

FÉM-OXIDOKKAL BORÍTOTT TÖBBFALÚ SZÉN NANOCSSÓ KOMPOZITOK ELŐÁLLÍTÁSA ÉS VIZSGÁLATA

Doktori (Ph.D.) értekezés

NÉMETH ZOLTÁN

Témavezető: Hernádi Klára
egyetemi tanár

Kémia Doktori Iskola

Szegedi Tudományegyetem

Természettudományi és Informatikai Kar
Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék



Szeged
2014

1. BEVEZETÉS	5
2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS.....	7
2.1. A szén nanocsövek felfedezése	7
2.2. A szén nanocsövek szerkezete	8
2.3. Szén nanocsövek előállítása és tisztítása.....	10
2.3.1. Szén nanocsövek előállítása katalitikus (CCVD) szintézissel.....	11
2.3.2. Szén nanocsövek tisztítása	13
2.4. Szén nanocsövek alkalmazása.....	13
2.5. Szén nanocső alapú kompozitok	15
2.5.1. TiO ₂ /MWCNT nanokompozitok előállítása és alkalmazása	18
2.5.2. SnO ₂ /MWCNT nanokompozitok előállítása és alkalmazása	21
3. CÉLKITŰZÉS	25
4. ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK	26
4.1. Felhasznált anyagok	26
4.2. Szintézisek.....	27
4.2.1. MWCNT szintézise, tisztítása	27
4.2.2. MWCNT alapú nanokompozitok szintézise.....	27
4.2.2.1. TiO ₂ /MWCNT nanokompozitok előállítása impregnálással	28
4.2.2.2. TiO ₂ /MWCNT filmek előállítása kontrollált hidrolízissel	29
4.2.2.3. Pd/TiO ₂ /MWCNT katalizátor előállítása	31
4.2.2.4. SnO ₂ /MWCNT nanokompozitok előállítása impregnálással	31
4.2.2.5. SnO ₂ /MWCNT nanokompozitok előállítása hidrotermális úton.....	32
4.2.2.6. MWCNT alapú nanokompozitok keletkezésének elméleti háttere	32
4.3. Kompozit anyagok jellemzése, kísérleti technikák	33
4.3.1. Transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM)	33
4.3.2. Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM).....	34
4.3.3. Energiaszperzív röntgen spektroszkópia (EDS).....	35
4.3.4. Röntgendiffraktometria (XRD)	36
4.3.5. Konfokális Raman mikroszkópia	36
4.3.6. Fourier Transzformációs Infravörös spektroszkópia (FT-IR)	37
4.3.7. Fajlagos felület meghatározás	37
4.3.8. Termogravimetria (TG).....	38
4.3.9. Gázkromatográfia és Tömegspektrometria (GC-MS).....	39
5. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK.....	40
5.1. TiO ₂ /MWCNT nanokompozitok EM vizsgálata	40
5.1.1. Oldószermentes közegben előállított kompozit anyagok jellemzése	40
5.1.2. Oldószeres közegben előállított kompozit anyagok jellemzése	41
5.1.2.1. TiCl ₄ prekursor alkalmazása	42
5.1.2.2. TiBr ₄ prekursor alkalmazása	42
5.1.2.3. Ti(OC ₃ H ₇) ₄ prekursor alkalmazása	43
5.1.2.4. Ti(OC ₂ H ₅) ₄ prekursor alkalmazása	45
5.1.3. A hidrolízis sebességnek vizsgálata	47
5.1.3.1. A TiCl ₄ /MWCNT/aceton rendszer vizsgálata	47
5.1.3.2. A TiBr ₄ /MWCNT/etanol rendszer vizsgálata	48
5.1.4. TiO ₂ /MWCNT nanokompozitok további analízise	49
5.1.4.1. Termogravimetria.....	49
5.1.4.2. XRD analízis	50
5.1.4.3. EDS analízis	52

5.1.4.4. Fajlagos felület meghatározás	54
5.1.5. TiO ₂ /MWCNT filmek jellemzése	54
5.1.6. TiO ₂ /MWCNT nanokompozitok alkalmazása katalizátor hordozóként.....	62
5.2. SnO ₂ /MWCNT nanokompozitok	66
5.2.1. Impregnációs technikával készített kompozitok EM jellemzése	66
5.2.2. Hidro- és szolvotermális szintézissel készített kompozitok EM jellemzése	67
5.2.2.1. Vizes közegben készített nanokompozitok	68
5.2.2.2. Etanolos közegben készített nanokompozitok	69
5.2.3. SnO ₂ /MWCNT nanokompozitok további analízise	71
5.2.3.1. XRD és EDS analízis	71
5.2.3.2. Raman és FT-IR analízis	73
5.2.3.3. Fajlagos felület meghatározás	76
5.2.4. SnO ₂ /MWCNT nanokompozitok szenzoros alkalmazása	77
6. ÖSSZEFOGLALÁS	80
7. SUMMARY	83
KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS.....	86
8. IRODALOMJEGYZÉK	87

RÖVIDÍTÉSEK JEGYZÉKE:

ACF	A ctive c arbon f iber – Aktív szénszál
BSE	B ack s cattering e lectron – visszaszórt elektron
CNT	C arbon n ano t ube – szén nanocső
CVD	C hemical v apour d eposition – Katalitikus kémiai gőzfázisú leválasztás
CCVD	C atalytic c hemical v apour d eposition – Katalitikus kémiai gőzfázisú leválasztás
EDS	E nergy- d ispersiv e X-ray s pectroscopy – Energiadisziperzív röntgen spektroszkópia
EtOH	Etanol
FT-IR	F ourier t ransform i nfrare d spectroscopy – Fourier transzformált infravörös spektroszkópia
HiPCO	H igh p ressure C O conversion – Nagynyomású szén monoxid átalakítás
HRTEM	H igh r esolution t ransmission e lectron m icroscopy – Nagyfelbontású transzmissziós elektronmikroszkópia
ICP-MS	I nductively c oupled p lasma – m ass s pectroscopy – Induktív csatolású plazma tömegspektrometria
MWCNT	M ulti- w alled c arbon n ano t ube – Többfalú szén nanocső
PAN	P oli a kril – n itril
RP	R elatív p áratartalom
SEM	S canning e lectron m icroscopy – Pásztázó elektronmikroszkópia
SWCNT	S ingle- w alled c arbon n ano t ube – Egyfalú szén nanocső
TEM	T ransmission e lectron m icroscopy – Transzmissziós elektronmikroszkópia
TG	T ermogravimetria
XRD	X -ray d iffraction – Röntgendiffrakció

1. BEVEZETÉS

Korunk egyre gyorsuló hétköznapjaiban kitüntetett figyelmet érdemelnek a tudomány által előállított termékek, melyek lehetővé teszik az életminőség javulását és annak fenntarthatóságát. A jelenlegi anyagtudományi kutatások fő irányvonala a miniaturizálás fenntartása mellett a gyorsabb, precízebb és nagyobb teljesítménnyel rendelkező megoldások keresése. Ennek egyik előfeltétele, hogy a különböző anyagtudományi területek (katalízis, elektronika stb.) felfedezéseivel lépést tudjon tartani a termékek és a struktúrák analizisét elősegítő szerkezetvizsgáló módszerek fejlődése.

Richard P. Feynman Nobel-díjas tudós 1959-ben tartott „*There's plenty of room at the bottom - Alul még rengeteg hely van*” című előadásában előrevetítette, hogy a tudomány eredményeit felhasználva, idővel lehetséges lesz egy enciklopédia tartalmát egyetlen tûhegyre felírni. Ez a kijelentése tudománytörténeti jelentőségű volt, amivel – elvi síkon legalábbis – meghatározta a nanotechnológia alapjait. Az első tudományos közlemények ebben a témában kb. húsz évvel később, a mikroszkópos technikák rohamos fejlődésével jelentek meg. A nanotechnológia szóhasználatra pedig egészen 1974-ig kellett várni, amikor egy japán mérnök, Norio Taniguchi használta a kifejezést.

Nem vitás, hogy a modern anyagtudomány elmúlt két évtizedét alapvetően a nanotechnológiai kutatásokban elért eredmények határozták és határozzák meg. A „nanosz” szó eredeti görög fordításban törpét jelent a tudományterület neve tehát innen eredeztethető. A Nemzetközi Mértékegység Rendszerben (SI) a nano- előtag (10^{-9} m) ami felfogható úgy is, mint a milliméter milliomod része. A klasszikus definíció szerint a nanotechnológia a 100 nanométernél kisebb méretű anyagok tulajdonságainak meghatározását, illetve ezek elemzéséhez szükséges eszközök készítését foglalja magába. Ezen a multidiszciplináris területen olyan tudományok működnek együtt, mint a kolloid-kémia, a félvezető-fizika vagy a szupramolekuláris-kémia. Richard P. Feynman jóslata óta a nanotechnológia korunk egyik meghatározó ipari méretű szereplőjévé vált.

A mikroelektronika és a hozzá kapcsolódó kutatások, illetve technológiai lehetőségek kimerítése után szem előtt tartva a folyamatos fejlődés igényét és szükségszerűségét érkezett a nanotudományok és ezzel a nanotechnológia kora. A léptékváltás jelentősége óriási, hiszen az anyagtudományi rendszerek három nagyságrendnyi méretcsökkenése mellett az anyagok és a belőlük felépülő struktúrák teljesen új, eddig nem ismert fizikai és kémiai tulajdonságai láttak és látnak napvilágot. A méretcsökkenésben rejlő potenciált a nano mérettartománybeli és tömbfázisú anyagok jelentősen eltérő kémiai és fizikai

viselkedése szolgáltatja. Ezeket a tulajdonságokat illetve a kis méretből származó további előnyöket is figyelembe véve (pl. nagy fajlagos felület, gyorsabb diffúzió) a nanoméretű anyagok számos hasznos technológiai újítással kecsegtetnek és lehetőség nyílt az eddig megoldhatatlannak vélt problémák felderítésére is. A számos, piacon megtalálható termék előállításával mellett napjainkban a kutatások egyik fő iránya a szelektivitás növelése a minőség megtartása mellett. Nanotechnológiai eljárásokkal előállított produktumokkal az élet számos területén találkozhatunk (pl. elektronika, orvostechika, gyógyászat).

A jövő és jelen nanotechnológiai megoldásainak egyik főszereplője a szén nanocsövek. A szén nanocsöveket, akár csak a grafitot, sp^2 hibridállapotú szénatomok építik fel. Átlagos hosszúságuk a μ -es tartományba esik, míg az átmérő az egyfalú szén nanocsövek esetén 1-2 nm, többfalúak esetében legtöbbször néhány tíz nanométer. Ebből adódik, hogy a hosszúság-átmérő arány rendkívül nagy, így ezek az anyagok fizikai szempontból egydimenziós szerkezeteknek tekinthetők.

Doktori munkám során az SZTE TTIK Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszékén különböző kémiai szintézis módszereket alkalmazva készítettem fém oxidokkal borított többfalú szén nanocső alapú kompozitokat. Kutatásaim a lehetséges nanotechnológia alkalmazásokat szem előtt tartva a többfalú szén nanocsövek felületének titán-dioxid (TiO_2) és ón-dioxid (SnO_2) nanorészecskékkel történő borítására és vizsgálatára terjedtek ki. Az így kapott nanokompozitokat katalitikus és szenzoros alkalmazásokban teszteltük.

2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

2.1. A szén nanocsövek felfedezése

A fullerének 1985-ös felfedezése [1] új szemléletet hozott a természettudományban, hiszen a szén sokoldalúan használt két allotróp módosulata, a gyémánt és a grafit mellett egy harmadik, gyakorlati perspektívát ígérő módosulat megjelenését jelentette. Kroto és munkatársai azonosították a C₆₀-as fullerén molekulának az öt- és hatszögekből álló, futball-labdához hasonló szerkezetét, mely felfedezésükért a kutatókat 1996-ban kémiai Nobel-díjjal jutalmazták. Az új anyagcsalád felfedezése után a szén allotróp módosulatai közül már csak az sp²-es szénatomokat tartalmazó egydimenziós struktúra hiányzott, melynek létezését elméletben már megjósolták.

A szénkémia következő jelentős bejelentésére és ennek ismertetésére nem kellett sokat várni. 1991-ben Iijima a fullerének elektronmikroszkópiás tanulmányozása közben [2] a koromszemcsék között szálszerű alakzatokat figyelt meg, így kísérleti bizonyítékot talált a szén nanocsövek létezésére. Az általa megfigyelt és leírt szén nanocsövek többfalúak voltak [3]. Talán Iijima rangos folyóiratban közzétett eredményeinek is köszönhetően alig két évvel később 1993-ban két kutatócsoportnak – Bethune [4], Iijima [5] – is sikerült egymástól függetlenül kísérletileg igazolni és alátámasztani az egyfalú szén nanocsövek létezését. Az elmúlt 20 évben megjelent szén nanocső tárgyú tudományos publikációk óriási száma jól mutatja a szén nanocsövek anyagtudomány és nanotechnológia eszköz- és módszerparkjára gyakorolt hatását.

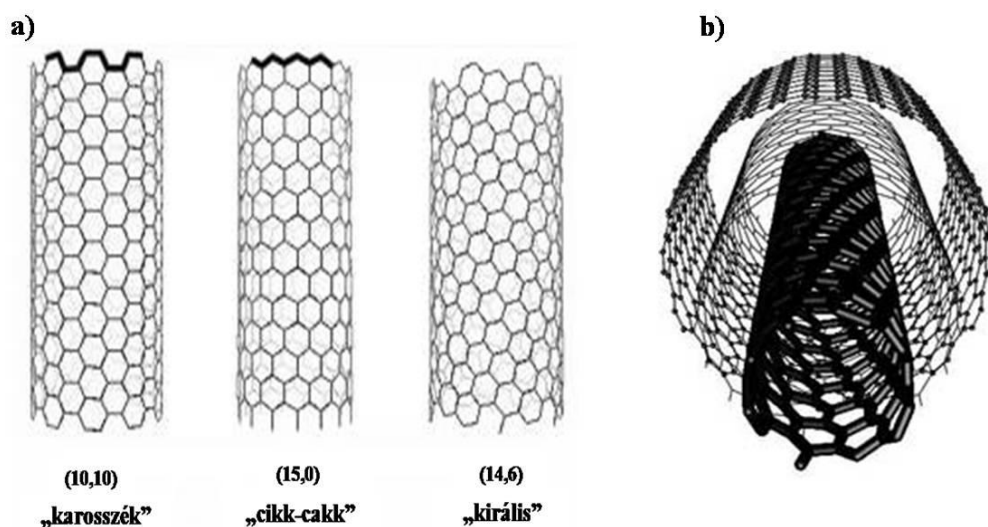
A szén nanocsövek felfedezőjének a tudományos közvélemény Sumio Iijimat tekinti, de a korábban publikált irodalmi eredményeket is figyelembe véve felmerül a kérdés, hogy valójában ki volt az első kutató, aki a szén nanocsöveket megfigyelte. Több kutató már 1991 előtt publikált eredményeket a szén nanocsövek létezésével kapcsolatban. Ezen közlemények azonban a tudományos közönség számára jórészt rejtve maradtak és egy nagy impakt faktorú folyóiratban (Nature) történt pontos és kísérleti eredményekkel alátámasztott publikációra volt szükség a figyelem felkeltésére. A kérdés jogosságát és összetett jellegét bizonyítja Monthieux és Kuznetsov közleménye [6]. A szén nanocsövek és nanoszerkezetek kutatását és tanulmányozását az 1950-es évektől kezdődően az elektronmikroszkópok elterjedése egyértelműen meghatározta. Az első többfalú szén nanocsövek leírásaként tekinthető publikáció 1952-ből származik. Az említett

publikációban Radushkevich és Lukyanovich belül üreges 50 nm átmérőjű csövekről számolnak be [7].

Az 1950-es évektől kezdődően egészen az 1970-es évekig töretlen maradt az érdeklődés a szénszálak mikroszkopikus szerkezete iránt. Összességében 10 körülire tehető azon publikációk száma, ahol pontosan leírják, hogy elektronmikroszkópos megfigyelések alatt üreggel rendelkező szénszálakat találtak [6,8], az igazi áttörést mégis Iijima 1991-ben megjelent közleménye jelentette. Ennek lehetséges magyarázata lehet, hogy a szénszálakat a 70-es években szinte kizárólag alkalmazás orientált anyagtudósok vizsgálták. A főként acél és olajiparban tevékenykedő kutatók fő célja az üreges szénszálak keletkezésének jobb megértése és keletkezésük visszaszorítása volt [6]. Ebből következően az itt született és publikált eredmények egyszerűen elkerülték a szilárdtest kutatásban és az anyagtudományban dolgozó kutatók figyelmét. A másik ok a tudomány „fejletlenségével” magyarázható. Az anyagtudomány és a technika a 90-es évek elejére vált elég éretté ahhoz, hogy felismerje a szén nanocsövekben rejlő új lehetőségeket és a felfedezés jelentőségét.

2.2. A szén nanocsövek szerkezete

A gyémánt háromdimenziós térszerkezetében a szénatomok egy-egy tetraéder csúcán helyezkednek el, a fullerének öt- és hatszög alakú széngyűrűkből épülnek fel, a szén nanocsövek szerkezete pedig leginkább a grafitéval van közeli kapcsolatban, mivel a szénatomok hexagonális elrendezésben foglalnak helyet. A szén nanocsöveket kovalens kötéssel egymáshoz kapcsolódó sp^2 hibridállapotban lévő szénatomok építik fel. Az egyfalú szén nanocsövek szerkezetét úgy a legegyszerűbb szemléltetni, mintha egyetlen atomi vastagságú hexagonális grafitsíkot feltekernénk. A feltekeredés módjától függően megkülönböztetünk „karosszék”, „cikk-cakk”, és királis típusú szén nanocsöveket. **(1. a ábra)**. A karosszék típusú nanocsövek hatszöges szerkezetű hengerpalástja olyan oldalakkal rendelkezik, melyek merőlegesek a cső hossz tengelyére, míg a cikk-cakk típusú csövek szerkezetében olyan hatszögoldalok találhatóak, melyek a cső hossz tengelyével párhuzamosak. Ebbe a két típusba tartozó szén nanocsöveknek van tükörsíkja, míg a tükörsíkkal nem rendelkező formákat királis szén nanocsöveknek nevezzük. A többfalú szén nanocsövek koncentrikusan egymásra épülő egyfalú csövekből állnak **(1. b ábra)**. Az egyes héjak közötti rétegtávolság ($d_{(001)} = 0,340$ nm) alig nagyobb, mint a grafit síkjainak 0,335 nm-es távolsága [9].



1. ábra: Különböző kiralitású SWCNT-ek (a) és egy MWCNT (b) modellje

A szén nanocsövek szerkezete és elektromos tulajdonságai közötti kapcsolatot több kutatócsoport is vizsgálta [10,11]. Kijelenthető, hogy a csövek egyharmada fémes, kétharmaduk pedig félvezető tulajdonságokat mutat, a feltekeredés módjától függően. Ez a feltekeredés számos módon megtörténhet, hiszen nagyon sokféleképpen formálhatunk hengerré egy síkbeli hatszögrácsból kivágott téglalap alakú csíkot. Éppen ezért ezt a folyamatot a kiralitási vektorokkal (a feltekeredés után fedésbe kerülő C-atompárt összekötő vektor) szokás jellemezni, és így két egész szám (m és n) az úgynevezett kiralitási indexek segítségével bármely egyfalú nanocső megadható [10]. Általános esetben akkor kapunk fémes jellegű szén nanocsövet, ha a kiralitási indexek különbségének a harmada egész szám.

Az egyfalú szén nanocsövek rendkívüli és egyedi tulajdonságai, továbbá könnyebb elméleti kezelhetősége és vizsgálata miatt a kutatások fő iránya eltolódott ebbe az irányba [12], de a lehetséges alkalmazások és technológiai újítások szempontjából közel azonos értékkel bír a szén nanocsövek két csoportja [13].

Érdeemes megemlíteni néhány egyéb szén nanostruktúrát, melyek – már különlegességüknél fogva is – nagy visszhangot keltenek kutatói körökben. Ebbe a csoportba tartoznak például a szén nano hagymák (onions) [14], a tóruszok [15,16], a szén nanoagancsok (nanohorns) [17] vagy a fullerén molekulákból és egyfalú szén nanocsövekből származtatható úgynevezett borsó szerkezetek [18], továbbá a rengeteg érdekes és hasznos alkalmazási lehetőséget magukban hordozó szén nanospirálok is [19,20].

2.3. Szén nanocsövek előállítása és tisztítása

Az egyfalú és többfalú szén nanocsövek előállítása sokféle módszerrel lehetséges, tulajdonságaikat azonban az alkalmazott szintézis technika alapvetően befolyásolja. A szintézis során fontos a nemkívánatos egyéb szénszármazékok képződésének visszaszorítása, továbbá hogy jól definiált méretű és szerkezetű részecskéket nyerjünk. Az előállítási módszerek sokszínűségét jellemzi, hogy a megfelelő hőmérséklet és katalizátorok alkalmazásával ívkisülés [21], lézeres elpárologtatás [1,22], vagy CCVD [23,24] technika használatával egyaránt lehetséges a szén nanocsövek szintézise. A szintézishez használt szénforrások szintén változatos képet mutatnak, mivel koromból [25], grafitból [26], fullerénből [27], vagy akár szénhidrogénekből [28] kiindulva egyaránt szén nanocsöveket nyerhetünk. A három legfontosabb szén nanocső előállítási módszer az egyenáramú ívkisülés szénelektrodok között, a grafit lézeres elpárologtatása és a szénhidrogének vagy más széntartalmú molekulák bontása különböző fémkatalizátorokon.

A szén nanocsövek legkorábbi szintézis módszere az Iijima által is alkalmazott [3] ívkisüléssel működő berendezés volt. A módszert korábban sikeresen alkalmazták fullerének szintéziséhez is. A folyamat két grafitelektrod között, inert atmoszférában (héliumban vagy argonban) húzott elektromos ívben (plazmában) játszódik le. Az átfolyó áram mennyisége a 100 A-t is elérheti, a hőmérséklet pedig 3000°C feletti [2,3]. Amennyiben csak tiszta grafitot használunk elektródként, úgy többfalú szén nanocsöveket, ha fémmel adalékolt (dópolt) grafitot használunk, úgy egyfalú szén nanocsöveket állíthatunk elő [29]. A módszer előnye, hogy a képződött szén nanocsövek hibátlanok, vagy kevés szerkezeti hibával rendelkeznek, hátránya, hogy a kapott szén nanocsövek viszonylag rövidek (50 μm -nél kisebbek) [30], és sok melléktermék (pl. szén nanorészecskék, bizonyos esetekben grafitréteggel bevont katalizátorszemcsék) is keletkezhet.

A lézeres eljárások során 1200°C hőmérsékletet és inert atmoszférát alkalmaznak, melynek során egyfalú és többfalú szén nanocsövek egyaránt keletkeznek [1,22]. A grafit elpárologtatásával szénplazma keletkezik, ami az áramló inert gázzal együtt a magas hőmérsékletű reaktorrészből a hűtött zónába kerül, majd ott lerakódik. Amennyiben csupán csak grafit van jelen a rendszerben, akkor MWCNT-ek, ha valamilyen fém is jelen van az előállítás során SWCNT-ek is keletkeznek. A módszer előnye, hogy az előállított egyfalú szén nanocsövek átmérője jól szabályozható a reakcióhőmérséklet változtatásával,

hátránya, hogy az eljáráshoz szükséges drága lézerberendezés miatt a legköltségesebb előállítási módszer.

2.3.1. Szén nanocsövek előállítása katalitikus (CCVD) szintézissel

Napjainkban a szén nanocsövek előállításának talán leggyakrabban alkalmazott módszere az ún. CCVD szintézis, melynek során valamilyen széntartalmú vegyületet fémtartalmú katalizátorok felületén reagáltatnak. Régóta ismert, hogy széntartalmú vegyületek fémfelületeken történő katalitikus bontásával szénszálak jönnek létre. Az első sikeres CCVD alapú nanocső előállítási kísérletek, Yacaman mexikói [²³] és Ivanov – Belgiumban dolgozó orosz kutató [^{31,32}] –, és munkatársaik nevéhez fűződik.

Általánosságban kijelenthető, hogy a CCVD módszer nagy előnye az 2.3. pontban ismertetett ívkisüléssel és lézeres eljárásokkal szemben költséghatékonysága, illetve a keletkező szén nanocsövek mennyisége. A CCVD szintézis során lehetőség nyílik a reakcióparaméterek változtatásával a szén nanocsövek hosszának szabályozására is. A kísérletek többségénél valamilyen gáz halmazállapotú szénforrást használnak, inert gázkomponensekkel (N₂, Ar) keverve. A termék minőségét változtathatjuk az alkalmazott fémmel, a hordozó minőségével, a szénforrással, a gázárammal, a reakció hőmérsékletével és idejével. Széles körben alkalmazott fém a kobalt, a vas és a nikkelt, melyeket leggyakrabban szilícium-, magnézium- vagy kalcium alapú oxidhordozókra visznek fel [³³]. Szénforrásként használható például acetilén, etán vagy metil-acetilén [³⁴]. A kiindulási szénforrás anyagi minősége nagyban befolyásolja az optimális reakció-hőmérsékletet, ami katalitikus eljárások esetében 700–900°C között van. Fontos, hogy a katalizátort nem szabad redukív előkezelésnek alávetni, mint ahogyan azt a korábbi évtizedekben, a szénszálak katalitikus szintézise előtt tették.

A CCVD technikával az ívkisüléssel és a lézeres elpárologtatásos módszerekhez képest alacsonyabb (700-900°C) hőmérsékleten lehet előállítani szén nanocsöveket. Ezek szerkezete azonban sajnos gyakran – feltehetően épp az alacsonyabb hőmérséklet miatt – kevésbé tökéletes, sok úgynevezett hibahelyet tartalmaznak. Az első sikeres szén nanocső szintézisektől egészen napjainkig intenzív kutatások folynak annak érdekében, hogy olyan katalizátorokat fejlesszenek ki, melyek jobb minőségű terméket szolgáltatnak. Több közlemény jelent meg az ún. adalékolt (dópolt) katalizátorok alkalmazásával kapcsolatosan is. Ennek lényege, hogy az egy vagy kétfémes katalizátorokhoz egyéb elemeket, mint például alkáli fémeket vagy alkáli földfémeket adalékolnak (dópolnak) a katalizátor

előállítására során, majd vizsgálják a keletkező termékben jelentkező minőségi változásokat [35]. A katalizátorok fejlesztésére napjainkban is nagy szükség van, mert jelenlegi ismeretünk szerint a CCVD szintézis tudja biztosítani azt, hogy pl. forgó csökemencével akár folyamatos üzemet építve (**2. ábra**), ipari méretekben valósítsuk meg a szén nanocsövek szintézisét [36]. A szén nanocsövek CVD módszerrel történő szintézisének kezdeti időszakában feltételezték, hogy a módszer kizárólag többfalú szén nanocsövek előállítására alkalmas. 1996-tól kezdődően jelentek meg olyan közlemények melyekben kimutatták, hogy a MWCNT-ek mellett ezekben a rendszerekben SWCNT-ek is keletkezhetnek [37].



2. ábra: Többfalú szén nanocsövek előállítására szolgáló forgó csökemence (EPFL-Lausanne) [36]

A szén nanocsövek szintézisével kapcsolatban feltétlenül meg kell említeni a fullerének felfedezéséért Nobel-díjjal jutalmazott egyik tudós, Richard E. Smalley és csoportja által továbbfejlesztett módszert, az egyfalú szén nanocsöveket eredményező HiPCO szintézist. Az eljárás neve is elárulja, hogy nagynyomáson működik (High Pressure), és szénmonoxidot (CO) alkalmaz szénforrásként. A katalizátor vasat pentakarbonil formájában juttatják a reaktorba, ami több szempontból is kiváló megoldás, mivel a katalizátorhordozó nem szennyezi a terméket, a vas-pentakarbonil CO egységei pedig beépülnek a szén nanocsövekbe [37,38].

2.3.2. Szén nanocsövek tisztítása

A különböző módszerekkel előállított szén nanocső minták mindegyike tartalmaz egyéb szennyező komponenseket is, mint például amorf szén, fém-katalizátor részecskék (vas, kobalt, nikkel) és szén nanorészecskék. Ezek a szennyeződések alapvetően befolyásolják a szén nanocsövek tulajdonságait és gátolják a további alkalmazásokat, illetve a felhasználást, így a tisztítási módszerek kidolgozása alapvető fontosságúnak bizonyult a kutatások során [39]. CCVD szintéziskor a nanocsövek a katalizátoron keletkeznek, és általában rajta is maradnak, ezért a termékek további tisztítást igényelnek. A leggyakrabban alkalmazott tisztítási eljárásokat két lépésben valósítják meg. A termikus vagy savas oxidáció hatékonyan eltávolítja az amorf szenet, a szén nanorészecskéket továbbá a szén réteggel bevont fém részecskéket [40,41]. A következő lépésben alkalmazott savas reflux pedig eltávolítja az el nem reagált fém-katalizátor részecskéket [42]. A módszer hátránya, hogy időigényes lehet, továbbá hogy a szén nanocsövek felülete károsodhat a folyamat során. Előnye viszont, hogy a folyamat során a nanocsövek felületén különböző funkciós csoportok alakulhatnak ki (hidroxil –OH; karboxil –COOH; karbonil –C=O), melyek hídfőként megkönnyítik a nanocsövek reaktív továbbalakítását. A katalizátorhordozó eltávolítása annak összetételétől függően történhet hidrogén-fluoridos vagy híg ásványi savas kezeléssel. Bizonyos módszerek, mint a rendkívüli mágneses szűrés, mikrohullámú sugárzás, elektrokémiai oxidáció, felületaktív támogatott tisztítás nagyobb hatékonysággal távolítják el a nemkívánatos szennyező anyagokat a szén nanocsövek szerkezetének károsítása nélkül [43-46].

2.4. Szén nanocsövek alkalmazása

A szén nanocsövek speciális mechanikai és elektromos tulajdonságainak köszönhetően – melyek szorosan összefüggnek szerkezetükkel [10] – sok új és érdekes technológiai alkalmazás lehetőségével kecsegtetnek [47,48]. A benne lévő C-C (szén-szén) kötések erősségének köszönhetően – elméleti megfontolások alapján – egyetlen szén nanocső meg tudna tartani egy kamiont. Az SWCNT rugalmassági (Young) modulusa több mint 1 TPa, míg a MWCNT Young modulusa 1 TPa alatt van. Az SWCNT átlagos szakítószilárdsága 10-50 GPa, szemben a MWCNT-vel melynek akár 150 GPa is lehet. Körülbelül 75-ször erősebbek a szerkezeti anyagként gyakran alkalmazott acélnál, átlagos sűrűségük viszont csak 1/5-e az acélnak [49,50]. Lehetnek fémes vagy félvezető tulajdonságúak, továbbá kiváló hőátadó képességgel rendelkeznek [51].

A szén nanocsövek az előzőekben leírt tulajdonságaiknak köszönhetően egyre nagyobb teret hódítanak az elektronika területén is, mint téremissziós elektronforrások [52]. A Samsung cég kutatói által fejlesztett ipari eljárás során a hagyományos TV készülékekben található LED-eket ún. SED-ekkel helyettesítették, melyek valójában szén nanocsövekkel kombinált LCD-panelek [53] (3. ábra).



3. ábra: Szén nanocsövek felhasználásával előállított téremissziós kijelző [53].

A szén nanocsövek a miniaturizálás szempontjából is kiemelkedő fontossággal bírnak, ugyanis számos tudományos fejlesztés irányul például olyan nanocsövekkel erősített mikro chipek kifejlesztésére, melyek az elektronika területén fontos szerepet tölthetnek be [54,55].

A szén nanocsövek egy további fontos tulajdonsága – azon túlmenően, hogy egyedi elektromos és mechanikai tulajdonságokkal, illetve geometriai arányokkal (hosszúság/átmérő) rendelkeznek –, hogy rendkívül kicsi a zárt csövek görbületi sugara. Ezen sajátosságoknak köszönhetően a szén nanocsöveket pásztázó mikroszkópos alkalmazásokban használják különféle felületek vizsgálatára [56]. Erre a célra az ívkisüléssel előállított többfalú szén nanocsövek a legalkalmasabbak [57,58]. A szén nanocsövek számos további analitikai alkalmazása is ismeretes [59].

Napjainkban a szénszálakat és különböző polimerekkel kialakított kompozitjait széles körben alkalmazzák az élet számos területén [60,61]. Ezekben a kompozitokban a szén nanocsövek kedvezőbb mechanikai tulajdonságaik miatt várhatóan előnyösen tudják helyettesíteni a szénszálakat. A szén nanocsövek változatos és kiterjedt optikai és elektromos tulajdonságainak köszönhetően a szén nanocső kompozitok használatának lehetősége felmerült elektromos egységként elemekben és szenzorokban is [62-64]. A

lehetséges kompozit anyagok skálája rendkívül széles. Használhatóak mind az egyfalú, mind a többfalú szén nanocsövek különböző polimerekkel vagy szervesetlen vegyületekkel [65] kombinálva.

Ezen különleges tulajdonságok alapján nem csoda, ha kutatók számos területen (sikerrel) próbálkoznak a szén nanocsövek nanotechnológiai alkalmazásával. A felhasználások egy része mechanikai stabilitásukon alapszik, mivel a szénszál erősítésű könnyű és erős anyagok már eddig is kiváló jellemzőinek további javulását eredményezné. Speciális elektromos tulajdonságai alapján joggal álmodozhatunk nanodiódákról, tranzisztorokról, mesterséges izomról, nanoszelepről, nanocsipeszről és hasonló káprázatos dolgokról. A szén nanocső tartalmú nanokompozitok szintén izgalmas alkalmazásokat hozhatnak, akár a szenzorok világában, akár a biotechnológiában, de még a hidrogéntárolásban is [66,67].

2.5. Szén nanocső alapú kompozitok

Ahogy azt az előző fejezetben leírtam a szén nanocsövek kedvező mechanikai tulajdonságai miatt ígéretes jelöltek a szénszálak helyettesítésére különféle kompozitokban. A szénszálak és szén nanocsövek közötti különbségtételre általában két nézet használatos. Az egyik szerint a szerkezet a meghatározó, az egydimenziós grafitként leírható anyagot szén nanocsöveknek, a kevésbé rendezett szerkezetűeket pedig szénszálaknak nevezik. A másik felfogás szerint az átmérő alapján egy adott mérethatár (pl. 30 nm vagy 100 nm) szerint történhet az elkülönítés.

A kompozit anyagok heterogén rendszerek, melyek kialakítása két vagy több anyag társításával (elegyítésével, összekeverésével, kapcsolásával) történik. Az alkotók kémiai összetétele és alakja legtöbbször különbözik. Az egyik ún. folytonos fázist (mátrixot) körülveszi a diszperz fázis. A két fázis között elhelyezkedő határfelület döntő módon meghatározza és befolyásolja a keletkező kompozitok tulajdonságait. A különböző kompozit anyagok előállításánál a legtöbbször – de nem mindig – a mechanikai tulajdonságok javítása a cél. Az első kezdetleges kompozitokat az 1930-as években állították elő, melyek polimer mátrixú, összetett anyagok voltak. A termékek jó mechanikai tulajdonságokkal rendelkeztek, mert egyszerre voltak könnyűek és erősek. A megnövekedett kereslet gyorsan fokozta az anyagsoport iránti érdeklődést, ami ösztönözte a további kutatásokat. Ezt követően az 1950-es években először üvegszálak, majd nagy

szilárdságú szénszálak alkalmazásával sikerült újabb és jobb minőségű kompozitokat előállítani.

A szénszál erősítésű kompozitok az elmúlt 50-60 évben nagy karriert futottak be az élet számos területén (hadiipar, sporteszközök, repülőgép- és autógép-gyártás, Forma 1). Ugyanakkor ki kell emelni, hogy a hagyományos polimerekkel vagy kerámiákkal bevont szénszálakat vitathatatlanul kedvezőbb mechanikai tulajdonságaik miatt, a szén nanocsövek várhatóan előnyösen tudják helyettesíteni pl. erősítő elemként [68]. A szén nanocsöveket kiváló fizikai és kémiai tulajdonságaiknak köszönhetően egyre szélesebb körben használják polimerkompozitok diszperz fázisaként is [69-71]. A kivételes struktúrának és anizotropikus szerkezetnek köszönhetően, a szén nanocsövek speciális tulajdonságokat mutatnak egyéb alkalmazásokban is [72]. A szén nanocsövek kiterjedt és változatos optikai és elektromos tulajdonságainak köszönhetően a szén nanocső kompozitok használatának lehetősége felmerült elektromos egységként elemekben és szenzorokban is [73]. A lehetséges kompozit anyagok skálája rendkívül széles, használhatók mind az egyfalú, mind a többfalú szén nanocsövek különböző polimerekkel vagy szervesetlen vegyületekkel [74] kombinálva. A szén nanocsövekkel megerősített, fém-mátrixú kompozitoktól szintén egyedülálló mechanikai tulajdonságok várhatóak [75]. A szén nanocsöveket templátként is sikeresen alkalmazták szervesetlen nanoszerkezetek előállítása során [76]. Napjainkban a sikeres ipari felhasználás egyik alapkötelménye a megfelelő nanocső alapú szalagok, lemezek, szőnyegek kialakítása és megmunkálása [77] **(4. ábra)**.

A keletkező kompozitok tulajdonságait befolyásolják az alkalmazott szén nanocsövek egyedi tulajdonságai, azok mátrixban lévő mennyisége, a mátrixban való eloszlásuk mértéke és a nanocső-mátrix határfelület kölcsönhatása. Az egyik leggyakrabban használt és széleskörűen vizsgált kompozit csoport a poli(akril-nitril)/szén nanocső rendszer. A szintézis során a polimert valamilyen szerves oldószerben, mint például N,N-dimetil-acetamidban, N,N-dimetil-formamidban oldják, amely már tartalmazza a nanorészecskéket is. A polimeroldatból különböző eljárásokkal rétegeket vagy szálakat készítenek, melyek izzításával nagy rendezettségű bevonatokat vagy szénszálakat nyernek. A kísérleti eredmények azt igazolták, hogy a PAN- és a szén nanocső részecskék között erős kölcsönhatás tud kialakulni, ami pozitívan befolyásolja a termék tulajdonságait [78,79].

Az eddig leírtakból látható, hogy a szén nanocsöveket nanoszálak megerősítésére vagy szénszálak helyettesítésére használják a polimer nanokompozitok előállításánál [50,80], habár ezen nanokompozitok gyártása komoly technológiai kihívást jelent az ipar számára.

Nagyon fontos a szén nanocső felületének nedvesíthetősége a fém vagy polimer mátrixban, mellyel kedvezően befolyásolhatjuk a polimerekkel kialakult kapcsolat tulajdonságait [81].



4. ábra: Szén nanocső alapú kompozit szőnyeg (Nanocomp Technologies) [77].

A szén nanocső alapú polimer kompozitok egyik nagy problémája a polimer mátrixba való bekeverés a nanoszerkezetek aggregálódási hajlama miatt. Ha a kompozit rendszerbe aggregátumok kerülnek, akkor a nanoszerkezetek nem tudják kifejteni az erősítő hatásukat, sőt ilyen esetekben előnytelenül befolyásolhatják a mechanikai tulajdonságokat. Ennek oka az, hogy ilyenkor kevesebb nanoszerkezet vesz részt az erősítésben, sőt az aggregátumok hibahelyként is viselkedhetnek (pl. a bevitt levegő miatt) és gyengíthetik a szerkezetet. A nanoszerkezetek megfelelő eloszlására több módszer létezik [82], azonban ezek rendszerint bonyolultak, és fokozott körültekintést igényelnek.

A problémára megoldást jelenthet egy, a szén nanocsövek felületén kialakított szervesetlen oxid réteg. Egy jól megválasztott és kialakított szervesetlen bevonattal, megfelelő hőkezeléssel és az előállítási módszerek tökéletesítésével sok problémát kiküszöbölhetünk a mátrixba történő bekeverés során. A létrehozott bevonatok a polimer mátrixba való bekeverés megkönnyítése mellett további mechanikai stabilitást biztosítanak, ami a későbbi felhasználások esetén fontos kritérium.

Az elmúlt években számos publikáció és összefoglaló közlemény jelent meg a különböző szervesetlen rétegek kialakításával kapcsolatban mind az egyfalú, mind a többfalú szén nanocsövek esetében [65,68]. A kutatások sokszínűségét az alkalmazott preparálási lehetőségek számát és az eddig sikeresen előállított különböző típusú szervesetlen oxid

rétegeket figyelembe véve kijelenthető, hogy a megfelelő kiindulási anyag (prekurzor) és szintézis módszer kiválasztásával szinte bármilyen összetételű és szerkezetű fém-oxid bevonat kialakítható a szén nanocsövek felületén. Itt érdemes megjegyezni, hogy a szervesetlen fém-oxidokkal borított szén nanocsövek önmagukban is kompozitoknak tekinthetők, hiszen a korábbi definíció alapján két vagy több anyag társításával kerülnek kialakítása. Fontos kiemelni továbbá, hogy ezek a kompozit anyagok a különböző polimer mátrixokba való bekeverésén kívül számos egyéb hasznos felhasználási lehetőséggel kecsegtetnek pl. a katalízis [83-87], a szenzorkémia [88-91], az energia átalakítás [92-95], a hidrogéntárolás [96], az optika [97] és az elektronika [98,99] területén.

A felületi bevonással kapcsolatos első kísérleti eredmények a 90-es évek elejéről erednek, amikor még nem szén nanocsöveket hanem aktív szénszálakat (ACF) vontak be vékony TiO_2 réteggel. A kapott terméket molekuláris adszorpció-elmozdulási technikával vizsgálták. A réteg kialakítására reaktív, könnyen hidrolizáló TiCl_4 -ot és vizet használtak annak érdekében, hogy egy nagy fajlagos felülettel rendelkező oxid felületet kapjanak, mely különleges aktivitással rendelkezik. A szénszálakon kialakuló TiO_2 réteg szerkezetét vékony-rétegben röntgen diffrakcióval (XRD) továbbá N_2 adszorpcióval vizsgálták, és mérték a vízgőz, NO, és NH_3 adszorpcióját is [100].

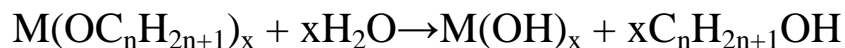
Az első sikeres próbálkozásokat nagyszámú, immáron szén nanocsövek felületi borítását megcélzó tudományos közlemény követte. Ezen publikációkban a szén nanocsövek felületén sikerrel alakítottak ki különböző fém-oxid rétegeket – úgy, mint szilícium-dioxid [101-103], alumínium oxid [102-105], cink-oxid [106,107], cirkónium-oxid [108,109], réz-oxid [110-112], cérium-oxid [113,114], mangán-dioxid [115], stb. – impregnálásos, szol-gél, hidro- és szolvotermális vagy akár CVD módszerekkel. A következő két alfejezetben részleteiben kívánom bemutatni a doktori munkám alapját képező titán-dioxiddal (TiO_2) és ón-dioxiddal (SnO_2) borított többfalú szén nanocsövek előállításának irodalmi előzményeit és eredményeit.

2.5.1. TiO_2 /MWCNT nanokompozitok előállítása és alkalmazása

A titán-dioxid, mint félvezető tulajdonságú szervesetlen oxid önmagában is rendkívül nagy népszerűségnek örvend és számos kutatás irányul tulajdonságainak jobb megértésére, alkalmazásának bővítésére. A TiO_2 és kompozitjainak széleskörű felhasználását mi sem bizonyítja jobban, mint az, hogy a fehér festékek alkotórészeként éppúgy megtalálható [116], mint a fotokatalitikus elven működő kémiai reakciók központi elemeként [117]. A

következő bekezdésekben betekintést szeretnék nyújtani a titán-dioxiddal borított többfalú szén nanocsövek előállításának lehetőségeinek sokszínűségébe.

Hernádi és munkatársai $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ nanokompozitot állítottak elő impregnálással, tetraetil-ortotitanát ($\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) prekursor használatával. A prekursor molekulák szén nanocsövek felületén történő hidrolízisét követően a kapott nanokompozitot TEM segítségével vizsgálták. Kísérleteik során oldószermentes és oldószeres közeget egyaránt alkalmaztak, oldószerként izopropil-alkoholt (IPA) használtak, továbbá vizsgálták azt is, hogy a szén nanocsövek felületi kezelése milyen hatást gyakorol a kialakuló TiO_2 réteg szerkezetére. A szén nanocsövek felületének módosítását nátrium-dodecil-szulfát felületaktív anyaggal valósították meg. A publikációban közölnek egy általános érvényű egyenletet a MWCNT felületén létrejövő szerves oxid rétegek keletkezéséről. Ezt a folyamatot az **5. ábra** szemlélteti. Első lépéseként a fémtartalmú prekursorok a MWCNT-ek felületén végbemenő hidrolízisével egy fém-hidroxid keletkezik ($\text{M}(\text{OH})_x$). Ennek megfelelő hőmérsékleten elvégzett hőkezelésével nyerhetünk fém-oxidot a szén nanocsövek felületén. A képletben az M jelöli a fém – jelen esetben Ti – atomot.



5. ábra: Impregnálással nyerhető szerves oxid rétegek kialakulásának folyamata [102]

Az eredmények alapján megállapították, hogy a nanocsövek előzetes felületi kezelése nátrium-dodecil-szulfáttal kedvezőtlenül befolyásolja a TiO_2 réteg kialakulását a MWCNT-ek felületén. $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ prekursor alkalmazva oldószermentes körülmények között egyenetlen vastagságú felületi bevonat keletkezett és fázis szeparáció történt, oldószeres közegben viszont homogén TiO_2 réteg keletkezett.

Jitianu és csoportja szol-gél eljárást alkalmazva alakított ki TiO_2 réteget MWCNT felületén titán-alkoxidokat ($\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$), $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ használva prekursoroként. Kísérleteik egy részében tanulmányozták a szén nanocsövek felületkezelésének hatását cetil-trimetil-ammónium-bromidot (CTAB) használva felületaktív anyagnaként. A szintézis során etanol és izopropil-alkoholt használtak oldószerként. Kísérleteik és vizsgálataik alapján megállapították, hogy a felületaktív anyag lassítja a TiO_2 kristályosodási folyamatát és a keletkező oxid réteg sokkal rendezetlenebb, mint kezeletlen nanocsöveket alkalmazva [118]. Kezeletlen, tisztított csöveket használva homogén TiO_2 réteget tudtak kialakítani $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ prekursor alkalmazásával. $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ használatával szegregált TiO_2

nanorészecskéket figyeltek meg a minták analízise során. Ugyanezen csoport egy másik közleményében hidrotermális úton is szintetizált TiO_2 nanorészecskékkal borított szén nanocső kompozitokat titán (IV)-oxisulfátot (TiOSO_4) alkalmazva kiindulási titán forrásként. Ezzel a módszerrel is jó minőségű felületi réteg képződött, de a szén nanocsövek felülete megrongálódott a prekursor anyag erősen oxidáló hatású közege miatt [119]. Az így nyert kompozitokat fotokatalitikus alkalmazásokban tesztelték.

Az előzőekkel rokon módszert, savkatalizált szol-gél eljárást alkalmazott Wang és csoportja. A szintézis során a széles körben alkalmazott $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ prekuzort etanolos közegben oldották, majd kis mennyiségű tömény salétromsavat adagoltak a rendszerhez. Az eredmények azt mutatták, hogy a sav nem rongálta a nanocsövek felületét, viszont segítette a szervesetlen nanorészecskék felületi kötődését, ami egységes bevonatot eredményezett a szén nanocsövek felszínén [120].

Chen és kollégái titán-tetra-butoxid ($\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$) acetonos oldatát elegyítették a CVD módszerrel előállított szén nanocsövekkel. A prekuzor hidrolízise részlegesen fedett MWCNT alapú nanokompozitot eredményezett [121].

Sun és munkatársai egyfalú szén nanocsövek felületét borították titán-tetraklorid (TiCl_4) prekuzort alkalmazva kiindulási titán forrásként. A munka érdekessége, hogy a szintézis első lépéseként az SWCNT-ek felületi tisztítása és aktiválása mellett a TiO_2 nanorészecskék felületére polietilén-imin (PEI) egységeket kapcsoltak savas közegben. A szén nanocsövek felületének aktiválására a jól bevált tömény kénsav és salétromsav 3/1 arányú elegyét használták [122]. Az eljárás során 5 nm vastagságú homogén TiO_2 réteget tudtak kialakítani az egyfalú szén nanocsövek felületén [123].

Dominik Eder és Alan H. Windle 2008-ban megjelent közleményükben rendkívül sokoldalúan tárgyalják a TiO_2 -CNT nanokompozitok előállítását befolyásoló reakció paramétereket, külön kitérve a kontrollálhatóság szempontjából fontos víztartalom és hidrolízis szerepére is [124]. Fei és munkatársai ugyancsak a hidrolízis szabályozásával állítottak elő TiO_2 /MWCNT koaxiális nanokábeleket tetrabutil-titanát prekuzorból kiindulva, hogy jó minőségű és jól hasznosítható anód anyagot nyerjenek a Li ion akkumulátorok előállításához [125].

Az itt bemutatott irodalmi hivatkozások és a korábbi tanszéki kutatások alapján [102] látható, hogy a TiO_2 /MWCNT nanokompozitok kontrollált előállítása nem egyszerű feladat. Az alkalmazott prekuzorok, a közeg (oldószermentes, oldószeres), a szén nanocsövek előzetes kezelése, a prekuzor molekulák hidrolízisének sebessége, stb. mind befolyásolják a keletkező felületi TiO_2 réteg szerkezetét, vastagságát, morfológiáját.

Ezeknek a megállapításoknak és összefüggéseknek a pontos feltérképezése és leírása jelentik disszertációm egyik fő témáját.

Az előző bekezdésekben ismertetett szintézis technikák útján előállított $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ nanokompozitok sokrétű alkalmazási lehetőséggel kecsegtetnek a katalízis [¹²⁶], szenzorika [¹²⁷], vagy akár az elektronika [¹²⁸] területén.

Az elmúlt években számos folyóiratban megjelent közlemény látott napvilágot a különböző TiO_2 tartalmú kompozit anyagok fotokatalitikus aktivitásának vizsgálatával kapcsolatban [¹²⁹⁻¹³¹]. A TiO_2 széleskörű fotokatalitikus aktivitásának alapja [¹³²], hogy tiltott sávja 3,1-3,2 eV, így az UV tartományába eső hullámhosszúságú sugárzással gerjeszthető ($\lambda = 390 \text{ nm}$) [¹¹⁷]. A vizsgálatok során általában szerves molekulák lebontási tesztreakcióban (pl. metilén-kék, metil-naracs stb.) vizsgálják a $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ nanokompozitok fotokatalitikus hatékonyságát. A fotokatalízissel foglalkozó irodalom feltételezései megoszlának azt illetően, hogy a kompozitokat alkotó egyes egységek miként vesznek részt a folyamatokban. Az egyik legáltalánosabb elmélet szerint a szén nanocsövek a reakciók során az adszorpciós folyamatokban, míg a TiO_2 nanorészecskéknek a lebontási reakciókban van fontos szerepe [¹³³].

A szén nanocsövek adszorpciós tulajdonságai további katalitikus folyamatokban is fontos szerepet tölthetnek be. TiO_2 hordozós katalizátorokat alkalmaznak többek között telítetlen karbonsavak hidrogénezési reakcióiban. A TiO_2 hordozó felületére leggyakrabban Pd vagy Pt nanorészecskéket visznek fel [^{134,135}]. $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ nanokompozitokat alkalmazva a hidrogénezési reakciók során a TiO_2 katalizátorhordozó funkciója mellett a szén nanocsövek adszorpciós tulajdonságai is szerepet játszhatnak a katalitikus folyamatokban.

2.5.2. $\text{SnO}_2/\text{MWCNT}$ nanokompozitok előállítása és alkalmazása

Az elmúlt években a szenzorkémia területén nagy figyelem övezte a félvezető fém oxidokból (például ón-dioxidból - SnO_2) és szén nanocsövekből előállított kompozitok alkalmazási lehetőségeit. A speciális geometriából és elektronszerkezetből eredő tulajdonságok elősegítik ezen anyagok felhasználását nagy teljesítményű gáz szenzorként [¹³⁶⁻¹³⁹]. A korábbi irodalmi előzmények már bebizonyították, hogy a különböző összetevőkből álló kompozit anyagok gáz szenzoros teljesítménye (jó példa erre az $\text{SnO}_2/\text{MWCNT}$ rendszer) nagyobb, mint az adott összetevőknek külön-külön [¹⁴⁰]. Ennek az a magyarázata, hogy a MWCNT alapú kompozitok viszonylag nagy fajlagos felülettel

rendelkeznek, továbbá a nanocső belseje új utat nyithat a gáz diffúziójának [^{117,119,141}], továbbá hogy az ón-dioxid és a szén nanocső között létrejön egy n-p félvezető kapcsolat, melyben az ón-dioxid n-típusú félvezetőként, a szén nanocső pedig p-típusú félvezetőként viselkedik [^{119,120,142}]. A gázmolekulák adszorpciója megváltoztatja az ón-dioxid nanorészecskék felületét, továbbá a p-MWCNT/n-SnO₂ kapcsolatát. Ez a két hatás szintén hozzájárul az érzékenység növekedéshez az ón-dioxiddal borított MWCNT alapú gázszenzorokban [¹⁴³].

Az ón-dioxiddal borított szén nanocső kompozitok előállítására, hasonlóan a titán-dioxiddal fedett kompozitokhoz, sokféle módszerrel lehetséges. Han és Zettl közleményükben egyfalú szén nanocsővek borítását valósította meg egy egyszerű kémiai oldatfázisú reakció alkalmazásával [¹⁴⁴]. A szobahőmérsékletű folyamat során egységes, homogén SnO₂ bevonatot sikerült létrehozni a szén nanocsővek felületén, az SnO₂ részecskék mérete 1-6 nm között változott.

Érdekes technikai módszert választott az a kínai kutatócsoport akik CVD módszert alkalmazva valósították meg a SnO₂ részecskék MWCNT-ek felületére történő felvitelét. A folyamat során SnH₄/N₂ gázelegyet juttattak a reaktortérbe ahol termikus úton 550°C reakcióhőmérsékleten játszódott le a reakció. Az SnO₂ részecskék méretét és a rétegvastagságot a reaktortérbe jutó gázelegy áramlási sebességével tudták szabályozni. A hőmérséklet 730°C-ra történő emelésével láncszerű (chain-like) SnO₂ nanorészecskékből álló struktúrát sikerült kialakítani a szén nanocsővek felületén [¹⁴⁵].

Az előzőekben már említett gázszenzoros alkalmazást vizsgálta az a kutatócsoport, akik egy egyszerű impregnációs technika segítségével állították elő az SnO₂/MWCNT nanokompozitokat [¹¹⁸]. A folyamat során a kristályos ón(II)-klorid (SnCl₂×2H₂O) prekuzort vízben oldották 1 cm³ tömény sósav segítségével, majd hozzáadták a szén nanocsőves szuszpenzióhoz. Az így kapott elegy folyamatos keverésével és 60°C-on történő bepárlásával állították elő a nanokompozitot. A felületi oxid réteg kristályosítása céljából mintáikat 350°C-on két órán keresztül hőkezelték. A technika alkalmazásával gyengén fedett szén nanocső kompozitokat tudtak előállítani. Szintén impregnálást alkalmaztak annak az eljárásnak a során ahol a prekuzor az előző közleményben is használt SnCl₂×2H₂O volt. A kiindulási ágens dimetil-formamid (DMF) oldathoz tömény hidrogén-peroxidot (H₂O₂) és sósavat (HCl) adagoltak, majd elegyítették a nanocső DMF-os szuszpenziójával. A kapott elegyet 4 napon át 90°C-on bepárolták, majd szűrték és mosták etanollal és vízzel [¹⁴⁶].

Du és munkatársai szintén $\text{SnCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ prekuzort alkalmaztak a szén nanocsövek felületi borítása céljából. Kísérleteiket etanolos közegben autoklávok alkalmazásával szolvotermális úton valósították meg 150°C -os reakcióhőmérsékleten. A szintézis után a kapott kompozitokat szárították, majd hőkezelték 360°C -on tíz percre. A technika alkalmazásával sikerült viszonylag egységes felületi bevonatot nyerni a szén nanocsövek felületén etanolos közegben [147]. Hasonló technikát alkalmazott az a csoport is, akik $\text{SnCl}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ prekuzor vizes oldatát és nanocsöves szuszpenziót használtak a hidrotermális szintézis során. Az oldódás megkönnyítése érdekében H_2O_2 -ot adagoltak a prekuzor oldatához a nanocsöveket pedig előzetesen savas kezelésnek vetették alá [148].

Egy másik kínai csoport által publikált közleményben szol-gél módszerrel valósították meg az SnO_2 -MWCNT nanokompozitok szintézisét. Az előállítás során $\text{SnCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ prekuzort és etanolos közeget alkalmaztak. A kapott nanokompozitot Pt nanorészecskékkel érzékenyítették, mivel az etanol oxidációs reakcióihoz katalizátorként használták az előállított anyagot [149].

Feng és munkatársai kémiai lecsapást alkalmaztak az előállítás során. Prekuzorként $\text{SnCl}_4 \times 4\text{H}_2\text{O}$, oldószerként vizet használtak. A szén nanocsövet előzetesen két órán át salétromsavban 110°C -on refluxáltatták. Ezt követően a MWCNT-et tartalmazó elegyhez cseppenként $\text{NH}_3 \times \text{H}_2\text{O}$ oldatot adagoltak, majd az így kapott csapadékot centrifugálták, és nagy mennyiségű vízzel és etanollal mosták. A kiszáritott anyagot 400°C -on 2 órán keresztül hőkezelték [150]. Három különböző tömegarányú mintát állítottak elő melyek morfológiája nem mutatott egyértelmű tendenciát a SnO_2 tartalom növekedésével. Az előállítást követően a nanokompozitok elektrokémia tulajdonságait vizsgálták.

Wang és csoportja savkezelt szén nanocsöveket kevert 40 cm^3 thioglikol sav oldatához. Ehhez az oldathoz adagolták az $\text{SnCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ és 1 cm^3 cc. HCl vizes oldatát. A kapott szuszpenziót kevertették hat órán át majd szűrték és mosták. Utolsó lépésként a kapott mintákat 400°C -on hőkezelték, hogy kristályos SnO_2 nanorészecskéket kapjanak [151].

An és kutatócsoportja szintén $\text{SnCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ -t alkalmazott a MWCNT-ek felületének borítására. A nanokompozit szintézisét a prekuzor oxidációja útján, metanol-MWCNT elegyében valósították meg. Elektronmikroszkópiás elemzés segítségével megállapították, hogy a 3-5 nm nagyságú SnO_2 nanorészecskék jó közelítéssel homogéneen fedik a szén nanocsövek felületét. Az előállított SnO_2 /MWCNT nanokompozitot H_2S detektálásában, továbbá L-ion akkumulátor alkalmazásokban tesztelték [152].

Fu és munkatársai szintén Li-ion akkumulátorok anód anyagaként alkalmazta az általuk előállított SnO_2 /MWCNT nanokompozitokat, kihasználván a MWCNT-ek stabilitását és az

SnO_2 nanorészecskék nagy reverzibilis kapacitását. A nanokompozit szintézise során diffúziós módszert alkalmaztak, így az SnO_2 nanorészecskék nem a szén nanocsövek felületén, hanem azok üregeiben helyezkedtek el. A szintézis első lépéseként az $\text{SnCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ oldatát AgNO_3 -tal elegyítették, így $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$ -ot kaptak. A salétromsavval kezelt szén nanocsöves szuszpenziót ehhez az elegyhez adagolták, majd 12 órán keresztül refluxáltatták. A szobahőmérsékletűre hűtött elegyet centrifugálták, a kapott anyagot szárították, majd 600°C -on, 3 órán át, N_2 atmoszférában hőkezelték [¹⁵³].

Az $\text{SnO}_2/\text{MWCNT}$ nanokompozitok előállítását bemutató irodalmi áttekintés után megállapítható, hogy az eddigi munkákban az impregnációs, továbbá a hidro- és szolvotermális szintézis módszereket részesítették előnyben, ami egyszerűségük és reprodukálhatóságuk miatt nem meglepő. A különböző publikációkban leírt és bemutatott eredmények ennek ellenére nem adnak mindig egyértelmű képet a kapott nanokompozitok morfológiájáról és az előállítási módszerekben nem találunk egyértelmű tendenciát. Ennek pontos felderítése és bemutatása képezi doktori munkám másik alap pillérét.

3. CÉLKITŰZÉS

Hernádi Klára és kutatócsoportja 2002 óta foglalkozik többfalú szén nanocső alapú kompozitok előállításával és vizsgálatával [102]. Én 2007-ben kapcsolódtam be a csoport munkájába és a nanokompozit kutatásába. Ahogy azt a második fejezetben bemutattam a szakirodalomban található eredmények azt sugallják, hogy a $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ nanokompozitok kontrollált előállítása nem egyszerű feladat. Mivel az irodalomban leírt eddigi eredmények sok bizonytalansági faktort tartalmaznak mind a szén nanocsövek felületén kialakítható réteg minősége, mind a kompozit minták homogenitása tekintetében, doktori munkám során elsődleges célunk a $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ nanokompozitok előállításának precíz kivitelezése. A korábban alkalmazott szerves titán-prekursorok mellett tanulmányozni kívántuk a jóval nagyobb reaktivitású TiCl_4 és TiBr_4 alkalmazhatóságát a kompozitok előállításában. Annak érdekében, hogy a prekursor és a szén nanocső aránya szabályozható legyen a szintézis elején, célul tűztük ki különböző tulajdonságú oldószerek alkalmazását a nanokompozitok előállítása során. A kialakuló szerves TiO_2 réteg minőségét jelentősen befolyásolhatja a prekursor molekulák elbomlásának a sebessége, így a hidrolízis körülményeinek változtatása és vizsgálata is szerepelt terveink között. A hidrolízis folyamatának ismeretében disszertációm egyik fő célja a $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ nanokompozitok előállításának kontrollált megvalósítása volt. Sikeres szintézisek esetén a kapott nanokompozitok katalitikus tesztreakciókban kívántuk tesztelni.

Kutató munkám másik meghatározó eleme az $\text{SnO}_2/\text{MWCNT}$ nanokompozitok előállítása. A hangsúlyt ebben az esetben is a kontrollálhatóságra fektettük. Disszertációm második fejezetében részletesen ismertettem az $\text{SnO}_2/\text{MWCNT}$ nanokompozitok eddig alkalmazott előállítási módszereit. Ezekből kitűnik, hogy a kapott eredmények és megállapítások sokszor nem mutatnak egyértelmű tendenciát. Kutatásaim során – a korábbi irodalmi ismeretek birtokában – célom az volt, hogy képet kapjak az impregnációs és hidro- illetve szolvotermális előállítási módszerek használatával nyerhető kompozitok morfológiájáról, összetételéről és a két szintézis technikával nyerhető nanokompozitok közötti különbségekről. Kutatásaim során az előzőekhez hasonlóan eltérő közegek alkalmazásával vizsgálom az oldószerek anyagi minőségének hatását, továbbá a tömegarányok változtatásával a szén nanocsövek felületén kialakuló SnO_2 réteg vastagságát próbáljuk szabályozni. Sikeres szintézist követően az előállított nanokompozitok lehetséges szenzoros alkalmazásainak tesztelése is szerepelt terveink között.

4. ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK

4.1. Felhasznált anyagok

TiO₂/MWCNT nanokompozitok, filmek és katalizátorok szintéziséhez:

- titán-tetraklorid (TiCl₄) 99,9% (Sigma-Aldrich)
- titán-tetrabromid (TiBr₄) 99,9% (Sigma-Aldrich)
- titán(IV)-etoxid (Ti(OC₂H₅)₄) 99,9% (Sigma-Aldrich)
- titán(IV)-propoxid (Ti(OC₃H₇)₄) 99,9% (Sigma-Aldrich)
- titán-oxiklorid (TiOCl₂×2HCl) 99,5% (Sigma-Aldrich)
- többfalú szén nanocső (MWCNT, CCVD módszer) (EPFL-Lausanne)
- abszolút etanol 99,99% (C₂H₅OH) (Molar Chemicals Kft.)
- aceton 99,97% (C₃H₆O) (Sigma-Aldrich)
- toluol 99,7% (C₇H₈) (AnalR Normapur)
- metanol 99,99% (CH₃OH) (Sigma-Aldrich)
- dimetil-formamid 99,7% (C₃H₇NO) (AnalR Normapur)
- nitrogén (N₂) 99,95% (Messer)
- hidrogén (H₂) 99,99% (Linde)
- kénsav (cc. H₂SO₄) (Sigma Aldrich)
- ioncserélt víz
- PVDF membrán (pórusméret 0,10 μm; átmérő 47 mm) (Sigma-Aldrich)
- palládium(II)-klorid (PdCl₂) 99,9% (Sigma-Aldrich)
- cinkonidin (CD) 98% (Fluka)
- (E)-2-metil-2-buténsav (MBA) 98% (Sigma-Aldrich)
- (E)-2-metil-2-hexénsav (MHA) 98% (Sigma-Aldrich)
- (E)-α-fenilfahéjsav (PCA) 97% (Sigma-Aldrich)
- itakonsav (ITA) 99% (Sigma-Aldrich)
- benzilamin (BA) 99,5% (Fluka)

SnO₂/MWCNT nanokompozitok szintéziséhez:

- kristályvizes ón(II)-klorid (SnCl₂×2H₂O) (Molar Chemicals Kft.)
- többfalú szén nanocső (MWCNT, CCVD módszer) (EPFL-Lausanne)
- abszolút etanol 99,99% (C₂H₆O) (Molar Chemicals Kft.)
- ioncserélt víz
- sósav 37% (cc. HCl) (Molar Chemicals Kft.)

4.2. Szintézisek

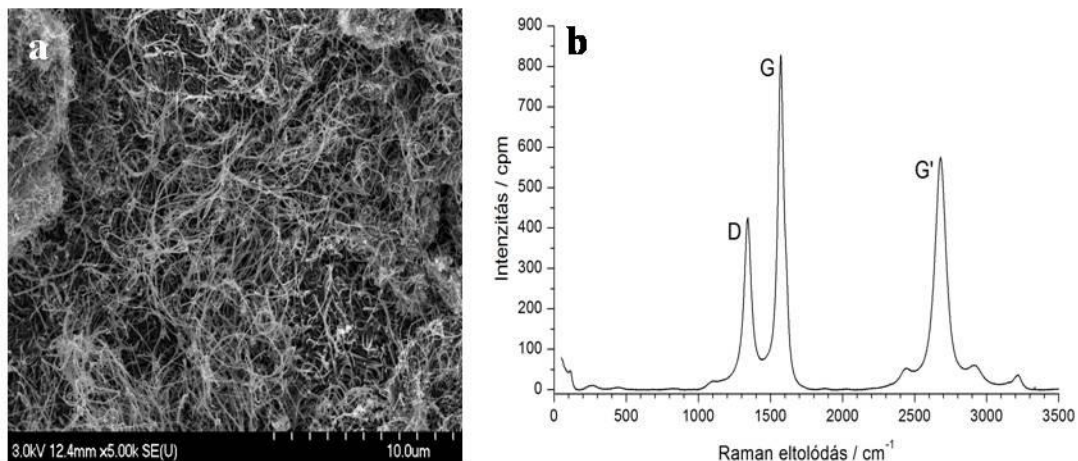
4.2.1. MWCNT szintézise, tisztítása

A többfalú szén nanocsöveket (MWCNT) katalitikus kémiai gőzfázisú leválasztással állították elő CaCO_3 -hordozós vas-kobalt katalizátoron acetilén-nitrogén gázelegyből 720°C -on a korábban már bemutatott forgó csökemence alkalmazásával (**2. ábra**) [36]. A szén nanocsövek Svájcban az École Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL) egyetemről származtak. A CaCO_3 hordozó előnye abban rejlik, hogy nagymértékben növeli a többfalú szén nanocsövek szelektív képződését az amorf szénformák keletkezésével szemben [33,36]. A CCVD szintézis termékeként kapott szén nanocsövektől a szennyezőként megmaradt hordozóanyagot, illetve katalizátorszemcséket savas kezelés segítségével távolítottuk el. Ennek során a MWCNT-eket 1 órán át 10%-os sósavban (HCl), mágneses keverő segítségével kevertetem, majd szűrtem, és hígított HCl-oldattal át-, ioncserélt vízzel pedig pH-semlegesre mostam. A MWCNT-k átmérője átlagosan 50-70 nm közé esett, míg átlagos hosszúságuk a néhány száz nanométertől a néhány mikrométerig terjedt.

Mivel a keletkező MWCNT felületi hibahelyeket tartalmaz így további előkezelést vagy funkcionálizálást nem alkalmaztam a nanokompozitok szintézisét megelőzően. A CCVD szintézis során kapott, majd tisztított MWCNT-ek pásztázó elektronmikroszkópiás (SEM) felvétele és Raman spektruma a **6. ábrán** látható. A Raman spektrum jól használható a termék összetételének jellemzésére, ugyanis a D, G, és G' csúcsoknak megfelelő arányban kell lenniük egymással annak érdekében, hogy kijelenthessük, többfalú szén nanocsöveket állítottunk elő. Az előállított termék fémtartalmát már korábban svájci partnereink egy ICP-MS analízis segítségével ellenőrizték [154]. A csúcsintenzitások és a tömegspektrometriás vizsgálat alapján megállapítható, hogy az általam használt MWCNT-ek nagyon jó minőségűek voltak.

4.2.2. MWCNT alapú nanokompozitok szintézise

Az alábbi négy alfejezetben részletesen kívánom bemutatni a MWCNT alapú nanokompozitok előállításának folyamatait. A szintézisek során alapvetően két különböző módszert alkalmaztam, ezek az impregnálás és a hidro- illetve szolvotermális szintézisek voltak. A TiO_2 /MWCNT nanokompozit filmek esetében exszikkátorokat is alkalmaztam a szintézis során a kontrollált hidrolízis precíz kivitelezése érdekében.



6. ábra: A kompozitok szintéziséhez alkalmazott MWCNT-ek SEM felvétele és Raman spektruma

4.2.2.1. TiO₂/MWCNT nanokompozitok előállítása impregnálással

A szén nanocsövek felületén kialakítandó TiO₂ réteg előállítását impregnációs technika segítségével valósítottam meg. Kísérleteim kezdetén a korábban már bemutatott irodalmi előzmények alapján, oldószermentes és oldószeres körülményeket egyaránt alkalmaztam. Az alkalmazott oldószeres eltérő dipólus momentummal rendelkeztek így lehetőségünk nyílt az oldószeres anyagi minőségének tanulmányozására is. Az általunk használt többfalú szén nanocsöveket minden kísérlet megkezdése előtt szárításnak vetettük alá, melyet 100°C-on egy órán keresztül végeztünk. Az alkalmazott prekursorok a TiCl₄, TiBr₄, Ti(OC₂H₅)₄ és a Ti(OC₃H₇)₄ voltak, oldószerként acetont, etanolt, toluolt, és dimetilforamidot alkalmaztunk.

Elsőként az oldószermentes körülményeket vizsgáltuk. Mivel a Ti(OC₂H₅)₄ és a Ti(OC₃H₇)₄ prekursorok reaktivitása jócskán elmarad a TiCl₄ és TiBr₄ prekursorok reaktivitásától, ennél a két anyagnál nem szintetizáltunk nanokompozitokat oldószermentes körülmények között. A kompozitok előállításának kezdetén az előzőleg kiszáritott MWCNT-ből kimértünk 150 mg-ot és számított mennyiségű (12 mmol TiCl₄; 6,8 mmol TiBr₄) prekuzort adagoltunk hozzá. A TiCl₄ és a TiBr₄ reaktivitása és hidrolízisre való hajlama miatt ezt N₂ áram alatt végeztük. Az így előállított anyagot ultrahangos rázatásnak vetettük alá a homogenizálás érdekében, melyet 45°C-on 2×15 percig végeztünk. Ezt követően 2 cm³ desztillált vizet adtunk a rendszerhez a prekuzor molekulák hidrolízise céljából, majd ismét ultrahangos rázatás következett. Rövid állási periódus után mintáinkat 110°C-on két órán keresztül szárítottuk, majd 400°C-on három órán át hőkezeltük. A végső MWCNT:TiO₂ tömegarány nanokompozit esetében 1:4 volt.

Oldószeres körülményeket alkalmazva szintén 150 mg előzőleg szárított MWCNT-t alkalmaztunk. A nanocsöveket 20 cm^3 oldószerben szuszpendáltuk, a számított mennyiségű prekursorokat (12 mmol TiCl_4 ; 6,8 mmol TiBr_4 ; 7,2 mmol $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$; 5,1 mmol $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$) az általunk alkalmazott oldószer 10 cm^3 részleteiben külön-külön feloldottuk. A titán-halogenidok esetében az oldószeres szintéziseknél is N_2 atmoszférát alkalmaztunk. Az így kapott szén nanocsöves szuszpenziókat és prekursorokat tartalmazó oldatokat elegyítettük, a hidrolízis céljából minden egyes szuszpenzióhoz 2 cm^3 vizet adagoltunk, majd fűthető mágneses keverő segítségével folyamatos keverés mellett bepároltuk. Az utolsó lépésben a kapott kompozitokat három órán át 110°C -on szárítottuk, majd 400°C -on három órán keresztül hőkezeltük. A végső MWCNT: TiO_2 tömegarány minden minta esetében 1:4 volt.

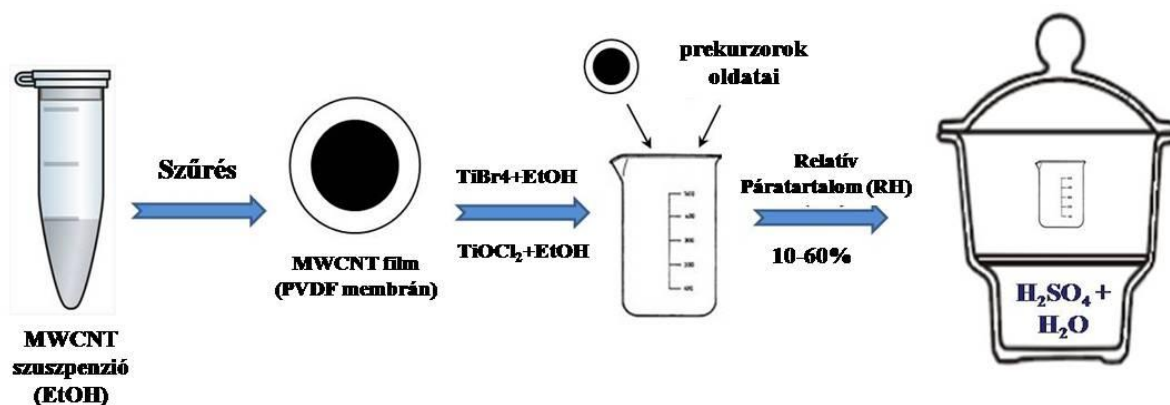
4.2.2.2. TiO_2 /MWCNT filmek előállítása kontrollált hidrolízissel

Az előző pontban leírt szintézisek eredményeként kapott kompozitok analízise közben felmerült a kérdés, hogy a hidrolízis sebességének befolyásolása, helyes megválasztása milyen hatással lehet a kialakuló TiO_2 réteg és így a teljes nanokompozit szerkezetére. Ennek megválaszolására reaktív, könnyen hidrolizáló prekursorokat kellett alkalmaznunk. Az oldószermentes és oldószeres körülmények között is használt TiCl_4 és TiBr_4 ideális jelöltek voltak erre a célra. Vizsgálatainkat a TiBr_4 /MWCNT/EtOH, illetve a TiCl_4 /MWCNT/aceton rendszeren végeztük a korábban kapott eredményeink alapján. A szintézis menete megegyezik az előző pontban leírtakkal, de a 2 cm^3 desztillált víz hozzáadása előtt a szuszpenziókat két részre osztottuk. Az első részlethez ebben az esetben is 2 cm^3 vizet adagoltunk a másik részletet pedig levegőn két napon keresztül állni hagytuk, és a levegő nedvességtartalmára bízunk a hidrolízis elvégzését. Mintáinkat ebben az esetben is három órán át 110°C -on szárítottuk, majd 400°C -on három órán keresztül hőkezeltük.

A biztató eredmények láttán a következő lépés egy teljesen szabályozott, zárt rendszer kigondolása és megvalósítása volt. Korábbi tapasztalatainkat és eredményeinket figyelembe véve egy új, egyszerű és olcsó szintézis technika alkalmazásával kívántuk vizsgálni a hidrolízis sebességének hatását az TiO_2 /MWCNT filmek kialakulása közben. Ennek első lépéseként ismét könnyen bomló és hidrolizáló, reaktív titánforrásokat választottunk kiindulási anyagnak. Ezek a titán-tetrabromid (TiBr_4) és a titán-oxiklorid ($\text{TiOCl}_2 \cdot 2\text{HCl}$) voltak. A második prekursor valójában nem más, mint a TiCl_4 sósavas

oldata. Az alkalmazott többfalú szén nanocsövekből etanolos közegben szuszpenziót készítettem, majd ezt felszűrtem PVDF membránokra, ezáltal szén nanocső filmeket kaptam. Ezeket a filmeket továbbá a már említett prekursorok etanolos oldatait főzőpoharakban elegyítettem, majd azonnal exszikkátorokba helyeztem őket. 1951-ben született az a publikáció melyben Solomon részletesen leírja a relatív páratartalom (RP), ezáltal a hidrolízis szabályozásának lehetőségét kénsav és víz elegy alkalmazásával [155]. A cikkben található elemzés alapján az exszikkátorok alsó részét tömény kénsav (cc. H_2SO_4) és víz elegyével töltöttem fel. Ezen két komponens mennyiségének a változtatásával eltérő relatív páratartalmakat állítottam elő az exszikkátorok belső légterében, így tanulmányozni tudtam a hidrolízis sebességének hatását. Az alkalmazott relatív páratartalmak 10%, 20%, 30%, 40%, 50% és 60% voltak. Az exszikkátorok belsejébe helyezett mintákat tartalmazó főzőpoharakat egy hétig állni hagytuk. A kísérleti elrendezést az **7. ábra** szemlélteti.

Kísérleteinket a későbbi vizsgálatok megkönnyítése érdekében MWCNT pormintákkal is elvégeztük. Ekkor a korábban leírtak szerint jártunk el. 150 mg MWCNT-et szuszpendáltunk etanolban és számított mennyiségű titán prekuzort oldottunk szintén etanolban. Az elegyítés után a szuszpenziókat tartalmazó főzőpoharakat a különböző páratartalmú exszikkátorokba helyeztük és egy hétig állni hagytuk.



7. ábra: A kontrollált hidrolízis megvalósításának folyamata

4.2.2.3. Pd/TiO₂/MWCNT katalizátor előállítása

Az előállított TiO₂/MWCNT nanokompozitok közül a TiBr₄ prekurzor felhasználásával és lassú hidrolízissel kapott kompozitot katalizátor hordozóként használtuk α,β -telítetlen karbonsavak enantioszelektív hidrogénezési reakcióiban. Kísérleteinket az SZTE Szerves Kémiai Tanszék kutatóival kooperációban végeztük.

A katalizátor szintézis során az előállított TiO₂/MWCNT felületére palládium (Pd) nanorészecskéket vittünk fel palládium(II)-kloridból (PdCl₂) kiindulva kémiai lecsapással. A folyamat során 0,2 g TiO₂/MWCNT diszpergáltunk a PdCl₂ vizes oldatában (17,5 mg, 10 cm³ H₂O) és hozzáadtunk 0,1 cm³ tömény HCl oldatot. Ezt követően 1 M Na₂CO₃ vizes oldatát adagoltuk a rendszerhez (6-8 cm³) folyamatos keverés mellett, annak érdekében, hogy a pH 10 legyen. Az így kapott anyagot centrifugáltuk és vízzel semlegesre mostuk, majd vákuumban 110°C-on szárítottuk. Az előállított katalizátort állóágys reaktorban H₂ áramban 60 cm³/min áramlási sebesség mellett redukáltuk 250°C-on 100 percen keresztül, majd szobahőmérsékletre hűtve a rendszert 15 percig 30 cm³/perc áramlási sebességgel hélium (He) atmoszférában tartottuk. Az így kapott katalizátor 5 m/m % Pd nanorészecskét tartalmazott.

4.2.2.4. SnO₂/MWNCT nanokompozitok előállítása impregnálással

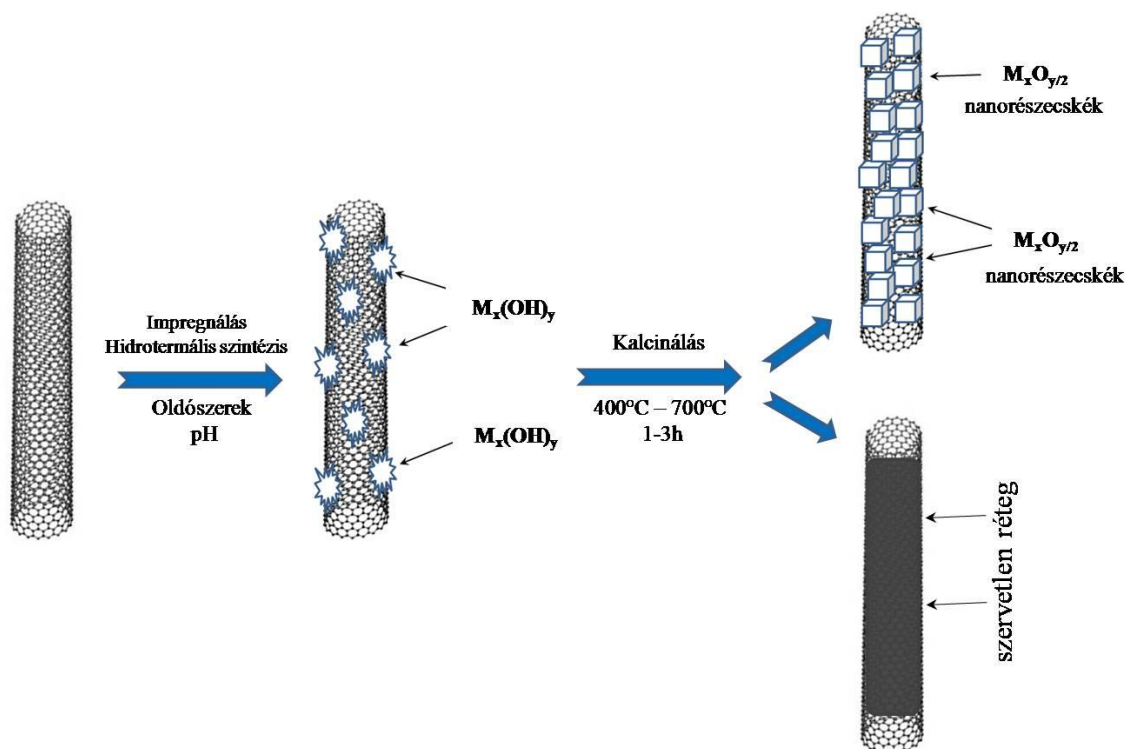
Az SnO₂/MWCNT nanokompozitok szintézisét két eltérő módszerrel kíséreltem meg. Ezek közül az első az impregnálás volt. A kompozitok előállítása az alábbiak szerint történt. A szintézis kezdetén 50 mg tisztított MWCNT-et szuszpendáltunk 50 cm³ az SnO₂ prekurzor oldásához használt oldószerben ultrahangos homogenizátor segítségével. Ezek a víz és az EtOH voltak, prekurzorként kristályvizes ón(II)-kloridot alkalmaztam. A következő lépésben az SnCl₂×2H₂O prekurzort 20 cm³ oldószerben oldottam, ennek megkönnyítése érdekében 1 cm³ tömény sósavat adagoltam a rendszerhez. A kapott oldatot és a szén nanocsöves szuszpenziót elegyítettem és ultrahangos rázatással 2×15 percig homogenizáltam. A homogenizálás után mintáimat fűthető mágneses keverő segítségével folyamatos keverés mellett bepároltam az oldószer eltávolítása céljából. A kapott anyagokat 4 órán keresztül 110°C-on szárítottam, majd 450°C-on 3 órán át hőkezelttem. A szintézis végén az előállított MWCNT:SnO₂ tömegarányok a következők voltak, 1:4, 1:8, 1:16, 1:32, 1:64.

4.2.2.5. SnO₂/MWCNT nanokompozitok előállítása hidrotermális úton

A korábbi irodalmi eredmények azt bizonyítják, hogy a hidro- és a szolvotermális szintézis során a magasabb nyomás és hőmérséklet tartomány nyújtotta reakciókörülmények kedvezően befolyásolhatják a keletkező nanokompozitok tulajdonságait [^{146,147,156}]. A szintézis kezdetén 50 mg tisztított MWCNT-t diszpergáltunk 50 cm³ etanolban vagy desztillált vízben, UH szonikáló segítségével. Főzőpohárban számított mennyiségű SnCl₂×2H₂O prekuzort oldottunk a megfelelő oldószer 20 cm³-ében és 3 cm³ cc. HCl-t adtunk az elegyhez a jobb oldódás érdekében. Az összeöntést 30 perces szonikálás követte. Az így előállított szuszpenziókat autoklávokba, majd kemencébe helyeztük. A hidrotermális szintézist 150°C-on 24 órán át végeztük. A szintézist követően a mintákat szűrtük, mostuk, 110°C-on szárítottuk, végül hőkezeltük 450°C-on 3 órán át. Az MWCNT:SnO₂ tömegarány a hidrotermális szintézis esetében szintén 1:4, 1:8, 1:16, 1:32 és 1:64 volt.

4.2.2.6. MWCNT alapú nanokompozitok keletkezésének elméleti háttere

Az általunk előállított SnO₂/MWCNT és TiO₂/MWCNT nanokompozitok keletkezésének elméleti folyamatait és a szintézisek lépéseit a **8. ábra** szemlélteti. Ennek első lépéseként a tisztított MWCNT-ek felületén az impregnálás és hidrotermális szintézis esetében egyaránt a prekuzorok oldataival történő elegyítés során szervesen fém-hidroxid részecskék (M_x(OH)_y) tapadnak meg. A nanokompozitok szintézisének következő lépéseként minden esetben hőkezelést alkalmaztunk, annak érdekében, hogy a szintézis első lépésében keletkezett M_x(OH)_y részecskékből kristályos fém-oxid (M_xO_z) nanorészecskék keletkezzenek. Ezt a folyamatot a TiO₂ esetében 400°C illetve 700°C-on végeztük. Előbbi az anatóz utóbbi a TiO₂ rutil kristályformáját eredményezi. A kristályos SnO₂ előállításának érdekében a hőkezelést 450°C-on valósítottuk meg. A szintézis paramétereinek és az alkalmazott tömegarányok és prekuzor anyagok helyes megválasztásával lehetőség nyílik különböző típusú és homogenitású TiO₂ és SnO₂ bevonatok kialakítására a szén nanocsövek felületén.



8. ábra: SnO₂/MWCNT és TiO₂/MWCNT nanokompozitok keletkezésének folyamatai

4.3. Kompozit anyagok jellemzése, kísérleti technikák

4.3.1. Transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM)

Az elektronmikroszkópok olyan speciális mikroszkópok, melyek a megfigyelendő tárgyról készült kép leképzésére és nagyítására elektronokból álló sugárnyalábot használnak. A fénymikroszkópokhoz hasonlóan az elektronmikroszkópok is egy többtagú, kondenzorlencséből álló optikai rendszer segítségével fókuszálják a sugarat a vizsgálandó tárgyra. Lényeges különbség azonban, hogy mivel az elektronok terjedéséhez légüres tér szükséges az elektronmikroszkópok belsejében vákuumteret kell létrehozni. Az olyan elektronmikroszkópai módszerek, mint például transzmissziós- és pásztázó elektronmikroszkópia, rendkívüli fontossággal és nagy információtartalommal bírnak mind a szén nanocsövek, mind a belőlük készített kompozitok jellemzése során. Segítségükkel lehetőség nyílik arra, hogy a vizsgálat alá vont anyag alakját és szerkezetét megvizsgáljuk, illetve az esetleges szennyezőanyagok (pl. amorf szén, visszamaradt katalizátorszemcsék) jelenlétét kimutassuk.

A transzmissziós mikroszkóp esetében az áteső fényben vizsgáló fénymikroszkópiához hasonlóan a berendezés sugárforrásából (elektronágyú) érkező elektronsugárral a vizsgált mintát átvilágítják. Az 50-100 keV energiájú elektronok rövid hullámhosszúságúak,

elektromos és mágneses térrel jól fókuszálhatóak, így segítségükkel szilárd anyagok szubmikroszkópos területeinek közvetlen elektronoptikai leképzése lehetséges. A leképzés valóságúsága szempontjából a felbontóképesség és a kontraszt egyaránt nagy jelentőségű. Az elektronoptikai kép kialakulása elsősorban az elektronoknak a szilárd test atommagjain, illetve elektronjain való rugalmas szóródásnak és elhajlásának következménye. Az elektronmikroszkópia nagy előnye, hogy a diffrakciós és a leképzési folyamatokat racionálisan lehet kombinálni, úgyhogy nemcsak az anyag rácsszerkezetéről, de annak morfológiájáról is nyerhetők adatok. A mintán azonban az elektronsugár csak akkor tud áthaladni, ha abból előzetesen igen vékony (10-100 nm vastagságú) metszeteket készítünk, mert az elektronsugár csak néhány tized nm vastagságú mintán tud áthatolni. Legtöbb és legfontosabb információkat nagyfelbontású transzmissziós elektronmikroszkóppal (HRTEM) kaphatunk, mellyel akár a többfalú szén nanocsöveket felépítő héjak száma is meghatározható. A transzmissziós elektronmikroszkópok felbontása (0,2-0,3 nm), és a hozzá kapcsolt technikák (pl. EDX) abszolút kimutatási határai is nagyságrendekkel jobbak (akár 10^{-20} g) a kisebb besugárzott térfogat miatt, mint a pásztázó elektronmikroszkópoké.

Vizsgálataim során Philips CM 10 típusú 100 keV energiájú elektronokkal működő berendezést használtam az SZTE ÁOK Patológiai Intézetében. Méréseim másik részében FEI Technai G² T20 típusú 200 keV gyorsító feszültséggel dolgozó nagyfelbontású transzmissziós elektronmikroszkópot (HRTEM) alkalmaztam.

4.3.2. Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM)

A pásztázó elektronmikroszkópia esetében a mintákat nem átvilágítják, hanem egy jól fókuszált elektronnyalábbal a minta felületét soronként letapogatják (végigpásztázzák), a mintáról visszaérkező elektronokkal egy katódsugárcső fényintenzitását vezérlik. A mintán végigseprő elsődleges elektronok a mintáról részben visszaszóródnak (visszaszórt elektronok), részben pedig a mintából másodlagos (szekunder) elektronokat váltanak ki. A szekunder elektronok a minta domborzati viszonyairól adnak rendkívül éles, nagyfelbontású képet, a visszaszórt elektronok pedig a minta összetételével arányos képként jeleníthetők meg (nagyobb tömegű atomok jobban visszaverik az elektronokat és ezért az elektronképen világosabban látszanak – az árnyalat tehát rendszámfüggő ez a visszaszórt elektronkép, BSE).

A SEM a mintából az elektronsugarak hatására kiváltott szekunder elektronokat rögzíti a képernyőn. A szekunder elektronok a minta felszínének geometriai egyenetlenségeiről hordoznak információkat, így velük készíthetjük a legnagyobb felbontású képeket. A mintát nem kell előzetesen síkfelületűvé tenni, hanem az ásványok eredeti domborzatát (morfológiáját) vizsgálhatjuk. A képernyőn megjelenő kép nagy mélységélességű. Ez az előny azonban a felbontóképesség rovására megy. Felbontása kb. 5 nm, szemben a TEM 0,2 nm felbontásával. A szervesetlen fém oxidokkal borított többfalú szén nanocsövek alakját, méretét, valamint a bevonatok szerkezetét Hitachi S-4700 Type II hidegkatódos téremissziós pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM) vizsgáltuk. Az elektromosan nem vezető mintákra néhány nanométeres arany-palládium réteget párologtattunk argonatmoszférában 60-90 s időtartamban 18 mA plazmaárammal NanoQuorum SC7620 sputter coater készülékkel.

4.3.3. Energiadiszerzív röntgen spektroszkópia (EDS)

A korszerű SEM-be, TEM-be beépítenek az elektronsugárzás által kiváltott karakterisztikus röntgensugárzást érzékelő detektorokat is. Ezek azonban a röntgensugarakat nem hullámhosszúság szerint, hanem energia szerint osztályozzák. Ezek az ún. energiadiszerzív analízist szolgáló, energia érzékeny detektorok a karakterisztikus röntgensugárzást az energiájukkal arányos elektromos jelként adják vissza a képernyőn. A sokféle energiájú röntgensugárzást tehát a kapott spektrumon váltakozó magasságú csúcsokként kapjuk (EDS spektrum). A spektrum vízszintes tengelyén a röntgensugár energiája (a mintában jelenlévő kémiai elemek), a csúcsok magasságából pedig az intenzitás (a jelenlévő elemek koncentrációja) olvasható le. A berendezés kis tömegszámú elemek kimutatására (Li, B, Be) nem alkalmas. Az energiadiszerzív röntgenanalízis legnagyobb előnye az, hogy segítségével meghatározhatjuk a minta egy tetszőlegesen kiválasztott területének, vagy akár egyetlen pontjának is az összetételét. Ez a lokális analízis egyedülállóvá teszi a többi analitikai módszerhez képest, mert nem csak átlagos összetételt mérhetünk vele, hanem az egyes helyi feldúsulásokat is kimutathatjuk. A minták EDS analízisét a pásztázó elektronmikroszkópba épített Röntec XFlash Detektor 3001 SDD készülék segítségével valósítottuk meg.

4.3.4. Röntgendiffraktometria (XRD)

A röntgensugarak olyan elektromágneses hullámok, melyek energiája jellemzően a 100 eV-től 100 keV-ig terjedő tartományba esik. Ezek a hullámok képesek néhány száz mikrométer vastagon is a vizsgálandó mintába hatolni, így segítségükkel a tömbfázisra vonatkozóan is kaphatunk információt. A diffrakciós vizsgálatokhoz csak a rövid (100 pm-es) hullámhossztartományba eső ún. „kemény” röntgensugarakat használják, melyek elsősorban az atomok elektronjaival lépnek kölcsönhatásba. A röntgenszóródás során a sugárzásból származó fotonok ütköznek az atom elektronjaival, és emiatt eltérülnek eredeti irányuktól. Ennek eredményeként az atom elektronfelhője úgy viselkedik, mint egy másodlagos sugárforrás, mely a tér minden irányába sugározza a röntgen-fotonokat, miközben köztük interferencia léphet fel.

Ha a sugarak nem veszítenek az energiájukból, akkor rugalmas (Thompson) szóródásról, ha viszont veszítenek – mert egy részét az elektron felveszi –, akkor rugalmatlan (Compton) szóródásról beszélünk. A röntgen krisztallográf (XRD) több paraméter (kristályossági fok, részecskeméret, rétegtávolságok) meghatározására, illetve kvalitatív analízis elvégzésére is alkalmas. A diffraktogramokat a $2\Theta = 10-80^\circ$ tartományban Rigaku Miniflex 2 készülékkel vettük fel Cu- K_α ($\lambda = 0,15418$ nm) gerjesztéssel.

4.3.5. Konfokális Raman mikroszkópia

A Raman jelenség lényege, hogy egy adott frekvenciájú monokromatikus (általában látható) fénnel besugárzott mintán a fotonok egy része rugalmatlan ütközéssel és hullámhosszúság változással szóródik, és ezt a diffúz fényt – melyet a beeső fény irányára merőlegesen mérünk – frekvencia komponenseire tudjuk bontani. Az anyagok Raman aktivitásának a feltétele, hogy polarizálhatóságuk megváltozzon a besugárzó fény hatására.

A Raman mikroszkópia konfokális (azonos gyújtópontokkal bíró) elrendezése miatt tökéletesen alkalmas a különböző mélységekben levő anyagrétegek színeképek elkészítésére. Mint említettem, a méréshez monokromatikus fény szükséges, ezért kedvező tulajdonságaik miatt – mint pl. a nagy intenzitás vagy a keskeny spektrális szélesség – leginkább lézereket használnak fényforrásként. A műszer működése során a fény a mikroszkópon keresztül fókuszálódik a mintára, ott szóródik, majd egy optikai rácstra kerül, mely a spektrumot egy CCD kamerára vetíti, mely ezután egy monitoron keresztül nyomon követhető, illetve rögzíthető. A konfokális Raman mikroszkópia nagy előnye,

hogyan olyan esetekben is részlet gazdag molekuláris képet szolgáltat, mikor a hagyományos optikai mikroszkópokkal már nem lehet kontrasztos felvételt készíteni, valamint hogy a fluoreszcens mikroszkópiai eljárásokkal szemben itt nincs szükség fluoreszcens jelölőkre, mivel a mérés során a műszer pixelről pixelre veszi fel a Raman spektrumot, ezáltal pedig a hullámszámtól függő felbontást kapunk. Vizsgálataink során Thermo Scientific DXR Raman mikroszkópot használtunk, mintáink gerjesztéséhez 532 nm-es lézert alkalmaztunk (5 mW), méréseinket $3500\text{-}100\text{ cm}^{-1}$ hullámhosszúság tartományban végeztük.

4.3.6. Fourier Transzformációs Infravörös spektroszkópia (FT-IR)

Az infravörös spektroszkópia az anyag szimmetria megfontolások szerinti IR aktív rezgési átmeneteinek vizsgálatára szolgáló módszer. A mintát széles, folyamatos spektrumú infravörös fényvel megvilágítjuk, majd az átengedett (transzmittált) vagy visszavert (reflektált) fény spektrumát megmérjük. A spektrumból pontosan azok a hullámhosszak fognak hiányozni, amilyen energiájú infravörös aktív gerjeszhető rezgési átmenetek a mintában vannak. Szilárd anyagok vizsgálatára rendkívül hasznos módszer a gyengített teljes reflexiós (attenuated total reflectance, ATR) üzemmód. Ennek alkalmazásakor a mintára nagy törésmutatójú egykristályt szorítunk, és az infravörös fényt ennek túloldalára vezetjük be. A kristály optikai tulajdonságai miatt az IR fény a mintával érintkező lapokon teljes reflexiót szenvedve egyáltalán nem lép ki a kristályból, ugyanakkor viszont a minta rezgési átmenetei a reflexiót modulálják, ezért a kristályból kivezetett fény spektruma már a mintára jellemző rezgési átmenetek hatását is mutatja. Az ATR előnye, hogy semmilyen előkészítést nem igénylő felületi módszer, ezért alkalmas a hagyományosabb transzmissziós és reflexiós technikákkal nem mérhető minták (pl. nagy, nem átlátszó darabok, üveghordozós minták, vékonyrétegek stb.) mérésére is. Az infravörös vizsgálatokat Bio-Rad Digilab FTS65A/896 FT-IR spektrométerrel végeztük a $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ tartományban 4 cm^{-1} optikai felbontás mellett. A mérésekhez használt ATR egység Harrick's Meridian típusú volt. A spektrumokat Win IR Pro V.3.3 (Bio-Rad Digilab Division) szoftver használatával vettük fel, a kapott eredményeket GRAMS/AI v.7.0 (Thermo Galactic) szoftver alkalmazásával elemeztük.

4.3.7. Fajlagos felület meghatározás

A pórusos anyagi rendszerek fajlagos felületét (továbbá pórusméret-eloszlását és felületi fraktáldimenzióját) nitrogén adszorpciós-deszorpciós izotermákból határozhatjuk meg. Az

izotermák meghatározása történhet tömegméréssel vagy az általánosabban elterjedt gyakorlat szerint volumetrikus módszerrel is. A minta felületét először vákuumos hőkezeléssel megtisztítjuk, így az adszorpciós kötőhelyeket fogadóképessé tesszük, majd a mintát a mérés hőmérsékletére termosztáljuk. Ezután a mintára szabályozott apró részletekben megkötödni képes, de nem reaktív gázt (leggyakrabban nitrogént, argont, kriptonst stb.) engedünk, megvárjuk a szorpciós egyensúly beálltát, majd a tömegnövekedésből vagy a nyomáscsökkenésből kiszámítjuk, hogy az adott egyensúlyi nyomáson mennyi gázt kötött meg. Az adszorpciós lépéseket egy előre meghatározott egyensúlyi nyomás (leggyakrabban a mérőgáz tenziója) eléréséig ismétljük. Az izotermákból az egy adott egyensúlyi nyomáson megkötött összes gáz mennyisége abszolút módon leolvasható, a szerkezeti paraméterek (fajlagos felület, pórusméret-eloszlás stb.) pedig alkalmas modellek illesztésével számíthatók. Mintáink valamint a szén nanocsövek fajlagos felületét BELCAT-A típusú gázadszorpciós analizátorral határoztuk meg a 77 K-en adszorbeált nitrogén mennyiségének mérésével. A mintákat a mérés előtt 150°C-on hélium atmoszférában, 50 cm³/perc áramlási sebesség mellett, 30 percig kezeltük elő. A fajlagos felület kiszámítása BET-módszer szerint történt.

4.3.8. Termogravimetria (TG)

Ennek a technikának a segítségével megkaphatjuk a minta minőségére és átalakulására jellemző, tömegváltozással járó folyamatok kezdeti, illetve végső hőmérsékletét. A módszer alapja, hogy a minta tömegének változását mérjük (meghatározott hőmérsékleti program szerint) az idő függvényében. A vizsgált tulajdonság megváltozása rendszerint szűk hőmérséklettartományban, az anyagi minőségre jellemző hőmérsékleten indul meg.

A termogravimetriás mérés (TG) során az analitikai mérleg karjával összekötött mintatartóba (mely egy elektromosan fűthető kemencében helyezkedik el) kerül a vizsgálandó minta, majd a mintatartó tégelyt úgy hevítik fel, hogy a minta hőmérséklete időben egységesen emelkedjen. A vizsgálat során a meghatározás céljától függően többféle gázatmoszféra is alkalmazható. A tömegváltozást a vizsgálat során folyamatosan rögzítik. A készülék egyidejűleg méri a hőmérsékletet (T), a tömegváltozást (TG), a tömegváltozás sebességét (DTG, differenciál termogravimetria), valamint a hőtartalom változás különbségét (DTA, differencia termo analízis). Az előállított kompozitok hóbontását Netzsch STA 409 PC típusú berendezéssel vizsgáltuk a 30-1000°C tartományban, 5°C/perc fűtési sebesség mellett.

4.3.9. Gázkromatográfia és Tömegspektrometria (GC-MS)

A gázkromatográfias elválasztással kombinált tömegspektrometria (GC-MS) alkalmas többkomponensű, összetett minták jellemzésére. A módszer szerepét az érzékenysége, kis mintaigénye, kiterjedt alkalmazási lehetősége biztosítja. A GC-MS technikát ma elterjedten használják a szerves vegyiparban, a földgáz- és kőolajiparban, a gyógyszeriparban, a metabolitkutatásban, a környezetanalitikában, stb. Az illékony, nem-hőérzékeny minták mennyiségi és minőségi elemzésére kiválóan alkalmas a gázkromatográfia-tömegspektrometria csatolt technika. A GC-MS technika esetében a gázkromatográfia történik a mintakomponensek elválasztása és a tömegspektrométer a detektor. A tömegspektrométerben az időben elkülönült mintakomponensekből ionos részecskék keletkeznek, amelyek fajlagos tömeg szerint csökkentett nyomáson, elektromos, vagy mágneses mezők segítségével elválaszthatók. Az elválasztott ionok intenzitását folyamatosan mérjük, így egy ionáram intenzitás - fajlagos tömeg függvénykapcsolathoz, ún. tömegspektrumhoz jutunk. Ez a tömegspektrum a minőségi információ alapja, olyan egyedi, mint ember esetében az ujjlenyomat. Vizsgálataink során Agilent Technologies GC 6890 N rendszert használtunk DB-1MS 60m kapilláris kolonnával és Agilent Technologies 5973 MS detektorral. Az enantiomer szelektivitás megállapításához Young Lin Acme 6100 GC készüléket alkalmaztunk, amely lángionizációs detektorral és királis kolonnával volt felszerelve (Cyclosil-B 30m, J&W Scientific).

5. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

5.1. TiO₂/MWCNT nanokompozitok EM vizsgálata

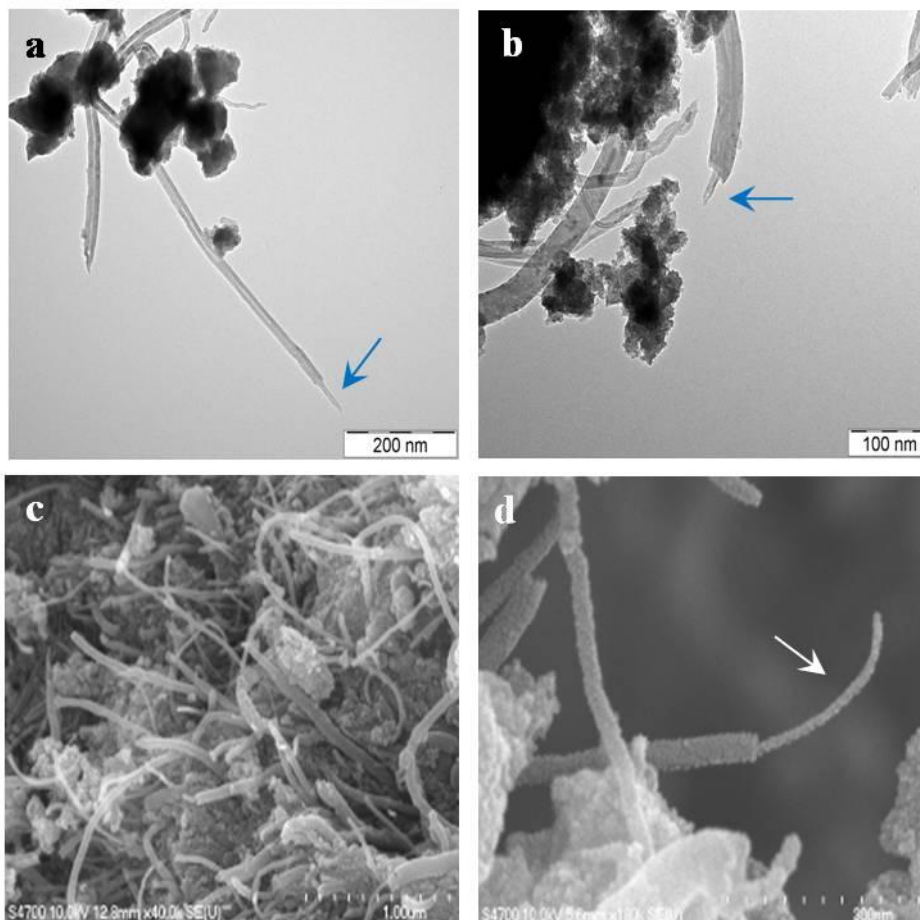
A különböző paraméterek mellett készített TiO₂/MWCNT nanokompozitok jellemzését először elektronmikroszkópos felvételek segítségével adom meg. A TEM és SEM eredmények bemutatása és elemzése után az 5.1.4. fejezetben részletesen ismertetem a TiO₂/MWCNT nanokompozitok TG, EDS, XRD analízisét, továbbá fajlagos felületük meghatározását. Eredményeim bemutatását a TiO₂/MWCNT filmek átfogó jellemzésével, illetve az előállított TiO₂/MWCNT nanokompozitok egy lehetséges katalitikus alkalmazásának bemutatásával zárom.

5.1.1. Oldószermentes közegben előállított kompozit anyagok jellemzése

A szén nanocsövek felületén kialakítandó TiO₂ réteg előállítását két eltérő módszerrel kíséreltük meg. Ezek között a legfontosabb különbség az volt, hogy az első módszer esetében oldószermentes, míg a másodiknál oldószeres közegben dolgoztunk, mivel korábbi tapasztalataink arra utaltak, hogy az oldószer jelenléte jelentősen befolyásolhatja a szeretlen oxid rétegek kialakulását a szén nanocsövek felületén [102,157].

Kísérleteinket oldószermentes közegben kezdtük, és közvetlenül a prekursorokhoz adagoltuk a szén nanocsöveket. Ennek kivitelezése során előzetesen tisztított és szárított szén nanocsövekhez számított mennyiségű TiCl₄-ot illetve TiBr₄-ot adtunk N₂ áram alatt. A szintézis eredményeként kapott nanokompozitokat TEM és SEM technikák segítségével vizsgáltuk (**9. ábra**).

Az elektronmikroszkópiás felvételek alapján megállapítottuk, hogy mindkét prekursor esetében viszonylag homogén felületi borítottság alakult ki a MWCNT-ek felületén. Emelett azonban a TiO₂ nanorészecskék mindkét minta esetében nagymértékben aggregálódtak, inhomogén kompozitokat szolgáltatva. Az elektronmikroszkópos megfigyelések alatt a felületi réteg bizonyítására az oxid réteg alól kilógó csővégeket és felületi repedéseket kerestünk. Ezeket a **9. ábrán** látható felvételeken nyíllal jelöltem. A hőkezelés előtti és a hőkezelés utáni felvételek között lényeges különbség nem volt megfigyelhető. A **9. ábrán** látható EM felvételek hőkezelés után készültek.



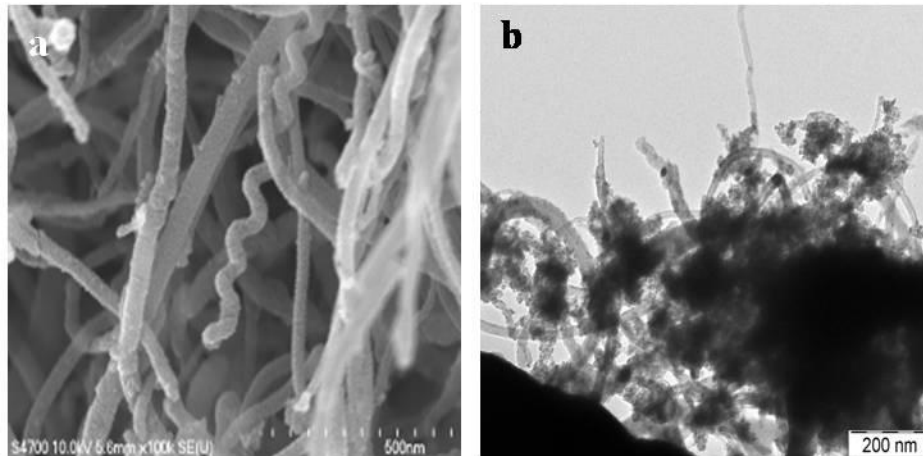
9. ábra: $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ nanokompozitok TEM (a,b) és SEM (c,d) felvételei
a) TiCl_4 prekursor, b-d) TiBr_4 prekursor

5.1.2. Oldószeres közegben előállított kompozit anyagok jellemzése

Oldószermentes vizsgálataink bizonyították, hogy a reaktív titán-halogenid prekursorok alkalmasak lehetnek a szén nanocsövek felületén szervesetlen réteg kialakítására. Oldószer alkalmazásával reményeink szerint jobban kontrollálható a prekursor és a MWCNT aránya, és így várhatóan jobban visszaszorítható a szeparált TiO_2 részecskék keletkezése. Oldószeres körülmények között első lépésként a szén nanocsöveket különböző oldószerekben szuszpendáltuk. Az alkalmazott oldószerek az etanol, acetone, toluol és a DMF voltak. A különböző dipólus momentumokkal rendelkező oldószerek alkalmazásával lehetőségünk nyílt az oldószerek anyagi minőségének vizsgálatára is. A prekurozos oldatok és a nanocsöves szuszpenziók összeöntése után impregnációs technikával próbáltuk meg kialakítani a felületi TiO_2 rétegeket.

5.1.2.1. TiCl_4 prekursor alkalmazása

Vizsgálatainkat és kísérleteinket a TiCl_4 prekursor alkalmazásával kezdtük. Az impregnálás folyamatának befejezésével megállapítottuk, hogy DMF-os közeg alkalmazásával nem sikerült nanokompozitot előállítani. Ebben az esetben egy nedves masszaserű anyagot kaptunk a szárítás után, amit TEM és SEM technikákkal nem tudtunk értékelhetően elemezni. A toluol oldószer esetében sikeres volt a szintézis, de a minta csak fedetlen nanocsöveket és szeparált TiO_2 részecskéket tartalmazott. Az acetonos és etanolos közegből nyert kompozitok esetében már mást tapasztaltunk. Az elkészített felvételek alapján megállapítottuk, hogy mindkét oldószer alkalmazásával jobb és egységesebb szerkezetű nanokompozitot kaptunk, ugyanakkor még mindig jelentős mennyiségű az aggregálódott szeretlen TiO_2 mennyisége a mintákban. A két oldószer összehasonlítása során megállapítottuk, hogy az acetonos közeg jobban kedvezett a homogén szerkezet kialakulásának TiCl_4 prekursor alkalmazásakor. Legfontosabb megállapításunk az volt, hogy a szén nanocsövek felületi borítottsága ebben az esetben sem elégséges, homogén felületi réteg nem keletkezett az impregnálás során. A kapott nanokompozit hőkezelés után készült elektronmikroszkópos felvételeit a **10. ábra** szemlélteti.

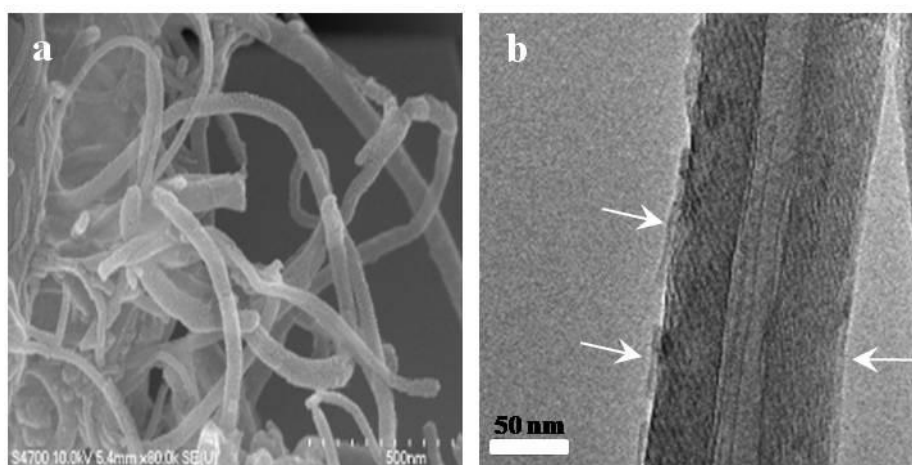


10. ábra: $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ (TiCl_4) nanokompozitok SEM (a) és TEM (b) felvétele
a) acetonos b) etanolos közegből

5.1.2.2. TiBr_4 prekursor alkalmazása

TiBr_4 prekursor használatával DMF-os és toluolos közegben hasonló eredményre jutottunk, mint a TiCl_4 prekursor esetében. Habár mindkét esetben sikerült előállítani a nanokompozitokat, értékelhető eredményt egyik oldószer alkalmazásával sem kaptunk. A nanocsövek felületén szeretlen réteg nem volt megfigyelhető. A toluolos közegben a szén nanocsövek közötti térrészben nagymennyiségű TiO_2 rakódott le. Aceton és etanol

használatával ennél a prekuzornál is pozitív változást tapasztaltunk az előzőekhez képest. A kapott nanokompozitok mindkét oldószeres közegben egységes képet mutattak. Az elkészített TEM és SEM képek alapján homogén felületi borítottságot figyelhettünk meg etanolos és acetonos közegben egyaránt, de utóbbi esetében szervesetlen anyag halmozódott fel a nanocsövek közti térrészben és sok esetben a fedettség sem volt tökéletes a szén nanocsövek felületén. Etanolos közegben a korábban megfigyelt jelenségekkel ellentétben szemcsés, darabos TiO_2 szeparációt nem tapasztaltunk. A mintáról készített SEM és HRTEM képek bizonyítják, hogy szálak szerkezetű nanokompozit keletkezett (**11. a**) és a szén nanocsövek felületén jó közelítéssel homogén TiO_2 réteg alakult ki a szintézis során (**11. b**), melyet a HRTEM felvételen nyilak jelölnek.



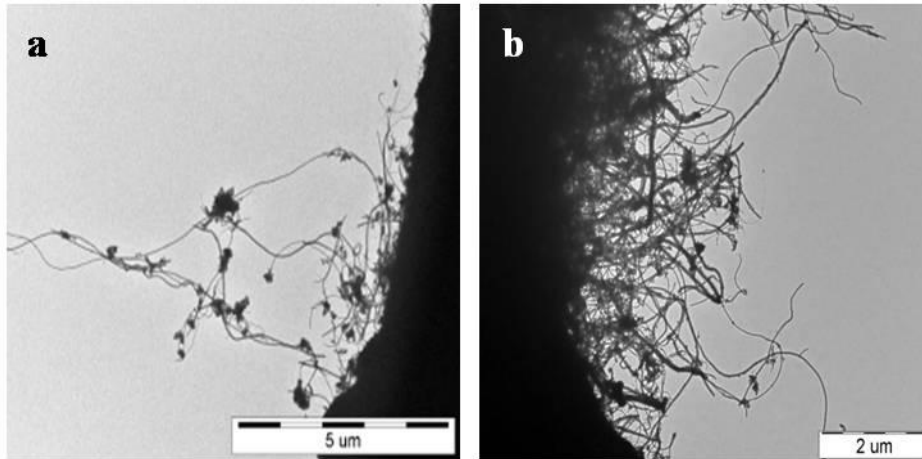
11. ábra: $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ (TiBr_4) nanokompozitok SEM (a) és HRTEM (b) felvétele etanolos közeg alkalmazásával

5.1.2.3. $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ prekuzor alkalmazása

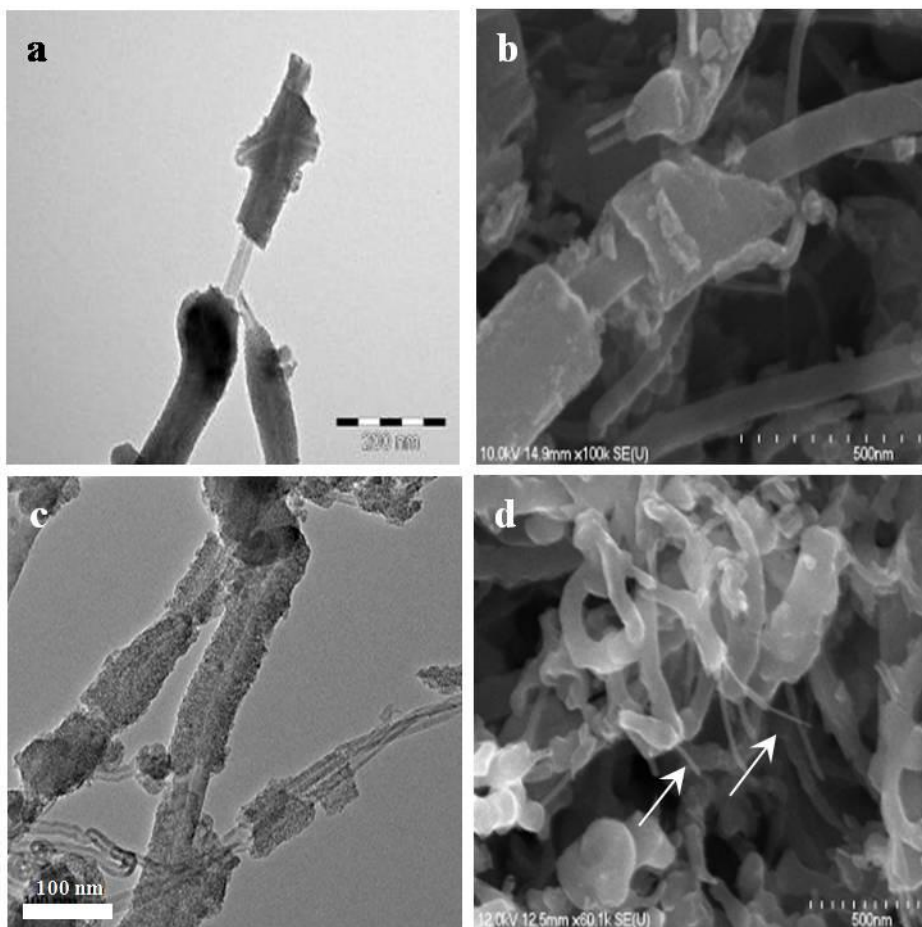
Titán-tetraizopropoxid prekuzort használva az összes oldószeres közeg alkalmasnak bizonyult az $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ nanokompozitok előállítására. Toluolt és dimetil-formamidot alkalmazva oldószerként kismértékű szemcsés fedettség alakult ki a többfalú szén nanocsövek felületén (**12. a,b ábra**), továbbá DMF-os közegben a TiO_2 részecskék nagymértékű aggregációját is megfigyeltük.

Acetonos és etanolos közegben a titán-halogenidekhez hasonlóan ennél a prekuzornál is pozitív változásokat tapasztaltunk. A szén nanocsövek felületének borítottsága nagymértékben javult. Acetonos közeg alkalmazásával TEM, SEM és HRTEM technikák segítségével készített felvételeken töredezett, darabos jellegű TiO_2 réteg figyelhető meg 10-15 nm-es vastagságban (**13. ábra a,b**). Etanolt használva (**13. ábra c,d**) a szén nanocsövek felületén kialakult TiO_2 réteg jó közelítéssel homogénnek tekinthető, a szervesetlen oxid réteg alól kilógó szabad szén nanocső végek jól láthatóak a **13. d** felvétel

nyíllal jelzett részein. Mindkét oldószer esetében jelentősen csökkent a tömbi fázisban lévő szeparált és aggregálódott TiO_2 részecskék mennyisége, így megállapítható hogy az acetonos és etanolos közeg a $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ prekursor esetében is megfelelő közegnek bizonyult a $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ nanokompozitok előállításához.



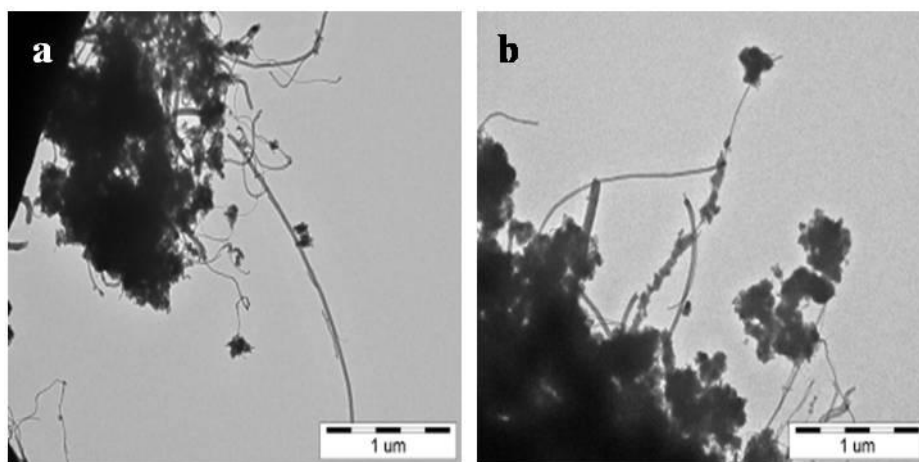
12. ábra: $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ ($\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$) nanokompozitok TEM felvételei
a) toluolos b) DMF-os közegből



13. ábra: $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ ($\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$) nanokompozitok TEM (a,c) és SEM (b,d) felvételei
a,b) acetonos c,d) etanolos közegből

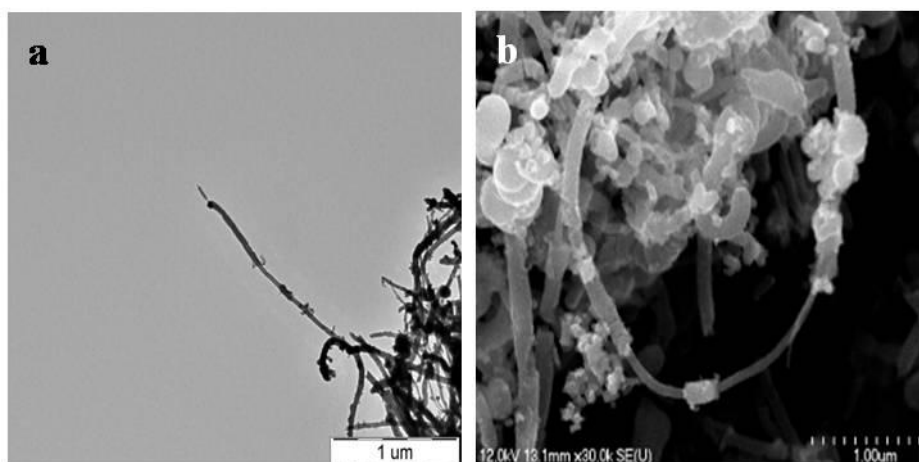
5.1.2.4. $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ prekursor alkalmazása

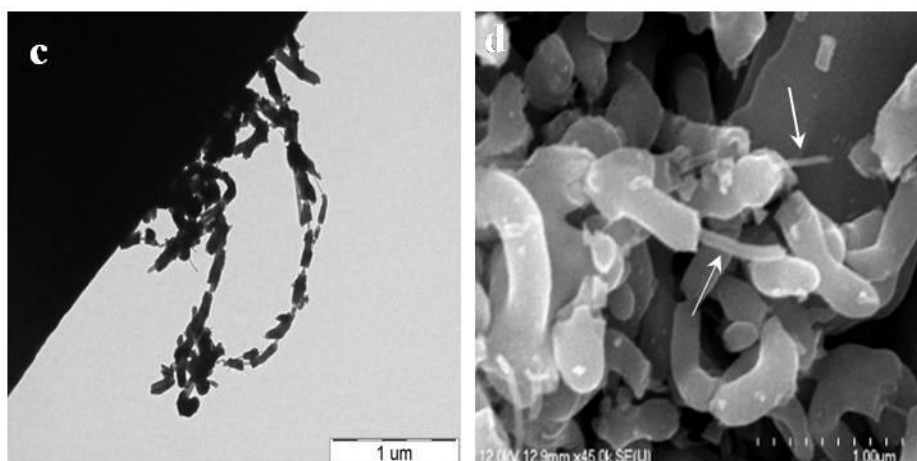
Titán-tetraetoxid prekuzort használva hasonló következtetésekre és megállapításokra jutottunk, mint a titán-tetraizopropoxid esetében. A toluolos és DMF-os közeg itt is inkább a TiO_2 részecskék aggregációjának és nem a szén nanocsövek felületén való megtapadásnak kedvezett. A **14. ábrán** látható TEM felvételek a szintézis során kialakult nanokompozit szerkezetéről tanúskodnak toluol (a) és DMF (b) oldószerek használatakor. A két prekuzort összehasonlítva a dimetli-formamidós közeg jobban kedvezett az egységes szerkezet kialakulásának. Az acetonos és etanolos körülmények között kapott eredményeket vizsgálva megállapítottuk, hogy további javulás érhető el a homogenitás tekintetében.



14. ábra: $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ ($\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) nanokompozitok TEM felvételei
a) toluolos b) DMF-os közegből

A **15. ábra** elektronmikroszkópiás felvételei a felületen lévő TiO_2 réteg megváltozásáról tanúskodnak. Acetonos (a,b) és etanolos (c,d) közegben egyaránt darabos, töredezett felületi borítottság alakult ki a szintézisek során, az etanolos közegben kapott eredmények ennél a prekuzornál is egységesebb és szebb képet mutatnak, mint az acetonos közegben tapasztaltak. A felületi TiO_2 réteg vastagsága 10-15 nm között változott mindkét oldószer esetben.





15. ábra: TiO₂/MWCNT (Ti(OC₂H₅)₄) nanokompozitok TEM (a,c) és SEM (b,d) felvételei a,b) acetonos c,d) etanos közegből

Az oldószeres és oldószermentes körülmények között szintetizált TiO₂/MWCNT nanokompozitok EM analízise során kapott eredményeket és megállapításokat a jobb áttekinthetőség kedvéért táblázatosan is összefoglaltam (**1. táblázat**). Ezek alapján egyértelműen látszik, hogy a homogén vagy egységes TiO₂/MWCNT nanokompozitok kialakulásának legjobban az oldószeres közegek közül az etanol és az aceton kedvez. Oldószeres alkalmazásával jobban kontrollálható a keletkező nanokompozitok összetétele és szerkezete, mint oldószermentes körülmények között, habár reaktív prekursorokból kiindulva ekkor is előállítható a TiO₂ réteg a szén nanocsövek felületén.

prekursor	Oldószermentes	DMF	toluol	etanol	aceton
TiCl ₄	++	*	-	++	++
TiBr ₄	++	-	-	+++	++
Ti(OC ₃ H ₇) ₄		+	-	++	+
Ti(OC ₂ H ₅) ₄		-	-	+	+

- * sikertelen előállítás
- nem keletkezett felületi réteg, csak szeparált szervesetlen részecskék
- + töredezett felületi bevonat
- ++ jó közelítéssel homogén bevonat kevés szeparált TiO₂ részecskével
- +++ homogén TiO₂ bevonat a nanocsövek felületén

1. táblázat: MWCNT felületén kialakult TiO₂ rétegek áttekintő táblázata

5.1.3. A hidrolízis sebességnek vizsgálata

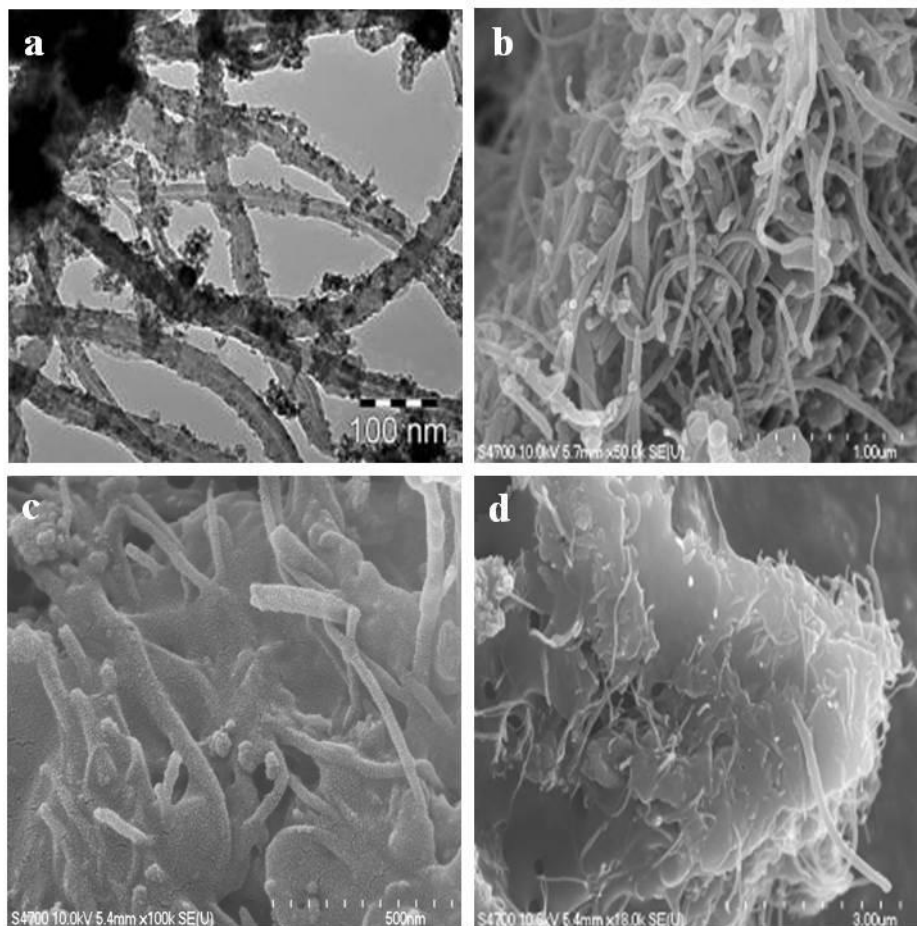
Az előző fejezetek eredményei alapján kísérleteink következő lépéseként figyelmünk a prekursor molekulák hidrolízisének tanulmányozására irányult. Sok esetben nagy mennyiségű aggregálódott TiO_2 részecskéket is tartalmaztak a minták, feltehetően a hidrolízis gyors lejátszódásának következményeként. A hidrolízis sebességének hatását az oldószeres közegben előállított minták közül a $\text{TiBr}_4/\text{MWCNT}/\text{EtOH}$, illetve a $\text{TiCl}_4/\text{MWCNT}/\text{aceton}$ rendszereken kívántuk tanulmányozni, mivel az eddig elvégzett vizsgálatok alapján, ez a két rendszer szolgáltatta a legegységesebb és legjobb felületi TiO_2 bevonatokat. Új mintákat készítettünk ezen anyagok felhasználásával a 4.2.2.2 fejezetben ismertetett módon, majd az előállított mintákat vizsgáltuk az eddig alkalmazott mikroszkópiás módszerekkel.

Az elkészített TEM és SEM képek alapján megállapítható volt, hogy mindkét hidrolízis módszer alkalmazásával kialakul a felületi szervesetlen réteg, de ezek homogenitása eltérő. Lassú hidrolízis alkalmazásakor a mikroszkópos megfigyeléseink alapján egységesebb felületi rétegek keletkeztek, továbbá a szeparált és aggregálódott TiO_2 részecskék mennyisége is jelentősen kevesebb volt. Gyors hidrolízis alkalmazásakor a nanocsövek felületén kialakuló réteg szemcsés szerkezetű volt. A felvételeken jól látható a kompozitokra jellemző szálás szerkezet, ugyanakkor nagyobb mennyiségű szeparált szervesetlen oxid is megfigyelhető volt a mintákban.

5.1.3.1. A $\text{TiCl}_4/\text{MWCNT}/\text{aceton}$ rendszer vizsgálata

A mikroszkópos felvételek alapján megállapítható, hogy a TiCl_4 prekursor alkalmazásával előállított szervesetlen felületi réteg tulajdonságai nagymértékben függenek az alkalmazott hidrolízis sebességétől. A lassú hidrolízissel készített minta esetében szálás szerkezetét figyelhetünk meg, a felvételeken a nanocsövek felülete TiO_2 réteggel borított (**16. a,b ábra**). A gyors hidrolízissel előállított minta makroszkópikus megjelenése az előzővel ellentétben darabos és kevésbé egységes, de a nanocsövek felületi borítottsága itt is megvalósult. Ezen minta esetében is megfigyelhető a szálás szerkezet (**16. c ábra**), de a szeparált és aggregálódott szervesetlen anyag mennyisége lényegesen nagyobb, mint a lassú hidrolízis esetében (**16. d ábra**). Az elkészített felvételek alapján megállapítható, hogy TiCl_4 prekursor alkalmazásakor a levegőn történő lassú hidrolízis kedvez a szén nanocsövek felületén kialakuló szervesetlen TiO_2 réteg képződésének acetonos közegben. A

hidrolízis sebességének megválasztásával befolyásolni tudtuk a tömbi fázisban lévő TiO_2 mennyiségét oldószeres körülmények között.

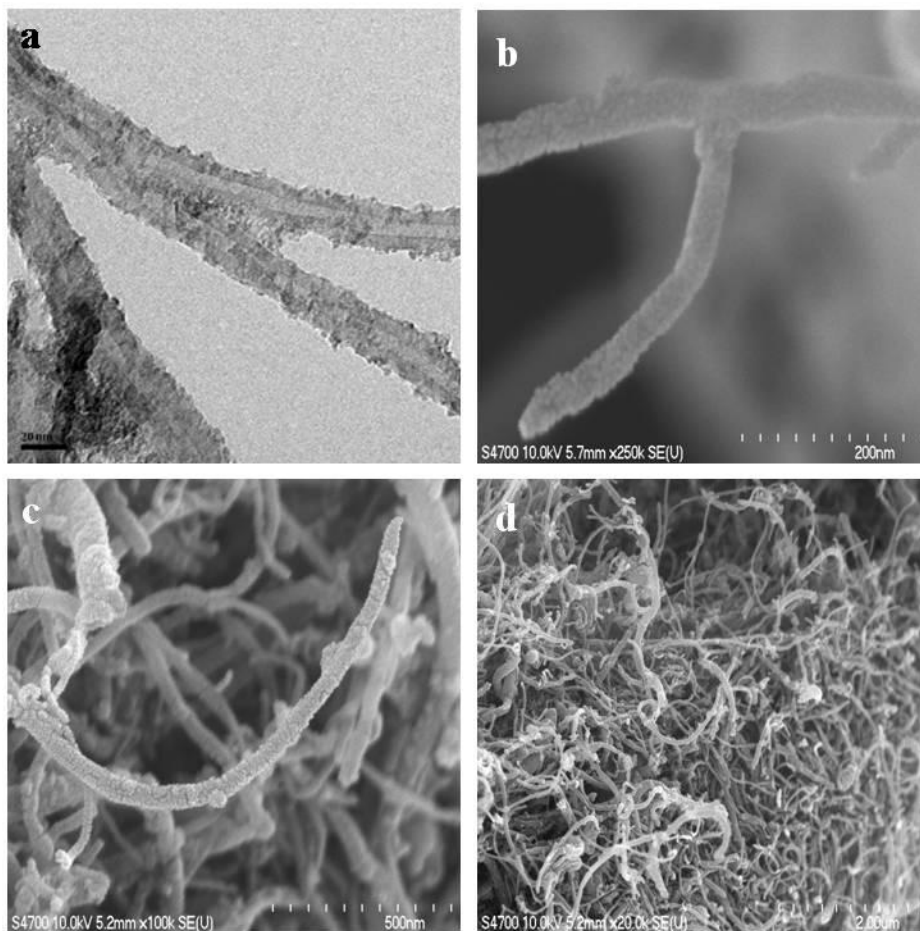


16. ábra: $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ (TiCl_4 -aceton) nanokompozit TEM (a), SEM (b-d) felvételei a,b) „lassú” hidrolízis; c,d) „gyors” hidrolízis

5.1.3.2. A $\text{TiBr}_4/\text{MWCNT}/\text{etanol}$ rendszer vizsgálata

TiBr_4 prekursor alkalmazásával a hidrolízis sebességétől függetlenül szálas szerkezetű kompozitokat tudunk előállítani és jelentősen csökkent a szeparáltan elhelyezkedő szervesetlen oxid mennyisége is. A többfalú szén nanocsövek felületén lassú és gyors hidrolízis alkalmazásával egyaránt homogén felületi borítottság alakult ki, a gyors hidrolízis esetében itt is megfigyelhető némi aggregálódott TiO_2 nanorészecske, de ennek a mennyisége lényegesen kevesebb, mint a TiCl_4 prekursor gyors hidrolízisekor kapott kompozit esetében volt. A **17. ábra** TEM és SEM felvételei az eltérő hidrolízisek alkalmazásával előállított nanokompozitok szerkezetét hivatott bemutatni.

A kapott eredményeket kiértékelve és összehasonlítva megállapítható, hogy a hidrolízis sebességének kontrollálása alapvető fontosságú. Ennek helyes megválasztásával befolyásolni tudjuk a szén nanocsövek felületén kialakuló szervesetlen oxid réteg és a szeparáltan keletkező TiO_2 részecskék mennyiségét és szerkezetét.



17. ábra: $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ (TiBr_4 -etanol) nanokompozit TEM (a), SEM (b-d) felvételei a,b) „lassú” hidrolízis; c,d) „gyors” hidrolízis

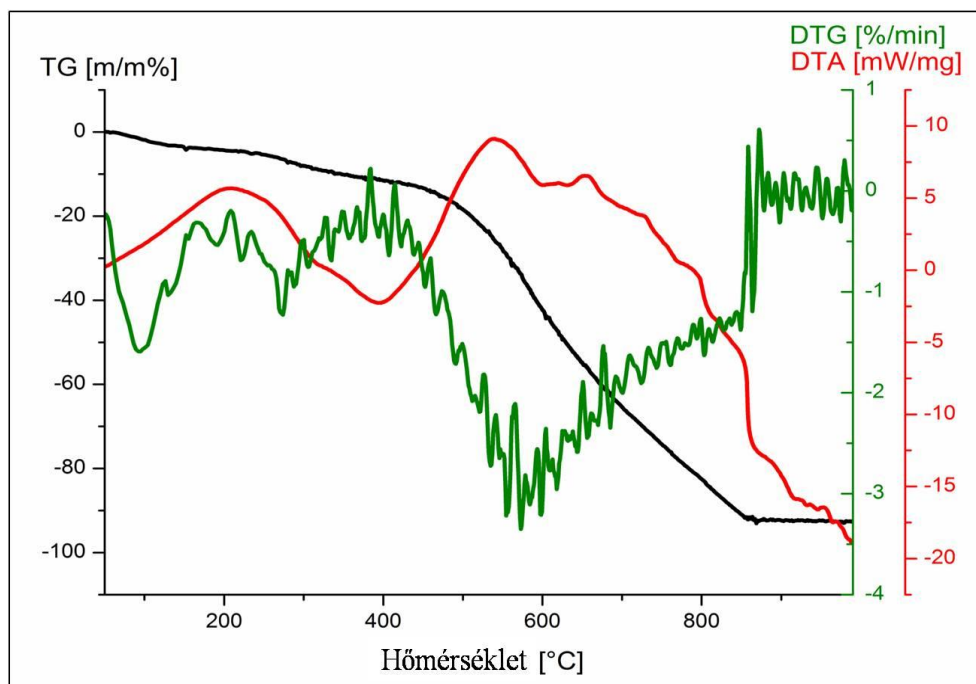
5.1.4. $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ nanokompozitok további analízise

5.1.4.1. Termogravimetria

Annak felderítésére, hogy az alkalmazott hőkezelés milyen tömegvesztésekkel, illetve fázisátalakulásokkal jár termogravimetriás analízist végeztünk levegő atmoszférában. Ahogy az a **18. ábra** TG (fekete), illetve DTG (zöld) görbéjén is látszik, 100°C után egy kisebb mértékű tömegvesztés történt, mely az előállítás során alkalmazott közeg miatt az oldószer maradványainak eltávozásával magyarázható. Ez a folyamat körülbelül 250°C -ig tart. További intenzív tömegvesztés 450 - 500°C -ig nem tapasztalható. Ebben a hőmérséklet tartományban kezdődik a szén nanocsövek égése, amely jelentős tömegvesztéssel jár.

A DTA görbe a tömegvesztéssel nem járó fázis átalakulásokról ad információt. Amint az a **18. ábra** DTA (piros) görbéjén látható két fontos átalakulás történik. Az első 400°C hőmérsékleten látható exoterm csúcs, ahol kialakul a TiO_2 -ra jellemző anatáz kristályszerkezet, a második pedig 700°C -tól kezdődik, ezen a hőmérsékleten a TiO_2 -ra

jellemző másik kristályforma a rutil képződése indul meg [158]. Ezen információk birtokában mintáin hőkezelését minden esetben 400°C-on 3 órán keresztül végeztük az MWCNT-ek felületén keletkezett amorf szervesetlen oxid réteg kristályosítása, anatózzá alakítása céljából. Ezen a hőmérsékleten még nem kezdődik meg a szén nanocsövek égése, így levegő atmoszféra alkalmazható.



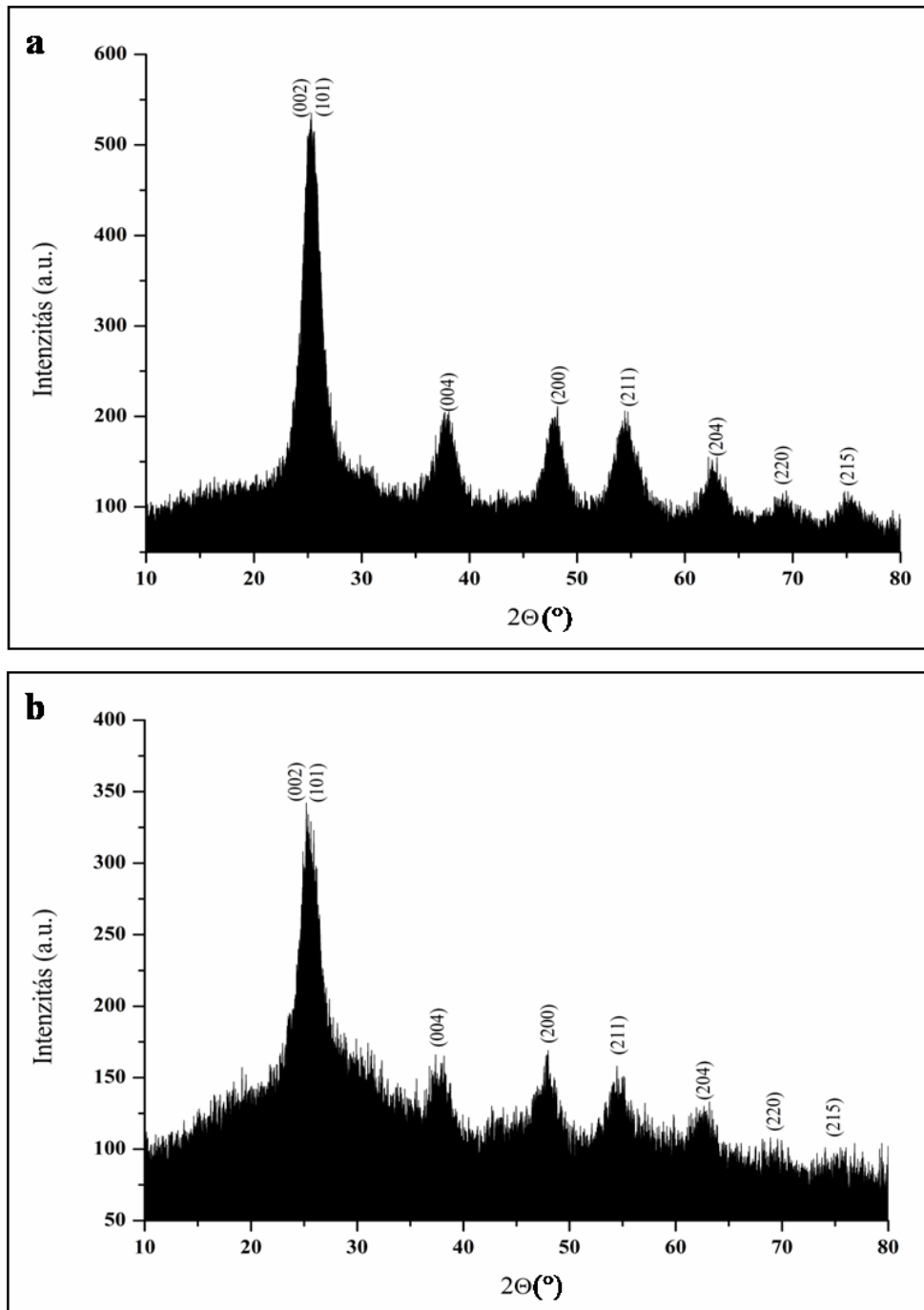
18. ábra: TiO₂/MWCNT nanokompozit termogravimetriás analízise (TiBr₄-etanol)

5.1.4.2. XRD analízis

A hőkezelés után kapott kompozitokat röntgendiffraktometriának (XRD) vetettük alá annak érdekében, hogy a felületen kialakult TiO₂ réteg kristályszerkezetét azonosítani tudjuk. Az előállított nanokompozitok közül a további felhasználással is kecsegtető TiBr₄/MWCNT/EtOH lassú hidrolízissel kapott TiO₂/MWCNT nanokompozit esetében fajlagos felület meghatározást is végeztünk.

Az XRD analízis során kapott eredmények kiértékelését követően megállapítottuk, hogy a szén nanocsöveket borító TiO₂ minden esetben anatóz kristályszerkezetű. A 19. ábrán látható diffraktogramok egyértelműen mutatják az MWCNT és a TiO₂ jellemző reflexióit ugyanakkor az MWCNT-ek és az anatóz TiO₂ együttes azonosítása ezzel a módszerrel nehézkes mivel a szén nanocsőre jellemző (002) Miller index-szel jelölt legintenzívebb reflexió átfed a TiO₂ (101) reflexiójával. Az anatóz TiO₂-ra jellemző reflexiók 10° < 2θ < 80° közötti tartományban az (101), (004), (200), (211), (204), (220), (215), amint az a 19. ábra diffraktogramjain látható. Mivel a különböző titán prekursorokból

kiindulva a TiO_2 kristályosodási folyamata azonos és minden esetben anatóz TiO_2 keletkezett a további $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ nanokompozitok diffraktogrammjaik bemutatásától eltekintek.



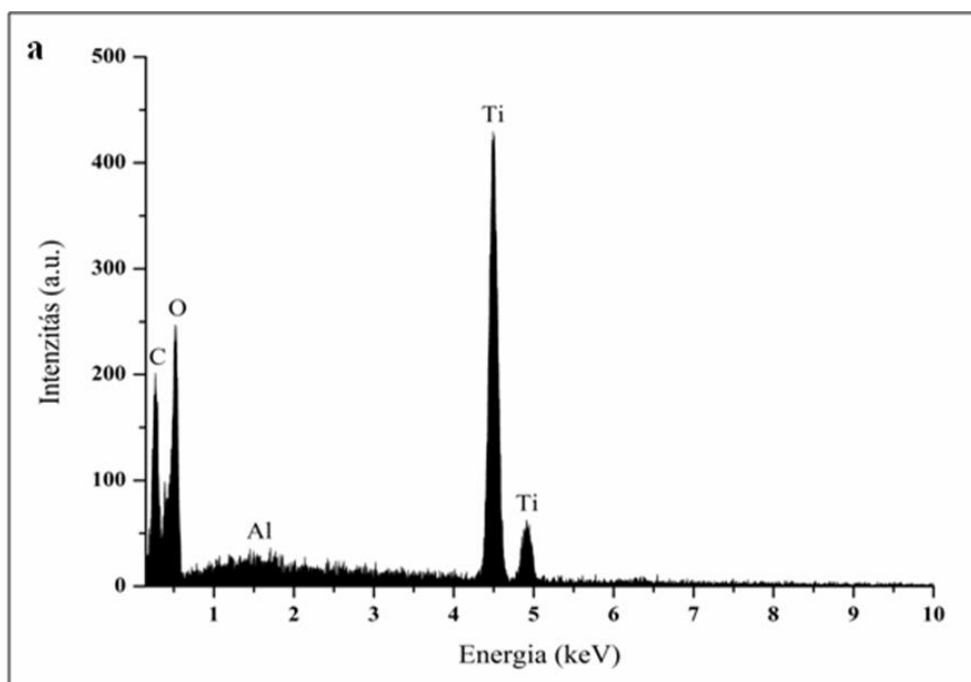
19. ábra: Etanolos közegben szintetizált $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ nanokompozitok XRD analízise
a) TiBr_4 b) $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ prekuzorral

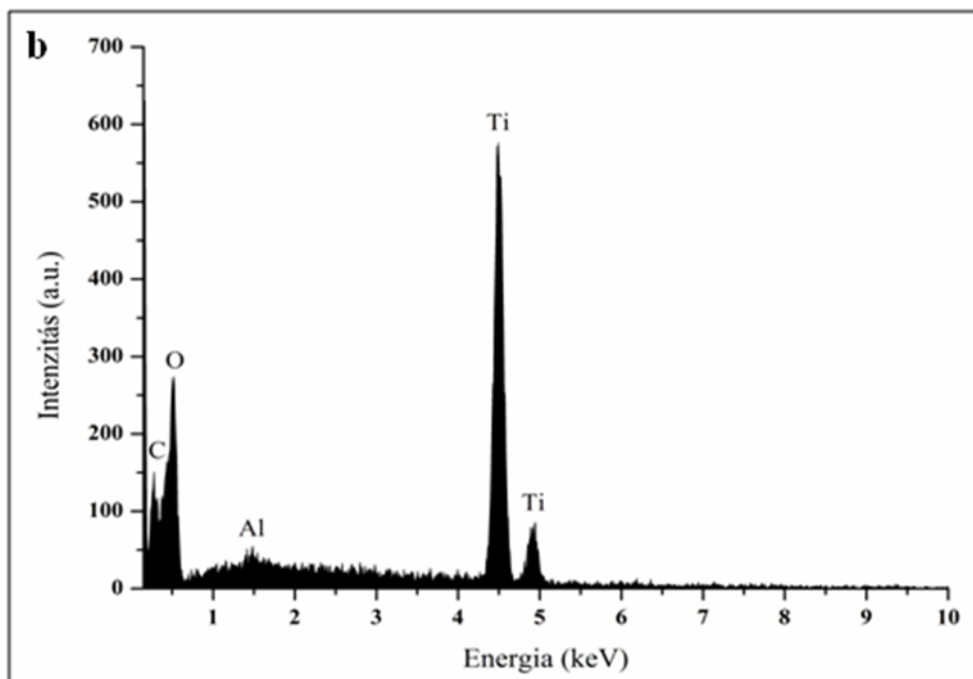
A kapott XRD adatok alapján a Scherrer formula segítségével minden esetben megbecsültük a szén nanocsövek felületét borító TiO_2 réteg vastagságát és a nanorészecskék átlagos kristályméretét. A formula a $D = K\lambda/\beta\cos\theta$ összefüggéssel írható

le, ahol D a részecskeméret, K (0,89) egy alaki tényező, λ a Cu $K\alpha$ sugárzásából származó röntgensugár hullámhossza (0,154 nm), θ a reflexiós szög, β pedig az adott csúcs félértékszélessége. Az EM analízis során készített felvételeket szintén felhasználtam a felületet borító TiO_2 réteg vastagságának becslésére. Erre a célra az iTEM és ImageJ nevű programokat alkalmaztam. A két eltérő módszerrel kapott eredmények jól korreláltak egymással. Ezek alapján megállapítottuk, hogy a titán-halogenidek esetében az átlagos részecskeméret 8-12 nm között változik, míg a titán-alkoxidok alkalmazásával nyert TiO_2 részecskék átlagos mérete 10-15 nm között mozgott.

5.1.4.3. EDS analízis

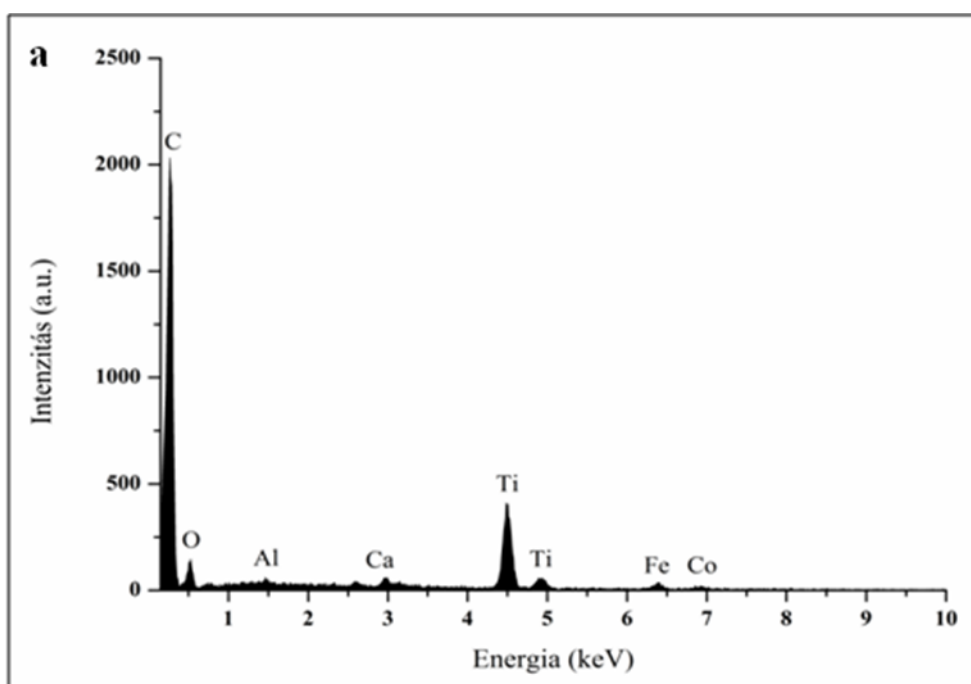
Az előállított nanokompozitok átfogó elemzése céljából EDS analízis segítségével vizsgáltuk, hogy a szintézis során kapott minták milyen kémiai elemeket tartalmaznak. Vizsgálataim során minden prekursor esetében a legjobb eredményeket szolgáltató etanolos közegből előállított hőkezelt nanokompozitokat elemeztük. A számunkra fontos szénen (C), oxigéne (O), és titánon (Ti) kívül vas (Fe), kobalt (Co), alumínium (Al) és kalcium (Ca) jelenléte is megfigyelhető volt bizonyos esetekben. A vas, a kobalt és a kalcium a katalizátor-hordozó maradványai, míg az alumínium jele a mintatartótól származik. A $Ti(OC_3H_7)_4$ és a $Ti(OC_2H_5)_4$ prekursorok alkalmazásával készített minták elemanalízise (**20. ábra**) gyakorlatilag azonos eredményre vezetett. Kismértékű eltérés csak a titán csúcs intenzitásában volt tapasztalható, de ez a minta lokális szerkezetének tulajdonítható.

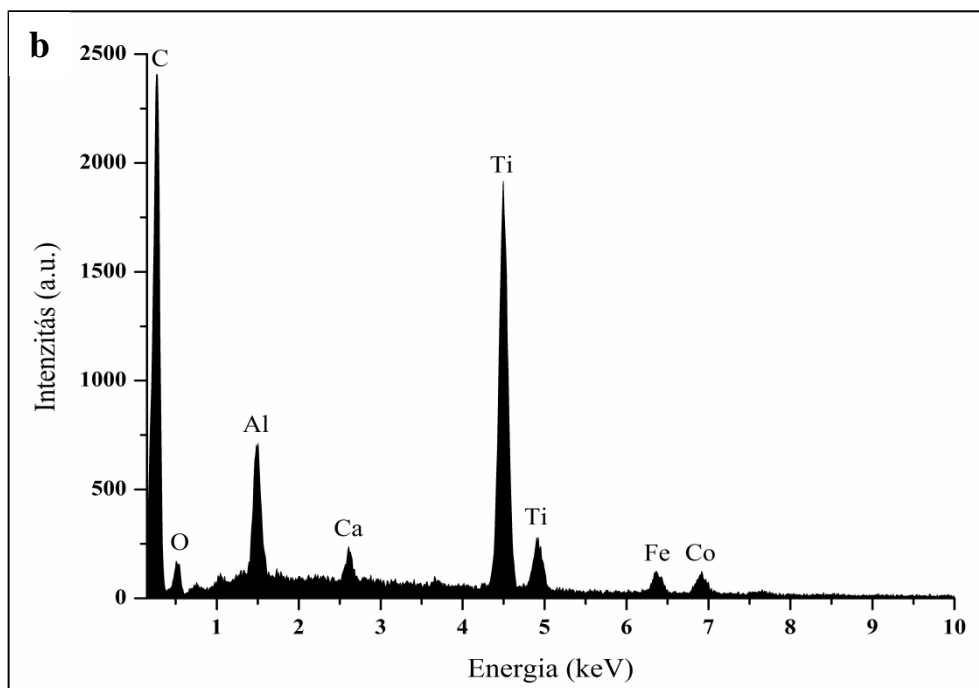




20. ábra: Etanolos közegben szintetizált TiO₂/MWCNT nanokompozitok EDS analízise
a) Ti(OC₃H₇)₄ b) Ti(OC₂H₅)₄ prekuzorral

A titán-halogenidek esetében a lassú és gyors hidrolízis alkalmazásával előállított minták EDS elemzése némileg más képet mutat. A titán jele ebben az esetben más intenzitással jelentkezett, ami a hidrolízis sebességével magyarázható. A gyors hidrolízissel készült minták esetében a tömbi fázisban lévő nagyobb mennyiségű szeparált nanorészecskék miatt a minta adott térfogatában megnövekedett a TiO₂ anyagmennyisége, így a titán csúcs intenzívebb jelet szolgáltat a gyors hidrolízissel előállított minták esetében, mint a lassú hidrolízissel készülteknél (**21. ábra**).





21. ábra: Etanolos közegben szintetizált $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ nanokompozitok EDS analízise
 a) TiBr_4 - lassú hidrolízis; b) TiBr_4 - gyors hidrolízis

5.1.4.4. Fajlagos felület meghatározás

A későbbi lehetséges katalitikus felhasználások szempontjából fontos, hogy pontosan ismerjük a kísérletek során használt MWCNT és nanokompozitjainak fajlagos felületét. Mivel eddigi megállapításaink alapján a legjobb $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ kompozitot a $\text{TiBr}_4/\text{MWNT}/\text{EtOH}$ lassú hidrolízissel előállított minta szolgáltatotta a fajlagos felület meghatározása ezen anyagon történt. A tiszta MWCNT fajlagos felülete $182 \text{ m}^2/\text{g}$ -nak, a $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ nanokompozit pedig $58,2 \text{ m}^2/\text{g}$ -nak adódott. A kapott fajlagos felületek alapján is megállapítható, hogy a TiO_2 nanorészecskék a MWCNT felületéhez kötődtek ami a korábban mért fajlagos felület érték csökkenését okozza.

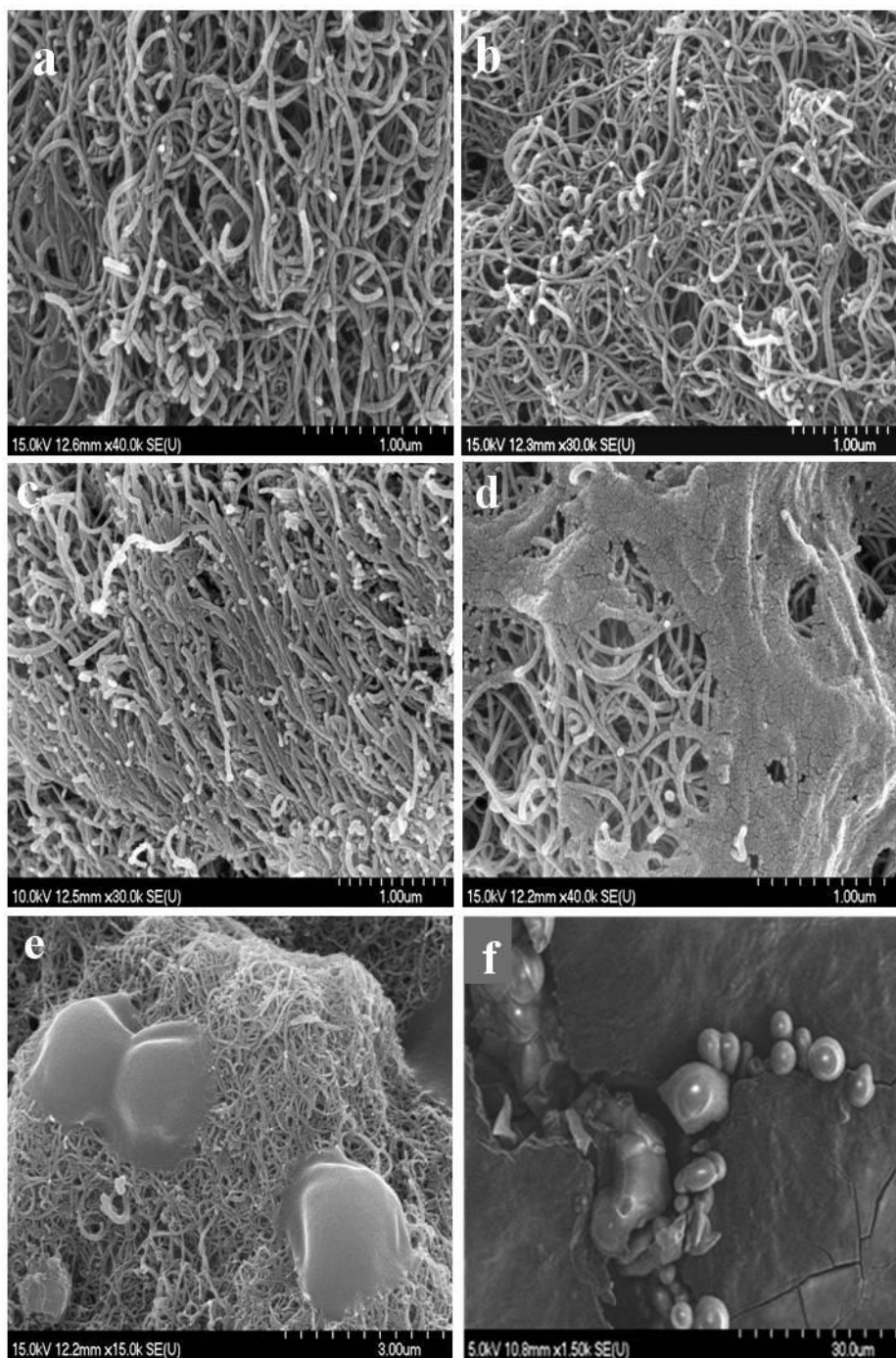
5.1.5. $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ filmek jellemzése

Kísérleteim következő részében folytatván az eddigiekben ismertetett kísérlet sorozatot egy új, olcsó és egyszerű szintézis módszer kidolgozását tűztük ki célul a hidrolízis teljesen kontrollált megvalósítása érdekében. A nanocsövek felületének szervesen oxidokkal történő bevonása nanocső filmek, nanocső szőnyegek és mintázatok esetében is fontos lehet. Az eddig alkalmazott technikák során a mechanikai keverés és/vagy egyéb külső eszközök használata a fenti struktúrák eredeti szerkezetének részleges vagy teljes rongálódását okozhatja. Ennek elkerülése céljából olyan szintézis módszer kidolgozására törekedtünk, melynek során külső mechanikai eszközök alkalmazása nélkül tudjuk

megvalósítani a szén nanocsövek felületének TiO_2 réteggel történő borítását. A kísérleti elrendezés – amit a 4.2.2.2. pontban részletesen bemutattam – lelke az exszikkátor, amely teljesen zárt reakció körülményeket biztosít a hidrolízis során. A kísérletkehez ebben az esetben is könnyen hidrolizáló TiBr_4 és $\text{TiOCl}_2 \times 2\text{HCl}$ (TiCl_4 sósavas oldata) prekursorokat választottam. Az exszikkátorok belső légterében pontosan kontrollált relatív páratartalom értékeket állítottam be. Az alkalmazott relatív páratartalmakat 10-60% között változtattam. A kapott MWCNT filmeket és pormintákat SEM, EDS, XRD és Konfokális Raman mikroszkópia segítségével analizáltam.

A $\text{TiOCl}_2 \times 2\text{HCl}$ prekursor felhasználásával készített filmek SEM felvételei (**22. ábra**) a szervesetlen réteg kialakulásáról tanúskodnak. A SEM képek alapján egyértelműen megállapítható, hogy az alkalmazott RP értékek, ezáltal a prekursor molekulák hidrolízisének sebessége nagymértékben befolyásolja az MWCNT felületén keletkező szervesetlen oxid rétegek homogenitását. A SEM felvételeket tanulmányozva a kialakult szervesetlen rétegek kismértékű töredezettségét figyeltük meg a $\text{TiOCl}_2 \times 2\text{HCl}$ prekursor esetében.

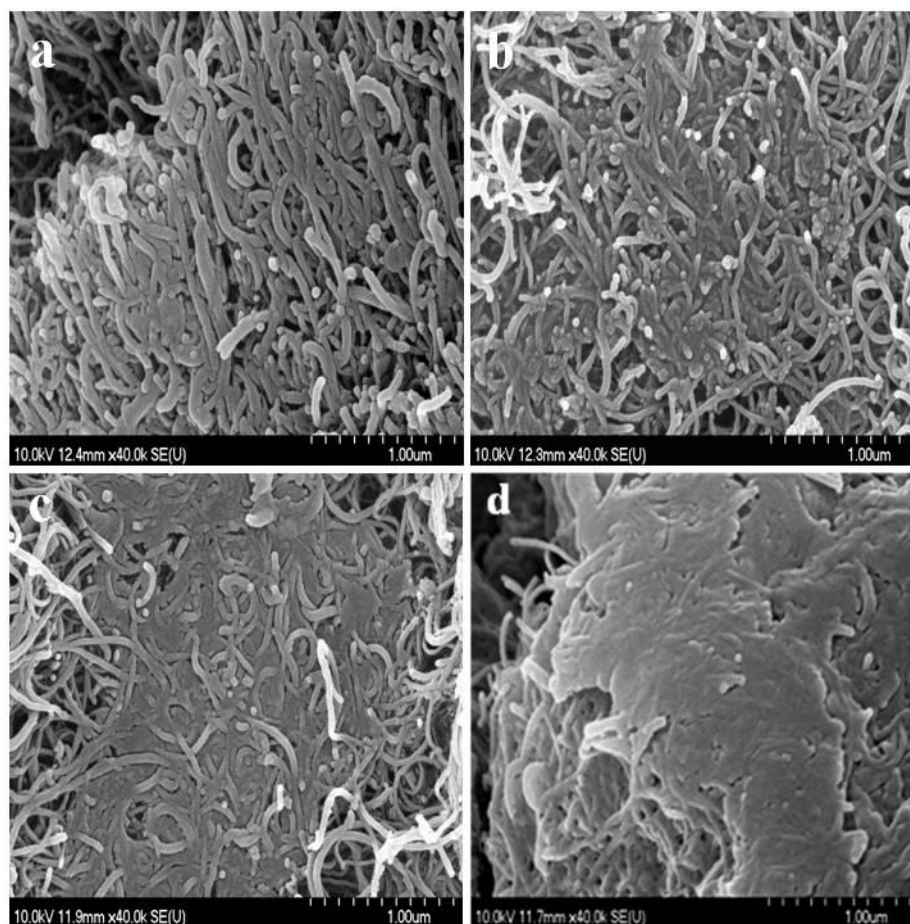
Korábbi méréseink alapján az általunk használt MWCNT átlagos átmérője jó közelítéssel 55-60 nm-nek adódott. Az ImageJ program használatával kiszámoltuk a szén nanocsöveket borító titán-dioxid réteg vastagságát a különböző RP értékek esetében. Ennek alapján a 10% RP alkalmazása esetén az MWCNT felületét borító szervesetlen réteg 10-15 nm vastagságú (**22. a ábra**). Növelve a relatív páratartalom értékeket 20-50%-ig a rétegvastagság számottevően nem növekedett tovább, ellenben 30% RP-től kezdődően jól látható, hogy a szeparáltan elhelyezkedő szervesetlen anyag mennyisége jelentősen megnövekedett a mintákban (**22. b-e ábra**). Az 50% és 60%-os RP értékek esetén már nemcsak a szén nanocsövek közti térrészben találunk szervesetlen anyagot, hanem különálló aggregálódott TiO_2 egységek is keletkeztek a szintézis során. Ez feltehetően a megnövekedett víztartalommal magyarázható. Az utolsó két mintánál a prekursor molekulák hidrolízise gyorsabban zajlik le, mint a nanocsövek falával kialakított kémiai kapcsolat létrejötte, ezért nagyobb mennyiségű aggregálódott és szeparált anyag figyelhető meg a mintákban a $\text{TiOCl}_2 \times 2\text{HCl}$ prekursor alkalmazása esetében.



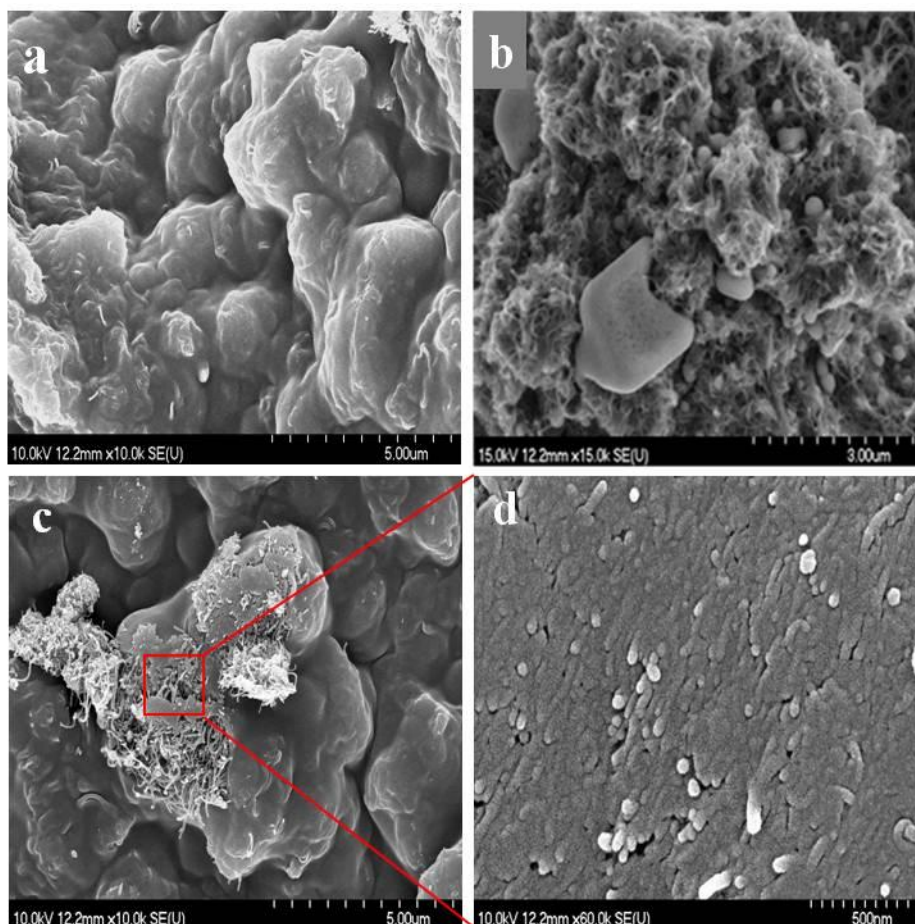
22. ábra: TiO₂/MWCNT filmek SEM analízise (TiOCl₂×2HCl)
 a) 10% RP; b) 20% RP; c) 30% RP; d) 40% RP; e) 50% RP; f) 60% RP

SEM vizsgálataim következő részében az eddig legjobb eredményeket szolgáltató TiBr₄ prekursor felhasználásával kapott nanokompozit filmek elemzésével foglalkoztam. A felvételeket értékelve megállapítottuk, hogy TiBr₄ alkalmazásával teljesen homogén szeretlen bevonat keletkezik a nanocsövek felszínén. A mérések alapján a 10% RP esetében az átlagos rétegvastagság 20-25 nm-nek adódott (**23. a ábra**), közel duplája, mint a TiOCl₂×2HCl prekursor esetében. Növelve a relatív páratartalmat (20%) a szeretlen réteg vastagsága 5-10 nm-rel növekedett az MWCNT felszínén (**23. b ábra**). Tovább

növelve a RP értékét 30-50%-ig a nanocsövek felületét borító szervesetlen réteg vastagságában változást már nem tapasztaltunk. Ezzel párhuzamosan azonban a $\text{TiOCl}_2 \times 2\text{HCl}$ prekuzorral készített filmekhez hasonlóan itt is megjelent a szeparáltan elhelyezkedő szervesetlen anyag a szén nanocsövek közötti térrészben (**23. c,d ábra**). Elérve az 50% relatív páratartalmat a homogénean fedett szén nanocsöveket egy, a fedett szén nanocsöveket összekötő szervesetlen réteg is borítja (**24. a ábra**). A **24. ábra c-d** felvételein jól látható hogy a felületen kialakult összefüggő szervesetlen réteg alatt a szén nanocsövek felszíne is teljesen borított. A 60% RP esetében ismét hasonlóságot fedezhetünk fel a $\text{TiOCl}_2 \times 2\text{HCl}$ prekuzortól származó filmnél tapasztalttal. A megnövekedett víztartalom miatt a prekuzor molekulák hidrolízise előtérbe kerül, így gyengén fedett nanocsöveket és nagymennyiségű szeparált és aggregálódott szervesetlen anyagot figyelhetünk meg a mintáról készült SEM felvételen (**24. f ábra**).



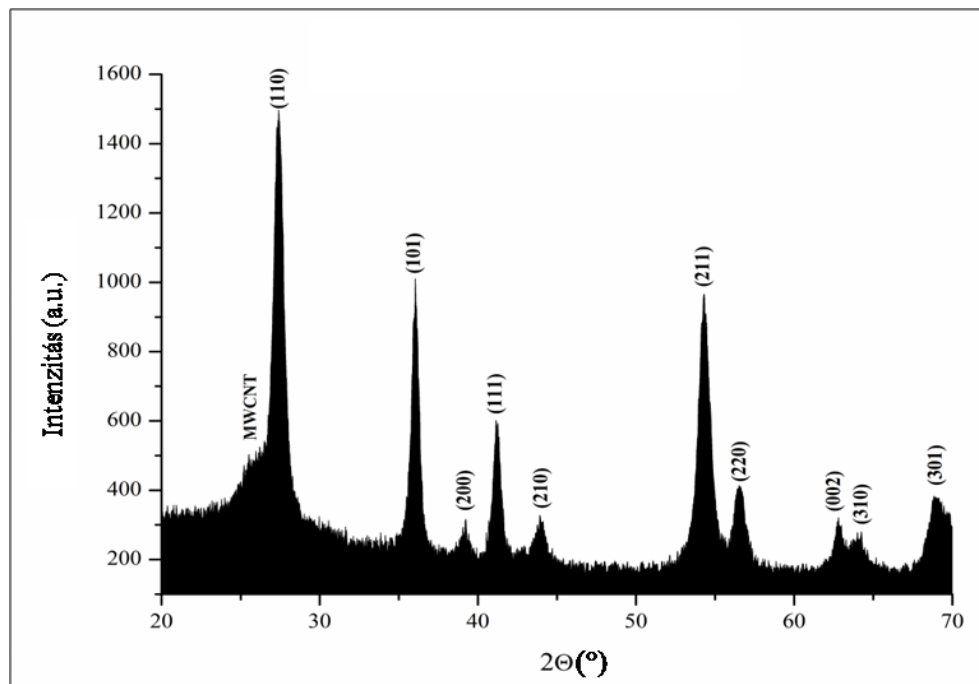
23. ábra: $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ filmek SEM analízise (TiBr_4)
a) 10% RP; b) 20% RP; c) 30% RP; d) 40% RP



24. ábra: TiO₂/MWCNT filmek SEM analízise (TiBr₄)
a,c-d) 50% RP; b) 60% RP

A mikroszkópos elemzést követően az előállított nanokompozit filmek esetében is XRD, EDS valamint Raman analízist végeztünk. Az anyagtakarékosság és egyszerűség elvét figyelembe véve méréseinket pormintákon végeztük, melyek a filmekkel teljesen azonos módon exszikkátorok használatával készültek. Az 5.1.4.1. fejezetben ismertett termogravimetriás analízis eredményeit alapul véve pormintáinkat most nem a korábban alkalmazott 400°C-on hanem 700°C-on és 1 órán keresztül hőkezeltük. A hőkezélést csőkemence használatával N₂ áramban végeztük, hogy megakadályozzuk a szén nanocsövek égését. Az így nyert termékek XRD analízise az előzetes várakozásoknak megfelelően rutil kristályszerkeztű TiO₂ nanorészecskéket és MWCNT-et tartalmazott. Mivel a különböző RP mellett előállított hőkezelt nanokompozitok XRD-i azonosak, csak egyet mutatok be disszertációmban. A **25. ábrán** látható diffraktogram egyértelműen mutatja az MWCNT és a rutil TiO₂ jellemző reflexióit. Az MWCNT és a rutil TiO₂ együttes azonosítása sokszor nehézkes mivel a nanocsőre jellemző (002) Miller indexszel jelölt legintenzívebb reflexió átfed a TiO₂ (110) reflexiójával. A rutil TiO₂-ra jellemző

reflexiók $10^\circ < 2\theta < 70^\circ$ közötti tartományban az (111), (101), (200), (111), (210), (211), (220), (002), (310), (301), amint az a **25. ábra** diffraktogramján is látható.

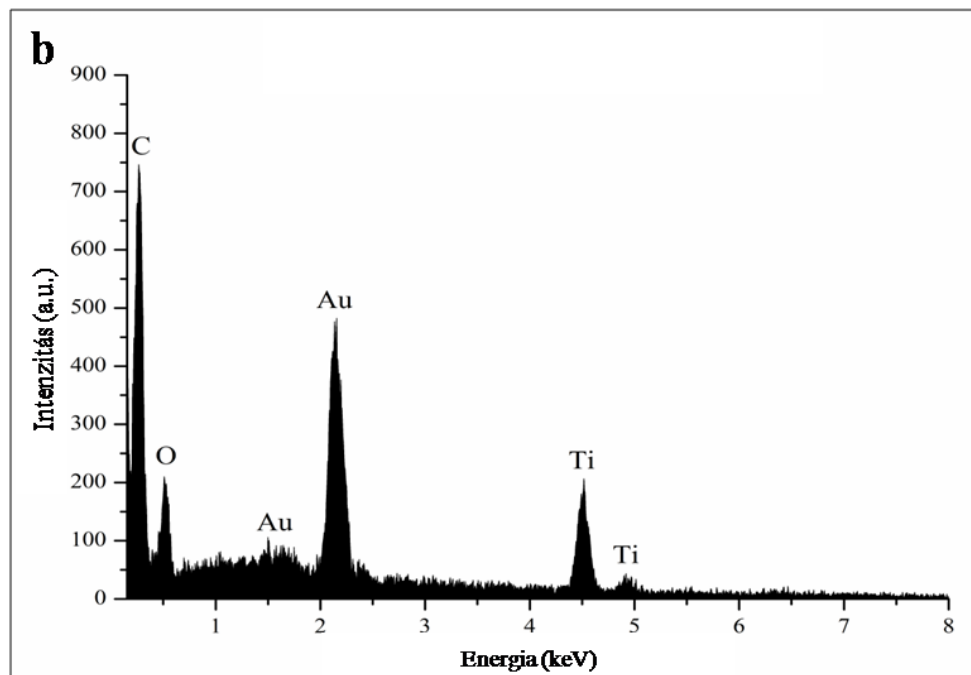
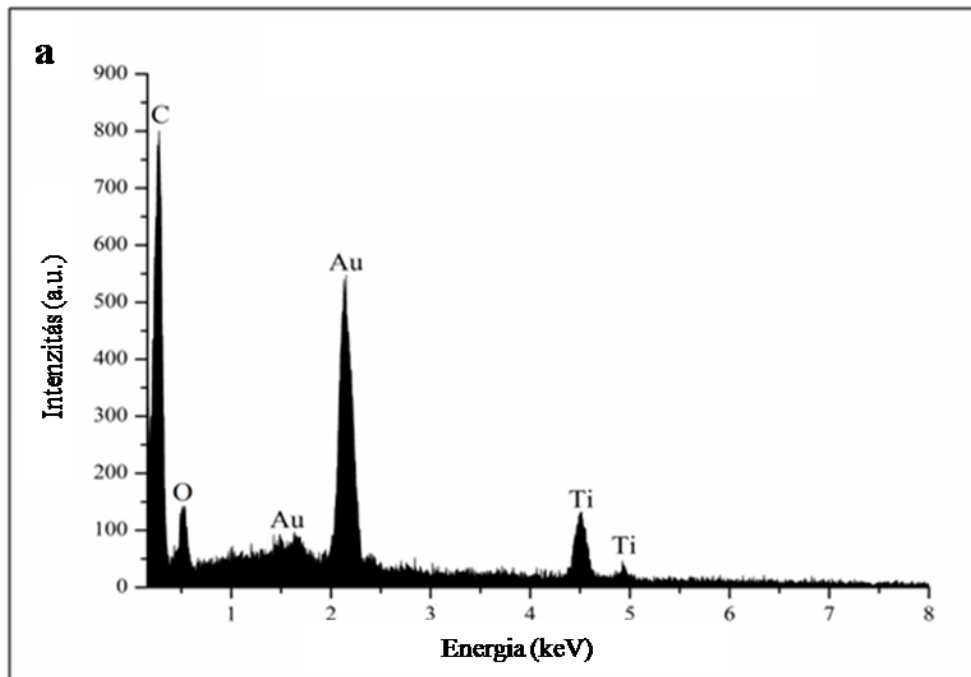


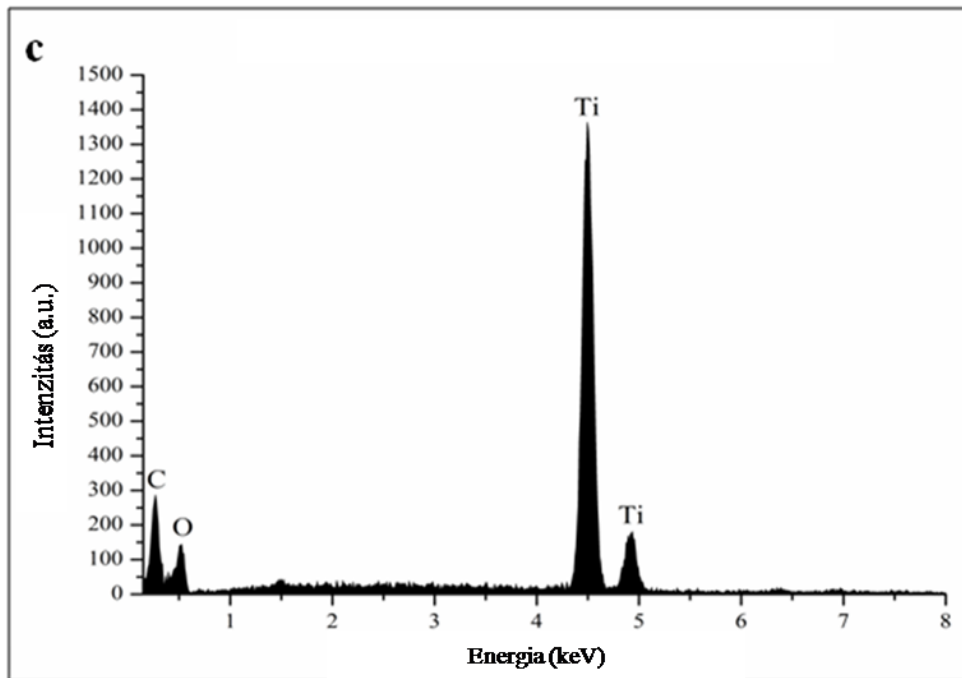
25. ábra: TiO₂/MWCNT nanokompozit XRD analízise (TiBr₄; RP-60%)

Analízisünk következő részében a mintát alkotó elemek azonosítására törekedtünk, így EDS mérést végeztünk. A spektrumok elemzése alapján megállapítottuk, hogy a kompozitokat alkotó szénen (C), oxigénen (O), és titánon (Ti) kívül arany (Au) jelenléte is megfigyelhető a rendszerben, amely a minta előkészítés folyamán alkalmazott aranyozás során került a mintákra. A **26. ábra** EDS spektrumain jól látszik, hogy a RP növekedésével párhuzamosan növekszik a mintában lévő titán csúcs intenzitása is. Az EDS analízis során kapott eredményeink és megállapításaink összecsengenek a SEM vizsgálatok során tapasztaltakkal. A prekursor molekulák hidrolízisének felgyorsulásával, vagyis az alkalmazott relatív páratartalom növelésével, párhuzamosan változik a nanokompozitokat borító szeretlen rétegek vastagsága és mennyisége a mintákban.

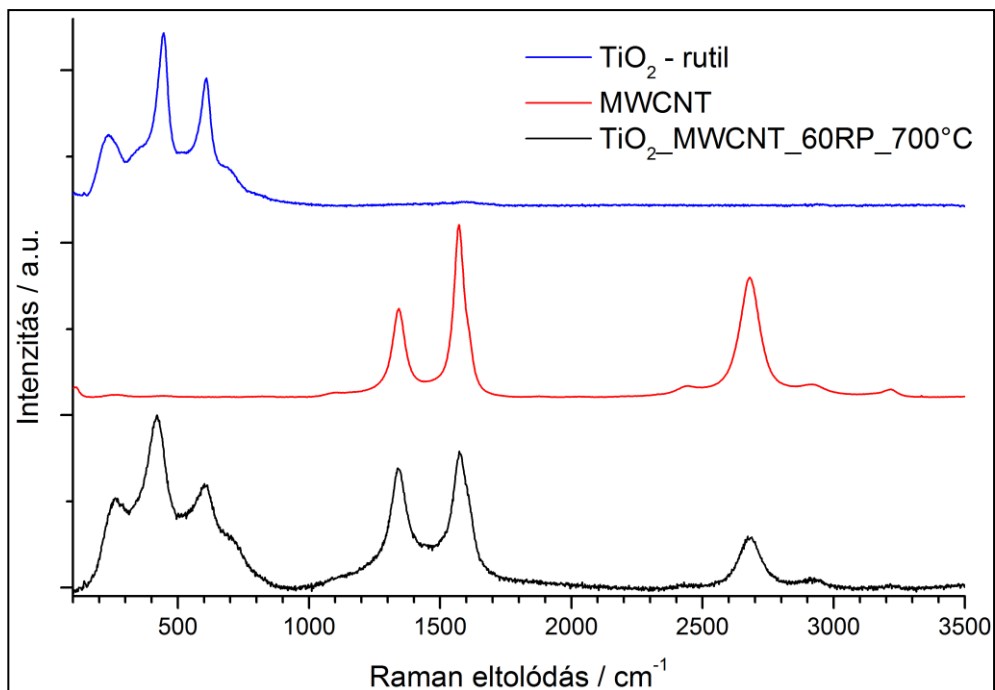
A sikeres EDS analízis után szeretnénk volna választ kapni arra a kérdésre, hogy kimutatható-e kémiai kapcsolat a MWCNT felületét borító TiO₂ nanorészecskék és az MWCNT-ek között. Ennek bizonyítására konfokális Raman mikroszkópiát alkalmaztunk. Vizsgálatainkat 3500-100 cm⁻¹ hullámszám tartományban végeztük. A **27. ábra** Raman spektrumán 235,7 cm⁻¹, 445,8 cm⁻¹ és 608,8 cm⁻¹-nél látható sávok a rutil fázisú TiO₂ jelenlétére utalnak [159,160]. A nanocsőre jellemző D, G és G' sávok a 1340,7 cm⁻¹, 1574,1 cm⁻¹ és 2681 cm⁻¹ hullámszámnál láthatóak. A MWCNT tisztasága és grafitossága

könnyen megállapítható a D, G és G' sávok intenzitásarányaiból (**2. táblázat**). Ezek alapján megállapítottuk, hogy a kiindulási szén nanocsövek kiváló grafitossági fokkal rendelkeztek. Az MWCNT intenzitás arányainak változása a TiO₂/MWCNT kompozit esetében a kialakult kémiai kapcsolat indikátora [¹⁶¹]. A kémiai kötés további bizonyítékául szolgál a sávok kismértékű eltolódása a referencia spektrumokhoz viszonyítva [¹⁶²].





26. ábra: TiO₂/MWCNT nanokompozit EDS analízise (TiBr₄)
a) RP 20%; b) RP 40%; c) RP 60%



27. ábra: TiO₂/MWCNT nanokompozit Raman spektruma (TiBr₄ - RP 60%)

	Tisztított MWCNT	TiO ₂ /MWCNT 60% RH
I _D /I _G	0,51	0,88
I _{G'} /I _G	0,69	0,38
I _D /I _{G'}	0,74	2,31

2. táblázat: Az MWCNT és a TiO₂/MWCNT nanokompozit intenzitásarányai

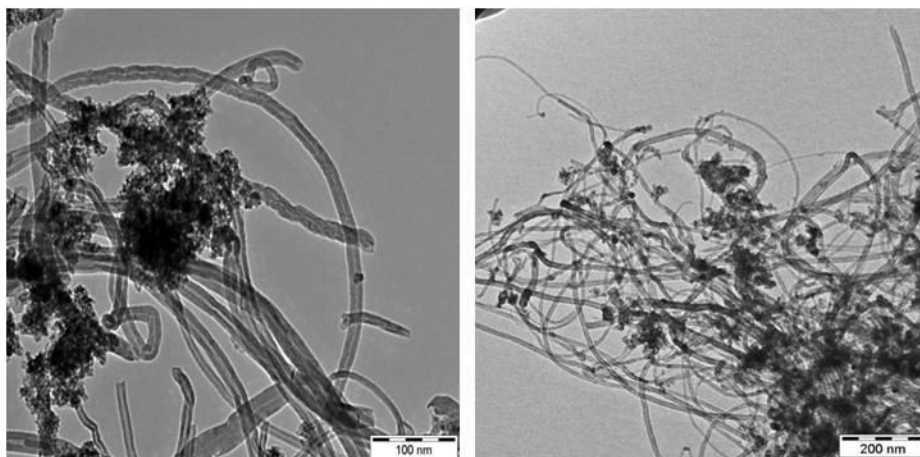
5.1.6. TiO₂/MWCNT nanokompozitok alkalmazása katalizátor hordozóként

Kutatásunk következő lépéseként az előállított TiO₂/MWCNT nanokompozitot katalitikus alkalmazásokban vizsgáltuk. A korábbi irodalmi eredmények részletesen bemutatják és ismertetik a különböző Al₂O₃ [¹⁶³] és TiO₂ [^{134,135}] hordozós Pd tartalmú katalizátorok előállítását és felhasználását telítetlen karbonsavak hidrogénezési reakcióiban, melyek a legjobb eredményeket szolgáltatják a katalízis ezen területén. Kutatásaink során TiO₂/MWCNT nanokompozitot alkalmaztunk, mellyel a TiO₂ kiváló katalizátorhordozó funkciója mellett a szén nanocsövek előnyös adszorpciós tulajdonságait is szerettük volna kihasználni a tesztreakciók alatt.

Az előállított Pd/TiO₂/MWCNT kompozit katalitikus vizsgálata során (*E*)-2-metil-2-buténsav (MBA), (*E*)-2-metil-2-hexénsav (MHA), (*E*)- α -fenilfahéjsav (PCA), itakonsav (ITA) telítetlen karbonsavakat, királis módosítóként pedig cinkonidint (CD) alkalmaztunk. Bizonyos esetekben benzilamint (BA) is használtunk a reakció során adalékként. Az alkalmazott reakciókörülmények a különböző karbonsavak esetében a korábbi irodalmi előzmények ismeretében a következők voltak. A PCA esetében atmoszférikus H₂ nyomást és DMF-ot használtunk oldószerként [^{164,165}], az MBA és a MHA esetében a H₂ nyomás 5MPa az alkalmazott oldószer toluol volt [^{166,167}], az ITA reakcióit 2MPa H₂ nyomáson és metanolos közegben végeztük [¹⁶⁸]. A reakciókat a telítetlen karbonsavak teljes konverziójáig futtattuk.

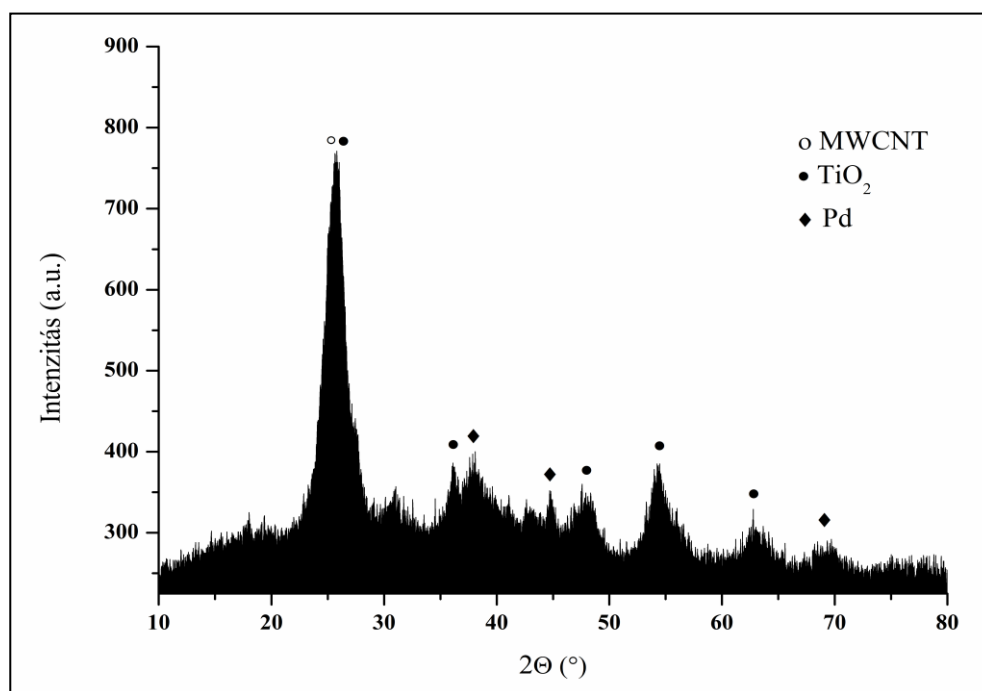
A lecsapás során nyert katalizátort TEM és XRD technikák segítségével jellemeztük, a hidrogénezési reakcióban keletkező termékeket tömeg szelektív detektorral ellátott gázkromatográfval azonosítottuk (GC-MSD), míg a mennyiségi analízishez lángionizációs detektorral ellátott gázkromatográfot (GC-FID) használtunk. Utóbbi készülék királis kolonnával volt felszerelve, így a telítési reakcióban nyert (*S*) és (*R*) enantiomerek aránya számolható volt.

A kémiai lecsapás útján nyert 5% Pd/TiO₂/MWCNT katalizátort TEM és XRD technikák segítségével jellemeztük. A **28. ábra** TEM felvételei alapján látható, hogy a szintézis során a Pd nanorészecskék a nanokompozit felületéhez tapadtak. A Pd nanorészecskék mérete 5-10 nm között változott, de – amint a TEM képeken is látszik – a Pd részecskék 50-200 nm nagyságú aggregátumok formájában vannak jelen a kompozit felületén és a szén nanocső hálózat közötti térrészben. Sajnos vizsgálatainknak ebben az időszakában nem állt módunkban nagyfelbontású transzmissziós elektronmikroszkópiás felvételek elkészítése.



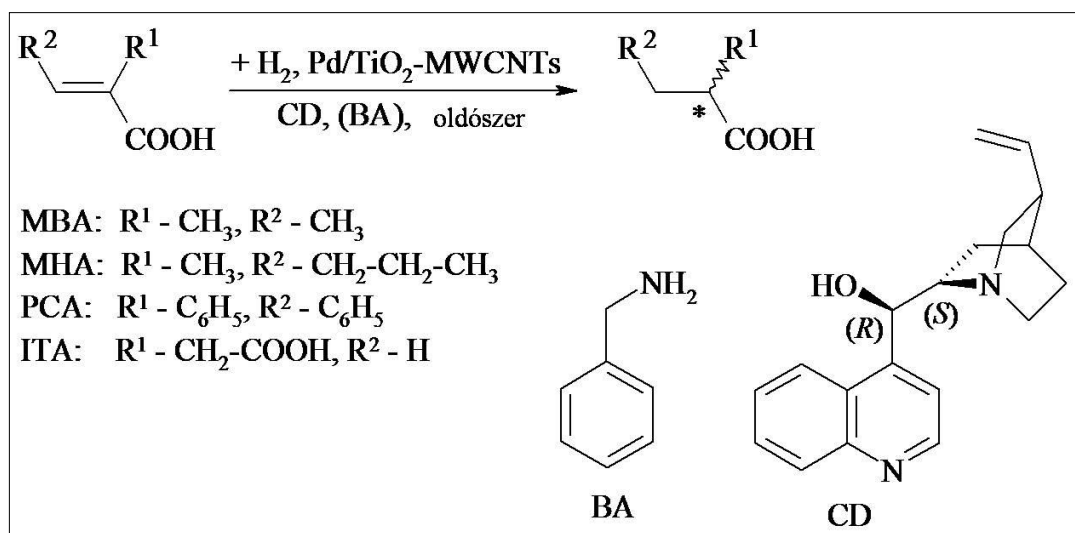
28. ábra: Pd/TiO₂/MWCNT nanokompozit katalizátor TEM felvételei

Az XRD során kapott eredmények kiértékelését nehezíti, hogy a Pd és a TiO₂ bizonyos reflexiói átlapolódnak (TiO₂ (004), (200); Pd (111), (200)), ennek ellenére sikeresen azonosítottuk az egyes anyagokhoz tartozó reflexiókat (29. ábra).



29. ábra: Pd/TiO₂/MWCNT nanokompozit katalizátor XRD analízise

A hidrogénezési (telítési) reakció lejátszódását a 30. ábra szemlélteti. A folyamat során a cinkonidin erősen adszorbeálódik a Pd felületén és ott lép kölcsönhatásba a karbonsavval. Mivel a tercier nitrogén bázikusabb, így ezt protonálja a sav. Ez a folyamat gyakorlatilag felfogható egy szerves bázis és egy szerves sav kölcsönhatásaként is. A C8–C9 királis centrumok és az általuk meghatározott cinkonidin teljes térállása irányítja a savak adszorpcióját, a hidrogén pedig mindig a fém (*cisz*-addíció) felől addicionálódik.



30. ábra: α,β -telítetlen karbonsavak hidrogénezési reakciója Pd/TiO₂/MWCNT katalizátoron

A hidrogénezési reakció befejeztével GC-MS technika segítségével megállapítottuk a telített és telítetlen karbonsavak arányát a mintákban, vagyis kvalitatív analízist végeztünk. Ezt követően az enantioszelektivitás megállapításához láng ionizációs detektorral és királis kolonnával felszerelt GC-FID technikát alkalmaztunk. A királis kolonna segítségével az (R) és (S) enantiomerek elválaszthatóak a kapott intenzitások pedig ezek koncentrációjával arányos. Az enantiomerek koncentrációjából az $ee (\%) = 100 \times \frac{|[S]-[R]|}{[S]+[R]}$ összefüggés segítségével az ún. enantiomer felesleg számolható.

A 3. táblázat tartalmazza az egyes hidrogénezési reakciók paramétereit, továbbá a H₂ felvételtől számolt kezdeti sebességek (R_i) és az enantiomer felesleg értékeit (ee). A kapott értékek és eredmények alapján megállapítottuk, hogy az általunk használt Pd/TiO₂/MWCNT katalizátor által szolgáltatott telítetlen karbonsavak hidrogénezési reakciókban kapott értékek megközelítik az eddig legjobb katalizátorként számon tartott Pd/TiO₂ és Pd/Al₂O₃ eredményeit. Ugyanakkor az eredmények alapján feltételeztük, hogy a szén nanocsövek adszorpciós tulajdonságai kevésbé játszanak szerepet a reakciók során, ellentétben eredeti feltételezésünkkel. Fontos megemlíteni, hogy a korábban közölt publikációkban szinte kizárólag kereskedelmi forgalomban kapható TiO₂-ot használtak hordozóként, ami nagymértékben hozzájárulhat a jobb eredmények eléréséhez.

szubsztrát (mmol)	kat. menny. (mg)	oldószer (cm ³)	BA (mmol)	p H ₂ (MPa)	t (h) ^b	Ri ^c	ee (%) (Conf.) ^d
MBA (1)	15	Toluol (10)	–	5	0.7	194	27 (<i>S</i>)
MBA (1)	15	Toluol (10)	1	5	0.7	192	40 (<i>S</i>)
MHA (1)	15	Toluol (10)	–	5	1	128	30 (<i>S</i>)
MHA (1)	15	Toluol (10)	1	5	1	107	44 (<i>S</i>)
PCA (0.5)	25	DMF (5)	–	0.1	4	8	50 (<i>S</i>)
PCA (0.5)	25	DMF (5)	0.5	0.1	4	10	52 (<i>S</i>)
ITA (1)	10	MeOH (10)	–	2	0.2	887	5 (<i>R</i>)
ITA (1)	10	MeOH (10)	2	2	0.2	521	33 (<i>R</i>)

^a Hidrogénezés szobahőmérsékleten végrehajtva 5 mol % CD királis módosító alkalmazásával.

^b Hidrogénezés időtartama, minden reakció esetében teljes konverziót kaptunk.

^c Kezdeti hidrogénezési arány (mmol h⁻¹ g⁻¹) a H₂ görbék felvételétől számítva.

^d Az elért enantioszelektivitások és a feleslegben kapott enantiomerek abszolút konfigurációi.

3. táblázat CD módosított Pd/TiO₂/MWCNT^a katalizátor alkalmazásával végrehajtott α,β-telítetlen karbonsavak enantioszelektív hidrogénezése

5.2. SnO₂/MWCNT nanokompozitok

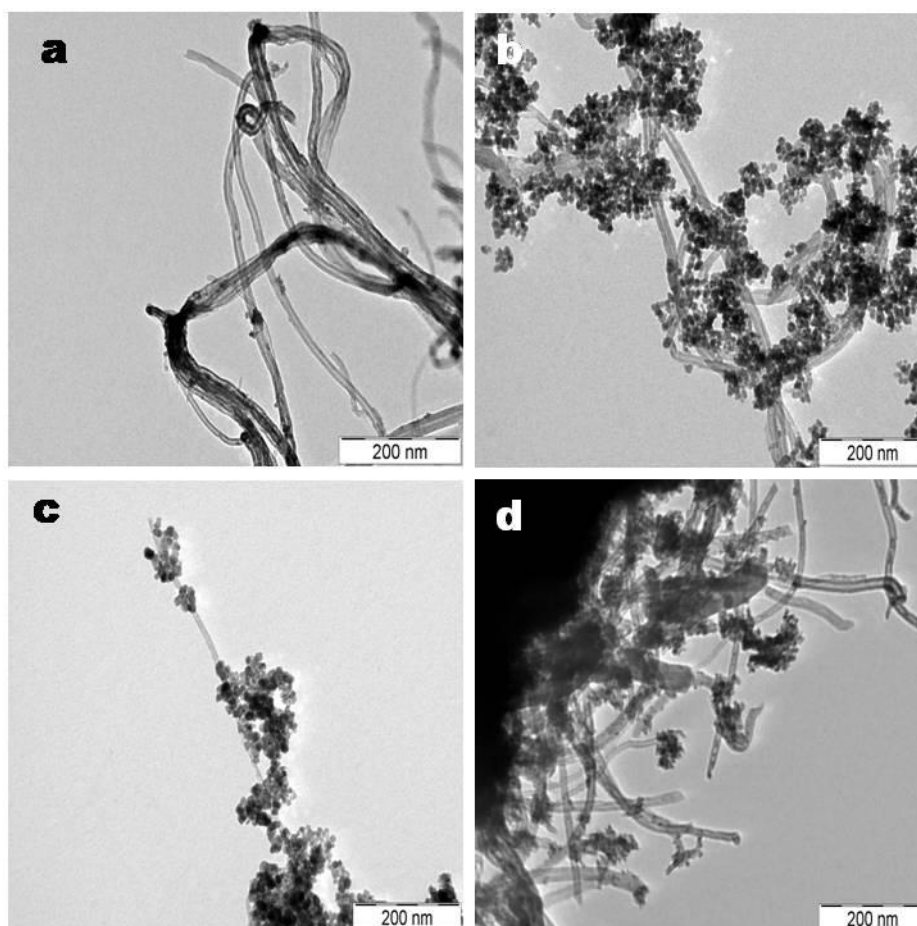
Doktori disszertációm második részében az SnO₂/MWCNT nanokompozitok előállításával, vizsgálatával és gázszenzoros alkalmazásának lehetőségével foglalkoztam. Kísérleteim egyik fő célja az irodalomban is gyakran alkalmazott impregnációs, illetve a hidro- és szolvotermális szintézisek összehasonlító elemzése volt. Az alkalmazott szintézis módszerek, a különböző oldószeres és eltérő tömegarányok vizsgálatával a szenzoros alkalmazás szempontjából legjobbnak ítélt kompozit anyagok előállítása és vizsgálata jelentette kutatásaink másik irányvonalát az SnO₂/MWCNT nanokompozitok esetében.

5.2.1. Impregnációs technikával készített kompozitok EM jellemzése

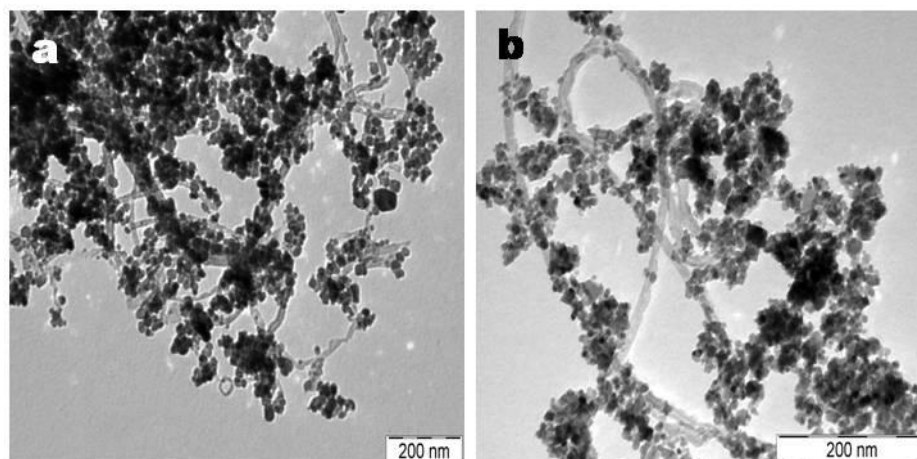
A szén nanocsövek felületén kialakítandó SnO₂ réteg előállítását két eltérő módszerrel kíséreltük meg. Kísérleteinket az impregnációs technikával kezdtük, a szintézishez használt SnCl₂·2H₂O prekuzort 20 cm³ desztillált vízben illetve etanolban oldottuk. A szintézis során kapott MWCNT:SnO₂ tömegarányok 1:4, 1:8, 1:16, 1:32 és 1:64 voltak.

A kompozitokról készült TEM felvételek alapján megállapítható, hogy mindkét oldószer esetében egy szemcsés szerkezetű felületi borítottság alakult ki a szén nanocsövek felületén az impregnálást követően, de ezek szerkezete és mennyisége a különböző tömegarányok esetében eltérő. A kisebb tömegarányok nem kedveztek a kompozit struktúra kialakulásának egyik oldószer esetében sem. Az 1:4, illetve az 1:8-as tömegarányok esetében fedetlen nanocsöveket és különálló SnO₂ részecskéket tartalmaztak a minták (**31. a ábra**). Növelve a kiindulási prekuzor anyag koncentrációját már jobb eredményeket kaptunk. Az 1:16-os és 1:32-es tömegarány esetében SnO₂ nanorészecskék borítják a szén nanocsövek felületét, szemcsés szerkezetű elrendeződéssel. Etanolos közeg alkalmazásával némileg jobb fedettséget sikerült kialakítani az 1:16-os és 1:32-es tömegarányok esetében, mint vizes közegben (**32. ábra**).

Tovább növelve a tömegarányt várakozásainkkal ellentétben nem növekedett a szén nanocsövek felületén az ón-dioxid nanorészecskék mennyisége. Mindkét oldószeres közegben nagymennyiségű szeparálódott szervesanyag keletkezett a hidrolízist követően, szemcsés vagy homogén felületi bevonat nem volt megfigyelhető az MWCNT felületén (**31. d ábra**). Ezek alapján megállapítottuk, hogy az SnO₂/MWCNT nanokompozitok előállításának impregnációs technika alkalmazásával az 1:16-os és 1:32-es tömegarány kedvez az alkalmazott oldószer anyagi minőségétől függetlenül.



31. ábra: SnO₂/MWCNT nanokompozit TEM felvételei (oldószer - H₂O)
a) 1:4 b) 1:16 c) 1:32 d) 1:64



32. ábra: SnO₂/MWCNT nanokompozit TEM felvételei (oldószer - EtOH)
a) 1:16 b) 1:32

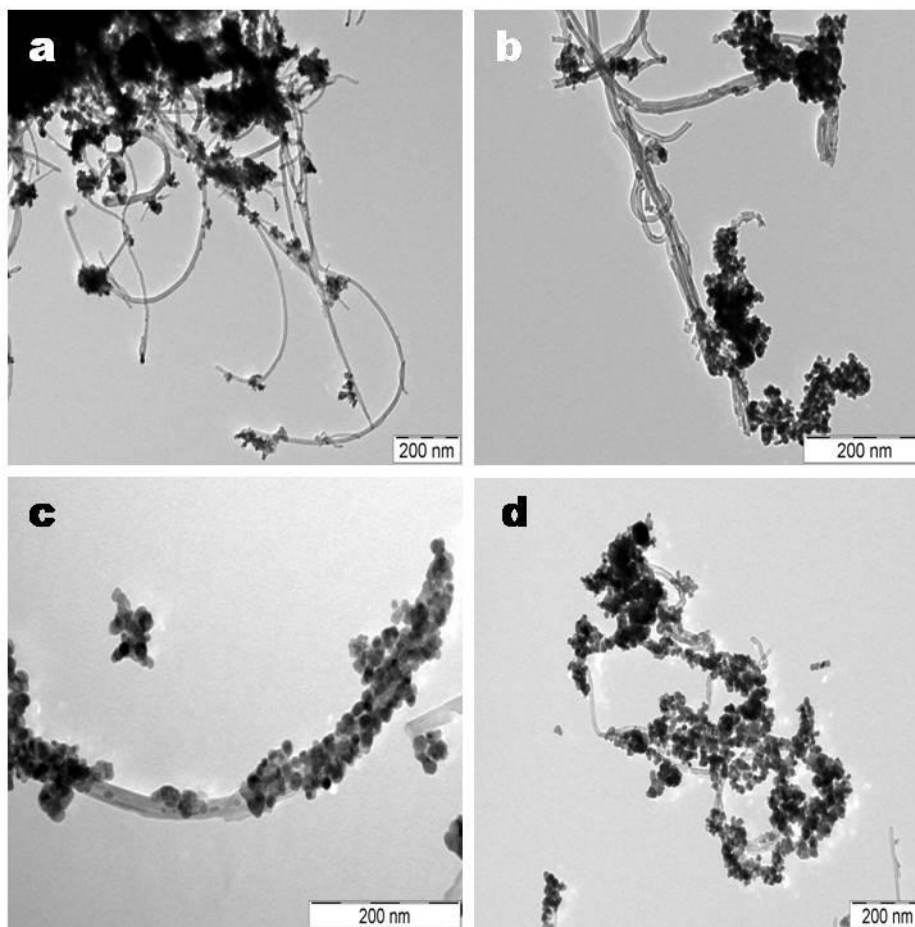
5.2.2. Hidro- és szolvotermális szintézissel készített kompozitok EM jellemzése

Az impregnációs módszer eredményei alapján kísérleteink következő fázisában a hidro- és szolvotermális módszerrel próbálkoztunk, annak érdekében, hogy a nanocsövek felületén egységes és homogén SnO₂ szervesetlen réteget alakítsunk ki. A hidrotermális

szintézis során a magasabb nyomás és hőmérséklet nyújtotta reakciókörülmények számunkra kedvező módon befolyásolhatják a keletkező nanokompozitok tulajdonságait. A szintézishez továbbra is $\text{SnCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ prekuzort alkalmaztunk, amit 20 cm^3 desztillált vízben, illetve etanolban oldottunk.

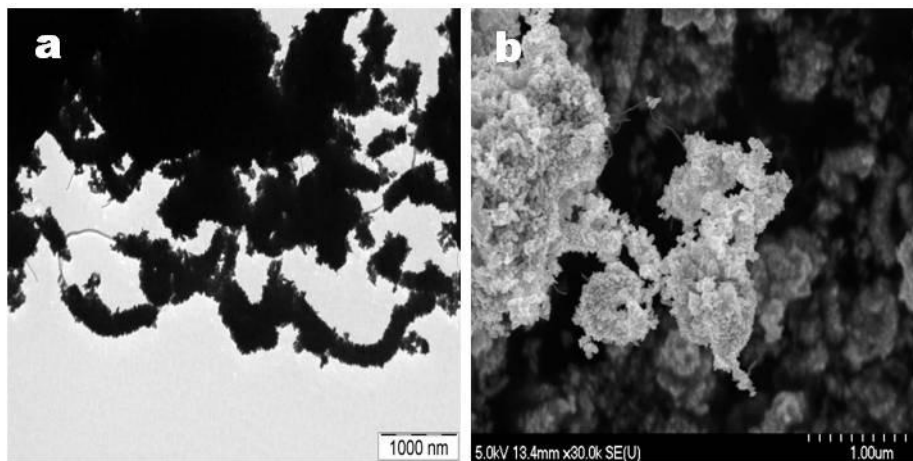
5.2.2.1. Vizes közegben készített nanokompozitok

A hidrotermális szintézis útján kapott $\text{SnO}_2/\text{MWCNT}$ nanokompozitok már a kisebb (1:4 és 1:8) tömegarányú minták esetén is más eredményt mutattak, mint az impregnálás esetében. A **33. ábra** TEM felvételein jól láthatóak a szintézis során a szén nanocsövek felületére kötődött ón-dioxid nanorészecskék, melyek mennyisége a tömegarány emelkedésével arányosan növekszik 1:4-től – 1:32-ig. Az előzőekkel ellentétben itt már a kis tömegarányok esetén is sikeres volt a nanokompozitok szintézise vizes körülmények között. Fontos megállapítás az is, hogy a hidrotermális szintézis alkalmazásával jelentősen csökkent a szeparáltan elhelyezkedő SnO_2 nanorészecskék mennyisége a mintákban.



33. ábra: $\text{SnO}_2/\text{MWCNT}$ nanokompozit TEM felvételei (oldószer - H_2O)
a) 1:4 b) 1:8 c) 1:16 d) 1:32

Tovább növelve a tömegarányt (1:64) az MWCNT-ek felületén vastag és viszonylag egységes SnO₂ fedettség alakult ki. A kompozit alkotóinak jelentős koncentráció különbségének ellenére sikeresen megvalósult az SnO₂/MWCNT struktúra kialakulása, amint azt a **34. ábrán** bemutatott TEM és SEM képek is bizonyítják.

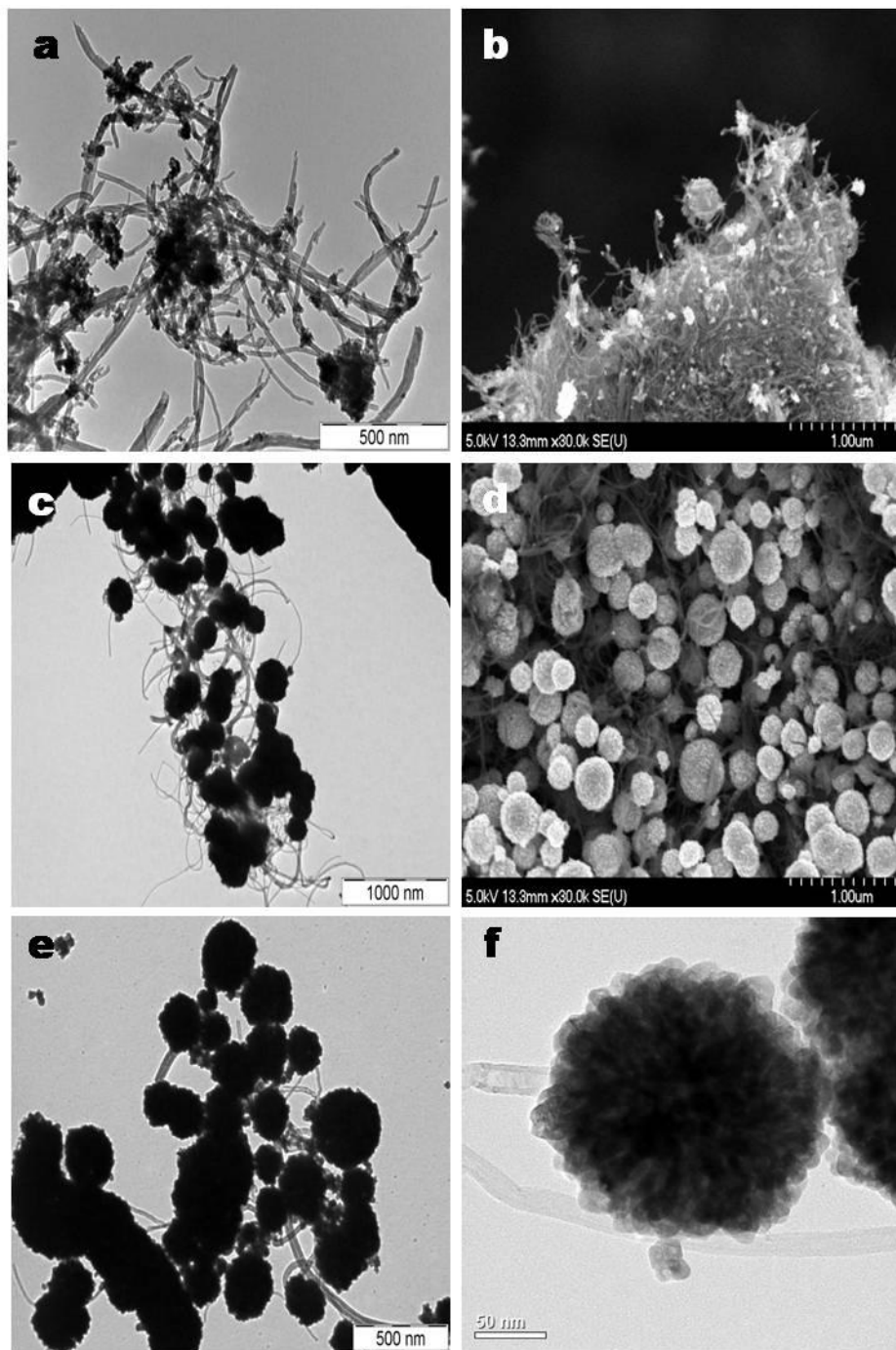


34. ábra: SnO₂/MWCNT nanokompozit TEM (a) és SEM (b) felvétele (oldószer - H₂O) 1:64-es tömegaránynál

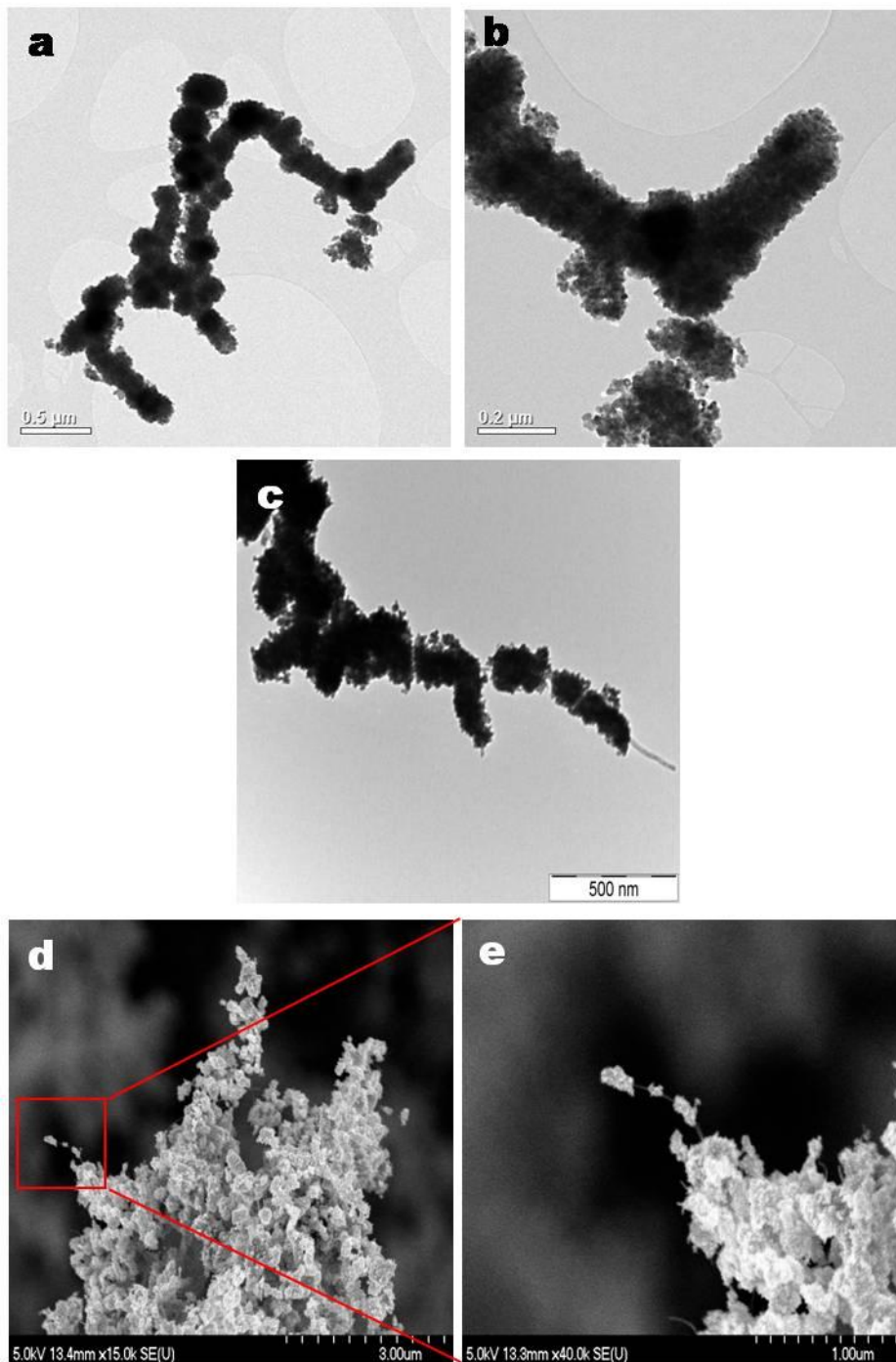
5.2.2.2. Etanolos közegben készített nanokompozitok

Az etanolos közegben előállított nanokompozitok morfológiája jelentősen eltér a vizes közegben látottaktól. Korábbi irodalmi publikációk már beszámoltak az oldószeres eltérő felületi tenziójából eredő morfológiai következményekről szolvotermális szintézisek esetében [152,169,170]. Vizsgálataink során az irodalmi előzményeknek megfelelően azt tapasztaltuk, hogy az oldószeres eltérő felületi tenziójából eredően, minden tömegarány esetében az SnO₂ nanorészecskék gömbszerű struktúrába rendeződtek.

Az ón-dioxid kezdetleges gömbszerű morfológiája már az 1:4 tömegarányú mintánál is megfigyelhető, és a nagyobb tömegarány esetében – ahogy azt a **35. c-f ábra** elektronmikroszkópiás felvételei is mutatják – egyre kifejezettebbé válik. Ezzel párhuzamosan az is észrevehető, hogy a tömegarány növelésével az ón-dioxid réteg vastagsága folyamatosan növekszik a szén nanocsövek felületén. Az 1:32 és 1:64 tömegarányú minták esetében, aggregálódott SnO₂ gömbök formájában teljesen fedett MWCNT felületeket figyelhetünk meg a mintákról készített TEM és SEM felvételek alapján (**36. ábra**). Összehasonlítva a kapott eredményeket megállapíthatjuk, hogy a szolvotermális szintézis útján etanolos közegben előállított nanokompozitok jelentősen kevesebb szeparált SnO₂ nanorészecskét tartalmaznak, mint az azonos közegben impregnálással nyert kompozitok.



35. ábra: SnO₂/MWCNT nanokompozit TEM (a,c,e,f) és SEM (b,d) felvételei (oldószer - EtOH)
a,b) 1:4 c,d) 1:8 e,f) 1:16



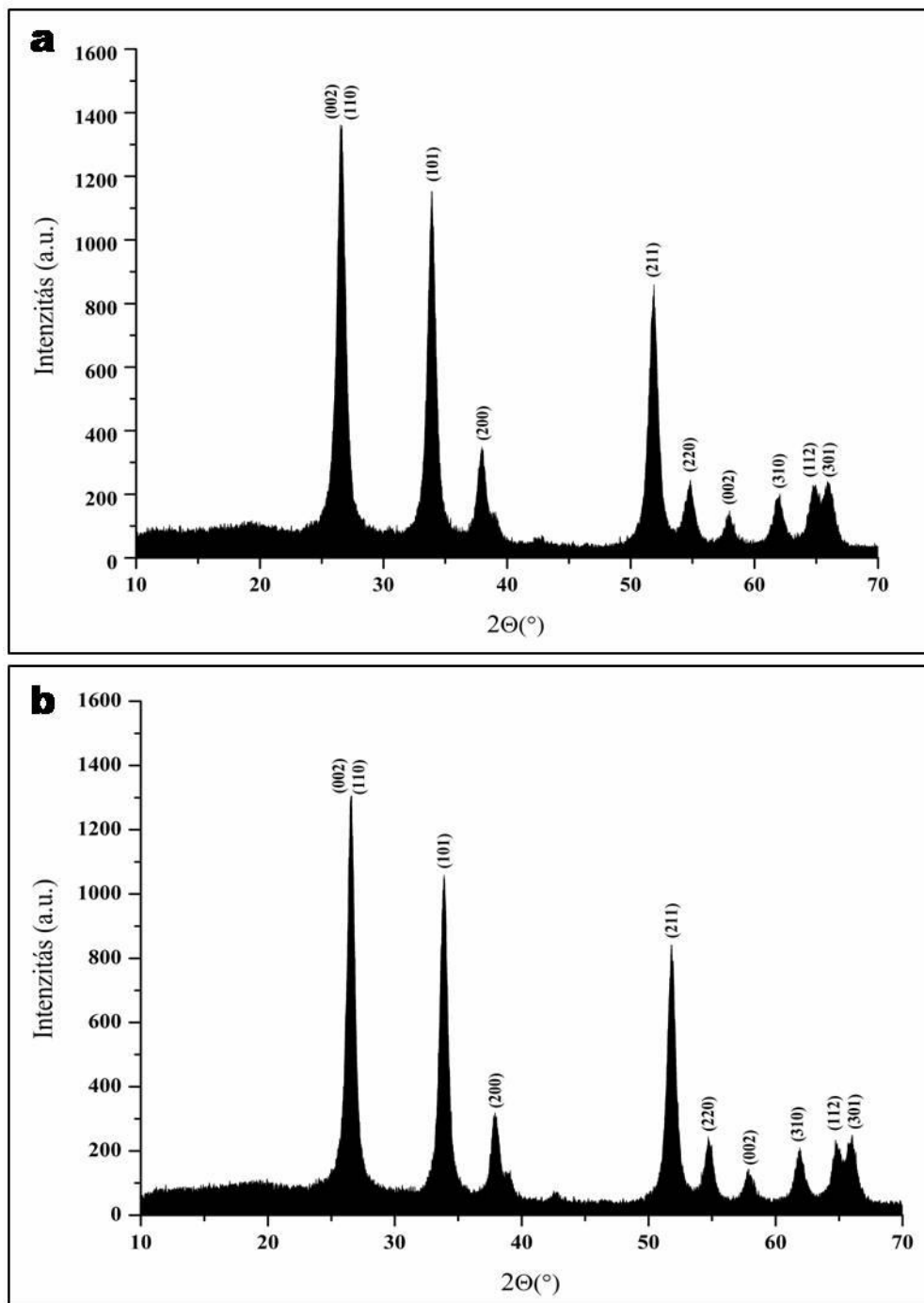
36. ábra: SnO₂/MWCNT nanokompozit TEM (a-c) és SEM (d,e) felvételei (oldószer - EtOH) a,b) 1:32 c,d,e) 1:64

5.2.3. SnO₂/MWCNT nanokompozitok további analízise

5.2.3.1. XRD és EDS analízis

Mivel a kísérleti körülményeink között kialakuló amorf ón-dioxid réteg azonosítása az általunk alkalmazott mikroszkópos módszerekkel nehézkes, mintáinkat hőkezelésnek vetettük alá, annak reményében, hogy az alkalmazott hőmérsékleten kialakuló kristályos ón-dioxid azonosítása a nanocsövek felületén egyszerűbb lesz. A hőkezelést irodalmi

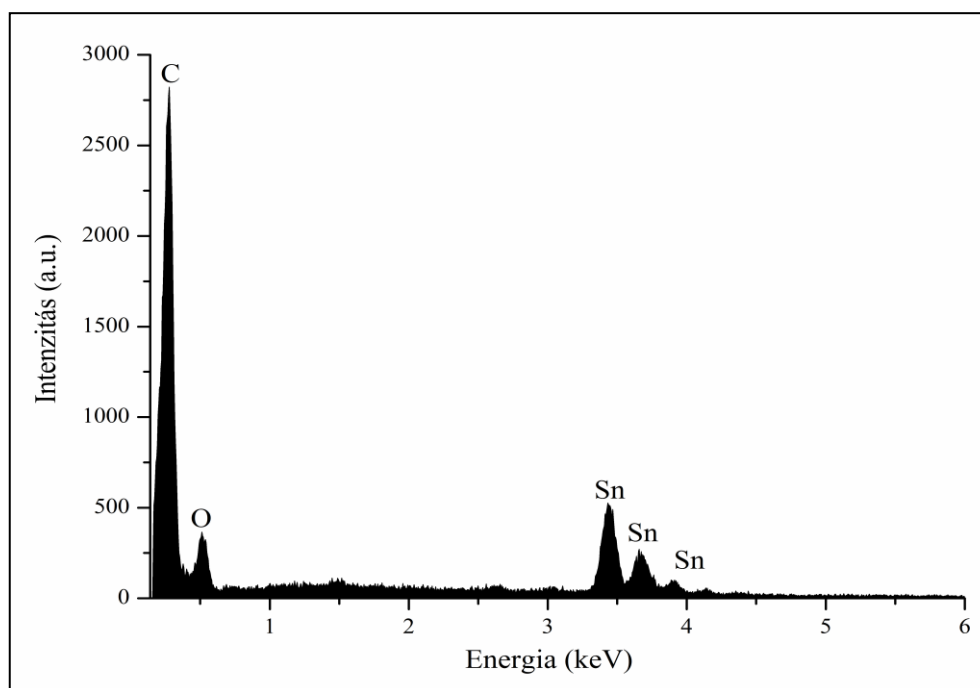
adatok ismeretében 450°C-on 3 órán át végeztük. Hőkezelés után a kiválasztott mintákon, a kristályos SnO₂ nanorészecskék azonosítása céljából röntgendiffrakciós vizsgálatokat végeztünk. A **37. ábra** egy hidrotermális szintézissel és egy impregnációs technikával etanolos közegben készült minta röntgendiffraktogramjait ábrázolja. Mivel a kristályosodási folyamat minden esetben ugyanúgy zajlik, következésképp az XRD eredmények is azonosak, így disszertációmban csak egy-egy röntgendiffrakciós analízist mutatok be.



37. ábra: SnO₂/MWCNT nanokompozitok XRD analízise
a) impregnálás-1:8-EtOH; b) szolvotermális-1:8-EtOH

A MWCNT-ek és az SnO₂ együttes azonosítása XRD-vel nem könnyű feladat, mivel a nanocsőre jellemző (002) Miller index-szel jelölt legintenzívebb reflexió átfed a SnO₂ (110) reflexiójával. Az SnO₂-ra jellemző reflexiók 10° < 2θ < 70° közötti tartományban az (110), (101), (200), (211), (220), (002), (310), (112), (301) amint az a **37. ábra** diffraktogrammja is látható. A XRD analízis eredményei alapján kiszámoltuk a két eltérő szintézis módszerrel előállított nanokompozitokban az SnO₂ nanorészecskék átlagos kristálméretét a Scherrer formula segítségével. Ezek alapján az impregnálással készített minták esetében 8-10 nm a hidro- és szolvotermális eljárással szintetizált mintáknál 11-12 nm-nek adódott az SnO₂ nanorészecskék átlagos részecske mérete.

Az előállított SnO₂/MWCNT nanokompozitok további elemzése céljából energiadiszipatív röntgen analízist (EDS) is végeztünk (**38. ábra**). A legjelentősebb csúcsok a széntől (C), az oxigéntől (O) és az óntól (Sn) származnak, ezzel is bizonyítván a kompozitok összetételét. Mivel mintáink EDS spektruma az intenzitásbeli különbségektől eltekintve azonos, így disszertációmban csak egy, az etanolos közegben szolvotermális úton 1:8-as tömegarányban előállított minta spektrumát mutatom be.



38. ábra: SnO₂/MWCNT nanokompozit EDS analízise (szolvotermális-1:8-EtOH)

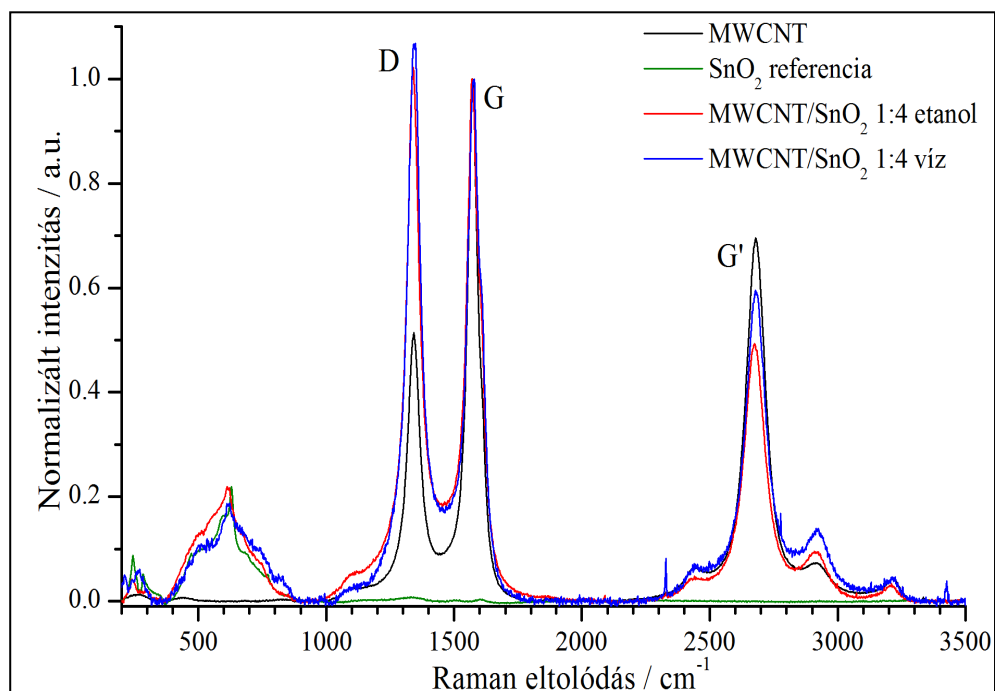
5.2.3.2. Raman és FT-IR analízis

Gyakran felmerül a kérdés, hogy milyen kapcsolat alakul ki a szén nanocsövek felülete az ott lévő funkciós csoportok, illetve a réteget alkotó szeretlen anyagok között. Ennek a kérdésnek a megválaszolására az SnO₂/MWCNT kompozitok esetében Raman és FT-IR

analízist végeztünk. A **39. ábra** a vizes és etanolos közegben előállított minták közül az 1:4 tömegarányú kompozitot ábrázolja.

Az ón-dioxidra jellemző A_{1g} sáv mindkét minta esetében látható a spektrumokon. A referencia SnO_2 mintában az SnO_2 jellemző sávja 630 cm^{-1} -nél jelentkezik, míg az általunk előállított mintákban 620 cm^{-1} és 622 cm^{-1} -nél, tehát kismértékű eltolódás tapasztalható, valószínűsíthetően a szén-nanocső és az ón-dioxid között kialakult kémiai kapcsolat következtében.

A szén-nanocsőre jellemző D, G és G' sávok a $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ kompozitokhoz hasonlóan itt is $1340,7\text{ cm}^{-1}$, $1574,1\text{ cm}^{-1}$ és 2681 cm^{-1} hullámszámnál jelentkeznek. A **39. ábrán** látható D, G és G' intenzitásváltozások az 1:4 tömegarányú $\text{SnO}_2/\text{MWCNT}$ mintáknál abból adódhat, hogy a felületen megkötött SnO_2 befolyásolja a szén-nanocső szerkezetét. Az intenzitásváltozásokból, továbbá az SnO_2 -ra jellemző sávok megjelenéséből és eltolódásából az ón-dioxid-nanorészecskék és a szén-nanocsővek közötti kémiai kapcsolatra következtünk. A **4. táblázat** a kiindulási MWCNT-ek és a kompozitokban található nanocsővek intenzitásarányait tartalmazza.

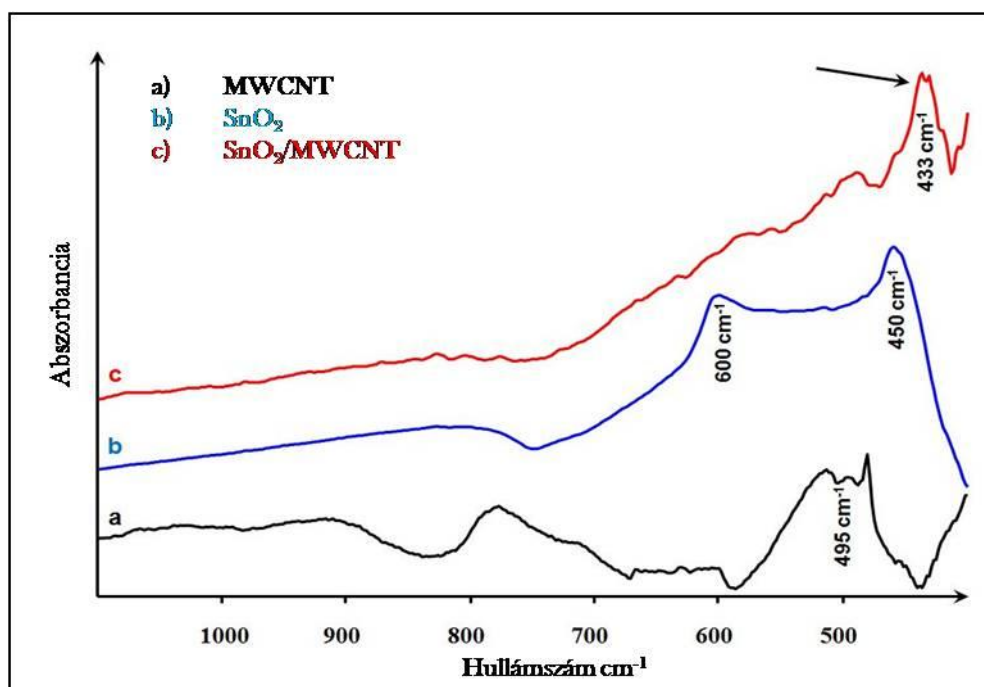


39. ábra: $\text{SnO}_2/\text{MWCNT}$ nanokompozit Raman spektruma

	Tisztított MWCNT	SnO ₂ /MWCNT 1:4 etanol	SnO ₂ /MWCNT 1:4 víz
I _D /I _G	0,51	1,02	1,07
I _G '/I _G	0,69	0,49	0,60
I _D /I _G '	0,74	2,08	1,79

4. táblázat: MWCNT és SnO₂/MWCNT nanokompozit intenzitásarányai

Az MWCNT-ek és az SnO₂ nanorészecskék közt kialakult kémiai kötés további bizonyítása céljából mintáinkon FT-IR spektroszkópiás analízist végeztünk. A **40. ábra** a tisztított MWCNT (a), az SnO₂ (b) és a SnO₂/MWCNT kompozit (c) (1:4/EtOH/szolvotermális szintézis) IR abszorpciós spektumait ábrázolja az 1100 és 400 cm⁻¹ hullámszám tartományban. Az ábrán látható 495 cm⁻¹ (a), illetve 450 cm⁻¹ és 600 cm⁻¹ (b) lévő sávok jelzik az MWCNT-ek és az SnO₂ jellemző sávjait. A nanokompozit IR spektrumát ábrázoló piros színű görbén (c) 430 cm⁻¹-nél egy új sáv jelent, ami az ón-dioxid és a szén nanocsövek oxigén tartalmú felületi funkciós csoportjai között kialakult kémiai kapcsolatról tanúskodik, mivel ebben a tartományban sem az MWCNT-nek sem az SnO₂-nak nincsenek karakterisztikus sávjai.



40. ábra: SnO₂/MWCNT nanokompozit FT-IR spektruma

5.2.3.3. Fajlagos felület meghatározás

Az előállított SnO₂/MWCNT nanokompozitok szenzoros és katalitikus alkalmazásainak szempontjából rendkívül fontos azok fajlagos felületeinek ismerete. Az általunk használt MWCNT-ek fajlagos felülete 182 m²/g-nak adódott. A nanokompozitok fajlagos felület értékeit az **5. táblázat** tartalmazza, ezek alapján megállapítottuk, hogy a fajlagos felület értékek minden esetben 100 m²/g alatt maradtak.

Az impregnációs technikával készített nanokompozitok esetén a kapott fajlagos felület értékek függetlenül az alkalmazott oldószertől a tömegarány növelésével csökkennek, azaz növekszik a szén nanocsövek felületén megkötődött SnO₂ nanorészecskék mennyisége, ami a tiszta MWCNT-ekhez viszonyítva felületcsökkenéssel jár. Az 5.2.1. fejezet eredményei alapján valószínűsíthető, hogy a tendencia az 1:64 tömegarányú mintánál már nem jelentkezne, mivel ezeknél a mintáknál már nem tapasztaltunk további felületi rétegnövekedést. Ezzel ellentétben a hidro- és szolvotermális eljárással szintetizált nanokompozitok esetében nem figyelhető meg hasonló tendencia. Megállapítható továbbá az is, hogy az etanolos közegben előállított SnO₂/MWCNT nanokompozitok fajlagos felületei minden esetben kisebbek, mint az ugyanolyan tömegarányú vizes közegben készített nanokompozitoké.

	H ₂ O	EtOH
MWCNT/SnO ₂ – 1:16 (impregnálás)	76 m ² /g	63 m ² /g
MWCNT/SnO ₂ – 1:32 (impregnálás)	42 m ² /g	32 m ² /g
MWCNT/SnO ₂ – 1:4 (hidro- és szolvotermális)	64 m ² /g	58 m ² /g
MWCNT/SnO ₂ – 1:8 (hidro- és szolvotermális)	58 m ² /g	36 m ² /g
MWCNT/SnO ₂ – 1:16 (hidro- és szolvotermális)	48 m ² /g	40 m ² /g
MWCNT/SnO ₂ – 1:32 (hidro- és szolvotermális)	52 m ² /g	47 m ² /g
MWCNT/SnO ₂ – 1:64 (hidro- és szolvotermális)	57 m ² /g	52 m ² /g

5. táblázat: SnO₂/MWCNT nanokompozitok fajlagos felület értékei

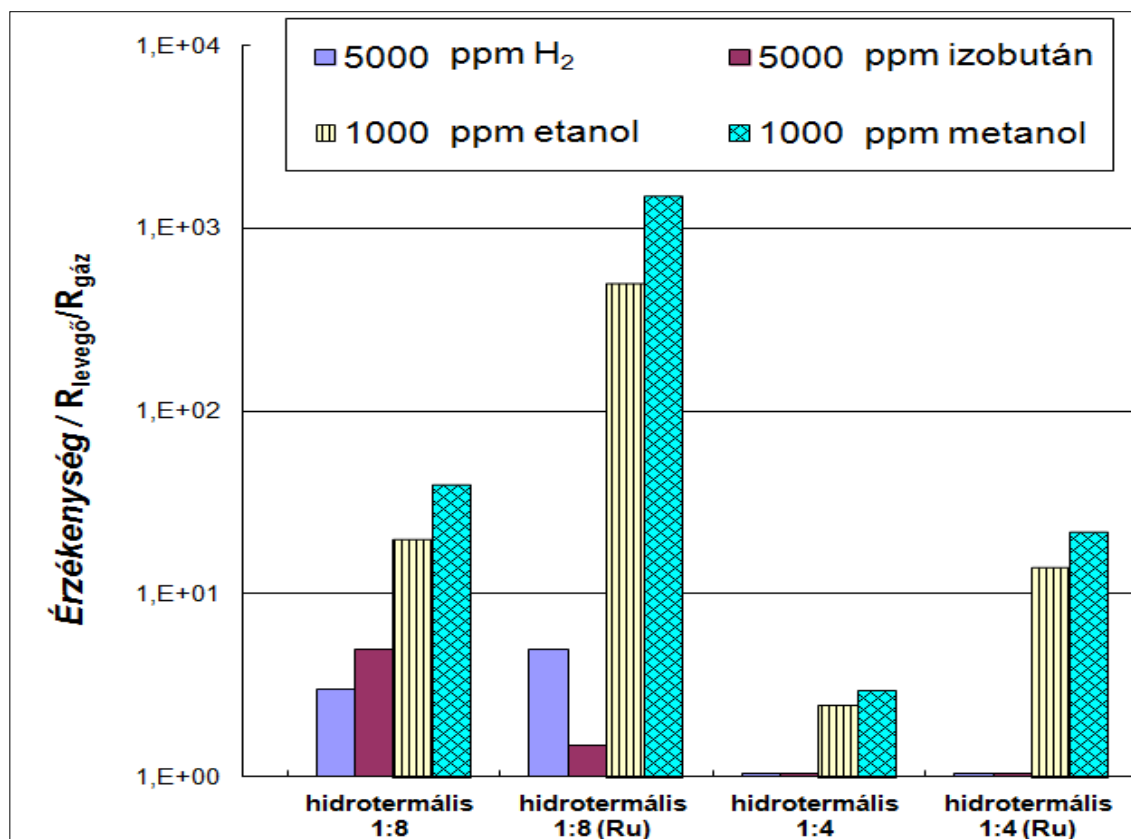
5.2.4. SnO₂/MWCNT nanokompozitok szenzoros alkalmazása

A különböző szintézis módszerekkel előállított SnO₂/MWCNT nanokompozitok gáz szenzorként történő alkalmazásának vizsgálatát a szolvotermális eljárással készült mintákon tanulmányoztuk. A vizsgálatokat a jereváni állami egyetem kutatólaboratóriumaiban végeztük.

Korábbi irodalmi eredmények részletesen beszámolnak a Pt, Pd tartalmú szenzorok kiváló hidrogénérzékelő tulajdonságairól. Munkánk fő célja, egy olyan kémiai szenzor kifejlesztése volt, amely egyéb gázok kimutatására alkalmas és emellett alacsony hidrogén érzékenységgel rendelkezik. Ismeretes, hogy a Ru nanorészecskékkel adagolt (dópolt) SnO₂ mátrix oxidatív katalizátorként használatos szénhidrogének esetében, továbbá a Ru nanorészecskék jelentősen növelik az érzékenységet és a szelektivitást a folyamat során [171]. Ezek alapján a gáz szenzoros méréseket négy különböző gáz esetében tanulmányoztuk, ezek az izo-bután, a hidrogén, az etanol és a metanol voltak.

A szolvotermális szintézist követően a minták javítása és a felületi repedések elkerülése érdekében a nanokompozitokat α -terpineol (monoterpén alkohol) és metanol 1:4 arányú elegyével kezeltük. A folyamat végén SnO₂/MWCNT filmeket kaptunk, ami már alkalmas a szenzoros vizsgálatok elvégzésére. A nanokompozitokat két részre osztottuk, majd ezt követően a kompozitok egyik részletére impregnálásos technikával Ru nanorészecskéket vittünk fel 0,01M RuOHCl₃ vizes oldatából. A szintézis után a mintákat 150°C-on 30 percen át szárítottuk, majd 400°C-on két órán keresztül kalcináltuk.

A kompozit anyagok szenzoros érzékenységének tesztelését és tanulmányozását automatizált gázérzékelő mérési elrendezésekben vizsgáltuk [172,173]. Az egyes nanokompozitok adott gázra vonatkozó érzékenységét a minták ellenállásából számítottuk ki az alábbi módon: $R_{\text{levegő}}/R_{\text{gáz}}$ ahol $R_{\text{levegő}}$ a minták levegőben mért elektromos ellenállása míg $R_{\text{gáz}}$ pedig az adott gázban jelentkező elektromos ellenállás. A méréseket 200°C-on végeztük. Az eredményeket a **41. ábra** szemlélteti. A kapott eredmények alapján megállapítható, hogy a 1:8-as tömegarányú Ru-mal érzékenyített SnO₂/MWCNT nanokompozit szolgáltatja a legjobb eredményeket majdnem minden esetben. A Ru való érzékenyítés az izo-butánt kivéve, minden esetben javította az érzékenységet. Megállapítható az is, hogy az (Ru)/SnO₂/MWCNT nanokompozitok főként az etanol és a metanol esetében adnak kiugró gázérzékelő képességet.



41. ábra: SnO₂/MWCNT nanokompozitok különböző gázokon mért érzékenysége

A (Ru)/SnO₂/MWCNT nanokompozitok gázérezkélő tulajdonságainak magyarázata a kompozitot alkotó anyagok elhelyezkedésével és azok elektromos tulajdonságaiban keresendő. A folyamat során a MWCNT-eken elhelyezkedő SnO₂ nanorészecskék felületén játszódik le a gázok adszorpciója. A nanokompozit létrejöttével és a kompozitot alkotó anyagok egymáshoz viszonyított közeli elhelyezkedésével az ón-dioxid és a szén nanocső között egy n-p félvezető kapcsolat alakul ki, melyben az ón-dioxid n-típusú a szén nanocső pedig p-típusú félvezetőként viselkedik. Mivel a MWCNT-ek kilépési munkája közel egyenlő az SnO₂ kilépési munkájával a MWCNT és az SnO₂ nanorészecskék közötti Shottky gát nagyon kicsiny [174]. Az adszorpciót követően az elektronok könnyen átjuthatnak az SnO₂ nanorészecskékről a MWCNT-ekre, ahol alacsony ellenállással vezetnek. A szén nanocsövek ezáltal mintegy csatornákat képezve vesznek részt az elektron transzportban a kompoziton belül továbbá hordozóként is funkcionálnak. Mivel a gázok adszorpciója az SnO₂ nanorészecskék felületén történik az SnO₂ tömegarányának növekedésével párhuzamosan növekszik az érzékenység is az etanol és a metanol esetében.

A Ru-mal érzékenyített nanokompozitok esetében a Ru nanorészecskék katalizátorként funkcionálnak és megnövelik az oxigén tartalmú csoportok adszorpcióját a tiszta SnO₂-hoz képest. Ezzel magyarázható a Ru tartalmú minták nagyobb érzékenysége a kiindulási

SnO₂/MWCNT nanokompozitokhoz viszonyítva, továbbá hogy az előállított nanokompozitok főként az oxigén tartalmú etanol és metanol kimutatására alkalmasak.

Az előző bekezdésekben ismertetett eredmények és összefüggések feltárása után joggal merül fel a kérdés, hogy az 1:8-as tömegaránynál nagyobb SnO₂ tartalommal rendelkező nanokompozitok gázérzékelésben nyújtott eredményeit miért nem tartalmazza a disszertáció. A kapott eredmények ismeretében további eltérő tömegarányokkal rendelkező kompozit szintézist valósítottunk meg, az ezekhez tartozó szenzoros tesztek a közeljövőben kerülnek befejezésre.

6. ÖSSZEFOGLALÁS

Doktori munkám során titán-dioxid és ón-dioxid nanorészecskékkel borított többfalú szén nanocső alapú nanokompozitokat előállításával és vizsgálatával foglalkoztam. Igazoltam, hogy a $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ nanokompozitokat a megfelelő prekursorokból kiindulva oldószermentes és oldószeres körülmények között is elő lehet állítani. Tanulmányoztam, hogy a szén nanocsövek felületén kialakuló szervesetlen oxid rétegek szerkezetét miként befolyásolják az alkalmazott oldószeres közegek. Részletesen vizsgáltuk a szintézis során kulcsfontosságú hidrolízis sebességének szerepét és kontrollálhatóságának lehetőségét a $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ nanokompozitok szintézise során. Az előállított $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ nanokompozit katalitikus hatékonyságát α,β -telítetlen karbonsavak enantioszelektív hidrogénezési reakcióiban teszteltük.

A munka második részében tanulmányoztuk a korábbi kutatási eredményekből ismert impregnálás és hidro-, illetve szolvotermális szintézis közötti különbségeket az $\text{SnO}_2/\text{MWCNT}$ nanokompozitok előállítása során vizes és etanos közegben egyaránt. Vizsgáltam továbbá a szintézisek során alkalmazott eltérő tömegarányok hatását a kialakuló nanokompozitok szerkezetére. A kapott termékeket egy nemzetközi kooperáción belül a jereváni egyetem kutatóival alkalmasnak találtuk gáz szenzoros reakciókban való tesztelésre.

Doktori munkám legfontosabb eredményeit az alábbi pontok összegzik:

1. A $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ nanokompozitok oldószermentes körülmények között végrehajtott szintéziseit követően TEM és SEM technikák segítségével igazoltuk, hogy reaktív titán-halogenideket használva megvalósítható a nanokompozitok előállítása. További vizsgálatainkban a szeparáltan elhelyezkedő TiO_2 részecskék mennyiségének csökkentése, továbbá a homogén felületi szervesetlen réteg kialakítása érdekében oldószeres közegeket alkalmaztunk. Az alkalmazott oldószeres közegek egyre növekvő poláros jelleggel rendelkeztek, így számíthattunk a prekursorok eltérő viselkedésére a kompetitív adszorpció miatt. Összehasonlítván a kapott nanokompozitokat megállapítható, hogy TiBr_4 prekursor alkalmazásával homogénebb felületi rétegek nyerhetőek. A TiBr_4 elektronszerkezetének köszönhetően jobban elegyednek az alkalmazott oldószeres közegekben. Ez alapján feltételezhetően a TiBr_4 prekursor jobban adszorbeálódik az MWCNT-ek felületén és nagyobb valószínűséggel keletkezik homogén felületi bevonat a szén nanocsöveken. Fontos továbbá, hogy az oldószer molekulák és a szén nanocsövek közötti erős kölcsönhatások

gátolhatják a prekursorok adszorpcióját a titán-alkoxidok esetében. A szerves réteg keletkezése feltételezhetően a CVD szintézissel előállított MWCNT-ek hibahelyeinél kezdődik, amely fontos szerepet játszik a „gócképződésben” és a szerves réteg megkötődésében. Ez párosul a TiCl_4 és a TiBr_4 rendkívüli reaktivitásával, így ezen prekursorok alkalmazásával homogénebb felületi réteg kialakulását tapasztaltuk oldószeres körülmények között, mint a $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ és $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ prekursorok esetében. A szerves réteg és a szén nanocsövek közötti erős kölcsönhatás feltétele, hogy szén nanocsövek felületének tisztának kell lennie. Az amorf szén jelenléte gátolhatja a prekursor molekulák és a szén nanocsövek közötti kölcsönhatás kialakulását. Az előállított TiO_2 rétegek vastagsága a kiindulási prekuzortól függően 8-15 nm között változott.

2. További vizsgálatokat végeztünk acetonos és etanolos közegben, hogy választ kapjunk a hidrolízis sebessége befolyásolja-e a keletkező TiO_2 rétegek minőségét. Ennek érdekében „lassú” és „gyors” hidrolízist alkalmaztunk a kompozitok szintézise során. Megállapítottuk, hogy a hidrolízis sebességének helyes megválasztása alapvető fontosságú a keletkező felületi TiO_2 réteg homogenitása és a nanorészecskék aggregációja szempontjából, de emellett a prekuzor anyagi minőségének is döntő szerepe volt. A $\text{TiBr}_4/\text{MWCNT}/\text{EtOH}$ minta esetében mind lassú, mind gyors hidrolízis alkalmazásával szálak szerkezetű kompozitot tudtunk előállítani. A szén nanocsövek felületén homogén TiO_2 felületi réteg keletkezett, és jelentős mértékben csökkenteni tudtuk a korábban megfigyelt szeparáltan elhelyezkedő TiO_2 mennyiségét.

3. A hidrolízis sebességének precíz kontrollálása érdekében exszikkátorokat és reaktív, könnyen bomló prekuzorokat (TiBr_4 , $\text{TiOCl}_2 \times 2\text{HCl}$) alkalmaztunk. Az exszikkátorok belső légterében a kénsav-víz elegy koncentrációjának változtatásával eltérő relatív páratartalmakat (RP) állítottunk be. SEM analízis segítségével vizsgáltuk a relatív páratartalom és a nanocsövek felületén kialakult szerves rétegek közötti összefüggéseket. Megállapítottuk, hogy a homogén felületi réteg kialakulásának mindkét prekuzor esetében a 10-20% relatív páratartalmú közeg kedvezett. A szerves rétegek vastagsága a $\text{TiOCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ prekuzor esetében 10-15 nm, míg a TiBr_4 alkalmazásával 20-25 nm-nek adódott. Az RP további növelésével arányosan növekszik az aggregálódott nanorészecskék mennyisége. Elérvén a 60%-os relatív páratartalmat – a megnövekedett víztartalom miatt – a prekuzor molekulák hidrolízise nagy sebességgel játszódik le, így a kevésbé fedett nanocsövek mellett nagymennyiségű szeparált és aggregálódott szerves anyagot figyeltünk meg a SEM felvételeken. Konfokális Raman mikroszkóp

alkalmazásával bizonyítottuk a MWCNT-ek és a TiO₂ nanorészecskék közötti kémiai kapcsolatot.

4. Kutatómunkánk következő lépéseként a Pd nanorészecskékkel érzékenyített Pd/TiO₂/MWCNT nanokompozitot α,β -telítetlen karbonsavak enantioszelektív hidrogénezési reakcióiban teszteltük. A telítési reakciókat négy különböző karbonsav esetében vizsgáltuk. A reakciók befejezése után GC-MS technika segítségével a telített-telítetlen karbonsavak arányát, GC-FID technika segítségével pedig az enantioszelektivitást vizsgáltuk. Az így nyert információk alapján a hidrogénezés kezdeti sebessége jó katalitikus aktivitást mutat, ugyanakkor mérsékelt enantioszelektivitás volt megfigyelhető.

5. Doktori disszertációm második részében SnO₂/MWCNT nanokompozitok előállításával, vizsgálatával és gázszenzoros alkalmazásának lehetőségével foglalkoztam. Kísérleteink egyik fő célja az impregnációs, illetve a hidro- és szolvotermális szintézisek összehasonlító elemzése volt. A szintézisek minkét technika alkalmazásával sikeresek voltak. A TEM és SEM vizsgálatokat követő analízis során kiszámoltuk az SnO₂ nanorészecskék átlagos méretét. Az impregnálással készített minták esetében 8-10 nm, a hidro- és szolvotermális eljárással szintetizált mintáknál 11-12 nm volt az átlagos szemcseméret. A különböző tömegarányú nanokompozitok előállítása után megállapítottuk, hogy hidro- és szolvotermális szintézissel – az alkalmazott oldószeres közegektől függetlenül – jobban kontrollálható a keletkező nanokompozitok szerkezete. Raman és FT-IR technikák segítségével bizonyítottuk, hogy a MWCNT-ek és az SnO₂ részecskék között a szintézis során kémiai kötés alakult ki.

6. A szolvotermális eljárással EtOH-os közegben előállított SnO₂/MWCNT nanokompozitok közül az 1:4 és 1:8-as tömegarányú mintákat gázszenzoros alkalmazásokban teszteltük egy nemzetközi kooperáció keretében. A vizsgált gázok az etanol, a metanol, a hidrogén és az izo-bután voltak. A nanokompozitok egyik részletét a mérések megkezdése előtt Ru nanorészecskékkel érzékenyítették. A vizsgálatok befejeztével megállapítottuk, hogy az előállított nanokompozitok a vizsgált anyagok közül leginkább az etanol és metanol kimutatására alkalmasak. A Ru nanorészecskékkel történő érzékenyítés minden esetben pozitívan befolyásolta a nanokompozitok érzékenységét.

7. SUMMARY

In this thesis the preparation and characterization of nanocomposites materials containing multi-walled carbon nanotubes coated with titanium dioxide and tin dioxide nanoparticles were examined. It was demonstrated that the preparation of TiO₂/MWCNT nanocomposites are feasible using suitable precursor compounds both under solvent-free and solvent conditions. Moreover, I have studied the effect of the applied solvents on the inorganic oxide layers formed on the surface of carbon nanotubes. We have investigated the role of the speed of hydrolysis and the possibility of controllable hydrolysis during the synthesis of TiO₂/MWCNT nanocomposites. Catalytic efficiency of the obtained TiO₂/MWCNT nanocomposite was tested enantioselective hydrogenation of α , β -unsaturated carboxylic acids.

In the second part we have studied the differences between the results of impregnation and hydro- and solvothermal synthesis during preparation of SnO₂/MWCNT nanocomposites both aqueous and ethanolic medium. Moreover, we have investigated the effect of different weight ratios on the formed structures of nanocomposites. Obtained products were found suitable for testing gas sensor applications within an international cooperation of the Yerevan State University.

The most important results of my dissertation can be summarized in the following points:

1. After the preparation of TiO₂/MWCNT nanocomposites under solvent-free conditions, TEM and SEM investigation revealed that using reactive titanium halides production of nanocomposites were successful. For further investigations we applied different solvents in order to reduce the amount of separated TiO₂ particles and to prepare homogeneous inorganic surface coverage. The applied solvents had increasing polar characteristics, so we could expect different behaviour of the precursors due to the competitive adsorption. By comparing the coated materials, in general it can be concluded that those composites prepared by using TiBr₄ precursor produced more homogeneous coverage. Due to the electron structure of TiBr₄ its miscibility is much better in applied solvent. From this reason it is presumed that TiBr₄ precursor has better sorption properties on MWCNTs surfaces consequently tends to form homogeneous surface coverage on MWCNTs. It is also important that strong interaction between the solvent molecules and MWCNTs can hinder the adsorption of precursor molecules in the case of titanium-alkoxides. For the formation of the coverage, it is presumed that MWCNTs produced by CVD process contain significant amount of defect sites, which play important role in the

nucleation and firm binding of the inorganic layer. This coupled with the extraordinary reactivity of TiBr_4 and TiCl_4 so using these precursors more homogeneous surface layer formed under solvent conditions than in the case of $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ and $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ precursors. For the strong binding of the MWCNTs surfaces and the coating layer, however, the clean surface of MWCNTs is also an important parameter. The presence of amorphous carbon can hinder initial interaction between MWCNTs surfaces and precursor molecules. The thickness of the obtained TiO_2 layers varied from 8-15 nm depending on the starting precursor.

2. Further experiments were carried out in acetone and ethanol in order to answer the question whether the speed of hydrolysis affect the quality of TiO_2 layer. Therefore we applied so called “slow” and “fast” hydrolysis during preparation of nanocomposites. We have shown that the speed of hydrolysis is basically important for the resulting homogeneity of TiO_2 surface layer and the aggregation of nanoparticles, but the quality of the precursor was also an important parameter. In the case of $\text{TiBr}_4/\text{MWCNT}/\text{EtOH}$ sample we could produce fiber-like nanocomposite structures using both slow and fast hydrolysis process. Homogeneous TiO_2 surface layer has been formed on the surface of carbon nanotubes and we were able to reduce significantly the amount of previously observed separated TiO_2 nanoparticles.

3. In order to control the speed of hydrolysis, desiccators and reactive, easily decomposable precursors (TiBr_4 , $\text{TiOCl}_2 \times 2\text{HCl}$) were applied. Inside the desiccators different relative humidity (RH) values were adjusted by varying the concentration of sulphuric acid-water mixture. We examined the relationship between relative humidity and inorganic layers formed on the surface of carbon nanotubes by SEM analysis. It was found that 10-20% relative humidity values were favoured the formation of homogeneous surface layer in case of both precursors. The thickness of inorganic layer was 10-15 nm in case of $\text{TiOCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ precursor, while using TiBr_4 it was 20-25 nm. Further increase of RH the amount of aggregated nanoparticles was increased proportionally. According to the SEM observations reaching 60% relative humidity – due to the increased water content – hydrolysis of the precursor molecules takes place at high speed, so in addition to a large amount of poorly covered carbon nanotubes separated aggregated inorganic material was also present. Using confocal Raman microscope we could confirm that chemical bond formed between MWCNTs and TiO_2 nanoparticles.

4. In the next step of our research work Pd nanoparticles sensitized Pd/TiO₂/MWCNT nanocomposite was used in the enantioselective hydrogenation of α,β -unsaturated carboxylic acids. Saturation reactions were examined in the case of four different carboxylic acids. Proportion of saturated-unsaturated carboxylic acids and enantioselectivity of the reaction were determined by GC-MS and GC-FID techniques respectively. High catalytic activities (initial rates of hydrogenations) were found however moderate enantioselectivities were obtained.

5. In the second part of my thesis I studied the production and possible gas sensor application of SnO₂/MWCNT nanocomposites. One of our main goals is to compare the results of impregnation and hydro-, solvothermal synthesis techniques. These syntheses were successful using both techniques. Average particle size of SnO₂ nanoparticles were investigated by TEM and SEM techniques. Using impregnation technique the average crystallite size of SnO₂ nanoparticles was determined about 8-10 nm, while in case of hydro and solvothermal synthesis it was found to be approximately 11-12 nm. After the preparation of nanocomposites with different weight ratios it was found that using hydro- and solvothermal synthesis – independently from the applied solvent – it is easier to control the resulting nanocomposite structure. Raman and FT-IR measurements confirmed that chemical bond is formed between the MWCNTs and SnO₂ nanoparticles.

6. SnO₂/MWCNT nanocomposite samples produced in EtOH by solvothermal method with 1:4 and 1:8 weight ratios were tested in gas sensor applications in an international cooperation. The target analytes were ethanol, methanol, hydrogen and i-butane. One portion of the nanocomposites was sensitized with Ru nanoparticles. Results revealed that the obtained nanocomposites are suitable materials for detection of ethanol and methanol. Sensitization of the Ru nanoparticles positively influenced the sensitivity of the nanocomposites in all cases.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Ezúton szeretnék köszönetet mondani Prof. Kónya Zoltánnak és Prof. Kiricsi Imrének az Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék jelenlegi és korábbi vezetőjének, hogy lehetővé tették számomra, hogy tanszékükön végezhessem a doktori disszertációm megírásához szükséges munkámat.

Hálával és köszönettel tartozom témavezetőmnek, Prof. Hernádi Klárának, aki szakmailag és emberileg is mindenben támogatott, mindemellett teljes mértékben teret adott saját elképzeléseim és ötleteim megvalósításához. Köszönet illeti azért is, mert szakmai fejlődésemet észrevételeivel és meglátásaival maximálisan segítette, bármikor bizalommal fordulhattam hozzá kérdéseimmel, problémáimmal.

Köszönettel tartozom doktorandusztársaimnak, Fejes Dórának, Réti Balázsnak, Németh Krisztiánnak és Berki Péternek, továbbá Pállai Zoltán MSc szakos hallgatónak a kutatómunkám során nyújtott segítségért, továbbá a csoporton belüli kiváló légkörért. Szeretném megköszönni az Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék valamennyi kutatójának és dolgozójának a munkám során nyújtott bármilyen segítségnyújtást.

Köszönet illeti a külföldi tartózkodásaim alatt nyújtott szakmai és emberi segítségért Prof. Forró Lászlót, Prof. Gergely Csillát, Prof. Jakob B. Wagnert és Balogh Zoltánt továbbá kutatócsoportjaikat. A katalitikus tesztreakciók kigondolásáért és megvalósításáért Prof. Bartók Mihálynak és Dr. Szöllösi Györgynek a gáz szenzoros mérések elvégzéséért Prof. Vladimir Aroutiouniannak, az FT-IR mérés során nyújtott segítségért Berkesi Ottónak, a Raman spektroszkópiás vizsgálatok elvégzéséért Dr. Fintor Krisztiánnak és Réti Balázsnak szeretnék köszönetet mondani.

Köszönettel tartozom a pályázati forrásért a Svájci-Magyar Hozzájárulásnak (SH/7/2/20) továbbá a Nemzeti Kiválóság Programnak (TÁMOP-4.2.4.A/2-11/1-2012-0001) a Jedlik Ányos doktorjelölti ösztöndíjért.

Köszönöm szüleimnek, hogy egyetemi és doktori tanulmányaim során mindvégig támogattak és hittek bennem, továbbá hogy a munkámhoz szükséges nyugodt és biztos hátteret megteremtették. Köszönöm páromnak, Ildikónak, hogy önzetlenségével és türelmével hozzájárult disszertációm megvalósulásához.

8. IRODALOMJEGYZÉK

- [1] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C.O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, *Nature* 1985, **318**, 162-163.
- [2] W. Krätschmer, L.D. Lamb, K. Foristopoulos, D.R. Huffman, *Nature* 1990, **347**, 354.
- [3] S. Iijima, *Nature* 1991, **354**, 56-58.
- [4] D.S. Bethune, C.H. Kiang, M.S. De Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, R. Beyers, *Nature* 1993, **363**, 605-607.
- [5] S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature* 1993, **363**, 603-605.
- [6] M. Monthieux, V.L. Kuznetsov, *Carbon* 2006, **44**, 1621-1624.
- [7] L.V. Radushkevich, V.M. Lukyanovich, *Zurn. Fisic. Chim.* 1952, **26**, 88-95.
- [8] P. Ball, *Nature* 2001, **414**, 142-144.
- [9] C.N.R. Rao, B.C. Satishkumar, A. Govindaraj, *ChemPhysChem* 2001, **2**, 78-105.
- [10] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* 1992, **46**, 1804-1811.
- [11] J.P. Issi, L. Langer, J. Heremans, C.H. Olk, *Carbon* 1995, **33**, 941-948.
- [12] L. Forró, C. Schonenberger, *Topics in Applied Physics (Carbon Nanotubes)* 2001, **80**, 329-391.
- [13] C. Schonenberger, L. Forró, *Physics World* 2000, **13**, 37-42.
- [14] D. Ugarte, *Nature* 1992, **359**, 707-709.
- [15] B.I. Dunlap, *Phys. Rev. B* 1992, **46**, 1933-1936.
- [16] S. Itoh, S. Ihara, *Phys. Rev. B* 1993, **48**, 8323-8328.
- [17] S. Iijima, M. Yudasaka, R. Yamada, S. Bandow, K. Suenaga, F. Kokai and K. Takahashi, *Chem. Phys. Lett.* 1999, **309 (3-4)**, 165-170.
- [18] B.W. Smith, M. Monthieux, D.E. Luzzi, *Nature* 1998, **396**, 323-324.
- [19] D. Fejes, K. Hernadi, *Materials* 2010, **3**, 2618-2642.
- [20] K.T. Lau, M. Lu, D. Hui, *Composites B* 2006, **37 (6)**, 437-448.
- [21] C. Howard, US Patent 5,753,088 (General Motors) (1998).
- [22] T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D.T. Colbert, R.E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* 1995, **243**, 49-54.
- [23] M.J. Yacaman, M.M. Yoshida, L. Rendon, J.G. Santiesteban, *Appl. Phys. Lett.* 1993, **62**, 202-204.
- [24] A.R. Biris, D. Lupu, E. Dervishi, Z. Li, Y. Xu, S. Trigwell, I. Mişan, *Phys. Lett. A* 2008, **372**, 6416-6419.
- [25] J.M.C. Oreno, M. Yoshimura, *J. Am. Chem. Soc.* 2001, **123**, 741-742.
- [26] L.P. Biró, R. Ehlich, R. Tellgmann, A. Gromov, N. Krawetz, M. Tschaplyguine, M.M. Pohl, E. Zsoldos, Z. Vertesy, Z.E. Horváth, E.B. Campbell, *Chem. Phys. Lett.* 1999, **306**, 155-162.
- [27] R.R. Schlitter, J.W. Sed, J.K. Gimzewski, C. Durkan, M.S.M. Saifullah, M.E. Welland, *Science* 2001, **292**, 1136-1139.
- [28] N. Hatta, K. Murata, *Chem. Phys. Lett.* 1994, **217**, 393-402.
- [29] T.W. Ebbesen, *Ann. Rev. Mater. Sci.* 1994, **24**, 235-264.
- [30] M.V. Antisari, R. Marazzi, R. Krsmanovic, *Carbon* 2003, **41**, 2393-2401.
- [31] V. Ivanov, J.B. Nagy, Ph. Lambin, A.A. Lucas, X.B. Zhang, X.F. Zhang, D. Bernaerts, G. Van Tendeloo, S. Amelinckx, J. Van Landuyt, *Chem. Phys. Lett.* 1994, **223**, 329-335.
- [32] V. Ivanov, A. Fonseca, J.B. Nagy, A.A. Lucas, P. Lambin, D. Bernaerts, X.B. Zhang, *Carbon* 1995, **33**, 1727-1738.
- [33] A. Magrez, J.W. Seo, Cs. Miko, K. Hernadi, L. Forró, *J. Phys. Chem. B* 2005, **109**, 10087-10091.
- [34] K. Hernadi, *Chem. Phys. Lett.* 2002, **363**, 169-174.
- [35] Z. Balogh, Gy. Halasi, B. Korbely, K. Hernadi, *Appl. Catal. Gen.* 2008, **344**, 191-197.
- [36] E. Couteau, K. Hernadi, J.W. Seo, L. Thien-Nga, Cs. Miko, R. Gaal, L. Forró, *Chem. Phys. Lett.* 2003, **378**, 9-17.
- [37] H.J. Dai, A.G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D.T. Colbert, R.E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* 1996, **260**, 471-475.

- [38] P. Nikolaev, M.J. Bronikowski, R.K. Bradley, F. Rohmund, D.T. Colbert, K.A. Smith, R.E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* 1999, **313**, 91-97.
- [39] G.S. Duesberg, J. Muster, H. J. Byrne, S. Roth, M. Burghard, *Appl. Phys. A. Mater. Sci. Proc.* 1999, **69**, 269-274.
- [40] I.W. Chiang, R.E. Smalley, J.L. Margrave, R.H. Hauge, *J. Phys. Chem. B* 2001, **105**, 1157-1161.
- [41] K. Tohji, H. Takahashi, Y. Shinoda, N. Shimizu, B. Jeyadevan, I. Matsuoka, Y. Saito A. Kasuya, S. Ito, Y. Nishina, *J. Phys. Chem. B* 1997, **101**, 1974-1978.
- [42] E.E. Dujardin, A. Krishnan, M.M.J. Treacy, *Adv. Mater.* 1998, **10**, 611-613.
- [43] H.Y. Xu, R.H. Hauge, R.E. Smalley, *Nano Lett.* 2005, **5**, 163-168.
- [44] H.T. Fang, C.G. Liu, C. Liu, F. Li, M. Liu, H.M. Cheng, *Chem. Mater.* 2004, **16**, 5744-5750.
- [45] R. Murphy, J.N. Coleman, M. Cadek, B. McCarthy, M. Bent, A. Drury, R.C. Barklie, W.J. Blau, *J. Phys. Chem. B* 2002, **106**, 3087-3091.
- [46] K. Shen, S. Curran, H. Xu, S. Rogelj, Y. Jiang, J. Dewald, T. Pietrass, *J. Phys. Chem. B* 2005, **109**, 4455-4463.
- [47] Q.H. Wang, T.D. Corrigan, J.Y. Dai, R.P.H. Chang, A.R. Krauss, *Appl. Phys. Lett.* 1997, **24**, 3308-3310.
- [48] M.F. Yu, *J. Eng. Mat. Tech.* 2004, **126**, 271-278.
- [49] J.P. Salvetat-Delmotte, A. Rubio, *Carbon* 2002, **40**, 1729-1734.
- [50] R.S. Ruoffa, D. Qianb, W.K. Liua, *C. R. Phys.* 2003, **4**, 993-1008.
- [51] S. Berber, Y.K. Kwon, D. Tomanek, *Phys. Rev. Lett.* 2000, **84**, 4613-4616.
- [52] W.A. de Heer, A. Chatelain, D. Ugarte, *Science* 1995, **270**, 1179-1180.
- [53] I.S. Choi, G.M. Whitesides, N.Y. Kim, *Appl. Phys. Lett.* 1999, **75** (26), 4201-4203.
- [54] J. Wang, G. Chen, M. Wang, M.P. Chatrathi, *Analyst*, 2004, **129**, 512-515.
- [55] X. Yao, H. Wu, J. Wang, S. Qu, G. Chen, *Chemistry A*, 2007, **13** (3), 846-853.
- [56] H. Dai, *Phys. World* 2000, **13**, 43-46.
- [57] P. Poncharal, Z.L. Wang, D. Ugarte, W.A. de Heer, *Science* 1999, **283**, 1513-1516.
- [58] A.T. Woolley, C.L. Cheung, J.H. Hafner, C.M. Lieber, *Chem. and Biol.* 2000, **7**, 193-204.
- [59] A. Merkoci, *Microchim. Acta* 2006, **152**, 157-174.
- [60] S. Kumar, H. Doshi, M. Srinivasarao, J.O. Park, D.A. Schiraldi, *Polymer* 2002, **43** (5), 1701-1703.
- [61] K. Lozano, E.V. Barrera, *J. of Appl. Pol. Sci.* 2001, **79** (1), 125-133.
- [62] E.W. Wong, P.E. Sheehan, C.M. Lieber, *Science* 1997, **277**, 1971-1975.
- [63] A.A. Kuznetzov, S.B. Lee, M. Zhang, R.H. Baughman, A.A. Zakhidov, *Carbon* 2012, **48**, 41-46.
- [64] J. Lee, E.J. Park, J. Choi, J. Hong, S.E. Shim, *Synt. Metals* 2010, **160**, 566-574.
- [65] H. Chu, L. Wei, R. Cui, J. Wang, Y. Li, *Coord. Chem. Rev.* 2010, **254**, 1117-1134.
- [66] S.K. Vashist, D. Zheng, R. Khalid, J.H.T. Luong, F.S. Sheu, *Biotech. Adv.* 2011, **29** (2), 169-188.
- [67] H.S. Kim, H. Lee, K.S. Han, J.H. Kim, M.S. Song, M.S. Park, J.Y. Lee, J.K. Kang, *J. Phys. Chem. B* 2005, **109**, 8983-8986.
- [68] E.T. Thostenson, Z. Ren, T.-W. Chou, *Comp. Sci. Tech.* 2001, **61**, 1899-1912.
- [69] J. B. Gao, M. E. Itkis, A. P. Yu, E. Bekyarova, B. Zhao, R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, **127**, 3847-3854.
- [70] A. Yu, H. Hu, E. Bekyarova, M. E. Itkis, J. Gao, B. Zhao, R.C. Haddon, *Comp. Sci. Tech.* 2006, **66** (9), 1190-1197.
- [71] X. F. Zhang, T. Liu, T. V. Sreekumar, S. Kumar, X. D. Hu, K. Smith, *Polymer*, 2004, **45**, 8801-8807.
- [72] A. Jorio, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, *Springer*, 2008.
- [73] J.R. Wood, Q. Zhao, M.D. Frole, E.R. Meurs, A.D. Prins, T. Peijs, D.J. Dunstan, H.D. Wagner, *Phys. Rev. B* 2000, **62**, 7571-7575.
- [74] L.S. Schadler, S.C. Giannaris, P.M. Ajayan, *Appl. Phys. Lett.* 1998, **73**, 3842-3844.
- [75] T. Kuzumaki, O. Ujiiie, H. Ichinose, K. Ito, *Adv. Eng. Mater.* 2000, **2**, 416-418.

- [76] J.S. Sakamoto, B. Dunn, *J. Electrochem. Soc.* 2002, **149**, 26-30.
- [77] M.L. Legault, *High Perform. Comp.* 2012, **1**, 1-2.
- [78] H.G. Chae, T.V. Sreekumar, T. Uchida, S. Kumar, *Polymer*, 2006, **45**, 10925-10935.
- [79] L. Vaisman, B. Larin, I. Davidi, E. Wachtel, G. Marom, H. D. Wagner, *Composites A: Appl. Sci. Man.* 2007, **38**, 1354-1362.
- [80] T.K. Lau, S.Q. Shi, H.M. Cheng, *Comp. Sci. Tech.* 2003, **63**, 1161-1164.
- [81] A. Maiti, A. Ricca, *Chem. Phys. Lett.* 2004, **395**, 7-11.
- [82] J. Yu, N. Grossiord, C.E. Koning, J. Loos, *Carbon*, 2007, **45** (3), 618-623.
- [83] J.E. Trancik, S.C. Barton, J. Hone, *Nano Lett.* 2008, **8**, 982-987.
- [84] L. Hu, Y.L. Zhao, K. Ryu, C. Zhou, J.F. Stoddart, G. Gruner, *Adv. Mater.* 2008, **20**, 939-946.
- [85] I. Robel, B.A. Bunker, P.V. Kamat, *Adv. Mater.* 2005, **17**, 2458-2463.
- [86] L. Sheeney-Haj-Khia, B. Basnar, I. Willner, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005, **44**, 78-83.
- [87] K. Woan, G. Pyrgiotakis, W. Sigmund, *Adv. Mater.* 2009, **21**, 2233-2239.
- [88] J. Wang, *Electroanalysis* 2005, **17** (1), 7-14.
- [89] J. Wang, M. Musameh, *Analytic. Chem.* 2003, **75** (9), 2075-2079.
- [90] J. Kong, M.G. Chapline, H.J. Dai, *Adv. Mater.* 2001, **13**, 1384-1386.
- [91] A. Star, V. Joshi, S. Skarupo, D. Thomas, J.C.P. Gabriel, *J. Phys. Chem. B* 2006, **110**, 21014-21020.
- [92] K. Lee, J.J. Zhang, H.J. Wang, D.P. Wilkinson, *J. Appl. Electrochem.* 2006, **36**, 507-522.
- [93] H.S. Liu, C.J. Song, L. Zhang, J.J. Zhang, H.J. Wang, D.P. Wilkinson, *J. Power Sources* 2006, **155**, 95-110.
- [94] W.Z. Li, C.H. Liang, W.J. Zhou, J.S. Qiu, Z.H. Zhou, G.Q. Sun, Q. Xin, *J. Phys. Chem. B* 2003, **107**, 6292-6299.
- [95] G. Girishkumar, K. Vinodgopal, P.V. Kamat, *J. Phys. Chem. B* 2004, **108**, 19960-19966.
- [96] S.P. Yi, H.Y. Zhang, L. Pei, Y.J. Zhu, X.L. Chen, X.M. Xue, *J. Alloys Compd.* 2006, **420**, 312-316.
- [97] S. Chaudhary, J.H. Kim, K.V. Singh, M. Ozkan, *Nano Lett.* 2004, **4**, 2415-2419.
- [98] K. Kim, S.H. Lee, W. Yi, J. Kim, J.W. Choi, Y. Park, J.H. Jin, *Adv. Mater.* 2003, **15**, 1618-1622.
- [99] D.W. Austin, A.A. Puzos, D.B. Geohegan, P.F. Britt, M.A. Guillorn, M.L. Simpson, *Chem. Phys. Lett.* 2002, **361**, 525-529.
- [100] A. Matsumoto, K. Tsutsumi, K. Kaneko, *Langmuir* 1992, **8** (10), 2515-2520.
- [101] T. Seeger, T. Köhler, T. Frauenheim, N. Grobert, M. Rühle, M. Terrones, G. Seifert, *Chem. Commun.* 2002, 34-35.
- [102] K. Hernadi, E. Ljubovic, J.W. Seo, L. Forró, *Acta Mater.* 2003, **51** (5), 1447-1452.
- [103] Q. Fu, C. Lu, J. Liu, *Nano Letters* 2002, **2**, 329-332.
- [104] A.K. Keshri, J. Huang, V. Singh, W. Choi, S. Seal, A. Agarwal, *Carbon* 2010, **48**, 431-442.
- [105] Q. Yang, Y. Deng, W. Hu, *Ceram. Inter.* 2009, **35**, 1305-1310.
- [106] C.S. Chen, X.H. Chen, B. Yi, T.G. Liu, W.H. Li, L.S. Xu, Z. Yang, H. Zhang, Y.G. Wang, *Acta Mater.* 2006, **54**, 5401-5407.
- [107] L.P. Zhu, G. H. Liao, W.Y. Huang, L.L. Ma, Y. Yang, Y. Yu, S.Y. Fu, *Mater. Sci. Eng. B* 2009, **163**, 194-198.
- [108] D.J. Guo, X.P. Qiu, W.T. Zhu, L.Q. Chen, *Appl. Catal. B* 2009, **89**, 597-601.
- [109] Y. Shan, L. Gao, *Nanotech.* 2005, **16**, 625-630.
- [110] X. Wang, F. Zhang, B. Xia, X. Zhu, J. Chen, S. Qiu, P. Zhang, J. Li, *Solid State Sci.* 2009, **11**, 655-659.
- [111] Y. Yu, L.L. Ma, W.Y. Huang, J.L. Li, P.K. Wong, J.C. Yu, *J. Solid State Chem.* 2005, **178**, 1488-1494.
- [112] Z. Sun, X. Zhang, B. Han, Y. Wu, G. An, Z. Liu, S. Miao, Z. Miao, *Carbon* 2007, **45**, 2589-2596.
- [113] Y. Li, J. Ding, J. Chen, C. Xu, B. Wei, J. Liang, D. Wu, *Mat. Res. Bull.* 2002, **37**, 313-318.

- [114] D. Zhang, L. Shi, H. Fu, J. Fang, *Carbon* 2006, **44**, 2849-2867.
- [115] X. Xie, L. Gao *Carbon* 2007, **45**, 2365-2373.
- [116] C. Tian, S. Huang, Y. Yang, *Dyes and Pigments* 2013, **96 (2)**, 609-613.
- [117] B. Reti, K. Mogyrosi, A. Dombi, K. Hernadi, *Appl. Catal. Gen.* 2014, **469**, 153-158.
- [118] A. Jitianu, T. Cacciaguerra, M.H. Berger, R. Benoit, F. Béguin, S. Bonnamy, *J. Non-Crys. Sol.* 2004, **346**, 596-600.
- [119] A. Jitianu, T. Cacciaguerra, R. Benoit, S. Delpoux, F. Béguin, S. Bonnamy, *Carbon* 2004, **42**, 1147-1151.
- [120] W. Wang, P. Serp, P. Kalck, J.L. Faria, *J. Mol. Catal. A: Chemical* 2005, **235**, 194-199.
- [121] L. Chen, B.L. Zhang, M.Z. Qu, Z.L. Yu, *Powder Tech.* 2005, **154**, 70-72.
- [122] B.C. Satishkumar, A. Govindaraj, J. Mofokeng, G.N. Subbanna, C.N.R. Rao, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 1996, **29**, 4925-4930.
- [123] J. Sun, M. Iwasa, L. Gao, Q. Zhang, *Carbon* 2004, **42**, 855-898.
- [124] D. Eder, A.H. Windle, *J. Mater. Chem.* 2008, **18**, 2036-2043.
- [125] F.F. Cao, Y.G. Guo, S.F. Zheng, X.L. Wu, L.Y. Jiang, R.R. Bi, L.J. Wan, J. Maier, *Chem. Mater.* 2010, **22 (5)**, 1908-1914.
- [126] K.E. Tettey, M.Q. Yee, D. Lee, *Appl. Mater. Inter.* 2010, **2 (9)**, 2646-2652.
- [127] M. Sánchez, R. Guirado, M.E. Rincón, *J. Mater. Sci. Mater. Elect.* 2007, **18**, 1131-1136.
- [128] T. Sawatsuk, A. Chindaduang, C.S. Kung, S. Pratontep, G. Tumcharern, *Diam. Rel. Mat.* 2009, **18 (2-3)**, 524-527.
- [129] G. An, W. Ma, Z. Sun, Z. Liu, B. Han, S. Miao, Z. Miao, K. Ding, *Carbon* 2007, **45 (9)**, 1795-1801.
- [130] S. Wang, Q. Gong, Y. Zhu, J. Liang, *Appl. Sur. Sci.* 2009, **255**, 8063-8066.
- [131] Y. Yu, J.C. Yu, C.Y. Chan, Y.K. Che, J.C. Zhao, L. Ding, W.Q. Ge, P.K. Wong, *Appl. Catal. B*, 2005, **61**, 1-11.
- [132] W. Wang, P. Serp, P. Kalck, J.L. Faria, *Appl. Catal. B* 2005, **56**, 305-312.
- [133] S.M. Lam, J.C. Sin, A.Z. Abdullah, A.R. Mohamed, *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures* 2014, **22 (5)**, 471-509.
- [134] Y. Nitta, *Chem. Lett.* 1999, 635-636.
- [135] Y. Nitta, T. Kubota, Y. Okamoto, *J. Mol. Catal. A* 2004, **212**, 155-159.
- [136] N.V. Hieu, L.T.B. Thuy, N.D. Chien, *Sens. Act. B* 2008, **129**, 888-895.
- [137] Y.L. Liu, H.F. Yang, Y. Yang, Z.M. Liu, G.L. Shen, R.Q. Yu, *Thin Solid Films* 2006, **497**, 355-360.
- [138] B.Y. Wei, M.C. Hsu, P.G. Su, H.M. Lin, R.J. Wu, H.J. Lai, *Sens. Act. B* 2004, **101** 81-89.
- [139] N.V. Hieu, N.A.P. Duc, T. Trung, M.A. Tuan, N.D. Chien, *Sens. Act. B* 2010, **144**, 450-456.
- [140] Y.F. Sun, S.B. Liu, F.L. Meng, J.Y. Liu, Z. Jin, L.T. Kong, J.H. Liu, *Sensors* 2012, **12**, 2610-2631.
- [141] J. Gong, J. Sun, Q. Chen, *Sens. Act. B* 2008, **30**, 829-835.
- [142] R. Leghrib, A. Felten, J.J. Pireaux, E. Llobet, *Thin Solid Films* 2011, **520**, 966-970.
- [143] O.A. Sahraei, A. Khodadadi, Y. Mortazavi, M.V. Naseh, S. Mosadegh, *Eng. Tech.* 2009, **49**, 185-188.
- [144] W.Q. Han, A. Zettl, *Nano Letters* 2003, **3 (5)**, 681-683.
- [145] Q. Kuang, S.F. Li, Z.X. Xie, S.C. Lin, X.H. Zhang, S. Y. Xie, R.B. Huang, L.S. Zheng, *Carbon* 2006, **44**, 1166-1172.
- [146] N. Wang, J. Xu, L. Guan, *Mater. Res. Bull.* 2011, **46**, 1372-1376.
- [147] G. Du, C. Zhong, P. Zhang, Z. Guo, Z. Chen, H. Liu, *Electrochim. Acta* 2010, **55**, 2582-2586.
- [148] L. Noerochim, J.Z. Wang, S.L. Chou, H.J. Li, H.K. Liu, *Electrochim. Acta*, 2010, **56**, 314-320.
- [149] H.L. Pang, L.P. Lu, J.H. Chen, C.T. Huang, B. Liu, X.H. Zhang, *Electrochim. Acta* 2009, **54**, 2610-2615.
- [150] C. Feng, L. Li, Z. Guo, H. Li, *J. All. Comp.* 2010, **504**, 457-461.
- [151] Z. Wang, G. Chen, D. Xia, *J. Power Sources* 2008, **184**, 432-436.

- [152] G. An, N. Na, X. Zhang, Z. Miao, S. Miao, K. Ding, Z. Liu, *Nanotech.* 2007, **18**, 435707-435712.
- [153] Y. Fu, R. Ma, Y. Shu, Z. Cao, X. Ma, *Mat. Lett.* 2009, **63** (22), 1946-1948.
- [154] R. Smajda, M. Mionic, M. Duchamp, J.C. Andresen, L. Forró, A. Magrez, *Phys. Stat. Sol. C* 2010, **7**, 1236-1240.
- [155] M.E. Solomon, *Bull. of Entomog. Res.* 1951, **42** (3), 543-554.
- [156] D. Zhang, C. Pan, L. Shi, H. Mai, X. Gao, *Appl. Sur. Sci.* 2009, **255**, 4907-4912.
- [157] J. Sun, L. Gao, *Carbon* 2003, **41** (5), 1063-1068.
- [158] Y. Tanaka, M. Suganuma, *J. of Sol-Gel Sci. Tech.* 2001, **22**, 83-89.
- [159] C.A. Melendres, A. Narayanasamy, V.A. Maroni, R.W. Siegel, *J. Mater. Res.* 1989, **4**, 1246-1250.
- [160] E.H. Poniatowski, R.R. Talavera, M.C. Heredia, O.C. Coro, *J. Mater. Res.* 1994, **9** 2102-2108.
- [161] F. Inoue, R.A. Ando, P. Corio, *J. of Raman Spect.* 2011, **42**, 1379-1383.
- [162] Y.D. Yang, L.T. Qu, L.M. Dai, T.S. Kang, M. Durstock, *Adv. Mater.* 2007, **19**, 1239-1243.
- [163] Gy. Szollosi, S.I. Niwa, T.A. Hanaoka, F. Mizukami, *J. Mol. Catal. A* 2005, **230**, 91-95.
- [164] Gy. Szollosi, B. Herman, K. Felfoldi, F. Fulop, M. Bartok, *Adv. Synth. Catal.* 2008, **350**, 2804-2814.
- [165] Gy. Szollosi, B. Herman, K. Felfoldi, F. Fulop, M. Bartok, *J. Mol. Catal. A.* 2008, **290**, 54-59.
- [166] Gy. Szollosi, Z. Makra, M. Bartok, *React. Kinet. Catal. Lett.* 2009, **96**, 319-325.
- [167] B. Herman, Gy. Szollosi, F. Fulop, M. Bartok, *Appl. Catal. A.* 2007, **331**, 39-43.
- [168] Gy. Szollosi, K. Balazsik, M. Bartok, *Appl. Catal. A.* 2007, **319**, 193-201.
- [169] Y.H. Yang, L.L. Wang, *Mater. Lett.* 2007, **61**, 3705-3707.
- [170] H.C. Chiu, C.S. Yeh, *J. Phys. Chem. C* 2007, **111**, 7256-7259.
- [171] R.S. Niranjana, S.R. Sainkar, K. Vijayamohanan, I.S. Mulla, *Sens. Act. B* 2002, **82**, 82-88.
- [172] A.Z. Adamyan, Z.N. Adamyan, V.M. Aroutiounian, A.H. Arakelyan, J. Turner, K. Touryan, *Int. J. of Hydrogen Energy* 2007, **32**, 4101-4108.
- [173] A.Z. Adamyan, Z.N. Adamyan, V.M. Aroutiounian, A.H. Arakelyan, *Int. Sci. J. for Alternative Energy and Ecology* 2006, **9** (41), 11-16.
- [174] H. Ago, T. Kugler, F. Cacialli, W.R. Salaneck, M.S.P. Shaffer, A.H. Windle, R.H. Friend, *J. Phys. Chem. B* 1999, **103**, 8116-8123.