

**SZÉN NANOCÖVEK KATALITIKUS  
SZINTÉZISÉNEK OPTIMALIZÁLÁSA.  
TISZTÍTÁS ÉS MÓDOSÍTÁS**

DOKTORI (PH.D.) ÉRTEKEZÉS

TÉZISEK

SISKA ANDREA

SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM  
ALKALMAZOTT ÉS KÖRNYEZETI KÉMIAI TANSZÉK

SZEGED

2001

**TÉMAVEZETŐK:**

**DR. HERNÁDI KLÁRA**

EGYETEMI DOCENS

**DR. KÓNYA ZOLTÁN**

EGYETEMI TANÁRSEGÉD

## **Előzmények és célkitűzések**

A szénkémiába a fullerének felfedezését követően leírt szén nanocsövek új lendületet hoztak. Ezzel párhuzamosan a nanotechnológia iránti fokozódó érdeklődés szintén a tématerület dinamikus fejlődéséhez vezetett. Intenzív elméleti és kísérleti kutatás vette kezdetét, amelynek mértékét ma is jól mutatja a megjelenő cikkek nagy száma. A szén nanocsövek számos várható alkalmazását leírták, mint pl. hidrogéntárolás, nanoszenzor, nanohuzal és nanoelektronikai berendezések gyártása, kompozitanyag előállítása stb. A széleskörű felhasználáshoz nagy mennyiségű anyagra van szükség, amely a szintézismódszerek fejlesztésének szükségességét vonja maga után. A három fő előállítási módszer közül az ívkisüléssel technika és a lézeres elpárologtatás magas hőmérsékleten dolgozik, és elsősorban laboratóriumi használatra történő termelésre alkalmasak. A szénhidrogének katalizátoron történő bontása alacsonyabb hőmérsékleten valósul meg, így ez az eljárás alkalmas lehet ipari méretű szintézisre. A szénszálakat részben szintén katalitikus úton állítják elő, miután optimalizálták azt a korábban megfigyelt jelenséget, miszerint a széntartalmú anyagok technológiáinál a katalizátoron szénlerakódás történhet. Az előállítás mellett kihívást jelent az előállított szén nanocsövek megfelelő tisztítása, és a különleges alkalmazási lehetőségekhez szükséges módosító eljárások megvalósítása.

Az Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék 1995-ben kapcsolódott be a szén nanocsövek katalitikus szintézisének, tisztításának és módosításának vizsgálatába, amely területeken számos feladat vár még megoldásra. Az előzmények ismeretében a következő célokat tűztük ki:

1. új katalizátorok kifejlesztése, amelyekkel nagyobb mennyiségű szén nanocső állítható elő az egyéb szénformák keletkezésének visszaszorítása mellett,
2. a katalizátorfém(ek) oxidációs állapotának *in situ* vizsgálata,

3. a szintézis optimalizálása a reakcióparaméterek és reagensek hatásának vizsgálatával,
4. az előállított szén nanocsövek hatékony tisztítása,
5. szén nanocsövek módosítása.

## **Kísérleti rész**

A kísérleti munka egy részében többfalú szén nanocsövek előállítása volt a cél, amelyhez egy fűthető kályhába elhelyezett folyamatos, horizontális elhelyezésű, állóágvas reaktorra (kvarccső) volt szükség. Szénforrásként általában acetilént, hígítógázként nitrogént használtunk. Az alkalmazott hordozós katalizátorokat impregnálással, ionadszorpcióval és nedves őrlés állítottuk elő.

A katalizátorok és a termék szén nanocsövek vizsgálatára az alábbi módszereket alkalmaztuk.

Röntgendiffrakcióval vizsgáltuk az alkalmazott hordozók kristályosságát.

A katalizátorfém(ek) oxidációs állapotát *in situ* fotoelektron-spektroszkópiás (XPS) vizsgálatokkal követtük nyomon.

A termikus analízissel a katalizátor tömegének változását követtük nyomon az alkalmazott reakciót hőmérsékleteken.

A transzmissziós elektronmikroszkópos (TEM) vizsgálatok segítségével vizsgáltuk a termék minőségét, becslést végezhattünk a szén nanocsövek mellett képződött egyéb szénformák mennyiségére, a tisztítás hatásfokára, és ellenőriztük a módosítás eredményességét.

A szén nanocsövek mechanikai módosítása, azaz aprítása vibrációs golyósmalomban történt. Az eljárás után a termék 77 K-en mért N<sub>2</sub> adszorpció izotermájából a fajlagos felületről és a pórusméret-eloszlásról kaptunk információt.

## Új tudományos eredmények

1. Különböző hordozókkal készített kobaltot és/vagy vasat tartalmazó katalizátormintákat vizsgáltunk meg a szén nanocső szintézisében. Megállapítottuk, hogy a hordozó kristályosságának nincs meghatározó jelentősége a katalizátor aktivitását és szelektivitását tekintve. Kimutattuk, hogy a pórusos hordozók esetében csak a külső felületen található katalizátorrészek mutatnak szelektivitást a szén nanocső szintézisében, valamint azt, hogy a hordozó pórusszerkezete nem, vagy csak alig befolyásolja a szén nanocsövek morfológiáját. Meghatároztuk, hogy a vizsgált anyagok közül a NaY-FAU, 13X-FAU, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> és Al(OH)<sub>3</sub> bizonyult megfelelő hordozónak.
2. A fém(ek) szerepét tekintve bizonyítottuk, hogy hordozó rácyszerkezetébe izomorf szubsztitúcióval beépített fémnek nincs katalitikus aktivitása. Kimutattuk, hogy a Fe/Al(OH)<sub>3</sub> katalizátor esetén a reakciót követően vélhetően az erősen redukáló közegben vas-karbid alakul ki, míg a Co/Al(OH)<sub>3</sub> mintánál a reakció után a fémes kobaltra jellemző jeleket figyeltünk meg az *in situ* XPS vizsgálattal nyert spektrumban. Megállapítottuk, hogy a Co,Fe/Al(OH)<sub>3</sub> esetén a fémek spektrumaiban megfigyelhető változások egy kobalt-vas ötvözet kialakulását jelzik, amely kiugró aktivitású és szelektív katalizátorként működik a szén nanocsövek szintézisében. A grafitos falú szén nanocsövek mellett elhanyagolható mennyiségű amorf szén képződik, amelyet jól bizonyított a szén jelének vizsgálata is.
3. Különböző reagensekkel végzett vizsgálataink eredményeiből megállapítottuk, hogy az alkalmazott hőmérséklettartományban (600-800°C) a metán kivételével akármilyen széntartalmú vegyületből növeszthetők szén nanocsövek, természetesen eltérő hatékonysággal.

A reaktánsok között a katalitikus aktivitás értékek és a minőséget jellemző TEM képek alapján felállítható egy reaktivitási sorrend:

acetilén > aceton > etilén > n-pentán > propilén >> metanol = toluol >> metán.

Megmutattuk, hogy az aceton, mint az acetilén állandó kísérője a disszugázban, közel azonos szelektivitással szolgáltat csöveket, mint az acetilén.

4. A gázáramoknak, a katalizátor tömegének és a reakció hőmérsékletének a képződő szén nanocsövek minőségére és mennyiségére gyakorolt hatását vizsgálva megállapítottuk, hogy a katalitikus aktivitás és a szénhasznosítás (hozam) eltérő paramétersor mellett adódik optimálisnak. Megmutattuk, hogy a reagens (5-30 ml/perc) kis lineáris sebessége kedvezőbb a szintézis szempontjából, és a vivőgáz áramának (20-320 ml/perc) túlzott emelése az aktivitás és a hozam csökkenéséhez vezet (a reagens kevesebb időt tölt a reaktor aktív zónájában).

Bizonyítottuk, hogy a hőmérséklet csökkentésével (620 és 670°C), sem a katalitikus aktivitás, sem a szénhasznosítás nem változik számottevően a szelektivitás változatlansága mellett.

A katalizátor tömegének növelésével (15-240 mg) kimutattuk a szénhasznosítás emelkedését, amely a több katalitikus centrumon végbemenő reakciót jelzi.

5. A szén nanocsövek tisztításának első lépését (a hordozó és a katalizátor eltávolítása) vizsgálva megmutattuk, hogy az  $\text{Al}(\text{OH})_3$  hordozó esetén annak anyaga tömény lúgoldattal két lépésben jó hatásfokkal (94 %) eltávolítható, és a tisztítás mértéke autokláv alkalmazásával tovább nem javítható.
6. Kimutattuk, hogy a szén nanocső mellett képződött egyéb szénformák (amorf szén, szénszálak, stb.) eltávolítására alkalmazott folyadékfázisú oxidáció hatékonyságában nincs egyértelmű összefüggés az oxidációs

potenciál és az oxidáció sebessége között. A  $\text{HClO}_4$ , a  $\text{H}_2\text{O}_2$  és az  $\text{O}_3$  esetén az alkalmazott reakciókörülmények között a reakció meglehetősen lassú. Megállapítottuk, hogy a kálium-permanganát a kompetitív oxidációban a legeredményesebb reagens, bár számolni kell a tisztítási lépések számának növekedésével a képződő  $\text{MnO}_2$  miatt.

7. Megállapítottuk, hogy mechanikai módszerrel megvalósítható a katalitikusan előállított szén nanocsövek törése, azaz kisebb fragmentumokra való bontása, melynek mértéke az őrlési idő függvénye. A 110 órás művelettel 10-50 gramm nagyságrendben állítottunk elő főként kb. 120 nm hosszúságú szén nanocső fragmentumokat. Kimutattuk, hogy a kezelés nyomán megnő a minta fajlagos felülete, a pórusméret-eloszlás mérésével élesebb jeleket kapunk, és csökken a hossz/átmérő arány.
8. Lézeres megvilágítás hatására a vanádium felületén egy vanádium-oxid mikrocövecskéket tartalmazó réteg alakul ki, amely önmagában nem aktív a szén nanocső szintézisben. Bizonyítottuk, hogy a kobalt(II)-só oldatával impregnált mintán olyan fázis jön létre, amely már katalitikusan aktív a kívánt reakcióban. Valószínűsítettük, hogy a redukív körülmények között a V-Co fázisdiagramnak megfelelő ötvözet alakul ki a vanádium és a kobalt között.

## **Az eredmények gyakorlati alkalmazása**

Vizsgálataink során számos olyan katalizátort találtunk, amely alkalmas többfalú szén nanocsövek katalitikus előállítására. A sorból kiemelkedik a  $\text{Co,Fe/Al(OH)}_3$  minta, mert a nagy katalitikus aktivitás és szelektivitás mellett elhanyagolható mennyiségű amorf szén képződése tapasztalható. Ez a tény, és az, hogy a termék tisztítása viszonylag egyszerű, különösen alkalmassá teszi a nagyobb mennyiségben történő előállítás számára.

A mechanikai módosítás, amely grammnyi mennyiségben teszi elérhetővé

a kisebb fragmentumokat tartalmazó szén nanocső mintákat, olyan területeken ígéretes, mint pl. a hidrogéntárolás, a molekulaszűrő készítés és a nanokompozit előállítás.

## **Publikációs jegyzék**

### **A doktori értekezés alapját képező közlemények**

1. **A. Siska**, K. Hernadi, I. Kiricsi, I. Rojik, J. B.Nagy: "The role of catalyst support in carbon nanotube synthesis", *Electronic Properties of Novel Materials – Progress in Molecular Nanostructures, XIIth International Winterschool* (Ed. H. Kuzmany), Woodbury, p: 20-24, 1998.
2. K. Hernadi, A Fonseca, J. B.Nagy, **A. Siska**, and I. Kiricsi: "Production of nanotubes by the catalytic decomposition of different carbon-containing compounds", *Appl.Cat.:A*, **199**, 245-255 (2000).  
impakt faktor: 1,576
3. **A. Siska**, Z. Kónya, K. Hernádi, I. Kiricsi, K. Kordás, R. Vajtai: "Nanostructured carbon generated by CVD from acetylene on surfaces pre-treated by combination of physical and chemical methods", *J. Mat. Res.*, **15**(10), 2087-2090 (2000).  
impakt faktor: 1,315
4. Z. Kónya, J. Kiss, A. Oszkó, **A. Siska**, I. Kiricsi: "XPS characterisation of catalysts during production of multiwalled carbon nanotubes", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 155-158 (2001).  
impakt faktor (2000): 1,653
5. K. Hernádi, **A. Siska**, L. Thiên-Nga, L. Forró, I. Kiricsi: "Reactivity of different kinds of carbon during oxidative purification of catalytically prepared carbon nanotubes", *Solid State Ionics*, **141**, 203-209 (2001).  
impakt faktor (2000): 1,529
6. I. Vesselenyi, K. Niesz, **A. Siska**, Z. Konya, K. Hernadi, J. B.Nagy, I. Kiricsi: "Production of carbon nanotubes on different metal supported catalysts", *React. Kinet. Catal. Lett.*, **74**, 329-336 (2001).  
impakt faktor (2000): 0,557
7. K. Hernadi, Z. Konya, **A. Siska**, J. Kiss, A. Oszkó, J. B.Nagy, I. Kiricsi: "On the role of catalyst, catalyst support and their interaction in synthesis of



carbon nanotubes by CCVD", *Mater. Chem. Phys.* közlésre elfogadva.  
impakt faktor (2000): 0,614

8. K. Niesz, **A. Siska**, I. Vesselenyi, K. Hernadi, D. Mehn, G. Galbacs, Z. Konya, I. Kiricsi: "Mechanical and chemical breaking of multiwalled carbon nanotubes", *Catal. Today*, közlésre benyújtva.  
impakt faktor (2000): 1,933
9. K. Hernadi, Z. Konya, **A. Siska**, J. Kiss, A. Oszko, J. B.Nagy, I. Kiricsi: "The role of zeotype catalyst support in the synthesis of carbon nanotubes by CCVD", *Stud. Surf. Sci. Catal.* özlésre benyújtva.  
impakt faktor (2000): 0,513

#### **Az értekezéshez kapcsolódó konferencia-előadások, poszterek**

1. **A. Siska**, K. Hernádi, I. Kiricsi, I. Rojik, J. B.Nagy: "The role of catalyst support in carbon nanotube synthesis", XIIth International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials, Kirchberg/Austria, 28.2-7.3.1998, poszter.
2. **A. Siska**, K. Hernádi, I. Kiricsi, I. Rojik, J. B.Nagy: "Effect of catalyst support quality on carbon nanotube formation", 4<sup>th</sup> Pannonian International Symposium on Catalysis, Smolenice, Slovakia, June 11-14, 1998, poszter.
3. K. Hernádi, **A. Siska**, A. Fonseca, I. Kiricsi, J. B.Nagy: "Catalytic synthesis of graphitic carbon nanotubes", 4<sup>th</sup> Pannonian International Symposium on Catalysis, Smolenice, Slovakia, June 11-14, 1998, előadás.
4. **A. Siska**: "Effect of catalyst support quality on carbon nanotube formation", Ziele Academie Timisoara, Secion Chemie, Timisoara, 1998, előadás.
5. **Siska A.**: "A katalizátorhordozó minőségének hatása a szén-nanocsövek katalitikus szintézisére", XXI. Kémiai Előadói Napok, Szeged, 1998. október 26-28, előadás.
6. K. Hernádi, **A. Siska**, A. Fonseca, I. Kiricsi, J. B.Nagy: "Low temperature production of graphite nanotubes", International Symposium on Carbon Science and Technology for New Carbons, Tokio, Japan, November 8-12, 1998, előadás.

7. **A. Siska**, Z. Kónya, A. Fonseca, J. B.Nagy, I. Kiricsi: "Efficient purification of carbon nanotubes produced over Co,Fe-based catalyst supported on alumina", NATO-ASI: Carbon filaments and nanotubes: common origins, differing application?, Budapest, Hungary, June 19-30, 2000, poszter.
8. K. Hernádi, **A. Siska**, L. Thiên-Nga, L. Forró, I. Kiricsi: "Reactivity of different kinds of carbon during oxidative purification of catalytically prepared carbon nanotubes", XIV<sup>th</sup> International Symposium on the Reactivity of Solids, Budapest, Hungary, August 27-31, 2000, előadás.
9. **A. Siska**, Z. Kónya, A. Fonseca, J. B.Nagy, I. Kiricsi: "Generation and infrared spectroscopic characterization of functional groups on multiwalled carbon nanotube", XXV. European Congress on Molecular Spectroscopy (EUCMOS), Coimbra, Portugal, 27 August-1 September, 2000, poszter.
10. **A. Siska**, Z. Kónya, A. Fonseca, J. B.Nagy, I. Kiricsi: "Catalytic production of carbon nanotubes over Co-, Fe- and Co,Fe-alumina catalyst", Solid State Chemistry 2000 (SSC 2000), Prague, Czech Republic, September 3-8, 2000, poszter.
11. I. Vesselényi, **A. Siska**, D. Méhn, K. Niesz, Z. Kónya, J. B.Nagy, I. Kiricsi: "Modification of multiwalled carbon nanotubes by different breaking processes", 13<sup>th</sup> European Conference on Chemical Vapor Deposition (CVD), Glifada, Athens, Greece, August 26-31, 2001, poszter.
12. **A. Siska**, K. Niesz, I. Vesselenyi, K. Hernadi, D. Mehn, Z. Konya, I. Kiricsi: "Mechanical and chemical breaking of multiwalled carbon nanotubes", EUROPACAT V., Limerck, Ireland, September 2-7, 2001, poszter.
13. K. Hernadi, Z. Konya, **A. Siska**, J. Kiss, A. Oszko, J. B.Nagy, I. Kiricsi: "The role of zeotype catalyst support in the synthesis of carbon nanotubes by CCVD", 2<sup>nd</sup> FEZA, Taormina, Italy, September, 2002, előadás.

#### **Egyéb közlemények, konferenciák**

1. Á. Tóth, D. Horváth, **A. Siska**: "Velocity of propagation in reaction-diffusion fronts of the chlorite-tetrate reaction", J. Chem. Soc., Faraday Trans., 93(1) 73-76 (1997).
2. **Siska A.:** "A katalizátorhordozó minőségének hatása a szén nanocsövek katalitikus szintézisére", XXI. Kémiai Előadói Napok kiadványa, 44 (1998).

3. **Siska A.:** "Szén nanocsövek katalitikus szintézise", MTA Koordinációs Kémiai Munkabizottság ülése, Szeged, 2000. március 23.