

SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM
TERMÉSZETTUDOMÁNYI ÉS INFORMATIKAI KAR

Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék
Anyagmérnök alapszak III. évfolyam



Tudományos Diákköri Dolgozat

**A kén hatásának vizsgálata a CCVD szintézissel előállított
szén nanostruktúrák szerkezetére**

Kecenovic Egon

Témavezetők:

Dr. Hernádi Klára, Egyetemi tanár

Fejes Dóra, Doktorjelölt

Szeged, 2012

Tartalomjegyzék

1. BEVEZETÉS	2
2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS	4
2.1. Szén nanoszálak szintézise CCVD módszerrel	4
2.2. Szén nanocsövek szintézise CCVD módszerrel	4
2.3. Kén hatásának tanulmányozása	6
2.4. Katalizátorok mechanokémiai úton történő előállítása	7
3. CÉLKITŰZÉS	8
4. KÍSÉRLETI RÉSZ	9
4.1. Felhasznált anyagok	9
4.2. Katalizátorok előállítása	10
4.3. CCVD szintézis kivitelezése	12
4.4. Szénlerakódás vizsgálata	14
5. EREDMÉNYEK	16
5.1. Szulfid katalizátoros minták	16
5.1.1. Egyfémű szulfid katalizátoros minták	16
5.1.1.1. NiS_x alapú katalizátor	16
5.1.1.2. CoS_x alapú katalizátor	17
5.1.2. A kereskedelmi és a saját készítésű szulfid alapú katalizátorok összevetése	17
5.1.3. Kétfémű szulfid katalizátorok	19
5.1.3.1. $\text{NiS}_x - \text{CoS}_x$ alapú katalizátor	19
5.1.3.2. $\text{CoS} - \text{FeS}$ alapú katalizátor	19
5.1.4. $\text{Ni} - \text{FeS}$ alapú katalizátor	20
5.2. Tiofén bevezetésével készült minták	24
5.2.1. 5% $\text{Ni} / \text{Al}_2\text{O}_3$ katalizátor esetén	24
5.2.2. 5% $\text{Ni} / \text{ZSM5}$ katalizátor esetén	25
5.2.3. Nikkel(II)-oxid nanorészecske esetén	27
5.3. Szimulációs szoftver	31
5.4. A „töltött cső” és a kötegszerű szál további vizsgálata	35
5.4.1. XRD és HRTEM vizsgálatok	35
5.4.2. SEM vizsgálat	37
5.4.3. Raman mikroszkópos vizsgálat és fajlagos felület meghatározás	38
5.4.4. Energia diszperzív elem analízis (EDX) vizsgálat	40
6. ÖSSZEFOGLALÁS	43
7. IRODALOMJEGYZÉK	45

1. Bevezetés

Az elmúlt húsz évben a nanotechnológia rohamos fejlődésének következtében mára gyakorlatilag mindennapi életünkben is megtalálható. Ugyancsak az elmúlt évtizedekben fontos eredmények születtek a szénkémia területén is a szén nanoszál és nanocső kutatásokban. Ezek mechanikai és elektromos tulajdonságai páratlanok, ebből kifolyólag felhasználásuk is igen széleskörű. A legelterjedtebb előállítási módszere a szénhidrogének gőzfázisú katalitikus bontása (CCVD – Catalytic Chemical Vapor Deposition). Ez az eljárás azért is érdekes, mert a katalizátor és a reakció paramétereinek változtatásával a nanocső és nanoszál formákon kívül egészen más struktúrák is létrejöhetnek irányított módon.

A szénszálak (5-10 μm átmérő) alkalmazása elsősorban a kompozitgyártásban jelentős, fontos kompoziterősítő anyagokká váltak, mivel kicsi sűrűséggel (1.82 g/cm^3) és nagy szakítószilárdsággal ($\sim 6 \text{ GPa}$) rendelkeznek. Továbbá jó elektromos és hővezető képességük széleskörű felhasználási lehetőségeket biztosít [1].

1969-ben jelentette be a brit Carr Reinforcements cég, hogy a világon először állított elő szénszálból szövetet. A felhasználás szempontjából nagyon fontos még a szénszálak rezgéscsillapító hatása, korrózióval, kifáradással, az ibolyántúli (UV-) sugárzással szembeni jó ellenálló képessége, jó nyírószilárdsága és elektromos vezetőképessége, csekély hőtágulási együtthatója és vízfelvétele. A szénszál merevségét azzal szokták ellensúlyozni, hogy más szálakkal (például a sok szempontból hasonló tulajdonságokat mutató aramidszálakkal) együtt dolgozzák fel.

A szén nanostruktúrák körében találhatók a szén nanocsövek, melyek a fullerének családjának is tagjai. A csövek falának vastagsága egyetlen szénatom átmérőjének felel meg. Az emberi hajszálnál négy nagyságrenddel vékonyabbak. A többfalú szén nanocsövek átmérője 1–100 nm között változik. A szén nanocső falát szénatomok alkotják, melyek kovalens kötésekkel kapcsolódnak egymáshoz. A szénatomok hasonlóan kapcsolódnak egymáshoz, mint a grafitban, tehát hatszögeket alkotnak. Az atomok sp^2 hibridállapotban vannak, és három kovalens kötést hoznak létre. A negyedik, kovalens kötésben részt nem vevő elektron elektromos vezető tulajdonságot kölcsönözhet a nanocsőnek. A C-C kötések erősebbek, mint a gyémántban, és ennek

köszönhetően az atomok közti távolságok is kisebbek, mint a gyémántrácsban. Ez óriási szilárdságot kölcsönöz a szén nanocsöveknek.

Nem szabad összetéveszteni a szén nanocsöveket, a szénszálakat, és az egyéb szálas szén nanostruktúrákat, amelyektől úgy méretben, mint szerkezetben és tulajdonságokban élesen eltérnek egymástól.

Diákköri munkám során vizsgáltam a kén hatását a szálas szén nanostruktúrák katalitikus szintézisében, valamint a kapott szén nanostruktúrák morfológiáját és tulajdonságait jellemeztem.

2. Irodalmi áttekintés

2.1. Szén nanoszálak szintézise CCVD módszerrel

A szénszálak CCVD módszerrel való szintézise az 1970-es évekig nyúlik vissza, amikor R.T.K. Baker és munkatársai tanulmányozták a szénhidrogének fémek felületén végbemenő dehidrogénezését, amely számos reakciót és terméket eredményezett, köztük a szénlerakódásban a szénszálak megjelenését [2,3]. A szénszálak technológiai fontossága miatt nagyon sok közlemény jelent meg a különböző módszerekkel, nagyszámú katalizátor, illetve szénforrás alkalmazásával megvalósított szintézisekről, a képződés mechanizmusáról és kinetikájáról, valamint a termék morfológiájáról [4-9]. Ezen kísérletek során megfigyelték, hogy átmenetifémek (Fe, Co, Ni, Cu) katalitikus aktivitása nagyobb a szénszál képződésre, mint az egyéb fémek esetén [10-12]. A használt szénforrás függvényében a reakció hőmérséklet 600 °C és 1500 °C között változhat (szénforrás lehet: acetilén, metán, szén-monoxid, benzol). Endo és Komaki 1983-ban széleskörűen tanulmányozta a szénszálak szerkezetek és a katalizátor részecske közötti összefüggéseket, melyek nagyban befolyásolják a kapott terméket [13].

A szén szálak növekedésére két lehetséges mechanizmus van, a szénnek a katalizátor részecskébe történő beoldódása révén [14] és a felületi diffúzió útján [4].

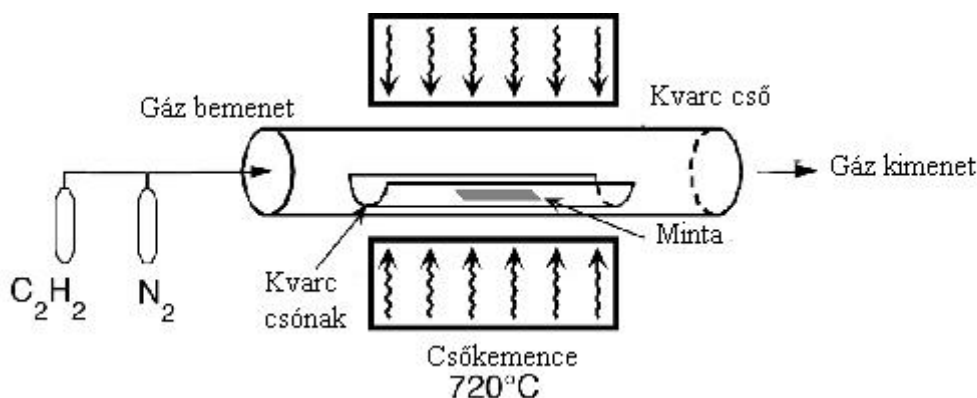
Összességében a szálak növesztésére minden esetben fémes katalizátort alkalmaztak, a termék szerkezete többnyire tölcsérszerű illetve halszálkás, átmérőjük leggyakrabban 0.1-1 µm.

2.2. Szén nanocsövek szintézise CCVD módszerrel

A szén nanocsövek 1991-es felfedezése után nem sokkal kiderült, hogy a CCVD módszer alkalmas azok előállítására. Az első, ezzel a módszerrel előállított nanocsövek Yacaman [15] és Ivanov [16] nevéhez fűződnek. Előbbi 700 °C-on bontott acetilén gázt grafit-hordozós vaskatalizátor jelenlétében. Ivanov és munkatársai tanulmányozták az 500-800 °C-os hőmérséklettartományban a szilikagél-hordozós Fe, Co, Ni, Cu

katalizátorok viselkedését néhány órás reakcióidő mellett, szénforrásként acetilént használva, amit inert vivőgázzal hígítottak.

A kísérleti berendezés (1. ábra) egy magas hőmérsékletű csőkemencébe helyezett kvarcreaktor, a katalizátort pedig egy szintézis hőmérsékletének ellenálló kvarc vagy kerámia csónakba helyezik el a reaktor közepén.

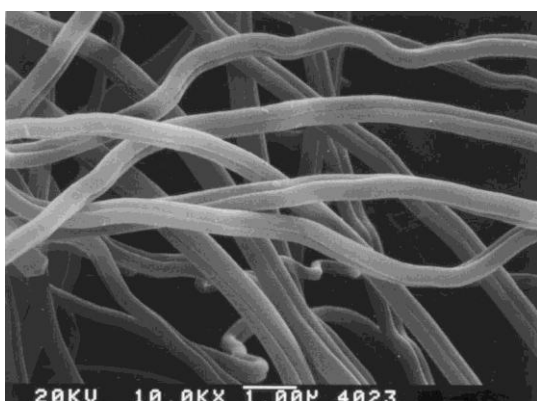


1. ábra: CCVD módszerhez használt berendezés sematikus rajza

Számos közlemény jelent meg az elmúlt években különböző szénforrások, katalizátorok, hordozók jelenlétében történő szintézisekről. A legtöbbször Co, Fe, Ni átmenetifémeket és ezek keverékeit tartalmazó CaCO_3 [17], SiO_2 , Al_2O_3 [18], MgO vagy zeolit [19] hordozós katalizátort használnak a többfalú szén nanocsövek szintéziséhez [20]. A szénforrás megfelelő kiválasztása, hasonlóan a CCVD módszerrel szintetizált szálak esetében, rendkívül fontos, mivel a különböző szénforrásoknak különböző hőmérséklet kedvező a homogén bomlás tekintetében. Ezek alapján megállapítható, hogy az ideális hőmérséklet 700-900 °C között változik [21,22]. A szénforrások bomlása redukzív atmoszférát hoz létre, így a katalizátorok előzetes redukciója nem szükséges. Acetilén esetén az optimális reakcióidő 30 perc [23].

2.3. Kén hatásának tanulmányozása

A kén hatásának vizsgálata a CCVD szintézissel előállított szálakra az 1990 évek elején kezdődött. Ezen kutatások kiemelkedő alakja volt Motojima, aki kutatócsoportjával szén mikrotekercseket (2.b ábra) szintetizált. [24, 25]. Ezt úgy érte el, hogy kén vagy foszfor tartalmú vegyületet juttatott a reakciótérbe szintézis közben. Későbbi publikációiban viszont kizárólag kéntartalmú vegyületeket, kénhidrogént és tiofént használ, szénforrásként acetilént vagy metánt, katalizátorként nikkel vagy nikkel-vas ötvözet részecskéket, amelyet egy grafit szubsztráton helyez el [26,27]. A reakció hőmérsékleteket vizsgálva megállapította, hogy 750-850 °C között keletkeznek spirálok (2.b ábra), viszont más hőmérséklettartományban spiráloktól eltérő szálak struktúrák jelentkeztek (2.a ábra) [28].



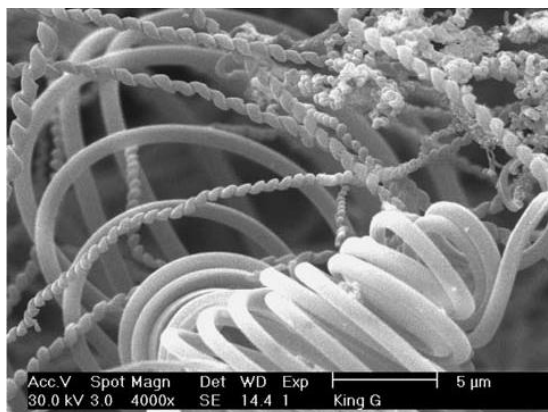
2.a ábra: 700°C-on szintetizált szálak struktúra



2.b ábra: Szén mikrotekerces, 790°C-on szintetizálva

Bizonyította, hogy ezek a spirálok miniatűr rugóként viselkednek, valamint bizonyos frekvenciájú mikrohullámokat nagyon jól abszorbeálnak [26,27]. Grafit szubsztrát helyett alumínium-oxid hordozót használva mikrotekercsek helyett spirális nanoszálakat kapott [29]. Motojima kutatta, miként is van befolyással a kén a mikrotekercsek képződésére. Eredményeik alapján az látszik körvonalazódni, hogy a bevitt kén módosítja a katalizátort (Ni-C-S-O filmet képez a katalizátoron), anizotróppá téve azt, ami a szintézis során a nem egyenletes szénlebontás miatt spirális szálakat eredményez [27-29].

D. Porwal és társai Motojima kutatását továbbgondolva megpróbálták úgy mikrospirálokat szintetizálni, hogy kéntartalmú vegyület bevezetése helyett nikkel(II)-szulfidot tartalmazó katalizátort használtak hordozó nélkül [30]. Sikerrel jártak, a szulfidos katalizátoron nőttek mikrotekercsek, viszont mellettük nagy mennyiségben nanospirálok, és egyéb szálas struktúrák (3. ábra), tehát a szintézis nem volt szelektív. A spirálok keletkezését Motojima – kén által módosított katalizátor – elméletével írták le.



3. ábra: Nikkel(II)-szulfidon szintetizált mikro és nanospirálok

2.4. Katalizátorok mechanokémiai úton történő előállítása

A mechanokémiában mechanikai energia közlésével erünk el részecskeméret csökkentést, felületnövelést. Egy jó példa erre a nagyenergiájú őrlés golyósmalomban.

Hernádi és csoportja nagy energiájú őrléssel állított elő szén nanocsövek szintézisére alkalmas katalizátorokat golyósmalomban. A hordozót és a katalizátor fémét száraz vagy nedves körülmények között őrlték meghatározott fordulatszámon és időn keresztül. Előbbi esetén a kapott katalizátor szemcsemérete maximum 1 μm körüli, míg nedves őrléssel a nanométeres tartományt is el lehet érni [31].

3. Célkitűzés

TDK munkám során célul tűztük ki, hogy megvizsgáljuk a kén hatását a CCVD szintézissel előállított szén nanostruktúrák szerkezetére nézve. A következő kérdésekre kerestük a választ:

- Milyen nanostruktúrák keletkeznek, ha:
 - Szulfid tartalmú katalizátorokat használunk?
 - Ha kéntartalmú szerves vegyületet, esetünkben tiofént juttatunk a rendszerbe szintézis közben?
- Van-e különbség katalitikus hatásukat tekintve a kereskedelemben kapható szulfidokból előállított katalizátorok, és az általunk előállított szulfidos katalizátorok között?

További célom volt:

- Az előállított szén nanostruktúrák tulajdonságait vizsgálni
- Morfológiájuk és azonosításuk megkönnyítése érdekében egy szimulációs szoftvert fejleszteni.

4. Kísérleti rész

4.1. Felhasznált anyagok

Hordozók:	Alumínium-oxid (MERCK) ZSM5 (MERCK)
Fémforrások:	Nikkel(II)-nitrát hexahidrát (VWR) Kobalt(II)-acetylacetonát (ALDRICH) Vas(III)-acetylacetonát (ALDRICH) Nikkel(II)-oxid 50nm nanorészecske (ALDRICH)
Szulfidok (kereskedelmi):	Nikkel-szulfid (ALDRICH) Kobalt-szulfid (ALFA AESAR) Vas-szulfid (ALDRICH)
Szulfid előállításához:	Ammónium-szulfid ((NH ₄) ₂ S) oldat, 2M-es
Szerves kén vegyület:	tiofén (ALDRICH)
Használt gázok:	Acetilén (MESSER) Hidrogén (MESSER) Nitrogén (MESSER)

4.2. Katalizátorok előállítása

A használt katalizátorokat nagy energiájú őrléssel készítettem kivéve a nikkel(II)-oxid nanorészecskés katalizátort, mivel ott a részecskeméret feleslegessé tette az őrlést. Készítettem egy-, illetve kétfémes katalizátorokat. Az előbbiek esetén nikkel és kobalt szulfidokat használtam, utóbbiakhoz nikkel, vas, kobalt szulfid keverékeket 1:1 arányban, mindkét esetben alumínium-oxid hordozón. Minden szulfidos mintának elkészítettem a szulfid nélküli variációját is, ezekben az esetekben a szulfidsókat nikkel(II)-nitrát hexahidrát, kobalt(II)-acetylacetonát, vagy vas(III)-acetylacetonát helyettesítette. Az átmenetifém tömegszázaléka az adott katalizátorokban 5 és 10% között változott. A szulfid katalizátoros minták között egy kivétel van, amely 15%-ban tartalmaz átmenetifémet, azonban a két fém közül csak az egyiknek van jelen a szulfid sója. Ez a nikkel(II)-nitrát, vas-szulfid kétfémes katalizátor alumínium oxid hordozón. Ez a keverék többféle arányban, különböző szintézis hőmérsékleteken és gázáramlási sebesség mellett lett kipróbálva. Ennek okát az eredmények fejezetben szeretném kifejteni.

Dolgozatom során a katalizátorok rövidebb leírására, hivatkozására az alábbi jelölést használom:

Egyfémes esetén

10% $\text{NiS}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$

Kétfémes esetén

10% $\text{CoS}_x - \text{NiS}_x$ 1:1 / Al_2O_3 vagy

11% Ni – 4%FeS / Al_2O_3

A „%” mutatja az átmenetifém tömegszázalékát az adott katalizátorban, kétfémes esetén a két átmenetifém aránya vagy aránypárban, vagy a százalékokkal van kifejezve. Ha nincs feltüntetve a fém mellett a kén, akkor a fentebb említett sójából készült az adott katalizátor. A kis x jelöli, ha általunk előállított fémszulfidot használtunk a katalizátor készítésére, az x nélküliek jelölik a kereskedelemben kapható szulfidokat. A perjel után pedig a hordozó szerepel.

A tiofén bevezetésének vizsgálatához készített katalizátorok gyakorlatilag megegyeztek a szulfid nélküli katalizátorokkal. Elkészítésben, jelölésben nincs különbség köztük.

A nagy energiájú őrléshez „Pulverisette 6” típusú bolygó golyósmalmot használtunk (4. ábra). Ennek működése a következő: Az őrlógolyók az őrlendő anyagot egy őrlőedényben széttördelik, homogenizálják, megőrlik. Ezt úgy érik el, hogy az őrlőedényre, és az abban található őrlendő anyagra és őrlógolyókra centrifugális erők hatnak, melyek az őrlőedény saját tengelye körüli forgásából, valamint a támasztó tárcsák forgásából származnak. Ez a két forgásirány egymással ellentétes irányúak, így a centrifugális erők iránya is váltakozik. Ebből adódóan az őrlógolyók az őrlőedény falán futnak, majd az ellenkező oldali fallal ütköznek, visszapattannak. Az ütőhatást erősíti, hogy az őrlógolyók egymással is ütköznek. Az őrlógolyókra és az edény falára tapadt katalizátorminta ezeknek a súrlódó, ütköző erők hatására morzsolódik, őrlődik a nekünk megfelelő méretűre. A malom meghajtását egy 880 wattos monofázisú motor végzi.



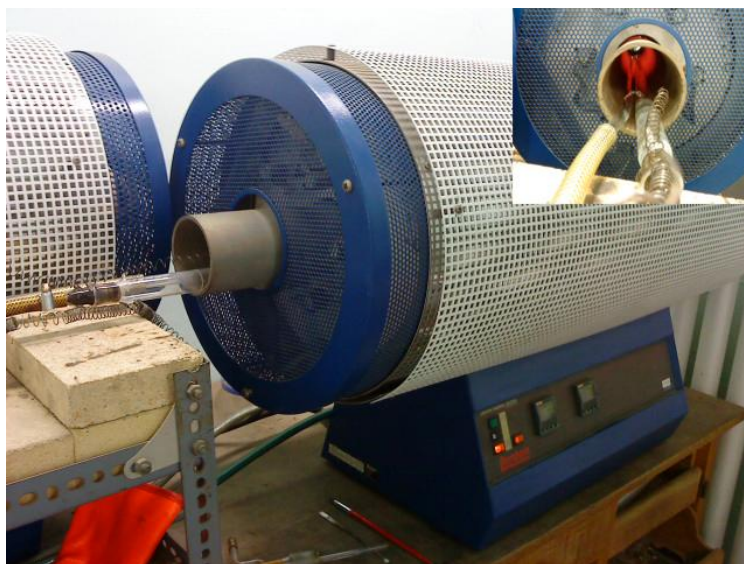
4. ábra: Pulverisette 6 típusú bolygó golyósmalom

A katalizátorok készítésének folyamata a következő volt: kimértem a megfelelő komponenseket úgy, hogy végül a katalizátor fémtartalma a kívánt tömegszázalék legyen. Ezután a keveréket a golyósmalomba helyezve 8 darab 10 mm-es golyóval őrltem 450/perc fordulatszámon, 45 percig.

4.3. CCVD szintézis kivitelezése

A szulfid mintás katalizátorokon végrehajtott szintézis hasonló körülmények között történt, mint a szén nanocsövek esetén szokásos: acetilén (C_2H_2) bontásával a 670-770 °C hőmérséklettartományban állítottunk elő szén nanostruktúrákat, vivőgázként nagytisztaságú nitrogént használva 400 ml/perc áramlási sebességgel.

Az 5. ábrán látható, szabályozható hőmérsékletű csőkemencébe lett elhelyezve a vízszintes kvarcreaktor. Ebbe helyeztük bele egy kvarccsónakot, melyben előzőleg belemértünk egy ismert tömegű (kb. 100 mg) katalizátormintát. A reaktoron vivőgázzal hígított acetilént áramoltattunk át, a gázok sebességét áramlásmérővel szabályoztuk. Néhány minta esetén hidrogént is áramoltattunk az acetilén mellett a reaktorba.

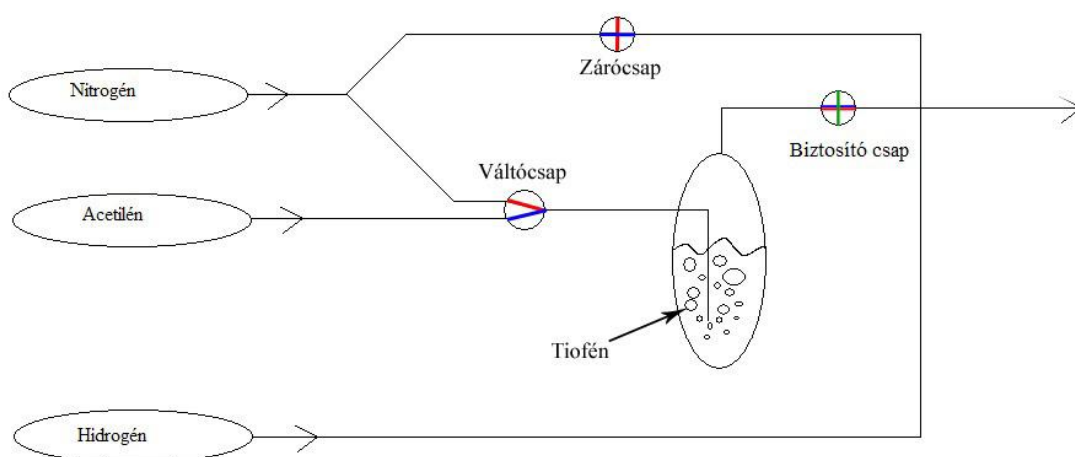


5. ábra: Szabályozható hőmérsékletű csőkemence a reaktorral

Mivel a reaktorból az oxigént teljesen el kell távolítani a szintézis előtt, ezért 5 percig 500 ml/perc nitrogénnel kiöblítettem a rendszert, majd az öblítést folytatva behelyeztem a kvarcreaktort a csőkemencébe, ahol újabb 5 percet vártam, és ezután indítottam el az acetilén gázáramot (néhány mintánál az acetilénnel együtt a hidrogént is). Az acetilén áramlási sebessége mintától függően 20-30 ml/perc volt, egyes katalizátorminták esetében pedig hidrogént is áramoltattam 30 ml/perc sebességgel. 30 perc után kikapcsoltam az acetilént (és vele a hidrogént, ha volt) és további 10 percig

áramoltattam át a rendszeren nitrogént öblítés céljából. A kapott terméket mindezek után összegyűjtöttem, és lemértem a pontos tömegét.

A tiofén bebuborékoltatása szintézis közben a rendszerbe az öblítési folyamat miatt bonyolultabb, mint a sima szintézis esetén, mivel a tiofént tartalmazó edényt is át kell öblíteni nitrogénnel, viszont a szintézis közben a nagy sebességű nitrogén áramlás túl sok tiofént vinne magával. Ennek megoldását a 6. ábrán látható sematikus rajzon keresztül mutatom be.



6. ábra: A tiofén tartály öblítése szintézis előtt

A 6. ábrán a tiofén tartályának szintézis előtti öblítésének sematikus vázlata látható. Mielőtt a reaktorba bekötnénk a gázok csöveit, a csapokat a piros jelölésű állásba rakjuk. Ekkor a nitrogén a tiofénes tartályon keresztül áramlik, kimosva belőle a levegőt. 2 perc mosás után a záró és váltócsapot a kék jelölésű állásba helyezzük, majd a biztosító csapot elzárjuk (zöld jelölésű állás), így megakadályozva, hogy a tiofénes tartályba jusson a levegő, miközben bekötjük a gázok csöveit a reaktorba. A szintézis megkezdésekor minden csapot a kék jelű állásba fordítunk. Ebben az állásban az acetilén gázáram megnyitása után az acetilén gáz átbuborékol a tiofénen, körülbelül ppm mennyiségben magával hordva azt a rendszerbe. Az eredmények fejezetben minden mintánál fel van tüntetve, hogy milyen gázok, és milyen gázáramlási sebességek mellett lettek szintetizálva.

4.4. Szénlerakódás vizsgálata

A szénlerakódás kiszámításához a reakció előtt lemértem az üres kvarccsónak tömegét, ezután a bemért katalizátorminta tömegét, majd a szintézis végeztével a már feltételezhetően nanostruktúrákat is tartalmazó csónak tömegét, melyből az első két értéket kivontam. Így megkaptam a szintetizált termék tömegét. Mivel a hordozók a reakció hőmérsékletén már veszítenek a tömegükből, korrigálni kell a bemérés tömegét ($m_{\text{korrig.bemérés}}$).

$$m_{\text{szénlerakódás}}(g) = m_{\text{termék}}(g) - m_{\text{korrig. bemérés}}(g)$$

$$\text{hozam} = \frac{m_{\text{szénlerakódás}}(g)}{m_{\text{korrig.bemérés}}(g)}$$

A szén nanostruktúrák szintézisének a katalízis jellemzésére hagyományosan szolgáló konverzió és szelektivitás nem határozható meg, mivel a bevitt acetilén várhatóan teljesen elreagál, szén nanostruktúrák mellett amorf szenet, más gáz vagy folyadék halmazállapotú terméket eredményezve.

A kapott szénlerakódás minőségi megfigyelésére leghatékonyabban az elektronmikroszkópos vizsgálatok felelnek meg. A normál és nagyfelbontású transzmissziós elektronmikroszkóp (TEM és HRTEM) segítségével megállapíthatjuk a szintetizált szén nanostruktúrák látszólagos morfológiáját, az esetleges melléktermékeket, a minta homogenitását (például a szálas nanostruktúrák átmérőjére nézve). Első körben minden szintetizált mintát transzmissziós elektronmikroszkóppal néztünk meg (a készülékek: Philips CM10 és FEI TECNAI G² 20 X-TWIN). A minták vizsgálatához az előkészítést az úgynevezett ragasztásos technikával végeztem. A módszer a következő: a mikroszkópos rostélyt (gridet) híg ragasztóba mártjuk, majd erre a felületre viszünk fel vékony rétegben egy kevés vizsgálni kívánt mintát. Előnye a szuszpenziós technikához képest, hogy nem szeparálódik a minta, így reprezentatív képet nyújt a katalizátorrészecskék és a termék kapcsolatáról. Ezen felül a szuszpenziós technika ultrahangos kezelése igen agresszív mechanikai behatásnak minősül, ami a keletkezett, ismeretlen tulajdonságokkal

rendelkező szén nanostruktúrát módosíthatja. Hátránya a ragasztásos technikának, hogy a réteg vastagsága miatt a képeken a fókusz nehezebben állítható be, valamint sokszor nagy felületen takarják egymást a részecskék.

Néhány érdekesebb szénlerakódást további vizsgálatoknak is alávetettük a transzmissziós elektronmikroszkópos felvételei függvényében. Ezek a következő módszerek: pásztázó elektronmikroszkópia (SEM, készülék: Hitachi S-4700 Type II FE-SEM), röntgen diffraktometria (XRD, készülék: Rigaku Miniflex-II Diffractometer), energia diszperzív elem analízis (EDX, készülék: pásztázó elektronmikroszkóp kiegészítve egy Röntec XFlash Detector 3001 SDD típusú detektorfejjel), Raman spektroszkópia (készülék: Thermo Scientific DXR mikroszkóp), BET (készülék: BEL JAPAN inc. BELLAT-A típusú) fajlagos felület mérés.

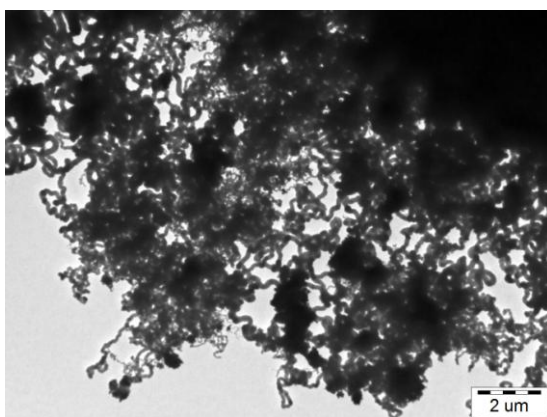
5. Eredmények

5.1. Szulfid katalizátoros minták

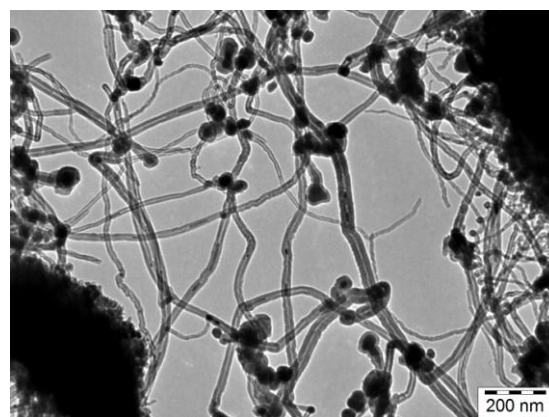
5.1.1. Egyfémű szulfid katalizátoros minták

5.1.1.1. NiS_x alapú katalizátor

Gázok: 400 ml/perc nitrogén, 20 ml/perc acetilén.



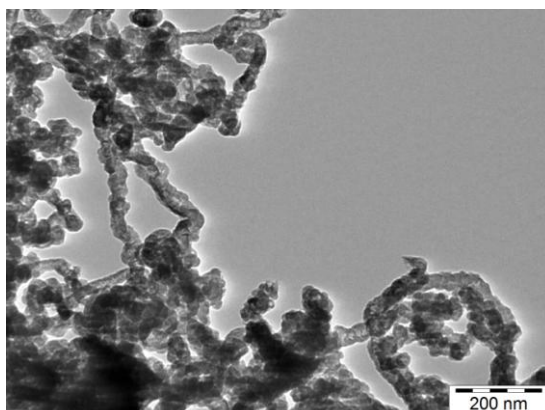
7.a ábra: 10% $\text{NiS}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizátoron 720°C -on lerakódott szén nanostruktúrák TEM felvétele



7.b ábra: 10% $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizátoron 720°C -on szintetizált szén nanocsövek TEM felvétele

A 7.a ábrán bemutatott TEM felvételen látható, hogy a NiS_x katalizátoron szabálytalan alakú szálak nőttek. Ezek morfológiája eltér a szulfid nélküli, 7.b ábrán látható, ugyanilyen paraméterek mellett szintetizált minta csöves szerkezetétől.

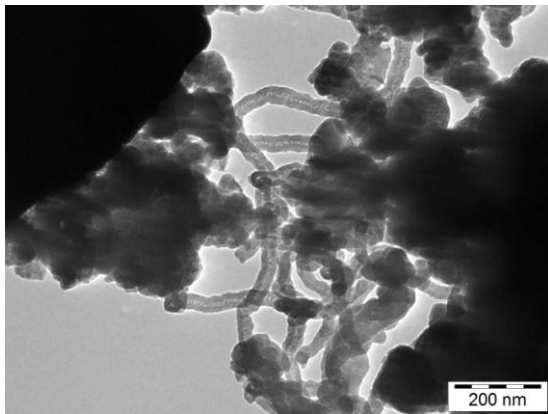
Ha az acetilén mellé 30 ml/perc sebességgel hidrogént is áramoltattunk, az eredmény a 7.c TEM felvételen látható szálak nanostruktúra, amely összehasonlítva a hidrogén nélkül szintetizált mintával, szabálytalanabb, néhol kamrás szerkezetet adott.



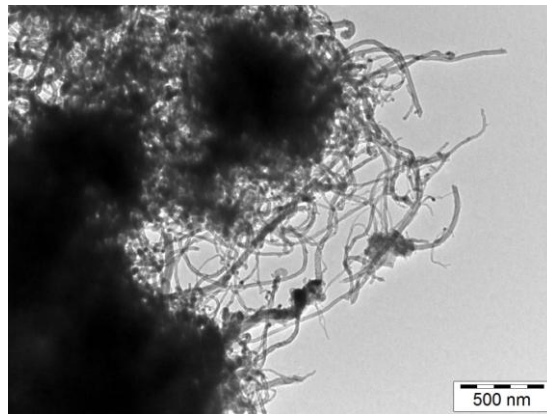
7.c ábra: 10% $\text{NiS}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizátoron hidrogénnel 720°C -on szintetizált szén nanostruktúrák TEM felvétele

5.1.1.2. CoS_x alapú katalizátor

Gázok: 400 ml/perc nitrogén, 20 ml/perc acetilén, 30 ml/perc hidrogén.



8.a ábra: 10% $\text{CoS}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizátoron 720°C-on lerakódott szén nanostruktúrák TEM felvétele



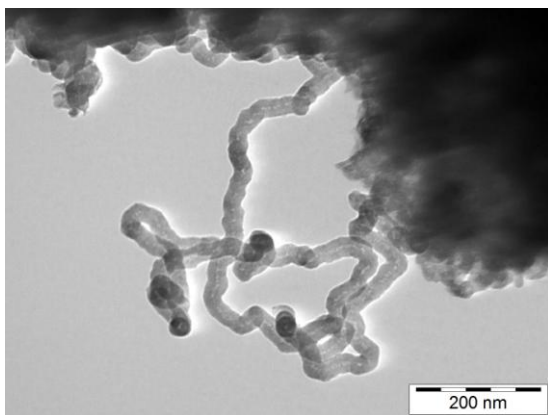
8.b ábra: 10% $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizátoron 720°C-on lerakódott szén nanocsövek TEM képe

A 8.a ábrán látható TEM felvételen a CoS_x alapú katalizátoron sűrűn kamrázott szerkezetű, csöves struktúra nőtt. Összehasonlítva a szulfid nélküli, ugyanilyen paraméterek mellett szintetizált mintával, melyeken nanocsövek nőtték, szemmel látható a különbség (8.b ábra).

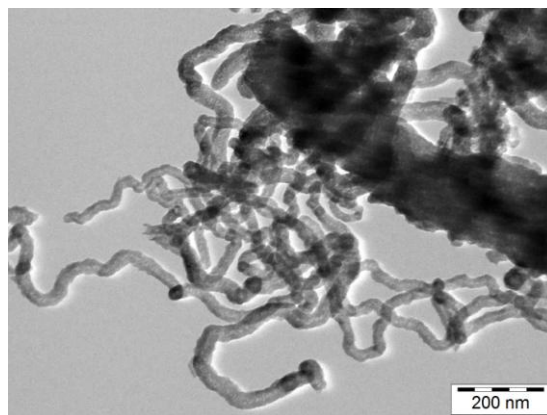
5.1.2. A kereskedelmi és a saját készítésű szulfid alapú katalizátorok összevetése

A kereskedelemben kapható szulfid alapú és az általunk előállított szulfid alapú katalizátorok szintézisre gyakorolt hatásának összehasonlítása:

Gázok: 400 ml/perc nitrogén, 20 ml/perc acetilén, 30 ml/perc hidrogén.

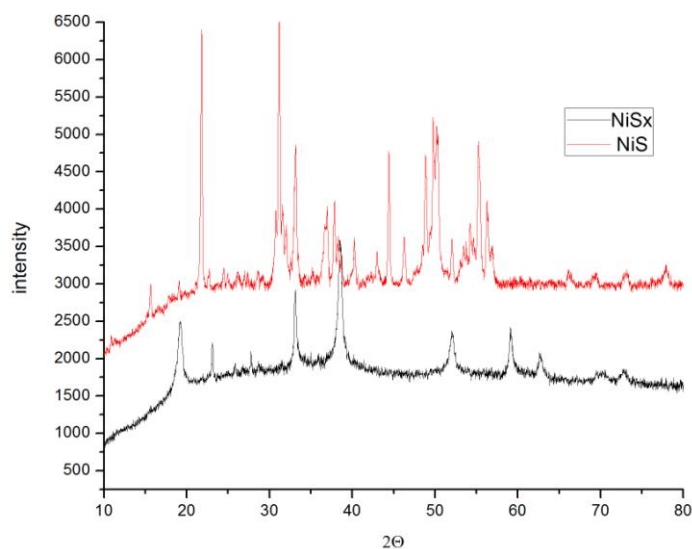


9.a ábra: 10% $\text{NiS}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizátoron 720°C-on lerakódott szén nanostruktúrák TEM képe



9.b ábra: 10% $\text{NiS}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizátoron 720°C-on lerakódott szén nanostruktúrák TEM felvétele

A TEM felvételek azt mutatják, hogy hasonló, kamrás szálszerkezet jött létre mindkét esetben (9.a és 9.b ábra), viszont a szálak átmérőjére nézve a homogenitás az általunk előállított szulfid alapú katalizátoron sokkal jobb volt, mint a kereskedelmi forgalomban kapható szulfid alapú katalizátoron nőtt nanostrukturáké. Erre magyarázatot adhat a két katalizátor röntgen diffraktogramja [9.c ábra].



9.c ábra: NiS_x -NiS röntgen diffraktogram

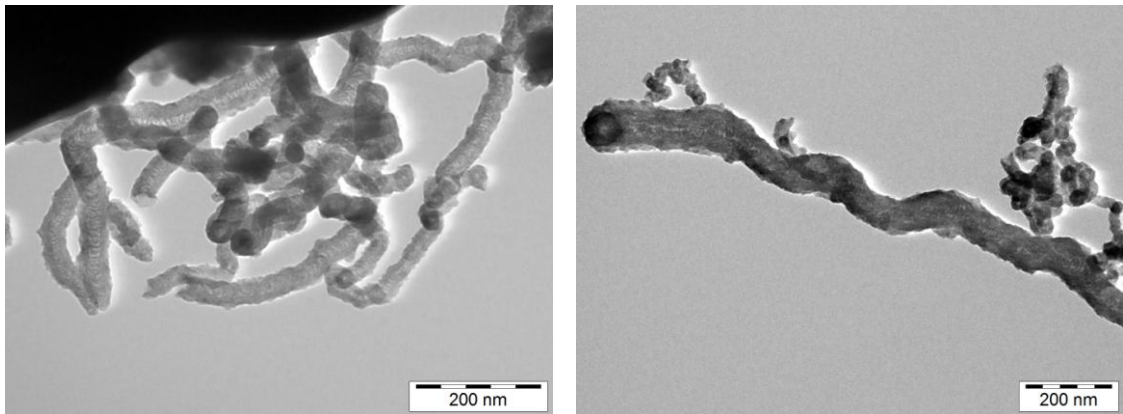
A kereskedelemben kapható szulfid elemzésekor sokkal több reflexió jelentkezik, mint az általunk előállított szulfid esetében. A több reflexió több kristállysíkra utal, ami magyarázatot adhat a belőle készített katalizátoron nőtt nanostrukturák inhomogenitására.

A CoS_x – CoS összehasonlításnál nem volt különbség a két katalizátor alapanyag között.

5.1.3. Kétfémes szulfid katalizátorok

5.1.3.1. $\text{NiS}_x - \text{CoS}_x$ alapú katalizátor

Gázok: 400 ml/perc nitrogén, 20 ml/perc acetilén, 30 ml/perc hidrogén.

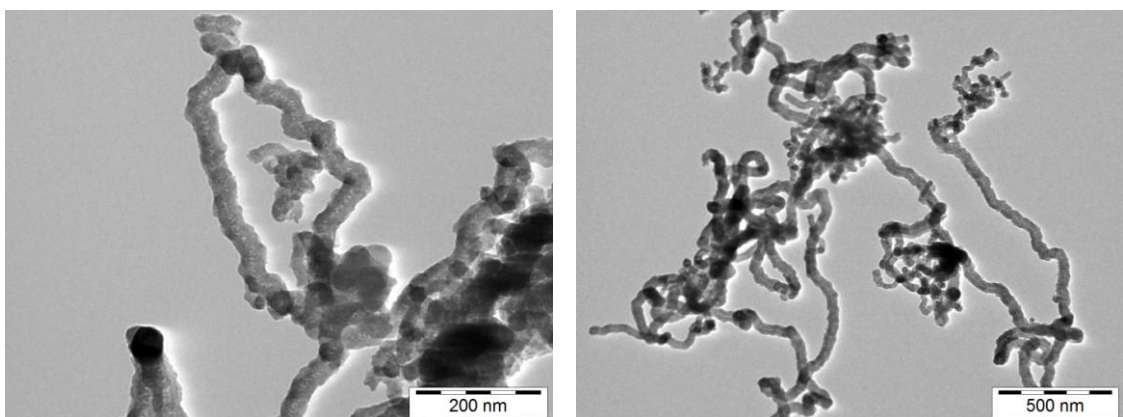


10. ábra: 5% $\text{NiS}_x - \text{CoS}_x$ 1:1/ Al_2O_3 katalizátoron 720°C -on lerakódott szén nanostruktúrák TEM képe

A 10. ábrákon látható TEM felvételeken két, egymástól eltérő szálak struktúra fedezhető fel. Az egyik, sűrűn kamrázott, csöves morfológia, míg a másik inkább szálnak mondható. A kamrák szélesebbnek tűnnek, mint az egyfémes szulfid katalizátorok esetén.

5.1.3.2. $\text{CoS} - \text{FeS}$ alapú katalizátor

Gázok: 400 ml/perc nitrogén, 20 ml/perc acetilén, 30 ml/perc hidrogén.

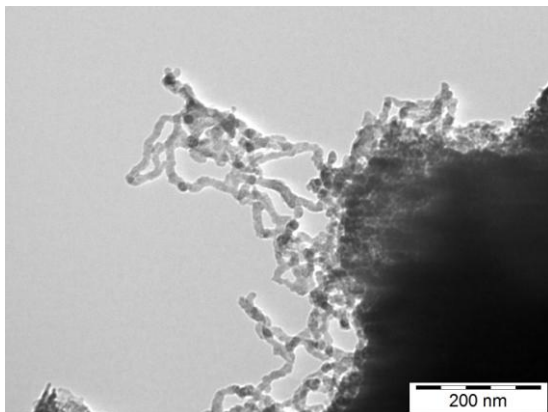


11. ábra: 10% $\text{CoS} - \text{FeS}$ 1:1/ Al_2O_3 katalizátoron 720°C -on szintetizált szén nanostruktúrák TEM képe

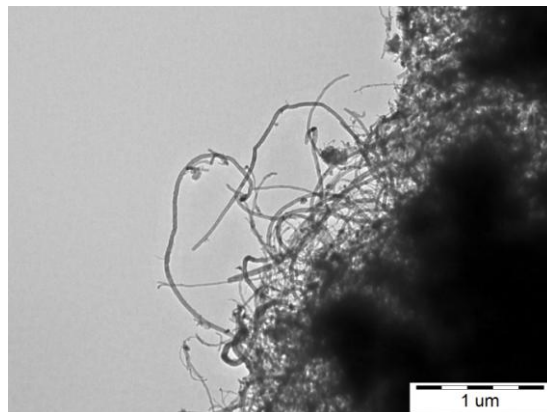
Ebben a mintában a TEM felvételek alapján ismét megtalálható a szabálytalan alakú sűrűn kamrás szál, melyeknek átmérőre nézve a homogenitása igen jó (11. ábra).

5.1.4. *Ni – FeS alapú katalizátor*

Gázok: 400 ml/perc nitrogén, 20 ml/perc acetilén, 30 ml/perc hidrogén.

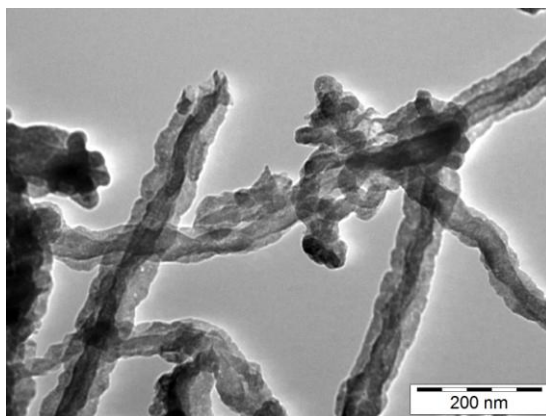


12.a ábra: 11% Ni – 4%FeS/Al₂O₃ katalizátoron 720°C-on kapott szén nanostruktúrák TEM képe



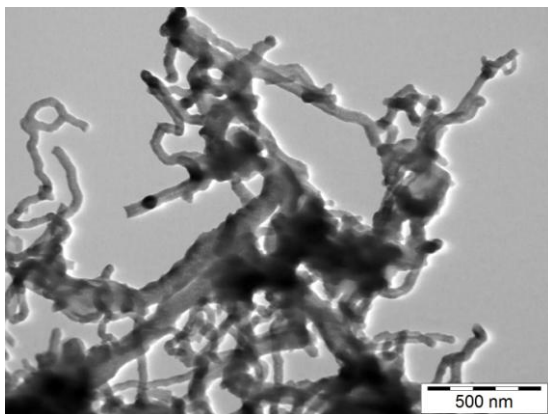
12.b ábra: 11% Ni – 4%Fe/Al₂O₃ katalizátoron 720°C-on kapott szén nanostruktúrák TEM képe

A 12.a ábrán mutatott TEM felvételeken látható, erősen görbülő szálak keletkeztek a 11% nikkelt, és 4% vas-szulfidot tartalmazó katalizátoron. Összehasonlításként, a szulfid nélküli esetben a 12.b ábrán látható nanocsövek szintetizálódtak. A minta érdekessége a 12.c ábrán látható struktúra:

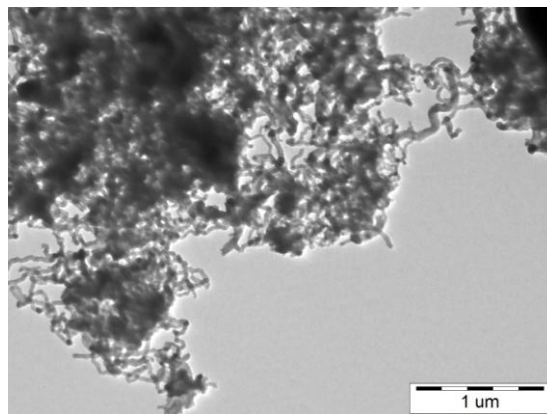


12.c ábra: 11% Ni – 4%FeS/Al₂O₃ katalizátoron 720°C-on szintetizált szén nanostruktúrák TEM képe

A mintán belül igen kevés helyen volt található ez a furcsa szerkezet, ezért kipróbáltuk más arányú Ni-FeS alapú katalizátorokat, hátha azokon nagyobb arányban keletkezik a 12.c ábrán látható forma.

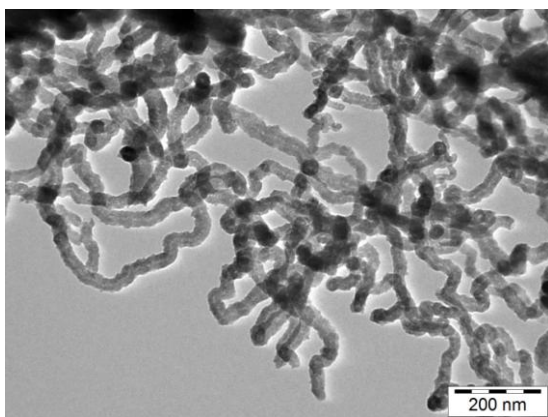


12.d ábra: 8% Ni – 7%FeS/Al₂O₃ katalizátoron 720°C-on kapott szén nanostruktúrák TEM képe

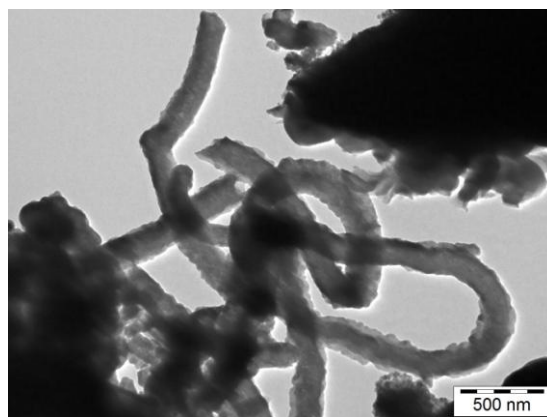


12.e ábra: 5% Ni – 10%FeS/Al₂O₃ katalizátoron 720°C-on kapott szén nanostruktúrák TEM képe

Ezeknél a mintáknál nem találtuk nyomát a mintában a 12.c ábrán látható szerkezetnek, a 12.d és 12.e ábrán bemutatott TEM felvételek az egyéb szulfidos mintákra jellemző szabálytalan, szálas, néhol kamrás struktúrát mutatta. Ezek után a 11%Ni – 4%FeS alapú katalizátoron a szintézis hőmérsékletének változtatásával kísérleteztünk.



12.f ábra: 11% Ni – 4%FeS/Al₂O₃ katalizátoron 670°C-on kapott szén nanostruktúrák TEM képe

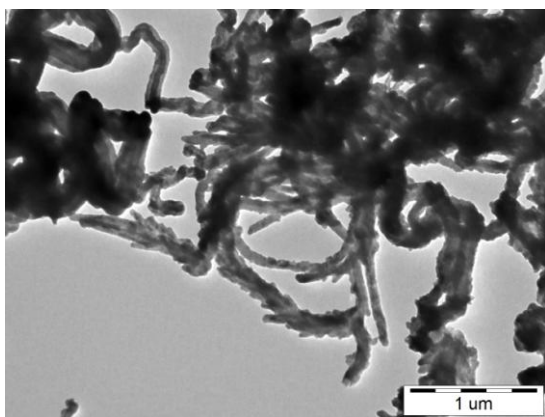


12.g ábra: 11% Ni – 4%FeS/Al₂O₃ katalizátoron 770°C-on kapott szén nanostruktúrák TEM képe

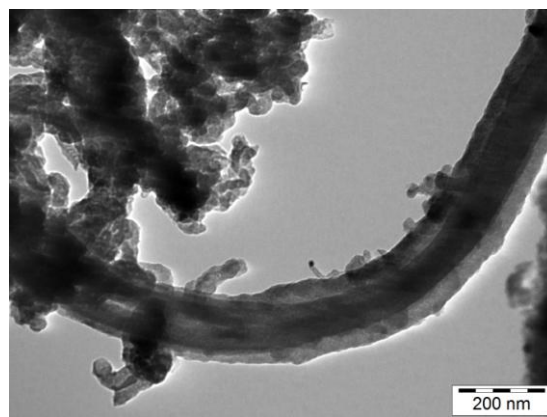
670 °C hőmérsékletet alkalmazva a minta kizárólag erősen kamrás-csőves struktúrát produkált (12.f ábra), míg 770 °C esetén inkább szálas szerkezet alakult ki

(12.g ábra). Utóbbi esetben elvértve találtunk a 12.c ábrán látható formához hasonló, viszont ennek megjelenése ritkább volt, mint a 720 °C-on szintetizált, eredeti mintában.

Próbálkoztunk a gázok, gázáramok, változtatásával is. A 12.h ábrán látható minta esetén hidrogén nélkül végeztük a szintézist, a 12.i ábra esetén pedig az acetilén áramlási sebességét 20 ml/percről 30 ml/percre növeltük.



12.h ábra: 11% Ni – 4%FeS/ Al₂O₃ katalizátoron
720°C-on hidrogén nélkül
szintetizált szén nanostruktúrák TEM képe



12.i ábra: 11% Ni – 4%FeS/ Al₂O₃ katalizátoron
720°C-on nagyobb acetilén gázárammal
szintetizált szén nanostruktúrák TEM képe

Mindkét esetben található az adott mintában a 12.c ábrához hasonló furcsa szálstruktúra, viszont mennyiségük a többi szálás, kamrás-csőves szerkezethez viszonyítva nem változott, egyedül a nagyobb acetilén gázáram esetén, a 12.i ábrán is látható módon ez az ismeretlen szálstruktúra szabályosabb szélűnek látszik.

Ezen a katalizátoron nem sikerült növelni ennek a különös formájú szálás nanostruktúrájának a mennyiségét, így további vizsgálatnak nem tudtuk alávetni. Mivel ez a szerkezet transzmissziós elektronmikroszkópos képe látszólagosan egy sötét anyaggal megtöltött csőre emlékeztet, ezért rajta maradt a „töltött cső” becenév. Későbbiekben így fogok hivatkozni rá, ugyanis, mint majd a tiofén bevezetésével készült mintáknál látható lesz, ez a formáció még elemzésre kerül.

A szulfid katalizátorok hozamainak összehasonlítását az 1. táblázat mutatja.

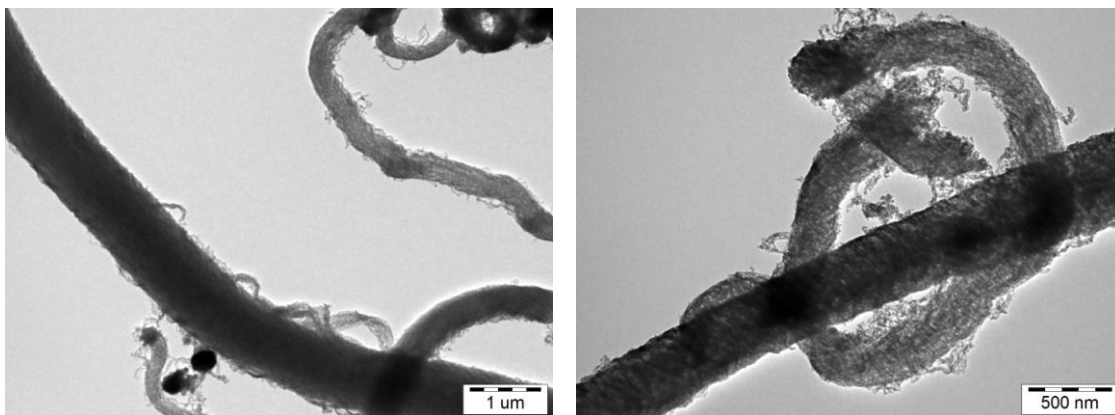
katalizátor	megjegyzés	hordozó	hőmérséklet	korrigált bemérés (g)	szén- lerakódás (g)	Hozam (%)
10% NiS _x	nincs hidrogén bevezetés	Al ₂ O ₃	720°C	0.0666	0.0074	11.11
10% Ni	nincs hidrogén bevezetés	Al ₂ O ₃	720°C	0.0910	0.0174	19.12
10% NiS _x		Al ₂ O ₃	720°C	0.0801	0.0628	78.40
10% NiS		Al ₂ O ₃	720°C	0.0976	0.0947	97.03
10% CoS _x		Al ₂ O ₃	720°C	0.0573	0.0141	24.61
10% Co		Al ₂ O ₃	720°C	0.0926	0.0304	32.83
10% CoS		Al ₂ O ₃	720°C	0.1007	0.0453	44.99
5% NiS _x - CoS _x 1:1		Al ₂ O ₃	720°C	0.0589	0.0172	29.20
10% CoS - FeS 1:1		Al ₂ O ₃	720°C	0.0954	0.0527	55.24
11%Ni - 4%FeS		Al ₂ O ₃	720°C	0.0734	0.0059	8.04
11%Ni - 4%Fe		Al ₂ O ₃	720°C	0.0786	0.0066	8.40
11%Ni - 4%FeS		Al ₂ O ₃	670°C	0.0401	0.0038	9.48
11%Ni - 4%FeS		Al ₂ O ₃	770°C	0.0447	0.0109	24.38
11%Ni - 4%FeS	nincs hidrogén bevezetés	Al ₂ O ₃	720°C	0.0704	0.0372	52.84
11%Ni - 4%FeS	nagyobb acetilénáram	Al ₂ O ₃	720°C	0.0667	0.0553	82.91
8%Ni - 7%FeS		Al ₂ O ₃	720°C	0.0546	0.0166	30.38
5%Ni - 10%FeS		Al ₂ O ₃	720°C	0.0404	0.0071	17.57

1. táblázat: Szulfid katalizátoros minták összehasonlító hozam táblázata

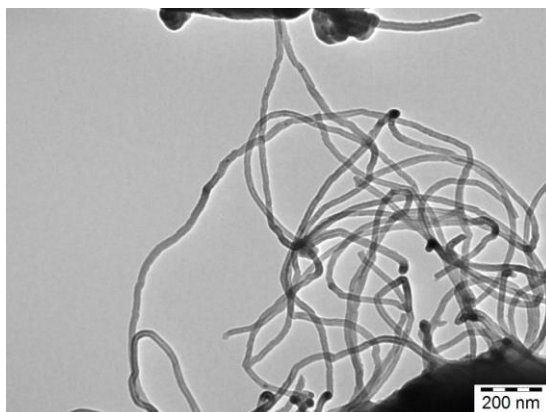
5.2. Tiofén bevezetésével készült minták

5.2.1. 5% Ni /Al₂O₃ katalizátor esetén

Gázok: 400 ml/perc nitrogén, 20 ml/perc acetilén, 30 ml/perc hidrogén.



13.a ábra: 5% Ni/Al₂O₃ katalizátoron tiofénnel 720°C-on szintetizált szén nanostruktúrák TEM felvétele



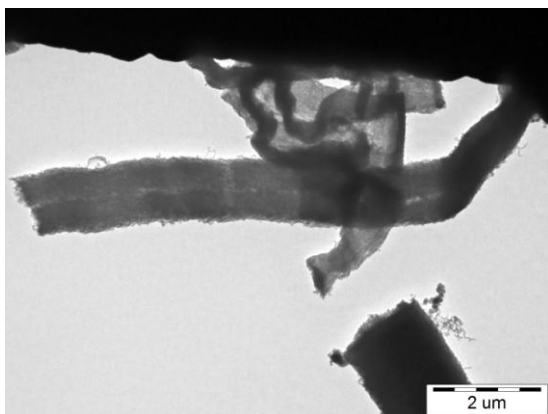
13.b ábra: 5% Ni/Al₂O₃ katalizátoron 720°C-on szintetizált szén nanocsövek TEM felvétele

A 13.a ábrán látható TEM képek alapján a tiofén bevezetésével szintetizált szálak szerkezet abszolút másként néz ki, mint az ugyanilyen reakcióparaméterek és katalizátor mellett, tiofén nélküli szintézis esetében kapott szén nanocsövek (13.b ábra). A TEM felvételeken (13.a ábra) a képződött termék kötegszerű szálak struktúrájának mutatkozik.

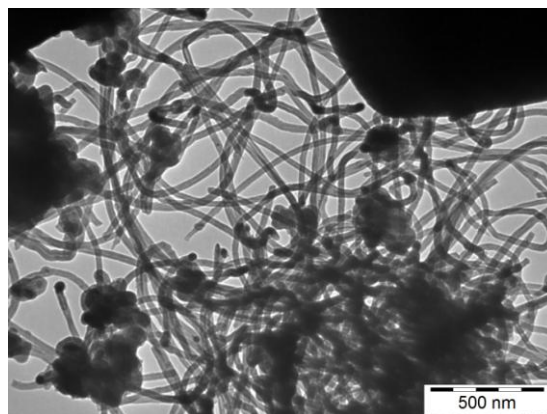
Megvizsgáltuk, hogy ennek a katalizátornak az esetében a hordozó miként befolyásolja a kapott struktúrák szerkezetét. ZSM5 zeolittal váltottuk fel az alumínium-oxidot.

5.2.2. 5% Ni /ZSM5 katalizátor esetén

Gázok: 400 ml/perc nitrogén, 20 ml/perc acetilén, 30 ml/perc hidrogén.



14.a ábra: 5% Ni/ZSM5 katalizátoron tiofénnel 720°C-on szintetizált szén nanostruktúrák TEM felvétele



14.b ábra: 5% Ni/ZSM5 katalizátoron 720°C-on szintetizált szén nanostruktúrák TEM felvétele

A ZSM5 zeolit hordozós nikkel katalizátoron tiofén hatására ismét kötegszerű struktúra nőtt (14.a ábra), míg tiofén nélkül szabályos, átmérőjüket tekintve homogén eloszlást mutató nanocsövek (14.b ábra) képződtek. Különbség az alumínium-oxid hordozós mintához képest, hogy jelen esetben a kötegszerű szálak átmérőjére nézve inhomogénebb volt.

Továbbá kipróbáltuk, változik-e a kötegszerű struktúra szerkezete, ha hidrogént nem áramoltatunk a rendszeren, vagy ha nagyobb acetilén áramlási sebességet alkalmazunk. Az így szintetizált mintáknál szerkezetbeli változás nem történt a már felsoroltakhoz képest, továbbra is kötegszerű szálak struktúrákat kaptunk.

Az 5% Ni /Al₂O₃ és 5% Ni /ZSM5 katalizátorokon elért hozamokat a 2. táblázat mutatja:

katalizátor	megjegyzés	hordozó	hőmérséklet	korrigált bemérés (g)	szén- lerakódás (g)	Hozam (%)
5% Ni	tiofénnel	Al ₂ O ₃	720°C	0.1061	0.0477	44.96
5% Ni		Al ₂ O ₃	720°C	0.1044	0.0141	13.51
5% Ni	tiofénnel	ZSM5	720°C	0.0671	0.1180	175.86
5% Ni		ZSM5	720°C	0.0520	0.0282	54.21
5% Ni	hidrogén nélkül, tiofénnel	ZSM5	720°C	0.0787	0.2400	304.96
5% Ni	nagyobb acetilénárammal, tiofénnel	ZSM5	720°C	0.0773	0.2692	348.25

2. táblázat: 5% Ni katalizátoros minták hozama

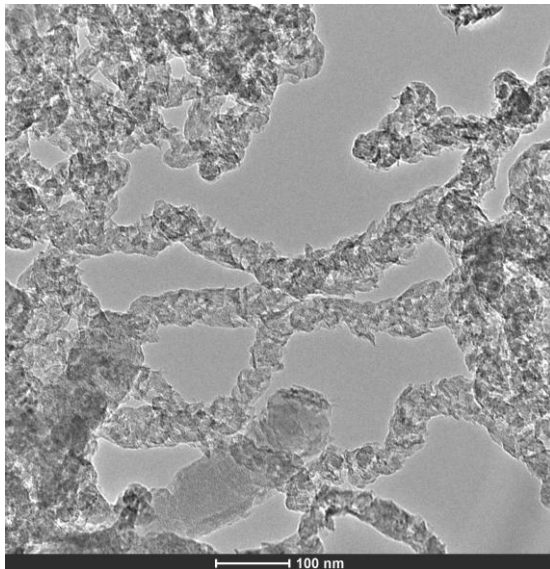
Megállapítható, hogy a tiofén bevezetésével szintetizált minták hozama sokkal nagyobb, mint a tiofén nélkül készített minták esetén. Továbbá látható a táblázat alapján, hogy a ZSM5 zeolit hordozón a hozam kimagaslóan jó volt. További vizsgálatoknak viszont inkább az alumínium-oxid hordozós mintákat vetettük alá, mivel a szálak átmérője homogénebb volt, valamint a hordozót könnyebb kitisztítani a mintából, mint a ZSM5 zeolit hordozó esetén.

5.2.3. Nikkel(II)-oxid nanorészecske esetén

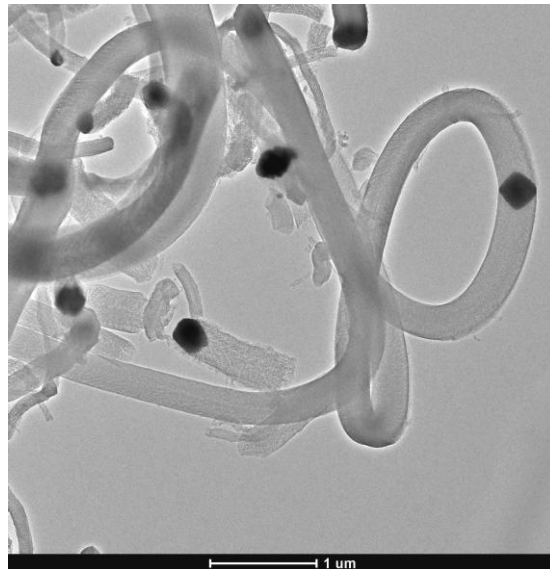
Ezeknél a mintáknál a hordozómentes nikkel(II)-oxid nanorészecskéket kimérés után egyenletesen eloszlattam a kvarccsónakban.

Hidrogén áramlása mellett szintetizált minták:

Gázok: 400 ml/perc nitrogén, 30 ml/perc acetilén, 30 ml/perc hidrogén.



15.a ábra: NiO nanorészecskén 720°C-on kapott szén nanostruktúrák TEM képe

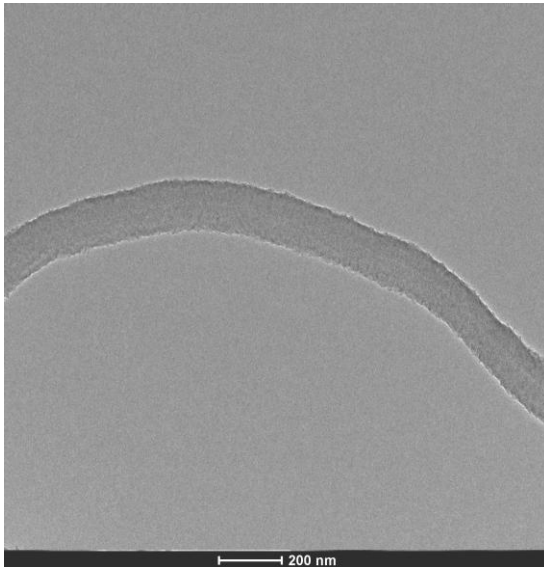


15.b ábra: NiO nanorészecskén tiofénnel 720°C-on kapott szén nanostruktúrák TEM képe

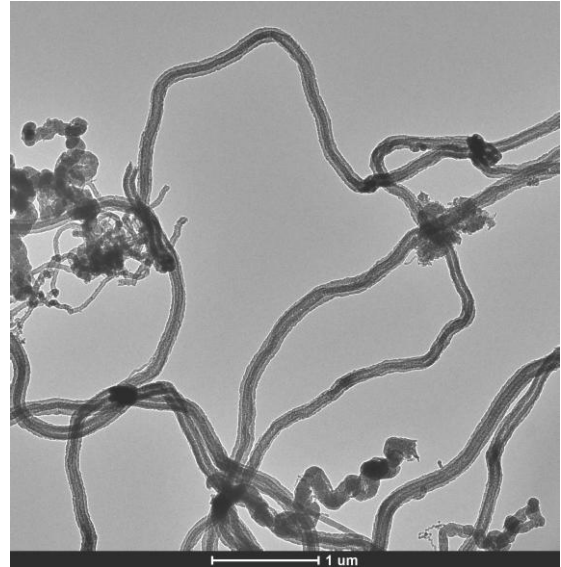
A 15.a ábrán látható TEM felvételen látható, hogy a NiO nanorészecskén tiofén nélkül szabálytalan szálak nanostruktúrák nőttek, míg tiofén mellett szabályosnak mondható szálak szintetizálódtak (15.b ábra).

Hidrogén áramlása nélkül szintetizált minták:

Gázok: 400 ml/perc nitrogén, 30 ml/perc acetilén.

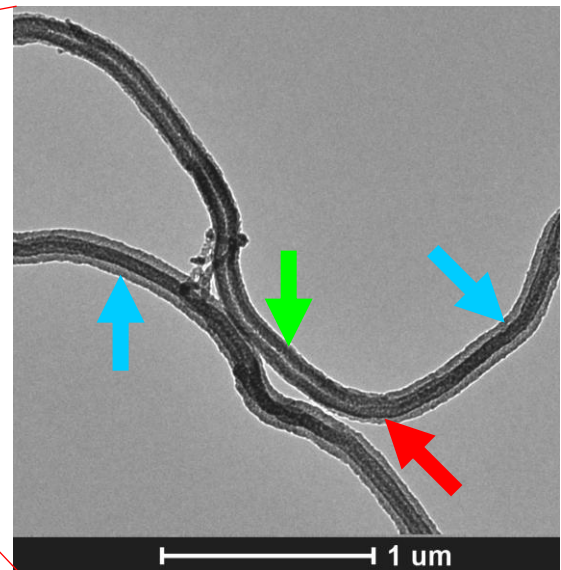
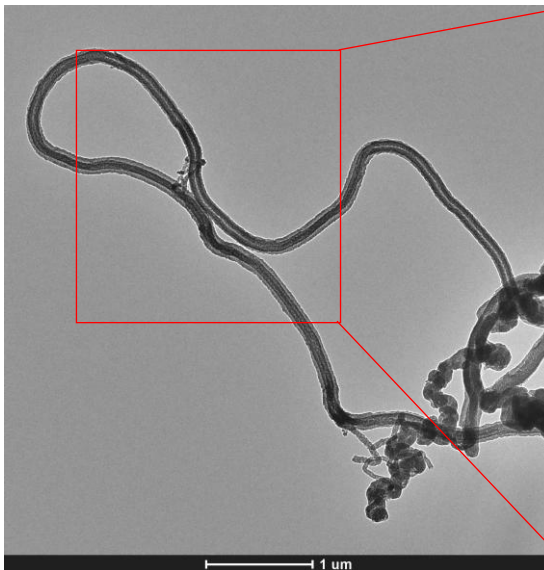


16.a ábra: NiO nanorészecskén hidrogén nélkül 720°C-on kapott szén nanostruktúrák TEM képe



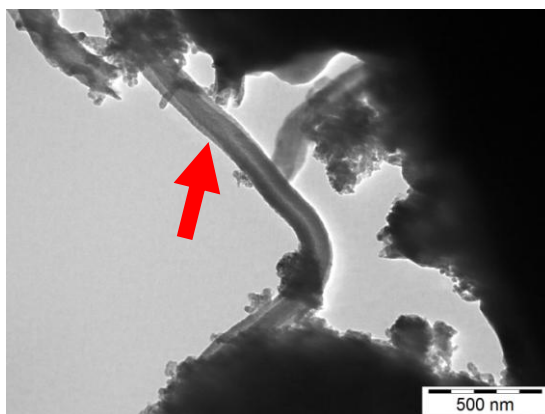
16.b ábra: NiO nanorészecskén tiofénnel hidrogén nélkül 720°C-on kapott szén nanostruktúrák TEM képe

Hidrogén nélkül a NiO nanorészecskéken tiofén nélkül szabályos szálak keletkeztek (16.a ábra). Tiofén bevezetésével egy másféle szálak struktúrát kaptunk (16.b ábra), amelyet közelebbről megtekintve az látszik, hogy az valójában szulfidos mintáknál már látott, látszólagos „töltött cső” becenevet kapó szerkezet (16.c ábra).



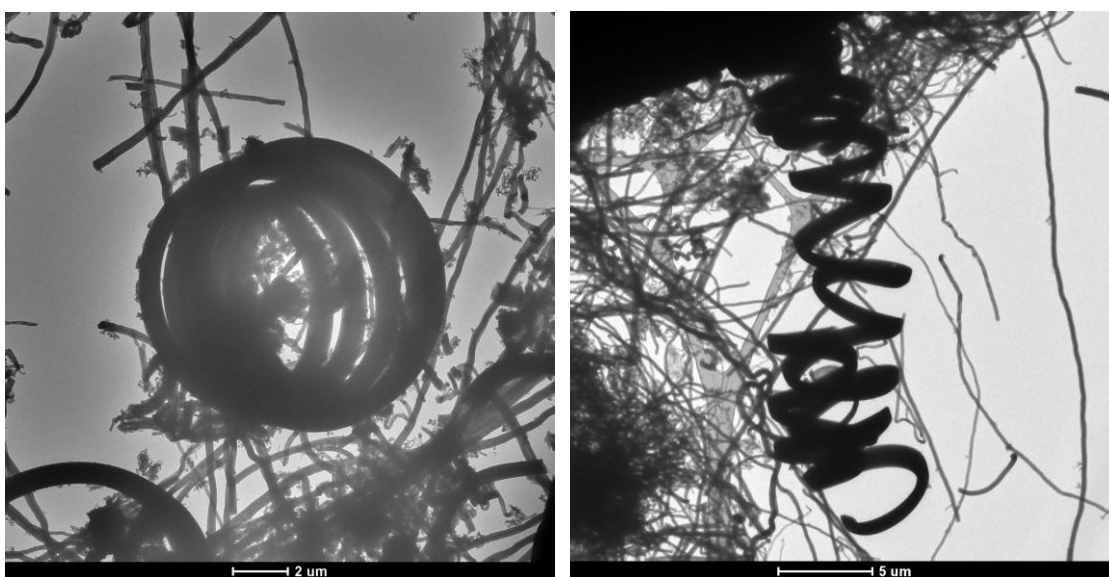
16.c ábra: NiO nanorészecskén tiofénnel hidrogén nélkül 720°C kapott szén nanostruktúrák TEM képe

További érdekessége a mintának, hogy a „töltött csőnek” látszó szakaszokat (16.c ábra kék nyilak) periódikusan felváltja egy csőszerűnek tűnő szakasz (zöld nyíl), és a két látszólagos forma között egy átmenet figyelhető meg (piros nyíl). Visszanézve a szulfidos mintákat, ez az átmenet az ott ritkán előforduló „töltött cső” formáknál ugyancsak jelentkezett (16.d ábra piros nyíl).



16.d ábra: „töltött cső” átmenete a 11%Ni – 4%FeS/Al₂O₃ katalizátoron 720°C-on szintetizált mintában

A NiO nanorészecskén hidrogén nélkül tiofén bevezetése mellett szintetizált mintának további érdekessége, hogy nagy mennyiségben tartalmazza ezt a „töltött csőnek” látszó struktúrát, szálátmérőre nézve jó homogenitással, így ez a szerkezet további vizsgálatoknak vethető alá. Ezen kívül tartalmaz a minta mikrotekercseket, és vastag szálú tekercskezdeményeket (16.e ábra).



16.e ábra: Mikrotekercsek a NiO nanorészecskén hidrogén nélkül tiofénnel 720°C-on szintetizált mintában

NiO nanorészecskés katalizátoron kapott hozamokat a 3. táblázat mutatja:

katalizátor	megjegyzés	hőmérséklet	korrigált bemérés (g)	szén- lerakódás (g)	Hozam (%)
NiO nanorészecske	hidrogénnel	720°C	0.1159	0.1713	147.80
NiO nanorészecske		720°C	0.1256	0.2166	172.45
NiO nanorészecske	Hidrogénnel, tiofénnel	720°C	0.1180	0.2682	227.29
NiO nanorészecske	tiofénnel	720°C	0.1023	0.3012	294.42

3. táblázat: NiO nanorészecske katalizátoros minták hozama

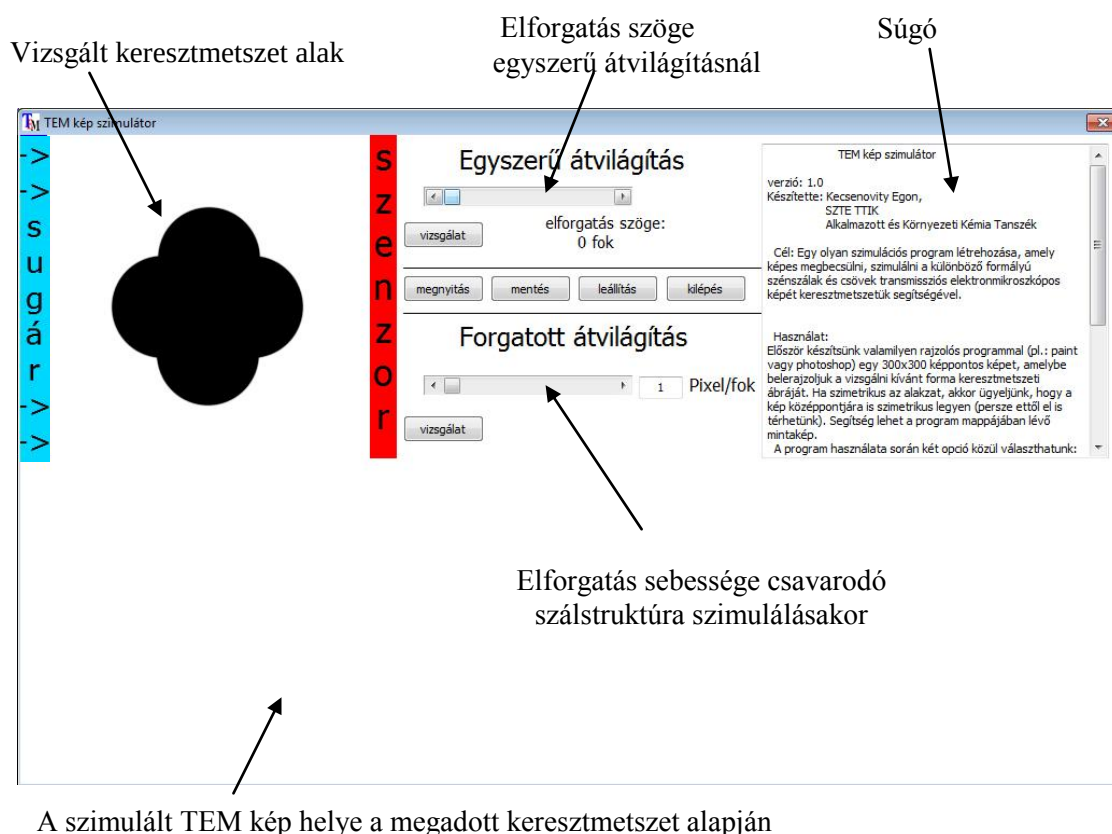
Megállapítható, hogy a tiofén bevezetésével szintetizált minták hozama nagyobb a nanorészecskés NiO hordozó nélküli katalizátoron, mint a tiofén nélkül készített minták esetén. Legnagyobb hozamot az a minta nyújtotta, amely a „töltött cső” formát és kis százalékban a szén mikrotekerceket tartalmazta.

5.3. Szimulációs szoftver

A néhány mintában megfigyelt „töltött csőnek” látszó forma gondolkodóba ejtett minket. Tudtuk, hogy valami speciális keresztmetszeti formával rendelkező szálnak kell lennie, amely várhatóan a tengelye körüli elfordulással éri el azt, hogy a kétdimenziós transzmissziós elektronmikroszkópos képe periódikusan átvált látszólagos „töltött cső” alakból csőszerűvé. A valódi alakjának, keresztmetszeti formájának meghatározására hívtuk segítségül az általam fejlesztett szimulációs szoftvert.

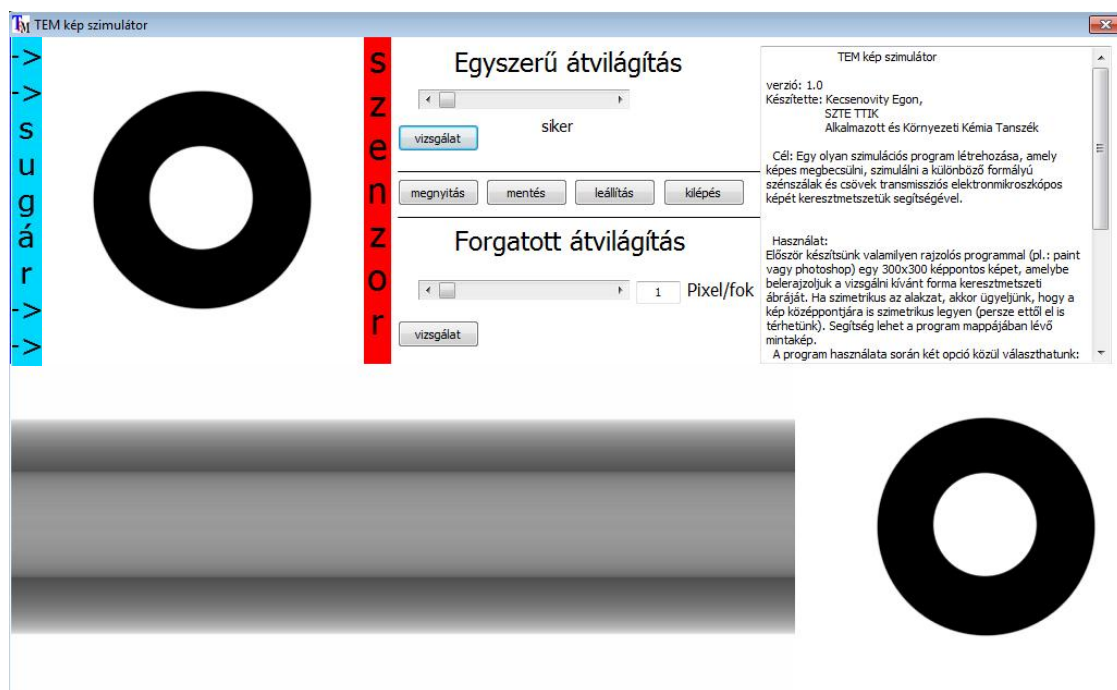
Az elkészült program lényege, hogy egy általunk vizsgálni kívánt struktúra esetén a valószínűsített, feltételezett keresztmetszeti formára azt szimulálja, hogy miként is nézne ki a megadott keresztmetszettel rendelkező szál a kétdimenziós transzmissziós elektronmikroszkópos felvételen.

A program Delphi 2009 fejlesztőkörnyezetben készült, kinézete (17.a ábra):



17.a ábra: Szimulációs program kezdő felülete

Kétféle szimulációs opció található meg a programban, az egyszerű és a forgatott átvilágítás. Az egyszerű átvilágítás működésének bemutatására jó példa az 17.b ábrán látható szén nanocső esete.



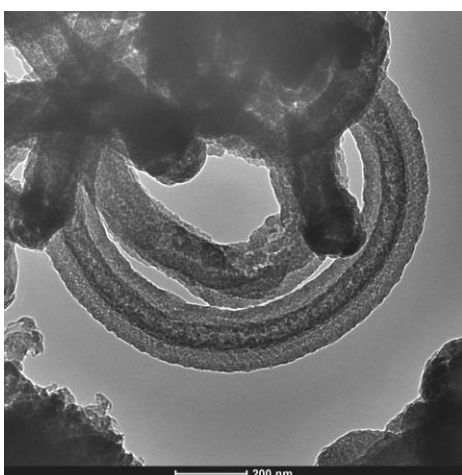
17.b ábra: Egyszerű példa szén nanocsővel

A megnyitás gombbal beolvassuk egy előre, valamilyen rajzprogrammal (paint, photoshop, stb) megrajzolt 300x300 pixeles képet, amely a vizsgálni kívánt keresztmetszetet ábrázolja. A példa esetén ez egy cső keresztmetszet, amelyet az egyszerű átvilágításnál található „vizsgálat” gombbal szimulálunk le. Az átvilágítás elvi működését úgy a legegyszerűbb megérteni, ha elképzeljük, hogy a cső a szenzorral (piros) együtt a keresztmetszetnek megfelelően kiemelkedik a papír síkjából, háromdimenziós csövet létrehozva. Most az elektronsugár forrás (kék) végighalad a papír síkjától a kiemelkedés tetejéig, miközben merőlegesen átvilágítja a háromdimenziós csövet, levetítve annak kétdimenziós képét az ugyancsak kiemelkedett szenzor részre. Ez a levetített kép gyakorlatilag a szimulált transzmissziós elektronmikroszkópos kép, amit a program megjelenít nekünk. A mentés gombra kattintva kimenthetjük ezt a képet JPG formátumban.

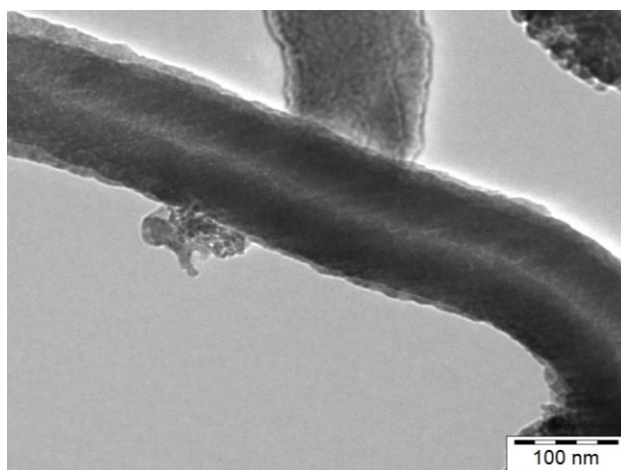
A „töltött cső” valódi alakjának szimulálásához sok keresztmetszeti formát kipróbáltunk. Végül a 17.c ábrán látható virág, vagy kereszt alakú keresztmetszet szimulálta legjobban a TEM képeken látott, látszólagos „töltött cső” képet (17.d ábra). 45°-al elforgatva ezt a keresztmetszetet (17.e ábra) pedig jól visszaadja a vizsgált mintában található csőszerű szakaszokat (17.f ábra).



17.c. ábra: Szimulációs képe a kereszt alakú keresztmetszetnek, egyszerű átvilágításnál



17.d ábra: Látszólagosan „töltött cső” TEM felvétele



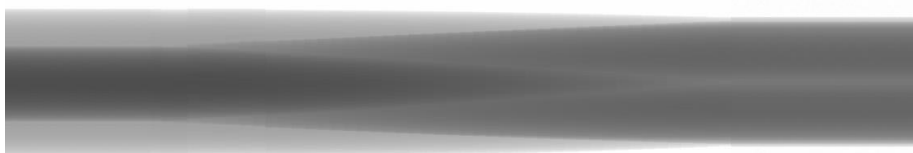
17.f ábra: A „töltött cső” szakaszokat felváltó csőszerű szakasz TEM felvétele



17.e ábra: 45°-al elforgatott vizsgált keresztmetszet szimulációs képe

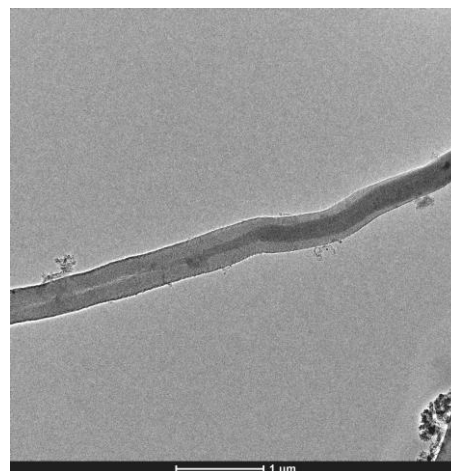
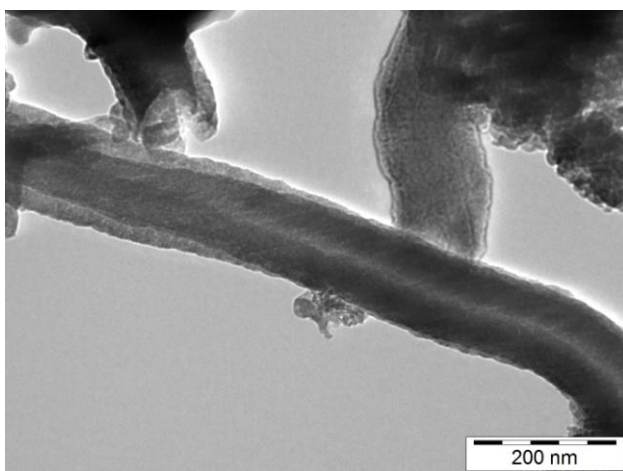
Az átmenet szimulálásához használható a forgatott átvilágítás vizsgálat. Feltételezzük, hogy a két látszólagos forma azért váltja egymást, mert a szál a

hossztengelye körül lassan elfordul. Ebben az esetben a szimulációhoz beállítjuk a forgatás sebességét (pixel/fok), ezzel kapcsolatban a program kiírja nekünk, hogy a szimuláció végén ez összesen hány fokos elforgatást jelent. A vizsgálat gomb megnyomása után a program lefut. Működése magyarázható az egyszerű átvilágításnál bemutatott példával, annyi különbséggel, hogy a papír síkjából kijövő háromdimenziós szálat elcsavarva kell elképzelni. Ezzel a módszerrel az elcsavarodott szálak struktúra kétdimenziós TEM képét jól lehet szimulálni. A kereszt alakú keresztmetszetre szimulált átmenetet a 17.g ábra mutatja, amely meggyőzően hasonlít a TEM felvételeken tapasztalt, 17.h ábrákon látható átmenetekre.



elforgatás 16 pixel/fok sebességgel, óra járással
ellentétes irányban, összesen 45 fokkal

17.g ábra: A „töltött cső” – csőszerű szakasz átmenet szimulációja, 16 pixel/fokos (összesen 45°-os) elforgatásnál



17.h ábra: A „töltött cső” - csőszerű formába való átmenet néhány TEM felvételen

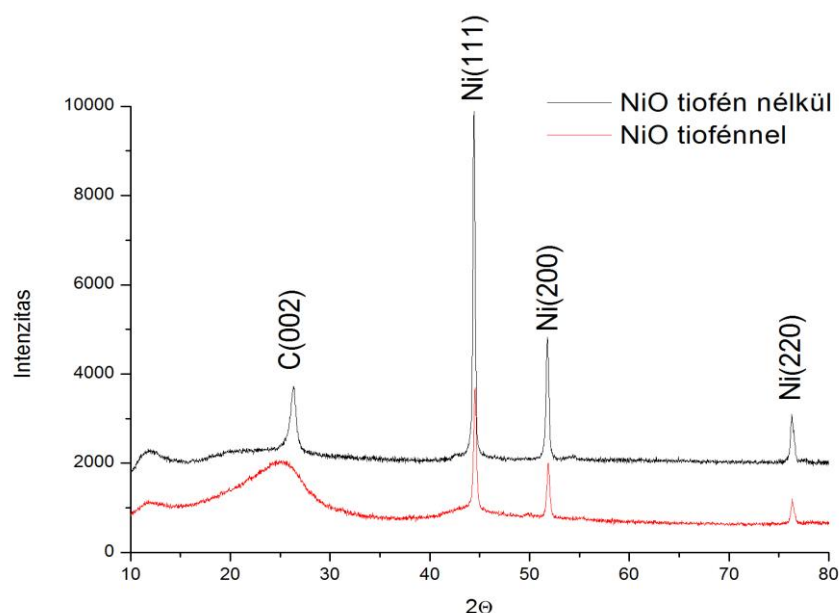
A szimulációk alapján nagy bizonyossággal kijelenthetjük, hogy a látszólagosan „töltött cső” forma valójában kereszt alakú keresztmetszettel rendelkező szál.

5.4. A „töltött cső” és a kötegszerű szál további vizsgálata

5.4.1. *XRD és HRTEM vizsgálatok*

A kereszt alakú keresztmetszettel rendelkező szál további vizsgálatát röntgen diffraktometriával (XRD) és nagyfelbontású transzmissziós elektronmikroszkóppal (HRTEM) végeztük.

A NiO nanorészecskén, hidrogén nélkül, tiofén bebuborékoltatás mellett, valamint a tiofén nélküli szintetizált mintát röntgen diffraktometriával megvizsgáltuk.



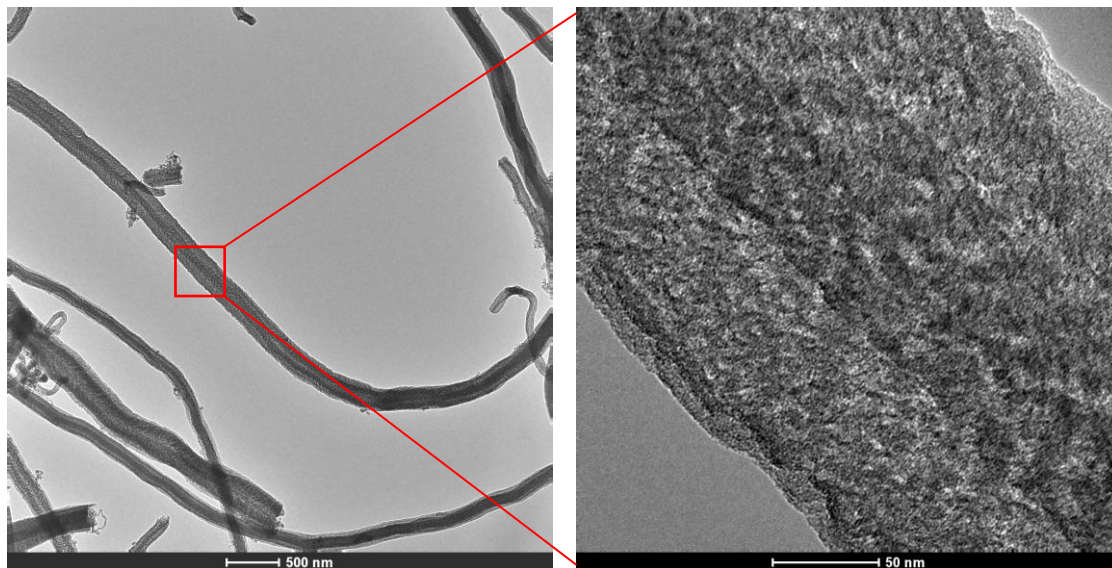
18.a ábra: A „töltött cső” szerkezet röntgen diffraktogramja

A kapott diffraktogram a 18.a ábrán látható. Ami a reflexiók elhelyezkedéséből látszódik, hogy a NiO nanorészecske redukálódik, elemi nikkelt találhatunk a mintában a szintézis után. A NiO nanorészecskére jellemző reflexiók (37° , 43° , 62° 2θ szögeknél) nem észlelhetők. Továbbá látható, hogy a szén 26° 2θ szögnél jelentkező reflexiója a tiofénes mintánál elnyújtottabb, mint a tiofén nélküli minta esetén.

A kötegszerű szál tartalmazó minta esetén is végeztem XRD analízist. A Ni/ZSM5 katalizátor esetén a ZSM5 zeolit sok, sűrűn elhelyezkedő reflexiója okozott

nehézséget a kiértékelésnél, míg a $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizátoros minta esetén az alumínium-oxid reflexiói estek egybe a szén reflexióival, megkönnyítve az értékelését.

Az alábbi ábrán (18.b. ábra) látható a „töltött cső” szerkezet nagyfelbontású transzmissziós elektronmikroszkópos képe:

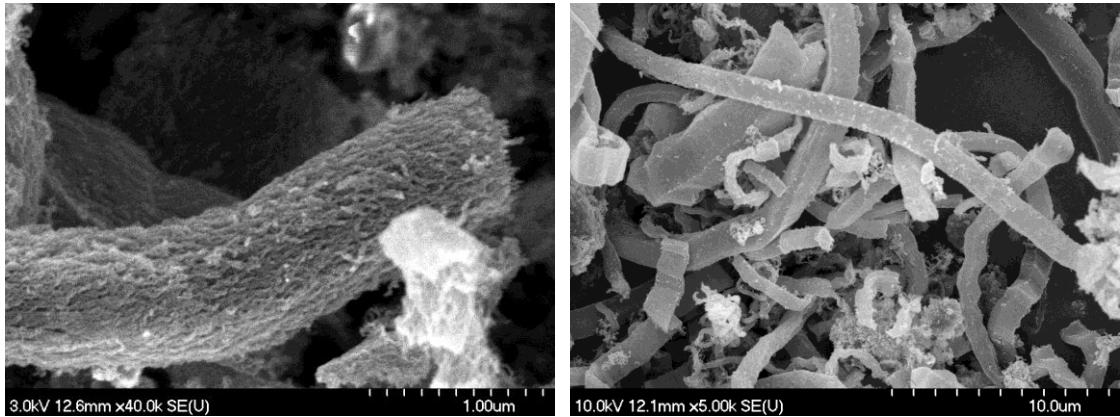


18.b ábra: A „töltött cső” szerkezet HRTEM felvétele

A felvételeken látható a sötétebb leképezést adó belső rész. Továbbá felfedezhető, hogy nem látszódnak szabályos grafitsíkok a szál felépítésében. Ez magyarázatot adhat a röntgen diffraktogramon látható elnyújtott szén reflexióra, ugyanis ez akkor jelentkezik, ha a grafítosság foka alacsony a vizsgált szénstruktúrában.

5.4.2. SEM vizsgálat

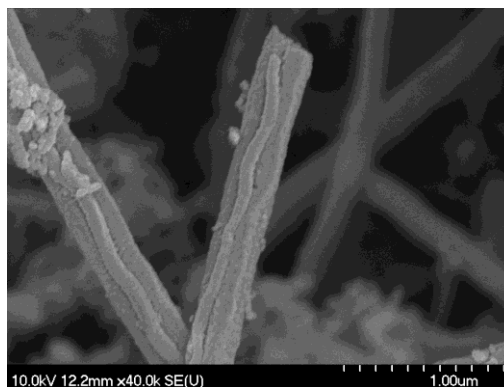
A kötegszerű szálakról készült pásztázó elektronmikroszkópos képek az 19.a ábrán láthatóak:



19.a ábra: Kötegszerű minta SEM felvétele, jobbra a learanyozott minta, balra az aranyozatlan

A SEM felvételeken továbbra is kötegszerűnek tűnik ez a struktúra. Ha a vizsgálat előtt learanyoztuk a terméket (19.a ábra jobb oldali kép), akkor ez a kötegszerűség nehezebben látható. Ezeken a felvételeken továbbá felfedezhető, hogy ebben a mintában nem csupán kör keresztmetszetű szálak szintetizálódtak, hanem szalagszerű, esetenként téglalap keresztmetszettel rendelkező szálak is jelen vannak.

A „töltött cső” szerkezet SEM felvétele a 19.b ábrán látható.



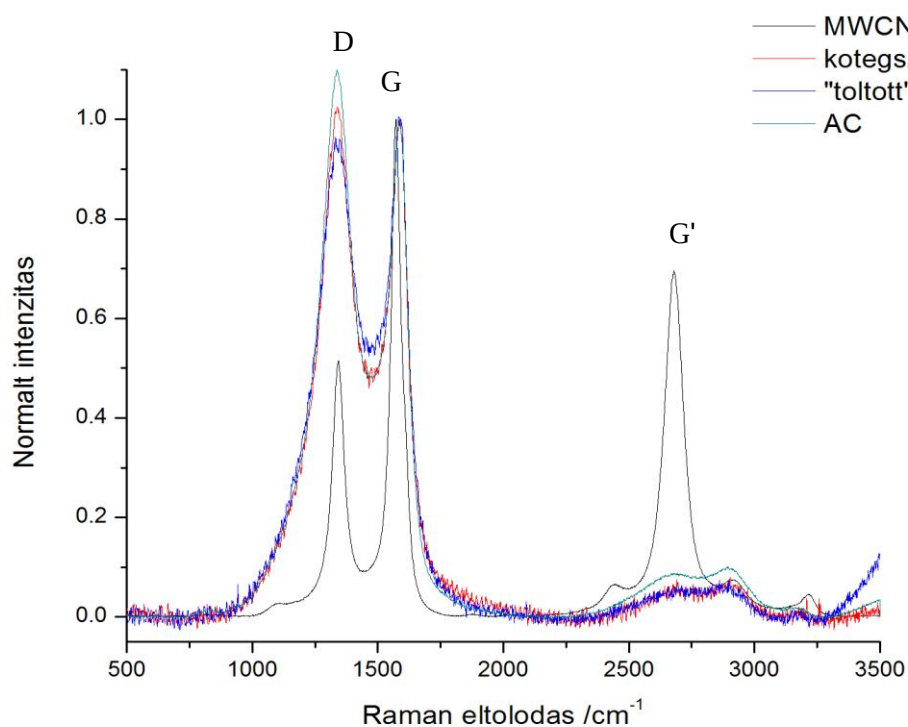
19.b ábra: SEM felvétel a „töltött cső” szerkezetről

A képen felfedezhető, hogy a „töltött cső” valódi alakja valóban kereszt alakú keresztmetszettel rendelkező szál.

5.4.3. Raman mikroszkópos vizsgálat és fajlagos felület meghatározás

Raman spektrum vizsgálata a kötegszerű szál, és a „töltött cső” szerkezet esetében, valamint ezek fajlagos felületének meghatározása BET módszerrel:

A kötegszerű szál és a „töltött cső” esetében felvett spektrumokat összehasonlítottuk a többfalú szén nanocső (MWCNT) és az aktív szén (AC) Raman spektrumával. Az 20. ábrán látható az összehasonlítás.



20. ábra: Raman spektrumok összehasonlítása

A spektrumok összehasonlításakor látszik, hogy a kötegszerű szál, és a „töltött cső” szerkezet esetében a spektrumok szinte fedik egymást, nagyobb különbség csak a defektet jelentő D csúcsban van. Ennek jelentése, hogy a „töltött csőnek” látszó struktúra kicsivel kevesebb hibahelyet tartalmaz, mint a kötegszerű szál. Az összehasonlítás további érdekessége, hogy a többfalú szén nanocsőtől erősen eltér a két vizsgált minta spektruma, viszont az aktív szén spektrumára nagyon hasonlít. Tehát a Raman spektrumok alapján a két szintetizált minta inkább az aktív szénnek van rokonságban, mint a szén nanocsővekkel.

Ebből az eredményből kiindulva kíváncsiak lettünk, hogy vajon a minták fajlagos felülete is eléri-e az aktív szén fajlagos felületét.

A két mintát 300°C-on 30 percet előkezeltük hélium atmoszférában, majd cseppfolyós nitrogén adszorpcióval 1 pontos BET mérést folytattunk. A fajlagos felületeket a 4. táblázat foglalja össze.

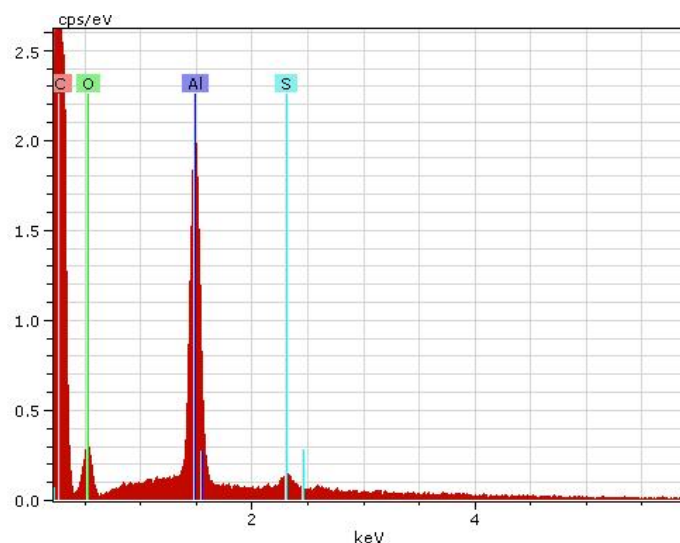
Minta neve	Fajlagos felület (m ² /g)
Kötegszerű szál	206
„Töltött cső” szerkezet	180
Többfalú szén nanocső	182
Aktív szén	1117

4. táblázat: Fajlagos felület

A táblázatból látható, hogy a két minta fajlagos felülete nem közelíti meg az aktív szén fajlagos felületét, viszont a szén nanocső fajlagos felületét igen. Az ilyen nagyobb fajlagos felülettel rendelkező anyagokat pedig már lehet hasznosítani hordozóként vagy adszorbeáló ágensként.

5.4.4. Energia diszperzív elem analízis (EDX) vizsgálat

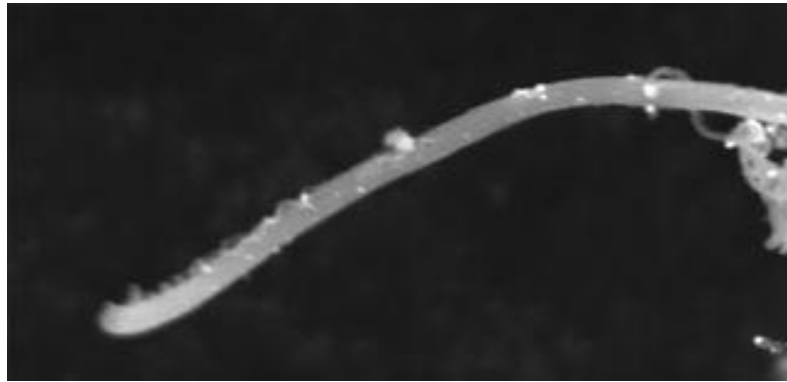
Kíváncsiak voltunk, hogy a kén beépül-e a szintetizált nanostruktúrákba, ezért EDX vizsgálatot végeztünk. A „töltött cső” esetében az EDX spektrumban nem volt felfedezhető a kén jelenléte, azonban a kötegszerű szál esetében igen, mint azt a 21.a ábra is mutatja.



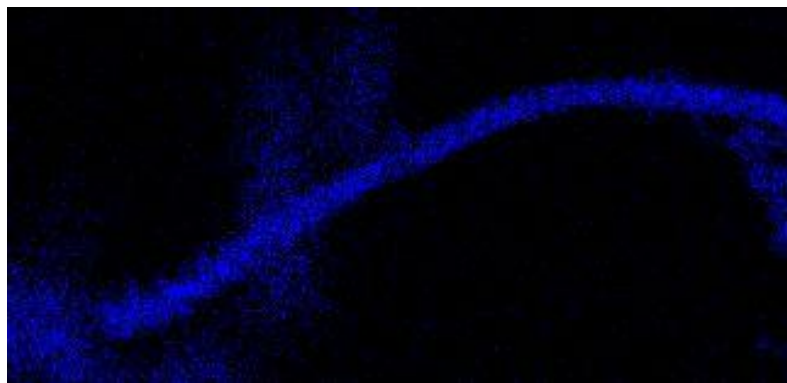
21.a ábra: Kötegszerű szál EDX spektruma

Az alumínium intenzitása a mintatartóról és a hordozóból származhat, az oxigén ugyancsak a hordozó jelenlétére utal. A spektrum alapján a savas tisztítás a katalizátor maradványait eltávolította a mintából.

Az EDX spektrumban a kén csúcsa még nem bizonyította egyértelműen, hogy a kén a szénstruktúrába is beépül, ezért EDX térképezést készítettünk a mintában megtalálható kötegszerű szálak egyikén. Ennek eredményét 21.b, 21.c, 21.d, 21.e, 21.f ábrák mutatják.



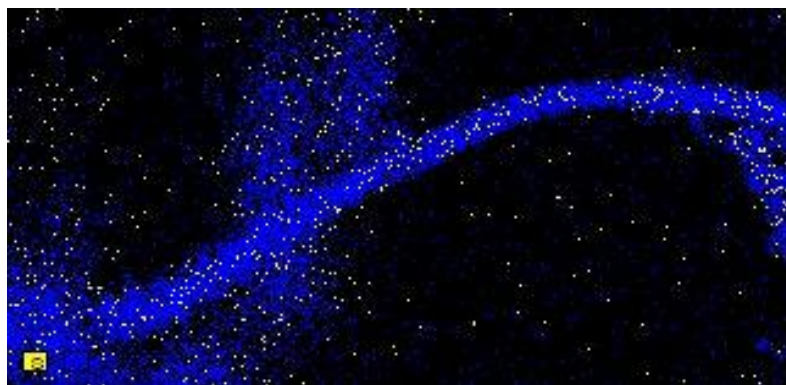
21.b ábra: A kiválasztott kötegszerű szál SEM felvétele



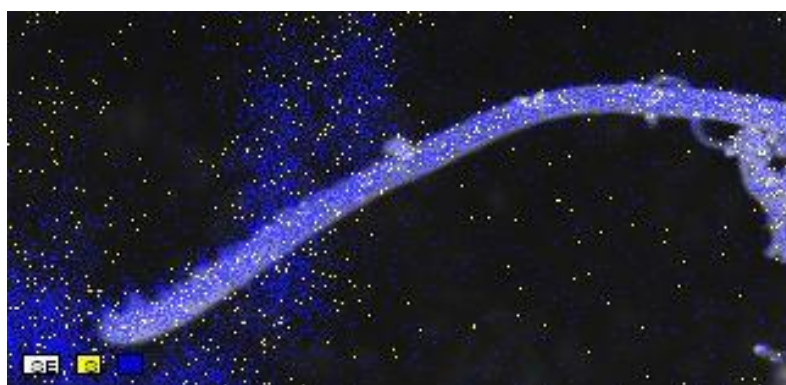
21.c ábra: A szénatomok eloszlása



21.d ábra: A kénatomok eloszlása

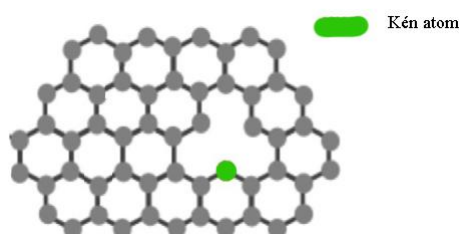


21.e ábra: A szén és a kén eloszlása együtt



21.f ábra: SEM felvételen ábrázolva a szén és a kén eloszlását

A 21.d ábrán látható a kén eloszlása, ami követi a 21.b ábrán látható kötegszerű szál formáját. Ez további megerősítést nyer a 21.e és 21.f ábrákon, ahol a képeket egymásra helyezve mutatja a kén és a szén eloszlását. Mivel a kén eloszlása követi a kötegszerű szál formáját, kijelenthetjük, hogy a kén valamilyen formában jelen van a szálban (egyik elméletünk szerint a 21.g ábrán látható módon beépül a grafitrácsba, torzítva annak szerkezetét).



21.g ábra: A beépülő kén módosíthatja grafitrács hatszöges szerkezetét

6. Összefoglalás

Diákköri munkám során a kitűzött cél a kén hatásának vizsgálata volt a CCVD szintézissel előállított szén nanostruktúrák szerkezetére nézve.

Munkám során vizsgáltam, hogy a katalizátor szulfidtartalma miként befolyásolja a keletkezett termék morfológiáját, valamint kipróbáltuk, hogy van-e különbség a kereskedelemben kapható szulfidok, és az általunk előállított szulfidok között. Vizsgáltuk továbbá, hogyan változik a katalizátoron növekvő szén nanostruktúrák szerkezete, ha szintézis közben tiofént juttatunk a reakcióterbe. A keletkezett szén nanostruktúrák tulajdonságait, morfológiáját vizsgáltuk, utóbbihoz egy általam fejlesztett szimulációs szoftvert is segítségül hívtunk.

A szulfidos katalizátorokon nőtt minták esetében egészen más struktúrákat kaptunk, mint a szulfid nélküli katalizátorokon szintetizáltak esetén. Előbbiek legtöbbször szabálytalan szálas, gyakran kamrás szerkezeteket adtak, míg utóbbiak többfalú szén nanocsöveket. Hozamok terén nem volt kiugró eredmény, viszont a szálas átmérőjére nézve a homogenitás jobb volt a kis hozamú szulfidos minták esetében.

A tiofén szintézis közbeni bevezetésével készített mintáknál három különböző szénszálas nanostruktúra volt megfigyelhető: kötegszerű szál, „töltött cső”-nek tűnő szerkezet és szén mikrotekercs.

A kötegszerű szálas alumínium-oxid és ZSM5 zeolit hordozós nikkel katalizátoron nőttek tiofén bebuborékoltatása mellett. EDX analízissel bebizonyítottuk, hogy a tiofén a rendszerbe jutott kén beépül a szálas szerkezetbe. SEM felvételeken felfedezhető, hogy ezek a kötegszerű szálas szerkezetek nem csak kör keresztmetszetűek, hanem lehetnek szalagszerű, vagy téglalap keresztmetszetű szálas szerkezetek is. Raman spektroszkópiás vizsgálat alapján ez a szerkezet rokonságban állhat az aktív szénnel.

A TEM felvételeken látszólagosan „töltött cső” szerkezet nagy mennyiségben a NiO nanorészecskén szintetizálódott tiofén bebuborékoltatása mellett. Ebben a mintában kis százalékban mikrotekercsek is felfedezhetők, de figyelmünket az előbbi szerkezet jobban lekötötte. Valódi, háromdimenziós formáját először az általam

fejlesztett szoftverrel szimuláltuk, majd a SEM felvételek után, nagy bizonyossággal meghatároztuk, hogy a látszólagosan „töltött cső” szerkezet valódi alakja kereszt alakú keresztmetszettel rendelkező szál. Nagy felbontású transzmissziós elektronmikroszkópos és röntgen diffraktometriás vizsgálattal bizonyítottuk, hogy kicsi a grafitossági foka ennek a szálak struktúrájának, majd Raman spektrumát hasonlítottuk össze aktív szén, a kötegszerű szálak és a többfalú szén nanocsövek Raman spektrumával. A spektrumok alapján előbbi kettővel lehet rokonságban.

Fajlagos felületüket BET módszerrel határoztuk meg a két minta esetében, amit összehasonlítottunk az aktív szén és a többfalú szén nanocső fajlagos felületével. A vizsgálat után megállapíthatjuk, hogy a szintetizált minták fajlagos felülete akkora, mint a szén nanocsöveké, így hordozóként, adszorpciós ágensként használhatók. A látszólagosan „töltött cső” szerkezet és a kötegszerű szálak mechanikai és elektromos tulajdonságainak meghatározása a dolgozat írásának időpontjában még nem lettek befejezve.

A szimulációs szoftvert úgy fejlesztettem, hogy sokféle szálak szén nanostruktúrát lehessen vele modellezni a keresztmetszet alapján. A program tovább fejleszthető adott problémák esetén, ekkor új funkciókkal bővíthet a mostani verzió.

Összefoglalva, a kén igen erős hatással van a képződő szén nanostruktúrák szerkezetére, mivel vagy beépül a képződő szálakba és módosíthatja a grafitos szerkezetet, vagy a katalizátor alakját, aktivitását változtatja meg.

7. Irodalomjegyzék

- [1] A. Hoque, M. K. Alam, G. G. Tibbetts, *Chem. Eng. Sci.* **56** (2001) 4233
- [2] R.T.K. Baker, M.A Barber, P.S. Harris, F.S. Feates, and R.J. Waite, *J. Catal.* **26** (1972) 51
- [3] R.T.K. Baker, P.S. Harris, R.B. Thomas, and R.J. Waite, *J. Catal* **30** (1973) 86
- [4] A. Oberlin, M. Endo, *J. Cryst. Growth* **32** (1976) 335
- [5] G.G. Tibbetts, M. Endo, C.P. Beetz, Jr., *SAMPE Journal* **Sept/Oct.** (1986) 30
- [6] M. Audier, M. Coulon, *Carbon* **23** (1985) 327
- [7] L.S. Lobo, M.D. Franco, *Catal.Today* **7** (1990) 247
- [8] Y. Tamai, Y. Nishiyama, M. Takahashi, *Carbon* **6** (1968)
- [9] R.T.K. Baker, J.J. Chludzinski, Jr., *J. Catal.* **64** (1980) 464
- [10] P.K. de Bokx, A.J.H.M. Kock, E. Boellaard, W. Klop, J.w.Geus, *J. Catal.* **96** (1985)
- [11] S.G. Oh, R.T.K. Baker, *J. Catal.* **128** (1991) 137
- [12] M. Kawagushi, K. Nozaki, S. Motojima, H. Iwanaga, *J. Cryst. Growth* **118** (1992) 309
- [13] Endo, M., & Komaki, K. Ext. Abst.16th Biennial Conf. on Carbon, San Diego, CA, p. 523. (1983).
- [14] R.T.K. Baker, R.J. Waite, *J. Catal.* **37** (1975) 101.
- [15] M.J. Yacaman, M.M. Yoshida, L.Rendon, J.G. Santiesteban, *Appl. Phys. Lett.* **62** (1993) 202
- [16] V. Ivanov, J.B. Nagy, Ph. Lambin, A.A. Lucas et al, *Chem. Phys. Lett.* **223** (1994) 329
- [17] E. Couteau, K. Hernadi, J.W. Seo, L. Thien-Nga, CS. Mikó, R. Gaál, L. Forró, *Chem. Phys. Lett.* **378** (2003) 9
- [18] R.L. Vander Wal, T.M. Ticich, V.E. Curtis, *Carbon* **39** (2001) 2277
- [19] K. Hernadi, A. Fonseca, J.B. Nagy, D. Bernaers, A. Fudala, A.A. Lucas, *Zeolites* **17** (1996) 419
- [20] A. Fonseca, K. Hernadi, P.Piedigrosso, J.F. Colomer et al, *Appl. Phys. A*, **67** (1998) 11
- [21] H. Kohno, T. Orii et al, *Appl. Phys. A* **79** (2004) 787

- [22] S. Inoue, T. Nakajima et al, *Carbon* **44** (2006) 1287
- [23] A. Fonseca, K. Hernadi, P. Piedigrosso, L.P. Bíró, S.D. Lazarescu et al, *Electrochem. Soc.* **97-14**, (1997) 884
- [24] S. Motojima, I. Hasegawa, S. Kagiya, K. Andoh and H. Iwanaga, *Carbon*, **33**, (1995) 1167
- [25] S. Motojima, X. Chen, *Jur. Mat. Sci.* **34** (1999) 5519
- [26] S. Motojima, X. Chen, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **80** (2007) 449
- [27] S. Motojima, X. Chen, H. Iwanga, *J. Cryst Growth* **237–239** (2002) 1931
- [28] S. Motojima, X. Chen, *Carbon* **37** (1999) 1817
- [29] X.Chen, S.Yang, K. Takeuchi, T. Hashishin, H. Iwanaga, S. Motojiima, *Diam. Rel. Mat.* **12** (2003) 1836
- [30] D. Porwal, K. Mukhopadhyay, K. Ram, K.U. Bhasker Rao, *J. Mater. Sci.* **42** (2007) 379
- [31] Dora Fejes, Laszlo Forro, and Klara Hernadi, *Phys. Status Solidi* **247** (2010) 2713