

**SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM**  
**TERMÉSZETTUDOMÁNYI ÉS INFORMATIKAI KAR**

**Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék**

*Környezetmérnök alapszak IV. évfolyam*



**TUDOMÁNYOS DIÁKKÖRI DOLGOZAT**

**Tiofén jelenlétében CCVD szintézissel előállított szén  
nano- és mikrotekercsek vizsgálata**

**Kinka Anikó**

Témavezetők:

**Dr. Hernádi Klára**, egyetemi tanár

**Fejes Dóra**, doktorjelölt

Szeged, 2014

## TARTALOMJEGYZÉK

|                                                                                                                   |           |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1.BEVEZETÉS .....</b>                                                                                          | <b>2</b>  |
| <b>2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS .....</b>                                                                               | <b>4</b>  |
| 2.1. SZÉN NANOCSSÖVEK ÉS EGYÉB SZÉN NANOSTRUKTÚRÁK ELŐÁLLÍTÁSA SZÉNHIDROGÉNEK KATALITIKUS BONTÁSÁVAL (CCVD) ..... | 4         |
| 2.2. KÉN JELENLÉTÉBEN SZINTETIZÁLT SZÉN NANOSTRUKTÚRÁK .....                                                      | 5         |
| <b>3. CÉLKITŰZÉS .....</b>                                                                                        | <b>11</b> |
| <b>4.KÍSÉRLETI RÉSZ .....</b>                                                                                     | <b>12</b> |
| 4.1. FELHASZNÁLT ANYAGOK .....                                                                                    | 12        |
| 4.2. A KATALIZÁTOR KÉSZÍTÉSE .....                                                                                | 12        |
| 4.3. A SZINTÉZIS MENETE .....                                                                                     | 12        |
| 4.4. A REAKCIÓTERMÉK ANALÍZISE .....                                                                              | 14        |
| 4.5. SZINTÉZISEK NAGYOBB ÁTMÉRŐJŰ REAKTORBAN.....                                                                 | 15        |
| <b>5. EREDMÉNYEK .....</b>                                                                                        | <b>16</b> |
| 5.1. ETILÉNNEL TIOFÉN JELENLÉTÉBEN SZINTETIZÁLT MINTÁK .....                                                      | 16        |
| 5.2. A KATALIZÁTOR RÉSZECSKÉK MORFOLÓGIAI VIZSGÁLATA .....                                                        | 17        |
| 5.3. ACETILÉNBŐL CSAKTIOFÉN BEVEZETÉSÉVEL KÉSZÜLT MINTÁK.....                                                     | 19        |
| 5.4. ACETILÉNBŐL TIOFÉN ÉS HIDROGÉN BEVEZETÉSÉVEL KÉSZÜLT MINTÁK .....                                            | 21        |
| 5.5. SZINTÉZISEK NAGYOBB ÁTMÉRŐJŰ REAKTORBAN.....                                                                 | 28        |
| <b>6. ÖSSZEFOGLALÁS .....</b>                                                                                     | <b>31</b> |
| <b>7. IRODALOMJEGYZÉK .....</b>                                                                                   | <b>33</b> |
| <b>KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS.....</b>                                                                                   | <b>35</b> |

## 1.Bevezetés

Napjainkra a technológiai fejlődés oly mértékűvé vált, hogy kulcsfontosságú szerepet játszik olyan anyagok kifejlesztése, amelyek kivételes tulajdonságaikkal és tartósságukkal hozzájárulhatnak új, korszerű megoldások kivitelezéséhez. A természeti erőforrások egyre nagyobb mértékű kiaknázása miatt fontos jövőbeli alternatívák kidolgozása, a környezetvédelmi szempontok és a növekvő gazdasági igények figyelembevételével. Az anyagtechnológia elmúlt húsz évében meghatározó szerepet töltött be a szén nanostruktúrák tanulmányozása, ezen belül is kiemelt szerephez jutottak a szén nanocsövek és nanoszálak. Potenciális felhasználási területük közé sorolható az elektronikai ipar, a vegyipari alkalmazások, elsősorban a katalízis területén, de hordozóként, kompozitként és detektálási módszerekhez is kiváló. Ismereteseek orvostudományi alkalmazásokban, illetve biológiai rendszerekben felhasználva biokompozitokként. Kiemelendő az infravörös tartományban fotodetektorként való alkalmazás [1,2], valamint alkalmasságuk gázok detektálására [3].

Előállításuk többféle módszerrel is lehetséges a technológiai lehetőségeknek megfelelően. Az 50'-es évektől kísérleteztek különböző gázfázisú szénvegyületek katalitikus bontásával, szénszálak előállításához. Később bebizonyították, hogy széntartalmú vegyületek fémfelületeken történő gőzfázisú katalitikus kémiai bontásával (CCVD-Catalytic Chemical Vapour Deposition) szén nanocsövek és egyéb szén nano-, illetve mikrostruktúrák is szintetizálhatóak [4,5]. Az eljárásban fontos szerep jut a megfelelő szénforrás kiválasztásának, továbbá a reakcióhőmérséklet, a katalizátor és a szintézis egyéb paraméterek összehangolásának, ugyanis mindezek nagyban befolyásolják, milyen szerkezetű és összetételű végterméket kapunk. A kutatások egyik célja olyan módszer kifejlesztése, mely nagy szelektivitású, olcsó ipari előállítást is lehetővé tesz.

A szerves kémiában és a kőolajiparban számtalan vizsgálat, kísérlet központi szereplője a kén, valamint annak hatása az alkalmazott katalizátorokra. A kén a fémkatalizátorok felületén bevonatot képezve (általában) csökkenti, esetleg teljesen meg is szüntetheti katalitikus aktivitásukat, azaz úgynevezett katalizátorméregként hat. Számos tanulmány igazolta azonban, hogy elegendően kis mennyiségű kéntartalom előnyös lehet bizonyos reakciók lejátszódása során [6].

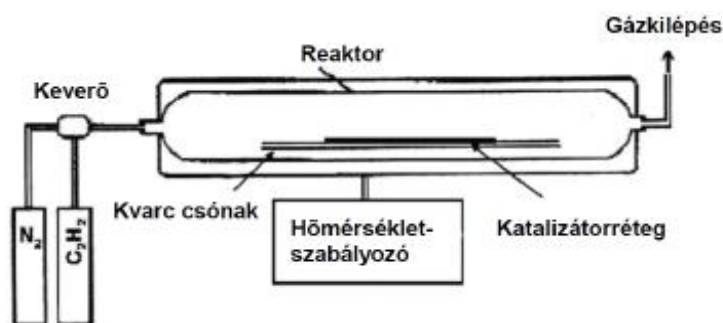
Tudományos Diákköri munkám során olyan CCVD módszert tanulmányoztam, ahol a szénforrások, a szintézis paramétereinek (reakcióhőmérséklet, gázáramlás sebesség) változtatása mellett még kénvegyület (tiofén) bevezetésére is sor került. Katalizátorfémként nikkelt, szénforrásként etilént és acetilént alkalmaztam. Célunk volt továbbá, hogy az így

előállt termékek szerkezetét megismerjük, ezért a kialakult szén struktúrákat további anyagvizsgálati módszerekkel tanulmányoztuk.

## 2. Irodalmi áttekintés

### 2.1. Szén nanocsövek és egyéb szén nanostruktúrák előállítása szénhidrogének katalitikus bontásával (CCVD)

A CCVD módszer során széntartalmú vegyületek, gőzfázisú szénhidrogének katalitikus bontására kerül sor, fémrészecskék felületén [7]. Baker és munkatársai széntartalmú gázok bontásával kísérletezve erre a célra átmenetifémeket használtak katalizátorként (Fe, Co, Ni, Cr). 500 °C és 1600 °C közötti reakcióhőmérsékleten inert atmoszférában (N<sub>2</sub>, Ar) 30-60 perc közötti reakcióidőt alkalmaztak [8,9]. Megfigyeléseik szerint amorf szén, valamint grafitos szálak szerkezetű termék keletkezett. A termék minőségét, mennyiségét és tulajdonságait nagymértékben befolyásolják a szintézis paraméterei. Például magasabb hőmérsékleten a termék grafitosodása jellemzőbb. A különböző összetételű fémkatalizátorok és hordozóik más-más hőmérsékleten eltérő aktivitással és szelektivitással működnek. Az aktivitás a fémkatalizátor redukáltsági fokától is függ. A termék összetétele és struktúrája továbbá nagymértékben változik az alkalmazott szénforrás és a katalizátor között kialakuló kölcsönhatással is. A módszer bevált szénszálak, grafitoszálak előállításában. Évekkel később sor került a szén nanocsövek előállítására is hasonló technikával. Az erre alkalmas berendezést szemlélteti az 1. ábra.



**1. ábra:** CCVD eljárás vázlatos rajza

A kvarcreaktor egy magas hőmérsékletű csőkemencébe kerül. Az ideális hőmérséklet 600-900 °C közötti. Ezen a hőmérsékleten túlnyomórészt többfalú szén nanocsövek képződnek, míg 900-1200 °C-on az egyfalúak figyelhetők meg. [10,11] A katalizátor és a hordozója egy szintén kvarcból esetleg kerámiából készült csőnakba helyezendő. Sikeres szénforrásoknak bizonyultak a metán, a szén-monoxid, a benzol, de a leggyakrabban alkalmazott az acetilén és az etilén. A szénszálak szintézisének már bevált átmenetifém katalizátorok (Co, Fe, Ni) ebben az esetben is megfelelően működtek, akár egyfémesként,

akár keverékként. Hordozóként alkalmazhatóak többek között zeolitok,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$  [12].

## 2.2. Kén jelenlétében szintetizált szén nanostruktúrák

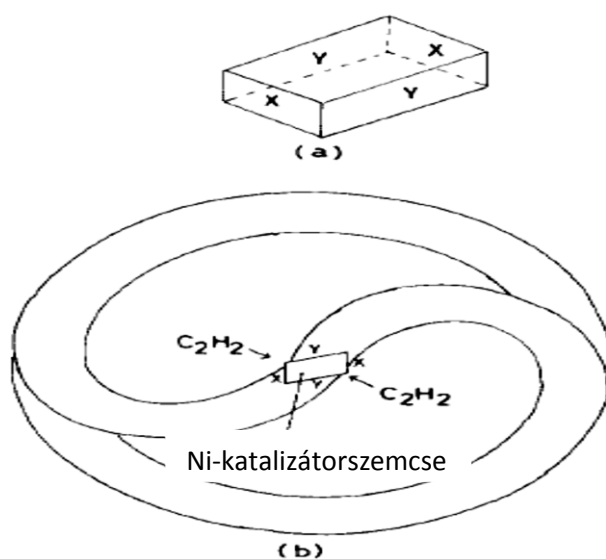
Az 1990-es évek elején fontos szerephez jutott, hogy a CCVD szintézisek során nemcsak egyenes szálak, hanem tekercses felépítésű szén nanoszerkezetek is képződnek. Ezt a jelenséget a már korábban is tanulmányozott CCVD eljárások során anomáliának tekintették, és figyelmen kívül hagyták. Motojima és munkatársai olyan CCVD eljárással kísérleteztek, ahol nikkel katalizátor jelenlétében nagy tisztaságú, valamint kis mennyiségű szennyező komponenseket is tartalmazó szénforrások hatását hasonlították össze [13]. Tapasztalataik szerint a kis mennyiségben kénhidrogént is tartalmazó acetilén alkalmazása esetén tekercses szén nanoszál formák jönnek létre. A növekedéshez optimális, ha az acetilén kénhidrogén tartalma legalább 0,06-0,08 tf% [14]. Szénforrásként továbbá etilént, illetve metánt is alkalmaztak [15]. Továbbra is érvényesnek tartották, hogy a hőmérséklet meghatározó a szénforrás bomlásában. Egyenes nanoszálak széles 400-1000 °C-os hőmérséklet tartományban képződtek, ezzel szemben tekercsek csak 600-800 °C-os hőmérséklet intervallumban [16,17]. Az ezt követő részletesebb vizsgálatok során a 760-790 °C-on előállított mintákat a szabályos tekercsek (0,7 µm-es szál- és 5 µm-es tekercsátmérővel) jellemezték, míg az alacsonyabb, ill. magasabb reakcióhőmérsékletek szabálytalan és nagyobb átmérőjű tekercsek kialakulásához vezettek. Kísérleteik szerint 700 °C-on csak egyenes szálak, 870 °C-on pedig 20 µm-es átmérőjű szabálytalan tekercsek formálódtak [13,16].

A tiofén hatását már korábban is tanulmányozták rozsdamentes acél reaktorokban a szénhidrogének gőzbontása esetén, mivel meghatározó szerepe van a szénhidrogének olefinekké történő konverziója során. Megállapították, hogy a 0,1-0,5 t%-ban jelen lévő alifás kénvegyület mellett végbemenő heptán bontás mértéke növekvő, szemben a tiofén nélkül végzett kísérletben. Ugyanakkor a tiofén termális bomlásakor keletkező ·SH gyökök, illetve kén atomok a fémes katalizátorokkal vagy a fémből készült reaktorok felületével reakcióba lépve azok passziválódásához is vezethet. Az inaktív réteg fém- szulfidokból tevődik össze [18].

R.T.K. Baker és munkatársai szintén foglalkoztak a kén katalizátorokra gyakorolt hatásával. Kísérleteikben többek között a fém nikkel katalizátor felületén lejátszódó folyamatokat tárgyalták. A nikkel lapon centrált köbös fémrácsának köszönhetően reakcióképesse válik hevítés, melegítés hatására nemfémes elemekkel. A fém és hidrogén

kölcsönhatása bizonyított, azonban ennek hatása a katalitikus aktivitására még tisztázatlan. A kénhidrogénnel előkezelt nikkel katalizátor az etilén–hidrogén keverék bevezetését követően tekercses formájú szénszálakat eredményezett, amíg a tiszta, kénnel nem szennyezett nikkel egyenes szálakat hozott létre [6].

Motojima és munkatársai a CCVD kísérletek során megállapították, hogy 0,7 mol%-os tiofénmennyiség szükséges szén nanoszál tekercsek képződéséhez. A kénvegyület nélkül végzett szintézisek termékei csak amorf szenet tartalmaztak. Megfigyelték, hogy alacsonyabb tiofénmennyiség esetén a tekercsek átmérője is csökken. Egyenes, esetleg görbült szénszálakban gazdag minták alakultak ki 0,2 mol%-ra csökkentett tiofénnel [16,17].



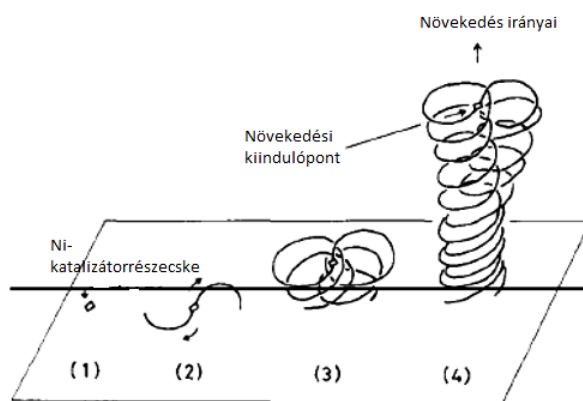
**2. ábra: (a)** Ni-katalizátorszemcse,  
**(b)** A tekercs feltételezett növekedési mechanizmusa [13]

A nikkeles katalizátort tanulmányozva megállapították, hogy annak felületén Ni -C-S-O bevonat képződik. A réteg befolyással van a szénbontásra, azt szakaszossá téve, így alakulhatnak ki a spirál alakú szerkezetek. Az anizotrópikus szénbontás feltételezett oka, hogy a Ni-katalizátor – amelynek alakját a 2. ábra (a) része szemlélteti – a reakció kezdetekor átalakul Ni<sub>3</sub>C rombohedrális egykristállyá [13,19,20]. Ebben fontos szerepe van a hőmérsékletnek, hiszen a nikkel felületének kvázi folyadékszerű állapotban kell lennie a szénatomok sikeres diffúziója érdekében. A kristály különböző síkjai eltérő mértékben tartalmaznak kis mennyiségű ként és oxigént, amit elektron diffrakciós mérésekkel is bizonyítottak. Ezek alapján tehát feltételezhető, hogy az X-szel és Y-nal jelölt síkok nem azonos mértékben fejtik ki katalitikus aktivitásukat [18,19]. A bevonatképződés a kéntartalom és a hőmérséklet függvénye [19]. A 2. ábra (b) részletén látható a szálak tekercsekké történő

alakulásának lehetséges mechanizmusa. Ennek megfelelően a katalizátorrészecske két ellentétes síkpárja az acetilénbontást követően egymással ellentétes irányban növvő szálakat



**3. ábra:** Katalizátorrészecske elhelyezkedése [16]



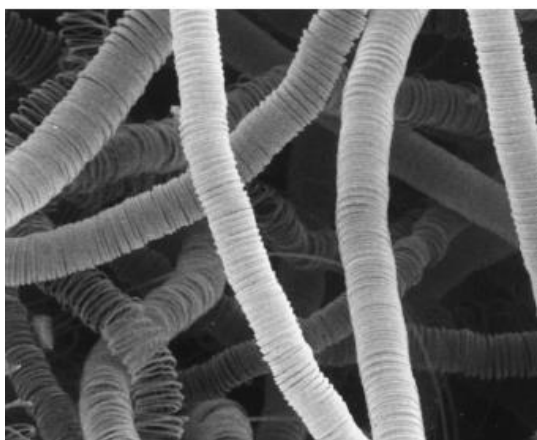
**4. ábra:** A tekerces szén nanoszálak növekedési mechanizmusa [13]

eredményez. Ezt a viselkedését figyelve érdekes jelenségnek lehetünk tanúi, ugyanis egy részecske két szál képződéséért is felel. A szálak összefonódnak egymással, így alkotva dupla tekercseket (4. ábra).

A feltételezett mechanizmus indikátorai a szén száltekercsek csúcsaiban zárványszerűen elhelyezkedő katalizátor szemcsék, amelyet a 3. ábrán lévő nyíl is szemléltet. A katalizátorszemcsé átmérőjétől függ a tekercsek szálátmérője is, ami akadály lehet annak, hogy azonos mérettel rendelkező homogén terméket kapjunk [16,19].

A szénforrás betáplálásának áramlási sebessége ugyancsak befolyással van a tekercsek formálódására. A betáplált acetilén 150-200 mL/perces áramlási sebességhez 4:3 arányban bevezetett hidrogén és 0,6-0,8 mol% tiofén mellett szabályos tekercsek képződtek [19]. Azonban az ettől alacsonyabb acetilén áramlási sebesség sokkal szabálytalanabb, nagyobb menetmagassággal és tekercs átmérővel rendelkező struktúrákat eredményezett, melyek az 5. ábrán láthatók. A 200 mL/perc feletti áramlási sebesség esetén pedig egyenlőtlen átmérővel rendelkező szálak keletkeztek. Ha változtatunk az acetilén és hidrogén 4:3-as arányán, a termék homogenitása szintén csökken. Alacsonyabb hidrogén arány esetén az előzőekben említett nagy menetmagasság és az egy tekercshosszon belüli átmérő változás együttesen jelentkezik. Felére csökkentett acetilén–hidrogén aránnyal készült mintát mutat a 6. ábra.

A hidrogén mennyiségének növelése a tekercshossz rövidülését és a hozam csökkenését eredményezi [16].

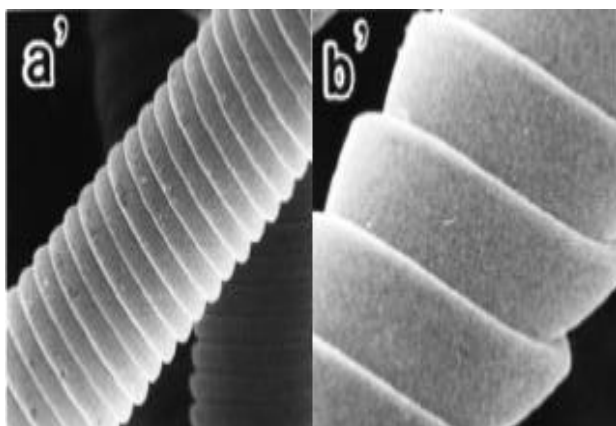


**5. ábra:** 100 mL/perces acetilén áramlási sebességgel készült szabályos tekercsek [16]

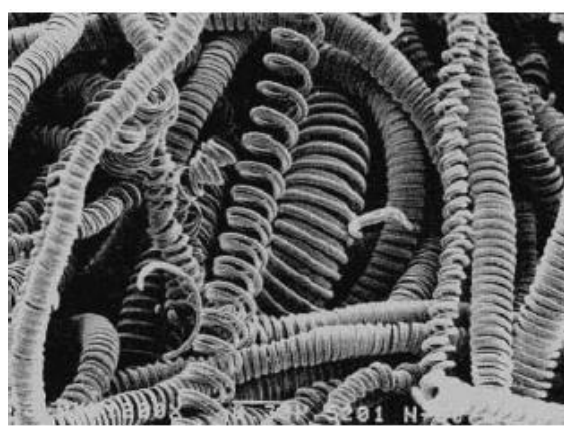


**6. ábra:** Felére csökkentett acetilén-hidrogén aránnyal szintetizált minta [16]

A szén nano- és mikrotekercsek formái rendkívül változatosak. Megfigyelhetők olyanok, melyek egyetlen szimpla szálból állnak, de vannak dupla szálúak és egymásba fonódóak is. Az alkotó szálak keresztmetszetüket tekintve is eltérnek. Megkülönböztethetünk kör keresztmetszettel és kissé elliptikus keresztmetszettel rendelkezőket. A 7. ábra (a) részletén a kör keresztmetszetű, (b) részletén pedig az ovális szál látható. A 8. ábrán szabályos, de eltérő átmérőjű tekercsek halmaza figyelhető meg egy mintán belül [17]. A reakcióidő növelésével egyenes arányban a tekercsek hosszúsága is nő.



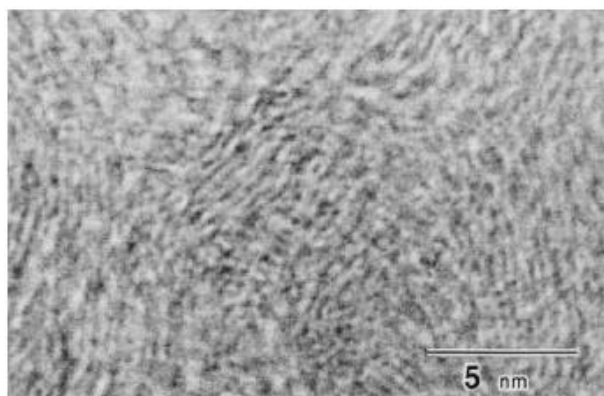
**7. ábra:** (a) kör és (b) elliptikus kersztmetszetű szénszálból képződött mikrotekercsek [16]



**8. ábra:** Inhomogén minta tekercs összetétele [16]

### 2.2.1. A szén nano- és mikroszál tekercsek tulajdonságai és alkalmazásuk

Az előző alfejezetben bemutatott CCVD szintézis termékének részletes röntgen diffraktometriás (XRD), Raman spektroszkópiai és energia diszperzív elem analízis (EDX) vizsgálatával meghatározott összetétel a következő: 97,2-98,2 t% C, 1,0-1,4 t% H, 0,6-1,0 t% O, 0,25 t% Ni, 0,08-0,09 t% S. A nagyfelbontású transzmissziós elektronmikroszkóp (TEM) felvételen (9. ábra) látható, hogy a tekercsek felülete filmszerű grafit bevonatot tartalmaz.



**9. ábra:** A tekercs külső felületének HRTEM felvétele [16]

A kör és az elliptikus keresztmetszetű szálból kialakuló nagy átmérőjű mikrotekercsek rugószerűen képesek akár az eredeti hosszuk 2-3-szorosára is megnyúlni. A 30-50  $\mu\text{m}$  közötti tekercsátmérővel rendelkező tekercsek képesek az eredeti hosszuk 5-15-szörösére is megnyúlni [19,20]. Mindkét forma szakítószilárdsága igen nagy (42-114 MPa). 3000 °C-os CO+ CO<sub>2</sub> atmoszférában hevítve azonban a szerkezetük barázdált, lyukacsos, repedezett lesz, továbbá elasztikusságukat is elveszítve merevvé és törékennyé válnak, szerkezetük a halszálkához hasonló lesz [19,21]. A tekercsek kinyújtásával és újbóli összehúzódnásával elektromos paramétereik is megváltoznak. Ezt a rendkívül speciális és előnyös tulajdonságukat kihasználva elasztikus polimerekbe (poliuretán, epoxi gyanta, polyszilikon) ágyazva tapintás érzékelő szenzorok készíthetők, amelyek érzékenysége az emberi bőrével hasonlatos. Olyan anyagok érzékelésére is alkalmazhatóak, melyekkel nem lépnek közvetlenül érintkezésbe [22,23,24].

Ogawa kísérleteiben rendkívüli bio-aktivátoroknak bizonyultak, ugyanis bőrsejtek tenyésztése során aktiváló ágensént működtek, de ennek okai egyelőre tisztázatlanok [28]. A szén mikrotekercsek vizes közegű ultrahangos kezelése hidroxid-gyököket generál, ami a rák szonodinamikus kezelésében jelenthet segítséget [29].

A tekercsek rendkívül jól, reflexió nélkül abszorbeálják az elektromágneses hullámokat, különösképpen a mikrohullámokat. Morfológiájuknak köszönhetően tökéletes nano-, illetve mikro Faraday-tekercsek [21,25].

A szén nanoszálak hidrogén hordozóként már bizonyítottan jól funkcionáltak, ezért ígéretesnek tűnt a mikrotekercsek ezen alkalmazásának tanulmányozása. Folyékony nitrogén hőmérsékletén, 10 MPa hidrogén nyomással vizsgálták az adszorpciós képességüket. A megkötéshez rendelkezésre álló fajlagos felületük nagysága 3-4-szer nagyobb, mint az aktív széné és a többfalú szén nanocsövéké. Az így megkötött hidrogén mennyiség 0,12-0,16 t% volt. Hőkezelés esetén a hőmérséklet emelésével (700-1000 °C) a bontatlan acetilén maradék távozik a mintából, ami mintegy 20%-kal növeli a hidrogén megkötést és tárolást. Azonban 2500-3000 °C-ra hevítve csökken az adszorbeálódás mértéke. A magas hőmérsékleten történő deszorpció aktiválási energiája (4,92 eV) közel van a C-H kötések aktiválási energiájához [26].

A grafitszálak szerkezetükből adódóan másként reagálnak a hőmérsékleti változásokra, mint a szén nanocsövek. A CCVD eljárással készült szálakból formálódó mikrotekercsek 450 °C-on oxidálódnak, de a hőmérséklet további emelésével súlygyarapodás tapasztalható, majd 700 °C-on elégnak. A felületükön grafitfilmet is tartalmazó tekercsek pedig 700 °C-on kezdenek oxidálódni és 1400 °C-on égnak el [21].

### 3. Célkitűzés

Kutatómunkám során olyan CCVD módszer vizsgálata volt a célunk, ahol a szénbontáshoz használt nikkell katalizátor katalitikus működését kennek, pontosabban tiofének a rendszerbe való bevezetésével zavarjuk meg. Szénforrásként etilén, vagy acetilén gázt alkalmaztunk. Egyes esetekben a betáplált szénforrás mellé hidrogént is vezettünk a rendszerbe. Az inert atmoszféra biztosítására és vívőgázként nitrogént használtunk. Az így kivitelezett katalitikus gőzfázisú szénbontásból eredő termékek vizsgálatát végeztük transzmissziós elektronmikroszkópiával (TEM) és pásztázó elektronmikroszkópiával (SEM). Az alkalmazott katalizátor hatásmechanizmusának értelmezése érdekében a katalizátorszemcsék morfológiai vizsgálatával is foglalkoztunk. Emellett kérdéses volt, hogy a szintézis egyes paramétereinek (a reakcióhőmérséklet vagy a gázok aránya és áramlási sebességei) variálása miként hathat a szénlerakódásban kialakuló struktúrák morfológiájára.

Legfontosabb céljaink és kérdéseink:

- A katalizátorrészecskék morfológiai vizsgálata.
- Milyen szén nanostruktúrák alakulnak ki az egyes szénforrásokból?
- Az eltérő szénforrások okoznak-e eltérést a kialakult szerkezetekben?
- Miként hat az eltérő reakcióhőmérséklet?
- Befolyásolja-e a keletkezett terméket hidrogén gáz bevezetése?
- A tiofén áramlási sebességének változtatása miként hat a szénlerakódást alkotó struktúrák morfológiájára?
- A szintézishez használt gázok áramlási sebességének hatása.
- A termékek jellemzése (TEM, SEM).
- A szintézis léptékének növelése.

## 4. Kísérleti rész

### 4.1. Felhasznált anyagok

|                     |                                                       |
|---------------------|-------------------------------------------------------|
| Fémforrás:          | nikkel (II)-oxid $\leq 50$ nm nanorészecske (ALDRICH) |
| Katalizátorhordozó: | szilícium lap                                         |
| Kénforrás:          | tiofén (ALDRICH)                                      |
| Használt gázok:     | acetilén ( $C_2H_2$ -99,6%) (MESSER)                  |
|                     | etilén ( $C_2H_4$ -99,95%) (MESSER)                   |
|                     | hidrogén ( $H_2$ -99,9%) (MESSER)                     |
|                     | nitrogén ( $N_2$ -99,9%) (MESSER)                     |

### 4.2. A katalizátor készítése

Munkám során nikkel(II)-oxid nanorészecskét alkalmaztam prekursoraként, két módon: hordozó nélkül a reakcióhoz használt kvarccsónakban elosztatva, valamint szilíciumlap hordozóra impregnálva került felhasználásra. Az első esetben  $100 \pm 10$  mg anyagot mértem be négy tizedes pontossággal a kvarccsónakba egyenletesen elosztatva.

A szilíciumlap használatakor a nikkel(II)-oxidból könnyedén felvihető és a hordozó felületén egyenletesen elosztható szuszpenziót kell készíteni. Ehhez 10 mL acetont és 250 mg szilárd NiO-t használtam, melyet a továbbiakban *k1*-gyel jelölök. Cseppentéses módszerrel került felvitelre a szilíciumlapra 50 °C-on bepárolva. Elkészítettem egy 5-ször hígabb szuszpenziót is, 20 mL aceton és 100 mg NiO felhasználásával (*k2-jelű*).

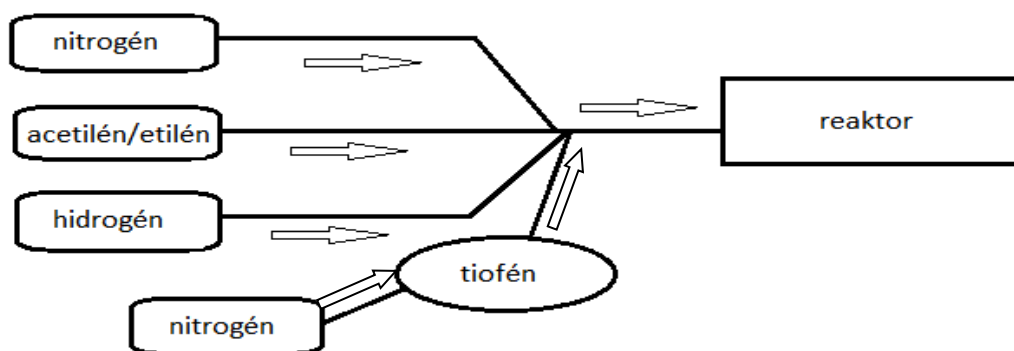
A cseppentéses módszer hátránya, hogy a szilíciumlapon a szuszpenzió nem egyenletesen oszlik szét, ami a határfelületi feszültség következménye, így a NiO részecskék eloszlása sem teljesen egyenletes a felületen.

### 4.3. A szintézis menete

A CCVD szintézis kivitelezése egy szabályozható hőmérsékletű csőkemencében történt, melybe egy 2,4 cm átmérőjű és 83,5 cm hosszúságú kvarcból készült U-alakú kvarccső került. A nikkel (II)-oxid katalizátort, először a kvarccsónakban elosztatva alkalmaztunk, majd ezt követően a hordozóra felvitt változaton is végeztünk szintézist. A szintézist nitrogén atmoszférában, szénforrásként etilént, illetve acetilént használva, egyes

esetekben hidrogén gáz jelenlétében végeztük, tiofén bebuborékoltatása mellett. A gázok áramlási sebességeit kalibrált áramlásmérők segítségével szabályoztuk.

A szintéziseket különböző paraméter beállításokkal; a reakcióhőmérséklet, a szénforrás, hidrogén, ill. tiofén jelenlétével vagy nélküle, majd a tiofén áramlási sebességének változtatásával kiviteleztek. A kísérleti elrendezés a 10. ábrán látható.



**10. ábra:** A kísérleti elrendezés

#### 4.3.1. A reakcióhőmérséklet és a szénforrás változtatása

Az első szintézis sorozatot 690-810 °C között végeztem. Etilén szénforrással 120 mL/perces áramlási sebességgel, 30 °C-onként emelve a hőmérsékletet, tiofén jelenlétében nitrogénnel bebuborékoltatva (60 mL/perc). A tiofén kezdeti mennyiségét is lemértem és feljegyeztem. A megfelelő oxigénmentes reakciókörülmények biztosítása érdekében 200 mL/perces nitrogén áramlási sebességgel 5 percen keresztül öblítettem a rendszert, ezután 150 mL/perces sebességet használtam a reakció egész időtartama alatt. Majd az etilén és tiofén indítását követően 30 percig végeztem a szintézist. Ezt követően 10 percig nitrogénnel öblítve hűlni hagytam a rendszert, majd lemértem a minta tömegét. Minden egyes hőmérsékleti érték-változtatás előtt újabb katalizátormennyiséget mértem a csónakba.

A második kísérletsorozatot 720-810 °C-os hőmérséklettartományban végeztem, szintén 30 °C-onként emelve a hőmérsékletet, azonos körülmények között: nitrogén 150 mL/perc, etilén 110 mL/perc, tiofén 70 mL/perc, azonban hidrogén bevezetésére is sor került 100 mL/perces áramlási sebességgel. Az előzőekben leírtak szerint jártam el, de a szintézis megkezdése előtti öblítéskor a nitrogén bevezetését követően hidrogénnel redukáltam a katalizátort.

A harmadik kísérletsorozat alkalmával 750 és 780 °C-on szintetizáltam, szénforrásként ezúttal acetilént alkalmaztam, a szilíciumlap hordozós katalizátort használva (*k1*), amelyet a

kvarccsónakba helyeztem. A gázok áramlási sebességei a következők voltak: nitrogén 300 mL/perc, acetilén 110 mL/perc, hidrogén 75 mL/perc, tiofén nitrogénnel bebuborékolatva 70 mL/perc. Két mintát hidrogén jelenlétében, kettőt pedig nélküle szintetizáltam.

#### 4.3.2. Tiofénáramlás sebességének változtatása

A szintézist állandó 780 °C hőmérsékleten végeztem, azonban a tiofén nitrogénnel való bebuborékolatásának áramlási sebességét mintánként változtattam. A szintézisek során az acetilén áramlási sebessége 110 mL/perc, hidrogén 75 mL/perc, nitrogén 300 mL/perc és a tiofén áramlási sebességét 20-80 mL/perc között változtattam. A reakcióidőt 40 percre növeltem, és a k<sub>2</sub>-vel jelzett katalizátort használtam.

#### 4.3.3. A szintézisgázok áramlási sebességeinek változtatása állandó hőmérsékleten

Ugyancsak 780 °C-on, k<sub>2</sub>- katalizátorral, 1 órás reakcióidővel végeztük a kísérletet, azonban eltérő gázáramlási arányokkal. Az áramlási sebességeket a következő értékek között választottuk: acetilén 115-125 mL/perc, hidrogén 67-95 mL/perc, nitrogén 265-360 mL/perc és tiofén 50-60 mL/perc.

#### 4.4. A reakciótermék analízise

A reakció előtt bemért katalizátor tömegét már ismerve, a szintézist követően lemértem a – valószínűen szénformákat is tartalmazó – minta tömegét, valamint a szintézisek végeztével a tiofén fogyását is feljegyeztem. A kettő (kezdeti bemérés, termék mennyisége) különbségeként megkaptuk a szénlerakódás mennyiségét. A hozam számításakor azonban számolnunk kell a reakció közbeni tömegvesztéssel. Ezért a termék tömegéből ki kell vonnunk a korrigált bemérés tömegét is. A szénlerakódás valamint a kezdeti bemérés hányadosaként a szintézis hozama számítható az alábbiak szerint:

$$m_{\text{szénlerakódás}} = m_{\text{termék}} - m_{\text{korrigált bemérés}}$$

$$\text{hozam} = m_{\text{szénlerakódás}} / m_{\text{kezdeti bemérés}}$$

A minták további vizsgálatához transzmissziós elektronmikroszkópiát (TEM, készülék: Fei TECNAI G<sup>2</sup> 20 X-Twin), pásztázó elektronmikroszkópiát (SEM, készülék: Hitachi S- 4700 Type II FE-SEM) alkalmaztunk.

A TEM vizsgálatokhoz a minták egy kis részletéből etanolos szuszpenziót készítettem, ultrahangos szonikálással. Az elemzéssel betekintést nyerhetünk a termék homogenitására, a struktúrák alakjára és méretére vonatkozóan. Fontosnak tartom megemlíteni, hogy a minta

kezelésének ezen fázisa (ultrahangos szonikálás) roncsolhatja, felapríthatja a kialakult nanoszerkezeteket. A kész szuszpenzióból a mikroszkópos rostélyra (gridre) cseppentettem.

#### 4.5. Szintézisek nagyobb átmérőjű reaktorban

Ebben az alfejezetben léptéknöveléshez kapcsolódó első optimalizálási kísérletek leírását ismertetem.

A kisebb átmérőjű reaktorban végzett, mikrotekercseket eredményező szintézisek (lásd. 5.3.-as alfejezet) paramétereit felhasználva a nagyobb termékhozam és mennyiség reményében egy nagyobb átmérőjű (5,7 cm) és hosszúságú (107 cm) reaktorcsövet használva ismételtam meg. Mivel a reaktor átmérője nagyjából kétszerese az előzőekben használtak, és hosszúsága is meghaladja azt, kalkulálnunk kell az áramlási viszonyok megváltozásával. A csőátmérő növekedésével ugyanis csökken az áramlási sebesség is, ami megváltoztatja a tartózkodási időt, így a termék minőségét és mennyiségét. A szintézis gázainak áramlási sebességeit ennek fényében kell átszámolni az új rendszerre. Ugyanakkor a kisebb átmérőjű reaktorban végzett mérésekből az is kitűnt, hogy a bevitt szénforrásnak legfőljebb 20%-a lesz szén lerakódás, ami arra utal, hogy ezek a gázok túl nagy feleslegben kerülnek a reaktorba. Ezért az áramlási sebességeket az előző rendszerénél használtak a felére csökkentettem. A jelentős sebesség csökkenés elkerülése érdekében azonban a nitrogén vivőgáz sebességét nem csökkentettem. Az így kialakult és alkalmazott áramlási sebességeket az 1. táblázatban foglaltam össze.

| <b>tiófen [mL/perc]</b> | <b>acetilén [mL/perc]</b> | <b>hidrogén [mL/perc]</b> | <b>nitrogén [mL/perc]</b> |
|-------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| 25                      | 60                        | 35                        | 300                       |

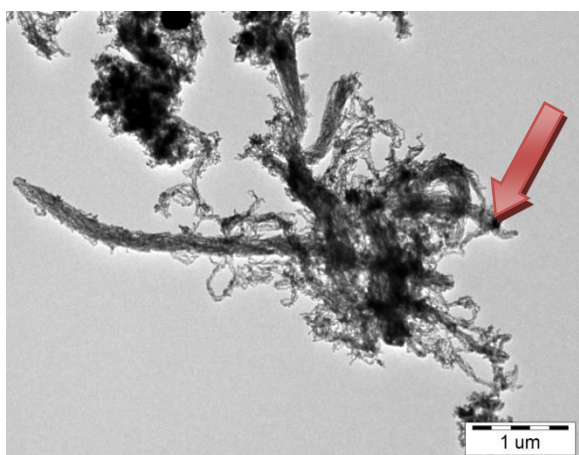
**1. táblázat:** Nagyobb méretű reaktor esetén alkalmazott gázáramlási sebességek

Az új reaktor lehetővé tette azt is, hogy a katalizátorhordozó szilíciumlap méretét is növeljük, ami nagyobb felületen biztosítja a szénbontást. A szintéziseket a 4.3. részben ismertetett módon végeztem először 15, majd a későbbiekben 30 perces reakcióidővel és 780 °C-os reakcióhőmérséklettel.

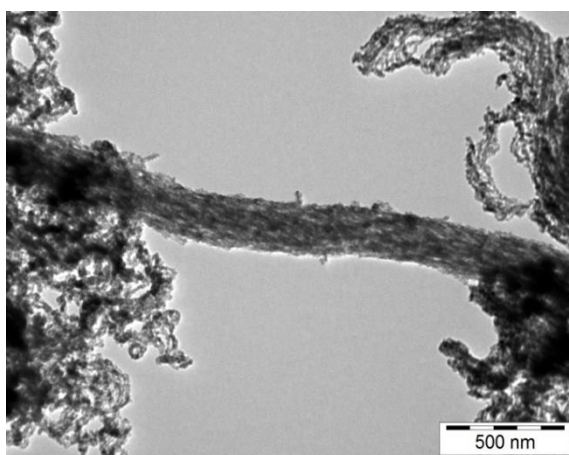
## 5. Eredmények

### 5.1. Etilénnel tiofén jelenlétében szintetizált minták

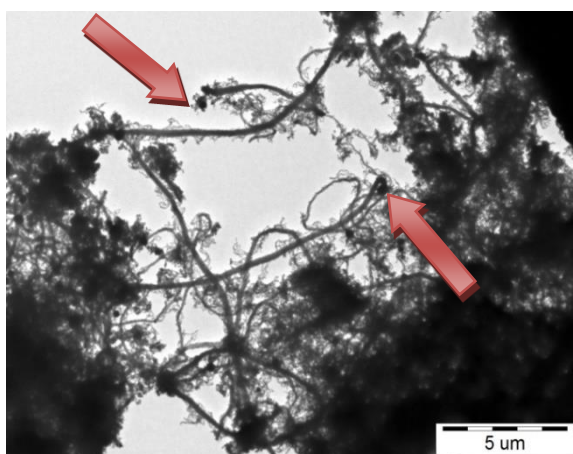
Etilén szénforrásból nikkel nanorészecskés katalizátoron tiofén bevezetésével előállított mintákban szén nanoszálakból kialakult kötegszerű struktúrák képződtek. Hidrogén bevezetésével is ezzel azonos morfológia volt tapasztalható. A szálas, valamint köteges szerkezetekbe zárt katalizátorszemcsék jól kivehetőek a 11.a,b,c ábrákon látható TEM felvételekről a piros nyilakkal jelölt részekben.



**11a. ábra:** 750 °C-on etilénnel szintetizált szénlerakódás TEM felvétele



**11b. ábra:** 780 °C-on etilénnel szintetizált szénlerakódás TEM képe



**11c. ábra:** 810 °C-on etilénnel szintetizált szénlerakódás TEM képe

A különböző reakcióhőmérsékleteken nyert szén hozam értékeket a 2. és a 3. táblázatban foglaltam össze. A hidrogén bevezetése nélküli minták esetén valamivel nagyobb hozam értékek tapasztalhatóak, de mindkét esetben a 750-780 °C hőmérséklet tartományban figyelhető meg a maximális hozam.

| <i><b>hőmérséklet [°C]</b></i> | <i><b>bemért katalizátor [g]</b></i> | <i><b>szénlerakódás [g]</b></i> | <i><b>hozam [%]</b></i> |
|--------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------|-------------------------|
| 690                            | 0,1065                               | 0,0746                          | 70,05                   |
| 720                            | 0,1189                               | 0,1713                          | 144,07                  |
| <b>750</b>                     | <b>0,0946</b>                        | <b>0,3629</b>                   | <b>383,62</b>           |
| <b>780</b>                     | <b>0,0954</b>                        | <b>0,2306</b>                   | <b>241,72</b>           |
| 810                            | 0,0971                               | 0,0483                          | 49,74                   |

**2. táblázat:** Etilénnel, tiofénnel hidrogén nélkül szintetizált minták hozamai

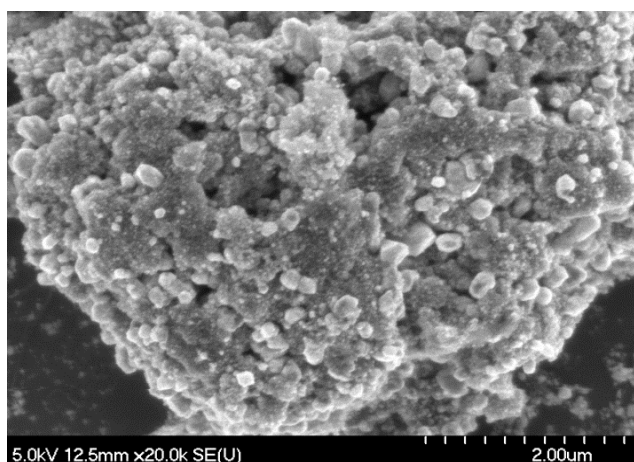
| <i><b>hőmérséklet [°C]</b></i> | <i><b>bemért katalizátor [g]</b></i> | <i><b>szénlerakódás [g]</b></i> | <i><b>hozam [%]</b></i> |
|--------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------|-------------------------|
| 720                            | 0,1062                               | 0,1186                          | 111,68                  |
| <b>750</b>                     | <b>0,0971</b>                        | <b>0,116</b>                    | <b>119,46</b>           |
| <b>780</b>                     | <b>0,0991</b>                        | <b>0,1786</b>                   | <b>180,22</b>           |
| 810                            | 0,1007                               | 0,0852                          | 84,61                   |

**3. táblázat:** Etilénnel, tiofénnel és hidrogén bevezetésével szintetizált minták hozamai

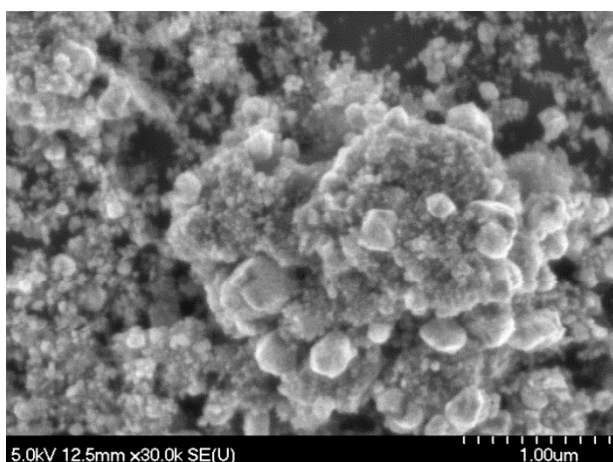
## 5.2. A katalizátor részecskék morfológiai vizsgálata

Az irodalmi áttekintésben korábban már ismertetett módon láthattuk a kén katalizátor aktivitását módosító tulajdonságát. A folyamatok részletesebb megismerése céljából a szilíciumlap felületére felvitt, prekursoroként alkalmazott nikkel(II)-oxid nanorészecskék és a reakcióban részt vevő gázok kölcsönhatását vizsgáltuk. A katalizátor nanorészecskéinek a gyártó szerint feltüntetett átlagos szemcsemérete  $\leq 50$  nm.

A szintézisek első lépésében mindig hidrogén gáz bevezetésére került sor, aminek célja a katalizátorréteg redukciójának elősegítése volt. Előzőleg a lapra kerülő nikkel(II) -oxid tömegét 4 tizedes pontossággal lemértem. A felületen lejátszódó folyamatok feltérképezésére a 2 perces hidrogén bevezetést követően pásztázó elektronmikroszkóppal vizsgáltuk a



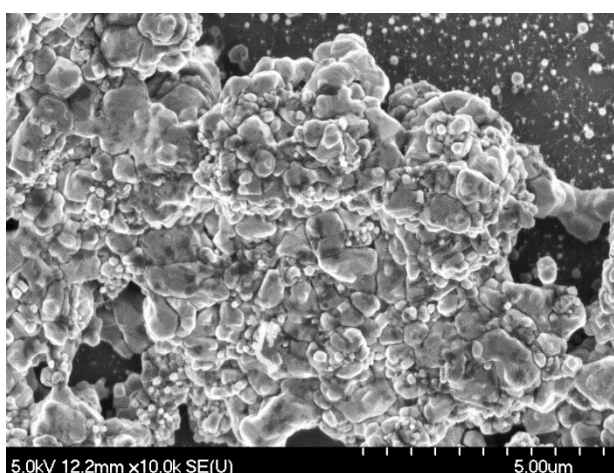
**12a. ábra:** Katalizátorréteg részletének nagyított SEM felvétele 2 perc utáni hidrogén bevezetést követően 780 °C-on



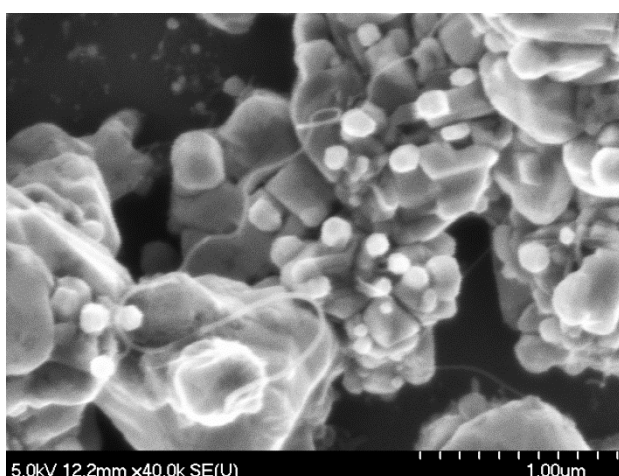
**12b. ábra:** Katalizátorréteg részletének SEM felvétele 2 perc utáni hidrogén bevezetést követően 780 °C-on

szilíciumlapot. A lap visszamérésekor 1 mg tömegvesztés tapasztalható, ami feltehetően a bekövetkező redukció következménye. Szabad szemmel is észlelhető változás a katalizátor színének kis fokú halványulása volt. A 12a. és 12b. ábra SEM felvételei a gyártó szerinti méretekhez képest a nikkel részecskék aggregációjáról tanúskodnak.

A kén módosító, bevonatképző tulajdonságának vizsgálata érdekében friss nikkel(II)-oxid réteggel újabb kísérletet végeztünk. Ismételten 2 perc hidrogénezés után 2 percen keresztül tiofén bebuborékoltatására is sor került. A reakciót követően a felszín sötétebbé vált. A 13a. és 13b. ábrán a felületről készített SEM képek láthatóak. A nikkel szemcsék aggregációja itt is jellemző, valamint a 13b. ábrán megfigyelhető szálak utalhatnak kezdeti



**13a. ábra:** Katalizátorréteg SEM képe hidrogén és tiofén bevezetését követően 780 ° C-on

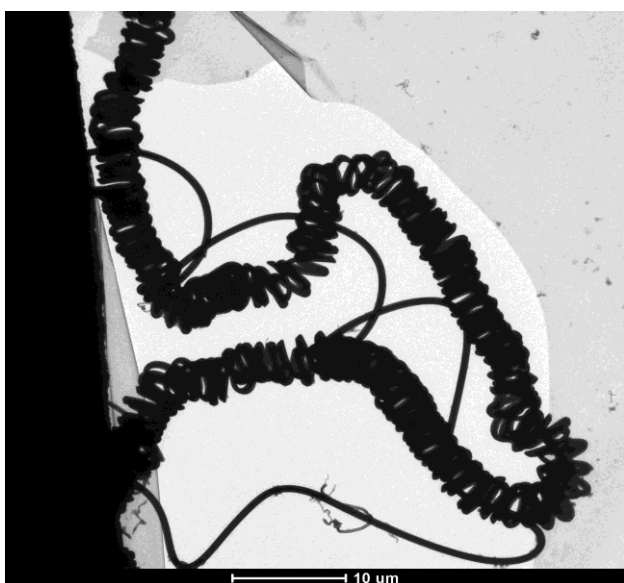


**13b. ábra:** Katalizátorréteg SEM képe hidrogén és tiofén bevezetését követően 780 ° C-on

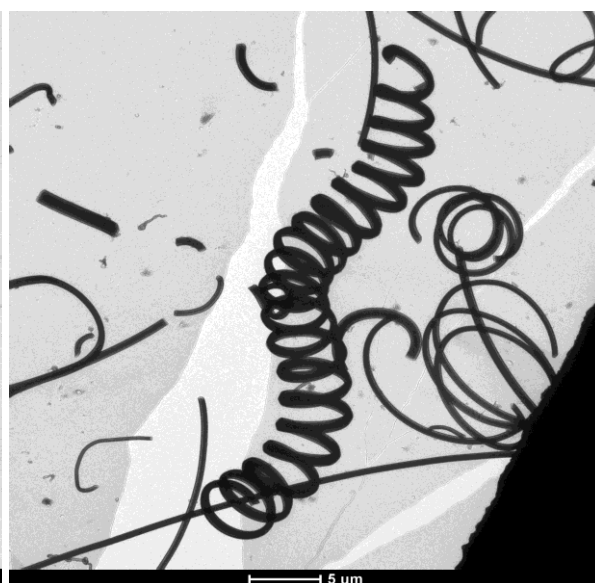
szénbontásra, amelyhez a szénforrást feltehetően a tiofén széntartalma biztosítja. Szintén ezen az ábrán látható, hogy a katalizátor kristályok morfológiája is megváltozott a tiofénes kezelés hatására. Megkezdődik a szabályos kristályok kialakulása, melyek a folyamat előrehaladtával a szénlerakódás felsőbb részén helyezkednek el. A 2.2. -es alfejezetben bemutatott módon a növekedő szál maga előtt tolva emeli a képződéséért felelős részecskét.

### 5.3. Acetilénből csaktiofén bevezetésével készült minták

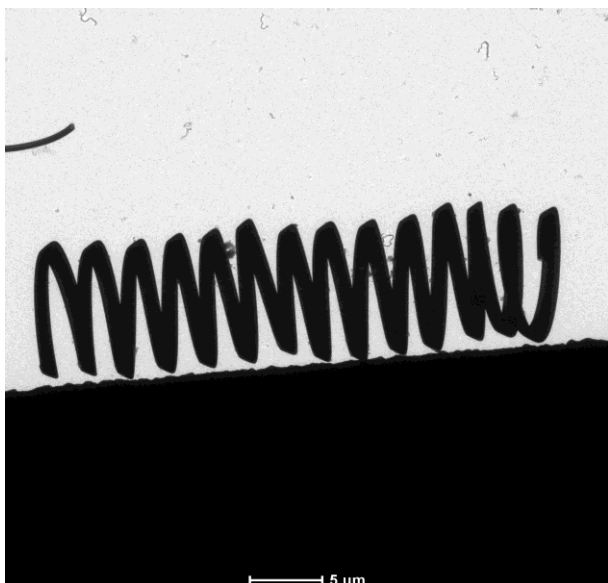
Mivel az etilénnel előállított szénlerakódás minősége nem a vártak megfelelően alakult, további kísérleteinket acetilén szénforrással végeztük. Az etilént acetilénre cserélve 750, majd 780 °C-on is megfigyelhetők egyenes szálak szén struktúrák, de nagyobb számban szén mikrospirálok uralják a mintákat. A szerkezetek különlegessége, hogy hosszúságuk elérte olykor 200  $\mu\text{m}$ -t is, ami már akár szabad szemmel is láthatóvá tehetné őket. A spirál átmérő nagysága a 10  $\mu\text{m}$ -t is elérte. A spirálokat alkotó szálátérő 1  $\mu\text{m}$  körüli, a menetmagasság pedig átlagosan 0,5 és 1,5  $\mu\text{m}$  közé esik. A 14a. ábrán a 750 °C-on, a 14b. ábrán pedig a 780 °C-on készült mintarészletek TEM felvételei láthatóak.



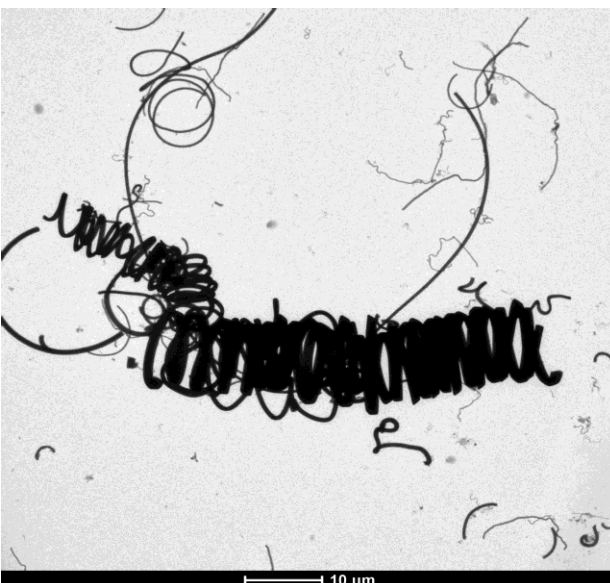
**14a. ábra:** 750 °C-on készült hidrogén bevezetése nélkül szintetizált minta TEM képe



**14b. ábra:** 780 °C-on készült hidrogén bevezetése nélkül szintetizált minta TEM képe



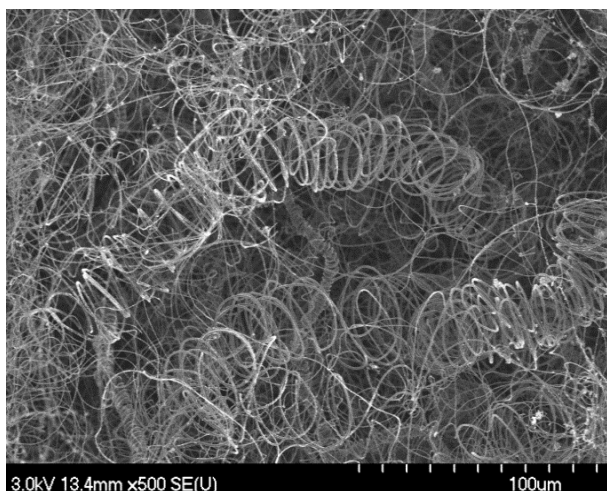
**14c. ábra:** 750 °C-on készült rövid mikrospirál



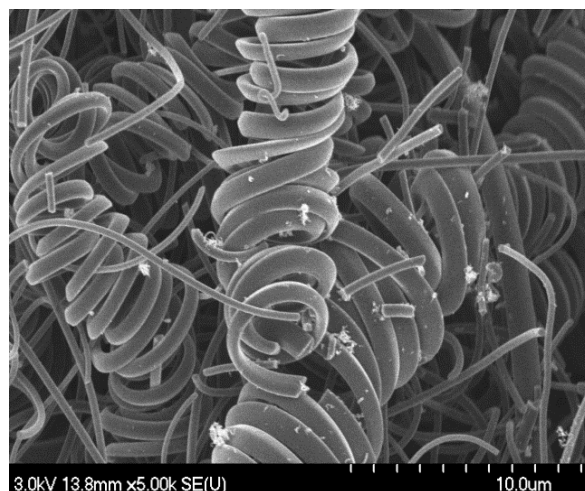
**14d. ábra:** 750 °C-on készült minta TEM felvétele

A 14c. ábra egy 750 °C-on készült mintában lévő szabályos menetmagasságú rövid szén mikrospirált ábrázol. A 14d. ábra TEM felvétel részletén 750 °C-on szintetizált tekercs töredékek láthatóak egyenes szálakkal körülvéve. A 15a. ábra jól tükrözi, hogy a tekercsek szabálytalanok. A tekercsátmérők nem egyenletesek.

A 15b. és 15 c, d. ábrákon lévő SEM felvételeken látható a mintát meghatározó összetétel. Dupla spirálok és egymásba fonódó laza tekercsek jellemzik, amelyeknél nem ritka

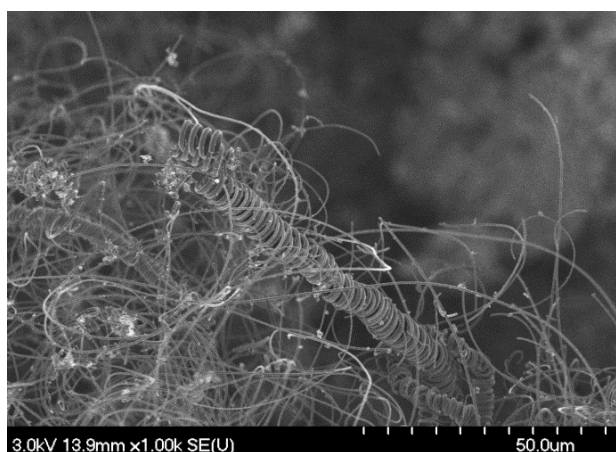


**15a. ábra:** 750 °C-on acetilénnel készült minta SEM felvétele, szabálytalan tekercsekkel

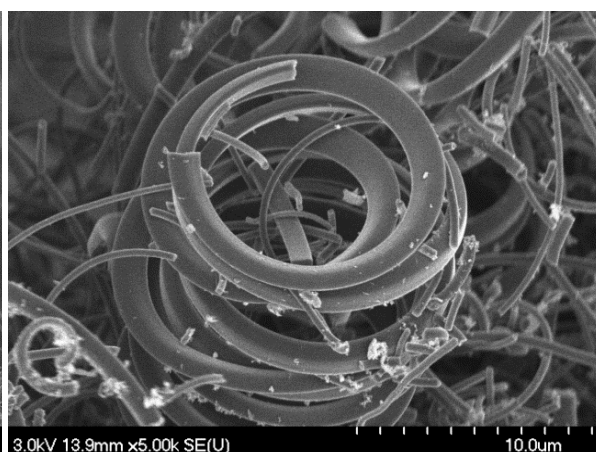


**15b. ábra:** 750 °C-on acetilénnel szintetizált minta SEM képe, mikrotekercsek 5000-szeres nagyításban

az eltérő szálvastagság sem. Szálakból kialakult sűrű hálózat veszi körül a mikrotekercseket; valamint szennyeződések, rendszerint amorf szenet is tartalmaznak a minták.



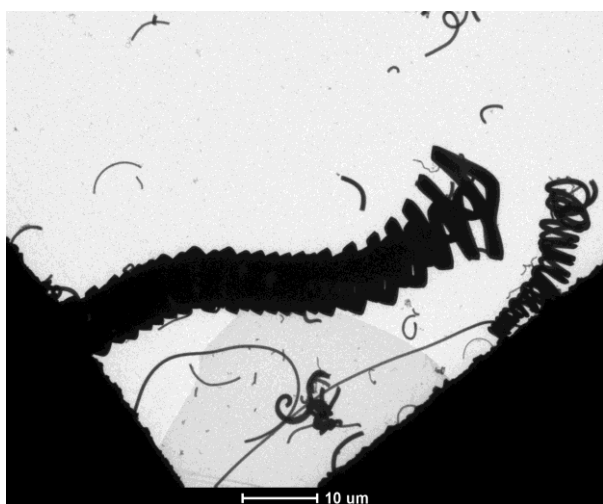
**15c. ábra:** 780 °C-on acetilénnel készült minta SEM képe



**15d. ábra:** 780 °C-on acetilénnel készült minta SEM felvételén látható mikrotekercs

#### 5.4. Acetilénből tiofén és hidrogén bevezetésével készült minták

Az előző hidrogén nélkül előállított mintákhoz hasonló formák figyelhetők meg hidrogén bevezetése mellett is, de gyakoribb a szabályos tekercsek jelenléte. A mintát alkotó szálak vastagsága  $2\text{ }\mu\text{m}$  feletti. Kisebb számban ugyan, de vannak még jelen olyan szálak is, amelyek nem alkottak tekercseket. A  $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on és  $780\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on szintetizált minták között nem figyelhetők meg számottevő különbségek. A 16. ábrán látható, miként indul a dupla tekercs feltételezhetően a csúcsban elhelyezkedő katalizátorrészecskéből. Ez is bizonyítéka a feltételezett növekedési mechanizmusnak. A 16. b. ábra  $780\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on készült mintában lévő egymásba fonódó mikrospirálokat mutat.



**16 a. ábra:**  $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on hidrogénnel készült minta TEM képe



**16 b. ábra:**  $780\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on hidrogénnel szintetizált minta TEM képe

A 17. a. és 17. b. ábra TEM képei a  $780\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on készült mintákban jellemzően előforduló struktúrákat jeleníti meg. A mikrotekercsek felaprózottsága a minta előkészítéseként alkalmazott ultrahangos kezelés eredménye.

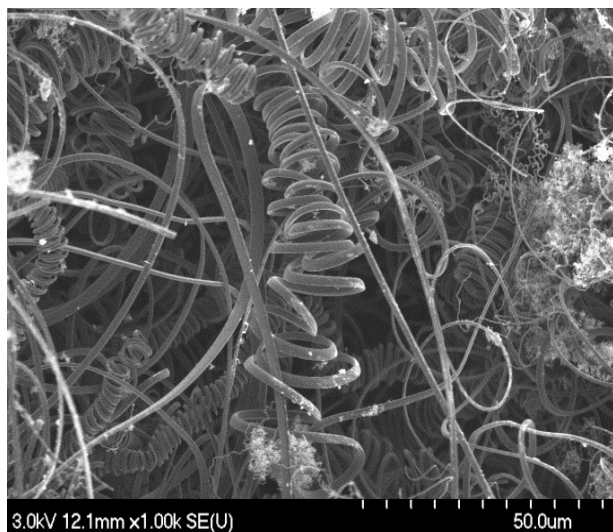


**17 a. ábra:**  $780\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on készült minta TEM felvétele

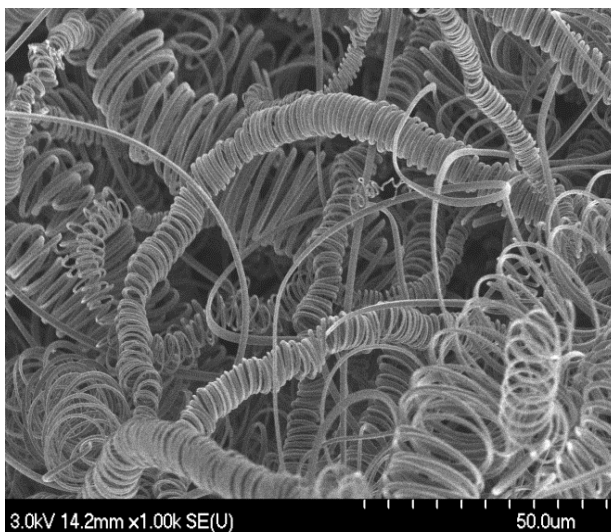


**17 b. ábra:**  $780\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on készült minta TEM felvétele

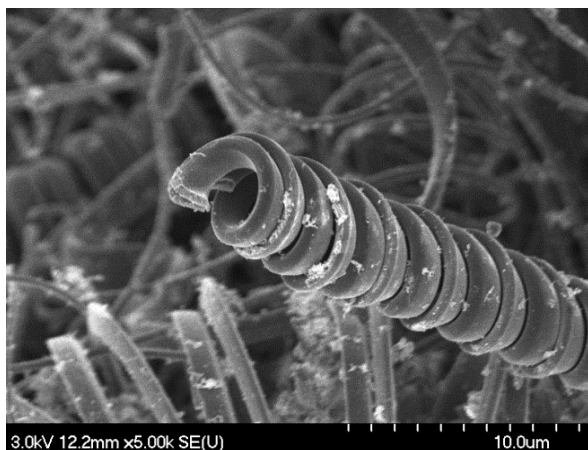
A 18 a. és b. ábra a 780 °C-on szintetizált minta változatos összetételét tükrözi. A keletkezett mikrotekercsek mind szálvastagságukat, mind átmérőjüket tekintve eltérőek.



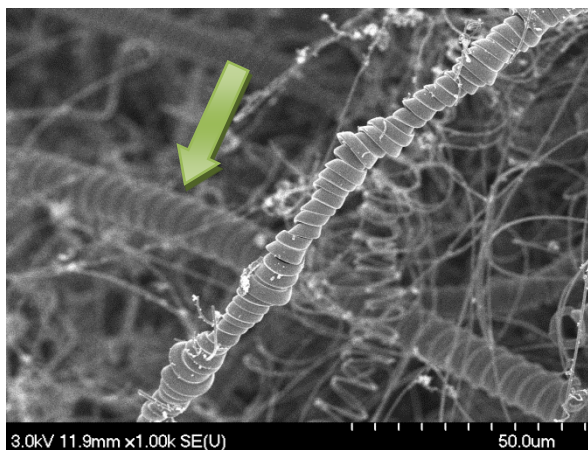
**18 a. ábra:** 780 °C-on hidrogénnel szintetizált minta SEM képe



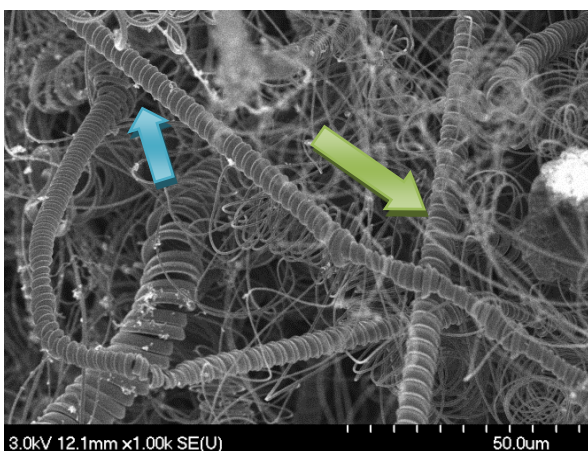
**18 b. ábra:** 780 °C-on hidrogénnel szintetizált minta SEM képe



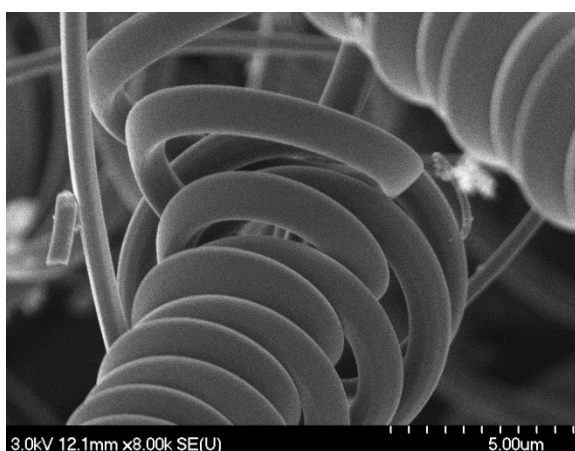
**20 a. ábra:** 750 °C-on hidrogén mellett szintetizált minta SEM felvétele



**20 b. ábra:** 750 °C-on hidrogén mellett szintetizált minta SEM felvétele



**20 c. ábra:** 750 °C-on hidrogén mellett szintetizált minta SEM képe



**20 d. ábra:** 750 °C-on hidrogén mellett szintetizált minta SEM képe

A 20 a. ábrán 750 °C-on szintetizált minta elliptikus keresztmetszetű szálakból képződött tekercs részlete látható. A tekercset alkotó szálak átmérője is eltérő. A menetmagassága szinte zérusnak mondható. A 20 b. ábrán megfigyelhető tekercs átmérője rendkívül szabálytalan. Szintén ezen a felvételen a nyíllal jelölt tekercs-részlet azonban szabályos, ami azt jelenti, hogy a reakciókörülmények valamelyike, illetve a katalizátor miatt a mintaösszetétel heterogén. A mikrospirálok különbözőségét szemlélteti a 20 c. ábra. A 20 d. ábrán a 20 c. ábrán lévő kék nyíllal jelölt tekercs végződésének nagyított SEM képe látható.

| <i><b>hőmérséklet<br/>[°C]</b></i> | <i><b>bemért<br/>katalizátor [g]</b></i> | <i><b>megjegyzés</b></i>  | <i><b>szénlerakódás [g]</b></i> | <i><b>hozam [%]</b></i> |
|------------------------------------|------------------------------------------|---------------------------|---------------------------------|-------------------------|
| 780                                | 0,122                                    | hidrogén<br>bevezetésével | 0,0978                          | 80,16                   |

**4. táblázat:** Acetilénnel és tiofénnel szintetizált minta szénhozama

#### 5.4.1. A tiofén áramlási sebesség változtatásának hatása

A szénhozamok tükrében a bevezetett tiofén mennyiség szűk áramlási sebesség tartományban fejt ki pozitív hatását a szintézisre. A 60 mL/perces és a 70 mL/perces tiofén áramlási sebességek esetén nagyobb volt a szénlerakódás mennyisége. Ebből arra következtettünk, hogy az említett értékek közötti intervallum alkalmazása optimális lehet a szintézisek során a hozam szempontjából. Az 5. táblázat összefoglalja a szintézisek szénhozamát.

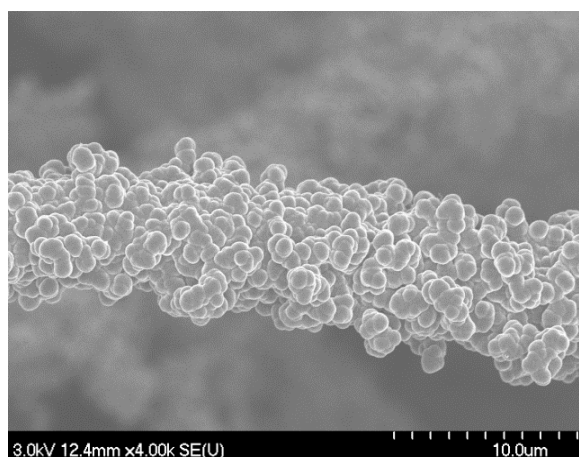
| <i>tiofén [mL/perc]</i> | <i>bemérés[g]</i> | <i>szénlerakódás[g]</i> | <i>hozamok [%]</i> |
|-------------------------|-------------------|-------------------------|--------------------|
| 20                      | 0,1074            | 0,0301                  | 28,03              |
| 60                      | 0,1220            | 0,0669                  | 54,84              |
| 70                      | 0,2423            | 0,1324                  | 54,64              |
| 80                      | 0,1355            | 0,0264                  | 19,48              |

**5. táblázat:** Tiofén áramlási sebesség változtatása melletti hozamok

A 20 mL/perces és a 60 mL/perces tiofén áramlási sebességgel készült mintákat tovább vizsgáltuk. A SEM felvételek tanúbizonysága szerint a minta túlnyomóan szabálytalan szálak szerkezeteket tartalmazott (21 a. ábra). A szálak érdekes buborékszerű amorf szénréteggel borítottak, amelynek köszönhetően a szálvastagság elérte a 10 µm-t (21 b. ábra).

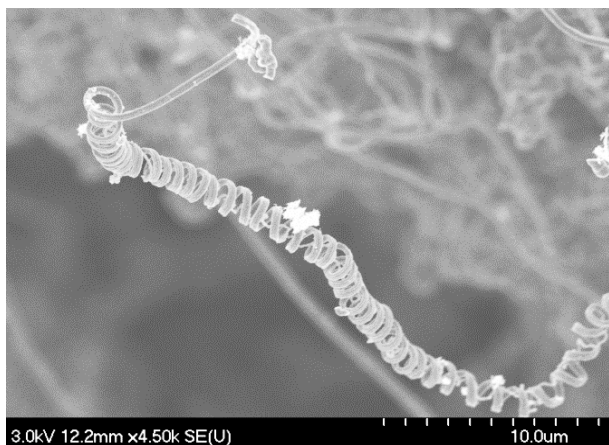


**21 a. ábra:** 20 mL/perces tiofén áramlási sebesség mellett szintetizált minta SEM képe

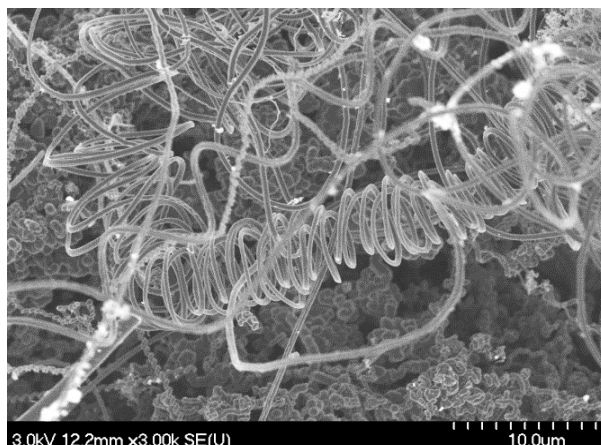


**21 b. ábra:** 20 mL/perces tiofén áramlási sebességnél készült minta SEM felvétele

A SEM felvételek szerint előfordult néhány szabálytalan tekercs, de ezek számukat és méretüket tekintve is elenyészőek (21 c. és d. ábra).

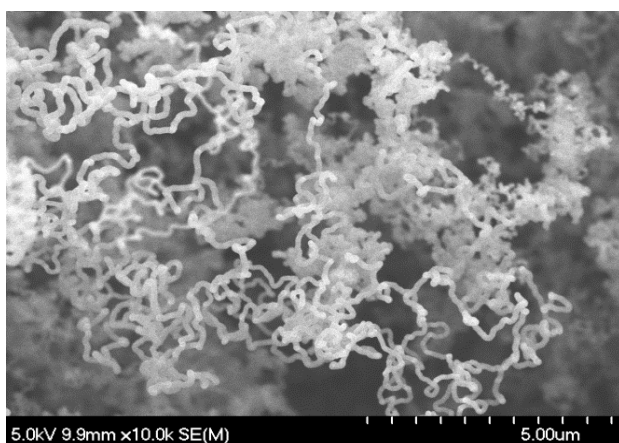


**21 c. ábra:** 20 mL/perc tiofén áramlási sebességgel készült minta SEM képe

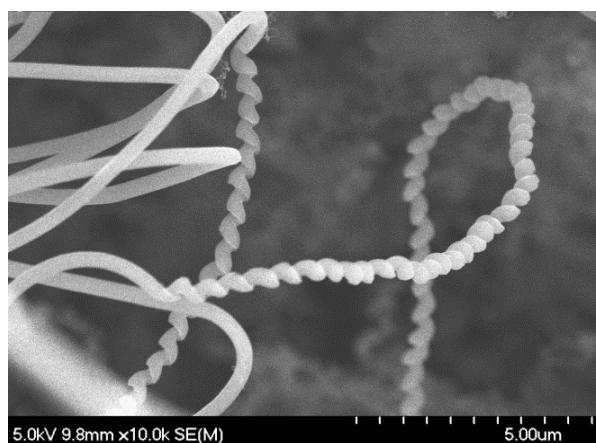


**21 d. ábra:** 20 mL/perc tiofén áramlási sebességgel készült minta SEM képe

A 60 mL/perc tiofén áramlási sebesség használatával készült minta SEM vizsgálatánál szintén szálak struktúrák figyelhetők meg, ellenben nem találhatók a különleges buborékszerű amorf szénnel burkolt szálak. Helyettük vékony, kisebb mint 0,5  $\mu\text{m}$ -es szálak találhatók. A 22 a. ábrán szálak mintarészlet SEM képe látható. A szálak nem egyenesek, görcsösek, és sűrű szerteágazó hálózatuk jellemzi az egész mintát. A 22 b. ábrán látható spirál is előfordult a mintában, azonban szabályos mikrotekerceket nem tartalmazott.



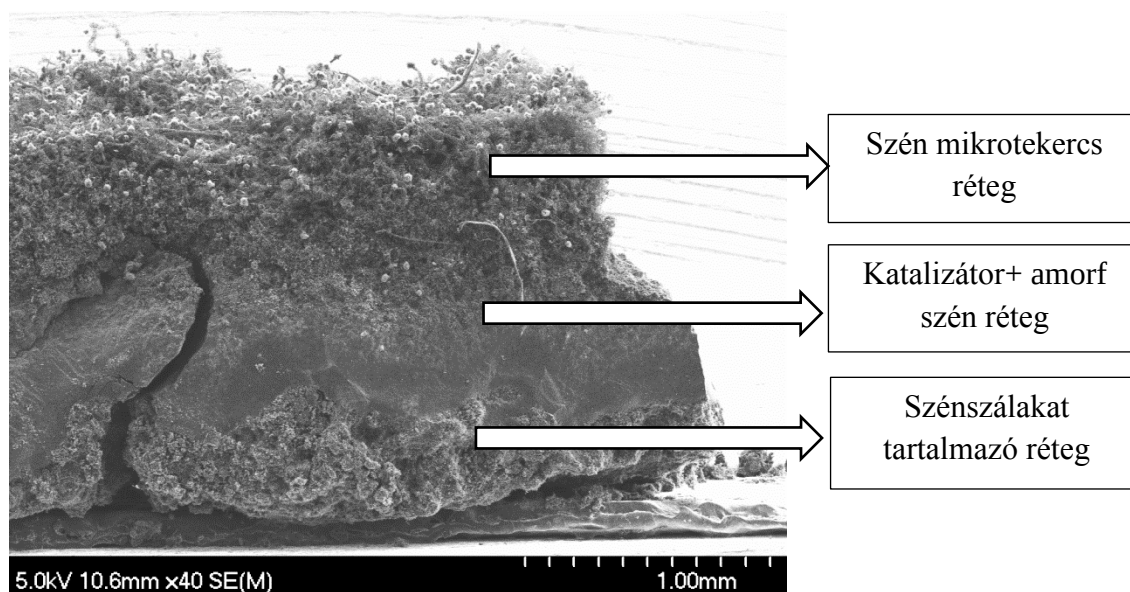
**22 a. ábra:** 60 mL/perc tiofén áramlási sebességgel készült minta SEM képe



**22 b. ábra:** 60 mL/perc tiofén áramlási sebességgel készült minta SEM képe

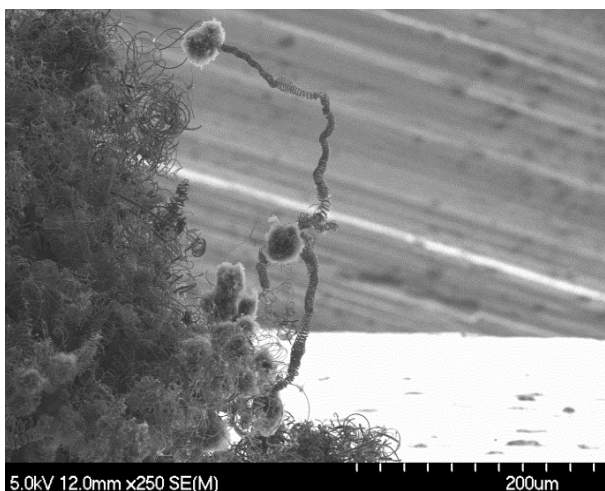
#### 5.4.2. A gázok áramlási sebességének hatása a szintézisre

A három különböző gázáramlási sebességekkel végzett szintézis – a várakozásunknak megfelelően – minden alkalommal eltérő eredményt adott. A szénlerakódási adatok alapján további vizsgálatoknak csak a 120 mL/perc acetilén, 70 mL/perc hidrogén, 360 mL/perc nitrogén és 50 mL/perc tiofén áramlási sebességgel szintetizált mintát vetettük alá. A teljes minta keresztmetszeti SEM képéről szerkezeti felépítésébe nyerhetünk betekintést a 23. ábrán. A legalsó réteg szálak szerkezetű, középen feltehetően a katalizátor réteg, amely a szénbontásból eredő amorf szén réteggel borított, valamint legfelül a mikrospirál réteg.

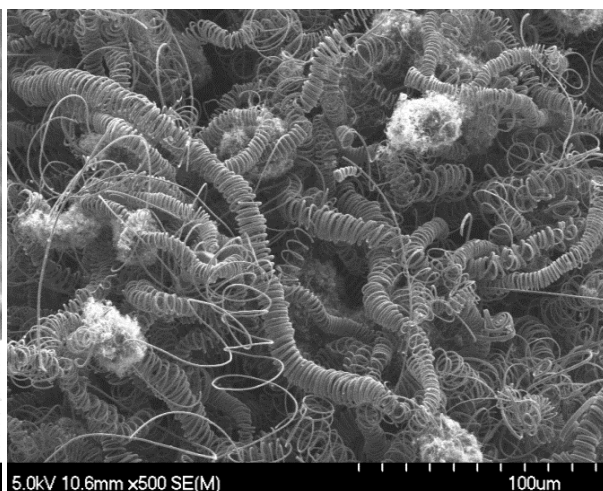


**23. ábra:** Minta keresztmetszeti SEM felvétele

A felső tekercsek sűrű hálózátát egyenes szálak veszik körül. A felszínen lévő mikrotekercsek (amelyeket a 24. ábrán nagyítva is szemlélhetünk) szálának szerkezete kör keresztmetszetű. A tekercs átmérők (10  $\mu\text{m}$ ) homogénebb eloszlást mutatnak az előző szintézisekhez képest, de továbbra is szabálytalanok és menetmagasságuk is eltérő (25. ábra).

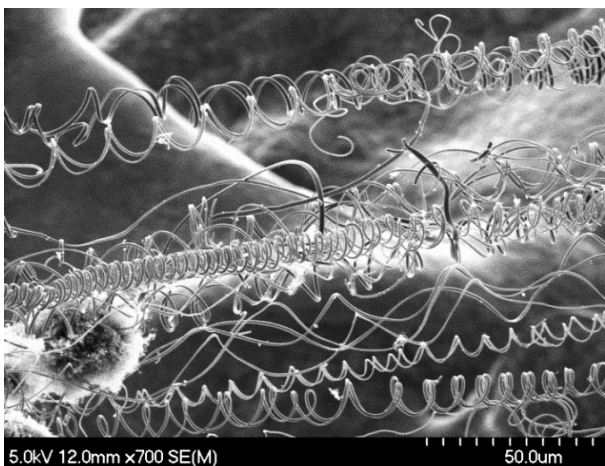


**24. ábra:** Minta felszínének SEM képe

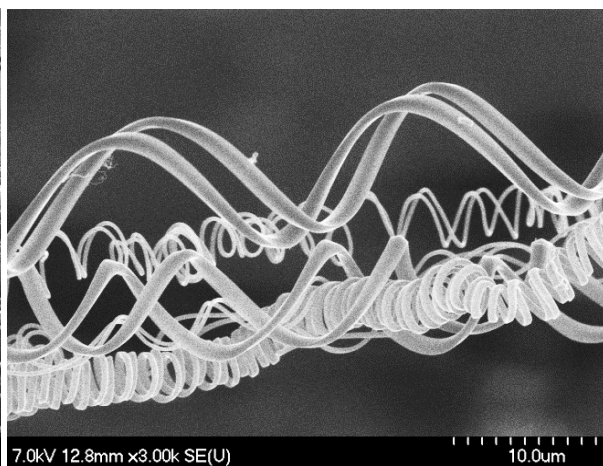


**25. ábra:** A minta átlagos tekercs összetételének SEM képe

A 23. ábrán bemutatott SEM képről látható, hogy a szintézist követő vizsgálatok során a minta megsérült. Az amorf szénréteg és a legalsó réteg a hasadéknál egymástól függetlenné váltak, ezzel szemben a minta egyben maradt. Ezt a felső rétegnek köszönheti, ugyanis a mikrotekercsek egyedülálló módon rugóhoz hasonlóan tartják össze a két részt. A 26 a. és b. ábrán a szuperelasztikus szén mikrotekercsek egyik páratlan tulajdonsága szemléltethető SEM felvételről. A minta széthúzásakor a tekercsek megnyúlnak, majd elengedéskor visszanyerik eredeti állapotukat.



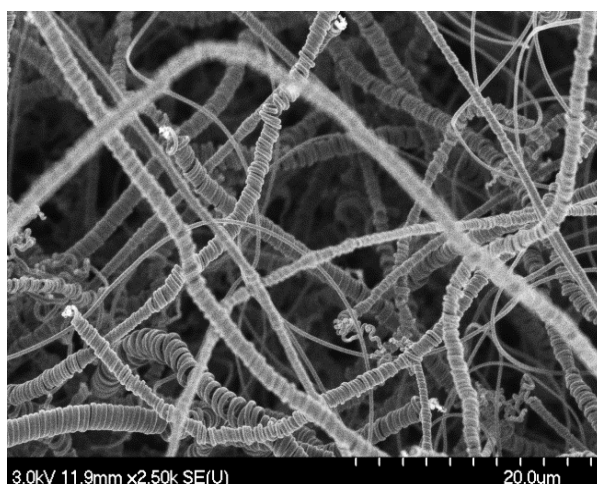
**26 a. ábra:** Tekercsek megnyúlt állapotban  
– SEM felvétel



**26 b. ábra:** Tekercsek megnyúlt állapotban  
– SEM felvétel

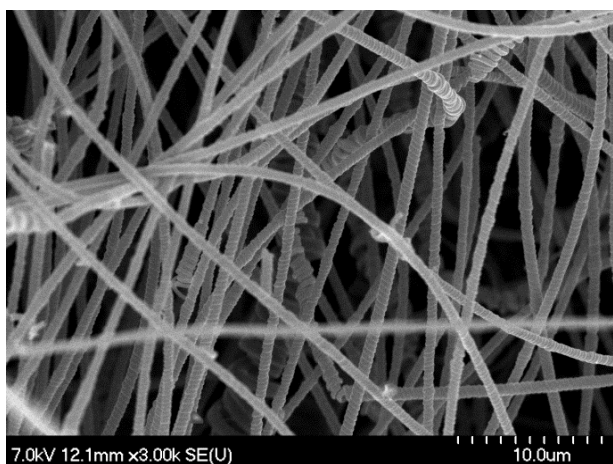
### 5.5. Szintézisek nagyobb átmérőjű reaktorban

Ebben az alfejezetben a nagyobb átmérőjű reaktorban végrehajtott szintézisek első eredményeit mutatom be. Az 15 perces reakcióidővel készült minta SEM felvételei (27. ábra) igazolták számításainkat, hiszen a szénlerakódás ismételten tekercseket tartalmazott. A termék hozam már viszonylag rövid reakcióidő alatt is megközelítően 0,2 g, tehát beigazolódott az a becslés, hogy kisebb mennyiségű szénforrás is elegendő a szintézishez.

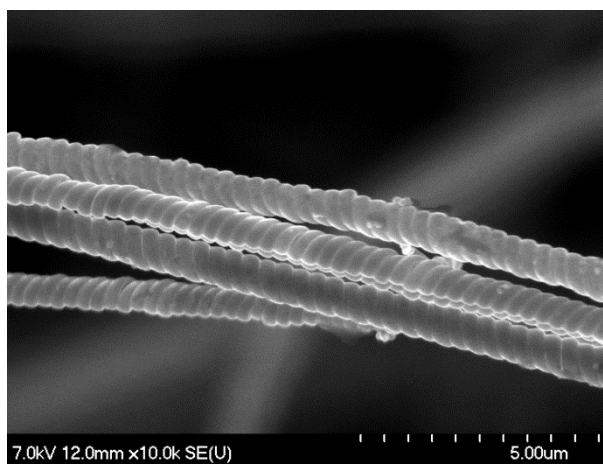


**27. ábra:** 15 perces reakcióidővel készült minta SEM képe

A további kísérletek során megfigyeltük, hogy az előállított minták felszíne, azaz a szénlerakódás magassága nem egyenletes, ezért a későbbi vizsgálatok során ezt is figyelembe vettük. A következő ábrákon egy 30 perces szintézis során előállított termék különböző pontjairól vett mintarészletek SEM képei láthatóak. A 28a. és b. ábra a szénlerakódás azon részéről készült SEM felvételt mutatja, ami a hordozó elülső részén helyezkedik el. A szálak átlagosan 1  $\mu\text{m}$ -es, szinte azonos átmérőjű tekercseket alkotnak, melyek egyenesek, hosszúak, azonban nem rugószerűek. Növekedésük párhuzamos, néhol keresztezik egymást.

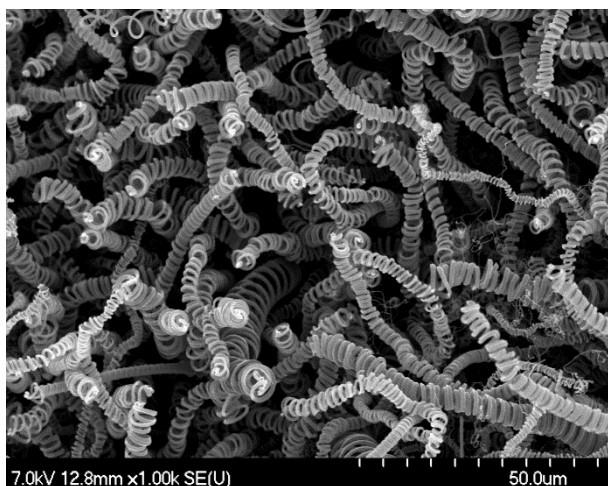


**28a. ábra:** 30 perces reakcióidővel készült minta elülső részének SEM képe

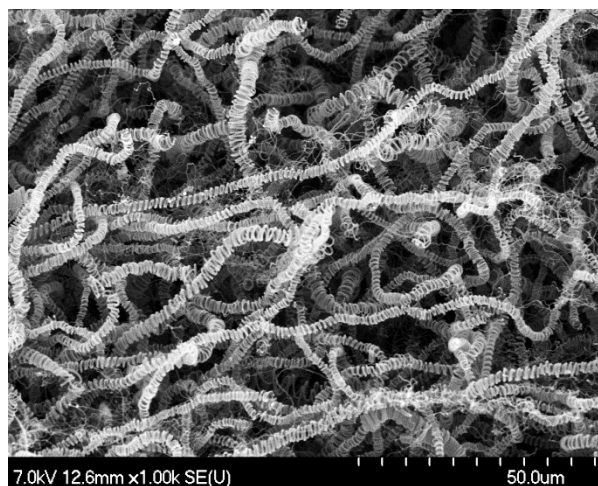


**28b. ábra:** 30 perces reakcióidővel készült minta tekercseinek nagyított SEM felvétele

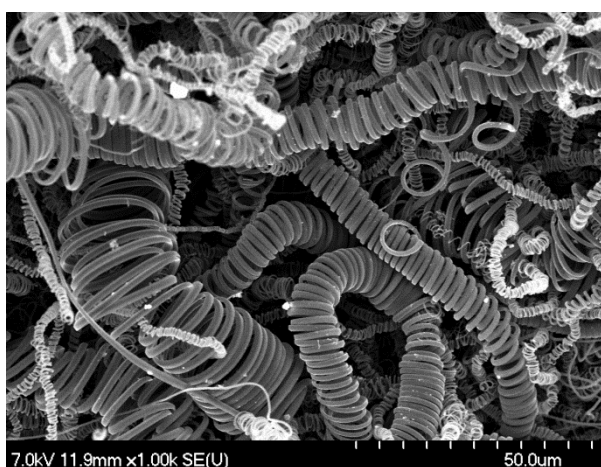
A szilíciumlap hordozó középső részéről leválasztott mintarészlet ( 29a. és b. ábra) a fentiekől eltérő szerkezetűnek mutatkozott. A tekercsátmérők 5-10  $\mu\text{m}$  közöttiek, szerkezetük elasztikus rugószerű, menetmagasságaik változóak, néhol szabályosak. Egyenes szálak csak elenyészően fordulnak elő.



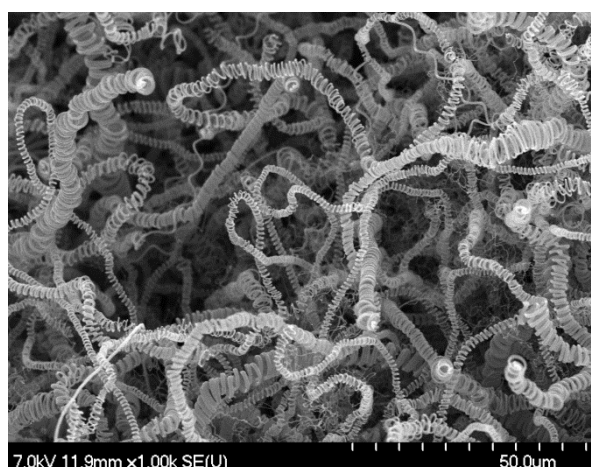
**29a. ábra:** 30 perces reakcióidővel készült minta középső részletének SEM képe



**29b. ábra:** 30 perces reakcióidővel készült minta középső részletének SEM képe



**30a. ábra:** 30 perces reakcióidővel készült minta hátsó részletének SEM felvétele



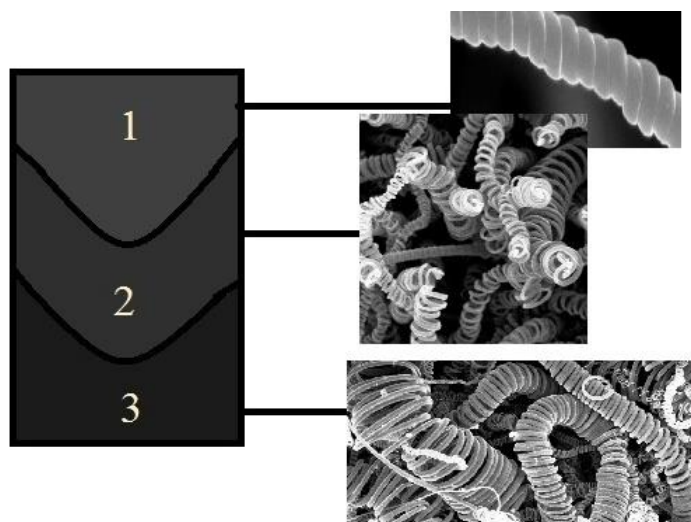
**30b. ábra:** 30 perces reakcióidővel készült minta hátsó részletének SEM felvétele

A harmadik kiválasztott és vizsgált részlet a minta hátsó részéről származik. Az erről készült SEM felvételeket a 30a. és b. ábra mutatja be.

A felvételek szerint a hátsó szekcióban már rendkívül heterogén a minta tekercsösszetétele, de meghatározó a rugószerű forma. A szálak és tekercsek átmérői is széles skálán mozognak.

A szénlerakódás mennyisége az alfejezet elején ismertetett áramlási sebességekkel előállított 30 perces minták esetén átlagosan 0,2 g, de gyakran eléri a 0,5 g-ot is. Amorf szén és egyenes szálak előfordulása nem jellemző, illetve nem számottevő.

A pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatok és minta előállítást követő szemrevételezése alapján a 31. ábra modellezi a téglalap alakú szilíciumlap hordozó felületén feltételezhetően kialakuló jellemző tekercsösszetételt. Az elülső 1-gyel jelölt rész, mely a



**31. ábra :** A termék összetételének feltételezett alakulása a szilíciumlap hordozó felszínén

reaktorcsőbe helyezve először érintkezik a betáplált gázokkal, jellemzően a minta legmagasabb része, csúcsa. A termék ezen a részen könnyedén leválasztható a hordozó felületéről anélkül, hogy megsérülne. A 2-vel jelzett középső harmad alacsonyabb kisebb egyenetlenségekkel. Az előző két résszel szemben a 3-mal jelölt utolsó szekció a legtömörebb és legsötétebb. A lapról történő leválasztás során sérülékenyebb, ridegebb.

Vizsgálataink és az imént bemutatott minta azt bizonyítják, hogy a reaktorcsőben kialakuló eltérő áramlási viszonyok is jelentősen kihathatnak a mintaösszetételre.

Ennek további vizsgálata szerepel a közeljövő tervei között.

## 6. Összefoglalás

Dolgozatom készítése során CCVD eljárással tiofén bevezetésével tanulmányoztam a kén módosító hatását a katalizátor aktivitására: hogyan befolyásolja az eltérő szénforrás és reakcióhőmérséklet, ill. a hidrogén gáz alkalmazása, továbbá a szintézisgázok és a tiofén áramlási sebességének változtatása a szénlerakódásban kialakuló struktúrákat?

Az alkalmazott szénforrások eltérő szerkezetű terméket produkáltak. Az etilénnel készült minták szálás, kötegszerű felépítésűek, míg az acetilénnel létrehozottakban megjelentek a mikrotekercsek és spirálok is. Az etilén esetében viszont nagyobb mennyiségű termék keletkezett a szénhidrogén bontást követően.

A hidrogén bevezetése sokkal homogénebb mintaösszetételt eredményezett, ezért előnyösnek tűnik használata a reakció során.

A reakcióhőmérsékletek tekintetében jó választásnak a 750-780° C közötti tartomány bizonyult, de számottevő különbség nem tapasztalható e két hőfokon előállított minták esetében.

A nikkel katalizátor részecskék morfológiájának vizsgálata során látható volt, hogy azok a hőmérséklet hatására szintereződnek, aggregálódnak. Az elkészült pásztázó elektronmikroszkóp felvételeken a felületi bevonatképződés, valamint a kristályképződés jelei mutatkoznak.

A tiofén hatása egyértelműen bizonyítható az acetilén szintéziseknél, hiszen a mintán végzett TEM és SEM vizsgálatok szén mikrotekercsek jelenlétét igazolták. A tiofén nélküli mintáknál egyáltalán nem figyelhetők meg spirális vagy tekercses formák. Ebben az esetben a szénlerakódás hozama is alacsony. Az alacsonyabb tiofén áramlási sebesség esetén szálás szerkezetű minták keletkeznek. A szénhozamok tekintetében a 70 mL/perces tiofén áramlási sebesség eredményesnek mondható. A 780 °C-os szintézis során alkalmazott 120 mL/perc acetilén, 70 mL/perc hidrogén, 360 mL/perc nitrogén és 50 mL/perc tiofén áramlási sebesség eredményesnek bizonyult, az így szintetizált minta mikrotekercsei megközelítőleg azonos tekercsátmérővel rendelkeznek. A hidrogén áramlási sebességének további növelésével a mintahozam csökkent, és termékként csak amorf szenet kaptunk. A szintézisgázok és a tiofén arányának beállítása tehát meghatározó a végtermék szempontjából.

A minta további vizsgálata során kiderült, hogy a mikrotekercses réteg a szénlerakódás legfelső részén helyezkedik el. A minta közbülső rétege amorf szenet tartalmaz. A

mikroszkópos felvételekről megfigyelhető a végeken bezárt katalizátorszemcse, és az abból növekvő két szál. Mindez bizonyítékaul szolgál a feltételezett növekedési mechanizmusnak, amelyet a 2.2. fejezetben ismertettem.

A nagyobb átmérőjű reaktor használatával lehetőség nyílt az eljárás léptékének növelésére, ugyanakkor az így előállított minták tisztasága is nagyobb fokú, hiszen egyenes szálakat csak elenyésző mértékben tartalmaznak a tekercses formák mellett. Az ily módon kivitelezett szintézisek reprodukálhatóak. A termék összetétel azonban még nem elég heterogén, ugyanis egy mintán belül többféle morfológiájú tekercs is keletkezik. A jövőben ennek kiküszöbölése érdekében további kísérletek elvégzését tűztük ki célul.

## 7. Irodalomjegyzék

- [1] Q. Zeng, S.Wang,L. Yang, Z. Wang, T. Pei, Z. Zhang, L-M. Peng, W. Zhou, J. Liu, W. Zhou, S. Xie<sup>1</sup>*Opt. Mat. Express*, Vol. 2, Issue **6**, pp. 839-848 (2012)
- [2] J. Zhang, N. Xi, K. Lai: *SPIE Newsroom*. 10.1117/2.1200701.0514.
- [3] G.Chen,T. M. Paronyan,E. M. Pigos,A. R. Harutyunya: *Scientific Reports* 2,**343** (2012)
- [4] M. J. Yacaman, M. M. Yoshida, L. Rendon, J. G. Santiesteban *Appl. Phys. Lett.* **62** (1993) 202 25V.
- [5] Ivanov, J. B. Nagy, Ph. Lambin, A. A. Lucas, X. B. Zhang, X. F. Zhang, D. Bernaerts, G. Van Tendeloo, S. Amelinckx, J. Van Landuyt *Chem. Phys. Lett.* **223** (1994) 329
- [6] W.T. Owens, N.M. Rodriguez, R.T.K. Baker, *Catalysis Today* **21** (1994) 3-22
- [7] R.T.K. Baker, M.A Barber, P.S. Harris, F.S. Feates, and R. J. Waite, *J. Catal.* **26** (1972) 51
- [8] R.T.K. Baker, P.S. Harris, R. B. Thomas, and R. J. Waite, *J. Catal* **30** (1973) 86
- [9] Dai, H., Rinzler, A.G., Nikolaev, P., Thess, A., Colbert, D.T., Smalley, R.E.: *Chem. Phys. Lett.* **260**, 471–475 (1996)
- [10] Kong, J., Cassell, A.M., Dai, H.J.: *Chem. Phys. Lett.* **292**, 567–574 (1998)
- [11] J. Duxiao, H. Nongyue, Zhang Yuanying ,Xu Chunxiang , Y. Chunwei, L. Zuhong: *Materials Chemistry and Physics* **69**,246–251 (2001)
- [12] A. Fonseca, K. Hernadi, P.Piedigrosso, J.F. Colomer et al, *Appl. Phys, A*, **67** (1998) 11
- [13] S. Motojima, M. Kawaguchi, K. Nozaki, H. Iwanaga: *Carbon* **29**. (1991) **379-385**.
- [14] M. Kawaguchi, K. Nozaki, S. Motojima, H. Iwanaga, *Jour. Cryst. Growth* **118**, 309—313 (1992)
- [15] X. Chen, S. Motojima, *Carbon* **37** (1999) 1825–1831
- [16] X. Chen, S. Motojima, *Carbon* **37** (1999) 1817–1823
- [17] S. Motojima, M. Kawaguchi, K. Nozaki, H.Iwanaga, *Appl. Phys. Lett.* **56.**, (1990) 321
- [18] Martin Bajus, Vaclav Vesely, and Jozef Baxa, Piet A. Leclercq, Jacques A. Rijks *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 741-745 (1981) **20**
- [19] S. Motojima, X. Chen, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **80** (2007) 449
- [20] S. Motojima, X. Chen, S. Yang, M. Hasegawa, *Diamond & Related Materials* **13** (2004) 1989–1992
- [21] S. Motojima, X. Chen, *Jour. Mat. Sci.* **34** (1999) 5519
- [22] W. In-Hwanga,T.Kuzuya, H. Iwanaga, S. Motojima, *Jour. Mat. Sci.* **36** (2001) 971– 978

- [23] X. Chen, S. Yang, M. Hasegawa, K. Kawabe, S. Motojima, *Appl. Phys. Lett.* **87** 054101 (2005)
- [24] X. Chen, W. In-Hwanga, S. Shimada, M. Fujii, H. Iwanaga, S. Motojima, *Jour. Mat. Res.* **15** (2000) 808-814
- [25] S. Motojima, X. Chen, H. Iwanaga, *J. Cryst Growth* 237–239 (2002) **1931**
- [26] Y. Furuya, T. Hashishin, H. Iwanaga, S. Motojima, Y. Hishikawa, *Carbon* **42** (2004) 331–335
- [27] S. Motojima, S. Hoshiya, Y. Hishikawa, *Carbon* **41**, 2653 (2003)
- [28] M. Ogawa, *Mater. Integr.* **17** (2004) 28
- [29] S. Komura, *Mater. Integr.* **17** (2004) 32.

## Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozom *Dr. Hernádi Klára* egyetemi tanárnak, hogy csatlakozhattam kutatócsoportjához, és szakmai észrevételeivel, tanácsaival kiegészítette munkámat.

*Fejes Dóra* doktorjelöltnek, akihez bármikor fordulhattam kérdéseimmel, lelkiismeretesen ellenőrizte munkám, ezenfelül TEM képek elkészítésével járult hozzá dolgozatom elkészüléséhez.

Kiemelném *Kecsenovity Egon* anyagmérnök szakos hallgató társam, aki a szintézisben és a katalizátorkészítésben szerzett korábbi tapasztalatai megosztásával, valamint hasznos ötleteivel volt segítségemre.

Köszönet *Németh Zoltán* doktorjelöltnek és *Berki Péter* PhD hallgatónak a SEM képek elkészítéséért. Köszönet illeti *Réti Balázs* doktorjelöltet, aki hasznos gondolataival, tanácsaival és TEM felvételek készítésével egészítette ki dolgozatom. Aki mindig ott volt, ha valamit nem találtam, és készségesen segített, *Németh Krisztián* PhD hallgató.

Hálás vagyok a kutatócsoport minden tagjának a társaságért, az inspiráló és kellemes légkör megteremtéséért, amely örömmé tette a munkát.