DOKTORI (Ph.D.) ÉRTEKEZÉS

SZÉNNANOCSÖVEK ADSZORPCIÓS TULAJDONSÁGAINAK SEBESSÉGSPEKTROSZKÓPIAI VIZSGÁLATA

ÖTVÖS ZSOLT

MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA

KÉMIAI KUTATÓKÖZPONT,

FELÜLETKÉMIAI ÉS KATALÍZIS INTÉZET,

MIKRO- ÉS MEZOPÓRUSOS ANYAGOK OSZTÁLYA

BUDAPEST

2006

Témavezetők:

Dr. Kiricsi Imre

Dr. Onyestyák György

Tartalomjegyzék

Tartalomjegyzék 1
1. Bevezetés 3
2. Irodalmi áttekintés 5
2.1. A szénnanocsövek 5
2.1.1. A szénnanocsövek szerkezete és jellemző tulajdonságai 5
2.1.2. A szénnanocsövek előállítási módszerei 8
2.1.2.1. Szintézis elektromos ívkisülésben 9
2.1.2.2. Szintézis lézeres elpárologtatással 9
2.1.2.3. Szintézis szénhidrogének katalitikus bontásával 10
2.1.2.4. Szénnanocső előállítása mikro- és mezopórusos szervetlen hordozóanyagokon 11
2.1.2.5. Különleges szénnanocső szintézisek 13
2.1.3. Szénnanocsövek növekedési mechanizmusa 14
2.1.4. Szénnanocsövek tisztítása 16
2.1.5. Az oxigéntartalmú felületi csoportok szerepe 17
2.1.6. Szénnanocsövek adszorpciós sajátságai 20
2.2. Az adszorpciós anyagátadási folyamat vizsgálata 31
2.2.1. Adszorpció-deszorpció szénnanocsövekben 31
2.2.2. Diffúzió szénnanocsövekben 32
2.2.2.1. A diffúzió makroszkopikus dinamikai vizsgálata 33
2.2.2.2. A diffúzió mikroszkopikus dinamikai vizsgálata 34
2.3. A frekvencia-válasz módszer 35
2.3.1. Elméleti modellek 37
2.3.1.1. Egyetlen sebesség-meghatározó diffúziós folyamat 38
2.3.1.2. Két, egymástól független részfolyamatból álló sebesség-meghatározó diffúziós folyamat 40
2.3.1.3. Sebesség-meghatározó adszorpció-deszorpció 41
2.3.2. A sebességspektrumok kiértékelése 42
3. Célkitűzések 43
4. Kísérleti rész 44
4.1. Felhasznált anyagok 44
4.2. Többfalú szénnanocsövek előállítása 45
4.2.1. Katalizátorkészítés 45
4.2.2. Többfalú szénnanocső szintézise 45
4.3. Egyfalú szénnanocsövek előállítása 46
4.3.1. Katalizátorkészítés 46
4.3.2. Egyfalú szénnanocső szintézise 46
4.4. Szénnanocsövek tisztítása 47
4.5. Többfalú szénnanocsövek őrlése golyósmalomban 47
4.6. Vizsgálati módszerek 48
4.6.1. Transzmissziós elektronmikroszkópia 48
4.6.2. Elemanalízis 48
4.6.3. Fajlagos felület és pórusméret-eloszlás vizsgálatok 49
4.6.4. Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia (FT-IR)) 49
4.6.5. Diffúz reflektancia Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia (DRIFTS) 49
4.6.6. Egyensúlyi gázadszorpciós vizsgálatok 50
4.6.7. Sebesség spektroszkópiai (FR) mérések 50

4.6.8. Hőmérséklet-programozott deszorpció (TPD) 51
5. Eredmények és értékelésük 53
5.1. Elektronmikroszkópos vizsgálatok 53
5.2. Elemanalízis – a széntartalom meghatározása 54
5.3. A fajlagos felület meghatározása és a pórusszerkezet vizsgálata nitrogén-adszorpciós mérésekkel 55
5.4. Infravörös spektroszkópiai mérések 60
5.5. Egyensúlyi gázadszorpciós vizsgálatok 61
5.5.1. A fizikai és kémiai kezelések hatása 62
5.6. Hőmérséklet-programozott deszorpciós (TPD) mérések 65
5.7. Sebesség spektroszkópiai (FR) vizsgálatok 68
5.7.1. A katalizátor eltávolításának hatása 70
5.7.2. A szénnanocső őrlésének hatása 71
5.7.3. A kémiai oxidáció hatása 71
5.7.4. Felületi oxigéntartalmú funkciós csoportok hatása az adszorpciós anyagátadás sebesség-meghatározó lépésére 72
5.7.5. Az anyagátadási folyamat dinamikájának függése a szemcseméretől 75
5.8. Butánok adszorpciója többfalú szénnanocsöveken 77
5.9. C_3-C_5 metil-metánok adszorpciója szénnanocsöveken 81
5.10. Három szénatomos szénhidrogének adszorpciója szénnanocsöveken 83
6. Összefoglalás 86
7. Summary 88
8. Irodalomjegyzék 90

1. Bevezetés

Az elmúlt ötven évben tapasztalható elképesztő méretű gazdasági fejlődés kedvezőtlen környezeti változásokat is hozott magával. Sok esetben egy kívánt termék – amely lehet energia, vagy akár csak egy papírlap - előállítása az alkalmazott technológiával már nem gazdaságos vagy éppen környezetvédelmi szempontból kifejezetten káros. Ez arra ösztönzi a műszaki értelmiséget, hogy jobb, nagyobb hatékonyságú és a környezetet a lehető legkevésbé terhelő új eljárásokat dolgozzon ki, vagy a régi eljárásokat javítsa. A fejlesztésre irányuló kutatások egyik kiemelt célja olyan új anyagok készítése, melyek több anyag előnyös tulajdonságait ötvözi, vagy melyeknek merőben új tulajdonságaik vannak.

Az eddig ismeretlen anyagok előállításánál sok esetben a véletlennek van jelentős szerepe. Amikor 1991-ben Sumio Iijima C_{60} fullerént állított elő ívkisüléses szintézissel[1], majd a terméket elektronmikroszkópiai vizsgálatnak vetette alá, nanoméretű csőszerű képződményeket talált benne. Talán nem is gondolta, hogy a szénnanocsövek kutatása az elkövetkező 15 évben az egyik legintenzívebben művelt kutatási területté válik. A „népszerűség” a szénnanocsövek szerkezetből adódó sajátos tulajdonságaiban rejlik. A szénnanocső királis szerkezetű, kiralitásától függően pedig lehet vezető vagy félvezető tulajdonságú. A szénnanocsövek külső és belső felületén gázmolekulák kötődhetnek meg. Különleges elektromos és adszorpciós tulajdonságuk mellett a szénnanocsövek mechanikai szilárdsága és a hőstabilitása nagy, így alkalmazásuk számos területen ígéretesnek tűnik.

A kutatáshoz szükséges, nagyobb mennyiségű szénnanocső előállítására legalkalmasabbnak a szénhidrogének katalitikus bontása bizonyult. A módszerrel viszonylag alacsony hőmérsékleten nagyjából egységes pórusátmérőjű szénnanocsöveket lehetett előállítani. A katalitikus módszer hátránya viszont, hogy a szénnanocsövek viszonylag sok szerkezeti hibahelyet tartalmaznak és, az előállításból adódóan, széntől különböző anyag is fellelhető bennük, ami az alkalmazáskor problémát jelenthet.

A gázok adszorbensekben való tárolása már évtizedekkel ezelőtt felkeltette a kutatók érdeklődését. Az adszorpciós gáztárolást már több területen sikeresen alkalmazták, de az egyik legfontosabb alkalmazásnál, a hidrogénnek, mint motorhajtóanyagnak a tárolásánál, mind a mai napig nem sikerült a gyakorlat számára is elfogadható eredményt elérni. Egyedi struktúrájából következően az egyfalú szénnanocsövek adszorbensként való alkalmazása tűnt előnyösebbnek. Ma már egyre kevéssé látszik valószínűnek, hogy a szénnanocsövek alkalmasak lehetnek hidrogén tárolására.

A hidrogén tárolásán kívül természetesen még bőven akad feladat, melynél a szénnanocsövek alkalmazása jelenthet megoldást, ezért a téma intenzív kutatásának köszönhetően a szénnanocsövek tulajdonságainak, így az adszorpciós tulajdonságok vizsgálatára is, vizsgálatára megkülönböztetett figyelem irányul. Ugyanakkor az adszorpciós tulajdonságokkal foglalkozó publikációk között csak elvétve találunk néhányat, amely a szénnanocsövek kísérleti vizsgálatára vonatkozik. Nagy számban fordulnak viszont elő szimuláción, illetve elméleti számításon alapuló munkák. Ezekben a közleményekben a szénnanocsöveket, hibátlan struktúrának tekintik, hibátlan struktúrák viszont csak a legritkább esetben fordulnak elő a valóságban. Tekintettel kell lennünk arra is, hogy a későbbi felhasználás érdekében a csöveket különféle kezeléseknek vetik alá, melyek jelentős változásokat eredményezhetnek a csövek struktúrájában, s így tulajdonságaiban is.

A szénnanocsövek dinamikus adszorpciós tulajdonságainak kísérleti úton történő jellemzésére jelen munkában a frekvencia-válasz módszert használjuk. A módszer elméleti gyökerei egészen a XIX. századig nyúlnak vissza. A híres svéd fizikus és csillagász, Anders Jonas Angström e módszer segítségével határozta meg fémek hővezetési együtthatóját. A módszer röviden egy rendszer egyensúlyának periodikus megzavarásán, illetve a rendszer megzavarásra adott válaszának vizsgálatán alapul. A módszer alkalmazható adszorpciós rendszerekre is. A módszert a múlt század 70-es éveiben kezdte el Yusuke Yasuda gázadszorpció vizsgálatára kifejleszteni és használni.

A frekvencia-válasz módszert korábban főként a zeolitok adszorpciós tulajdonságainak vizsgálatára alkalmazták, azonban a szakirodalomból kitűnik, hogy a módszer magában hordozza egyéb pórusos anyagokban lejátszódó anyagtranszport folyamatok kinetikai jellemzésének lehetőségét is. Munkánk során a frekvencia-válasz módszer segítségével kívántuk megismerni különféle szénnanocső készítmények adszorpciós tulajdonságait, illetve jellemezni a bennük lejátszódó anyagtranszport folyamatok dinamikáját, adszorptívumként szénhidrogéneket és egyéb gázokat alkalmazva.

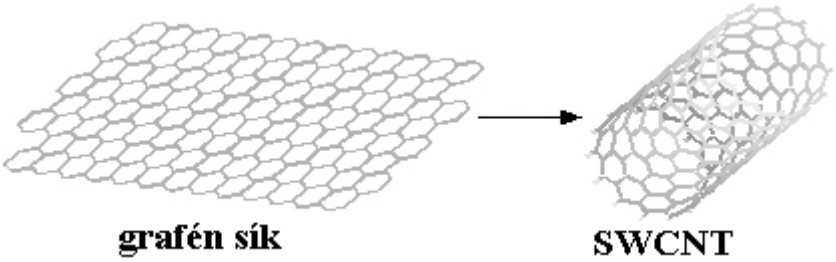
2. Irodalmi áttekintés

Az irodalmi áttekintés első részében a szénnanocsövek tulajdonságairól, előállítási módszereiről, illetve a nanocsövek adszorpciós sajátságairól esik szó. A második részben röviden egy a szénnanocsövek vizsgálatára eddig nem alkalmazott módszer, a frekvencia-válasz módszer elméleti hátterét és a mérés technikáját mutatom be.

2.1. A szénnanocsövek

2.1.1. A szénnanocsövek szerkezete és jellemző tulajdonságai

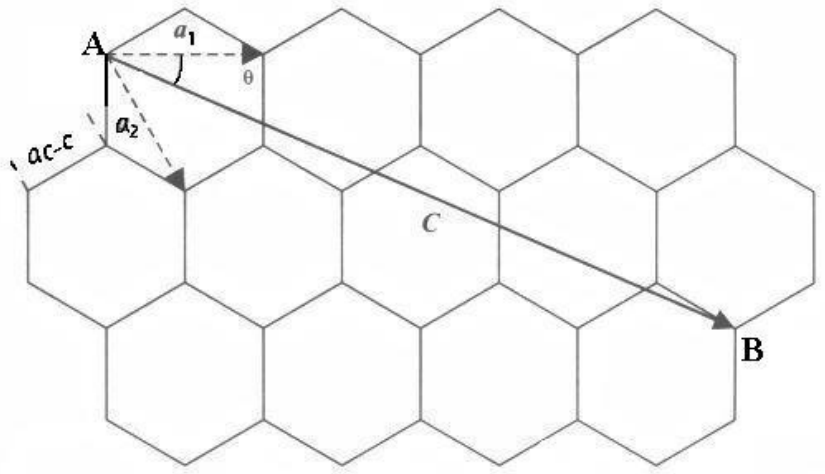
A szénnanocsöveket szerkezetüket tekintve legegyszerűbben egy, feltekeredett grafén síkhoz lehetne hasonlítani mely varratmentes csövet formál (1. ábra). Az egyfalú szénnanocsövek (SWCNT- single-walled carbon nanotubes) fala mindössze egy atom vastagságú. A nanocső jellemző átmérője néhány nanométer. A szénatomok elrendeződését a grafénsíkban, illetve a szénnanocsőben az jellemzi, hogy egy szénatomhoz három másik szénatom kapcsolódik sp^2 hibridkötésen keresztül. A csövek végét a szénatomokból felépülő hattagú gyűrűkből és -a félgömb struktúrát biztosítandó- meghatározott számú öttagú gyűrűből felépülő félfullerén „sapka” zárja le.



1. ábra: Az egyfalú szénnanocsövek felépítésének sematikus ábrája

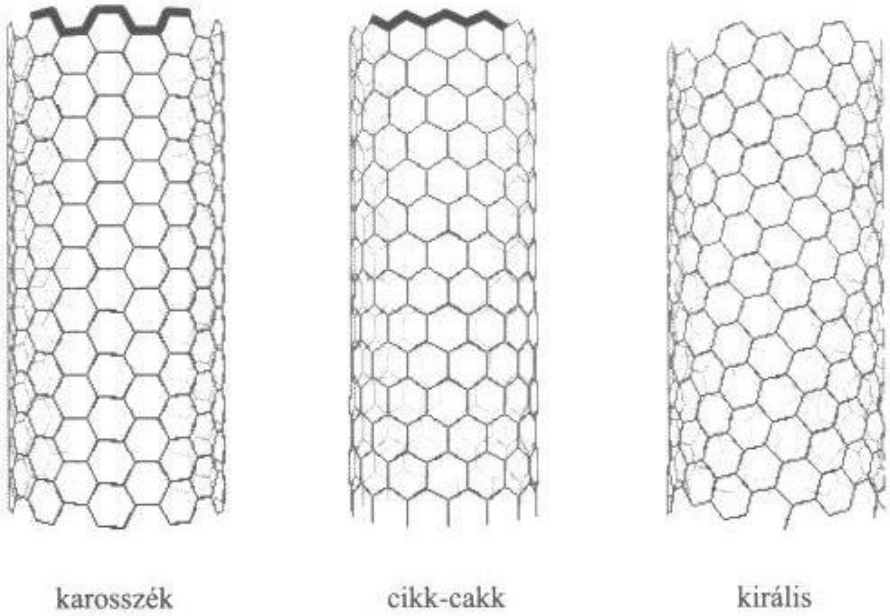
A grafén sík feltekeredése többféleképp történhet. A csőszerű képződmény szerkezete egy ún. transzlációs vektorral (C) jellemezhető, amely a $C = na_1 + ma_2$ képlettel adható meg, ahol a_1 és a_2 egységvektorok, n és m a két egységvektor együtthatói[2] (2. ábra). A feltekert csőben a transzlációs vektor kezdeti és végpontja egy pontba esik, így tulajdonképpen a vektor megadja, hogy a nanocső tengelye mentén mekkora távolságot kell megtenni ahhoz, hogy a

vektor kezdőpontjául választott **A** szénatomtól a vele a csőben elfoglalt pozícióját tekintve azonosnak tekintett **B** szénatomhoz jussunk.



2. ábra: Kétdimenziós grafén sík a transzlációs vektorral, az egységvektorokkal és a kiralitás szögével

A grafén sík feltekeredésének módja szerint az egyfalú szénnanocsöveknek három csoportját különböztetjük meg, amit a 3.ábra szemléltet[2].



3. ábra: Az egyfalú szénnanocsövek három fajtája

Saito és munkatársai[3] megállapították, hogy a nanocsövek szerkezete (átmérője, helicitása) alapvetően befolyásolja a csövek elektromos sajátságait. Kimutatták, hogy, amennyiben a 2. ábrán Θ-val jelölt kiralitási szög 30°, azaz a szénnanocső karosszék konfigurációjú, a nanocső fémes viselkedésű. Általános esetben akkor kapunk fémes szénnanocsövet, ha az egységvektorok (2. ábra) együtthatóinak különbsége (n-m) osztható hárommal[4]. Ez alapján, mikor a kiralitási szög 0°, vagyis a nanocső cikk-cakk konfigurációjú, a csövek egyharmada fémes, kétharmada félvezető tulajdonságú. Királis konfigurációjú nanocsövek esetén a feltekeredés szöge 0° és 30° közötti értéket vesz fel.

Többfalú szénnanocsövekben (MWCNT- multi-walled carbon nanotubes) a grafitos hengerpalástok koncentrikusan helyezkednek el (4. ábra) úgy, hogy a rétegek közötti távolság 0,340 nm, amely érték a természetes grafit egykristályok rétegei között mért 0,344 nm-es és a turbosztratikus (a grafithoz képest rendezetlen szerkezet, ahol az egymás felett elhelyezkedő rétegekben a hatszögek állása véletlenszerű) grafit rétegei között tapasztalt 0,335 nm-es érték közé esik. A szénnanocsövek átmérője természetesen jelentős mértékben függ az alkalmazott szintézis módszertől, de általánosságban elmondható, hogy a többfalú nanocsövek belső átmérője 1-3 nm, míg külső átmérője 2 és 20 nm közötti, míg egyfalú csövek esetén a cső átmérője 1-2 nm.

4. ábra: Többfalú szénnanocső modellje

A többfalú szénnanocsövek szerkezete és elektromos tulajdonságai közötti összefüggés leírása jóval bonyolultabb feladat, mint az egyfalúaknál volt. A többfalú nanocsöveknél a hengerpalástok különböző helicitásúak lehetnek, így az egyes hengerpalástok elektromos sajátsága is eltérő lehet. A többfalú szerkezetben a fémes és félvezető tulajdonságú rétegek rendezetlenül váltakoznak. Ugyanakkor megállapították, hogy a nanocső elektromos tulajdonságát a legkülső réteg szerkezete határozza meg[5].

A szénnanocsövek, amennyiben faluk, vagy falaik szénatomokat csak hatszöges elrendeződésben tartalmaznak, mindig egyenesek. Abban az esetben viszont, ha a hatszöges struktúrába öt- és hétszögek is ékelődnek (Stone-Wales hibahelyek) a nanocső torzul, és hajlott, vagy spirális csöveket kapunk[6].

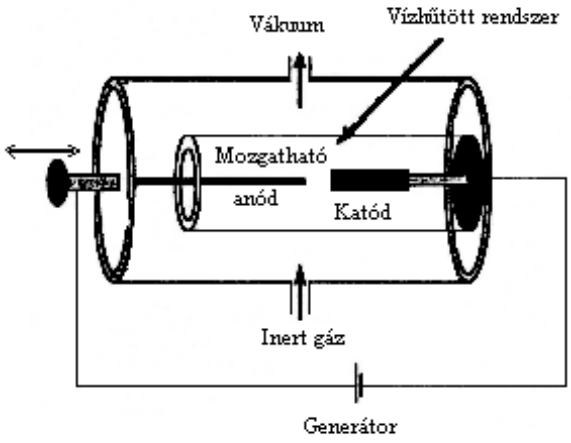
Az egyedülálló szerkezet különleges mechanikai sajátságokat kölcsönöz a szénnanocsöveknek. A nanocsövek szakítószilárdságának vizsgálatakor meglepő eredmények születtek. Elméleti számítások[7,8] alapján, illetve kísérleti úton[9-11] főként atomerő mikroszkópiás (Atomic Force Microscopy - AFM) vizsgálattal igazolták, hogy a hibahely-mentes szerkezetű szénnanocsövek Young-modulusa akár az 1-5 TPa értéket is elérheti. Az igen magas érték elsősorban a hibátlan szerkezetnek köszönhető, így nem meglepő, hogy a struktúrában tartalmazott hibahelyek mennyiségétől függően a Young-modulus érték tág határok között változhat, azaz minél „hibásabb” a nanocső szerkezete, annál kisebb a szakítószilárdsága. A nanocsövek különleges rugalmasságukkal is hamar felhívták a figyelmet magukra. Kimutatták, hogy deformáló erőhatásnak kitett nanocsövek nem szenvedtek maradandó szerkezeti károsodást, azaz az erőhatás megszüntetésekor visszanyerik kiindulási alakjukat[12,13].

2.1.2. A szénnanocsövek előállítási módszerei

Az egy- és többfalú szénnanocsövek szintézise mára már szinte rutinfeladatnak tekinthető. Az elmúlt majdnem 15 évben számos módszert dolgoztak ki, melyek célja a jól definiált, egységes szerkezetű nanocsövek előállítása nagy mennyiségben, a lehető legolcsóbban. Mint később rámutatunk, mindegyik eljárásnak megvan a maga előnye, de a fenti kívánalmak mindegyikének megfelelő nanocső szintézisére eddig nem sikerült tökéletes módszert kifejleszteni. A fejezetben a legismertebb szénnanocső előállítási eljárásokat mutatjuk be.

2.1.2.1. Szintézis elektromos ívkisülésben

A szénnanocsövek előállítására először alkalmazott eljárás a korábban fullerének szintéziséhez használt ívkisüléses technika volt[1,14]. A módszert bemutató sematikus rajz az 5. ábrán látható. Az eljárás során két, inert atmoszférában elhelyezkedő grafitelektród között elektromos ívkisülést hoznak létre. A magas hőmérséklet (T>3500 K) hatására az anód anyaga szublimál, majd lecsapódik a katódon, illetve a reaktor vízhűtött falán. Mivel az anód anyaga fokozatosan fogy, az elektromos ív létezéséhez szükséges távolságot az anódnak a katód felé való mozgatásával biztosítják. Amennyiben az anód anyaga kizárólag nagytisztaságú grafit, a keletkezett termék többfalú nanocső[15]. A szintézis egyfalú szénnanocsöveket is eredményezhet, ha az anód anyagába vájt üreget grafitpor és fém katalizátor (például Co, Ni, Fe, illetve ezek keveréke) keverékével töltik meg[6], mely így együtt párolog el a grafittal.

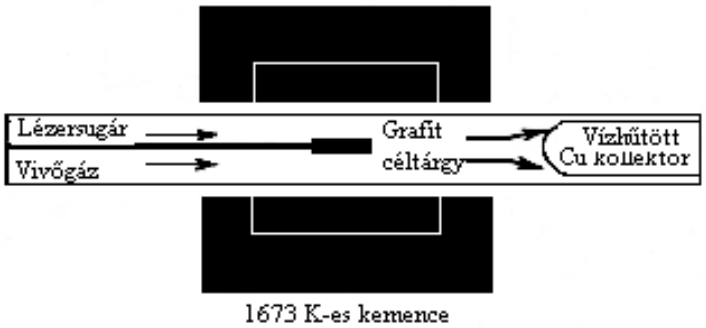


5. ábra: Az ívkisüléses előállításhoz használatos berendezés rajza

2.1.2.2. Szintézis lézeres elpárologtatással

Az eljárás során inert gázt tartalmazó fűthető reaktorban nagy tisztaságú[16] vagy átmenetifémet tartalmazó[17,18] grafittömböt párologtatnak el lézersugár segítségével 1473 K-en (6. ábra). Ahogy az ívkisüléses szintézisnél már megemlítettük, a lézeres elpárologtatáshoz használt minta minősége ebben az esetben is döntő módon befolyásolja, hogy a szintézis eredményeképpen több- vagy egyfalú nanocsöveket kapunk. A magas hőmérsékletű

szénplazmát ezek után a vivőgáz a reaktor végében található vízzel hűtött gyűjtő részhez szállítja, ahol azután lecsapódik. Mivel az eljárás során nagyobb szénrészecskék is kiszakadhatnak a grafit mátrixból, a szintézis során a nanocső mellett amorf szén is keletkezhet. Annak érdekében, hogy az amorf szén mennyiségét lecsökkentsék, Thess és munkatársai[18] az eljárás során egy második lézerimpulzust is alkalmaztak, mely a nagyobb szénrészecskéket párologtatta el újra, biztosítva ezzel a nanocső képződéséhez szükséges homogén szénplazmát.



6. ábra: Lézeres elpárologtatáshoz használatos készülék rajza

2.1.2.3. Szintézis szénhidrogének katalitikus bontásával

A szénnanocsövek előállításában kiemelkedő fontosságú állomás volt a szénhidrogének katalitikus bontásán (Chemical Vapor Deposition – CVD, illetve Catalytic Chemical Vapor Deposition - CCVD) alapuló technika bevezetése. Az előzőekben említett technikák jellemzője, hogy igen magas hőmérsékletet igényelnek, valamint az, hogy az így előállított nanocső mennyisége viszonylag kicsi. A szénnanocsövek szintézisére az elsőként Ivanov[19] és Yacaman[20] által bevezetett módszer segítségével alacsonyabb hőmérsékleten, enyhébb körülmények között sikerült nagy mennyiségű nanocsövet előállítani. Az eljárás során a szénforrást, mely a legtöbb esetben valamilyen szénhidrogén, inert gázzal (N_2, Ar) hígítják, majd hordozóra felvitt átmenetifém katalizátoron 973 és 1373 K között katalitikusan elbontják.

A nanocsövek szintézisének optimalizálása érdekében számos katalizátor és szénforrás viselkedését, illetve a különböző reakció hőmérsékletek szerepét vizsgálták a nanocső

előállítási eljárásban. Átmeneti fémekkel végzet kísérletek eredményeképp kimutatták, hogy szénnanocsövek előállítására hordozós Co és Fe, illetve Fe-Co, és Ni-V átmenetifém katalizátorok a legalkalmasabbak[21-24]. Hernádi és munkatársai[22] megállapították, hogy a hordozómentes Fe és Co-oxid, illetve -karbid aktivitása és szelektivitása igen csekély a szénhidrogén-bontási reakcióban, azaz a sikeres szintézis szempontjából elengedhetetlen, hogy a fémrészecske valamilyen hordozón foglaljon helyet. Az ideális hordozó megtalálása érdekében górcső alá vettek többek között aktív szén-, grafit-[22], különféle zeolit-[25] és mezopórusos szilikát-[26,27] hordozós átmenetifém katalizátorokat, azonban legalkalmasabb hordozónak az alumínium- és a szilícium-oxid[21,22,24] mutatkozott.

Szénforrásként, többféle szénhidrogént vizsgálva (például metán, acetilén, etilén, propilén stb.) magas széntartalma miatt az acetilén bizonyult legalkalmasabbnak[22]. Sikeresen állítottak még elő többfalú szénnanocsövet kámfor[28], benzol[29], polietilén[30], toluol, illetve ciklohexán[31] bontásával is. A többfalú nanocső szintézisére legalkalmasabbnak tűnő acetilén-bontási reakció optimális hőmérsékleteként 973 K-t, reakcióidejeként 30 percet állapítottak meg[32]. 30 perc után a grafitos rétegek száma nem változott, csak a csövek hosszúsága nőtt, illetve az acetilén homogén következtében létrejövő amorf szén mennyisége gyarapodott.

A CVD, illetve CCVD módszert sokáig csak többfalú szénnanocső előállítására tartották alkalmasnak, azonban Dai és munkatársai[33], illetve Fonseca és csoportja[32] igazolta, hogy az alumínium és szilícium-oxid hordozós, Fe-t, Co-t, Mo-t, illetve Ni-t tartalmazó katalizátorokon 1073 és 1473 K közötti hőmérsékleten lehetséges kis mennyiségű egyfalú nanocső szintézise. Az eljárás továbbfejlesztése során több kutatócsoport állított elő sikerrel egyfalú szénnanocsövet különféle módszerekkel. Nikolaev és csoportja[34] CVD módszerrel bontott 1073 és 1473 K közötti hőmérsékleten $Fe(CO)_5$-t CO áramban, Kong és munkatársai[35] jó minőségű egyfalú nanocsöveket szintetizáltak alumínium-oxid hordozós Fe_2O_3 katalizátoron metánt bontva. Colomer és csoportja[36] magnézium-oxid hordozóra felvitt Co, Ni és Fe részecskék segítségével állított elő 1273 K-en egyfalú szénnanocsöveket szénforrásként metánt, hígítógázként hidrogént használva, míg Japán kutatók zeolit-hordozós Fe/Co katalizátoron etanol[37] katalitikus bontásával, majd fullerének[38] átalakításával állítottak elő egyfalú szénnanocsöveket.

2.1.2.4. Szénnanocső előállítása mikro- és mezopórusos szervetlen hordozóanyagokon

Ebben az esetben a nanocsövek előállítását pórusos hordozó, adott esetben rendezett csatorna vagy üregrendszerében hajtjuk végre. A pórusos hordozó eltávolítása, például

kioldása révén a hordozó pórusrendszerét leképző szénnanocső készítményt kapunk. A szintézishez szénforrásként használhatjuk például a mezopórusos szilikátok kialakításához használt, a szintézis után a pórusokban maradt szerves, szerkezetirányító hatóanyagot. Bevihetünk a pórusokba szénforrásként szolgáló egyéb széntartalmú vegyületeket is. Amennyiben a pórusos anyagot katalizátorhordozóként használjuk (CVD módszer) szénforrásként szénhidrogén gázt alkalmazhatunk.

Szerves szerkezetirányító hatóanyagok (templát) segítségével számos rendezett szerkezetű mikro- és mezopórusos anyagot lehet előállítani kezdve egyes mikropórusos molekulaszitáktól (pl. $ALPO_4$-5) egészen a mezopórusos szilikátokig, mint az MCM-41, MCM-48 vagy az SBA-15. Amennyiben ezen anyagok frissen szintetizált változatát – mely a pórusaiban még tartalmazza a templátot – magas hőmérsékleten elszenesítjük, majd a szilikátvázat kioldjuk, eredményként szénnanocsöveket, illetve egyéb pórusos szerkezetű szenet kaphatunk.

Az irodalomban számos példát találunk a pórusos szénszerkezetek fent említett módszerrel való előállítására. Zhu és munkatársai[39] frissen szintetizált SBA-15 pórusaiban alakított ki magas hőmérsékleten, nitrogén atmoszférában történő hevítéssel, szénnanocsöveket, melyek belső átmérője - az alkalmazott hőmérséklettől függően - 6,8-7,3 nm.

Tang és csoportja[40] egységes, 0,73 nm átmérőjű, párhuzamosan rendezett egyfalú szénnanocsöveket állított elő $ALPO_4$-5 egykristályok csatornában lévő tripropilamin templát elszenesítésével.

Szegedi kutatók[41] frissen előállított MCM-41 és MCM-48 pórusaiban található ionos felületaktív anyagot szenesítettek el, melynek eredményeképp jó minőségű többfalú szénnanocsövet kaptak. Yoon és csoportja[42] a pórusos szén előállításához már nemcsak az MCM-48 pórusaiban lévő templátot használta szénforrásként, hanem a pórusokba bejuttatott divinilbenzolt is.

Pinnavaia és munkatársai[43] az először általuk szintetizált MSU-H (Michigan State University Material) pórusaiban lévő nem ionos templátot karbonizálta 1073 K-en nitrogénáramban, és eredményképp szénnanocsövet kapott.

Mint ahogyan már az előző példák között említettük, pórusos szenek szintéziséhez szükséges szénforrásként használhatjuk a csatornákba juttatott egyéb széntartalmú anyagokat (pl. szénhidrogének, cukrok, alkoholok) is. Pórusos szeneket állítottak már elő többek között SBA-15 csatornáiban polimerizált furfuril-alkohol[44], vagy MCM-41 pórusaiba juttatott cukor[45] inert atmoszférában végzett elszenesítésével.

Amint az előbbi példákból kitűnik, a pórusos hordozókon, kísérleti célra jó minőségű, egységes szerkezetű szénnanocsöveket lehetett előállítani. Az eljárás jóvoltából új, egyedi szerkezetű szén képződmények keletkeztek, melyek a szén struktúrák lehetséges alkalmazásainak palettáját szélesíthetik.

2.1.2.5. Különleges szénnanocső szintézisek

Az eddig felsorolt szintézismódszereken kívül a szakirodalom számos egyéb eljárást ismertet, mely alkalmas szénnanocsövek előállítására. A továbbiakban – a teljesség igénye nélkül – néhány érdekes eljárást említünk meg.

Katalizátor litográfia

A módszer lehetővé teszi előre megtervezett szénnanocső mintázatok növesztését adott - többnyire sík - felületen. Az eljárás során nyomdázáson alapuló technikával katalizátor mintázatot hozunk létre a felületen, így biztosítani tudjuk, hogy a nanocsövek kizárólag a mintázaton növekedjenek[46,47]. Az eredményként kapott mintázatban a nanocsövek rendezett formában, a hordozó felületére merőlegesen, egymással párhuzamosan helyezkednek el. A szénnanocsövekkel borított felület síkképernyőkben elektron-emitterként alkalmazható.

Hidrotermális szénnanocső szintézis amorf szénből

Moreno és csoportja[48] amorf szénből állított elő szénnanocsövet hidrotermális körülmények alkalmazásával, katalizátor nélkül. A szintézis 2-8 nm-es belső átmérőjű, jól grafitosodott többfalú szénnanocsöveket eredményezett.

Szintézis repülőgép üzemanyagból

Az egyik legérdekesebb felfedezés Eser és munkatársai[49] munkájához fűződik, akik többfalú szénnanocsövek képződését figyelték meg sugárhajtású repülőgépek hajtóművében. A nanocsövek képződése a repülőgép egyes alkatrészeinek átmenetifém (Fe, Ni és Mo) tartalmával indokolható, hiszen ezeket a fémeket a katalitikus nanocső szintézisben már sikerrel alkalmazták.

Szilárd fázisú szénnanocső szintézis

Hsu és munkatársai[50] Al_4C_3 bomlását vizsgálták magas hőmérsékleten argon áramban átmenetifém katalizátor (Fe, Co és Ni) jelenlétében, és a reakcióban szénnanocső képződést figyeltek meg.

Szénnanocső szintézis elektrolízissel

Az eljárás folyamán a nanocsöveket grafitelektródok között, ionos sók (pl. LiCl) olvadékában állítják elő. A reakció során az anód anyaga folyamatosan fogy és közben számos, nanoméretű részecske keletkezhet[51,52].

2.1.3. Szénnanocsövek növekedési mechanizmusa

A nanocsövek felfedezését követően egy roppant fontos kérdést kellett tisztázni, ez pedig a csövek képződési mechanizmusa volt. A többfalú szénnanocsövek katalitikus úton történő keletkezését három, alapjaiban eltérő mechanizmus szerint magyarázzák, azaz: (a) a koncentrikus nanocsövek egymás utáni képződése[53,54], (b) a csövek kialakulása grafitlapok feltekeredésével[55], és végül (c) a többfalú nanocső falainak egyszerre történő növekedése[56].

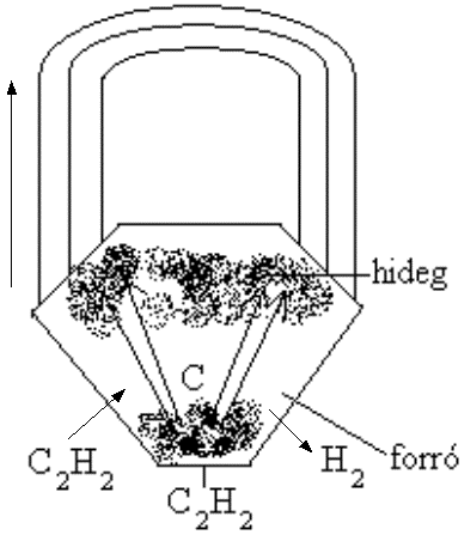
Az első elképzelés szerint minden egyes új grafitos hengerpalást úgy képződik, hogy a már meglévő fal felületére fizikailag adszorbeálódnak a szénatomok és a kisebb szén klaszterek. A fiziszorpció feltétele az alacsony hőmérséklet ($T<200$ K), ez a hőmérséklet viszont nem elegendő ahhoz, hogy meglévő kémiai kötéseket szakítsunk fel, illetve új kötéseket alakítsunk ki, így nem valószínű, hogy ez a javasolt képződési mechanizmus a nanocsőképződés tényleges útja. A grafitos rétegek egymás utáni képződését veti fel egy másik elképzelés, miszerint a csövet formáló rétegek a nanocső katalizátorhoz kötődő végétől, a nanocső külsején, egymás után kezdenek el növekedni[57]. Ha valóban ez a mechanizmus érvényesül, akkor minden bizonnyal kell lennie olyan rétegnek, amely nem érte el a nanocső teljes hosszát. Nagyfelbontású elektronmikroszkópos felvételek azonban kimutatták, hogy a csövek külső palástja szinte kivétel nélkül teljes, vagyis ez az elképzelés is elvethető.

A második javaslat szerint a többfalú nanocsövek egy grafitlap feltekeredésével keletkeznek. Ebből a feltételezésből kiindulva a grafitlapnak paralelogramma alakúnak kellene lennie. A mechanizmusnak ellentmond, hogy a nanocsövek tengelye mentén végig azonos számú falat találunk, a hengerpalástok helicitása különböző, illetve, hogy pásztázó

elektronmikroszkópiás vizsgálatokkal nem látható a nanocső szerkezetében a feltekeredést igazolni tudó él.

Mindezek alapján valószínűsíthető, hogy a harmadik elképzelés a helytálló, azaz a szénnanocsövek falai párhuzamosan növekednek. Mindazonáltal fontos megjegyezni, hogy egyértelmű bizonyítékot mind a mai napig nem sikerült találni a nanocsövek növekedési mechanizmusára.

A mechanizmus elvi háttere megegyezik a grafitszerű anyagok 1273 K alatti hőmérsékleten, fémfelületen (főként Fe, Co és Ni felületen) lejátszódó képződését leíró mechanizmus elvi hátterével. A szénhidrogének katalitikus bontásában a kulcs lépés a szén beleoldódása a fémbe, majd kiválása a fémfelületre. Derbyshire és csoportja[58] megállapította, hogy a szén a fémbe beoldódhat, majd összefüggő, kristályos grafitréteget képezve kiválhat a fémrészecske felületére.



7. ábra: Szénhidrogén pirolitikus bontásával előállított szénnanocsövek növekedésének mechanizmusa

Amennyiben néhány mikrométeres fémrészecskéken végezték a szénhidrogén bontását, Baker és csoportja szénszálak képződését tapasztalta a fémfelületen. A szénszálak növekedésére Baker[59] egy általános mechanizmust javasolt, melynek sematikus rajza a 7. ábrán látható. Első lépésként a szénhidrogén adszorbeálódik a fémfelületen, majd, mivel a magas hőmérséklet ezt lehetővé teszi, a C-H és C-C kötések felszakadnak, ezt követően pedig a szén beleoldódik a fémrészecskébe. Következő lépésben a folyamat sebesség-meghatározó

lépéseként a szén a részecskén belül diffundálódik a részecske forróbb részétől a hidegebb felé, majd kiválik a felületen. A részecskén belüli diffúziós folyamat sebessége azonban lényegesen kisebb, mint a felületre érkező szénhidrogénáram, így a fémbe oldódott szén a felület közelében feldúsul, majd réteget képez a fém felületén, ezek után pedig felületi diffúzió révén eljut a szénszál irányába, és kialakítja annak grafitos falát. A szénszál növekedésének befejeződését a fémrészecske szénréteggel történő teljes beborítódása, és ebből következő dezaktiválódása okozza.

2.1.4. Szénnanocsövek tisztítása

A szénnanocsövek alkalmazásának többnyire elengedhetetlen feltétele, hogy azok megfelelő tisztaságúak legyenek. A korábban említett szintézismódszerek jellemzője, hogy termékként csak a legritkább esetben kapunk színtisztán nanocsövet. A képződött nanocső mellett a termék tartalmazhat egyéb szén alapú képződményeket, például szénszálakat, grafitos nanorészecskéket, amorf szenet (melynek nincs grafitos szerkezete), illetve amennyiben a szintézis katalitikus úton történt, katalizátorhordozót és fémrészecskéket.

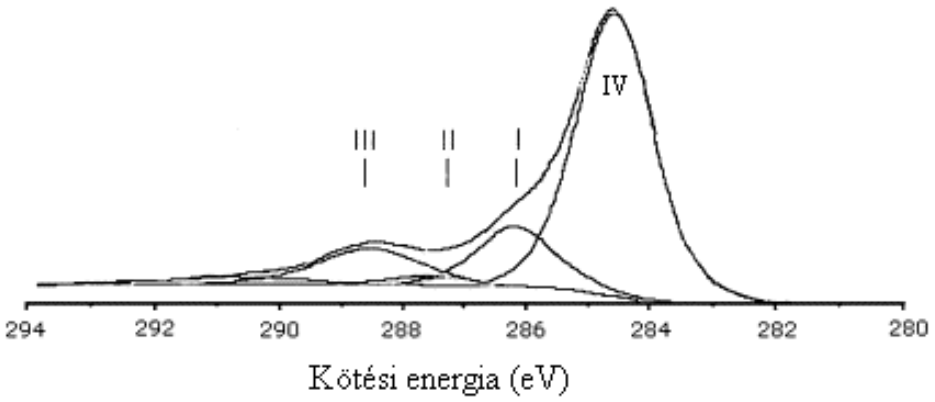
A hordozó és a fémtartalom eltávolítása kémiai úton, kioldással történik. A hordozó minőségétől függően a kioldáshoz reagensként többféle anyagot alkalmazhatunk. Szilícium-oxid hordozó eltávolítására HF-ot, míg alumínium-oxid kioldására koncentrált NaOH oldatot használunk. A hordozó kioldásakor a minta átmenetifém tartalma is jelentősen csökkenhet, amennyiben ez nem történik meg, a fémrészecskék eltávolítására ásványi savas kezelést (HNO_3, HCl) is alkalmazunk.

A nanocső mellett található egyéb szénképződmények eltávolítására általában kémiai oxidációt alkalmaznak. Az oxidatív tisztítás során feltehetően kompetitív oxidáció zajlik le; a nanocső és az egyéb szénformációk párhuzamosan oxidálódnak. Az amorf szén, szén poliéderek és egyéb nanorészecskék viszont több, könnyebben oxidálható reaktív élt tartalmaznak, így ezek, mivel a nanocsöveknél gyorsabban oxidálódnak, eltávolíthatóak a nanocsövek mellől. Katalitikus úton előállított többfalú szénnanocsövek különböző reagensekkel történő oxidációját Hernádi és munkatársai[60] vizsgálták. Megállapították, hogy a szénnanocső mellett fellelhető amorf szenet a kénsavas/kálium-permanganátos oxidáció maradéktalanul eltávolította. Fontos megemlítenünk, hogy az oxidatív tisztítási eljárások következtében az erősen oxidatív közeg miatt a szénnanocsövek felületén (főleg a szerkezeti hibahelyeken, éleken) oxigéntartalmú felületi funkciós csoportok (hidroxil, karbonil, karboxil) képződhetnek, melyek a későbbi felhasználást lényegesen befolyásolhatják.

2.1.5. Az oxigéntartalmú felületi csoportok szerepe

Munkánk szempontjából kiemelkedő fontosságú az imént említett oxigéntartalmú funkciós csoportok megjelenése, kimutatása, a szénnanocsövek egyes tulajdonságaira gyakorolt hatása, illetve a funkciós csoportok eltávolítása. Az irodalomból jól ismert, hogy szén felületeken akár már nagyon alacsony hőmérsékleten is könnyen képződhetnek oxigéntartalmú csoportok[61,62]. Korábbi kutatások[63,64] kimutatták, hogy a szénnanocsövek golyósmalomban történő őrlése, és az ezt követő oxidatív kezelés hatására a nanocsövek felületén is kialakulhatnak az előbb említett oxigéntartalmú csoportok. A csoportok jelenlétének kimutatásával számos közlemény foglalkozik. Boehm[65] munkájában több módszert, például alkalimetriás titrálást, infravörös spektroszkópiát, röntgen fotoelektron spektroszkópiát (XPS), termikus deszorpciós spektroszkópiát (TPD v. TDS), illetve elektrokinetikai méréseket javasolt a felületi oxigén-komplexek azonosítására. Az alkalimetriás titrálás során a funkciós csoportokat eltérő savasságuk alapján különböztethetjük meg, különböző bázikus mérőoldatokat (0,05 N $NaHCO_3$, Na_2CO_3 és NaOH) használva. Az infravörös spektroszkópiás vizsgálatoknál a következő, adott csoportra jellemző sávokat kell figyelembe vennünk a csoport azonosításához: a karboxil csoport -C=O kötésére jellemző sáv 1700 cm^{-1}, az anhidrid csoportban lévő -C=O kötésekre jellemző sávok 1780 és 1840 cm^{-1} frekvenciánál jelennek meg. A kinonok és az elkülönült karbonil csoportok -C=O rezgéseire jellemző infravörös spektroszkópiai sávok kimutatása nehezen oldható meg, viszont a lakton csoportra jellemző -C=O kötés 1740 vagy 1760 cm^{-1} hullámszámnál ad sávot, míg a -C-O egyszeres kötést (éter, fenol és alkohol csoportok) jelző sáv 1000 és 1300 cm^{-1} közt jelenik meg.

Az XPS vizsgálatok során a szénatomból kilépő 1s elektron kötési energiáját határozzák meg. A kötési energia nagyságát nagymértékben befolyásolja a szénatom kémiai környezete, vagyis az, hogy a szénatom hány nagy elektronegativitású oxigénatomhoz kapcsolódik és milyen kötéssel. A 8. ábrán egy oxidált szénfelület tipikus C1s XPS spektrumát láthatjuk.



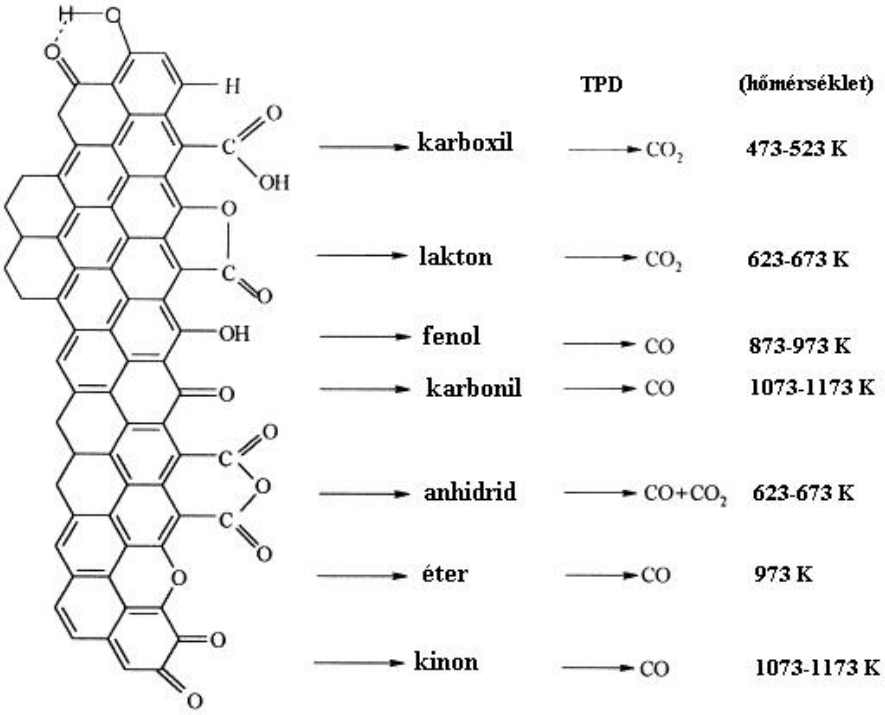
8. ábra: Oxidált szénszál C1s XPS spektruma: (I) fenol-, (II) karbonil-, (III) karboxil csoportok jelenlétére utaló csúcs, illetve (IV) a grafitos szénre jellemző csúcs[65]

Az ábrán jól megkülönböztethető egymástól az egyszeres kötéssel (fenol és éter csoport) illetve kétszeres kötéssel (karbonil csoport) egy oxigénatomhoz kapcsolódó szénatom, valamint a két oxigénhez kapcsolódó (karboxil csoport) szénatom jelenlétére utaló három csúcs. A minta elektrosztatikus feltöltődése hatással lehet az elektron kilépési energiájára, ezért szükség van belső referencia csúcsra, ami az ismertetett XPS méréseknél a szén minták fő, 284,6 eV-nál jelentkező C1s csúcsa.

Strelko és munkatársai[66] potenciometriás titrálást és elektroforézis mérést alkalmaztak az oxigéntartalmú csoportok jellemzésére. Haydar és munkatársai[67] oxidált szénfelületeken végeztek TPD méréseket és vizsgálták a CO és CO_2 deszorpciós spektrum szerkezetét. Megállapították, hogy a szén oxidálására alkalmazott eljárástól függően a CO és CO_2 fejlődés eltérő mértékű, illetve a deszorpciós spektrumokon található maximumok eltérő hőmérséklet értékeknél jelennek meg.

Portugál kutatók[68] gáz- és folyadékfázisú oxidáló eljárásokkal kezelt aktív szén mintákat jellemeztek nitrogénadszorpciós, elemanalitikai, TPD, XPS és DRIFTS (Diffúz Reflektancia FTIR) vizsgálatokkal. Kimutatták, hogy a gázfázisú oxidációs eljárások főként a felületi karbonil és hidroxil csoportok, míg a folyadékfázisú oxidációs eljárások a felületi karboxil csoportok koncentrációját növelik. Megállapították, hogy a felületen található oxigén-komplexek minőségi és egyúttal mennyiségi elemzésére legalkalmasabb a TPD módszer.

Az oxidációs eljárások következtében a szén felületén többféle, oxigéntartalmú funkciós csoport képződhet, melyek a TPD vizsgálat során eltérő hőmérsékleteken bomlanak el, CO és CO_2 deszorpcióját eredményezve. A 9. ábrán a felületi oxigén komplexek képlete, a bomlás hőmérséklete, illetve a bomlás terméke látható.



9. ábra: Szénfelületen található oxigéntartalmú funkciós csoportok[68], és a TPD mérés során tapasztalt bomlási hőmérsékletük[69]

Megállapítható, hogy a karboxil és lakton csoportok bomlásánál CO_2, a fenol, karbonil, éter és kinon csoportoknál CO, míg az anhidrid csoportok bomlásánál CO és CO_2 fejlődik.

Munkánk szempontjából kiemelkedő fontosságú kérdés, hogy az oxidatív eljárások során keletkező funkciós csoportok milyen hatással vannak a szénnanocsövek adszorpciós sajátságaira. A szakirodalomban többnyire a funkciós csoportoknak a szénminta adszorpciós kapacitására gyakorolt hatásával kapcsolatban találhatunk közleményeket[70,71], ahol az oxidáció következtében adszorpciós kapacitás csökkenést vagy növekedést figyeltek meg, függően az alkalmazott oxidáció módjától és az adszorptívum gáz kémiai minőségétől. A felületi oxigéntartalmú csoportoknak az aktív szén adszorpciós sajátosságaira kifejtett hatását Beck és munkatársai[72] fordított gázkromatográfiás technika alkalmazásával vizsgálták. A szerzők hexánadszorpciós mérésekkel igazolták, hogy az oxidált aktív szén adszorpciós képessége szorosan összefügg a felületén található oxigént tartalmazó funkciós csoportok koncentrációjával. A hexán áttörési görbéinek, illetve az áttörés idejének elemzése alapján megállapították, hogy a felületi oxigén-komplexek koncentrációjának növekedésével az aktív

szén hexánadszorpciós képessége csökken. A szerzők valószínűsítették, hogy a szorpciós képesség csökkenését az okozza, hogy a funkciós csoportok leszűkítik a pórusok bemeneti nyílását, megváltoztatva ezzel a hexánszorpció sebességét. Megítélésünk szerint legalább ilyen fontos lehet az is, hogy az oxigéntartalmú funkciós csoportok a szénfelület apoláris jellegét csökkentik.

2.1.6. Szénnanocsövek adszorpciós sajátságai

A szénnanocsövek, bár faluk vagy falaik grafénsíkokból állnak, cső mivoltukból adódóan az ugyancsak grafén síkokból felépülő planáris grafittól igen eltérő adszorpciós viselkedést mutatnak. Elméleti és kísérleti úton is igazolni tudták, hogy a cső geometria miatt fellépő ún. „görbületi hatás (angolul „curvature effect”) miatt a görbült szénfelületen az adszorptívum gáz molekulái más erősséggel és valószínűséggel kötődnek meg, mint a sík felületen. Amikor a cső görbült felületéről beszélünk, meg kell különböztetni a cső külső (konvex), illetve belső (konkáv) felületét, ugyanis a két felület tulajdonságai nagymértékben eltérnek egymástól.

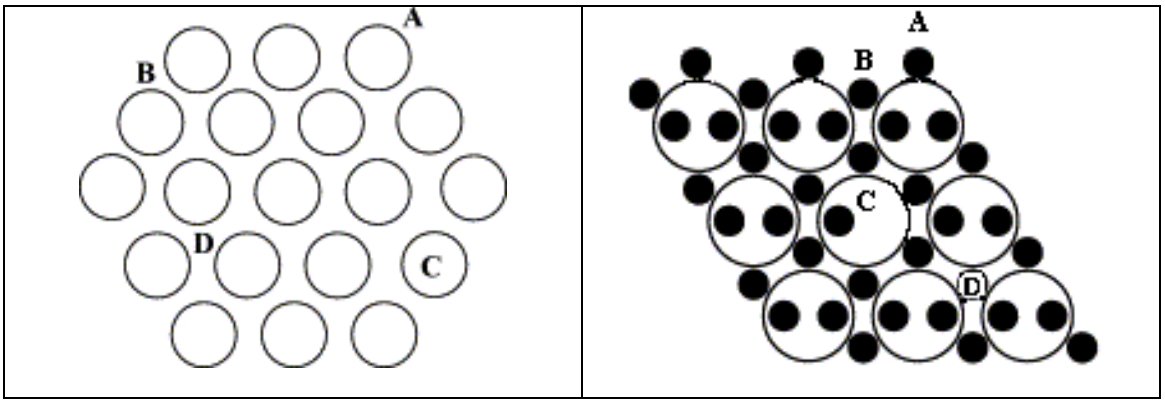
A későbbiekben bemutatásra kerülő, elméleti számításokon alapuló közleményekben fontos szerepet tölt be a nanocsövek (mint tulajdonképpeni egydimenziós anyagok) szorpciós tulajdonságainak elméleti vagy kísérleti úton történő összehasonlítása a vele kémiai minőségét tekintve azonos, de szerkezetét tekintve eltérő grafit szorpciós sajátosságaival. Általánosságban elmondható, hogy a nanocsövek belső felületén – az erősebb vonzó kölcsönhatás következtében - az adszorptívum molekulák, adatomok, fizikai adszorpciója sokkal erősebb, mint a grafit sík felületén[73].

Az adatom szénnanocső külső és belső felületén lejátszódó diffúziójának nanocső helicitásától való függését vizsgálta Shu és munkatársa[74] egyik elméleti munkájában. A szerzők molekula dinamikai számításokkal igazolni tudták, hogy az adatom tengelyirányú diffúziója rendkívüli mértékben függ a nanocső helicitásától. Kimutatták, hogy a cső belső felületén az adatom tengelyirányban diffundálhat, ha a cső „karosszék” konformációjú. Amennyiben „cikkcakk” nanocsövet vizsgálunk, az adatom csak a tengely körül, körkörös mozgásban tud elmozdulni, azaz ebben az esetben nem beszélhetünk tengelyirányú – felületi - diffúzióról.

Egyedülálló szénnanocsöveken és négyezetes elrendezésű (azaz a szénnanocső-kötegben a nanocsövek egy képzeletbeli négyzet csúcsain helyezkednek el) egyfalú szénnanocső-kötegen lejátszódó nitrogénszorpciót vizsgált McEnaney és csoportja[75] Monte

Carlo szimuláció segítségével. A számított adszorpciós potenciál értékekből megállapították, hogy a sík szénfelülethez képest a cső belsejének adszorpciós potenciálja lényegesen nagyobb, illetve, hogy fordított arányban van a cső átmérőjével. A cső külső és belső felületének eltérő adszorpciós tulajdonságát ebben az esetben is sikerül bizonyítani. Kimutatták, hogy a nanocső átmérőjétől függetlenül a cső belső felületének szorpciós potenciálja minden esetben magasabb, míg a külső felületé minden esetben alacsonyabb, mint a sík felületé. A szerzők elméleti úton adszorpciós izotermákat vettek fel, melyekkel külön-külön a cső konvex és konkáv felületén lejátszódó szorpciós folyamatot jellemezték. Az izotermák elemzése alapján arra a megállapításra jutottak, hogy az adszorpciós folyamat három részre bontható, melyek: monomolekuláris borítottság kialakulása a belső, majd a külső felületen, valamint a kondenzáció a csövek belsejében. Megfigyelték, hogy alacsony nyomásnál a konkáv felület borítottsága nagyobb, mint a külső felületé, viszont magasabb nyomásnál ez megfordul, azaz a külső felület borítottsága válik nagyobbá. Szerzők az elméleti számítások alapján kapott eredményeket összehasonlították az általuk végzett kísérletek eredményeivel, azonban a megkötött gáz mennyisége jelentős eltérést mutatott a számítottól. Az elméleti és kísérleti adatok közötti eltérés rámutat arra, hogy az elméleti számítások során feltételezett hibátlan szerkezetű nanocső idealizált forma, a szimulációk, és közelítések segítségével kapott eredményeket óvatosan kell kezelnünk, ha a valós rendszerekre akarjuk azokat alkalmazni.

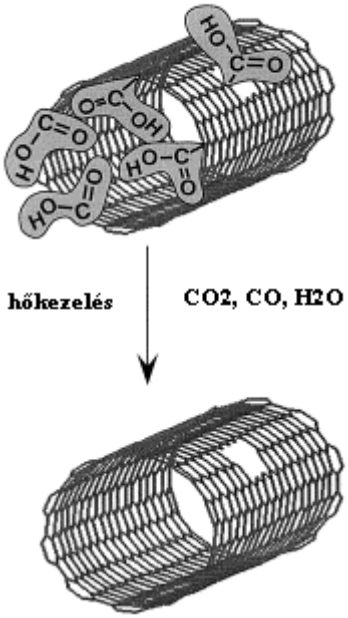
A szénnanocsövek alkalmazására egyedi, csőszerű szerkezetükből adódóan számos, a gázok adszorpcióján alapuló felhasználási lehetőség merült fel. Az egyfalú csövek kötegbe rendeződése miatt többféle, adszorpciós centrum is kialakul. A 10. ábrán a nyitott végű egyfalú szénnanocső kötegben található adszorpciós centrumok láthatóak.



10. ábra: Adszorpciós centrumok az egyfalú szénnanocső kötegben

A gázmolekulák számára egyaránt hozzáférhető a köteg külső felülete (A), az „árok”, vagyis a köteg külső felületén lévő, két csőnek a köteg felületén található találkozási éle (B), nyitott végű csövek esetében a csövek belső felülete (C), illetve a csőkötegek intersticiális, vagyis a csövek között futó járata (D). A különleges szerkezet nagy mennyiségű gáz tárolásának lehetőségét kínálja, ami, figyelembe véve a hidrogén, mint a jövő egyik lehetséges motorhajtó anyagának tárolása iránt mutatott igényt, sok kutatócsoport fantáziáját mozgatta meg. A csőkötegekben található intersticiális térrész, illetve a csövek belső felületének a nanocsőköteg adszorpciós kapacitásához való hozzájárulását többek között Fujiwara és csoportja[76] vizsgálta. Munkájuk során oxigén és nitrogén-adszorpcióját vizsgálták hőkezelt nanocsöveken. Megállapították, hogy a hőkezelés következtében a nanocsőköteg oxigén- és nitrogénadszorpciós kapacitása kb. kétszeresére növekedett. A szerzők szerint a jelenség magyarázata az, hogy a hőkezelés miatt az eddig zárt csöveken hibahelyek keletkeztek, sőt akár fel is nyílhattak, ami viszont a gázmolekulák számára hozzáférhetővé tette a csövek idáig elzárt belső felületét. A szerzők szerint a gázmolekulák a hőkezelt nanocsőben az alacsony nyomástartományban először a csövek belső felületén, ezt követően, magasabb nyomásnál a csövek közti térrészekben kötődtek meg, vagyis a gázmolekulák adszorpciója szempontjából a csövek belső felülete a kedvezményezett.

Kuznetsova és munkatársai[77] xenon adszorpcióját vizsgálták 95 K-en kémiai kezeléssel oxidált, majd különbözőképpen hőkezelt egyfalú, 1,36 nm átmérőjű szénnanocsöveken. Munkájukban kimutatták, hogy a kémiai oxidáció során keletkezett oxigéntartalmú csoportok hatással vannak a szénnanocső adszorpciós kapacitására. A szerzők szerint a funkciós csoportok elzárják a csővégeket, illetve a hibahelyeknél található réseket, így akadályozva meg a xenon molekulák bejutását a csövek belsejébe, és azok adszorpcióját a belső felületre. Az alkalmazott 1073 K-es hőkezelés hatására viszont a funkciós csoportok elbomlanak, biztosítva ezzel a csövek belsejének hozzáférhetőségét (11. ábra).



11. ábra: Karboxil csoportok oxidált egyfalú nanocsövön[77]

A felvázolt kép helyességét a xenon adszorpciós mérések valószínűsítették: az 1073 K-en hőkezelt oxidált, tehát nyitott végű nanocsövek hússzor nagyobb mennyiségű xenont adszorbeáltak, mint az alacsonyabb hőmérsékleten (673 K-en) kezelt, vagyis oxigéntartalmú csoportokat még tartalmazó oxidált nanocső minta, illetve 280-szor többet, mint a zárt végekkel rendelkező kiindulási szénnanocső minta. A szerzők véleménye szerint az oxigéntartalmú csoportok jelenléte az adszorpciós folyamat kinetikáját is nagymértékben befolyásolhatja.

Koreai kutatók [78,79] a nitrogén-adszorpcióját tanulmányozták zárt, majd nyitott végű egyfalú nanocsövekből álló kötegeken. Kimutatták, hogy a zárt végű nanocső kötegen a nitrogénmolekulák csak a csövek külső felületén és a felületen lévő két cső által határolt térrészben, egy ún. árokban képesek megkötődni. A szerzők a különböző hőmérsékleten felvett adszorpciós izotermákból izosztér adszorpciós hő (**q_{st}**) értékeket számoltak, melyekkel jellemezni tudták az adszorbens és a gázmolekulák közötti, illetve a gázmolekulák egymás közötti kölcsönhatását. Az izosztér adszorpciós hőt a borítottság függvényében ábrázolva kimutatták, hogy a borítottságot növelve az adszorpciós hő egy ideig növekszik, majd egy maximumot elérve fokozatosan csökken. A jelenség magyarázata a szerzők véleménye szerint az, hogy a nitrogénmolekulák eltérő erősséggel kötődnek meg a már említett két felületen. Kimutatták, hogy az árokban adszorbeálódott molekula kötéserőssége nagyobb, mint a cső

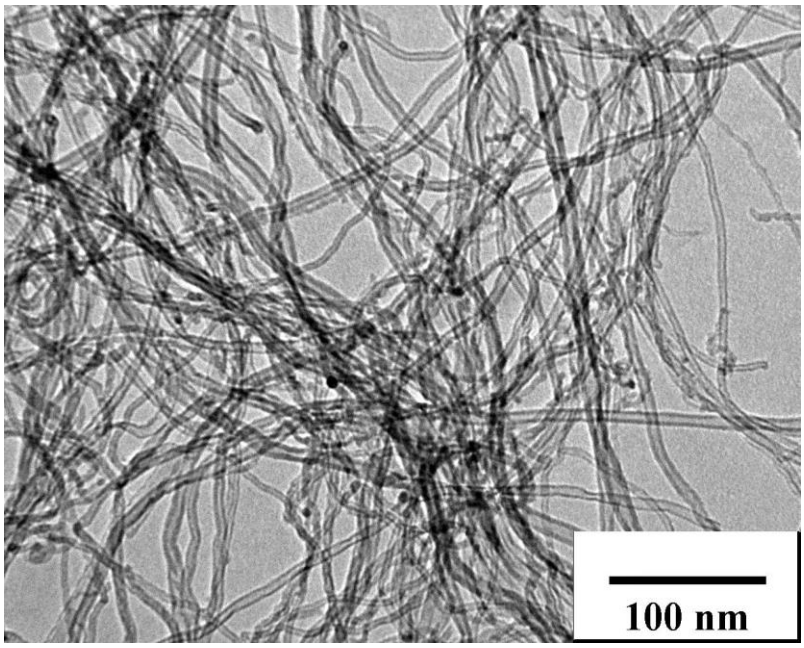
külső felületén megkötötté, illetve, hogy a gázmolekulák megkötődésük szempontjából az árkot részesítik előnyben. A kísérleti során a szerzők alacsony borítottságnál a ($\mathbf{q_{st}}$) növekedését, majd egy maximum értéket elérve a borítottság növekedésével ($\mathbf{q_{st}}$) értékének csökkenését tapasztalták. A ($\mathbf{q_{st}}$) értékének kezdeti növekedése ahhoz köthető, hogy a gázmolekulák először a legaktívabb helyeken, vagyis árokban adszorbeálódnak, ahol a molekulák közötti vonzó kölcsönhatások szerepe előtérbe kerül. Miután a nitrogénmolekulák ezeket az adszorpciós helyeket elfoglalták, a csőköteg külső felületén kezdenek megkötődni, mely viszont az adszorpció szempontjából kevésbe aktív hely. A szerzők véleménye szerint ezt a változást a ($\mathbf{q_{st}}$) értékének csökkenése jelzi. Amennyiben a csöveket savas kezelésnek vetették alá, a csővégek felnyíltak és a csövek belső felülete hozzáférhetővé vált a gázmolekulák számára. A szerzők kimutatták, hogy a csővégek felnyitása, illetve a savas oxidáció során képződött felületi oxigén komplexek elbontása a nanocső minta nitrogénadszorpciós kapacitásának növekedését eredményezte. Az adszorpciós mérésekből, illetve a belőlük számolt adszorpciós hő értékekből arra a megállapításra jutottak, hogy a cső immáron szabaddá vált belső felületén megkötött gázmolekula kötési energiája kétszerese az árokban és a külső felületen adszorbeálódott molekuláénak.

Indiai kutatók[80] frissen előállított, illetve ásványi savakkal kezelt egyfalú szénnanocsövek mikropórusos jellegét tanulmányozták 77 K-en végzett nitrogén-adszorpciós mérések segítségével. A csövek savas kezelés hatására bekövetkező felnyílását a szerzők az α_s-módszer segítségével kiszámított belső (csövek belső felülete) és külső fajlagos felületek változásával bizonyították. Kimutatták, hogy a savas kezelések hatására az egyfalú nanocső minták belső fajlagos felülete megnőtt, vagyis a csövek belső felülete hozzáférhetővé vált az általuk adszorptívumként használt benzol molekulák számára.

A fent említett munkákból kitűnik, hogy az adszorpciós folyamatok vizsgálatának egyik központi kérdése, hogy a vizsgált molekula a szénnanocső minta korábban már említett adszorpciós centrumai közül melyiken képes megkötődni. Az adott molekula adszorpciójának helyét a molekula mérete és a kölcsönhatás energiája nagymértékben befolyásolja. Dupont-Pavlovsky és csoportja[81-83] kiterjedt kutatást folytatott különböző gázok zárt végű egyfalú szénnanocső kötegeken lejátszódó adszorpciójának, illetve a molekulák megkötődési helyének meghatározására. Adszorpciós izotermákból, valamint neutrondiffrakciós mérésekből megállapították, hogy az adszorptívum molekulák két, nagyjából egységes adszorpciós centrum csoporton kötődnek meg a csőkötegekben. Egyik csoportot azok az adszorpciós centrumok alkotják, melyeken az adszorptívum molekulák legelőször kötődnek meg, azaz a csövek között csatornák, illetve két csőnek a köteg felületén lévő találkozási éle

(angolul groove = árok). A másik adszorpciós centrum csoport a csőköteg külső, konvex felülete, mely viszont a gázmolekulák adszorpciója szempontjából kevésbé előnyös hely. Neutron-diffrakciós mérésekkel kimutatták, hogy a D_2 és CD_4 molekulák először a köteg felületén lévő „árkokban” és a csövek közti csatornákban kondenzálódnak mintegy egydimenziós láncot képezve, majd ezt követően második lépésként a csőköteg külső felületére adszorbeálódnak hatszöges elrendeződésű réteget kialakítva.

Az egy- és többfalú nanocsövek közötti egyik lényeges különbség, hogy míg az egyfalú csövek belső átmérője általában 0,4-1 nm között van, a többfalú nanocsöveknél ez az érték elérheti a több tíz nanométert, vagyis a többfalú csövek belső átmérője a mezopórusos tartományba esik. Az egyfalúakkal ellentétben a többfalú szénnanocsövek a kötegbe rendeződése nem tekinthető általános jelenségnek, megfigyelhető viszont a csövek aggregációja melynek következtében a csövek által közrezárt terek mikro- és mezopórusokként jelenhetnek meg. A szálak közötti mezopórusos rendszert szemlélteti a 12. ábra.

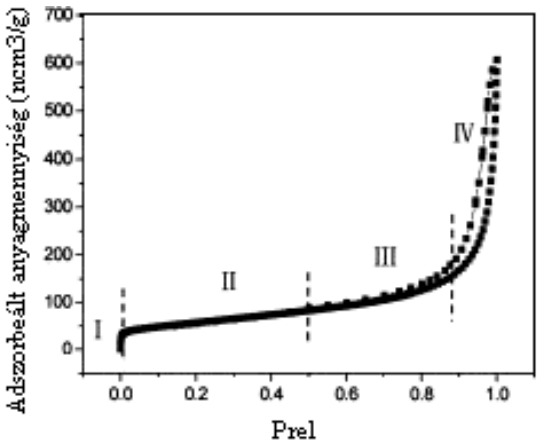


12. ábra: többfalú szénnanocső minta másodlagos pórusszerkezete

A 12. ábrán a többfalú szénnanocső szálak között mikro- és mezopórusok figyelhetőek meg, melyek együttese egy igen széles méreteloszlású pórusrendszert alkot. A csövek által közrezárt, esetenként akár több tíz nm-es „átmérőjű” pórusok kialakulásával viszont újabb adszorpciós centrumok alakulhatnak ki. Az új pórusszerkezet kialakulása tehát jelentős

mértékben befolyásolhatja a szorpciós transzportfolyamatot, ami alapján a többfalú csövek adszorpciós sajátságainak jellemzése mindenképpen összetettebb feladatnak tűnik, mint az egyfalúaké.

A csövek aggregációja révén létrejött mezopórusoknak az adszorpciós folyamatban betöltött szerepe kiemelt jelentőségű, melyre Cheng és csoportjának[84] munkája hívja fel a figyelmet. A szerzők többfalú szénnanocsövekből képződött aggregátumok nitrogén-adszorpcióját tanulmányozták 77 K-en.



13. ábra: többfalú szénnanocső aggregátumok nitrogén ad- és deszorpciós izotermája[84]

A 13. ábrán bemutatott adszorpciós izoterma elemzése alapján megállapították, hogy a nanocső minta nitrogén-adszorpciójának nyomásfüggése négy szakaszra bontható. Rendkívül alacsony relatív nyomásnál (p_r=0 - 0,01) a 2 nm-nél kisebb belső átmérőjű csövek telítődnek. A mikropórusok telítődését követi a monomolekuláris adszorpciós réteg kialakulása $0{,}01<p_r<0{,}45$ relatív nyomás között. A harmadik ($0{,}45<p_r<0{,}85$) és negyedik ($p_r>0{,}85$) nyomástartományban az izotermán hiszterézishurok látható, ami pórusokban végbemenő kapilláris kondenzáció jelenségére utal. A Kelvin-egyenlet segítségével kiszámolták, hogy a harmadik szakaszban a nitrogén 3-4 nm-es mezopórusokban, vagyis a nanocsövek belső felületén, míg az izoterma telítési nyomáshoz közeli szakaszán 30-40 nm-es, a csövek aggregációja következtében létrejött pórusokban kondenzálódik. Kísérleti eredményekből megállapították, hogy a nanocső aggregátumban adszorbeálódott teljes nitrogénmennyiség 78,5 %-a a csövek által közrezárt nagyméretű mezopórusokban kötődik meg.

Az egyik végükön nyitott többfalú nanocsövek nitrogén-adszorpciós izotermájának tüzetesebb elemzésével mód nyílhat a csövek külső és belső felületén lejátszódó megkötődés megkülönböztetésére és tanulmányozására[85]. Japán kutatók az α_s módszerrel kimutatták, hogy a rétegről rétegre történő adszorpciós folyamat mellett a csövek belsejében és a nanocső aggregátumokban lejátszódó kapilláris kondenzáció jelensége is kimutatható. A módszer segítségével kiszámolták, hogy a minta teljes fajlagos felületének (268 m^2) csak kb. 1/3-a származik a csövek belső felületéből (90 m^2). Megállapították, hogy a csövek belső felületén lejátszódó megkötődés a BET-féle osztályozás szerinti IV-es, míg a külső felületen lejátszódó adszorpció II-es típusú adszorpciós izotermával jellemezhető, illetve, hogy a külső felületen ötször több gázmolekula kötődik meg, mint a csövek belsejében. Az aggregátumokban végbemenő kapilláris kondenzáció jelenségére utal, hogy a csövek külső felületén lejátszódó adszorpciót jellemző izoterma 0,9-es relatív nyomás érték feletti szakaszán az adszorbeált anyagmennyiség ugrásszerűen megnövekedett. A csöveken belüli kapilláris kondenzáció megjelenését a csöveken belüli szorpciót jellemző izoterma 0,3 és 0,63 relatív nyomás érték között látható meredeken emelkedő szakasza igazolja.

A többfalú nanocsövek szálai között rés alakú üregeket tartalmazó mezopórusos rendszer kiemelkedő adszorpciós kapacitását mutatták be munkájukban francia kutatók[86] hőkezelt mintákon 77 K-en végzett nitrogén és argon adszorpciós mérésekkel. A szerzők kimutatták, hogy a hőkezelés hatására a nanocső minták morfológiája és a csövek közötti mezopórus rendszer szerkezete változatlan maradt. Az izotermák deszorpciós ágának alakjából, megállapították, hogy a 3073 K-en hőkezelt mintánál a nanocsövek végei bezárultak, és az adszorpciós-deszorpciós folyamat kizárólag a csövek által közrezárt mezopórusokban játszódott le.

Akárcsak az egyfalú, a többfalú szénnanocsövek esetében is fontos kérdés, hogy a gázmolekulák a csövek mely lehetséges adszorpciós centrumain képesek megkötődni. Romanenko és munkatársai[87] ^{129}Xe NMR vizsgálatokkal jellemezték a zárt, illetve nyitott végű nanocső minták részecskék közötti és részecskén belüli porozitását, valamint az őrlés hatását a Xe adszorpciós folyamatra. A szerzők a zárt végű nanocsövek NMR spektrumán két csúcsot észleltek 10 és 35 ppm-es kémiai eltolódás értékeknél, amelyeket a csövek közötti térben jelenlévő xenonnak tulajdonítottak. A csöveken végzett őrlési folyamat következtében a 10 ppm-nél lévő csúcs a minta NMR spektrumáról eltűnt, a 35 ppm értéknél található csúcs intenzitása viszont jelentős mértékben megnőtt, mely a szerzők véleménye szerint a csövek belső felületén megkötődött xenon jelenlétét igazolja. Az adszorbeálódott xenon kémiai eltolódás értéke fontos információt adhat a pórus méretéről. Általánosan elfogadott, hogy a

kémiai eltolódás és a pórus mérete között fordított arányossági viszony áll fenn, azaz a pórus méretének növekedésével az adszorbeálódott molekula kémiai eltolódása a kisebb értékek felé tart. Ezek alapján a szerzők a 10 és 35 ppm-nél megjelenő csúcsot a nanocső aggregátum nagyobb és kisebb pórusaiban adszorbeálódott xenonnak tulajdonították.

A szénnanocső falában található szerkezeti hibahelyeknek fontos szerepe lehet a nanocső felületének adhéziós tulajdonságaiban. Zhou és munkatársa[88] munkájában rámutat, hogy a nanocsövek grafitos falában található öt, illetve hét szénatomot tartalmazó gyűrű-párok, vagyis a Stone-Wales hibahelyek, eltérő erősséggel lépnek kölcsönhatásba idegen molekulákkal, mint a csőfalban lévő hattagú gyűrűk. A szerzők elméleti számításokkal kimutatták, hogy amennyiben az idegen atom a gyűrűben lévő szénatom felett helyezkedik el, a kötési energia értéke nagyobb, mint abban az esetben mikor az adatom a gyűrű két szénatomja közötti kötés, vagy a gyűrű középpontja felett található. Megállapították, hogy amennyiben az idegen atomok az öt-, hat-, illetve héttagú gyűrűk közepe felett helyezkednek el, az adszorpció szempontjából a héttagú gyűrű felett található legkedvezőbb pozíció.

A többfalú szénnanocsövek adszorpciós tulajdonságait tárgyaló közlemények között mindenképpen ki kell térnünk a szorpciós folyamat *dinamikájára* vonatkozó művekre. A témával főként elméleti munkák foglalkoznak, melyek szinte kivétel nélkül közelítéseken, valamint molekula-dinamikai vagy Monte Carlo szimulációs számításokon alapulnak. Az elméleti számítások közös jellemzője, hogy a szimulációt a tökéletes szerkezetűnek feltételezett nanocső néhány száz atomos részén hajtják végre. A szerzők a szénatom és az adatom kölcsönhatás energiáját a legtöbb esetben a Lennard-Jones potenciállal (V(r)) adják meg, mely a következő alakban írható fel:

$$V(r) = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right] \tag{1}$$

Az egyenletben ε a részecskék közti kölcsönhatási erő, σ a részecskék közötti kötés hosszára utaló paraméter, r pedig a kölcsönható részecskék közötti távolság.

Mao és Sinnot[89] molekula-dinamikai szimulációval vizsgálta metán, etán és etilén diffúzióját szénnanocső belsejében. A számítások kimutatták, hogy a gázmolekulák egymás közötti kölcsönhatása, illetve a gázmolekulák és a szénnanocső közötti kölcsönhatás nagymértékben befolyásolja a molekuláris diffúziót. Az etán- és etilén-molekulák diffúziója a nanocsőben sokkal lassabb volt, mint a gömb alakúnak tekinthető metánmolekuláké. Ennek

oka, hogy a két szénatomos szénhidrogén részecskék és a nanocső fala között erősebb a vonzó kölcsönhatás, mint a metán molekulák és a csőfal között. Azt tapasztalták, hogy a nanocső átmérője és a molekulák diffúziós állandója között szoros az összefüggés. A metánmolekulák a diffúzió során a legvékonyabb nanocsövekben is akadálytalanul tudnak egymás mellett elhaladni. A cső diffúziós ellenállása kicsi. Az etilén és az etán molekulák a 0,8 nm-nél kisebb pórusokban csak egymás mögött haladhatnak, vagyis egydimenziós mozgást végeznek, a 0,8-1,2 nm közötti pórusokban csak akkor képesek egymás mellett ütközés nélkül elhaladni, ha a nanocsővel és egymással is párhuzamosan helyezkednek el, a 1,2 nm-nél nagyobb átmérőjű csövekben a gázmolekulák nem akadályozzák egymás haladását.

A szerzőpáros egy másik közleményben[90] közzétett elméleti számításának célja a nanocsövekben áramló metán-bután és metán-izobután gázelegyek diffúziós sajátságainak vizsgálata volt. Az eredmények megmutatták, hogy a két eltérő szerkezetű bután izomer diffúziós koefficiense jelentősen eltér egymástól. A diffúziós állandók közötti eltérés a két izomer eltérő szerkezetéből adódik. Az egyenes láncú butánmolekula a cső tengelyével párhuzamosan, a cső falához igen közel tud elhelyezkedni, így a kedvező orientációnak köszönhetően a butánmolekula és a nanocső között erősebb kölcsönhatás alakul ki, mint a gömb alakúnak tekinthető izobután molekula és a csőfal között. A számítások valószínűsítették, hogy egyfalú nanocsövek alkalmazásával a bután izomerek és a metán eltérő diffúziós tulajdonságaik alapján elválaszthatóak.

A delaware-i egyetem kutatói[91] molekula szimulációs módszert alkalmaztak a kétatomos nitrogén molekula egyfalú szénnanocsöveken lejátszódó adszorpciójának és diffúziójának vizsgálatára. A számítások igazolták, hogy a nitrogén a nanocsőben erősebben adszorbeálódik, mint sík grafitfelületen. A szimuláció eredményei alapján a szerzők megállapították, hogy a gázmolekulák eloszlása a nanocső belsejében egyenetlen, illetve, hogy a csövek átmérője és a gáz parciális nyomása jelentősen befolyásolja a nitrogénmolekulák elhelyezkedését. A nitrogén és a cső felülete közötti vonzás eredményeképpen alacsony nyomásnál a gázmolekulák a 1,1 nm-nél nagyobb átmérőjű nanocső falához közel helyezkednek el a nanocső egész hosszában. A kisebb belső átmérőjű csöveknél a nitrogénmolekulák kizárólag a cső hosszanti tengelyénél, a cső közepén helyezkednek el, mintegy egydimenziós szálat képezve. Nagyobb nyomásnál (10 bar) a 1,3 nm-nél nagyobb átmérőjű csövekben a gázmolekulák a csőfalhoz közeli térrészek mellett a cső közepén is megjelennek, központi „magot” alkotva. A szerzők véleménye szerint a központi „mag”-ban található nitrogénmolekulák mozgékonysága nagyobb, mint a csőfalhoz közeli társaiké.

Hasonló eredményre jutott Cao és Wu[92] a metán egyfalú szénnanocsövekben végbemenő diffúziójának modellezése során. Megállapították, hogy a kapilláris kondenzáció során telítődött pórusokban a cső közepén elhelyezkedő egydimenziós molekulalánc molekuláinak diffúziós koefficiense lényegesen nagyobb, mint a csőfelülethez közelebb található molekuláké.

A fentiekből egyértelműen megállapítható, hogy a szénnanocsövekben lezajló anyagtranszport folyamatok dinamikájára vonatkozó ismeretek főként elméleti számításokon alapulnak. A számítások alapfeltevése, hogy a szimulációhoz választott, többnyire egyfalú nanocsövek szerkezete tökéletes - hibahelyeket nem tartalmaz. A valóságban azonban a különféle eljárásokkal előállított nanocsövek kivétel nélkül tartalmaznak a szintézismódszertől függően, több, vagy kevesebb hibahelyet, így a szimulációkból származó eredményeket semmiképpen sem szabad fenntartások nélkül alkalmaznunk a valós nanocső rendszerekre. A nanocsövekben lejátszódó szorpciós folyamatok kinetikájának alaposabb megismeréséhez, illetve az elméleti számítások eredményeinek valós szerkezetekre való kiterjesztéséhez mindenképpen szükségesek kísérleti eredményeken alapuló tanulmányok. Bár a transzportfolyamatok kinetikájának tanulmányozására számos kísérleti módszer ismert, meglepő módon a nanocsövekben végbemenő transzportfolyamatok kinetikáját kísérletileg szinte alig vizsgálták. A kisszámú közlemények egyike Bienfait és munkatársai[93] nevéhez fűződik, akik rugalmas neutronszóródási (Quasi-elastic neutron scattering=QENS) módszert használtak metán diffúziójának vizsgálatára zárt végű, egyfalú nanocsövekből álló kötegekben. Megállapították, hogy 120 K alatt a csövek közötti csatornákban adszorbeálódott metán molekulák diffuzivitása zérus, míg a csövek külső felületén diffundáló molekulák diffúziós állandója $3*10^{-7}$ és $15*10^{-7}$ cm^2s^{-1} közötti értéket vesz fel.

A jelen munka közvetlen előzményének tekinthető közlemény[94] az acetilén szorpció dinamikáját elemzi többfalú szénnanocső adszorbensben. A közleményben először számoltak be az általunk is használni kívánt frekvencia-válasz módszer alkalmazásáról nanocsövek szorpciós sajátságainak jellemzésére. A sebességspektrumok alapján megállapították, hogy az acetilén szorpció túlnyomó részben a csövek belső felületén játszódik le, illetve, hogy a szorpciós anyagtranszport sebesség-meghatározó részfolyamata a csövek belsejében lejátszódó diffúzió.

2.2. Az adszorpciós anyagátadási folyamat vizsgálata

A teljes adszorpciós anyagátadási folyamat több, egymás után, és esetleg egymás mellett lejátszódó részfolyamatból állhat. A gázmolekulák diffúzióját követő fontos részfolyamat az adszorptívum molekulák adszorpciója az adszorpciós, adott esetben katalitikusan inaktív helyeken. Pórusos anyagok esetében az anyagátadási folyamat a következő részfolyamatokra bontható. A gázmolekuláknak az adszorpciós helyekhez jutáshoz először az adszorbens részecskék közötti térben fellépő diffúziós ellenállást kell legyőzniük. Amennyiben az aktív hely az adszorbens szemcse belsejében található, az adszorptívum gázmolekuláknak a szemcsén belüli pórusok diffúziós ellenállását is le kell győzniük. A harmadik részfolyamat a gázmolekulák adszorpciója az aktív centrumokon.

Az anyagátadási folyamat dinamikájának, elsősorban *sebességének* meghatározásakor figyelembe kell vennünk az összes dinamikus részfolyamatot. A teljes anyagátadási folyamat sebesség-meghatározó lépése a leglassúbb részfolyamat, mely bármelyik részlépés lehet.
A következő részben az adszorpciós anyagátadási folyamat lehetséges részlépéseit mutatom be.

2.2.1. Adszorpció - deszorpció szénnanocsövekben

Az adszorpciós transzport hajtóereje az adszorptívum koncentrációjának (kémiai potenciáljának) különbsége a gázfázisban és az adszorbens belsejében. A koncentráció különbséget a gázmolekulák fiziszorpciója hozza létre és tartja fenn. A fiziszorpció során az adszorbens és az adszorptívum között nem alakul ki kémiai kötés; az adszorptívum megkötődése az adszorbens felületén a fellépő Van der Waals-típusú vonzó kölcsönhatások eredménye. A fiziszorpció során kialakuló adszorpciós potenciál nagyságát túlnyomó részben két, az adszorbens és az adszorptívum molekulák között fellépő kölcsönhatás határozza meg. A kölcsönhatás egyik formája a diszperziós kölcsönhatás, amely az atomok körül található elektronfelhő eloszlásának folytonos változásából ered. Az elektronsűrűség változása elektromos momentum megjelenését eredményezi, mely az atomok közvetlen közelében a két atom közötti vonzó kölcsönhatás kialakulását okozza. A diszperziós kölcsönhatás mellett kisebb súllyal jelentkeznek a polarizációs, és adott esetben jelentkezhetnek elektrosztatikus kölcsönhatásból eredő adszorpciós erők is. A kölcsönható atomok elektronfelhőjének átfedéséből taszító energia származik. A vonzó és taszító erők szabják meg az adszorpciós potenciál minimumának felülettől mért távolságát, azaz a felület-adszorbátum távolságot.

2.2.2. Diffúzió szénnanocsövekben

Amennyiben a szénnanocsöveket adszorpción alapuló eljárásban kívánjuk felhasználni (gáztárolás, gáz elegyek elválasztása, heterogén katalízis), kiemelkedő fontosságú a nanocsövekkel, mint adszorbenssel kölcsönhatásba kerülő gáz diffúziójának alapos ismerete. Az adszorpciós jelenség megismerése a gáz diffúziós állandójának meghatározását jelenti, valamint a transzportfolyamat dinamikájának leírását, melynek részét képezheti a folyamat mechanizmusának mélyebb megértése.

Az adszorbens és a gázmolekulák közötti kölcsönhatások miatt az adszorbensben lejátszódó diffúzió sebessége rendszerint lényegesen kisebb, mint a molekulák gázfázisban lejátszódó transzportjának, vagy akár öndiffúziójának átlagos sebessége.

A porózus anyagokban lejátszódó diffúziós folyamatok a pórus mérete és a gázmolekulák közepes szabad úthossza alapján három tartományba sorolhatók, melyek:

- A molekuláris diffúzió tartománya, ahol a pórus mérete lényegesen nagyobb, mint a gázmolekula közepes szabad úthossza.
- A Knudsen diffúzió tartománya, ahol a pórusméret kisebb, mint a molekulák közepes szabad úthossza, és ahol a diffúzió sebességét a molekulák és a pórus fala közötti kölcsönhatás gyakorisága és erőssége határozza meg.
- A konfigurációs diffúzió tartománya, ahol a gázmolekula mérete és a pórusméret igen közel áll egymáshoz.

Adszorpciós egyensúlyban a pórusokban lejátszódó molekuláris mozgásokat a koncentráció gradiens nem befolyásolja. A molekuláris mobilitást ilyenkor öndiffúziónak nevezzük. Az adszorbens pórusszerkezetétől függően az öndiffúziós folyamatokat két csoportra oszthatjuk. Amennyiben az adszorptívum gáz molekulái az adszorbens csatornáiban háromdimenziós véletlenszerű mozgást végezve képesek egymás mellett elhaladni, normál diffúzióról beszélhetünk. Ebben az esetben a molekula elmozdulásának négyzete ($r(\mathrm{t})^2$) arányos a megfigyelés idejével (t), azaz leírható az Einstein egyenlettel,

$$\left\langle r^2(t)\right\rangle = 6D_0 t \qquad (2)$$

ahol D_0 a részecskén belüli öndiffúziós állandó.

Ha a gázmolekulák mérete és a csatorna átmérője közel azonos, a gázmolekulák nem tudják egymást elkerülni, és csak egymás mögött tudnak haladni. Ebben az esetben ún. „single file”

diffúziós mechanizmusról beszélhetünk. Ha nincs koncentráció gradiens, azaz adszorpciós egyensúlyban, a gázmolekulák közepes elmozdulásnégyzete ($r(t)^2$) a megfigyelési idő (t) négyzetgyökével arányos, ahol az arányossági tényező, F, az ún. „single-file" mobilitás, azaz:

$$\left\langle r(t)^2 \right\rangle = 2F\sqrt{t}\,. \tag{3}$$

Figyelembe véve, hogy a munkánk során használt nanocsövek belső átmérője 3-4 nm, illetve, hogy az adszorptívumként alkalmazott gáz molekuláinak kinetikus átmérője ennél egy nagyságrenddel kisebb, valószínűsíthető, hogy a nanocsövekben lejátszódó diffúzió az einsteini öndiffúziós modellel írható le.

2.2.2.1. A diffúzió makroszkopikus dinamikai vizsgálata

Az adszorbensen belül lejátszódó diffúziós folyamatok tanulmányozására használt módszerek két csoportba oszthatóak, nevezetesen: a mikro- és a makroszkopikus dinamikát vizsgáló technikák[95,96]. A kristályokon belüli makroszkopikus diffuzivitás mérésének alapja az adszorbens ágy vagy szemcse belseje felé irányuló anyagáram mérése szigorú határfeltételek között. A diffuzivitást ezek után a kísérleti eredmények és Fick I egyenlet megoldásának összevetéséből számítják ki. Az ún. makroszkopikus technikák segítségével az anyagátadás mértékét, azaz a koncentráció gradiensből adódó, ún. transzport diffuzivitást határozhatjuk meg. A transzport diffúziós állandót legegyszerűbben a Fick I törvényből kaphatjuk meg:

$$J = -D(c)\, grad\ c \tag{4}$$

ahol *D(c)* a transzport diffúziós állandó, *J* a diffundáló molekulák moláris fluxusa és *grad c* a koncentráció gradiense.

A makroszkopikus dinamika tanulmányozására leggyakrabban alkalmazott módszerek[97]:

-koncentráció változásának időbeli követése adszorbens tömeg és/vagy gáz térfogatmérés alapján,

-ZLC (Zero-length column) kromatográfia,

-az adszorbeált fázis koncentráció változásának infravörös spektroszkópiai követése,

-az adszorbens felület hőmérséklet változásának infravörös (IR) spektroszkópiás mérése,

-egykristályon, mint membránon átáramló gáz mennyiségének mérése a gáz nyomásának nyomon követésével,

-frekvencia-válasz módszer, melynek részletes ismertetésére a továbbiakban kerítünk sort.

2.2.2.2. A diffúzió mikroszkopikus dinamikai vizsgálata

A mikroszkopikus dinamikát tanulmányozó technikák mindegyike egyensúlyi körülmények között, az öndiffúziós állandó közvetlen vagy közvetett meghatározásán alapul. A leggyakrabban alkalmazott módszerek a következők:

- PFG NMR (Pulse field gradient nuclear magnetic resonance),
- rugalmas neutronszóródás vizsgálata (QENS=Quasi-elastic neutron scattering),
-molekula dinamikai szimulációk,
-nyomjelzéses technikák.

A mikro- és makroszkopikus dinamikát vizsgáló módszerek mérési, kísérleti körülményei közötti alapvető elvi különbségek következtében a kapott öndiffúziós állandó (D_0) és transzport diffúziós állandó (D_c) nem egyezik meg, viszont közöttük szoros összefüggés állapítható meg, melyet a Darken egyenlet fejez ki:

$$D_c \approx D_0 \frac{d \ln p}{d \ln c} \tag{5}$$

mely egyenletben p az egyensúlyi nyomást c pedig az ahhoz tartozó koncentrációt jelenti az adszorbeált fázisban.

A Henry tartományban, alacsony nyomás esetén $\frac{d \ln p}{d \ln c} = 1$, ebben az esetben D_c=D_0, vagyis olyan körülmények között, ahol a Henry törvény érvényes, a makroszkopikus technikák is alkalmasak az öndiffúziós állandó meghatározására, más esetben a makroszkopikus módszerekkel kapott diffúziós állandó mindig nagyobb, mint a mikroszkopikus módon mért érték.

Zeolitkristályokon belül lezajló diffúziós folyamatok PFG-NMR vizsgálatai során a kapott (ön)diffúziós állandó és az egyéb, makroszkopikus dinamikát vizsgáló módszerek segítségével megállapított diffúziós állandó között több nagyságrendnyi különbséget talált

Karger és Ruthven[95]. Az eltérés oka a szerzők véleménye szerint leginkább abban rejlik, hogy a két eltérő vizsgálati technika nem azonos „időskálán” dolgozik.
A felmerülő probléma egyik megoldásaként merülhet fel az általunk is használt frekvencia-válasz technika, mellyel igen széles időskálán lehet méréseket végezni egyensúlyhoz közeli körülmények között, így a mérési paraméterek megválasztásával, a mikroszkopikus technikákkal mért értékekkel jól egyező eredményeket lehet kapni.

2.3. A frekvencia-válasz módszer

Mint azt a bevezetőben már megemlítettük, a módszer elméleti hátterének alapjaival már XIX. századi munkákban is találkozhatunk. A módszer során az egyensúlyban lévő rendszer egyensúlyi állapotának egyik paraméterét – térfogat, hőmérséklet, stb. – négyszög- vagy szinuszhullám szerint periodikusan megváltoztatjuk, majd a rendszernek erre a periodikus zavarásra adott válaszát analizáljuk.

A Rees[98] által kifejlesztett módszer során a gáz-szilárd rendszert adszorpciós egyensúlyi állapotát oly módon zavarjuk meg, hogy a gázfázis térfogatát periodikusan, négyszöghullám alkalmazásával változtatjuk meg. A perturbáció frekvenciáját 0,001 és 10 Hz között tudjuk változtatni, így a mérési változók között új szabadsági fokként a perturbáció frekvenciája is megjelenik.

Mivel bármely periodikus hullámforma leírható szinuszos komponensek összegeként (Fourier sorozat), az FR paraméterek (a válaszfüggvény fáziseltolódása és amplitúdója) a perturbáló térfogat- és a válasz nyomás-hullámok Fourier-transzformációjával kinyerhetőek. A négyszöghullám szerint megzavart térfogat $F_{(t)}$ Fourier sorozata (**ω** a frekvencia, **t** az idő):

$$F_{(t)} = \frac{4}{\pi} \sum_{n=1,3,5,...} \frac{1}{n} \sin(n\omega t) . \qquad (6)$$

A nyomás válaszfüggvény $g_{(t)}$ a következő formában írható le (**$n_{(t)}$**: zaj, **α_n**: az n-ik frekvenciára vonatkozó arányossági tényező, **Φ_n**: fázisszög az n-ik frekvenciánál):

$$g_{(t)} = n_{(t)} + \sum_{n=1,3,5,...} \alpha_{(n)} \sin(n\omega t + \Phi_n) . \qquad (7)$$

Ha az egyenletet átalakítjuk, a következő formulát kapjuk:

$$g_{(t)} = n_{(t)} + \sum_{n=1,3,5,...} (\alpha_n \cos\Phi_n)\sin(n\omega t) + \sum_{n=1,3,5,...} (\alpha_n \sin\Phi_n)\cos(n\omega t)\,. \tag{8}$$

Definíció szerint a $g_{(t)}$ Fourier sorozata:

$$g_{(t)} = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1,3,5,...} a_n \cos(n\omega t) + \sum_{n=1,3,5,...} b_n \sin(n\omega t) \tag{9}$$

ahol a Fourier koefficiensek $\mathbf{a_n}$ és $\mathbf{b_n}$:

$$a_n = \frac{\omega}{\pi} \int_{-\pi/\omega}^{\pi/\omega} g_{(t)} \cos(n\omega t)dt \tag{10}$$

és

$$b_n = \frac{\omega}{\pi} \int_{-\pi/\omega}^{\pi/\omega} g_{(t)} \sin(n\omega t)dt\,. \tag{11}$$

A fáziseltolódás $\mathbf{\Phi}_n$ és az amplitúdó $\mathbf{P_{r,n}}$ az n-ik frekvenciánál a következőképpen adható meg:

$$\Phi_n = \tan^{-1}\left(\frac{a_n}{b_n}\right) \tag{12}$$

és

$$P_{r,n} = \frac{n\pi}{4}\alpha_n = \frac{n\pi}{4}\sqrt{\left(a_n^2 + b_n^2\right)}\,. \tag{13}$$

A gyakorlatban a Fourier koefficiensek kiszámítása számítógéppel történik

A kísérleti adatok kiértékelése a következő módon zajlik:

A *fáziseltolódás*, $\mathbf{\Phi}_{Z\text{-}B} = \mathbf{\Phi}_Z - \mathbf{\Phi}_B$ formában írható fel, ahol $\mathbf{\Phi}_Z$ és $\mathbf{\Phi}_B$ a térfogat és az azt követő nyomás négyszöghullámok közötti fáziseltolódás az adszorbens jelenlétében, illetve hiányában. Az *amplitúdó* $\mathbf{P}_B$ és $\mathbf{P}_Z$ hányadosaként ($\mathbf{P}_B/\mathbf{P}_Z$) írható fel, ahol $\mathbf{P}_B$ és $\mathbf{P}_Z$ a térfogat megváltoztatására adott nyomás válasz az adszorbens hiányában, és jelenlétében. Ha a szinuszhullám szerint perturbáció hatására bekövetkező adszorpciós-deszorpciós folyamat sebesség-meghatározó lépése Fick II törvényével leírható diffúzió, akkor a fáziseltolódás és

az intenzitásarány változás és a diffúziós folyamat paraméterei között a következő összefüggések állnak fenn[99-101]:

$$\text{valós rész: } \left(P_B / P_Z \right) \times \cos \Phi_{Z-B} - 1 = K\delta_v + S \tag{14}$$

$$\text{képzetes rész: } \left(P_B / P_Z \right) \times \sin \Phi_{Z-B} = K\delta_k \tag{15}$$

ahol ***K*** az adszorpciós izoterma meredekségével arányos állandó, ***S*** állandó a diffúziós folyamat mellett végbemenő gyors, adszorpciós/deszorpciós folyamatra utal**,** $\boldsymbol{\delta_v}$ **és** $\boldsymbol{\delta_k}$ pedig a diffúziós folyamat perturbációs frekvenciától való függését leíró függvény, ún. karakterisztikus függvény valós, illetve képzetes része.

A Fick egyenlet megoldásához a következő kikötéseket kell megtennünk:

- a felületi koncentráció egyenesen arányos az adszorbátum parciális nyomásával, vagyis a Henry tartományban dolgozunk,
- mivel az adszorbátum és az adszorptívum koncentrációja a perturbációval csak kismértékben változik, a diffúzió sebessége függetlennek tekinthető a perturbáció mértékétől,
- a tökéletes gázokra vonatkozó törvényeket lehet alkalmazni.

Amennyiben $K\delta_v$-t és $K\delta_k$-t a perturbáció frekvenciájának függvényében ábrázoljuk, két függvényt, az ún. sebesség-spektrumot kapjuk (14. ábra).

2.3.1. Elméleti modellek

A frekvencia-válasz spektrumok értékelésekor a kísérleti úton kapott pontokra elméleti modellekre számított karakterisztikus függvényt illesztünk oly módon, hogy a függvény állandóinak változtatásával a kísérleti frekvencia-válasz spektrumhoz legjobban illeszkedő karakterisztikus görbét kapjunk. A következőkben példaként három elméleti modellt, illetve a modellnek megfelelő elméleti sebességspektrumot mutatok, hisz a lehetséges modell rendszerek matematikai leírása messze meghaladná a dolgozat kereteit. A bemutatásra kerülő elméleti sebességspektrumokat egy általános modell alapján vezették le, ahol a szorpciós anyagtranszport folyamat részfolyamatai között megtalálható mind a makro- és mikropórusos

diffúzió, mind az adszorpciós-deszorpciós részfolyamat. A modell – példaként tárgyalt - egyszerű változatai szerint az anyagtranszport sebesség-meghatározó lépése (i) egyetlen diffúziós lépés, (ii), két, egymástól független részfolyamatból álló diffúzió, (iii), egyetlen adszorpciós-deszorpciós lépés. Fontos megjegyezni, hogy az adszorpciós anyagtranszport során az említett részfolyamatok mindegyikének (mikro- és makropórusos diffúzió, adszorpció-deszorpció) végbe kell mennie, azonban a tárgyalt modellek szerint a konszekutív részfolyamatok leglassabb részlépése határozza meg a teljes anyagtranszport folyamat sebességét. A modell matematikai formulájában ez úgy jelenik meg, hogy az anyagátadás sebességét nem befolyásoló részlépésekre jellemző tagok a karakterisztikus függvényeket leíró egyenletekben elhanyagolhatóvá válnak.

A továbbiakban a pórusos rendszerekben lejátszódó adszorpciós anyagtranszport folyamatok leírására többnyire alkalmas, fent említett, három egyszerű elméleti modell alapján származtatott karakterisztikus függvényt mutatjuk be.

2.3.1.1. Egyetlen sebesség-meghatározó diffúziós folyamat

Amennyiben a rendszerben egyetlen diffúziós folyamat határozza meg az anyagátadás sebességét, a következő elméleti karakterisztikus függvények írhatóak fel:

$$\text{valós rész: } K\delta_v = \frac{RTV_s K_P}{V_e}\delta_c \tag{16}$$

$$\text{képzetes rész: } K\delta_k = \frac{RTV_s K_P}{V_e}\delta_s \tag{17}$$

ahol $\boldsymbol{R}$ a gázállandó, $\boldsymbol{T}$ az izoterm hőmérséklet, $\boldsymbol{V_s}$ az adszorbens térfogata, $\boldsymbol{V_e}$ az adszorbensen kívül található adszorptívum térfogata és $\boldsymbol{K_p}$ az egyensúlyi állandó az adott nyomáson.

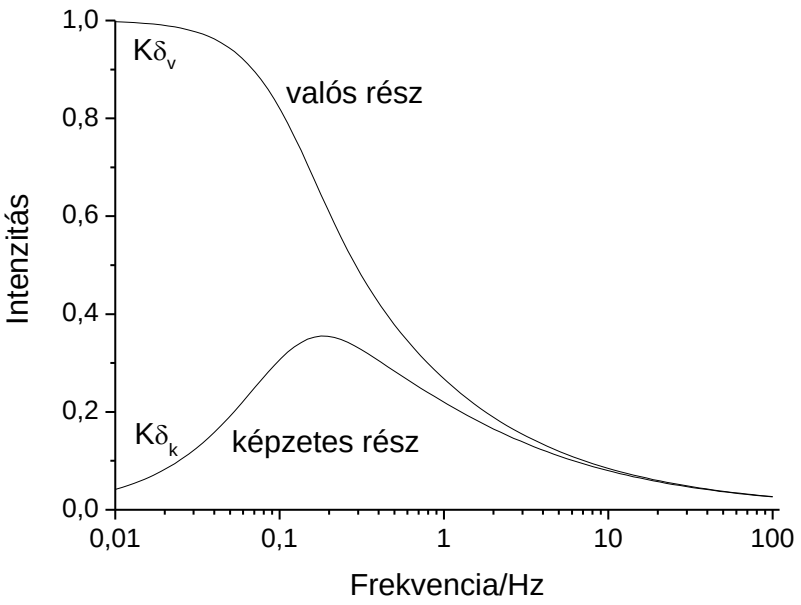
Gömb alakúnak tekintett pórusos részecskében lejátszódó diffúzióra $\boldsymbol{\delta_c}$ és $\boldsymbol{\delta_s}$ a következőképp adható meg[102]:

$$\delta_c = \frac{3}{\eta}\left(\frac{\sinh\eta - \sin\eta}{\cosh\eta - \cos\eta}\right) \tag{18}$$

$$\delta_s = \frac{3}{\eta}\left(\frac{\sinh\eta + \sin\eta}{\cosh\eta - \cos\eta} - \frac{2}{\eta}\right) \tag{19}$$

ahol $\eta = \left(\frac{2\omega l^2}{D}\right)^{\frac{1}{2}}$, $\boldsymbol{\omega}$ a szögfrekvencia, (ω=2πf, f a frekvencia), $\boldsymbol{l}$ a részecske sugara, $\boldsymbol{D}$ a transzport diffúziós állandó.

A 14. ábrán az egyetlen diffúziós folyamatra érvényes karakterisztikus görbék láthatóak.



14. ábra: Adszorpciós anyagtranszport elméleti frekvencia-válasz spektruma egyetlen sebesség-meghatározó diffúziós részfolyamatot feltételezve (*l*=1 µm, K=1, D=10^{-13} m^2s^{-1})

Megfigyelhető, hogy az egyetlen, sebesség-meghatározó diffúziós folyamatot feltételező rendszerre jellemző frekvencia-válasz spektrumban a függvény valós és képzetes része magasabb frekvencia értékeknél aszimptotikusan közelít egymáshoz, valamint, hogy a karakterisztikus függvény valós részén egyetlen jól definiálható lépcső, a képzetes részen pedig egyetlen határozott csúcs látható.

2.3.1.2. Két, egymástól független részfolyamatból álló sebesség-meghatározó diffúziós folyamat

Amennyiben a rendszerben egymás mellett két, egymástól független diffúziós folyamat játszódik le, a karakterisztikus függvények a következőképpen adhatók meg:

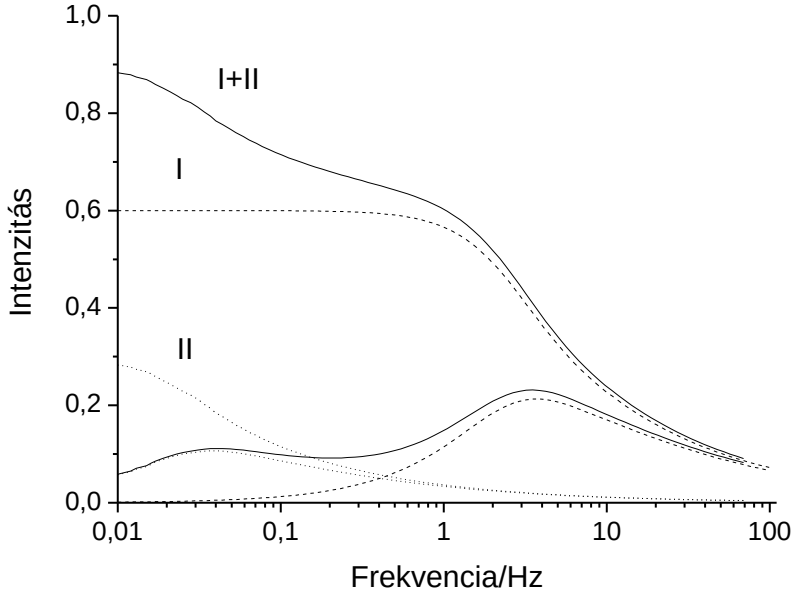
$$\text{valós rész } K\delta_v = K_1\delta_{c,1} + K_2\delta_{c,2} \tag{20}$$

$$\text{képzetes rész } K\delta_k = K_1\delta_{s,1} + K_2\delta_{s,2} \tag{21}$$

ahol 1 és 2 a két párhuzamos, egymástól független, eltérő sebességű diffúziós folyamatot jelez.

Ez az elméleti modell alkalmas lehet bimodális pórusrendszerben lejátszódó adszorpciós anyagtranszport folyamatok leírására, ahol az eltérő pórusmérettel jellemezhető póruscsoportok között az adszorptívum számára nincs átjárás.

A 15. ábrán két részfolyamatból álló, sebesség-meghatározó diffúziós folyamatot feltételező rendszerre jellemző sebességspektrumot láthatunk.

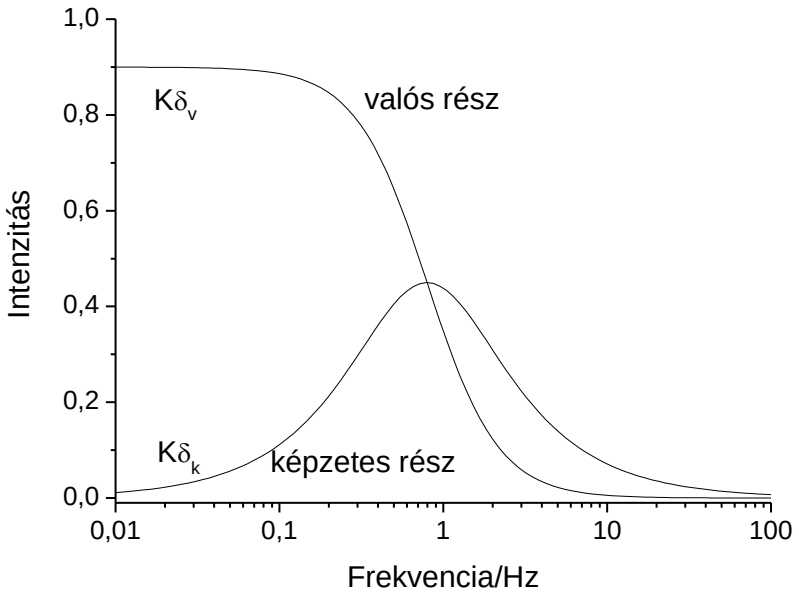


15. ábra: Adszorpciós anyagtranszport elméleti frekvencia-válasz spektruma két sebesség-meghatározó diffúziós részfolyamatot feltételezve (l_I=l_{II}=1 µm, K_I=0,6, K_{II}=0,3, D_I=2x10^{-12} m^{2}s^{-1} , D_{II}=3x10^{-14} m^{2}s^{-1})

A 15. ábrán folytonos vonallal a rendszer egészére jellemző karakterisztikus görbe, míg szaggatott vonallal külön-külön a két diffúziós részfolyamat sebességspektrumának valós és képzetes részei láthatóak. A két párhuzamos diffúziós folyamat jelen esetben egymástól jól elkülöníthető, a diffúziós állandók között két nagyságrendnyi különbség áll fenn.

2.3.1.3. Sebesség-meghatározó adszorpció-deszorpció

Ha a rendszerben a részfolyamatok közül az adszorpciós-deszorpciós lépés a leglassabb, vagyis sebesség-meghatározó lépés, a 16. ábrán látható elméleti sebességspektrumot kapjuk.



16 ábra: Adszorpciós anyagtranszport elméleti frekvencia-válasz spektruma sebesség-meghatározó adszorpciós részfolyamatot feltételezve (K=0,9)

Látható, hogy ebben az esetben a frekvencia-válasz spektrum képzetes részének csúcsmaximuma metszi a valós részen található lépcsőt annak félértékénél, azaz itt nem a görbék a diffúziós folyamatokat jellemző aszimptotikus közeledése jelenik meg.

2.3.2. A sebességspektrumok kiértékelése

Amint az a fenti leírásból kitűnik, a mérési pontokra illesztett görbe alakjából, a valós és képzetes rész egymáshoz viszonyított helyzetéből, a spektrum intenzitásából fontos információkat szerezhetünk az anyagátadási folyamat mechanizmusát és kinetikáját illetően.

A frekvencia-válasz spektroszkópiai jellegéből adódóan alkalmas a teljes transzportfolyamatban egymás mellett lejátszódó részfolyamatok megkülönböztetésére, illetve egymástól elkülönülten való tanulmányozására. A sebességspektrum alakjából a teljes folyamat sebességét meghatározó részlépés természete egyes esetekben egyértelműen meghatározható. A csúcsok intenzitása segítségünkre lehet abban, hogy megállapítsuk a párhuzamosan lejátszódó részfolyamatok hozzájárulását a teljes transzportfolyamathoz.

A 2.3.1. fejezetben bemutatott elméleti sebesség spektrumok és a kísérleti spektrumok összehasonlítása alapján, a valós és képzetes spektrum rész egymáshoz viszonyított pozíciójából a transzportfolyamat sebesség-meghatározó lépésének természete (diffúziós vagy adszorpciós-deszorpciós lépés) határozható meg.

A sebességspektrum képzetes részén megjelenő csúcs, vagy csúcsok helyéből – azaz abból, hogy milyen frekvenciánál jelennek meg – megkaphatjuk az anyagátadási folyamat sebesség-meghatározó részfolyamatának, vagy részfolyamatainak időállandóját. Az elméleti modellekhez tartozó karakterisztikus függvény paramétereinek változtatásával igyekszünk a kísérleti pontok és a karakterisztikus görbe lehető legpontosabb illeszkedését elérni. Az illesztéssel kapott karakterisztikus görbe paraméterei megadják a vizsgált anyagátadási folyamat sebesség-meghatározó lépéseinek időállandóját.

Korábban említettük, hogy a mérés során az alkalmazott négyszögjel szerinti térfogatperturbáció frekvenciáját 10 és 0,001 Hz között változtatjuk. Amennyiben az alkalmazott perturbáció időállandója (frekvenciája) az anyagátadási folyamat sebesség-meghatározó lépésének időállandójával közel azonossá válik, a perturbáció és az anyagtranszport folyamat között rezonancia lép fel, ami az adott frekvencia (f) értéknél csúcsmaximum megjelenését eredményezi a sebességspektrum képzetes részében és lépcső megjelenését a valós részben. A csúcs maximumhely alapján – mivel a frekvencia és az időállandó egymással egyértelmű kapcsolatban van - a sebesség-meghatározó lépés vagy lépések időállandója megkapható. Az időállandóból kinetikai paraméterek, például diffúziós állandó, adszorpciós és deszorpciós sebességi állandó közvetlen meghatározására nyílik lehetőség.

3. Célkitűzések

Bár már több mint 10 év telt el felfedezésük óta, a szénnanocsövek iránt megnyilvánuló tudományos érdeklődés még egyre fokozódik. A szintézisükről, tulajdonságaikról, jellemzésükről, módosításukról, remélt vagy valós alkalmazási lehetőségeikről szóló publikációk száma évről évre megkétszereződik. A szénnanocsöveket frissen szintetizált formájukban csak a legritkább esetben lehet felhasználni; a lehetséges alkalmazástól függően módosítani kell őket. A módosítások között szerepel többek között a tisztítás, illetve egyéb kémiai és mechanikai kezelések, melyek célja főként a megfelelő tisztasági fok, morfológia (például csőhosszúság) megteremtése vagy a csövek felületének a későbbi felhasználás érdekében végrehajtott kémiai módosítása. A módosítások után tiszta, szerkezetét tekintve jól definiálható nanocső mintákat kaphatunk. A nanocsövek tulajdonságai alapvetően függenek az alkalmazott kezeléstől. A kezelések során bekövetkező szerkezeti és felületi változások követésének egyik lehetséges módja a módosítás különböző fázisaiban levő minta adszorpciós tulajdonságainak vizsgálata.

A Yasuda, illetve Rees és munkatársai munkássága révén korszerű vizsgálati módszerré fejlődött frekvencia-válasz módszer alkalmasnak bizonyult pórusos anyagok, elsősorban zeolitok szorpciós tulajdonságainak jellemzésére. Célunk annak feltárása volt, hogy – a frekvencia-válasz módszer lehetőségeit kihasználva – megállapítsuk, hogy milyen hatással vannak különböző kémiai és mechanikai kezelések a nanocső minták szerkezetére, morfológiai, felületi és adszorpciós tulajdonságaira.

A frekvencia-válasz módszer egyik előnye, hogy segítségével az adszorpciós folyamat sebesség-meghatározó részfolyamatai megkülönböztethetőek, így pontosabb képet kaphatunk az adott szorpciós folyamat mechanizmusáról. A technika lehetővé teszi továbbá, hogy a mérési eredményekből kinetikai adatokat nyerjünk. Munkánk során célul tűztük ki a nanocsöveken zajló adszorpciós folyamatok sebesség-meghatározó lépésének vagy lépéseinek azonosítását különböző gyakorlati vagy tudományos szempontból érdekes adszorptívumra.

Több mint tízféle gáz adszorpcióját – hidrogénét, nitrogénét és 1-5 szénatomos szénhidrogénekét - vizsgáltuk. Célunk volt továbbá a nanocsövek adszorpciós sajátságai és az adszorptívum molekula tulajdonságai - például a szénhidrogén szénlánc hossza, a molekula telítetlensége és kinetikus átmérője - közötti összefüggések megismerése.

4. Kísérleti rész

4.1. Felhasznált anyagok

Szénnanocső szintéziséhez használt anyagok:

$Al(OH)_3$ (Acros)

MgO (Aldrich)

$Fe(CH_3COO)_2$ (Aldrich)

$Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$(Aldrich)

acetilén (Messer)

nitrogén (Messer)

hidrogén (Messer)

metán (Linde)

Tisztításhoz használt anyagok:

NaOH (Molar)

HCl 37 tömeg % (Molar)

$KMnO_4$ (Aldrich)

H_2SO_4 96 tömeg % (Carlo Erba)

Frekvencia-válasz (FR) mérésekhez felhasznált anyagok:

nitrogén (Messer)

hidrogén (Messer)

oxigén (Messer)

acetilén (Linde)

bután (Messer)

i-bután (Messer)

neopentán (Fluka)

propán (Messer)

ciklopropán (Fluka)

metil-acetilén (Matheson)

propilén (Linde)

allén (Matheson)

4.2. Többfalú szénnanocsövek előállítása

4.2.1. Katalizátor készítés

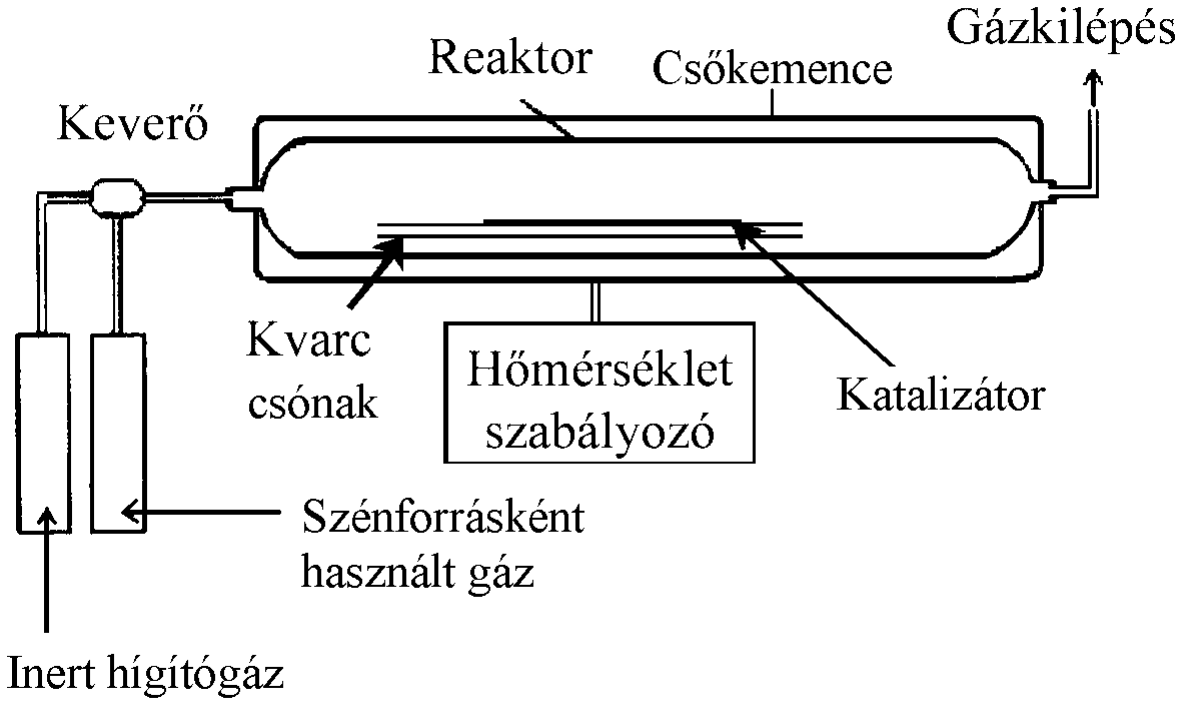
Irodalmi adatok alapján[103] a többfalú szénnanocsövek szintézisét 2,5-2,5 tömeg % kobaltot és vasat tartalmazó, alumínium-hidroxid-hordozós katalizátoron végeztük. A katalizátor elkészítéséhez 2,14 g (0,0086 mól) kristályvizes kobalt(II)-acetátot és 1,87 g (0,01 mól) vas(II)-acetátot feloldottunk 1000 ml etanolban olymódon, hogy a keveréket 15 percen keresztül szobahőmérsékleten ultrahanggal kezeltük. 30 g alumínium-hidroxid hozzáadása után a kapott szuszpenziót további 30 percig kezeltük ultrahanggal. A szuszpenziót rotációs vákuumbepárlóban 323 K-en bepároltuk és a szilárd maradékot 12 órán át 393 K-en szárítottuk.

4.2.2. Többfalú szénnanocső szintézise

A többfalú szénnanocsöveket acetilén magas hőmérsékletű katalitikus bontásával[103] (Catalytic Chemical Vapor Decomposition - CCVD) állítottuk elő.

A reakciók CARBOLITE gyártmányú, vízszintes csőkemencébe helyezett, kvarccső reaktorban hajtottuk végre, melynek vázlata a 16. ábrán látható

Mintegy 3 gramm Fe-Co/$Al(OH)_3$ katalizátort vékony rétegben elterítettünk egy kvarc csónak alján (hossza 20 cm, átmérője 4 cm). A csónakot ezután elhelyeztünk a vízszintes kvarccső reaktorba. A szintézis szempontjából nem kívánatos levegő kiöblítéséhez 300 ml/perc áramlási sebességgel nagytisztaságú nitrogéngázt áramoltattunk át 5 percig a reaktoron. A reaktor oxigénmentesítése után, a nitrogén áramlási sebességét változatlanul hagyva, lassan betoltuk a reaktort az előzetesen 973 K-re fűtött csőkemencébe, majd a nitrogénáramba szénforrásként acetilént vezettünk 30 ml/perc áramlási sebességgel. 60 perc után az acetilén betáplálást megszüntettük, majd a kvarcreaktort lassan kihúztuk a kemencéből. A reaktort 10 percen át nitrogénáramban hűtöttük.



16. ábra: A szénnanocső minták előállításához használt berendezés vázlata

4.3. Egyfalú szénnanocsövek előállítása

4.3.1. Katalizátorkészítés

Az egyfalú szénnanocsöveket 2,5 tömeg % kobaltot tartalmazó magnézium-oxid hordozós katalizátoron állítottuk elő[104]. A katalizátor elkészítéséhez 3,54 g (0,014 mól) kristályvizes kobalt(II)-acetátot hozzáadtunk 1000 ml etanolhoz, majd a keveréket 15 percen keresztül szobahőmérsékleten ultrahanggal kezeltük. 30 g magnézium-oxid hozzáadása után a kapott szuszpenziót további 30 percig kezeltük ultrahanggal, majd rotációs vákuumbepárlóban 323 K-en bepároltuk. A szilárd maradékot 12 órán át 393K-en szárítottuk.

4.3.2. Egyfalú szénnanocső szintézise

Az egyfalú szénnanocsövek előállítása szintén CCVD módszerrel történt, metán magas hőmérsékletű katalitikus bontásával[105]. A bontási reakciót Lenton gyártmányú vízszintes csőkemencébe helyezett, kvarcreaktorban hajtottuk végre.

1 gramm Co/MgO katalizátort a fent említett módon kvarccsónakba tettünk, majd a csónakot a vízszintes kvarcreaktorba helyeztünk. A kemencébe helyezés előtt a reaktoron 1250 ml/perces áramlási sebességgel hidrogén és metán 4:1 arányú keverékét áramoltattunk át 5 percig. Ezek után a reaktort az előzetesen 1273 K-re hevített kemencébe lassan betoltuk, majd 10 perc reakcióidő letelte után lassan kihúztuk. A reaktánsok beáramlását megszüntettük és a kvarcreaktort nitrogénáramban lehűtöttük.

4.4. Szénnanocsövek tisztítása

A szénnanocsövek alkalmazásához többnyire szükséges, hogy azok megfelelő tisztaságúak legyenek, azaz a szénnanocsövek mellett előforduló szennyeződések minél kisebb arányban (lehetőleg egyáltalán ne) legyenek jelen. A szintézishez alkalmazott CCVD technika jellegéből adódóan a frissen előállított mintákban a katalizátor mellett különböző szénmódosulatok (például amorf szén), illetve katalizátor részecskék is megtalálhatóak. A tisztítási folyamat első lépéseként a katalizátort oldottuk ki.

10 gramm katalizátor-egyfalú szénnanocső elegyből a katalizátort kb. 300 cm^3 37 tömeg %-os sósavban 12 órás kevertetéssel oldottuk ki. A szilárd maradékot leszűrtük, desztillált vízzel, illetve etanollal mostuk, majd 393 K-en egy éjszakán keresztül szárítottuk.

A többfalú szénnanocső mintáknál a katalizátor kioldását két lépésben valósítottuk meg. Először a hordozót, majd második lépésként az átmenetifém-részecskéket távolítottuk el. A katalizátor hordozó kioldásához 1000 cm^3 10 mólos nátrium-hidroxid oldatban kb. 40 gramm mintát refluxáltattunk egy napon keresztül. A szilárd maradékot ezután leszűrtük, majd desztillát vízzel mostuk.

Az átmenetifém-részecskék eltávolítása érdekében a leszűrt, kimosott terméket 37 tömeg %-os sósavban kevertettük, majd ismételten leszűrtük, desztillált vízzel, illetve etanollal mostuk. A fentebb említett kétlépéses folyamatot a nagyobb tisztítási hatékonyság érdekében megismételtük, majd a kimosott terméket 120 ºC-on egy éjszakán keresztül szárítottuk.

4.5. Többfalú szénnanocsövek őrlése golyósmalomban

A frissen előállított nanocsövek hosszúsága több, akár 10 μm is lehet. A nanocsövek hossza a tisztítási eljárások során elhanyagolható mértékben csökkent. A szintézishez alkalmazott CCVD technika sajátosságaiból adódóan a képződött csövek különböző

hosszúságúak lehetnek, ami a csövekben végbemenő transzportfolyamatok tanulmányozását igen megnehezíti. A homogén méreteloszlású nanocső minta előállítása érdekében egy, az irodalomban már jól ismert eljárást, a golyósmalomban őrlést alkalmaztuk[63,64]. A tisztított többfalú nanocső 15 grammját egy kb. 100 db 5-7 mm átmérőjű rozsdamentes acélgolyót tartalmazó vibrációs őrlőberendezés rozsdamentes acéldobjába helyeztük és 100 órán keresztül aprítottuk levegő atmoszférában.

Az őrlési folyamat alatt a kb. 200-300 nm hosszúságú nanocső töredékek mellett struktúrát nem mutató, apró törmelék részecskékből álló aggregátumok is képződtek, melyeket a későbbi vizsgálatok előtt szén-dioxiddá oxidáltunk. Az oxidációs eljárás során 1 liter 1 mólos kénsav oldatban kb. 20 g őrölt szénnanocsövet szuszpendáltunk, majd enyhe melegítés közben 22 g szilárd $KMnO_4$-ot adagoltunk a szuszpenzióhoz kis részletekben több óra alatt. Az oxidálószer fokozatos adagolásával elértük, hogy főként a könnyebben oxidálható törmeléket oxidáltuk el, kevesebb kárt téve a nanocsövekben. Az utolsó adag oxidálószer hozzáadása után 8 órán keresztül kevertettük a szuszpenziót, majd leszűrtük és desztillált vízzel mostuk. Az eljárás során az oxidálószerben található Mn^{7+} ionok Mn^{4+} ionokká redukálódtak, melyek a keverékből MnO_4 formájában kicsapódtak. A keletkezett MnO_4 eltávolítása híg sósavas mosással történt. A sósavas mosást követően a leszűrt nanocső mintát desztillált vízzel mostuk, majd 393 K-en szárítottuk egy éjszakán keresztül.

4.6. Vizsgálati módszerek

4.6.1. Transzmissziós elektronmikroszkópia

Szénnanocső készítményeink morfológiai elemzése céljából róluk transzmissziós elektronmikroszkópos (TEM) felvételeket készítettünk. Mintáinkból ultrahangos kezeléssel etanolos szuszpenziót készítetünk, majd a szuszpenzió egy cseppjét szénmembránnal borított rézrostélyra helyeztük. A TEM felvételeket Philips CM10 típusú eletronmikroszkóppal készítettük, 100kV-os gyorsítófeszültséget alkalmazva.

4.6.2. Elemanalízis

A minták széntartalmának meghatározásához FISONS EA 1108 típusú elemanalizáló berendezést használtunk. A minta 1-2 milligrammját ónkapszulába zártuk, majd a kapszulát a készülék áramló héliummal öblített mintatartójába helyeztük. Néhány másodperc után a

mintát az 1273 K hőmérsékleten tartott függőleges kvarcreaktorba ejtettük. Mikor a mintát a kályhába ejtjük, a héliumáramba kb. 10 ml tiszta oxigéngázt engedünk, minek következtében a minta és az ón mintatartó kapszula megolvad, majd pillanatszerűen elég. A termékek analíziséhez a termék gázelegyet rezet tartalmazó katalizátorágyon vezetjük át, biztosítva ezzel a maradék oxigén megkötődését, illetve az égés során esetleg képződő nitrogén-oxidok nitrogénné történő redukcióját. A minta széntartalmát az égés során képződő CO és CO_2 mennyiségéből számolhatjuk ki. Utóbbiak mennyiségét a hővezetőképességi-detektorral felszerelt gázkromatográfiás méréssel határozzuk meg.

4.6.3. Fajlagos felület és pórusméret-eloszlás vizsgálatok

A méréseket Quantachrome Nova 2000 típusú automata adszorpciós készülékkel végeztük. A mérés előtt kb. 100 mg mintát 423 K-en, egy órán át vákuumban előkezeltük, majd a cseppfolyós nitrogén hőmérsékletén (77 K) nitrogén-adszorpciós-deszorpciós izotermát vettünk fel. A fajlagos felület értékek meghatározása a BET egyenlet segítségével történt[106], az izoterma adszorpciós ágának 0,1 - 0,3 relatív nyomás tartományában található pontjaiból. A pórusméret eloszlás értékeket az izoterma deszorpciós ágából a Barett-Joyner-Halenda összefüggés alapján határoztuk meg[106]. A számításokhoz a NovaWin számítógépes programot használtuk.

4.6.4. Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia (FT-IR)

Az oxidált szénnanocső mintákon található oxigéntartalmú funkciós csoportok vizsgálatához KBr-pasztillás, infravörös spektroszkópiai technikát alkalmaztunk. 2 mg nanocső mintát 400 mg KBr-dal összeőröltünk és az őrleményből pasztillát készítettünk. A spektrumokat Nicolet 5PC típusú FTIR készülékkel vettük fel. A szénnanocső spektrumát a pasztilla és a tiszta KBr pasztilla spektrumának különbségeként kaptuk meg.

4.6.5. Diffúz reflektancia Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia (DRIFTS)

A mérések kivitelezéséhez a fent említett Nicolet 5PC típusú készülékhez COLLECTOR™ II diffúz reflektancia tükörrendszert és magas hőmérsékletű/nagynyomású DRITFS cellát (Spectra-Tech. Inc.) használtunk.

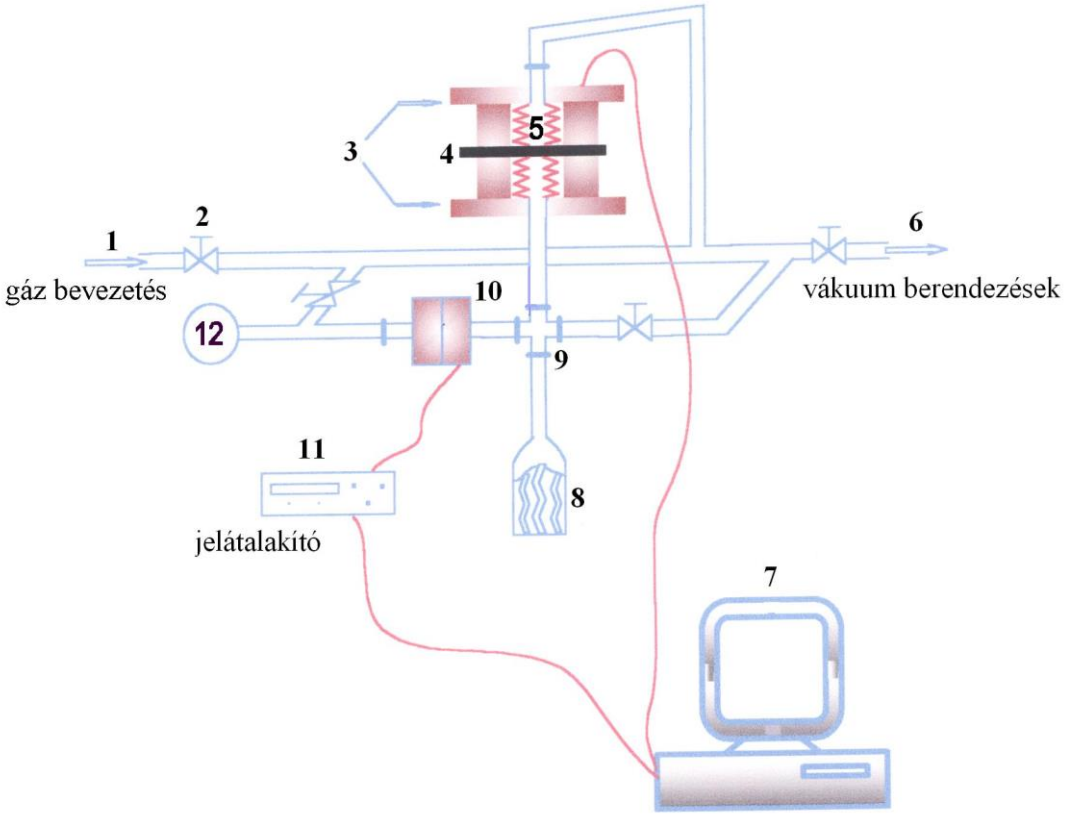
4.6.6. Egyensúlyi gázadszorpciós vizsgálatok

A különböző gázokkal történő egyensúlyi adszorpciós izotermák felvételéhez egy üvegből készült, a térfogatos adszorpciós mérőmódszer elvén működő hagyományos BET készüléket használtunk, melyet Barocell Model 1174 elektronikus manométerrel és Model 571A jelátalakítóval szereltünk fel. A szénnanocső mintákat a mérés előtt vákuumban 573 K-en 3 órán át előkezeltük.

4.6.7. Sebesség spektroszkópiai (FR) mérések

Mintáink dinamikus szorpciós tulajdonságait egy Rees és munkatársa[98] által ismertetett, „üstreaktor" típusú FR (frequency-response) berendezésben vizsgáltuk (17. ábra). A készülék kvarcüvegből készült mintatartójában üveggyapot felületén kb. 200 mg mintát oszlattunk el, majd vákuumban 573 K-en történő 1 órás előkezelést követően a mintát a kívánt hőmérsékleten és nyomásokon (leggyakrabban 133 Pa-on) az adszorptívum gázzal adszorpciós egyensúlyba hoztuk. A beállított egyensúlyi nyomás a továbbiakban referencia nyomásként a szeleppel elzárt referenciaoldalon a mérés folyamán változatlan maradt. Ezután a mintát tartalmazó gáztér térfogatát periodikusan, változtattuk max. ±1 %-kal, adott frekvenciával, mely frekvenciákat 0,001 és 10 Hz között választottuk meg. A térfogat periodikus változtatása a két csőmembrán és a közöttük rögzített vaskorong segítségével történt. A vaskorong alatt és felett elhelyezkedő két elektromágnesre a választott frekvenciának megfelelően, számítógép által vezérelve felváltva feszültséget adtunk, így a vaskorong a feszültség hatására fellépő vonzó mágneses kölcsönhatás miatt pillanatszerűen változtatva helyzetét felváltva a felső, illetve az alsó elektromágneshez tapadva, biztosítva ezzel a mintát tartalmazó tér térfogatának szabályos alakú, négyszöghullámnak megfelelő periodikus változását. A térfogatperturbáció által kiváltott nyomáshullámokat minden választott frekvenciánál rögzítettük. A mintát tartalmazó térben uralkodó nyomás változását minden esetben a mérés során változatlan referencianyomással hasonlítottuk össze. A referenciaoldal és a mintát tartalmazó térfogat nyomása közötti eltérést a két térrészt elválasztó nyomáskülönbség mérő egységgel (MKS Type 670B) mértük. A nyomáskülönbség mérő műszerből érkező jeleket AD-DA jelátalakítóval felszerelt, National Instruments SCB 68 típusú adatgyűjtő kártyával gyűjtöttük és alakítottuk át, majd a mért adatokat számítógépen dolgoztuk fel az FR berendezéshez tartozó egyedi szoftver segítségével. A komplex válasz

hullámfüggvény valós és képzetes komponenseit a frekvencia függvényében ábrázolva kaptuk a FR sebesség spektrumokat.



17. ábra: Frekvencia-válasz (FR) berendezés vázlata. (1-gázbevezetés, 2-elzáró szelepek, 3-elektromágnesek, 4-mozgatható vaskorong, 5-csőmembránok, 6-vákuumszivattyú csatlakozó, 7-számítógép, 8-mintatartó, 9-O-gyűrűs csatlakozások, 10-nyomáskülönbség jeladó, 11-jelátatalakító, 12-referencia oldal

4.6.8. Hőmérséklet-programozott deszorpció (TPD)

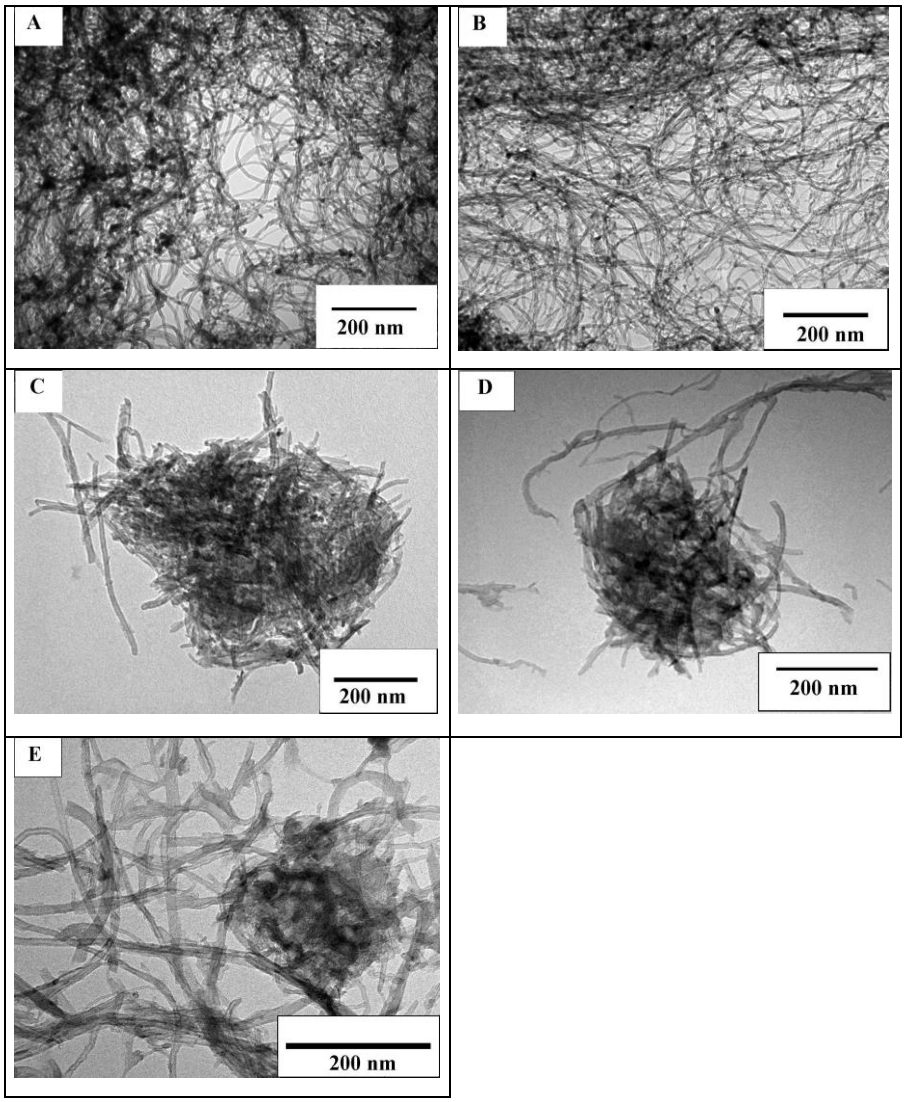
Az oxidált szénnanocső mintákon található oxigéntartalmú funkciós csoportok vizsgálatához szükséges TPD méréseket a Szegedi Tudományegyetem Szilárdtest és Radiokémiai Tanszékén található NETZSCH STA 409 PC típusú készülékkel végeztük a következő módszerrel: kb. 50 mg mintát helyeztünk a készülék mintatartó tégelyébe, majd a készüléket nagy tisztaságú, vízmentes argon gázzal átöblítettük. Ezt követően a mintát argon atmoszférában 60 percen keresztül, 373 K-en tartottuk, majd 10 K/perc lineáris felfűtési sebességgel 1673 K-ig hevítettük. A hevített felületről távozó anyagok azonosításához egy a készülékhez kapcsolt Pfeiffer QMS 422- típusú tömegspektrométert használtunk. Az adott

tömegszámoknál jelentkező csúcsok alapján a következő anyagokat lehet azonosítani: (m/e) 2 (H_2), 15, 16 (CH_4), 18 (H_2O), 26, 27 (C_2), 28 (CO), 32 (O_2), 40 (Ar), 44 (CO_2).

5. Eredmények és értékelésük

5.1. Elektronmikroszkópos vizsgálatok

A kísérleti részben ismertetett eljárás szerint többfalú szénnanocső mintasorozatot készítettünk, nevezetesen: **A**: frissen előállított szénnanocső, **B**: katalizátor-mentesített szénnanocső, **C**: katalizátor-mentesített, majd őrölt szénnanocső, **D**: katalizátor-mentesített, őrölt, majd oxidatívan kezelt szénnanocső és végül **E**: katalizátor-mentesített, őrölt, oxidatívan kezelt, majd 1673 K-en hevített szénnanocső. A minták elektronmikroszkópos felvételei a 18. ábrán láthatóak.



18. ábra: A nanocső mintasorozat tagjairól készült TEM felvételek. (A) MWCNT-47, (B) MWCNT-95, (C) MWCNT-95B, (D) MWCNT-81, (E) MWCNT-81H

Niesz és munkatársai[64] TEM felvételek alapján megállapították, hogy a CCVD módszerrel frissen előállított többfalú szénnanocsövek hosszúsága több mikrométer lehet, belső átmérőjük 2,5-3 nm, átlagos külső átmérőjük 6-7 nm, átlagosan 12 grafitizált rétegből épülnek fel, és amorf szenet elhanyagolható mennyiségben tartalmaznak. A fenti értékeket a TEM felvételeken tetszőlegesen kiválasztott 50 db nanocső külső és belső átmérőjének átlagaként, valamint az átlagos falszámuk alapján határozták meg. A felvételek alapján elmondható, hogy a csövek tördelése a minta szerkezetében jelentős változást okozott. Az őrlés után a visszamaradó csövek átlagos hossza 300-400 nm-re csökkent, miközben a csőszerű struktúra érintetlen maradt. A felvételen látható, hogy az őrlés után a nanocsövek a legnagyobb termodinamikai valószínűség elvét követve szigetes szerkezetbe rendeződtek, ami viszont lehetővé teszi egy új, az aggregátumban létrejövő, nanocsövek közötti pórusrendszer kialakulását. Az oxidatív kezelés, illetve a hőkezelés hatására a nanocső aggregátumok szerkezete látszólag változatlan maradt. Megfigyelhető az is, hogy a csövek struktúrája is változatlan maradt, vagyis a falszám, illetve a belső és külső átmérő észlelhető mértékben nem változott.

5.2. Elemanalízis – a széntartalom meghatározása

Az elemanalízis alapján a frissen szintetizált többfalú szénnanocső minta 47 tömeg% szenet tartalmazott, a maradék 53 tömeg %-ot a katalizátor teszi ki. A többlépéses katalizátor-mentesítés után a nanocső minta széntartalma 95 tömeg %-ra nőtt, ami őrlés következtében érthetően nem változott. Az oxidatív kezelés során a széntartalom 81 tömeg %-ra csökkent, aminek egyik oka, hogy az őrlés alatt keletkezett amorf szenet CO_2-dá oxidáltuk. A széntartalom csökkenésének másik oka, hogy, felületi oxigéntartalmú funkciós csoportok, főként karboxil csoportok keletkeztek a szénnanocső felületén. Az 1673 K-es hőkezelés hatására a minta széntartalma 91 tömeg % lett, ami funkciós csoportok bomlása során felszabaduló CO_2 és H_2O távozásának tulajdonítható. A nanocső mintákban a széntartalmon kívüli részt minden esetben a mintában maradt katalizátor maradvány teszi ki.

Munkánk során továbbiakban az egyes mintákat a széntartalmuk, illetve a rajtuk elvégzett fizikai és kémiai módosítások alapján a következőképp neveztük el: MWCNT-47: a frissen előállított többfalú szénnanocső minta, ahol a csatolt szám minden esetben a minta tömegegységre vonatkoztatott széntartalmára utal. Ezek alapján MWCNT-95: a katalizátor-mentesített nanocső minta; MWCNT-95B: a katalizátor-mentesítés után tördelt (ball-milled)

nanocső minta; MWCNT-81: az őrlést követően oxidált nanocső minta és végül MWCNT-81H: a tört, oxidált, majd 1673 K-es hőkezelésnek (heat treated) alávetett minta.
A frissen szintetizált egyfalú szénnanocső mintát SWCNT-4-ként jelöltük, jelezve, hogy a minta tömegének mindössze 4 %-a szén. A sósavas tisztítás után a minta széntartalma 59 %-ra nőtt, a tisztított mintát ezért SWCNT-59-nek neveztük el.

5.3. A fajlagos felület meghatározása és a pórusszerkezet vizsgálata nitrogén-adszorpciós mérésekkel

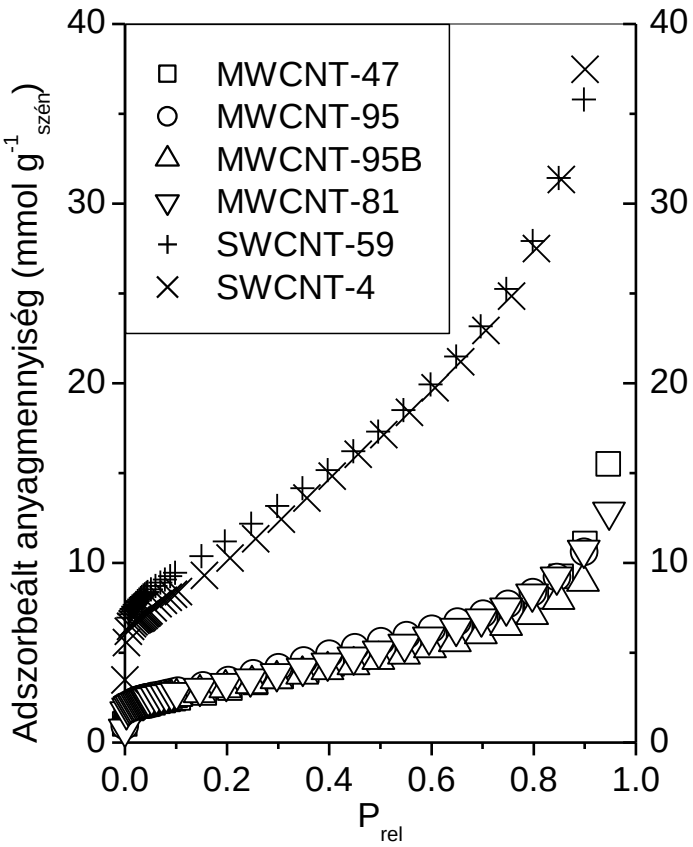
A minták széntartalomra vonatkoztatott fajlagos felületét 77 K-en végzett nitrogén-adszorpciós mérésekből határoztuk meg a BET módszerrel[106]. Az 1. táblázatban a széntartalomra vonatkoztatott BET felület értékeket adjuk meg.

	Fajlagos felület ($m^2/g_{szén}$)
SWCNT-4	675
SWCNT-59	781
MWCNT-47	224
MWCNT-95	234
MWCNT-95B	228
MWCNT-81	232
MWCNT-81H	235

1. táblázat: Széntartalomra vonatkoztatott fajlagos felület értékek

A széntartalomra vonatkoztatott BET felület értékekből kitűnik, hogy a két egyfalú, illetve az öt többfalú nanocső mintából álló mintacsoportok fajlagos felület értékei között lényeges a különbség. Az egyfalú minták esetében a felület 650-800 $m^2g_{szén}^{-1}$, míg a többfalú nanocső mintáknál 200-250 $m^2g_{szén}^{-1}$ értékek között helyezkedtek el. A számadatok arra engednek következtetni, hogy a különböző kémiai és fizikai beavatkozások nem eredményezték a szén komponens lényeges fajlagos felületnövekedését, azaz nem nyitottak meg új, eddig nem hozzáférhető felület-, illetve térrészeket a gázmolekulák számára. A 19.

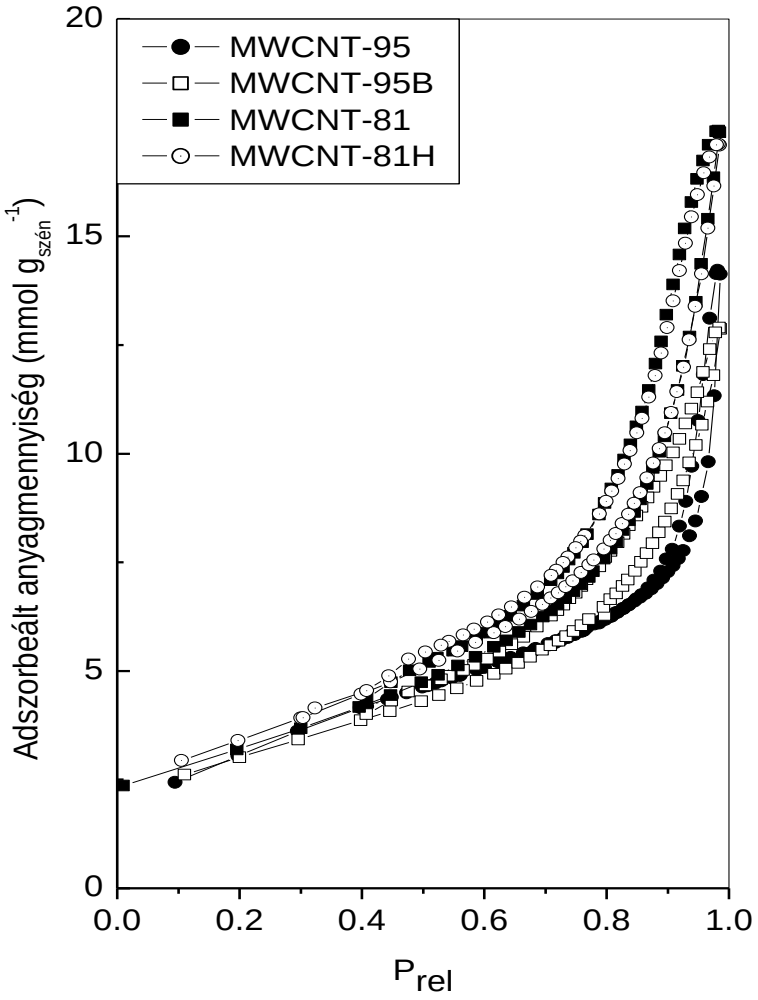
ábrán a nanocső minták 77 K-en, a teljes relatív nyomás tartományban ($0<P_{rel}<1$) felvett, széntartalomra vonatkoztatott nitrogén-adszorpciós izotermát mutatom be. Az izotermákról elmondható, hogy az irodalomban közöltekkel összhangban, a BDDT besorolás szerint II-es típusúak. Megfigyelhető, hogy az egyfalú, illetve többfalú nanocsövek adszorpciós izotermái csoportjukon belül szinte teljesen átfedik egymást. Ezen eredmények alapján állíthatjuk, hogy nitrogén molekulák számára a nanocsövek mind külső, mind belső felülete hozzáférhető mindegyik mintában, ha elegendő idő áll rendelkezésre. Ez a tény nem mond ellent annak a lehetőségnek, hogy a nanocsövek belső tereinek feltöltődése eltérő sebességgel mehet végbe az egyes mintákban.



19. ábra: Nanocső minták széntartalomra vonatkoztatott N_2 adszorpciós izotermái

A nitrogén-adszorpciós mérésekből természetesen nem csak a minták fajlagos felülete számítható ki, hanem az izotermák deszorpciós ágából, például a konvencionális Barrett-Joyner-Halenda féle számítási módszert alkalmazva, pórusméret-eloszlás görbéket is meg lehet határozni.

A minták pórusszerkezetének jellemzéséhez a 20. ábra szerinti nitrogén-adszorpciós izotermákat használtuk. Megállapítható, hogy mind a négy izotermán kapilláris-kondenzáció jelenségére utaló hiszterézis hurok látható. Az izotermákat összehasonlítva a nanocsöveken végzett különféle kezeléseknek a minta pórusszerkezetére gyakorolt hatását elemezhetjük.



20. ábra: Többfalú szénnanocső minták széntartalomra vonatkoztatott nitrogén ad- és deszorpciós izotermái 77K-en

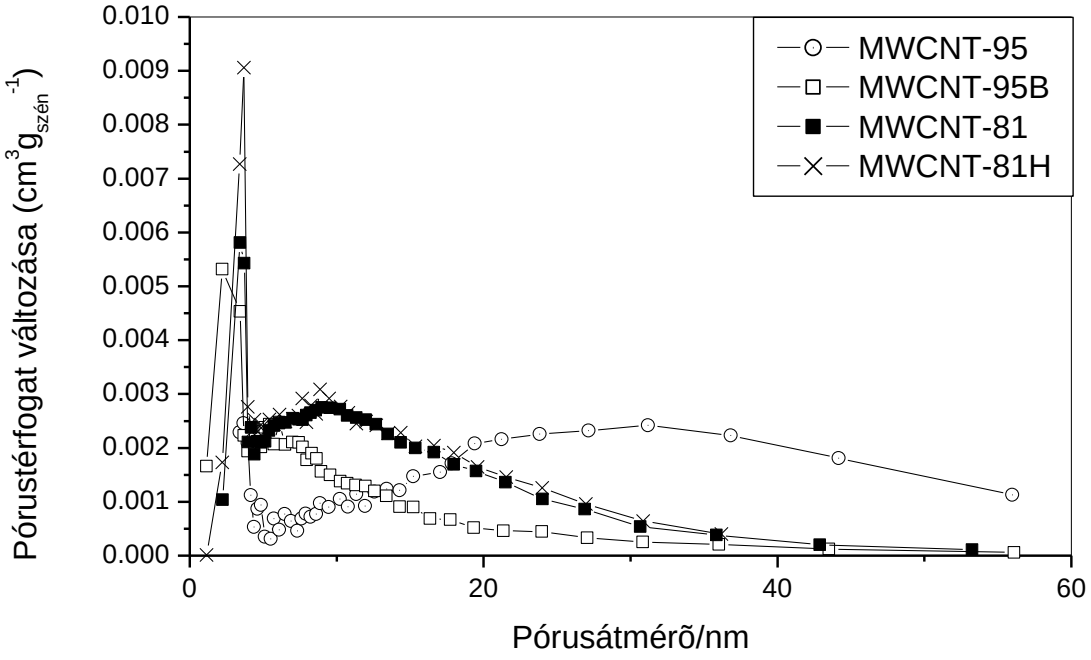
A 20. ábra alapján megállapítható, hogy a kiindulási MWCNT-95 minta izotermáján 0,85 és 0,99 relatív nyomás között keskeny hiszterézis hurok jelent meg. Ez a hiszterézis hurok a több mikrométeres hosszúságú szénnanocsövek aggregációja következtében a nanocsövek között kialakuló 20-40 nm-es átmérőjű mezopórusokban végbemenő kapilláris kondenzáció jelenségére utal[84]. A megállapítás jó egyezést mutat a TEM vizsgálatok eredményeivel (17/B. ábra). A TEM felvételeken jól láthatóak a csövek által közrezárt

mezopórusok. A jelentős mezopórus térfogat magyarázatot szolgáltat a katalizátor-mentes nanocső minta (MWCNT-95) laza, pelyhes szerkezetére.

Az őrölt minta (MWCNT-95B) izotermájának vizsgálatakor a kiindulási mintáéhoz képest lényeges eltéréseket láthatunk. Bár hiszterézis hurok megjelenését ebben az esetben is észleltük, a hurok formája más, illetve záródása alacsonyabb, 0,4-es relatív nyomásnál tapasztalható. Az őrlés során 300-400 nm-es csődarabok képződnek, melyeknek mindkét vége – nagy valószínűséggel – nyitott. A 0,4 és 0,85 relatív nyomás között megjelenő széles hiszterézis hurok véleményünk szerint a csődarabok könnyen hozzáférhető belsejében, illetve a kisebb nanocső aggregátumokban lejátszódó kapilláris kondenzációra utal.

Az amorf szén, illetve struktúrával nem rendelkező szén törmelék eltávolítása után kapott minta ad- és deszorpciós izotermája a kb. P_{rel}=0,3 értéktől kezdődően a teljes relatív nyomás tartományban az őrölt minta izotermája felett fut. A hőkezelés hatására a pórusszerkezet látszólag változatlan maradt, amire az oxidált, illetve a hőkezelt minta átlapoló izotermái utalnak.

Az ad- és deszorpciós izotermák fenti kvalitatív értékelésén túlmenően a póruseloszlást kvantitatívan is jellemeztük. A 21. ábrán a többfalú szénnanocső készítmények pórusméret-eloszlás görbéit tekinthetjük meg.



21. ábra: A többfalú szénnanocső készítmények pórusméret-eloszlás görbéi

A görbéken két csúcs látható, egy éles csúcs kb. 3 nm-nél, míg egy széles csúcs nagyobb pórusátmérőnél. Lehetséges, hogy a kb. 3 nm-nél látható éles csúcs nem felel meg tényleges pórusoknak, hanem megjelenését az irodalomban tárgyalt felületi húzóerő hatásának (angolul Tensile Strength Effect) tulajdoníthatjuk[107]. Ugyanakkor azonban megállapíthatjuk, hogy a csúcs helye a TEM felvételek alapján a szénnanocsövek belső átmérőjeként megállapított kb. 3 nm-es értékkel mutat egyezést.

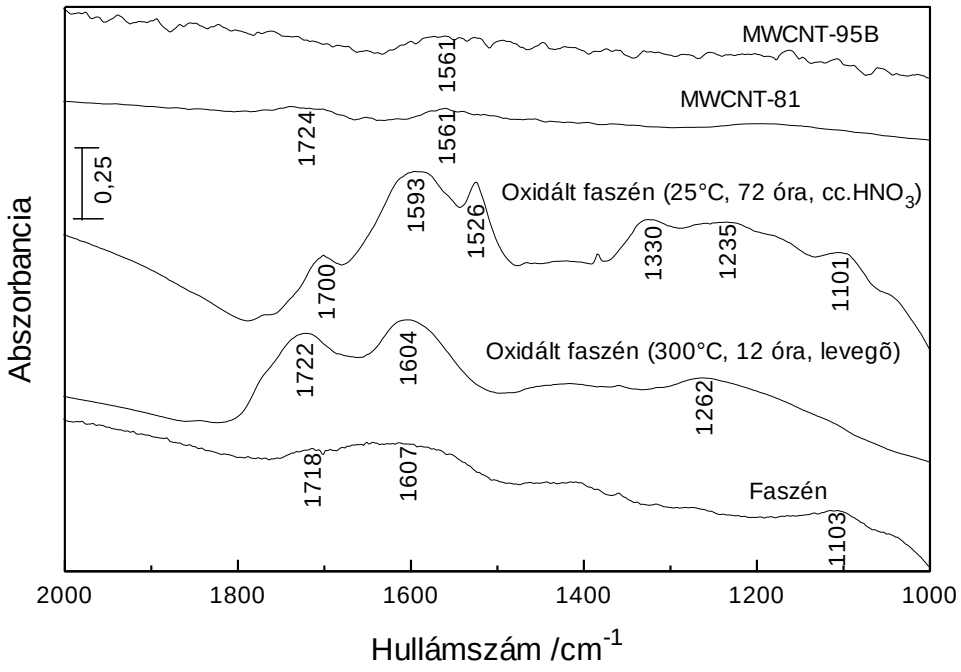
A katalizátor-mentesített, MWCNT-95 minta pórusméret-eloszlás görbéjén megfigyelhető, hogy a minta pórusrendszerében nagy számban fordulnak elő 20-40 nm-es átmérőjű mezopórusok. Ez alátámasztja az ad- és deszorpciós izotermák elemzésénél mondottakat, miszerint a mintában a csövek aggregációja következtében a csövek között mezopórusok képződtek. A csövek tördelésének hatására ezeknek a mezopórusoknak a mennyisége jelentősen lecsökkent (21. ábra, az MWCNT-95B minta pórusméret-eloszlás görbéje). Míg a 20-40 nm-es pórusok térfogata nagymértékben csökkent, újabb 5-10 nm-es pórusok alakultak ki (21. ábra, MWCNT-95B minta). A jelenség magyarázata az, hogy a tördelés következtében a több mikrométer hosszúságú csövek 300-400 nm-es darabokra törtek, így természetszerűleg a tördeléssel a szénnanocsövek egyfajta tömörödése következhet be. A rövidebb csövek aggregációjának következtében új, kisebb (kb. 5-10 nm) átmérőjű pórusok keletkeztek, melyek jelenlétét a pórusméret eloszlás görbén az új csúcs megjelenése igazolja.

A 21. ábra alapján megállapíthatjuk, hogy az oxidatív kezelés nagyobb pórusok kialakulását váltja ki, amit a pórusméret-eloszlás görbén található széles csúcs maximumának nagyobb pórusátmérők felé tolódása igazol. A jelenség a folyadékfázisú oxidatív kezelés hatására létrejött mechanikai tömörödés mellett az oxigéntartalmú funkciós csoportok megjelenésével is magyarázható. A funkciós csoportok ugyanis lehetőséget biztosíthatnak arra, hogy a nanocső darabkák, illetve a kisebb aggregátumok összekapcsolódjanak, és így nagyobb méretű szén képződményeket hozzanak létre. Ezzel járhat együtt a nagyobb mezopórusok kialakulása.

Az 1673 K-es hőkezelés hatására az oxigéntartalmú komplexek elbomlanak ugyan, viszont a minta pórusszerkezete lényegesen nem változik. Az állításra az oxidált és az utána hőkezelt nanocső minta átlapoló ad- és deszorpciós izotermái, valamint a két minta nagyon hasonló pórusméret-eloszlás görbéje szolgáltat bizonyítékot.

5.4. Infravörös spektroszkópiai mérések

Az infravörös spektroszkópiai (FT-IR és DRIFTS) vizsgálat a szénfelületeken található funkciós csoportok kimutatásának egyik legalkalmasabb módja[65,68-71]. Nanocső mintáinkon az őrlés és főként az oxidatív kezelés során felületi oxigéntartalmú funkciós csoportok keletkeznek. A 22. ábrán az őrölt, illetve mintáink között az elvileg legtöbb oxigéntartalmú csoportot tartalmazó oxidált többfalú nanocső minta spektruma, illetve összehasonlításként egy faszén minta, valamint két, eltérő módon oxidált változat KBr-pasztillás technikával készített spektruma látható.



22. ábra: Szénnanocső és faszén minták KBr-pasztillás technikával készített infravörös spektruma. MWCNT-95B: a katalizátor-mentesítés után tördelt többfalú szénnanocső, MWCNT-81: az őrlést követően oxidált többfalú szénnanocső

Míg a különféleképpen oxidált faszén minta spektrumán jól elkülönülő, intenzív sávokat láthatunk, az oxidált nanocsövek spektrumán csak két, gyenge sávot vehetünk észre. A faszén spektrumain egyértelműen megkülönböztethetőek a funkciós csoportok jelenlétére utaló sávok. Alacsonyabb hullámszámoknál (1000-1300 cm^{-1}) az egyszeres C-O kötés (alkohol-, éter- és fenol-csoport) rezgésére jellemző sávok figyelhetőek meg. Magasabb

hullámszámnál, az irodalmi összefoglaló 2.1.5. fejezetében leírt frekvenciáknál a karboxil-, savanhidrid-, lakton- és kinon-csoportok C=O kötésének rezgéseire jellemző sávok jelentek meg. Az őrölt szénnanocső mintánál mindössze egy sávot (1561 cm^{-1}), míg az oxidált mintánál két sávot (1561 és 1724 cm^{-1}) tudtunk megkülönböztetni. Az 1561 cm^{-1}-nél található sáv a kinon csoportok, míg az 1724 cm^{-1}-nél lévő sáv a karboxil és a lakton csoportok C=O kettős kötéséhez tartozhat. Bár a karboxil és lakton csoportok jelenlétét igazoló sáv intenzitása csekély, a sávok megjelenése egyértelműen bizonyítja, hogy a csoportok keletkezése az erősen oxidáló, folyadékfázisú kezelésnek tulajdonítható. A sávok alacsony intenzitása minden valószínűség szerint a nanocsövek felületén lévő oxigéntartalmú csoportok (a vizsgálati módszer érzékenységéhez képest) alacsony koncentrációjával magyarázható.

Bár a DRIFT spektroszkópiás módszert előszeretettel alkalmazzák a hatékonyabb mérés érdekében, esetünkben a módszer nem váltotta be a hozzá fűzött reményeket. A szénnanocső minták DRIFT spektrumain értékelhető sávot nem találtunk, így a dolgozatban e spektrumokat nem is közöljük.

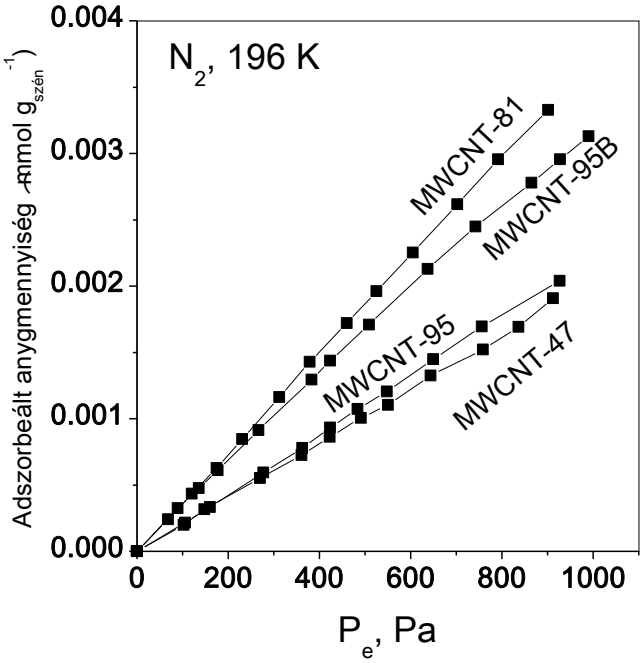
5.5. Egyensúlyi gázadszorpciós vizsgálatok

A szénnanocsövek adszorpciós tulajdonságainak vizsgálatához egyensúlyi adszorpciós izotermákat vettünk fel különböző gázokat használva adszorptívumként. A méréseket minden esetben az alkalmazott gáz forráspontjánál magasabb hőmérsékleten végeztük, így a mérés hőmérséklete a különféle gázok esetében eltérő volt. Az adszorbeált gázmennyiséget a minta széntartalmára vonatkoztattuk, ugyanis az irodalmi adatok alapján feltételezhető, hogy a különféle, a nanocsőtől eltérő „szennyeződések” – mint például katalizátor maradvány, amorf szén, illetve csőtörmelék hozzájárulása az adszorpcióhoz elhanyagolható. Ugyanakkor csekély az amorf szén tömegének hozzájárulása az összes széntömeghez. A széntartalomra vonatkoztatott adszorpció tehát jól jellemzi a nanocsövek fajlagos adszorpciós képességét.

Munkánk kezdeti szakaszában adszorptívumként nitrogént, hidrogént, oxigént és acetilént használtunk. Arra a kérdésre kívántunk választ kapni, hogy hogyan és milyen mértékben változik a különböző nanocső készítmények és az alkalmazott próbamolekula közötti kölcsönhatás a csöveken végzett fizikai és kémiai beavatkozások hatására. A későbbiekben egyensúlyi adszorpciós izotermák alapján tanulmányoztuk a nanocsövek adszorpciós tulajdonságainak függését az adszorptívumként alkalmazott alkán kinetikai átmérőjétől és a szénlánc hosszától (adszorptívum gáz: propán, bután, izobután, neopentán).

5.5.1. Fizikai és kémiai kezelések hatása

A szénnanocsövek alkalmazásának gyakran igen fontos kritériuma, hogy a nanocső készítmény lehetőleg egységes méretű csövekből álljon, illetve, hogy a lehető legkevesebb, nanocsőtől különböző anyagot tartalmazzon. E követelmény teljesítéséhez az előállított szénnanocsöveket különféle kémiai és fizikai kezeléseknek vetik alá. A beavatkozások hatására a csövek fizikai és kémiai sajátságai nagymértékben megváltozhatnak. A kezelések a csövek felületének tulajdonságait is megváltoztathatják. Az adszorpciós jelenségeknél központi kérdés, hogy az adszorbens és az adszorptívum molekula között milyen erősségű a kölcsönhatás. Ha az alkalmazott beavatkozások hatására a nanocső felülete és az adszorptívum gáz közötti kölcsönhatás erőssége változik, ennek kimutatására alkalmas módszer az egyensúlyi adszorpciós izotermák elemzése. A kémiai és fizikai kezeléseknek a nanocső adszorpciós tulajdonságaira gyakorolt hatását nitrogén-, hidrogén és acetilén adszorpciós izotermák felvételével és elemzésével kívántuk igazolni.

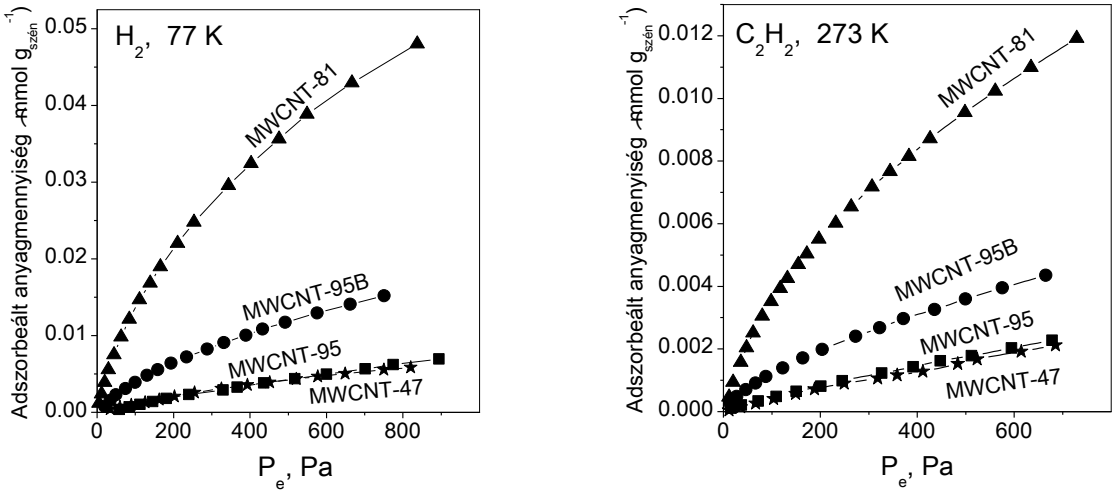


23. ábra: Többfalú szénnanocső minták 196 K-en felvett, széntartalomra vonatkoztatott nitrogén-adszorpciós izotermái. MWCNT-47: frissen előállított többfalú szénnanocső, MWCNT-95: a katalizátor-mentesített többfalú szénnanocső, MWCNT-95B: a katalizátor-mentesítés után tördelt többfalú szénnanocső, MWCNT-81: az őrlést követően oxidált többfalú szénnanocső

A 23. ábrán a többfalú szénnanocső mintákon, a minták széntartalmára vonatkoztatott nitrogén-adszorpciós izotermái láthatóak.

A szénnanocső mintákat az adszorpciós mérés előtt 573 K-en 1 órán keresztül vákuumban kezeltük elő. A szénnanocső minták szemcseméret a 150-600 μm-es szitafrakció tartományban volt. Az izotermákat kis nyomásoknál (0-1000 Pa) 196 K-en határoztuk meg, mivel a későbbiekben bemutatásra kerülő frekvencia-válasz mérések körülményeihez hasonló körülményeket kívántuk biztosítani. Az izotermák elemzéséből kitűnik, hogy minden szénnanocső mintánál az adszorbeált anyagmennyiség a nyomás növekedtével egyenes arányban nő, ami a felületen található adszorpciós centrumok energetikai homogenitására utal. Az izotermák meredekségéből az adszorbens felületén található szorpciós helyek számáról, illetve az adszorbens és az adszorbátum közötti kölcsönhatás erősségéről szerezhetünk információt. Az adszorpciós izoterma növekvő meredeksége a szorpciós helyek számának növekedését, illetve az adszorbens felülete és az adszorptívum közötti kölcsönhatás erősségének növekedését jelezheti. A 23. ábrán látható, hogy a frissen előállított (MWCNT-47) és a katalizátor-mentesített (MWCNT-95) szénnanocső minta széntartalomra vonatkoztatott izotermája alig tér el egymástól, ami arra enged következtetni, hogy a katalizátor-mentesítés nem okozott jelentős változást a szénnanocső tulajdonságaiban. Az aprítás és az azt követő oxidatív kezelés hatására viszont a nanocső felületén jelentős változások következtek be, ami az adszorpciós izotermák meredekségének növekedésében nyilvánult meg. A jelenség magyarázata, hogy az aprítás, illetve az oxidatív kezelés hatására képződő oxigéntartalmú funkciós csoportok megjelenésével új, erősebb kölcsönhatást eredményező adszorpciós helyek alakultak ki.

Hasonló eredményeket kaptunk, ha adszorptívumként nitrogén helyett hidrogént, illetve acetilént alkalmaztunk. A 24. ábrán a nanocső minták 77, ill. 273 K-en felvett, a minta széntartalmára vonatkoztatott hidrogén-, ill. acetilén adszorpciós izotermái láthatóak. Az adszorpciós mérés előtt a mintákat 573 K-en 1 órán keresztül vákuumban kezeltük elő.



24. ábra: Nanocső minták széntartalomra vonatkoztatott hidrogén-, ill. acetilén adszorpciós izotermái. MWCNT-47: frissen előállított többfalú szénnanocső, MWCNT-95: a katalizátor-mentesített többfalú szénnanocső, MWCNT-95B: a katalizátor-mentesítés után tördelt többfalú szénnanocső, MWCNT-81: az őrlést követően oxidált többfalú szénnanocső

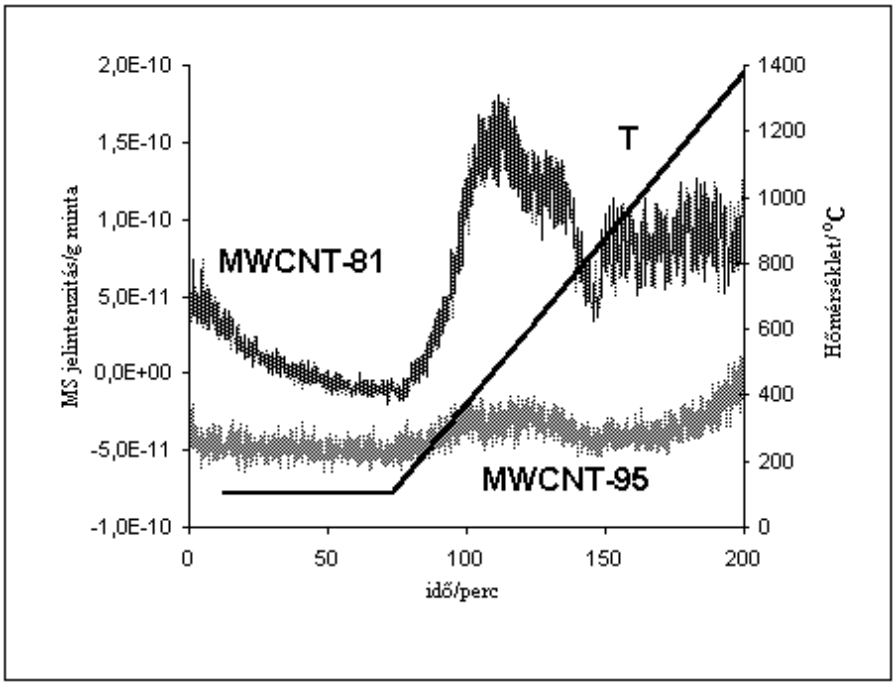
Mint ahogyan azt a nitrogén-adszorpciós izotermákból megállapítottuk, a többfalú szénnanocsövek felületi tulajdonságait a katalizátor-mentesítés csak elhanyagolható mértékben változtatta meg. A hidrogén- és acetilén adszorpciós vizsgálatok esetében is megfigyelhető, hogy amennyiben az adszorbeált anyagmennyiséget a minta széntartalmára vonatkoztattuk, a tisztítatlan és a tisztított minta izotermája fedésbe került, igazolva ezzel két minta adszorpciós helyeinek hasonlóságát. A nitrogén-adszorpciónál tapasztaltaktól eltérően a hidrogén- és az acetilén adszorbeált mennyisége a vizsgált nyomástartományban nem lineárisan növekszik a nyomás növekedésével, bár mindenképpen meg kell említenünk, hogy a szénnanocső egy nagyságrenddel kisebb mennyiségű nitrogéngázt adszorbeált, így az adszorbens felület borítottsága lényegesen kisebb.

Megfigyelhető, hogy az őrlés, és főként az azt követő oxidatív kezelés hatására a mintákon adszorbeált anyagmennyiség megnőtt. A jelenség magyarázatát a felületi, oxigéntartalmú funkciós csoportok megjelenésében kell keresni. Az FT-IR vizsgálatok eredményeiből láttuk, hogy a golyósmalomban történő őrlés, illetve az azt követő $KMnO_4/H_2SO_4$-as oxidatív kezelés következtében felületi oxigéntartalmú csoportok (hidroxil-, karbonil-, karboxil-, éter-, kinon-, stb. csoportok) jelenhetnek meg a szénfelületen. A 24.

ábrán megfigyelhető, hogy felületi funkciós csoportok számának növekedésével a mintákon adszorbeált hidrogén és acetilén mennyisége növekszik. Az elmondottak alapján kijelenthető, hogy különféle kémiai és fizikai kezelések hatására a nanocső felületén kialakult oxigéntartalmú alakulatok, illetve azok mennyisége nagymértékben befolyásolja a csövek adszorpciós tulajdonságait. Az egyensúlyi adszorpciós izotermák elemzéséből azonban csak az adszorpciós sajátságok megváltozásának tényére sikerült rávilágítani, de nem tudtunk meg semmit a szorpciós folyamat mechanizmusáról, illetve kinetikájáról.

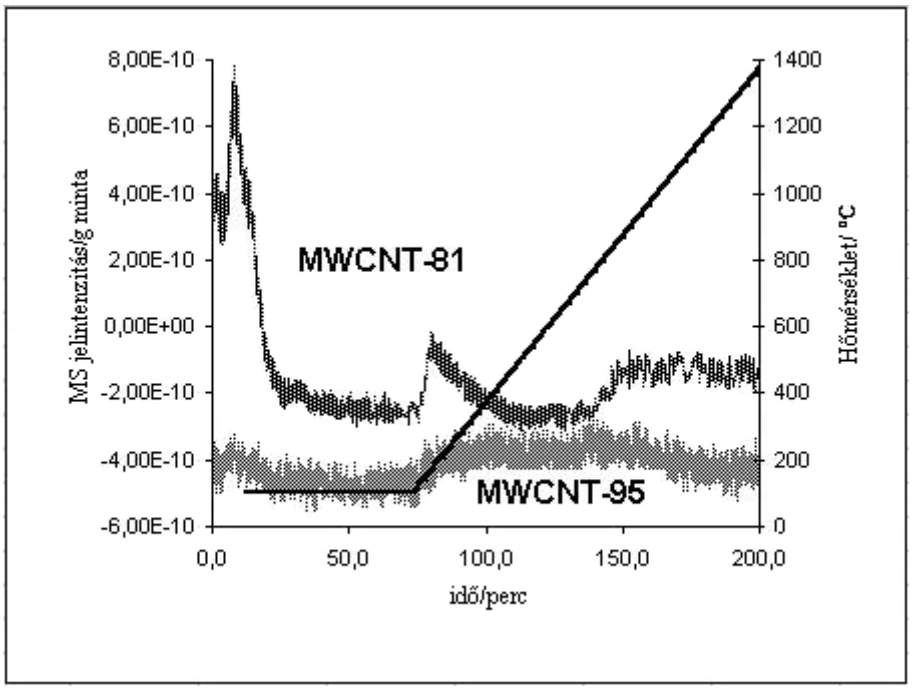
5.6. Hőmérséklet-programozott deszorpciós (TPD) mérések

Az egyensúlyi adszorpciós mérések arra utalnak, hogy a nanocső készítmények fizikai és kémiai feldolgozása során a nanocsövek adszorpciós tulajdonságai megváltoznak. De vajon ténylegesen a felületi funkciós csoportok kialakulása okozza a fent említett jelenséget? A válasz érdekében a funkciós csoportok jelenlétének és hatásának kimutatása a legfőbb feladat. A funkciós csoportok kimutatása céljából a kiindulási, tisztított nanocső (MWCNT-95) és az oxidált nanocső mintán (MWCNT-81) programozott hőmérsékletű bontást hajtottunk végre a fejlődő termékgázok tömegspektrometriás detektálása mellett. Hőkezelés hatására 1073-1173 K között a szénfelületen található felületi képződmények elbomlanak és bomlásuk során CO, CO_2, H_2 és H_2O keletkezhet, mely bomlástermékek tömegspektrometriás analízissel azonosíthatók[69]. Valójában a mérés során a CO és H_2 fejlődést nem észleltünk, CO_2 és H_2O fejlődést viszont igen. A 25. és 26. ábrán a mérés során felszabaduló CO_2 és H_2O termikus deszorpciós spektrumát mutatjuk be. Az ábrákon a CO_2 (44-es tömegszám) és H_2O (18-as tömegszám) tömegspektrométerben detektált jelének intenzitását ábrázoltuk a hőmérséklet és az idő függvényében.



25. ábra: Szén-dioxid termodeszorpciója szénnanocső mintákról. MWCNT-95: a katalizátor-mentesített többfalú szénnanocső, MWCNT-81: az őrlést követően oxidált többfalú szénnanocső

Mint az várható volt, a két mintán eltérő mértékű CO_2 fejlődés tapasztalható. A csupán katalizátor-mentesített minta (MWCNT-95) CO_2 deszorpciós spektrumán csekély intenzitású jelet láthatunk 473 és 1073 K között, igazolva azt, hogy a minta felületén csupán csekély mennyiségű felületi oxigéntartalmú funkciós csoport volt. Az oxidált minta esetében viszont erős CO_2 fejlődést tapasztaltunk hasonló hőmérsékleti értékek között. Az elvégzett folyadékfázisú kémiai oxidáció következtében – az irodalom szerint – a mintán főként karboxil csoportok alakulnak ki, melyek bomlása során kizárólag CO_2 keletkezik. Ezen megállapítás tükrében nem meglepő tehát, hogy a TPD mérés során kizárólag CO_2 és H_2O képződését tapasztaltuk, CO fejlődését nem. A mérési eredmények összhangban vannak az irodalomban az oxigén komplexek bomlási hőmérsékletére közölt adatokkal, azaz 473 és 1173 K között a felületi csoportok túlnyomó többsége elbomlik, 1173 K felett számottevő mennyiségű CO_2 fejlődés már nem tapasztalható.



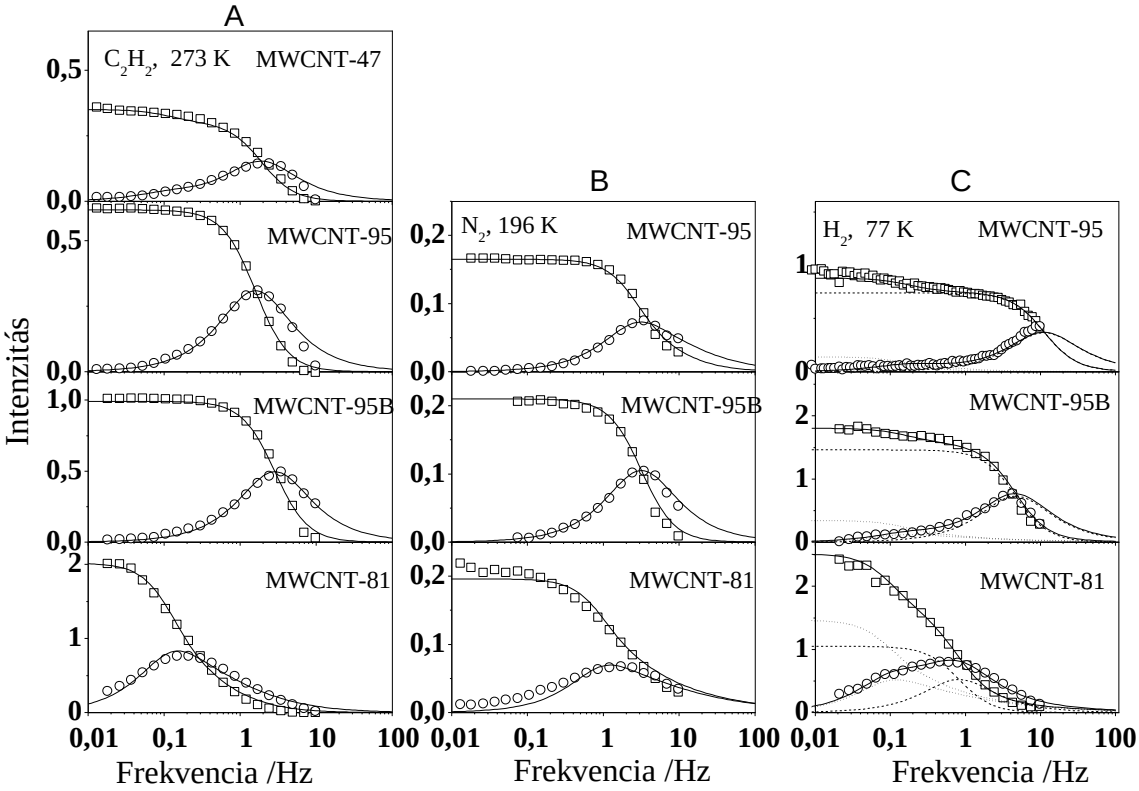
26. ábra: Víz termodeszorpciója szénnanocső mintákról. MWCNT-95: a katalizátor-mentesített többfalú szénnanocső, MWCNT-81: az őrlést követően oxidált többfalú szénnanocső

A CO_2 TPD eredményekhez hasonlóan a két mintán tapasztalt H_2O fejlődés is lényegesen eltérő. A tisztított mintán (MWCNT-95) itt sem tapasztaltuk számottevő mennyiségű vízgőzképződést, bizonyítva azt, hogy a minta felületén elhanyagolható mennyiségű oxigéntartalmú funkciós csoport található. Ezzel ellentétben az oxidált nanocső mintáról két lépésben, detektálható mennyiségű víz deszorpcióját figyeltük meg. A deszorpciós spektrumon a két lépés egyértelműen megkülönböztethető. A TPD mérés során 60 percig 373 K-en tartjuk a mintát, majd ezt követően indul a programozott felfűtés 10 K/perc felfűtési sebességgel. A H_2O deszorpciós spektrumon megfigyelhető, hogy már alacsony hőmérsékletnél ($T \leq 373$ K) egy éles, intenzív csúcs jelenik meg, ami feltételezhetően a poláros funkciós csoportokon fizikailag adszorbeálódott víz deszorpciójának tulajdonítható. Az adszorbeálódott víz távozása után magasabb hőmérsékleten ($473 < T < 673$ K) is tapasztaltunk vízgőzképződést, mely a hidrogént is tartalmazó oxigéntartalmú funkciós csoportok (hidroxil, karboxil) bomlásával kapcsolatos. A poláros funkciós csoportok bomlásának hőmérséklete jó egyezést mutat az irodalomban közöltekkel[69].

Az eredmények alapján elmondhatjuk, hogy kísérletileg sikerült bizonyítanunk, hogy a folyadékfázisú oxidatív kezelés hatására jelentős mennyiségű oxigéntartalmú funkciós csoport képződött a szénnanocsövek felületén.

5.7. Sebesség spektroszkópiai (FR) vizsgálatok

Amint az irodalmi összefoglalóban már leírtuk, a módszer segítségével a gáz-szilárd rendszerben lejátszódó adszorpciós anyagátadási folyamatnak az adott körülmények között jellemző sebesség-meghatározó lépése azonosítható, ugyanakkor meghatározhatóak annak kinetikai paraméterei is. A technika egyedülálló sajátsága, hogy segítségével a rendszerben párhuzamosan lejátszódó részfolyamatokat meg tudjuk egymástól különböztetni. Munkánk során a szénnanocsöveken végzett kezelések megváltoztatták a nanocsövek felületét, és így adszorpciós tulajdonságait is. Abból a célból, hogy megismerjük a felületi változások hatását az adszorpciós anyagátadási folyamat dinamikájára, a mintáinkon FR vizsgálatokat végeztünk. Az FR méréseket az egyensúlyi adszorpciós méréseknél alkalmazott mérési körülmények között hajtottuk végre. Fontos megemlíteni, hogy a méréseket alacsony nyomáson végeztük (p_e=133 Pa), amikor a szorpció elsősorban a magasabb energiájú centrumokon (pl. poláros funkciós csoportok) játszódik le. Megjegyezzük továbbá, hogy az FR mérési eredményeket nem vonatkoztattuk a minta széntartalmára. Első példaként a 27. ábrán a szénnanocső mintákon felvett acetilén-, nitrogén- és hidrogén adszorpciós FR spektrumokat mutatjuk be. A méréseket minden esetben az adszorptívum gáz forráspontja feletti hőmérsékleten végeztük, ahol a hőmérséklethez tartozó tenzió lényegesen nagyobb, mint az alkalmazott 133 Pa egyensúlyi nyomás. A mérés hőmérséklete adszorptívum gázként acetilént használva 273 K, nitrogént alkalmazva 196 K, hidrogént használva pedig 77 K volt. Az eltérő hőmérsékletek választásának oka az, hogy igyekeztünk az adszorbens szénnanocső felületén a különböző gázokra az azonos nyomás mellett nagyjából azonos felületi borítottságot biztosítani. A mérésekhez használt szénnanocső szitafrakciókban a vizsgált szemcsék mérete a következő volt: az őrölt, illetve őrölt-oxidált szénnanocső mintákban 150 μm-nél, míg a frissen előállított, illetve tisztított – még laza szerkezetű - nanocső mintában a szemcseméret 250 μm-nél volt kisebb. A minták bemért mennyisége 200 mg volt. Az FR mérések előtt a szénnanocső mintákat „in situ” vákuumban 573 K-en 1 órán keresztül kezeltük elő.



27. ábra: Szénnanocső mintákon felvett C_2H_2 (A), N_2 (B) és H_2 (C) adszorpciós FR spektrumok, 133 Pa-os egyensúlyi nyomást alkalmazva. MWCNT-47: frissen előállított többfalú szénnanocső, MWCNT-95: a katalizátor-mentesített többfalú szénnanocső, MWCNT-95B: a katalizátor-mentesítés után tördelt többfalú szénnanocső, MWCNT-81: az őrlést követően oxidált többfalú szénnanocső

Mint már korábban említettük, a frekvencia-válasz sebesség spektrumokból több, fontos információ nyerhető. A spektrum alakjából a sebesség-meghatározó részfolyamat természetéről, illetve az adszorpciós anyagtranszport folyamatban lejátszódó párhuzamos részfolyamatokról; a spektrumon található maximum(ok) frekvenciájához kötődően pedig a sebesség-meghatározó lépés időállandójáról szerezhetünk információt. Általánosságban kijelenthetjük, hogy minél magasabb frekvencia értéknél jelenik meg a sebesség-meghatározó folyamatra jellemző csúcs, annál kisebb lesz a rá jellemző időállandó, vagyis annál gyorsabb az adott részlépés.

A fejezet további részében a 27. ábrán látható FR spektrumokat értelmezzük. Vizsgáljuk a katalizátor eltávolításának, a szénnanocső őrlésének és az őrlést követő oxidatív kezelésnek az adszorpciós anyagátadás dinamikájára gyakorolt hatását.

5.7.1. A katalizátor eltávolításának hatása

A katalizátor-mentesítésnek a szénnanocső adszorpciós viselkedésére gyakorolt hatását például az acetilén FR spektrumok alapján értelmezhetjük. A 27. ábrán látható, hogy mind a frissen szintetizált, mind a katalizátor-mentesített nanocső minta FR spektrumán a valós és a képzetes görbe metszi egymást úgy, hogy a metszéspont a spektrum valós görbéjén található lépcső félértékénél és a képzetes részen található csúcs maximumánál helyezkedik el. Az irodalmi rész 2.3.1.3. fejezetében közöltek alapján megállapítottuk, hogy abban az esetben kaphatunk ilyen jellegű spektrumokat, ha mindkét minta esetében az adszorpciós anyagátadási folyamat sebesség-meghatározó lépése egy adszorpciós-deszorpciós lépés. A spektrumokon megjelenő maximum mindkét esetben ugyanannál a frekvencia értéknél jelentkezik (kb. 1,5 Hz), ami azt jelzi, hogy mindkét mintánál a sebesség-meghatározó lépés időállandója megegyezik, azaz a kémiai tisztítás nem befolyásolja a szorpció kinetikáját. A spektrumok közötti lényeges különbség a spektrum, és természetesen a rezonancia jel intenzitásában mutatkozik. Az irodalmi részben kifejtettük, hogy a jel intenzitása az adszorbeált gáz mennyiségének a perturbáció hatására bekövetkező változásától függ, vagyis minél kisebb a jel, annál kisebb a minta felületéről deszorbeálódó, illetve a felületre adszorbeálódó gáz mennyisége. Ezek alapján elmondható, hogy, mivel a tisztított minta spektrumának intenzitása kb. kétszerese a tisztítatlan mintáénak, azaz a tisztított minta adszorpciós izotermájának meredeksége az egyensúlyi nyomásnál (P_e=133 Pa) kb. kétszer akkora, mint a tisztítatlan mintáé. Energetikailag változatlan adszorpciós felület mellett a nagyobb izoterma meredekség nagyobb adszorpciós kapacitást tükrözhet. Utóbbi megállapítás összhangban van a fajlagos felület mérések eredményeivel, illetve a széntartalommal. Korábbiakban megállapítottuk, hogy amennyiben fajlagos felület értékeket a minta széntartalmára vonatkoztatjuk, a szénnanocső felületét fogjuk megkapni. Így lehetséges az, hogy bár a tisztítatlan nanocső minta 53 % katalizátort tartalmaz, a minta széntartalomra vonatkoztatott fajlagos felülete a katalizátor-mentesített mintáéval nagyjából azonosnak adódott. Az FR mérések esetében viszont a spektrum jelintenzitását nem vonatkoztattuk a minták széntartalmára, így, mivel csak a szénnanocső adszorbeálja az adott gázt, a tisztított minta spektruma kétszer intenzívebb, mint a katalizátort még tartalmazó mintáé. Ez igaz más

adszorptívumok esetében is, emiatt a továbbiakban nem mutatjuk be a katalizátort tartalmazó –tisztítatlan - mintákon kapott eredményeket, hiszen a jelenlévő katalizátor szerepe elhanyagolható a szorpciós kölcsönhatások tekintetében.

5.7.2. A szénnanocső őrlésének hatása

Amennyiben a katalizátor-mentesített mintát őröljük, a nanocsövek hosszát lényegesen, a kiindulási 2-3 μm-ről 300-400 nm-re lecsökkentjük. Az őrlés következtében a szénnanocső mintában nagymértékben növekszik a nanocső végződések száma, melyek viszont a nanocsövek belsejétől erősen eltérő tulajdonságú adszorpciós centrumokként viselkedhetnek. A 27. ábra elemzése alapján arra a megállapításra juthatunk, hogy mivel a MWCNT-95 és a MWCNT-95B minta sebességspektrumának jellege ugyanaz, az adszorpciós anyagátadási folyamat sebesség-meghatározó lépésének természetére e fizikai beavatkozás nincs hatással. Elmondható tehát, hogy az alkalmazott mérési körülmények között az adszorpciós anyagátadási folyamat sebesség-meghatározó lépése – függetlenül a minta katalizátor tartalmától és a szénnanocső hosszától – a szénnanocső felületén lévő adszorpciós centrumokon lejátszódó adszorpciós-deszorpciós lépés. A tisztított és az őrölt szénnanocső minta FR spektrumait összehasonlítva szembetűnő változás nem figyelhető meg az időállandók tekintetében.

5.7.3. A kémiai oxidáció hatása

A szénnanocsövek őrlése után a mintában, számottevő mennyiségben, struktúrával nem rendelkező törmelék képződik, mely jelenléte a későbbi vizsgálatok szempontjából nem kívánatos. A törmelék eltávolítása az irodalomban[60] közölt módon $KMnO_4$-tal és 1 mólos H_2SO_4 oldattal történt kémiai oxidációs eljárással, melynek következtében viszont nagy mennyiségű oxigéntartalmú funkciós csoport alakul ki a szénnanocső hibahelyein. Korábban láttuk, hogy a funkciós csoportok mennyiségének növekedésével a nanocső mintákon adszorbeálódott gáz mennyisége megnőtt. A frekvencia-válasz mérések jóvoltából viszont a szorpciós folyamat kinetikáját is górcső alá vehetjük, illetve azonosíthatjuk a folyamat lejátszódása során történt módosulásokat.

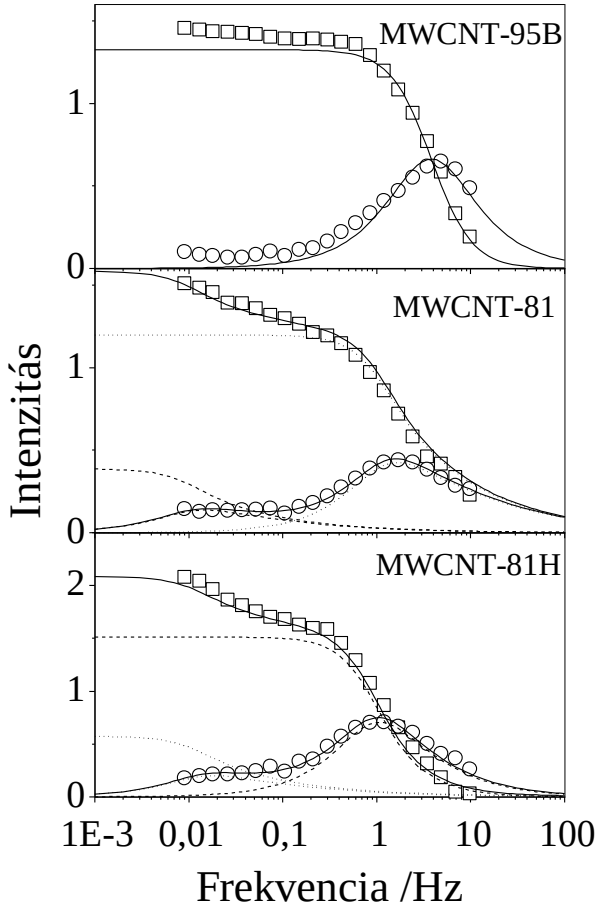
A 27. ábrán mindhárom alkalmazott gáz adszorpciója esetében megfigyelhetjük, hogy az oxidatív kezelésnek alávetett nanocső minta FR spektrumai szembetűnő eltérést mutatnak a tisztított és az őrölt mintáéhoz képest. A spektrum alakjának, jellegének megváltozásából,

illetve a rezonancia maximum eltolódásából alacsonyabb frekvenciák felé arra a következtetésre jutottunk, hogy a szorpciós folyamat sebesség-meghatározó lépésének természetében lényeges változás következett be. Az MWCNT-81 minta nitrogén FR spektrumán látható, hogy a spektrum valós és képzetes része magasabb frekvenciánál aszimptotikusan közelít egymáshoz, ami egyértelműen arra utal, hogy az anyagátadási folyamat sebesség-meghatározó lépése immáron nem az adszorpciós-deszorpciós, hanem a diffúziós részlépés. Ilyen jellegű elváltozás figyelhető meg a másik két, nagyobb borítottsággal jelenlévő adszorptívum esetében is. A jelenség magyarázata véleményünk szerint a felületi oxigéntartalmú csoportok jelenlétéhez, illetve mennyiségéhez köthető. Az őrlés és főként az oxidatív kezelés hatására képződött funkciós csoportok a szénnanocső hibahelyein, így a törés után képződött éleken, illetve a külső vagy belső felületen található szerkezeti hibahelyeken foglalnak helyet. A funkciós csoportok magas koncentrációja miatt viszont a szénnanocsövekben a diffúziós ellenállás olymértékben erősödhet, hogy a transzportfolyamat sebesség-meghatározó lépésévé a megnövekedett diffúziós ellenállás válhat. Fontos megemlíteni, hogy természetesen az anyagátadási folyamatban a diffúziós részlépés mellett, mint a transzportfolyamat hajtóereje, az adszorpciós-deszorpciós lépés jelen van, azonban az anyagátadási folyamat sebességét lényegében a csöveken belüli diffúziós folyamat gyorsasága határozza meg. Munkánk egyik fontos eredménye e megállapítás, hiszen a szénnanocsöveken lejátszódó adszorpciós anyagátadási folyamatok mechanizmusáról – az elméleti, számítógépes modellezési módszereken alapuló munkák mellett - kísérleti munka eddig csak elenyésző számban született. Az adszorpciós anyagátadási folyamat mechanizmus változásának és a kémiai oxidáció hatásának ismerete hasznos lehet a szénnanocsövek adszorpciós felhasználásához.

5.7.4. Felületi oxigéntartalmú funkciós csoportok hatása az adszorpciós anyagátadás sebesség-meghatározó lépésére

Az 5.6. fejezetben TPD mérésekkel igazoltuk a felületi szerves funkciós csoportok kialakulását, illetve FR mérésekkel kimutattuk, hogy az oxigéntartalmú csoportok miatt a szénnanocső minta diffúziós ellenállása megnőtt és az anyagátadási folyamat sebesség-meghatározó lépésévé a diffúziós részlépés vált. Az említett felismerések egyértelmű bizonyításához még további FR vizsgálatokat végeztünk. A szakirodalommal összhangban[69] TPD méréseink igazolták, hogy 1173 K alatt az oxigént tartalmazó felületi csoportok túlnyomó többsége elbomlik. Az 1673 K-en hőkezelt szénnanocső minta (MWCNT-81H) már

csak elhanyagolható mennyiségű funkciós csoportot tartalmazhat, előrevetítve annak lehetőségét, hogy a szorpciós transzportfolyamat mechanizmusában újabb változás játszódjék le. A 28. ábrán az őrölt, az őrlés után oxidált, illetve az oxidálás után hőkezelt szénnanocső minta neopentán adszorpciós FR spektrumai láthatóak.



28. ábra: Szénnanocső minták neopentán adszorpciós FR spektrumai (T=303 K, P_e=133 Pa, minták szemcseméret: d<150 µm, bemért anyagmennyiség 200 mg). MWCNT-95B: a katalizátor-mentesítés után tördelt többfalú szénnanocső, MWCNT-81: az őrlést követően oxidált többfalú szénnanocső, MWCNT-81H: az oxidatív kezelést követően 1473 K-en hőkezelt többfalú szénnanocső

Korábban már kifejtettük, hogy véleményünk szerint milyen módon változik az adszorpciós anyagátadási folyamat sebesség-meghatározó lépésének természete a mintán található oxigéntartalmú funkciós csoportok koncentrációjának függvényében. Úgy

gondoltuk, hogy annak ténye, hogy az anyagátadási folyamat leglassabb lépése a diffúziós részfolyamat, a felületi oxigéntartalmú alakulatok koncentrált jelenlétének tulajdonítható. A 28. ábra szintén alátámasztja feltételezéseinket. A sebességspektrumok alakja, illetve a transzportfolyamat sebesség-meghatározó lépése közötti összefüggést a 2.3.1. fejezetben már tárgyaltuk. Ez alapján az oxidatív kezelésnek a sebesség-meghatározó lépés természetére gyakorolt hatása egyértelműen értelmezhető. Míg a MWCNT-95B, őrölt többfalú szénnanocső minta esetén adszorpciós-deszorpciós lépés, addig az oxidált mintánál diffúziós részfolyamat a sebesség-meghatározó lépés.

Megfigyelhető, hogy az oxidált szénnanocső minta neopentán FR spektrumában két csúcs található. Az irodalmi összefoglalóban közöltek és a spektrum valós és képzetes részének viszonya alapján megállapítható, hogy az oxidált szénnanocső mintán végbemenő neopentán szorpció sebesség-meghatározó lépése a diffúzió, mely azonban két párhuzamos részlépésből áll. A két részlépést jellemző két maximum helye jelentősen eltér egymástól, vagyis a két részlépés két eltérő időállandóval jellemezhető. Véleményünk szerint az alacsonyabb frekvenciánál található, kis intenzitású csúcs a csövek közötti (makropórusos), míg magasabb frekvenciánál lényegesen nagyobb intenzitással jelentkező csúcs a csövek belsejében lejátszódó (nanopórusos) diffúziós folyamatra jellemző maximumok. A két részlépés alaposabb elemzésére a következő fejezetben kerítünk sort.

A hőkezelés után kapott minta FR spektruma szintén összetett spektrum, a spektrum alakjában az oxidált mintáéhoz képest lényeges változást tapasztaltunk: a valós és képzetes rész görbéi magasabb frekvencia értéknél ismételten metszi egymást, vagyis a transzport sebesség-meghatározó lépésévé ismételten az adszorpciós-deszorpciós lépés vált, valamint, hogy alacsony frekvenciánál, igaz kis intenzitással ugyan, de megtalálható a csövek közötti diffúziót jelző csúcs is. Megfigyelhető ugyanakkor az is, hogy a sebesség-meghatározó folyamatot jellemző jel alacsonyabb frekvencia értékek felé mozdult. A jelenség magyarázata véleményünk szerint a következő. A poláros funkciós csoportok elbomlása után a szénnanocsövekben a diffúziós ellenállás lecsökkent, a gázmolekulák minimális diffúziós ellenállást leküzdve tudnak áthaladni a nanocsöveken. A csoportok bomlása után ugyanakkor szorpciós centrumként a nanocső felületén található szerkezeti hibahelyek, reaktív élek jöhetnek számításba, melyek azonban erősebben kötik meg az adszorptívum gáz molekuláit, mint a kiindulási tördelt szénnanocsövekben lévő ép felület.

5.7.5. Az anyagátadási folyamat dinamikájának függése a szemcseméretől

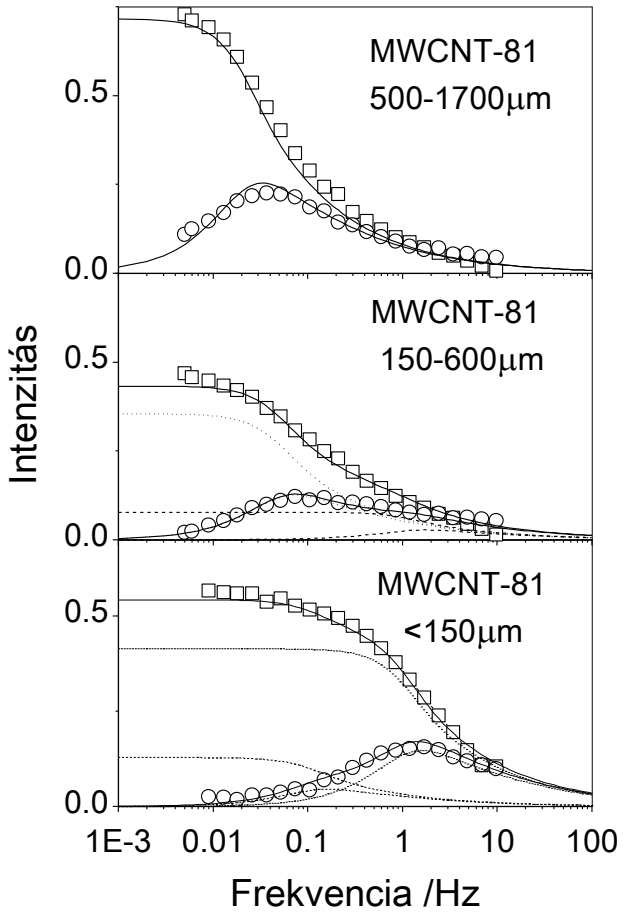
A nanocső mintákon lejátszódó neopentán adszorpció FR spektrumainak alaposabb vizsgálatakor azt tapasztaltuk, hogy alacsony frekvencia értékeknél az őrölt, majd a kémiailag oxidált minta (MWCNT-81) spektrumán egy újabb rezonancia jel jelent meg (28. ábra). A frekvencia-válasz módszer egyedi sajátossága, hogy (spektroszkópiai jellegéből adódóan) párhuzamosan lejátszódó részfolyamatokat tudunk egymástól megkülönböztetni, illetve ezen részfolyamatokat egymástól elkülönülve tudjuk tanulmányozni. A neopentán adszorpciós FR spektrumokon látható két maximumból arra következtethettünk, hogy az adszorpciós anyagátadási folyamatban (a vizsgált frekvencia tartományon belül) egyidejűleg két részlépés van jelen. A kísérleti adatok, illetve az idealizált rendszerekre megalkotott elméleti FR görbék összevetésével megállapítható, hogy mindkét részfolyamat valamiféle diffúzió. Megfigyelhető, hogy az alacsony frekvenciánál jelentkező diffúzió az oxidatív kezelés hatására jelent meg, vagyis az azt jellemző csúcs intenzitásának növekedése a kezelés hatására, a szénnanocsövek külső felületén képződött oxigén komplexek koncentrációjának növekedésének tulajdonítható.

Munkánk során azt tapasztaltuk, hogy az eredetileg laza, pelyhes szerkezetű katalizátor-mentesített nanocső minta a fizikai és kémiai beavatkozások hatására tömörödött, látszólagos sűrűsége megnőtt. TEM felvételek igazolták, hogy a kezelések hatására a 300-400 nm hosszúságú nanocsövek aggregátumokat, egyfajta szénnanocső gombolyagokat képeznek, melyekben mezopórusok kialakulása valószínűsíthető. Mivel a diffúziós részfolyamatnak az FR spektrumból meghatározható időállandója (t) a molekulák által megtett átlagos diffúziós úthossz négyzetének (r^2) és a diffúziós állandónak (D) a hányadosaként írható fel, nyilvánvaló, hogy az adszorbens szemcse méretének, illetve az ehhez köthető átlagos diffúziós úthossznak igen fontos szerepe van a folyamat kinetikai paramétereinek meghatározásában.

A szénnanocső agglomerátumok méretének az adszorpciós anyagátadási folyamat dinamikájára gyakorolt hatásának vizsgálatára három, különböző szemcseméret-tartományú mintán végeztünk FR méréseket. Az őrölt majd oxidált szénnanocső mintából (MWCNT-81) sziták segítségével három frakciót készítettünk, melyek a következők voltak: a legnagyobb méretű agglomerátumokat az $500<d<1700$ μm-es frakció tartalmazza, a köztes mérettartomány a $150<d<600$ μm-es frakció, míg a legkisebb agglomerátumokat a 150 μm-nél kisebb átmérőjű szemcséket tartalmazó frakcióban találhatjuk. Az irodalmi összefoglaló 2.2 fejezetében már kifejtettük, hogy az adszorpciós anyagátadási folyamat két, térben és

időben elkülönült diffúziós lépést tartalmaz, nevezetesen a csöveken belüli (nanopórusos) és a csövek által képzett agglomerátumban a csövek közötti (makropórusos) diffúziót. Mivel a különböző mintákban a szénnanocsövek belső átmérője a kezelések ellenére változatlan, így a különböző szitafrakciókon végzett FR mérések segítségével a csövek közötti makropórusos diffúzió jelenségét, illetve a transzportfolyamatban való súlyát is vizsgálhatjuk.

A transzportfolyamatban lejátszódó diffúziós részfolyamatok részesedésének szemcseméret függését a 29. ábra demonstrálja. A 29. ábrán a három különböző szemcseméret-tartományú, kémiai oxidációs kezelésen átesett, őrölt szénnanocső minta (MWCNT-81) neopentán adszorpciós FR spektruma látható.



29. ábra: Oxidált szénnanocső mintákon lejátszódó neopentán szorpció FR spektrumai. (T=323 K, P_e=133 Pa, minták bemért mennyisége 200 mg).

Megfigyelhető, hogy míg az 500<d<1700 μm szemcseméretű minta FR spektrumában egy maximum látható, addig a köztes, 150<d<600 μm és a legkisebb, d<150 μm szemcseméretű mintákéban két rezonancia jel jelenik meg, vagyis a szemcsékben lejátszódó sebesség-meghatározó transzport két, különböző időállandóval jellemezhető részfolyamatra bontható. Látható, hogy a szemcseméret csökkentésével az alacsony frekvenciánál jelentkező csúcs intenzitása csökken, míg a magas frekvenciánál jelentkezőé nő. Véleményünk szerint az alacsony frekvenciájú csúccsal a szénnanocsövek közötti (makropórusos), míg a magasabb frekvenciájú csúccsal a szénnanocsövön belül lejátszódó (nanopórusos) diffúzió jellemezhető. Mindezen eredmények alapján elmondható, hogy az 500<d<1700 μm szemcseméretű mintában a makropórusos diffúzió, a 150<d<600 μm-es szitafrakcióban, illetve a 150 μm alatti szemcseméretű mintánál pedig döntően a nanocsövek belsejében végbemenő nanopórusos diffúzió a transzportfolyamat sebesség-meghatározó lépése. A köztes és a legkisebb szemcseméret-tartományú mintáknál mindkét folyamat jelenléte észlelhető. A frekvencia-válasz mérésekből kapott időállandók (t), illetve a becsült diffúziós úthosszak (r) segítségével meghatároztuk a két transzportfolyamat diffúziós állandóját. A makropórusos diffúziós állandó kiszámításához diffúziós úthossznak az átlagos szemcseméret sugarát – vagyis a legnagyobb szemcseméretű szitafrakciónál 550 μm, a köztes szemcseméretűnél 187,5 μm - , a nanopórusos diffúziós állandó meghatározásához az szénnanocsövek átlagos hosszának felét – 175 nm - választottuk. A $D=r^2/t$ egyenlet alapján végzett számításaink szerint a szénnanocsövek közötti makropórusos transzportfolyamat neopentán diffúziós állandója $6x10^{-9}$ m^2s^{-1}, míg a nanopórusos diffúziós folyamat állandója $3x10^{-14}$ m^2s^{-1}. Az eredményekből levont legfontosabb következtetés, hogy az aggregátum méretének csökkentésével, vagyis a minél kisebb szemcseméretű szitafrakció alkalmazásával csökkenthető a szénnanocsövek közötti makropórusos diffúziónak az anyagátadási folyamat dinamikájára gyakorolt hatása, és bizonyos szemcseméret alatt tisztán tanulmányozható a szénnanocsövek belsejében végbemenő diffúzió.

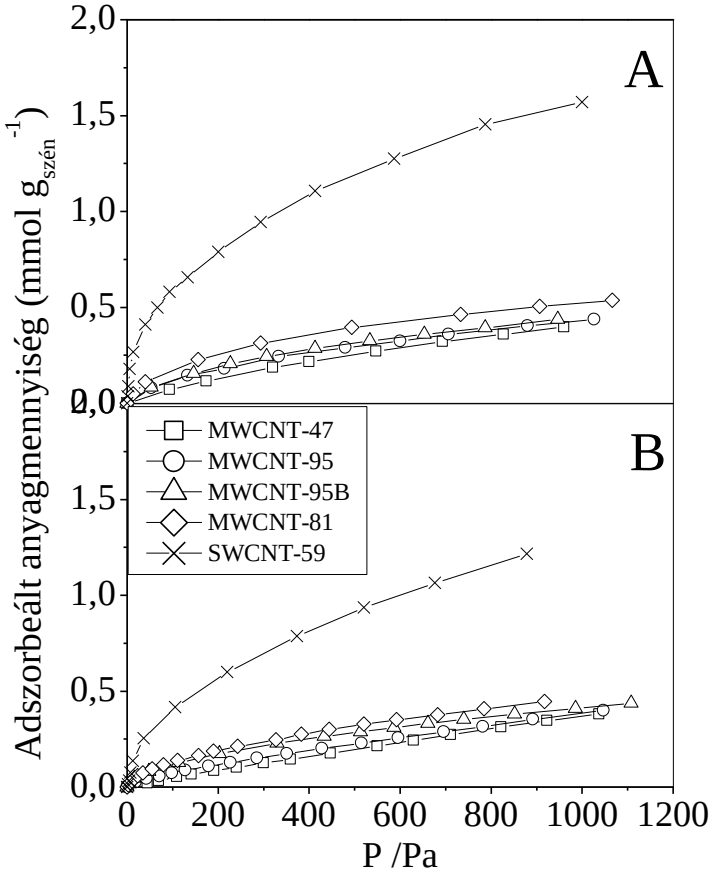
5.10. Butánok adszorpciója többfalú szénnanocsöveken

A nanocsövek adszorpciós centrumainak tanulmányozása munkánk fontos célja. Az aktív centrumok megkülönböztetéséhez azonban szükség van olyan adszorptívum próbamolekulákra, melyek kémiailag hasonlóak, de valamely fizikai sajátságuknak különbözőségéből adódóan eltérő módon kötődnek meg a szénnanocső külső vagy belső felületén. Sinnott és munkatársai[89] molekula-dinamikai számításokkal kimutatták, hogy a

bután és az izobután molekula diffúziós állandója egyfalú szénnanocsőben a két molekula eltérő szerkezete miatt jelentősen eltér egymástól. Egy másik elméleti munkájukban bután adszorpcióját vizsgálták[108] többfalú szénnanocsövekben, és megállapították, hogy a gázmolekulák adszorpciója szénnanocső belső, illetve külső felületén valósulhat meg. Ezen munkák alapján választottuk a bután két izomerjét a többfalú szénnanocsövek adszorpciós centrumainak tanulmányozására. A munka további célja a két molekula diffuzivitása közötti eltérés kísérleti úton történő bizonyítása frekvencia-válasz módszerrel.

Első lépésként a szénnanocső minták egyensúlyi bután- és izobután adszorpciós izotermáit vettük fel 273 K-en. A szénnanocső mintákat a mérés előtt 573 K-en 1 órán keresztül vákuumban előkezeltük. Az izotermákat a 30. ábrán mutatjuk be. Az adszorbeált gáz mennyiségét ebben az esetben is a minta széntartalmára vonatkoztattuk. Megállapíthatjuk, hogy a megkötött szénhidrogén mennyisége elsősorban az adszorbens szénnanocső típusától (egy- vagy többfalú) függ.

A többfalú szénnanocső minták izotermái mindkét gázra nézve igen közel vannak egymáshoz. A mintasorozat készítése során alkalmazott fizikai és kémiai kezelések a hatására a nanocső adszorpciós kapacitásában kismértékű növekedés észlelhető.

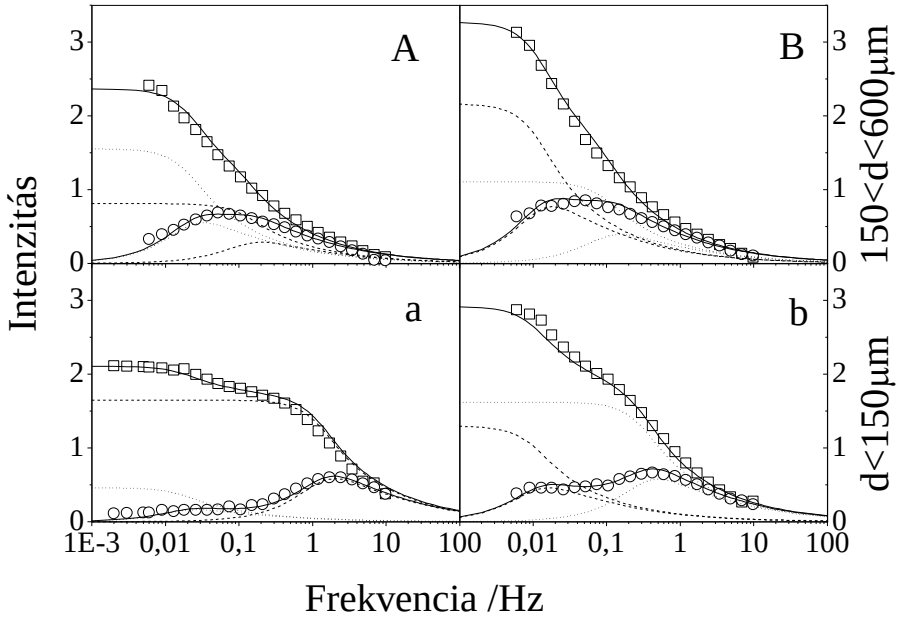


30. ábra: bután (A) és izobután (B) adszorpciós izotermák szénnanocsöveken (T=273 K) MWCNT-47: frissen előállított többfalú szénnanocső, MWCNT-95: a katalizátor-mentesített többfalú szénnanocső, MWCNT-95B: a katalizátor-mentesítés után tördelt többfalú szénnanocső, MWCNT-81: az őrlést követően oxidált többfalú szénnanocső, SWCNT-59: katalizátor-mentesített egyfalú szénnanocső

A két butánizomer adszorpciós izotermáinak összevetésekor megállapítottuk, hogy a mintasorozat minden tagja nagyobb mennyiségű butánt adszorbeált, mint izobutánt, ami arra enged következtetni, hogy a nanocső felülete és az egyenes láncú butánmolekula között erősebb az adszorpciós kölcsönhatás, mint az elágazó láncú, gömb alakúnak tekinthető izobután molekula és a nanocső között. Ez az eredmény összhangban áll a Sinnott és munkatársai[89] elméleti munkájában közöltekkel.

A transzportfolyamatok kinetikájának tanulmányozása érdekében a különbözőképpen kezelt, többfalú szénnanocsöveken sebességspektrumokat vettünk fel 273 K-en, 133 Pa egyensúlyi nyomás mellett. Az 5.8 fejezetben már kitértünk arra, hogy a nanocsöveken

végzett kezelések, illetve a kezelések során képződött oxigéntartalmú felületi képződmények hatására milyen módon változik a csőben vagy annak külső felületén lejátszódó anyagtranszport kinetikája. A frekvencia-válasz méréseket bután és izobután alkalmazása mellett is elvégeztük, és a korábban bemutatott hatásokat ezekkel az adszorptívumokkal is tapasztaltuk, így ennek a jelenségnek ismételt bemutatásától most eltekintünk.



31. ábra: MWCNT-81 minták izobután- (A, a) és bután- (B, b) adszorpciós sebességspektrumai (T=273 K, P_e=133 Pa)

A bután és izobután szorpció dinamikájának összehasonlításához az őrölt, majd oxidatív kezelésnek alávetett többfalú nanocső minta (MWCNT-81) sebességspektrumait elemeztük. A 31. ábrán a nanocső készítmény két szemcsefrakciójának izobután (A, a) és bután (B, b) adszorpciós sebességspektrumait láthatjuk.

A négy spektrumról elmondható, hogy a mérési pontokra csak olyan elméleti karakterisztikus görbe illeszthető, amely két csúcsot tartalmaz, azaz ún. összetett sebességspektrumokat kapunk. A spektrumokban a két csúcs a sebesség-meghatározó diffúziós folyamat két párhuzamos részfolyamatára utal. A kis frekvenciájú csúcsot, csövek közötti (makropórusos) diffúzióhoz, míg a magasabb frekvenciánál lévő csúcsot a csövek belsejében lejátszódó (nanopórusos) diffúzióhoz rendeljük. A két párhuzamos diffúziós folyamat egyúttal kétfajta szorpciós centrum jelenlétére is utal. Megállapítottuk, hogy az

oxidált nanocső mintában a bután és izobután molekulák mind a csövek belsejében, mind a csövek külső felületén található szorpciós centrumokon megkötődhetnek, mely szorpciós centrumok, minden valószínűség szerint túlnyomórészt az oxidációs kezelés során képződött poláros funkciós csoportok.

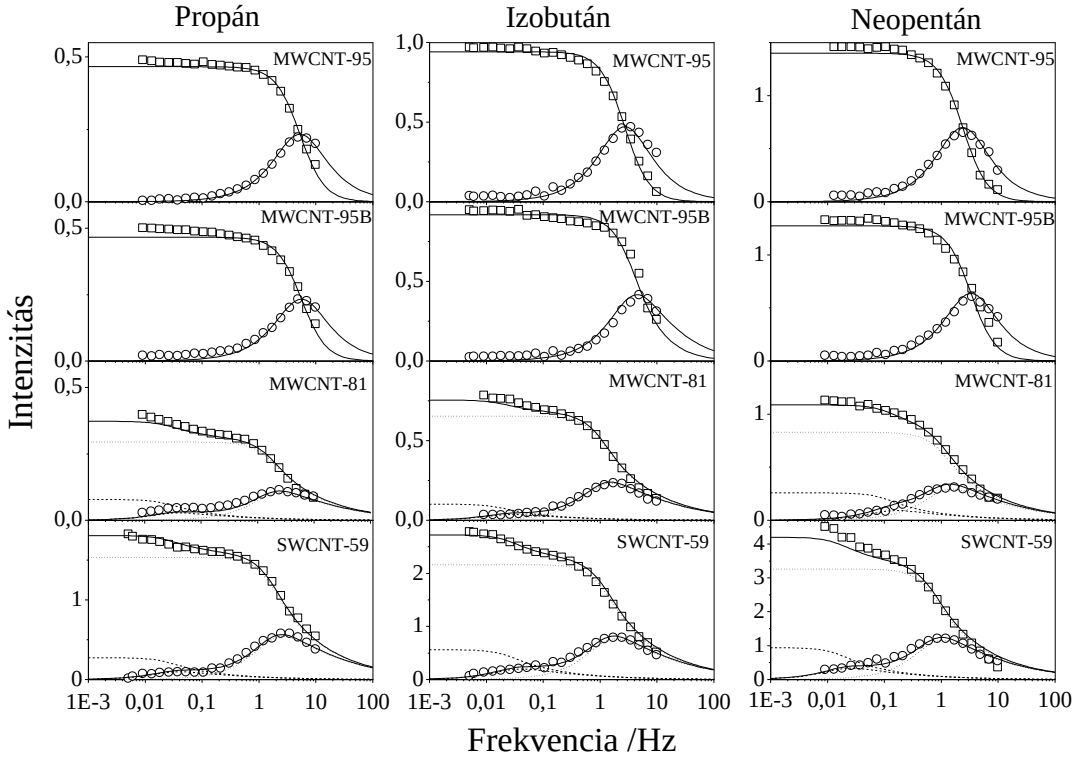
Korábban megjegyeztük, hogy a rezonancia frekvenciákból, azaz a csúcsok-lépcsők helyzetéből kinetikai paraméterek, közvetlenül a részfolyamat időállandója, illetve közvetve a diffúziós állandó határozható meg. A butánizomerek szorpciója során a két izomer csövek közötti és csövek belsejében lejátszódó diffúzió sebességében különbséget tapasztaltunk. A sebességspektrumokból mind a csövön belüli, mind a csövek közötti anyagtranszport folyamatról megállapítható, hogy a bután diffúzióját jellemző csúcs alacsonyabb frekvenciánál jelentkezik, vagyis a folyamat időállandója nagyobb. Számításaink szerint a nanocsövön belüli butántranszport (nanopórusos diffúzió) diffúziós állandója $8x10^{-15}$ m^2s^{-1}, míg az izobután-transzport diffúziós állandója ennél nagyobb, $3x10^{-14}$ m^2s^{-1}. A nanocsövek közötti makropórusos diffúzió diffúziós állandója butánnál $2x10^{-10}$ m^2s^{-1}, izobutánnál $4x10^{-10}$ m^2s^{-1}. A két adszorptívum diffúziós állandói között látható különbségek alapján megállapíthatjuk, hogy az oxidált többfalú szénnanocsövekben, illetve a szénnanocsövek között a bután diffúziója gyorsabb az izobután diffúziójánál. A frekvencia-válasz mérésekből kapott eredményeket a szakirodalomban[89] található adatokkal összehasonlítva megállapítható, hogy az elméleti, illetve az általunk kísérletileg meghatározott diffúziós állandók összhangban vannak.

A butánizomerekkel végzett frekvencia-válasz mérések segítségével tehát az oxidált szénnanocső mintán kimutattuk, hogy az oxigéntartalmú funkciós csoportok a szénnanocsövek külső és belső felületén egyaránt megtalálhatóak, illetve két párhuzamosan lejátszódó diffúziós részfolyamat jelenlétét tudtuk igazolni, valamint kísérleti úton is be tudtuk bizonyítani, hogy a két izomer diffuzivitása eltérő.

5.9. C_3-C_5 metil-metánok adszorpciója szénnanocsöveken

A munka következő fázisában a szorpciós tulajdonságok függését tanulmányoztuk az adszorptívum gáz molekulájának méretétől. A kísérleteket három, eltérő kinetikai átmérőjű, de azonos szénlánc-hosszúságú szénhidrogénnel végeztük. Propánnal, melynek kinetikai átmérője 0,43 nm, izobutánnal (0,5 nm) és neopentánnal (0,62 nm). A méréseket 323 K-en, 133 Pa egyensúlyi nyomás mellett végeztük el, a minták szemcseméret e 150 μm-nél kisebb volt. A szemcseméret megválasztásának oka, hogy a szénnanocsövek közötti makro-, illetve

mezopórusok diffúziós ellenállásának hatását lehető legjobban lecsökkentsük, és lehetővé tegyük a szénnanocsöveken belüli diffúzió vizsgálatát. A kapott sebességspektrumokat a 32. ábrán láthatjuk.



32. ábra: Szénnanocső minták propán, izobután és neopentán adszorpciós sebességspektrumai (T=323 K, Pe=133 Pa, minták szemcseméretе: d<150 µm). MWCNT-95: a katalizátor-mentesített többfalú szénnanocső, MWCNT-95B: a katalizátor-mentesítés után tördelt többfalú szénnanocső, MWCNT-81: az őrlést követően oxidált többfalú szénnanocső, SWCNT-59: katalizátor-mentesített egyfalú szénnanocső

Az egyfalú és többfalú nanocső minták sebességspektrumai mindhárom vizsgált gáz esetében igen hasonlóak. A tisztított (MWCNT-95) és a tisztítás után őrölt (MWCNT-95B) minták kísérleti sebességspektrumai egyetlen sebesség-meghatározó folyamatot feltételező elméleti FR spektrummal, míg az egyfalú (SWCNT-59) és az oxidált többfalú nanocső (MWCNT-81) minta mérési pontjai két, párhuzamos sebesség-meghatározó folyamatot feltételező, elméleti FR spektrummal illeszthetőek. A két csúcs a teljes anyagátadási folyamat két sebesség-meghatározó részlépését, a csövek belsejében, illetve a csövek közötti diffúziós

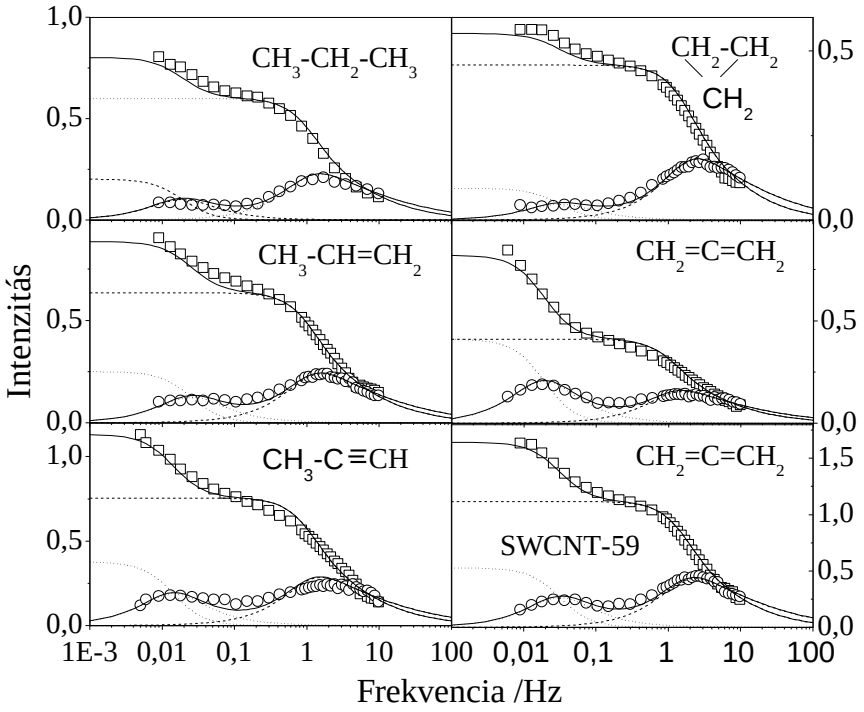
lépést jelzi. Az egyfalú nanocső mintánál látható, hogy a spektrum intenzitása jelentősen nagyobb, mint többfalú minták esetén, ami egyértelműen az egy- és többfalú nanocsövek fajlagos felülete közötti különbséggel magyarázható.

Az oxidációs kezelés során képződött, oxigéntartalmú funkciós csoportoknak az anyagtranszport dinamikájára gyakorolt hatása itt is megfigyelhető, vagyis hatásukra a diffúziós ellenállás olymértékben megnőtt, hogy a MWCNT-81 mintánál az adszorpciós transzportfolyamat sebesség-meghatározó folyamatává a diffúziós lépés vált.

A három vizsgált szénhidrogén adszorpciójának összehasonlítása alapján megállapítható, hogy a csövek belsejében, illetve a csövek közötti mezopórusokban lejátszódó adszorpciós anyagtranszport folyamat dinamikájára a molekula kinetikai átmérője csak kismértékű hatást gyakorol. Ez tulajdonképpen nem meglepő, ha figyelembe vesszük, hogy a gázmolekulák kinetikai átmérője egy nagyságrenddel kisebb, mint a nanocsövek belső átmérője, a csövek közötti mezopórusok méretéhez képest pedig a különbség még számottevőbb.

5.10. Három szénatomos szénhidrogének adszorpciója szénnanocsöveken

Munkánk következő szakaszában az adszorptívum gáz kémiai minősége és a nanocsövekben lejátszódó transzportfolyamat dinamikája közötti összefüggést tanulmányoztuk. A vizsgált három szénatomos szénhidrogének telítetlenségükben jelentősen eltérnek egymástól. Az alkalmazott szénhidrogének a következők voltak: propán, propilén, metilacetilén, allén és ciklopropán. A frekvencia-válasz méréseket a mintasorozat minden tagján mindegyik gázzal elvégeztük. Egy-egy nanocső mintán a különböző adszorptívumok igen hasonló FR spektrumot adnak. Az őrölt, majd oxidált többfalú nanocső (MWCNT-81) és a tisztított, egyfalú nanocső (SWCNT-59) minta szénhidrogén adszorpciós sebességspektrumait mutatjuk be a 33. ábrán.



33. ábra: Az MWCNT-81 (az őrlést követően oxidált többfalú szénnanocső) és az SWCNT-59 (katalizátor-mentesített egyfalú szénnanocső) minta (jobb alsó ábrarész) C_3 adszorpciós FR spektrumai (T=273 K, P_e=133 Pa, d<150 µm)

A sebességspektroszkópiai mérések alapján, az ábrán látható mintákról, illetve a mintasorozat többi tagjáról egyaránt elmondható, hogy az alkalmazott gáztól függetlenül a kapott spektrumok nagyon hasonlóak. Az oxidált minta sebességspektrumán jól megfigyelhető a két, egymás mellett lejátszódó, egymástól jelentősen eltérő időállandójú transzportfolyamatra jellemző csúcs, melyek a csövek belsejében, illetve a csövek között végbemenő diffúziós folyamatra utalhatnak.

Bár az adszorptívum kémiai minősége a vizsgált transzportfolyamat mechanizmusára csak elhanyagolható mértékben gyakorol hatást, a felületen kötött molekula és az adszorbens felülete közötti kölcsönhatás erősségét lényegesen befolyásolja. Korábban kifejtettük, hogy az FR rezonancia jel intenzitása a gázadszorpciós kapacitás perturbáció során bekövetkező változásával függ össze. Az ábrán megfigyelhető, hogy a két csúcs intenzitásának aránya az alkalmazott gáztól függően eltérő. Az intenzitásarányokból következtethető, hogy a külső, konvex felület borítottsága a belső csőfelület borítottságához képest nagyobb, ha a szénhidrogénben több a kettős kötés, illetve, ha a molekulában hármas kötés van.

Megállapítható továbbá, hogy az alakját tekintve inkább gömbszerűnek tekinthető apoláros ciklopropán molekula adszorpciója a legkevésbé kedvezményezett a nanocsövek külső felületén a vizsgált szénhidrogének közül. A tendencia oka, véleményünk szerint, abban rejlik, hogy az oxidatív kezelés során, a felületen keletkezett poláros funkciós csoportok, mint szorpciós centrumok és a szénhidrogén-molekulák között annál erősebb a kölcsönhatás, minél polárosabb vagy polarizálhatóbb az adott adszorptívum gáz.

Amennyiben az oxidált többfalú és a tisztított egyfalú szénnanocső (SWCNT-59) sebességspektrumát összehasonlítjuk, láthatjuk, hogy bár az adszorptívum gáz mindkét esetben azonos, a spektrumokban található két csúcs intenzitásának aránya jelentősen eltér egymástól. Az eredmény arra utalhat, hogy a többfalú szénnanocsövek külső felülete a belső felületnél nagyobb, és szorpciós helyekben gazdagabb. Az egyfalú szénnanocső közel egyforma méretű külső és belső felületei közül a külső felületek adszorpciós képessége valószínűleg a konvex görbület miatt kisebb, mint a belső felületeké.

6. Összefoglalás

Munkánk során egy szisztematikusan előállított egy- és többfalú szénnanocső mintasorozat adszorpciós tulajdonságainak mélyrehatóbb megismerésére törekedtünk az egyedülálló lehetőségeket nyújtó frekvencia-válasz módszer alkalmazásával. Jellemeztük szénhidrogének és egyéb gázok nanocsövekben lejátszódó anyagtranszportjának dinamikáját. A szénnanocső preparátumok szerkezeti, fizikai és kémiai tulajdonságait (fajlagos felület, pórusméret eloszlás, kémiai összetétel stb.) egyéb módszerekkel is vizsgáltuk (TEM, nitrogén-adszorpciós mérések, elemanalízis, infravörös spektroszkópia, TPD).

A mintasorozatot CCVD módszerrel előállított egy- és többfalú szénnanocsövek fizikai és kémiai kezelésével készítettünk. A szénnanocső mintákon ezek után szénhidrogének és egyéb gázok adszorpcióját vizsgáltuk egyensúlyi és dinamikus körülmények között. Tanulmányoztuk: (i) a fizikai és kémiai kezelések hatását a nanocsövek adszorpciós sajátságaira, (ii) a többfalú szénnanocsövön található szorpciós centrumokat, (iii) a nanocsövekben végbemenő anyagtranszport sebesség-meghatározó lépését, (iv) az adszorptívum gázmolekulák méretének, illetve kémiai minőségének hatását a csövekben lejátszódó anyagtranszport folyamatra.

Eredményeinket a következőképpen foglalhatjuk össze:

A széntartalomra vonatkoztatott adszorpciós izotermák egybeesése és a BET felület értékek egyezése alapján megállapítottuk, hogy már a frissen szintetizált szénnanocsövekben is a teljes külső és belső felület (a szakirodalomban található vélekedésekkel szemben) egyaránt hozzáférhető a nitrogén és hasonló méretű molekulák számára.

Munkánk során eredményesen alkalmazni tudtuk a gáz-szilárd határfelületeken fellépő kölcsönhatások és az azt kísérő anyagtranszport tanulmányozására kifejlesztett frekvencia-válasz (FR) szorpciós sebesség-spektroszkópiai módszert a különleges nanopórusos szerkezetű szénnanocsövek dinamikus adszorpciós tulajdonságainak kísérleti jellemzésére. Ezzel a szakirodalomban a hatékonyságánál jóval nagyobb súllyal szereplő, elképzelt, ideális rendszerekkel dolgozó számítógépes modellezési eljárások mellé egy, a valóságos anyagokról közvetlen kinetikai ismereteket adó technikát állítottunk. A nyert tapasztalatok alapján az FR módszert, mint gyors, egyszerű és hatékony módszert meggyőződéssel javasoljuk a szénnanocső készítmények minőségellenőrzésére.

Köszönhetően kísérleti módszerünk különleges előnyeinek, adottságainak, spektroszkópiai jellegének, megkülönböztettük a gázmolekulák adszorpcióját a

szénnanocsövek külső (konvex), illetve belső (konkáv) felületén, illetve az anyagtranszportot a csövek között és azokon belül.

Megállapítottuk, hogy az adszorpciós anyagátadási folyamat sebesség-meghatározó részfolyamata - függetlenül a szénnanocső készítmény katalizátor tartalmától és a szénnanocsövek hosszától – az adszorpciós-deszorpciós lépés a külső, illetve a belső felületen méréseink igen változatos körülményei (77-373 K hőmérséklettartomány és számos, eltérő karakterű próbamolekula) mellett.

A sebesség-spektrumokban a magasabb frekvenciájú válaszjelek alakjának megváltozása alapján megállapítottuk, hogy sok oxigéntartalmú felületi funkciós csoport megjelenését eredményező intenzív oxidatív kezelés hatására a szénnanocső mintákban a szorpciós folyamat sebesség-meghatározó lépésének mechanizmusa megváltozott. A funkciós csoportok termikus bontásának tanulmányozásával igazoltuk, hogy a nagy számban megjelenő, új szorpciós helyek felelősek azért, hogy a csöveken belüli diffúziós anyagtranszport válik a sebesség-meghatározó részfolyamattá.

Megállapítottuk, hogy a szénnanocső agglomerátumok mérete nagyban befolyásolja a lejátszódó transzportfolyamat dinamikáját. A fizikai és kémiai kezelések által okozott önrendeződés következtében a nanocső kötegek látszólagos sűrűsége megnő és a frekvencia-válasz módszer érzékenységének köszönhetően észleltük, hogy a szénnanocsövek aggregációja következtében a szénnanocsövek között megjelenő új mezopórusokban zajló anyagtranszport, a csövek közötti diffúzió válhat sebesség-meghatározó részfolyamattá. E részfolyamat hatása a minták, illetve az aggregátumok szemcseméretétől nagymértékben függ, tehát az aggregátumok kellő mértékű aprításával a szénnanocsövek közötti diffúzió megszüntethető.

A C_3-C_5 metil-metánok szénnanocsövekben lejátszódó adszorpciójának vizsgálata során megállapítottuk, hogy a csövek által meghatározott sajátos mezopórusokban végbemenő szorpciós anyagtranszport folyamatra a molekula szerkezete és mérete csak kismértékű hatást gyakorol, melynek oka a gázmolekulák, illetve a pórusok mérete közötti egy nagyságrendnyi különbség.

A propán, propilén, metilacetilén, allén és ciklopropán szénnanocsövekben való adszorpciójának vizsgálatakor kimutattuk, hogy e szénhidrogének igen eltérő kémiai természete, telítettsége, illetve telítetlensége csekély mértékben hat az anyagtranszport folyamatok dinamikájára. Összehasonlítva a spektrumban található csúcsok intenzitásának arányát viszont megállapítottuk, hogy a gáz kémiai minősége és a nanocső külső felületének borítottsága között szoros összefüggés van.

7. Summary

Over the past decade carbon nanotubes (CNTs) are probably the most frequently studied nanostuctures. Since their discovery[1] in 1991 interest in them has been undiminished, due to their high tensile strength, electrical conductivity, and uniform mesoporosity. The large numbers of possible applications of CNTs involving both gas diffusion and sorption necessitates a wide and intensive study of the equilibrium and dynamical adsorption properties of these materials. The aim of this work was to learn about the equilibrium and dynamical adsorption properties of carbon nanotubes mainly by the frequency response method.

The structural, physical and chemical properties (specific surface area, pore size distribution, chemical contents etc.) of the carbon nanotube samples were analysed with multitude of techniques such as transmission electron microscopy (TEM), nitrogen cryo-adsorption measurements, elemental analysis, infrared spectroscopy, frequency response (FR) method and temperature-programmed desorption (TPD) measurements.

A sample collection was obtained applying physical and chemical treatments on single and multi walled carbon nanotubes synthesized by the CCVD method. In the next step we studied the adsorption of hydrocarbons and other gases over carbon nanotubes under dynamic and equilibrium circumstances. In case of the adsorption measurements we examined: (i) the effect of the physical and chemical treatments on the adsorption properties of carbon nanotube samples, (ii) the adsorption sites on the nanotube walls, (iii) the rate-controlling step of the mass transport in the nanotubes, (iv) the effect of the size and chemical properties of the adsorptive gas molecules on the dynamics of the mass transport process in the nanotubes.

The results obtained are summarized as follows:

The nitrogen adsorption isotherms related to the carbon content of the samples and the coincidence of the specific surface area values revealed that both the inner and the outer surface of the as-synthesized, the purified, the ball-milled and the ball-milled and oxidized samples are accessible for nitrogen and other molecules with similar size, in contrast to the suppositions reported in the literature.

During our work the frequency response rate spectroscopy, developed for studying the gas-solid interactions and mass transports, was successfully applied to experimentally examine the dynamic adsorption properties of mesoporous carbon nanotubes. With this

technique we put an experimental method beside the theoretical treatments, ruling the literature to get the direct kinetic knowledge about the real materials.

The adsorption of gas molecules on the inner and the outer surface of the nanotubes, and the intra and intertubular mass transport processes could be distinguished with the frequency response technique.

We demonstrated that – irrespectively of the length of carbon nanotube and the catalyst content of the carbon nanotube sample – the adsorption-desorption step on the inner and the outer surface of the nanotubes is the rate-controlling step of the total mass transport process. This observation is valid between wide ranges of applied conditions, such as 77-373 K temperature range and various adsorptive gas molecules.

The shape of the frequency-response spectra demonstrated that the presence of oxygen-containing functional groups, generated by an oxidative treatment, resulted in the changing the mechanism of the rate-controlling step of the mass transport process. The examination of thermal combustion of these functional groups proved that the increased amount of these new sorption sites was responsible for the appearance of the intratubular diffusion as rate-controlling process step.

The dynamics of the mass transport process was found to be affected significantly by the size of carbon nanotube agglomerates. The self-assembly of carbon nanotube fragments generated by the physical and chemical treatments resulted in the increase of the apparent density of the samples. The frequency response measurements showed that aggregation of carbon nanotubes resulted in the appearance of mesopores between the nanotubes, and the diffusion between the nanotubes could become the rate-controlling step of the transport process.

The examination of propane, isobutane and neopentane adsorption over carbon nanotubes showed that the dynamics of the mass transport process is hardly affected by the size and the structure of the adsorptive gas molecules, which could be explained with the one magnitude difference between the size of gas molecules and the inner diameter of the carbon nanotubes.

The examination of propane, propylene, propyne, allene and cyclopropane adsorption over carbon nanotubes showed that the dynamics of the mass transport process is hardly affected by the chemical properties of these gas molecules. On the other hand the correspondence between the chemical properties of the adsorptive and the coverage of the outer surface of the carbon nanotubes could be concluded.

8. Irodalomjegyzék

1 S. Iijima, *Nature* **354** (1991) 56-58

2 M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, *Carbon* **33** (1995) 883-891

3 R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B*, **46** (1992) 1804-1811

4 M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.C. Eklund: Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes, San Diego, Academic Press, 1996

5 X.B. Zhang, X.F. Zhang, S. Amelinckx, G. Van Tendeloo, *Ultramicroscopy* **54** (1994) 237-249

6 S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature* **363** (1993) 603-605

7 B.I. Yakobson, C.J. Brabec, J. Bernholc, *Phys. Rev. Lett.* **76**(14) (1996) 2511-2514

8 C. Goze, L. Vaccarini, L. Henrard, P. Bernier, E. Hernandez, A. Rubio, *Synthetic Metals* **103** (1999) 2500-2501

9 M.M.J. Treacy, T.W. Ebbesen, J.M. Gibson, *Nature*, **381** (1996) 678-680

10 E.W. Wong, P.E. Sheehan. C.M. Lieber, *Science*, **277** (1997) 1971-1975

11 B.G. Demzyk, Y.M Wang, J. Cumings, M. Hetman, W. Han, A. Zettl, R.O. Ritchie, *Mater. Sci. and Eng. A* **334** (2002) 173-178

12 J. Bernholc, C. Roland, B.I. Yakobson, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, **2** (1997) 706-715

13 M.R. Falvo, G.J. Clary, R.M. Taylor II, V. Chi, F.P. Brooks, S. Washburn, R. Superfine, *Nature*, **389** (1997) 582-584

14 H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, *Nature* **318** (1985) 162-163

15 T.W. Ebbesen, *Annual Rew. Mater. Sci.* **24** (1994) 235-264

16 T. Guo, P. Nikolaev, A.G. Rinzler, D. Tomanek, D.T. Colbert, R.E. Smalley, *J. Phys. Chem.* **99** (1995) 10694-10697

17 M. Yudasaka, T. Komatsu, T. Ichihashi, S. Iijima, *Chem. Phys. Lett.* **278** (1997) 102-106

18 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) 483-487

19 V. Ivanov, J.B. Nagy, P. Lambin, A. Lucas, X.B. Zhang, X.F. Zhang, D. Bernaerts, G. Van Tendeloo, S. Amelickx, J. Van Landuyt, *Chem. Phys. Lett.* **223** (1994) 329-335

20 M.J. Yacaman, M.M. Yoshida, I. Rendon, J.G. Santiesteban, *Appl. Phys. Lett.* **62** (1993) 202-204

21 K. Hernadi, A. Fonseca, J.B. Nagy, D. Bernaerts, J. Riga, A. Lucas, *Synthetic Metals* **77** (1996) 31-34

22 K. Hernadi, A. Fonseca, J.B. Nagy, D. Bernaerts, J. Riga, A.A. Lucas, *Carbon* **34** (1996) 1249-1257

23 Z. Kónya, J. Kiss, A. Oszkó, A. Siska, I. Kiricsi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**(1) (2001) 155-158

24 K. Hernadi, A. Fonseca, J.B. Nagy, D. Bernaerts, J. Riga, JRDC-NWU International Workshop on π-Electron Materials, Evanston (IL) Aug. 13-14., 1996, C-3, 82-97

25 K. Hernadi, A. Fonseca, J. B. Nagy, D. Bernaerts, A. Fudala, A. A. Lucas, *Zeolites*, **17**, (1996) 416-423

26 K. Hernadi, Z. Kónya, A. Siska, J. Kiss, A. Oszkó, J.B. Nagy, I. Kiricsi, *Mater. Chem. Phys*. **77** (2003) 536-541

27 Z. Yang, Y. Hu, Y.N. Lü, Y. Chen, *Mater. Chem. Phys.* **82** (2003) 440-443

28 M. Kumar, Y. Ando, *Chem. Phys. Lett.* **374** (2003) 521-526

[29] A.M. Benito, Y. Maniette, E. Muñoz, M.T. Martínez, *Carbon*, **36** (1998) 681-683
[30] E.F. Kukovitsky, S.G. L'vov, N.A. Sainov, V.A. Shustov, *Appl. Surf. Sci.* **215**, (2003) 201-208
[31] M. Pinault, M. Mayne-L'Hermite, C. Reynaud, O. Beyssac, J.N. Rouzaud, C. Clinard, *Diam. and Rel. Mater.* **13** (2004) 1266-1269
[32] A. Fonseca, K. Hernadi, P. Piedigrosso, L.P. Bíró, S.D. Lazarescu, P. Lambin, P.A. Thiry, B. Bernaerts, J.B. Nagy, Fullerens Volume IV: Recent Advances in the Physics and Chemistry of fullerenes and related materials (szerk.: K.M. Kadish és R.S. Ruoff) The Electrochemical Society Inc., Proccedings Volume **97-14**, (1997) 884-906
[33] H. Dai, A.G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D.T. Colbert, R.E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **260** (1996) 471-475
[34] P. Nikolaev, M.J. Bronikowski, R.K. Bradley, F. Rohmund, D.T. Colbert, K.A. Smith, R.E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **313** (1999) 91-97
[35] J. Kong, A.M. Cassell, H. Dai, *Chem. Phys. Lett.* **292** (1998) 567-574
[36] J.-F. Coromer, C. Stephan, S. Lefrant, G. Van Tendeloo, I. Willems. Z. Kónya, A. Fonseca, Ch. Laurent, J.B. Nagy, *Chem. Phys. Lett.* **317** (2000) 83-89
[37] Y. Murakami, Y. Miyauchi, S. Chiashi, S. Maruyama, *Chem. Phys. Lett.* **374** (2003) 53-58
[38] S. Maruyama, Y. Miyauchi, T. Edamura, Y. Igarashi, S. Chiashi, Y. Murakami, *Chem. Phys. Lett.* **375** (2003) 553-559
[39] S. Zhu, H. Zhou, M. Hibino, I. Honma, M. Ichihara, *Mater. Chem. Phys.* **88** (2004) 202-206
[40] Z.K Tang, H.T. Sun, J. Wang, J. Chen, G. Li, *Appl. Phys. Lett.* **73** (1998) 2287-2289
[41] M. Urbán, D. Méhn, Z. Kónya, I. Kiricsi, *Chem. Phys. Lett.* **359** (2002) 95-100
[42] S.B. Yoon, J.Y. Kim, J-S. Yu, *Chem. Comm.* (2002) 1536-1537
[43] S-S. Kim, D-K. Lee, J. Shah, T.J. Pinnavaia, *Chem. Comm.* (2003) 1436-1437
[44] S.H. Joo, S.J. Choi, I. Oh, J. Kwak, Z. Liu, O. Terasaki, R. Ryoo, *Nature* **412** (2001) 169-172
[45] M. Kaneda, T. Tsubakiyama, A. Carlsson, Y. Sakamoto, T. Ohsuna, O. Terasaki, S.H. Yoo, R. Ryoo, *J. Phys. Chem. B* **106** (2002) 1256-1266
[46] J. Kong, H.T. Soh, A.M. Cassell, C.F. Quate, H. Dai, *Nature* **395** (1998) 878-881
[47] Y. Xia, G.M. Whitesides, *Angew. Chem. Int. Ed.* **37** (1998) 551-575
[48] J.M.C. Moreno, M. Yoshimura, *J. Am. Chem. Soc.* **123** (2001) 741-742
[49] S. Eser, O. Altin, B.K. Pradhan, *Carbon* **38** (2000) 1512-1515
[50] W.K. Hsu, Y.Q. Zhu, S. Strasobares, H. Terrones, N. Grobert, H. Takigawa, J.P. Hare, H.W. Kroto, D.R.M. Walton, *Appl. Phys. A.* **68** (1999) 493-495
[51] W.K. Hsu, M. Terrones, H.W. Kroto, D.R.M. Walton, P.J.F. Harris, *Nature* **377** (1995) 687-688
[52] W.K. Hsu, M. Terrones, J.P. Hare, H. Terrones, H.W. Kroto, D.R.M. Walton, *Chem. Phys. Lett.* **262** (1996) 161-166
[53] M. Endo, H.W. Kroto, *J. Phys. Chem.* **96** (1992) 6941-6944
[54] D. Ugarde, *Chem. Phys. Lett.* **198** (1992) 596-602
[55] A.V. Eletskii, B.M. Smirnov, *Usp. Fiz. Nauk.* **165** (1995) 977-
[56] Y. Saito, T. Yoshikawa, M. Inagaki, M. Tomita, T. Hayashi, *Chem. Phys. Lett.* **204** (1995) 277-282
[57] P.M. Ajayan, T. Ichihashi, S. Iiima, *Chem. Phys. Lett.* **202** (1993) 384-388
[58] F.J. Derbyshire, A.E.B. Presland, D.L. Trimm, *Carbon* **13** (1975) 111-113
[59] R.T.K. Baker, P.S. Harris, (1978) Formation of Filamentous Carbon In Marcel Dekker (ed) *Chemistry and Physics of Carbon* 14, New York, pp. 83

[60] K. Hernadi, A. Siska, L. Thiên-Nga, L. Forró, I. Kiricsi, *Solid State Ionics* **141-142** (2001) 203-209
[61] P.D. Swann, D.J. Allardice, D.G. Evans, *Fuel*, **53**, (1974), 85-87
[62] F. Rodríguez-Reinoso, *Carbon*, **36**, (1998), 159-175
[63] N. Pierard, A. Fonseca, Z. Kónya, I. Willems, G. Van Tendeloo, J.B. Nagy, *Chem. Phys. Lett.* **335** (2001) 1-8
[64] K. Niesz, A. Siska, I. Vesselényi, K. Hernádi, D. Méhn, G. Galbács, Z. Kónya, I. Kiricsi, *Catal. Today* **76** (2002) 3-10
[65] H.P. Boehm *Carbon* **40** (2002) 145-149
[66] V. Strelko Jr., D.J. Malik, M. Streat *Carbon* **40** (2002) 95-104
[67] S. Haydar, C. M-Castilla, M.A. F-García, F. C-Marín, J. R-Utrilla, J.P. Joly, *Carbon* **38** (2000) 1297-1308
[68] J.L. Figuerido, M.F.R. Pereira, M.M.A. Freitas, J.J.M. Órfao, *Carbon* **37** (1999) 1379-1389
[69] U. Zielke, K.J. Hüttinger, W.P. Hoffman, *Carbon* **34** (1996) 983-998
[70] N. Krishnankutty, M.A. Vannice, *Chem. Mater.* **7** (1995) 754-763
[71] C.L. Mangun, K.L. Benak, M.A. Daley, J. Economy, *Chem. Mater.* **11** (1999) 3476-3483
[72] N.V. Beck, S.E. Meech, P.R. Norman, L.A. Pears, *Carbon* **40** (2002) 531-540
[73] G. Stan, M.W. Cole, *Surf. Sci.* **395** (1998) 280-291
[74] D.J. Shu, X.G. Gong, *J. Chem. Phys.* **114(24)** (2001) 10922-10926
[75] E. Alain, J.F. Yin, T.J. Mays, B. McEnanay, *Stud. in Surf. Sci. and Catal.* **128** (2000) 313-322
[76] A. Fujiwara, K. Ishii, H. Suematsu, H. Kataura, Y. Maniwa, S. Suzuki, Y. Achiba, *Chem. Phys. Lett.* **336** (2001) 205-211
[77] A. Kuznetsova, D.B. Mawhinney, V. Naumenko, J.T. Yates Jr., J. Liu, R.E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **321** (2000) 292-296
[78] D-H. Yoo, G-H. Rue, Y-H. Hwang, H-K. Kim, *J. Phys. Chem. B.* **106** (2002) 3371-3374
[79] D-H. Yoo, G-H. Rue, M.H.W. Chan, Y-H. Hwang, H-K. Kim, *J. Phys. Chem. B.* **107** (2003) 1540-1542
[80] M. Eswaramoorthy, R. Shen, C.N.R. Rao, *Chem. Phys. Lett.* **304** (1999) 207-210
[81] M. Muris, N. Dufau, M. Bienfait, N. D-Pavlovsky, Y. Grillet, J.P. Palmari, *Langmuir* **16** (2000) 7019-7022
[82] M. Muris, N. D-Pavlovsky, M. Bienfait, P. Zeppenfeld, *Surf. Sci.* **492** (2001) 67-74
[83] M. Muris, M. Bienfait, P. Zeppenfeld, N. D-Pavlovsky, M. Johnson, O.E. Vilches, T. Wilson, *Appl. Phys. A* **74** (2002) s1293-s1295
[84] Q.H. Yang, P.X. Hou, S. Bai, M.Z. Wang, H.M. Cheng, *Chem. Phys. Lett.* **345** (2001) 18-24
[85] S. Inoue, N. Ichikuni, T. Suzuki, T. Uematsu, K. Kaneko, *J. Phys. Chem. B.* **102** (1998) 4689-4692
[86] H. Gaucher, Y. Grillet, F. Béguin, S. Bonnamy, R. –J.M. Pellenq, Fundamentals of Adsorption 6, Elsevier, 243-248
[87] K.V. Romanenko, A. Fonseca, S. Dumonteil, J.B. Nagy, J.-B. d'Espinose de Lacaillerie, O.B. Lapina, J. Fraissard, *Solid State NMR* **28** (2005) 135-141
[88] L.G. Zhou, S.Q. Shi, *Carbon* **41** (2003) 613-625
[89] Z. Mao, S.B. Sinnott, *J. Phys. Chem. B.* **105** (2001) 6916-6924
[90] Z. Mao, S.B. Sinnott, *J. Phys. Chem. B.* **104** (2000) 4618-4624
[91] G. Arora, N.J. Wagner, S.I. Sandler, *Langmuir* **20** (2004) 6268-6277
[92] D. Cao, J. Wu, *Langmuir* **20** (2004) 3759-3765

[93] M. Bienfait, B. Asmussen, M. Johnson, P. Zeppenfeld, *Surf. Sci.* **460** (2000) 243-248
[94] Gy. Onyestyák, J. Valyon, K. Hernádi, I. Kiricsi, L.V.C. Rees, *Carbon* **41** (2003) 1241-1248
[95] J. Karger, D.M. Ruthven, *Zeolites,* **9,** (1989) 267-281
[96] L.V.C. Rees, *Zeolites and Related Microporous Materials, Stud. in Surf. Sci. and Catal.* **84B,** (1994) 1133-1150
[97] J. Karger, D.M. Ruthven, *Diffusion in Zeolites,* John Wiley, New York, (1992)
[98] L.V.C. Rees, D. Shen, *Gas Sep. &Purif.* **7** (1993) 83-89
[99] Y. Yasuda, Heterog. Chem. Rev. 1994; **1**(2): 103-124
[100] R.G. Jordi, D.D. Do, Chem. Eng. Sci. 1993; **48**(6): 1103-1130
[101] S.C. Reyes, J.H. Sinfelt, G.J. DeMartin, R.H. Ernst. E. Iglesia, *J. Phys. Chem. B.* **101** (1997) 614-622
[102] Y. Yasuda, *J. Phys. Chem.* **86** (1982) 1913-1917
[103] I. Willems, Z. Kónya, J-F. Coromer, G. Van Tendeloo, N. Nagaraju, A. Fonseca. J. B. Nagy, *Chem. Phys. Lett.* **317** (2000) 71-76
[104] A. Peigney, C. Laurent, F. Dobigeon, A. Rousset, *J. Mater. Res.* **12** (1997) 613-615
[105] E. Flahaut, A. Govindaraj, A. Peigney, Ch. Laurent, A. Rousset. C.N.R. Rao, *Chem. Phys. Lett.* **300** (1999) 236-242
[106] S.J. Gregg, K.S.W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity,* (1967) Academic Press – London and New York
[107] J.C. Groen, L.A.A. Peffer, J. P-Ramírez, *Microporous and Mesoporous Materials* **60** (2003) 1-17
[108] J. Hilding, E.A. Grulke, S.B. Sinnott, D. Qian, R. Andrews, M. Jagtoyen, *Langmuir* **17** (2001) 7540-7544

Köszönetnyilvánítás

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

Elsősorban köszönettel tartozom témavezetőimnek, Dr. Kiricsi Imre tanszékvezető egyetemi tanárnak és Dr. Onyestyák György kandidátusnak, akiktől felbecsülhetetlen értékű elméleti és gyakorlati segítséget kaptam az évek során. Köszönöm, hogy szakmai irányításukkal és tanácsaikkal mindvégig segítették munkámat.

Szeretnék köszönetet mondani Dr. Valyon József osztályvezető professzornak, aki lehetővé tette számomra, hogy a kutatásaimat a Mikro- és Mezopórusos Anyagok Osztályán végezhessem, valamint értékes szakmai tanácsaival igyekezett a dolgozatom színvonalát emelni.

Köszönet illeti Hancz Andrást a TPD mérésekben és kiértékelésükben nyújtott segítségéért.

Köszönettel tartozom Wellischné Farkas Ágnesnek, aki számtalan alkalommal nyújtott nélkülözhetetlen technikai segítséget.

Hálával tartozom az Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék, illetve a Mikro- és Mezopórusos Anyagok Osztálya valamennyi munkatársának az irántam tanúsított figyelmességéért.

Végül, de nem utolsó sorban szeretnék köszönetet mondani szüleimnek és barátnőmnek, a mindenkori támogatásukért, a belém vetett bizalmukért, valamint irántam tanúsított hallatlan türelmükért, amely hatalmas ösztönző erőt jelentett számomra..