

Zárójelentés az OTKA T 046491 támogatás felhasználásáról

A projekt négy éve alatt – összhangban az eredeti munkatervvel – a szén nanocsövek CVD szintézisének tanulmányozása során kerestük annak a lehetőségét, hogyan növelhető a CNT hozama, illetve hogyan javíthatók a termék mechanikai tulajdonságai. Ezekhez a munkákhoz elengedhetetlenül kapcsolódnak olyan vizsgálatok, melyek a mintáink fizikai-kémiai jellemzését jelentik. A továbbiakban a szén nanocsövek alkalmazhatóságához kapcsolódó vizsgálatokat végeztünk, ami sok esetben első lépésként azok felületi tulajdonságainak módosítását jelenti. Az így módosított anyagok további alkalmazási lehetőségeit is tanulmányoztuk. A vizsgálatokat jelentős részben a pályázatban szereplő kutatók, illetve az ő témavezetésükkel dolgozó hallgatók végezték. (Ezekből számos projektmunka, TDK-dolgozat, diplomamunka készült, és részét képezi nem egy előkészületben lévő PhD disszertációnak is.)

Változatlanul izgalmas lehetőséget rejt magában a szén nanocsövek katalitikus (CVD) szintézisének optimalizálása, illetve a termék jellemzése. Átfogó kutatásokat végeztünk a katalizátor hordozó szerepére vonatkozóan: alkáli földfém karbonátok felületére kétfémes (vas-kobalt) katalizátort diszpergáltunk, és tanulmányoztuk hatásukat acetilén bontásában különböző reakciókörülmények között. Legalkalmasabb hordozónak a szintézis hőmérséklete közelében elbomló CaCO_3 bizonyult, ami a reakció végére el is veszíti CO_2 -tartalmát. [A. Magrez, J.W. Seo, Cs. Miko, K. Hernadi, L. Forro: *J. Phys. Chem. B* 109(20), 10087-10091, 2005] A megbízhatóbb összehasonlíthatóság érdekében kombinatorikus módszerrel párhuzamosan (garantáltan azonos paraméterek mellett) teszteltünk katalizátor mintákat. A módszer segítségével egyértelműen meg lehetett állapítani, milyen katalizátor prekursor biztosítja a legjobb szelektivitást, illetve hozamot. [Fási, A., Zsák P., Pálinkó I., Hernadi, K.: *React. Kinet. Catal. Lett.* 87 (2): 349-357, 2006] Irodalmi adatok alapján – a statisztikus kísérlettervezés módszerével (design of experiments – DoE) – hét paraméterre (a katalizátor összetétele, mennyisége, a reakció hőmérséklete, ideje, az előfűtés ideje, az acetilén és a vivógáz térfogati áramlási sebessége) optimalizáltuk az egyfalú szén nanocsövek FeMo/MgO katalizátoron történő CCVD növesztését. [Á. Kukovecz, D. Méhn, E. Nemes-Nagy, R. Szabó, I. Kiricsi: *Carbon* 43, 2842-2849, 2005] A szén nanocsövek CVD szintézisének témájában egy diplomadolgozat is született, mely a kálium dópoló hatását tanulmányozta a képződő termék szelektivitására, illetve hozamára. Megállapítottuk, hogy alkalmas katalizátor hordozó, illetve fémösszetétel mellett, kis mennyiségű kálium-só adagolása akár 30 %-kal is növelheti a katalizátor aktivitását a szén nanocsövek grafitosságának megőrzése mellett. Vizsgáltuk azt is, hogyan hat a káliumsó anionja a szén nanocsövek növekedésére. [Zoltán Balogh, Gyula Halasi, Barbara Korbély, K. Hernadi: submitted to *Appl. Catal. A*]

A szén nanocsövek ideális erősítők lehetnek kompozit anyagokban. Ilyen jellegű alkalmazásokhoz nagyon lényeges ismerni az alkalmazott CNT-k mechanikai tulajdonságait, Young modulusát. Vizsgálatainkban meghatároztuk a különféle katalizátorokon CVD-módszerrel előállított szén nanocsövek paramétereit. Jóllehet, a felhasznált katalizátor

függvényében változik a Young modulus, az értéke azonban minden esetben 100 alatt marad, ami jóval kevesebb, mint az elméleti számítások alapján várható érték. Ezek alapján látható, hogy a hibahelyek számának csökkentése érdekében a szintézismódszerek további optimalizálásra szorulnak. [Lukic B, Seo JW, Coureau E, Gradeak S, Lee K, Berkecz R, Hernadi K, Delpoux S, Cacciaguerra T, Béguin F, Fonseca A, B.Nagy J, Csányi G, Kis A, Kulik A, Forró L: Applied Physics A: Materials Science & Processing 80: 695-700, 2005]

CVD módszerrel előállított kétfalú szén nanocsöveket (DWCNTs) jellemeztünk nagyfelbontású Raman technikával, ami igazolta a belső csövek különleges tulajdonságait. [F. Simon, Á. Kukovecz, Z. Kónya, R. Pfeiffer, H. Kuzmany: Chemical Physics Letters 413, 506-511, 2005]

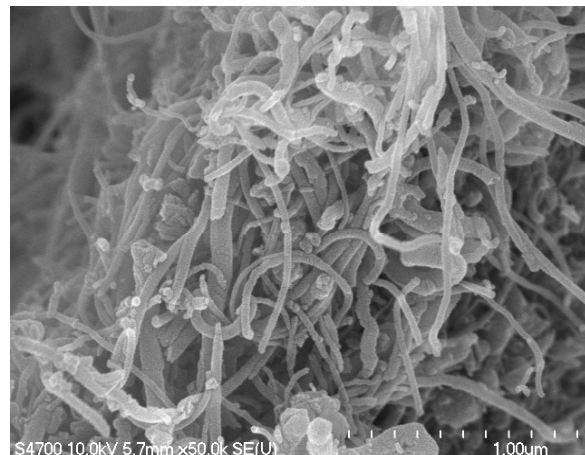
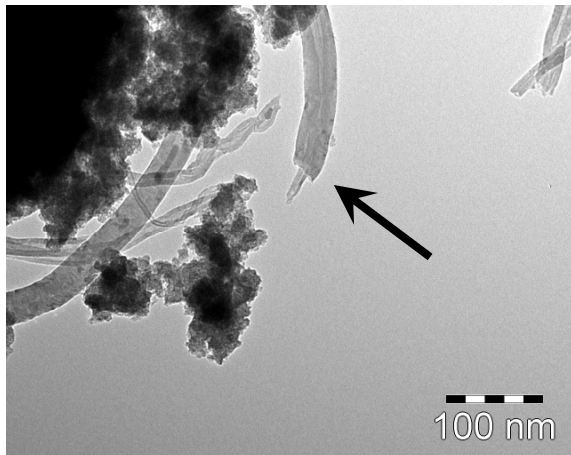
Többfalú szén nanocső „buckypaper” morfológiáját és gázáteresztő képességét tanulmányoztuk. Az önördő MWNT filmeket a szokásos technikával (szuszpendálás + szűrés) készítettük, melyek tulajdonságait SEM-mel, illetve adszorpciós berendezéssel tanulmányoztuk. A gázáteresztő képesség meghatározásához eltérő kinetikai átmérőjű gázokat: oxigént, nitrogént, hidrogént, héliumot, szén-dioxidot, illetve metánt használtunk. Megállapítható, hogy a „buckypaper” tulajdonságait erősen befolyásolják a film készítési körülményei. [Rita Smajda, Á. Kukovecz, Zoltán Kónya, Imre Kiricsi: Carbon 45: 1176, 2007] Ezen minták szenzorként való alkalmazhatóságát tanulmányozták további méréseink. [Ákos Kukovecz, Rita Smajda, Mariann Oze, Henrik Haspel, Zoltán Kónya, Imre Kiricsi: Carbon (2008) közlésre benyújtva]

Vizsgálataink jelentős része a szén nanocsövek felületén szerves réteg kialakításán keresztül történő módosításával kapcsolatos. A szén nanocső kompozitok előállítására új módszereket dolgoztunk ki. Több különböző titán-forrással ($\text{Ti}[\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3]_4$, $\text{Ti}[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_4$, $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$, TiCl_4 , TiBr_4) készítettünk szén nanocső kompozitokat, mely módszereknél mindig szem előtt tartottuk a kontrollálhatóságot a folyamatok során.

Ennek keretében az oldószermentesség megtartása mellett próbáltuk megvalósítani a szabályozott mennyiségben hozzáadott prekursor egyenletes szétesztését, azaz kontrollált rétegvastagság kialakítását a szén nanocsövek felületén golyósmalom segítségével. Ezt megelőzően szisztematikus vizsgálatot végeztünk a golyós malomban végrehajtott aprítás hatására a CVD módszerrel előállított szén nanocsövek morfológiájában bekövetkező változásokkal kapcsolatban. A 0-200 órás őrlesek hatását transzmissziós elektronmikroszkóppal és nitrogénadszorpciós mérésekkel követtük. Az adatok feldolgozása bizonyította, hogy az aprítás során nemcsak a szén nanocsövek hossza csökken, hanem a mechanikai ráhatások következtében egy meglehetősen bonyolult folyamatban a kiindulási minták morfológiája is változhat. [Kukovecz Á, Kanyó T, Kónya Z, Kiricsi I: Carbon 43: 994-1000, 2005] Amint a megelőző vizsgálatok kimutatták, hogy – köszönhetően a szén

nanocsövek nagyfokú mechanikai stabilitásának – golyósmalomban csak több órás őrlést követően kezd sérülni a CCVD nanocsövek szerkezete. Ennek ismeretében joggal feltételezhetjük, hogy rövid ideig tartó őrlés elősegítheti a változtatható mennyiségű szerves prekursor szétterítését a felületen anélkül, hogy a szén nanocsövek maradandó károsodást szenvednének. Sikerrel alkalmaztuk a technikát TiO_2 , SiO_2 és Al-oxid rétegek kialakítására. [Judith Major, Jon Won Seo, Barbara Korbély, Ákos Kukovecz, László Forró, Klara Hernadi: submitted to Acta Materialia]

Másik módszerünkben különböző oldószerekben (DMF, aceton, cc. ecetsav, etanol, toluol, dimetil-éter) állítottunk elő Ti-propoxiddal készített szén nanocső-kompozitokat. Célunk a megfelelő, a prekursor adszorpcióját nem gátló oldószer kiválasztása volt ahhoz, hogy a titán vegyület megfelelő módon tapadjon a szén nanocső felületéhez és így a nanocsövek falát borító szervesetlen réteg vastagságát szabályozni tudjuk. [Barbara Korbély, Jin Won Seo, Zoltán Németh, László Forró, Klara Hernadi: Chem. Phys. Lett. submitted, Barbara Korbély and Klára Hernadi: SUMMER SCHOOL on NANOTUBES, Cargèse, Corsica, France, 2006] Hasonló vizsgálatsorozatot végeztünk sokkal nagyobb reaktivitású prekursorokkal (TiCl_4 -dal és TiBr_4 -dal) is, mind oldószermentes, mind oldószeres körülmények között. Ezen vizsgálatok mutattak rá arra is, hogy a végtermék homogenitását jelentősen befolyásolja a szintézist követő hidrolízis sebessége. Lassú hidrolízist követően a makroszkópikus minta nem tartalmazott szeparált szervesetlen részecskéket, hanem – a SEM felvételek tanúbizonysága alapján – homogén módon csak borított csövek voltak láthatók. [Zoltán Németh, Christel Dieker, Ákos Kukovecz, László Forró, Klara Hernadi: Preparation of homogeneous titania coating on the surface of MWNT, submitted to Carbon]



Sikeres kísérletek kezdődtek az egyfalú szén nanocsövek felületének biológiai mintával történő módosítására. A felületre adszorbeáltatott reakciócentrum fehérjék megőrizték aktivitásukat, sőt még a hordozó stabilizáló hatását is sikerült kimutatni. Tanulmányoztuk a fotoszintetikus reakciócentrum fehérje stabilitását egyfalú szén nanocsöveken. Vizsgálataink során az egyfalú szén nanocső és a bíorbaktériumból (*Rhodobacter sphaeroides* R-26) tisztított fotoszintetikus reakciócentrumfehérje közötti kapcsolatot, valamint annak stabilitását

tanulmányoztuk. Vizsgálataink során célunk volt annak meghatározása, hogy az általunk előállított komplex milyen fotokémiai tulajdonságokkal bír, az aktivitása az időben hogyan változik, milyen környezeti tényezők hogyan befolyásolják a fotokémiai aktivitást. Megállapítottuk, hogy a fotoszintetikus reakciócentrumok az egyfalú szén nanocsövekhez specifikusan hozzákapcsolódhatnak és ez a kapcsolat a fehérjén belüli elektrontranszportot jellemzően módosítja (a fénygerjesztés által kiváltott pozitív és negatív töltések felhalmozódását eredményezi). Azt is sikerült kimérni, hogy az RC/SWNT kapcsolat a fényvel való gerjesztés után létrejövő töltésszeparált állapot stabilitását hosszú távon (több hetes időtartamban) megtartja. [Dorogi Marta, Balint Zoltan, Miko Csilla, Hernadi Klara, Forro Laszlo, Varo Gyorgy, Nagy Laszlo: A Magyar Biofizikai Társaság XXII. Kongresszusa, Debrecen, Jun. 26-29, 2005; Dorogi, M., Bálint, Z., Mikó, Cs., Vilenó, B., Milas, M., Hernádi, K., Forró, L., Váró, Gy., Nagy, L.: J. Phys. Chem. B 110: 21473, 2006; Gyorgy Varo, Zoltan Balint, Marta Dorogi, Klara Hernadi and Laszlo Nagy: Regional Biophysics Meeting, Zrece, s4-p3, 2006; Klara Hernadi: (*invited talk*), From Solid State To BioPhysics III, Cavtat, Dubrovnik, Croatia, June 24 - July 1, 2006; Klára Hernádi, Márta Dorogi, Zoltán Bálint, Csilla Mikó, Bertrand Vilenó, Mirko Milas, László Forró, György Váró and László Nagy: NANOBIOPHYSICS, Szeged, Hungary, BRC-HAS, September 3-7, 2006 (poster), 2006; H. Fuvesi, K. Szébenyi, **K. Hernadi**, L. Forro, Gy. Varo, L. Mucsi and L. Nagy: IV. International Conference on Molecular Recognition, 15-18 August 2007, Pécs, Hungary (poster)] 2007-ben az eredményekből diplomadolgozat, illetve diákköri munka is készült.

A szervesetlen réteggel borított szén nanocsöveket hordozóként alkalmaztuk, és a rajtuk diszpergált átmeneti fémek katalitikus tulajdonságát vizsgáltuk a fenol hidroxilezési reakciójában. A kísérletek eredményét HPLC-s vizsgálattal követtük. A kiindulási mintákat TEM-mel, termikus és adszorpciós módszerrel, valamint röntgendiffrakcióval is jellemeztük. Megállapítottuk, hogy sok esetben a szén nanocsövek jelenlétének aktivitás vagy szelektivitás növelő hatása van. [Közlésre előkészítve.]

A szén nanocsövek szervesetlen borításával készített kompozit anyagok szintézise során keletkezett „melléktermékek”-ről szól a [Fási, A., Pálinkó I., Hernadi, K., Kiricsi, I.: React. Kinet. Catal. Lett. 87 (2): 263-268, 2006] közlemény: Mg-oxid felületén különféle módszerekkel készített nanoméretű arany részecskék morfológiáját tanulmányozva megállapítottuk, hogy a hexagonális részecskék mellett – impregnációs technika alkalmazása esetén – preferáltan képződnek „nanorudak” és „nanovillák”. Ez utóbbi két különleges képződmény kialakulásáért valószínűsíthetően a hordozó MgO struktúrája felelős. Néhány nanométeres belső átmérővel rendelkező szén, szilícium-dioxid és titán-dioxid nanocsövek előállítását, jellemzését és összehasonlítását is elvégeztük. Ezek az alapanyagok három különböző típusú szervesetlen nanocsövet szolgáltatnak: körkörös, szöges és spirális keresztmetszettel. Néhányuk kiváló jelölt kifejtés előtt álló katalizátorok potenciális hordozójaként. [Kiricsi, Á. Fudala, D. Méhn, Á. Kukovecz, Z. Kónya, M. Hodos, E. Horváth, M. Urbán, T. Kanyó, É. Molnár, R. Smajda: Current Applied Physics 6, 212-215, 2006] Ez

utóbbi lehetőség egy megvalósítását mutatja be a különféle szén hordozókon (aktív szén, grafit, MWNT) előállított arany katalizátorok vizsgálata. A mintákat propilén-oxid gyűrűképződési reakciójában teszteltük a 363 K – 473 K hőmérséklettartományban, mikrokatalitikus impulzus reaktorban. Minden hőmérsékleten az Au/MWNT katalizátor volt a legaktívabb, oxigénvesztési folyamat viszont csak a grafit-hordozós mintákon játszódott le. A magas aktivitásért a CVD szintézissel előállított többfalú szén nanocsövekben található hibahelyek magas (és egyben optimálisnak tűnő) aránya lehet felelős. [Fási, A., Hernadi, K., Pálinkó I., Galbács, G., Kiricsi, I.: *React. Kinet. Catal. Lett.* 87 (2): 343-348, 2006]

Különböző felületű (kezelt és kezeletlen) szén nanocsöveket (CNT) alkalmaztunk magnézium erősítésére. A CNT erősítésű magnézium mintákat a porított anyagok homogenizálásával, majd magas hőmérséklet és nagy nyomás alkalmazásával állítottuk elő. A vizsgálatok tanúsága szerint az így készített mintában a szén nanocsövek homogén módon diszpergálódtak. A CNT előzetes kezelése Mg-vegyületekkel elősegítheti a fém magnézium mátrixba történő beágyazódást. [Carreno-Morelli E, Yang J, Coureau E, Hernadi K, Seo JW, Bonjour C, Forró L, Schaller R: *Physica Status Solidi A* 201: R53-R55, 2004]

A szén nanocsövek forgó csökemencében megvalósított folyamatos katalitikus szintézisét, valamint a szén nanocsövek felületén szerves borítás kialakításának feltételeit – meghívott előadóként – egy konferencián mutattam be [Hernadi K: *Particles 2004*, Orlando, Florida, session B5 (meghívott előadás), 2004 és Hernadi K, Coureau E, Seo JW, Thien-Nga L, Miko Cs, Gaal R, and Forró L: *Particles 2004*, Orlando, Florida, session A2, 2004]. Közvetve kapcsolódik a témához egy, a *Carbon* folyóiratban közölt publikáció. [Hernadi K and Forró L: *Carbon* 42/10: 2129-2130, 2004]