

Kerpely Antal Anyagtudományok és Technológiák Doktori Iskola

**Szén nanoszorbensek és katalizátorok előállítása és alkalmazási lehetőségei a
kémiai és a környezetvédelmi technológiákban**

Ph.D. értekezés tézislevele



Készítette:

Vanyorek László

okleveles vegyész

Témavezető:

Dr. Lakatos János

egyetemi docens

Dr. Kónya Zoltán

egyetemi tanár

Miskolci Egyetem
Műszaki Anyagtudományi Kar

Miskolc, 2015

I. Célkitűzés

A megfelelő számú hibahellyel rendelkező szén szerkezetek bizonyos kémiai folyamatok esetében katalitikus aktivitást mutatnak, mint például a foszféngyártás során, ugyanakkor a megfelelő pórusmérettel rendelkező úgynevezett aktív szenek széles körben használatosak különböző katalitikusan aktív fémek hordozójaként. A szén nanocsövek felfedezésével újabb lehetőségek nyíltak meg nagy hibahellyel rendelkező, szénalapú katalizátorok, illetve hordozók fejlesztésére, valamint hordozóként való felhasználásuk terén. A szerves prekursorokból kiinduló szénszerkezetek előállításának destruktív módja korlátozottan, de szabályozható módon lehetőséget biztosít a hibahelyek kiépítésére. A CCVD („*Catalytic Chemical Vapour Deposition*”) módszerrel előállított szén nanostruktúrák hibahelyeinek típusa és száma befolyásolható. A szén nanoanyagok új lehetőséget kínálnak a hordozóként való alkalmazásban is, azáltal hogy a viszonylag nagy fajlagos felületet nem a pórusstruktúrán keresztül, hanem a nanoméretekből eredő külső felület formájában tudják biztosítani. Jelen kutatómunka célja feltárni a nitrogénnel dópolt illetve funkcionalizált bambusz szerkezetű szén nanocsövek heterogén katalízisben rejlő alkalmazási lehetőségeit. A kutatások első része a szerkezeti hibák létrehozását, a nitrogéndópolás és a csövek további kémiai módosításának lehetőségeit vizsgálja. A katalízis folyamatát aktív szénen és N-dópolt szén nanocsöveken kialakított katalizátorokon tanulmányoztam. A katalizátorokat a reakciósebességre gyakorolt aktivitásuk szempontjából, két olyan molekula esetében hasonlítottam össze, amelyek átalakítása során lényeges szerepet kapnak transzportfolyamatok.

A szén nanoanyagok hordozóként történő alkalmazásával kapcsolatos várakozást két olyan molekula katalitikus átalakításán keresztül kívánom igazolni, ahol feltételezhető, hogy a pórusban végbemenő transzportfolyamat a reakció sebességére jelentős hatással van.

A kutatómunka egyik fő feladata a nitrogén-dópolt BCNT előállítására irányuló CCVD technológia során alkalmazott szintéziskörülmények optimalizálása.

II. Vizsgálati módszerek és berendezések

A nanocsövek morfológiai vizsgálatára eredményesen alkalmazható módszer az elektronmikroszkópia. A transzmissziós elektronmikroszkóp (TEM) segítségével információkat nyerhetünk a szén nanocsövek, valamint a környezetükben található nanorészecskék méretéről. Segítségével nyomon követhetjük a csövek szerkezetében bekövetkező változásokat. Következtetéseket vonhatunk le a szálak szerkezeti integritását illetően. A minták TEM vizsgálatához a Szegedi Tudományegyetem Patológiai Intézetében található 100 kV gyorsító feszültséggel működő Philips CM10 típusú elektronmikroszkópot használtam. A TEM felvételek alapján tudtam minősíteni a szén nanocsöveket morfológiájuk, átmérőik, és grafitizáltságuk alapján. Nagyfelbontású transzmissziós elektronmikroszkópot (HRTEM) alkalmaztam azokban az esetekben, amikor a csövek falát felépítő grafitsíkok orientáltságát, szabályosságát vizsgáltam. A HRTEM kitűnő felszereltségének köszönhetően, lehetőségem volt terület határolt elektrondiffrakciós (SAED) mérések elvégzésére, amelyből a csövek felületén vagy esetenként a csövek belsejében található nanorészecskék kristályszerkezetéről, rácsparamétereiről kaptam információkat. A részecskékről kvalitatív információt az energia diszperzív röntgen spektroszkópia (EDS) által nyerhettem. A HRTEM vizsgálatok elvégzése a Bay Zoltán Alkalmazott Kutatási Közalapítvány, Nanotechnológiai Kutatóintézetében található FEI Technai G² típusú 200 kV-os nagyfelbontású elektronmikroszkóppal történtek. A mintaelőkészítés során a mintát desztillált vizes esetenként etanolos szuszpenzióból felcseppentéssel vittem réz grid felületére (300 Mesh Ted Pella Inc.)

A pásztázó elektronmikroszkóp (SEM) vizsgálatok során kihasználtam az energiadiszperzív spektroszkópia által nyújtott lehetőségeket, a vizsgált minta komponenseinek azonosítása, valamint mennyiségi meghatározása céljából. A kémiai összetétel meghatározás nagy segítségemre volt a nanocsövek mellett található szennyezők, illetve fémek mennyiségének mérésében. Az EDS segítségével kis gerjesztési térfogatokból érkező röntgenfotonoknak köszönhetően 1 mikrométer átmérőjű gömbtérfogatra vonatkozóan meg lehet határozni a minta kémiai összetételét. Ez néhány részecske kémiai azonosításában nagy segítséget jelentett. Az energiadiszperzív röntgen spektroszkópia nagy előnye, hogy kis mintamennyiség is elegendő, hátránya viszont az, hogy csak akkor szolgáltat hiteles adatokat az összetételre vonatkozóan, ha a vizsgált minta tökéletesen homogén. A SEM vizsgálatok és

az elemanalízis EDAX DX4 spektrométerrel felszerelt, AMRAY 1830I típusú, pásztázó elektronmikroszkóp segítségével történtek.

A Fourier-transzformációs infravörös (FTIR) spektrumok a nanocsövek felületén található molekulacsoportokról szolgáltatnak információt. A szén nanocsöveken kialakított funkciós csoportok azonosításán túl, a sávok területeinek integrálását követően a funkcionáltság mértékének relatív változására is kaptunk információkat. A FTIR kalibrációt követően alkalmas gázreakciók vizsgálatára is, a katalitikus tesztek során but-1-én hidrogénezésének folyamatát követtem nyomon. A mérésekhez Bruker Vertex 70 spektrométert használtam. A nanocsövek vizsgálatát KBr pasztillába ágyazva végeztem el, KBr háttérkorrekcióval. A spektrumokat a $600\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ hullámszám tartományban vettem fel, 4 cm^{-1} felbontást alkalmazva, 16 s^{-1} pásztázási sebesség mellett.

A Raman spektroszkópia széles körben alkalmazott módszer a grafitos struktúrától történő eltérés vizsgálatára, a nemgrafitos szerkezetű szénformák jelenlétének tanulmányozására¹⁸⁰. A nanocsövek Raman spektrumán megjelenő két rezgés a G” (*graphite peak*) valamint D” (*defect peak*) rezgések intenzitásaránya jellemzi a csöveket rácshibáik gyakorisága alapján. A Raman mérések WITEC 3112973 Raman mikroszkóppal történtek, HeNe lézer alkalmazásával ($\lambda=632,95\text{ nm}$).

A röntgendiffraktometria (XRD) alkalmas módszer a csövek mellett található szennyezők kimutatására, így a tisztaság ellenőrzésére. Alkalmazásával a katalizátorból visszamaradó fémek, fémoxidok jelenlétét és kristályszerkezetét is megismerhetjük. A módszer a csövek felületén található katalitikusan aktív fémrészecskék kristályszerkezetéről nyújt információkat. A mérések elvégzése Bruker D8 Advance diffraktométerrel történt.

A termogravimetriát a nyers és tisztított nanocső minták széntartalmának, valamint az oxidációjuk hőmérsékletfüggésének meghatározására alkalmaztam. A széntartalom mérése egyrészt a CCVD szintézis hatékonyságának jellemzésére szolgált a kitermelés és a konverzió meghatározásán keresztül, másrészt a tisztítás hatékonyságát ellenőriztem vele. A hamutartalom a visszamaradt fémoxidok mennyiségét adja meg. A csövek gyulladási hőmérséklete szintén meghatározható, amelyet a jelenlevő fémszennyezők és a csövek grafitizáltságának mértéke egyaránt befolyásol. A termogravimetriás méréseket levegő atmoszférában végeztem, a felfűtési sebesség $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. volt. A mérések MOM Derivatográf C típusú készülékkel történtek.

A részecskeméret méreteloszlásának meghatározására, nagyon kis részecskeméret-tartományban ($1\text{ nm} - 5\text{ }\mu\text{m}$) az ún. dinamikus fényszórás módszerét használják (DLS – *dynamic light scattering*). A mérés Zetasizer Nano DLS típusú részecskeméret meghatározó

készülékkel történt. A műszer fényforrása 633 nm-es 4 mW-os He-Ne lézer. A részecske-eloszlás mérése mellett a műszer alkalmas zéta potenciál meghatározására is. Ha a zéta-potenciál értéke bizonyos részecskék esetében negatívabb, mint -30 mV, vagy bizonyos részecskék esetében pozitívabb, mint +30 mV, akkor a kolloid rendszer stabilis, a részecskék taszítják egymást, az aggregáció valószínűsége csekély. A szén nanocsövek vizes diszperzióinak stabilitását jellemeztem ezzel a módszerrel. Az elektrokinetikai potenciál meghatározásával lehetőségem volt különbséget tenni a funkcionizált szén nanocsövek diszpergálhatóságát illetően. A diszpergálhatóság szoros korrelációban van a csövek felületén létrehozott funkciós csoportok mennyiségével és minőségével.

A nanocső minták, valamint a szén nanocsőhordozós platinakatalizátorok összetételének meghatározására az Induktív csatolású plazma–optikai emissziós spektroszkópia (ICP-OES) volt segítségemre. Az ICP mint specifikus elemanalitikai módszer lehetővé tette számomra, hogy a csövek mellett található alkotók mennyiségét pontosan meghatározzam. A katalizátorok jellemzése során azért is lényeges ismerni a szennyező fémek mennyiségét, mivel azok is aktívak lehetnek a katalitikus folyamatokban. A mintaelőkészítés során a mintákat levegő atmoszférában 900 °C hőmérsékleten elégettem, az izzítási maradékot (HCl/HNO₃) savelegy (királyvíz) alkalmazásával oldatba vittem. A kalibrációhoz Certipur IV multielemes standard (Merck) oldatokat használtam. Az elemanalízis elvégzése Varian 720 ES típusú spektrométerrel történt.

Az XPS (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy*) olyan felületvizsgálati módszer, amely képes megkülönböztetni az elem oxidációs állapotait. Széles körben használatos technika a szén nanocsövek szerkezetvizsgálata terén. Segítségével információk nyerhetők a csövek oxidáltságának mértékéről. A módszer előnye, hogy nem csupán az oxigén mennyisége határozható meg, hanem annak a grafénszerkezetbe történő beépülésének módja is vizsgálhatóvá válik. A kötési energiák alapján jól felismerhetőek a különböző C-O kötéstípusok, amelyek az oxigéntartalmú funkciós csoportok azonosítását teszik lehetővé. A BCNT minták nitrogéntartalma, valamint a N-atomok helyzete, azaz a C-N kötéstípusok is jól vizsgálhatóak. Az XPS mérések SPECS gyártmányú, PHOIBOS 150 MCD 9 analizátorral felszerelt készülékkel történtek, a gerjesztő forrás AlK α (1486,6 eV), valamint MgK α (1253,6 eV) sugárzás volt. A spektrumfelvétel KRATOS-VISION program segítségével történt. A spektrumok további értékelésére és ábrázolására Originpro 8 programot használtam.

Vario MACRO típusú CHNS elemanalizátort használtam a nanocsövek nitrogéntartalmának meghatározására. A mérés során 99,995 % tisztaságú oxigénatmoszférában történt a minta elégetése. Az inert atmoszférát 99,995 % tisztaságú

héliummal biztosítottam (600 ml/perc). CHNS üzemmódban végeztem az analízist. A mérés során az égetőcső hőmérséklete 1150 °C volt. A nitrogén-oxidok nitrogénné, valamint a SO₃ kéndioxiddá történő redukciójára szolgáló redukciós cső 850 °C-on üzemelt. A kalibrációhoz nitrogén standardként fenantrént használtam (C: 93,538 %; H: 5,629 %; N: 0,179 %; S: 0,453 %). A mintaelőkészítés során 50-60 mg BCNT mintát mértem be ón fóliákba. A kiértékelés Vario EL szoftverrel történt.

A hidrogénezési tesztek során felhasznált katalizátorok és a katalizátorhordozók fajlagos felületének meghatározásáa nitrogénadszorpciós mérésekkel történt. Az adszorpciós izotermák felvételéhez szükséges mérések Micromeritics ASAP 2020 típusú szorptométer segítségével történtek. A nitrogénadszorpciós izotermákat a nitrogén forráspontján, 77 K-en vettem fel. A fajlagos felület meghatározására a BET módszer szolgált.

III. Összefoglalás

Doktori munkám során aminokból, kiindulva állítottam elő magas nitrogéntartalommal rendelkező, bambusz szerkezetű, szén nanocsöveket. Butil-amint, trietil-amint és ciklohexil-amint alkalmaztam szénforrásként. Öt különböző katalizátoron végeztem el a CCVD szintézist: 5 m/m % Fe/MgO, 5 m/m% Ni/MgO 5 m/m % Ni/Al(OH)₃, 5 m/m % Fe/Al(OH)₃, valamint egy kétfémes katalizátoron: 2,5 m/m% Co - 2,5 m/m% Fe/MgO. A szénforrások átalakulásának mértékéből megállapítottam, hogy mely katalizátorok alkalmasak és melyek alkalmatlanok nanocsövek aminokból történő előállítására. Három katalizátor bizonyult alkalmasnak: 2,5 m/m% Co - 2,5 m/m% Fe/MgO, 5 m/m% Ni/MgO és a 5 m/m % Fe/Al(OH)₃, ezek felhasználásával elvégeztem a CCVD szintézis optimalizálását annak érdekében, hogy elérjem a szénforrások legnagyobb mértékű átalakulását. Az optimalizálási kísérletekben, minden esetben 0,5 g katalizátort használtam. Az optimális szintézis paraméterek mellett állítottam elő nitrogéndópolt szén nanocsöveket, amelyeket számos anyagtudományi vizsgálati módszerrel tanulmányoztam. Transzmissziós elektronmikroszkópia segítségével jellemeztem a nanocsövek szerkezetét, és megállapítottam, hogy mely nanocsőminták esetében jellemző az azonos szén nanocső morfológia. Figyelembe vettem a szintézisek eredményeit, valamint azt hogy egy-egy mintán belül egységes morfológiával rendelkezzenek a nanocsövek, ennek megfelelően kiválasztottam azokat a szintéziskörülményeket, amelyek alkalmazásával előállítottam négy szén nanocsőmintát, amelyeket a későbbiek során katalizátorhordozóként használtam fel. Termogravimetriai vizsgálatokat végeztem, amelyek igazolták azt a feltevésemet, hogy a katalizátorból

visszamaradó fémoxidok katalizálják a csövek termikus oxidációját, a csövek szerkezeti hibái szintén a gyulladási hőmérséklet csökkenéséhez vezetnek.

Röntgen fotoelektron spektroszkópia segítségével kimutattam, hogy a nanocsövek falába a nitrogén grafitos-nitrogén, valamint piridinszerű N-atomok formájában épült be. Elemanalízis alkalmazásával bizonyítottam, hogy a szintézishőmérséklet növelésével csökken a nanocsövek szerkezetébe beépülő nitrogén mennyisége. Raman spektroszkópiai vizsgálatok alapján korrelációt találtam szén nanocsövek szerkezetében kialakult hibahelyek mértéke, valamint a csövek nitrogéntartalma között, ugyanis a nagyobb nitrogéntartalommal rendelkező csövek több szerkezeti hibát tartalmaznak. A nitrogén dópolt nanocsövek termikusan kevésbé stabilak, mint a nem dópolt társaik, ezért a dópolt csövek könnyebben oxidálhatók, mint a nem dópolt társaik. Az oxidált szén nanocsövek nagyobb mértékben diszpergálhatók vizes közegben, mint a nem oxidált szénformák. A nagy diszperziós stabilitás a katalizátor készítés során lényeges, mivel nagyobb diszperzitásfokú nanorészecskék alakulnak ki a hordozó felületén. A nagy diszperzitású katalizátorok megnövekedett katalitikus aktivitást mutatnak. A szén nanocsöveket 65 m/m%-os salétromsav és 98 m/m%-os kénsav elegyben oxidáltam annak érdekében, hogy oxigéntartalmú funkciós csoportokat alakítsak ki a nanocsövek felületén, amelyeket Fourier transzformációs infravörös spektroszkópiával vizsgáltam.

Az oxidált BCNT mintákat impregnáltam $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ vizes oldatával, azután szárítottam, majd redukáltam 400 °C-on hidrogén atmoszférában. A minták platinatartalma 5 m/m% volt, amelyet ICP mérésekkel ellenőriztem. Azonos módon állítottam elő 5 m/m% platinatartalmú alumínium-oxid, illetve aktívszén hordozós katalizátorokat is. A katalizátorokon található platinarészecskék felszíne Pt(111) és Pt(200) elrendeződést mutat, amelyet XRD vizsgálatokkal igazoltam. A nanocső alapú Pt-katalizátorok fajlagos felületei nem mutatnak jelentős eltérést a nitrogénadszorpciós vizsgálatok alapján. A Pt/alumínium-oxid katalizátor is hasonló fajlagos felületet mutatott, mint a nanocsőhordozós katalizátorok, a Pt/aktívszén katalizátor fajlagos felülete közel a kétszerese volt azoknak, 328 m²/g volt. A platina- katalizátorok katalitikus aktivitását but-1-én gázfázisú, valamint oktadec-1-én folyadékfázisú hidrogénezési reakciójában teszteltem. A nanocsőhordozós katalizátorok katalitikus aktivitását összehasonlítottam a két, pórusos hordozón kialakított Pt katalizátorral.

IV. Új kutatási eredmények, tézisek

Az értekezésben bemutatott kísérleti munka alapján elért új tudományos eredményeket az alábbiakban összegzem:

T1. Három különböző szerkezetű amin felhasználásával (egy primer – butil-amin, egy terciér – trietil-amin, egy ciklusos – ciklohexil-amin) szén nanocsöveket állítottam elő CCVD (kémiai katalitikus gőzfázisú leválasztás) módszerrel. A CCVD szintézis során öt különböző összetételű katalizátoron vizsgáltam a szénforrások átalakulásának (konverziójának) mértékét, 650°C, 700°C, 750°C, 800 °C szintézishőmérsékleten, ennek megfelelően megállapítottam, hogy az általam alkalmazott körülmények mellett mely katalizátorok alkalmasak és melyek alkalmatlanok bambusz szerkezetű szén nanocsövek szintézisére.

T1./1. Azt tapasztaltam, hogy a vizsgált katalizátorok közül a legkevesebb katalitikus aktivitással rendelkezett a szintézis során, az 5 m/m % Fe/MgO-katalizátoron a beadagolt aminok kevesebb, mint 15 %-a alakult át szén nanocsövekké, ugyanezt tapasztaltam az 5 m/m % Ni-tartalmú alumínium-hidroxid hordozós katalizátor esetében.

T1./2. Az 5 m/m% Ni/MgO és az 5 m/m % Fe/Al(OH)₃ valamint a 2,5 m/m% Co - 2,5 m/m% Fe/MgO összetételű katalizátorok jól alkalmazhatóak N dópolt bambusz szerkezetű szén nanocsövek CCVD szintézise során.

T2. A szintézisparaméterek (hőmérséklet, szénforrás betáplálási sebessége, vivőgáz áramlási sebessége) optimalizálásával megállapítottam:

T2./1. A nanocsövek butil-aminból történő előállításánál az 5 m/m% Ni/MgO és az 5 m/m % Fe/Al(OH)₃ összetételű katalizátor esetében a legnagyobb mértékű az amin átalakulása, 800 °C hőmérséklet, 30 perc szintézisidő, 2 ml/h amin beadagolási sebesség mellett, 0,5 g katalizátoron.

T2./2. A ciklohexil-amin átalakulása a kétfémes Co-Fe/MgO-katalizátoron volt a legnagyobb 800 °C hőmérséklet, 20 perc szintézisidő, 3 ml/h amin beadagolási sebesség alkalmazásával 0,5 g katalizátoron.

T2./3. A trietil-aminból történő CCVD szintézis során a 2,5 m/m % vas- és 2,5 m/m% Co tartalmú magnézium-oxid hordozós katalizátor 800 °C szintézis hőmérsékleten, 20 perc szintézisidő, 3 ml/h amin beadagolási sebesség mellett, 0,5 g katalizátort felhasználva, mutatta a legnagyobb aktivitást.

T3. A méréseim során azt tapasztaltam, hogy mindhárom amin alkalmazása esetén a szintézishőmérséklet változtatása a vastartalmú katalizátor (5 m/m % Fe/Al(OH)₃) használata során befolyásolta legnagyobb mértékben a szénforrás átalakulását. A nikkeltartalmú katalizátor (5 m/m % Ni/MgO) esetében mért aminátalakulás volt a legkevésbé érzékeny a szintézis hőmérsékletének változtatására.

T4. A nanocsövek szintézise során felhasznált katalizátorok XRD vizsgálatára alapozva megállapítottam, hogy a szintézist követően a Fe-tartalmú mintákban a vas, Fe₃C formájában található, amíg a Ni-tartalmú minták esetében a nikkelt elemi állapotban volt jelen.

T5. Elemanalízis segítségével bizonyítottam, hogy az általam alkalmazott szintézis-paraméterek és kiindulási anyagok felhasználásával előállított bambusz szerkezetű szén nanocsövek kiemelkedően magas (6–8 m/m %) nitrogéntartalommal rendelkeznek. Röntgen fotoelektron spektroszkópia segítségével bizonyítottam, hogy szén nanocsövek szerkezetébe a nitrogén piridin típusú nitrogén, valamint grafitos nitrogén formában épült be.

T6. A különböző csőátmérővel és eltérő hibahely aránnyal (I_D/I_G) rendelkező nanocső minták TGA (termogravimetria analízis) vizsgálata alapján megállapítottam, hogy a csövek oxidatív ellenállását (gyulladás hőmérsékletét) elsősorban a jelenlevő fémszennyezők befolyásolják, annak ellenére, hogy a csőátmérők és a csövek grafitizáltságának mértéke is hatással van a csövek termikus stabilitására. A TGA elemzések alátámasztják, hogy a vas-szennyezők nagyobb mértékben katalizálják az általam előállított, nitrogénnel dópolt szén nanocsövek termikus oxidációját, mint a nikkelszennyezők.

T7. A nanocsövek, a TEM felvételek alapján készített külső átmérőinek kumulatív eloszlásfüggvényei alapján megállapítottam, hogy az azonos katalizátoron, azonos hőmérsékleten előállított N-dópolt szén nanocsövek hasonló külső átmérőkkel rendelkeznek annak ellenére, hogy a szintézisek különböző szerkezetű aminokból (primer-, terciér- és ciklizált amin) történtek. Azaz, elsősorban a katalizátor kémiai összetétele befolyásolja az azonos hőmérsékleten előállított bambusz szerkezetű szén nanocsövek csőátmérőit.

T8. Elektrokinetikai potenciál mérések alapján megállapítottam, hogy a salétromsav-kénsav eleggyel oxidált, nitrogénnel dópolt szén nanocsövek felületén kialakított

disszociálható funkció csoportok jelenléte olyan mértékben megnöveli a csövek felületi töltéssűrűségét, hogy mért elektrokinetikei potenciál (pH:5,2 mellett) -66,5 mV. A mért Zeta potenciál biztosítja a nanocsövek közötti elektrosztatikus taszítást, és így a belőlük képzett vizes diszperzió stabilis marad alacsony pH mellett is.

T9. A platina nanorészecskékkel impregnált, magas nitrogéntartalmú szén nanocső alapú nanokompozit katalizátorok aktívnak bizonyultak but-1-én hidrogénezési reakciójában. A katalizátorok, az esetek többségében, legalább 4 óra hosszúra megőrizték aktivitásukat.

T10. Megállapítottam, hogy a nitrogéntartalmú szén nanocső hordozós Pt-katalizátor jóval aktívabb oktadec-1-én folyadékfázisú hidrogénezési reakciójában, mint az egyéb Pt-katalizátorok (Pt/aktív szén, Pt/Al₂O₃). A nanocsőhordozós katalizátoron 50 °C hőmérsékleten két óra alatt átalakult az oktadec-1-én 98 %-a, ezzel szemben a Pt/aktív szén katalizátoron az oktadec-1-én 39 %-a a Pt/Al₂O₃ katalizátoron az oktadec-1-én 52 %-a alakult át alkánná. A katalitikus aktivitásbeli eltérés annak köszönhető, hogy a nanocsövek esetében a mikropórusok hiánya miatt gyorsabb a reaktánsmolekulák aktív centrum irányába történő diffúziója, amely a katalitikus folyamatok sebesség meghatározó lépése.

V. Summary

During PhD research high nitrogen content bamboo structured carbon nanotubes were synthesized. The CCVD synthesized carbon nanotubes were tested in catalytic reaction to determine which catalysts are suitable and unsuitable in the synthesis of nitrogen doped carbon nanotubes. The CCVD synthesis was carried out on five different composition catalysts: 5 % Fe/MgO, 5% Ni/MgO, 5 % Ni/Al (OH)₃, 5% Fe/Al(OH)₃, and a bimetallic catalyst: 2.5 % Co - 2.5% Fe/MgO. Three catalysts were used: 2.5 % Co - 2.5 % Fe/MgO and 5 % Ni/MgO and 5% Fe/Al(OH)₃. The CCVD synthesis optimizations were performed on the above mentioned catalysts, in order to reach the highest degree of conversion of the carbon sources. In the optimization experiments 0.5 g catalyst was used in each case. With the optimal synthesis parameters were produced nitrogen-doped carbon nanotubes, which were characterized by different materials science methods. The structure of the nanotubes was characterized by transmission electron microscopy and proved which nanotube samples possess same nanotube morphology. Considering the results of the synthesis, as well as the expectations requirements was the same nanotube morphology. The synthesis conditions were selected and prepared four carbon nanotube samples, which were used as catalyst support in the future. Thermogravimetry tests confirmed that the remaining metal oxides from the catalyst catalysed the thermal oxidation of the carbon nanotubes. The lattice defects of the nanotubes lead to the decrease of the flash temperature. The X-ray photoelectron spectroscopy analysis revealed that in which form were the nitrogen atom incorporated in the wall of nanotubes. The amount of incorporated nitrogen into the structure of the nanotubes was decreased with increasing of the synthesis temperature which was proved by elementary analysis. Based on the Raman spectroscopic analysis correlation was found between the number of the lattice defects and the nitrogen content of the carbon nanotubes. The nitrogen content lead to numerous defects sites on the nitrogen doped carbon nanotube, which provides anchoring sites towards reactant molecules and catalytic active metal ions or complex. The nitrogen doped carbon nanotubes are thermally less stable compared to their non-doped counterparts, thereby the doped nanotubes were easily oxidized by chemical or physical methods. The oxidized nanotubes were more dispersible in aqueous media than the non oxidant carbon forms. The high dispersion stability is important to the catalyst production, because it leads to the high dispersion of metal nanoparticles. The catalyst with high

dispersion show enhanced catalytic activity. Nanotubes were oxidized in a mixture of 65 wt% nitric acid and 98 wt% sulphuric acid (1:3 ratio) in order to generate oxygen-containing functional groups on the surface of nanotubes. The oxygen containing functional groups on the carbon nanotube surface were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy method. Platina-promoted BCNT samples were prepared by impregnation of nanotubes in the aqueous solution of the platinum salt ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). The samples were dried and reduced at 400 °C in hydrogen flow. The platinum content of the prepared catalysts was ~5 wt%, and confirmed by ICP measurements. With the same method 5 wt% platinum-containing alumina, and activated carbon-supported catalysts were also prepared. Platinum particles on the surface of the catalysts were showed Pt (111) and Pt (200) arrangement, which was proved by XRD studies. According to the nitrogen adsorption studies the nanotube-based platinum catalysts specific surface area did not show significantly difference. The Pt/alumina catalyst showed a similar specific surface area to the nanotube supported catalysts. However the Pt/active carbon catalyst surface area was nearly twice (328 m²/g).

The gas phase hydrogenation of 1-butene and liquid phase catalytic hydrogenation of octadecene were investigated on these platinum promoted carbon nanotube samples and the catalytic activity the prepared catalysts were also examined in these reactions. The catalytic activity of the CNT supported catalysts was compared to an alumina and an active carbon supported samples.

VI. Publikációs tevékenység

Nemzetközi folyóiratban megjelent cikkek

Vanyorek L., Mészáros R., Bárány S., Surface and electro-surface characterization of surface-oxidized multi-walled N-doped carbon nanotubes, *Colloids and Surfaces A*, 448, (2014), pp. 140–146 IF: 2,3

Vanyorek L., Loche D., Katona H., Casula MF., Corrias A., Konya Z., Kukovecz A., Kiricsi I., Optimization of the Catalytic Chemical Vapor Deposition Synthesis of Multiwall Carbon Nanotubes on FeCo(Ni)/SiO₂ Aerogel Catalysts by Statistical Design of Experiments *J. Phys. Chem. C*, 115, (2011), pp. 5894–5902 IF: 4,8

Hazai folyóiratban megjelent cikkek

Vanyorek László, Hutkainé Göndör Zsuzsa, Muránszky Gábor, Nitrogéndópolt bambusz szerkezetű karbon nanocsövek szintézise, felületmódosítása és alkalmazási lehetőségei a katalitikus folyamatokban, *14. Elektronikus Műszaki Füzetek; 14. (Műszaki Tudomány az Észak-Kelet Magyarországi Régióban)*, ISBN:978-963-508-752-5, (2014), 164–172

Vanyorek László, Mészáros Renáta, Az elektrolitok és a pH hatása az oxidatív kezeléssel funkcionizált szén nanocsövek felületi potenciáljára, *14. Elektronikus Műszaki Füzetek (Műszaki Tudomány az Észak-Kelet Magyarországi Régióban)*, ISBN:978-963-508-752-5, (2014), 158–163

Hutkainé Göndör Zsuzsa, Mészáros Renáta, Muránszky Gábor, **Vanyorek László**, Magas nitrogéntartalmú, oxidált karbon nanocsövek adszorpciós tulajdonságainak összehasonlítása koffeinadszorpció vizsgálatával, *14. Elektronikus Műszaki Füzetek (Műszaki Tudomány az Észak-Kelet Magyarországi Régióban)*, ISBN:978-963-508-752-5, (2014), 173–180

Vanyorek László, Mihalkó Andrea, Lakatos János, Kovács Árpád, Szén nanocső alapú katalizátorok előállítása és vizsgálata, *Miskolci Egyetem Közleményei - Anyagmérnöki Tudományok*, 38 (2013) 319–327

Vanyorek László, Lakatos János

Karbon nano-szorbensek és katalizátorok előállítása és alkalmazási lehetőségei a környezetvédelmi technológiákban I. Bambusz szerkezetű szén nanocsövek szintézise *Műszaki Földtudományi Közlemények*, ISSN: 1417-5398, 83, (2012), 259–270

Szabadalmak

Vanyorek László, Soós Miklós, Jarabek Tamás, Antimikrobiális polimerbevonattal rendelkező eszközök, eljárás előállításukra, és alkalmazásuk, (2013)
P1100439

Horváth Géza, Szentés Adrienn, Kiricsi Imre, Kónya Zoltán, Kukovecz Ákos, Horváth Endre, **Vanyorek László**, Haspel Henrik, Szél József, Carbon nanocomposite additive and its use as adjuvant for polymer materials, WO2009156775A2 (2009)

Nemzetközi konferenciákon elhangzott előadások

Sándor Bárány, **László Vanyorek**, Renáta Mészáros, Surface and electro-surface characterization of multiwall N-doped oxidized carbon nanotubes, *Cereco 2014-The 5th International Conference on Carpathian Euroregion*, ISBN: 978-617-596-146-9, (2014), pp. 16–17

Sándor Bárány, **László Vanyorek**, Renáta Mészáros, Surface and electro-surface characterization of multiwall N-doped oxidized carbon nanotubes, *XVth International Conference Surface Forces, Verbilki, Moscow region*, (2014) pp. 67

László Vanyorek, Renáta Mészáros, Sándor Bárány, Synthesis and modification of high nitrogen content carbon nanotubes used for preparation of CNT buckypaper membranes, *Cereco 2014-The 5th International Conference on Carpathian Euroregion Beregszász, Ukrajna*, ISBN:978-617-596-146-9, (2014), pp. 108–109

László Vanyorek, Renáta Mészáros, Sándor Bárány, Electronic potential of surface-oxidized multi-walled N-doped carbon nanotubes in electrolytes and surfactants solution, *Cereco 2014-The 5th International Conference on Carpathian Euroregion Beregszász, Ukrajna*, ISBN:978-617-596-170-4, (2014) pp. 101–107

Hazai konferenciákon elhangzott előadások

Vanyorek László, Hutkainé Göndör Zsuzsa, Kónya Zoltán, Lakatos János
Bambusz szerkezetű szén nanocsövek funkcionálizálása és jellemzése Fourier transzformációs infravörös valamint röntgen fotoelektron spektroszkópiával, *I. Vízkelet és Technológiai Konferencia és 57. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés, Veszprém*, ISBN: 978-963-396-011-0, (2014), 130–140

Vanyorek László, Zákányi Balázs, Szűrőmembránok előállítására alkalmas nitrogén-dópolt szén nanocsövek szintézise és felületmódosítása, *X. Kárpát-Medencei Környezettudományi Konferencia*, ISBN: 1842-9815, (2014), 310–314

Vanyorek László, Lakatos János, Karbon nano-szorbensek és katalizátorok előállítása és alkalmazási lehetőségei a környezetvédelmi technológiákban. I. Bambusz szerkezetű szén nanocsövek szintézise, *VIII. Kárpát-medencei Környezettudományi Konferencia*, Veszprém, ISBN:978-963-86627-2-9, (2012), 293–297

Vanyorek L, Jarabek T, Kis-Csitári J, Kukovecz Á, Kónya Z, Kiricsi I, Metal oxide nanoparticles for health and environmental purposes, DKMT 11th Regional Conference on Environment and Health. Szeged, (2009), pp. 3

Jarabek T, Kis-Csitári J, **Vanyorek L**
Application of high power ultrasonic treatment for preparation of nanoparticles, *DKMT 11th Regional Conference on Environment and Health*, Szeged (2009), pp. 4

Imre Kiricsi, Tamás Jarabek, **László Vanyorek**, Continuous method for synthesis of metal and metal oxide nanoparticles, *Nano Workshop, Israeli-Palestinian Workshop on Nanotechnology*. Miskolc (2008), pp. 39