

**Függőlegesen rendezett szén nanocsövek CCVD előállításá-
során alkalmazott paraméterek hatása a szerkezetre**

Ph.D. értekezés

Szerző:

Szabó Anna

Témavezetők:

Dr. Hernádi Klára egyetemi tanár

Dr. Pap Zsolt tudományos munkatárs

Környezettudományi Doktori Iskola

Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék

SZTE-TTIK

Szeged, 2021

Tartalomjegyzék

Tartalomjegyzék	1
Rövidítések jegyzéke	3
Ábra és táblázat lista	4
1. Bevezetés	8
2. Irodalmi áttekintés	9
2.1. Szén nanocsövek.....	9
2.2. Függőlegesen rendezett szén nanocsövek	10
2.3. A szén nanocsövek CCVD előállítása	11
2.4. Növekedési mechanizmus	13
2.5. A katalizátor vékonyréteg kialakítása a szubsztrát felületén	14
2.5.1. Dip-coating módszer	15
2.5.2. PLD módszer	15
2.6. A szén nanocsövek dópolása	16
2.7. Szén nanocső kompozitok	18
3. Célkitűzés	21
4. Kísérleti rész	23
4.1. Felhasznált anyagok	23
4.2. A katalizátor és a szubsztrát előkészítése a rétegépítésre	23
4.3. Dip-coating módszer	25
4.4. PLD módszer	26
4.5. CCVD- szintézis	27
4.6. A szén nanocső erdők vizsgálata.....	29
4.6.1. A pásztázó elektronmikroszkópia	29
4.6.2. A transzmissziós elektronmikroszkópiái	29
4.6.3. Az energiadiszperzív spektroszkópia	30
4.6.4. Raman spektroszkópia	30
4.6.5. Ciklikus voltammetria.....	30
4.6.6. Röntgen fotoelektron-spektroszkópia.....	31
5. Eredmények	32
5.1. Különböző szubsztrátok alkalmazása a szén nanocső erdők előállítása során .	32
5.1.1. A katalizátor arányok hatása a szén nanocső erdők előállítása során	
különböző szubsztrátokon	32

5.1.2. A katalizátor tinta koncentrációjának hatása a szén nanocső erdők előállítása során	35
5.2. Különböző rétegépítési módszerek alkalmazása a szén nanocső erdők előállítása során	42
5.2.1. A dip-coating módszerrel épített katalizátor rétegnél alkalmazott hőkezelés hatása a szén nanocső erdők növekedésére	42
5.2.2. A PLD rétegépítési módszer alkalmazása az alumínium-oxid hordozó jelenlétében és hiányában titán szubsztráton	47
5.3. A CCVD során alkalmazott paraméterek vizsgálata különböző szubsztrátokon	53
5.3.1. A vízgőz hatása a szén nanocső erdők előállítása során	54
5.3.3. A szintézisek során alkalmazott különböző szénforrások hatása a szén nanocső erdők előállításában	60
5.4. A nitrogén beépülésének hatása a szén nanocső erdőkbe különböző paraméterek vizsgálata során	62
5.4.1. A különböző nitrogén tartalmú vegyületek hatása a nitrogén beépülésre a szén nanocsővekbe és a szén nanocső erdők kialakulására	62
5.4.2. A rétegépítési módszerek hatása a nitrogén beépülésre a szén nanocső erdőkbe	65
5.4.3. A hidrogén hatása a nitrogén beépülésre a szén nanocső erdőkbe	67
5.4.4. A változó mennyiségű TPA injektálásnak hatása a nitrogén beépülésre a szén nanocső erdőkbe	70
5.5. A szén nanocső erdők különböző oxidokkal való kompozit képzése	74
6. Összefoglalás	79
7. Angol nyelvű összefoglaló	82
8. Köszönetnyilvánítás	85
9. Irodalomjegyzék	86
10. Mellékletek	97

Rövidítések jegyzéke

CNT	<u>C</u> arbon <u>N</u> anot <u>u</u> be - szén nanocső
SWCNT	<u>S</u> ingle <u>W</u> all <u>C</u> arbon <u>N</u> anot <u>u</u> be - Egyfalú szén nanocső
MWCNT	<u>M</u> ulti <u>W</u> all <u>C</u> arbon <u>N</u> anot <u>u</u> be - Többfalú szén nanocső
VACNT	<u>V</u> ertical <u>A</u> ligned <u>C</u> arbon <u>N</u> anot <u>u</u> be - Függőlegesen rendezett szén nanocső
CCVD	<u>C</u> atalytic <u>C</u> hemical <u>V</u> apour <u>D</u> eposition - Katalitikus kémiai gőzleválasztás
PLD	<u>P</u> ulsed <u>L</u> aser <u>D</u> eposition - Impulzuslézeres leválasztási technika
ACN	Acetonitril
TPA	Tripropilamin
ALD	<u>A</u> tomic <u>L</u> ayer <u>D</u> eposition - Atomi rétegleválasztás
SEM	<u>S</u> canning <u>E</u> lectron <u>M</u> icroscopy - Pásztázó elektronmikroszkópia
TEM	<u>T</u> ransmission <u>E</u> lectron <u>M</u> icroscope - Transzmissziós elektronmikroszkópai
EDX	<u>E</u> nergy <u>D</u> ispersive <u>S</u> pectroscopy - Energiadiszperzív spektroszkópia
XPS	<u>X</u> -Ray <u>P</u> hotoelectron <u>S</u> pectroscopy - Röntgen-fotoelektron spektroszkópia

Ábra és táblázat lista

- 1. ábra:** Egyfalú (SWCNT) és többfalú (MWCNT) szén nanocsövek felépülése [3]
- 2. ábra:** A szén nanocső erdők sematikus ábrája [13]
- 3. ábra:** A CCVD eljárás sematikus ábrája [35]
- 4. ábra:** A tip-growth (a) és a root-growth (b) növekedési mechanizmus sematikus ábrája [32]
- 5. ábra:** A dip-coating módszer sematikus ábrája
- 6. ábra:** A PLD vákuumkamra felépítése [40]
- 7. ábra:** Sematikus ábra a nitrogén atomok beépüléséről a szén nanocsövek szerkezetébe
- 8. ábra:** ALD rétegépítési módszer sematikus ábrája [87]
- 9. ábra:** Különböző koncentrációjú katalizátor oldatok
- 10. ábra:** A PLD módszer során alkalmazott céltárgyak [88]
- 11. ábra:** A kísérleteim során alkalmazott dip-coater használat közben
- 12. ábra:** A kísérletek során alkalmazott csökemence
- 13. ábra:** Alumínium szubsztráton előállított szén nanocső erdők SEM felvételei különböző katalizátor arányok alkalmazásával
- 14. ábra:** Titán szubsztráton előállított szén nanocső erdők SEM felvételei különböző katalizátor arányok alkalmazásával
- 15. ábra:** A SEM felvételekről megállapított szén nanocső erdők magasságának összehasonlító ábrázolása a különböző katalizátor arányok függvényében alumínium és titán szubsztráton
- 16. ábra:** Alumínium szubsztráton előállított szén nanocső erdők SEM felvételei különböző katalizátor koncentrációk alkalmazásával
- 17. ábra:** Alumínium szubsztráton a vakszintézis során előállított minták SEM felvételei különböző katalizátor koncentrációkon
- 18. ábra:** Alumínium szubsztráton előállított szén nanocső erdők ciklikus voltammogramjai a tinta koncentráció változtatásával (a) és a belőlük származtatott töltéskapacitás a tinta koncentrációk függvényében (b)
- 19. ábra:** Alumínium szubsztráton előállított szén nanocsövek TEM felvételei különböző tinta koncentrációk alkalmazásával
- 20. ábra:** Különböző tinta koncentráción előállított szén nanocső erdők Raman spektroszkópiás eredményei alumínium szubsztráton

- 21. ábra:** Titán szubsztráton előállított szén nanocső erdők SEM felvételei különböző tinta koncentrációk alkalmazásával
- 22. ábra:** A SEM felvételekről megállapított szén nanocső erdő magasságok ábrázolása a különböző tinta koncentrációk függvényében alumínium és titán szubsztráton
- 23. ábra:** SEM felvételek a különböző hőkezelések mellett kialakított katalizátor rétegen növesztett szén nanocső erdőkről titán szubsztráton
- 24. ábra:** A SEM felvételekről megállapított szén nanocső erdők magassága a különböző hőkezelési fázisok függvényében titán szubsztráton
- 25. ábra:** SEM felvételek a vakszintézis során kialakult katalizátor rétegről különböző hőkezelési fázisokban titán szubsztráton
- 26. ábra:** Katalizátor részecskék átmérőjéről készült hisztogram a katalizátor réteg kialakításakor alkalmazott különböző hőkezelések során titán szubsztráton
- 27. ábra:** TEM felvételek a katalizátor réteg kialakításakor alkalmazott különböző hőkezelések során titán szubsztráton előállított szén nanocső erdőkről
- 28. ábra:** A szén nanocsővek átmérőjéről készült hisztogram katalizátor réteg kialakításakor alkalmazott különböző hőkezelések során titán szubsztráton
- 29. ábra:** Raman spektroszkópiás mérések a különböző hőkezelések során titán szubsztráton előállított szén nanocső erdőkről
- 30. ábra:** PLD módszer rétegépítéskor titán szubsztráton előállított szén nanocső erdők alumínium-oxid réteg vizsgálatának SEM felvételei
- 31. ábra:** Vízgőz jelenléte nélkül alumínium-oxid réteg jelenlétében és hiányában készült szén nanocső erdők SEM felvételei titán szubsztráton
- 32. ábra:** Alumínium-oxid réteg jelenlétében és hiányában vakszintézissel előállított minták SEM felvételei titán szubsztráton
- 33. ábra:** Katalizátor részecskék átmérőjéről készült hisztogram alumínium-oxid jelenlétében és hiányában titán szubsztráton
- 34. ábra:** Az alumínium-oxid jelenlétében és hiányában titán szubsztráton előállított szén nanocsővekről készült TEM felvételek, valamint az alumínium-oxid jelenlétében előállított szén nanocső erdőkről készült HRTEM felvételek
- 35. ábra:** Alumínium-oxid jelenlétében és hiányában titán szubsztráton előállított szén nanocsővek átmérőjének hisztogramja
- 36. ábra:** Alumínium-oxid jelenlétében és hiányában titán szubsztráton előállított szén nanocső erdők Raman spektroszkópiás mérései

- 37. ábra:** Alumínium szubsztráton különböző mennyiségű vízgőzzel szintetizált szén nanocső erdők SEM felvételei
- 38. ábra:** A SEM felvételekről megállapított szén nanocső erdők magasságának ábrázolása a vízgőz beviteli sebességének függvényében alumínium szubsztráton
- 39. ábra:** Titán szubsztráton vízgőz hiányában és jelenlétében szintetizált szén nanocső erdők SEM felvételei
- 40. ábra:** Alumínium szubsztráton a reakcióidő változtatásával szintetizált szén nanocső erdők SEM felvételei
- 41. ábra:** Titán szubsztráton a reakcióidő változtatásával szintetizált szén nanocső erdők SEM felvételei
- 42. ábra:** A SEM felvételekről számított szén nanocső erdők magasságának ábrázolása a reakcióidő függvényében alumínium és titán szubsztráton
- 43. ábra:** A különböző szénforrásokkal előállított szén lerakódások SEM felvételei titán szubsztráton
- 44. ábra:** Különböző nitrogén tartalmú vegyületek jelenlétében titán szubsztráton előállított szén lerakódások SEM felvételei
- 45. ábra:** A különböző nitrogén tartalmú vegyületek alkalmazásakor titán szubsztráton előállított szén nanocső erdők Raman spektrumai
- 46. ábra:** A nitrogén beépülésének hatása a dip-coating, dip-coating (10 percig N-forrás nélkül) és PLD rétegépítési módszerrel kialakított vékonyrétegeken titán szubsztráton előállított szén nanocső erdők SEM felvételei
- 47. ábra:** A különböző rétegépítési módszerekkel kialakított katalizátor réteg alkalmazása során titán szubsztráton előállított szén nanocső erdők Raman spektrumai
- 48. ábra:** A hidrogén hiányában, 5 perc hidrogén gázáramban és teljes hidrogénáram jelenlétében titán szubsztráton szintetizált szén nanocső erdők SEM és TEM felvételei
- 49. ábra:** A hidrogén hiányában, 5 perc hidrogén gázáramban és a hidrogén jelenlétében titán szubsztráton előállított szén nanocsővek átmérőjének hisztogramja
- 50. ábra:** A hidrogén hiányában, 5 perc hidrogén gázáramban és a hidrogén jelenlétében titán szubsztráton előállított szén nanocső erdők Raman spektrumai
- 51. ábra:** A különböző mennyiségű TPA injektáláskor titán szubsztráton szintetizált szén nanocső erdők SEM felvételei
- 52. ábra:** A különböző mennyiségű TPA injektáláskor titán szubsztráton szintetizált szén nanocső (erdők) TEM felvételei

53. ábra: A különböző mennyiségű TPA injektálásakor titán szubsztráton szintetizált szén nanocső erdők Raman spektrumai

54. ábra: A TiO_2 és a ZnO bevonatú szén nanocső erdők SEM felvételei a hőkezelés előtt és után alumínium szubsztráton

55. ábra: A TiO_2 és a ZnO bevonatú CNT erdők Raman spektrumai alumínium szubsztráton

56. ábra: A TiO_2 és a ZnO bevonatú szén nanocső erdők TEM felvételei a hőkezelés előtt és után alumínium szubsztráton

1. táblázat: A CCVD szintézisek során alkalmazott paraméterek

2. táblázat: A N-dóplás alatt alkalmazott paraméterek

3. táblázat: A SEM felvételekből számolt szén nanocső erdők magassága a különböző szénforrások alkalmazása során titán szubsztráton

4. táblázat: A különböző nitrogén tartalmú minták elemösszetétele az EDX spektrumok alapján titán szubsztráton

5. táblázat: A dip-coating, dip-coating (10 percig N-forrás nélkül) és PLD módszerekkel kialakított katalizátor réteg alkalmazása során előállított szén nanocső erdők SEM felvételeiből számított magasságok (h), valamint elemösszetételük az EDX spektrumokból

6. táblázat: A hidrogén hatásának vizsgálata során titán szubsztráton előállított szén nanocső erdők SEM felvételeiből számított magassága (h), valamint elemösszetétele az EDX spektrumokból

7. táblázat: A különböző mennyiségű TPA injektálásakor titán szubsztráton szintetizált szén nanocső erdők SEM felvételeiből számított magasságaik (h), és atomösszetételük az EDX spektrumokból

8. táblázat: A különböző mennyiségű TPA injektálásakor titán szubsztráton szintetizált szén nanocső erdők elemösszetétele az XPS spektrumokból

9. táblázat: A különböző mennyiségű TPA injektálásakor titán szubsztráton szintetizált szén nanocső erdők N atomos százalékos relatív elemösszetétele az XPS spektrumokból

10. táblázat: A minták atomösszetétele az EDX spektrumokból (hőkezelés előtt és után)

11. táblázat: A Raman spektrumokból számolt I_D/I_G arányok

1. Bevezetés

Az elmúlt 30 évben a szén nanocsövek kutatása kiemelkedő szerepet kapott az anyagtudományban, amit rendkívüli tulajdonságainak köszönhet. A szén nanocsöveket számos területen felhasználják, mint elektronikai eszközökben, de egyre fontosabbá vált környezetvédelmi szempontból is, ahol alkalmazzák napkollektorokban, valamint különböző anyagokkal képzett kompozitjaikban is, így fontossá vált, hogy az előállításuk költséghatékony legyen. A szén nanocsövek egy különleges csoportja a függőlegesen rendezett szén nanocsövek, melyeket 1996-ban egy pekingi kutatócsoportnak [1] sikerült először előállítania, amely kezdete volt a szén nanocső erdők további kutatásának. Ezen struktúra előállításával lehetőség van a szén nanocsöveket egy szubsztráton rögzíteni, mely a felhasználhatóságukat is könnyítheti az elektronikai eszközök területén.

Az előállításához napjainkban a CCVD szintézist alkalmazzák, mivel csak ezzel módszerrel lehetséges a szén nanocső erdőkre jellemző struktúrát elérni. Előnye még, hogy a szintézis során beállított paramétereket széles skálán lehet változtatni, ezenfelül nincs szükség nagy mennyiségű energiára a szén nanocsövek kialakításához, mint a többi előállítási módszerrel, így ez egy költséghatékony módszernek nevezhető. Számos lehetőség van a CCVD szintézisben szükséges vékonyréteg katalizátor kialakítására a szubsztrát felületén, melyeket már az iparban is alkalmaznak, mint pl. a dip-coating, azonban vannak jóval összetettebbek is, melyeket a kutatásokban használnak, mint pl. a PLD. Fontos tényező még a szubsztrát megválasztása is a szén nanocső erdők előállítása során, és az utóbbi években egyre elterjedtebben vezető tulajdonságú anyagot választanak, amely további előnyt jelenthet a potenciális alkalmazásoknál. Ebből kifolyólag kísérleti munkám során titán és alumínium szubsztrátot használtam. Az így előállítható, elektromosan vezető felületen létrehozott szén nanocső erdők kedvező elektromos tulajdonságaik miatt felhasználhatók elektronikai, mikro-elektromechanikai eszközökben és gáz szenzorokban is.

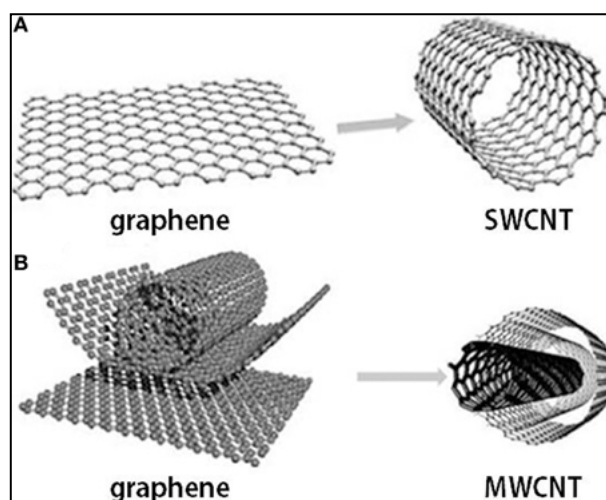
A doktori munkám során két különböző szubsztráton (alumínium és titán) állítottam elő szén nanocső erdőket CCVD szintézissel. A katalizátor vékonyréteget két módszerrel alakítottam ki a szubsztrátokon, amelyek a dip-coating és a PLD volt. Vizsgáltam még a CCVD szintézis során alkalmazott paramétereket a szén nanocső erdők növekedésének hatása végett. A szén nanocső erdők módosítását nitrogén dópoláson és kompozit képzéssel keresztül tanulmányoztam.

2. Irodalmi áttekintés

2.1. Szén nanocsövek

A szén nanocsövekről 1991-ben először Iijima [2] tesz említést, amikor is fullerének ívkisülési módszerrel történő szintézise közben, egy másik struktúrát is felfedezett, amely kiemelkedő szerepet tölt be napjainkban a nanotechnológiában és ennek a felfedezésnek köszönhetően kezdődhetett el a szén nanocsövek robbanásszerű kutatása.

A szén nanocsövek a grafit szerkezetével mutatnak hasonlóságot a hexagonális elrendeződés miatt, és ezért térnek el más szén módosulatoktól (pl. gyémánt). Szerkezetét tekintve, úgy lehet leírni, hogy egy hengerré formált, egységnyi atom vastagságú grafit (grafén) réteg, amely egydimenziós szerkezetnek tekinthető. A szén nanocsöveket alapvetően két csoportba oszthatjuk, egyfalú (Single Wall Carbon Nanotube – SWCNT) és többfalú (Multi Wall Carbon Nanotube - MWCNT) (1. ábra) szén nanocsövekre. Az egyfalú szén nanocsövek szerkezetileg grafénlapok egyenként feltekerve, melyek átmérője 1-2 nm. Az MWCNT-től annyiban különböznek, hogy lehetnek félvezetők és fémes vezetők is, annak függvényében, hogy milyen módon tekerednek fel, amely alapján három csoportba sorolhatóak: "cikk-cakk", karosszék, valamint királis nanocsövek. A többfalú szén nanocsövek szerkezetileg több egymásba csúsztatott SWCNT-k, az átmérőjük több tíz nm, de akár 100 nm is lehet, annak függvényében, hogy hány falból épülnek fel.



1. ábra: Egyfalú (SWCNT) és többfalú (MWCNT) szén nanocsövek felépülése [3]

A szén nanocsövek előállítására már számos lehetőség van, amelyek az alábbiak: elektromos ívkisülésben [4], lézeres elpárologtatással [5], és szénhidrogének katalitikus bontásával [6]. Ezen előállítási módszerek befolyásolhatják a keletkező szén nanocsövek tulajdonságait. A felsorolt módszerek közül a szénhidrogének katalitikus bontásával

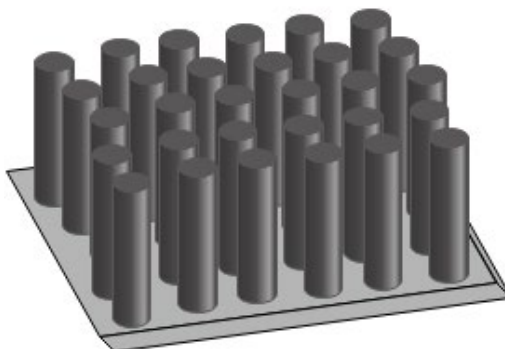
lehetséges nagyobb mennyiségben előállítani többfalú szén nanocsöveket, amely egy ígéretes út az ipari alkalmazáshoz is.

A szén nanocsövek fizikai és kémiai tulajdonságuk miatt fontos szerepet töltenek be a tudományban, mivel nagymértékű stabilitás, jó hővezetőképesség, nagy szakítószilárdság és speciális elektromos tulajdonságok jellemzik őket, melyet a méretük, a szerkezetük és a felépítésük együttesen határoz meg [7,8].

A szén nanocsöveket számos területen felhasználják a már említett speciális tulajdonságaik miatt, ezért előkelő szerepet töltenek be a kémiai szenzorok fejlesztésénél [9], kompozit anyagok előállításában [10,11], valamint a különböző gázok, mint oxigén, nitrogén adszorpciójában. Kutatások zajlanak még a hidrogén tárolás területén is [12], amely napjainkban kiemelkedő tényezővé válhat a környezetbarát energia felhasználás tekintetében. A nagy szakítószilárdság miatt lehetőség nyílik rendkívül erős és ellenálló anyagok kifejlesztésére, amelyek fontossá váltak pl. a repülő- és gépkocsigyártásban.

2.2. Függőlegesen rendezett szén nanocsövek

Függőlegesen rendezett szén nanocsöveket (Vertical Aligned Carbon Nanotube – VACNT) először egy pekingi kutatócsoportnak [1] sikerült előállítania 1996-ban. Az előállítás során CCVD módszert alkalmaztak, amelyről a későbbiekben kiderült, hogy ezt a szén nanocsövekből felépülő szerkezetet, csak ezzel az előállítási módszerrel lehetséges elérni. Egyik fontos kritériuma a növekedés sikerének a hordozó-katalizátor kölcsönhatás, mert csak erős kölcsönhatás mellett jöhetnek létre a függőleges irányultságú szén nanocsövek. Az angol irodalomban az orientáció miatt a VACNT szerkezetű szén nanocsöveket gyakran nevezik szén nanocső erdőknek („forest”) (2. ábra), ezért a munkám során ezt a kifejezést fogom a továbbiakban alkalmazni az egyszerűség miatt.



2. ábra: A szén nanocső erdők sematikus ábrája [13]

2004-ben egy kiemelkedő előrelépés történt a szén nanocső erdők szintézisének témakörében, amikor is Hata és csoportjának mm nagyságú szén nanocső erdőket sikerült előállítaniuk, amelyek egyfalú szén nanocsővekből épültek fel [14]. A szintézis során a szénforrás mellett ppm mennyiségű vízgőzt is juttattak a rendszerbe, aminek hatására elérhető a szén nanocső erdők magasságának növelése, és a szintetizált csövek minőségének és grafitosságának javulása is megfigyelhető volt. A vízgőz a rendszerben kettős szerepet tölt be, először is eliminálja a nem kívánatosan keletkező amorf szenet a katalizátor részecske mellől, ami képes megakadályozni a további növekedést. A másik szerepe pedig, hogy oxidálja a katalizátort a szintézis során, amit a szénforrásként használt gáz redukál, így folyamatosan frissítve a katalizátort. Ennélfogva lehetővé vált, hogy növeljék a szintézis idejét, ami által lehetőség nyílt a szén nanocső erdők magasságának további növekedésére. Az oka, hogy egyfalú szén nanocsővek alakultak ki az eljárás során annak volt köszönhető, hogy olyan katalizátort alkalmaztak, amely kedvezményezett az úgynevezett kevés falú szén nanocsővek (FWCNT, Few Wall CNT, felszám: 1-4,) kialakulásának.

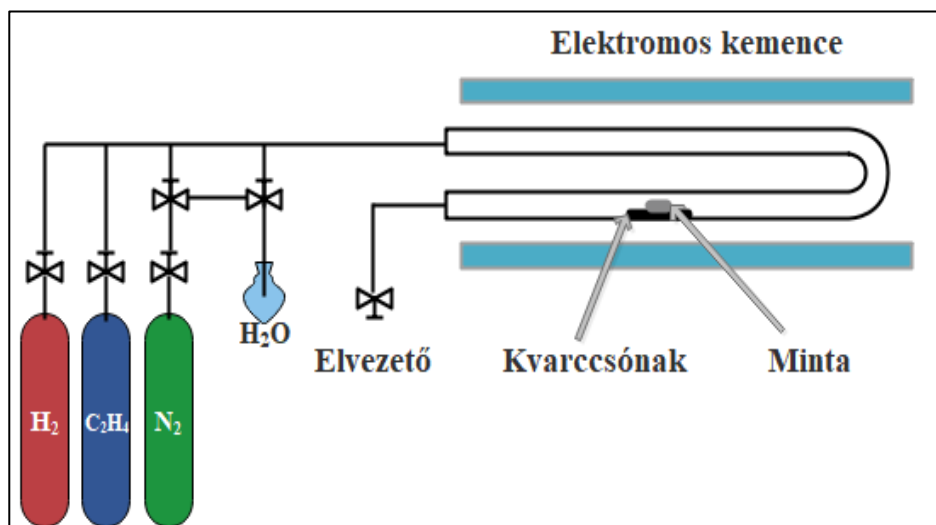
A szén nanocső erdők felhasználása sokrétű lehet a kiemelkedő elektromos vezető tulajdonságai az orientációjuk miatt, ezért leggyakrabban különböző elektronikai eszközökben alkalmazzák: nagy kapacitású kondenzátorként [15], fotodiódaként [16], és különböző rádió frekvenciás vagy téremissziós eszközként [17,18]. Azonban megtalálhatóak mikro-elektromechanikus eszközben [19], gáz szenzorokban [20], de készülhet belőlük nanokompozit [13] is.

2.3. A szén nanocsővek CCVD előállítása

A szén nanocsővek előállítására több módszert is kifejlesztettek, melyeket már a szén nanocsővek fejezetben említettem. Az egyik ilyen a lézeres elpárologtatás segítségével történő szintézis, egy másik pedig az ívkisüléses technika, melyet korábban fullerének előállítására is alkalmaztak. Az alábbi két előállítás során nagy mennyiségű energiára van szükség a szintézisek során, viszont hibahelymentes szén nanocsővek nyerhetők ezekkel a módszerekkel. A legelterjedtebb előállítási mód a CCVD (Catalytic Chemical Vapour Deposition, katalitikus kémiai gőzfázisú leválasztás) [6] eljárás, melyet sikeresen először Yacaman [21] alkalmazta, ezen módszernél a szintézisek során viszonylag sok hibahely keletkezik a szén nanocsővek szerkezetében. Annak érdekében, hogy a szén nanocsővek párhuzamosan növekedjenek a katalizátor szemcséből, csak a

CCVD eljárás (illetve eme eljáráshoz hasonló rokon eljárások) alkalmazása mellett lehetséges. Ez a szintézis módszer annak köszönhetően terjedt el a legjobban, mivel a paraméterek (vivőgáz minősége és gázárama, széntartalmú prekursor minősége és gázárama, hőmérséklet, katalizátor, reakcióidő, stb.) beállításával lehetőség van a szén nanocsövek átmérőjének, minőségének és magasságának szabályozására. Azonban az említett paraméterek egymással összefüggenek, és befolyásolják egymást a szintézis alatt, amelyek esetében a magas hőmérséklet kedvez a grafitizációnak, bár a magas hőmérsékleten bizonyos szénforrás alkalmazásakor homogén bomlás figyelhető meg. A katalizátor és a szubsztrát között fellépő kölcsönhatás szintén befolyásoló tényező, amelyek hatására a különböző anyagok más paraméteren fejtik ki optimális tulajdonságaikat a szintézis során, amely kedvez a szén nanocsövek növekedésének. Így ez az eljárás kiemelkedő, amellyel lehetőség van szén nanocsövek növesztésének optimalizálására az alkalmazott paraméterek változtatásával.

A CCVD módszer (3. ábra) során valamilyen gázt alkalmaznak szénforrásként (leggyakrabban alkalmazott szénforrások: acetilén [22], etilén [23], metán [24]) inert gáz komponenssel keverve (pl. Ar, N₂). A szintézis folyamán a katalizátort tartalmazó hordozót egy kvarccsónakba vagy kerámiatartóba helyezik, majd ezt a kvarcreaktorba, amely az előmelegített csökmencébe kerül. Katalizátorként főként átmeneti fémeket használnak, mint vas [25], kobalt [26], nikkel és ezek ötvözetek [27]. A szén nanocső erdők szintézise alatt leggyakrabban alkalmazott hőmérséklet, ezzel az előállítási módszerrel 600-900°C, annak függvényében, hogy szubsztrátként milyen anyagot alkalmaznak. Szubsztrátként legtöbb esetben SiO₂-ot [28], valamint vezető tulajdonságú szubsztrátokat használnak: réz [29], titán [30], alumínium lapokat [31]. Ezzel az eljárással érhető el a legnagyobb hozam, amely fontos tényező lehet különösen egy ipari léptékű szintézis megtervezésekor.



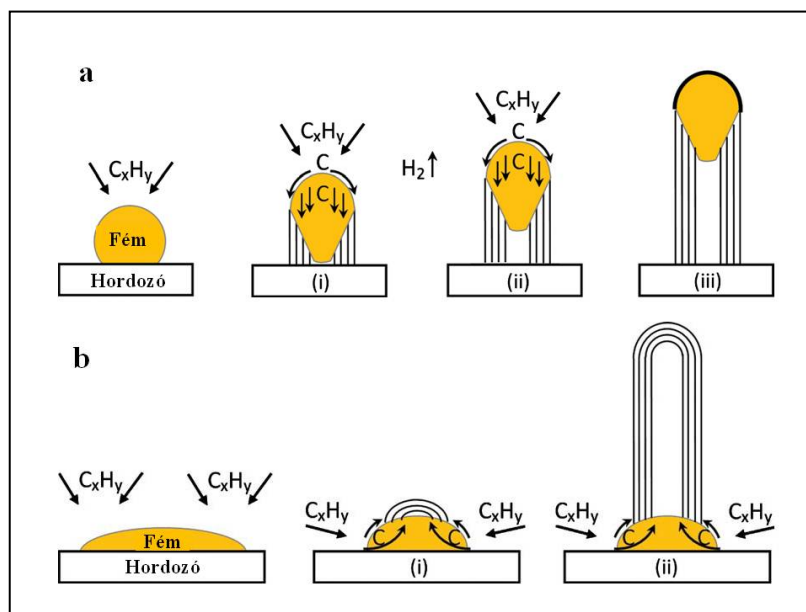
3. ábra: A CCVD eljárás sematikus ábrája [35]

2.4. Növekedési mechanizmus

A szén nanocsövek növekedési mechanizmusa a felfedezése óta számos kutatócsoport több lehetőséget javasolt, ezek azonban ellentmondásosak. Habár széles körben elfogadott legáltalánosabb magyarázat, hogy a szénhidrogén gőz érintkezésbe kerül a „forró” fém nanorészecskékkal, majd a szénhidrogén abszorbeálódik a fém felületére és szén- és hidrogénatomokra bomlik, ahol is a hidrogén távozik a rendszerből, a szén pedig beoldódik a fémbe. Majd ezután a feloldódott szén a katalizátor szemcse hidegebb zónájában kicsapódik, és hengeres hálózat formájában kristályosodik ki, amely energetikailag stabil. A szénhidrogén-bomlás (exoterm folyamat) kis hőt bocsát ki a fém felületén, míg a szén kristályosodás (endoterm folyamatként) hőt nyel el a struktúra kialakulása során. Ez a termikus gradiens a fém részecskén belül folyamatosan biztosítja a szén nanocsövek növekedését.

A szén nanocsövek növekedésének mechanizmusára még két másik modell is található az irodalomban, az egyik a gyökérnövekedés, a másik pedig a csúcsnövekedés („root-growth”, „tip-growth”) (4. ábra). A csúcsnövekedés alatt a szénhidrogén és a fém között gyenge kölcsönhatás alakul ki, így elválik a szubsztrát felületéről és a szén nanocső a szintézis során maga előtt tolja a katalizátor szemcsét. A növekedés mindaddig tart, amíg a katalizátorszemcse felületét a szén teljesen be nem borítja és így inaktívvá válik. A gyökérnövekedéskor a hordozó és a katalizátor között erős kölcsönhatás alakul ki. A szén-leváláskor a katalizátor a hordozó felületén marad, majd ezekből a katalizátorszemcsékből

– amelyek mindvégig a hordozó felületén maradnak – történik meg a szén nanocsövek növekedése a szintézis során, így lehetséges az erdőszerű szerkezet kialakítása.



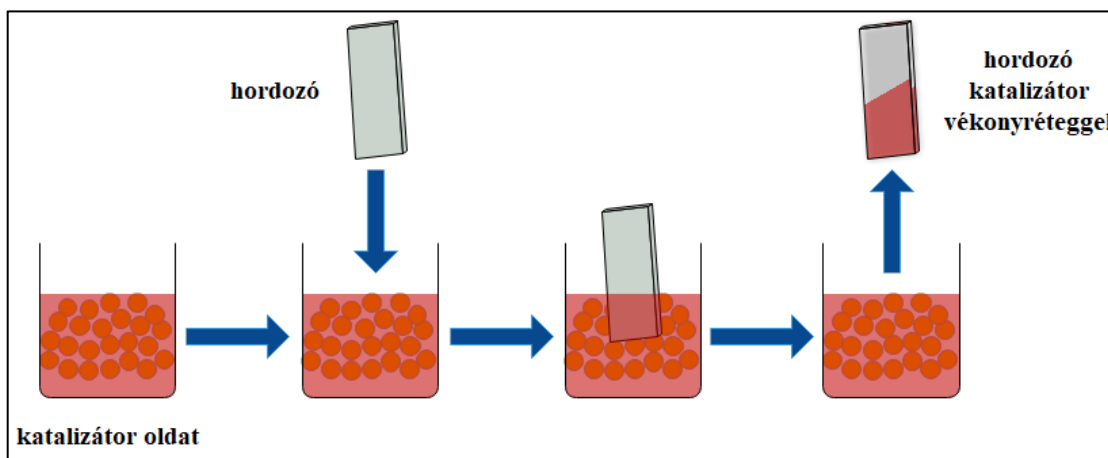
4. ábra: A tip-growth (a) és a root-growth (b) növekedési mechanizmus sematikus ábrája [32]

2.5. A katalizátor vékonyréteg kialakítása a szubsztrát felületén

A katalizátor kialakítására a szubsztrát felületére már több módszer is elérhetővé vált napjainkban. A szén nanocső erdők előállításakor szükséges a katalizátor vékonyréteg kialakítása a szubsztrát felületén, amelyre a Szegeden is elérhető eljárások a következők: a forgatásos (spin coating) [33], a nyomtatásos (ink-jet printing) [34], a spray-coating [35], a bemártásos (dip-coating) technikák [31], valamint a lézeres leválasztás technika (PLD – pulsed laser deposition) [28]. A rétegépítési eljárások fontos szerepet töltenek be a szén nanocső erdők kutatásában, mivel minden rétegépítési módszernél a szubsztrát felületén a katalizátor vékonyréteg egyenletessége eltérhet. Így a rétegvastagság is, amely hatással lehet a szén nanocsövek növekedésre, ezért ezt a paramétert is figyelembe kell venni az előállításakor, mivel befolyásolhatja a szén nanocsövek minőségét. A kutatás alatt alkalmazott rétegépítési módszereket szeretném a továbbiakban részletesebben is bemutatni.

2.5.1. Dip-coating módszer

A dip-coating eljárás során prekursor oldatokat alkalmaznak, aminek a felhasználásával az oldószeres komponenst felviszik a szubsztrát felületére egy jól kontrollált „mártogatásos” módszerrel, amellyel lehetőség van a vékonyréteg kialakítására a szubsztrát felületén (5. ábra). Az eljárás alatt figyelembe kell venni a felület és az oldószer kölcsönhatását, hogy egyenletes legyen a szubsztráton a prekursor oldat megtapadása. Illetve a bevonáskor létrejövő fő erőket, amelyek a tehetetlenségi erő, viszkozus húzóerő, gravitációs erő, a felületi feszültség és a nyomás, melyek mind hatással lehetnek a katalizátor vékonyréteg kialakítására. A vékonyréteg vastagsága is változhat, mivel számos paraméter befolyásolhatja, olyanok mint: az oldat viszkozitása, az oldószer párolgási sebessége és a hordozó kihúzási szöge. A kialakult katalizátor réteget hőkezelés útján lehetőség van stabilizálni a szubsztráton. A folyamat igen olcsón és egyszerűen kivitelezhető, ezért számos területen alkalmazzák, mint pl. a szenzorikában [36], heterogén katalízisben [37], vagy membránok készítéséhez [38]. Kialakíthatók vele még védő-, öntisztító-, vagy antibakteriális rétegek is.

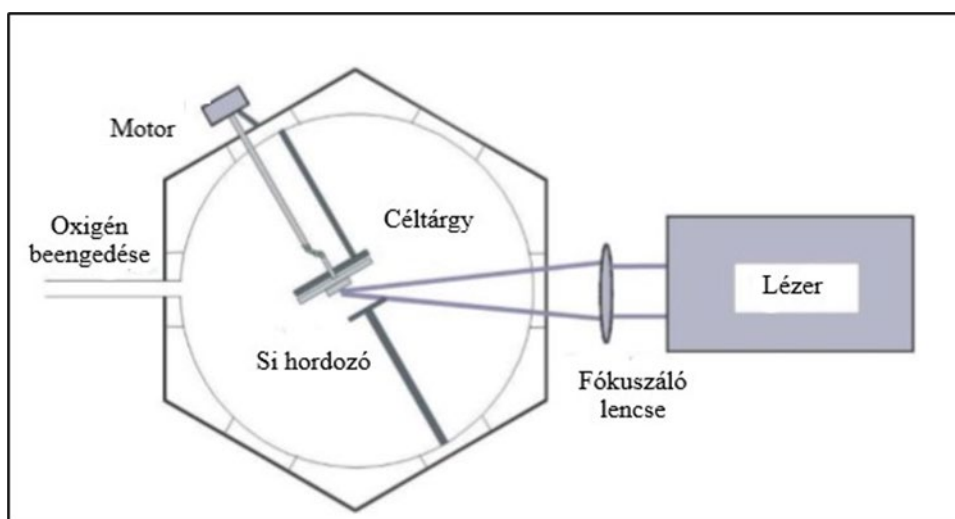


5. ábra: A dip-coating módszer sematikus ábrája

2.5.2. PLD módszer

A PLD technika alkalmazásakor lehetőség nyílik egy jól szabályozható vékonyréteg kialakítására a szubsztrát felületén. A folyamat során a szubsztrátot egy vákuumkamrába helyezik (6. ábra), ahol megtörténik a leválasztás a céltárgyról, amelyhez szükséges egy nagy teljesítményű, impulzus üzemű lézer [39]. A vákuumkamra felépítése hatszögletű, amelyben a szubsztrát és a céltárgy egymással szemben helyezkednek el. Annak érdekében, hogy a vékonyréteggel egyenletesen vonják be a szubsztrát felületét és az abláció következtében ne alakuljanak ki egyenetlen felületek, egy szabályozható

fordulatszámú motorhoz kapcsolják a lézert. Az impulzus üzemű lézert külső energiaforrásként alkalmazzák, aminek köszönhetően lehetőség van a céltárgy elpárologtatására egyidejűleg vékonyréteg leválásának a szubsztrát felületére. A technika alkalmazásával egy jól megtapadó vékonyréteg alakítható ki. Meghatározó paraméterek a vékonyréteg kialakításakor a céltárgy és a szubsztrát távolsága egymástól, ez akkor ideális, ha a plazmakúp széles így kevés anyag jut a hordozóra, amelynek köszönhetően egyenletes lesz a vékonyréteg. Fontos tényező még a lézer hullámhossza és energiája is. A folyamat ismétlésével lehetőség van kontrollálni a katalizátor réteg vastagságát, melynek nagyságát a legkönnyebben ellipszometriás méréssel lehetséges ellenőrizni.

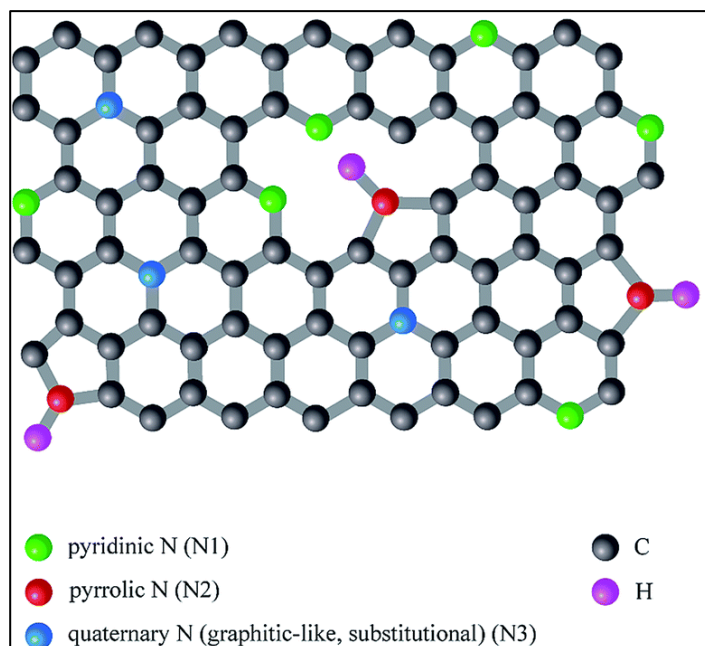


6. ábra: A PLD vákuumkamra felépítése [40]

2.6. A szén nanocsövek dópolása

A dópolás egy olyan előállítási módszer, mely során különböző heteroatomokat építenek be a szén nanocsövek szerkezetébe. A szén nanocsövek kiváló elektrokémiai tulajdonságainak növelése céljából gyakran dópolják őket N-nel és B-ral, mivel ezen heteroatomok kis atommérettel rendelkeznek, mely lehetővé teszi, hogy beépüljenek a szén nanocsövekbe. Ha N-dópolják a szén nanocsöveket akkor n-típusú viselkedést mutatnak [41], ami majd a felhasználásnál fontos szerepet tölthet be. A dópolás során a szén nanocsövek külső, grafitos falán rácshibák alakulhatnak ki, melynek hatására más vegyületeket könnyebben tudnak a szerkezethez kapcsolni, amely majd a további felhasználásnál előnyt jelenthet. A dópolás módszer alkalmazására számos lehetőség van már napjainkban, mint például injektálás [42], pirolízises módszer [43], vízszintes befecskendezés [44], nitrogén plazma létrehozásával történő dópolás [45], plazma segített N dópolás módszer [46], elektron ciklotron rezonanciás módszer [47], buborékoltatás [48],

amelyekkel elérhetővé válhat, hogy a szén nanocsövek struktúrája megváltozzon, amely befolyásolhatja a szén nanocsövek átmérőjét. A N-dópolt szén nanocsövek növekedési mechanizmusa hasonló, mint már azt az előbbiekben bemutattam, mindössze annyiban tér el, hogy a kialakuló grafitos rétegek erősebben kötődnek a katalizátor nanorészecskéhez. Az erős fém-grafén kötődés helyi "tűhegyeket" okoz, ami a nanorészecske ismételt megnyúlásához és jellegzetes kamraképződéshez vezet. Ezen okok miatt a kialakult jellegzetes szerkezete miatt várhatóan több hibahelyet eredményezhet [49]. Az irodalomban gyakran a bambusz szerkezet megjelenése is megfigyelhető a szén nanocsövek szerkezetében [50]. A nitrogén atomok beépülése a szén nanocsövek szerkezetébe háromféleképpen történhet (7. ábra). Az első esetet grafitos nitrogénnek nevezik, ahol a grafitrácsban lévő C atomot N atom helyettesít. A második beépülési módot a pirrol típusú nitrogénnek nevezik, ahol a nitrogén a cső falának felépítésében egy öttagú gyűrű tagjaként vesz részt. A harmadik esetet pedig piridin típusú nitrogénnek nevezik, ahol a hattagú gyűrűs elrendezésben az egyik C atom helyére köt be a nitrogén, azonban további hattagú vagy öttagú gyűrű nem kapcsolódik hozzá. A szén nanocső erdők N-nel való dópálására leggyakrabban NH_3 -t [51] alkalmaznak, azonban egyéb nitrogén tartalmú szénforrással is elérhető a nitrogén beépülés a szén nanocsövek szerkezetébe, mint például acetonitril [52], etiléndiamin [53], 4-tert-butilpiridin [54], és pálmaolaj [55]. Leggyakrabban szubsztrátként a N-dópolás során SiO_2 [56] alkalmaznak, aminek oka, hogy ezen szubsztráton érhető el a legkiválóbb minőségű szén nanocső erdők. Azonban a vezető tulajdonsága a szén nanocső erdőknek kiemelkedőbbé válhatna vezető szubsztrát alkalmazásával. Napjainkban fontos, hogy vezető szubsztráton alakítsanak ki szén nanocső erdőket és ezeket dópolják nitrogénnel, amelyről az irodalomban csak néhány példa található, mint például rozsdamentes acélon [57] előállított nitrogénnel dópolt szén nanocső erdők. Habár már számos vezető szubsztrátot használnak a szén nanocső erdők szintézisében, amely további utat nyithat ezen kutatásban. Ezen dópolt mintákat gyakran felhasználják üzemanyagacellákban [58], szenzorokban [59] és szuperkondenzátorokban [60] is.



7. ábra: Sematikus ábra a nitrogén atomok beépüléséről a szén nanocsövek szerkezetébe

2.7. Szén nanocső kompozitok

Napjainkban a kompozitok számos területen elterjedtek, nemcsak a kutatásokban, hanem más területen is, mint például az építőiparban, és autógyártásban, de szinte minden területen. Azonban a kutatások legújabb iránya a nanokompozitok, melyben definíció szerint legalább egy komponens mérete legalább egy dimenzióban nanoméretű. Kiemelkedő fizikai és kémiai tulajdonságaiknak köszönhetően a szén nanocsöveket gyakran alkalmazzák kompozit előállítás során, azonban hátrányt jelenthet mátrixba vinni a rossz nedvesíthetősége és bekeverhetősége miatt. Ezen okok miatt gyakran valamilyen szervesetlen oxidokat alakítanak ki a felületükön, amely megkönnyíti a mátrixba vitelét, ilyenek lehetnek például titán-dioxid, vagy alumínium-oxid. Viszont a nanotechnológiában van lehetőség a szén nanocsövek különböző félvezetőkhez történő hozzáadására is, amely megfelelő megoldásnak tűnik a fotogenerált e^-/h^+ párok élettartamának meghosszabbításához [61], ezáltal megakadályozva azok rekombinációját, így segítve a fotokatalízist. Más széntartalmú anyagok hatását is vizsgálták, és megállapították, hogy a szén nanocsövek rendelkeznek a legjobb elektron-tárolási képességgel, lehetővé téve a félvezető anyagok fotogenerált elektronjainak tárolását és szállítását [62]. Különböző előállítási módszerek alkalmazásával számos fém-oxiddal és többfalú szén nanocsövekkel lehetséges kompozitot kialakítani, például TiO_2 [63], SnO_2 [64], Cu_2O [65] és ZnO [66]. Kiemelkedő elektromos tulajdonságaik, nagy felületük, üreges szerkezetük és adszorpciós helyeik miatt a szén nanocsövek fontos szerepet töltenek be a nanokompozitok

kutatásában, melyek hatásosnak bizonyultak nagy érzékenyséű gázérzékelők alkalmazásában [64,67].

A kutatás alatt alkalmazott félvezető oxidokat szeretném részletesebben is bemutatni, amelyek a TiO_2 , valamint a ZnO voltak. 1972 óta a leginkább vizsgált félvezető a titán-dioxid, különösen annak anatáz fázisa [68]. A titán-dioxid ideális fotokatalizátor, mivel tiltott sáv szélessége ($3,1\text{--}3,2\text{ eV} \approx 387\text{--}400\text{ nm}$), a fény elnyelési tartománya pedig közel van a látható fényhez [69]. Abszorpciója átfedésben van a Föld felszínén található napsugárzással, így lehetővé téve a napfény felhasználását. A titán-dioxid olcsó és nem mérgező, ráadásul nagy mennyiségben elérhető. Kivételes tulajdonságai az MWCNT-vel kombinálva ígéretes anyagokat kínálnak a lehetséges alkalmazásokhoz.

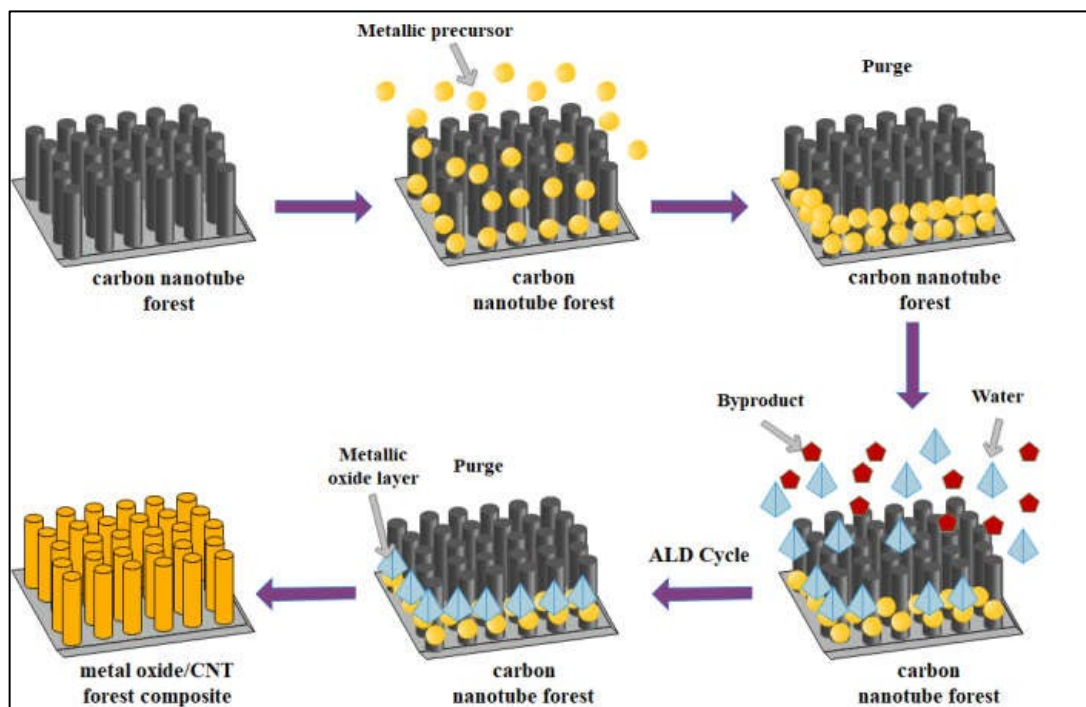
Az elektronika, az optika és a fotonika területén a rendkívüli teljesítménye miatt a ZnO -nak az irodalom széleskörű figyelmet fordít [70]. Fotokatalizátorként alkalmazzák ultraibolya besugárzás alatt (sávshélessége $3,37\text{ eV}$) különféle szerves szennyező anyagok lebontására [71]. A többi félvezető oxid mellett a ZnO fotokatalizátorként való felhasználásának oka a viszonylag nagy kvantumhatékonyágának köszönhető [72].

Ezen tulajdonságaik miatt már számos publikáció született a ZnO/CNT [73] és a TiO_2/CNT [74] kompozitok fotokatalitikus hatékonyságának és fotokatalitikus teljesítmény javításának mechanizmusainak megértése terén. Kiemelkedő tulajdonságaik miatt ezeket a kompozitokat gyakran alkalmazzák a gázérzékelőkben is, pl. TiO_2/CNT a H_2 [75] vagy a ZnO/CNT az NH_3 [76] kimutatására. Az irodalomban számos tanulmányt publikáltak a ZnO szintézis módszereiről, ideértve a nedves kémiai alapú módszereket [77], plazma-asszociált porlasztást [78] és a mikrohullámú besugárzást [79], míg a TiO_2 -nál általában szol-gél [80] és hidrotermális módszereket [74] használnak fel leggyakrabban.

Míg a szén nanocső erdők esetében a kialakult szerkezetük miatt, főként csak a szerkezetben jelenlévő szén nanocsővek külső falában figyelhető meg a kompozit képződés. Az irodalomban található olyan eset is, amikor nem csak a külső falon, hanem a szén nanocső erdők felépítő szén nanocsővek felületén is megfigyelhető a másik fázis megjelenése. Az ilyen szerkezet kiépítése csak néhány előállítási módszerrel lehetséges, mint például elektrokémiai [81], porlasztásos [82] és az atomi réteg építési módszerek (ALD) [83]. Gyakran használnak kompozit anyagokat, nanotranzisztoroknak [84], elektrokemilumineszcenciának [85] és szenzorokban [86].

Az atomi rétegleválasztás (ALD, atomic layer deposition) egy vékonyréteg-leválasztási módszer a nanotechnológiában. A módszer lényege, hogy gáz fázisban végbemenő kémiai reakciók segítségével alakítják ki atomi rétegenként a vékonyréteget a

szubsztrát felületén (8. ábra). A folyamat során a réteg épülése önszabályozó, ennek oka, hogy csak véges számú kapcsolódási pont található a felületen a rendszerbe bejuttatott anyagok molekuláinak, mely egy réteg kialakítása után a folyamat leáll, így ez egy jól szabályozható művelet. A módszer folyamán különböző ciklusok váltják egymást, amellyel befolyásolható a rétegvastagság, amelyek során mindig van egy kiürítési fázis, amikor a rendszerben jelenlévő felesleges hordozógázok kiürülnek. A hibamentesség miatt fontos a jól megválasztott expozíciós idő, ilyenkor telítődik a rendszer, így egyenletes lesz a rétegleválasztás. Azonban figyelembe kell venni a hordozógáz áramát és nyomását, valamint azt, hogy a szubsztrát milyen megtapadási tulajdonságokkal rendelkezik. A módszer fő előnye, hogy kontrollálható a rétegvastagság a különböző felületeken, és hogy az eljárás akár szobahőmérsékleten is alkalmazható. Az ALD egy lassú eljárás, amely során olyan anyagokat is alkalmazhatnak, amelyeknek a reakció ideje lassú. Bár hátránya is van, méghozzá, hogy az alkalmazása során nagy tisztaságra van szükséges, mivel már a kis szennyeződés is gátolja az egyenletes rétegepítést, illetve, hogy a folyamat nagyon lassú, így az ipari gyártásban való alkalmazása nehezen kivitelezhető.



8. ábra: ALD rétegepítési módszer sematikus ábrája [87]

3. Célkitűzés

A doktori munkám során bekapcsolódtam az AKKT-n folyó korábbi kutatásokba, mivel már számos publikáció született ezen témakörben az egyetem kutatócsoportjaiban. A doktori munkám fő célja volt, hogy vezető szubsztráton állítsak elő szén nanocső erdőket katalitikus kémiai gőzleválasztási (CCVD) eljárással, és vizsgáljam az előállított szén nanocső erdők szerkezetét. Ennek érdekében a katalizátor vékonyréteg kialakítására PLD, valamint dip-coating módszert, szubsztrátként pedig titán és alumínium lapokat kívántam alkalmazni.

Célul tűztem ki, hogy vizsgáljam, a két vezető szubsztrát tulajdonságait, hogy miként alakulnak ki a felületükön a szén nanocső erdők, ennek érdekében az alábbi paraméterek hasonlítottam össze:

- a katalizátor összetételének aránya,
- a katalizátor tinta koncentrációja.

Céлом volt még, hogy vizsgáljam a különböző katalizátor rétegépítést titán szubsztráton, hogy milyen hatással vannak a szén nanocső erdők magasságára, valamint szerkezetére, a rétegépítési módszereknek az alábbiakat választottam:

- dip-coating (különböző hőkezelése hatása a szubsztrátra)
- PLD (alumínium-oxid hordozó réteg hatása)

Valamint céлом volt még, hogy a CCVD szintézis során alkalmazott paraméterek hatását vizsgáljam, hogy miként befolyásolják a szén nanocső erdők magasságát és orientáltságát; ezek a paraméterek az alábbiak voltak:

- a vízgőz áramlási sebessége és jelenléte a rendszerben,
- a reakcióidő,
- a különböző szén források.

Ezen felül célul tűztem ki, hogy nitrogénnel dópoljam a szén nanocső erdőket és vizsgáljam a nitrogén beépülést a szén nanocsövek szerkezetébe, és információt nyerjek a szerkezetük megváltozásáról, ennek érdekében különböző paraméterek hatását kívántam vizsgálni:

- különböző nitrogén tartalmú vegyületek,
- a rétegépítés (dip-coating, PLD),
- a hidrogén hatása,
- különböző módszer alkalmazása a nitrogén tartalmú vegyületek bejuttatására (buborékoltatás, injektálásos).

Végül pedig információt szerettem volna nyerni, hogy lehetséges-e a kompozit kialakítsa a fém-oxidok és szén nanocső erdők között, ennek érdekében vizsgálni kívántam a TiO_2 és ZnO -t, melyeket az ALD módszer alkalmazásával kívántam kompozitba vinni a szén nanocső erdőkkel.

Az elkészített mintákról elektronmikroszkópos (SEM, TEM), EDX, Raman spektroszkópiás, XPS, valamint ciklikus voltammetriás méréseket tervezünk elvégezni.

4. Kísérleti rész

4.1. Felhasznált anyagok

Hordozók:	Alumínium lap (WRS Materials Company) Titán lap (WRS Materials Company)
Fémforrások:	Kobalt(II)-nitrát $\times 6\text{H}_2\text{O}$, 99% (ALDRICH) Vas(III)-nitrát $\times 9\text{H}_2\text{O}$, 99.9% (ALDRICH) Kobalt(II)-oxid, 99% (ALDRICH) Vas(III)-oxid, 99.9% (ALDRICH)
Oldószerek:	Abszolút etanol (VWR) Aceton, 99,95% (MOLAR)
A szintézis során alkalmazott gázok:	Etilén, >99,9% (MESSER) Hidrogén, 99,5% (MESSER) Nitrogén, 99,995% (MESSER)
A különböző szénforrások:	Aceton, 99,95% (MOLAR) Abszolút etanol (VWR) Pálinka Ciklohexán (MOLAR) Dietil-étert, $\geq 99\%$ (VWR) Etil-acetát, 99,5% (MOLAR)
Dópolás során felhasznált anyagok:	Ammónia-oldat, 25 % (VWR) Acetonitril (J.T. Baker) Tripropilamin, $\geq 98\%$ (ALDRICH)

4.2. A katalizátor és a szubsztrát előkészítése a rétegépítésre

A kutatás során két rétegépítési technikát alkalmaztam. Első esetben egy egyszerű módszert, mely a dip-coating volt, a második esetben pedig egy összetettebb eljárást, amely pedig a PLD volt, mely folyamat alatt kialakított vékonyrétegeket az egyetem egy másik kutatócsoportja (SZTE TTIK Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék) készítette el számomra.

Mindkét módszer alkalmazásakor az első lépés a szubsztrát előkészítése volt, ahol is először alkalmas méretre vágtam a lapokat, amelyek mérete $2,5 \times 2,5$ cm nagyságú volt. Ezután a méretre vágott lapokat ultrahangos kádba helyeztem, és 2 percig desztillált vízzel, majd pedig etanollal és acetonnal tisztítottam. Ennek célja az volt, hogy eltávolítsam a

lehetséges szennyeződések, főként a zsírfoltokat és a felületre tapadt porszemcséket, ezáltal lehetővé tegyem a katalizátor egyenletes megtapadását a szubsztrát felületén. A dip-coating eljárásakor a lapokat 400°C-on hőkezelttem statikus kemencében 1 órán keresztül, ezzel a lépéssel a szubsztrát felületén egy natív oxidréteget alakítottam ki. Amelynek két oka volt: egyrészt a vastagabb oxidréteggel a folyadék jobban nedvesítette a szubsztrát felszínét, másrészt pedig termikus módon egyszerűen képesek vagyunk létrehozni a szubsztrát felületén egy vékony hordozó réteget, mely fontos szerepet tölt be a szén nanocső erdők előállításakor.

Ezen lépés után következett a katalizátor oldat elkészítése. A dip-coating módszernél vas(III)- és kobalt(II)-nitrát volt a prekursor, az oldószer pedig abszolút etanol. A kísérleteim során a legtöbb esetben alkalmazott oldat összetétel arány $\text{Fe}:\text{Co} = 2:3$, a koncentráció pedig 0,11 M volt, így az oldatok elkészítésekor 0,888 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$ -t és 0,960 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ -t mértem be, majd ezt egy 50 cm³ térfogatú mérőlombikban abszolút etanolban homogenizáltam (9. ábra). Természetesen azokban az esetekben, amikor a koncentráció, és a két anyag összetételének aránya változott, ott a bemért tömegek is ezekkel a paraméterekkel arányosan változtak. Az oldatokat mindig frissen a bemártásos (dip-coating) eljárás előtt készítettem el, hogy megelőzzem az állás során bekövetkező, az oldat összetételét változtató öregedési folyamatokat.



9. ábra: Különböző koncentrációjú katalizátor oldatok

A PLD vékonyréteg építésekor a következő lépésként a megfelelő összetételű katalizátor céltárgyat készítettem el (10. ábra), amelyről majd a leválasztás történt a titán lapokra. Hordozó réteggént Al_2O_3 -ot alkalmaztam azokban az esetekben, amikor volt oxid

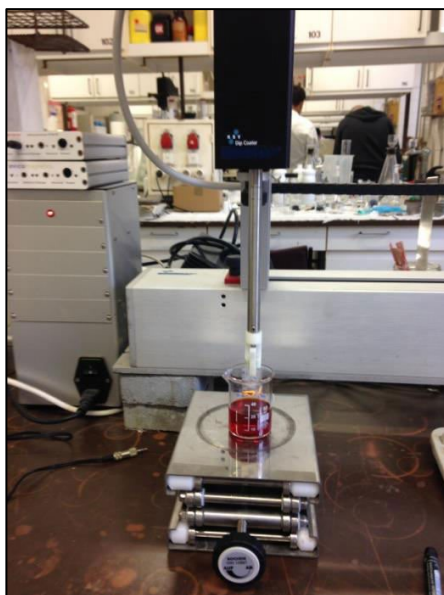
réteg a szubsztrát felületén. A pasztilla elkészítésekor 1 g alumínium-oxidot mértem ki, majd pasztillázóba helyeztem és egy hidraulikus prés segítségével 4,9 MPa nyomáson 1 cm átmérőjű tablettát préseltem, majd a mechanikai stabilitás érdekében 800°C-on 4 órán keresztül statikus kemencében hőkezelttem. A katalizátor pasztillák elkészítése is hasonlóan zajlott, mint az Al_2O_3 céltárgyé, mindössze annyiban tért el, hogy a pasztillázás előtt a kimért 1g fénoxidot (Fe-Co-oxid) „Pulverisette 6” típusú bolygó golyósmalomban őröltem 8 darab 10 mm-es golyóval, 450/perc fordulatszámon 45 percig. Végül a kész tablettákat hőkezelttem 4 órán keresztül 500°C-on statikus kemencében.



10. ábra: A PLD módszer során alkalmazott céltárgyak [88]

4.3. Dip-coating módszer

A dip-coating módszer, egy bemártásos eljárás, amellyel vékonyréteg alakítható ki a szubsztrát felületén kontrollált körülmények között. A szubsztrátokat az elkészített „tinta” oldatba merítettem, majd állandó sebességgel kihúztam az oldatból (11. ábra). A bemerítési és a kihúzási sebesség minden esetben 200 mm/perc állandó sebesség volt. A méretre vágott mintákat 5 másodpercig tartottam az oldatban, és csak ez után történt meg a kihúzás. A bemártásos módszer után ismét hőkezelttem a mintákat 400°C-on statikus kemencében 1 órán keresztül, 30 perces felfűtési idő mellett, hogy a szubsztrátra tapadt fém-nitrát réteg oxiddá bomoljon, ezáltal pedig stabilizáljam, majd ezután végeztem el a mintákon a szintézist.



11. ábra: A kísérleteim során alkalmazott dip-coater használat közben

4.4. PLD módszer

A PLD módszer során egy lézernyaláb alkalmazásával alakítunk ki vékonyréteget a szubsztrát felületén, amellyel lehetőségünk van egyenletes vékonyréteget létrehozni. Azonban hátránya, hogy a több lövés hosszabb deponálási időt igényel, miközben a céltárgy élettartama csökken, továbbá az így kapott réteg porózusabbá válhat. Ezt a porózusságot a szubsztrát fűtésével kompenzálni lehet [89].

A vékonyrétegek kialakításakor a céltárgy és a titán lap távolsága 3 centiméter volt. A rétegépítéshez LLG TWINAMP impulzusüzemű ArF excimer lézert ($\lambda = 193$ nm) használtunk, mely kiválóan alkalmas különféle összetételű anyagok lézeres leválasztására. A beállított lézerenergia sűrűség 13 J/cm^2 volt, az impulzushossz pedig 18 ns, amit 10 Hz-es frekvenciával ismételt a lézer.

Első lépésként a titán lapot, valamint az Al_2O_3 pasztillát helyeztük be a kamrába, ahol 1 Pa oxigénnyomást állítunk be, majd a megfelelő lövésszám után fellevegőztettük a rendszert, majd az alumínium-oxidot kicseréltük az előzőleg előállított katalizátor pasztillára. Azonban előtte ellenőriztük ellipszometriás méréssel a hordozó oxid réteg vastagságát. A következő lépésben a kamrában a nyomás $5 \cdot 10^{-2}$ Pa volt, amelyen megtörtént a katalizátor vékonyréteg leválasztás a titán lapokra, amelyek bizonyos esetekben tartalmazták már az alumínium-oxidot. Amikor nem volt oxid réteg a szubsztrát felületén a folyamat csak annyiban különbözött, hogy a kamrában már az első lépésben a titán lap és a katalizátor pasztilla volt. Minden esetben ellipszometriás méréssel ellenőrizve lett a katalizátor vékonyréteg vastagsága is: amelyek tartalmaztak alumínium-oxidot, azon

mintákon az oxid rétegvastagsága 6 nm volt, míg a katalizátor vékonyréteg vastagsága pedig minden szubsztráton 5 nm volt.

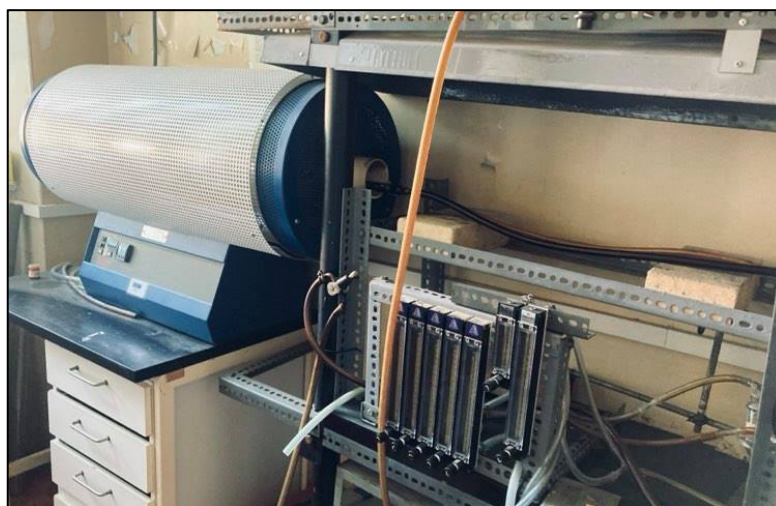
4.5. CCVD- szintézis

A szén nanocső erdők szintéziséhez az egyik legelterjedtebb előállítási módot, a CCVD eljárást alkalmaztam (11. ábra). A szintézis előtt a katalizátor vékonyréteget tartalmazó lapokat megfelelő méretre vágtam, hogy a reaktorba elhelyezett kvarccsónakban megfelelően elférjenek, amelyek mérete $0,4 \times 0,4$ cm volt, míg az U alakú kvarcreaktor átmérője 20 mm volt, a be- és kimeneti ág hosszúsága pedig 80-80 cm.

A kvarc reaktort, mely már tartalmazta a lapokat alumíniumnál 640°C -os, míg titánnál a 700°C -os előmelegített csőkemencébe helyeztem, ahol megtörténik a katalitikus szén leválasztás etilénből. A szén nanocső szintézisek során leggyakrabban alkalmazott hőmérséklet 750°C ($\pm 30^{\circ}\text{C}$), azonban az alumínium hordozó alkalmazásakor – mivel az olvadáspontja 660°C – szükséges alacsonyabb szintézis hőmérsékletet használni. Míg a titán szubsztrátnál irodalmi adatok alapján a legalkalmasabb a szén nanocső erdők előállításra a 700°C [90]. A gázok áramlását rotaméterekkel állítottam be, szénforrásként etilént ($70 \text{ cm}^3/\text{min}$) alkalmaztam. A rendszerben a nitrogén ($50 \text{ cm}^3/\text{min}$) a vivőgáz szerepét töltötte be, de hidrogénre (alumínium szubsztrátnál $100 \text{ cm}^3/\text{min}$, míg titán szubsztrátnál $50 \text{ cm}^3/\text{min}$) is szükség van egy erősen redukzív környezet létrehozásához. A vízgőz ($30 \text{ cm}^3/\text{min}$) bevitele egy nitrogénes mellékágon történik buborékolatással.

A kísérleteim alatt alkalmazott szintézis az alábbi lépésekből épült fel: első lépésként a méretre vágott szubsztrátot egy kvarccsónakba helyeztem és ezt a gáz árammal szemben a már említett U alakú kvarcreaktorba raktam, úgy, hogy a minta a csőkemence középső részére essen. Ezután a reaktort nitrogénnel átöblítettem, hogy a rendszerben jelen lévő összes oxigént kizárjam. A következő lépésben az előmelegített csőkemencébe helyeztem a kvarcreaktort. A nitrogén gázáram a szintézis egész ideje alatt folyamatos, majd a reaktorba helyezés után 1,5 percig a nitrogén gázáram mellett felmelegszik a reaktor, majd a felmelegedés után indítom a hidrogén gázáramot, amely 3,5 percig redukálja a mintát. Ezek után az etilén és a vízgőz áramának megnyitása következik, amelyeket egyszerre indítottam el. A szintézis ideje alumínium szubsztráton 5 - 30 perces intervallum volt, míg a titán szubsztráton pedig 10 - 50 perces időtartam volt. A szintézis idő lejártá után elzártam a hidrogén, a vízgőz és az etilén gázáramot, csak a nitrogén volt jelen a rendszerben, majd 2 perc nitrogénes öblítés után vettem ki a reaktort a

csőkemencéből. A lehűlés után a reaktorból a kész minta a kvarccsónakkal kivehető nitrogén gázáramlás mellett. A CCVD szintézisekor alkalmazott paramétereket az 1. táblázatba foglaltam össze, ahol színnel jelöltem a referencia ként használt paramétereket. A szintézisek során vaksintézist is végeztem, melynek a célja, hogy információt kapjunk a szubsztráton kialakított katalizátor szemcsékről, mely annyiban tér el az előbbieken leírtól, hogy ebben az esetben nincs jelen szénforrás a rendszerben, így csak a redukciós fázisig tart a szintézis. A N-dópolt minták szintézise annyiban tért el az előbbieken leírtaktól, hogy a rendszerben nem volt jelen vízgőz, és a nitrogén tartalmú vegyületeket buborékolatással juttattam be. A másik esetben pedig injektálásos módszert alkalmaztam, amely során egy fecskendőszivattyúval vezettem be egy speciális dugón keresztül a TPA-t, ahol is a TPA egy meredek kvarclemezre cseppent, mely a reaktor egy jobban fűtött részén helyezkedett el. Ez a kvarclemesz a bemeneti ágon volt található, a gázáramlás irányával megegyezően. A szintéziskor használt paramétereket a 2. táblázatban foglaltam össze, ahol eltérő színnel jelöltem a referencia paramétereket.



12. ábra: A kísérletek során alkalmazott csőkemence

	katalizátor arányok	katalizátor tinta koncentráció (M)	rétegépítés	hőkezelés hatása	vizgőz (cm ³ /perc)	reakció idő (perc)	különböző szénforrások
Alumínium	Fe:Co = 0:1	0,022	dip-coating	hőkezelés rétegépítés előtt és után	20		etilén
	Fe:Co = 1:3	0,044			30	5	
	Fe:Co = 2:3	0,066			40	8	
	Fe:Co = 1:1	0,11			50	15	
	Fe:Co = 3:2	0,22			60	30	
	Fe:Co = 3:1	0,44					
	Fe:Co = 1:0	0,66					
Titán	Fe:Co = 0:1		dip-coating	hőkezelés nélkül	jelenlétében	10	aceton
	Fe:Co = 1:3	0,022 M		hőkezelés rétegépítés előtt		20	etanol
	Fe:Co = 2:3	0,044 M		hőkezelés rétegépítés előtt és után		30	pálinka
	Fe:Co = 1:1	0,11 M		hőkezelés rétegépítés előtt + alumínium-oxid	hiányában	40	ciklohexán
	Fe:Co = 3:2	0,22 M		hőkezelés rétegépítés előtt és után + alumínium-oxid		50	dietil-étert
	Fe:Co = 3:1	0,44 M					etil-acetát
	Fe:Co = 1:0						etilén
Titán	Fe:Co = 1:1	-	PLD	alumínium-oxid jelenlétében	jelenlétében	30	etilén
				alumínium-oxid hiányában	hiányában		

1. táblázat: A CCVD szintézisek során alkalmazott paraméterek

	hőmérséklet	szubsztrát	reakcióidő	nitrogén tartalmú vegyület	rétegépítés	hidrogén
Buborékoltatás	700 °C	titán	30	NH ₃ +aceton	dip-coating	hiányában
				acetonitril+aceton	PLD	5 perc
				TPA+aceton		jelenlétében
Injektálás	700 °C	titán	30	TPA	PLD	hiányában

2. táblázat: A N-dóplás alatt alkalmazott paraméterek

4.6. A szén nanocső erdők vizsgálata

Napjainkban a szén nanocső erdők vizsgálatára már számos anyagvizsgálati módszer elérhető, melyekkel lehetőség van a szerkezetét és összetételét vizsgálni, valamint a szén nanocsővek elektromos tulajdonságait is áthatóan elemezni. A különböző módszerekkel módunk volt nyomon követni a szerkezet változását a különböző paraméterek változtatásával előállított mintákon, ezenfelül a grafitosságáról és elektromos tulajdonságairól is információt tudtunk gyűjteni. Az eredmények bemutatása során zölddel jelöltem azon mintákat, melyek érdemesnek bizonyultak a további vizsgálatokra, és pirossal azokat, melyek nem alkalmasak a további alkalmazásokra.

4.6.1. A pásztázó elektronmikroszkópia

A pásztázó elektronmikroszkópiás (SEM) analízist egy Hitachi S-4700 Type II FE-SEM típusú pásztázó elektronmikroszkóp segítségével végeztük, melynek hűtött téremissziós ágyúja 5-15 keV-os tartományban képes működni. A vizsgálat során a mintáimat egy alumínium mintatartóra ragasztott vezető „carbon-tape”-en vizsgáltuk. Az analízis során a mintatartót 35°-os szögben meg kellett dönteni, hogy a szén nanocső erdő minden oldaláról vizsgálható legyen. A szén nanocső erdők magasságát az ImageJ program használatának segítségével tudtam meghatározni, de figyelembe kellett vennem a 35°-os döntést, ezért a mért magasságokat sin 35°-tel osztanom kellett geometriai okok miatt, hogy a valós magasságát meghatározhasam.

4.6.2. A transzmissziós elektronmikroszkópiái

A szén nanocsővek minőségét nagyfelbontású transzmissziós elektronmikroszkópiái (HRTEM) felvételek alapján (FEI Tecnai17G2 20 X-TWIN (200 keV) típusú műszer) elemeztük. A minták előkészítése során a szubsztrát felületéről lekapartam egy kis mennyiségű szén nanocsövet, majd abszolút etanolban (1,25 cm³)

szuszpendáltam, és ebből a szuszpenzióból 2-3 cseppet egy CF 200 típusú, lyukacsos szénhártyával ellátott réz-gridre (Lacey carbon grid) cseppentettem. A felvételek elemzése ImageJ program segítségével történt. A felvételekből információt kaptam a szén nanocsövek átmérőjéről, valamint arról, hogy a szén nanocsöveket hány fal építi fel.

4.6.3. Az energiadiszperzív spektroszkópia

A kompozitokat, valamint a nitrogén beépülést energiadiszperzív spektroszkópiával is vizsgáltuk, amellyel információt kaptunk a minták kémiai összetételéről. A minták előkészítése megegyezik a 4.6.1. alfejezetben leírtakkal. Ezzel a módszerrel lehetőségünk volt vizsgálni, hogy a kompozit kialakításakor megjelentek-e a szén nanocső erdőkön az oxidok, és a nitrogén beépülésről is információt kaptunk a szén nanocsövekben. A méréseket Röntec XFlash Detector 3001 SDD típusú műszerrel 20 kV gyorsítófeszültséggel végeztük.

4.6.4. Raman spektroszkópia

A Raman jelenség lényege abban áll, hogy egy adott frekvenciájú monokromatikus fénnel besugározzuk a mintát, és a szórt fényt (melynek egy része rugalmatlan ütközéssel és hullámhosszváltozással szóródik) frekvencia komponenseire bontjuk. A C atom sp^2 hibridállapota befolyásolja a szén nanocső erdők grafitosságát. A Raman-mikroszkópia alkalmas arra, hogy különböző mélységekben levő rétegekről készítsen színeképet, illetve információt nyújt számunkra a szén nanocső erdők grafitosságáról és az adott szén struktúra szabályosságáról. A Raman-spektrumok felvétele egy 523 nm hullámhosszúságú (5mW) lézerrel felszerelt Thermo Scientific DXR mikroszkóppal történt.

4.6.5. Ciklikus voltammetria

A ciklikus voltammetria információt nyújthat arról, hogy a szén nanocső erdők és a szubsztrát között elektromos kapcsolat található-e. Gyakorlatilag ezt a ciklikus voltammogramm felvétele rögtön bizonyítja, mivel a szén nanocsövek csakis egy elektromos kontaktuson keresztül képesek a mérés során áthaladó elektronokat felvenni és leadni. Ezen kívül pedig a kapott görbék az erdők töltéskapacitásáról adhatnak információt. A ciklikus voltammetria alatt a klasszikus három elektródás elrendezést alkalmaztuk. A referencia elektród egy Ag/AgCl másodfajú elektród volt, ellenelektrodként (anód) pedig egy munkaelektroddal összemérhető felületű platina lemez szolgált. A munkaelektrod

(katód) a szubsztráton keresztül kontaktált és befogatott szén nanocső erdő volt. A mérés folyamán 0,1 M-os Na_2SO_4 oldatot használtunk, a potenciál változtatásának sebességét 0,02 V/s –ra állítottuk. A szén nanocső erdők a referencia elektródhoz képest mért -0,8V és 0V közötti potenciáltartományban voltak vizsgálva. A kapott ciklikus voltamogrammok időbeli integrálásából pedig a töltéskapacitást tudtuk meghatározni.

4.6.6. Röntgen fotoelektron-spektroszkópia

A szén nanocsövekbe a nitrogén beépülést röntgen fotoelektron-spektroszkópiával (XPS) is vizsgáltuk, annak érdekében, hogy információt kapjunk, hogy milyen formában épült be a nitrogén. A mérések egy Specs Phoibos 150 MCD típusú műszerrel zajlott. A mérési paraméterek pedig az alábbiak voltak: K_{α} =150 W, 14 kV. A felmérési spektrumokat 1eV-os lépcsőmérettel és 40eV-os átmenetenergiával vettük fel. A nagy felbontású spektrumokat pedig 0,1eV-os lépésközzel és 20eV-os átmenő energiával vettük fel, a letapogatások száma 10-25 között változott. Minden nagy felbontású spektrumot Shirley-háttérrel korrigáltunk és GL(30) csúcsalakkal illesztettünk, kivéve az sp² C fajokat, ahol aszimmetrikus vonalalakot használtunk.

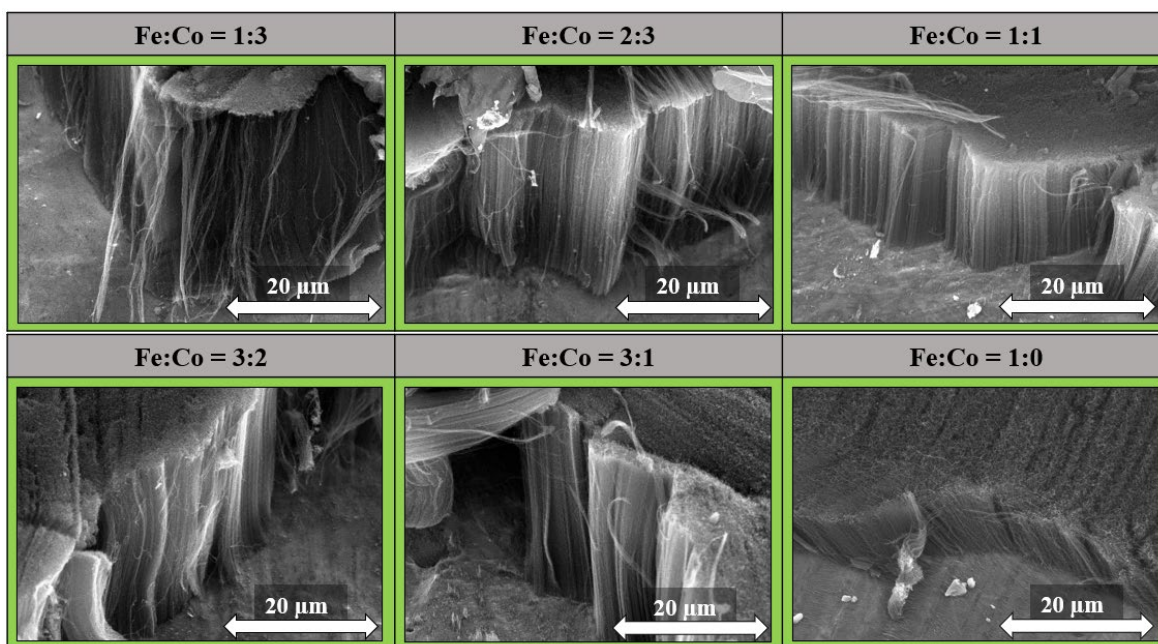
5. Eredmények

5.1. Különböző szubsztrátok alkalmazása a szén nanocső erdők előállítása során

Az eredményeim közül először a különböző szubsztrátok alkalmazását szeretném bemutatni. A szén nanocső erdők kutatásában a szubsztrát választása fontos tényező a kívánt struktúra kialakításában, mivel különböző nedvesíthetőségi tulajdonságokkal rendelkeznek, amelyek befolyásolják a katalizátor megtapadását a szubsztrátok felületén. Napjainkban fontossá vált, hogy a szén nanocső erdőket vezető szubsztráton alakítsák ki, ezen okok miatt a kutatás során két vezető szubsztrátot választottam, amelyek az alumínium és a titán volt, melyekre a vékonyréteget dip-coating módszerrel alakítottam ki a könnyebb összehasonlíthatóság érdekében. Különböző paraméterek (a katalizátor összetételének aránya és koncentrációja) felhasználásával szeretném bemutatni, hogy a két különböző szubsztrát milyen hatással van a szén nanocső erdők növekedésére a felületükön.

5.1.1. A katalizátor arányok hatása a szén nanocső erdők előállítása során különböző szubsztrátokon

Az alábbi kísérletek arról szerettem volna információt nyerni, hogy a két katalizátor (Fe és Co) egymáshoz viszonyított aránya, milyen hatással van a szén nanocső erdők szerkezetére. Mivel irodalmi adatok alapján leggyakrabban a Fe:Co = 1:1 arányt alkalmazzák, ezért kívántam más katalizátor arányokat is vizsgálni [91]. Ennek érdekében különböző Fe:Co arányoknál végeztem szintéziseket, olyan esetben is amikor csak vagy a vas vagy pedig a kobalt volt jelen a katalizátor oldatban. Ezen arányok az alábbiak voltak: Fe: Co = 0:1, 1:3, 2:3, 1:1, 3:2, 3:1 és 1:0. Első esetben az alumínium szubsztráton szeretném ezen eredményeket bemutatni, amelyről SEM felvételek készültek, melyek információt adtak a szén nanocső erdők magasságáról és orientáltságáról.

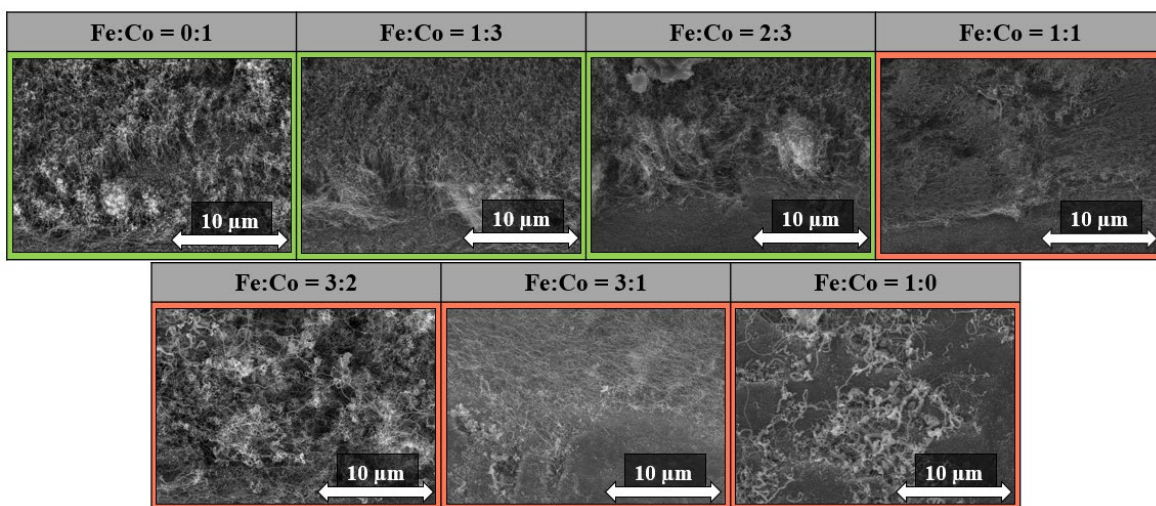


13. ábra: Alumínium szubsztráton előállított szén nanocső erdők SEM felvételei különböző katalizátor arányok alkalmazásával

A SEM felvételek (13. ábra) alapján elmondható, hogy minden katalizátor arány alkalmazásakor megfigyelhető a szén nanocső erdőre jellemző struktúra, ez alól csak a tiszta kobalt kivétel melynek jelenlétében nem alakult ki a szubsztrát felületén szén nanocső erdő. Ha figyelembe veszem, hogy amikor csak a vas katalizátor van a prekursor oldatban, akkor alacsonyabb szén nanocső erdők alakulnak ki a szubsztráton a többi katalizátor arányhoz viszonyítva, így elmondható, hogy a Fe önmagában is alkalmasnak bizonyul a szén nanocső erdők előállítására [92]. Azonban megállapítható volt, hogy a szén nanocső erdők szintéziséhez a kétfémes katalizátorréteg előnyösebb az alumínium szubsztráton. Az irodalomból ismert, hogy az alumínium-oxid szerepe előnyös, mivel gátolja a katalizátor nanorészecskék diffúzióját és aggregációját, így gátolva, hogy a katalizátor a fém szubsztrátba olvadjon, mivel egy szigetelő réteget hoz létre a szubsztrát felületén [93]. Az adott kísérletben a natív oxidréteget hőkezeléssel alakítottam ki a szubsztrát felületén, hogy elkerüljem a redukált katalizátorok a szubsztrátba történő beoldódását. Megfigyelhető volt még, hogy minden katalizátor aránnyal lehetséges a szén nanocső erdő struktúra elérése, viszont a másik fém mennyiségének növekedésével befolyásolható a szén nanocső erdők magassága. A legalacsonyabb szén nanocső erdőket az Fe:Co = 1:1 aránynál figyelhetjük meg a SEM felvételeken, mely $22,2 \pm 2,1 \mu\text{m}$ volt, bár az irodalomban más kutatócsoportok a rendszerükben leggyakrabban az 1:1 arányt alkalmazzák [94]. A SEM felvételeken még észlelhető volt, hogy azokban az esetekben, ahol a kobalt van nagyobb mennyiségben a szubsztrát felületén, ott a szén nanocső erdők

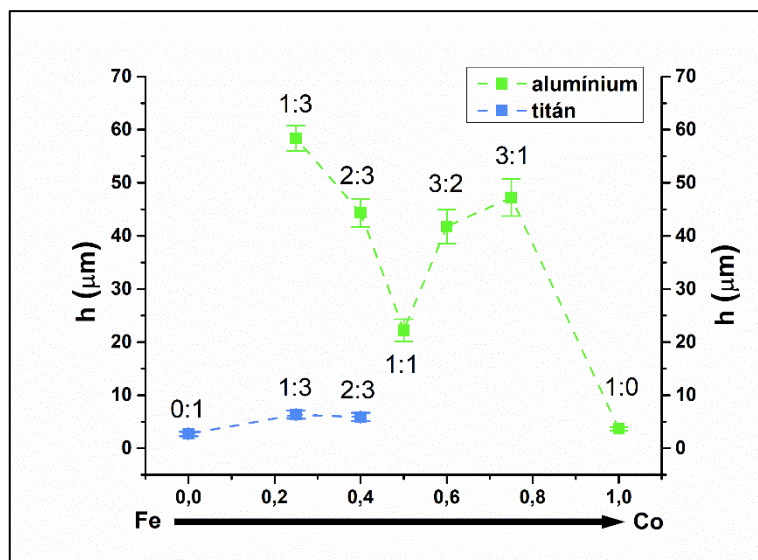
magassága nagyobb volt ($58,4 \pm 2,3 \mu\text{m}$). Az eredmények alapján elmondható, hogy a különböző katalizátorok összetétele befolyásolja a szén nanocső erdők növekedését.

Ezen vizsgálatok után a titán szubsztráton vizsgáltam az előbbieken alkalmazott katalizátor arányokat, hogy információt kapjak, hogy a különböző szubsztrátokon, milyen hatással van ezen paraméter, hogy hogyan befolyásolja a szén nanocső erdők magasságát. Ezen sorozat során is SEM felvételek készültek, amelyek a 14. ábrán figyelhetők meg.



14. ábra: Titán szubsztráton előállított szén nanocső erdők SEM felvételei különböző katalizátor arányok alkalmazásával

A SEM felvételek (14. ábrán) alapján elmondható, hogy a titán szubsztráton előállított különböző katalizátor arányú minták alkalmazásakor csak néhány esetben figyelhető meg a szubsztráton szén nanocső erdőkre jellemző struktúra, amelyek a Fe:Co = 0:1, 1:3, és a Fe:Co = 2:3. A többi alkalom során csak szén nanocsővek alakultak ki a szubsztráton és nem rendeződtek erdő szerkezetbe. Az eredmények alapján megfigyelhető, hogy csak akkor volt észlelhető a szén nanocső erdő struktúra, amikor a kobalt nagyobb mennyiségben volt jelen a katalizátor oldatban. Ennek oka lehet a titán szubsztrát tulajdonsága, amelyen kedvezőbb a kobalt katalizátor alkalmazása irodalmi adatok alapján [95,96]. Azonban, ha a vas prekursor van nagyobb mennyiségben a katalizátor oldatban a szubsztrát felületén csak szén nanocsővek alakultak ki. A szén nanocső erdők magasságát vizsgálva a legmagasabb szén nanocső erdőt az Fe:Co = 1:3 figyelhetjük meg, ahol is a legnagyobb mennyiségben van jelen a kobalt prekursor a katalizátor oldatban.



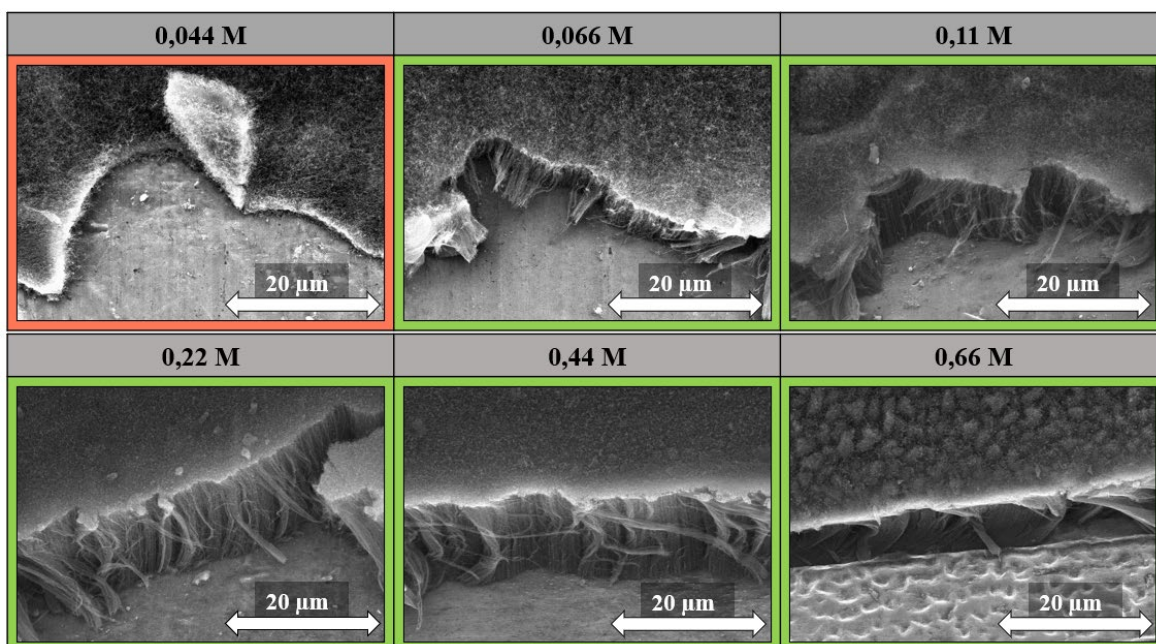
15. ábra: A SEM felvételekről megállapított szén nanocső erdők magasságának összehasonlító ábrázolása a különböző katalizátor arányok függvényében alumínium és titán szubsztráton

Összefoglalva elmondható, hogy mindkét szubsztráton befolyásoló szerepet játszik a katalizátor oldat összetételének aránya a szén nanocső erdők előállításakor. Az eredmények alapján (15. ábrán), megállapítható, hogy az alumínium szubsztrát előállított szén nanocső erdők magassága számottevően nagyobb. Valamint, hogy a kobalt prekursor nagyobb mennyisége elősegíti a szén nanocső erdők növekedését, és a legorientáltabb minták a Fe:Co = 2:3 aránynál észlelhetők mind a két szubsztráton, mely eltér az irodalomban leggyakrabban alkalmazott Fe:Co = 1:1 aránytól. Az alumínium szubsztráton a Fe prekursor jelenlétében is kialakul a szén nanocső erdőre jellemző szerkezet, míg a titán szubsztráton csak magas kobalt prekursor aránynál van jelen szén nanocső erdő a szubsztrát felületén. Végül kijelenthető, hogy a katalizátor oldatokban szükséges a kétfémes katalizátor, amely elősegíti a kívánt szerkezet megjelenését a szubsztrátokon, így a további szintéziseket Fe:Co = 2:3 aránynál végeztem.

5.1.2. A katalizátor tinta koncentrációjának hatása a szén nanocső erdők előállítása során

A következő kísérleteknél arról szerettem volna információt nyerni, hogy a katalizátor különböző koncentrációban milyen hatással van a szén nanocső erdők növekedésére, ennek érdekében már az előbbieken alkalmazott két szubsztráton alakítottam ki a katalizátor vékonyréteget. A referencia koncentráció 0,11 M volt és ennél hígabb, valamint töményebb oldatokat alkalmaztam (0,022 M, 0,044 M, 0,066 M, 0,22 M, 0,44 M és 0,66 M) a katalizátor vékonyréteg kialakításakor. Első esetben az alumínium

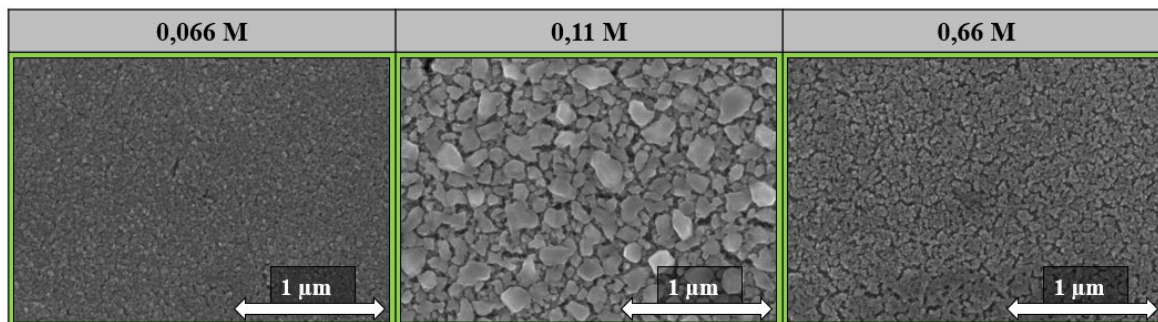
szubsztrátot szeretném bemutatni, hogy a koncentráció változtatás hogyan befolyásolja a szén nanocső erdők növekedését. A mintákról SEM felvételek készültek, amelyek információt nyújtottak a szén nanocső erdők magasságáról és orientáltságáról.



16. ábra: Alumínium szubsztráton előállított szén nanocső erdők SEM felvételei különböző katalizátor koncentrációk alkalmazásával

A különböző katalizátor koncentrációk felhasználásával előállított szén nanocső erdők vizsgálatakor megfigyelhető volt, hogy a legkisebb koncentrációjú oldat alkalmazásakor a szubsztrát felületén nem alakultak ki szén nanocsövek. Míg a 0,044 M koncentráción már észlelhető a szubsztráton szén nanocső, azonban ezek nem rendeződtek szén nanocső erdő struktúrába. Nagyobb tintakonzentrációk felhasználása során jól illeszkedő szén nanocsövek képződtek, bár a SEM felvételek alapján (16. ábra) ezek orientációja és sűrűsége is változott a koncentrációval. Az eredmények alapján arra lehet következtetni, hogy a 0,11 M-nél hígabb tintakonzentrációk arányosan alacsonyabb szén nanocső erdőt eredményeztek, ennek ellenére ez a tendencia nem folytatódik 0,11 M felett. Ehelyett a szén nanocső erdők magassága 12-18 µm tartományban változott, ezen okok miatt a tinta koncentrációjának növekedése egy érték felett nincs jelentős hatással a magasságra. Az alacsony tintakonzentrációk tartományában elért eredményeink szerint a szén nanocső erdők magasságát drámai módon befolyásolja a tintakonzentráció. A legmagasabb szén nanocső erdő a referencia koncentráció (0,11 M) esetében figyelhető meg, vagyis ez az optimális koncentráció a szén nanocső erdők szintéziséhez. Ezen eredmények után további információt szerettem volna kapni a különböző koncentrációjú

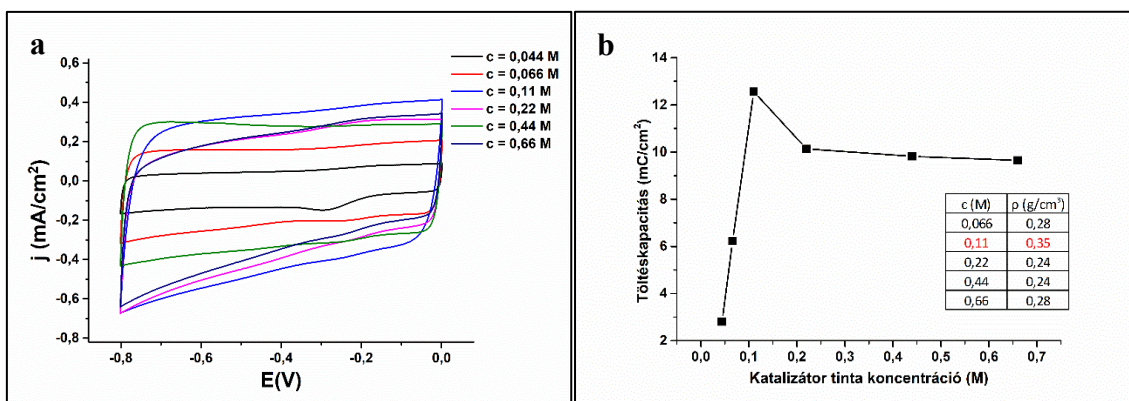
tinta felhasználásával készült katalizátor szemcsékről, így vakszintézist végeztem a mintákon, melyek a 17. ábrán láthatók.



17. ábra: Alumínium szubsztráton a vakszintézis során előállított minták SEM felvételei különböző katalizátor koncentrációkon

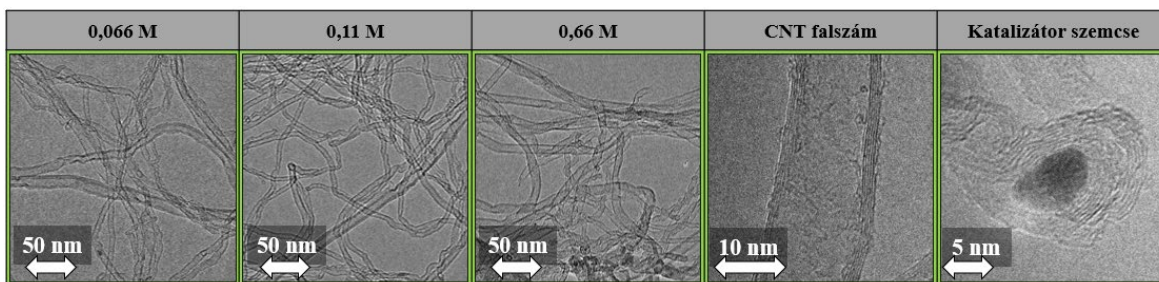
A vakszintézissel elkészített mintákon megfigyelhető volt, hogy a katalizátor réteg a szubsztrát felületén homogénen helyezkedik el, és kis részecskékből állnak. A katalizátor részecskék átmérője a koncentráció függvényében változik, azonban ezen szemcsék méretének meghatározása nem lehetséges, mivel a SEM felvételeken megfigyelhető, hogy a részecskék összeolvadtak a szubsztrát felületén. Ellipszometriás méréssel bizonyították számunkra az egyetem egy másik tanszékén, hogy a szubsztráton kialakított natív oxid réteg 10 nm volt, míg a katalizátor réteg vastagsága 20-30 nm között változott. A leírt eredmények alapján következtetni lehet, hogy a koncentráció befolyásoló szerepet tölthet be a szén nanocső erdők sűrűségére. Ezen okok miatt kísérletet tettem arra, hogy meghatározzam a szén nanocső erdők sűrűségét ezeken a mintákon. A mérés úgy zajlott, hogy lemértem a szubsztrát tömegét a szintézis előtt, amikor az alumínium szubsztráton csak a katalizátor vékonyréteg volt jelen, majd pedig a szintézis után is, amikor a szubsztrát felületén jelen volt a szintetizált szén nanocső erdő is. A tömegmérést egy analitikai mérleggel végeztem, amelynek pontossága 0,1 mg volt. A minták magasságát a SEM felvételekről az ImageJ program segítségével mértem le, valamint a területeket is az ImageJ program alkalmazásával értékeltem ki, és ezekből a mért adatokból számoltam sűrűséget. Mivel a mért tömegek 0,2 és 1,1 mg közé estek, ezért az analitikai mérleg hibája miatt a sűrűségeket csak közelítően tudtam kiszámolni, ezenfelül a szén nanocső erdő több mint 90% levegőt tartalmaz, ezért a módszer pontossága csak hozzávetőleges, mely eredmények a 18b. ábrán figyelhetők meg. Azt a következtetést vonhatom le, hogy a legnagyobb sűrűségű szén nanocső erdőt a 0,11 M koncentrációjú katalizátor oldat alkalmazásával lehet elérni. Ezen eredmények igazolása érdekében egy független technikát alkalmaztunk, mely a ciklikus voltammetria volt, ahol is elvégezte számunkra az

egyetemen egy másik kutatócsoportja a méréseket különböző koncentrációk alkalmazásával előállított szén nanocső erdőkön (18a. ábra). Az eljárás során egy potenciál ablakon belül változtatták a potenciál értékét, ami által ciklikusan változó irányban mérték a rendszeren áthaladni képes áram nagyságát. Ezekből az eredményekből nemcsak a minták sűrűségét, hanem a szén nanocsővek és az alumínium szubsztrát közötti elektromos érintkezés meglétét is igazoltuk. Ciklikus voltammogramokból közvetlenül kiszámítható a töltéskapacitás, így meghatározható az elektrokémiaailag hozzáférhető felület. Ez a paraméter szoros összefüggésben van a szén nanocső erdő sűrűségével (állandó szén nanocső átmérőt feltételezve), mivel a minta több szén nanocsövet tartalmaz, ami nagyobb felületet és nagyobb sűrűséget eredményez. Ez a tény nagy jelentőséggel bír, mert sok lehetséges alkalmazás (pl. akkumulátorok, szenzorok, tranzistorok) a rendelkezésre álló felületen és a szén nanocsővek egyedi elektromos vezetőképességén is alapul.



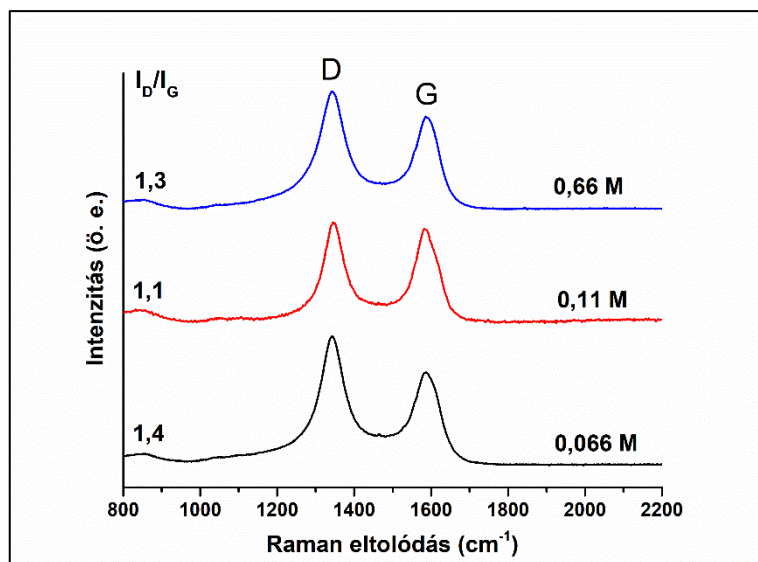
18. ábra: Alumínium szubsztráton előállított szén nanocső erdők ciklikus voltammogramjai a tinta koncentráció változtatásával (a) és a belőlük származtatott töltéskapacitás a tinta koncentrációk függvényében (b)

A 18b. ábrán megfigyelhető, hogy a legnagyobb töltéskapacitás a 0,11 M koncentráción volt tapasztalható, az ennél töményebb koncentrációknál a szén nanocső erdőben az elektrokémiaailag elérhető felület már nem növekedett tovább. Elmondható, hogy a közelítő sűrűségértékeknél is ez a pont volt kiugró a többi koncentrációhoz viszonyítva, amelyből sejthető, hogy a sűrűség és a töltéskapacitás valóban összefügg egymással. Azonban az alábbi észrevétel teljes bizonyítása a vezető alumínium felületen növesztett szén nanocsővek vizsgálata során csak a sűrűségek mérésének pontosítása után lesz lehetőség. Ezen eredmények után TEM méréseket végeztünk annak érdekében, hogy információt kapjunk a szén nanocsővek külső átmérőjéről, így vizsgáltuk a kontrol koncentráción (0,11 M), annál hígabb (0,066 M), valamint töményebb koncentráción (0,66 M) előállított szén nanocső erdőket.



19. ábra: Alumínium szubsztráton előállított szén nanocsövek TEM felvételei különböző tinta koncentrációk alkalmazásával

A TEM felvételek (19. ábra) alapján elmondható, hogy a szén nanocsövek átmérője közel azonos volt (0,066 M: $6,67 \pm 2,18$ nm, 0,11 M: $8,64 \pm 2,95$ nm és 0,66 M: $7,74 \pm 2,23$ nm) minden koncentráció alkalmazása mellett. Így megállapítható, hogy a katalizátor koncentráció nem befolyásolta a szén nanocsövek átmérőjét. A nagyfelbontású TEM képen megfigyelhető (19. ábra), hogy a szén nanocsövek falszáma 3 és 6 között mozog és a szén nanocsövek jó grafitossággal rendelkeznek. A HRTEM felvételen észlelhető még katalizátor szemcsék is, amellyel bizonyítható, hogy nem csak gyökérnövekedés van jelen a szintézisekor, mely jellemző a szén nanocső erdők növekedésére, hanem csúcsnövekedés is. A TEM által vizsgált mintákat Raman spektroszkópiás vizsgálatoknak is alávetettük, melyek a 20. ábrán figyelhetők meg.

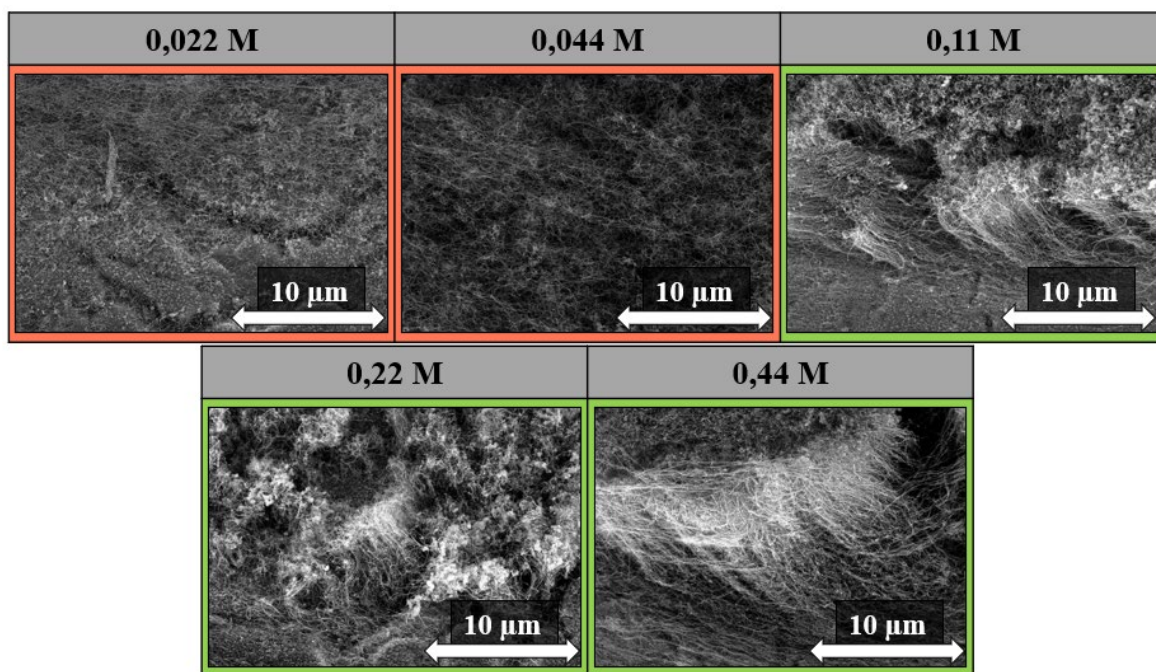


20. ábra: Különböző tinta koncentráción előállított szén nanocső erdők Raman spektroszkópiás eredményei alumínium szubsztráton

A Raman-spektrumok (20. ábra) elemzésekor figyelembe kell venni a szénstruktúrák spektrumára jellemző három jól elkülöníthető csúcsot, melyek a D, G és G' csúcsok. Azonban számunkra a kutatás alatt a D és G csúcsok intenzitás aránya a fontos paraméter, mivel ezzel lehetőségünk van jellemezni az adott szén struktúra szabályosságát

és grafitosságát. Az ábrázolt spektrumokból azt a következtetést vonhatjuk le, hogy a különböző koncentráción szintetizált szén nanocső erdők Raman eltolódása csak kis mértékben tér el egymástól, amely nem számottevő. Az I_D/I_G arányok a különböző koncentrációkon az alábbiak voltak: 0,066 M: 1,3; 0,11 M: 1,1 és 0,66 M: 1,4 , amelyből azt állapíthatjuk meg, hogy a grafitossága nem számottevő a szén nanocső erdőknek. Azonban tudjuk a nagyfelbontású TEM felvételekről, hogy az erdők belsejében lévő szén nanocsövek jó grafitossággal rendelkeznek, tehát a grafitosság a szén nanocső erdők különböző pontjain (teteje, közepe esetleg alja) valamelyest változhat [28].

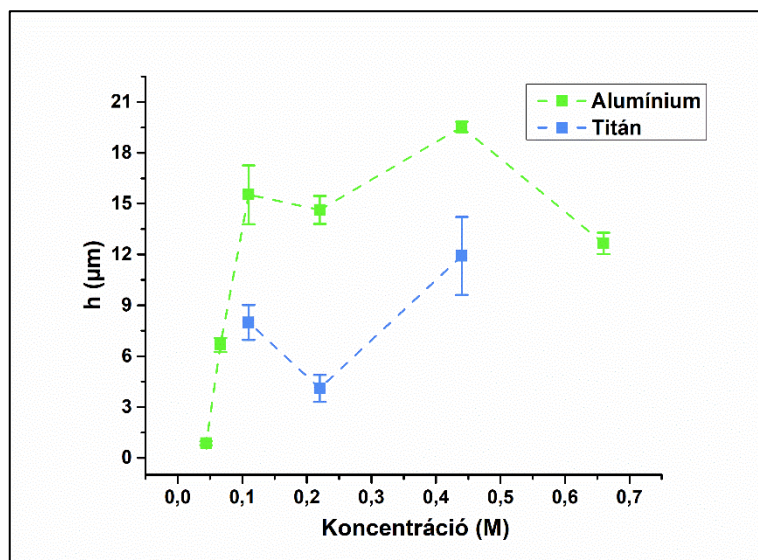
A következő kísérlet sorozatban az előbbiekhöz hasonlóan információt szerettem volna nyerni, hogy a katalizátor tinta koncentrációja milyen hatással van a szén nanocső erdők növekedésére titán szubsztráton. Ennek érdekében a koncentrációk megegyeztek az előbbieken alkalmazottakkal, melyekről SEM felvételek készültek.



21. ábra: Titán szubsztráton előállított szén nanocső erdők SEM felvételei különböző tinta koncentrációk alkalmazásával

A SEM felvételek (21. ábra) alapján elmondható, hogy a kontrol koncentrációnál (0,11 M) hígabb eseteknél nem figyelhető meg szén nanocső erdő struktúra, csak szén nanocsövek a szubsztrát felületén. Aminek oka lehet, hogy kevesebb katalizátor rakódik le a szubsztrát felületére, amely nem elegendő a szén nanocső erdő struktúra kialakulásához. Amikor a kontrol koncentrációnál töményebb oldatot alkalmaztam a szubsztrát felületén megfigyelhető volt az erdő struktúra. Azonban a 0,11 M koncentráció alkalmazásakor a szén nanocső erdő leegyenletesebben helyezkedett el a szubsztráton, és a szén nanocső

erdők magassága $8,0 \pm 1,0 \mu\text{m}$ volt. Míg a legtöményebb koncentráción, amely 0,44 M volt, a szén nanocső erdők magassága duplája volt a kontrol koncentrációjú mintánál, míg a 0,22 M elállított szén nanocső erdők magassága alacsonyabb volt, aminek oka lehet a rendszerben jelen lévő vízgőz. Az eredmények alapján arra lehet következtetni, hogy a legorientáltabb szén nanocső erdő szerkezet a 0,11 M koncentrációnál érhető el.



22. ábra: A SEM felvételekről megállapított szén nanocső erdő magasságok ábrázolása a különböző tinta koncentrációk függvényében alumínium és titán szubsztráton

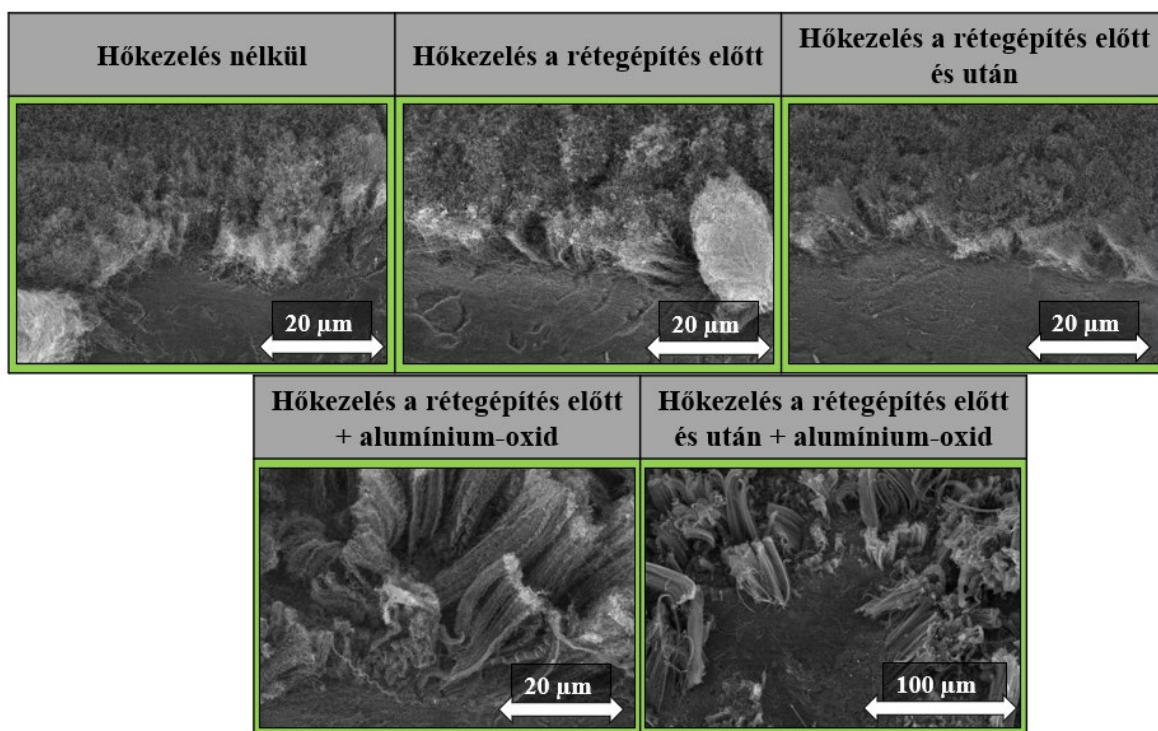
Az eredmények alapján megállapítható, hogy a különböző koncentrációk alkalmazásakor változik a szén nanocső erdők magassága mindkét szubsztráton (22. ábra). Megfigyelhető még, hogy az alumínium szubsztráthoz viszonyítva a titán szubsztráton a szén nanocső erdők magassága alacsonyabb, ez alól csak a hígabb koncentráció a kivétel, melynél a titán szubsztráton a szén nanocső erdő struktúrájának nem volt lehetősége kialakulni. Elmondható még, hogy a töményebb koncentrációk alkalmazásakor a 0,44 M koncentráción szintetizált szén nanocső erdők magassága kiugró érték volt mindkét szubsztrát esetében. A legideálisabb mintákat mindkét szubsztrát alkalmazása során a 0,11 M koncentrációnál volt észlelhető. Itt voltak észlelhetők a legmagasabb szén nanocső erdők és a szubsztrátokon is a legorientáltabban helyezkedtek el a szén nanocsővek, így a további kísérletek 0,11 M koncentráción történtek.

5.2. Különböző rétegépítési módszerek alkalmazása a szén nanocső erdők előállítása során

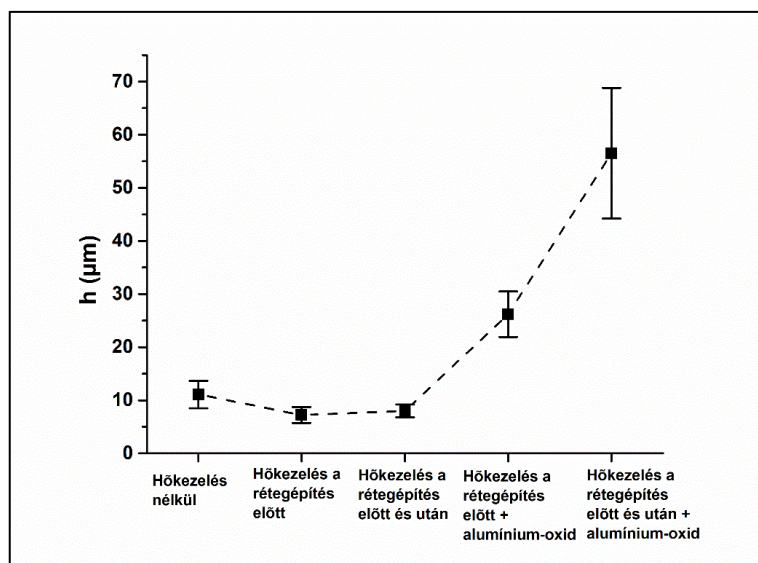
A következő kísérletsorozattal a különböző rétegépítési módszereket szeretném bemutatni, mivel napjainkban számos vékonyréteg építési technológia elérhető (melyeket már az irodalmi áttekintésben említettem), amelyekkel lehetséges kontrollálni a vékonyréteget kialakítását a szubsztrát felületén. A kísérleteim alatt két különböző rétegépítési módszert alkalmaztunk, az egyik egy egyszerű technika volt, ami a dip-coating, a másik módszer pedig egy összetettebb, ami pedig a PLD volt. Az irodalmi adatok alapján megfigyelhető, hogy a PLD módszerrel a nehezen nedvesíthető szubsztrátokon is lehetséges a katalizátor vékonyréteg kialakítása, míg a dip-coating módszernél, ez már nehézségekbe ütközhet. Bár a dip-coating egy költséghatékonyabb módszer és különböző vezető szubsztrátokon tökéletesen alkalmazható. A kísérleteimet titán szubsztráton végeztem mindkét rétegépítési módszer során, melynek oka, hogy előző kísérletek elvégzésekor az alumínium szubsztráton a PLD rétegépítési módszerrel a szubsztrát felületén nem alakult ki a szén nanocső erdőre jellemző struktúra. Aminek oka lehet, hogy a PLD rétegépítéskor vékonyabb katalizátor réteget alakítottunk ki a szubsztrát felületén így a katalizátor szemcsék a szubsztrátba olvadhattak, amelynek hatására nem tudott szén nanocső erdő kialakulni, ezért a könnyebb összehasonlítás végett esett a választás ezen paraméterek vizsgálata során a titán szubsztrátra.

5.2.1. A dip-coating módszerrel épített katalizátor rétegnél alkalmazott hőkezelés hatása a szén nanocső erdők növekedésére

Az első esetben az egyszerűbb rétegépítési módszert szeretném bemutatni, mely a dip-coating volt. A szintézisek alatt a vékonyrétegépítés előtt a szubsztráton bizonyos esetekben hőkezelést hajtottam végre, hogy megfigyeljem, hogy szükséges-e a szubsztrát felületén a hőkezelés által kialakított natív oxid réteg ahhoz, hogy elérjem a kívánt struktúrát. Annak érdekében, hogy vizsgáljam, van-e lehetőség direkt a szubsztráton előállítani a szén nanocső erdőt szigetelő oxid réteg hiányában [97]. Alumínium-oxid réteget is építettem a szubsztrát felületére, hogy információt kapjak, hogy ezen paraméterek, hogyan befolyásolják a szén nanocső erdők növekedést, mivel az irodalomba gyakran alkalmaznak valamilyen oxid réteget a katalizátor réteg és a szubsztrát között a jobb megtapadás érdekében [25]. A kész mintákról SEM felvételek készültek, melyek a 23. ábrán figyelhetők meg.



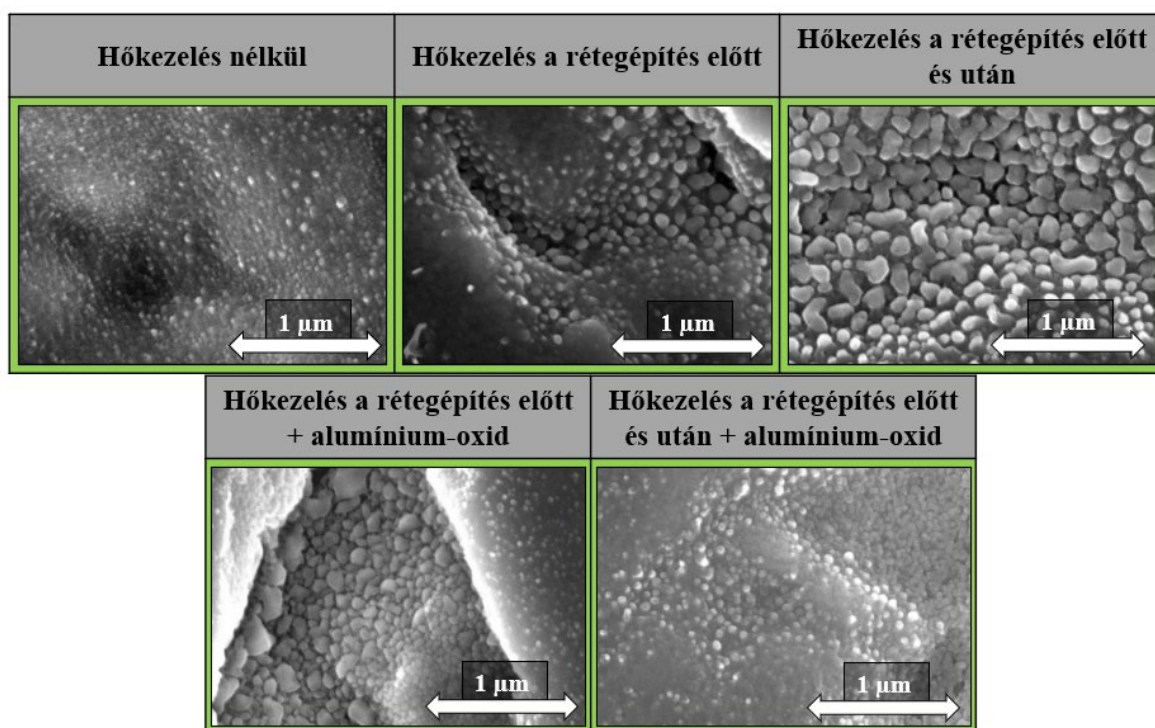
23. ábra: SEM felvételek a különböző hőkezelések mellett kialakított katalizátor rétegen növesztett szén nanocső erdőről titán szubsztráton



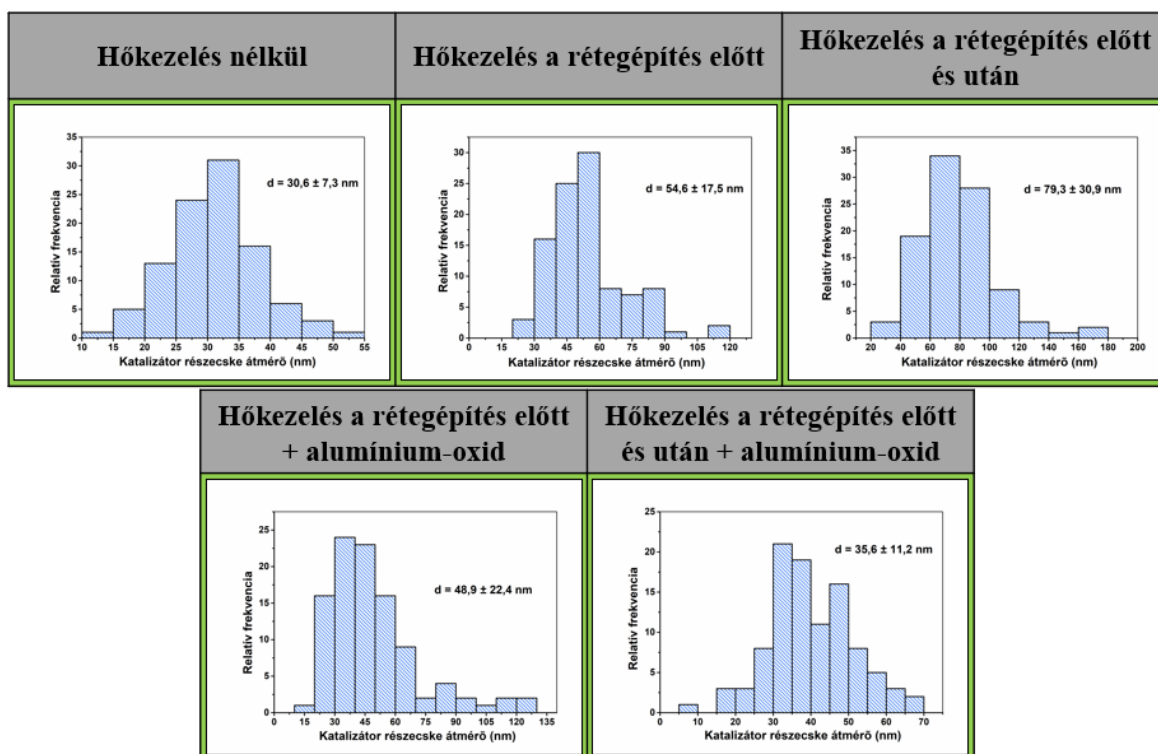
24. ábra: A SEM felvételekről megállapított szén nanocső erdők magassága a különböző hőkezelési fázisok függvényében titán szubsztráton

A SEM felvételek (23. ábra) alapján elmondható, hogy minden esetben megjelent a szubsztrát felületén a szén nanocső erdőre jellemző struktúra, még akkor is, amikor egyáltalán nem volt hőkezelés. Ennek oka lehet, hogy a szintézis magas hőmérsékleten zajlott és a reaktorban a vas- valamint a kobalt-nitrátnak lehetősége volt oxiddá alakulni még a szintézis elején, majd ezután történhetett meg a szén leválás a katalizátor szemcséken. Azonban amikor a szubsztrát felületén jelen volt az alumínium-oxid, mint

hordozó réteg a szén nanocső erdők magasság számottevően nagyobb volt (24. ábra). Bár a szén nanocső erdők nem egyenletesen alakultak ki a szubsztráton, míg a hordozó oxid jelenléte nélkül a szén nanocső erdő struktúra komplexebb formában alakult ki. Amikor egyáltalán nem volt hőkezelés, a szén nanocső erdők magasság $11,1 \pm 2,6 \mu\text{m}$ volt. Figyelembe kell venni azt is, hogy ha egyáltalán nem alkalmazunk hőkezelést, akkor az előállítást költséghatékonyabbá tehetjük, mivel kevesebb energia szükséges a szintézis során. Így a környezetünket is kevésbé terheljük, ezenfelül közvetlen kontaktus alakulhat ki a vezető szubsztrát és a szén nanocsővek között, ami fontos tényező lehet a további alkalmazásoknál. Majd vakszintézist végeztem ezen mintákon, hogy információt kapjak a katalizátor szemcsékről a hőkezelés különböző fázisaiban.

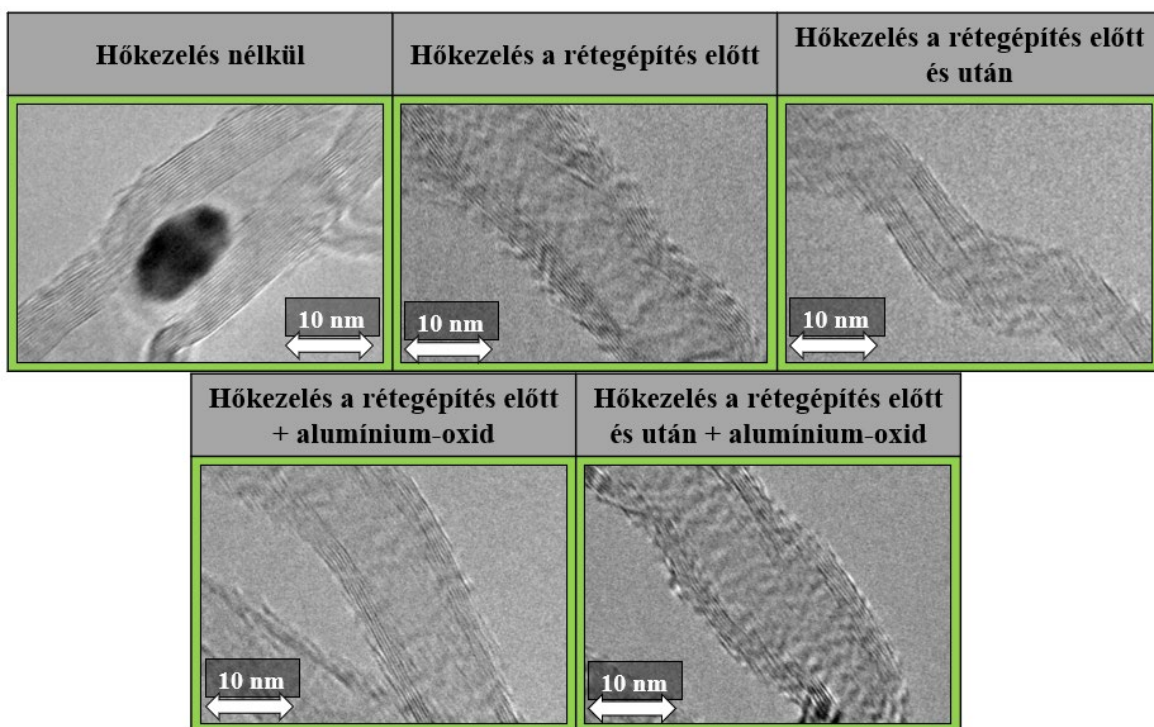


25. ábra: SEM felvételek a vakszintézis során kialakult katalizátor rétegről különböző hőkezelési fázisokban titán szubsztráton

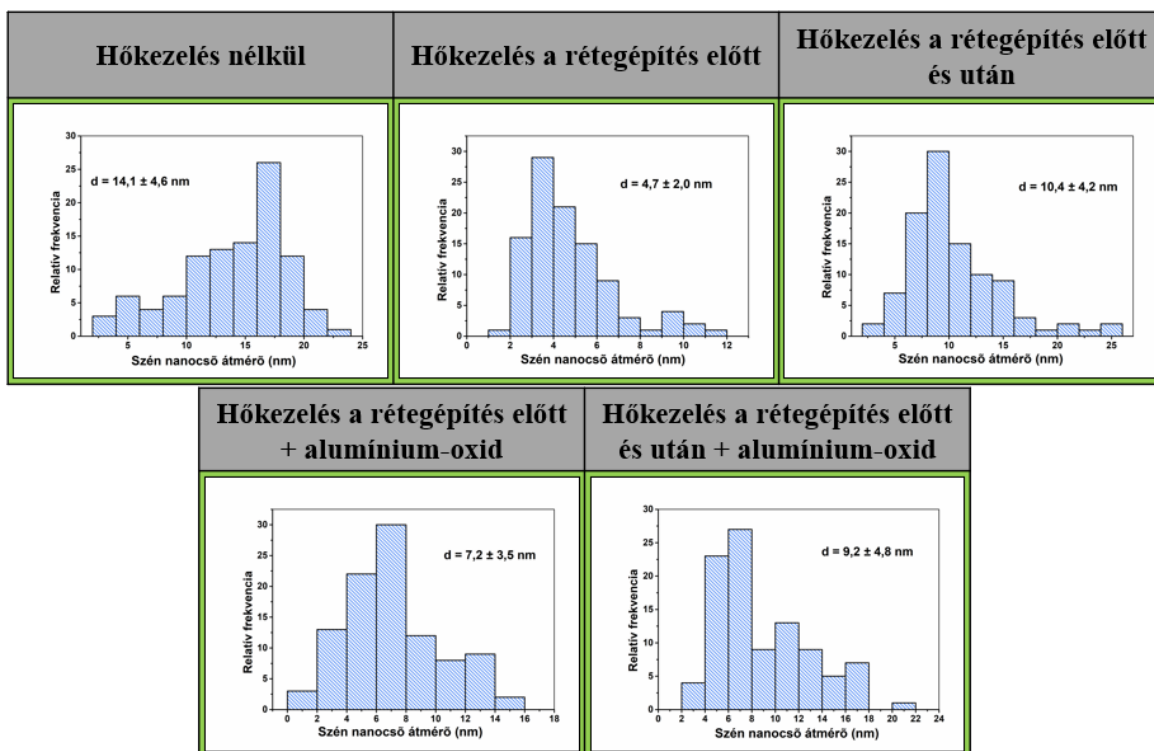


26. ábra: Katalizátor részecskék átmérőjéről készült hisztogram a katalizátor réteg kialakításakor alkalmazott különböző hőkezelések során titán szubsztráton

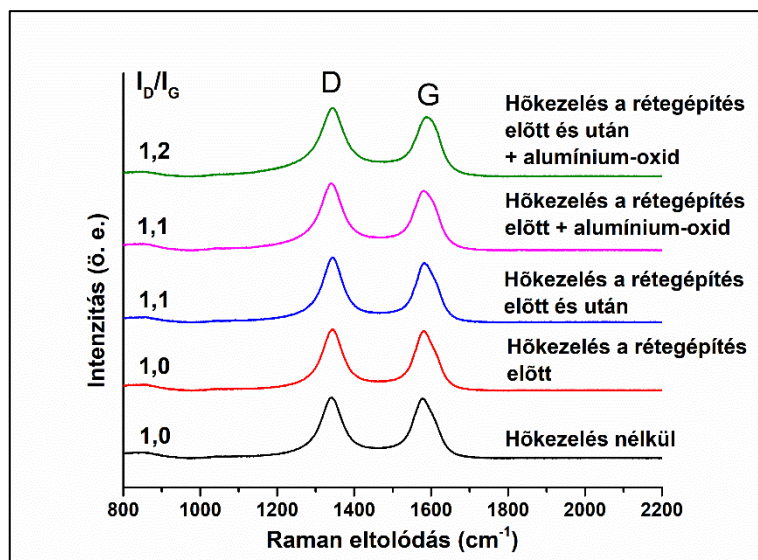
A SEM felvételeken megfigyelhető (25. ábra), hogy a katalizátor szemcsék egyenletesen terültek el a szubsztrát felületén minden hőkezelési fázisban. Amikor nem volt hőkezelve a szubsztrát a katalizátor rétegépítés előtt a katalizátor szemcsék beleolvadtak a szubsztrátba, így itt figyelhető meg a legkisebb részecske méret is (26. ábra). Azonban, amikor a szubsztrátot hőkezeltük a katalizátor réteg építés előtt a katalizátor szemcsék átmérője nagyobb volt, ezenfelül jobban elkülönültek a szubsztrát felületén, amelynek oka lehet, hogy a hőkezelés hatására titán-dioxid réteg alakulhatott ki a szubsztrát felületén. Ha jelen volt a szubsztrát felületén az alumínium-oxid réteg, számottevő különbség nem volt észlelhető. Ezen mérések után TEM, és Raman méréseket végeztünk, hogy információt kapjunk a szén nanocsövek átmérőjéről és grafitosságáról.



27. ábra: TEM felvételek a katalizátor réteg kialakításakor alkalmazott különböző hőkezelések során titán szubsztráton előállított szén nanocső erdőről



28. ábra: A szén nanocsővek átmérőjéről készült hisztogram katalizátor réteg kialakításakor alkalmazott különböző hőkezelések során titán szubsztráton



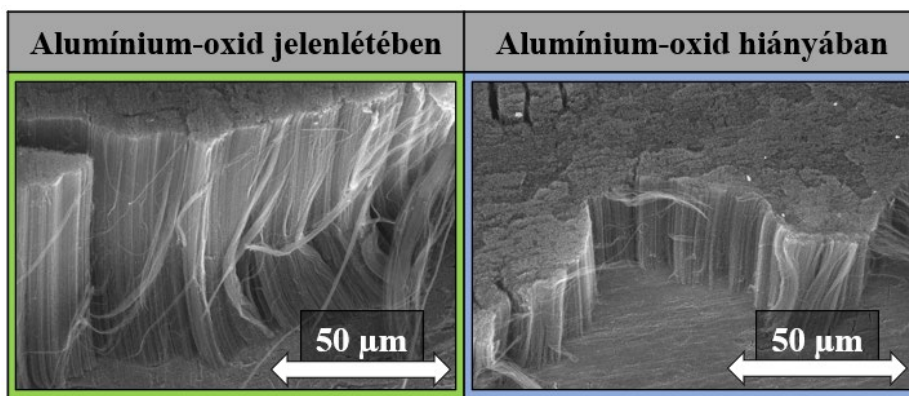
29. ábra: Raman spektroszkópiás mérések a különböző hőkezelések során titán szubsztráton előállított szén nanocső erdőkről

A TEM mérések alapján megállapítható (28. ábra), hogy a szén nanocsövek átmérője eltért. A legnagyobb szén nanocső átmérő a hőkezelés nélkül volt megfigyelhető ($14,1 \pm 4,6$ nm). Míg a legkisebb szén nanocső átmérő ($4,7 \pm 2,0$ nm) akkor volt észlelhető, amikor hőkezelés csak a rétegépítés előtt volt, addig a többi hőkezelési fázisban a szén nanocsövek átmérője eltér, azonban csak kismértékben. Amikor nem volt hőkezelés a szubsztráton a TEM felvételeken (27. ábra) katalizátor szemcsék is megfigyelhetők. A Raman mérések (29. ábra) alapján kijelenthető, hogy közel azonos mennyiségű hibahelyet tartalmaznak az előállított minták, ezek közül is a legkevesebbet akkor, amikor nem történt hőkezelés a vékonyréteg építés során.

5.2.2. A PLD rétegépítési módszer alkalmazása az alumínium-oxid hordozó jelenlétében és hiányában titán szubsztráton

A következő kísérletekben a PLD módszerrel kialakított vékonyréteget vizsgáltam, ahol is az alumínium-oxid réteg jelenlétének hatásáról szerettem volna információt kapni, hogy ez hogyan befolyásolja a szén nanocső erdők növekedését és minőségét, ennek érdekében két sorozatot készítettem. Első esetben jelen volt a szubsztrát felületén az oxid réteg, majd pedig annak hiányában. A szintézisek alatt alkalmazott paraméterek mindkét esetben megegyeztek a kísérleti fejezetben már leírtakkal, így a rendszerben az egyetlen változó paraméter csak az oxid réteg volt, amely jobb viszonyítási alapot biztosított számomra a kiértékelések során. Az irodalomban gyakran alkalmazzák az oxid réteget a szubsztrát felületén, amelyet gyakran hordozó rétegnek is neveznek. Mivel elősegíti a

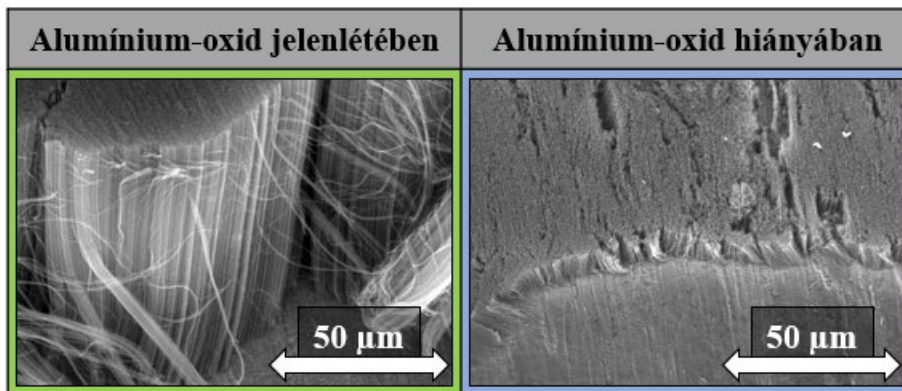
katalizátor szemcsék szétválasztását a szubsztrát felületén így megakadályozva, hogy a magas hőmérséklet hatására a szubsztrátba kezdjenek olvadni, így biztosítva a jobb minőségű szén nanocső erdők előállítását. Bebizonyították, hogy ez az interfész jelentős szerepet játszik a szén nanocső erdők előállításában, ezenkívül a szintéziskor alkalmazott szénhidrogén adszorpciója az alumínium-oxidra, valamint az alumínium-oxid felületéről történő szénhidrogén diffúziója a vas katalizátor szemcsékre fontos tényezővé vált [25]. A hordozó réteg nélkül elérhetővé válna a szubsztráttal a direkt kapcsolat, mivel napjainkban a legtöbb esetben vezető szubsztrátot alkalmaznak. Ha ezt a szigetelő réteget kizárnánk lehetőség nyílna csökkenteni az érintkezési ellenállást, így növelve a minta vezetőképességét, amellyel a szén nanocső erdők vezető tulajdonságait felhasználva előrelépést érhetnék el ezen kutatás területén [98]. Az oxid réteg vizsgálata során elkészített mintákról SEM felvételek készültek, melyek a 30. ábrán láthatók.



30. ábra: PLD módszer rétegépítéskor titán szubsztráton előállított szén nanocső erdők alumínium-oxid réteg vizsgálatának SEM felvételei

A SEM felvételeken (30. ábra) megfigyelhető, hogy az oxid réteg jelenlétében, és hiányában is kialakul a szubsztrát felületén a szén nanocső erdőkre jellemző struktúra. A felvételek alapján nem észlelhető különbség a minőségükben, azonban a szén nanocső erdők magassága már számottevően eltér: amikor a hordozó oxid réteg jelen van a szubsztráton a szén nanocső erdők magassága $108,6 \pm 4,5 \mu\text{m}$, míg amikor nem tartalmaz a szubsztrát alumínium-oxid réteget a szén nanocső erdők magassága csak $32,2 \pm 1,6 \mu\text{m}$ volt. Ennek oka lehet, hogy az oxid réteg jelenlétének hatására a katalizátor szemcsék szeparáltabban helyezkednek el a szubsztrát felületén. Míg oxid réteg hiányában összeolvadhatnak a katalizátor szemcsék így nehezítve a szén lerakódást és a szén nanocső erdők növekedését, melynek hatására alacsonyabb magasság érhető el. Azonban feltételezhető, hogy a vízgőz jelenléte is befolyásoló szerepet tölt be a rendszerben, minthogy a szintézis során *in situ* oxidálja a szubsztrát felületét, így egy oxid réteget

kialakítva a szubsztráton. Ennélfogva felmerül az a kérdés, hogy talán csak a vízgőz hatása miatt alakulhatott ki a szubsztráton a szén nanocső erdőre jellemző struktúra azokban az esetekben, amikor nem volt alumínium-oxid réteg a szubsztráton. Emiatt egy újabb kísérletet végeztem el, ahol az előbbieken előállított mintákhoz hasonlóan zajlott a szintézis, mindössze annyiban különbözött, hogy a szintézis alatt a rendszerben nem volt jelen vízgőz. Az előállított mintákról SEM felvételek készültek, amelyeket a 31. ábrán figyelhetünk meg.

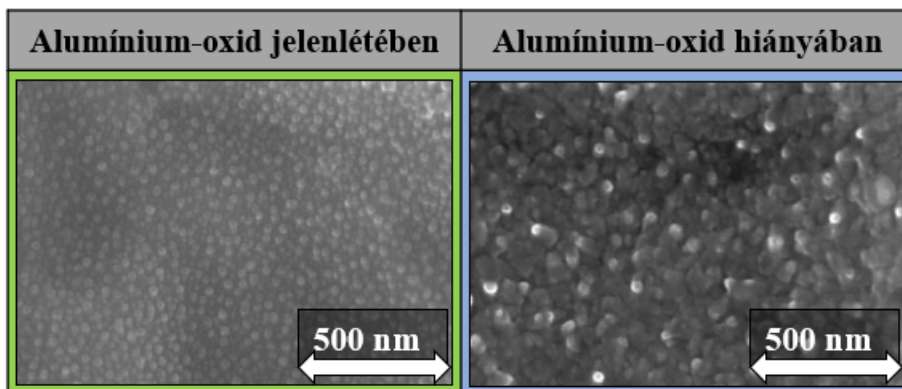


31. ábra: Vízgőz jelenléte nélkül alumínium-oxid réteg jelenlétében és hiányában készült szén nanocső erdők SEM felvételei titán szubsztráton

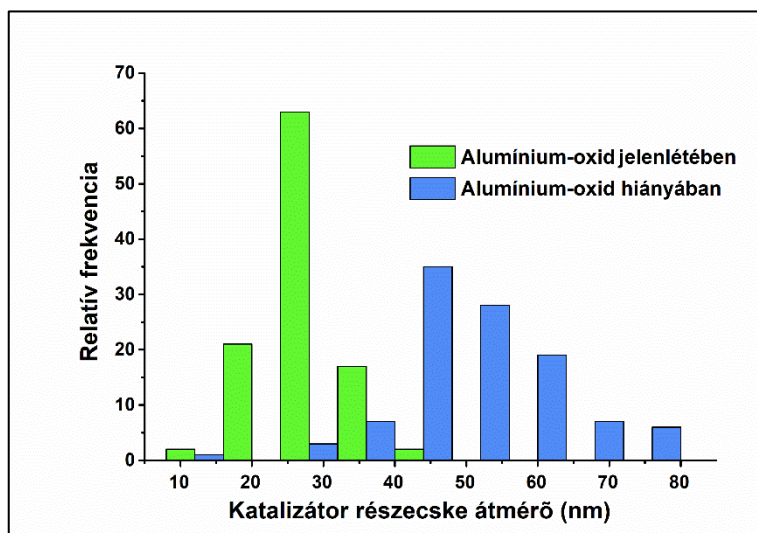
A SEM felvételeken (31. ábra) megfigyelhető, hogy a vízgőz jelenléte nélkül is kialakul mindkét esetben a szén nanocső erdőre jellemző struktúra. Azonban amikor a szubsztrát felületén jelen volt az alumínium-oxid réteg a szén nanocső erdők magassága $69,0 \pm 3,1 \mu\text{m}$ volt, ami jelentősen alacsonyabb, mint a (30. ábra) bemutatott szén nanocső erdő. A magasság csökkenésének oka lehet, hogy a vízgőz nem fejtette ki a pozitív tulajdonságát, amikor is regenerálja a katalizátort, így elősegítve a szén nanocső erdők további növekedését. Amikor nem volt jelen a szubsztrát felületén a hordozó oxid réteg a szén nanocső erdők magassága számottevően lecsökkent, melynek magassága csak $5,2 \pm 0,5 \mu\text{m}$ volt, míg vízgőz jelenlétében ez $32,2 \pm 1,6 \mu\text{m}$ volt. Ez a magasság a szén nanocső erdők kutatásában meglepően alacsonynak számít, amely hasznos lehet a további felhasználás szempontjából [99]. A SEM felvételeken észlelhető, hogy a szén nanocső erdők kevésbé voltak strukturáltak a vízgőz jelenléte nélkül. A minőség romlásának oka lehet, hogy vízgőz nélkül a rendszerben jelenlévő amorf szén nem tud eloxidálódni, emiatt romolhatott a szén nanocső erdők minősége ezekben az esetekben.

A továbbiakban a katalizátor szemcsékről szerettem volna információt szerezni [100], hogy milyen a morfológiájuk, és hogy hogyan helyezkednek el a szubsztrát felületén, ezért vakszintézist végeztem mindkét esetben, ahol volt a szubsztrát felületén

alumínium-oxid és annak hiányában. A mintákról SEM felvételeket készítettünk, amelyek a 32. ábrán láthatók.



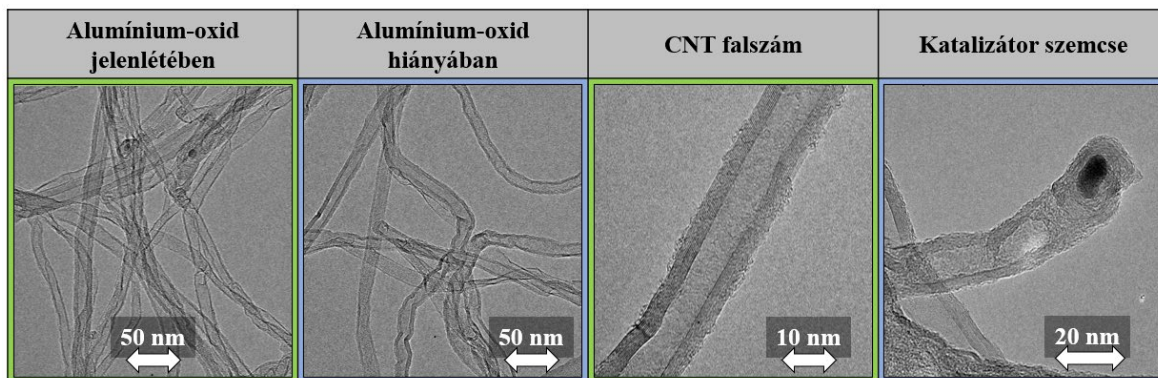
32. ábra: Alumínium-oxid réteg jelenlétében és hiányában vakszintézissel előállított minták SEM felvételei titán szubsztráton



33. ábra: Katalizátor részecskék átmérőjéről készült hisztogram alumínium-oxid jelenlétében és hiányában titán szubsztráton

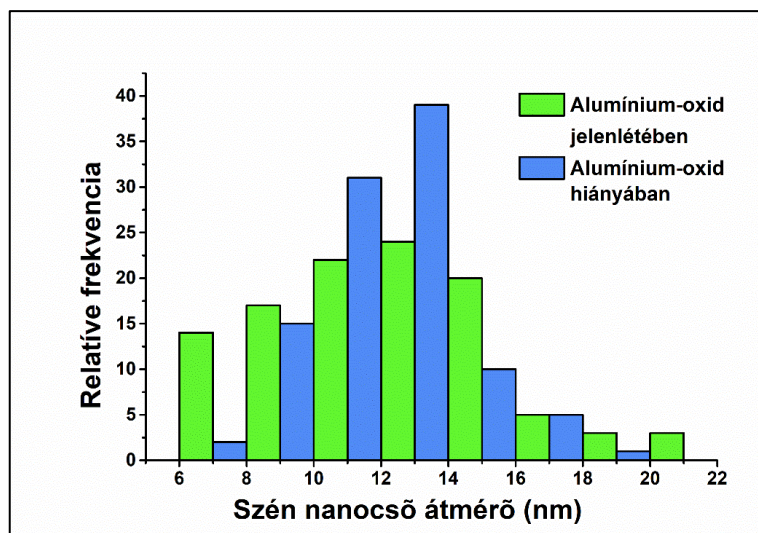
A SEM felvételek (32. ábra) alapján elmondható, hogy amikor a szubsztrát felületén jelen volt az alumínium-oxid réteg a katalizátor szemcsék egyenletesen helyezkedtek el a szubsztrát felületén és a katalizátor szemcsék átmérője $27,5 \pm 5,7$ nm volt. Azonban amikor nem volt jelen az alumínium-oxid réteg a szubsztráton a SEM felvétel alapján megfigyelhető, hogy a katalizátor szemcsék összeolvadtak. Aminek oka lehet, hogy a szigetelő oxid réteg hiányában a katalizátor szemcsék egy része a szubsztrátba olvadt, a katalizátor szemcsék átmérője pedig $50,4 \pm 11,6$ nm volt. Ha figyelembe vesszük a hisztogramot (33. ábra) jól látható, hogy a hordozó oxid réteg hiányában a katalizátor szemcsék átmérője kétszerese, ezért ez befolyásolhatja a szén nanocső erdők magasságát, mint már az előbbieken említettem, hogy a hordozó réteg

hiányában a szén nanocső erdők magassága számottevően alacsonyabbak. Ezenfelül lehetséges, hogy befolyásolja a szén nanocsövek átmérőjét és grafitosságát is, ezen okok miatt, TEM felvételeket készítettem a mintákról, illetve Raman spektroszkópiás vizsgálatok alá vetettük a mintákat, amelyeket a 36. ábrán láthatunk.



34. ábra: Az alumínium-oxid jelenlétében és hiányában titán szubsztráton előállított szén nanocsövekről készült TEM felvételek, valamint az alumínium-oxid jelenlétében előállított szén nanocső erdőről készült HRTEM felvételek

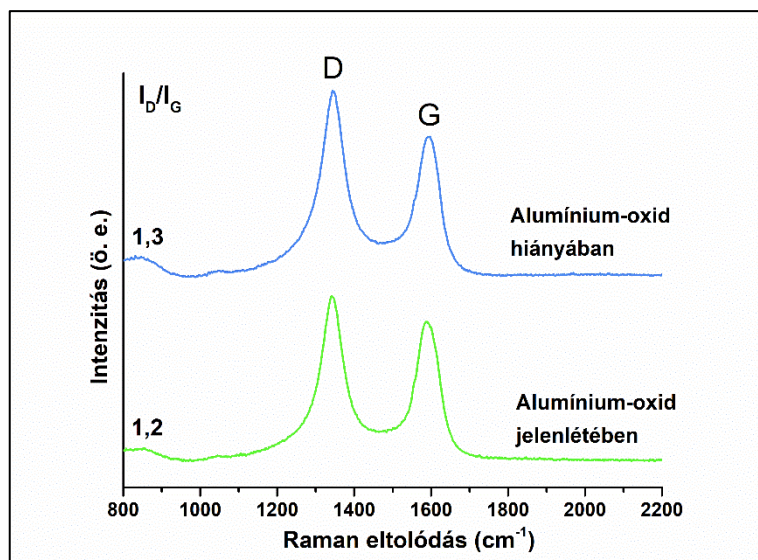
A TEM mérések alapján (34. ábra) megállapítható, hogy amikor a szubsztrát felületén jelen volt az alumínium-oxid réteg, a szén nanocsövek kevesebb hibahelyet tartalmaztak, ez köszönhető a szigetelő oxid rétegnek, mint már a vakszintézisnél bemutattam, hogy azokban az esetekben a katalizátor szemcsék jobban elkülönülnek. A HRTEM felvételekből elmondható, hogy a szén nanocsövek 8-9 falból épülnek fel. A HRTEM felvételeken megfigyelhetők katalizátor szemcsék is a szén nanocsövek végében amikor nincs jelen alumínium-oxid réteg a szubsztráton, amelynek oka, hogy nem csak gyökérnövekedés látható a szintézis során, hanem csúcsnövekedés is. Mivel a katalizátor szemcsék elválhatnak a szubsztrát felületéről, valamint a szubsztrát és katalizátor között gyenge kölcsönhatás is észlelhető, de csak minimális mértékben [101,102].



35. ábra: Alumínium-oxid jelenlétében és hiányában titán szubsztráton előállított szén nanocsövek átmérőjének hisztogramja

A hisztogram alapján megállapítható (35. ábra), hogy a szén nanocsövek átmérője mindkét esetben közel azonos (alumínium-oxid jelenlétében: $12,2 \pm 3,8$ nm, alumínium-oxid hiányában: $11,8 \pm 2,8$ nm). Azonban, ha figyelembe vesszük a vakszintéziskor kapott szemcse átmérő értékeket, amikor is az alumínium-oxid réteg hiányában a katalizátor szemcsék átmérője kétszerese az alumínium-oxid réteg jelenlétében vizsgált mintához képest, így ezt a TEM méréseknél is érzékelni kellett volna, ellenben ezen méréseknél ezt a változást nem figyelhettük meg. Az irodalmi adatok alapján elmondható, hogy a katalizátor szemcsék átmérője a felületen, csak a hevítési és redukciós lépéseknél észlelhető a nagyobb szemcseméret az aggregáció miatt, bár a szén bevezetési folyamatok alatt már nem figyelhető meg eltérés a szén nanocsövek átmérőjében [39].

Ezekután végeztük el a Raman spektroszkópiás méréseket, hogy információt szerezzünk a minták grafitosságáról, a 36. ábrán látható a két mintáról készült Raman spektroszkópiás mérés.



36. ábra: Alumínium-oxid jelenlétében és hiányában titán szubsztráton előállított szén nanocső erdők Raman spektroszkópiás mérései

A Raman spektroszkópiás mérések alapján elmondható, hogy az alumínium-oxid jelenlétében és hiányában, csak kis eltérés figyelhető meg a minták grafitosságában. A Raman spektrumból számított I_D/I_G arány az alumínium-oxid jelenlétében 1,2 értéket kaptunk, míg alumínium-oxid hiányában az I_D/I_G arány 1,3 volt. Ezen eredményekből megállapítható, hogy az hordozó oxid réteg jelenlétében kevesebb hibahelyet tartalmaznak a szén nanocsövek, amely megegyezik az irodalmi adatokkal [25].

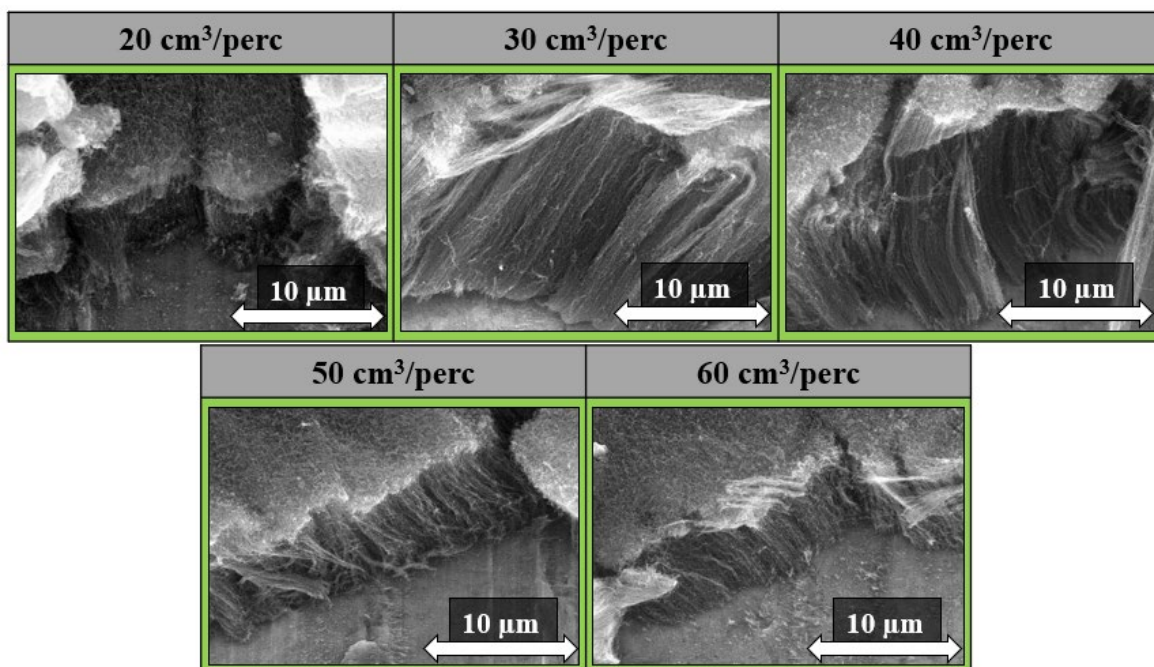
5.3. A CCVD során alkalmazott paraméterek vizsgálata különböző szubsztrátokon

A szén nanocső erdők előállításakor, mint már az előbbieken is megfigyelhető volt, számos paraméter fontos szerepet tölt be a szintéziseknél, valamint már a rétegépítés során is, amellyel lehetőség van a szén nanocső erdők szerkezetét befolyásolni. A CCVD szintéziseknél számos paraméter jelen van a rendszerben, melyeket az irodalmi részben már ismertettem, melyek vizsgálata fontos, hogy kontrollálni tudjuk a szén nanocső erdők növekedését. Így az adott fejezetben vizsgálni kívánom, hogy a vízgőz, a reakcióidő, és a különböző széntartalmú vegyületeket milyen hatással vannak a szén nanocső erdők növekedésére. Mivel a vízgőz kedvező hatással van a szén nanocső erdők előállításában, ezenfelül a reakció idő alkalmazása annak időtartalma is hatással lehet a szén nanocső erdők növekedésére, ha ezen paraméter csökkentésére lehetőség van, azzal a szintéziseket is költségkímélőbbé tehetjük. Ha a szénforrást valamilyen természetes szénvegyülettel helyettesítenénk akkor a szintézist környezetbarátabbá lehetne tenni. A szintéziseket alatt a

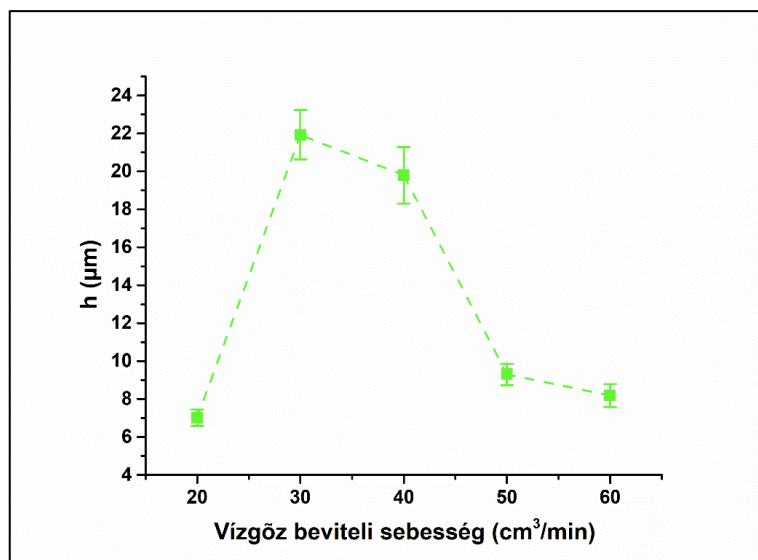
két különböző szubsztráton vizsgáltam ezen paramétereket, melyekre a katalizátor vékonyréteget dip-coating módszer alakítottam ki.

5.3.1. A vízgőz hatása a szén nanocső erdők előállítása során

A szén nanocső erdők szintézisekor a vízgőz fontos szerepet tölt be a rendszerben, melyet először Hata és munkatársai bizonyítottak, amikor is ppm mennyiségű vízgőz jelenlétében állítottak elő szén nanocső erdőket, melynek hatására mm magasságú szén nanocső erdők alakultak ki a szubsztrát felületén [14]. Ezen okok miatt vizsgálni kívántam alumínium és titán szubsztráton, hogy miként befolyásolják a szén nanocső erdők növekedését, és melyik az az ideális vízgőz mennyiség, mely még jótékony hatással van a szén nanocső erdők magasságra. Mivel a nagy mennyiségű vízgőz oxidatív hatással van a rendszerben és el kezdi bontani a szén nanocsőveket, mely hatással van a szén nanocső erdők magasságára. Ezért először vizsgáltam, hogy az alumínium szubsztráton a vízgőz különböző áramlási sebességei hogyan befolyásolják a szén nanocső erdők növekedését. A szintézisek alatt minden paramétert állandó értéken tartottam, csak a vízgőz áramlási sebességét változtatom. A szubsztrátra a vékonyréteget dip-coating módszerrel alakítottam ki mindkét szubsztráton a könnyebb összehasonlíthatóság érdekében. A mintákról SEM felvételek készültek, melyek a 37. ábrán figyelhetők meg.



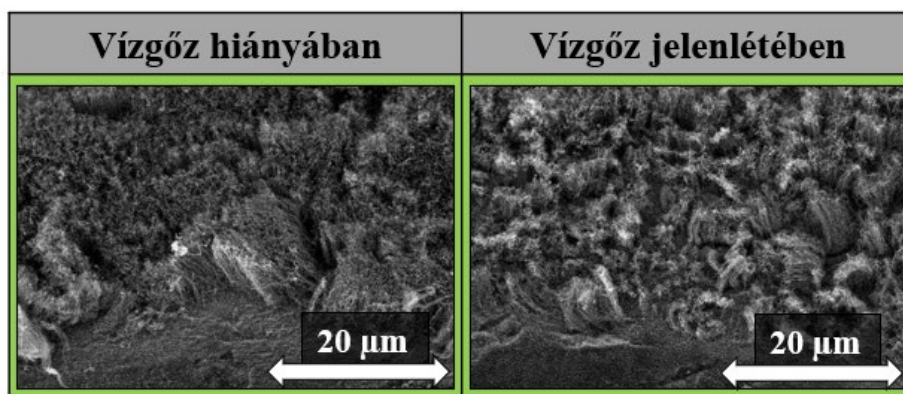
37. ábra: Alumínium szubsztráton különböző mennyiségű vízgőzzel szintetizált szén nanocső erdők SEM felvételei



38. ábra: A SEM felvételekről megállapított szén nanocső erdők magasságának ábrázolása a vízgőz beviteli sebességének függvényében alumínium szubsztráton

A SEM vizsgálatok (37. ábra) alapján a legmagasabb szén nanocső erdő ($21,9 \pm 1,3 \mu\text{m}$) $30 \text{ cm}^3/\text{perc}$ vízgőz áramlási sebesség mellett volt megfigyelhető. Alacsonyabb áramlási sebesség alkalmazásakor a szén nanocső erdő magassága csökkent, mely mindössze $7,0 \pm 0,4 \mu\text{m}$ volt (38. ábra), és a szén nanocsövek szerkezete kevésbé volt orientált, mint a magasabb vízgőz áramlási sebesség használatakor. Amikor a vízgőz koncentrációját növeltem, akkor a szén nanocső erdők magasságára (magasságuk csökkent) a vízgőz negatív hatással volt, amelynek okát már fentebb említettem (38. ábra). A szén nanocsövek növekedési üteme csökkent ezekben az esetekben, és a vízgőz oxidatív hatása vált dominássá a szintézis során.

Ezek a kísérletek után információt szerettem volna kapni, hogy a titán szubsztráton előállított szén nanocső erdőkre milyen hatással van a vízgőz így két esetet vizsgáltam, amikor jelen volt a vízgőz a rendszerben és annak hiányában. Azon okok miatt, mivel az előbbiekben már leírtakkal a vízgőznek a szén nanocső erdők előállításakor kis mennyiségben pozitívan hatása van a szén nanocső erdők magasságára. Ezért információt szerettem volna nyerni, hogy a vízgőz hiányában is kialakul-e a szén nanocső erdő szerkezet a szubsztrát felületén. A vízgőz áramlási sebesség már az előbbiekben megállapított $30 \text{ cm}^3/\text{perc}$ volt az eredmények alapján. A mintákról SEM felvételek készültek, amelyek a 39. ábrán láthatók.



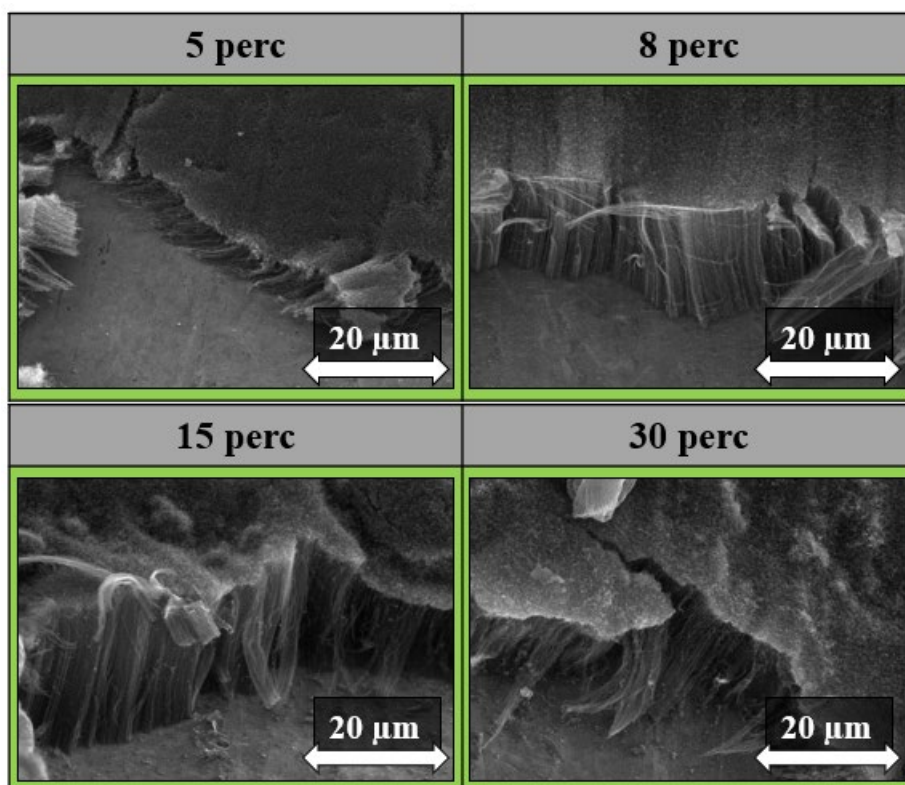
39. ábra: Titán szubsztráton vízgőz hiányában és jelenlétében szintetizált szén nanocső erdők SEM felvételei

A SEM felvételekből (39. ábrán) megállapítható, hogy mindkét esetben megjelent a szén nanocső erdőre jellemző struktúra a szintézis alatt. A vízgőz hiányában az erdő struktúra komplexebb, és a szén nanocső erdők magassága $7,0 \pm 0,9 \mu\text{m}$ volt. Míg a vízgőz jelenlétében a szén nanocső erdők magassága mindössze csak $5,5 \pm 0,9 \mu\text{m}$ volt és a szerkezete kevésbé struktúrált. Ennek oka lehet, a már előbbieken említett indokok, mint a vízgőz oxidatív jelenlétének hatása, mely során elkezdte bontani a szén nanocsőveket, így a magasságuk csökkent. Irodalmi adatok alapján a vízgőz elősegíti a szén nanocsővek növekedését, azzal, hogy frissíti a katalizátor szemcséket, azonban ezzel párhuzamosan oxidálja is a szén nanocső falakat és az amorf szenet a rendszerben, amely itt megfigyelhető [103]. Azonban amikor nincs jelen a vízgőz a rendszerben, a szén nanocső erdők magasabbak, melynek oka az előbbieken leírtakkal egyezhet meg. Így elmondható, hogy a vízgőz jelenléte nélkül is elérhető a szén nanocső erdő struktúra, amellyel lehetőség van egyszerűsíteni a szén nanocső erdők előállítását.

Az eredményekből megállapítható, hogy az azonos vízgőz mennyiség betáplálása hatással van a szén nanocső erdők magasságára mindkét szubsztráton. Az alumínium szubsztráton az ideális vízgőz áramlási sebesség $30 \text{ cm}^3/\text{perc}$ volt, és itt figyelhető meg a legmagasabb szén nanocső erdő is. Míg a titán szubsztráton a vízgőz jelenléte nélkül is kialakul a szén nanocső erdőre jellemző struktúra, melyek magassága számottevően alacsony az irodalmi adatokhoz viszonyítva, mely fontos szerepet tölthet be a további felhasználásnál.

5.3.2. Reakció idő hatása a szén nanocső erdők előállítása során

A következő paraméter, melyet vizsgáltam a reakcióidő volt, amelynél információt szerettem volna kapni, hogy a különböző reakcióidők hogyan befolyásolják a szén nanocső erdők növekedését. Ha lehetőség van csökkenteni a reakcióidőt, akkor költséghatékonyabbá tehető a szén nanocső erdők előállítása, és így esélyünk van a környezetünket is kímélni, mivel kevesebb energia befektetéssel érhető el a kívánt struktúra. Ezen okok miatt alumínium és titán szubsztráton vizsgáltam a reakcióidő hatását. Első alkalommal az alumínium szubsztráton végeztem szintéziseket, ahol 5 és 60 perc intervallum között változtattam a reakcióidőt. A mintákról SEM felvételek készültek, melyek a 40. ábrán figyelhetők meg.

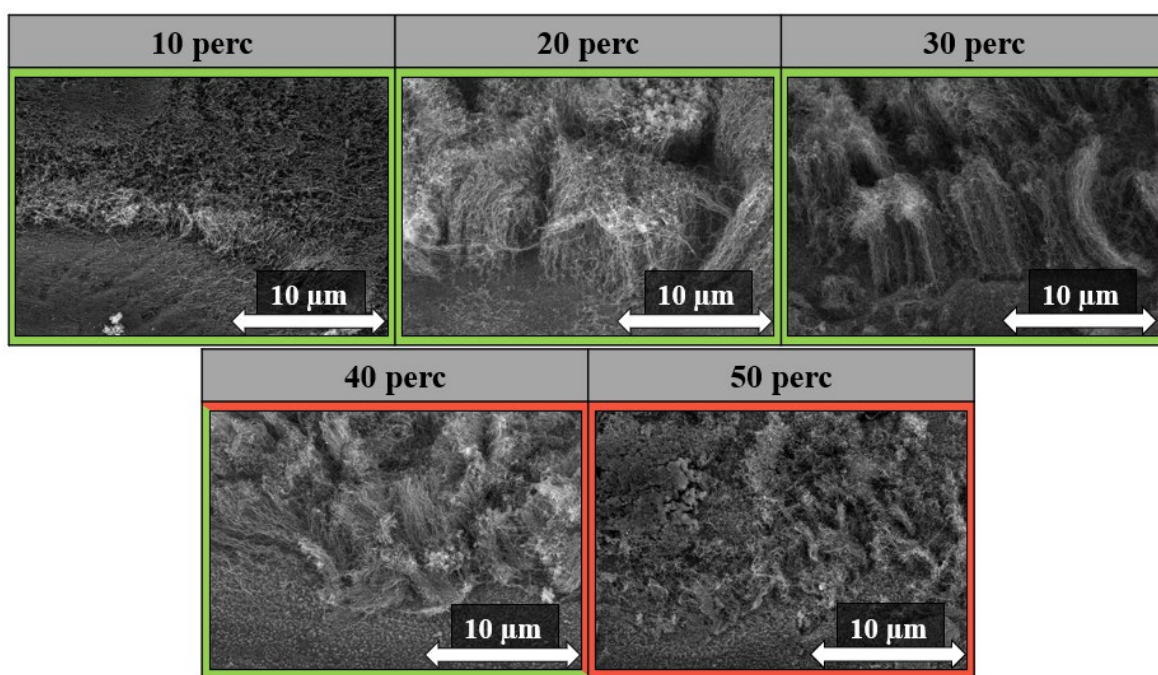


40. ábra: Alumínium szubsztráton a reakcióidő változtatásával szintetizált szén nanocső erdők SEM felvételei

Az irodalomból ismert, hogy az erdő szerkezet kialakulása elsősorban a növekvő szén nanocsővek közötti van der Waals-kölcsönhatásoknak és a szomszédos szén nanocsővek közötti szterikus hatásnak köszönhető [104]. A SEM képekből (40. ábra) arra lehet következtetni, hogy 5 perc elteltével a rendszer eléri azt a stádiumot, amikor a szén nanocsővek elkezdnek rendeződni a kívánt struktúrába, de a szén nanocső erdők magassága ebben a fázisban mindössze $6,7 \mu\text{m} \pm 0,7$ volt. A CCVD szintézis legelején a

szén nanocsövek rendezetlenül növekszenek, nem merőlegesek a szubsztrát felületére. A csövek orientációja egy bizonyos hosszúság elérése után (a fent említett kölcsönhatások miatt) elkezdődik, ami „erdőképződést” eredményez. A mindössze 5 percnél hosszabb reakcióidő sokkal nagyobb rendezettséget eredményezett a mintáknál, mind a szén nanocsövek minősége, mind a hossza jelentősen javult (40. ábra). Megfigyelhető, hogy 15 perc reakcióidő során alakul ki a legmagasabb szén nanocső erdő, melynek magassága $28,3 \pm 3,5 \mu\text{m}$ volt. Ezt követően, valószínűleg a katalizátor részecskék fokozatos öregedése miatt a szén nanocsövek növekedése stagnál, valamint a folyamatos vízgőz jelenlét hatására a lebomlás válik dominánssá, ami a szén nanocső erdők magasságának csökkenését eredményezi.

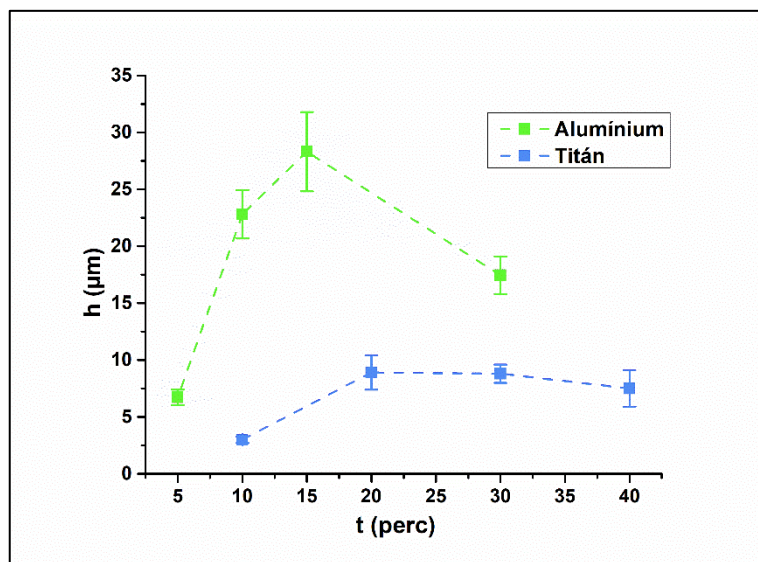
Az előbbi kísérletek után titán szubsztráton is elvégeztem a szintéziseket, ahol a reakcióidő rendre 10, 20, 30, 40, 50 perc volt, ennek a reakcióidő skálának az oka, hogy a titán szubsztrát alkalmazásakor szükséges a hosszabb reakcióidő a szén nanocső erdők kialakítására [105]. Az elkészült mintákról SEM felvételek készültek, melyek a 41. ábrán láthatók.



41. ábra: Titán szubsztráton a reakcióidő változtatásával szintetizált szén nanocső erdők SEM felvételei

A SEM felvételekből (41. ábrán) megállapítható, hogy az 50 perces szintézis időn kívül minden reakcióidő alkalmazásakor észlelhető a szén nanocső erdőre jellemző struktúra a szubsztráton. Megfigyelhető még, hogy alacsony reakcióidő mellett (10 perc) a szén nanocső erdők magassága mindössze $3,0 \pm 0,3 \mu\text{m}$ volt, amelynek oka lehet, hogy a

rövid időtartam alatt csak kevés szén tudott a rendszerbe jutni, így ez kihatással volt a szén nanocső erdők magasságára, és hogy ebben az esetben még a vízgőz nem tudta kifejteni az előbbieken már ismert pozitív hatását [106]. A 20 és 30 perces szintézis idők mellett szintetizált szén nanocső erdők magassága közel azonos volt, azonban szerkezetileg a 30 perces szintézis időn előállított szén nanocső erdők mutatták a legorientáltabb szerkezetet. Ezen eredmények alapján elmondható, hogy ez a reakcióidő az ideális a szén nanocső erdők előállítására titán szubsztráton. Míg 40 perc reakcióidő során a szén nanocső erdők magassága már csökken, mivel a rendszerben jelen lévő vízgőz elkezdte bontani a szén nanocsöveket, így csökkentve a magasságukat. Az 50 perces reakcióidő alatt már csak rendezetlen szén nanocsövek észlelhetők a szubsztrát felületén, ami annak tudható be, hogy a korábban erdőt alkotó szén nanocsövek a vízgőz jelenléte miatt roncsolódnak. A katalizátor fárad, aktivitása jelentősen lecsökken a hosszabb reakcióidőn, így a vízgőz oxidatív tulajdonsága válik dominánssá, azaz nem csak a szén nanocső erdő tetejét kezdte el bontani, hanem az erdők szerkezetét felépítő, számos hibahelyet tartalmazó szén nanocsöveket is, ezáltal a korábban strukturált szerkezet szétesik. Az eredmények alapján elmondható, hogy alacsony reakcióidővel (10 perc) is lehetséges elérni a szén nanocső erdő struktúrát, mellyel egyszerűsíthető a szintézis.



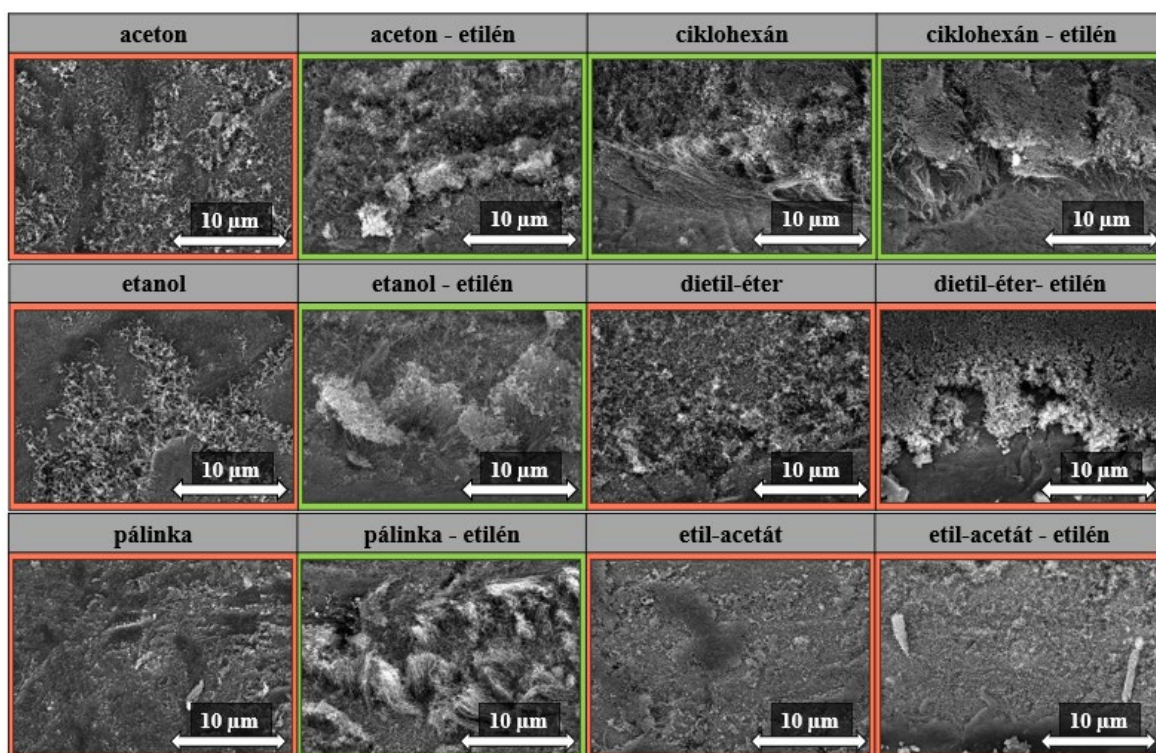
42. ábra: A SEM felvételekről számított szén nanocső erdők magasságának ábrázolása a reakcióidő függvényében alumínium és titán szubsztráton

Az eredmények alapján elmondható (42. ábra), hogy mindkét szubsztrát alkalmazásakor széles reakcióidő skálán lehetséges a szén nanocső erdők előállítása, azonban ezen időtartamok eltérnek egymástól a szubsztrátok tulajdonságai miatt. Megfigyelhető a 41. ábrán, hogy az alumínium szubsztráton előállított szén nanocső erdők

magassága számottevően nagyobb, csak az 5 perc reakcióidőn szintetizált szén nanocső erdők magassága egyezik meg a titán szubsztráton előállított szén nanocső erdőkével. A legideálisabb reakcióidő az alumínium szubsztráton a 15 perc volt, míg a titán szubsztráton ez 30 perc, ezen reakcióidőkön figyelhetőek meg a legmagasabb szén nanocső erdők, valamint itt a legkimagaslóbb a szén nanocsővek rendezettsége is. Végül megállapítható, hogy a reakcióidők változtatásával bizonyos határok között lehetőség van kontrollálni a szén nanocső erdők magasságát az alumínium és titán szubsztráton.

5.3.3. A szintézisek során alkalmazott különböző szénforrások hatása a szén nanocső erdők előállításában

Ebben az esetben vizsgáltam, hogy ha különböző szénforrásokat juttatok be a rendszerbe buborékoltatásos módszerrel, akkor kikerülhető-e az etilén, mint szénforrás. Ezért szénforrásként acetont, etanolt, pálinkát, ciklohexánt, dietil-étert és etil-acetátot alkalmaztam, a szintézis paraméterek pedig megegyeztek a kísérleti részben leírtakkal. A vizsgálat célja volt, hogy ha helyettesíteni tudjuk az etilén szénforrást egyéb szénvegyületekkel, akkor ezzel is egyszerűbbé tehető a szintézis. Az irodalomban már alkalmaztak különböző szénforrásokat szén nanocső erdők előállítására a már megszokott acetilén és etilén helyett [107,108]. A mintákat titán szubsztráton állítottam elő, mivel az előző eredmények alapján ezen szubsztráton előállított szén nanocső erdőknél a rendszerben nem volt szükség vízgőzre. A mintákról SEM felvételek készültek melyek a 43. ábrán figyelhetőek meg.



43. ábra: A különböző szénforrásokkal előállított szén lerakódások SEM felvételei titán szubsztráton

	aceton	acetone - etilén	etanol	etanol - etilén
h (μm)	-	1,7 ± 0,3	-	3,9 ± 1,5
	pálinka	pálinka - etilén	ciklohexán	ciklohexán - etilén
h (μm)	-	4,6 ± 0,7	4,2 ± 0,8	4,8 ± 0,5

3. táblázat: A SEM felvételekből számolt szén nanocső erdők magassága a különböző szénforrások alkalmazása során titán szubsztráton

Az eredmények alapján megfigyelhető volt, hogy etilén jelenléte nélkül csak a ciklohexán alkalmazásakor jelent meg a szén nanocső erdő struktúra a szubsztráton, mely magassága $4,2 \pm 0,8 \mu\text{m}$ volt. Azonban a többi esetben is látható szén nanocső a szubsztrát felületén bár ezek nem rendeződtek erdő struktúrába, aminek oka lehet, hogy kevesebb szénforrás jutott a rendszerbe. Ennélfogva olyan szintéziseket is végeztem, amikor azonos áramlási sebesség mellett etilént is juttattam a rendszerbe az egyéb szénforrás mellett. Így a SEM felvételeken (43. ábra) már több esetben észlelhető volt a szén nanocső erdő struktúra a szubsztráton, aceton, etanol, pálinka, és ciklohexán jelenlétében is. Az irodalmi adatok alapján következtetni lehet, hogy a rendszerben jelen van egy nem oxigéntartalmú szénvegyület is (etilén), valamint hogy, csak kis mennyiségű oxigéntartalmú szénvegyület van a rendszerben, mely segíti az amorf szén lebomlását és aktiválja a katalizátort [109].

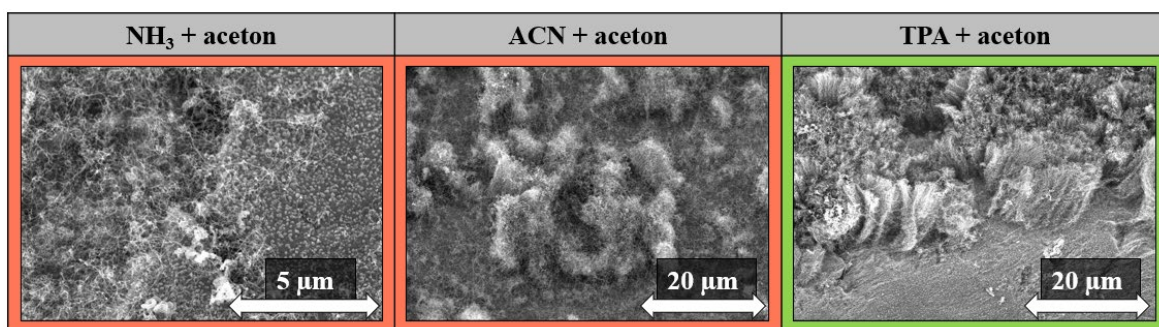
Ezen erdők magassága számottevően alacsony volt (3. táblázat), amely fontos lehet a további alkalmazásoknál. Az eredményekből elmondható, hogy a különböző szénforrások alkalmazásával lehetőség van a szubsztrát felületén szén nanocsöveket kialakítani, azonban ezek számos paramétertől függenek.

5.4. A nitrogén beépülésének hatása a szén nanocső erdőkbe különböző paraméterek vizsgálata során

A szén nanocsöveket gyakran dópolják nitrogénnel, mellyel lehetőség nyílik a kiemelkedő vezető tulajdonságaik további növelésére. A kutatás során titán szubsztráton előállított szén nanocső erdőkbe történt a nitrogén beépítése egyéb kutatási eredmények miatt, ahol is különböző hatásokat és módszerek vizsgáltam, hogy információt nyerjek, hogy ezen paraméterek miként befolyásolják a nitrogén beépülését a szén nanocsövekbe. Az irodalomban számos paraméter fontos szerepet tölt be a nitrogén tartalmú vegyületeket beépülésére a szén nanocsövekbe, melyeket már az irodalmi áttekintésben említettem. A kutatás alatt vizsgáltam a különböző nitrogén tartalmú vegyületek, a rétegépítés, a hidrogén, és a buborékolatás és injektálás módszer hatását, hogy vizsgáljam a nitrogén beépülést a szén nanocsövekbe, ezenfelül azt, miként befolyásolják a szén nanocső erdő szerkezet kialakulását.

5.4.1. A különböző nitrogén tartalmú vegyületek hatása a nitrogén beépülésére a szén nanocsövekbe és a szén nanocső erdők kialakulására

A következő szintézisekor vizsgáltam, hogy a nitrogén tartalmú vegyületek acetonnal való elegyítése, hogyan befolyásolja a nitrogén beépülését a szén nanocsövekbe. A nitrogén tartalmú vegyületeket buborékolatásos módszerrel juttattam be a rendszerbe, és vizsgáltam, hogy az aceton jelenléte elősegíti-e a nitrogén tartalmú vegyület bejuttatását a reaktorba, valamint az aceton oxidatív tulajdonsága segíti-e a szén nanocső erdő struktúra kialakulását. Az előállításakor három nitrogén tartalmú vegyületet (NH_3 -oldat, ACN, TPA) elegyítettem acetonnal, amelynek aránya 7:3 volt, az áramlási sebesség pedig $45 \text{ cm}^3/\text{perc}$. A mintákról SEM és EDX méréseket végeztünk, amelyek a 44. ábrán és a 4. táblázatban összegeztem.



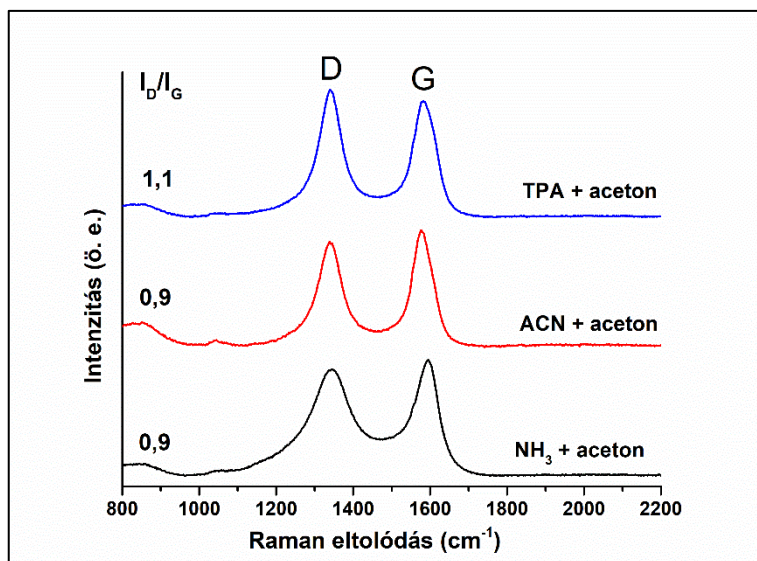
44. ábra: Különböző nitrogén tartalmú vegyületek jelenlétében titán szubsztráton előállított szén lerakódások SEM felvételei

Minták	Atom %		
	C	N	Ti
NH ₃ + acetone	32,7	0,0	67,3
ACN + acetone	64,5	0,0	35,6
TPA + acetone	70,9	0,0	29,1

4. táblázat: A különböző nitrogén tartalmú minták elemösszetétele az EDX spektrumok alapján titán szubsztráton

A SEM felvételeken megfigyelhető, hogy a különböző nitrogén tartalmú vegyületek acetonos elegye felhasználásával az NH₃ és az ACN alkalmazásakor csak szén nanocsövek alakultak ki a szubsztrát felületén. Ennek oka lehet, hogy az NH₃ hajlamos mérgezni a Co-alapú katalizátorokat [110], így befolyásolhatta a szén nanocső erdők kialakulását, míg az ACN esetében feltételezhető, hogy a molekula alacsonyabb reaktivitása miatt nem alakult ki a szubsztráton a szén nanocső erdőre jellemző struktúra. A TPA-acetone jelenlétében előállított szén nanocső erdőknél már látható volt a szén nanocső erdőre jellemző struktúra, melynek magassága $10,2 \pm 2,2 \mu\text{m}$ volt, aminek oka lehet, hogy a három nitrogén tartalmú vegyület közül a TPA-nak a legnagyobb a párolgása. Így könnyebben be tudott jutni a rendszerbe, valamint az acetone illékonyágának köszönhető, mint már az előbbiekben kifejtettem, hogy a kis mennyiségű oxigén tartalmú szerves vegyületek pozitív hatással vannak a szén nanocső erdők kialakulásában. Ezenfelül az acetone jelenléte is elősegítette a szén nanocső erdő struktúra kialakulását a TPA alkalmazása mellett, az oxidatív tulajdonságai miatt, ahol betölthette a vízgőz szerepét, melyet már az előbbiekben bemutattem. A rendszerbe bejutó acetone várhatóan elbontja az amorf szenet, és oxidálja a katalizátort, így frissítve a katalizátor szemcséket, mely hozzájárul a szén nanocső erdők növekedéséhez. Ezek után EDX méréseket végeztünk, annak érdekében, hogy információt nyerjünk arról, hogy megtörtént-e a nitrogén beépülése

a szén nanocsövekbe, melyet a 4. táblázatban foglaltam össze. Az adatok alapján feltételezhető, hogy nem történt nitrogén beépülés a szén nanocsövekbe egyik nitrogén tartalmú vegyület alkalmazásakor sem. Ami a titán szubsztrátnak tudható be, mivel a nitrogénatomok kemiszorpciója a titán felületén ismert és nemkívánatos folyamat az anyagtudományban [111,112], ami még azelőtt bekövetkezhetett, hogy a nitrogén beépülhetett volna a szén nanocsövekbe. Ezen eredmények után még információt szerettem volna nyerni a szén nanocsövek grafitosságáról, így Raman spektroszkópiás méréseket végeztünk a mintákon, melyek a 45. ábrán figyelhetők meg.

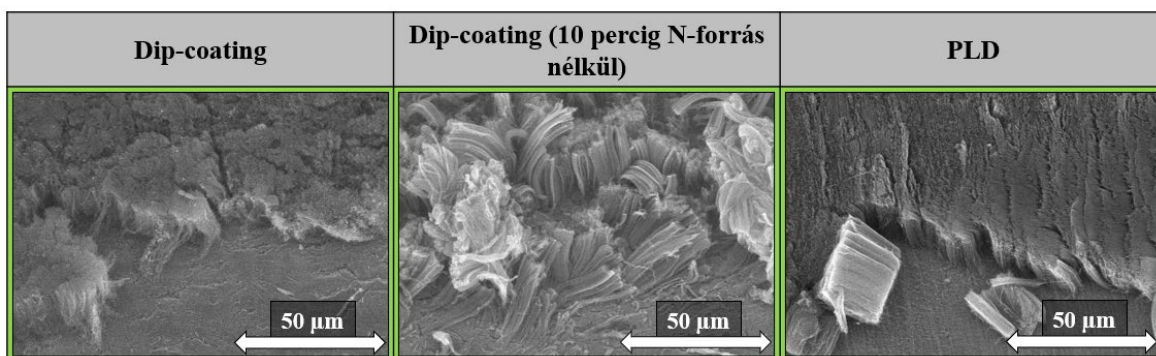


45. ábra: A különböző nitrogén tartalmú vegyületek alkalmazásakor titán szubsztráton előállított szén nanocső erdők Raman spektrumai

A Raman spektroszkópiás mérésekből elmondható, hogy a TPA-aceton alkalmazásakor az I_D/I_G arány 1,1 volt, melyből következtetni lehet a szerkezetben megjelenő hibahelyekre, ami elősegíthette volna a nitrogén beépülését a szén nanocső erdő struktúrába, azonban a titán szubsztrát jelenléte ezt gátolta. Az NH_3 és az ACN alkalmazásakor a szén nanocsövek grafitosnak mondhatók, viszont ezen esetekben nem alakult ki a szén nanocső erdőre jellemző struktúra. Az eredmények alapján a további kísérletekben a TPA-aceton keveréket használtam, mivel itt figyelhető meg csak a szén nanocső erdő struktúra, így lehetőség van további vizsgálatokra.

5.4.2. A rétegépítési módszerek hatása a nitrogén beépülésre a szén nanocső erdőkbe

A következő szintéziseknél az előző eredmények alapján, ahol vizsgáltam a különböző nitrogén tartalmú vegyületeket, megfigyelhető volt, hogy csak a TPA-aceton jelenlétében alakul ki a szubsztráton a szén nanocső erdő struktúra. Azonban ezekben az esetekben nitrogén beépülés nem volt észlelhető, ezért egy másik rétegépítési módszert alkalmaztam a vékonyréteg kialakításra, amely a PLD volt. Mint már az előbbieken bemutattam, a rétegépítési módszer és az oxid réteg jelenléte is befolyásoló tényező. Így három mintát készítettem, első alkalommal dip-coatinggal alakítottam ki a vékonyréteget. A továbbiakban, mivel a fém titán abszorbeálja a nitrogént ezért az első 10 percben nem volt jelen a nitrogén forrás annak érdekében, hogy egy vékony szénréteget hozzak létre a szubsztrát felületén, illetve ebben a periódusban elkezdődjön a szén nanocsővek növekedése. Végül pedig a szubsztrátra PLD módszerrel kialakított oxid vékonyréteg jelenlétében vizsgáltam a nitrogén beépülést. Az elkészült mintákon SEM és EDX mérést végeztünk, amelyek a 46. ábrán, valamint az 5. táblázatban figyelhetők meg.

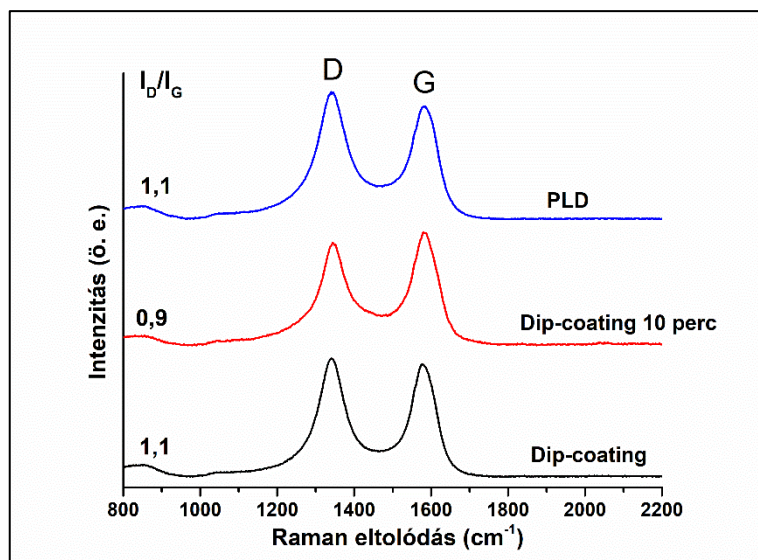


46. ábra: A nitrogén beépülésének hatása a dip-coating, dip-coating (10 percig N-forrás nélkül) és PLD rétegépítési módszerrel kialakított vékonyrétegeken titán szubsztráton előállított szén nanocső erdők SEM felvételei

Minták	h (µm)	Atom %			N/C (at%)
		C	N	Ti	
Dip-coating	18,5±1,2	78,9	0,0	21,1	0,00
Dip-coating (10 percig N-forrás nélkül)	31,3±5,0	62,1	0,83	37,1	0,01
PLD	15,7±7,8	68,6	11,6	19,8	0,17

5. táblázat: A dip-coating, dip-coating (10 percig N-forrás nélkül) és PLD módszerekkel kialakított katalizátor réteg alkalmazása során előállított szén nanocső erdők SEM felvételeiből számított magasságok (h), valamint elemösszetételük az EDX spektrumokból

A SEM felvételeken (46. ábra) megfigyelhető, hogy minden esetben kialakult a szén nanocső erdőre jellemző struktúra a szubsztráton. Azonban az is elmondható, hogy ha a rendszerben az első 10 percben nincs jelen a nitrogén tartalmú vegyület, akkor érhető el a legmagasabb szén nanocső erdő, amiből az előző eredmények alapján azt a következtetést vonhatjuk le, hogy a nitrogén gátolja a szén nanocső erdők növekedését és a magasságuk csökken. A SEM felvételekből elmondható volt még, hogy amikor a rendszerben 10 percig csak a szénforrás volt jelen és a nitrogén nem, akkor nem egy egyenletes réteggé alakult ki a szén nanocső erdő a szubsztráton, hanem szigetekben. Az EDX eredményekből (5. táblázat) feltételezhető volt, hogy amikor dip-coatinggal alakítottam ki a vékonyréteget és a szintézis teljes ideje alatt jelen volt a rendszerben a TPA-aceton keverék, a szén nanocsővekbe nem történt meg a nitrogén beépülés. Amelynek oka lehet, hogy a titán abszorbeálta a rendszerbe bejutatott összes nitrogén és nem volt lehetősége a nitrogénnek, hogy a szén nanocsővekbe kötődjenek, melyet már az előbbiekben említettem. Ezen eredmények alapján történt meg annak a vizsgálata, hogy 10 percig először csak a szénforrás legyen jelen a rendszerben, majd ez után történjen meg TPA-aceton bevezetése a reaktorba, hogy a szubsztrát felületén létrehozzunk egy egyenletes szénréteget. Azonban itt sem volt számottevően megfigyelhető nitrogén beépülés a szén nanocsővekbe, amiből következtetni lehet, hogy a katalizátor a szubsztrát felületén egy vastagabb vékonyréteget alakított ki, mint a PLD módszerénél. Ennek hatására a katalizátor részecskék összeolvadtak, így nehezebb volt a szén nanocső erdő struktúra kialakulása, amely kevésbé kedvezett a nitrogén beépülésének. Ezen eredmények után felmerült az a kérdés, hogy ha PLD módszerrel alakítunk ki katalizátor vékonyréteget, amely sokkal egyenletesebb katalizátor vékonyréteget eredményez, melyeket már az előbbiekben bemutattam, akkor van-e lehetőség a nitrogén beépülésre. Az EDX eredmények alapján feltételezhető, hogy itt már beépült a szén nanocsővekbe a nitrogén, melynek a másik oka lehet, hogy a PLD során a szubsztrát felületén jelen van egy vékony alumínium-oxid réteg. Amelynek hatására létrejöhet egy szigetelő réteg, amely nehezíti, hogy a nitrogén abszorbeálódjon a titán szubsztrátra, így lehetséges a nitrogén beépülés a szén nanocsővek szerkezetébe. Raman spektroszkópiával is megvizsgáltuk a mintákat, hogy információt kapjunk, hogy a nitrogén beépülés hogyan befolyásolta a szén nanocső erdők grafitosságát.



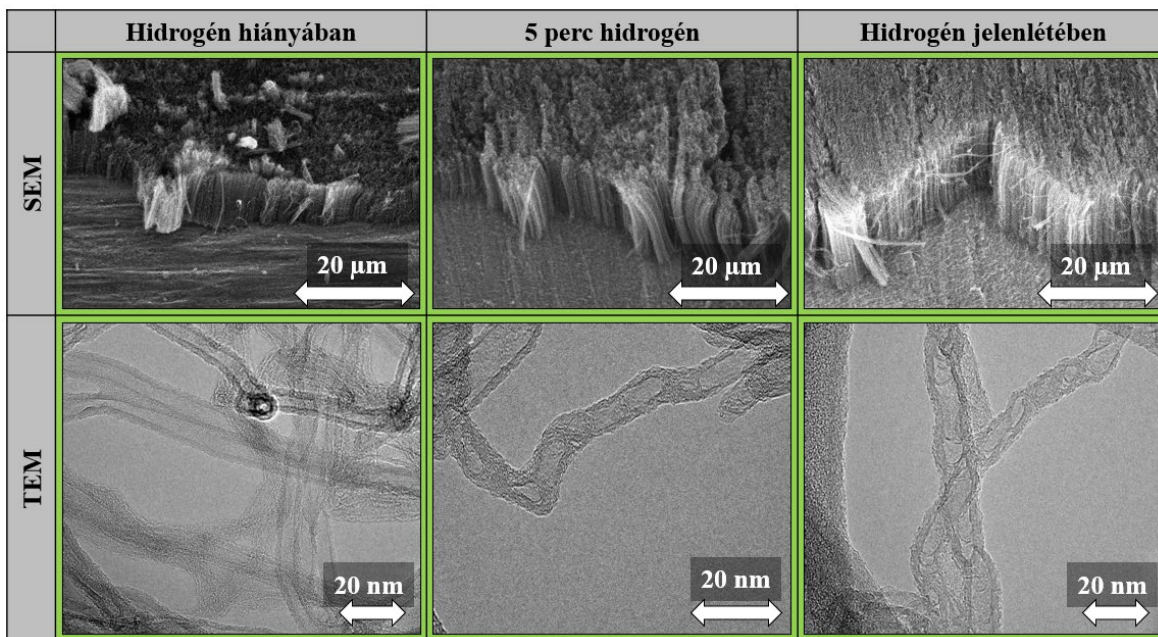
47. ábra: A különböző rétegépítési módszerekkel kialakított katalizátor réteg alkalmazása során titán szubsztráton előállított szén nanocső erdők Raman spektrumai

A Raman spektrumokból számolt I_D/I_G arányok alapján (47. ábra) a minták számos hibahelyet tartalmaztak, azonban még ez sem segítette a nitrogén beépülését a szén nanocsővekbe a dip-coating rétegépítési módszer alkalmazásakor. A PLD rétegépítéssel kialakított minta Raman spektrumából is számos hibahelyet figyelhetünk meg, aminek oka lehet az EDX mérésekből kapott eredmény alapján, hogy megtörtént a nitrogén beépülés, aminek hatására csökkent a szén nanocső erdők grafitossága. Az eredmények alapján megállapítható, hogy a PLD rétegépítéssel kialakított vékonyréteg alkalmazásakor lehetőség van a nitrogén beépülésre a szén nanocsővekbe, ezért a további szintézisek ezen módszer alkalmazásával történtek.

5.4.3. A hidrogén hatása a nitrogén beépülésre a szén nanocső erdőkbe

Ezekben a szintézisekben vizsgáltam, hogy a hidrogén jelenléte, illetve a hidrogénmentes környezet hogyan befolyásolja a szén nanocső erdő struktúra kiépülését, és a nitrogén beépülését a szén nanocsővekbe. Mivel a hidrogén a rendszerben gátolhatja a nitrogén beépülést a szén nanocsővekbe, ugyanakkor a hidrogén redukálja a katalizátor szemcséket, amely a szén nanocső erdő előállításában fontos szerepet tölt be, ezért fontos ezt a paramétert vizsgálni. Az előző eredmények alapján a szubsztrátra a vékonyréteget PLD-vel alakítottuk ki. A nitrogén forrás pedig TPA-aceton elegye volt, a rendszerbe a nitrogén tartalmú vegyületet buborékoltatásos módszerrel juttattam be. Három esetet vizsgáltam: első alkalommal a hidrogén a szintézis ideje alatt végig jelen volt a rendszerben, második esetben 5 percig, amíg redukálja a katalizátort, végül, amikor

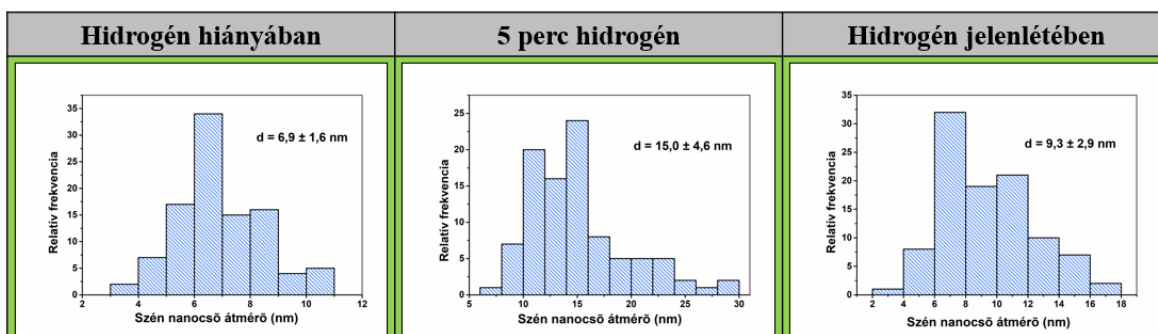
teljesen ki volt zárva a reaktorból. A mintákról készült SEM felvételeket a 48. ábra mutatja, az EDX méréseket pedig a 6. táblázatban foglaltam össze.



48. ábra: A hidrogén hiányában, 5 perc hidrogén gázáramban és teljes hidrogénáram jelenlétében titán szubsztráton szintetizált szén nanocső erdők SEM és TEM felvételei

Minták	h (µm)	Atom %			N/C (at%)
		C	N	Ti	
øH ₂	11,3 ± 1,3	75,2	3,4	21,4	0,05
5 perc H ₂	17,1 ± 1,4	56,8	17,4	25,8	0,31
H ₂	15,7 ± 7,8	68,6	11,6	19,8	0,17

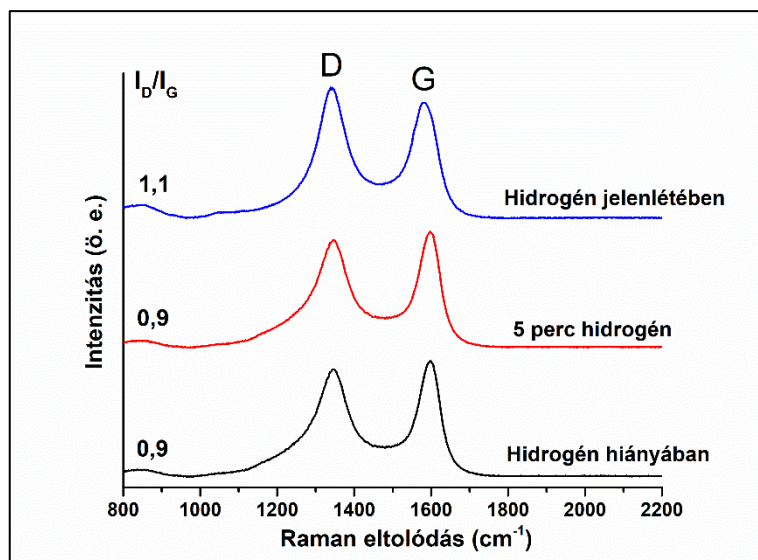
6. táblázat: A hidrogén hatásának vizsgálata során titán szubsztráton előállított szén nanocső erdők SEM felvételekből számított magassága (h), valamint elemösszetétele az EDX spektrumokból



49. ábra: A hidrogén hiányában, 5 perc hidrogén gázáramban és a hidrogén jelenlétében titán szubsztráton előállított szén nanocsővek átmérőjének hisztogramja

A SEM felvételeken (48. ábra) megfigyelhető, hogy mind a három esetben kialakult a szén nanocső erdő struktúra, feltehetően a PLD által kialakított vékony

katalizátorrétegnek köszönhetően, amelyben az alumínium-oxid réteg erős kölcsönhatást alakított ki a katalizátorral, mely az előző eredményeknél is megfigyelhető volt. Hidrogén hiányában a szén nanocső erdő szerkezete kevésbé orientált, az 5 perces, és hidrogén jelenlétében előállított mintákhoz viszonyítva. A hidrogén hiánya hatással van a szén nanocső erdők magasságára és szerkezetére, azonban, ha csak a redukciós fázisban, és a szintézis teljes ideje alatt van jelen a hidrogén a rendszerben, akkor közel azonos magasság és szerkezet figyelhető meg a SEM képeken. Ezen eredmények alapján arra lehet következtetni, hogy a redukciós lépés fontos szerepet játszik a szintézisekben a szén nanocső erdők előállításában. A szén nanocsővekben a nitrogén jelenlétét EDX mérésekkel kívántam bizonyítani, mely eredményeket a 6. táblázatban foglaltam össze. Az eredmények alapján feltételezhető, hogy az 5 perces hidrogén jelenlétében épült be a legtöbb nitrogén a szén nanocsővekben és az átlagos magasság is ebben a mintában a legnagyobb. Oka lehet, hogy ebben az esetben a hidrogén csak a redukciós lépésben volt jelen, amikor a TPA még nem. Ezért a hidrogén nem fejthette ki gátló hatását, így nagyobb mennyiségű nitrogén volt képes beépülni a szén nanocsővekbe. A hidrogén hiányában a nitrogéntartalom csak kis mennyiségben volt jelen a szén nanocsővekben, amiből következtetni lehet, hogy a hidrogén hiányában nem történt meg a katalizátor szemcsék redukciója, így a szén nanocső erdő struktúra kialakulása hosszabb időtartamot igényelt, és a nitrogén is kevésbé tudott beépülni a szén nanocsővekbe. A hidrogén jelenlétében a nitrogén beépülés a 5 perces hidrogén jelenlétéhez képest alacsonyabb, mivel a rendszerben jelenlévő hidrogén gátolta a nitrogén beépülést a szén nanocsővekbe [113]. A legnagyobb szén nanocső (49. ábra) átmérőket 5 perces hidrogén jelenlét mellett észleltem, ami a beépített nitrogén nagyobb mennyiségéből is adódhat [114]. A mintákat Raman-spektroszkópiás vizsgálatoknak is alávetettük, amelynek eredményei az 50. ábrán figyelhetők meg.



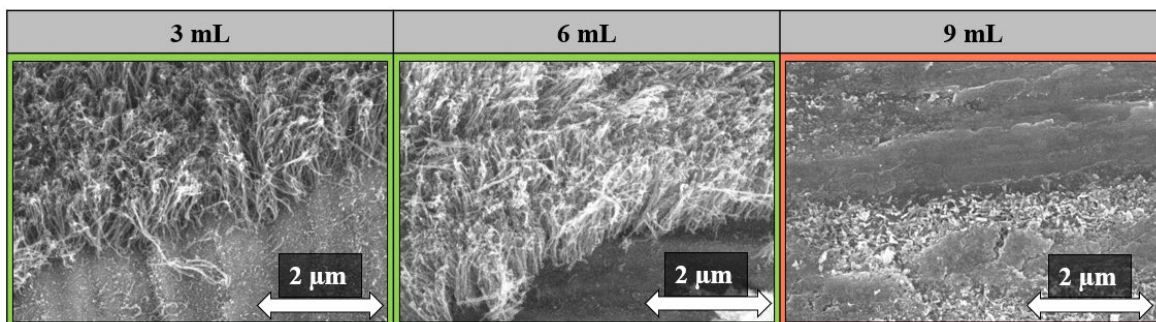
50. ábra: A hidrogén hiányában, 5 perc hidrogén gázáramban és a hidrogén jelenlétében titán szubsztráton előállított szén nanocső erdők Raman spektrumai

A Raman mérésekből (50. ábra) elmondható, hogy a szén nanocső erdőkben számos hibahely található, mind három mintában közel azonos I_D/I_G arány figyelhető meg, ami a nitrogén szerkezetbe történő beépüléséből és/vagy a hidrogén hatásából származhatnak. Ezen eredmények alapján arra lehet következtetni, hogy hidrogén nélkül is lehetséges a szén nanocső erdők előállítása, és a legnagyobb nitrogén beépülés az 5 perces hidrogén jelenléténél észlelhető.

5.4.4. A változó mennyiségű TPA injektálásnak hatása a nitrogén beépülésre a szén nanocső erdőkbe

A következő kísérletekben a szintéziseknél a nitrogén tartamú vegyület bejuttatására egy másik módszert alkalmaztam, amely az injektálás volt. Annak érdekében, hogy összehasonlításként megvizsgáljam, hogy ezzel a módszerrel lehetőség van-e a nitrogén tartalmú vegyületet könnyebben bejuttatni a rendszerbe, és hogy ez milyen módon befolyásolja a szén nanocső erdők szerkezetét és a nitrogén beépülését a szén nanocsővekbe. Az irodalomban gyakran alkalmazzák az injektálás módszert, mivel ezzel a módszerrel lehetőség van nagy koncentrációban bejuttatni a folyadék halmazállapotú nitrogén tartalmú vegyületeket a reaktorba [48]. Az adott kísérlet sorozatban információt szerettem volna nyerni még arról is, hogy a különböző mennyiségű TPA milyen hatással van a szén nanocső erdők szerkezetére, és a struktúra kialakulására, ennek érdekében 3, 6 és 9 mL TPA-t juttattam a rendszerbe a szintézisek során. A szintéziseket már az előbbieken ismertetett eredmények alapján titán szubsztráton végeztem hidrogénmentes környezetben, valamint előző kísérleti eredmények alapján tiszta TPA-val. A mintákról

készült SEM felvételek az 51. ábrán láthatók, valamint az EDX méréseket a 7. táblázat foglalja össze.



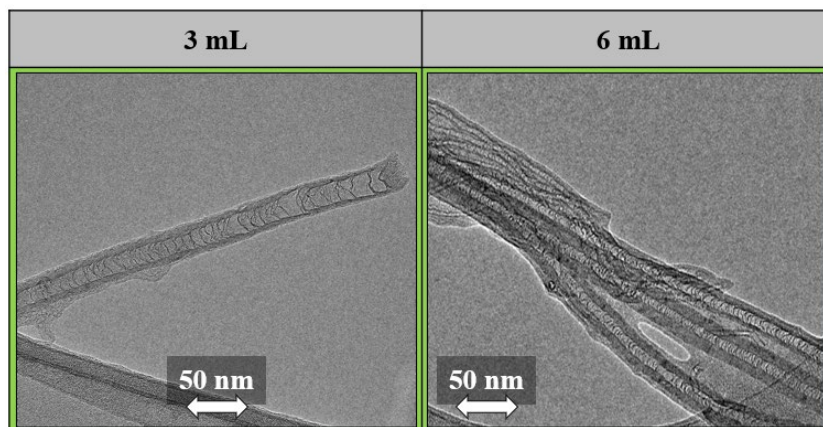
51. ábra: A különböző mennyiségű TPA injektálásakor titán szubsztráton szintetizált szén nanocső erdők SEM felvételei

Minták	h (μm)	Atom %			N/C (at%)
		C	N	Ti	
3 mL	1,4 ± 0,1	11,3	40,5	48,3	3,60
6 mL	1,6 ± 0,3	13,4	34,7	51,9	2,59
9 mL	-	9,3	38,1	52,6	4,10

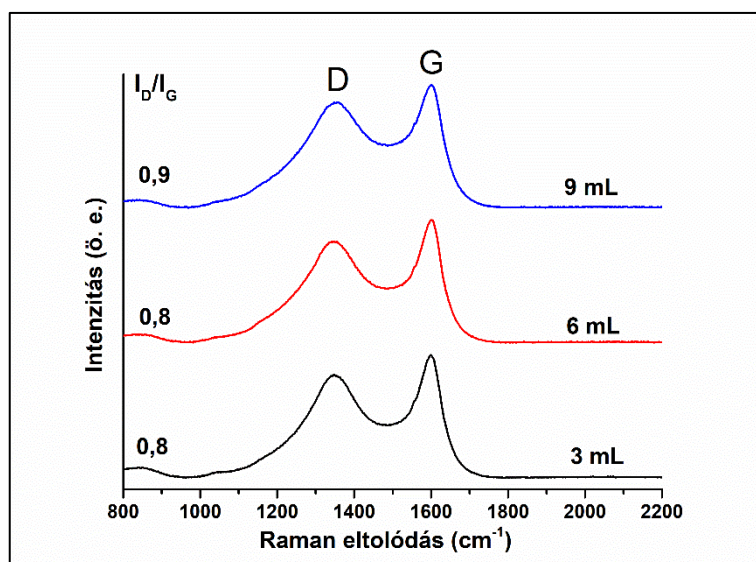
7. táblázat: A különböző mennyiségű TPA injektálásakor titán szubsztráton szintetizált szén nanocső erdők SEM felvételekből számított magasságaik (h), és atomösszetételük az EDX spektrumokból

A SEM felvételekből (51. ábra) elmondható, hogy a 3 mL és 6 mL TPA alkalmazásakor a szubsztrát felületén megfigyelhető a szén nanocső erdőre jellemző struktúra, melyek magassága nagyon kicsi, mindössze csak 1,5 μm volt a fentebb előállított szén nanocső erdökhöz viszonyítva, ami az irodalmi adatokkal összevetve nagyon alacsony szén nanocső erdőnek számít. A technológiai alkalmazhatóság miatt egyre fontosabbá vált, hogy minél alacsonyabb szén nanocső erdőket állítsanak elő [115–117], annak érdekében, hogy könnyebben lehessen alkalmazni például napkollektorokban [118]. A 9 mL TPA betáplálásakor a szubsztrát felületén nem jelent meg a szén nanocső erdőre jellemző struktúra, amiből következtetni lehet, hogy a túl nagy mennyiségben betáplált TPA túlterhelte a katalizátor szemcséket így a szén nanocső erdőknek nem volt lehetőségük kialakulni a szubsztráton. A 7. táblázatban bemutatott EDX mérések eredményeiből feltételezhető, hogy a TPA injektálása célravezetőbb a nitrogén beépüléséhez a szén nanocsővekbe, mint a buborékoltatásos módszer, és a nitrogén beépülés a 3 mL és 6 mL TPA betáplálás során közel azonos volt. Ezen eredmények után TEM méréseket végeztem, annak érdekében, hogy információt kapjak, hogy a nitrogén

jelenlétében megjelent-e a szén nanocsőekben a bambusz szerkezet, mely jellemző lehet a N-dópolt szén nanocsőekre.



52. ábra: A különböző mennyiségű TPA injektáláskor titán szubsztráton szintetizált szén nanocső (erdők) TEM felvételei



53. ábra: A különböző mennyiségű TPA injektáláskor titán szubsztráton szintetizált szén nanocső erdők Raman spektrumai

A TEM felvételeken (52. ábra), mindkét mintán megfigyelhető a bambuszszerű szerkezet, amiből következtetni lehet, hogy a nitrogén beépült a szerkezetbe, mert ez az ismert struktúra csak ebben az esetben észlelhető irodalmi adatok alapján [119]. Az EDX mérési eredményekből itt detektálható a legnagyobb nitrogén beépülés, ha figyelembe vesszük az eddig ismertetett eredményeket, amelyet a TEM felvételek is alátámasztanak a struktúra megváltozásával. A Raman-spektrumokból (53. ábra) megállapítható, hogy az előállított szén nanocső erdők kiemelkedő grafitos tulajdonságokat sugallanak, ami valószínűleg a szintéziseknél alkalmazott magas hőmérséklet eredménye lehet. Az EDX eredmények bizonytalansága miatt további bizonyítékot szeretünk volna kapni, hogy a

nitrogén valóban beépült-e és milyen formában a szén nanocsövekbe, ennek érdekében XPS mérést végeztek számunkra az egyetem egy másik kutatócsoportjában, mely méréseket a 8. és 9. táblázatban foglaltam össze.

Atom %							
	sp ² C	C-C	C-N	C-O	C=O	O-C=O	π - π^*
3 mL	68,88	16,19	1,76	5,58	1,69	3,28	2,63
6 mL	76,27	14,1	2,68	1,86	0,51	1,7	2,88
9 mL	75,86	14,17	2,51	3,23	0,95	0,86	2,42

8. táblázat: A különböző mennyiségű TPA injektálásakor titán szubsztráton szintetizált szén nanocső erdők elemösszetétele az XPS spektrumokból

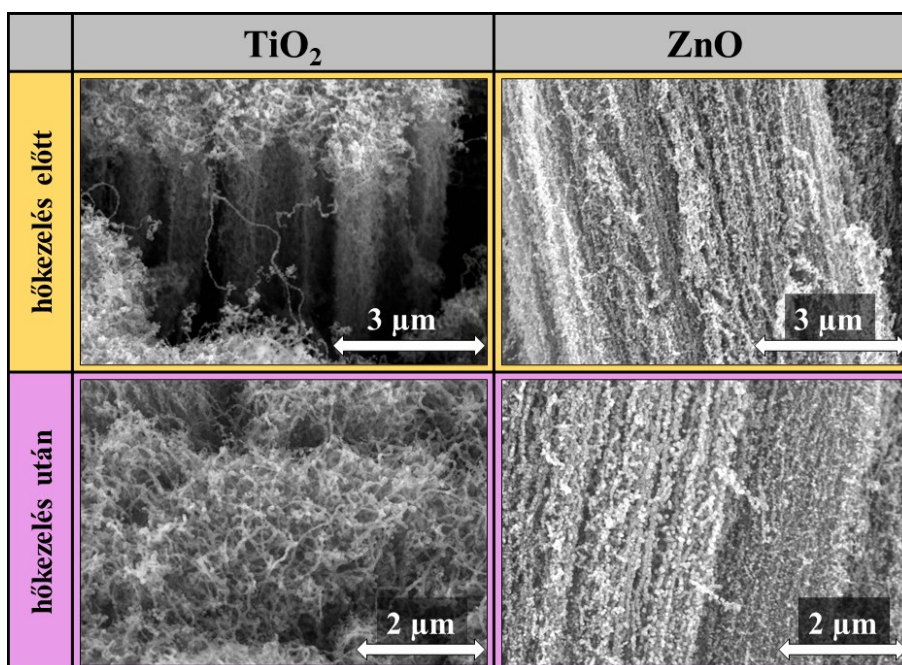
Atom %				
	C=N-C (Piridin)	C-NH-C (Pirrol)	C=(NH ⁺)-C (Grafitos)	NO _x (Oxidált)
3 mL	21,65	4,26	70,8	3,29
6 mL	17,06	18,55	44,19	20,19
9 mL	20,08	15,14	47,15	17,62

9. táblázat: A különböző mennyiségű TPA injektálásakor titán szubsztráton szintetizált szén nanocső erdők N atomos százalékos relatív elemösszetétele az XPS spektrumokból

Az XPS eredményekből (8. táblázat) megállapítható, hogy a nitrogén beépült a szén nanocsövekbe és a legnagyobb nitrogén beépülés a 6 mL TPA betáplálásnál figyelhető meg, aminek oka lehet, hogy ebben az esetben több TPA jutott be a rendszerbe. Ezenfelül itt észlelhető a legmagasabb szén nanocső erdő is, amely hatással lehetett a nitrogén beépülésre, mivel nagyobb felület áll rendelkezésre a nitrogénnek a beépülésre, így növekedhetett a nitrogén mennyisége a szén nanocsövekben. A nitrogén beépítése során a legnagyobb mennyiségben a nitrogén grafitos nitrogénként épült be (9. táblázat), amely befolyásolhatta a szén nanocső erdők grafitos tulajdonságait, mely a Raman méréseknél is észlelhető volt. Így alátámasztható, hogy valóban megtörtént a nitrogén beépülés a szén nanocsövekbe és kijelenthető, hogy az injektációs módszerrel könnyebben lehet a nitrogént beépíteni a szén nanocsövekbe, mint a buborékoltatásos eljárással.

5.5. A szén nanocső erdők különböző oxidokkal való kompozit képzése

A szén nanocső erdők fém-oxidokkal való kompozit képzése nehézségekbe ütközhet, mivel a szén nanocső erdőket ugyan körülbelül 95% levegő teszi ki, a szén nanocsövek közötti térrész a hidrofób sajátságok miatt nehezen hozzáférhető, így nehéz a szén nanocső erdők szerkezetébe bejuttatni a fém-oxid prekursorokat. Az irodalmi adatok alapján az egyik alkalmas módszer az ALD, amellyel lehetőség van nem csak a külső falon kialakítani kompozitokat, hanem a szén nanocső erdők belső részét felépítő szén nanocsöveken is. A kísérletek során ZnO-t, és TiO₂-ot vittünk kompozitba a szén nanocső erdőkkel ALD technikával. A mintákat közvetlenül a lerakódás után vizsgáltam, majd mind a ZnO, mind a TiO₂ bevonattal ellátott szén nanocső erdőket hőkezelttem, hogy megfigyeljem a félvezető oxidok kristályszerkezetének változását. A hőkezelés alatt inert atmoszférát alkalmaztam, mivel a szén nanocsövek oxigén atmoszférában 400°C felett elégnek. Ezért a hőkezelést egy csökemencében 4 órán át, 400°C-on, argon atmoszférában végeztem. Az ALD módszerrel a fém-oxidok leválasztása alumínium szubsztráton történt, melyre a szén nanocső erdőket az előző eredmények alapján megállapított legideálisabb paraméterekkel, költséghatékonyan állítottam elő. Az elkészült mintákról először SEM felvételek készültek, hogy információt nyerjünk a szén nanocső erdők struktúrájának esetleges változásáról, és a fém-oxidok jelenlétéről, melyek az 54. ábrán figyelhetők meg.



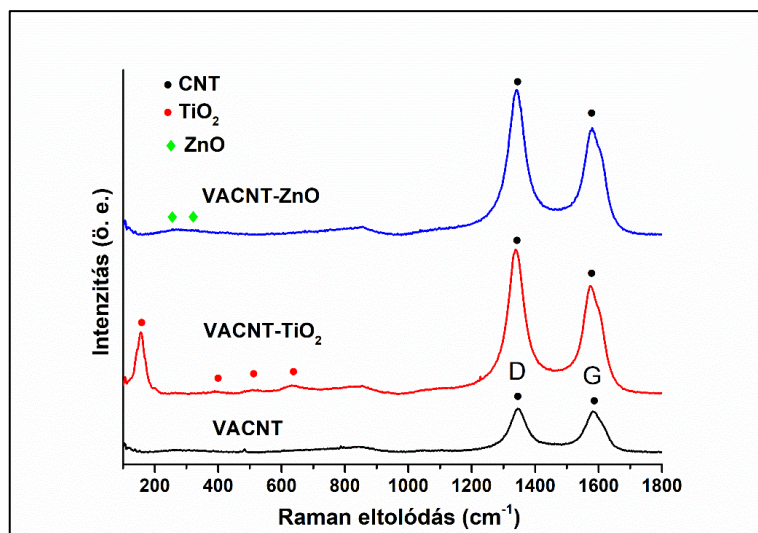
54. ábra: A TiO₂ és a ZnO bevonatú szén nanocső erdők SEM felvételei a hőkezelés előtt és után alumínium szubsztráton

A SEM mérésekből megfigyelhető, hogy mindkét fém-oxid lerakódása sikeres volt. Az 54. ábrán látható, hogy a szén nanocsöveket nanoméretű részecskék díszítették a szén nanocső erdők teljes részében. A SEM felvételeket elemezve megállapítottuk, hogy a szén nanocső erdők megtartották a rájuk jellemző struktúrájukat, valamint a TiO₂ és a ZnO pedig a szén nanocsövek felületén helyezkedtek el. A SEM felvételeken nem volt észlelhető változás a hőkezelt és hőkezeletlen minták között. Ezért a mintákat EDX módszerrel is megvizsgáltuk.

Minták	hőkezelés	Atom %						
		C	O	Fe	Co	Ti	Cl	Zn
CNT	előtt	97,7	2,3	-	-	-	-	-
	után	97,7	2,3	-	-	-	-	-
TiO ₂ /CNT	előtt	51,3	35,5	0,1	0,1	12,9	0,1	-
	után	23,1	61,6	0,0	0,0	13,8	1,5	-
ZnO/CNT	előtt	61,7	19,3	0,1	0,0	-	-	18,9
	után	16,5	59,9	0,0	0,0	-	-	23,6

10. táblázat: A minták atomösszetétele az EDX spektrumokból (hőkezelés előtt és után)

A minták atomszázalékos összetételét a 10. táblázat mutatja be. Míg az eredeti szén nanocső erdő csaknem tiszta szénből áll, addig az összetett minták további elemeket is tartalmaztak. A fém-oxidok (TiO₂ és ZnO) mellett bizonyos mintákban vas, kobalt és klór nyomai is megtalálhatóak voltak. Az előző két elem a szén nanocsövek növesztésének katalizátorából származik, míg a TiO₂/CNT esetében a klór az ALD során alkalmazott TiCl₄ prekursor maradéka. Az EDX eredmények alapján több ZnO lerakódás történt a szén nanocsöveken, mint TiO₂. Ezenfelül megfigyelhető, hogy a szénnek a fém-oxidokhoz viszonyított relatív mennyisége (az alumínium hordozó kivételével) hőkezelés után szignifikánsan alacsonyabbá vált, ami a TiO₂ kristályosodásának tudható be. Noha, mint már említésre került, a hőkezelést oxigénmentes körülmények között hajtottam végre, azonban továbbra is jelentős a szénhiány a Zn- és a Ti-tartalomhoz viszonyítva. Ezen eredmények után Raman spektroszkópiás méréseket is végeztünk, melynek eredménye az 55. ábrán látható.



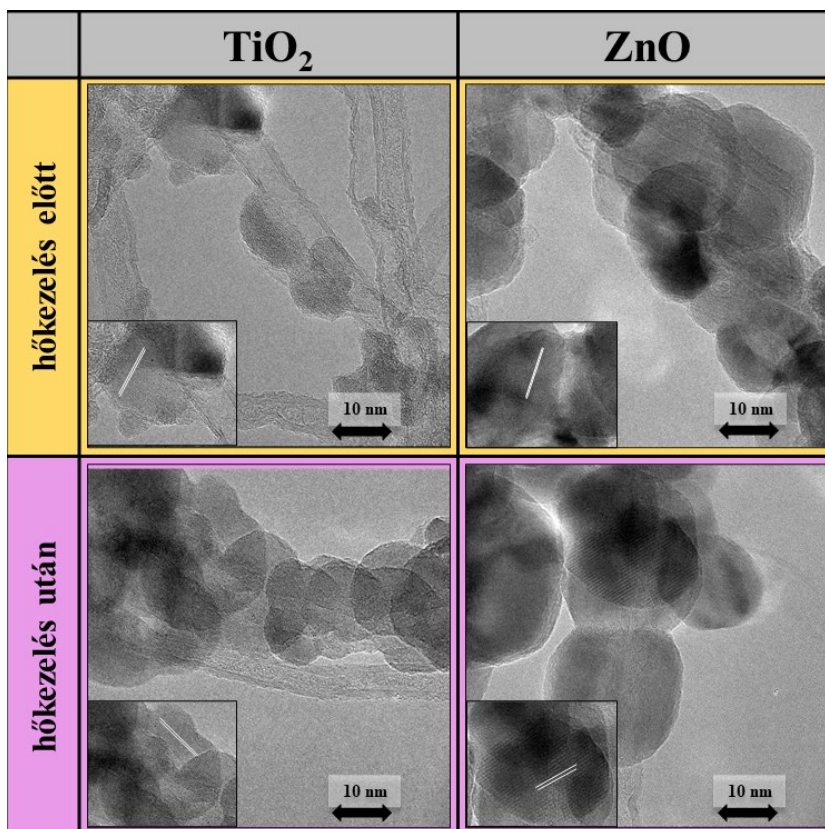
55. ábra: A TiO₂ és a ZnO bevonatú CNT erdők Raman spektrumai alumínium szubsztráton

Minták	I _D /I _G	
Hőkezelés	előtt	után
CNT erdő	1,26	1,26
TiO ₂ /CNT erdő	1,40	1,29
ZnO/CNT erdő	1,57	1,08

11. táblázat: A Raman spektrumokból számolt I_D/I_G arányok

A Raman spektrumon (55. ábra) megfigyelhető a szén nanocsövekre jellemző D (~ 1340 cm⁻¹) és G (~ 1580 cm⁻¹) sávok, amelyek a szén nanocsövekből származnak. Az anatóz jellegzetes csúcsa a TiO₂/CNT spektrumán látható 141, 400, 516 és 637 cm⁻¹-nél [120]. A ZnO/CNT Raman-spektrumán csak a ZnO két kicsi csúcsa látható: 380 és 438 cm⁻¹-nél [121]. A szén nanocsövek D/G csúcsaiból számolható az I_D/I_G arány, amely információt nyújt a szén nanocsövek grafitos tulajdonságáról (11. táblázat). Az eredmények alapján a D és G csúcsok intenzitásainak aránya megváltozott a fém-oxidok lerakódása során (11. táblázat), ami alapján következtethetünk, hogy kémiai kötések alakultak ki a Ti/Zn-oxidok és a szén nanocsövek között [122,123]. Korábban már bebizonyosodott, hogy összefüggés van a fém-oxid részecskék a szén nanocső felületekhez való kötődése és a szén nanocsövek az erdőben lévő hibahelyek sűrűsége között [124]. Meglepő módon a hőkezelt kompozit minták alacsonyabb az I_D/I_G aránnyal rendelkeztek, tehát kevesebb hibahelyet tartalmaztak. Például a ZnO/CNT mintában az I_D/I_G arány 1,08 volt, ez az arány még kimagaslóbb, mint az oxid hiányában előállított szén nanocső erdőké, csak néhány hibahelyre utal a szén nanocsövekben. Annak ellenére, hogy a hőkezelés során inert atmoszférát alkalmaztam, a mintában lévő oxigén oxidálhatja az amorf szenet és a szén nanocsövek külső rétegeit (amelyek mindig több hiba helyet tartalmaznak), ami a

megnövekedett grafitizációs értékeket eredményezett. Ez a megállapítás összhangban áll az EDX eredményekkel. Ezek után TEM méréseket végeztem a mintákon, amelyek szintén megerősítették, hogy a fém-oxidokat sikeresen rögzítettük a szén nanocső erdőt alkotó szén nanocsövek felületére. Ezen mérések információt szolgáltattak mind a szén nanocsövek, mind a fém-oxidok minőségéről.



56. ábra: A TiO₂ és a ZnO bevonatú szén nanocső erdők TEM felvételei a hőkezelés előtt és után alumínium szubsztráton

A minták TEM felvételei (56. ábra) alapján arra lehet következtetni, hogy a fém-oxidok valóban befedik a szén nanocsövek felületét mind a TiO₂/CNT, mind a ZnO/CNT kompozitok alkalmazásakor. A HRTEM felvételek azt is bizonyítják, hogy a szén nanocsövekben a falak száma átlagosan 4-5 volt, átmérőjük pedig 5-6 nm között változott, míg a TiO₂ és a ZnO részecskék átmérője átlagosan 25 és 30 nm volt.

A ZnO/CNT kompozitban egyenletesebb borítottság figyelhető meg, összehasonlítva a TiO₂/CNT-vel a hőkezelés után, de mindkét fém-oxid észrevehető dekorációt adott a szén nanocső erdőkben. A HRTEM képekből a rács távolságot kiszámítottam a fém-oxidokra is, amelyből megállapítható, hogy a rácsok közötti távolság a hőkezelés után egyik esetben sem változott, így a kristályfázisok nem változtak jelentősen a hőkezelés hatására. A 0,37 nm rácsok közötti távolság érték megfelel a

TiO₂/CNT mintában szereplő anatóz kristály módosulatban a (001) kristálylapok távolságának. A ZnO/CNT kompozitban, ahol a hőkezelés előtt a rács távolság 0,28 nm volt a ZnO-nál, azonban a hőkezelés után a rács távolság 0,32 nm volt a HRTEM kép alapján. Az irodalmi adatok megerősítették, hogy mindkét érték a normál wurtzit hexagonális szerkezetű ZnO részecske különböző kristálylapjaihoz ((0001) és (0110)) tartozik [125,126].

6. Összefoglalás

A doktori kutatás során célom volt, hogy szén nanocső erdőket állítsak elő titán és alumínium szubsztráton CCVD eljárással, továbbá, hogy vizsgáljam a különböző rétegépítési módszerek (dip-coating, PLD) hogyan befolyásolják a szén nanocső erdők növekedését különböző katalizátor arányok és koncentrációk jelenlétében. Ezenfelül vizsgáltam a CCVD alatt alkalmazott paraméterek hatását a szén nanocső erdők növekedésére. A kísérletek alatt még vizsgáltam, hogy a nitrogénnel való dópolás hogyan befolyásolja a szén nanocső erdők növekedését az előző paraméterek estén a legkiválóbb mintákon, hogy információt nyerjünk a nitrogén beépülésről. Valamint, hogy szén nanocső erdőket vigyünk kompozitba különböző fém-oxidokkal ALD módszerrel, hogy információt nyerjünk a szén nanocső erdőket felépítő szén nanocsőveket lehetséges-e dekorálni.

Az eredmények alapján mindkét vezető szubsztráton lehetséges volt szén nanocső erdők előállítása. Megfigyelhető volt, hogy az alumínium, és a titán szubsztráton is a Fe:Co = 2:3 arány alkalmazásakor érhető elő a legstrukturáltabb szén nanocső erdők, ezenfelül a katalizátor tintában szükséges mindkét katalizátor fém jelenléte. Elmondható, még hogy a különböző katalizátor tinta koncentrációk használatakor mindkét szubsztráton a 0,11 M koncentráción volt megfigyelhető a legmagasabb szén nanocső erdő. Az alumínium szubsztrát esetében a ciklikus voltammetriás mérések alapján megállapítható volt, hogy a szubsztrát és a szén nanocső erdők között elektromos kapcsolat van jelen, és a legnagyobb töltéskapacitás a 0,11 M koncentráción alakul ki.

Az eredmények alapján mindkét rétegépítési módszerrel lehetséges volt szén nanocső erdők előállítása a vezető szubsztrátokon. Elmondható még, hogy a dip-coating rétegépítés vizsgálatakor a szubsztrát hőkezelése nélkül is lehetőség van a szén nanocső erdők kialakítására, így a szén nanocső erdőket direkt a szubsztráton tudjuk előállítani, így egyszerűsítve a szintéziseket. Ezenfelül megállapítható, hogy ebben az esetben a TEM mérések alapján a szintézis során nem csak gyökernövekedés, hanem csúcs növekedés is megfigyelhető, valamint az alumínium-oxid jelenléte befolyásolja a szén nanocső erdők magasságát. Megállapítható volt még, hogy a PLD módszer alkalmazása során a szén nanocső erdők magassága számottevően magasabb volt, mint a dip-coating módszer alkalmazása során, amikor a szubsztrát felületén jelen volt az alumínium-oxid hordozó réteg. Azonban azokban az esetekben, amikor nem volt jelen az alumínium-oxid hordozó réteg a szén nanocső erdők magassága számottevően alacsonyabb volt, azonban így lehetőség volt ebben az esetben is direkt a szubsztráton szén nanocső erdőket előállítani.

Illetve, hogy a vízgőz fontos szerepet tölt be a szén nanocső erdők magasságának kialakításában.

A CCVD szintéziskor alkalmazott paramétereknél megállapítható volt, hogy mindkét szubsztráton a vízgőz fontos szerepet töltött be a szén nanocső erdők kialakulásában. Az alumínium szubsztráton a legideálisabb vízgőz áramlási sebesség 30 cm³/perc volt, ezzel a paraméterrel érhető el a legmagasabb szén nanocső erdő. A titán szubsztráton a vízgőz jelenléte nélkül is lehetséges a szén nanocső erdő szerkezet elérése, azonban ezek magassága nem közelíti meg az alumínium szubsztráton előállított szén nanocső erdők magasságát, viszont a vízgőz hiányában lehetőség van a szintézisek egyszerűsítésére. A reakcióidő vizsgálatok elmondható volt, hogy a két szubsztráton eltérő az ideális reakcióidő, míg az alumínium szubsztrát esetében ez 15 perc, addig a titán szubsztrát alkalmazásakor 30 perc volt, de lehetséges alacsonyabb reakcióidőn is előállítani a szén nanocső erdőket, bár így magasságuk csökken. Míg a különböző szénforrások vizsgálatok kijelenthető volt, hogy a ciklohexán jelenlétében lehetséges a szén nanocső erdő kialakítása a szubsztráton, mindazonáltal a többi szénforrás felhasználásakor csak etilén gázáram mellett érhető el, így ezen paraméter alkalmazásával lehetőség van környezetbarátabbá tenni a szintéziseket.

A kutatás alatt vizsgáltam még a nitrogén beépülést a szén nanocsővekbe különböző nitrogén tartalmú vegyületekkel, melyeket buborékoltatásos módszerrel juttattam be a rendszerben, és az eredmények alapján megállapítható volt, hogy csak a TPA-aceton keverék használatakor jelent meg a szén nanocső erdő struktúra, de nitrogén beépülés nem volt észlelhető. Ezen eredmények után vizsgáltam, hogy különböző rétegépítési módszerek alkalmazásával, lehetőség van-e a nitrogént beépíteni a szén nanocsővekbe, ahol is megfigyelhető volt, hogy a PLD rétegépítési módszerrel lehetőség volt a nitrogén beépítésére a szén nanocsővekbe az EDX mérések alapján. Vizsgáltam még, hogy a hidrogén milyen hatással van a nitrogén beépülésére a szén nanocsővekbe, ahol is, ha 5 percig jelen van a hidrogén a rendszerben, míg redukálja katalizátor szemcséket, akkor van lehetőség a legmagasabb szén nanocső erdőket elérni, valamint ebben az esetben a legnagyobb a nitrogén beépülés is. Végül vizsgáltam, hogy ha az injektálás módszerrel juttatom be a különböző mennyiségű TPA-t a rendszerbe, akkor megállapítható volt, hogy az injektálás eredményesebb a nitrogén bejuttatására a rendszerbe, mint a buborékoltatásos módszer. Ezenfelül a SEM felvételek alapján a szén nanocső erdők magassága látványos csökkenést mutatott, illetve a TEM felvételeken

észlelhető volt a szén nanocsövekbe a nitrogén beépülésre jellemző bambusz struktúra is, amely bizonyította, hogy a nitrogén valóban beépült a szén nanocsövekbe.

Ezenfelül az eredmények alapján elmondható, hogy sikeresen állítottunk elő TiO_2/CNT és ZnO/CNT kompozitokat, melyek nem csak a szén nanocső erdők külső felületén figyelhetőek meg, hanem a TEM mérések alapján a szén nanocső erdők belső részét felépítő szén nanocsöveken is, melyeket a Raman mérésekkel is bizonyítottuk.

Összefoglalva elmondható, hogy mindkét szubsztrát alkalmazásával, és mindkét rétegépítési módszerrel sikeresen állítottam elő szén nanocső erdőket, illetve, hogy a különböző paraméterekkel lehetséges a szén nanocső erdők magasságának kontrollálása a szintézis során. Ezen felül, megállapítható, hogy a különböző tényezők hatással vannak a nitrogén beépülésre a szén nanocsövekbe, amellyel lehetőség nyílt, hogy várhatóan növeljük a szén nanocsövek kiemelkedő vezető tulajdonságait. Végül elmondható, hogy egy költséghatékony rétegépítési módszerrel előállított szén nanocső erdőket lehetséges fém-oxidokkal dekorálni a szén nanocső erdők egész felületét, amely a szenzorikai felhasználásban fontos szerepet tölthet majd be a jövőben.

7. Angol nyelvű összefoglaló

In the PhD research I investigated the preparation of carbon nanotube forests on titanium and aluminum substrates by CCVD and how different layer building methods (dip-coating, PLD) affect the growth of carbon nanotube forests in the presence of different catalyst ratios and concentrations. In addition, I investigated the effect of the parameters used during CCVD on the growth of carbon nanotube forests. In the experiments, I also investigated how nitrogen doping affects the growth of carbon nanotube forests under the previous parameters on the most sensitive samples to obtain information on nitrogen incorporation. As well as to introduce carbon nanotube forests into composites with different metal oxides by ALD method to gain information whether carbon nanotubes building carbon nanotube forests can be decorated.

The results showed that it was possible to produce carbon nanotube forests on both conducting substrates. It was observed that the Fe:Co = 2:3 ratio was the most prominent for both the aluminum and titanium substrates, and that the presence of both catalyst metals was required in the catalyst ink. It can also be said that the highest carbon nanotube forest was observed at the concentration of 0.11 M for both substrates when using different catalyst ink concentrations. In the case of the aluminum substrate, cyclic voltammetry measurements revealed that an electrical connection between the substrate and the carbon nanotube forests was present, with the highest charge capacity being formed at the 0.11 M concentration.

Based on the results, it was possible to fabricate carbon nanotube forests on the conducting substrates by both layer construction methods. It can also be said that by investigating dip-coating layer formation, it is possible to form carbon nanotube forests without heat-treatment of the substrate, so that carbon nanotube forests can be directly produced on the substrate, thus simplifying the synthesis. Moreover, in this case, TEM measurements show that not only root growth but also tip growth can be observed during the synthesis, and the presence of alumina-oxide influences the height of the carbon nanotube forests. It was also found that the height of the carbon nanotube forests was significantly higher when the PLD method was used than when the dip-coating method was used, when the alumina-oxide carrier layer was present on the substrate surface. However, in the cases where the alumina-oxide support layer was not present, the height of the carbon nanotube forests was significantly lower, but it was still possible to produce carbon nanotube forests directly on the substrate.

For the parameters used in the CCVD synthesis, it was found that water vapour played an important role in the formation of carbon nanotube forests for both substrates. For the aluminum substrate, the most ideal water vapor flow rate was 30 cm³/min, with this parameter the highest carbon nanotube forests can be achieved, while for the titanium substrate, it is possible to obtain carbon nanotube forest structures without water vapor, but their height does not approach the height of the carbon nanotube forests produced on the aluminum substrate, but in the absence of water vapor it is possible to simplify the syntheses. The reaction time study showed that the ideal reaction time is different for the two substrates, 15 min for the aluminum substrate and 30 min for the titanium substrate, but it is possible to produce carbon nanotube forests with a lower reaction time, although the height of the carbon nanotube forests is reduced. While the different carbon sources were investigated and it was found that for cyclohexane it is possible to form carbon nanotube forests on the substrate, for the other carbon sources it is only possible with ethylene gas flow, so by using this parameter it is possible to make the syntheses more environmentally friendly.

I also investigated the nitrogen incorporation into carbon nanotubes with different nitrogen containing compounds introduced into the system by bubbling method, and the results showed that only the TPA-acetone mixture showed the carbon nanotube forest structure, but no nitrogen incorporation was observed. After these results, I investigated whether it was possible to incorporate nitrogen into the carbon nanotubes by using different layer building methods, where it was also observed that it was possible to incorporate nitrogen into the carbon nanotubes by using the PLD layer building method based on EDX measurements. I also investigated the effect of hydrogen on the incorporation of nitrogen into carbon nanotubes, where also if hydrogen is present in the system for 5 min while reducing catalyst particles, then it is possible to achieve the highest carbon nanotube forests and also in this case the highest nitrogen incorporation. Finally, I investigated that when injecting different amounts of TPA into the system using the injection method, it was found that injection is more efficient at introducing nitrogen into the system than the bubbling method. Moreover, the SEM images showed that the height of the carbon nanotube forests was remarkably low, and the TEM images also showed a bamboo structure characteristic of nitrogen incorporation into the carbon nanotubes, which proved that nitrogen was indeed incorporated into the carbon nanotubes.

Furthermore, the results show that we have successfully prepared TiO₂/CNT as well as ZnO/CNT composites, which are not only observed on the outer surface of carbon

nanotube forests, but also on the carbon nanotubes that build the inner part of the carbon nanotube forests, as evidenced by the TEM measurements and Raman measurements.

In conclusion, both substrates and both layer construction methods are effective in the production of carbon nanotube forests, and it is possible to control the height of carbon nanotube forests during synthesis by using different parameters. In addition, it is found that various factors affect the incorporation of nitrogen into carbon nanotubes, with which it is possible to expect to enhance the outstanding conductive properties of carbon nanotubes. Finally, it can be concluded that carbon nanotube forests prepared by a cost-effective layer-construction method can be decorated with metal oxides on the whole surface of carbon nanotube forests, which may play an important role in sensing applications in the future.

8. Köszönetnyilvánítás

Szeretnék köszönetet mondani Dr. Kónya Zoltán egyetemi tanárnak, hogy kutatómunkámat a Szegedi Tudományegyetem Alkalmazott- és Környezeti Kémiai tanszékén végezhettem.

Szeretnék köszönetet mondani mindazoknak, akik segítették a doktori disszertációm elkészülését. Elsősorban szeretnék köszönetet mondani témavezetőimnek Dr. Hernádi Klára professzorasszonynak és Dr. Pap Zsoltnak, akik szakmai és gyakorlati segítségükkel lehetővé tették, hogy elkészülhessem a doktori disszertációm.

Köszönöttem tartozom a Környezatkémiai Kutatócsoport minden tagjának, hogy jelenlétükkel és segítőkészségükkel hozzájárultak a munkám sikerességéhez. Külön köszönöttem tartozom Dr. Gyulavári Tamásnak és Nánai Lilla PhD-hallgatónak a SEM felvételek elkészítéséért.

Külön köszönöttem tartozom a Szegedi Tudományegyetem fizikai kutatócsoportjában dolgozó Dr. Pápa Zsuzsannának a PLD réteg elkészítésében nyújtott segítségéért, valamint a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetemen belül dolgozó Dr. Bakos Lászlónak az ALD rétegepítésben nyújtott segítségéért.

Köszönöttem tartozom Németh Krisztián és Dr. Tóth Zsejke Rékának a Raman spektrumok felvételekben nyújtott segítségükért.

Külön köszönöttem tartozom Kecsenovity Egon doktorjelöltnek a ciklikus voltammetriás mérésekért, valamint Szamosvölgyi Ákos PhD-hallgatónak az XPS mérésekben nyújtott segítségéért.

Továbbá köszönetet mondanék családomnak és mindazoknak, akik támogatásukkal hozzájárultak munkám elkészültéhez.

Szeretném megköszönni az anyagi támogatást a pályázatoknak, mivel a hozzájárulásuk nélkül nem jöhetett volna létre ez a dolgozat. Köszönöm az az OTKA pályázatnak (NN114463), valamint a GINOP pályázatnak (GINOP-2.3.2-15-2016-00013), hogy biztosították a kísérletek során felhasznált anyagokat.

9. Irodalomjegyzék

- [1] Li, W. Z., Xie, S. S., Qian, L. X., Chang, B. H., Zou, B. S., Zhou, W. Y., Zhao, R. A., Wang, G., Large-Scale Synthesis of Aligned Carbon Nanotubes. *Science* 1996, 274, 1701–1703.
- [2] Iijima, S., Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* 1991, 354, 56–58.
- [3] Vidu, R., Rahman, M., Mahmoudi, M., Enachescu, M., Poteca, T. D., Nanostructures : a platform for brain repair and augmentation. *Front. Syst. Neurosci.* 2014, 8, 1–24.
- [4] Krätschmer, W., Lamb, L. D., Fostiropoulos, K., Huffman, D. R., Solid C60: a new form of carbon. *Nature* 1990, 347, 354–358.
- [5] Guo, T., Nikolaev, P., Thess, A., Colbert, D. T., Smalley, R. E., Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization. *Chem. Phys. Lett.* 1995, 243, 49–54.
- [6] Colomer, J., Stephan, C., Lefrant, S., Tendeloo, G. Van, Willems, I., Large-scale synthesis of single-wall carbon nanotubes by catalytic chemical vapor deposition ž CCVD / method. *Chem. Phys. Lett.* 2000, 317, 83–89.
- [7] Suzuki, S., Physical and Chemical Properties Of Carbon Nanotubes. 2013.
- [8] Collins, P. G., Avouris, P., The Electronic Properties Of Carbon Nanotubes. 2008.
- [9] Mohammadzadeh, F., Jahanshahi, M., Rashidi, A. M., Applied Surface Science Preparation of nanosensors based on organic functionalized MWCNT for H2S detection. *Appl. Surf. Sci.* 2012, 259, 159–165.
- [10] Major, A. A., Belina, K., Structure of polymer-multiwall carbon nanotube composites. *Key Eng. Mater.* 2012, 504–506, 1151–1156.
- [11] Réti, B., Mogyorósi, K., Dombi, A., Hernádi, K., Substrate dependent photocatalytic performance of TiO₂/MWCNT photocatalysts. *Appl. Catal. A Gen.* 2014, 469, 153–158.
- [12] Man, M., Sharma, Kumar, V., Kumar, E. A., Gayathri, V., Hydrogen storage in carbon materials. *ACS Natl. Meet. B. Abstr.* 2010, 1–26.
- [13] Szabó, A., Bakos, L. P., Karajz, D., Gyulavári, T., Tóth, Z., Decoration of Vertically Aligned Carbon Nanotubes with Semiconductor Nanoparticles Using Atomic Layer Deposition. *Materials (Basel)*. 2019, 12, 1095–1108.
- [14] Hata, K., Futaba, D. N., Mizuno, K., Namai, T., Yumura, M., Iijima, S., Water-Assisted Highly Efficient Synthesis of Impurity-Free Single-Walled Carbon Nanotubes. *Science*. 2004, 306, 1362–1364.

- [15] Yao, S., Yuan, J., Mehedi, H., Gheeraert, E., Sylvestre, A., Carbon nanotube forest based electrostatic capacitor with excellent dielectric performances. *Carbon N. Y.* 2017, 116, 648–654.
- [16] Ahnood, A., Zhou, H., Dai, Q., Vygranenko, Y., Suzuki, Y., Vertical CNT-Si Photodiode Array. *Nano Lett.* 2013, 13, 4131–4136.
- [17] Navitski, A., Müller, G., Sakharuk, V., Prudnikava, A. L., Shulitski, B. G., Labunov, V. A., Efficient high-current field emission from arrays of carbon nanotube columns Efficient high-current field emission from arrays of carbon nanotube. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 2010, 28, C2B14-C2B19.
- [18] Koksai, C. E., Ekici, E., Application and Performance of a Nanoreceiver with a Carbon Nanotube Antenna Forest. *Wirel. Nanosclae Commun.* 2012, 12, 1536–1284.
- [19] Hayamizu, Y., Yamada, T., Mizuno, K., Davis, R. C., Futaba, D. N., Yumura, M., Hata, K., Integrated three-dimensional microelectromechanical devices from processable carbon nanotube wafers. *Nat. Nanotechnol.* 2008, 3, 289–294.
- [20] Saheed, M. S. M., Mohamed, N. M., Burhanudin, Z. A., Optimum design of ionization-based gas sensor using vertically aligned multiwalled carbon nanotubes array. *Sensors Actuators, B Chem.* 2014, 199, 232–238.
- [21] José-Yacamán, M., Miki-Yoshida, M., Rendón, L., Santiesteban, J. G., Catalytic growth of carbon microtubules with fullerene structure. *Appl. Phys. Lett.* 1993, 62, 202–204.
- [22] Dijon, J., Szkutnik, P. D., Fournier, A., Goislard de Monsabert, T., Okuno, H., Quesnel, E., Muffato, V., De Vito, E., Bendiab, N., Bogner, A., Bernier, N., How to switch from a tip to base growth mechanism in carbon nanotube growth by catalytic chemical vapour deposition. *Carbon N. Y.* 2010, 48, 3953–3963.
- [23] Yin, Y., Xu, Y., Zhou, Y., Yan, Y., Zhan, K., Yang, J., Li, J., Zhao, B., Millimeter-Long Vertically Aligned Carbon-Nanotube- Supported Co₃O₄ Composite Electrode for High-Performance Asymmetric Supercapacitor. *ChemElectroChem* 2018, 5, 1394–1400.
- [24] Iyer, G. R. S., Maguire, P. D., Metal free, end-opened, selective nitrogen-doped vertically aligned carbon nanotubes by a single step in situ low energy plasma process. *J. Mater. Chem.* 2011, 21, 16162–16169.
- [25] Noda, S., Hasegawa, K., Sugime, H., Kakehi, K., Zhang, Z., Maruyama, S., Yamaguchi, Y., Millimeter-Thick Single-Walled Carbon Nanotube Forests: Hidden

- Role of Catalyst Support. *Japanese J. Appl. Physics, Part 2 Lett.* 2007, 46, L399–L401.
- [26] Murakami, Y., Miyauchi, Y., Chiashi, S., Maruyama, S., Study of the productivity of MWCNT over Fe and Fe–Co catalysts supported on SiO₂, Al₂O₃ and MgO. *Appl. Phys. Lett.* 2011, 23, 1–4.
- [27] Roumeli, E., Diamantopoulou, M., Serra-garcia, M., Johanns, P., Parciannello, G., Daraio, C., Characterization of Vertically Aligned Carbon Nanotube Forests Grown on Stainless Steel Surfaces. 2019, 9, 18–25.
- [28] Fejes, D., Pápa, Z., Kecsenovity, E., Réti, B., Toth, Z., Hernadi, K., Super growth of vertically aligned carbon nanotubes on pulsed laser deposited catalytic thin films. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 2015, 118, 855–861.
- [29] Atthipalli, G., Tang, Y., Star, A., Gray, J. L., Electrochemical characterization of carbon nanotube forests grown on copper foil using transition metal catalysts. *Thin Solid Films* 2011, 520, 1651–1655.
- [30] Szabó, A., Andricević, P., Pápa, Z., Gyulavári, T., Németh, K., Horvath, E., Forró, L., Hernadi, K., Growth of CNT Forests on Titanium Based Layers, Detailed Study of Catalysts. *Front. Chem.* 2018, 6, 1–9.
- [31] Szabó, A., Kecsenovity, E., Pápa, Z., Gyulavári, T., Németh, K., Horvath, E., Hernadi, K., Influence of synthesis parameters on CCVD growth of vertically aligned carbon nanotubes over aluminum substrate. *Sci. Rep.* 2017, 7, 1–11.
- [32] Kumar, M., Ando, Y., Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes : A Review on Growth Mechanism and Mass Production. *J. Nanoparticle Res.* 2010, 10, 3739–3758.
- [33] Kind, H., Bonard, J. M., Forró, L., Kern, K., Hernadi, K., Nilsson, L. O., Schlapbach, L., Printing gel-like catalysts for the directed growth of multiwall carbon nanotubes. *Langmuir* 2000, 16, 6877–6883.
- [34] Beard, J. D., Stringer, J., Ghita, O. R., Smith, P. J., High Yield Growth of Patterned Vertically Aligned Carbon Nanotubes Using Inkjet-Printed Catalyst. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2013, 5, 9785–9790.
- [35] Nánai, L., Szabó, A., Gyulavári, T., Budai, J., Hernadi, K., Manual spray coating : A cheap and effective method to build catalyst layers for carbon nanotube forest growth. *Thin Solid Films* 2019, 689, 137491.
- [36] Innocenzi, P., Martucci, A., Guglielmi, M., Bearzotti, A., Traversa, E., Electrical and structural characterisation of mesoporous silica thin films as humidity sensors.

- Sensors Actuators, B Chem.* 2001, 76, 299–303.
- [37] Protasova, L. N., Rebrov, E. V., Glazneva, T. S., Berenguer-Murcia, A., Ismagilov, Z. R., Schouten, J. C., Control of the thickness of mesoporous titania films for application in multiphase catalytic microreactors. *J. Catal.* 2010, 271, 161–169.
 - [38] Gulians, V. V., Carreon, M. A., Lin, Y. S., Ordered mesoporous and macroporous inorganic films and membranes. *J. Memb. Sci.* 2004, 235, 53–72.
 - [39] Pápa, Z., Kecsenovity, E., Fejes, D., Budai, J., Toth, Z., Hernadi, K., Height and diameter dependence of carbon nanotube forests on the porosity and thickness of catalytic layers. *Appl. Surf. Sci.* 2018, 428, 885–894.
 - [40] Pápa, Z., Depolarizációs Források És Hatásuk Vékonyrétegek Spektroszkópiái Ellipszometriai Vizsgálatára, 2017.
 - [41] Nxumalo, E. N., Coville, N. J., Nitrogen Doped Carbon Nanotubes from Organometallic Compounds: A Review. *Materials (Basel)*. 2010, 3, 2141–2171.
 - [42] Liu, J., Webster, S., Carroll, D. L., Carolina, N., Temperature and Flow Rate of NH₃ Effects on Nitrogen Content and Doping Environments of Carbon Nanotubes Grown by Injection CVD Method. *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 15769–15774.
 - [43] Choi, H. C., Park, J., Kim, B., Distribution and Structure of N Atoms in Multiwalled Carbon Nanotubes Using Variable-Energy X-Ray Photoelectron Spectroscopy. *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 4333–4340.
 - [44] Boncel, S., Pattinson, S. W., Geiser, V., Shaffer, M. S. P., Koziol, K. K. K., En route to controlled catalytic CVD synthesis of densely packed and vertically aligned nitrogen-doped carbon nanotube arrays. *Beilstein J. Nanotechnol.* 2014, 5, 219–233.
 - [45] Lai, Y., Lian, H., Lee, K., Diamond & Related Materials Field emission of vertically aligned carbon nanotubes with various content of nitrogen. *Diam. Relat. Mater.* 2009, 18, 544–547.
 - [46] Mashayekhi, A., Mahmoud, S., Hassanpour, M., Naser, A., Plasma-assisted nitrogen doping of VACNTs for efficiently enhancing the supercapacitor performance. *J. Nanoparticle Res.* 2016, 18, 154.
 - [47] Point, S., Minea, T., Bouchet-fabre, B., Granier, A., Turban, G., XPS and NEXAFS characterisation of plasma deposited vertically aligned N-doped MWCNT. *Diam. Relat. Mater.* 2005, 14, 891–895.
 - [48] Szekeres, G. P., Nemeth, K., Kinka, A., Magyar, M., Reti, B., Varga, E., Szegletes, Z., Erdohelyi, A., Nagy, L., Hernadi, K., Segmental nitrogen doping and carboxyl functionalization of multi-walled carbon nanotubes. *Phys. Status Solidi Basic Res.*

- 2015, 252, 2472–2478.
- [49] O’Byrne, J. P., Li, Z., Jones, S. L. T., Fleming, P. G., Larsson, J. A., Morris, M. A., Holmes, J. D., Nitrogen-doped carbon nanotubes: Growth, mechanism and structure. *ChemPhysChem* 2011, 12, 2995–3001.
 - [50] Vanyorek, L., Meszaros, R., Barany, S., Surface and electrochemical characterization of surface-oxidized multi-walled N-doped carbon nanotubes. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 2014, 448, 140–146.
 - [51] Silva, R. M., Fernandes, A. J. S., Ferro, M. C., Pinna, N., Silva, R. F., Applied Surface Science Vertically aligned N-doped CNTs growth using Taguchi experimental design. *Appl. Surf. Sci.* 2015, 344, 57–64.
 - [52] Thurakitseree, T., Kramberger, C., Zhao, P., Aikawa, S., Harish, S., Chiashi, S., Einarsson, E., Maruyama, S., Diameter-controlled and nitrogen-doped vertically aligned single-walled carbon nanotubes. *Carbon N. Y.* 2012, 50, 2635–2640.
 - [53] Li, Y., Hou, F., Yang, Z., Feng, J., Zhong, X., Li, J., The growth of N-doped carbon nanotube arrays on sintered Al₂O₃ substrates. *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 2009, 158, 69–74.
 - [54] Ghosh, P., Soga, T., Ghosh, K., Afre, R. A., Jimbo, T., Ando, Y., Vertically aligned N-doped carbon nanotubes by spray pyrolysis of turpentine oil and pyridine derivative with dissolved ferrocene. *J. Non. Cryst. Solids* 2008, 354, 4101–4106.
 - [55] Oil, P., Bakar, S. A., Muhamad, S., Sarah, P., Saad, M., Nor, R., Siran, Y. M., Rejab, S. A., Effect of Temperature on the Growth of Vertically Aligned Carbon Nanotubes Effect of Temperature on the Growth of Vertically Aligned Carbon Nanotubes from Palm Oil. *Defect Diffus. Forum Vols.* 2011, 312–315, 900–905.
 - [56] Lin, Y. G., Hsu, Y. K., Wu, C. T., Chen, S. Y., Chen, K. H., Chen, L. C., Diamond & Related Materials Effects of nitrogen-doping on the microstructure, bonding and electrochemical activity of carbon nanotubes. *Diam. Relat. Mater.* 2009, 18, 433–437.
 - [57] Lee, K., Lin, Y., Chen, Y., Huang, Y., Influence of the nitrogen content on the electrochemical capacitor characteristics of vertically aligned carbon nanotubes. *Phys. E Low-dimensional Syst. Nanostructures* 2010, 42, 2799–2803.
 - [58] Gong, K., Du, F., Xia, Z., Durstock, M., Dai, L., Nitrogen-Doped Carbon Nanotube Arrays with High Electrocatalytic Activity for Oxygen Reduction. *Science (80-.).* 2009, 323, 760–764.
 - [59] Tsierkezos, N. G., Othman, S. H., Ritter, U., Nitrogen-doped multi-walled carbon

- nanotubes for paracetamol sensing. *Ionics (Kiel)*. 2013, 19, 1897–1905.
- [60] Huang, J. Q., Zhao, M. Q., Zhang, Q., Nie, J. Q., Yao, L. De, Su, D. S., Wei, F., Efficient synthesis of aligned nitrogen-doped carbon nanotubes in a fluidized-bed reactor. *Catal. Today* 2012, 186, 83–92.
- [61] Woan, K., Pyrgiotakis, G., Sigmund, W., Photocatalytic Carbon-Nanotube-TiO₂ Composites. *Adv. Mater.* 1996, 21, 2233–2239.
- [62] Portela, R., Hernández-Alonso, M. D., Environmental applications of photocatalysis. *Green Energy Technol.* 2013, 71, 35–66.
- [63] Réti, B., Németh, K., Németh, Z., Mogyorósi, K., Markó, K., Erdohelyi, A., Dombi, A., Hernadi, K., Photocatalytic measurements of TiO₂/MWCNT catalysts having different surface coverage. *Phys. Status Solidi Basic Res.* 2011, 248, 2475–2479.
- [64] Aroutiounian, V. M., Arakelyan, V. M., Khachatryan, E. A., Shahnazaryan, G. E., Aleksanyan, M. S., Forro, L., Magrez, A., Hernadi, K., Nemeth, Z., Manufacturing and investigations of i-butane sensor made of SnO₂/multiwall-carbon-nanotube nanocomposite. *Sensors Actuators, B Chem.* 2012, 173, 890–896.
- [65] Khanderi, J., Contiu, C., Engstler, J., Hoffmann, R. C., Schneider, J. J., Drochner, A., Vogel, H., Binary [Cu₂O/MWCNT] and ternary [Cu₂O/ZnO/MWCNT] nanocomposites: formation, characterization and catalytic performance in partial ethanol oxidation. *Nanoscale* 2011, 3, 1102–1112.
- [66] Zhu, L. P., Liao, G. H., Huang, W. Y., Ma, L. L., Yang, Y., Yu, Y., Fu, S. Y., Preparation, characterization and photocatalytic properties of ZnO-coated multi-walled carbon nanotubes. *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 2009, 163, 194–198.
- [67] Khayyat, S. A., Abaker, M., Umar, A., Alkattan, M. O., Alharbi, N. D., Baskoutas, S., Synthesis and Characterizations of Cd-Doped ZnO Multipods for Environmental Remediation Application. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2012, 12, 8453–8458.
- [68] Fujishima, A., Honda, K., Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature* 1972, 238, 37–38.
- [69] Wang, W., Serp, P., Kalck, P., Faria, J. L., Visible light photodegradation of phenol on MWNT-TiO₂ composite catalysts prepared by a modified sol-gel method. *J. Mol. Catal. A Chem.* 2005, 235, 194–199.
- [70] Jiang, Z. Y., Xie, Z. X., Zhang, X. H., Lin, S. C., Xu, T., Xie, S. Y., Huang, R. Bin, Zheng, L. S., Synthesis of single-crystalline ZnO polyhedral submicrometer-sized hollow beads using laser-assisted growth with ethanol droplets as soft templates.

- Adv. Mater.* 2004, 16, 904–907.
- [71] Yin, D., Zhang, L., Liu, B., Wu, M., Preparation and Characterization of ZnO-Graphene Composite Photocatalyst. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2012, 12, 937–942.
 - [72] Behnajady, M. A., Modirshahla, N., Hamzavi, R., Kinetic study on photocatalytic degradation of C.I. Acid Yellow 23 by ZnO photocatalyst. *J. Hazard. Mater.* 2006, 133, 226–232.
 - [73] Barthwal, S., Singh, N. B., ZnO-CNT Nanocomposite: A Device as Electrochemical Sensor. *Mater. Today Proc.* 2017, 4, 5552–5560.
 - [74] Miribangul, A., Ma, X., Zeng, C., Zou, H., Wu, Y., Fan, T., Su, Z., Synthesis of TiO₂/CNT Composites and its Photocatalytic Activity Toward Sudan (I) Degradation. *Photochem. Photobiol.* 2016, 92, 523–527.
 - [75] Trocino, S., Donato, A., Latino, M., Donato, N., Leonardi, S. G., Neri, G., Pt-TiO₂/MWCNTs hybrid composites for monitoring low hydrogen concentrations in air. *Sensors (Switzerland)* 2012, 12, 12361–12373.
 - [76] Lupan, O., Schütt, F., Postica, V., Smazna, D., Mishra, Y. K., Adelung, R., Sensing performances of pure and hybridized carbon nanotubes-ZnO nanowire networks: A detailed study. *Sci. Rep.* 2017, 7, 1–12.
 - [77] Rahman, M. M., Marwani, H. M., Algethami, F. K., Asiri, A. M., Xanthine sensor development based on ZnO-CNT, ZnO-CB, ZnO-GO and ZnO nanoparticles: An electrochemical approach. *New J. Chem.* 2017, 41, 6262–6271.
 - [78] Farazmand, P., Khanlary, M., Fehli, S., Salar Elahi, A., Ghoranneviss, M., Synthesis of Carbon Nanotube and Zinc Oxide (CNT–ZnO) Nanocomposite. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 2015, 25, 942–947.
 - [79] Potirak, P., Pecharapa, W., Techitdheera, W., Microwave-assisted synthesis of ZnO/MWCNT hybrid nanocomposites and their alcohol-sensing properties. *J. Exp. Nanosci.* 2014, 9, 96–105.
 - [80] Abbas, N., Shao, G. N., Haider, M. S., Imran, S. M., Park, S. S., Jeon, S. J., Kim, H. T., Inexpensive sol-gel synthesis of multiwalled carbon nanotube-TiO₂ hybrids for high performance antibacterial materials. *Mater. Sci. Eng. C* 2016, 68, 780–788.
 - [81] Stanley, J., Sree, R. J., Ramachandran, T., Babu, T. G. S., Nair, B. G., Vertically Aligned TiO₂ Nanotube Arrays Decorated with CuO Mesoclusters for the Nonenzymatic Sensing of Glucose. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2017, 17, 2732–2739.
 - [82] Ouldhamadouche, N., Achour, A., Lucio-Porto, R., Islam, M., Solaymani, S., Arman, A., Ahmadpourian, A., Achour, H., Le Brizoual, L., Djouadi, M. A.,

- Brousse, T., Electrodes based on nano-tree-like vanadium nitride and carbon nanotubes for micro-supercapacitors. *J. Mater. Sci. Technol.* 2018, 34, 976–982.
- [83] Warren, R., Sammoura, F., Tounsi, F., Sanghadasa, M., Lin, L., Highly active ruthenium oxide coating via ALD and electrochemical activation in supercapacitor applications. *J. Mater. Chem. A* 2015, 3, 15568–15575.
- [84] Goldberger, J., Sirbulu, D. J., Law, M., Yang, P., ZnO Nanowire Transistors. *J. Phys. Chem. B* 2005, 9–14.
- [85] Zhang, R., Fan, L., Fang, Y., Yang, S., Electrochemical route to the preparation of highly dispersed composites of ZnO/carbon nanotubes with significantly enhanced electrochemiluminescence from ZnO. *J. Mater. Chem.* 2008, 18, 4964–4970.
- [86] Li, Q. H., Liang, Y. X., Wan, Q., Wang, T. H., Oxygen sensing characteristics of individual ZnO nanowire transistors. *Appl. Phys. Lett.* 2004, 85, 6389–6391.
- [87] Szabó, A., Bakos, L. P., Karajz, D., Gyulavári, T., Tóth, Z.-R., Pap, Z., Szilágyi, I. M., Igricz, T., Parditka, B., Erdélyi, Z., Hernádi, K., Decoration of Vertically Aligned Carbon Nanotubes with Semiconductor Nanoparticles Using Atomic Layer Deposition. *Materials (Basel)*. 2019, 12, 1095–1108.
- [88] Kecsenovity, E., Szén Nanocső Erdők Kontrollált Szintézise És Vizsgálata PLD-Vel Készült Katalizátor Rétegeken, 2015.
- [89] Pápa, Z., Csontos, J., Smausz, T., Toth, Z., Budai, J., Spectroscopic ellipsometric investigation of graphene and thin carbon films from the point of view of depolarization effects. *Appl. Surf. Sci.* 2017, 421, 714–721.
- [90] Li, G., Chakrabarti, S., Schulz, M., Shanov, V., Growth of aligned multiwalled carbon nanotubes on bulk copper substrates by chemical vapor deposition. *J. Mater. Res.* 2009, 24, 2813–2820.
- [91] Magrez, A., Seo, J. W., Smajda, R., Mionić, M., Forró, L., Catalytic CVD synthesis of carbon nanotubes: Towards high yield and low temperature growth. *Materials (Basel)*. 2010, 3, 4871–4891.
- [92] Smajda, R., Andresen, J. C., Duchamp, M., Meunier, R., Casimirius, S., Hernádi, K., Forró, L., Magrez, A., Synthesis and mechanical properties of carbon nanotubes produced by the water assisted CVD process. *Phys. Status Solidi Basic Res.* 2009, 246, 2457–2460.
- [93] Kaneko, A., Yamada, K., Kumahara, R., Kato, H., Homma, Y., Comparative study of catalytic activity of iron and cobalt for growing carbon nanotubes on alumina and silicon oxide. *J. Phys. Chem. C* 2012, 116, 26060–26065.

- [94] Shokry, S. A., El Morsi, A. K., Sabaa, M. S., Mohamed, R. R., El Sorogy, H. E., Study of the productivity of MWCNT over Fe and Fe–Co catalysts supported on SiO₂, Al₂O₃ and MgO. *Egypt. J. Pet.* 2014, 23, 183–189.
- [95] Ahmad, M., Silva, S. R. P., Low temperature growth of carbon nanotubes – A review. *Carbon N. Y.* 2020, 158, 24–44.
- [96] Fonseca, A., Hernadi, K., Nagy, J. B., Bernaerts, D., Lucas, A. A., Optimization of catalytic production and purification of buckytubes. *J. Mol. Catal. A Chem.* 1996, 107, 159–168.
- [97] Masarapu, C., Wei, B. Q., Direct growth of aligned multiwalled carbon nanotubes on treated stainless steel substrates. *Langmuir* 2007, 23, 9046–9049.
- [98] Zhao, N., Kang, J., Direct Growth of Carbon Nanotubes on Metal Supports by Chemical Vapor Deposition. *Carbon Nanotub. - Synth. Charact. Appl.* 2011, 99–120.
- [99] Sugime, H., Ushiyama, T., Nishimura, K., Ohno, Y., Noda, S., An interdigitated electrode with dense carbon nanotube forests on conductive supports for electrochemical biosensors. *Analyst* 2018, 143, 3635–3642.
- [100] Moisala, A., Nasibulin, A. G., Kauppinen, E. I., The role of metal nanoparticles in the catalytic production of single-walled carbon nanotubes - a review. *J. Phys. Condens. Matter* 2014, 15, S3011–S3035.
- [101] Sugime, H., Esconjauregui, S., Yang, J., D’Arsié, L., Oliver, R. A., Bhardwaj, S., Cepek, C., Robertson, J., Low temperature growth of ultra-high mass density carbon nanotube forests on conductive supports. *Appl. Phys. Lett.* 2013, 103.
- [102] Yang, J., Esconjauregui, S., Robertson, A. W., Guo, Y., Hallam, T., Sugime, H., Zhong, G., Duesberg, G. S., Robertson, J., Growth of high-density carbon nanotube forests on conductive TiSiN supports. *Appl. Phys. Lett.* 2015, 106.
- [103] Nessim, G. D., Al-Obeidi, A., Grisaru, H., Polsen, E. S., Ryan Oliver, C., Zimrin, T., John Hart, A., Aurbach, D., Thompson, C. V., Synthesis of tall carpets of vertically aligned carbon nanotubes by in situ generation of water vapor through preheating of added oxygen. *Carbon N. Y.* 2012, 50, 4002–4009.
- [104] Bower, C., Zhu, W., Jin, S., Zhou, O., Plasma-induced alignment of carbon nanotubes. *Appl. Phys. Lett.* 2000, 77, 830.
- [105] Patole, S. P., Alegaonkar, P. S., Lee, H. C., Yoo, J. B., Optimization of water assisted chemical vapor deposition parameters for super growth of carbon nanotubes. *Carbon N. Y.* 2008, 46, 1987–1993.

- [106] Patole, S. P., Alegaonkar, P. S., Lee, H.-C., Yoo, J.-B., Optimization of water assisted chemical vapor deposition parameters for super growth of carbon nanotubes. *Carbon N. Y.* 2008, 46, 1987–1993.
- [107] Kumar, R., Singh, R. K., Singh, D. P., Natural and waste hydrocarbon precursors for the synthesis of carbon based nanomaterials: Graphene and CNTs. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2016, 58, 976–1006.
- [108] Hernadi, K., Fonseca, A., Nagy, J. B., Siska, A., Kiricsi, I., Production of nanotubes by the catalytic decomposition of different carbon-containing compounds. *Appl. Catal. A Gen.* 2000, 199, 245–255.
- [109] Futaba, D. N., Goto, J., Yasuda, S., Yamada, T., Yumura, M., Hata, K., General rules governing the highly efficient growth of carbon nanotubes. *Adv. Mater.* 2009, 21, 4811–4815.
- [110] Kizilkaya, A. C., Niemantsverdriet, J. W., Weststrate, C. J., Effect of ammonia on cobalt Fischer-Tropsch synthesis catalysts: A surface science approach. *Catal. Sci. Technol.* 2019, 9, 702–710.
- [111] Soriano, L., Abbate, M., Fuggle, J. C., Jiménez, C., Sanz, J. M., Galán, L., Mythen, C., Padmore, H. A., The interaction of nitrogen with titanium studied by soft X-ray absorption spectroscopy: adsorption versus implantation. *Surf. Sci.* 1993, 281, 120–126.
- [112] Xu, J., Lane, C. D., Ou, J., Cockcroft, S. L., Maijer, D. M., Akhtar, A., Marciano, Y., Diffusion of nitrogen in solid titanium at elevated temperature and the influence on the microstructure. *J. Mater. Res. Technol.* 2021, 12, 125–137.
- [113] Li, Y., Ji, K., Duan, Y., Meng, G., Dai, Z., Effect of hydrogen concentration on the growth of carbon nanotube arrays for gecko-inspired adhesive applications. *Coatings* 2017, 7, 1–12.
- [114] Srivastava, S. K., Vankar, V. D., Rao, D. V. S., Kumar, V., Enhanced field emission characteristics of nitrogen-doped carbon nanotube films grown by microwave plasma enhanced chemical vapor deposition process. 2006, 515, 1851–1856.
- [115] Maruyama, T., Okada, T., Sharma, K. P., Suzuki, T., Saida, T., Naritsuka, S., Iizumi, Y., Okazaki, T., Iijima, S., Vertically aligned growth of small-diameter single-walled carbon nanotubes by alcohol catalytic chemical vapor deposition with Ir catalyst. *Appl. Surf. Sci.* 2020, 509, 145340.
- [116] Maruyama, S., Einarsson, E., Murakami, Y., Edamura, T., Growth process of vertically aligned single-walled carbon nanotubes. *Chem. Phys. Lett.* 2005, 403,

320–323.

- [117] Joseph, P., Cottin-Bizonne, C., Benoît, J. M., Ybert, C., Journet, C., Tabeling, P., Bocquet, L., Slippage of water past superhydrophobic carbon nanotube forests in microchannels. *Phys. Rev. Lett.* 2006, 97, 1–4.
- [118] Anwar, H., George, A. E., Hill, I. G., Vertically-aligned carbon nanotube counter electrodes for dye-sensitized solar cells. *Sol. Energy* 2013, 88, 129–136.
- [119] Liu, H., Zhang, Y., Li, R., Sun, X., Désilets, S., Abou-Rachid, H., Jaidann, M., Lussier, L. S., Structural and morphological control of aligned nitrogen-doped carbon nanotubes. *Carbon N. Y.* 2010, 48, 1498–1507.
- [120] Šćepanović, M. J., Grujić-Brojčin, M., Dohčević-Mitrović, Z. D., Popović, Z. V., Characterization of anatase TiO₂ nanopowder by variable-temperature raman spectroscopy. *Sci. Sinter.* 2009, 41, 67–73.
- [121] Xing, Y. J., Xi, Z. H., Xue, Z. Q., Zhang, X. D., Song, J. H., Wang, R. M., Xu, J., Song, Y., Zhang, S. L., Yu, D. P., Optical properties of the ZnO nanotubes synthesized via vapor phase growth. *Appl. Phys. Lett.* 2003, 83, 1689–1691.
- [122] Inoue, F., Ando, R. A., Corio, P., Raman evidence of the interaction between multiwalled carbon nanotubes and nanostructured TiO₂. *J. Raman Spectrosc.* 2011, 42, 1379–1383.
- [123] Miranda, S. M., Romanos, G. E., Likodimos, V., Marques, R. R. N., Favvas, E. P., Katsaros, F. K., Stefanopoulos, K. L., Vilar, V. J. P., Faria, J. L., Falaras, P., Silva, A. M. T., Pore structure, interface properties and photocatalytic efficiency of hydration/dehydration derived TiO₂/CNT composites. *Appl. Catal. B Environ.* 2014, 147, 65–81.
- [124] Min, Y. S., Lee, I. H., Lee, Y. H., Hwang, C. S., Botryoidal growth of crystalline ZnO nanoparticles on a forest of single-walled carbon nanotubes by atomic layer deposition. *CrystEngComm* 2011, 13, 3451–3454.
- [125] Srivastava, a K., Gakhar, R., Dua, P., Senthil, K., Tawale, J. S., Sood, K. N., Yong, K., Structural determination of Zn-O dumbbells in faceted nano-particles. 2010, 1, 1820–1823.
- [126] Piyadasa, A., Wang, S., Gao, P. X., Band structure engineering strategies of metal oxide semiconductor nanowires and related nanostructures: A review. *Semicond. Sci. Technol.* 2017, 32.

10. Mellékletek

1. számú melléklet: A különböző TPA-mennyiséggel (3 mL, 6 mL, 9 mL) szintetizált szén nanocső erdők XPS-spektrumai.

