

DOKTORI (PH.D.) ÉRTEKEZÉS TÉZISEI

**TÖBBFALÚ SZÉN NANOCSSÖVEK KATALITIKUS
ELŐÁLLÍTÁSA ÉS A KÉPZŐDÉSI MECHANIZMUS
VIZSGÁLATA**

VESSELÉNYI ISTVÁN

**SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM
ALKALMAZOTT ÉS KÖRNYEZETI KÉMIAI TANSZÉK
SZEGED
2005**

Témavezetők:

Dr. Kiricsi Imre

Dr. Kónya Zoltán

Előzmények, célkitűzések

A szén nanocsövek karrierjük csúcsán vannak évtizedünkben. Nagyon jelentős számú kísérleti és elméleti munka jelent meg ez ideig, amelyekben leírták előállításuk különböző módszereit, a termék szén nanocsövek jellemzőit, valamint előrevetítették alkalmazhatóságuk feltételezett lehetőségeit. A legtöbb alkalmazhatóságukra vonatkozó sejtést azért nem sikerült eddig nagylaboratóriumi vagy ipari léptékben kísérletileg igazolni, mert nem áll rendelkezésre olyan szintézismódszer, amellyel olcsón és nagy mennyiségben (legalább kg-os tételekben) lehetne előállítani szén nanocsövet.

Az előbb említett gyakorlati megközelítés mellett néhány elméletileg is fontos, megoldásra váró problémát lehet kitapintani. Ezek egy része a nanocső szintézis mechanizmusára vonatkozik. PhD munkám ezekhez a területekhez kapcsolódik.

Szegeden és Namurben kiterjedt vizsgálatok folynak a CCVD (Catalytic Chemical Vapor Deposition) technológia részleteinek megismerésére. Ebbe a munkába bekapcsolódva tanulmányoztuk különböző, módosított fémkatalizátorok aktivitását, ezen belül a katalizátor hordozó pórusrendszerének befolyását a képződött többfalú szén nanocsövek minőségére és mennyiségére, és kétfémes katalizátorok esetén a reakció körülményei között *in situ* kialakuló fémkomponensek állapotát a képződés mechanizmusának jobb megértése érdekében.

A CCVD módszer előnye, hogy elméletileg bármely gáz vagy gőz halmazállapotba hozható szénhidrogén alkalmas szénforrásnak. Ebből kiindulva különböző műanyag hulladékok nanocsővé alakíthatóságát tanulmányoztuk.

A nanotechnológiában, illetve a nanoszerkezetek vizsgálatának egyik legelterjedtebben alkalmazott módszere a TEM, azaz Transzmissziós Elektronmikroszkópia. A TEM felvételek kiértékelése általában szemmel történik. Megvizsgáltuk, hogy a kiértékelés hogyan végezhető el számítógéppel úgy, hogy a felvételekből a részecskék alakját és számát meg tudjuk állapítani. Ehhez egy alakfelismerő és részecskeszámláló programrendszer kidolgozását tűztük ki célul.

Kísérleti módszerek

Munkánk során vizsgálataink egyik, a nagyobbik felét, többfalú szén nanocsövek CCVD módszerrel történő előállítására fordítottuk. Ezekhez a kísérletekhez, amelyben különféle katalizátorokat és szénforrásokat használtunk egy horizontális elhelyezésű reaktort építettünk fel. Ez a rendszer egy magas hőmérsékletű kályhában elhelyezett kvarcból készült csőreaktorból és az abba elhelyezett, kvarccsónakból, amelyben a katalizátormintát helyeztük

el állt. A reaktor kis módosításával folyadékok és szilárd anyagok gőzeinek a bevezetésére is alkalmas volt. A reaktor el volt látva a bemenő gázok áramlási sebességének szabályzására szolgáló rendszerrel. A reaktor hőmérséklete 300-1400 K között vált szabályozható.

A katalizátorokat elkészítésük után fizikai kémiai módszerekkel jellemeztük. Meghatároztuk fajlagos felületüket automata nitrogén adszorpciós mérőműszerrel, felvettük infravörös spektrumaikat egy Mattson Genesis 1 FTIR spektrofotométerrel a szén nanocső szintézis előtt és azt követően. Röntgendiffrakciós módszerrel vizsgáltuk katalizátorok szerkezetében beálló változásokat és mutattuk ki a katalizátorokon képződött grafitos és amorf szénfajtákat. TG-DTG analízissel tanulmányoztuk a katalizátorok és a rajtuk képződött szénfélések termikus stabilitását.

A szén nanocsövek képződésének mechanizmusát *in situ* XPS technikával és Mössbauer spektroszkópiával tanulmányoztuk.

A szén nanocső termékeket a katalizátorszemcsék és a hordozó eltávolítása után TEM műszerrel vizsgáltuk. Ehhez egy számítógépes programot dolgoztunk ki.

Új tudományos eredmények

1. A CCVD módszerrel kapcsolatosan tanulmányoztuk a katalizátor hordozónak, a hordozott fémkomponensek hatását a képződő szén nanocső mennyiségére és minőségére, illetve a szénforrásként használható műanyagok alkalmazhatóságát.

1.1. Megerősítettük azt a korábbi eredményt, hogy az átmenetifémek közül az alumínium-oxidon hordozott vas, valamint kobalt kiemelkedő katalitikus aktivitással, s ezáltal nagy többfalú szén nanocső termelékenységgel rendelkezik.

1.2. Kimutattuk, hogy olyan katalizátorokon, amelyek vasat és kobaltot egyaránt tartalmaznak a nanocsövek minősége is és mennyisége is meghaladja az egyedi fémekkel elérhető értéket.

1.3. Elsőként mutattunk rá, hogy a ZSM-5 zeoliton hordozott nikkelt vagy vanádium nem szolgáltat megfelelő mennyiségű és minőségű szén nanocsövet. Azonban a két fém kombinációja acetilénből jelentős mennyiségű és jó minőségű többfalú szén nanocsövet eredményez.

1.4. Igazoltuk, hogy a hordozó pórusos szerkezetének milyensége befolyásolja a képződő többfalú szén nanocső termék minőségét, azonban ennek a hatása nem vetekszik a fémkomponensével.

1.5. Kimutattuk, hogy a PE, PP, PE/PP, PS és PET műanyag hulladékokból hordozott kobalt katalizátoron jó minőségű többfalú szén nanocső állítható elő. A folyamatot a későbbiekben

optimalizálva, azaz a műanyag hőbontásának technikáját módosítva, ezek a polimerek alkalmasak lehetnek a szén nanocső gyártásra.

2. A kétfémes katalizátorok kimagasló aktivitásának és a rajtuk képződött többfalú szén nanocsövek kiemelkedő minőségének megértéséhez részletes műszeres analitikai (XRD, BET, XPS és Mössbauer spektroszkópiás) vizsgálatokat végeztünk.

2.1. Mössbauer spektroszkópiás mérésekkel bizonyítottuk, hogy az 50-50 atom %-ban vasat és kobaltot tartalmazó katalizátoron a CCVD körülményei között a két fémből nanoméretű ötvözet fázisból álló részecskék képződnek. Ezzel az eredménnyel alátámasztottuk egy korábbi, az ötvözetfázis képződésére vonatkozó in situ XPS vizsgálataink eredményét.

2.2. In situ XPS mérésekkel bizonyítottuk, hogy a nikkell-vanádium kétfémes katalizátorrendszerben nem képződik ötvözetfázis, a katalizátoron különálló fémrészecskék vannak jelen.

2.3. Kimutattuk, hogy a CCVD reakció körülményei között a vanádium egy része beépül a zeolit rácsába és ott, mint rácsalkotó ion szerepel. A vanádiummal izomorf módon helyettesített zeolitok ismertek a zeolit kémiában, ami megerősíti a fotoelektron spektroszkópiás eredményeink említett értelmezését.

3. Az elektronmikroszkópos felvételek kiértékelésére saját, alakfelismerésre alkalmas programrendszert fejlesztettünk ki, amely alkalmas csőszerű, szálszerű és más strukturált nanorészecskék egymástól való elkülönítésére és egy adott felvétel kijelölt területén ezeknek a számarányának a megadására.

Az eredmények gyakorlati hasznosítása

A szén nanocsövek jelenleg karrierjük csúcsán vannak. Nagyon sok tulajdonságukat ismerjük, azonban nagyon sok kérdőjel is van még ezek megértésében. Jelen PhD munka a tulajdonságok megértésével, illetve az egyik szintézismódszer részleteinek megismerését tűzte ki célul. Ennek gyakorlati jelentősége a CCVD módszerhez szükséges katalizátor kiválasztásában van. A jó aktivitású és jó minőségű nanocsövet szolgáltató katalizátornak az alkalmazása elvezethet a szén nanocsövek nagyléptékű szintézisének megvalósításához. Ez az egyik feltétele annak, hogy a szén nanocsöveket alkalmazni lehessen az iparban is. Nagy mennyiségű többfalú nanocsövet tudna alkalmazni a műanyagipar töltőanyagként, az akkumulátorgyártás a töltéstárolás megnövelésére. Ennek a követelménynek a kielégítéséhez járulhatnak hozzá a jelen PhD dolgozatban bemutatott eredmények.

Publikációs jegyzék

A doktori értekezés alapját képező közlemények

1. Production of carbon nanotubes on different metal supported catalysts
I. Vesselényi, K. Niesz, A. Siska, Z. Kónya, K. Hernádi, J. B.Nagy, I. Kiricsi
Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 2001, **74**(2), 329-336.
Impact factor: 0,475 Hivatkozások száma: 1
2. Modification of multiwalled carbon nanotubes by different breaking processes
I. Vesselényi, A. Siska, D. Méhn, K. Niesz, Z. Kónya, J. B.Nagy, I. Kiricsi
Journal de Physique IV, 2002, **12**, 107-112.
Impact factor: 0,291 Hivatkozások száma: 1
3. Large scale production of short functionalized carbon nanotubes
Z. Kónya, **I. Vesselényi**, K. Niesz, A. Kukovecz, A. Demortier, A. Fonseca, J. Delhalle,
Z. Mekhalif, J. B.Nagy, A.A. Koos, Z. Osvath, A. Kocsonya, L.P. Biró, I. Kiricsi
Chemical Physics Letters, 2002, **360**(5,6), 429-435.
Impact factor: 2,526 Hivatkozások száma: 7
4. Comparative study of catalysts containing transition metals in production of carbon nanotubes
I. Vesselényi, K. Niesz, Z. Kónya, J. B.Nagy, I. Kiricsi
AIP Conference Proceedings, 2002, **633**, 190-193
Impact factor: 0,000 Hivatkozások száma: 0
5. Comparison of Fe/Al₂O₃ and Fe,Co/Al₂O₃ catalysts used for production of carbon nanotubes from acetylene by CCVD
Z. Kónya, **I. Vesselényi**, K. Lazar, J. Kiss, I. Kiricsi
IEEE Transactions on Nanotechnology, 2004. 3(1), 73-79.
Impact factor: 2,088 Hivatkozások száma: 3
6. XPS study of multiwall carbon nanotube synthesis on Ni-, V-, and Ni,V-ZSM-5 catalysts
Z. Kónya, **I. Vesselényi**, J. Kiss, A. Farkas, A. Oszkó, I. Kiricsi
Applied Catalysis, A: General, 2004, **260**(1), 55-61.
Impact factor: 2,378 Hivatkozások száma: 5

Összesítve:

Impact factor: 7,758 Hivatkozások száma: 17

Az értekezéshez kapcsolódó előadások, poszterek

1. Comparison of Fe/Al₂O₃ and Fe₃Co/Al₂O₃ catalyts used for production of carbon nanotubes from acetylene by CCVD

Z. Kónya, **I. Vesselényi**, K. Lázár, J. Kiss, I. Kiricsi

Proceedings of SPIE-The International Society for Optical Engineering, 2003, **5118**(Nanotechnology), 296-304.

2. Study of Co,Fe/Al₂O₃ catalyst in the production of carbon nanotubes
1st NANOCOMP meeting, Kirchberg, 05-06/03/2001, előadás
3. In situ XPS study of Co,Fe/Al₂O₃ catalyst in the production of multiwalled carbon nanotubes
2nd NANOCOMP meeting, Zaragoza, 10-12/09/2001, előadás
4. Comparison of different metal supported catalysts in the production of carbon nanotubes
3rd NANOCOMP meeting, Namur, 27/02-01/03/2002, előadás
5. Mössbauer study of Co,Fe/Al₂O₃ catalyst in the production of multiwalled carbon nanotubes
4th NANOCOMP meeting, Nice, 09-11/10/2002, előadás
6. In situ XPS study of Ni-, V-, and Ni,V-ZSM-5 catalyst in the production of carbon nanotubes
5th NANOCOMP meeting, Szeged, 05-07/03/2003, előadás

Egyéb közlemények, konferenciák

1. Functional groups generated by mechanical and chemical breaking of multiwalled carbon nanotubes

K. Niesz, J. B.Nagy, A. Fonseca, I. Willems, Z. Kónya, **I. Vesselényi**, G. Bister, I. Kiricsi
AIP Conference Proceedings, 2001, **591**, 345-348.

Impact factor: 0,000 Hivatkozások száma: 0

2. Mechanical cut of carbon nanotubes

K. Niesz, Z. Kónya, **I. Vesselényi**, A. Fonseca, J. B.Nagy, I. Kiricsi
AIP Conference Proceedings 633, 100-102 (2002)

Impact factor: 0,000 Hivatkozások száma: 0

3. Mechano-chemical functionalization of carbon nanotubes

K. Niesz, Z. Kónya, **I. Vesselényi**, A. Fonseca, J. B.Nagy, I. Kiricsi
AIP Conference Proceedings 633, 82-85 (2002)

Impact factor: 0,000 Hivatkozások száma: 1

4. Mechanical and chemical breaking of multiwalled carbon nanotubes

K. Niesz, A. Siska, **I. Vesselényi**, K. Hernádi, D. Méhn, G. Galbács, Z. Kónya, I. Kiricsi
Catalysis Today, 2002, **76**, 3-10.

Impact factor: 2,146 Hivatkozások száma: 4

5. Carbon nanotubes - on the eve of success?

K. Niesz, I. Vesselenyi, D. Mehn, Z. Konya, I. Kiricsi
Materials Science Forum, 2005, **473-474**, 141-146.

Impact factor: 0,498 Hivatkozások száma: 0

Társszerzői lemondó nyilatkozat

Production of carbon nanotubes on different metal supported catalysts

I. Vesselényi, K. Niesz, A. Siska, Z. Kónya, K. Hernádi, J. B.Nagy, I. Kiricsi

Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 2001, **74**(2), 329-336.

Alulírott nyilatkozom, hogy a jelölt publikációhoz kapcsolódó tézisét(eit) (1.1., 1.2.) ismerem, a tézisekben foglalt tudományos eredményeket tudományos fokozat megszerzéséhez nem használtam fel, s tudomásul veszem, hogy azokat ilyen célból a jövőben sem használhatom fel.

Dr. Kiricsi Imre.....

Dr. Kónya Zoltán.....

Dr. Hernádi Klára.....

Dr. Siska Andrea.....

Dr. Niesz Krisztián.....

Szeged, 2005.05.30.

Társszerzői lemondó nyilatkozat

Modification of multiwalled carbon nanotubes by different breaking processes

I. Vesselényi, A. Siska, D. Méhn, K. Niesz, Z. Kónya, J. B.Nagy, I. Kiricsi

Journal de Physique IV, 2002, **12**, 107-112.

Alulírott nyilatkozom, hogy a jelölt publikációhoz kapcsolódó tézisét(eit) (1.1., 1.2.) ismerem, a tézisekben foglalt tudományos eredményeket tudományos fokozat megszerzéséhez nem használtam fel, s tudomásul veszem, hogy azokat ilyen célból a jövőben sem használhatom fel.

Dr. Kiricsi Imre.....

Dr. Kónya Zoltán.....

Dr. Siska Andrea.....

Dr. Méhn Dóra.....

Dr. Niesz Krisztián.....

Szeged, 2005.05.30.

Társszerzői lemondó nyilatkozat

Large scale production of short functionalized carbon nanotubes

Z. Kónya, **I. Vesselényi**, K. Niesz, A. Kukovecz, A. Demortier, A. Fonseca, J. Delhalle, Z.

Mekhalif, J. B.Nagy, A.A. Koos, Z. Osvath, A. Kocsonya, L.P. Biró, I. Kiricsi

Chemical Physics Letters, 2002, **360**(5,6), 429-435.

Alulírott nyilatkozom, hogy a jelölt publikációhoz kapcsolódó tézisét(eit) (1.1.) ismerem, a tézisekben foglalt tudományos eredményeket tudományos fokozat megszerzéséhez nem használtam fel, s tudomásul veszem, hogy azokat ilyen célból a jövőben sem használhatom fel.

Dr. Kiricsi Imre

Dr. Kónya Zoltán

Dr. Biró László Péter

Dr. Kukovecz Ákos

Dr. Niesz Krisztián

Kocsonya András

Osváth Zoltán

Koós Antal Adolf

Szeged, 2005.05.30.

Társszerzői lemondó nyilatkozat

Comparative study of catalysts containing transition metals in production of carbon nanotubes

I. Vesselényi, K. Niesz, Z. Kónya, J. B.Nagy, I. Kiricsi

AIP Conference Proceedings, 2002, **633**, 190-193

Alulírott nyilatkozom, hogy a jelölt publikációhoz kapcsolódó tézisét(eit) (1.2., 1.3, 2.) ismerem, a tézisekben foglalt tudományos eredményeket tudományos fokozat megszerzéséhez nem használtam fel, s tudomásul veszem, hogy azokat ilyen célból a jövőben sem használhatom fel.

Dr. Kiricsi Imre.....

Dr. Kónya Zoltán.....

Dr. Niesz Krisztián.....

Szeged, 2005.05.30.

Társszerzői lemondó nyilatkozat

Comparison of Fe/Al₂O₃ and Fe₃Co/Al₂O₃ catalysts used for production of carbon nanotubes from acetylene by CCVD

Z. Kónya, I. Vesselenyi, K. Lázár, J. Kiss, I. Kiricsi

IEEE Transactions on Nanotechnology, 2004. 3(1), 73-79.

Alulírott nyilatkozom, hogy a jelölt publikációhoz kapcsolódó tézisét(eit) (1.1.) ismerem, a tézisekben foglalt tudományos eredményeket tudományos fokozat megszerzéséhez nem használtam fel, s tudomásul veszem, hogy azokat ilyen célból a jövőben sem használhatom fel.

Dr. Kiricsi Imre

Dr. Kónya Zoltán

Dr. Kiss János

Dr. Lázár Károly

Szeged, 2005.05.30.

Társszerzői lemondó nyilatkozat

XPS study of multiwall carbon nanotube synthesis on Ni-, V-, and Ni,V-ZSM-5 catalysts

Z. Kónya, **I. Vesselényi**, J. Kiss, A. Farkas, A. Oszkó, I. Kiricsi

Applied Catalysis, A: General, 2004, **260**(1), 55-61.

Alulírott nyilatkozom, hogy a jelölt publikációhoz kapcsolódó tézisét(eit) (1.3.) ismerem, a tézisekben foglalt tudományos eredményeket tudományos fokozat megszerzéséhez nem használtam fel, s tudomásul veszem, hogy azokat ilyen célból a jövőben sem használhatom fel.

Dr. Kiricsi Imre.....

Dr. Kónya Zoltán.....

Dr. Oszkó Albert.....

Dr. Kiss János.....

Szeged, 2005.05.30.