

DOKTORI (PH.D.) ÉRTEKEZÉS

**TÖBBFALÚ SZÉN NANOCSCÖVEK 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

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	1
2. Irodalmi áttekintés	2
2.1. Röviden a szénszálak előállításáról és tulajdonságairól	2
2.2. A szén nanocsövek szerkezete	3
2.3. Szén nanocsövek előállítása	5
2.3.1. Szén nanocsövek előállítása elektromos ívkisülésben	6
2.3.2. Szén nanocsövek előállítása lézeres elpárologtatással	6
2.3.3. Szén nanocsövek előállítása szénhidrogének katalitikus bontásával	7
2.4. Szén nanocsövek tisztítása	11
2.5. Szén nanocsövek mechanikai tulajdonsága	11
2.6. Szén nanocsövek módosítása	12
3. Célkitűzés	13
4. Kísérleti rész	14
4.1. Felhasznált anyagok	14
4.2. Katalizátor előállítása	15
4.3. Szén nanocső szintézis	15
4.4. Vizsgálati módszerek	17
4.4.1. Röntgendiffraktometria	17
4.4.2. Termogravimetriás analízis	17
4.4.3. Infravörös spektroszkópia	17
4.4.4. Fajlagos felület és pórusméret-eloszlás meghatározása	17
4.4.5. Transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM)	18
4.4.6. Optikai mikroszkóp	18
4.4.7. Röntgenfotoelektron spektroszkópia (XPS)	19
4.4.8. Mössbauer spektroszkópia	19
5. Eredmények és értékelésük	20
5.1. Többfalú szén nanocsövek előállítása különböző katalizátorokon	20
5.1.1. A katalizátorok kiválasztása, előállítása és tesztelése	21
5.1.2. Az eredmények ismertetése	21
5.1.3. Eredmények értékelése	24
5.2. A Co és Fe egy- és kétfémes rendszerének vizsgálata alumínium-oxid hordozón	26
5.2.1. XPS előzmények	26
5.2.2. XRD eredmények	29
5.2.3. Infravörös spektroszkópia	30
5.2.4. Termogravimetriás mérések	30
5.2.5. Mössbauer eredmények	31
5.2.6. Eredmények értékelése	34
5.3. A Ni és V egy- és kétfémes rendszerének vizsgálata ZSM-5 zeolit hordozón	36
5.3.1. A katalizátorok előállítása és a vizsgálati módszerek bemutatása	36
5.3.2. Adszorpciós eredmények	37

5.3.3. Elektronmikroszkópia	37
5.3.4. XPS vizsgálatok	38
5.3.4.1. Ni/ZSM-5	38
5.3.4.2. V/ZSM-5	41
5.3.4.3. Ni-V/ZSM-5	44
5.3.5. XRD eredmények	48
5.4. Szén nanocsövek szintézise különböző szénforrások felhasználásával	49
5.4.1. Szén nanocsövek szintézise gázok felhasználásával	49
5.4.1.1. Acetilén	49
5.4.1.2. Acetilén-metán keverék	50
5.4.1.3. Olefin elegy	52
5.4.1.4. Propán-bután keverék (háztartási gáz)	53
5.4.2. Szén nanocsövek szintézise polimerek felhasználásával (PE/PP, PS, PET)	54
5.5. Szén nanocsövek növesztése mikrochipeken	59
5.6. A szén nanocsövek TEM felvételeinek digitalizálása	61
5.6.1. Kísérleti rész	62
5.6.2. Gyakran alkalmazott él-kereső módszerek	65
5.6.3. Eredmények és értékelésük	69
5.6.4. Konklúzió	72
6. Összefoglalás	73
7. Summary	76
8. Irodalomjegyzék	79

Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretném megköszönni mindazok munkáját, akik segítséget nyújtottak a dolgozat elkészítésében.

Elsősorban köszönettel tartozom témavezetőimnek, Dr. Kiricsi Imre tanszékvezető egyetemi tanárnak és Dr. Kónya Zoltán egyetemi adjunktusnak azért a felbecsülhetetlen értékű elméleti és gyakorlati tudásért, amit a tanszéken eltöltött évek során kaptam tőlük. Segítségük és kitartó ösztönzésük nélkül ez a munka nem készülhetett volna el.

Köszönet illeti Dr. B.Nagy János professzort, aki lehetővé tette számomra, hogy kutatásaimat egy olyan nagyszabású nemzetközi program keretein belül végezhessem, mint a NANOCOMP, és aki munkatársaival együtt nagy segítségemre volt a Namurben eltöltött idő alatt.

Köszönettel tartozom Dr. Rázga Zsoltnak, aki bevezetett a transzmissziós elektronmikroszkópia gyönyöreibe, és Asbóth Csabának, aki folyamatosan pótolta az általunk zárójelbe tett üvegeszközöket.

Végül, de nem utolsó sorban természetesen köszönöm a tanszék összes dolgozójának azt a rendkívüli légkört, amelyben igazán öröm volt dolgozni. Rengeteg kellemes emlékek lettem gazdagabb a tanszéken eltöltött idő során.

1. Bevezetés

Az elmúlt néhány évtizedben jelentős előrelépés történt a nanoméretű anyagok vizsgálata/analitikája terén, ami elősegítette, hogy az anyagtudományi kutatások előreléphessenek a nanorészecskék előállításának és jellemzésének területén. A probléma egyszerű: egyre közelebb kerülünk ahhoz, hogy tudjuk/lássuk, mit szintetizálunk. Ez valójában a felületkémiai és felületfizikai mérőműszerek, az atomerő mikroszkóp (AFM), a kémiai erő mikroszkóp (CFM), az alagút mikroszkóp (STM), a transzmissziós és a pásztázó elektronmikroszkóp (TEM, SEM), a röntgen-diffrakció (XRD) és az infravörös spektroszkópia (IR) érzékenységeinek növekedését, valamint a nagyvákuum és az atmoszféra közötti nyomásszakadék áthidalását (azaz a korábban csak ultranagy vákuumban lehetséges mérések atmoszféra nyomáson is elvégezhetők) jelenti. Ezen technológiák mellé új, egyre terjedő mérési módszer kapcsolható, az úgynevezett összegzett frekvencia spektroszkópia (SFG).

Már régóta ismert, hogy a nanométer dimenziójú anyagok tulajdonságai jelentősen eltérnek ugyanazon anyag tömbi megjelenésű változatától. Ezeknek az új, sokszor váratlan tulajdonságoknak a megismerésében is egyre mélyebbre ástak a kutatócsoportok, több meglepő tulajdonságú anyagot állítottak elő, aminek a következményeként új kihívások, új kutatási célok fogalmazódtak és fogalmazódnak meg.

2. Irodalmi áttekintés

1991 óta ismerjük a szén nanocsöveket¹. (Ez a megállapítás sok vitára adhat okot, nevezetesen hogy mások már Iijima előtt is leírtak hasonló szerkezeteket, de ezt az inkább tudománypolitikai kérdést most nem tárgyaljuk részletesen. Maradjunk annyiban – és ezt senki nem vonja kétségbe – hogy Iijima volt az első, aki ezeket az objektumokat nanocsőnek nevezte.) Szintézismódszereikről, tulajdonságaikról már viszonylag sokat tudunk², alkalmazási lehetőségeiket is széles körben kutatják³. A következőkben összefoglaljuk az irodalom azon szeletét, amely a szén nanocsövek szerkezetével, előállításával és vizsgálatával foglalkozik.

2.1. Röviden a szénszálak előállításáról és tulajdonságairól

Ahhoz, hogy pontos és teljes képet kaphassunk, először röviden át kell tekintenünk a szénszálakkal kapcsolatos ismereteket, hiszen tulajdonképpen ebből a területből nőtt ki az utóbbi másfél évtizedben a szén nanocsövekkel foglalkozó tudományág.

Meglepő, de már 1889-ben találkozhatunk a szénszálak, mint fogalom említésével. Egy amerikai szabadalomban 20 μm átmérőjű szálakat írnak le, melyek metán és hidrogén forró vassfelületen lejátszódó reakciója nyomán képződtek⁴.

A huszadik században a kutatók az ipar nyomására jelentős erőfeszítéseket tettek a termelésben kialakuló szénszálak képződésének visszaszorítására^{5,6,7}, ám ezzel egyben fel is térképezték a képződés és növekedés mechanizmusát is^{8,9,10}. 1953-ban Davis és munkatársai írták le először elektronmikroszkópiás felvételek segítségével azt a féregszerű szénformát, mely a szénmonoxid diszproporcionálódása révén jött létre Fe_2O_4 -on 450 °C-on, s melyet felelőssé lehet tenni a reaktor falát borító tűzálló téglák szétesésért¹¹.

A 60-as és 70-es években Baker és munkatársai hoztak új lendületet a szénszálakkal kapcsolatos kutatásokba. Ők sebesség-meghatározó lépésnek a fémrészecskében történő széndiffúziót tekintették¹², melynek hajtó ereje az a hőmérsékletgradiens mely az exoterm szénhidrogénbontás és az endoterm szénlerakódás nyomán keletkezik. Ezt a hajtóerőt később Rostrup-Nielsen és Trimm¹³ a szén koncentrációjának gradiensevel próbálta magyarázni, de Yang és Yang kísérlete¹⁴ bebizonyította, hogy igenis a hőmérsékletgradiens felelős a diffúzióért.

Mind a mai napig az összes növekedési mechanizmus elmélet alapját a Baker által a szénszálak növekedésére javasolt 4 lépéses mechanizmus képezi. Az első lépésben a szénhidrogén a fémrészecskén adszorbeálódik, felszakadnak a C–C és C–H kötések, és a C beoldódik a fémbe. Az alkalmazott szénhidrogének nagy részének esetében ez a lépés exoterm, azaz a reakcióban részt vevő fémfelület felmelegszik. A 2. lépés a szén diffúziója a fémön belül annak un. hidegebb részére, majd az ezt követő szénkiválás. Ez a kivált réteg képezi az alapját a szál növekedésének. Ebben a lépésben a diffúzió a sebesség-meghatározólépés. (A Baker által leírtakkal ellentétben Oberlin és munkatársai szerint elhanyagolható a fémrészecskén keresztül történő diffúzió, ezzel szemben a felületi diffúzió a meghatározó¹⁵). A felületre érkező szénhidrogén áram sokkal nagyobb, mint a diffúzió sebessége a fémrészecskén át. A 3. lépésben az újabb és újabb, felületre érkező és ott elbomló szénhidrogén-molekulákból a fémbe oldódott szén a felület közelében feldúsul, és egy réteget képez a fémrészecske felületén. Ez a felületen diffundál a szénszál irányába annak külső grafitos falát alkotva. A 4. lépés az aktív részecske beborítása szénréteggel, ezáltal annak deaktivációja, ami természetesen maga után vonja a képződött szénszál növekedésének végét.

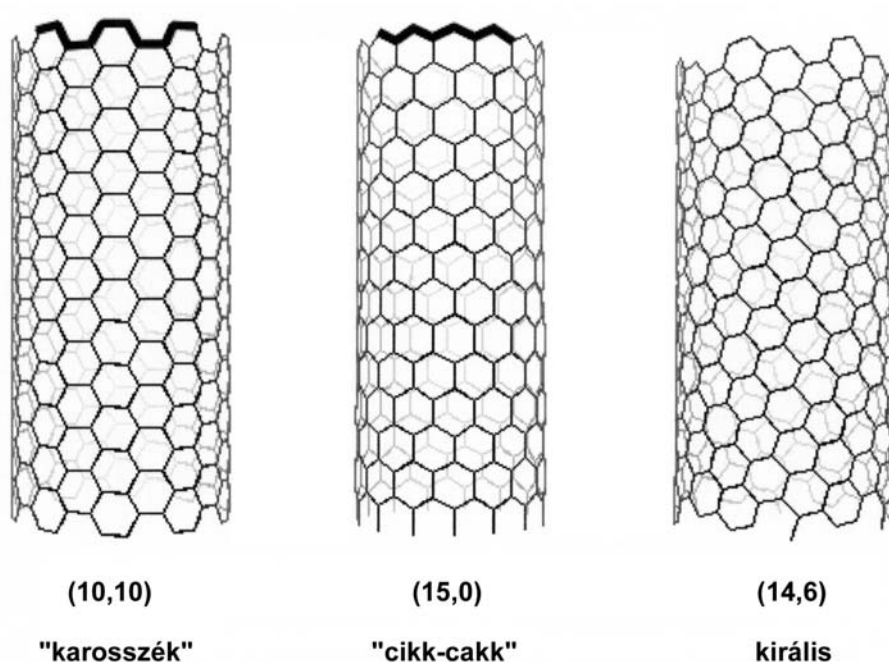
A heterogén katalízis területéről jól ismert, hogy a reakciót döntően befolyásolja a hordozó és a fémrészecske kölcsönhatása. A kölcsönhatás erősségétől függően Baker két lehetséges utat ír le a növekedésre¹⁶. Erős kölcsönhatás esetén a szénszál a fémrészecskéből kiemelkedve növekszik, míg gyenge kölcsönhatás esetén a szénszál maga előtt tolva a fémrészecskét távolodik a hordozó felületétől.

Bár széntartalmú gázok termikus, vagy katalitikus bontásával is megoldható lenne, a szénszálak ipari mértékben történő előállítására mégis inkább különböző polimerek pirolitikus bontásával történik. Felhasználási területük rendkívül szerteágazó; kiváló mechanikai tulajdonságaik mellett adszorpciós¹⁷ és elektromos tulajdonságaikat¹⁸ is kihasználják, valamint katalizátor hordozóként is remekül felhasználhatók¹⁹.

2.2. A szén nanocsövek szerkezete

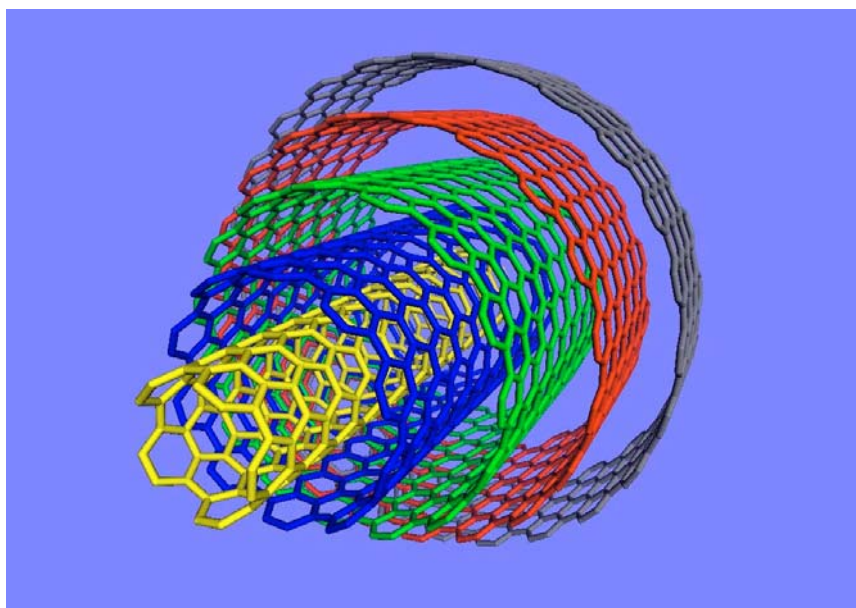
A szén nanocsöveknek két alapvető csoportja van: egyfalú és többfalú nanocsövek. Előbbi esetben a nanocső egy tökéletes hengerré tekert, egyetlen atom vastagságú grafitréteg, míg az utóbbiak koncentrikusan egymásban elhelyezkedő egyfalú csövekből épülnek fel, úgy, hogy a hengerek egymástól 0,34 nm távolságban vannak. Az egymásba épülő csövek száma 2-től több tízig, vagy akár 100-ig is változhat.

Egy grafitsík csővé tekerését többféleképpen valósíthatjuk meg, ebből következik, hogy az egyfalú szén nanocsövek tulajdonságai is sokfélék lehetnek. Az egyfalú nanocsövek szerkezetük szempontjából három fő csoportra oszthatók. A "cikk-cakk" csövekben a hatszögek úgy helyezkednek el, hogy éleik cikk-cakk vonalat mutatnak. A karosszék csöveknél ugyanez a vonal karosszékformát ír le. A tekeredett csöveknél a hatszögek nem párhuzamosak és nem is merőlegesek a cső tengelyére, hanem azzal különböző szögeket zárnak be. Ezeket a szerkezeteket mutatja az 1. ábra. A nanocsövek változatosságát a feltekeredés többféle lehetősége biztosítja. Az egyfalú szén nanocsövek átmérője tág határok között változhat. A legkisebb átmérő, amit kísérletileg sikerült szintetizálni, $0,4\text{ nm}^{20}$.



1. ábra. Egyfalú szén nanocsövek fajtái

A többfalú nanocsöveket úgy képzelhetjük el, mint egymásban koncentrikusan elhelyezkedő egyfalú nanocsövek. A többfalú nanocsövek szerkezete az előbbi modellt tekintve szintén változatos lehet. A néhánytól több száz héjból állókig változhat a nanocsövek falainak a száma, ennek megfelelően az átmérőjük is sokkal nagyobb, mint az egyfalúaké. Az egyes héjak közötti távolság a sík grafitrétegek egymáshoz mért távolságával egyező nagyságú. A 2. ábrán látható a többfalú szén nanocsövek egy modellje. A modellen jelöltük azokat a mozgásformákat, amelyek a többfalú nanocsövekre jellemző.



2. ábra. Többfalú szén nanocső modellje

Ami a szén nanocsövek szerkezetét illeti, elmondható, hogy képződésükkor általában mindkét végükön zártak. A lezárást egy, illetve több félfullerén jellegű kupak biztosítja az egyfalú, illetve a többfalú csöveknél. A félfullerén kupak szerkezetéből következik, hogy a csövek ezen a helyen viszonylag könnyen megbonthatók, azaz a csövek végei felnyithatók. Az egyfalú szén nanocsövek palástjához kémiaiilag bármit kapcsolva hibahely képződik, gondolunk csak a tökéletes sp^2 szerkezet megbontására. Többfalú nanocsöveknél a külső héjhoz kapcsolódik a reaktáns által felvitt funkciós csoport.

2.3. Szén nanocsövek előállítása

Jobban megismerve a szén nanocsövek kiváló tulajdonságait felmerült az igény szén nanocsövek ipari léptékű termelésére. Bár vannak ígéretes próbálkozások, ez az igény mindmáig nem teljesült, mivel az eddig ismert előállítási módszerek energia-beviteli szempontból elég drágák, így csak laboratóriumi léptékekben lehet ezeket az anyagokat előállítani. S mivel a szén nanocsövek a természetben nem találhatók meg, sok munka áll még a kutatók és mérnökök előtt.

Jelen pillanatban úgy tűnik, hogy az egyetlen ígéretes előállítási módszer, melyet ipari léptékűre lehet fejleszteni, a katalitikus szintézis, mellyel viszonylag nagy mennyiségben lehet olcsón előállítani többfalú nanocsövet. A következőkben az eddig ismert előállítási módszereket mutatjuk be előrevéve a legelterjedtebb laboratóriumi eljárásokat.

2.3.1. Szén nanocsövek előállítása elektromos ívkisülésben

A szén nanocsövek felfedezésének első éveiben ez volt a legelterjedtebb előállítási módszer, melyet fullerének előállítására ma is használnak. A rendkívül magas hőmérséklet (3500–4000 K), melyet az ívkisülés biztosít, garantálja a szén grafitos struktúrájának kialakulását. Az ívkisülést az ún. „Krätschmer”-reaktorban inert atmoszférában (He, Ar) végzik, mely folyamán két grafitелеktródot folyamatosan egymáshoz közelítve ívkisülést produkálnak²¹. A reakció folyamán az anód tömege folyamatosan csökken és ezzel arányosan képződnek a szén nanocsövek a katódon.

Ezen előállítást kétféle anóddal is használják, az első esetben nagy tisztaságú grafit anóddal, míg a másik esetben különböző fémek illetve fémkeverékeket helyeznek az anód belsejébe.

Az első esetben túlnyomórészt többfalú nanocsövet és szén nanorészecskéket nyerhetünk²², míg a másik esetben fémrészecskékkel töltött többfalú nanocsövet, fémmel töltött, illetve üres nanorészecskéket, valamint fémtől mentes egyfalú nanocső kötegeket és fulleréneket találhatunk^{23,24}.

Ez utóbbi esetben a leggyakrabban használt fémek illetve fémkeverékek a következők: Co, Co/Ni, Co/Y, Co/Fe, Ni, Ni/Y, Ni/Lu, Ni/B, Fe, Cu, Mn, Li, B, Si, Cr, Zn, Pd, Ag, W, Pt, Y, Lu.

2.3.2. Szén nanocsövek előállítása lézeres elpárologtatással

Ezt az eredetileg leginkább a fullerének előállítására használt módszert²⁵ sikeresen ültették át a szén nanocsövek előállítására. Az eljárást módosítva lehetőség nyílt egy- és többfalú nanocsövek szintézisére is.

Az inert atmoszférával töltött reaktorban 1473 K-en grafitömböt párologtatnak el lézersugár segítségével. A lézer magas hőmérsékletű szénplazmát hoz létre, amelyet az áramló inert gáz „kimos” a magas hőmérsékletű zónából és a termék a reaktor végén lévő, vízűtéses részen rakódik le. Az eljárás hatékonyságát javítani lehet egy második lézerimpulzus segítségével mely homogénebb plazmát hoz létre, úgy hogy a nagyobb részecskéket újra elpárologtatja²⁶. A képződő nanocsöveket az elektromos ívkisülési módszerhez hasonlóan lehet változtatni amennyiben fémmel töltött grafitömböt használunk. Tiszta grafitot használva tökéletesen grafitizált többfalú nanocsöveket kapunk, ám ha kis

mennyiségű átmeneti fémeket keverünk a tömbbe egyfalú nanocsöveket nyerhetünk²⁷. Fémkeverékek használata során a képződő nanocsövek minőségét és mennyiségét és befolyásolni lehet, s mivel minden esetben a fémkeverékek használata hatékonyabbnak bizonyult okunk van feltételezni, hogy a nanocsövek képződési mechanizmusában nagy szerep jut az esetleges fém ötvözetfázisok tulajdonságainak.

Mind az elektromos kisüléssel, mind a lézeres elpárologtatással a legnagyobb hátrányai a magas energiabevitel, e nyomán a magas költségigény, valamint az a módszerekkel nyerhető szén nanocső kis mennyisége. Azonban nem letagadható nagy előnyük miszerint ha tökéletesen grafitizált, egyenes, közel egyforma nagyságú és falvastagságú nanocsöveket szeretnénk kapni, akkor ezen módszerek egyikét kell alkalmaznunk.

2.3.3. Szén nanocsövek előállítása szénhidrogének katalitikus bontásával

A szénszálak gyártásánál sikeresen alkalmazott szénvegyületek fémrészecskéken történő katalitikus bontása (CVD: „Chemical Vapour Deposition” – CCVD: „Catalytic Chemical Vapour Deposition”) szén nanocsövek előállításához is sikeresen optimalizálható.

Az első sikeres CVD alapú nanocső szintéziseket Yacaman²⁸ és Ivanov²⁹ végezte, melyet több sikeres új vagy módosított eljárás követett.

A szénhidrogének katalitikus bontásán alapuló eljárás során jóval alacsonyabb hőmérsékleten, gazdaságosabban állíthatók elő egy- és többfalú szén nanocsövek.

A legjobban kutatott téma a többfalú szén nanocsövek előállítása terén a szénhidrogének katalitikus bontásával történő szintézis. A módszer előnye gazdaságosságában, sokoldalúságában, valamint a reakció paraméterek változtathatóságában keresendő. A reakciókörülmények optimalizálásával lehetőség nyílik a termékek fizikai tulajdonságainak szabályozására, megfelelő paraméterek mellett a nanocsövek hossza, elhelyezkedése, geometriája befolyásolható.

A technikák többségénél gázhalmazállapotú szénforrást alkalmaznak inert gázzal (N₂, Ar) keverve. A katalizátort a hőmérsékletnek és a redukív körülményeknek ellenálló kvarc vagy kerámiacsónakba rakják, amely egy magas hőmérsékletű kályhában elhelyezett reaktorba kerül. A reakcióidő általában 30–60 perc körül mozog, 873–1173 K-en.

Ez az egyszerűnek tűnő módszer azonban korántsem egyszerű: rengeteg paraméter befolyásolja a reakció végtermékét: a fém és a hordozó minősége, a gázáram, a szénforrás, a hőmérséklet, a reakcióidő. Az egyes paraméterek változtatásával változnak a szén

nanocsövek minőségi és mennyiségi tulajdonságai. A minőségi változások alatt értjük a szén nanocsövek hosszát, külső és belső átmérőjét, a falvastagságot, a csövek csavarodottságát, stb.

A helyzetet bonyolítja, hogy minden paraméter függ a másiktól, a magas hőmérséklet kedvez a grafítizációnak, azonban bizonyos hőmérséklet felett a szénforrás homogén bomlása kerül előtérbe. Az sem elhanyagolandó tény, hogy különböző fémek és hordozók más-más hőmérsékleten fejtik ki optimális hatásukat. A reakcióidő vizsgálatánál kiderült, hogy már 1 perc múltán is találhatók nanocsövek a katalizátor felületén³⁰, melyek az idő elteltével növekednek és szaporodnak. A kritikus 1 órás időtartam után növekszik az amorf szén mennyisége a katalitikusan aktív helyek fáradása következtében.

A katalitikus nanocső növesztési módszer, variálhatósága és a paraméterek kontrolláló szerepe folytán rendkívüli előnyöket rejt magában. Számos kutatási eredmény bebizonyította, hogy a hordozónak nagy szerepe van a szénhidrogének bontási reakciójában. Fontos megemlíteni, hogy a katalizátorhordozónak jelentős hatása van a rajta növesztett szén nanocsövek minőségére, morfológiájára^{31,32}. A hordozó felületi morfológiájától és kémiai jellegétől függően pozitív vagy negatív módon kölcsönhatásba léphet az alkalmazott katalizátorral, és befolyásolhatja a szén nanocsövek növekedését³³.

Ugyanazon fémrészecskék más-más hordozón különböző aktivitást és szelektivitást mutattak³⁴. A fém és a hordozó között kialakuló kölcsönhatás a katalizátorrészesce aktivitásának fontos tényezője, ami jól ismert a szénszálak képződésénél³⁵. Sok olyan hordozó bizonyult aktívnek melyek jelentős pórustérfogattal rendelkeznek, mint például egyes szilikagélek és zeolitok. Mivel a keletkezett szén nanocsövek belső átmérője néhány nanométer, ami jóval nagyobb, mint a katalizátorhordozó pórusátmérője, levonható a következtetés, hogy e pórusos hordozóknak csak a külső felülete alkalmas nanocső növesztésre³⁶. Természetesen a katalizátor készítése folyamán a pórusokba is kerül fémrészecske, de ez a reakció során csak amorf szenet eredményez, míg alumínium-oxid hordozó esetén az amorf szénképződés elhanyagolható.

A hordozóra felvitt fémek szelektivitása nagymértékben függ a fém redukáltságától; amennyiben a reakciókörülmények erősen redukтивak (pl. acetilént használva szénforrásként) az előzetes redukció káros is lehet³⁷. Ezt a feltételezést alátámasztják irodalmi adatok is, például CO-ot használva szénforrásként jelentősen megnőtt a termék grafitossága³⁸. Mivel a reaktánsként használt szénforrások is alkalmasak aktív centrumok *in situ* kialakítására, mely egy köztes állapotot képvisel a fém oxidja és karbidja között, cáfolatot nyert az a feltételezés, hogy a karbidok speciális tulajdonságokkal rendelkeznek a reakció során³⁹.

Egy másik meglepő tulajdonság az egyes átmeneti fémek viselkedése szénhidrogének bontásában. Egyes fémek egyfémes katalizátorként használva mind aktivitásukban, mind szelektivitásukban közepes eredményt produkáltak⁴⁰ (pl. Fe, Co). Meglepő módon azonban azok a fémek, melyek már bizonyítottak az ívkisülési technikában⁴¹ (pl. Ni) csekély aktivitást mutatnak.

Egy másik érdekes tulajdonság a kétfémes katalizátorok viselkedése a szénhidrogének bontásában. Egyes fémek keverékei kiugróan magas szelektivitást és aktivitást mutatnak a reakció folyamán, mely jelentősen meghaladja az egyfémes minták járulékaiból összeadódó együttes aktivitást⁴². A legjelentősebb kétfémes katalizátorok közül meg kell említeni a Co és Fe keverékét, valamint a Ni és V kétfémes katalizátort, melyek érdekes módon más-más hordozón fejtik ki az aktivitásukat a leghatékonyabban.

A fémkatalizátorok viselkedésének változatosságára talán a legjobb példa a spirális nanocsövek katalitikus szintézise, melyhez Co fémkatalizátort használunk pórusos szilícium dioxid hordozón. A katalizátor e különleges tulajdonságának rejtélye, azaz hogy spirális nanocsövek képződnek rajta, az előállításában rejlik. Ioncsérés lecsapást alkalmazva, semleges pH esetében az oldhatóság elég nagy ahhoz, hogy szimmetrikus katalizátorszemcséket kapjunk. Ez esetben a fémszemcsék aktivitása közel azonos, így egyenes és nagyjából egyforma nanocsöveket kapunk a CVD folyamán. Növekvő pH mellett azonban egyre nagyobb az esély arra, hogy az oldatból kicsapódnak a Co(OH)_2 részecskék, melyek már szilárd alakban kerülnek a hordozó felületére, s melyek már korántsem szimmetrikusak. Ilyenkor a katalizátorrészecske széle mentén az aktivitás változik, így eltérő sebességgel bontja az acetilént, spirális nanocsöveket eredményezve⁴³.

A katalizátor minősége lényeges paraméter a nanocső szintézisben, mely döntően befolyásolja nemcsak a szén nanocsövek tisztaságát, minőségét és átmérőjét, hanem azok sűrűségére, morfológiájára és irányítottságára is hatással van. A katalizátort különböző módszerekkel juttathatjuk a hordozó felületére, például impregnálással, porlasztással, vagy mechanikai átvitelrel. Az alkalmazott módszertől függően a katalizátor kémiai összetétele és szemcsemérete változhat, ami befolyásolja a szén nanocsövek minőségét és orientációját^{44,45}.

A reakcióhőmérséklet és a reakcióidő szintén nem elhanyagolható tényezők ebben a sokváltozós rendszerben. Az optimális reakcióhőmérséklet természetesen változik az alkalmazott szénforrás minőségével. Általános tapasztalat például acetilén esetén, hogy a reakció sebessége 973 K alatt egyik katalizátor jelenlétében sem kielégítő, 1023 K felett pedig ugrásszerűen megnő a szénhidrogén homogén bomlásából származó amorf szén mennyisége⁴³. Ez egyrészt amiatt van, mert a grafitos struktúra kialakulásához kedvező a

minél magasabb hőmérséklet, másrészt a hőmérséklet emelésének gátat szab az acetilén homogén bomlása, amely emelkedő hőmérséklettel egyre inkább előtérbe kerül.

A reakcióidő növelésével megállapítható, hogy a szén nanocsövek hossza növekszik. Néhány órás reakció elteltével a katalizátorszemcsék aktivitása és hozzáférhetősége csökkenhet, így mellékreakciók játszódhatnak le, előtérbe kerülhet az acetilén amorf szenet eredményező homogén bomlása, egyrészt a katalizátor öregedése folytán, másrészt amiatt, hogy a keletkezett szén nanocsövek nagy felülete a falhatás következtében kedvez az ilyen irányú reakcióknak.

A többfalú nanocsövek sikeres CVD eredményeit alapul véve sokan gondolták, hogy ugyanilyen áttörő sikert fognak produkálni az egyfalú szén nanocsövek katalitikus szintézisének is. Sokáig azonban nem sikerült ilyen módon egyfalú nanocsöveket előállítani. 1996-ban Dai és munkatársai⁴⁶ és Fonseca és munkatársai mutatták meg⁴⁷, hogy lehetséges úgy módosítani a CVD eljárást, hogy az kis mennyiségben ugyan, de egyfalú nanocsöveket eredményezzen.

A viszonylag magas hőmérsékleten (1073–1473 K) Fe, Mo, Co és Ni katalizátorokat próbálták ki Si és Al alapú oxidhordozókon, melyet sikeresen alkalmaztak átmeneti fémoxid hordozókon is⁴⁸. Míg a többfalú nanocsövek esetén a CVD alapanyaga acetilén, etilén, esetleg benzol, azaz nagy széntartalmú és közepes, vagy kis hidrogéntartalmú szénhidrogének, addig az egyfalú nanocsöveknél a gázhalmazállapotú reaktánsok közül a metán adja a legjobb eredményt. A metán termikus stabilitása jócskán hozzájárul ehhez az eredményhez, s mivel a metán ezen a hőmérsékleten katalizátor nélkül homogén reakcióban nem bomlik, valószínűsíthető, hogy a nanocső felépítéséhez szükséges szénatomok a fémfelületen keletkeznek. A nanocsövek növekedési ideje ilyen hőmérsékleten drasztikusan lecsökken a többfalú nanocsövekéhez képest, az átlagos 1–2 órától 10–20 percre. Ez a tulajdonság, valamint az, hogy a metán használatkor amorf szén nem képződik, vagy csak kevés, rendkívül gazdaságossá teszi az előállítást.

Más kutatócsoportok csupán fémoxidokat, illetve ezek keverékeit használták egyfalú szén nanocsövek előállítására sikeresen. Ebben az esetben a kutatók a katalitikus aktivitást a kialakuló Mg- és Al-tartalmú spinell vékonyrétegnek tulajdonították, amely a magas hőmérsékletű reakció során alakul ki az igen redukzív H_2/CH_4 atmoszférában⁴⁹.

Egy továbbfejlesztett módszer egyfalú szén nanocsövek előállítására⁵⁰, melyet Colomer és munkatársai közlésében jelent meg, etilén bontásával fémhordozós katalizátoron történik. Itt a hordozó szerepe a fém diszpergálásában játszik szerepet, az ultrahangos kezelés segítségével a fém hatékony eloszlatását biztosítják a hordozó felületén. 1353 K-en 1 órás

reakcióidő elteltével a hordozó felületén a fém minőségétől függően egyedi, vagy köteges egyfalú nanocsövek képződtek. Colomer és munkatársainak eredményei szerint módosítani kell azt a korábbi álláspontot, amely szerint a hordozónak nincs hatása a nanocsövek növekedésére⁵¹. Bár a hordozónak nagy szerepe van a fémek diszpergálásában, és befolyásolhatja a szénforrás krakkolási mechanizmusát, de a nanocső képződésben mégiscsak a fémek játsszák a döntő fontosságú szerepet, a hordozó valószínűleg promotorként működhet a katalízis során.

2.4. Szén nanocsövek tisztítása

A szén nanocsövek tisztítása egy rendkívül fontos lépés gyakorlati alkalmazhatóságuk terén. A szintézis során sok olyan anyag marad a termékben, mely kedvezőtlenül befolyásolná felhasználhatóságukat. A „melléktermékek” általánosan három csoportra oszthatók; (i) a katalizátor (melyet megtalálunk úgy a lézeres elpárologtatás termékében, mint a katalitikusan előállított minta esetében), (ii) az amorf szén (mely mellett más szénformák is fellelhetők, pl. szénszálak, grafitos részecskék, szén nanostruktúrák) mely ugyancsak minden szintézis módszernél keletkezik kisebb vagy nagyobb mennyiségekben, valamint (iii) a katalitikus szintéziseknél a hordozó.

Bizonyos tisztítási eljárások komplex módon, egy lépésben próbálják meg e nemkívánatos anyagok eltávolítását, mások első lépésben a katalizátort és a hordozót, majd a második lépésben a nem nanocső jellegű szenet eliminálják.

2.5. Szén nanocsövek mechanikai tulajdonsága

Néhány szóban foglaljuk össze a szén nanocsövek mechanikai tulajdonságait a teljesség igénye nélkül.

A nanocsövek különleges tulajdonságait a méretük, a szerkezetük és a felépítésük együttesen határozza meg. A nanocsövek alapeleme a C–C kötés, amely a természetben ismert kovalens kötések egyik legerősebbike. Ez ugyanaz a kötés, mint ami a grafitban köti össze az azonos síkban lévő szénatomokat. A nanocsövek hossz tengelye mentén az atomok szabályos elrendeződésben helyezkednek el, hasonlóan egy hengerré tekert, egy atomi réteg vastag grafit síkhoz, s ez a nagyon szigorú topológia biztosítja, hogy a nanocsövek tengelyirányban mutatott tulajdonságai a grafit síkbeli tulajdonságaihoz hasonlíthatnak. Ilyen tulajdonságok a jó vezetőképesség, mechanikai szilárdság, vagy a kémiai ellenálló képesség,

inertség. Különleges tulajdonságaik, amelyek nem hasonlítanak a grafitéira, méretükből és szerkezetükből erednek. Ilyenek elektromos sajátságaik, amelyeket pl. a cső átmérője és helicitása határoz meg, vagy hajlékonyságuk, ami a csőjellegből következik. Méretük folytán nagy a felületük, ami mechanikai és kémiai alkalmazásoknál teszi az anyagot értékesé. A többfalú nanocsövek BET felülete néhány száz négyzetméter grammonként, ami jóval nagyobb a grafit fajlagos felületénél, viszont jóval kisebb, mint az amorf aktív szén felülete. Az egyfalú nanocsövek fajlagos felülete egy nagyságrenddel nagyobb, mint a többfalúaké. A szén nanocsövek igen könnyű anyagok. Az egyfalúak sűrűsége néhány tized g/cm^3 , míg a többfalúaké ennek kétszerese, háromszorosa is lehet. Sűrűségüket, mint a többi jellemző fizikai paramétert, az előállítás módszere és a tisztítás foka jelentősen befolyásolja.

2.6. Szén nanocsövek módosítása

A szén nanocsövek néhány felhasználási területén célravezetőnek tűnik, hogy közelítőleg egységes hosszú csöveket legyenek jelen. Ennek gyakorlati megoldása, amelyet több kutatócsoport is alkalmaz, a golyósmalomban történő őrlés⁵². A nanocsövek golyósmalomban történő aprítása leggyakrabban rozsdamentes acéldobban, rozsdamentes acélgolyócskákkal történik, ahol a csövek aprítása a malom vibrációs mozgása következtében mozgó golyók ütközései révén következik be.

Ha a nanocsövek törésével egy időben különböző kémiai csoportokat is létre akarunk hozni a törés során kialakult szabad végeken, akkor célszerű a speciálisan e célra átalakított golyósmalom dobát használni. Ezek a dobok fel vannak szerelve egy bemeneti és egy kimeneti nyílással is, lehetővé téve ezáltal, hogy a mechanikai aprítás bármilyen gázban végbevihető legyen. Ha a törés Cl_2 , NH_3 , CO , COCl_2 vagy CH_3SH gázban történik, értelemszerűen $-\text{Cl}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{CO}$, $-\text{COCl}$ vagy $-\text{SCH}_3$ csoportok jönnek létre a csövek felületén⁵³. Ezek a csoportok XPS és IR spektroszkópiával kimutathatók.

3. Célkitűzés

A szén nanocsövek '90-es évek elején történt felfedezése óta egyre több kutatócsoport foglalkozik ezen szénmódosulatok lehetséges előállítási technikáival és alkalmazási lehetőségeivel. Az elmúlt évtized közepétől fokozatosan az utóbbira tevődik át a hangsúly, mivel a szintézisükben alkalmazott igen változatos módszerek egyre kidolgozottabbakká váltak az évek során. Igaz ez annak ellenére is, hogy még nem ismerünk igazi ipari léptékű technológiát a nanocső szintézisre.

Mind a mai napig nem megoldott azonban a szén nanocsövek képződésének problémája. Az irodalom tele van mechanizmus-elképzelésekkel, de ezek jó része inkább mechanisztikus közelítés, mintsem tudományos értékű, bizonyítékokkal alátámasztott mechanizmus. Ezért választottuk Ph.D. munkám témájaként a szén nanocsövek előállításának mélyebb vizsgálatát, illetve a katalizátor szerepének értelmezését.

A munka során a következő konkrét célokat tűztük ki:

- (1) Kvalitatív és kvantitatív adatokat nyerünk szén nanocsövek acetilénből kiinduló CCVD módszerrel történő szintézisének optimalizálására, melyben különböző katalizátorhordozókat hasonlítunk össze.
- (2) Tanulmányozzuk a szén nanocsövek különböző szénforrásokból történő előállításának lehetőségeit.
- (3) Ismert, hogy a szén nanocsövek szintézisében különböző fémek párosításával a katalitikus aktivitás jelentősen megnő, de ennek az oka egyelőre ismeretlen. Különböző módszerekkel vizsgáljuk a nagy aktivitású kétfémes katalizátorokat (Co-Fe és Ni-V), különös tekintettel a CCVD folyamat körülményei között történő lehetséges ötvözet-fázis kialakulására. Összehasonlítjuk a két rendszer tulajdonságait, majd az eredmények alapján képződési mechanizmust javasolunk a nanocsövek keletkezésére.
- (4) Eljárást dolgozunk ki a szén nanocsövek elektronmikroszkópos felvételeinek számítógépes kiértékelésére, amely lehetővé teszi a cső- és szálszerkezetű nanorészecskék geometriájának automatikus analízisét.

4. Kísérleti rész

4.1. Felhasznált anyagok

Katalizátor hordozók:

- Na-ZSM-5
- 13X zeolit
- $\text{Al}(\text{OH})_3$
- Al_2O_3
- MgO

Katalizátorok:

- $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \times 6 \text{ H}_2\text{O}$
- $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \times 4 \text{ H}_2\text{O}$
- $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$
- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \times 9 \text{ H}_2\text{O}$
- $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \times 4 \text{ H}_2\text{O}$
- $\text{V}[\text{CH}_3\text{COCH}=\text{C}(\text{O}-)\text{CH}_3]_4$

Szintézishez felhasznált anyagok:

- acetilén
- propán-bután (kereskedelmi forgalomban kapható)
- olefin elegy (n-bután 3,29 % ; izo-bután 5,52 %; 1-butén 27,18 %; 2-butén 8,25 %; butadién 55,75 %)
- polietilén
- hulladék polietilén tereftalát (műanyag kristályvizes palack)
- hulladék polisztirol (műanyag kávéspohár)

Egyéb felhasznált anyagok:

- NaOH
- HCl
- Etanol

4.2. Katalizátor előállítása

A nanocsövek szintéziséhez szükséges katalizátorokat impregnálás segítségével állítottuk elő (kicsit zavaró lehet, hogy a katalizátor szót kétféle értelemben is használjuk – ez sajnos az egész terület sajátossága. Katalizátornak hívjuk a reakcióban konkrétan résztvevő fém-jellegű centrumot, illetve azt az anyagot is, amely a hordozóból és az aktív ágensből áll. Ahol ez értelemszavaró lehet, külön ki fogunk térni rá, miről is beszélünk pontosan.).

Egyfémű katalizátor előállítása:

Az eljárás során az adott fémsót 50 ml etanolban feloldottuk, majd 10 g hordozó hozzáadása után 5 perc szonikáltatás következett. A fémtartalom a hordozó tömegéhez viszonyítva 5 t% volt. $\text{Al}(\text{OH})_3$ hordozó esetén előre kiszámoltuk a szintézis során fellépő víz távozását, így Al_2O_3 -ra számoltuk a szükséges fémsó, illetve hordozó mennyiségét.

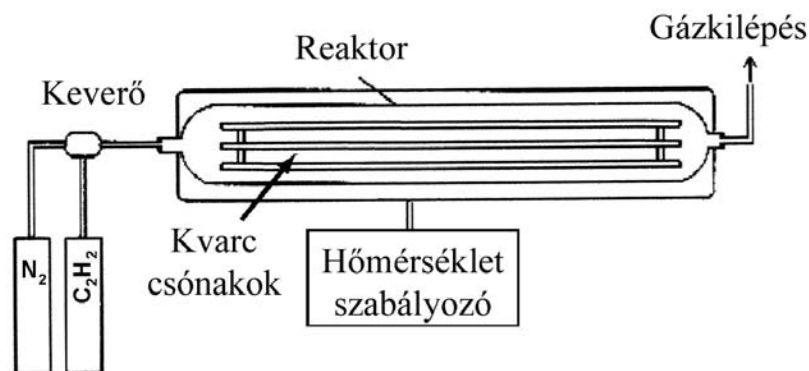
Az így nyert oldatot automata bepárló segítségével 353 K-en pároltuk be, majd 12 órára 400 K hőmérsékletű szárítószekrénybe helyeztük. A kiszáritott katalizátormintát dörzsmozsárban finom porrá őröltük.

Kétfémű katalizátor előállítása:

Az eljárás megegyezik a fent már leírttal, annyi különbséggel, hogy itt a két fém sóját szonikáltattuk 50 ml etanolban 5 percig, majd 10 g hordozó hozzáadása után következett az újabb 5 perc szonikáltatás. A fémtartalom a hordozó függvényében 2,5-2,5 t% volt. Itt is figyelembe vettük az Al_2O_3 hordozó esetén a szintézis során fellépő víztávozást. A többi hordozó esetén 13X zeolitnál illetve a Na-ZSM-5-nél ez elhanyagolható (kiégetett mintáról van szó természetesen).

4.3. Szén nanocső szintézis

A nanocsöveket acetilén magas hőmérsékleten végzett katalitikus bontásával állítottuk elő (CCVD). Ez a technika a tanszék korábbi munkáiból is jól ismert². A reakciót vízszintes csökemencébe helyeztük, kvarcból készült reaktorban hajtottuk végre. A rendszer leegyszerűsített vázlatát a 3. ábra mutatja.



3. ábra. A rendszer leegyszerűsített vázlata

A $\text{Fe,Co/Al}_2\text{O}_3$ -katalizátor 3 grammját vékony rétegben rászórtuk a kvarc csónakra, melyet ezután behelyeztünk a vízszintes, állóágyas kvarc reaktorba (hossza: 100 cm, átmérője: 6,5 cm). Annak érdekében, hogy levegőmentesítsük a rendszert, első lépésként 15 percen keresztül nitrogént áramoltattunk át a reaktoron $300 \text{ cm}^3/\text{min}$ áramlási sebességgel. Miután ez megtörtént, lassan betöltük a reaktort az előzetesen már 973 K -re felfűtött kemencébe, majd $30 \text{ cm}^3/\text{min}$ áramlási sebességgel átáramoltattuk a reaktoron a szénforrásként alkalmazott acetilént. A 60 perces reakcióidő eltelte után elzártuk az acetilénáramot és kihúztuk a kvarc reaktort a kemencéből. A végterméket még további 10 percen át hűtöttük nitrogénáramban. A reakció hatásfokát, amely a képződött széntermék százalékos arányát mutatja a felhasznált katalizátoréhoz képest, az alábbi egyenlet alapján számítottuk ki:

$$(M_{\text{keletkezett termék}} - M_{\text{vakpróba}}) / M_{\text{keletkezett termék}} \cdot 100 = \text{szénhozam (\%)},$$

ahol $M_{\text{keletkezett termék}}$ a keletkezett termék tömege a reakció után, $M_{\text{vakpróba}}$ a vakpróba után visszamaradt katalizátor tömege.

Fontos megjegyezni, hogy a szénhozam ilyen módon történő kiszámítása különbözik az általánosan használt formuláktól, és előfordulhat, hogy a keletkezett szénhozam meghaladja a 100 %-ot.

4.4. Vizsgálati módszerek

4.4.1. Röntgendiffraktometria

A katalizátoraink szerkezeti vizsgálatára alkalmazott módszerünk a röntgen diffraktometria volt. A diffraktogramokat számítógéppel összekapcsolt DRON2 típusú, orosz gyártmányú készülékkel vettük fel többnyire a $2\Theta = 1-10^\circ$, egyes tágitott minták esetén $2\Theta = 0,6-10^\circ$ tartományban. Az alkalmazott hullámhossz $\lambda = 0,15418$ nm (Cu K_α) volt, a diffraktogramokat a Bragg egyenlet alapján értékeltük. A számításoknál a reflexiók súlyvonalának helyzetét vettük figyelembe.

4.4.2. Termogravimetriás analízis

Anyagaink termikus vizsgálatához magyar gyártmányú MOM Derivatograph Q típusú, számítógépes adatfeldolgozó rendszerrel kiegészített készüléket használtunk. A levegőn szárított, 100 mg tömegű mintákat kerámia tégelyben helyeztük a műszer egyik karjára. A derivatogramokat 300–1273 K hőmérséklettartományban, 10 K/perc fűtési sebesség mellett vettük fel levegőben, vagy inert atmoszférában.

4.4.3. Infravörös spektroszkópia

A templátmentesség, illetve a szerkezetben található hibahelyek kimutatására alkalmas infravörös mérésekhez 0,1 mg mintát homogenizáltunk 200 mg vízmentes KBr mátrixban, majd a keverékből kis mechanikai nyomás ($\sim 0,5$ N/cm²) alkalmazásával pasztillákat készítettünk. A spektrumokat 400–4000 cm⁻¹ tartományban Mattson Genesis 1 típusú készülék segítségével vettük fel, háttérként 200 mg tiszta KBr-ből készített pasztillát használtunk.

4.4.4. Fajlagos felület és pórusméret-eloszlás meghatározása

A templátmentesített anyagok fajlagos felületét és jellemző pórusméretét volumetrikus adszorpciós berendezés segítségével határoztuk meg. Az oxigénes égetéssel készült minták előkezelése 723 K-en, az ózonnal kezeltéké 473 K-en 1 órán keresztül

vákuumban történt. A holttér meghatározásához héliumot használtunk. A nitrogénadszorpciós-deszorpciós méréseket a cseppfolyós nitrogén hőmérsékletén (77 K) végeztük.

Az izoterma pontjainak meghatározása a Kelvin egyenlet segítségével, a fajlagos felület kiszámítása (az adszorpciós izoterma 0,1–0,3 relatív nyomás tartományát figyelembe véve) a BET módszer szerint történt⁵⁴. A pórusméret-eloszlás meghatározását a deszorpciós ág alapján a mezopórusos rendszerek jellemzésére alkalmas Barrett-Joyner-Halenda összefüggés segítségével végeztük⁵⁵.

4.4.5. Transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM)

A reakció utáni katalizátorral vagy a tisztított minták esetén katalizátor nélküli nanocső mintákat transzmissziós elektronmikroszkóppal vizsgáltuk. Az általunk használt Philips CM10 típusú, 100 kV üzemmódban nyert felvételeket, melyet egy digitális kamerával rögzítettünk, a „Soft Imaging Viewer” képfeldolgozó szoftverrel értékeltük.

A mintákat a Cu-Rh rostélyra vittük fel ragasztós technikával. Az objektivitás céljából mintánként minimum 3-4 kockát választottunk, s minden kockáról legalább 4-5 felvételt készítettünk. A ragasztós technika egyik hátránya, hogy nem mindig készíthető a mintára igazán jellemző kép a katalizátor és a hordozó „árnyékolása” miatt. A teljes hozamot megítélő fényképek egy kétszeres tisztításon túlesett, etanolban ultrahangos kezelésnek alávetett, szén membránnal borított rostélyra felvitt minták⁴². Az így nyert képek alapján az emberi szem határait figyelembe véve becsültük meg a minta nanocsőre vonatkoztatott hozamát, tisztaságát, illetve a csövek minőségét.

A transzmissziós elektronmikroszkópos felvételek eredményeit a későbbiekben képfelismerő szoftver segítségével szeretnénk meghatározni, mely kutatás alapköveit már leraktuk.

4.4.6. Optikai mikroszkóp

Optikai mikroszkóp segítségével nem igazán tudjuk vizsgálni a nanocsöveket, ám arra tökéletesen jó, hogy behatároljuk a nanocsövek keletkezésének geometriáját egy bizonyos rajzolat esetén, mint például egy mikrochipen növesztett nanocső köteg. 100- és 200-szoros nagyítás mellett végeztük a vizsgálatokat, a képeket digitális fényképezőgéppel rögzítettük.

4.4.7. Röntgenfotoelektron spektroszkópia (XPS)

A kobalt-vas és nikkell-vanádium kétfémes katalizátorok esetében röntgen fotoelektron spektroszkópiás méréseket végeztünk.

Az XPS vizsgálatokat ion-getter pumpa segítségével előállított ultra nagy vákuumban 10^{-9} mbar nyomáson végeztük. Al K α monokromatikus sugárforrást (15 kV, 15 mA) és félgömb alakú analizátort (Kratos XSAM 800) használtunk. Az ablakszélesség 40 eV-ra volt beállítva. A csatorna szélessége 30 meV, a jelgyűjtés ideje 300 ms volt csatornánként. Minden spektrumot tízszer vettünk fel. A C_(1s), O_(1s), Co_(2p), Fe_(2p), Ni_(2p) és V_(2p) elektronok kötési energiáit az Al_(2p) jelére (74,7 eV) vonatkoztatva határoztuk meg. A spektrumok kezelése a VISION szoftverrel történt.

4.4.8. Mössbauer spektroszkópia

A dolgozatban szereplő mérési eredményeket egy a KFKI-ban készült Mössbauer mérőberendezés szolgáltatta. A berendezés a következő főelemeket tartalmazza: NB-257 nagyfeszültségű tápegység, NV-261 kettős lineáris erősítő, NK-226 kettős differenciális diszkriminátor, NZ-640 mozgatóvezérlő és egy NP-255-D elektromechanikus mozgató. A felsorolt elemek megfelelő tápfeszültséget adó CAMAC keretben találhatóak. A jeleket ND-220 szcintillációs detektor érzékeli és egy 4 K kapacitású ferritmemóriás ICA-70 sokcsatornás analizátor gyűjti össze. A sugárforrás egy ⁵⁷Co izotóp 270 napos felezési idővel, egy jól beágyazott fém mátrixban. A mérési adatok soros csatlakozáson keresztül egy személyi számítógépbe futnak be. A spektrumok kiértékelése a sokcsatornás analizátorban gyűjtött 512 statisztikus szórással terhelt mérési pontból álló Mössbauer spektrumra való ráillesztésével kezdődött Lorentz-görbék segítségével. Az eredmények feldolgozását a SIRIUS programmal végezték. (A dolgozatban szereplő méréseket Dr. Lázár Károly végezte a KFKI kutatólaboratóriumában.)

5. Eredmények és értékelésük

Dolgozatomban, ahogyan már említettem, a szén nanocsövek szintézisét vettük górcső alá. A produktivitás növelésére számos katalizátort és hordozót próbáltunk ki, változtatva a szénforrás (a legtöbb esetben acetilén) mennyiségét, minőségét.

Kutatásaink tárgyát nem az alkimista szemléletű „próbáljuk ki, hátha működik” elv vezérelte, hisz a modern vizsgálati eszközök segítségével arra is rájöhetünk, hogy miért működik az adott katalizátor, esetleg miért nem. Számos nagyműszeres analitikai eszköz segítségével a kiugró produktivitás okát keresve megtaláltuk azokat a tulajdonságokat, mellyel az adott katalizátor viselkedését magyarázni lehet.

5.1. Többfalú szén nanocsövek előállítása különböző katalizátorokon

A petrokémiai iparban használt katalitikus eljárások velejárója a korom, mint nemkívánatos melléktermék képződése, melyet komoly kutatásokkal próbálták csökkenteni. A szénlerakódás a katalízis szempontjából káros lehet, hisz nemcsak katalizátor-deaktiválódást eredményezhet, hanem szilárd anyag felhalmozásával a reaktor elzáródását okozhatja, illetve befolyásolhatja a hőátadási folyamatokat. Ezen kutatások során a szénlerakódásokban azonban meglepetésre számos olyan szénformát találtak, melyek felkeltették a tudósok figyelmét⁵⁶.

A szén nanocsövek felfedezése után⁵⁷ az első sikeres katalitikus szén nanocső előállítást Yacaman⁵⁸ és Ivanov⁵⁹ hozta nyilvánosságra.

A katalizátorok aktivitása nagyban függ az előállítási módszertől és a használt hordozó tulajdonságaitól (különböző pórusátmérőjű szilikagélek, különböző zeolitok, stb.). A katalitikus eljárások során a többfalú szén nanocsövek előállítására a Co-⁵⁹ a Ni-⁶⁰ és a Fe-tartalmú⁶¹ katalizátorok bizonyultak a legaktívabbnak. Más fémek (Cu, Cr, Mn) felhasználásával elhanyagolható mennyiségű szén nanocső keletkezett².

A katalizátorhordozó szerepe hasonlóan fontos lehet. Amíg a Si, Mg és Al tartalmú hordozók (szilikagél, alumínium-oxid, zeolit, stb.) jó eredményeket adtak, a különböző szénelapú katalizátorok (aktív szén, grafit) kevésbé sikeresen működtek.

5.1.1. A katalizátorok kiválasztása, előállítása és tesztelése

A többfalú szén nanocsövek acetilén katalitikus bontásával történő előállításában, négy fém (kobalt, nikkel, vas és vanádium), valamint ezek kétfémes rendszereit teszteltük, melyeket háromféle hordozóra (Na-ZSM-5, 13X zeolit és alumínium-oxid) vittünk fel.

A többfalú szén nanocsöveket acetilén magas hőmérsékleten végzett katalitikus bontásával állítottuk elő. A csőkemencébe egy 110 cm hosszú 6,5 cm átmérőjű kvarcreaktort helyeztünk, melyben egy kvarccsónakban egyenletesen szétterítettük a katalizátort. A katalizátor mennyisége 0,5 g volt minden esetben.

5.1.2. Az eredmények ismertetése

A katalitikus szintézisek során szinte minden katalizátoron keletkezett szén nanocső. Az 1. táblázatban látható a keletkezett szén mennyisége, illetve a nanocsövek minősége.

1. táblázat. Szén nanocsövek produktivitása különböző katalizátorokon

		Co		Fe		Ni		V	
Co	Al ₂ O ₃	40 %	+++	105 %	+++	15 %	+	25 %	++
	13X	25 %	++	56 %	+++	10 %	++	42 %	+++
	ZSM-5	18 %	+++	68 %	+++	11 %	++	25 %	++
Fe	Al ₂ O ₃			9 %	++	28 %	++	8 %	+
	13X			19 %	+++	42 %	++	14 %	++
	ZSM-5			10 %	+++	32 %	++	2 %	++
Ni	Al ₂ O ₃					14 %	+	54 %	++
	13X					27 %	++	34 %	++
	ZSM-5					7 %	++	100 %	+++
V	Al ₂ O ₃							9 %	+
	13X							12 %	-
	ZSM-5							1 %	+

+++ kiváló minőségű jól grafitizált nanocsövek

++ grafitos nanocsövek kevés amorf szénnel illetve kevés szénszállal

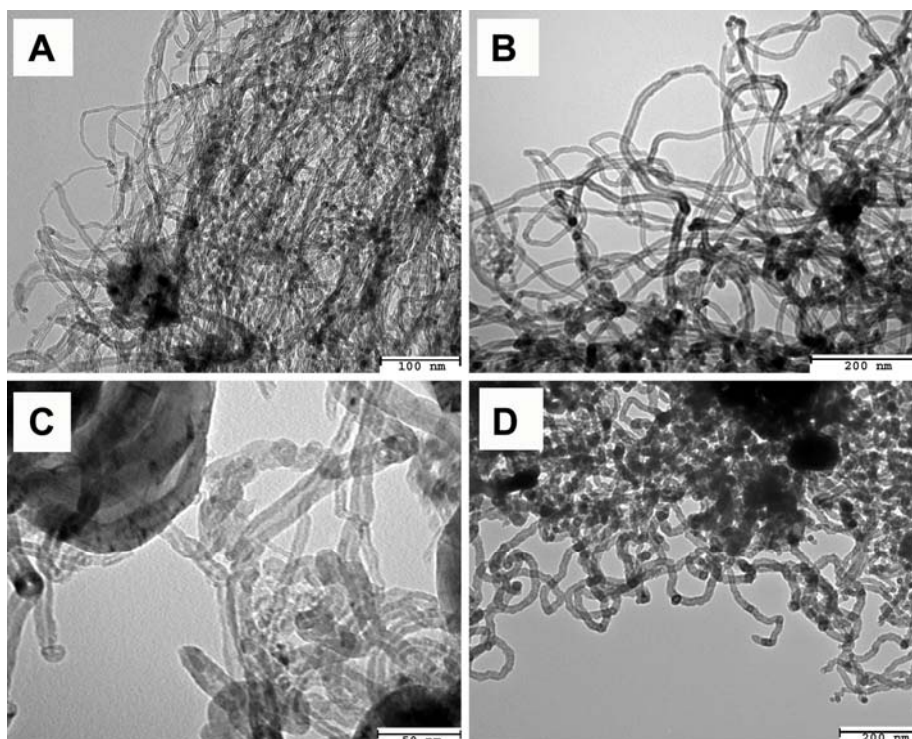
+ változatos minőségű szénformák, kevés nanocsővel

- változatos minőségű szénformák nanocső nélkül

Az egyfémű katalizátorok közül a kobalt alumínium-oxid hordozón mutatta a legnagyobb aktivitást (40 %) és hozta a legkiemelkedőbb minőséget. Hasonlóan jó szén nanocső minőséget állapítottunk meg a vas katalizátor esetében is, ám itt az aktivitás kisebb volt. A nikkel és a vanádium esetében a mennyiségi hozam jó volt, ám a minták nagyrészt amorf szenet tartalmaztak nanocsövek helyett.

A 4. ábrán láthatók a különböző alumínium-oxid hordozós egyfémű katalizátorokon keletkezett szén nanocsövek elektronmikroszkópos felvételei. Már az alacsony felbontású felvételeken is látszik, hogy a kobalt és vas alapú katalizátorokon kiemelkedő minőségű szén nanocsöveket találhatunk, míg a nikkel és vanádium alapú katalizátorokon jórészt szénszálat és amorf szenet figyelhetünk meg.

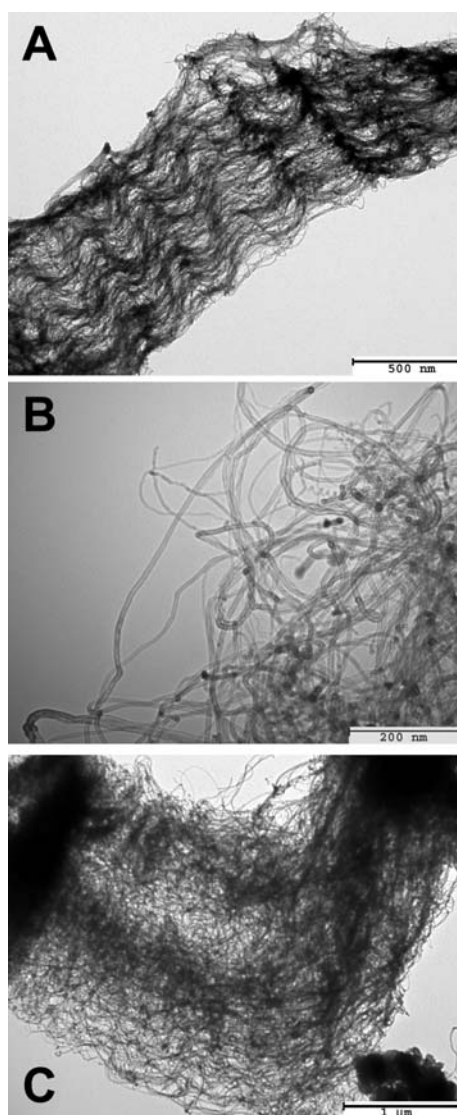
A kétfémű rendszereket tanulmányozva érdekes jelenségre bukkanhatunk. Az összes tesztreakciót figyelembe véve a Fe és Co, illetve a Ni és V párosok kiemelkedően magas katalitikus aktivitást produkáltak (5. és 6. ábra).



4. ábra. Alumínium-oxid hordozós egyfémű katalizátorok növesztett szén nanocsövek TEM felvételei: (A) Co, (B) Fe, (C) Ni és (D) V.

A Fe és a Co egyenként is jó minőségű és mennyiségű szén nanocsövet eredményezett, azonban a Fe és Co páros kétfémű rendszer esetében a szénhozam (lásd

1. táblázat) az összes vizsgált hordozón nagyobb volt, mint az egyfémű rendszerekben. TEM vizsgálatok azt is kimutatták, hogy a Co,Fe kétfémű rendszer minden hordozón jó minőségű és hozamú szén nanocsöveket eredményezett (5. ábra). Hogy a Fe és a Co kétfémű katalizátor miért produkál kiemelkedően magas hozamot a szintézis során, azt a 5.2. fejezetben ismertetjük részletesebben.

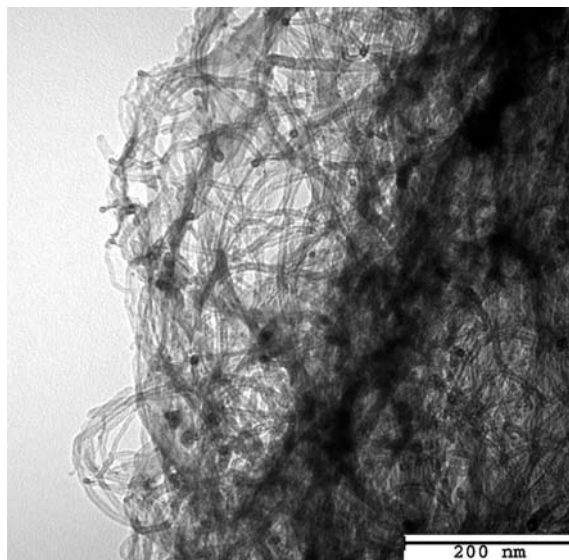


5. ábra. (A) Alumínium-oxid, (B) 13X zeolit és (C) Na-ZSM-5 zeolit hordozós Fe-Co kétfémű katalizátorokon növesztett szén nanocsövek TEM felvételei

Ami a kísérletek során meglepetést okozott az a **Ni és V kétfémű rendszere**, mely a **ZSM-5 katalizátoron a Fe,Co kétfémű rendszerhez hasonlóan magas produktivitást és minőséget adott**. Ez meglepő volt már csak azért is, mert sem a vanádium, sem a nikkel egyfémű katalizátor nem vetekedhet a kobalt és a vas egyfémű rendszerének

produktivitásával, illetve a keletkezett szén nanocsövek minőségi jellemzőivel (6. ábra). A Ni,V kétfémes rendszer érdekes viselkedésének magyarázatát a 5.3. fejezetben részletezzük.

Ami a hordozó jelentőségét illeti, szinte minden esetben más és más különbségeket lehet felfedezni a minőségben és a produktivitásban. Ennek okát a fémrészecske-hordozó kölcsönhatásaiban kell keresni, melyek kihatással vannak a katalitikusan aktív fémrészecskék viselkedésére. A fémrészecske mérete elvben meghatározhatja a keletkezendő szén nanocsövek struktúráját, de a tudományág, amely ezekkel a jelenségekkel foglalkozik bonyolult kémiai és fizikai kölcsönhatások akár százait veszi számba. A probléma tehát még nem megoldott, de a munka már elkezdődött ezen érdekes tulajdonságok kivizsgálására.



6. ábra. ZSM-5 zeolit hordozós Ni,V kétfémes katalizátoron növesztett szén nanocsövek
TEM felvétele

5.1.3. Eredmények értékelése

Az köztudott, hogy a különböző átmenetifémek más és más tulajdonságokkal bírnak a katalitikus reakciókban. A fémek mellett a hordozónak is kiemelkedő szerepe van a reakció során. Munkánk során különböző fémek egy- és kétfémes rendszerét teszteltük három különböző hordozón acetilén katalitikus bontásával.

Az eredményeket kétféle szempontból osztályoztuk: mennyiségi és minőségi adatok szerint.

Megfigyeltük, hogy az egyfémű rendszerekben a $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ adta a legmagasabb hozamot (40 %) és minőséget, míg a kétfémű rendszerekben a $\text{Co,Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizátor produkált 105 %-os hozamot és kitűnő minőséget. Meglepetésre ZSM-5 hordozón a legjobb minőséget és mennyiséget (100 %) a Ni,V kétfémű rendszer adta.

A minőségi szempontokat figyelembe véve a legtöbb esetben a 13X zeolit hordozón találtuk a legtöbb szépen grafitizált nanocsövek, de a szénhozam mutatója messze az átlag alatt volt.

A mennyiségi és minőségi szempontok figyelembevételével az egyfémű katalizátorok közül a vas és a kobalt emelkedett ki, szinte függetlenül a felhasznált hordozótól, míg a kétfémű katalizátorok között a $\text{Co,Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ és a $\text{Ni,V}/\text{ZSM-5}$ adta a legjobb eredményt.

5.2. A Co és Fe egy- és kétfémes rendszerének vizsgálata alumínium-oxid hordozón

Tanszékünkön a többfalú szén nanocsövek előállítására leggyakrabban a $\text{Co,Fe/Al}_2\text{O}_3$ katalizátort használjuk többféle ok miatt is. A legnyilvánvalóbb az, hogy az alumínium hidroxid hordozó viszonylag könnyen eltávolítható a reakció során nyert anyagból. De talán az igazi ok gazdaságosságában keresendő, mivel ezzel a katalizátorral több, mint 100 %-os szénhozamot érhetünk el (lásd 5.1. fejezet 1. táblázat), azaz 1 g katalizátoron majd 1 g szén nanocsövet nyerünk.

Számos egy és kétfémes katalizátort tesztelve arra az eredményre jutottunk, hogy esetünkben valószínűleg egy Fe-Co ötvözetfázis képződése eredményezheti a kiugró produktivitást. Tanszékünkön ezzel a problémával Dr. Siska Andrea foglalkozott, aki dolgozatában XPS eredményekre hivatkozva erősítette meg e feltételezést⁶². De mint munkájában is megemlíti, ezek az XPS eredmények csak részben bizonyítják a kialakuló ötvözetfázis jelenlétét, a teljes bizonyításhoz szükséges még egy olyan anyagvizsgálati módszer, amely meg tudja erősíteni e feltételezést. Erre a legalkalmasabbnak a Mössbauer spektroszkópia mutatkozott.

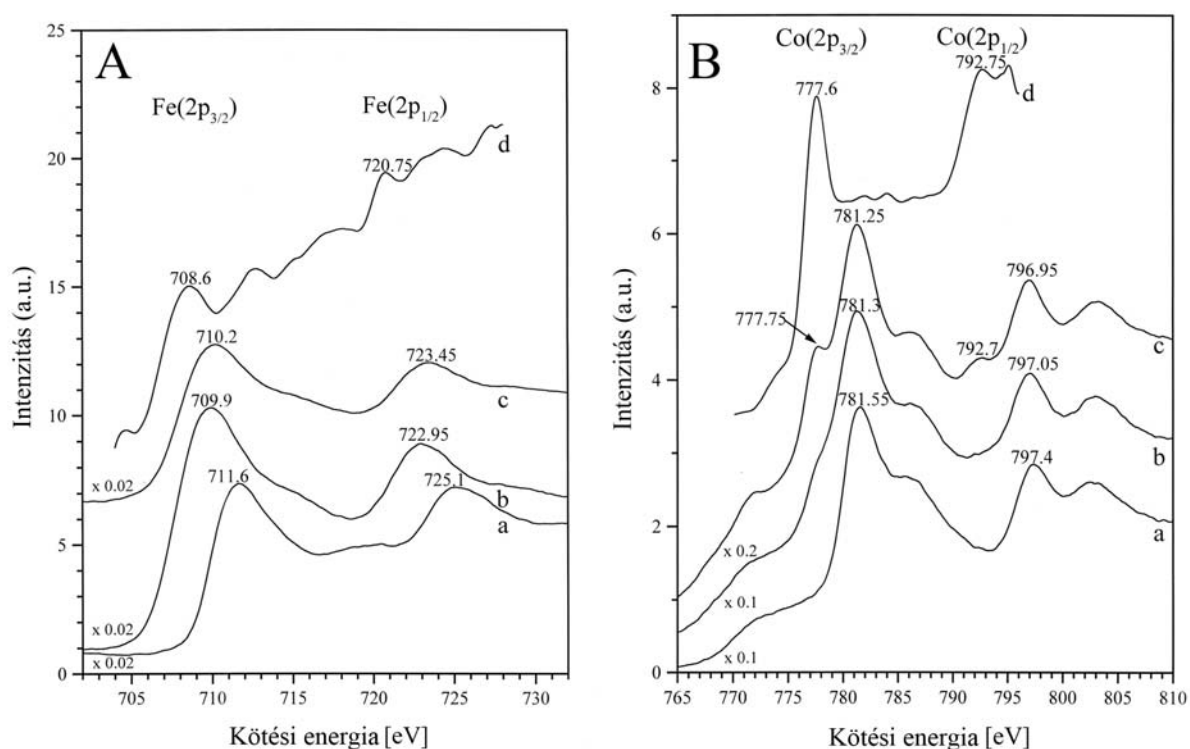
5.2.1. XPS előzmények

Először lássuk azokat az eredményeket, melyek már a rendelkezésünkre álltak. A vizsgált három minta ($\text{Fe/Al}_2\text{O}_3$, $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$ és $\text{Fe,Co/Al}_2\text{O}_3$) esetében a Co és a Fe $2p_{1/2}$ és $2p_{3/2}$ jeleit figyelték 4 lépésben, mintegy szimulálva a lejátszódó reakció körülményeit. Az **első** spektrumot 300 K-en történt vákuumos kezelés után, a **másodikat** 20 perces 973 K-es hőkezelés után, a **harmadikat** 60 perces 300 K-en végrehajtott acetilén (20 torr) adszorpció után, majd a **negyediket** az acetilén adszorpciót követő 60 perces 973 K-en végrehajtott hőkezelés után vették fel.

A $\text{Fe/Al}_2\text{O}_3$ minta spektrumait a 7.A ábrán mutatjuk be. A 60 perces vákuumos kezelést követően (*a* spektrum) FeO(OH) -ot azonosítottak a jelek helyzetének alapján, amit megerősít a 719,8 eV-nál megjelenő „shake up” szatellit, ami a Fe^{3+} -ra jellemző⁶³. Egy bizonyos fokú redukció tapasztalható a 973 K-es kezelést követően (*b* spektrum), de azután a 298 K-en acetilénnel érintkező minta szinte megegyezik az előzővel (*c* spektrum). Az acetilén jelenlétében végzett 973 K-es hőkezelés viszont nagyfokú változásokat eredményezett (*d* spektrum). A $\text{Fe}(2p_{3/2})$ jel eltolódott 1,6 eV-tal az alacsonyabb kötési energiák felé. Ami nagyon érdekes, az az, hogy az erős redukáló közeg ellenére sem volt

kimutatható tömbfázisú fémvas (ebben az esetben a $\text{Fe}(2p_{3/2})$ jelének 707,0 eV körül kellett volna jelentkeznie). Szintén fontos megemlíteni, hogy a $\text{C}(1s)$ jelet vizsgálva erősen feltételezhető a vas karbid keletkezése is.

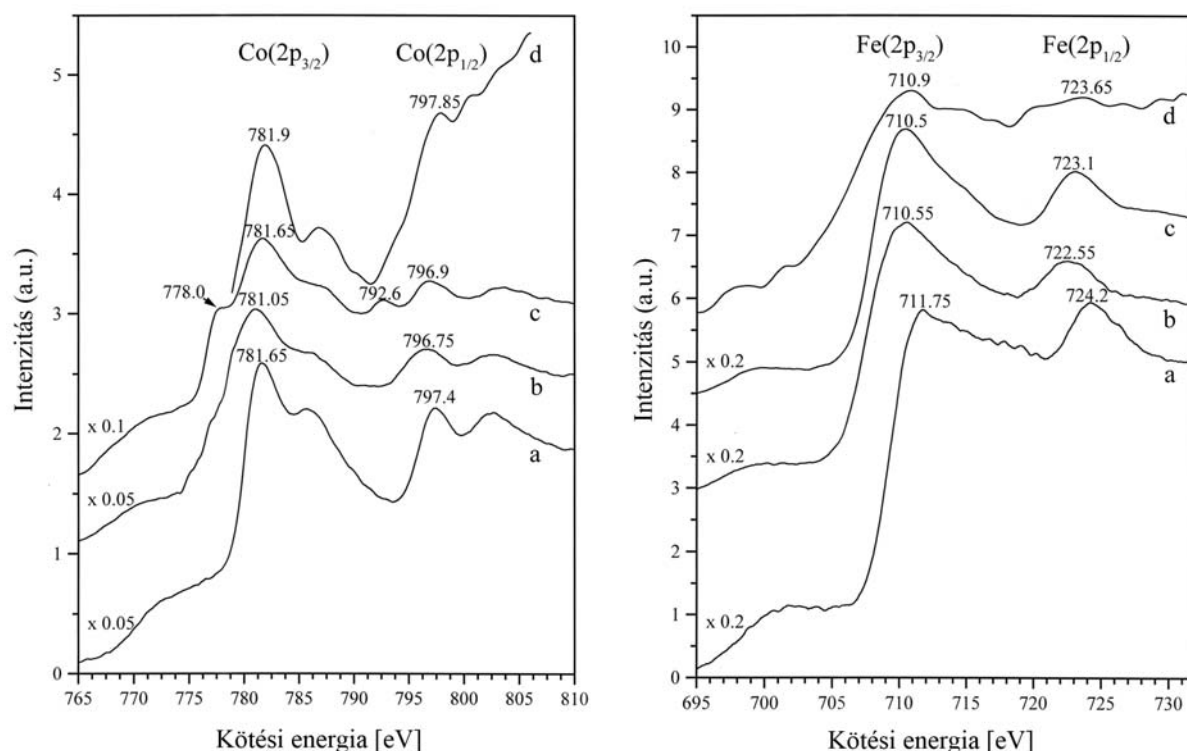
A $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ minta esetében a $\text{Co}(2p_{1/2})$ és $\text{Co}(2p_{3/2})$ jeleket figyelték a vizsgálatok során (7.B. ábra). Az első lépésben a minta oxid/hidroxid összetételű tükröz, hőkezelést követően pedig a CoO keletkezésére utaló csúcsok voltak kimutathatók^{64,65}. Az acetilén adszorpciót követő hőkezelés nyomán minden CoO -ra utaló sáv eltűnt a spektrumból és fémes kobaltra jellemző csúcsok jelentek meg⁶⁶. A $\text{C}(1s)$ jelet megvizsgálva az acetilén adszorpciót követő hőkezelés után, Wester és munkatársai leírására is hivatkozva⁶⁷, főként grafitos szén keletkezése volt megfigyelhető.



7. ábra. (A) $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ és (B) $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizátor XPS spektrumai: (a) 298 K-es szívátás, (b) 973 K-es kalcinálás, (c) acetilén adszorpciója 298 K-en, (d) acetilén reakciója 973 K-en 20 percig

A $\text{Fe,Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizátor esetében mindkét fém elektronszerkezeti állapotát végigkísérték (8. ábra). Sem a vas, sem a kobalt esetében nem tapasztalható nagyfokú eltérés az első három lépésben, közel hasonló spektrumokat kaptak, mintha a fémek külön-külön lennének. Az acetilén jelenlétében végzett hőkezelés nyomán azonban érdekes változások

tapasztalhatók. A Fe esetében a spektrumon a $\text{Fe}(2p_{1/2})$ és a $\text{Fe}(2p_{3/2})$ jelei magasabb kötési energiák felé tolódnak el (8/B. ábra), ami ellentétes azzal, amit az egyfémű $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ minta esetében tapasztaltak. Ezt a különböző viselkedést a Fe-Co ötvözet képződésének tulajdonították, amit alátámasztottak a korábban már a $\text{Co,Fe}/\text{TiO}_2$ kétfémű katalizátoron történt megfigyelések is⁶⁸.



8. ábra. $\text{Fe,Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizátor XPS spektrumai: (a) 298 K-es szívátás, (b) 973 K-es kalcinálás, (c) acetilén adszorpciója 298 K-en, (d) acetilén reakciója 973 K-en 20 percig

A kobalt kötési energia értékei is jelentősen eltérnek az egy- és kétfémű minták esetén. A kétfémű katalizátor spektrumában (8A. ábra) az acetilén jelenlétében végzett 973 K-es hőkezelés után a kobalt jel eltűnik és egy nem redukált, hőkezelt kétfémű rendszerre jellemző jel jelenik meg. A fémű állapot átmeneti megjelenése 300 K-en jelzi az ötvözetképződés prekursor állapotát.

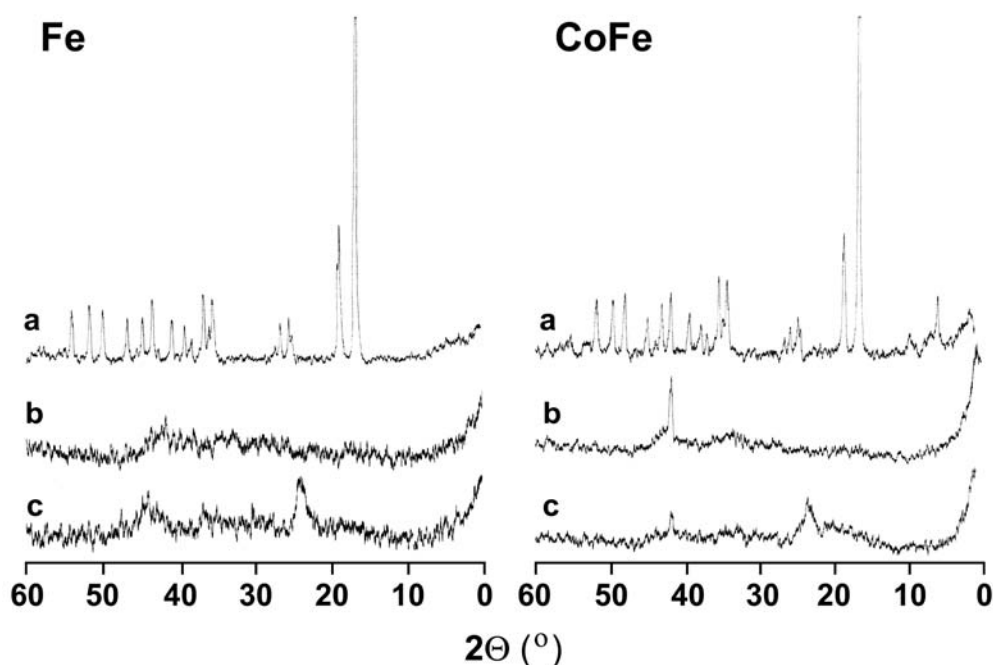
Ez esetben is megvizsgálva a $\text{C}(1s)$ jelet kitűnik, hogy a kötési energia magasabb, mint a $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizátoron mért karbidos széné, ami közelebb áll a grafitos szénhez, de egyben közel ahhoz az értékhez is, amit a C_{60} és a szén nanocső kölcsönhatásakor mértek Ar ion bombázással⁶⁹.

Ezek az eredmények mintegy megerősítették az ötvözetfázis kialakulását e kétfémes rendszerben, de egyben előrevetítették a további kutatás céljait, e kétfémes rendszer működésének alaposabb megértését a nanocsövek szintézisben.

5.2.2. XRD eredmények

Az XRD spektrumokon (9. ábra) a 973 K-en nitrogénben kezelt Fe/Al₂O₃ mintánál nem találtunk reflexiókat $2\Theta = 3\text{--}50^\circ$ környékén. Ezzel ellentétben a kétfémes rendszerben hasonló körülmények között kezelt mintánál $2\Theta = 42^\circ$ környékén egy éles reflexiót figyelhetünk meg a spektrumon. Az acetilénnel kezelt katalizátorok és a csak hőkezelt katalizátorok összehasonlított spektrumai néhány eltérést mutatnak. A Fe/Al₂O₃ minta esetében egy második reflexió is megjelenik $2\Theta = 45,2^\circ$ értéknél. A kétfémes rendszer esetében ez a második jel nem jelenik meg.

Acetilénnel történt hőkezelés után mind az egyfémes, mind a kétfémes katalizátorok XRD spektrumában megtalálható a szén nanocsövekre jellemző reflexió ($2\Theta = 23\text{--}25^\circ$), azonban a kétfémes rendszer esetén jóval intenzívebb, jelezvén, hogy ebben az esetben nagyobb a képződött nanocsövek mennyisége.



9. ábra. Fe/Al₂O₃ és Fe,Co/Al₂O₃ katalizátorok XRD spektrumai

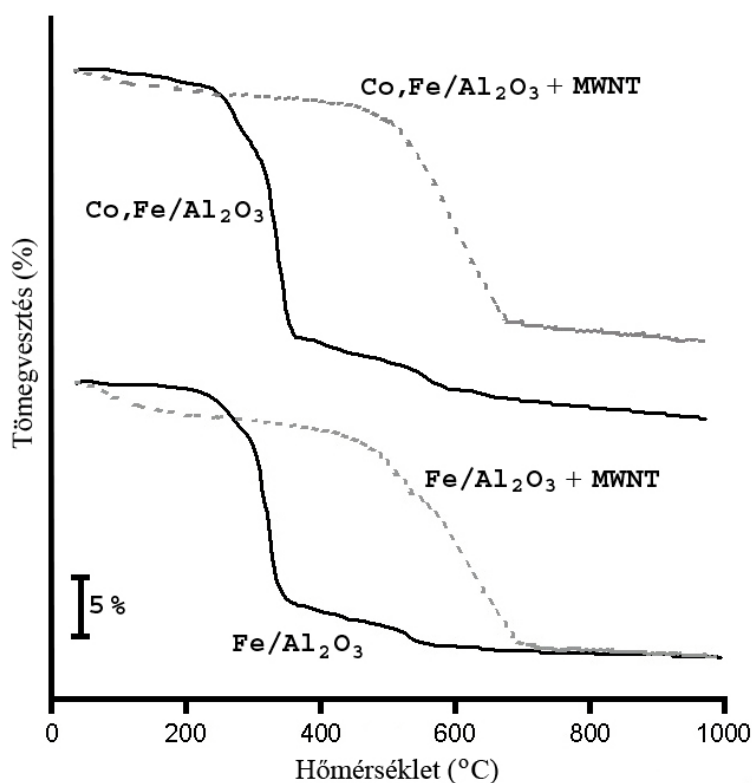
a) frissen készített minta, b) oxigénben hőkezelt minta, c) acetilénnel hőkezelt minta

5.2.3 Infravörös spektroszkópia

A fém-acetátokkal impregnált minták IR spektrumában jól láthatók a különböző, acetátra jellemző IR csúcsok, amik az 1000 K hőmérsékleten nitrogén áramban történő hőkezelés után eltűnnek, jelezvén az acetátok elbomlását. Az acetilénnel kezelt minta esetében az infravörös spektrumban megjelenő jelek arra utalnak, hogy sem felületi OH csoportok, sem CH maradványok nem találhatók a katalizátor felületén. Ez azt bizonyítja, hogy a termékben nagy tisztaságú (grafitos) szén található, és nem hidrogént is tartalmazó szénformák. (Pontosabban fogalmazva, a CH csoportok mennyisége az infravörös spektrofotométer érzékenységi határa alatt marad.)

5.2.4. Termogravimetriás mérések

A termogravimetriás görbék a kezletlen (frissen elkészített katalizátor) és a kezelt (1000 K nitrogén) mintákról a 10. ábrán láthatók. A TG és a DTG görbék három tömegcsökkenést mutatnak a Fe és a Fe,Co katalizátorok esetében egyaránt. A hőmérsékletek, és az azokon bekövetkezett tömegcsökkenések mindkét esetben nagyon hasonlóak. Az értékeket a 2. táblázatban tüntettük fel.



10. ábra. Termogravimetriás görbék a kezelt és kezletlen katalizátor minták esetében

2. Táblázat. Thermogravimetriás adatok a Co-Fe rendszerre

Fe/Al ₂ O ₃ (friss)		Fe/Al ₂ O ₃ (kezelt)	
Hőmérséklet (°C)	Tömegcsökkenés	Hőmérséklet (°C)	Tömegcsökkenés
248	4,3	164	4,6
327	22,5	443	
515	4,6	591	28

Co,Fe/Al ₂ O ₃ (friss)		Co,Fe/Al ₂ O ₃ (kezelt)	
Hőmérséklet (°C)	Tömegcsökkenés	Hőmérséklet (°C)	Tömegcsökkenés
248	7,5	145	3
324	27,5	606	25
520	6,0	700	1,5

Az gondoltuk, hogy a TG mérések segítségével különbséget tehetünk grafitos és kevésbé grafitos szén között, ezáltal a TG görbékből egyfajta szén nanocső hozamot, vagy szén nanocsőre vonatkoztatott tisztaságot tudunk számolni. Azt tapasztaltuk, hogy a TG nem alkalmas erre a feladatra, mert bár lehet látni különbségeket, de ezek a különbségek nem számszerűsíthetők.

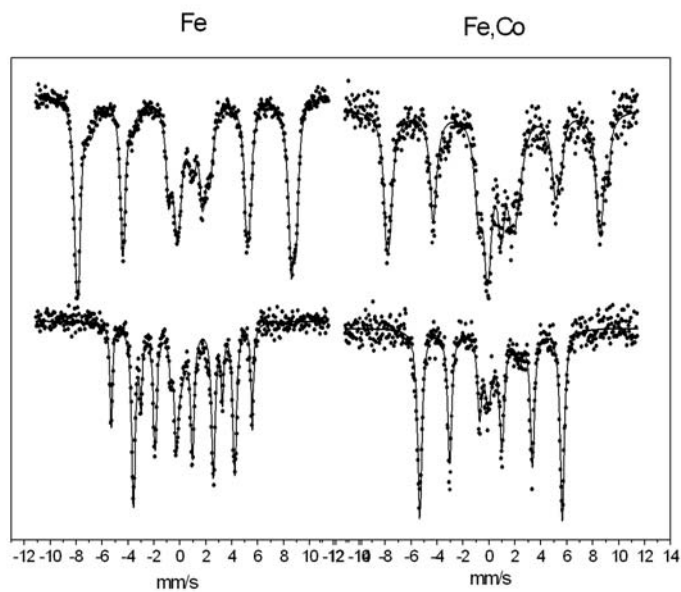
5.2.5. Mössbauer eredmények

Az ötvözetfázis kialakulása a Fe-Co/Al(OH)₃ katalizátoron nemcsak az XPS mérésekkel, hanem a Mössbauer spektroszkópiával is bizonyítható.

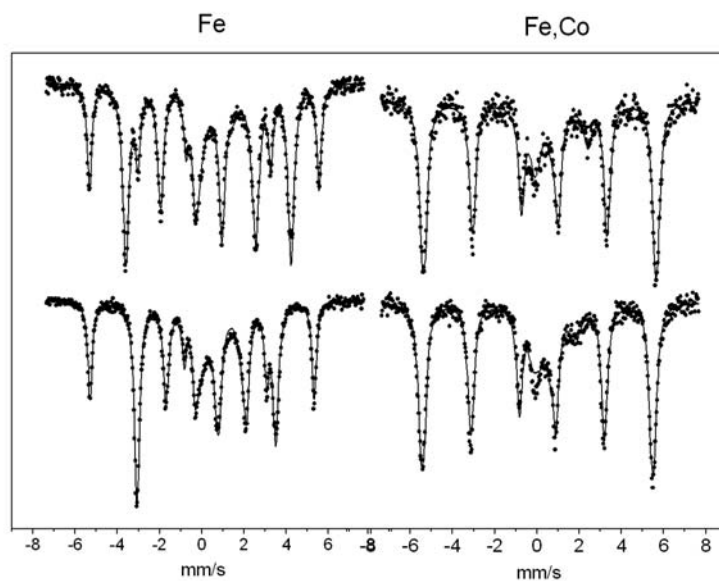
A Mössbauer mérésekhez háromféle mintát készítettünk elő: Az első a sima katalizátor, a második az un. vakpróba, míg a harmadik az acetilénnel reagált katalizátor.

A mintákat dry-boxban készítettük elő a mérésekre. Levegő kizárásával, nitrogén atmoszféra alatt, paraffinba zártuk mindhárom anyagot.

A spektrumokat két különböző sebesség alatt rögzítettük: ± 12 és ± 8 mm/s. A szélesebb skálájú sebesség spektruma világosan mutatja az fémoxid átváltozását fémes, illetve karbidos komponenssé, melyet az acetilén jelenléte vált ki a kezelés alatt (11. ábra). Az acetilénnel reagált katalizátor spektrumait szoba hőmérsékleten, illetve 77 K-en is rögzítettük (12. ábra). A spektrumok adatai a 3. táblázatban találhatóak meg.



11. ábra. A friss (fent) és a kezelt (lent) katalizátor Mössbauer spektruma 77 K fokon



12. ábra. A kezelt minta szobahőmérsékleten (fent) és 77 K-en (lent) felvett Mössbauer spektruma

3. táblázat. Mössbauer spektroszkópia eredményei

Minta	Komponens	Fe/Al ₂ O ₃				Fe,Co/Al ₂ O ₃			
		IS	QS	MHF	RI	IS	QS	MHF	RI
Új (77 K)	Fe ³⁺ (A)	0,38	-	50,9	28	0,41	-	50,5	36
	Fe ³⁺ [B]	0,46	-	52,7	30	0,58	-	53,3	14
	Fe ⁽²⁺⁾ ³⁺ _{mix}	0,76	-	47,3	16	0,53	-	43,6	14
	Fe ³⁺	0,41	1,09	-	13	0,44	1,04	-	17
	Fe ²⁺	1,04	2,52	-	12	1,02	2,38	-	19
Használt (77 K)	Fe _{fém}	0,12	-	33,8	24	0,14	-	33,6	19
	FeCo _{ötvözet}	0,14	-			0,14	-	34,5	62
	Θ-Fe ₃ C	0,32	-	24,3	58				
	Fe ^{2+/3+}	0,79	1,29	-	9				
	Fe ²⁺	1,16	2,54	-	8	1,16	2,51		10
	Fe ³⁺					0,35	0,76	-	9
Használt (300 K)	Fe _{fém}	0,02	-	33,0	29	0,04	-	33,4	27
	FeCo _{ötvözet}	0,03	-			0,03	-	34,3	51
	Θ-Fe ₃ C	0,21	-	20,4	49				
	Fe ²⁺	0,91	1,98		9	0,92	1,79		10
	Fe ³⁺	0,42	0,46	-	10	0,25	0,68	-	12

A Mössbauer spektrum adatai a friss és kezelt katalizátor esetében (IS: izomer eltolódás a fémes α -vashoz viszonyítva (mm/s); QS: kvadropólus felhasadás (mm/s); MHF: belső hiperfinom mágneses mező (Tesla); RI: spektrum-hozzájárulás (%))

A friss, kezeletlen katalizátor spektrumának domináns részei a spinell oxidokra jellemzőek, mely anyagok spektrumában az antiferromágneses csatolásra jellemző hatszoros felhasadás jelenik meg, valamint a tetraédes (A) és oktaédes [B] centrumok megkülönböztethetőek – a [B] helyzetű vas nagyobb IS és MHF értékeket mutat, mint az (A)⁷⁰.

Az egyfémű Fe/Al₂O₃ mintában lévő vas nagyrészt maghemit (γ -Fe₂O₃) szerkezetű, az (A) és [B] pozíciók különböző IS és MHF értékeket mutatnak (3. táblázat). A kétfémű Fe,Co/Al₂O₃ minta spektrumából arra lehet következtetni, hogy a Co beépül a szerkezetbe, ezáltal a [B] pozíció IS értéke megnő; míg az egyfémű mintában nagyjából 1:1 arányban voltak az (A) és [B] centrumok, a kétfémű mintában ez az arány kb. 5:2. Ez azt mutatja, hogy a Co inkább a [B] pozíciót részesíti előnyben.

Amikor a katalizátorokat acetilén jelenlétében hőkezeljük, megváltozik a szerkezetük: az MHF értékek jelentősen lecsökkennek, azaz az antiferromágneses oxidokból nulla oxidációs állapotú ferromágneses részecskék képződnek. Egy fontos különbség az egyfémű Fe/Al₂O₃ és a kétfémű Fe,Co/Al₂O₃ minták között azonban világosan észrevehető: az egyfémű katalizátor spektrumának kb. 50 %-a egy szextett, ami egy alacsony mágneses terű

komponenstől származik. Ez az alacsony mágneses terű komponens (24,3 és 20,4 Tesla 77, illetve 300 K fokon) a $\Theta\text{-Fe}_3\text{C}$ ⁷¹. **A kétfémes rendszerben az egyfémessel ellentétben vas-karbid nem volt kimutatható.**

Az acetilénnel kezelt egy- és kétfémes minták spektrumait vizsgálva további különbségekre bukkanhatunk. A spektrumokban megjelenő szextettek aszimmetrikusak (Fig. 11.), és két különböző komponensre lehet őket szétbontani. A domináns komponens mágneses tere ~34,4 Tesla (ez a minta vastartalmának kb. a fele). Ez az érték szignifikánsan nagyobb a tiszta vasnál mérhető értéknél. **Így ez a fázis valószínűsíthetően a Fe és Co kétfémes ötvözetének tekinthető** (irodalmi adatokból ismert, hogy amikor a kobalt ötvöződik a vassal, megnő annak mágneses tér értéke⁷²).

A másik, a kisebb mennyiségben jelen lévő komponens ~33,5 T mezőnél található; ez a fémes vasra jellemző érték. **Tehát az acetilénnel kezelt Fe/Al₂O₃ katalizátor esetében a $\Theta\text{-Fe}_3\text{C}$ jelenléte dominál, míg az acetilénnel kezelt Fe,Co/Al₂O₃ katalizátor esetében a Fe,Co kétfémes ötvözet a meghatározó komponens.**

Végezetül még egy fontos dolgot meg kell említenünk. A felhasznált katalizátorminták spektrumának felbontása után azt találtuk, hogy a spektrumok nagy része mágnesesen rendezett komponensekhez rendelhető. **Figyelembe véve azt a tényt, hogy rendezett mágnesesség megjelenéséhez szükséges egy minimális részecskeméret, ami legalább 6–8 nm⁷³, azt mondhatjuk, hogy a vizsgált mintákban a részecskék mérete legalábbis eléri ezt a minimum szintet.**

5.2.6. Eredmények értékelése

A Co,Fe rendszert különböző módszerekkel vizsgálva az alábbi eredményekhez jutottunk:

- Az XPS mérések azt mutatták, hogy a kétfémes katalizátorban az acetilén jelenlétében végzett 973 K-es hőkezelés után mind a kobalt, mind a vas energiaállapota különbözik az egyfémű Co-, illetve Fe-katalizátor esetén kapott értékektől, ami bizonyítja a reakció során létrejött ötvözet jelenlétét. A különböző katalizátorokon vizsgálva a C(1s) jelet az is kitűnik, hogy kétfémes rendszer esetén a kötési energia magasabb, mint az egyfémű katalizátorokon mért érték, ami közelebb áll a grafitos szénhez, azaz a kétfémes katalizátoron

előállított szén nanocsövek szerkezete grafitosabb.

- Az infravörös vizsgálatok azt mutatták, hogy sem felületi OH csoportok, sem CH maradványok nem találhatók a katalizátorok felületén. Ez azt bizonyítja, hogy a termékben nagy tisztaságú (grafitos) szén található. Az IR spektroszkópia nem volt alkalmas az egy- és kétfémes rendszerek megkülönböztetésére.
- Az XRD eredmények azt mutatták, hogy acetilén jelenlétében 973 K-en történt hőkezelés után mind az egyfémes, mind a kétfémes katalizátorok XRD spektrumában megtalálható a szén nanocsövekre jellemző reflexió ($2\theta = 23-25^\circ$), azonban a kétfémes rendszer esetén jóval intenzívebb, jelezvén, hogy ebben az esetben nagyobb a képződött nanocsövek mennyisége.
- A termogravimetria nem volt alkalmas az egy- és kétfémes rendszerek megkülönböztetésére.
- A Mössbauer spektroszkópia nagyon hasznos volt a katalizátorok vizsgálatában. Kimutattuk, hogy a CCVD reakció után $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizátor esetében a $\Theta\text{-Fe}_3\text{C}$ jelenléte dominál, míg a kétfémes $\text{Fe,Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizátor esetében a Fe,Co kétfémes ötvözet a meghatározó komponens. Figyelembe véve, hogy rendezett mágnesesség megjelenéséhez szükséges legalább 6–8 nm-es részecskeméret, kijelenthető, hogy a vizsgált mintákban a részecskék mérete legalábbis eléri ezt a minimum szintet.

5.3. A Ni és V egy- és kétfémes rendszerének vizsgálata ZSM-5 zeolit hordozón

Számos kutató foglalkozik a többfalú szén nanocsövek keletkezésének mechanizmusával, ám még mindig sok alapvető kérdés nem tisztázott. A hordozó és a fémrészecske közötti kölcsönhatások természete, a fémek elektromos állapota a katalízis alatt, a kétfémes rendszerekben a fémek közötti kölcsönhatások leírása, mind megoldásra váró feladat. A tanszékünkön folyó kutatások – a kiugró produktivitást eredményező Co,Fe kétfémes rendszerét vizsgálva XPS-el⁷⁴ és Mössbauer spektroszkópiával⁷⁵ – bebizonyították a két fém ötvözetképződését a katalízis során.

Dolgozatomban a már említett másik rendszer, a Ni és V kétfémes katalizátor kiugró produktivitását vizsgáltuk meg behatóbban számos nagyműszeres analitikai módszerrel (XPS, XRD, IR, TG, TEM).

5.3.1. A katalizátorok előállítása és a vizsgálati módszerek bemutatása

A vizsgálat tárgyát képező katalizátorokat, a Ni és a V, valamint a két fém keverékét az izzított Na-ZSM-5 zeolit hordozóra vittük fel impregnációs módszerrel. A katalizátorok fémtartalma az egyfémes rendszerben 5 t%, míg a kétfémes rendszerben 2,5-2,5 t% volt.

A reakció mechanizmusának jobb megértése érdekében a reakciót *in situ* tanulmányoztuk XPS segítségével.

A ZSM-5 zeolitra impregnált Ni^{2+} , V^{4+} és $\text{Ni}^{2+}/\text{V}^{4+}$ fémek sóit a következőképpen vizsgáltuk:

- A** kezelés: A mintát 300 K hőmérsékleten az XPS kamrába helyeztük, majd evakuáltuk.
- B** kezelés: A mintát ezek után 973 K hőmérsékleten izzítottuk vákuumban.
- C** kezelés: A **B** kezelés után a kamrát és a mintát lehűtöttük, majd 300 K hőmérsékleten acetiléngázt vezettünk a mintára. A spektrum felvétele előtt 20 percig hagytuk a mintát acetilén atmoszférában.
- D** kezelés: A **C** kezelés után a kamrát 973 K hőmérsékletre fűtöttük fel és 20 percig reagáltattuk a szénforrást a katalizátorral, majd felvettük a spektrumot.

A kezelések során különös figyelmet fordítottunk a kamra levegőmentesítésére, illetve arra, hogy a minta ne kerüljön levegővel és/vagy egyéb anyagokkal (vízgőz, CO₂, stb.) kapcsolatba a vizsgálatok során.

További vizsgálatokat végeztünk a katalizátorokon és a reakció után keletkezett termékeken. Vizsgáltuk a keletkezett szén nanocsövek struktúráját, minőségét és mennyiségét elektronmikroszkóppal. A katalizátorok és a katalizátort tartalmazó nanocső minták fajlagos felületét automata adszorpciós berendezésben határoztuk meg.

5.3.2. Adszorpció eredmények

Az alkalmazott hordozós katalizátorok fajlagos felület adatait a 4. táblázatban foglaltuk össze. Észrevehető, hogy a reakció után a fajlagos felület lecsökkent széndepozitumok képződése miatt.

4. táblázat. Fajlagos felület értékek a Ni-V rendszerre

Minta	Fajlagos felület (m ² /g)	
	reakció előtt ^a	reakció után ^b
Na-ZSM-5	287	-
Ni-ZSM-5	241	199
V-ZSM-5	274	157
Ni,V-ZSM-5	266	167

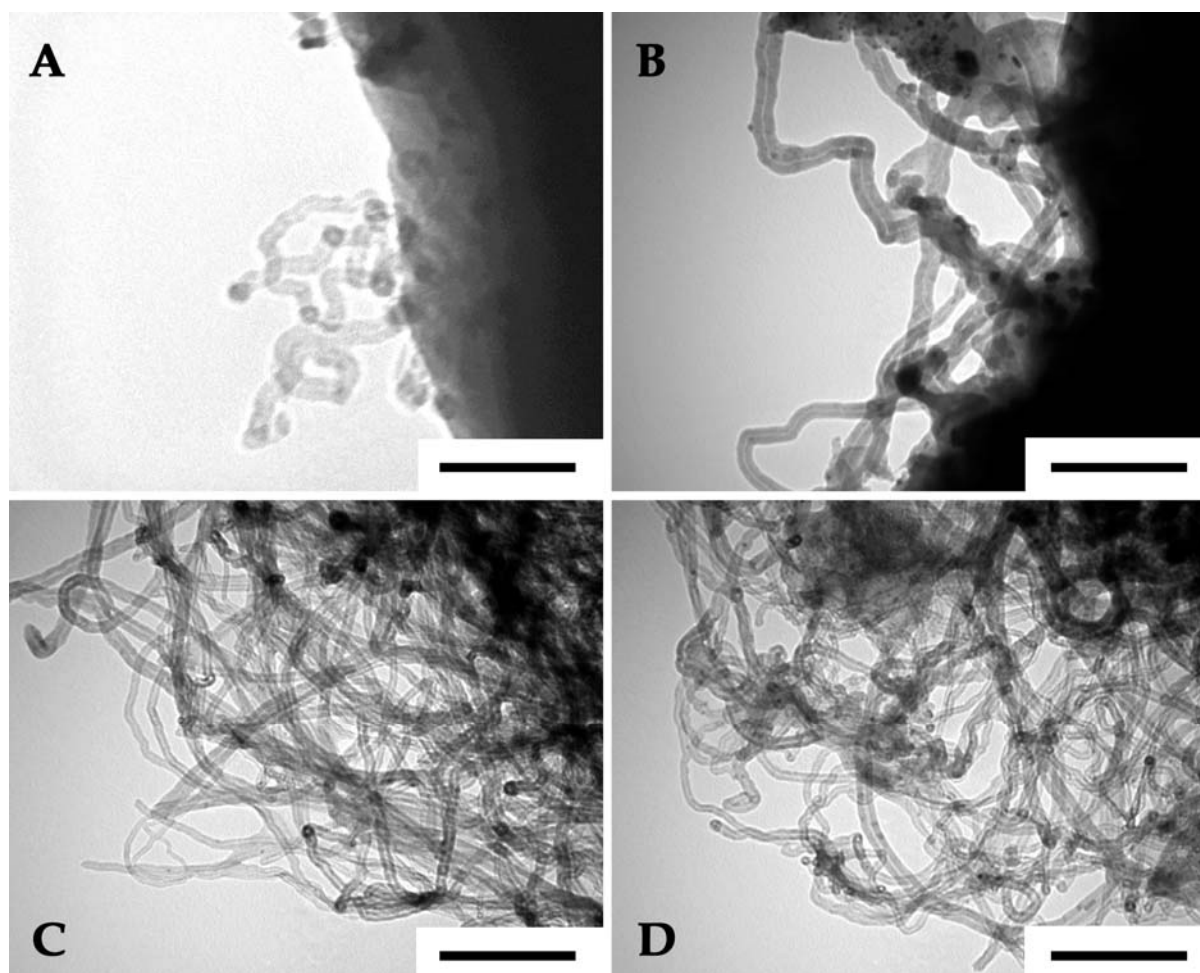
^aA minta nitrogén atmoszférában való hőkezelés után, ^bNanocső képződése után

5.3.3. Elektronmikroszkópia

A TEM képeket az *in situ* XPS vizsgálatok után vettük fel annak tanulmányozására, hogy az egyes katalizátorokon milyen mennyiségű és minőségű nanocső keletkezett. A 13. ábrán láthatjuk a három katalizátoron (Ni/ZSM-5, V/ZSM-5 és Ni,V/ZSM-5) acetilénnel való reakció utáni keletkezett szénformákat. A Ni tartalmú egyfémű rendszeren grafítos falú nanocsöveket figyelhetünk meg (13/A. ábra), míg a V tartalmú egyfémű rendszeren nanocsöveket nem (13/B. ábra), hanem inkább szénszálakat és amorf szenet láttunk. Ellentétben az egyfémű rendszerekkel, a kétfémű Ni,V rendszeren talált nanocsövek teljesen másképp néznek ki. Itt jól strukturált, szépen grafitizált falú nanocsövek

jelennek meg, jóval nagyobb mennyiségben, mint az előző egyfémű rendszereken (13/C. és 13/D. ábra).

Ahogy majd később látni fogjuk, a TEM képekből leszűrhető eredmények nagyon jó egyezést mutatnak az XPS eredményekkel, ahol nagy mennyiségű, kiváló minőségű, jól grafitizált nanocsövek képződését valószínűsítettük az XP spektrumok alapján.

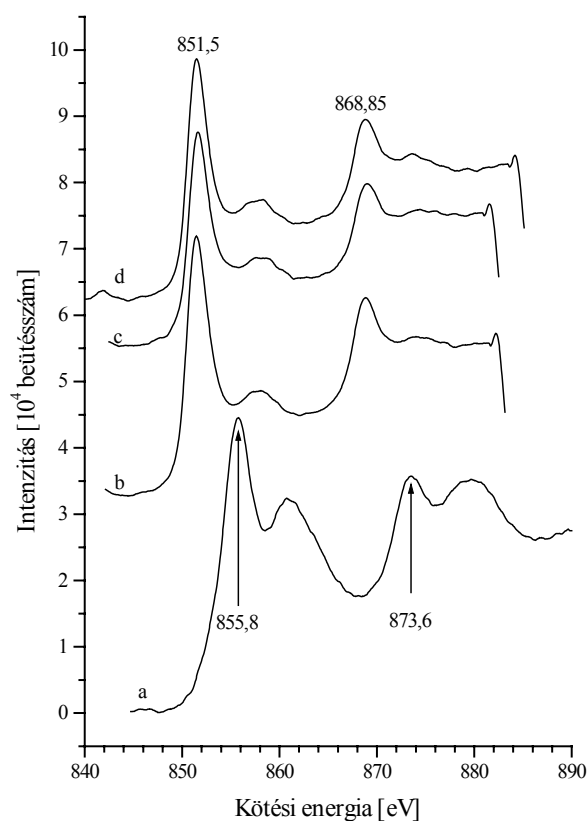


13. ábra. 60 percig 1000 K hőmérsékleten kezelt katalizátorok TEM felvételei: Ni/ZSM-5 (A), V/ZSM-5 (B), Ni,V/ZSM-5 (C és D) (a „scalebar” 50 nm).

5.3.4. XPS vizsgálatok

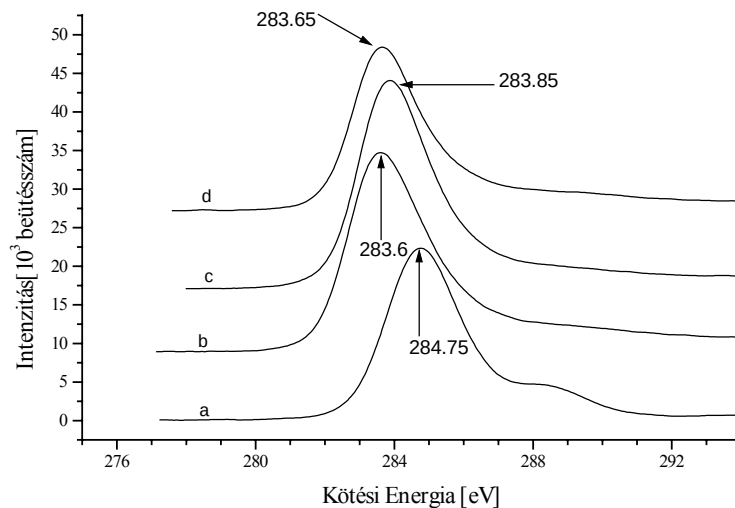
5.3.4.1. Ni/ZSM-5

A nikkel tartalmú minta esetében előkezelés nélkül az XPS spektrum tipikus oxid szerkezetet mutat. A Ni felhasadt 2p pályája Ni 2p_{3/2} és Ni 2p_{1/2} 855,8 illetve 873,6 eV-nál jelentkeznek (14. ábra).

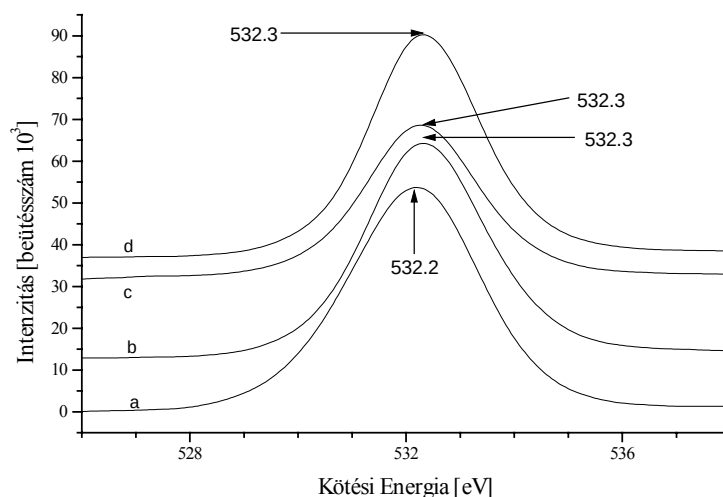


14. ábra. Ni/ZSM-5 minta Ni 2p spektruma: (a) 298 K-es szívatás, (b) 973 K-es kalcinálás, (c) acetilén adszorpciója 298 K-en, (d) acetilén reakciója 973 K-en 20 percig

Ezek az értékek mintegy másfél-két eV-al magasabbak, mint a tiszta NiO-ban. Ez az eltérés valószínűleg annak tulajdonítható, hogy a zeolit szerkezetbe beágyazódott Ni magasabb koordináltságot élvez, mint a tiszta NiO-ban. Az oxid szerkezetet jelzi továbbá, hogy tipikusan oxidra jellemző szatellit csúcsok jelennek meg magasabb energiáknál a két fő csúcstól jól meghatározott energiaértéknél. A 15. ábra a C(1s) spektrumokat mutatja. Az előállításból származó szénszennyeződést mutatja 284,75 eV-nál, ami valamilyen polimer szénformára utal. Az O(1s) spektrumok, amelyek az 16. ábrán láthatók, annyi információval szolgálnak, hogy a zeolit oxigénje játszik szerepet a kötésienergia meghatározásában.



15. ábra. Ni/ZSM-5 minta C(1s) spektruma: (a) 298 K-es szívatas, (b) 973 K-es kalcinálás, (c) acetilén adszorpciója 298 K-en, (d) acetilén reakciója 973 K-en 20 percig



16. ábra. Ni/ZSM-5 minta O(1s) spektruma: (a) 298 K-es szívatas, (b) 973 K-es kalcinálás, (c) acetilén adszorpciója 298 K-en, (d) acetilén reakciója 973 K-en 20 percig

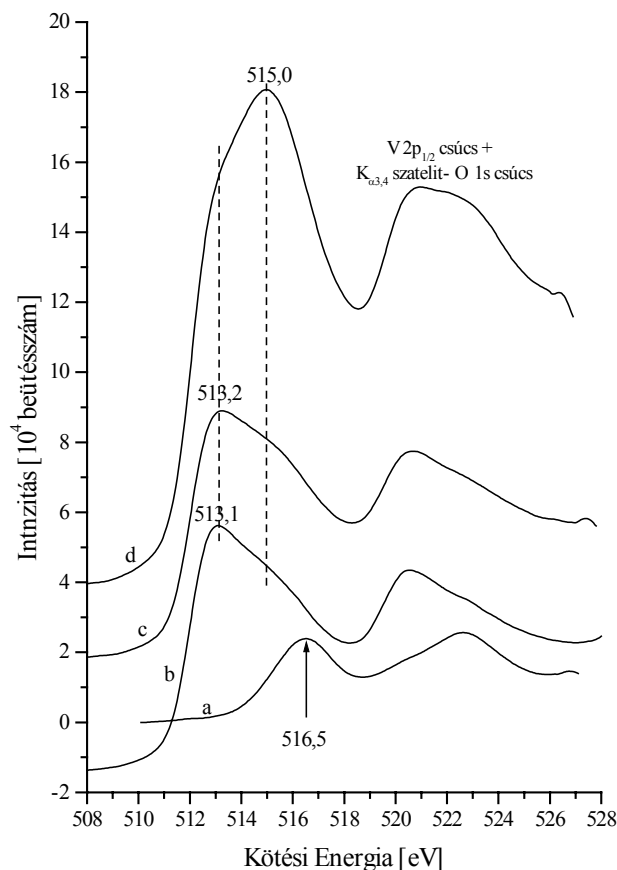
Jelentős változás történik a Ni fotoelektron spektrumában már akkor is amikor a mintát 973 K-en kalcináltuk. A 14/b. ábra mutatja, hogy ezzel a kezeléssel a Ni elveszíti oxigénjeit. Amellett, hogy a NiO-ra utaló oxid szatellit szerkezet eltűnik, a Ni $2p_{3/2}$ a fémes pozícióra utaló 851,5 eV értéket veszi föl. A spektrum az egész 2p tartományban a Ni fémes jellegére utal⁷⁶. A Ni tartomány jellege nem változik a további acetilén kezelés hatására sem 297 K-en, sem 973 K-en.

A C(1s) jel pozíciója (15/b-d. ábra), különösen magas hőmérsékletű acetilénés kezelés hatására mintegy 1 eV-al eltolódik az alacsonyabb energiák irányába, ami polimer vagy grafitos (esetleg karbidos) típusú szén kialakulásának irányába mutat. Az oxigén kötésienergiái nem változnak az előkezelés hatására, tehát a zeolit határozza meg helyzetét (16. ábra).

5.3.4.2. V/ZSM-5

A vanádium oxidációs állapotának jellemzésére a V 2p_{3/2} és a V 2p_{1/2} fotoemissziós csúcsokat használtuk. Tekintettel arra, hogy a V 2p_{1/2} tartományban oxid környezet esetén megjelenik az O(1s) szatellit a tisztább kép megismerése céljából elsősorban V 2p_{3/2} helyzetének elemzésére szorítkozunk.

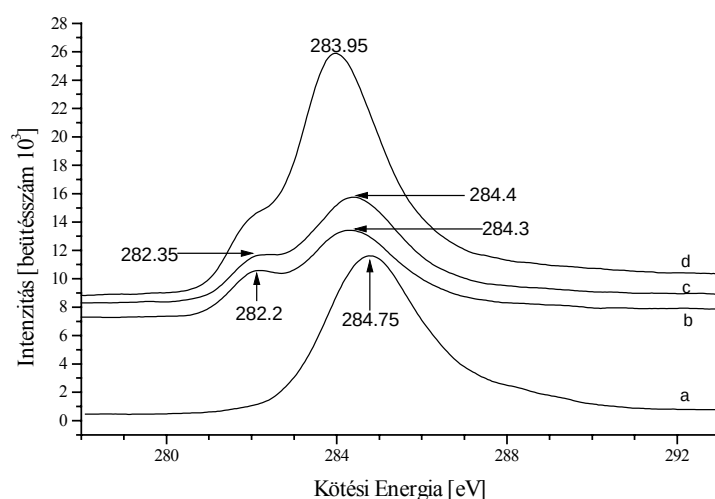
A kezeletlen minta esetében a vanádium egyértelműen oxidált állapotban van. A 2p_{3/2} 516,5 eV-nál jelentkezik (17. ábra). Figyelembe véve a különböző V-oxidokban lévő kötésienergiákat, arra a következtetésre juthatunk, hogy az észlelt széles fotoemissziós csúcs legalább két vegyérték-állapotú vanádiumhoz tartozik. Demeter és munkatársai⁷⁷ megállapították, hogy a V₂O₅-ben a V 2p_{3/2} 517,2 eV-nál, míg a VO₂-ben ugyanez az energianívó 518,85 eV-nál jelentkezik. Nagyon hasonló eredményeket közölt ugyanezekről a vegyületekről Choi is⁷⁸. Mindezek alapján joggal feltételezhetjük, hogy a kezeletlen, 298 K-en evakuált minta 4 és 5 vegyértékű vanádiumot tartalmaz. Az előállítás során a katalizátorban lévő szén C(1s) kötésienergiája 284,75-nál jelentkezik (18. ábra). Az O(1s) energianívó 532,3 eV-nál található (19. ábra). Fentebb említettük, hogy ez a zeolit oxigénjének dominanciájára utal.



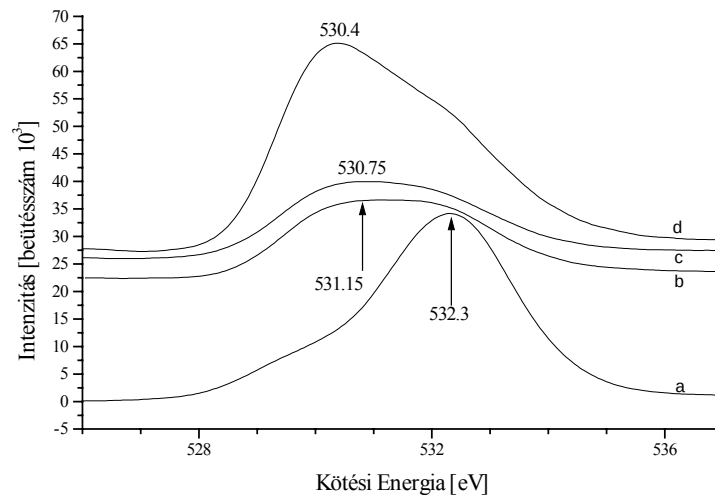
17. ábra. A V/ZSM-5 minta V(2p) spektruma: (a) 298 K-es szivatas, (b) 973 K-es kalcinálás, (c) acetilén adszorpciója 298 K-en, (d) acetilén reakciója 973 K-en 20 percig

Alapvető változás következik be mindhárom elem elektronjainak kötésienergiájában, amikor a mintát kalcináljuk 973 K-en. A legalapvetőbb változások a V(2p) elektronjainak kötésienergiájában találjuk (17. ábra/b-d). A magas vegyértékállapothoz tartozó emisszió eltűnik, illetve a kisebb kötésienergia felé tolódik, és aszimmetrikussá válik. A csúcspozíciók 513,2 és 515,0 eV-nál jelentkeznek. Ez a tendencia megfigyelhető akkor is, ha a mintát magas hőmérsékleten acetilénben kezeljük azzal a különbséggel, hogy az összetett csúcs intenzívebbé válik és az aszimmetria megfordul az 515,0 eV-os csúcs javára. A változások értelmezésénél nagy segítséget jelent a C(1s) változásának követése (18. ábra/b-d). **A kalcinálás és az acetilénes kezelés hatására egy új csúcs fejlődik ki 282,3 eV, mely egyértelműen karbid forma kialakulására utal⁷⁸. Ennek fényében az 513,2 eV-os V 2p_{3/2} emissziót VC képződéshez rendelhetjük.** Choi⁷⁸ részletesen vizsgálta a VC szerkezetét fotoelektron spektroszkópiai módszerrel. Meghatározta, hogy a VC-ban a V 2p_{3/2} 513,2 eV-nál található. A spektrumainkon nagy intenzitású emisszió 284,4 eV-nál szabad szénnek

tekinthető a már kialakult karbid felületen, melyet Choi grafit típusnak tulajdonít⁷⁸. Az 515,0 eV-nál észlelt V 2p_{3/2} minden bizonnyal V₂O₅ redukciójából eredő kisebb vegyérték-állapotú oxidhoz rendelhető, mely valószínűleg VO₂ és V₂O₃ keveréke (V_xO_y). Demeter és mts. a három vegyértékű vanádium 2p_{3/2} elektronpálya pozícióját 515,8 eV-nél találták⁷⁷. Eredményeink a fentiek fényében azt sugallják, hogy a redukció vanádiumra nézve nem teljes. **Egy része karbidig redukálódik (513,2 eV), míg egy jelentős rész alacsonyabb vegyértékű vanádiumként beépül a zeolit rácsába.** Erre a jelenségre irodalomból ismerhetünk példát. Petras és Wichterlova⁷⁹ kimutatta, hogy a V₂O₅ redukálódásából képződő vanadil ionok jellemzően ioncsere pozíciókba kerülnek és lecserélik az erős OH csoportokat. Másik részük a terminális SiOH csoportokhoz kötődnek.



18. ábra. V/ZSM-5 minta C(1s) spektruma: (a) 298 K-es szívátás, (b) 973 K-es kalcinálás, (c) acetilén adszorpciója 298 K-en, (d) acetilén reakciója 973 K-en 20 percig

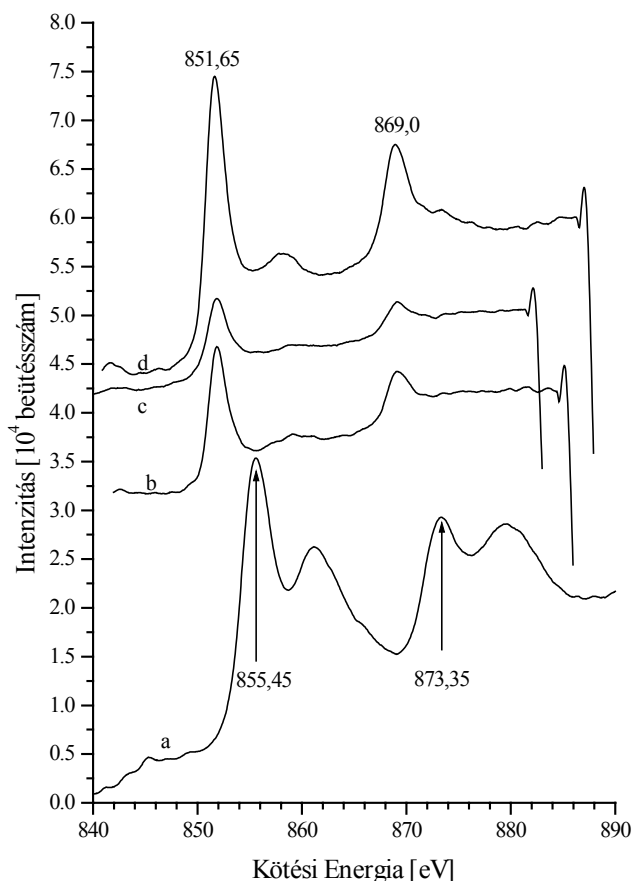


19. ábra. V/ZSM-5 minta O(1s) spektruma: (a) 298 K-es szívatas, (b) 973 K-es kalcinálás, (c) acetilén adszorpciója 298 K-en, (d) acetilén reakciója 973 K-en 20 percig

A fentiek fényében érdemes megvizsgálni az oxigén jel változását az előkezeléssel (19. ábra). Kalcinálás és acetilén kezelés hatására az oxigén jel kiszélesedik, aszimmetrikussá válik, az 532,3 eV-os zeolit oxigénjére jellemző csúcs mellett meghatározóvá válik az 530,4 eV-os csúcs, mely minden bizonnyal (hasnolón az átmeneti fém-oxidokhoz) V_xO_y -hoz rendelhető. **Az a tény, hogy ez a csúcs nagy intenzitással kimutatható, azt is jelenti, hogy a zeolit szerkezetben stabilizált oxid nagy mennyiségben az XPS számára hozzáférhető, a felület felső rétegben foglal helyet.**

5.3.4.3. Ni-V/ZSM-5

Az egyfémes rendszerekhez hasonlóan a vanádium oxidációs állapotának jellemzésére a V $2p_{3/2}$ és a V $2p_{1/2}$, a Ni oxidációs állapotának jellemzésére pedig a Ni $2p_{3/2}$ és Ni $2p_{1/2}$ fotoemissziós csúcsokat használtuk.



20. ábra. A Ni-V/ZSM-5 Ni 2p spektruma: (a) 298 K-es szívátás, (b) 973 K-es kalcinálás, (c) acetilén adszorpciója 298 K-en, (d) acetilén reakciója 973 K-en 20 percig

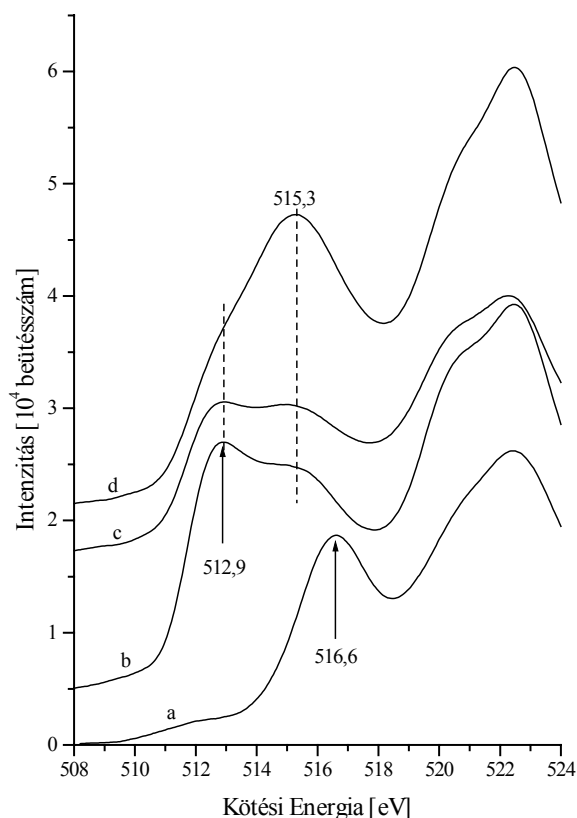
Az egyes elemekre vonatkozó kötése energiákat meghatároztuk az előkezelés előtt, illetve a magas hőmérsékletű kalcinálás, valamint az acetilénnel való kölcsönhatás után.

A Ni 2p elektronpályáinak pozíciói, annak változásai az előkezelésekkel ugyanazt a trendet mutatják, mint vanádium nélkül (20. ábra).

A V 2p energianívói, melyeket 4 és 5 vegyértékű állapotokhoz rendelünk ugyanúgy eltolódnak a kisebb kötése energia felé, mint Ni távollétében. Ni jelenlétében azonban az eltolódások mértéke kissé megváltozik.

Az előkezelések hatására a Ni távollétében észlelt csúcsok pozíciói eltérnek, melyek jelentős kémiai folyamat eredményei lehetnek. Az aszimmetrikus csúcs két komponensből tevődik össze, melyek pozíciói 515,3 eV és 521,8 eV (21. ábra). (Ni távollétében ezek a csúcsok 525,0 eV, illetve 513,2 eV energiáknál jelentkeznek.) Az előbbi emissziót változatlanul V_xO_y keverékhez rendelhetjük. A 0,3 eV-os eltolódás a korábbi magyarázat logikáját követve arra enged következtetni, hogy Ni jelenlétében több magasabb vegyérték

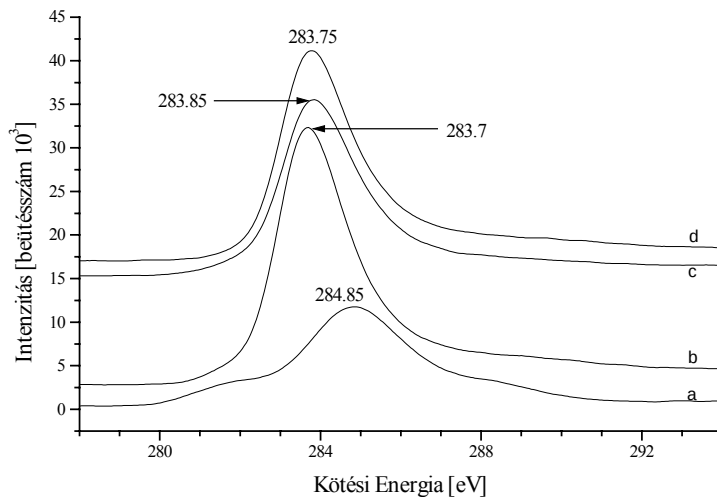
állapotú vanádium képes a zeolit rácsába beépülni. **Jelentősebb megfigyelés az, hogy VC-ra jellemző 513,2 eV-os csúcs helyett alacsonyabb kötése energiájú emisszió jelent meg, 512,8 eV-nál. Az irodalmi adatok ezt az értéket fém vanádiumhoz rendelik^{77,78}.**



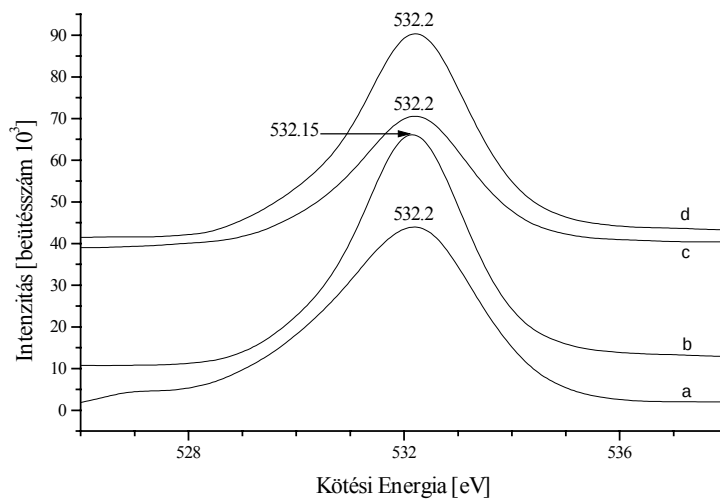
21. ábra. V2p spektrum a Ni-V/ZSM-5 különböző állapotaiban: (a) 298 K-es szívatas, (b) 973 K-es kalcinálás, (c) acetilén adszorpciója 298 K-en, (d) acetilén reakciója 973 K-en 20 percig

Ezen kísérleti adatok szerint azt a következtetést vonhatjuk le, hogy Ni jelenlétében fémes vanádium keletkezik, valódi VC helyett. Ezt a megfigyelésünket alátámasztják a C(1s) követésekor kapott eredményeink is (22. ábra). **Nem észleltünk VC-ra jellemző C(1s) emissziót 282,4 eV-nál, mely egyértelműen detektálható Ni távollétében. Ez az XPS jel egyértelműen VC jelenlétét jelezné.** A kétkomponensű rendszer esetében ugyanazok a változások észlelhetők a szén jelek változásában, melyeket megállapítottunk V távollétében a Ni/ZSM-5 kontakton. További járulékos megfigyelés vonható le az O(1s) fotoemissziós jelek változásból (23. ábra). Ni távollétében 532,2 és 530,4 eV-os szeparált XPS jeleket detektáltunk. Ni jelenlétében a kisebb energiájú emisszió nem detektálható, ami arra mutat,

hogy a közvetlen felületi összetételt, a mélységi profilt a Ni megváltoztatja, a redukált VO csoportok oxigén irányból megközelítve jelentős részben a zeolit „alatt” helyezkednek el.



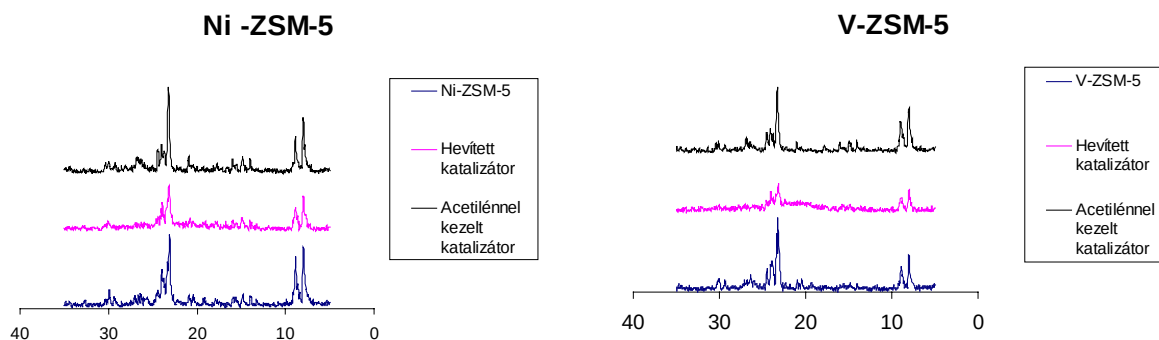
22. ábra. Ni-V/ZSM-5 minta C(1s) spektrum: (a) 298 K-es szívatás, (b) 973 K-es kalcinálás, (c) acetilén adszorpciója 298 K-en, (d) acetilén reakciója 973 K-en 20 percig



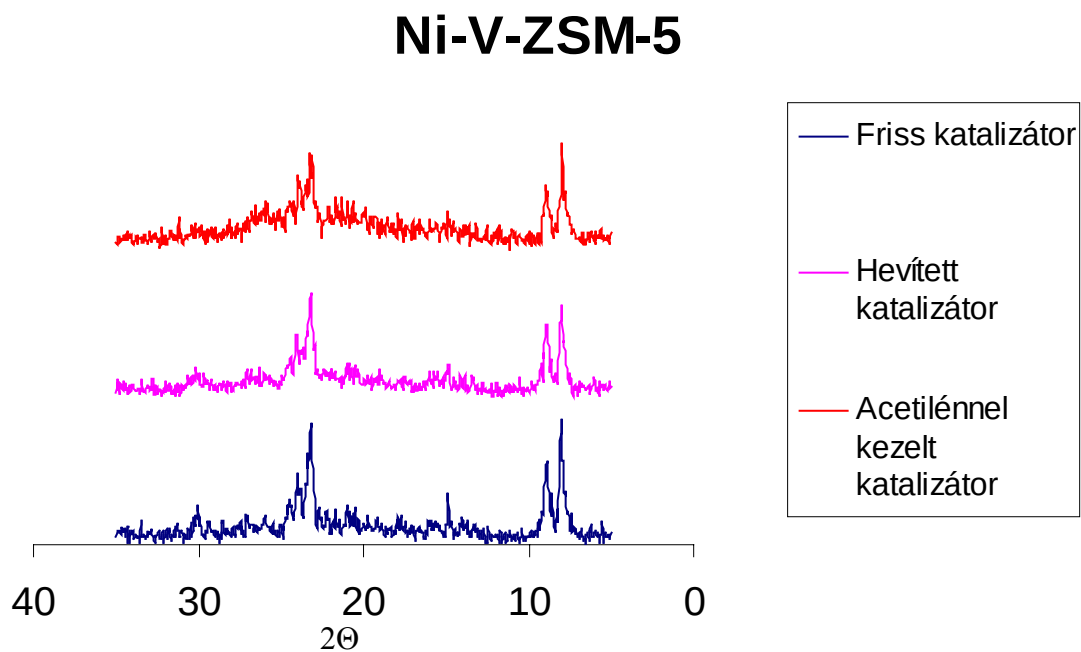
23. ábra. Ni-V/ZSM-5 minta O(1s) spektrum: (a) 298 K-es szívatás, (b) 973 K-es kalcinálás, (c) acetilén adszorpciója 298 K-en, (d) acetilén reakciója 973 K-en 20 percig

5.3.5. XRD eredmények

Az elvégzett XRD mérések után különös módon semmiféle változást nem mutat a spektrum. Sem az egyféműs (24. ábra) sem a kétféműs rendszer (25. ábra) esetében változás nem tapasztalható a spektrumon, ezért az ötvözetfázis kialakulását ezzel a technikával nem tudtuk kimutatni.



24. ábra. A Ni/ZSM-5 és a V/ZSM-5 katalizátor XRD spektruma



25. ábra. Ni,V/ZSM-5 katalizátor XRD spektruma

5.4. Szén nanocsövek szintézise különböző szénforrások felhasználásával

Munkánk során nagy hangsúlyt fektettünk a többfalú szén nanocsövek szintézise során a szénforrások változtatására is. A gazdaságos előállításához és a termék minőségének megőrzéséhez nélkülözhetetlen a megfelelő szénforrás megtalálása.

A szénforrás változtatásával – ahogyan a katalizátorok, katalizátorhordozók, stb. esetében is – a legtöbb esetben változik a szén nanocsövek fizikai tulajdonságai (hossz, átmérő, kiralitás, stb.).

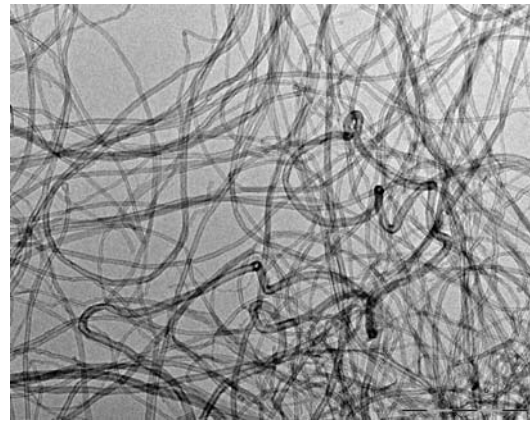
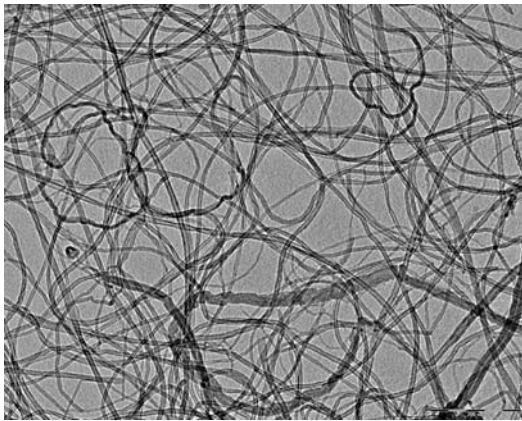
A munka ezen része során a nanocsöveket $\text{Co,Fe/Al}_2\text{O}_3$ katalizátoron állítottuk elő, az általunk optimálisnak vélt reakciókörülmények felhasználásával (katalizátor tömege 0,5 g, a kemence hőmérséklete 973 K, a reakcióidő 60 perc, a vivőgáz (N_2) sebessége 300 ml/perc). Mértük a betáplált szénforrás mennyiségét, a betáplált katalizátor mennyiségét, a reakció utáni katalizátor tömegét (mely tartalmazta a keletkezett szénmennyiséget is), illetve elektronmikroszkóp segítségével következtettünk a keletkezett szén nanocsövek minőségére is. Négyféle szénforrást próbáltunk ki, melyek más-más tulajdonságokkal bírnak.

5.4.1. Szén nanocsövek szintézise gázok felhasználásával

5.4.1.1. Acetilén

Az acetilént disszugáz formájában használtuk fel. A szénforrást 60 percen keresztül, 973 K-en, 30 ml/perc sebességgel áramoltattuk végig a reaktorban. Hordozógázként nagytisztaságú nitrogént használtunk. A keletkezett szénmennyiség 1 g katalizátorra vetítve átlagban 1,003 g volt (3 kísérlet + 1 vakpróba).

Ez az eredmény nem volt meglepő, hiszen tanszékünkön ezek a paraméterek évek alatt lettek optimalizálva, így természetesen ezekkel a paraméterekkel értük el a legjobb hozamot és minőséget (26. ábra).



26. ábra. Acetilénből előállított többfalú szén nanocsövekről készült TEM felvételek

5.4.1.2. Acetilén-metán keverék

A szén nanocsövek CCVD módszerrel történő előállításában általánosan használt acetilént részben metánnal helyettesítve gazdaságosabban állíthatunk elő szén nanocsöveket.

Kísérleteink során az acetilént metánnal keverve adagoltuk a rendszerhez, miközben számos egyéb paramétert változatlanul hagytunk.

Állandó paraméterek a reakcióban:

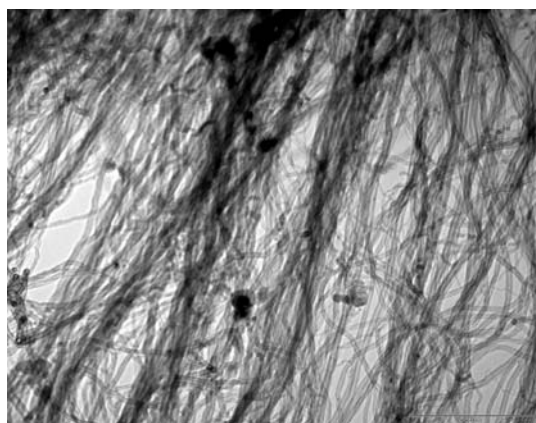
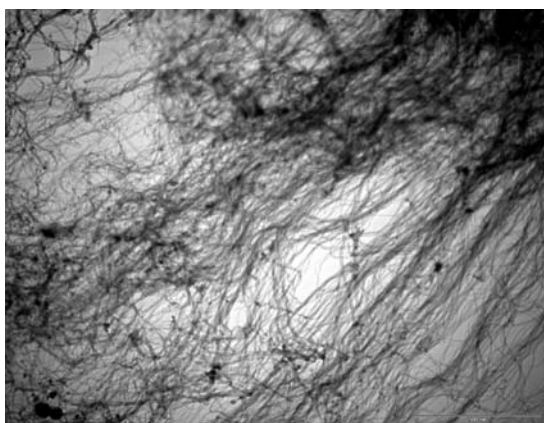
- Katalizátor: Co, Fe/Al(OH)_3
- Katalizátor tömege: 0,5 g
- A kemence hőmérséklete: 973 K
- A reakcióidő: 60 perc
- A vivőgáz sebessége (N_2): 300 ml/perc
- A szénkeletkezés számítása

Változó paraméterek:

- Az acetilén és metán betáplálási sebessége.

Az alábbiakban a változó paramétereket feltüntetve mutatjuk be a keletkezett szénmennyiségeket:

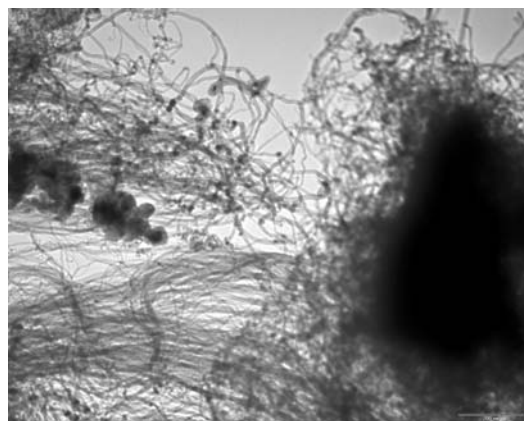
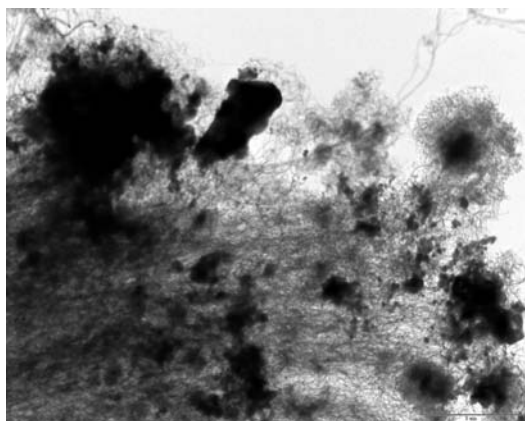
1. 30 ml/perc acetilén
25 ml/perc metán



27. ábra. Az 30 ml/perc acetilén és 25 ml/perc metán adagolású szintézis eredményeképp keletkezett szén nanocsövek TEM képei

A reakció utáni szénkeletkezés (%): 38,7 %

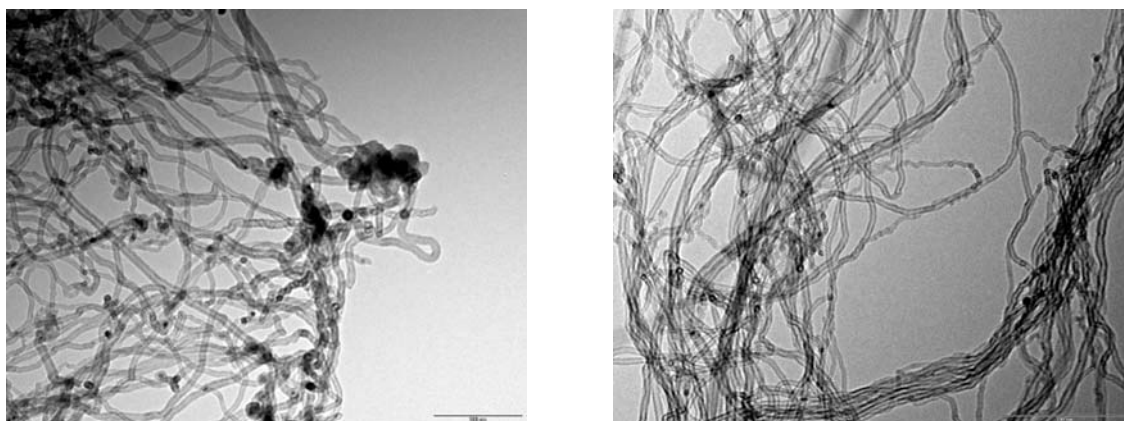
2. 30 ml/perc acetilén
40 ml/perc metán



28. ábra. Az 30 ml/perc acetilén és 40 ml/perc metán adagolású szintézis eredményeképp keletkezett szén nanocsövek TEM képei

A reakció utáni szénkeletkezés (%): 50,8 %

3. 20 ml/perc acetilén
60 ml/perc metán



29. ábra. Az 20 ml/perc acetilén és 60 ml/perc metán adagolású szintézis eredményeképp keletkezett szén nanocsövek TEM képei

A reakció utáni szénkeletkezés (%): 47,5 %

Az általános tapasztalatok a következők voltak. Mivel a reakciók során a reaktor fala erősen befeketedett, nyilvánvaló volt, hogy az acetilénes reakcióval szemben nagy mennyiségben keletkeznek egyéb szénformák is. TEM képek igazolják az amorf szén jelenlétét (összehasonlítva a csak acetilénnel kezelt mintával). A csövek különböző méretűek, sokkal nagyobb a változatosság, mint a csak acetilénből előállított mintában. Nagyobb felbontásnál észrevehető, hogy a csövekben több a hibahely. Az amorf szén kétféle formáját is megfigyelhetjük a mintán, egyik a nanocsövekre rakódva, míg más helyeken a katalizátor/hordozó felületén foltokban.

Elmondható tehát, hogy bár nanocsövek keletkezését mindegyik mintán megfigyelhettük, a metán hozzáadása nem javított sem a hozamon, sem a nanocsövek minőségén.

5.4.1.3. Olefin elegy

A szén nanocsövek gazdaságos előállítására olyan gázok felhasználását imitáltuk, melyek az iparban mint hulladékgázok keletkeznek.

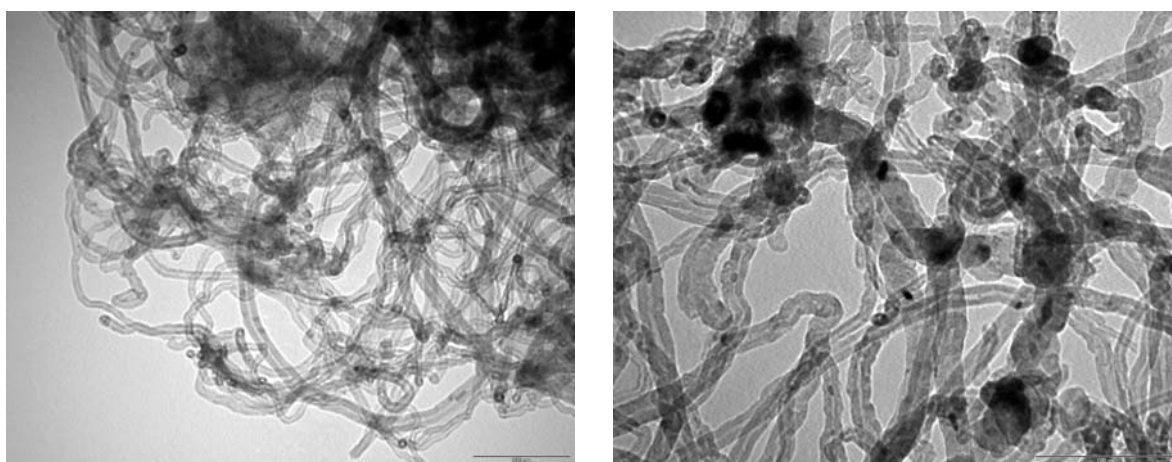
Erre egy olefin elegyet használtunk, melynek összetevői a következő gázok voltak:

- n-bután 3,29 tf%
- izo-bután 5,52 tf%
- butén 27,18 tf%
- butén 8,25 tf%

- butadién 55,75 tf%

A reakcióidő az előző fejezetekhez hasonlóan 60 perc, a felhasznált katalizátor mennyisége 0,5 g, míg a vivőgáz 300 ml/perc sebességű nagy tisztaságú nitrogén volt. A gázáramot az acetilénhez hasonlóan 30 ml/percre állítottuk.

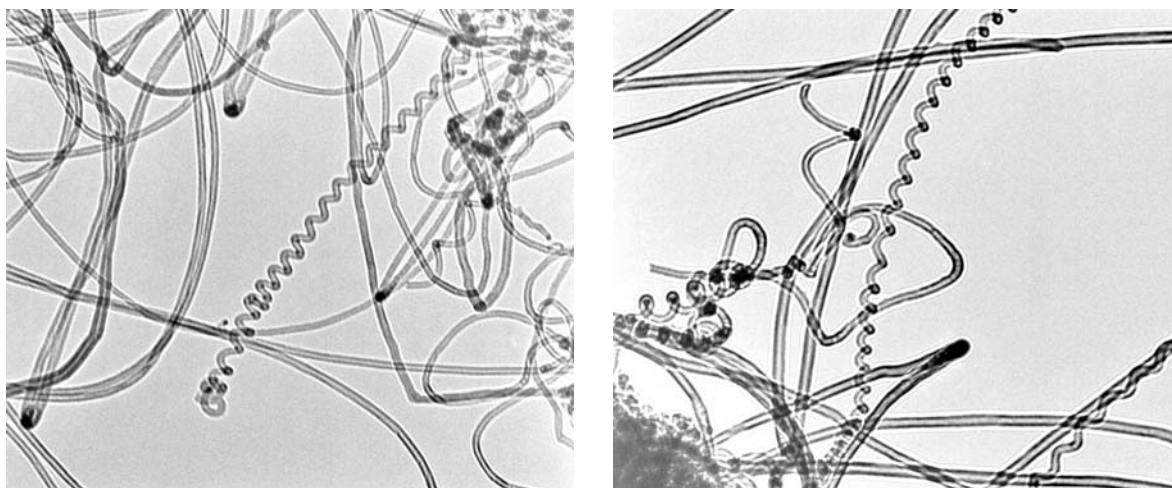
Az eredmények közel nem voltak olyan jók, mint amilyeneket vártunk. A mi reakciókörülményeink között legjobbnak tartott katalizátoron (Co,Fe/Al₂O₃) a szénképződés csak 11,2 %-os lett. **Elektronmikroszkópiás képek az átlagnál kicsit vastagabb többfalú szén nanocsöveket mutattak, melyek között észrevehető az amorf szén jelenléte is.**



30. ábra. Olefin elegy használata szénforrásként nanocső szintézisre

5.4.1.4. Propán-bután keverék (háztartási gáz)

A reakciókörülmények megegyeztek az előzőekben bemutatottakkal. A szénképződés ebben az esetben 33,4 %-os lett, és **a TEM képek változó vastagságú és hosszúságú nanocsöveket mutatnak, némi amorf szén jelenléte mellett.** Ami meglepő volt, hogy bár nem azok voltak túlsúlyban, **spirális nanocsöveket is találtunk a mintában, ami az eddig ismertetett szénforrások esetén szinte alig fordult elő.**



31. ábra. Propán bután keverék használata szénforrásként nanocső szintézisre

5.4.2. Szén nanocsövek szintézise polimerek felhasználásával (PE/PP, PS, PET)

A műanyag hulladék lebontását katalitikus módon számos kutatás alátámasztja^{80,81,82}. Célunk az volt, hogy ne csak a hulladék lebontása legyen a cél, hanem egy olyan termék képződjön a lebontás után, mely tovább hasznosítható. Kiindulva a műanyagok magas széntartalmából, már csak egy lépés volt a kísérlet elvégzése.

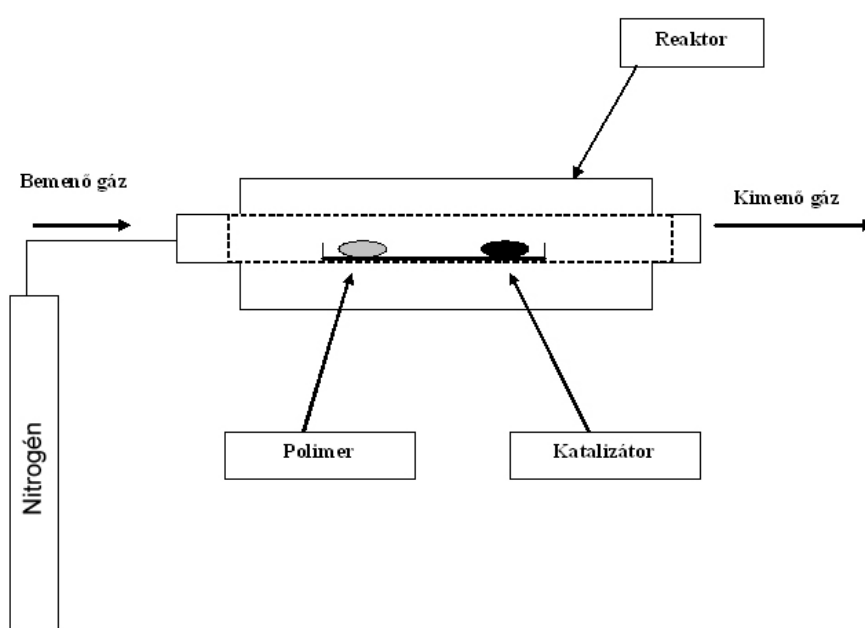
Az irodalomból tudjuk, hogy Krivoruchko és munkatársai⁸³ szén nanostrukturákat fedeztek fel polimerek katalitikus bontása közben. A kísérlet folyamán a vas-oxid katalizátort polimerrel (1:20) és oldószerezrel keverték, majd az így kapott homogén viszkózus anyagot 360 K-en szárították, hogy eltávolítsák az oldószert. Az így kapott polimer-film réteget apró darabokra vágták és a reaktorba tették 1000 K fokon. Az így kapott terméket analizálták, észrevételezve, hogy a vas-oxid redukálódott vassá és a termékben szén nanocsöveket és egyéb szén nanostrukturákat fedeztek fel.

Kísérleteink első szakaszában tiszta polietilén-polipropilén granulátomot használtunk, majd a sikeres eredmények láttán hulladék polisztirollal és hulladék polietilén-tereftaláttal próbálkoztunk. A hulladék polisztirollal az SZTE Béke épület földszintjén lévő kávéautomata poharai biztosították, míg a hulladék polietilén-tereftalátot a kristályvizes palackok biztosították.

A granulátum esetében semmilyen előkezelést nem használtunk, a másik két hulladék polimer esetében a hulladékokat alaposan átmostuk, és 2-3 centiméteres darabokra vágtuk ollóval. A felhasznált katalizátor mindegyik esetben a $\text{Co,Fe/Al}_2\text{O}_3$ volt (0,5 g). A nitrogén

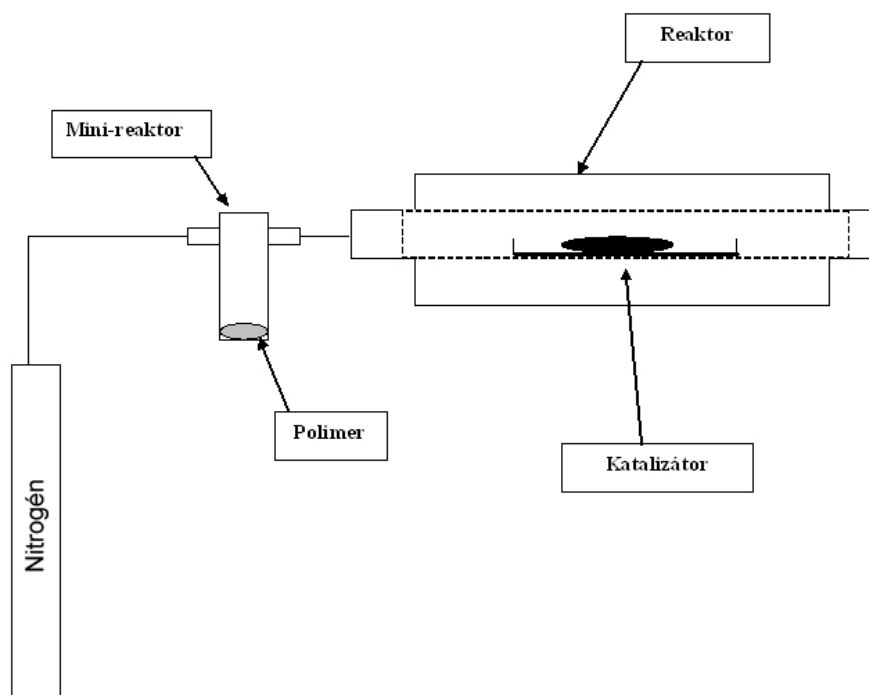
vivőgáz sebessége 300 ml/perc volt. Mindhárom szilárd szénforrást kétféleképpen juttattuk be a reaktor belsejébe.

Az első és legegyszerűbb mód az volt, hogy a katalizátorral együtt, a kvarccsónakba helyeztem a kimért szénforrást, mégpedig úgy, hogy a szénforrást a vivőgáz a katalizátor felé hordja a reakció során (32. ábra). Ez a módszer rendkívül sikeresnek mutatkozott, ámbar legnagyobb hátránya, hogy nehezen kontrollálható mikor fogy el a szénforrás. Ezen kísérleteket azonos tömegű szénforrást használva (4 g), 30, illetve 60 percig folytattuk 973 K-en.



32. ábra. Szilárd szénforrásból nanocső szintézisre használt első módszer vázlatos rajza

A második – immár kontrollálható – beviteli mód egy mini reaktor segítségével történt. A minireaktort a kemence mellett helyeztük el, és ebbe tettük el a szilárd szénforrást. A kemencébe beáramló vivőgázt úgy irányítottuk, hogy először a minireaktoron keresztül áramoljon át, majd ebből, egyenesen a kemencében lévő reaktorba. A minireaktort 723 K-re fűtöttük fel, így a vivőgáz az immár gáz halmazállapotú szénforrást vitte be a reaktorba a katalizátor felé. (33. ábra) Ez a módszer már korántsem bizonyult sikeresnek, mivel a minireaktorban lévő szénforrások mindhárom anyagnál különbözőképpen szerepeltek.



33. ábra. Szilárd szénforrásból nanocső szintézisre használt második módszer vázlatos rajza

A PE/PP keverék esetében a minireaktorban a szénforrás cseppfolyóssá vált, a reakció ideje alatt kb. a fele fogyott el, és megszilárdult a reakció után. A cseppfolyóssá vált keverék a reakció folyamán az átvezető csőben is lecsapódott és ott is megszilárdult (34/A. ábra).

PS műanyag hulladék esetében hasonló volt a helyzet, ám sokkal több anyag maradt meg a reaktorban, az átvezető csőek részben eldugultak és a keletkezett szénmennyiség is kevesebb volt a reakció után (34/B. ábra).

PET alapú műanyag hulladék esetében a minireaktorban megmaradt polimer mennyisége szinte változatlan volt, az átvezető csőek a reakció ideje alatt teljesen eldugultak, és a katalizátoron csak a tipikus kihevítés jelei mutatkoztak. Az elektronmikroszkópiás képek is azt támasztják alá, hogy ebben az esetben nem jutott el a szénforrás a katalizátorra, vagy csak olyan kis mennyiségben, ami nem volt elegendő szén nanocső képződésre, illetve amorf szén keletkezését észleltem (34/C. ábra).

A 35. ábrán láthatók a 2. módszer alapján készített minták TEM felvételei. Jól látható, hogy a képződött nanocsővek minőségében nincs eltérés az 1. módszerhez hasonlítva.

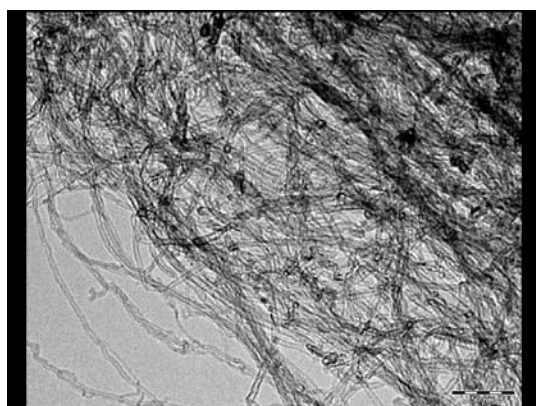
A 5. táblázatban foglaltuk össze az eredményeket. A B és a K jelölések a szénforrás helyzetére utalnak, a B jelöli a reaktorban a katalizátor mellé elhelyezett polimert, a K pedig a külső minireaktorban elhelyezett polimer helyzetét jelöli. A 30-, illetve 60-as jelölések a

reakció idejét jelölik. A táblázatban lévő számok a keletkezett szénmennyiséget jelölik, a mellette lévő keresztek a nanocsövek minőségi jellemzőit mutatják.

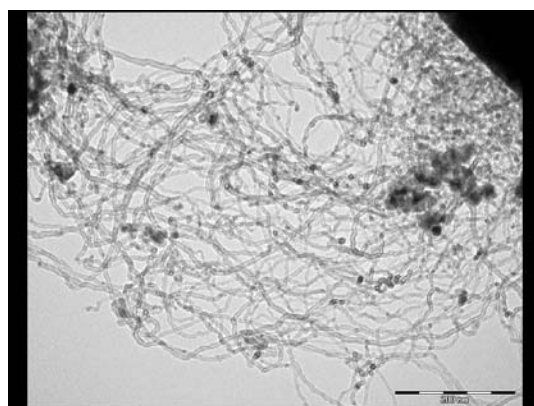
5. táblázat. Szén nanocsövek növesztése polimerekből

	PE/PP		PS		PET	
30 B	50,3 %	++	21,1 %	++	16,2 %	+
60 B	46,7 %	++	20,1 %	++	18,3 %	+
30 K	19,3 %	++	2,5 %	++	-	-
60 K	17,9 %	++	-	-	1,1 %	-

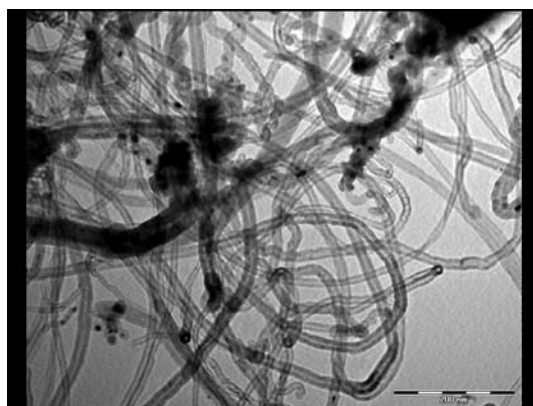
Az eredmények biztatóak, megfelelő rendszer kidolgozása esetén a hulladék műanyagok hasznosíthatóak szén nanocső szintézisére. Látványosabb eredményeket érhattünk volna el, ha a minireaktor átvezető csővét ugyancsak fűteni lehetett volna, mivel a lecsapódott polimer a csövekben látható módon elzárta a szénforrás útját a katalizátor felé.



PE/PP

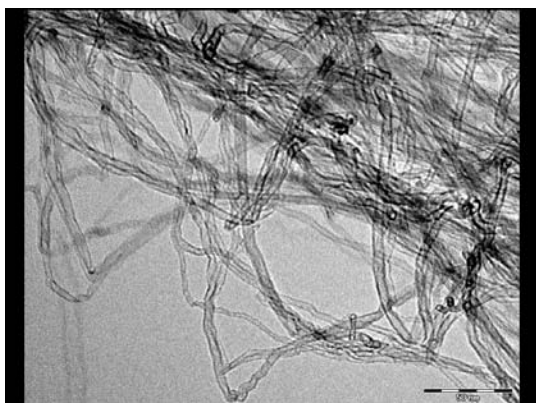


PS

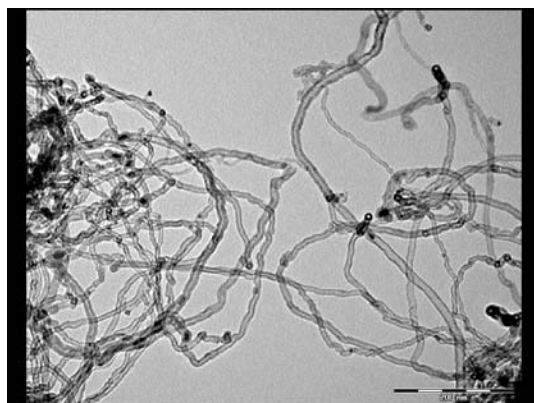


PET

34. ábra. Szilárd szénforrásból szintetizált szén nanocsövek TEM képei (első módszer)



PE/PP



PS

35. ábra. Szilárd szénforrásból szintetizált szén nanocsövek TEM képei (második módszer)

5.5. Szén nanocsövek növesztése mikrochipeken

A szén nanocsövek azon felhasználási területét alapul véve, amely vezető, illetve félvezető tulajdonságaikat használja ki, szén nanocsöveket próbáltunk növeszteni mikrochipek rajzolataira. A sikeres növesztéstől azt vártuk, hogy az így keletkezett nanocső-rajzolatok vezetőképessége megnő, illetve orientálódik.

A használt mikrochipek előgyártottan kerültek tulajdonunkba. A mikrochipek rajzolatait kobalt alapú fém alkotta, mely ideálisnak tűnt nanocső növesztésére.

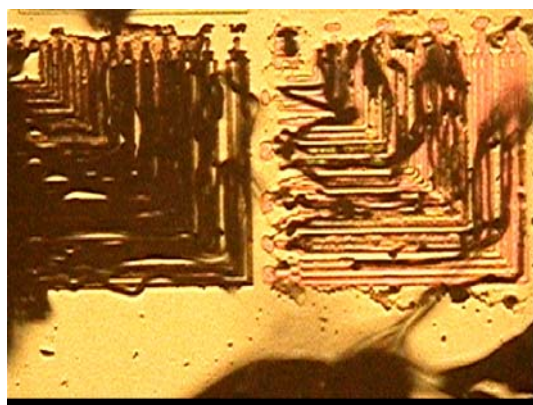
Az IC lapkákat különféle kezeléseknél vettem alá, majd vizsgáltam a nanocső képződést optikai, illetve elektronmikroszkóppal. Az optikai mikroszkóp segítségemre volt a nanocső-rajzolatok szimmetriáját tekintve (36. ábra), a lapkákról lekapart szén elektronmikroszkópius vizsgálata pedig bebizonyította a szén nanocsövek keletkezését (37. ábra).

Behatóbb tanulmányozás után rájöttünk, hogy a mikrochip felszíne egy nagyon kemény és ellenálló polimer réteggel van bevonva, melyet a 973 K-en hevítés nitrogén atmoszféra alatt nem bontott meg. A 973 K-es levegőn történt hevítés sem ártott látszólag a burkolatnak, így a csiszolás mellett döntöttünk. 1,3 μm -nyi réteg lecsiszolása után azonban a rajzolat is eltűnt. Így a 1123 K hőmérsékletű levegőn való égetést választottuk 120 percen keresztül a polimer réteg eltávolítására. Az így kapott lapkát a reaktorba helyeztük, és 60 percen keresztül acetilént áramoltattunk át a rendszeren. A mikrochip felszínén egy óra alatt nem keletkezett semmi, amit az optikai mikroszkóp is megerősített.

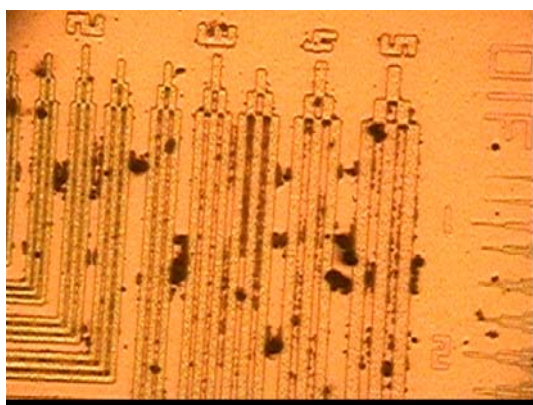
Ezután a lapkát egy 10 %-os Co-acetát alkoholos oldatának egy cseppjével kezeltünk, majd szobahőmérsékleten szárítottuk két órán keresztül. Az így előkezelt lapkát a reaktorba helyeztük, és 60 percen keresztül acetilént áramoltattunk át a rendszeren. A lapkán szénformák keletkeztek, amit az optikai mikroszkóp is megerősített, valamint azt, hogy látszólag a szénformák keletkezése a rajzolat mentén sűrűsödik. A lapkáról lekapart minta elektronmikroszkópiás felvételei szén nanocsövek jelenlétét igazolták a lapkán, ám bár sok amorf szén is keletkezett a növesztés folyamán.



10X nagyítás



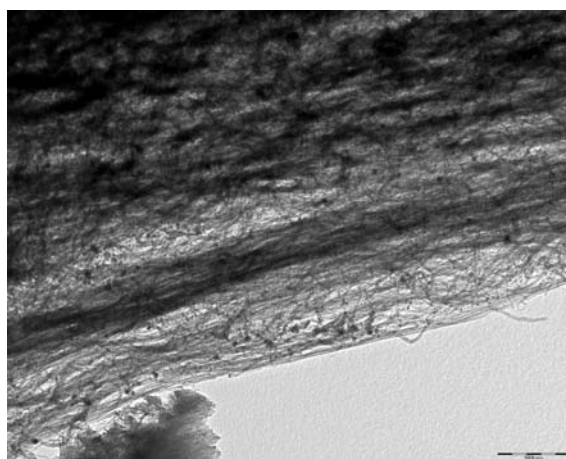
20X nagyítás



50X nagyítás

36. ábra. Szén nanocsövek növesztése mikrochipen (optikai mikroszkóp)

A kis felület, és a keletkezett amorf szén mennyisége miatt, a reakcióidőt lecsökkentettük 30 percre, de az eredmény nem változott a szén nanocsövek minősége és mennyisége terén.



37. ábra. Szén nanocsövek növesztése utáni eredmény analízálása TEM-el

5.6. A szén nanocsövek TEM felvételeinek digitalizálása

Az automatikus képfelismerés immár önálló tudományággá nőtte ki magát, mely nélkül ma már számos terület munkája elképzelhetetlen lenne. A szén nanocsövek területén is jelentős könnyítéseket hozhat ezen új tudomány, melyre egy példát szeretnénk bemutatni.

Ahogy már említettük, a szén nanocsövek csőszerű alakzatok, melyeknek a hossz/átmérő aránya igen nagy, és tulajdonképpen úgy is tekinthetünk rájuk, mint felcsavarodott grafit lapokra; az egyfalú csövek esetén egy, többfalú csövek esetén több grafit sík alkotja őket, mely síkok egymástól való távolsága $0,34 \text{ nm}^{84}$. Ezen anyagok láthatóvá tételére a TEM a legalkalmasabb eszköz. Bár a nanocsövek kutatásának szinte minden területén nagyon sok előrehaladás történt, máig nem megoldott az elektronmikroszkópos képek feldolgozásának automatizálása, ezzel együtt az előállított minták egyszerű minőségi vizsgálata. Nyilvánvaló, hogy szükség van egy nagyteljesítményű, robosztus képfeldolgozó eljárás kidolgozására, hiszen a növekvő igényeket nem lehet manuális minőségellenőrző technikákkal kielégíteni, sőt egy ilyen program olyan információkkal is szolgálhat, amelyek szabad szemmel nem láthatók.

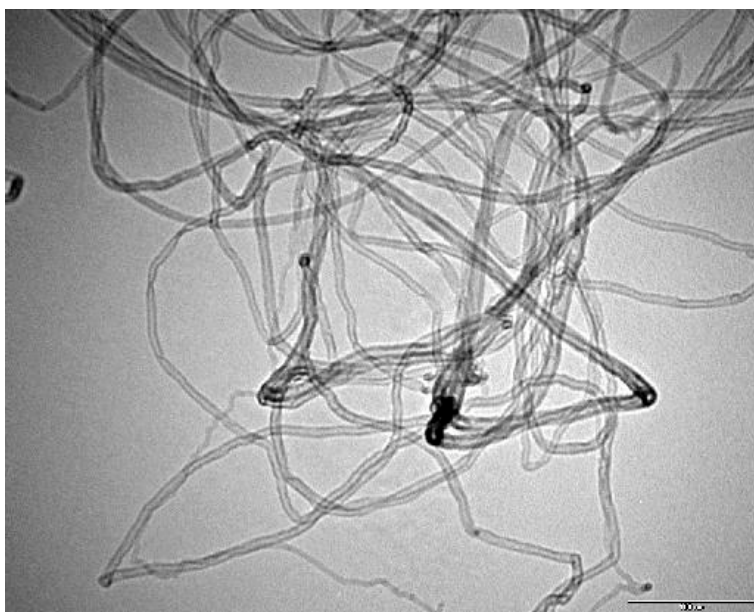
Az elektronmikroszkópiás felvételek feldolgozásának általános alapelveit Spence foglalta össze⁸⁵. A szén nanoszerkezetek elektronmikroszkópiás vizsgálatával kapcsolatosan Oshida és munkatársai végeztek úttörő munkát⁸⁶. Ők elsősorban szén nanoszálak TEM felvételeit értékelték ki kétdimenziós gyors Fourier Transzformációt (*Fast Fourier Transformation* - FFT) felhasználva. A kapott adatokon frekvencia-analízist végrehajtva információkat kaptak a vizsgált anyag porozitásáról. Az említett FFT alkalmasnak bizonyult interkalált grafit TEM felvételeinek kiértékelésekor⁸⁷ és szén nanoszálak szerkezetének analízisekor is⁸⁸. Huang és munkatársai az találták, hogy aktivált szén szálak TEM képeinek feldolgozásakor kapott felületi fraktáldimenziós adatok jól közelítik a konvencionális nitrogén adszorpciós izotermákból számított értékeket⁸⁹.

A szén nanoszerkezetek TEM felvételeinek számítógépes analízise során az első lépés az, hogy pontos bináris képet kapjunk a vizsgálni kívánt objektumról. Ebbe beletartozik az is, hogy a képnek jól fókuszáltnak kell lennie, nem lehet például sem alul-, sem felülexponált, mert az jelentősen befolyásolja a képről szerezhető információkat. A pontosság azért szükséges, mert így könnyebben meg tudunk szabadulni a zajos háttértől, ezáltal a különböző értékek számításakor jóval kisebb a hiba mértéke. A célunk az volt, hogy kidolgozzunk egy új módszert a szén nanocsövek TEM képeinek digitalizálására, különös tekintettel a háttér eliminálására és az élek pontos felderítésére.

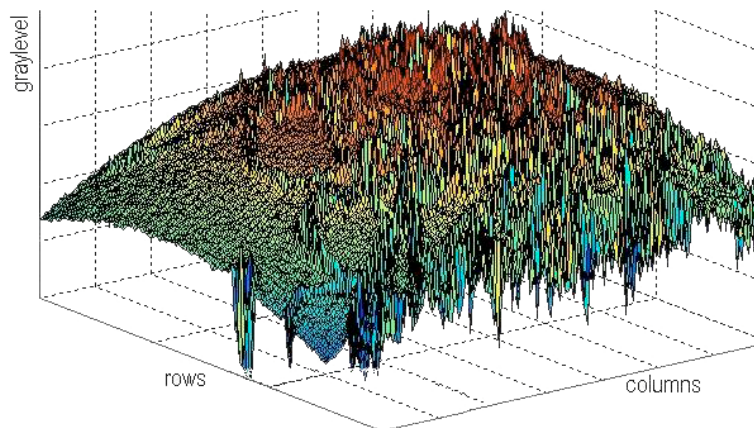
5.6.1. Kísérleti rész

Az él-kereső módszer kidolgozásához 15 reprezentatív TEM felvételt használtunk. A számítógépes háttérünk a MATLAB (MathWorks) program volt, ezen belül is az “Image Processing Toolbox”-ot használtuk, mely igen jól használhatónak bizonyult

A 38. ábra egy tisztított nanocső mintáról készült tipikus TEM felvételt mutat, a 39. ábra az ebből a képből származtatott 3D reprezentáció. Ebből az utóbbi ábrából nyilvánvaló, hogy az elektronmikroszkópiában a kép előállításához szükséges elektronsugár természetéből adódóan a kép közepe sokkal világosabb, mint a külső részek. Ez főleg akkor lehet igen hátrányos, amikor ún. „szintező” technikát alkalmazunk. Az említett egyenetlen világos háttér általában kiegyenlíthető ún. blokk-feldolgozó algoritmusokkal, amelyekben valamilyen közelítéssel meghatározzuk a háttérrel, majd azt kivonva a az eredeti képből már egyenletes háttérű képet kapunk. Ezek a blokk-feldolgozó algoritmusok úgy működnek, hogy a képet felosztjuk $n \times n$ számú területre, majd minden területnek meghatározzuk a középértékét, illetve a minimum, vagy maximum értéket, és végül ezt az értéket rendeljük hozzá az adott terület minden pixeléhez⁹⁰.



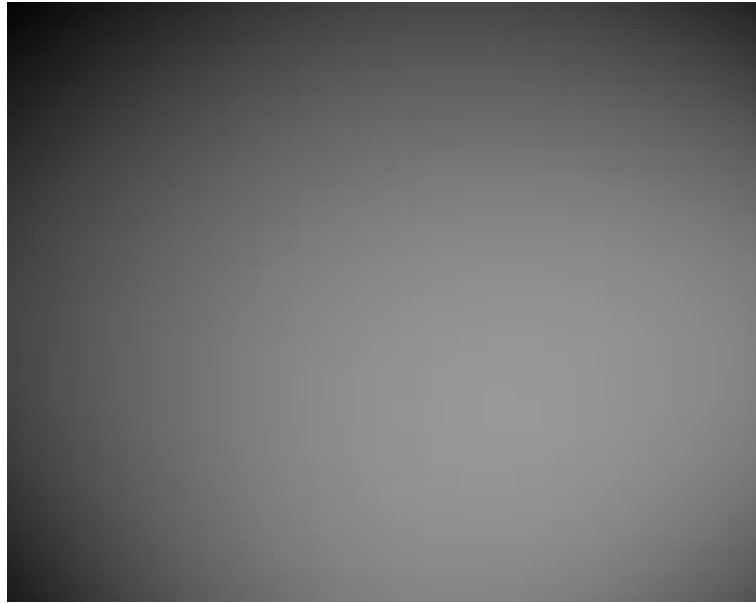
38. ábra. Tisztított nanocső mintáról készült tipikus TEM felvétel



39. ábra. A 38. ábrán bemutatott TEM felvételből származtatott 3D reprezentáció

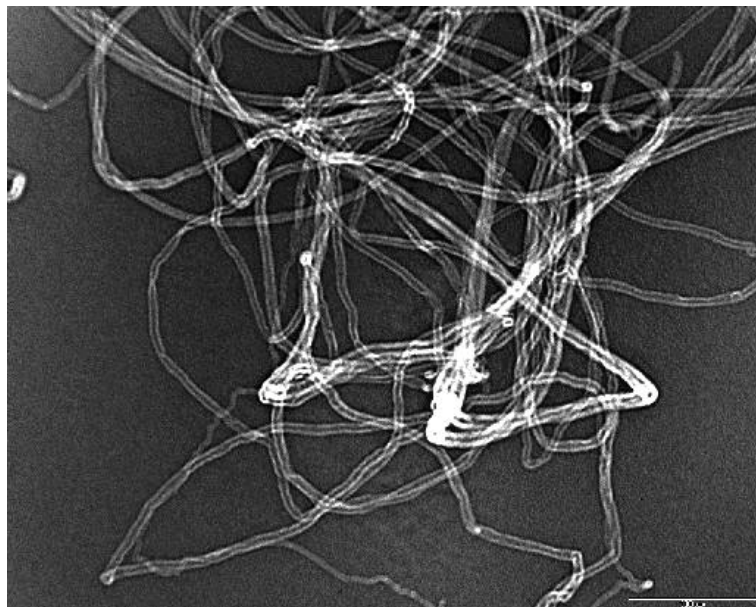
Bár ez a módszer a legtöbb esetben alkalmazható, a nanocsövek esetén nem eredményezett megfelelő minőségű képet. A jobb háttér-meghatározás érdekében a 2D-ra kiterjesztett legkisebb négyzetek módszerét alkalmaztuk. Ebben a közelítésben másodfokú függvényeket használtunk két lépésben. Az első lépésben az eredeti kép minden sorát egy másodfokú polinommal közelítettük, majd a második lépésben ugyanezt tettük az oszlopokkal. Ez a módszer csak olyan esetekben alkalmazható, amikor a kép közepe és széle között megvilágítási különbségek vannak (vagy a kép közepe világos és a kép széle sötét, vagy fordítva). Más típusú megvilágítási különbségek esetén más függvényeket kell alkalmazni a háttér közelítéséhez.

Az algoritmust alkalmazva az eredeti képen (38. ábra) a háttér-közelítés a 40. ábrán látható, majd kivonva az eredeti képből a háttérrel, a 41. ábrán mutatjuk be a háttér-korrigált TEM képet. Meg kell jegyezni, hogy a kép invertálása csak az emberi szem felbontóképessége miatt történt (a fekete alapon fehér képek az emberi szem számára „jobban” érzékelhetők/felbonthatók, mint a fehér alapon fekete mintázatok), a számítások szempontjából ennek a lépésnek nincs jelentősége.



40. ábra. Háttérkorrekció

Miután a háttér-korrekció megtörtént, a kép zajossága, mint azt a 42. ábra mutatja, még mindig probléma. A zaj és a tényleges tartalom elválasztására él-kereső módszert kell alkalmazni.



41. ábra. Háttérkorrigált kép



42. ábra. A háttérkorrigált felvétel egyik nagyított részlete, ami jól mutatja a kép zajosságát

5.6.2. Gyakran alkalmazott él-kereső módszerek

Az irodalomban számos él-kereső algoritmus ismert^{91,92,93,94}. Ezek a technikák folyamatosan fejlődnek, de azt is hozzá kell tenni, hogy minden módszer valamilyen konkrét probléma megoldására lett kidolgozva.

Élnek nevezzük definiíciószerűen azokat a helyeket a képeken, amelyek az objektumok szélén, határán vannak. Matematikailag azt mondhatjuk, hogy azok a pontok az élék, ahol az intenzitás hirtelen változik. Ennek megfelelően a leggyakrabban alkalmazott él-kereső algoritmusok az alábbi két módszer valamelyikét használják^{90,95}:

1. élék azok a pontok, ahol az intenzitás gradiensének első deriváltja nagyságrendileg meghalad valamilyen előre beállított szintet, vagy
2. élék azok a pontok, ahol az intenzitás gradiensének második deriváltja 0.

Az él-kereső módszerek eredményeként olyan bináris képet kapunk, amin az élék nagyon intenzívek a háttérhez viszonyítva.

Öt különböző, az irodalomban leírt módszert (*Sobel*-, *Prewitt*-, *Roberts*-, *Gaussian*- és *Canny*-módszerek) vizsgáltunk a többfalú szén nanocsövek TEM képeinek feldolgozására^{96,97,98}. A következőkben röviden ezek elméleti hátterét mutatjuk be.

Az első derivált típusú módszerek úgy határozzák meg az élek helyét, hogy az intenzitásgradiens első deriváltjának maximumát keresik. Ennek első lépésében az analizálandó kép, mint 2D mátrix konvolúcióját hajtják végre egy speciális s mátrixszal,

amely mátrix a *Sobel*-módszer esetén $s_{Sobel} = \begin{bmatrix} 1 & 2 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ -1 & -2 & -1 \end{bmatrix}$, a *Prewitt*-módszer esetén

$s_{Prewitt} = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ -1 & -1 & -1 \end{bmatrix}$, a *Roberts*-módszer esetén pedig $s_{Roberts} = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}$. Ebben a formában az

s mátrixok alkalmasak arra, hogy a horizontális éleket megtaláljuk. A vertikális élek megtalálásához az s mátrixokat transzponálni kell.

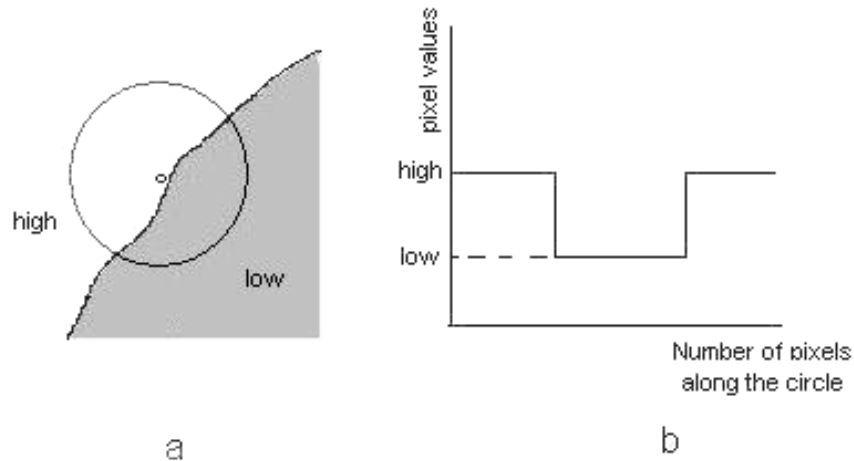
A *Gaussian*-módszer az intenzitásgradiens második deriváltjának keresi azt a pontját,

ahol az 0. Az alkalmazott s operátor (*Laplace*-operátor) a következő: $s = \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 4 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \end{bmatrix}$. A

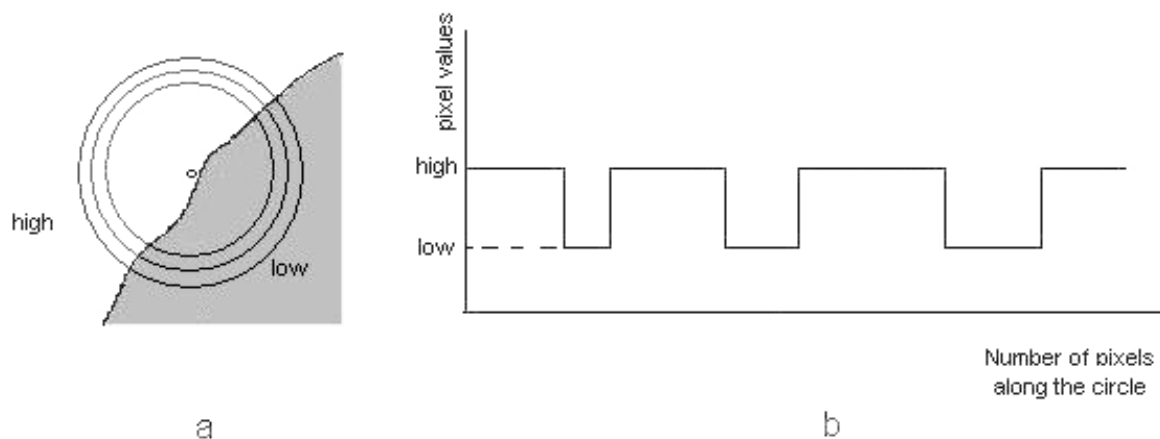
Canny-módszer szintén hasonló elven működik, de ebben az esetben az analizált kép intenzitásgradiensének maximumát keressük egy Gauss-szűrő beiktatásával. Ez utóbbi módszer két különböző határérték beállításával kétféle élet határoz meg, az ún. erős és gyenge éleket, és a gyenge éleket csak akkor jeleníti meg, ha azok erős élekhez kapcsolódnak.

A fentebb bemutatott eljárások alkalmazása mellett az volt a célunk, hogy kifejlesszünk egy módszert konkrétan a többfalú szén nanocsövek TEM felvételeinek kiértékelésére.

Az általunk használt közelítés a következő megfigyelésen alapul: amikor egy él közelében lévő pixel köré fix sugarú kört rajzolunk (43/a. ábra), a kör területén az intenzitás értékei a 43/b. ábra szerint változnak. Ha növeljük a koncentrikus körök számát (44/a. ábra), és egymás után ábrázoljuk az intenzitásértékeket az abszcisszán, azt várjuk, hogy annyi változás lesz, ahány kört rajzoltunk (44/b. ábra). Az ötlet egyébként – bár csak kis mértékben – hasonló ahhoz, amikor a „centroidal távolságfüggvény” felhasználásával számítunk ki alakzatokat⁹⁹.



43. ábra. Él közelében lévő pixel köré rajzolt fix sugarú kör (a), illetve az intenzitás értékeinek változása a kör kerületén



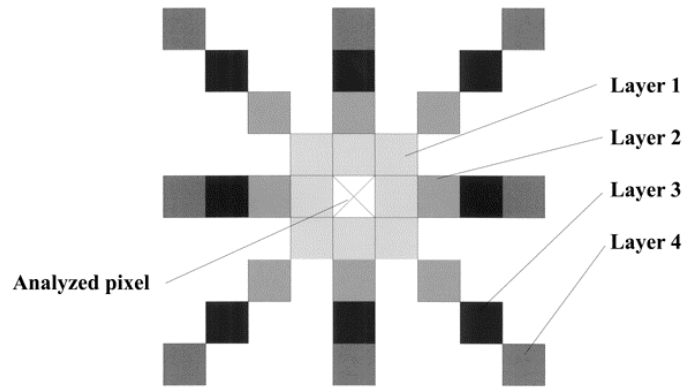
44. ábra. Él közelében lévő pixel köré rajzolt fix sugarú körök (a), illetve az intenzitás értékeinek változása a körök kerületén

A bemutatott többszörös koncentrikus körökkel történő közelítésre numerikus algoritmust fejlesztettünk ki. Az algoritmus úgy működik, hogy az I_m képmátrix minden $I_m(i,j)$ elemére (ahol az i index jellemzi a sorokat, míg a j index az oszlopokat) végrehajt egy speciális többrétegű (L a rétegek száma) maszkolási műveletet, ahogy azt a 45. ábra mutatja $L=4$ esetre. A figyelembe vett rétegek számát, azaz L értékét a felhasználó maga határozza meg. Az $M(n)$ vektort, ami tartalmazza a beolvasott pixelértékeket, a következő egyenlettel határozzuk meg:

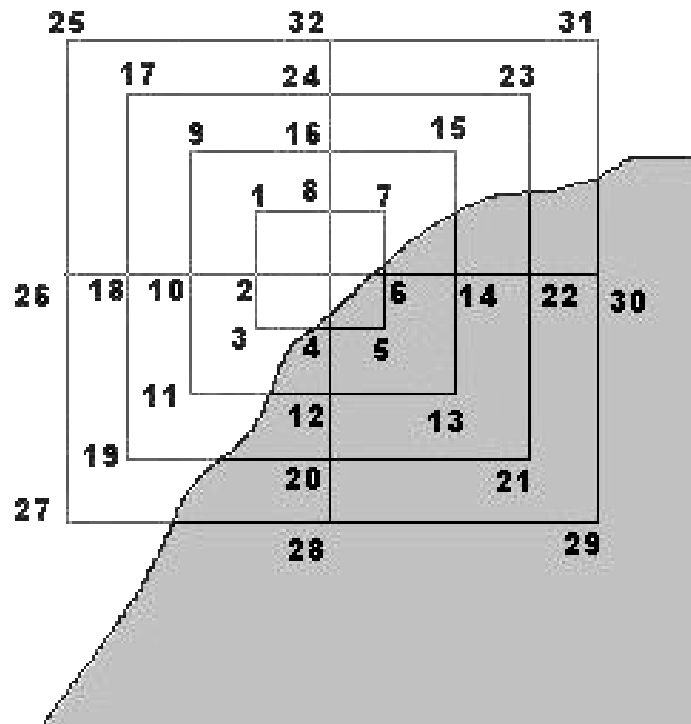
$$M(n) = I_m(i + k, j + l) \quad (1. \text{ egyenlet})$$

$$\text{ahol } k = m_{\text{gen}}(1, m)p, \quad l = m_{\text{gen}}(2, m)p, \quad m_{\text{gen}} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 1 & 1 & 1 & 0 & -1 & -1 \\ -1 & -1 & -1 & 0 & 1 & 1 & 1 & 0 \end{bmatrix}, \quad n = 8(p-1) + m,$$

p a réteg indexe ($p = 1 \dots L$) és m a pixel indexe a rétegen belül $m = 1 \dots X$, (xx. ábra). A 46. ábra mutatja, hogy mely pixel értékek milyen sorrendben lesznek transzformálva az I_m mátrixból az $M(n)$ vektorba.



45. ábra. Speciális többrétegű (L a rétegek száma) maszkolási műveletet, $L=4$ esetre



46. ábra. Pixel értékek transzformációja az I_m mátrixból az $M(n)$ vektorba

Nyilvánvaló, hogy a bemutatott numerikus algoritmus ott talál élt, ahol az $\mathbf{M}(n)$ vektor maximuma megegyezik az élek számával (L). A gyors Fourier transzformáció (FFT – *Fast Fourier Transformation*) alkalmas arra, hogy következő egyenlet (2. egyenlet) segítségével meghatározzuk az $\mathbf{M}(n)$ vektor fő frekvenciáját:

$$S(f) = 20 \log_{10} |\text{FFT}(\mathbf{M})|^2 \quad (2. \text{ egyenlet})$$

Ahol $S(f)$ a spektrum értékei és FFT a gyors Fourier transzformáció. Az FFT transzformáció esetén ismert, hogy csak az $f = 1 \dots N/2 - 1$ értékeket tartja meg:

$$S1 = S(2 : N/2 - 1) \quad (3. \text{ egyenlet})$$

Végezetül az algoritmus segítségével meghatározzuk azt a frekvenciát, ami a spektrum maximumára jellemző ($f_{\max}$), és ellenőrizzük, hogy ez megegyezik-e a rétegek számával. Ha igen, akkor a $\mathbf{T}_m(i,j)$ eredménymátrix (i,j) pixelének értéke 1 lesz, egyébként 0 (a $\mathbf{T}_m$ mátrix méretében megegyezik az $\mathbf{I}_m$ mátrixszal). Az algoritmus végigfut az $\mathbf{I}_m$ mátrix minden pixelén és eredményként a $\mathbf{T}_m$ mátrixhoz jutunk, ami tulajdonképpen az $\mathbf{I}_m$ mátrixban található élek bináris képe lesz.

5.6.3. Eredmények és értékelésük

A bemutatott 5 él-kereső módszert alkalmaztuk 15 különböző, többfalú szén nanocsöveket ábrázoló TEM képen, mely képeket előtte korrigáltuk a háttérrel. Mivel az általános tapasztalat az volt, hogy a képről képre nem változott jelentősen a módszerek teljesítőképessége, az eredményeinket egy TEM felvételen, a 47. ábra egyik részén mutatjuk be (ez a 41. ábra jobb alsó sarka).



47. ábra. a 41. ábra jobb alsó sarka – ezen lesz bemutatva az élkereső módszerek eredménye

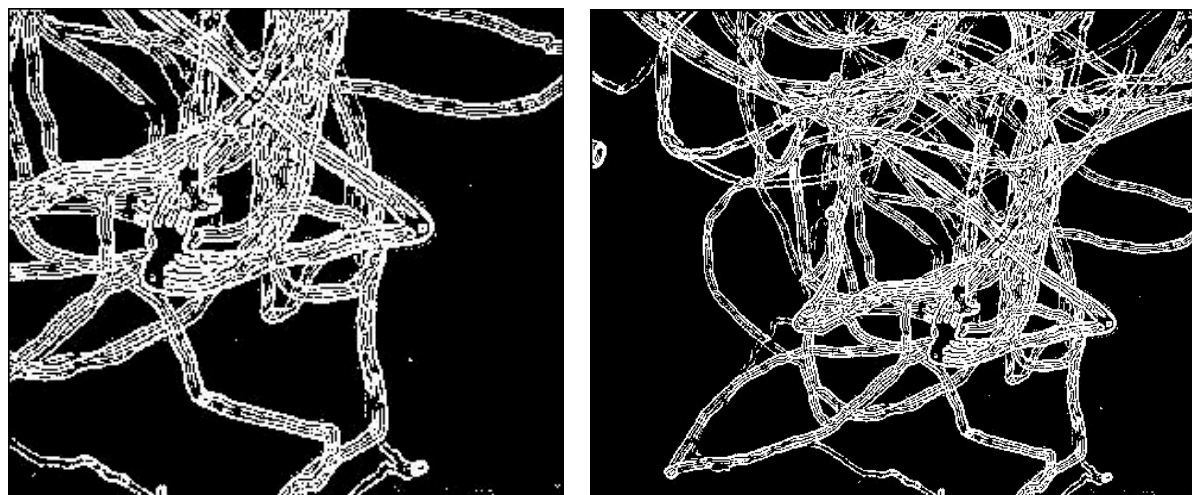
Az intenzitás gradiensének első deriváltját használó módszereket (*Sobel*-, *Prewitt*- és *Roberts*-módszer) alkalmazva a képre azt találtuk, hogy az él-felismerési eredmények nagyon gyengék; a szén nanocsövek folyamatossága elveszett, a kapott bináris kép használhatatlan bármilyen további elemzésre. A 48. ábrán a vizsgált TEM kép *Sobel*-módszerrel analizált bináris képét mutatjuk be (a másik két módszerrel kapott eredmények nagyon hasonló voltak).



48. ábra. A vizsgált TEM kép *Sobel*-módszerrel analizált bináris képe

Az intenzitás gradiensének második deriváltját használó módszerek jobb eredményt adnak. Azonban a bináris képek még mindig túl zajosak és a nanocsövek képi fragmentálódása is előfordul, ami a következő problémákhoz vezethet: (i) lehetetlenné válik a nanocsövek hosszának becslése, és (ii) előjön egy nemkívánatos bizonytalansági faktor a nanocsövek átmérőjének meghatározásakor. Itt kell megjegyeznünk, hogy munkánk során a különböző él-kereső algoritmusok összehasonlítása csak emberi/vizuális úton történt. Bár számos módszer ismert ezen összehasonlítás automatizálására^{98,100,101,102,103}, a mi esetünkben ezeket nem alkalmazhattuk, mivel szén nanocsövekre egyik módszer sem ad kielégítő eredményt.

Az általunk kidolgozott numerikus eljárással leképzett bináris képeket a 49. ábrán láthatjuk. Ezekben az esetekben az alkalmazott rétegek száma négy volt ($L=4$). Összehasonlítva az irodalomban leírt módszerekkel kapott eredményekkel nyilvánvaló, hogy az általunk javasolt közelítés sokkal hatékonyabb, azaz sokkal pontosabb bináris képet ad.



49. ábra. Az általunk kidolgozott numerikus eljárással leképzett bináris képek; az alkalmazott rétegek száma négy ($L=4$).

Szinte nincs zaj a képeken, és ami még fontosabb, a szén nanocsövek folyamatos objektumként jelennek meg, tehát a hosszuk, illetve átmérőeloszlásuk meghatározása könnyebb. Ez azért fontos, mert így a képek feldolgozása várhatóan automatizálható lesz, ezáltal az egyébként nagyon időigényes manuális munkát felválthatja az automatikus hossz- és átmérőszámítás. Elméleti szempontból elmondható, hogy az általunk javasolt módszer nem igényel előre beállított értékeket, ezáltal is csökkentve a hibalehetőségeket.

Néhány esetben azt találtuk, hogy a *Canny*-módszer némileg jobb eredményt adott, mint a mi módszerünk 4 réteget figyelembe véve; azonban növelve a figyelembe vett rétegek számát elmondható, hogy már $L=8$ esetén is összehasonlíthatatlanul jobb bináris képet eredményezett az általunk javasolt új technika. Ehhez kapcsolódik az a tény is, hogy az irodalmi módszerekhez hasonlítva a mi módszerünk számításigénye nagyobb, ebből következően ún. valósídejű analízisre kevésbé alkalmazható. A szén nanocsövek TEM felvételeinek analízise során azonban a pontosság jóval fontosabb, mint a sebesség, tehát ebben az esetben a nagyobb számításigény nem okoz problémát.

5.6.4. Konklúzió

Összehasonlítottunk 6 különböző él-kereső eljárást (*Sobel*-, *Prewitt*-, *Roberts*-, *Gaussian*- és *Canny*-módszerek, illetve az általunk kidolgozott módszer) többfalú szén nanocsövek TEM képeinek analízisére. Kifejlesztettünk egy új módszert a TEM képek szokásos háttérének (világos központ, sötétebb keret) eliminálására. Kimutattuk, hogy (i) az intenzitás gradiensének első deriváltját használó módszerek nem stabilak a szén nanocsövek TEM képeinek feldolgozására, (ii) az intenzitás gradiensének második deriváltját használó módszerek jobb eredményt adnak, de még mindig túl zajosak és a nanocsövek képi fragmentálódása is előfordul. Bebizonyítottuk, hogy az általunk javasoltunk új módszer sokkal alkalmasabb a többfalú szén nanocsövek TEM felvételeinek analitikus feldolgozására.

6. Összefoglalás

A nanométer méretű részecskék világa rendkívül változatos. Az, hogy erről a világról nincs még kimerítő ismeretünk, annak tudható be, hogy csak a közelmúltban váltak szélesebb körben hozzáférhetővé azok az analitikai eszközök, amelyekkel ezt a világot vizsgálni lehet. Az eddig összegyűlt tapasztalatokból az a következtetés vonható le, hogy a nanométerű anyagok másképpen viselkednek, mint a makroszkópikus világ szereplői. Dolgozatomban a nanométer méretű részecskék világának egyik nagyon fontos képviselőjével, a szén nanocsövekkel foglalkoztunk, felvázolva azok katalitikus előállítási lehetőségeit, illetve képződési mechanizmusukat.

A Szegedi Tudományegyetem Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszékén kiterjedt vizsgálatok folynak a szén nanocsövek katalitikus előállítására, és a csövek képződési mechanizmusának megismerésére. Ebbe a munkába bekapcsolódva tanulmányoztam 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.

Az tudjuk, hogy a különböző átmenetifémek más és más tulajdonságokkal bírnak a szén nanocsövek katalitikus szintézisében, illetve hogy a hordozónak is kiemelkedő szerepe van a reakció során. Munkánk során különböző fémek egy- és kétfémes rendszerét teszteltük három különböző hordozón acetilén katalitikus bontásával. Megfigyeltük, hogy az egyfémes rendszerekben a vas és a kobalt emelkedett ki, szinte függetlenül a felhasznált hordozótól, míg a kétfémes rendszerekben a Co,Fe/Al₂O₃ és a Ni,V/ZSM-5 katalizátorok produkáltak kitűnő hozamot és minőséget.

Általánosan az is elmondható, hogy a kétfémes rendszerek szinte minden esetben jobban teljesítettek. Ahhoz, hogy megértsük a kétfémes katalizátorok működését, nagyműszeres (*in situ* XPS, XRD, IR, TG és Mössbauer spektroszkópia) vizsgálatokat végeztünk.

A Fe,Co/Al₂O₃ katalizátort XP- és Mössbauer spektroszkópiával vizsgálva levonhatjuk azt a következtetést, hogy a kobalt és a vas a redukív közegben (acetilénnel reagálva) kétfémes ötvözetet hoz létre.

A Ni és V kölcsönhatása a vizsgálatok eredményei alapján különbözik a Co,Fe-rendszertől; ebben az esetben valószínűtlen az ötvözetképződés a szén nanocső előállításának hőmérsékletén. *in situ* XPS-el vizsgálva a rendszert arra az eredményre jutottunk, hogy nem képződik Ni-V ötvözet, azonban a V oxidációs állapotában, illetve koordinációjában jelentős változás áll be. A vanádium egy része beépül a zeolit szerkezetébe. Ez a kép nem idegen a zeolitkémikusok számára, hiszen számos esetben leírták fémeknek a szerkezetbe, azaz a zeolitrácsba való beépülését. A vanádium beépülésével lényegesen megváltozik a katalitikusan aktív fázis összetétele, de nem az ötvözetképződés a változás lényege, inkább az, hogy kétfémes rendszerben a különböző melléreakciók visszaszorulnak – pl. nem képződik vanádium-karbid.

Annyit lehet biztonsággal mondani a tanulmányozott kétfémes rendszerekről, hogy a két fém együttes jelenléte következtében lényeges, a fémek koordinációját és kémiai környezetét befolyásoló változások mennek végbe.

A CCVD módszer előnye, hogy elméletileg bármely gáz vagy gőz halmazállapotba hozható szénhidrogén alkalmas szénforrásnak. Tanulmányoztuk szén nanocsövek előállíthatóságának lehetőségeit az acetiléntől eltérő szénforrásokból. Célunkat, miszerint hogy gazdaságosabban állítsunk elő szén nanocsöveket, elértük. Kísérleteink alapján elmondható, hogy jó minőségű szén nanocsövek szintetizálhatók mind ipari hulladékgázokból, mind szilárd polimerekből, sőt megfelelő katalizátor felhasználásával akár a háztartási PB-gáz is alkalmas erre.

Szén nanocsöveket növesztettünk mikrochipek rajzolataira. A sikeres növesztéstől azt vártuk, hogy az így keletkezett nanocső-rajzolatok vezetőképessége megnő, illetve orientálódik. A mikrochipek rajzolatait kobalt alapú fém alkotta, mely ideálisnak tűnt nanocső növesztésére. Kimutattuk, hogy az IC lapkákon sikeresen növeszthetők szénformák, amit az optikai mikroszkóp is megerősített, valamint azt, hogy a szénformák keletkezése a rajzolat mentén sűrűsödik. A lapkáról lekapart minta elektronmikroszkópiás felvételei szén nanocsövek jelenlétét igazolták a lapkán, bár azt is hozzá kell tenni, hogy sok amorf szén is keletkezett a növesztés folyamán.

A nanoszerkezetek vizsgálatának egyik legelterjedtebben alkalmazott módszere a 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.

Különböző él-kereső eljárásokat vizsgáltunk (*Sobel*-, *Prewitt*-, *Roberts*-, *Gaussian*- és *Canny*-módszerek) többfalú szén nanocsövek TEM képeinek analízisére. Mivel egyik eljárás sem felelt meg az igényeinknek, kifejlesztettünk egy új módszert a TEM képek szokásos háttérének (világos központ, sötétebb keret) eliminálására. Kimutattuk, hogy (i) az intenzitás gradiensének első deriváltját használó módszerek nem stabilak a szén nanocsövek TEM képeinek feldolgozására, (ii) az intenzitás gradiensének második deriváltját használó módszerek jobb eredményt adnak, de még mindig túl zajosak és a nanocsövek képi fragmentálódása is előfordul. Bebizonyítottuk, hogy az általunk javasoltunk új módszer sokkal alkalmasabb a többfalú szén nanocsövek TEM felvételeinek analitikus feldolgozására.

7. Summary

The world of nanometer-sized particles is extremely colorful. Our present understanding of this world is still rather limited because the analytical instruments necessary for investigating the nanoscale have become available only recently. Knowledge accumulated so far indicates that nanometer-sized materials behave differently from their macro-world counterparts. My thesis was focused on a very important example of nanomaterials, carbon nanotubes, with an emphasis on their catalytic production and formation mechanism.

The catalytic synthesis and formation mechanism of carbon nanotubes are studied extensively at the Department of Applied and Environmental Chemistry of the University of Szeged. I have joined this research by studying the nanotube production activity of several modified supported metal catalysts, especially with respect to the relationship between the pore structure of the support and the quality and quantity of the obtained multi-wall carbon nanotubes. Additionally, we studied the chemical state of the metallic catalyst components *in situ* under reaction conditions in the case of bimetallic catalysts in order to gain insight into the formation mechanism of carbon nanotubes.

It is known that different transition metals exhibit different properties in the catalytic synthesis of carbon nanotubes and that the support plays an important role as well. We tested mono- and bimetallic catalyst systems using three different supports in the catalytic decomposition of acetylene. We realized that iron and cobalt excelled among the monometallic catalysts irrespective of the support, whereas in the case of bimetallic systems Co,Fe/Al₂O₃ and Ni,V/ZSM-5 stood out because of the excellent nanotube yield and quality.

Bimetallic catalysts outperformed monometallic ones in the majority of our experiments. In order to understand their behavior we have undertaken instrumental analytical studies using TG, *in situ* XPS, XRD, IR and Mössbauer spectroscopy.

On the basis of our XPS and Mössbauer spectroscopic studies on the Co,Fe/Al₂O₃ catalyst we concluded that iron and cobalt form a bimetallic alloy in reductive atmosphere (acetylene).

Our results revealed that the interaction between Ni and V is different from the Co,Fe system, since in this case alloy formation at the temperature required for carbon nanotube formation is unlikely. Our *in situ* XPS studies indicate that although no Ni-V alloy is formed,

the oxidation and coordination state of V is modified considerably during the reaction: vanadium becomes partially incorporated into the zeolite structure. This phenomenon is well-known to zeolite chemists as there have been numerous reports about the incorporation of metals into the zeolite framework. Vanadium incorporation induces major changes in the composition of the catalytically active phase. However, the essence of the alteration is not alloy formation, but rather, the blocking of side reactions (e.g. vanadium carbide formation) in the bimetallic system.

Summarizing, the simultaneous presence of the two metals in the bimetallic catalyst systems lead to important modifications in the coordination and chemical environment of the components.

One advantage of the CCVD method is that practically any gaseous or vaporized hydrocarbon can be used as carbon source. Therefore, we studied the possibility of producing carbon nanotubes from carbon sources other than acetylene. We succeeded in achieving our main goal, the cost-effective synthesis of carbon nanotubes. On the basis of our experiments we claim that carbon nanotubes of good quality can be produced from industrial waste gases, solid polymers and –provided that a suitable catalyst is used– even household propane-butane gas.

We have grown carbon nanotubes on microchip patterns, expecting to find oriented nanotube patterns of increased conductivity. The microchip patterns were made of a cobalt-based metal which seemed an ideal choice for nanotube growth. We confirmed by optical microscopy that carbonaceous species can be grown successfully on IC wafers and that the density of carbon forms is increased along the pattern lines. Although a considerable amount of amorphous carbon was formed, electron microscopic images taken on samples scraped from the wafer also confirmed the presence of carbon nanotubes.

One of the most widespread analytical methods in nanotechnology is Transmission Electron Microscopy (TEM). Even now, most of the TEM micrographs measured are analyzed by human eye only. We studied the possibility of a computer-based analysis capable of evaluating the shape and size of particles visible in a TEM image. Our goal here was the development of a shape recognition and particle counting software.

We tested several available edge-detection methods (Sobel, Prewitt, Roberts, Gaussian and Canny method) in the analysis of TEM images of multi-wall carbon nanotubes.

Since none of them provided adequate results, we developed a new method for the elimination of the common background of TEM images (light centre, darker frame). We have shown that (i) methods relying on the first derivative of the intensity are not stable enough for processing TEM images of carbon nanotubes, and (ii) second derivative methods perform better, but even these are too noisy and cause nanotube image fragmentation occasionally. We have proven that our proposed novel method is much more suitable for the analytical processing of multi-wall carbon nanotube TEM images.

8. Irodalomjegyzék

- ¹ S. Iijima, *Nature* **354** (1991) 56.
- ² Z. Kónya, *NATO-ASI Carbon Filaments and Nanotubes VI* (2000) 85-109.
- ³ A. Bachtold, P. Hadley, T. Nakanishi, C. Dekker, *Science* **294** (2001) 1317. és P.M. Ajayan, L.S. Schadler, C. Giannaris, A. Rubio, *Adv. Mater.* **12** (2000) 750.
- ⁴ T.V. Hughes, C.R. Chambers, *US Patent* **405** (1889) 408.
- ⁵ P.C.M. Van Stiphout, D.E. Stobbe, F.T.H. Scheur, J.W. Geus, *Appl.Catal.* **40** (1998) 219.
- ⁶ A.I. La Cava, C.A. Bernardo, D.L. Trimm, *Carbon* **20** (1982) 219.
- ⁷ A. Sacco, F.W.A.H. Geurts, G.A. Jablonski, R.A. Lee, R.A. Gately, *J. Catal.* **119** (1989) 322.
- ⁸ R.S. Wagner, W. C. Ellis, *Trans AIME* **233** (1965) 1053.
- ⁹ T. Baird, J.R. Fryer, B. Grant, *Carbon* **12** (1974) 951
- ¹⁰ G.G. Tibbets, *J. Crystal Growth* **66** (1984) 632.
- ¹¹ W.R. Davis, R.J. Sllawson, G.R. Rigby, *Nature* **171** (1953) 756.
- ¹² R.T.K. Baker, P.S. Harris, R.B. Thomas, R.J. Waite, *J. Catal.* **30** (1973) 86.
- ¹³ J.R. Rolstrup Nielsen, D.L. Trimm, *J. Catal.* **48** (1977) 155.
- ¹⁴ R.T. Yang, K.L. Yang, *J. Catal.* **93** (1985) 182
- ¹⁵ A. Oberlin, M. Endo, T.J. Koyama, *Cryst. Growth.* **32** (1978) 335.
- ¹⁶ R. T. K. Baker, *Carbon* **27** (1989) 315.
- ¹⁷ M. Endo, C. Kim, K. Nishimura, T. Fujino, K. Miyashita, *Carbon* **38** (2000) 183.
- ¹⁸ A. Chambers, C. Park, R.T.K. Baker, *J. Phys. Chem. B* **102** (1998) 4253.
- ¹⁹ N.M. Rodriguez, M.S. Kim, R.T.K. Baker, *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 13108.
- ²⁰ Z.K. Tang, L. Zhang, N. Wang, X.X. Zhang, G.H. Wen, G.D. Li, J.N. Wang, C.T. Chang, P. Sheng, *Science* **292** (2001) 2462.
- ²¹ W. Krätschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman, *Nature* **347**, (1990), 354.
- ²² T.W. Ebbesen, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **24** (1994) 220.
- ²³ W.K. Maser, P. Bernier, J.M. Lambert, O. Stéphan, P.M. Ajayan, C. Colliex, V. Brotons, J.M. Planeix, B. Coq, P. Molinie, S. Lefrant, *Synth. Met.* **81** (1996) 243.
- ²⁴ C. Journet, W.K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. Lamy de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, J.E. Fischer, *Nature* **388** (1996) 756
- ²⁵ H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, *Nature* **318** (1985) 162.
- ²⁶ A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, X.H. Lee, S.G. Kim, A.G. Rinzler, D.T. Colbert, G. Scuseria, D. Tomanek, J.E. Fischer, R.E. Smalley, *Science* **273** (1996) 483.
- ²⁷ M. Yudasaka, T. Komatsu, T. Ichihashi, S. Iijama, *Chem. Phys. Lett.* **278** (1997) 102.
- ²⁸ M.J. Yacaman, M.M. Yoshida, L. Rendon, J.G. Santiesteban, *Appl. Phys. Lett.* **62** (1993) 202.
- ²⁹ 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.* **223** (1994) 329.
- ³⁰ A. Fonseca, K. Hernadi, P. Piedigrosso, L.P. Biro, S.D. Lazarescu, Ph. Lambin, P.A. Thiry, D. Bernaerts, J.B. Nagy, *Fullerens Volume IV.*, **97** (1997) 884.
- ³¹ K. Hernadi, A. Fonseca, P. Piedigrosso, M. Delvaux, J. B.Nagy, D. Bernaerts, J. Riga, *Catal. Lett.* **48** (1997) 229.
- ³² J. Kong, A.M. Cassell, H. Dai, *Chem. Phys. Lett.* **292** (1998) 567.
- ³³ S. Fan, M.G. Chapline, N.R. Franklin, T.W. Tombler, A.M. Cassell, H. Dai, *Science* **283** (1999) 512.

- 34 A. Siska, K. Hernadi, I. Kiricsi, I. Rojik, J. B.Nagy, Electronic Properties of Novel Materials, Progress in Molecular Nanostructures, XII. International Winterschool (Ed: H. Kuzmany), Woodbury, p. 2024 (1998).
- 35 R.T.K. Baker, *Carbon* **27** (1989) 315.
- 36 K. Hernádi, Z. Kónya, A. Siska, J. Kiss, A. Oszkó, J. B.Nagy, I. Kiricsi, *Mat. Chem. Phys.* **77** (2003) 536.
- 37 A. Fonseca, K. Hernadi, J. B.Nagy, D. Bernaerts, A.A. Lucas, *J. Mol. Catal. A* **107** (1996) 159.
- 38 A. Sacco, F.W.A.H. Geurts, G.A. Jablonski, S. Lee, R.A. Gately *J. Catal.* **119** (1989) 322.
- 39 S. Seraphin, D. Zhou, J. Jiao, J.C. Withers, R. Loutfy, *Nature* **362** (1993) 503.
- 40 K. Hernadi, A. Fonseca, J. B.Nagy, D. Bernaerts, A.A. Lucas, *Carbon* **34** (1996) 1249.
- 41 S. Seraphin, D. Zhou, J. Jiao, M.A. Milne, S. Wang, T. Yadav, J.C. Withers, *Chem. Phys. Lett.* **217** (1994) 191.
- 42 Z. Kónya, J. Kiss, A. Oszkó, A. Siska, I. Kiricsi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3** (2001) 155.
- 43 K. Hernadi, A. Fonseca, J.B. Nagy, D. Bernaerts, *Supercarbon* **81-97**, (1998)
- 44 J. Kong, H.T. Soh, A.M. Cassell, C.F. Quate, H. Dai, *Nature* **395**, (1998) 878. és W.Z. Li, S. S. Xie, L.X. Qian, B.H. Chang, B.S. Zou, W.Y. Zhou, R.A. Zhao, G. Wang, *Science* **274**, (1996) 1701.
- 45 M. Terrones, N. Grobert, J. Olivares, J.P. Zhang, H. Terrones, K. Kordatos, W.K. Hsu, J.P. Hare, P.D. Townsend, K. Prassides, A.K. Cheetham, H.W. Kroto, D.R.M. Walton, *Nature* **388**, (1997) 52.
- 46 H.J. Dai, A. G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D.T. Colbert, R.E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **260**, (1996) 471.
- 47 A. Fonseca , K. Hernadi, P. Piedigrosso, L.P. Biro, S.D. Lazarescu, Ph. Lambin, P.A. Thiry, D. Bernaerts, J.B. Nagy, *Fullerens Volume IV*, **97-14**, (1997) 884.
- 48 J. Kong, A.M. Cassell, H.J. Dai, *Chem. Phys. Lett.* **292** (1998) 567.
- 49 A. Peigney, C. Laurent, F. Dobigeon, A. Rousset, *J. Mater. Res.* **12** (1997) 613.
- 50 J.F. Colomer, G. Bister, I. Willems, Z. Konya, A. Fonseca, G. Van Tendeloo, J. B.Nagy, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1999) 1343.
- 51 J. Kong, A.M. Cassell, H.J. Dai, *Chem. Phys. Lett.* **292** (1998) 567.
- 52 N. Pierard, A. Fonseca, Z. Kónya, I. Willems, G. Van Tendeloo, J. B.Nagy, *Chem. Phys. Lett.* **335** (2001) 1.
- 53 Z. Kónya, I. Vesselenyi, K. Niesz, A. Kukovecz, A. Demortier, A. Fonseca, J. Delhalle, Z. Mekhalif, J.B.Nagy, A.A. Koos, Z. Osvath, A. Kocsonya, L.P. Biro, I. Kiricsi, *Chem. Phys. Lett.* **360** (2002) 429.
- 54 S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **60** (1938) 309.
- 55 E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* **73** (1951) 373.
- 56 A. Oberlin, M. Endo, T. Koyama, *J. Cryst. Growth* **32** (1976) 335.
- 57 S. Iijima, *Nature* **354** (1991) 56.
- 58 M.J. Yacaman, M.M. Yoshida, L. Rendon, J.G. Santiesteban, *Appl. Phys. Lett.* **62** (1993) 202.
- 59 V. Ivanov, J. B.Nagy, Ph. Lambin, A. Lucas, X.B. Zhang, X.F. Zhang, D. Bernaerts, G. Van Tendeloo, S. Amelinckx, J. Van Landuyt, *Chem. Phys. Lett.* **223** (1994) 329.
- 60 M. Yudasaka, R. Kituchi, T. Matsui, Y. Ohki, S. Yoshimura, *Appl. Phys. Lett.* **67** (1994) 2477.
- 61 K. Hernadi, A. Fonseca, J. B.Nagy, D. Bernaerts, A. Lucas, *Carbon* **34** (1996) 1249.
- 62 A. Siska, *Ph.D. dolgozat*, (2001) Szeged

- 63 G.C. Allen, M.T. Curtis, A.J. Hooyer, P.M. Tucker, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1974) 1525.
- 64 B.A. Sexton, A.E. Hughes and T.W. Turney, *J. Catal.* **97** (1986) 390.
- 65 Z. Zsoldos and L. Guczi, *J. Phys. Chem.* **96** (1992) 9393.
- 66 R. Riva, H. Meissner, R. Vitali, G. Del Piero, *Appl. Catal. A* **196** (2000) 111
- 67 D.A. Wester, G. Linden and H.P. Bonzel, *Appl. Surf. Sci.* **26** (1986) 335.
- 68 D.J. Dunvenhage and N.J. Coville, *Appl. Catal. A* **153** (1997) 43.
- 69 Y. Zhu, T. Yi, B. Zheng, L. Cao, *Appl. Surf. Sci.* **137** (1999) 83.
- 70 R.E. Vandenberghe, E. De Grave, in: *Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry* (Ed., G.J. Long,) Vol. 3. Plenum Press, 1985, pp. 59.
- 71 J.W. Niemantsverdriet, A.M. van der Kraan, W.L. van Dijk, H.S. van der Baan, *J. Phys. Chem.* **84** (1980) 3363.
- 72 R.E. Vandenberghe, E. De Grave, In: *Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry* (Ed., G.J. Long,) Vol. 3. Plenum Press, 1985, pp. 59.
- 73 B.S. Clausen, H. Topsoe, S. Morup, *Appl. Catal.* **48** (1989) 327.
- 74 Z. Kónya, J. Kiss, A. Oszkó, A. Siska, I. Kiricsi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3** (2001) 155.
- 75 Z. Kónya, I. Vesselenyi, K. Lazar, J. Kiss, I. Kiricsi, *SPIE Proc.* **5118** (2003) 296.
- 76 K. Kishi, K. Fujiwara, *J. Electronspectroscopy and Related Phenomena* **85** (1997) 123.
- 77 M. Demeter, M. Neumann, W. Reichelt, *Surf. Sci.* **454-456** (2000) 41.
- 78 J.-G. Choi, *Appl. Surf. Sci.* **148** (1999) 64.
- 79 M. Petras, B. Wichterhova, *J. Phys. Chem.* **96** (1992) 1805.
- 80 A.A. Garforth, Y.H. Lin, P.N. Sharratt, J. Dwyer, *Appl. Catal. A* **169** (1998) 331.
- 81 D.W. Park, et al., *Polymer Degradation and Stability* **65** (1999) 193.
- 82 N.I. Maximova, O.P. Krivoruchko, *Chem. Eng. Sci.*, **54** (1999) 4351.
- 83 N.I. Maksimova, O.P. Krivoruchko, G. Mestl, V.I. Zaikovskii, A.L. Chuvilin, A.N. Salanov, E.B. Burgina, *J. Mol. Catal. A* **158** (2000) 301.
- 84 M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, Ph. Avouris, in *Topics in Applied Physics*, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, 2001, Vol. 80.
- 85 J.C.H. Spence, *Mat. Sci. Eng. R* **26** (1999) 1.
- 86 K. Oshida, K. Kogiso, K. Matsubayashi, K. Takeuchi, S. Kobayashi, M. Endo, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, *J. Mat. Res. R* **10** (1995) 2507.
- 87 K. Oshida, T. Nakazawa, T. Miyazaki, M. Endo, *Synth. Met.* **125** (2001) 223.
- 88 K. Oshida, K. Osawa, T. Nakazawa, Y. Fukai, T. Hayashi and M. Endo, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **387** (2002) 369.
- 89 Z.H. Huang, F.Y. Kang, W.L. Huang, J.B. Yang, K.M. Liang, M.L. Cui and Z.Y. Chen, *J. Coll. Int. Sci.* **249** (2002) 453.
- 90 MATLABR12, Image Processing Toolbox, Users Guide, 1999.
- 91 S. Konishi, A. Yuille and J. Coughlan, *Image and Vision Computing* **21** (2003) 37.
- 92 A. Guillaud, A. Benzinou, H. Troadec, V. Rodin and J. Le Bihan, *Image and Vision Computing* **20** (2002) 955.
- 93 Z.J. Hou and G.W. Wei, *Pattern Recognition* **35** (2002) 1559.
- 94 D. Ziou, *Pattern Recognition* **34** (2001) 855.
- 95 D. Marr and E.C. Hildreth, *Proc. R. Soc. London*, **B270** (1980) 187.
- 96 E. Bourennane, P. Gouton, M. Paindavoine and F. Truchetet, *Signal Processing* **82** (2002) 1317.
- 97 S.-C. Pei and J.-H. Horng, *Signal Processing* **82** (2002) 677.
- 98 L. Ding and A. Goshtasby, *Pattern Recognition* **34** (2001) 721.
- 99 A. Sajjanhar, G. Lu, *International Conference on Computational Intelligence and Multimedia Applications* (1998) pp. 854.

-
- ¹⁰⁰ G. Liu, R.M. Haralick, *Pattern Recognition* **35** (2002) 2125.
- ¹⁰¹ J.H. Han, T.Y. Kim, *Fuzzy Sets and Systems* **126** (2002) 311.
- ¹⁰² K. Bowyer, C. Kranenburg, S. Dougherty, *Computer Vision and Image Understanding* **84** (2001) 77.
- ¹⁰³ R. Román-Roldán, J.F. Gómez-Lopera, C. Atae-Allah, J. Martínez-Aroza, P.L. Luque-Escamilla, *Pattern Recognition* **34** (2001) 969.