

Szén nanocsövek szintézise mezopórusos szilikátokban

Ph. D. értekezés tézisei

Urbán Mónika

Témavezetők:

Dr. Kiricsi Imre
Dr. Kónya Zoltán
Dr. Méhn Dóra

Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék
Szegedi Tudományegyetem

Szeged

2005

Előzmények és célkitűzések

A szén nanocsövek, 1991-es felfedezésük óta az anyagtudomány egy különálló kutatási területének vizsgálati objektumává váltak. Különleges szerkezetükből adódó számos előnyös tulajdonságuk, mint pl. a nanocső kiralitásától függő fémes illetve félvezető tulajdonsága, párosulva nagy mechanikai, és termikus stabilitásukkal, kémiai anyagokkal szembeni ellenálló képességükkel, különösen vonzó egydimenziós anyagokká teszi őket. Felfedezésük után azonnal intenzív kutatások indultak meg, amelyek egyrészt a szerkezet és tulajdonságok megismerésére, másrészt nagy mennyiségben történő, szelektív előállításukat lehetővé tevő szintézismódszerek kidolgozására irányultak. A leggyakrabban alkalmazott szintézismódszerek szén nanocsövek előállítására az elektromos ívkisülés, lézerabláció és szénhidrogének katalitikus bontása (CCVD-módszer). Ez utóbbi előnye, hogy jóval enyhébb körülmények között teszi lehetővé nagy mennyiségű, jó minőségű szén nanocső szintézisét és viszonylag egységes átmérőjű szén nanocsövek keletkezését. A csövek átmérőjének szabályozása pedig számos alkalmazási területen, így pl. a nanocsövek adszorbensként, katalizátorhordozóként, elektronikai áramkörökben vagy kompozit anyagokban történő alkalmazása szempontjából kívánatos. Ehhez jelenthet megoldást olyan anyagok alkalmazása, amelyek hosszú távon rendezett, egységes méretű csatorna, illetve üregrendszert tartalmaznak, amelyek belsejében lévő, vagy oda valamilyen módon bejuttatott szénforrás szolgál kiindulási anyagként a szén nanocsövek képződéséhez. Ilyen anyagok a különböző mezopórusos MCM-, illetve SBA-típusú szilikátok, amelyek szintézise ún. szerkezetkialakító, önrendezőésre képes szerves molekulák jelenlétében történik. Mivel ezeknek az ún. templát molekuláknak a méretével, valamint a szintézis körülményeinek a megválasztásával az anyag pórusmérete igen rugalmasan szabályozható, elvileg ezeknek az anyagoknak a csatornáit kitöltő templát molekulák szénforrásként is szóba jöhetnek, ami megoldást jelenthet az egységes átmérőjű szén nanocsövek előállítására. Eddig nem sokan foglalkoztak a szén nanocsövek mezopórusos szilikátok csatornáiban való előállításának a vizsgálatával, e tekintetben tehát az irodalom hiányosnak mondható. Munkánk során szén nanocsövek különböző mezopórusos anyagok pórusaiban, mint nanoreaktorokban történő előállításának a lehetőségeit tanulmányoztuk. Ennek megfelelően a következő célokat tűztük ki:

1. *Különböző mezopórusos szilikátok előállítása:*
idegen elemet nem tartalmazó mezopórusos szilikátok (MCM-41, MCM-48, SBA-15) **és idegen elemet tartalmazó** MCM-41 anyagok (izomorf szubsztitúcióval Ti-,

-Al-, Fe-MCM-41, impregnálással vastartalmú nem gömb és gömb MCM-41) előállítás és jellemzése.

2. *Szén nanocsövek előállítása* kétféle módon:
 - (i) az anyagok pórusait kitöltő **templátmolekulák**, illetve a pórusokba juttatott külső szénforrás, esetünkben a **divinil-benzol grafitizálásával**,
 - (ii) Fe-MCM-41 minták esetében **CCVD módszerrel** is.

3. *Grafitizálás esetén* vizsgáltuk:
 - (i) a templátmolekulák grafitizálásával képződik-e szén nanocső a fentebb megnevezett mezopórusos anyagokban;
 - (ii) tiszta szilikátok esetében a csatornarendszer rendezettségének (hexagonális vagy köbös), az anyag morfológiájának (nem gömb vagy gömb), a templátmolekula oxigéntartalmának, a pórusok méretének milyen hatása van az esetlegesen képződő szén nanocsövek mennyiségére, morfológiájára;
 - (iii) külső forrásból (poli-divinil-benzol, DVB) előállítható-e szén nanocső idegen elemet nem tartalmazó szilikátokban;
 - (iv) izomorf szubsztituált mintákban, az idegen elem jelenléte hogyan befolyásolja a szén nanocsövek minőségét és ennek mi az oka.

4. CCVD-módszernél vizsgáltuk:
 - (i) izomorf szubsztitúcióval előállított gömb alakú Fe,Si-MCM-41 minták esetében képződnek-e szén nanocsövek acetilénből, valamint
 - (ii) impregnálással előállított Fe-MCM-41 felhasználásával (gömb és nem gömb alakú) előállíthatóak-e szén nanocsövek.

Kísérleti rész

A különböző mezopórusos anyagokat folyadékkristály templátos módszerrel állítottuk elő. Fe-, Al- és Ti-MCM-41-et izomorf szubsztitúcióval készítettünk, ezen kívül vasat impregnálással is felvittünk nem gömb és gömb alakú MCM-41 minták felületére. A kapott anyagok szerkezeti jellemzőit röntgendiffraktometriával és NMR spektroszkópiás mérésekkel,

szervesanyag tartalmát termikus analízissel (TG), fajlagos felületét és pórusméret-eloszlását nitrogén adszorpcióval, morfológiáját transzmissziós elektronmikroszkóppal határoztuk meg.

A minták egy részénél a divinil-benzol polimerizációját a mezopórusokba, az impregnálást, illetve a nitrogénadszorpció méréseket megelőzően a templátmolekulákat eltávolítottuk. Az oxigénnel történő kiégetés során mintáinkat N₂-áramban 2 °C/perc sebességű felfűtés mellett 540 °C-ra, az SBA-15 esetén 450 °C-ra hevítettük, majd a gázáramot O₂-re cserélve a templátot oxigénnel égettük ki 5 órán keresztül.

A divinil-benzol pórusokba történő polimerizációja során a kiégetett Si-MCM-41, Si-MCM-48 és Si-SBA-15 nagyobb mennyiségét DVB izomer elegyben áztattuk 1 napon át, majd az anyagot szűrtük és szárítószekrénybe helyeztük 120 °C-ra 1 napig, hogy a polimerizáció végbemenjen.

A templát- illetve divinil-benzol tartalmú minták grafitizálása 800 °C-on, 5 és 30 perces reakcióidők alkalmazásával történt. A grafitizálást vízszintes kvarc csőreaktorban, nitrogén atmoszférában, 50 ml/perc nitrogénáramlási sebességgel hajtottuk végre.

CCVD-módszer során szénforrásként acetilént, hígítógázként nagy tisztaságú nitrogént használtunk. A szintézis vízszintes csőreaktorban, 700 °C-on, 30 ml/perc acetilén-300 ml/perc nitrogén áramlási sebesség mellett történt.

A grafitizálás és a CCVD reakció során, az anyag szerkezetében esetlegesen bekövetkező változásokat röntgendiffraktometriás mérésekkel elemeztük. A minták reakciók lejátszódása utáni fajlagos felületét és jellemző pórusméretét, nitrogén adszorpcióval határoztuk meg. A reakció lejátszódása után képződött anyagot transzmissziós elektronmikroszkóppal (TEM, HRTEM) vizsgáltuk. A transzmissziós elektronmikroszkópos vizsgálat előtt eltávolítottuk a minták szilikáttartalmát, hogy a szén nanocsövek keletkezését igazolni tudjuk. Ehhez a minták egy részénél 38 %-os hidrogén-fluorid oldatot, másik részénél 10 M-os nátrium-hidroxid oldatot használtunk fel.

A templát inert atmoszférában történő átalakulásának nyomon követésére infravörös spektroszkópiát alkalmaztunk, a minták savasságát piridin adszorpcióval határoztuk meg.

Új tudományos eredmények

1. Kimutattuk, hogy bizonyos mezopórusos szilikátok pórusaiban lévő, a szilikát szintéziséhez használt templátmolekulákból, mint szénforrásból, lehet szén nanocsöveket előállítani. Ehhez nem szükséges sem átmenetifém centrumok juttatása a mintába/ra, sem pedig külső szénforrás alkalmazása.

- 1.1. Megállapítottuk, hogy a különböző hosszúságú szénláncot tartalmazó templátokkal szintetizált MCM-41 szilikátok pórusátmérője növekszik ugyan a lánchosszal, de a képződő szén nanocsövekre nem sikerült ugyanezt kimutatnunk.
 - 1.2. Bebizonyítottuk, hogy sikeresen állítható elő szén nanocső abban az esetben is, amikor a mezopórusos szilikát pórusaiban lévő templát kis mennyiségben oxigén atomokat is tartalmazott (kevert templát alkalmazása az MCM-48 esetében). Nem képződött viszont szén nanocső akkor, amikor a templát (P123) triblokk kopolimer volt. Ekkor a szilikát csatornarendszerében a templátban kötött oxigén mennyisége (30 t%) nagy volt.
 - 1.3. Megmutattuk, hogy a mezitilénnel tágított MCM-41 mintáknál abban az esetben képződtek grafitizálás során szén nanocsövek, ha a szilikát szintézise nem volt tökéletes. Ez alacsonyabb hőmérsékleten, illetve rövidebb szintézis idővel készült anyagoknál fordult elő. Ez, valamint az a tény, hogy az SBA-15 nagyobb pórusaiban sem képződtek szén nanocsövek a templátmolekulákból, azt bizonyítja, hogy a pórusok méretében lehet egy felső határ, amit ha elér a pórus mérete, nem képződnek szén nanocsövek grafitizálással.
 - 1.4. Egy lehetséges magyarázatát adtuk annak a kísérleti eredménynek, amely szerint gömb alakú MCM-41 minták esetében az alkalmazott kísérleti körülmények között nem képződtek szén nanocsövek a templátból, csupán valamiféle mezopórusos szén. Ennek oka a kétféle anyag csatornarendszerének különbözőségéből adódhat.
2. Kimutattuk, hogy a mezopórusokba polimerizált divinil-benzolból, mint külső szénforrásból, sikeresen lehet szén nanocsövet szintetizálni átmenetifém centrumok nélkül is. A szintézis sikeres volt MCM-41 és MCM-48 pórusaiba juttatott divinil-benzolból is, bár a polimer grafitizálásával képződött szén nanocsövek kevésbé grafitos fallal rendelkeznek, ez a HRTEM felvételeken is jól látható. SBA-15-ben ezzel szemben csak szénszálak képződnek a polimerből, ami szintén a pórusátmérő egy bizonyos határ feletti, szén nanocsövek szintézisében mutatott gátló szerepét bizonyítja.
 3. Izomorf szubsztitúcióval készített, nem gömb alakú MCM-41 minták esetében a templátból sikeresen állítottunk elő grafitizálással szén nanocsöveket. Az izomorf szubsztituált nem gömb alakú MCM-41 mintákkal elvégzett kísérletek alapján kimutattuk,

hogy a szilikát savasságának döntő szerepe lehet a szén nanocsövek templát grafitizálásával történő előállításában. Ezt bizonyítják a piridin adszorpciós infravörös spektroszkópiás mérések is.

4. Megállapítottuk, hogy CCVD módszerhez, hordozóként sikeresen alkalmazható a gömb Si-MCM-41 is. Ebben az esetben a szén nanocsövek az impregnálással készült minták pórusain kívül nőnek.
5. Kimutattuk, hogy az izomorf szubsztituált, gömb alakú Fe-MCM-41 mintáknál akkor képződtek szén nanocsövek acetilén bontásával CCVD reakcióban, amikor a minta Fe-tartalma nagy. Ekkor a szerkezet rendezetlenebb, a vas elhagyhatja a szilikát falát, és a felületre vándorolva katalitikusan aktív centrumokat hozhat létre.

Az eredmények gyakorlati alkalmazása

A szén nanocsövek előállítása mezopórusos anyagok alkalmazásával inkább a szén nanocső előállítási módszerek egy újabb érdekes szeletét képviselik, és véleményünk szerint inkább alapkutatási szempontokból tarthatnak érdeklődésre számot. A szén nanocsövek nagyobb mennyiségben történő előállításában azonban az általunk alkalmazott módszer semmiképpen sem versenyképes, legalábbis jelenlegi formájában nem a klasszikus módszerekkel mint pl. CCVD-módszer. Ahhoz, hogy mindez megvalósuljon, mindenféleképpen még újabb kutatások szükségesek, amelyek a szintéziskörülmények optimalizálását, valamint a nanocsövek ilyen típusú képződési mechanizmusának a megismerését is magukba foglalják.

Publikációs jegyzék

Doktori értekezés alapját képező közlemények:

Production of carbon nanotubes inside the pores of mesoporous silicates

M. Urbán, D. Méhn, Z. Kónya, I. Kiricsi, *Chem. Phys. Lett.* **359** (2002) 95 (IF: 2.526, független hiv.: 6)

Mesoporous silicates as nanoreactors for synthesis of carbon nanotubes

M. Urbán, Z. Kónya, D. Méhn, J. Zhu, I. Kiricsi, *Phys.Chem.Comm.* **5** (2002) 138 (IF: 1.643)

Mesoporous Silicates as Nanoreactors for Carbon Nanotube Production in the Absence of Transition Metal Catalysts

M. Urbán, Z. Kónya, D. Méhn, J. Zhu, I. Kiricsi, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **3** (2003) 111

(IF: 1.734, független hiv.: 2)

Production of multiwall carbon nanotubes in the modified pore system of mesoporous silicates

M. Urbán, D. Méhn, Z. Kónya, J. Zhu, I. Kiricsi, *Diam. Relat. Mater.* **13** (2004) 1322 (IF: 1.734)

Synthesis of carbon nanotubes with tailor made diameter in the channels of micelle-templated silicas

D. Méhn, D. Brunel, A. Galarneau, C. Perri, A. Fonseca, M. Urbán, Z. Kónya, I. Kiricsi, J. B. Nagy, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **154** (2004) 911 (IF: 3,468)

IR and NMR spectroscopic characterization of graphitization process occurring in the pores of mesoporous silicates in formation of carbon nanotubes,

Mónika Urbán, Zoltán Kónya, Dóra Méhn, Imre Kiricsi, *J. Mol. Struct.* **744-747** (2005) 93 (IF: 1,021)

Összesített impakt faktor: 12,126

Az értekezéshez kapcsolódó előadások, posztterek:

Mesoporous silicates as nanoreactors for synthesis of carbon nanotubes

Mónika Urbán, Zoltán Kónya, Dóra Méhn, Imre Kiricsi, , IX. Forum Zeolite, Wysowa Zdroj, Lengyelország, 23-26 September 2002. (előadás)

Szén nanocsövek szintézise mezopórusos anyagokban

Urbán Mónika, Méhn Dóra, Kónya Zoltán, Kiricsi Imre, XXV. Kémiai Előadói Napok, Szeged, 2002. október 28-30. (előadás)

Szén nanocsövek szintézise mezopórusos anyagok felhasználásával

Urbán Mónika, Méhn Dóra, Kónya Zoltán, Kiricsi Imre, Országos Tudományos Diákköri Konferencia, ELTE, Budapest 2002. október (előadás)

Production of multiwall carbon nanotubes in the pore system of mesoporous silicates
Mónika Urbán, Zoltán Kónya, Dóra Méhn, Imre Kiricsi, , 14th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides & Silicon Carbide, Salzburg Convention Centre, Salzburg, Austria, 7-12 September 2003 (poszter)

Synthesis of carbon nanotubes with tailor made diameter in the channels of micelle-templated silicas
D. Méhn, D. Brunel, A. Galameau, C. Perri, A. Fonseca, M. Urbán, Z. Kónya, I. Kiricsi, J. B. Nagy, 14th International Zeolite Conference, Cape Town, Dél-Afrika, 25-30 April 2004 (poszter)

Szén-szilikát nanokompozitok (Szintézis, jellemzés, alkalmazási lehetőségek)
Kanyó Tímea, Kónya Zoltán, Urbán Mónika, Méhn Dóra, Kiricsi Imre, VIII. Nemzetközi Vegyészkonferencia-2002, Kolozsvár (előadás)

IR and NMR spectroscopic characterization of graphitization process occurring in the pores of mesoporous silicates in formation of carbon nanotubes
Mónika Urbán, Zoltán Kónya, Dóra Méhn, Imre Kiricsi, XXVII European Congress on Molecular Spectroscopy, Kraków Lengyelország, 5-10 September 2004 (előadás)

Fabrication of carbon nanotubes in porous systems
M. Urbán, Z. Kónya, D. Méhn, I. Kiricsi, SIWAN, Szeged, 2004. szeptember 30-október 2 (poszter)

Egyéb közlemények, konferenciák:

“Csodarétek” a Dél-Kiskunságban
Margóczy Katalin, Urbán Mónika, Szabados Boglárka, Kitaibelia Botanikai- Természetvédelmi Folyóirat, III. Évf., 2. füzet, 275-278 1998

Synthesis of branched, network-like SBA-15 mesoporous silicate structure in the presence of copper(II) ions
M. Urbán, Z. Kónya, I. Kiricsi, X. Forum Zeolite, Lengyelország, September 21-26 2003, (előadás)

