását követtük nyomon.

A 43. ábrán példaként 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 2700–3000 cm^{-1} hullámszám tartományban a GAS-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.

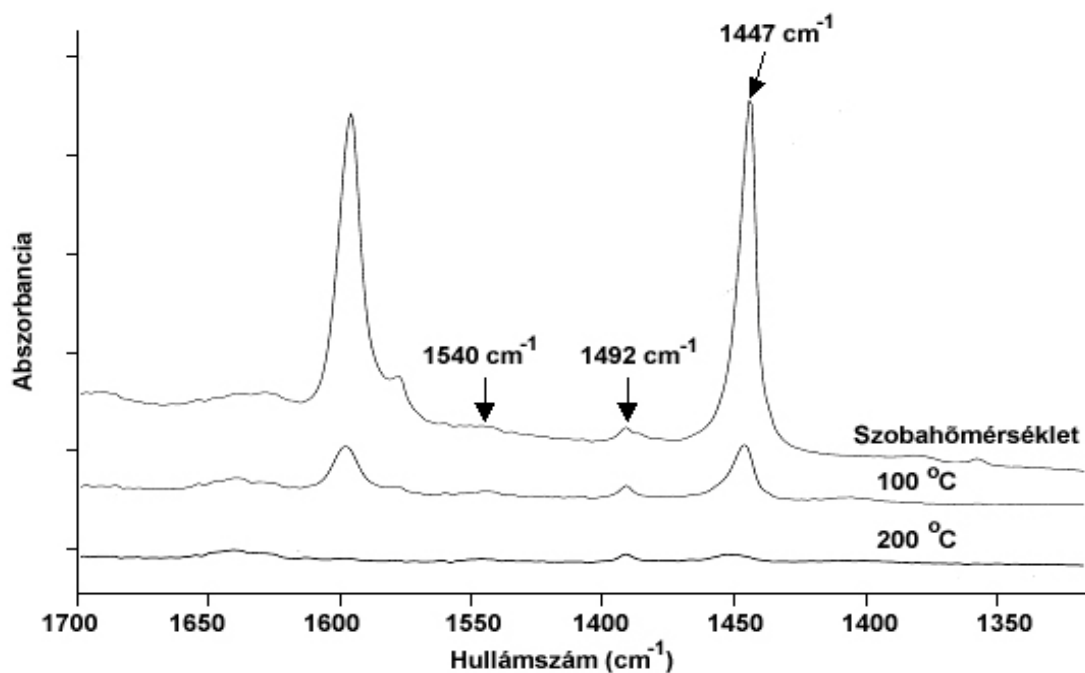
Az Al,Si-MCM-41 esetében a templát gyorsabb elbomlása okozhatja azt, hogy kevesebb nanocső képződött (69. oldal, 38. ábra). A hőkezelt mintákról készült TEM képek mutatják, hogy a Si-MCM-41 esetében több jó minőségű szén nanocső képződött, amelyeket tisztítás után kevesebb amorf anyag borít be. Viszont a képződött nanocsövek rövidebbek és egyenesebbek az Al-tartalmú minta esetében. Ugyanez mondható el a GAS-Fe,Si-MCM-41 mintáról. Ezzel szemben a Ti,Si-MCM-41 esetében, ahol a Si-ot Ti helyettesíti a vázban, nagy mennyiségben jó minőségű szén nanocsövek képződtek a grafitizálás során.

Az izomorf szubsztitúcióval előállított különböző idegen elemet tartalmazó mintáknál a szén nanocső képződésben tapasztalt különbség oka lehet a minták eltérő savassága. A savas centrumok jelenléte elősegíti a templátmolekulák kisebb fragmentumokra történő hasadását. Ezek a kisebb fragmentumok, kisebb tömegük miatt könnyebben megszökhetnek a csatornából, ami nem segíti a grafitosodás folyamatát. Így az Al^{3+} ion és minden olyan fémion, amely növeli a minta savas karakterét, ronthatja a szén nanocső képződés hatékonyságát. Ennek igazolására piridin adszorpciós

méréseket végeztünk. Példaképpen és Fe,Si-MCM-41-en adszorbeált piridin FTIR spektrumait mutatjuk be (44. ábra).



43. ábra: A templátmolekulák átalakulása a grafitizálás során



44. ábra: Fe,Si-MCM-41-en adszorbeált piridin FTIR spektrumai

A piridin a savas centrum minőségétől függően többféleképpen kötődhet a felülethez. A Brønsted savas centrumok protonálhatják az erősen bázikus piridint, piridínium iont képezve. A protonált piridin 1540 cm⁻¹ hullámszám körül ad karakterisztikus abszorpciós sávot. A piridin

molekulában a nitrogén nemkötő elektronpárja koordinációs kötést alakíthat ki Lewis savas centrumokkal. A koordinatíven kötött piridinre jellemző abszorpciós sáv 1450 cm^{-1} hullámszám környékén jelenik meg. A Fe,Si-MCM-41-en adszorbeált piridin FTIR spektrumát vizsgálva kitűnik, hogy Brønsted és Lewis savcentrumok egyaránt vannak az anyagban. Ezek a savcentrumok még 200 °C -os evakuálás után is megmaradnak. A Si- és Ti-MCM-41 esetében csak gyenge Lewis savasságot sikerült kimutatnunk ezzel a módszerrel.

A minták savasságának összehasonlításához, a különböző MCM-41 mintákon adszorbeált piridin FTIR spektrumaiból, a megfelelő savcentrumhoz tartozó sávok fajlagos integrált intenzitás értékeit vettük. 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.

11. táblázat: MCM-41 minták savassága

Minta	Piridin deszorpció hőmérséklete	Lewis savasság (cm^{-1}/mg)
Si-MCM-41	Szobahőm.	0,35
	100 °C	0
	200 °C	0
Ti-MCM-41	Szobahőm.	0,36
	100 °C	0,06
	200 °C	0
Al-MCM-41	Szobahőm.	0,56
	100 °C	0,15
	200 °C	0
Fe-MCM-41	Szobahőm.	1,13
	100 °C	0,19
	200 °C	0,02

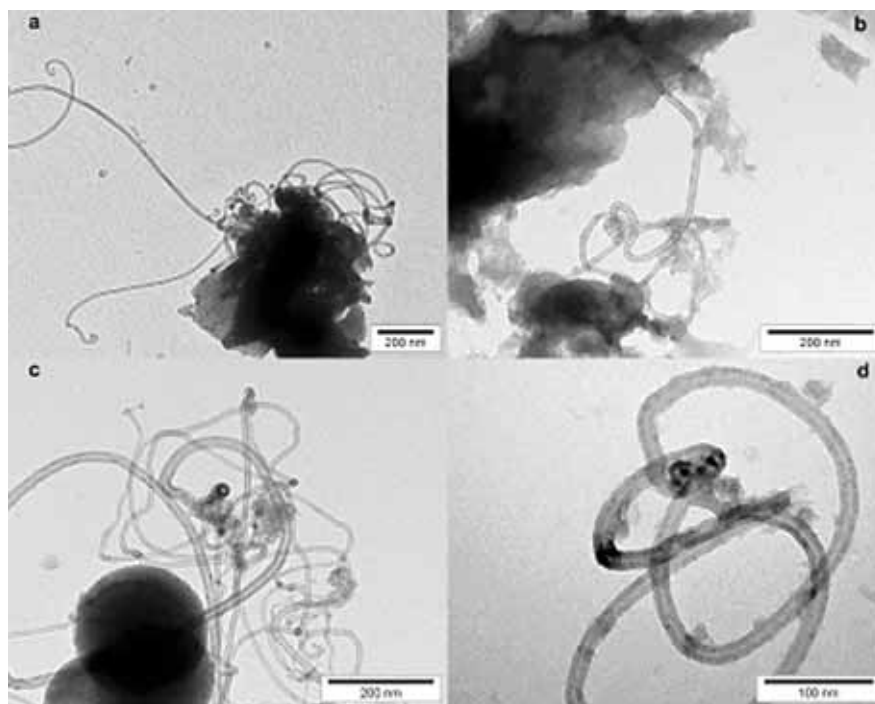
A 11. táblázat adatai alapján elmondható, hogy a Si- és Ti-MCM-41 minták kevesebb és gyengébb Lewis savcentrumot tartalmaznak, mint a Fe- és Al-tartalmú minták. A piridin adszorpciós mérések tehát igazolják azt a korábbi feltevésünket, amely szerint a sok és erősebb savcentrum visszafogja a szén nanocsövek templátból történő képződését. Ezt bizonyítja a templát jelenlétéhez

rendelhető C-H vegyértékrezgés grafitizálás során bekövetkező gyorsabb eltűnése az Al-tartalmú mintánál (43. ábra).

5.2.3.2. Szén nanocső előállítása CCVD-vel

Tapasztalati tény, hogy átmenetifém centrumot nem tartalmazó Si-MCM-41 mintákon acetilénnel végrehajtott CCVD reakciókban nem képződnek szén nanocsövek. Sikeres nanocső szintézisről számoltak be azonban abban az esetben, amikor ezeket a mezopórusos anyagokat katalizátor hordozóként használták CCVD módszerhez²⁹. Munkánk során összehasonlítottuk, hogy a vasat kétféle módon, izomorf szubsztitúcióval és impregnálással juttatva a MCM-41 mintába, előállíthatók-e szén nanocsövek CCVD technikával acetilénből.

Az impregnált minták esetében, ahogyan ez várható volt, nagy mennyiségű szén nanocső képződését tapasztaltuk, függetlenül attól, hogy gömb, vagy nem gömb morfológiájú volt a minta.



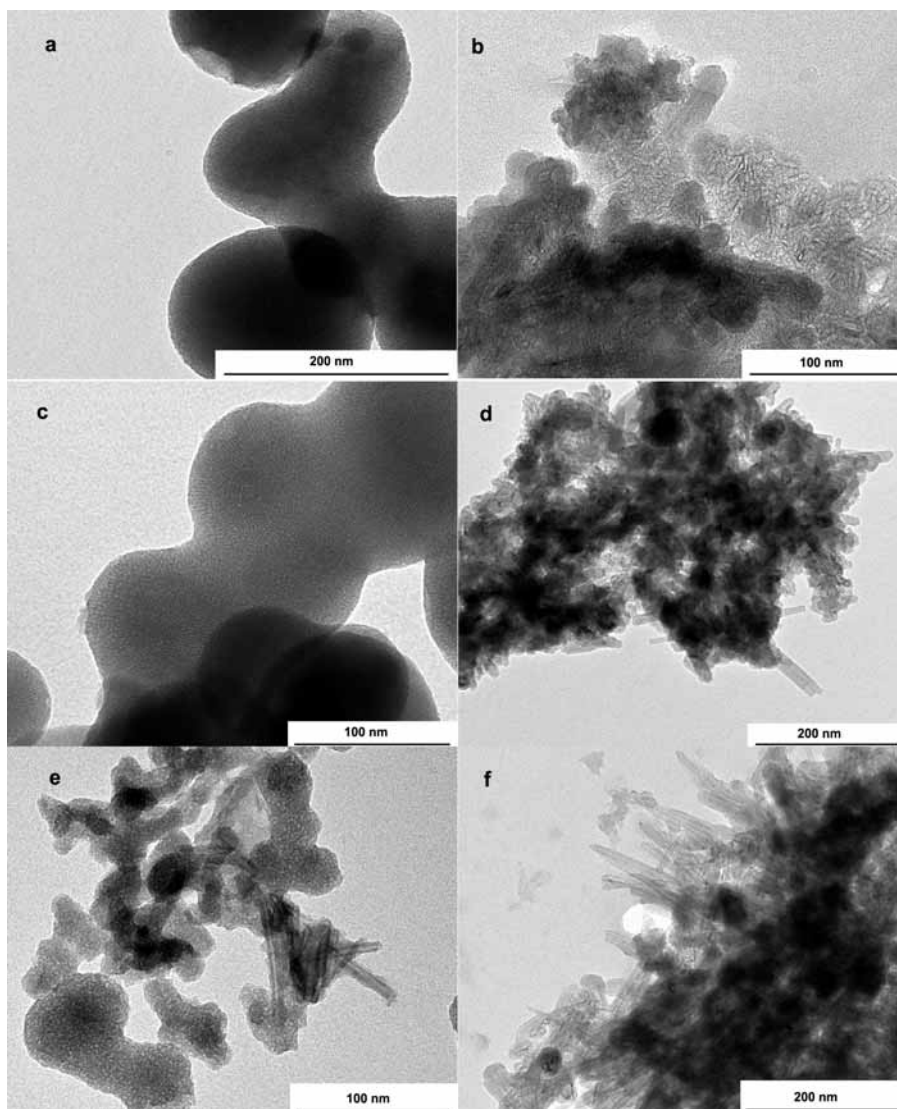
**45. ábra: CCVD módszerrel, impregnált Si-MCM-41 mintákon előállított szén nanocsövek:
(a-b) nem gömb; (c-d) gömb minták**

Ahogyan ez a 45. ábrán látható TEM felvételeken is látszik, az impregnált gömb MCM-41 esetében is képződtek többfalú szén nanocsövek, amelyek a gömb felületéről indulnak.

A nem gömb alakú, impregnált MCM-41 mintánál szintén láthatóak a TEM képeken többfalú szén nanocsövek. A kétféle mintánál tapasztaltak alapján elmondhatjuk tehát, hogy mind a Si-MCM-41, mind pedig a gömb Si-MCM-41 alkalmas hordozónak a CCVD-vel történő nanocső előállításához. A katalitikusan aktív centrumok, az impregnálással hordozóra juttatott átmenetifém ionok *in situ* redukciójával, döntően az anyag külső felületén képződnek.

Háromféle gömb alakú Fe,Si-MCM-41 mintát állítottunk elő, amelyben a Si/Fe arány eltérő volt. Ezekben a mintákban a vas izomorf szubsztitúcióval volt beépítve a falba. A CCVD módszert ezeken a mintákon is kipróbáltuk. A 46. ábrán bemutatott TEM képek alapján elmondható, hogy növekvő vastartalommal a CCVD-vel történő szén nanocső képzésére való hajlandóság is nő. Azt is tudjuk, hogy növekvő vastartalommal a gömb MCM-41 minták rendezettsége csökken. A szerkezet rendezetlenebbé válásával egyre inkább nőhet a vasionok hajlandósága arra, hogy magas hőmérsékleten elhagyják a szilikátvázat. Ha ez bekövetkezik, akkor a csatornarendszerben található fémionok képesek az erőteljesen redukzív közegben – legalábbis részben – elemi fémmé redukálódni, és a fématomok a felületre vándorolva fém nanoklasztereket létrehozni. Ezek a külső felületen lévő fémklaszterek azután katalitikusan aktív centrumként működhetnek CCVD reakciókban. Ezt bizonyítják a 46. ábrán látható TEM felvételek. Annál a mintánál, ahol a Si/Fe arány magas, azaz kicsi a vastartalom, szén nanocsövek nem képződtek az alkalmazott kísérleti körülmények között. Ha a Si/Fe arány kisebb (Si/Fe=20), kis mennyiségű szén nanocső figyelhető meg a TEM képeken. A legtöbb vasat tartalmazó (Si/Fe=10) minta esetében észlelhető a legtöbb nanocső, azonban a röntgendiffrakciós analízis ennél a mintánál mutatta a legrendezetlenebb szerkezetet. Tehát ha a fenti gondolatmenetet követjük, akkor ennél a leginkább rendezetlen szerkezetnél várható, hogy a szilikátvázat elhagyó vas ionok, redukciójuk után, katalitikusan aktív centrumokká álljanak össze.

Az így előállított szén nanocsövek azonban különböznek az impregnált mintákon előállítottaktól, ugyanis az impregnált mintákon képződött szén nanocsövek hosszabbak és íveltebbek, míg az izomorf módon vasat tartalmazó mintáknál sokkal rövidebb és jóval egyenesebb szén nanocsövek képződtek CCVD-vel.



46. ábra: CCVD-vel gömb alakú Fe,Si-MCM-41 mintákon előállított szén nanocsövek: (a-b) Si/Fe=100; (c-d) Si/Fe=20; (e-f) Si/Fe=10

Az impregnált minták esetében, ahogyan várható volt, a fajlagos felület értékek mind a gömb, mind pedig a hexagonális MCM-41 minták esetében kisebbek, mint a kiégetett mintáknál mért értékek. Azonban ez a csökkenés sokkal kifejezettebb a gömb alakú Fe/Si-MCM-41-nél (1463-ról 980 m²/g-ra csökken a fajlagos felület, míg a nem gömb alakú mintánál csupán 1407-ről 1370 m²/g-ra). A gömb alakú minta esetében a pórusátmérő impregnálás utáni csökkenése is jelentősebb. Valószínű tehát, hogy ebben az esetben a fémsót kevésbé sikeresen diszpergáltuk a felületen, illetve a fém-oxid szemcsék egyes csatornák teljes eltömődését okozhatják, míg a nem gömb minta esetében a diszpergálás sikeresebb volt, illetve a fém-oxid szemcsék nem zárják el nitrogén útját a mindkét végén nyitott csatornarendszerben. A CCVD-módszer során képződött szén nanocsövekkel

beborítódott minták mindkét esetben kisebb adszorpciós kapacitással rendelkeznek. A nitrogénadszorpciós mérések eredményeit tartalmazza a 12. táblázat.

12. táblázat: Különböző impregnált MCM-41 minták jellemzői

Minta	d_{100}	d_{BJH} (nm)	a_s (m ² /g)
B-Si-MCM-41	3,1	2,3	1407
Fe/Si-MCM-41	3,1	2,1	1370
CCVD-Fe/Si-MCM-41	3,8	3,8	892
B-Si-MCM-41 (S)	3,1	2,1	1463
Fe/Si-MCM-41 (S)	3,1	1,8	980
CCVD-Fe/Si-MCM-41 (S)	3,0	2,0	597

A kísérleti eredmények alapján elmondhatjuk tehát, hogy CCVD-vel előállíthatóak szén nanocsövek abban az esetben is, amikor hordozóként gömb alakú MCM-41-et használtunk. Ebben az esetben a szén nanocsövek a hordozó külső felületén képződnek. Az izomorf szubsztitúcióval elkészített gömb alakú Fe₃Si-MCM-41 mintáknál pedig csak ott képződtek szén nanocsövek CCVD reakcióban, ahol a minta Fe-tartalma nagy volt. Feltételezésünk szerint ekkor a szerkezet rendezetlenebb, így a vas képes a magasabb hőmérsékleten elhagyni a vázat, és a felületre vándorolva katalitikusan aktív centrumokat létrehozni.

6. Összefoglalás

Munkánk során szén nanocsövek különböző mezopórusos anyagokkal történő előállíthatóságát vizsgáltuk. Ennek során előállítottunk egyrészt: (i) idegen elemet nem tartalmazó, különböző geometriájú, valamint különböző rendezettségű csatornarendszert tartalmazó, különböző morfológiájú mezopórusos szilikátokat (MCM-41, MCM-48, SBA-15), másrészt (ii) idegen elemet tartalmazó MCM-41 anyagokat (izomorf szubsztitúcióval Ti-, Al-, Fe-MCM-41-et, impregnálással vastartalmú nem gömb és gömb MCM-41-et.). Az anyagok szerkezeti, valamint különböző fizikai-kémiai tulajdonságait (pórusméret-eloszlás, fajlagos felület, csatornarendszer rendezettsége, savasság, stb.) különböző módszerekkel vizsgáltuk (XRD, nitrogén adszorpció, NMR spektroszkópia, TEM, infravörös spektroszkópia).

Ezután kétféle módon próbáltunk meg szén nanocsöveket előállítani. Egyrészt az anyagok pórusait kitöltő templátmolekulák, másrészt a pórusokba juttatott külső szénforrás, esetünkben a divinil-benzol (DVB) polimerizálása után kapott polimer magas hőmérsékleten (800 °C-on), inert atmoszférában történő hőkezelésével (grafitizálás). Ezen belül vizsgáltuk, hogy: (i) Az idegen elemet nem, illetve izomorf szubsztitúcióval előállított, idegen elemet tartalmazó mezopórusos szilikátokban a templátmolekulák grafitizálásával képződik-e szén nanocső? (ii) Szilikátok esetében a csatornarendszer rendezettségének (hexagonális vagy köbös), az anyag morfológiájának (nem gömb vagy gömb), a templátmolekula oxigéntartalmának, a pórusok méretének milyen hatása van a képződő szén nanocsövek mennyiségére, morfológiájára? (iii) Külső szénforrásból (DVB) előállítható-e szén nanocső idegen elemet nem tartalmazó szilikátokban? (iv) Izomorf szubsztitúcióval előállított mintákban, az idegen elem jelenléte befolyásolja-e a templátmolekulákból képződő szén nanocsövek minőségét, ha igen, akkor ennek mi az oka?

A másik módszer, amellyel szén nanocsöveket kívántunk előállítani, a CCVD-módszer volt. Vizsgáltuk egyrészt, hogy (i) Izomorf szubsztitúcióval előállított gömb alakú Fe,Si-MCM-41 minták esetében CCVD reakció során képződnek-e szén nanocsövek acetilénből? (ii) Impregnálással előállított Fe/Si-MCM-41 (gömb és nem gömb alakú) esetében előállíthatóak-e szén nanocsövek? Eredményeinket a következőképpen foglalhatjuk össze:

Transzmissziós elektronmikroszkópos vizsgálataink bizonyítják, hogy bizonyos mezopórusos szilikátokban (MCM-41 és MCM-48), magukból a szilikát szintéziséhez használt templátmolekulákból, mint szénforrásból, lehet szén nanocsöveket előállítani. Ehhez nem szükséges sem átmenetifém centrumok juttatása a mintába/ra, sem pedig külső szénforrás. TEM és nitrogén adszorpciós mérések alapján elmondható, hogy a különböző hosszúságú szénláncot tartalmazó

templátokkal szintetizált MCM-41 szilikátok pórusátmérője növekszik ugyan a lánchosszal, de a képződő szén nanocsövekre nem sikerült ugyanezt kimutatnunk.

Sikeresen állítottunk elő szén nanocsöveket abban az esetben is, amikor a mezopórusos szilikát pórusaiban lévő templát kis mennyiségben oxigén atomokat is tartalmazott (kevert templát alkalmazása az MCM-48 esetében). Azonban nem képződött szén nanocső SBA-15 esetében, amikor a templát (P123) blokk kopolimer volt. Ennek oka lehet, hogy egyrészt a szilikát csatornarendszerében a templátban kötött oxigén mennyisége nagyobb (30 t%), mint az MCM-48 templátjának oxigéntartalma, másrészt az SBA-15 pórusainak az átmérője (5 nm) is nagyobb az MCM-41 és MCM-48 átlagos pórusátmérőjénél.

A mezitilénnel tágitott MCM-41 mintáknál abban az esetben képződtek grafitizálás során szén nanocsövek, ha a szilikát szintézise nem volt tökéletes, azaz alacsonyabb hőmérsékleten, illetve rövidebb szintézis idővel készült a szilikát. Ebben az esetben kevésbé tágult ki. Mivel az SBA-15 nagyobb pórusaiban sem képződtek szén nanocsövek a templátmolekulákból, ezért valószínűsíthető, hogy a pórusok méretében van egy felső határ, amit ha elér a pórus mérete, nem képződnek szén nanocsövek grafitizálással az általunk beállított kísérleti paraméterek mellett.

Gömb alakú MCM-41 minták esetében az alkalmazott kísérleti körülmények között nem képződtek szén nanocsövek a templátból, csupán valamiféle mezopórusos szén. Ennek oka a kétféle anyag csatornarendszerének különbözőségéből adódhat. Nem gömb alakú MCM-41-ben a csatornák párhuzamosan futnak egymással és mind a két végük nyitott. Így a templátmolekulákból magas hőmérsékleten, a szintézis során képződő kisebb átmeneti termékek mozgása, amely egyébként fontos lehet a nanocső képződés során, nem akadályozott. Ezzel szemben gömb MCM-41-nél a csatornák a gömb középpontjából indulnak ki, és sugárirányban haladva érik el annak felületét. Ezeknek a csöveknek a gömb felületére eső végük nyitott. Az ilyen típusú, félig zárt csatornarendszerben a templátmolekulákból képződő kisebb fragmentumok mozgása gyökeresen eltérhet a hexagonális minta csatornáiban lejátszódó mozgásoktól. Mindennek lényeges szerepe lehet a szén nanocsövek képződésében.

Divinil-benzolból, mint külső szénforrásból, sikeresen szintetizáltunk szén nanocsövet, szintén átmenetifém centrumok szilikátba/ra juttatása nélkül. Sikeres volt a szintézis MCM-41 és MCM-48 pórusaiba juttatott divinil-benzolból, bár a polimer grafitizálásával képződött szén nanocsövek kevésbé grafitos fallal rendelkeznek, ez a nagyfelbontású elektronmikroszkópos felvételeken jól látható volt. SBA-15-ben ezzel szemben csak szénszálak képződnek a polimerből, ami szintén a pórusátmérő egy bizonyos határ feletti, szén nanocsövek szintézisében mutatott gátló szerepét bizonyítja.

Izomorf szubsztitúcióval készített mintákon a templátból képződött grafitizálással szén nanocső, kivéve, ha gömb alakú az MCM-41. A képződött szén nanocsövek minőségében és mennyiségében lévő különbségek azonban azt sejtetik, hogy a szilikát savasságának döntő szerepe lehet a szén nanocsövek templát grafitizálásával történő előállításában. Ezt bizonyítják a piridin adszorpciós infravörös spektroszkópiás mérések is.

Piridin adszorpcióval a Si-MCM-41 és Ti-MCM-41 mintákon csak kevesebb és gyengébb Lewis savcentrumot sikerült kimutatni, amit az 1450 cm^{-1} hullámszám környékén megjelenő sáv kisebb intenzitása, és már $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ -os evakuálás hatására bekövetkező eltűnése jelez. Az Al- és Fe-MCM-41 esetében a Lewis savcentrumok aránya nagyobb, valamint magasabb hőmérsékletig stabilak. A több és erősebb savas centrum elősegítheti a templátmolekulák gyorsabb krakkolódását. Ezt igazolják a KBr-os IR mérések is, hiszen az Al-MCM-41 esetében a szerves anyagra jellemző sáv hamarabb tűnik el, mint a Si-MCM-41-nél. Feltételezhetjük tehát, hogy az olyan tényezőknek, mint pl. a szilikát savas karaktere, a krakkreakciók sebessége, a képződő átmeneti termékek minősége, és ezek mozgása a csatornában, lényeges hatása lehet a szén nanocsövek templátból történő képződésének általunk még nem ismert mechanizmusában. Ezt bizonyítja, hogy a Fe- és Al-tartalmú mintákban, összehasonlítva a Ti- és Si-MCM-41-gyel, kevesebb szén nanocső látható a templátmolekulák grafitizálása után a TEM felvételeken.

CCVD módszer során hordozóként sikeresen alkalmaztuk a gömb Si-MCM-41-et is. A szén nanocsövek a CCVD módszernél az impregnálással készült minták pórusain kívül nőnek, ez jól látható a TEM felvételeken. Az izomorf szubsztitúcióval elkészített gömb alakú Fe,Si-MCM-41 mintáknál csak ott képződtek szén nanocsövek CCVD reakcióban, ahol a minta Fe-tartalma nagy volt. Az XRD mérések szerint ekkor a szerkezet rendezetlenebb, így a vas képes lehet magasabb hőmérsékleten elhagyni a vázat, és ez által, feltételezéseink szerint a felületre vándorolva katalitikusan aktív centrumokat létrehozni.

7. Summary

Carbon nanotubes are in the focus of material science research since they have peculiar physical, chemical and mechanical properties; therefore, they represent a separate research field. In the last ten years numerous papers appeared reporting different methods for carbon nanotubes production, first described by Iijima¹. In many research areas it is a requirement to produce carbon nanotubes with uniform diameter. It is well known that zeolites and some ordered mesoporous materials such as MCM-41, MCM-48 or SBA-15 silicates have pores of molecular and/or macromolecular dimensions from 4 to 10 nm diameters, thus the pore structure of these materials could serve as „template” for the development of the graphitic structure of carbon nanotubes. The aim of this work was to examine the production possibilities of carbon nanotubes applying various mesoporous silicates as host materials.

In the first part of the work we synthesized various mesoporous silicates such as: (i) Si-MCM-41, Si-MCM-48, and Si-SBA-15 samples having different morphologies (spherical or non spherical), pore structure (hexagonal or cubic) and pore size; (ii) MCM-41 silicates containing different substituent elements both in the silicate structure and on its surface (isomorphously substituted Ti-, Al-, Fe-MCM-41 and Si-MCM-41 impregnated with iron (II) salt solution). The materials mentioned above were analyzed with multitude of techniques, such as X-ray diffractometry, nitrogen adsorption measurements, NMR spectroscopy, infrared spectroscopy, and transmission electron microscopy.

Two different methods: (i) catalytic decomposition of acetylene (CCVD) at 700 °C and (ii) graphitization (GAS) of the template molecules used for the synthesis of the samples or polymerized divinylbenzene filled the pores of mesoporous silicates at 800 °C under inert atmosphere were used for the synthesis of carbon nanotubes. In case of graphitization we examined: (i) the possibility of carbon nanotubes production from the template of pure mesoporous silica or substituent element containing materials when no or a small portion of the carbon source contain oxygen; (ii) the effect of the structure and dimension of pores on the quality of carbon nanostructures formed; (iii) the possibility to produce carbon nanotubes from divinylbenzene polymer filling the pores after template removal; (iv) the influence of the substituent element in the mesoporous silicate for the quality and quantity of carbon nanotubes. For CCVD reactions we investigated the influence of both the impregnation of the silicate by the catalytic component (here, only electrostatic and secondary bonds exist between the support and the metal precursors) and isomorphous substitution (when the catalyst precursors, the transition metal ions are fixed by chemical bonds in the walls of the mesoporous silicate matrix) on the formation of carbon nanotubes.

The results obtained are summarized as follows:

Medium resolution TEM images revealed that the carbon content of the template used for the synthesis of the some mesoporous silicate (MCM-41 and MCM-48) can be transformed into multiwall carbon nanotubes of rather uniform outer diameter and no catalytic component and external carbon source are required. On the basis of the nitrogen adsorption results we obtained increasing pore size with increasing carbon chain length of the template of MCM-41 having a long alkyl chain and an ammonium ion headgroup, but no influence of template carbon chain length could be identified as regards the diameter of carbon nanotubes.

For MCM-48, which has cubic structure and part of the template contained oxygen atoms, the carbonization of the structure-directing organic matter in the pores results in well-shaped carbon nanotubes. No carbon nanotube formation was found for SBA-15 templated with Pluronic 123 block copolymer. It was attributed to the presence of oxygenated template and the larger pore size (5 nm) of the material.

Carbonization of templates in mesitylene expanded MCM-41 sample gave carbon nanotubes of top quality when we used shorter autoclave treatment for the synthesis of MCM-41. In this case the material has smaller pores. Probably the condensation degree of silanol groups is lower for the sample treated for shorter time, thereby the flexibility of the structure is higher enhancing the generation of carbon nanotubes. Another explanation can be as follows: the pore size limits the production of carbon nanotubes. Too large pores do not help the formation of carbon nanotubes.

In the course of the experiments with spherical MCM-41 samples, we could not produce carbon nanotubes. This experimental evidence tells that there is strong influence of the morphology of mesoporous silicates on the production of carbon nanotubes by graphitization. The reason of this phenomenon may be the one side opening of the elementary tubes. The silicate tubes are open only at one side of the tube directed to the normal of the sphere surface. The other ends of these tubes are closed and showing to the center of the sphere. From this most probable model of the spherical MCM-41 silicate follows that the material transport accompanying the graphitization is restricted and it may result in the lack of carbon nanotube formation during the process.

The production of carbon nanotubes was successful after filling the pores of MCM-41 and MCM-48 with divinylbenzene and polymerizing it. On the TEM images we obtained carbon nanotubes after graphitization. However, HRTEM results revealed that the walls of these tubes are less graphitized than those of the tubes formed from the template of the host materials. For SBA-15 the synthesis of carbon nanotubes from divinylbenzene was unsuccessful confirming the influence of the pore diameter on the formation of carbon nanotubes.

The interior of isomorphously substituted, non-spherical MCM-41 materials can be used as a nanoreactor for the production of carbon nanotubes from template as well. The differing quantity

and quality of CNTs in the presence or absence of substituted elements in the silicate walls indicates differing mechanisms of template decomposition in the channels. The acidic character of the silicate could have important role in the formation of carbon nanotubes. It was proved applying pyridine adsorption and KBr wafer IR technique.

On the basis of the pyridine adsorption measurements, pure Si-MCM-41 and Ti-MCM-41 have weak acidic character. Bands corresponding to adsorbed pyridine on Lewis acidic sites are less intense and heat resistant both on Si-MCM-41 and Ti-MCM-41. The enhanced acidity of Al- and Fe-MCM-41 materials probably facilitates the decomposition of template compound to other small organic molecules, which are able to escape from the channels. IR investigations showed that the decomposition of CTMABr molecules occurred in the first 5 minutes for Si-MCM-41. For Al-MCM-41 the process is faster, it occurs after a minute. The higher ratio of these escaped hydrocarbon molecules means suppression of graphitization at the same time. Therefore, aluminium or other metals increasing acidic character of the mesoporous matrix is undesired, since they decrease the carbon nanotube productivity.

For CCVD method it was found that samples impregnated with iron (in this case only secondary bonds exist between the support and the metal precursors) were active catalysts in the production of carbon nanotubes, irrespective whether the support is hexagonal or spherical. On the basis of the TEM measurements it is obvious that carbon nanotubes grow on the outer surface of the materials used for catalysts in CCVD process. For isomorphously substituted spherical MCM-41 samples, where the transition metal ions are embedded in the walls of the mesoporous silicate, formation of carbon nanotubes was found only on those samples having low Si/Fe ratio. The decrease of BET areas with increasing iron content of spherical silicate indicates that the silicate pores are less ordered. It was confirmed by XRD analysis as well. In these cases it seems likely that large amounts of iron are released from the silicate walls. The iron can form nanoclusters in the channels or on the outer surface of the silicate, which can catalyze the decomposition of acetylene towards carbon nanotubes.

8. Irodalomjegyzék

- ¹ S. Iijima, *Nature* **354** (1991) 56.
- ² T.W. Ebbesen, P.M. Ajayan, *Nature* **358** (1992) 220
- ³ N. Hatta, K. Murata, *Chem. Phys. Lett.* **217** (1994) 398
- ⁴ S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature* **363** (1993) 603
- ⁵ P.M. Ajayan, J.M. Lambert, P. Bernier, L. Barbedette, C. Colliex, J.M. Planeix, *Chem. Phys. Lett.* **215** (1993) 509
- ⁶ D.S. Bethune, C.H. Kiang, M.S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, R. Beyers, *Nature* **363** (1993) 606
- ⁷ V. Ivanov, A. Fonseca, J. B.Nagy, A. Lucas, P. Lambin, B. Bernaerts, X.B. Zhang, *Carbon* **33** (1995) 1727.
- ⁸ J.S. Suh, J.S. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **75** (1999) 2047
- ⁹ H.D. Sun, Z.K. Tang, J. Chen, G. Li, *Appl. Phys. A.* **69** (1999) 381; H.D. Sun, Z.K. Tang, J.N. Wang, *J. Magn. Magn. Mater.* **199** (1999) 255; N. Wang, G.D. Li, Z.K. Tang, *Chem. Phys. Lett.* **339** (2001) 47; 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; A. Jorio, A.G. Souza, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, A. Righi, F.M. Matinaga, M.S.S. Dantas, M.A. Pimenta, J. Mendes, Z.M. Li, Z.K. Tang, R. Saito, *Chem. Phys. Lett.* **351** (2002) 27
- ¹⁰ T. Kyotani, B.K. Pradhan, A. Tomita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **72** (1999) 1957
- ¹¹ S.B. Yoon, J.Y. Kim, J.S. Yu, *Chem. Commun.* (2001) 559
- ¹² M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.C. Eklund, *Sciences of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press, San Diego, 1996, pp. 756-917
- ¹³ C.N.R. Rao, B.C. Satishkumar, A. Govindaraj, M. Nath, *ChemPhysChem.* **2** (2001) 78
- ¹⁴ X.B. Zhang, X.F. Zhang, S. Amelinckx, G. van Tendeloo, J. van Landuyt, *Ultramicroscopy* **54** (1994) 237
- ¹⁵ C. Journet, P. Bernier, *Appl. Phys. A.* **67** (1998) 1
- ¹⁶ T. Guo, P. Nikolaev, A.G. Rinzler, D. Tomanek, D.T. Colbert, R.E. Smalley, *J. Phys. Chem.* **99** (1995) 10694
- ¹⁷ T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D.T. Colbert, R.E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **243** (1995) 49
- ¹⁸ A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H.J. Dai, P. Petit, J. Robert, C.H. Xu, Y.H. Lee, S.G. Kim, A.G. Rinzler, D.T. Colbert, G.E. Scuseria, D. Tomanek, J.E. Fischer, R.E. Smalley, *Science* **273** (1996) 483
- ¹⁹ H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, *Nature* **318** (1985) 162
- ²⁰ P.L. Jr Walker, J.F. Rakszawski, G.R. Imperial, *J. Phys. Chem.* **63** (1969) 133
- ²¹ W.R. Ruston, M. Warzee, J. Hennaut, J. Waty, *Carbon* **7** (1969) 47
- ²² S.D. Robertson, *Carbon* **8** (1970) 365
- ²³ T. Baird, J.R. Frayer, B. Grant, *Nature* **233**, (1971) 329
- ²⁴ M.J. Yacaman, M.M. Yoshida, L. Rendon, J.G. Santiesteban, *Appl. Phys. Lett.* **62**, (1993) 202

-
- ²⁵ V. Ivanov, J. B.Nagy, P. 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
- ²⁶ K. Hernadi, A. Fonseca, J. B.Nagy, B. Bernaerts, JRDC-NWU International Workshop on π -Electron Materials, Evanston (IL), Aug. 13-14., 1996, C-3.
- ²⁷ P. Piedigrosso, Z. Kónya, J.F. Colomer, A. Fonseca, K. Hernadi, G. van Tendeloo, J. B.Nagy, *Electrochem. Soc. Proceedings* 99-12.
- ²⁸ Y. Yang, Z. Hu, Y.N. Lü, Y. Chen, *Mater. Chem. Phys.* **82** (2003) 440
- ²⁹ K. Hernadi, Z. Kónya, A. Siska, J. Kiss, A. Oszkó, J. B.Nagy, I. Kiricsi, *Mater. Chem. Phys.* **77** (2003) 536
- ³⁰ S. Lim, D. Ciuparu, F. Dobek, C. Pak, Y. Chen, D. Harding, L. Pfefferle, G. Haller, *J. Phys. Chem. B* **107** (2003) 11048
- ³¹ Y. Murakami, S. Yamakita, T. Okubo, S. Maruyama, *Chem. Phys. Lett.* **375** (2003) 93
- ³² J. Zhu, M. Yudasaka, S. Iijima, *Chem. Phys. Lett.* **380** (2003) 496
- ³³ F. Zheng, L. Liang, Y.F. Gao, J. H. Sukamto, C. L. Aardahl, *Nano Lett.* **2** (2002) 729
- ³⁴ J. Xu, X. Zhang, F. Chen, T. Li, Y. Li, X. Tao, Y. Wang, X. Wu, *Appl. Surf. Sci.* **239** (2005) 230
- ³⁵ L. Thieng-Nga, K. Hernadi, L. Forro, *Adv. Mater.* **13** (2001) 148
- ³⁶ A. Fonseca, K. Hernadi, P. Piedigrosso, L.P. Biró, S.D. Lazarescu, P. Lambin, P.A. Thiry, B. Bernaerts, J. B.Nagy, Fullerens Volume IV: Recent Advances in the Physics and chemistry of fullerenes and related materials (szerk.: K.M. Kadish és R.S. Ruoff) The Electrochemical Society Inc., Proceedings Volume **97-14**, (1997) 884
- ³⁷ H.J. Dai, A.G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D.T. Colbert, R.E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **260**, (1996) 471
- ³⁸ J. Kong, A.M. Cassell, H.J. Dai, *Chem. Phys. Lett.* **292** (1998) 567
- ³⁹ B.C. Satishkumar, A. Govindaraj, R. Sen, C.N.R. Rao, *Chem. Phys. Lett.* **293** (1998) 47
- ⁴⁰ H.M. Cheng, F. Li, G. Su, H.Y. Pan, L.L. He, X. Sun, M.S. Dresselhaus, *Appl. Phys. Lett.* **72** (1998) 3282
- ⁴¹ J.F. Colomer, G. Bister, I. Willems, Z. Konya, A. Fonseca, G. van Tendeloo, J. B.Nagy, *Chem. Commun.* (1999) 1343
- ⁴² M. Kaneda, T. Tsubakiyama, A. Carlsson, Y. Sakamoto, T. Ohsuna, O. Terasaki, S.H. Joo, R. Ryoo, *J. Phys. Chem. B* **106** (2002) 1256
- ⁴³ R. Ryoo, S.H. Joo, M. Kruk, M. Jaroniec, *Adv. Mat.* **13** (2001) 677
- ⁴⁴ M. Kruk, M. Jaroniec, R. Ryoo, S.H. Joo, *J. Phys. Chem. B* **104** (2000) 7960
- ⁴⁵ Z.X. Ma, T. Kyotani, A. Tomita, *Chem. Commun.* (2000) 2365
- ⁴⁶ Z.X. Ma, T. Kyotani, Z. Liu, O. Terasaki, A. Tomita, *Chem. Mater.* **13** (2001) 4413
- ⁴⁷ A.H. Lu, W.C. Li, W. Schmidt, W. Kiefer, F. Schüth, *Carbon* **42** (2004) 2939
- ⁴⁸ B.H. Han, W.Z. Zhou, A. Sayari, *J. Am. Chem. Soc.* **125** (2003) 3444
- ⁴⁹ S.H. Joo, S.J. Choi, I. Oh, J. Kwak, Z. Liu, O. Terasaki, R. Ryoo, *Nature* **412** (2001) 169

-
- ⁵⁰ S.M. Zhu, H.S. Zhou, M. Hibino, I. Honma, M. Ichihara, *Mater. Chem. Phys.* **88** (2004) 202
- ⁵¹ J. Kim, J. Lee, T. Hyeon, *Carbon* **42** (2004) 2711
- ⁵² C.H. Kim, D.K. Lee, T.J. Pinnavaia, *Langmuir* **20** (2004) 5157
- ⁵³ W.K. Hsu, J.P. Hare, M. Terrones, H.W. Kroto, D.R.M. Walton, P.J.F. Harris, *Nature* **377** (1995) 687
- ⁵⁴ W.K. Hsu, M. Terrones, J.P. Hare, H. Terrones, H.W. Kroto, D.R.M. Walton, *Chem. Phys. Lett.* **262** (1996) 161
- ⁵⁵ L. Ji, J. Lin, H.C. Zeng, *Chem. Mater.* **12** (2000) 3466
- ⁵⁶ M. Endo, H.W. Kroto, *J. Phys. Chem.* **96** (1992) 6941
- ⁵⁷ D. Ugarte, *Chem. Phys. Lett.* **198** (1992) 596
- ⁵⁸ A.V. Eletskii, B.M. Smirnov, *Usp. Fiz. Nauk* **165** (1995) 977
- ⁵⁹ Y. Saito, T. Yoshikawa, M. Inagaki, M. Tomita, T. Hayashi, *Chem. Phys. Lett.* **204** (1995) 277
- ⁶⁰ P.M. Ajayan, T. Ichihashi, S. Iijima, *Chem. Phys. Lett.* **202** (1993) 384
- ⁶¹ M.H. Ge, K. Sattler, *J. Phys. Chem. Solids* **54** (1993) 1871
- ⁶² F.J. Derbyshire, A.E.B. Presland, D.L. Trimm, *Carbon* **13** (1975) 111
- ⁶³ R.T.K Baker, P.S. Harris, (1978) Formation of Filamentous Carbon In Marcel Dekker (ed.) *Chemistry and Physics of Carbon* 14, New York, pp. 83
- ⁶⁴ T.W. Ebbesen, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **24** (1994) 235
- ⁶⁵ M.Q. Liu, J.M. Cowley, *Carbon* **33** (1995) 225
- ⁶⁶ G.L. Che, B.B. Lakshmi, C.R. Martin, E.R. Fisher, *Langmuir* **15** (1999) 750
- ⁶⁷ T. Kyotani, L.F. Tsai, A. Tomita, *Chem. Commun.* (1997) 701
- ⁶⁸ M. Gao, S.M. Huang, L.M. Dai, G. Wallace, R.P. Gao, Z.L. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **39** (2000) 3664
- ⁶⁹ B.C. Satishkumar, A. Govindaraj, K.R. Harikumar, J.P. Zhang, A.K. Cheetham, C.N.R. Rao, *Chem. Phys. Lett.* **300** (1999) 473
- ⁷⁰ O. Stephan, P.M. Ajayan, C. Colliex, P. Redlich, J.M. Lambert, P. Bernier, P. Lefin, *Science* **266** (1994) 1683
- ⁷¹ R. Sen, B.C. Satishkumar, A. Govindaraj, K.R. Harikumar, G. Raina, J.P. Zhang, A.K. Cheetham, C.N.R. Rao, *Chem. Phys. Lett.* **287** (1998) 671
- ⁷² S.C. Tsang, P.J.F. Harris, M.L.H. Green, *Nature* **362** (1993) 520
- ⁷³ R.M. Lago, S.C. Tsang, K.L. Lu, Y.K. Chen, M.L.H. Green, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1995) 1355
- ⁷⁴ P.M. Ajayan, S. Iijima, *Nature* **361** (1993) 333
- ⁷⁵ K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, *Pure Appl. Chem.* **57** (1985) 603
- ⁷⁶ C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, *Nature* **359** (1992) 710
- ⁷⁷ L. Chen, T. Horiuchi, T. Mori, K. Maeda, *J. Phys. Chem. B* **103** (1999) 1216
- ⁷⁸ Q.S. Huo, D.I. Margolese, G.D. Stucky, *Chem. Mater.* **8** (1996) 1147
- ⁷⁹ Q. Huo, R. Leon, P.M. Petroff, G.D. Stucky, *Science* **268** (1995) 1324

- ⁸⁰ P. van der Voort, M. Morey, G.D. Stucky, M. Mathieu, E.F. Vansant, *J. Phys. Chem. B* **102** (1998) 585
- ⁸¹ P.T. Tanev, T.J. Pinnavaia, *Science* **267** (1995) 865
- ⁸² P.T. Tanev, M. Chibwe, T.J. Pinnavaia, *Nature* **368** (1994) 321
- ⁸³ P.T. Tanev, T.J. Pinnavaia, *Chem. Mater.* **8** (1996) 2068
- ⁸⁴ S.A. Bagshaw, E. Prouzet, T.J. Pinnavaia, *Science* **269** (1995) 1242
- ⁸⁵ J.L. Blin, A. Becue, B. Pauwels, G. van Tendeloo, B.L. Su, *Micropor. Mesopor. Mater.* **44** (2001) 41
- ⁸⁶ D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science* **279** (1998) 548
- ⁸⁷ J.M. Kim, G.D. Stucky, *Chem. Commun.* (2000) 1159
- ⁸⁸ T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **63** (1990) 988
- ⁸⁹ S. O'Brien, R.J. Francis, A. Fogg, D. O'Hare, N. Okazaki, K. Kuroda, *Chem. Mater.* **11** (1999) 1822
- ⁹⁰ Y. Wang, M. Noguchi, Y. Takahashi, Y. Ohtsuka, *Catal. Today* **68** (2001) 3
- ⁹¹ A. Monnier, F. Schuth, 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
- ⁹² J.C. Vartuli, K.D. Schmidt, C.T. Kresge, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, S.B. McCullen, S.D. Hellring, J.S. Beck, J.L. Schlenker, D.H. Olson, E.W. Sheppard, *Chem. Mater.* **6** (1994) 2317
- ⁹³ A. Sayari, M. Kruk, M. Jaroniec, *Adv. Mater.* **10** (1998) 1376; A. Sayari, Y. Yang, M. Kruk, M. Jaroniec, *J. Phys. Chem. B* **103** (1999) 3651
- ⁹⁴ J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **114** (1992) 10834
- ⁹⁵ Q.S. Huo, D.I. Margolese, U. Ciesla, P.Y. Feng, P. Sieger, R. Leon, P.M. Petroff, F. Schüth, G.D. Stucky, *Nature* **368** (1994) 317
- ⁹⁶ M.L. Pena, Q. Kan, A. Corma, F. Rey, *Micropor. Mesopor. Mater.* **44** (2001) 9
- ⁹⁷ R. Ryoo, J.M. Kim, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1995) 711
- ⁹⁸ S.G. Wang, D. Wu, Y.H. Sun, B. Zhong, *Mater. Res. Bull.* **36** (2001) 1717
- ⁹⁹ L.Z. Wang, J.L. Shi, W.H. Zhang, D.S. Yan, *Mater. Lett.* **45** (2000) 273
- ¹⁰⁰ R. Ryoo, S.H. Joo, J.M. Kim, *J. Phys. Chem. B.* **103** (1999) 7435
- ¹⁰¹ M. Grün, I. Lauer, K. K. Unger, *Adv. Mater.* **9** (1997) 254
- ¹⁰² M. Grün, K.K. Unger, A. Matsumoto, K. Tsutsumi, *Micropor. Mesopor. Mater.* **27** (1998) 207
- ¹⁰³ K.K. Unger, D. Kumar, M. Grün, G. Büchel, S. Lüdtkke, T. Adam, K. Schumacher, S.J. Renker, *Chromatography A* **892** (2000) 47
- ¹⁰⁴ R.I. Nooney, D. Thirunavukkarasu, Y.M. Chen, R. Josephs, A.E. Ostafin, *Chem. Mater.* **14** (2002) 4721
- ¹⁰⁵ T. Martin, A. Galarneau, F. di Renzo, F. Fajula, D. Plee, *Angew. Chem. Int. Ed.* **41** (2002) 2590
- ¹⁰⁶ G. Gundiah, M. Eswaramoorthy, S. Neeraj, C.N.R. Rao, *Proc. Indian. Acad. Sci. Chem. Sci.* **113** (2001) 227
- ¹⁰⁷ S. Velu, L. Wang, M. Okazaki, K. Suzuki, S. Tomura, *Micropor. Mesopor. Mater.* **54** (2002) 113
- ¹⁰⁸ B. Pauwels, G. van Tendeloo, C. Thoelen, W. van Rhijn, P.A. Jacobs, *Adv. Mater.* **13** (2001) 1317

-
- ¹⁰⁹ O.I. Lebedev, G. van Tendeloo, O. Collart, P. Cool, E.F. Vansant, *Solid State Sci.* **6** (2004) 489
- ¹¹⁰ A. Szegedi, Z. Konya, D. Méhn, E. Solymár, G. Pál-Borbély, Z.E. Horváth, L.P. Biró, I. Kiricsi, *Appl. Catal. A: General* **272** (2004) 25
- ¹¹¹ T.R. Pauly, Y. Liu, T.J. Pinnavaia, S.J.L. Billinge, T.P. Rieker, *J. Am. Chem. Soc.* **121** (1999) 8835
- ¹¹² W.Z. Zhang, T.R. Pauly, T.J. Pinnavaia, *Chem. Mater.* **9** (1997) 2491
- ¹¹³ D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998) 6024
- ¹¹⁴ M.S. Morey, S. O'Brien, S. Schwarz, G.D. Stucky, *Chem. Mater.* **12** (2000) 898
- ¹¹⁵ M. Kruk, M. Jaroniec, C.H. Ko, R. Ryoo, *Chem. Mater.* **12** (2000) 1961
- ¹¹⁶ P.I. Ravokovitch, A.V. Neimark, *J. Phys. Chem. B* **105** (2001) 6817
- ¹¹⁷ K. Miyazawa, S. Inagaki, *Chem. Commun.* (2000) 2121
- ¹¹⁸ S. Inagaki, Y. Fukushima, K. Kuroda, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1993) 680
- ¹¹⁹ K. Schrijnemakers, N.R.E.N. Impens, E.F. Vansant, *Langmuir* **15** (1999) 5807
- ¹²⁰ M. Baltes, A. Kytokivi, B.M. Weckhuysen, R.A. Schoonheydt, P. van der Voort, E.F. Vansant, *J. Phys. Chem. B* **105** (2001) 6211
- ¹²¹ A. Tuel, *Micropor. Mesopor. Mat.* **27** (1999) 151
- ¹²² T. Ishikawa, M. Matsuda, A. Yasukawa, K. Kandori, S. Inagaki, T. Fukushima, S. Kondo, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **92** (1996) 1985
- ¹²³ A. Corma, V. Fornes, M.T. Navarro, J. Perez-Pariente, *J. Catal.* **148** (1994) 569
- ¹²⁴ A. Corma, M.S. Grande, V. Gonzalez-Alfaro, A.V. Orchilles, *J. Catal.* **159** (1996) 375
- ¹²⁵ Z.H. Luan, C.F. Cheng, W.Z. Zhou, J. Klinowski, *J. Phys. Chem.* **99** (1995) 1018
- ¹²⁶ S. Viale, E. Garrone, F. di Renzo, B. Chiche, F. Fajula, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **105** (1997) 533
- ¹²⁷ A. Liepold, K. Roos, W. Reschetilowski, R. Schmidt, M. Stocker, A. Philippou, M.W. Anderson, A.P. Esculcas, J. Rocha, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **105** (1997) 423
- ¹²⁸ M.J. Girgis, Y.P. Tsao, *Ind. Eng. Chem. Res.* **35** (1996) 386
- ¹²⁹ M.G. Clerici, *Appl. Catal.* **68** (1991) 249
- ¹³⁰ A. Corma, M.T. Navarro, J.P. Pariente, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1994) 147
- ¹³¹ P.T. Tanev, M. Chibwe, T.J. Pinnavaia, *Nature* **368** (1994) 321
- ¹³² L.Y. Cheng, G.K. Chuah, S. Jaenicke, *Catal. Lett.* **50** (1998) 107
- ¹³³ A. Corma, M. Iglesias, F. Sanchez, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1995) 1635
- ¹³⁴ Q.H. Zhang, Y. Wang, S. Itsuki, T. Shishido, K. Takehira, *Chem. Lett.* **9** (2001) 946
- ¹³⁵ A.B. Bourlinos, M.A. Karakassides, D. Petridis, *J. Phys. Chem. B.* **104** (2000) 4375
- ¹³⁶ S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **60** (1938) 309
- ¹³⁷ E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* **73** (1951) 373
- ¹³⁸ J. Xu, S.H. Han, W.G. Hou, W.X. Dang, X. Yan, *Colloids Surf. A* **248** (2004) 75
- ¹³⁹ Y. Shan, L. Gao, *Mater. Chem. Phys.* **89** (2005) 412

-
- ¹⁴⁰ J.H. Hafner, M.J. Bronikowski, B.R. Azamian, P. Nikolaev, A.G. Rinzler, D.T. Colbert, K.A. Smith, R.E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **296** (1998) 195
- ¹⁴¹ P. Pinheiro, M.C. Schouler, P. Gadelle, M. Mermoux, E. Dooryhee, *Carbon* **38** (2000) 1469
- ¹⁴² A. Fonseca, J. B.Nagy, A. Siska, I. Kiricsi, *Appl. Catal. A.* **199** (2000) 245
- ¹⁴³ S.C. Tsang, P.J.F. Harris, J.B. Claridge, M.L.H. Green, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1993) 1519