



KERPÉLY ANTAL ANYAGTUDOMÁNYOK
ÉS TECHNOLÓGIÁK DOKTORI ISKOLA



MISKOLCI EGYETEM

Anyag- és Vegyészmérnöki Kar

Kerpely Antal Anyagtudományok És Technológiák Doktori Iskola

Fémteni, Képlékenyalakítási és Nanotechnológiai Intézet

**FÜGGŐLEGESEN RENDEZETT SZÉN NANOCSSÖVEK CCVD
SZINTÉZISE: A KATALIZÁTOR RÉTEG KIALAKÍTÁSA SORÁN
ALKALMAZOTT PARAMÉTEREK SZERKEZETRE GYAKOROLT
HATÁSA**

DOKTORI (PhD) ÉRTEKEZÉS

Szerző:

Nánai Lilla

Okleveles vegyész

Tudományos vezető:

Prof. Dr. Hernádi Klára, egyetemi tanár

Doktori iskola vezetője:

Prof. Dr. Mertinger Valéria, intézetvezető, egyetemi tanár

Miskolc

2024

Tartalomjegyzék

Tartalomjegyzék.....	1
Rövidítések jegyzéke.....	3
Ábrajegyzék.....	4
1. Bevezetés.....	9
2. Irodalmi áttekintés.....	10
2.1. Szén nanocsövek.....	10
2.2. Függőlegesen rendezett szén nanocsövek	13
2.3. Katalitikus kémiai gőzfázisú leválasztás.....	14
2.4. Szén nanocsövek növekedési mechanizmusa.....	18
2.5. Katalizátor vékonyréteg kialakításának módszerei.....	20
2.5.1. Porlasztásos/spray coating módszer	23
2.5.2. Bemártásos/dip coating módszer	24
2.5.3. Impulzus üzemű lézeres ablációs módszer	25
3. Tudáshiány	27
4. Célkitűzés.....	29
5. Kísérleti rész.....	31
5.1. Felhasznált anyagok	31
5.2. Szubsztrátok és prekursorok előkészítése a rétegépítésre	31
5.3. Rétegépítési módszerek	34
5.3.1. Manuális porlasztásos módszer	34
5.3.2. Bemártásos módszer	35
5.3.3. PLD (Pulsed Laser Deposition) módszer	35
5.4. Katalitikus kémiai gőzfázisú leválasztásos (CCVD) módszerrel történő szintézis	37
5.5. Alkalmazott anyag- és szerkezeti vizsgálati módszerek	39

5.5.1. Pásztázó elektronmikroszkópia	39
5.5.2. Transzmissziós elektronmikroszkópia	40
5.5.3. Raman spektroszkópia	40
5.5.4. Röntgendiffrakció	41
5.5.5. Spektroszkópai ellipszometria	41
6. Eredmények.....	42
6.1. Különböző szubsztrátok alkalmazása függőlegesen rendezett szén nanocsövek szintéziséhez	42
6.1.1. Dip coating módszerrel kialakított katalizátor rétegen előállított függőlegesen rendezett szén nanocsövek.....	43
6.1.2. Manuális spray coating módszerrel kialakított katalizátor rétegen előállított függőlegesen rendezett szén nanocsövek.....	54
6.2. A CCVD szintézis során alkalmazott paraméterek hatása a VACNT-k szerkezetére különböző szubsztrátokon.....	67
6.3. Elméleti megfontolások a hordozóréteg szerepéről a CCVD szintézis során és a szén nanocsövek növekedési mechanizmusáról	82
7. Összefoglalás	89
8. Summary	92
9. Tézisek	95
10. Publikációs tevékenység	102
10.1. PhD értekezés témájához tartozó közlemények.....	102
10.2. PhD értekezés témájához szorosan nem kapcsolódó publikációk.....	102
10.3. Konferencia és egyéb kiadványok	105
11. Köszönetnyilvánítás	106
12. Irodalomjegyzék.....	107

Rövidítések jegyzéke

Mozaikszó	Angol megfelelője	Jelentés
AZO	Aluminum doped Zinc Oxide	alumíniummal dópolt cink-oxid
CCVD	Catalytic Chemical Vapor Deposition	katalitikus kémiai gőzfázisú leválasztás
CNT	Carbon Nanotube	szén nanocső
CVD	Chemical Vapor Deposition	kémiai gőzfázisú leválasztás
FTO	Fluorine doped Tin Oxide	fluorral dópolt ón-oxid
HRTEM	High-Resolution Transmission Electron Microscopy	nagyfelbontású transzmissziós elektronmikroszkópia
ITO	Indium Tin Oxide	indium ón-oxid
MWCNT	Multi-Walled Carbon Nanotube	többsfalú szén nanocső
OLED	Organic Light-Emitting Diode	szerves fénykibocsátó dióda
PLD	Pulsed Laser Deposition	impulzus üzemű lézeres leválasztás
SEM	Scanning Electron Microscopy	pásztázó elektronmikroszkópia
SWCNT	Single-Walled Carbon Nanotube	egyfalú szén nanocső
TCO	Transparent Conductive Oxide	átlátszó vezető oxid
TEM	Transmission Electron Microscopy	transzmissziós elektronmikroszkópia
VACNT	Vertically Aligned Carbon Nanotube	függőlegesen rendezett szén nanocső
VLS	Vapor Liquid Solid mechanism	gőz folyadék szilárd mechanizmus
XRD	X-ray Diffraction	röntgendiffrakció

Ábrajegyzék

1. ábra: Egyfalú (SWCNT) és többfalú (MWCNT) szén nanocsövek felépülésének sematikus ábrája	11
2. ábra: Modell az egyfalú szén nanocsövek elektromos tulajdonságainak meghatározására a grafén sík feltekeredése alapján a) karosszék, b) „cikk-cakk”, c) királis.....	11
3. ábra: Függőlegesen rendezett szén nanocső sematikus ábrája	13
4. ábra: A CCVD berendezés sematikus ábrája.....	16
5. ábra: A csúcs- és gyökérnövekedési modellek sematikus ábrája	19
6. ábra: A spray coating módszer folyamatának sematikus ábrája	24
7. ábra: A dip coating módszer folyamatának sematikus ábrája	25
8. ábra: A PLD módszerrel történő rétegepítés során alkalmazott vákuumkamra sematikus ábrája	26
9. ábra: Lézernyaláb céltárgyba történő becsapódásának következtében kialakuló plazmakúp	36
10. ábra: A CNT erdők szintetizálása céljából alkalmazott CCVD rendszer fotója és sematikus ábrája	38
11. ábra: AZO szubsztráton előállított minták SEM felvételei különböző Fe:Co összetételű katalizátor arány alkalmazásával, három különböző szintézis hőmérsékleten, hordozóréteg nélkül	44
12. ábra: AZO szubsztráton előállított minták SEM felvételei különböző Fe:Co összetételű katalizátor arány alkalmazásával, három különböző szintézis hőmérsékleten, Al ₂ O ₃ hordozóréteg jelenlétében	46
13. ábra: AZO szubsztráton dip coating módszerrel kialakított katalizátor rétegek SEM felvételei Al ₂ O ₃ hordozóréteg nélkül és Al ₂ O ₃ hordozóréteg jelenlétében a vakszintézis (650 °C) után	48
14. ábra: AZO szubsztráton, Al ₂ O ₃ hordozóréteg jelenlétében 650 °C és 700 °C-on szintetizált függőlegesen rendezett szén nanocsövek SEM felvételei alapján megállapított CNT magasságok ábrázolása a különböző katalizátor összetétel függvényében.....	49
15. ábra: AZO szubsztráton Al ₂ O ₃ hordozóréteg jelenlétében 600 °C, 650 °C és 700 °C-on, különböző katalizátor összetétel alkalmazásával szintetizált minták TEM felvételei	50

16. ábra: AZO szubsztráton 650 °C-on, Al ₂ O ₃ hordozóréteg jelenlétében, vas-kobalt 2:3 arányú, különböző koncentrációjú katalizátor oldat alkalmazásával szintetizált függőlegesen rendezett szén nanocsövek SEM felvételei	52
17. ábra: AZO szubsztráton 650 °C-on, Al ₂ O ₃ hordozóréteg jelenlétében, vas-kobalt 2:3 arányú, 0,11 mol/dm ³ és 0,44 mol/dm ³ koncentrációjú katalizátorral szintetizált CNT erdők TEM felvételei és az abból számított szén nanocső átmérő értékekből készült hisztogramok	53
18. ábra: Titán szubsztráton különböző porlasztási ciklusszámmal kialakított katalizátor rétegen szintetizált minták SEM felvételei	55
19. ábra: Titán szubsztráton különböző Fe:Co arányú katalizátor rétegre szintetizált minták SEM felvételei	56
20. ábra: Titán szubsztráton manuális spray coatinggal kialakított különböző Fe:Co katalizátor arányú minták vakszintézisének SEM felvételei	57
21. ábra: Titán szubsztráton kialakított vas-kobalt 2:3 és 1:1 arányú katalizátor szemcsék átmérő értékeinek hisztogramja a vakszintézis SEM felvételeinek elemzése alapján.....	58
22. ábra: Titán szubsztráton manuális spray coating módszerrel kialakított Fe:Co = 2:3 és 1:1 arányú katalizátor rétegre szintetizált minták TEM felvételei, valamint a belőlük meghatározott átmérő eloszlás értékek hisztogramja	59
23. ábra: Titán szubsztráton előállított CNT erdők SEM felvételei különböző katalizátor oldat koncentrációk alkalmazásával	60
24. ábra: Különböző módon hőkezelt titán szubsztráton elvégzett CCVD szintézis SEM felvételei, és a függőlegesen rendezett szén nanocsövek magassága	62
25. ábra: A titán szubsztrát XRD mérésekből származó diffraktogramjai az egyes hőkezelési szakaszok után	63
26. ábra: A titán szubsztráton manuális spray coating módszerrel kialakított katalizátor rétegen szintetizált referencia és a katalizátor réteg kialakítása után hőkezelt minták Raman spektruma	64
27. ábra: Különböző hőmérsékleten kialakított katalizátor rétegre szintetizált minták SEM felvétele	65
28. ábra: 120 és 140 °C-on kialakított katalizátor rétegre szintetizált függőlegesen rendezett szén nanocsövek magasságának eloszlása.....	66

29. ábra: Alumínium-oxid hordozóréteggel bevont szilícium szubsztráton, különböző vas-kobalt katalizátor összetétellel, vízgőz jelenlétében, hidrogén gáz nélkül szintetizált minták SEM felvételei	68
30. ábra: Alumínium-oxid hordozóréteggel bevont szilícium szubsztráton, különböző vas-kobalt katalizátor összetétellel, hidrogén gáz jelenlétében, vízgőz nélkül szintetizált minták SEM felvételei	70
31. ábra: Alumínium-oxid hordozóréteggel bevont szilícium szubsztráton, különböző vas-kobalt katalizátor összetétellel, vízgőz és hidrogén gáz jelenlétében szintetizált minták SEM felvételei	71
32. ábra: Szilícium szubsztráton PLD módszerrel kialakított különböző összetételű katalizátor rétegen hidrogén gáz nélkül; vízgőz nélkül, valamint hidrogén gáz és vízgőz jelenlétében szintetizált CNT erdők SEM felvételei alapján meghatározott átlagos magasság értékek eloszlása	71
33. ábra: A három mintasorozat vas-kobalt 1:3 katalizátor aránnyal szintetizált minták Raman spektrumai	72
34. ábra: A három mintasorozat vas-kobalt 2:3 katalizátor aránnyal szintetizált minták Raman spektrumaiból meghatározott I_D/I_G intenzitás arányok összehasonlítása a minta alján, közepén és tetején	74
35. ábra: AZO szubsztráton, Al_2O_3 hordozóréteg jelenlétében 650 °C-on, különböző vízgőz áramlási sebesség mellett szintetizált függőlegesen rendezett szén nanocsövek SEM felvételei.....	75
36. ábra: AZO szubsztráton, Al_2O_3 hordozóréteg jelenlétében 650 °C-on szintetizált függőlegesen rendezett szén nanocsövek magasságának változása a különböző vízgőz áramlási sebességek függvényében a SEM felvételek alapján	76
37. ábra: AZO szubsztráton, Al_2O_3 hordozóréteg jelenlétében 650 °C-on, különböző vízgőz áramlási sebességek mellett szintetizált függőlegesen rendezett szén nanocsövek Raman spektrumai.....	76
38. ábra: AZO szubsztráton, Al_2O_3 hordozóréteg jelenlétében, 650 °C-on, különböző katalizátor koncentráció és 30 cm³/perc vízgőz áramlási sebesség mellett szintetizált függőlegesen rendezett szén nanocsövek SEM felvételei	77
39. ábra: AZO szubsztráton, Al_2O_3 hordozóréteg jelenlétében, 650 °C-on, különböző katalizátor koncentrációval standard és 30 cm³/perc vízgőz áramlási sebesség mellett szintetizált függőlegesen rendezett szén nanocsövek magassága a SEM felvételek alapján	78

40. ábra: Titán szubsztráton különböző vízgőz áramlási sebesség mellett szintetizált minták SEM felvételei	79
41. ábra: Titán szubsztráton különböző reakcióidővel előállított minták SEM felvételei	80
42. ábra: Katalizátor réteg átalakulásának sematikus ábrája redukív környezetben, magas hőmérsékleten.....	81
43. ábra: AZO szubsztráton, Al₂O₃ hordozóréteg jelenlétében, 650 °C-on, hidrogén gáz nélkül, 5 perc hidrogén gázáramban és a szintézis teljes ideje alatt hidrogén gázáramban szintetizált függőlegesen rendezett szén nanocsövek SEM felvételei .	81
44. ábra: AZO szubsztráton hidrogén gáz nélkül, 5 perc hidrogén gázáramban és a szintézis teljes ideje alatt (30 perc) hidrogén gázáramban szintetizált függőlegesen rendezett szén nanocsövek magassága a SEM felvételek alapján	82
45. ábra: AZO szubsztráton a Al₂O₃ hordozóréteg felületén kialakuló tiszta vas, kétfémes vas-kobalt ötvözet és tiszta kobalt katalizátor nanorészecskék várható alakjának a sematikus ábrája	84
46. ábra: A vas-kobalt ötvözet egyensúlyi fázisdiagramja [175]	85
47. ábra: Szénszál és szén nanocső növekedésének sematikus ábrája a különböző fém nanoszemcséken etilén szénforrás jelenlétében.....	88
A. ábra: Szilícium, titán és AZO szubsztrátokon előállított CNT erdők SEM felvétele	95
B. ábra: AZO szubsztráton Al₂O₃ hordozóréteg nélkül és Al₂O₃ hordozóréteg jelenlétében szintetizált minták SEM felvétele.....	95
C. ábra: Titán szubsztráton a rétegépítés során egyszer (után) és kétszer hőkezelt (előtt és után) hőkezelt katalizátor rétegen előállított CNT erdők SEM felvétele és Raman spektruma	96
D. ábra: Szilícium, titán és AZO szubsztrátokon, PLD, manuális spray coating és dip coating módszerekkel kialakított katalizátor rétegen előállított CNT erdők nagy nagyítású SEM és HRTEM felvételei	97
E. ábra: Szilícium, titán és AZO szubsztráton különböző vas-kobalt katalizátor összetétellel szintetizált CNT erdők magassága (titán esetében csak 2:3 aránynál volt sikeres a szintézis, ennek átlagos magassága 17 – 26,6 μm volt)	98

- F. ábra: AZO szubsztráton 600-700 °C szintézis hőmérsékleten végzett kísérletek eredményének SEM felvételei (Al_2O_3 hordozóréteg jelenlétében, vas-kobalt katalizátor 1:1 arány, $0,11 \text{ mol/dm}^3$) 99**
- G. ábra: Szilícium és AZO szubsztráton előállított CNT erdők meghatározott magasságnak értékei, AZO-nál vízgőz áramlási sebességének függvényében, valamint emelt vízgőz áramlási sebesség mellett különböző vas-kobalt katalizátor koncentráció mellett, szilícium esetében vízgőz jelenlétében és vízgőz nélkül 99**
- H. ábra: AZO szubsztráton a Al_2O_3 hordozóréteg felületén kialakuló tiszta vas, kétfémes vas-kobalt ötvözet és tiszta kobalt katalizátor nanorészecskék várható alakjának a sematikus ábrája 100**
- I. ábra: Szénszál és szén nanocső növekedésének sematikus ábrája a különböző fém nanoszemcséken etilén szénforrás jelenlétében 101**

1. Bevezetés

A nanoszerkezetű anyagok az elmúlt néhány évtizedben egyre nagyobb figyelmet kaptak mind az anyagtudomány területén foglalkozó kutatók körében, mind a különböző ipari alkalmazások területén. A széleskörű érdeklődés annak is köszönhető, hogy a hagyományos mikro- és makroszerkezetű anyagokkal szemben a nanoszerkezetű anyagok újszerű, illetve jobb mechanikai, fizikai és kémiai tulajdonságokkal rendelkeznek. A nanoanyagok közül a szén nanocsöveket (*Carbon Nanotubes – CNT*) nagy érdeklődés övezi a kiváló tulajdonságaik miatt, amelyek miatt főként (mikro)elektronikai és energiátároló eszközök, valamint kompozit anyagok fejlesztésénél is alkalmazzák őket. A szén nanocsövek egy külön csoportjába sorolják a függőlegesen rendezett szén nanocsöveket (*Vertically Aligned Carbon Nanotubes – VACNT*), amelyet elsőként 1996-ban Wang és kutatócsoportjának sikerült előállítania szilícium szubsztráton. Ezzel a felfedezéssel egy új kutatási irány nyílt meg az anyagtudományok területén, amely lehetővé tette a kontrollált struktúrájú szén nanocsövek előállítását különféle szubsztrátok felületén, biztosítva a könnyebb felhasználhatóságukat.

A tudomány jelenlegi állása szerint, a függőlegesen rendezett szén nanocsöveket csak a kémiai gőzfázisú leválasztásos (*Chemical Vapor Deposition – CVD*) módszerrel lehet előállítani. Mivel ezeknek a szerkezeteknek az előállításához katalizátorra is szükség van a szakirodalom ezen a területén a katalitikus kémiai gőzfázisú leválasztásos (*Catalytic Chemical Vapor Deposition – CCVD*) eljárás megnevezés terjedt el. Az eljárás előnye és valamelyest ebből kifolyóan hátránya is, hogy a szintézis során számos paraméterrel lehet széles skálán befolyásolni a rendszerben lejátszódó reakciót és ennek következtében az előállított minta tulajdonságait is. Az egyéb szén nanocső előállítási módszerekkel szemben a CCVD további előnye, hogy kisebb energiabefektetést igényel, ezáltal költséghatékonyabb eljárás. Mivel sok paraméternek jelentős szerepe van a CCVD rendszerben lejátszódó folyamatokban, ezért fontos külön-külön és együttesen is megismerni ezeknek a paramétereknek hatásának, biztosítva ezzel a felhasználási célnak legkedvezőbb tulajdonságokkal rendelkező VACNT-k kontrollált módon történő előállítását. Ezért a CCVD módszerrel történő VACNT-k előállítási körülményeinek megismerése és optimalizálása volt egyik kitűzött célja a doktori munkámnak. A munkám során igyekeztem minél több paraméternek bemutatni a függőlegesen rendezett szén nanocsövek tulajdonságaira gyakorolt hatását, azonban idő és terjedelmi korlátok miatt nem volt lehetőségem minden paraméternek megvizsgálni a szerepét. Ezért az eredmények bemutatása során azon területekre fókuszáltam, amelyek esetében a szakirodalom tanulmányozása során komolyabb hiányosságokkal és vagy ellentmondásokkal találkoztam.

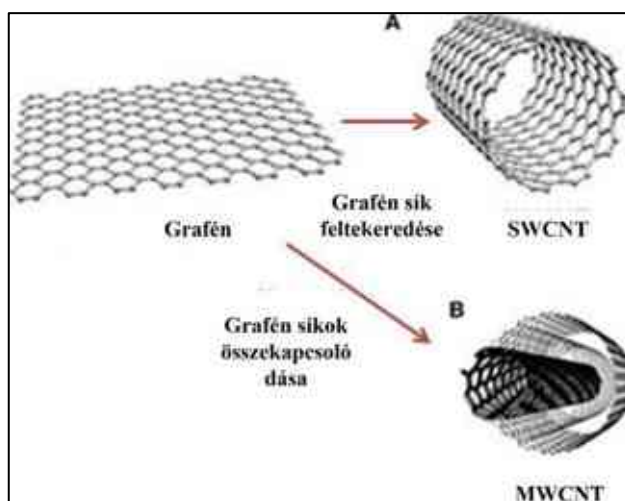
2. Irodalmi áttekintés

2.1. Szén nanocsövek

A nanotudományok területén a szén nanocsöveket mai napig széles körben kutatják a bő három évtizedes felfedezésük óta, évente több tízezer publikáció jelenik meg ebben a témában [1]. A szén nanocsövek kiváló mechanikai, fizikai és kémiai tulajdonságokkal rendelkeznek, ezért fontos szerepet tölthetnek be számos területen, például szerkezeti anyagok alkotó elemeként, elektronikai eszközök vagy gáz szenzorok szerves részeként [2–4]. A szakirodalomban a tanulmányozására leggyakrabban felkeresett honlap (Web of Science) alapján az elmúlt évtizedekben több, mint 80 ezer tudományos publikáció született a szén nanocsövek területén, míg a függőlegesen rendezett szén nanocsövek esetében ez a szám mindössze 1000 alatti [5,6].

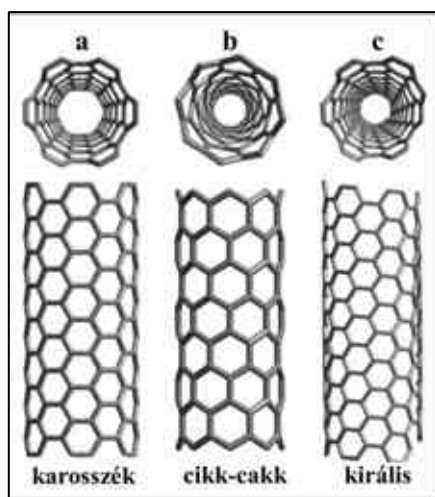
A fullerének ívkisüléssel történő szintézise során 1991-ben Iijima a megfigyelte, hogy különleges szénlerakódás alakult ki az elektródon, amelynek transzmissziós elektronmikroszkópos vizsgálata során elsőként talált kísérleti bizonyítékot a szén nanocsövek létezésére [7]. A szén nanocsövek felfedezésével egy teljesen új irány nyílt meg a nanoanyagok és nanotudományok területén, amelyeket azóta is széles körben kutatnak.

A szén nanocsövek szerkezetüket tekintve egydimenziós anyagok, amelyben az egységnyi atomi vastagságú grafén rétegek henger formájában feltekerednek. Így egy grafitos jellegű sp^2 hibridállapotú szénatomokból álló síkot alkotnak, amelynek végeit félfullerének zárják le [8]. A félfullerének 6 szénatomszámú gyűrűk mellett 5 szénatomszámú gyűrűs anomáliákat is tartalmaznak, amelyek hatására kialakul a görbült felület, lezárva így a csővégeket [8–10]. Az irodalomban alapvetően kettő kategóriába sorolják a szén nanocsöveket: egyfalú (*Single Wall Carbon Nanotube – SWCNT*) és többfalú (*Multi Wall Carbon Nanotube – MWCNT*) szén nanocsövek (1. ábra).



1. ábra: Egyfalú (SWCNT) és többfalú (MWCNT) szén nanocsövek felépülésének sematikus ábrája [11]

Az egyfalú szén nanocsövek átmérője általában 1-2 nm között változik, míg a többfalú szén nanocsövek több egyfalú szén nanocső egymásba ágyazódásából épülnek fel, ahol a falak közötti távolság több tényező miatt változhat, de megközelítőleg az átlagos távolság 0,34 nm körül van és a struktúrájuk hasonlít a turbosztrikus grafit véletlenszerű réteg sorrendből kialakuló szerkezetére. A többfalú szén nanocsövek átmérője változó, de nagy mértékben függ az őket felépítő egyfalú szén nanocsövek számától, így átmérőjük több 10 nm, de akár 100 nm nagyságú is lehet. Az egyfalú szén nanocsövek vezető és felvezető tulajdonságokkal is rendelkezhetnek attól függően, hogy a grafén sík feltekeredése milyen módon valósul meg. Ezek alapján három csoportot különböztetnek meg a szakirodalomban [12]: „cikk-cakk”, karosszék, illetve királis szerkezetű szén nanocsöveket (2. ábra).



2. ábra: Modell az egyfalú szén nanocsövek elektromos tulajdonságainak meghatározására a grafén sík feltekeredése alapján a) karosszék, b) „cikk-cakk”, c) királis [12]

A nem-királis konfigurációk esetében (karosszék és „cikk-cakk”) a hexagonális rácsok a cső végein párhuzamosan helyezkednek el a cső tengelyével. A karosszék szerkezetnél a hatszögek két egymással szemben levő C-C kötése merőleges a cső hossz tengelyére, míg a „cikk-cakk” szerkezetben a két egymással szemben levő C-C kötések párhuzamosak a cső hossz tengelyével. A királis szerkezet esetében a C-C kötések meghatározott szögben ($>0^\circ$, de $<30^\circ$) helyezkednek el a cső hossz tengelyéhez képest. Tehát a különböző konfigurációk kialakulása attól függ, hogy a hengerpaláston belül az egymás mellett elhelyezkedő hatszögek menetemelkedése hogyan változik. Ennek köszönhetően rendelkezhetnek az egyfalú szén nanocsövek különböző vezetőképességekkel. Ezzel szemben a többfalú szén nanocsövek csak fémes vezető tulajdonságokkal rendelkeznek, amelynek minőségét főként a legkülső feltekeredett grafén réteg határozza meg. A réteges szerkezetüknek köszönhetően a többfalú szén nanocsövek továbbá jobb mechanikai tulajdonságokkal rendelkeznek, mint az egyfalú szén nanocsövek, ezért felhasználásuk más területeken is érvényesülhetnek.

Napjainkra számos módszert kidolgoztak már a szén nanocsövek előállítására [13], amelyek közül az elektromos ívkisülésesen [14,15], lézeres elpárologtatáson [16,17] és szénhidrogének katalitikus bomlásán [18,19] alapuló módszereket alkalmazzák a szélesebb körben. Az alkalmazott szintézis módszerek jelentősen befolyásolhatják a keletkező szén nanocsövek mennyiségét, szerkezeti, fizikai és kémiai tulajdonságait. Az elektromos ívkisülésen és a lézeres elpárologtatáson alapuló eljárásokkal kismennyiségben, kevés hibahellyel rendelkező egyfalú szén nanocsöveket lehet előállítani, azonban ezek ipari szintű alkalmazása energiabeviteli szempontból túlságosan drágának bizonyultak, valamint maga a berendezés sem alkalmas léptéknövelésre, ipari gyártásra. Ezzel szemben a szénhidrogének katalitikus bomlásán alapuló eljárás ígéretes ipari szinten is, ugyanis gazdaságosan lehet nagyobb volumenű, főként többfalú szén nanocsöveket előállítani kisebb energiabefektetéssel [20]. Az ipari mértékű gyártás szempontjából szem előtt kell tartani annak lehetőségét, hogy teljes mértékben kontrollálni lehessen az előállítandó szén nanocsövek méretét, átmérőjét, elektromos és egyéb tulajdonságait, ehhez azonban az alkalmazott rendszer multidiszciplináris optimalizálása szükséges.

A szén nanocsövek nagyfokú stabilitással, nagy szakítószilárdsággal és jó hővezetőképességgel, valamint méret és szerkezettől függő speciális elektromos tulajdonságokkal rendelkeznek, ezen sajátágaiknak köszönhetően mára fontos szerepet töltenek be az anyagtudományban. A már említett jellemzőiknek köszönhetően fontos

szerepet töltenek be kémiai szenzorok [21–24], hidrogén gáz tárolás és üzemanyagcellák fejlesztésében [25,26], amely biztosíthatja a környezetkímélő energiafelhasználás kialakítását, továbbá különböző gázok (ammónia, oxigén, nitrogén, szén-dioxid, szén-monoxid stb.) adszorpciójában [27–29]. A nagy szakítószilárdságuknak és stabilitásuknak köszönhetően alkalmasak új, erős és ellenálló anyagok és kompozitok kifejlesztésére, amelyek későbbiekben meghatározhatóak lehetnek az építő-, repülő- és gépjárműiparban egyaránt [30,31].

2.2. Függőlegesen rendezett szén nanocsövek

A függőlegesen rendezett szén nanocsöveket (*Vertically Aligned Carbon Nanotubes – VACNT*) elsőként Wang és kutatócsoportjának sikerült előállítania katalitikus kémiai gőzfázisú leválasztásos (*Catalytic Chemical Vapor Deposition – CCVD*) módszerrel szilícium szubsztrát felületén 1996-ban [32]. Ezeket a rendezett szén nanocsöveket a tudomány mai állása szerint továbbra is csak a CCVD eljárással, valamint ennek különböző változataival lehetséges előállítani. Ennek struktúrájának a kialakulásának egyik fontos kritériuma a szubsztrát és a katalizátor között kialakuló kölcsönhatás erőssége. A szubsztrát és a katalizátor réteg között gyakran alkalmaznak valamilyen hordozóréteget, hogy befolyásolják a kettő között kialakuló kölcsönhatás minőségét, ugyanis a szén nanocsövek függőleges irányú növekedése csak erős kölcsönhatás mellett jön létre. Az angol nyelvű szakirodalomban ezeket a rendezett, VACNT szerkezetű szén nanocsöveket gyakran szén nanocső erdőknek (*CNT forest*) is nevezik az orientációjuk miatt (3. ábra). A továbbiakban a VACNT és CNT erdő kifejezéseket fogom alkalmazni.



3. ábra: Függőlegesen rendezett szén nanocső sematikus ábrája

A CNT erdők szintézisének alap kutatásának témakörében kimagasló előrelépést sikerült elérnie Hata és kutatócsoportjának 2004-ben, amikor a kutatásuk során mm magas, egyfalú szén nanocsövekből felépülő VACNT-eket sikerült előállítaniuk szilícium szubsztráton [33]. A szintézis során az etilén szénforrás mellett kontrollált módon ppm mennyiségű vízgőzt juttattak a rendszerbe azzal a céllal, hogy vízgőz gyenge oxidáló hatása révén eltávolítsák a szintézis során keletkező amorfszenet a katalizátor részecskékről, illetve

azok környezetéből, anélkül, hogy a szén nanocsöveket károsítanák, megnövelve ezzel a katalizátor élettartamát és aktivitását. Ennek köszönhetően lehetővé tették a szintézis idejének megnövelését, biztosítva ezzel a CNT erdők magasságának további növekedését. Megváltoztatott szintézis körülmények hatására Hata és csoportjának a korábbi kutatási eredményekhez képest drasztikusan magasabb függőlegesen rendezett szén nanocsöveket sikerült előállítaniuk, amelyeknek nem csak a magassága, de a minősége és grafitos tulajdonsága is javult. Az egyfalú CNT erdő kialakulásának feltételezett magyarázata, hogy a szintézis során olyan katalizátort alkalmaztak, amely kedvezett az úgynevezett kevés falú (1-4) szén nanocsövek (*Few Walled Carbon Nanotubes – FWCNT*) kialakulásának.

Szerkezetüknek, továbbá kiváló elektromos vezető tulajdonságaiknak köszönhetően a függőlegesen rendezett szén nanocsövek felhasználása sokrétű lehet a jövőben. Jelenlegi kutatások során a CNT erdőket főként a különböző elektronikai eszközök fejlesztésénél igyekeznek alkalmazni, mint például nagy kapacitású kondenzátorként [34–39], fotodiódaként [40–42], különböző rádió frekvenciás vagy téremissziós eszközként [43,44], valamint megtalálható gáz szenzorokban [45–47] és különböző kompozitok [48–51] szerves részeként is.

2.3. Katalitikus kémiai gőzfázisú leválasztás

Napjainkban a szén nanocsövek előállítására több eljárás is kidolgozásra került, amelyekre röviden kitértem már a *2.1. fejezetben*: a lézeres elpárologtatáson alapuló szintézis, valamint az ívkisüléssel eljárás, amelyet korábban a fullerének előállítása során alkalmaztak. Mindkét eljárás során nagy mennyiségű energia befektetésre van szükség a szén nanocsövek szintézise során, cserébe jó minőségű, kevés hiba helyet tartalmazó terméket eredményez, viszont kis mennyiségben.

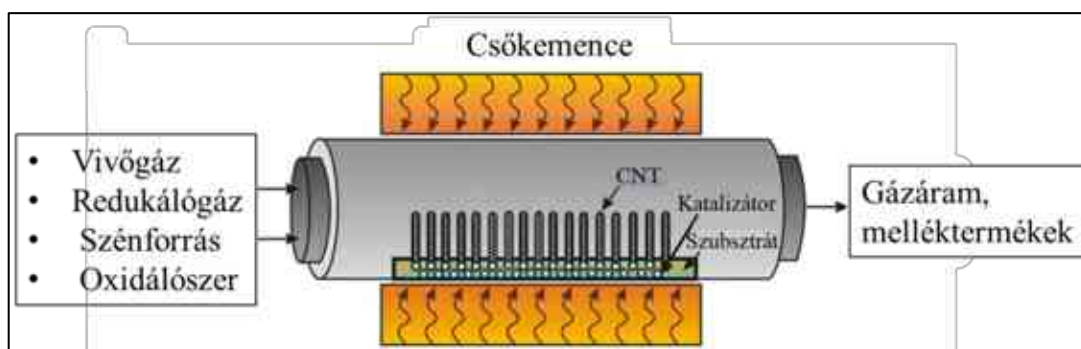
A nanoanyagok, ezen belül is a szén nanocsövek szintézisével foglalkozó tudomány területen mégis a különböző széntartalmú prekursorok magas hőmérsékletű termikus bomlásán alapuló katalitikus kémiai gőzfázisú leválasztásos eljárás vált a legelterjedtebb szintézis [19] módszerré, amelyet elsőként 1993-ban Yacaman és kutatócsoportja [52] alkalmazta sikeresen. A CCVD eljárással lehetőség van nagyobb mennyiségű szén nanocső előállítására, de a szintézis során viszonylag sok hibahely jelenik meg a keletkező szén nanocsövek szerkezetében. A tudomány jelenlegi állása szerint, a szén nanocsövek függőleges irányú, illetve egymáshoz képest párhuzamos irányultságú növekedése a katalizátor nanorészecskékből csak a CCVD módszerrel és az ehhez hasonló rokon

módszerek (lézervasztált (*Laser-assisted Chemical Vapor Deposition – LACVD*) [53] , plazmával erősített (*Plasma-enhanced Chemical Vapor Deposition – PECVD*) [54] *stb.*) alkalmazásával valósítható meg. A kémiai gőzfázisú leválasztáson alapuló eljárások nem tartoznak az újkeletű módszerek közé, ugyanis a szén nanocsövek felfedezése előtt is használták már, de felfedezésük óta viszont második fénykorukat élik, amelynek köszönhetően továbbra is számos alap kutatás és fejlesztés fókuszpontjában van. Az 1970-es években R. T. K. Baker és munkatársai szénhidrogének fémek felületén végbemenő dehidrogénezését tanulmányozták CCVD módszer alkalmazásával, amely számos kémiai reakció és különféle szénmódosulatok megjelenését eredményezte, köztük a szénszálakat is [55,56]. Ezen kísérletek során azt is megfigyelték, hogy bizonyos átmeneti fémek (Fe, Co, Ni, Cu) nagyobb katalitikus aktivitást és szelektivitást mutatnak szénszál képződésre más fémekkel összehasonlítva. 1983-ban M. Endo és K. Komaki tanulmányozni kezdte [57] a szénszálak szerkezetek és a katalizátor nanorészecskék közötti összefüggéseket, amelyek alapján megállapították, hogy ezek a tényezők nagy mértékben befolyásolják a keletkező termékek anyagi minőségét [58,59]. A CVD alapú eljárásokat széles körben alkalmazzák különböző vékony rétegek (fém, kerámia, félvezető *stb.*) leválasztására [60,61], amely során szilárd halmazállapotú réteg válik le a melegített szubsztrát felületén valamilyen gőz- vagy gázfázisú kémiai reakció során. A CVD eljárás legismertebb felhasználási területe a félvezető ipar [62], ahol igény van a nagy tisztaságú és kiváló minőségű vékony rétegek és bevonatok kialakítására, valamint szintetikus gyémánt [60] előállítására is előszeretettel alkalmazzák.

A szénszálak CCVD módszerrel történő előállításának tanulmányozása és szakirodalmi háttere jó kiindulási alapot biztosított a szén nanocsövek szintéziséhez. A CCVD módszer széleskörű elterjedése és alkalmazása a szén nanocsövek előállítására részben annak volt köszönhető, hogy költséghatékonyabb más szintézis módszerekkel összehasonlítva és nagy mennyiségben lehet előállítani ezeket a nanoszerkezetű anyagokat, másrészt az egyes paraméterek (alkalmazott szubsztrát, hordozó- és katalizátor réteg anyagi minősége, összetétele, rétegvastagsága és alkalmazott rétegpítési technológia, szintézis hőmérséklet, reakcióidő, vivőgáz, redukáló gáz és széntartalmú prekursor anyagi minősége, valamint gázárama *stb.*) beállításával lehetőség van a szén nanocsövek átmérőjének, magasságának és minőségének befolyásolására. Ez lenne az ideális elképzelés a CCVD módszerrel kapcsolatban és elméletben mindez valid hipotézis. Azonban a fentebb említett paraméterek mindegyike között szoros összefüggés van, ezért a szintézis során az egyes paraméterek befolyásolják egymást. Korábbi kutatások során már megállapították, hogy a

magasabb szintézis hőmérséklet [63,64] kedvez a grafitizációnak, vagyis a javul a szén nanocsövek vezető tulajdonsága, azonban vannak olyan szénforrások, amelyeknél bizonyos hőmérséklet ($> 700\text{ °C}$) felett homogén bomlás figyelhető meg, valamint csak amorf szén válik le a katalizátor nanorészecskék felületén [65,66]. Szintén jelentős szerepe van a katalizátor nanorészecske és a szubsztrát között fellépő kölcsönhatás minőségének és erősségének, amely anyagi minőségtől függően más-más paraméternél képes a leghatékonyabban betölteni a szerepét a szintézis során. Tehát a CCVD szintézis több szempontból is kiemelkedik az egyéb szintézis módszerek közül, sok lehetőséget biztosítva az előállítandó szén nanocső tulajdonságainak szabályozására, azonban az eddig említésre kerülő példák alapján is le lehet vonni azt a következtetést, hogy mekkora jelentősége van a szintézisek során az alkalmazott CCVD rendszer optimalizálásnak. A doktori munkám fő célja egy átfogó összehasonlító kutatás a rendelkezésünkre álló CCVD rendszer optimalizálása különböző szubsztrát, katalizátor és szintézis paraméterekkel, azonban a rendelkezésekre álló időkorlát és a változtatható paraméterek nagy száma miatt nem lehetett a teljességre törekedni. Ezért a kísérletek során azokoknak a paramétereknek, befolyásoló tényezőknek CNT erdőkre gyakorolt hatásának megismerésére fektettem nagyobb hangsúlyt, amelyek esetében a szakirodalom ismeretében feltérképezetlen területnek véltem vagy ellentmondásos eredményeknek találtam.

A függőlegesen rendezett szén nanocsövek CCVD szintézise során (4. ábra) a vékony néhány nanométeres katalizátor- és bizonyos esetekben hordozóréteggel bevont szubsztrátot egy kvarccsónakba vagy hőálló kerámiaedénybe teszik és ezt követően helyezik el a kvarcreaktor egy adott pontján. A szubsztrátot tartalmazó kvarcreaktort ezután helyezik a szintézis hőmérsékletére ($600 - 1100\text{ °C}$) előmelegített csőkemencébe.



4. ábra: A CCVD berendezés sematikus ábrája [67]

A szakirodalomban a CNT erdők szintézise során felhasznált anyagok [68,69] széles tárházával lehet találkozni, azonban dolgozatomban csak azokat említeném meg, amelyeket a leggyakrabban alkalmaznak. A szintézis megtervezése során figyelembe kell venni, hogy

a megválasztott prekursorok anyagi minősége, gőznyomása, koncentrációja erősen befolyásolja a katalizátor élettartamát és a termék morfológiáját, valamint növekedési sebességét [70]. A rendszerben először valamilyen inert vagy pszeudo-inert, leggyakrabban argon, hélium vagy nitrogén, gázt áramoltatnak keresztül a kvarcreaktoron, mint vivőgáz, hogy biztosítsák a kiegyensúlyozott hőáramlást a reaktoron belül, valamint a többi komponens egyenletes áramlását a rendszerben és eltávolítja a szintézis során keletkező melléktermékeket a reakciótérből [71]. Ugyan a vivőgáz közvetlenül nem vesz részt a kvarcreaktorban lejátszódó reakcióban, mert az adott szintézis körülmények között inert marad, azonban kimutatták, hogy áttételesen a vivőgáz áramlási sebessége is befolyásolja a szén nanocsövek átmérőjét, szerkezetét, növekedését és mennyiségét [72]. Ezt követően megkezdik a redukáló gáz áramoltatását is, amely a szintézis szempontjából aktív formára redukálja a szubsztrát felületén kialakított katalizátor réteget. A CNT erdők szintéziséhez használt katalizátor rétegeket általában fém-acetát, -klorid vagy -nitrát prekursorból készítik, amelyet hőkezelés útján fém-oxiddá alakítanak át. Ez a fém-oxid réteg még nem az aktív katalitikus fázis. A CCVD szintézis során alkalmazott magas hőmérsékleten a szénforrás katalitikus bomlása során keletkező hidrogén gáz képes lehet valamilyen mértékben redukálni ezt a fém-oxid réteget, azonban feltételezhető, hogy a fém-oxid redukciója során nem egyedi katalizátor szemcsék keletkeznének, amely lényeges a kritériuma a VACNT-k szintézisének. A reakciótérben a redukáló komponens hatására az eredetileg homogén és egyenletes vékony katalizátor réteg átalakul egyedi katalizátor nanorészecskékké. A leggyakrabban hidrogén vagy ammónia gázt alkalmaznak, mint redukáló komponens, mert a magas szintézis hőmérsékleten erélyes redukálószerként viselkednek [73]. A redukáló gáz hatással van a kialakuló katalizátor nanorészecske méretére és átmérőjére, így közvetett úton a keletkező szén nanocsövek szerkezetére is. A szakirodalom alapján az ammónia gáz hatására nagyobb méretű, klaszter szerkezetű katalizátor szemcsék alakulnak ki, míg a hidrogén gáz hatására kisebb átmérőjű, egyedi szemcsék keletkeznek a szubsztrát felületén. A folyamatot tovább bonyolítja, hogy a katalizátor szemcsék méretét nem csak a redukáló gáz anyagi minősége határozza meg, hanem maga a választott szubsztrát, illetve a hordozóréteg is. A CNT erdők szintézisének használt katalizátorokat és hordozórétegeket a 2.5 alfejezetben kívánom részletesebben ismertetni. A redukációs fázist követően az inert vivőgázzal keverve történik a szénforrás beáramoltatása a kvarcreaktorba, amely a leggyakrabban valamilyen kis szénatomszámú, gáz halmazállapotú szénhidrogén (metán, etilén, acetilén *stb.*) vagy ciklikus szénhidrogén (ciklohexán, toluol, xilol *stb.*). A CNT erdő szintézise fontos a megfelelő szénforrás kiválasztása, ugyanis a szén nanocsövek mellett

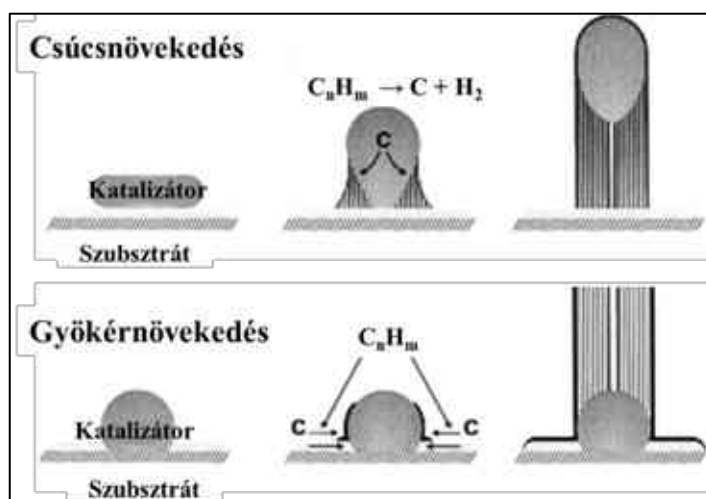
egyéb szén módosulatok (szénszál, amorf szén) is keletkezhetnek kisebb vagy nagyobb koncentrációban. Az amorf szén keletkezésének esélyét növeli, ha olyan szénforrást alkalmaznak, amely a választott szintézis hőmérsékleten nem rendelkezik megfelelő hőstabilitással, illetve túl nagy koncentrációban áramoltatják a rendszerbe, amelynek következtében túl nagy lesz a szén feldúsulása a katalizátor szemcse környezetében. Itt említeném meg, hogy a választott szintézis hőmérséklet befolyásolja, hogy a szénforrás termikus bomlása során felszabaduló szénből egy- vagy többfalú szén nanocsövek keletkeznek: az alacsonyabb hőmérséklet a többfalú szén nanocsöveknek, míg a magasabb hőmérséklet az egyfalú szén nanocsövek kialakulásának kedvez. Abban az esetben, amikor alkalmaznak enyhe oxidálószer is a szintézis során, akkor azt a szénforrással egyidejűleg kezdik el áramoltatni. Az enyhe oxidálószer szerepe a CCVD szintézis során, hogy a szubsztrát felületén levő katalizátor szemcsék környezetéből eltávolítsák a felhalmozódott, nem kívánatos szénlerakódásokat, meghosszabbítva így a katalizátor élettartamát. Enyhe oxidálószerként leggyakrabban erre a célra néhány ppm mennyiségű vízgőzt alkalmaznak. A szakirodalom alapján a kontrollált mennyiségben jelenlevő vízgőzben a kémiai kötések felhasadnak a magas szintézis hőmérsékleten és a keletkező reaktív hidroxil gyökök fogják eloxidálni a nem kívánt szénlerakódásokat [33,74]. Amellett, hogy a vízgőz hatására megnövelhető a katalizátor nanorészecskék élettartama, a szén nanocsövek minősége is javulhat. Amennyiben a vízgőz optimális mennyiségben van jelen a rendszerben a kialakuló szén nanocsövek környezetében levő amorf szénlerakódásokat eloxidálva csökkenti a szerkezeti hibahelyek kialakulásának lehetőségét. Fontos megemlíteni, hogy amennyiben az optimálisnál nagyobb mennyiségben van az oxidálószer a rendszerben, a nem kívánt szénlerakódások mellett elkezd oxidálni a szén nanocsövek végét, illetve külső falát is a már meglévő hibahelyeken, tovább növelve a hibahelyek mennyiségét, amely azt eredményezi, hogy a szén nanocsövek minősége leromlik [75].

2.4. Szén nanocsövek növekedési mechanizmusa

A szén nanocsövek felfedezése óta számos kutatás fókuszált a szén nanocsövek növekedési mechanizmusának megfejtésére, amelynek köszönhetően több hipotézis is született már, azonban ezek sok esetben ellentmondásosak. A szakirodalomban széles körben elfogadott a legáltalánosabb elmélet, amely szerint a CNT-k növekedése a „gőz – folyadék – szilárd” mechanizmust (*Vapor – Liquid – Solid mechanism – VLS mechanism*) követik [76–79]. A VLS mechanizmus esetében feltételezik, hogy szintézis hőmérsékletén először a gáz halmazállapotú szénforrás rakódik le a katalizátor nanorészecske felületére, ahol

felhasadnak a szénforrásban a kovalens kötések és szén- valamint hidrogén atomokra bomlik és a keletkező hidrogén távozik a rendszerből. A magas hőmérséklet (600 – 1000 °C) hatására a szénforrásból felszabaduló szénatomok beoldódnak a katalizátor szemcsékbe és egy adott telítési állapot elérését követően a szénatomok kiválnak a kvázi-kristályos, fém katalizátor részecskéből. A szénatomok katalizátorba történő beoldódása, diffúziója és kiválása között egy hőmérsékleti gradiens figyelhető meg, amely biztosítja a folyamat lejátszódását. Mivel a szénkiválás folyamata egy energetikailag kedvezményezett folyamat, önrendeződés révén kezd kialakulni a szén nanocsövekre jellemző hengeres szerkezet, amely energetikai szempontból stabil állapotnak tekinthető. A VLS mechanizmus során a szénforrás termikus bomlása egy exotermikus folyamat, amely során a felszabaduló hőenergia segíti a szénatomok fém katalizátor felületén történő beoldódást, míg a katalizátor felületén a szénatomok kiválásához, kristályosodásához és a struktúra kialakulásához szükséges energiát hőenergia formájában veszi fel a környezetéből, vagyis ez egy endotermikus folyamat. A katalizátor részecskében a lejátszódó két folyamat között kialakuló hőmérsékleti gradiens a hajtóereje a szén nanocsövek növekedésének.

A szakirodalomban a szén nanocsövek növekedési mechanizmusával kapcsolatban további két modell (5. ábra) terjedt el [80–83], amellyel leggyakrabban a VACNT erdők növekedését jellemzik, ugyanis ezen modellek esetében a katalizátor nanorészecske és a szubsztrát között kialakuló kölcsönhatások (Van der Waals, elektrosztatikus *stb.*) jellemzőire épül a hipotézis. Az egyik modell a gyökérnövekedés („root-growth”), a másik pedig a csúcsnövekedés („tip-growth”).



5. ábra: A csúcs- és gyökérnövekedési modellek sematikus ábrája [81]

A csúcsnövekedési modell esetében feltételezik, hogy a szubsztrát és a katalizátor nanorészecske között kialakuló kölcsönhatás erőssége gyenge, ezért a szintézis során, amikor elkezdődik a szénatomok kiválása és a szén nanocsövek növekedése, a katalizátor

szemcse bizonyos idő elteltével leválik a szubsztrát felületéről és a növekvő szén nanocső maga előtt tolja a katalizátor szemcsét a szintézis végéig. Ez a fajta növekedés több irányban is megvalósulhat, amelynek következtében nehéz kialakítani rendezett struktúrát. A csúcsnövekedéssel keletkező szén nanocsövek növekedése mindaddig tart, amíg a katalizátor szemcse felületét teljesen be nem borítja a szén és a megnövekedett szénlerakódás következtében inaktívvá válik. A gyökernövekedési modell esetében a szubsztrát és a katalizátor nanorészecske között erős kölcsönhatás alakul ki, ezért a szintézis teljes ideje alatt a szubsztrát felületén maradnak a katalizátor szemcsék és a szénforrás termikus bomlásából keletkező szénleválás és a szén nanocsövek növekedése ezen részecskék felületén valósul meg. A gyökernövekedés során a katalizátor szemcsék szoros illeszkedéssel helyezkednek el egymás mellett a szubsztrát felületén, ezért biztosítani tudja a rendezett struktúra kialakulását, vagyis a VACNT-k esetében ez a kedvezményezett növekedési mechanizmus.

2.5. Katalizátor vékonyréteg kialakításának módszerei

A függőlegesen rendezett szén nanocsövek szintézisének elengedhetetlen része a katalizátorok alkalmazása. A CCVD eljárás során alkalmazott katalizátorok mérsékeltebb szintézis körülményeket (hőmérséklet, nyomás) biztosítanak, lehetővé téve a szénforrás bomlási hőmérsékletének csökkentését, atmoszférikus nyomás mellett, illetve elősegítik a szén nanocsövek nukleációját, amely a CNT-k előállításának legalapvetőbb befolyásoló tényezője. A CNT erdők szintéziséhez átmenetifémeket (vas, kobalt, nikkel, molibdén, króm, vanádium, platina *stb.*) alkalmaznak katalizátorként, mert a periódusos rendszerben megtalálható d-mezős fémek közül ezek az fémek mutatnak kiváló aktivitást, valamint megfelelő szelektivitást szén nanocsövek kialakulására egyéb szénmorfológiákkal szemben [84,85]. A szakirodalomban leggyakrabban a vas, kobalt és nikkel katalizátorokat alkalmazzák a leggyakrabban, mert a szénforrás termikus bomlása során felszabaduló szénre jellemző, hogy ezen fémek esetében kiemelkedő az oldhatósággal és diffúziós képességekkel rendelkezik. Az egyfémű katalizátorok mellett elterjedtek a különböző átmeneti fémek ötvözeteiből kialakított kétfémű katalizátorok [86–91] (vas-kobalt, vas-nikkel, vas-molibdén, kobalt-nikkel, kobalt-platina *stb.*), melyeknek anyagi minősége, összetétele sokféleképpen variálható, valamint ezek a kétfémű katalizátorok nagyobb szelektivitást és aktivitást mutatnak a szén nanocsövek szintézise során, mint az egyfémű katalizátorok.

A CNT erdők előállításának másik elengedhetetlen kritériuma maga a szubsztrát. A katalizátor vékonyrétegek kialakításának ismertetése során elengedhetetlen röviden a

szubsztrátok és a hordozórétegek szerepét is bemutatni, ugyanis nem csupán egy alapot biztosítanak a rendezett struktúra kialakításához, hanem nagy mértékben befolyásolja a keletkező szén nanocsövek minőségét, illetve mennyiségét a felületen. A szubsztrátnak, akár csak a szintézis során felhasznált anyagok mindegyikének, több kritériumnak is meg kell felelnie. A szakirodalomban olyan anyagokat használnak szubsztrátként, amelyek ellenállnak a szintézis körülményeknek, viszont képesek betölteni olyan funkciókat, mint például korlátozzák a felületükön kialakított katalizátor mobilitását, aggregációját, biztosítva ezzel az egységes átmérőjű, homogén eloszlású katalizátor szemcsék kialakulását a felületen. Ebben fontos tényezők a szubsztrát felületi energiája, érdessége, nedvesíthetősége, amelyek mind a szubsztrát anyagi minőségével vannak összefüggésben. A 2.4. *alfejezetben* a szén nanocsövek növekedési mechanizmusának ismertetése során már említettem, hogy a katalizátor részecskék és a szubsztrát között különböző erősségű kölcsönhatások alakulnak ki. Ezek a kölcsönhatások szintén korlátozhatják a katalizátor részecskék a szubsztrát felületén történő elmozdulását, hőmérséklet indukálta diffúzióját a szubsztrátba, illetve szintereződését [85,92]. A CCVD szintézisek során a szénforrás mellett sok esetben maga a szubsztrát fogja meghatározni a szintézisek maximális hőmérsékletét (600 – 1100 °C), nemes egyszerűséggel az olvadáspontjuk miatt. Szilícium szubsztrát esetében széles skálán (750 – 1100 °C), titán esetében 700 – 750 °C, míg alumínium esetében 600 – 640 °C -os hőmérsékleti tartományban lehet változtatni a CNT erdők szintézise során alkalmazott hőmérsékletet. A CNT erdők szintézise során gyakran alakítanak ki valamilyen fém-oxid hordozóréteget a szubsztrát felületén, amely tovább javítva a szubsztrát felületi tulajdonságait, lehetővé teszi a katalizátor szemcsék egyenletesebb eloszlását és erősebb megtapadását a felületen [93,94]. Mind a szubsztrát, mind a hordozóréteg közvetett módon ugyan, de befolyásolja a CCVD szintézis során keletkező szén nanocsövek szerkezetét. A szakirodalomban már sokféle szubsztráttal, illetve hordozóréteggel kísérleteztek már a CNT erdők tervezett felhasználási céljának megfelelően. A leggyakrabban használt anyagok, mint szubsztrátok a következők: szilícium, alumínium, titán, rozsdamentes acél, réz. A kezdeti kutatások főleg a szilícium szubsztrátra fókuszáltak, azonban idővel a költséghatékonyság, az esetleges készlethiány és az egyszerűbb előállítási folyamatok szempontjából, valamint a felhasználási területek bővülésével egyre több kutatás irányult a vezető szubsztráton [38] történő VACNT előállítására. A legújabb kutatások az üvegre, illetve átlátszó vezető oxid (*Transparent Conductive Oxide – TCO*) réteggel bevont üveg felületére történő szintézisekkel kezdtek el foglalkozni. Az átlátszó vezetőképes oxidok adalékolt (dópol) fém-oxidok TCO filmeket széleskörben alkalmaznak [95] optoelektronikai és fotovoltaikus

eszközök (beleértve lapos kijelzők, napelemek, szerves fénykibocsátó diódák (*Organic Light Emitting Diodes – OLED*), gáz szenzorok és gáz detektorok) átlátszó elektródáiként, mert a beeső fény 80 % -nál nagyobb áteresztőképességgel és 103 S/cm-nél nagyobb elektromos vezetőképességgel rendelkeznek [96]. A leggyakrabban használt TCO az indium-ón-oxid (*Indium Tin Oxide – ITO*), azonban az indium ritka és drága anyag, amely napjainkban megnövekedett felhasználási igények miatt hosszútávú alkalmazása problémákba ütközhet, további hátránya, hogy toxikus és 350 °C fölötti hőmérsékleten termikusan instabillá válik [97,98]. Ezért számos kutatás fókuszál arra, hogy fenntartható alternatívát lehessen kifejleszteni, amivel helyettesíthető az ITO. Az egyik ilyen TCO megoldás az n-típusú félvezető cink-oxid (ZnO), melynek tiltott sáv-szélessége 3,3 eV és $2 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ -es ellenállással rendelkezik, amely hasonló az ITO-hoz [95,99,100]. Az ITO-hoz képest a ZnO vékonyrétegek kevésbé stabil elektromos tulajdonságokkal rendelkeznek, azonban az alumíniummal adalékolt ZnO (*Aluminum doped Zinc Oxide – AZO*) még magas hőmérsékleten is termikusan stabil és jó vezető tulajdonságokkal rendelkezik. Az AZO vékonyrétegek széles körben kutatott anyagok, mint TCO-k, mert előállításuk alacsony költségű, nem toxikusak, valamint nagy termikus és kémiai stabilitással rendelkeznek. Az AZO rétegek kialakítására számos technológiai megvalósítás ismert, a katalizátor rétegépítésnél bemutatott rétegépítési eljárások (ALD, CVD, PLD, magnetron porlasztás, pirolízis stb.) mindegyike alkalmas [101]. Az AZO mikroszerkezete és tulajdonságai befolyásolhatóak a rétegépítés során alkalmazott paraméterekkel (hőmérséklet, leválasztás időtartama, rétegvastagság, gáz áramlási sebessége, nyomás), továbbá függnék a választott szubsztrát anyagi minőségétől és felületi tulajdonságaitól egyaránt. A kutatások többségében üveg szubsztrátra leválasztott AZO rétegekkel kísérleteznek, de vannak tanulmányok, ahol szilíciumot, alumínium-oxidot, kvarcot vagy rozsdamentes acélt alkalmaznak szubsztrátként [101]. A szakirodalomban több példával lehetett találkozni, hogy szén nanocsöveket próbáltak szintetizálni ITO üvegre alacsony hőmérsékleten [102–105], azonban a szakirodalom tanulmányozása alapján még feltérképezetlen terület, hogy lehetséges-e szén nanocsöveket, különösképpen függőlegesen rendezett szén nanocsöveket közvetlenül AZO üvegre szintetizálni.

Az említett szubsztrátok közül jelenleg az alumínium és a titán szubsztrátok emelkedtek ki a legjobban, mert a felületükön levő natív oxid réteg betöltheti a hordozóréteg szerepét. A többi szubsztrát esetében, amikor szükség van egy vékony hordozóréteg kialakítására a felületen, akkor sok esetben bonyolult és költséges rétegépítési módszerek alkalmazására van szükség, amely tovább nehezíti a CNT erdők nagyobb léptékű, esetleg

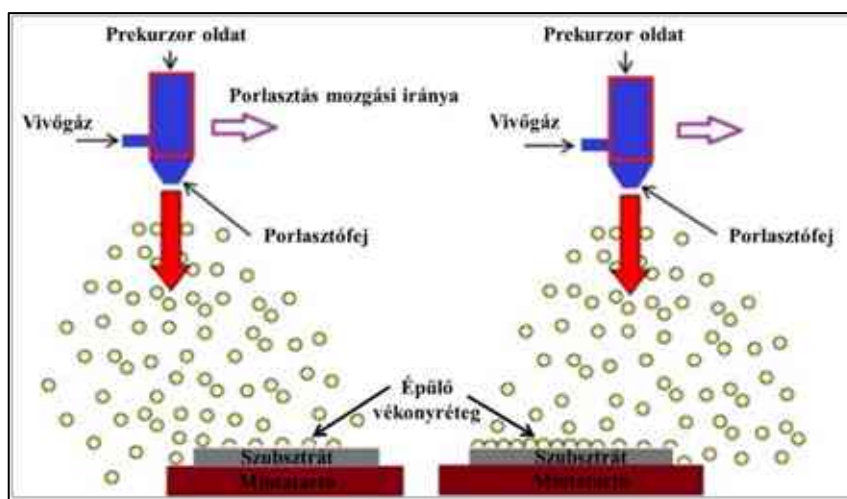
ipari mértékű előállításának megvalósítását. Hordozóréteggént leggyakrabban néhány nanométer vastagságú alumínium-oxid (Al_2O_3 , Al_2O_x), titán-dioxid (TiO_2) vagy szilícium-dioxid (SiO_2) rétegeket alkalmaznak.

A CNT erdők előállítása során a szubsztrát és a katalizátor kiválasztása mellett a katalizátor réteg kialakítására alkalmazott rétegépítési módszer [106] közvetett úton maga is hatással van a szén nanocsövek szerkezetére, minőségére. A különböző vékonyrétegépítési módszerrel létrehozott katalizátorok nagy eltérést mutatnak mind az aktivitásban, mind a felületen való diszpergálhatóságban, részecskeméret-eloszlásban, amely szintén befolyásolja a keletkező szén nanocsövek szerkezetét, méretét, csőátmérőjét. Napjainkban már számos rétegépítési eljárás, technika létezik [107], amelyek alkalmasak a CCVD szintézis során alkalmazott katalizátor rétegek kialakítására, ezek közül széles körben alkalmazzák a következőket: atomi réteg leválasztás (*Atomic Layer Deposition – ALD*) [108], bemártásos (*Dip Coating*) [109], forgatásos (*Spin Coating*) [110], fújásos vagy porlasztásos (*spray coating*) [111,112], impulzus üzemű lézeres leválasztás (*Pulsed Laser Deposition – PLD*) [113], magnetronos porlasztás (*Magnetron Sputtering*) [114].

Minden rétegépítési módszer esetében változhat a kialakított rétegek homogenitása, rétegvastagsága, emiatt fontos megismerni és figyelembe venni azokat az optimális értékeket, amelyek később a CCVD szintézis során a lehetőleg jó minőségű szén nanocsöveket eredményezik. A további *alfejezetekben 2.5.1-3.* azokat a rétegépítési módszereket ismertetem részletesebben, amelyeket a kutatási munkám során alkalmaztam.

2.5.1. Porlasztásos/spray coating módszer

A porlasztásos vagy spray coating módszer olyan alternatív leválasztási technika, amelyet egyaránt alkalmaznak a kutatásban, az iparban, de a hétköznapi életben is találkozhatunk vele [115]. A spray coating az impregnálásos rétegépítési módszerek közé sorolható [116,117], amelyek esetében prekursor oldatot készítenek, amit egy nyomás alatt lévő gázáram segítségével szétoszlatják és az így keletkező köd ezt követően egyenletes mennyiségben rakódik le a felületre (6. ábra).



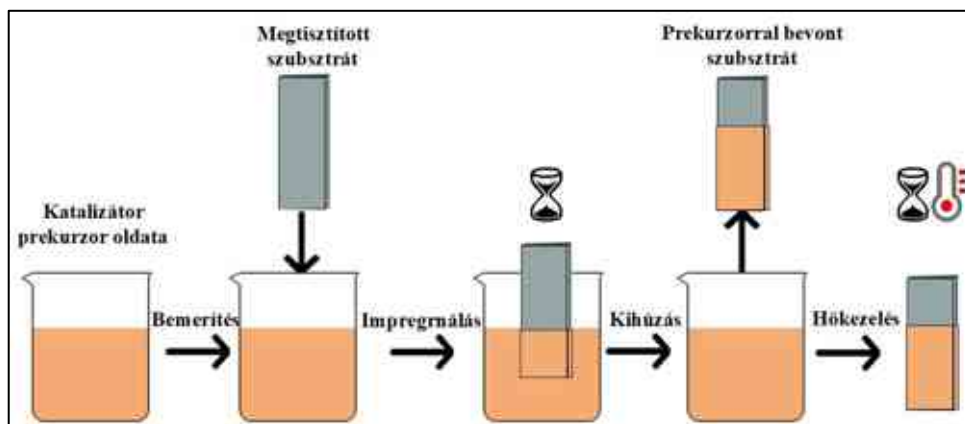
6. ábra: A spray coating módszer folyamatának sematikus ábrája [116]

A végső rétegvastagság függ [118] a prekursor oldat felületi feszültségétől, viszkozitásától, nedvesítési képességétől, az oldószer párolgási sebességétől, a szubsztrát felületi tulajdonságaitól, az alkalmazott porlasztó pisztoly és a gázáram tulajdonságaitól, valamint a porlasztási távolságtól és sebességtől. Prekuzorként különféle fém sókat alkalmaznak, amelyek általában acetát, klorid vagy nitrát alapú vegyületek. Ezekre a fém sókra jellemző, hogy jó oldódnak hidrophil oldószerekben, leggyakrabban abszolút etanolt, izopropanolt vagy acetont használnak oldószerként. A 2.5. *alfejezetben* említett rétegépítési módszerekkel összehasonlítva a porlasztásos módszer előnye, hogy gyors, alacsony az anyagfelhasználási igénye, nem feltétlenül igényel bonyolult és költséges berendezéseket, alkalmas nagy felületek bevonására, illetve multiréteg kialakítására is, mert a porlasztás során keletkező apró cseppek a leválasztást követően gyorsan megtapadnak a szubsztrát felületén, amelyet a folyamat befejeztével hőkezelés útján stabilizálni lehet a felületen. A módszer hátránya, hogy nehezebb kontrollálni a vékonyréteg vastagságát, nem lehet ugyanolyan egyenletes vagy homogén réteget kialakítani a szubsztrát felületén, mint más, esetleg költségesebb rétegépítési módszerek esetében, mert az összefüggő réteg kialakulása az egyedi cseppek egybeolvadásán alapszik, valamint a kezdeti optimalizálási beállítások időigényesek és a rétegépítést követően a munkaterület nagymértékű tisztítást igényel.

2.5.2. Bemártásos/dip coating módszer

A bemártásos vagy dip coating módszer szintén az impregnációs rétegépítési módszerek csoportjába tartozik. Ebben az esetben is prekursor oldatot készítenek valamilyen acetát, klorid vagy nitrát alapú fém sóból, amelyet abszolút etanolban, izopropanolban vagy acetonban oldanak fel a katalizátor réteg kialakításához. Ezt követően a szubsztrátot jól

kontrollálható módon belemerítik a prekursor oldatba, állni hagyják benne, majd szintén kontrollálva a mozgást kihúzzák a szubsztrátot, amelynek felületén vékony rétegben megtapadt az oldat (7. ábra).

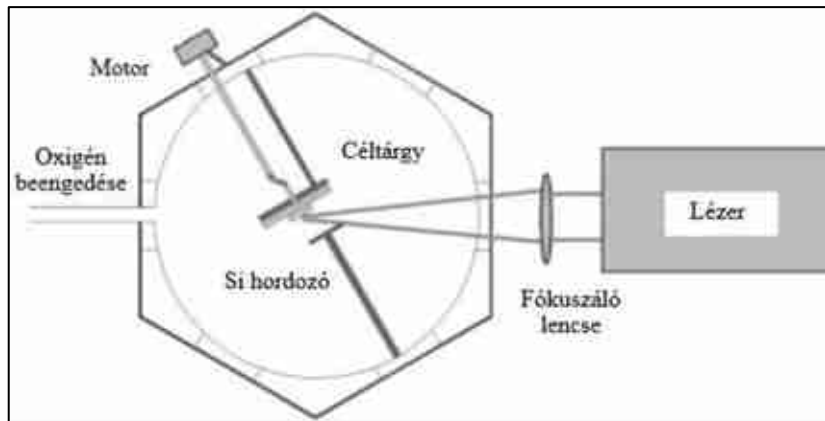


7. ábra: A dip coating módszer folyamatának sematikus ábrája

Az eljárás során figyelembe kell venni, hogy a végső rétegvastag több tényezőtől is függ [119]: prekursor oldat felületi feszültségétől, viszkozitásától, nedvesítési képességétől, az oldószer párolgási sebességétől, a szubsztrát felületi tulajdonságaitól, illetve a bemerítés során fellépő erőktől (tehetetlenségi erő, viszkózus húzóerő, gravitációs erő, felületi feszültség, nyomás *stb.*), valamint a szubsztrát bemerítési- és kihúzási szögétől. A folyamat végén a szubsztrát felületén megtapadt réteget hőkezelés útján lehet stabilizálni. A dip coating előnye, hogy költséghatékony, megbízható, egyszerűen kivitelezhető módszer, amely alkalmas szinte bármilyen felületen szubsztrát bevonására, multirétegek kialakítására, azonban megvannak a hátrányai is. Ezek közé tartozik, hogy nem feltétlenül kiegyensúlyozott a borítottsága a felületnek (változó rétegvastagság a szubsztrát felületén), a széleken a réteg felhalmozódhat a kihúzás a „cseppszáradás” következtében. Ezt az eljárást számos területen alkalmazzák, mint például heterogén katalízisben, szenzorikában, membránok és elektródok bevonására, karcmentes-, öntisztító- vagy antibakteriális rétegek kialakítására [119–123].

2.5.3. Impulzus üzemű lézeres ablációs módszer

Az impulzus üzemű lézeres leválasztáson alapuló módszer alkalmazásával lehetőség van a szubsztrát felületén jól szabályozható, homogén eloszlású és vastagságú vékonyrétegek, illetve többrétegű szerkezetek kialakítására [124,125]. A PLD módszer során alkalmazott berendezés felépítése rendkívül egyszerű (8. ábra), amely tartalmaz egy vákuumkamrát, amelyben megtalálható a kívánt vékonyrétegnek megfelelő anyagi minőségű és összetételű céltárgy és vele szemben a szubsztrát, amelyre a leválasztás történik.



8. ábra: A PLD módszerrel történő rétegépítés során alkalmazott vákuumkamra sematikus ábrája [125]

A nagy teljesítményű impulzus üzemű lézert külső energiaforrásként alkalmazzák, amellyel „meglövik” a vákuumkamrában elhelyezett céltárgy felületét, melynek hatására bekövetkezik a céltárgy felszínének ablációja és ezzel egy időben vékonyréteg lerakódása a szubsztrát felületére. Annak érdekében, hogy egyenletes eloszlású, homogén vékonyréteg alakuljon ki a szubsztrát felületén, az impulzus üzemű lézert egy szabályozható fordulatszámú motorhoz kapcsolják. A PLD rétegépítés során meghatározó paraméterek: a céltárgy és a szubsztrát közötti távolság, az alkalmazott lézer hullámhossza és energiája. A céltárgy megfelelő energiájú lézertel történő többszöri „meglövésével” szabályozni lehet a réteg vastagságát, amelyet leggyakrabban ellipszometriás mérésekkel ellenőrinek. A PLD módszer előnyei közé tartozik, hogy alkalmas több komponensű, multirétegek kialakítására, gyors, hatékony, az előállított rétegek egyenletes vastagságúak, az impulzus üzemű lézer, mint energiaforrás a nem szennyező, környezetkímélő technikák közé sorolható. A számos előnye ellenére a PLD módszer sem mentes a kihívásoktól. Egyik ilyen kihívás az olvadt apró részecskék vagy céltárgydarabkák jelenléte a leválasztott vékony rétegben, amely jelentősen leronthatja azok minőségét, nagy felületek bevonásának megvalósíthatósága továbbra is megoldandó probléma, ami korlátozza a technika alkalmazását a nagy kiterjedésű rétegeket igénylő iparágakban, továbbá megvalósítása a PLD módszernek nagyon költséges, ezért jelenlegi alkalmazhatósága csúcstechnológiai területekre korlátozódik [126,127], mint például szenzorika, mikroelektronika, optikai technológiai fejlesztések *stb.*

3. Tudáshiány

A 2. fejezetben részletesen bemutattam a CNT erdők előállításával foglalkozó szakirodalmat. Az egyes alfejezetekben (2.1-5.) igyekeztem kiemelni, hogy mennyi tényező befolyásolja a CCVD szintézis során keletkező termék mind szerkezeti, mind pedig fizikai, illetve kémiai tulajdonságait. Ezért fontos mélyrehatóan megismerni ezeknek a paramétereknek külön-külön és együttesen a termékre gyakorolt hatását. Saját tapasztalatok alapján, a CCVD szintézis során használt rendszer sajnálatos módon rendkívül érzékeny az egyes komponensek megváltoztatására, ezért egy, a megszokottól eltérő szubsztrát, rétegépítési módszer vagy katalizátor alkalmazása során lehet előről kezdeni az optimális paraméterek meghatározását. Emiatt a VACNT-k nagyobb mennyiségű, akár ipari léptékű előállításának megvalósítása mindaddig lehetetlen, amíg meg nem határozzuk az adott komponensek alkalmazásával a kedvező kísérleti paramétereket és meg nem értjük az egyes paraméterek közötti összefüggéseket, valamint ezeknek a szén nanocsövekre gyakorolt hatását. A VACNT-k tömeggyártásba való integrálása során a felmerülő elméleti kérdések mellett, olyan tényezőkkel kell számolni, mint például a költséghatékonyság vagy a léptéknövelés során felmerülő további problémák. Az alapkutatásokban sok esetben bonyolult és költséges eljárásokat és berendezéseket alkalmaznak, amelyek nem alkalmasak nagyobb mennyiségű minta előkészítésére, előállítására.

A doktori kutatásom során a szakirodalom tanulmányozása közben megfogalmazódó tudáshiányosságokat és a VACNT-k egyszerűbb előállíthatóságának megvalósítását szem előtt tartva a következő nyitott kérdéseket foglalmaztam meg.

A szakirodalomban külön-külön sokféle szubsztráttal, katalizátor rétegépítési eljárással, katalizátorral állítanak elő függőlegesen rendezett szén nanocsöveket. Azonban kevés irodalmi cikk foglalkozik több szubsztrát és rétegépítési módszer összehasonlításával, csupán említésre kerülnek ezeknek a variációi. Leggyakrabban szilícium szubsztrátot spin coating módszerrel kialakított katalizátor rétegeket alkalmaztak a CNT erdők szintéziséhez.

A szilícium szubsztráton PLD módszerrel kialakított katalizátor rétegre történő VACNT szintézissel kapcsolatban is számos kutatási eredmény megtalálható. Hosszú távon nem lehet tervezni a szilícium szubsztrátra történő szintézisekkel, részben azért, mert költséges és a rendelkezésre álló mennyisége is limitált, továbbá a VACNT-k felhasználhatóságának szempontjából több potenciál van a vezető szubsztráton történő előállításnak. Mivel ez irodalomban már viszonylag sok információ elérhető, a kutatásom során kevesebb figyelmet szenteltem a szilícium szubsztráton, PLD módszerrel kialakított

katalizátoron történő CNT növesztésre. A szilícium szubsztráton növesztett CNT erdőket leginkább a másik két szubsztrát és módszer összehasonlíthatósága érdekében állítottam elő. Főleg a vezető tulajdonságokkal rendelkező szubsztrátokon történő szintézisekre fókuszáltam, mert ebben a témában még nagyon sok a feltérképezetlen terület. Korábban voltak próbálkozások ITO üvegen történő CNT növesztésre, azonban ezek a kísérletek sikertelennek bizonyultak, viszont a szakirodalom tanulmányozása során felfigyeltem, hogy a több szempontból előnyösebb AZO üveggel még nem próbálkoztak. Ezért az egyik legfontosabb felmerülő kérdés, hogy lehetséges-e CNT erdőt előállítani TCO szubsztráton és ha igen, akkor milyen körülmények között, milyen katalizátorral és milyen rétegépítési technika alkalmazásával. Alkalmas-e a dip coating rétegépítési módszer, hogy az AZO üveg felületén kialakítsuk a katalizátor réteget?

A titán, mint szubsztrát esetében olyan kérdések fogalmazódtak meg, mint például: van-e szerepe a felületén levő oxid rétegnek a CCVD szintézis során, hogyan változik a szén nanocsövek tulajdonsága a katalizátor összetétel változtatásával. Egy egyszerűbb rétegépítési módszer, mint a manuális spray coating, amely egyszerű, olcsó és könnyen léptéknövelhető eljárás, alkalmas-e CNT erdők szintéziséhez alkalmazott katalizátor réteg kialakítására titán felületén?

Mi a fő szerepe a VACNT-k CCVD szintézise során a hordozórétegeknek, a redukációs folyamatoknak és az oxidáló komponensek. Miért hatékonyabb a kétfémes katalizátor a szén nanocsövek szintézise során? Disszertációmban ezen kérdésekre kísérleti és elméleti úton igyekeztem válaszokat találni.

4. Célkitűzés

A fentiek alapján doktori kutatásom során célul tűztem ki, hogy a szakirodalomban széles körben alkalmazott szilícium szubsztrát mellett egyéb, vezető tulajdonságú szubsztrátokon állítsak elő függőlegesen rendezett szén nanocsöveket katalitikus kémiai gőzleválasztási eljárással, vizsgáljam az előállított szén nanocső erdők szerkezetét és összehasonlító megállapításokat, megfigyeléseket tegyek az eredmények alapján. Ennek érdekében szubsztrátként AZO, szilícium és titán lapokat kívántam alkalmazni. A katalizátor vékonyréteg kialakítására három különböző rétegépítési eljárást terveztem alkalmazni, amelyek a költséges és összetettebb működésű PLD módszer mellett az egyszerűbb és olcsóbb dip-coating, valamint a manuális spray coating módszereket tartalmazta.

Célul tűztem ki, hogy vizsgáljam a szilícium és a két vezető szubsztrátokra jellemző anyagi tulajdonságok, hogyan befolyásolják a szén nanocsövek nukleációját, növekedését és erdős szerkezetbe való rendeződését a felületükön. Ennek érdekében a következő paramétereket változtattam és hasonlítottam össze:

- Fém-oxid hordozóréteg jelenléte
- Katalizátor összetételének aránya
- Katalizátor prekursor oldatának koncentrációja

További célom volt, hogy vizsgáljam a különböző rétegépítési módszerek alkalmazása milyen hatással van a függőlegesen rendezett szén nanocsövek szerkezetére, valamint magasságára. Ennek érdekében a következő rétegépítési módszerek mellett döntöttem:

- PLD (szilícium szubsztrát)
- Dip coating (AZO szubsztrát)
- Manuális spray coating (titán szubsztrát)

Célom volt még, hogy vizsgáljam a CCVD szintézis során alkalmazott paraméterek hatását a CNT erdők magasságára, orientáltságára. Ennek érdekében a következő paramétereket változtattam:

- Szintézis hőmérséklete
- Szintézis reakcióideje
- Vízgőz áramlási sebessége és jelenléte a rendszerben
- Hidrogén gáz jelenléte a rendszerben

Ezen felül további célom volt, hogy AZO szubsztráton végzett kísérletek alapján próbáljunk magyarázatot adni, hogy az adott szintézis körülmények között mi játszódik le.

Ennek eredményeképpen két hipotézist állítottam fel, amely a hordozóréteg, a hidrogén gáz szerepére, a kétfémes katalizátorok morfológiájára és a katalizátor felületén kiváló szén szerkezetére igyekszik magyarázatot adni.

A kutató munkám során elkészített mintákat pásztázó- és transzmissziós elektronmikroszkóppal, Raman spektroszkópiával, röntgendiffrakcióval és spektroszkópiai ellipszometriával kívántam jellemezni.

5. Kísérleti rész

5.1. Felhasznált anyagok

Szubsztrátok:

Alumíniummal dópolt cink-oxid (AZO) üveg lap (Techinstro)

Szilícium lap, p-típusú (100), 0,8 mm (WRS Materials Company)

Titán lap (WRS Materials Company)

Katalizátor prekursorok:

Kobalt(II)-nitrát hexahidrát, 99% (ALDRICH)

Vas(III)-nitrát nonahidrát, 99.9% (ALDRICH)

Kobalt(II)-oxid, 99% (ALDRICH)

Vas(III)-oxid, 99.9% (ALDRICH)

Hordozó prekursorok:

Alumínium(III)-nitrát nonahidrát, 99,9% (ALDRICH)

Alumínium(III)-oxid (MERCK)

Oldószer:

Abszolút etanol (VWR)

A szintézis során alkalmazott gázok:

Etilén, ≥ 99.9 % (MESSER)

Hidrogén, 99.5% (MESSER)

Nitrogén, 99,9 % (MESSER)

5.2. Szubsztrátok és prekursorok előkészítése a rétegépítésre

A kutatásom során három rétegépítési technikát alkalmaztam a katalizátor vékonyréteg kialakítására a különböző szubsztrátok esetében. A titán és az AZO szubsztrátok esetében egyszerű nedves impregnációs módszereket, dip coating és spray coating, míg a szilícium esetében egy összetettebb eljárást a PLD-t alkalmaztam. A PLD technikával történő rétegépítésben a Szegedi Tudományegyetem TTIK Optikai és Kvantumelektronikai Tanszékéről Dr. Pápa Zsuzsanna és Dr. Budai Judit segédkeztek.

Mindhárom rétegépítési módszer esetében a szubsztrátok előkészítése azonos módon történt. Elsőként megfelelő méretűre vágtam szubsztrátokat, amelyek mérete a szilícium esetében $25\text{ mm} \times 25\text{ mm}$, míg az AZO és titán szubsztrátok esetében $5\text{ mm} \times 25\text{ mm}$ méretű volt. Ezt követően a lapokat ultrahangos kád segítségével tisztítottam meg 2 percen keresztül abszolút etanolban, majd desztillált vízben és végül acetonban. Ennek a lépésnek a célja az volt, hogy a szubsztrát felületén lévő esetleges szennyeződések (porszemese, zsírfolt stb.) eltávolítsam, biztosítva ezzel a tiszta felületet, amely lehetővé teszi a katalizátor egyenletesebb megtapadását a szubsztrát felületén.

Egyes szubsztrátok, mint például az alumínium vagy a titán esetében a felületükön a levegő hatására natív oxid réteg alakul ki, míg a szilícium szubsztráton folytatott kísérletek során hamar felfedezték, hogy néhány nanométer vastagságú alumínium-oxid „hordozó” réteg nagyban hozzájárul az egyenletes katalizátor réteg kialakításához, továbbá a szén nanocsövek növekedéséhez. A kísérleti munka során több sorozat esetében vizsgáltam a hordozórétegek függőlegesen rendezett szén nanocsövek előállítására gyakorolt szerepét, ezért ezekhez a kísérletekhez a következő lépés a hordozórétegek kialakításához szükséges előkészület volt, majd ezt követően valósult meg a katalizátor réteg kialakítása.

A titán szubsztrát esetében hordozóréteggként szolgáló titán-dioxid réteget egy egyszerű hőkezeléssel alakítottam ki. A titán lapokat 1 órán keresztül, 400 °C -on hőkezelttem levegőben statikus kemencében, melynek hatására natív oxid réteg alakult ki a szubsztrát felületén. Az eljárás előnye, hogy egy egyszerű termikus lépéssel lehetett kialakítani az oxidréteget, amely egyrészt a felületi érdesség növelésével javítja a katalizátor oldat nedvesítőképességét, másrésztől a néhány nanométeres natív oxid réteg hordozóréteggként meggátolja a kialakuló katalizátor nanorészecskék migrációját és diffúzióját a titán szubsztrátba. A hordozóréteg kialakítását követően előkészítettem a katalizátor réteg kialakításához szükséges prekursor oldatokat. A titán szubsztráton végzett kísérletek nagy részét a vas-kobalt 2:3 arányú katalizátor összetétellel végeztem, amelynek koncentrációja $0,11\text{ mol/dm}^3$ volt. Ezen oldatok elkészítéséhez $0,9603\text{ g Co(NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ -t valamint $0,8887\text{ g Fe(NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$ -t mértem be analitikai mérlegen, majd egy 50 cm^3 térfogatú mérőlombikban történt meg az abszolút etanolban való homogenizálásuk. Azon kísérleti sorozatok esetében, ahol változtattam a katalizátor oldat vas-kobalt összetételét és/vagy koncentrációját (hígabb vagy töményebb) ennek megfelelően változott a bemért vas(III)-nitrát és a kobalt(II)-nitrát tömege. A titán szubsztráton végzett kísérletek során a vas-kobalt összetételt 1:3, 2:3, 1:1, 3:2, 3:1, míg a katalizátor oldat koncentrációját

0,0075 mol/dm³, 0,022 mol/dm³, 0,044 mol/dm³, 0,066 mol/dm³, 0,11 mol/dm³, 0,22 mol/dm³, 0,44 mol/dm³ és 0,66 mol/dm³ között változtattam. A katalizátor oldatokat minden alkalommal frissen, közvetlenül a rétegépítés előtt készítettem el, ez alól egyetlen kísérleti sorozat volt kivétel, amikor a katalizátor oldatban állás következtében lejátszódó öregedési folyamatoknak a függőlegesen rendezett szén nanocsövek előállítására gyakorolt hatását vizsgáltam.

Az AZO szubsztrát esetében az alumínium-oxid hordozóréteget is a bemártásos dip coating technikával alakítottam ki, amelyhez alumínium(III)-nitrát nonahidrát prekursor abszolút etanolos oldatát alkalmaztam. A prekursor oldat minden esetben 0,11 mol/dm³ koncentrációjú volt, amelynek elkészítéséhez analitikai mérlegen 1,1715 g Al(NO₃)₃×9H₂O mértem be, majd 50 cm³ térfogatú mérőlombikban homogenizáltam abszolút etanolban. Az elvégzett kísérleti munka során a legtöbb esetben itt is a 0,11 mol/dm³ koncentrációjú, vas-kobalt 2:3 arányú katalizátor összetétellel dolgoztam. Ezen oldatok elkészítéséhez 0,9603 g Co(NO₃)₂×6H₂O-t valamint 0,8887 g Fe(NO₃)₃×9H₂O-t mértem be analitikai mérlegen, majd egy 50 cm³ térfogatú mérőlombikban történt meg az abszolút etanolban való homogenizálásuk. Természetesen azon kísérleti sorozatok esetében, ahol változtattam a katalizátor oldat vas-kobalt összetételét és/vagy koncentrációját ennek megfelelően változott a bemért vas(III)-nitrát és a kobalt(II)-nitrát tömege. Az AZO szubsztráton végzett kísérletek során a vas-kobalt összetételt 0:1, 1:3, 2:3, 1:1, 3:2, 3:1, 1:0, míg a katalizátor oldat koncentrációját 0,022 mol/dm³, 0,044 mol/dm³, 0,11 mol/dm³, 0,22 mol/dm³ és 0,44 mol/dm³ között változtattam. A katalizátor oldatokat kivétel nélkül közvetlenül a rétegépítés előtt készítettem el, megelőzve így a katalizátor összetételét befolyásoló öregedési folyamatok lejátszódását.

A szilícium szubsztrát esetében a katalizátor réteg építése előtt a hordozóréteg is PLD módszerrel lett kialakítva, amelyhez elsőként homogén és kompakt céltárgyat kellett készíteni. A hordozóréteg céltárgyának elkészítéséhez 1 g alumínium-oxidot mértünk be, amelyből a pasztillázó készülékbe helyezve egy hidraulikus prés segítségével 4,9 MPa nyomáson 10 mm átmérőjű tablettá lett kialakítva. Ezután a tablettát 4 órán keresztül 800 °C-on hőkezeltük statikus kemencében, amelynek célja az volt, hogy a hőkezelés hatására javuljon a céltárgy mechanikai behatásokkal szembeni ellenállóképessége. A katalizátor réteg kialakításához szükséges céltárgy hasonlóképpen lett kialakítva, mint az alumínium-oxid réteg céltárgya. A céltárgy kialakítása itt annyiban tért el, hogy a pasztillázást megelőzően a kimért 1 g vas-kobalt-oxid keveréket (fém tartalomra számított

kívánt Fe:Co molarány) egy „Pulverisette 6” típusú bolygó golyósmalomban volt őrölve 8 darab, 10 mm-es wolfram-karbid golyóval 45 percen keresztül, 450/perc-es fordulatszámmon, biztosítva ezzel a céltárgy egészére a homogén összetételt. Ezután az elkészített tabletták 500 °C-on statikus kemencében voltak hőkezelve 4 órán keresztül, biztosítva a mechanikai behatásokkal szembeni ellenállásukat. A kísérletekhez 5 különböző összetételű vas-kobalt katalizátor céltárgy lett készítve, melyek összetétele Fe:Co = 1:3, 2:3, 1:1, 3:2 és 3:1 volt.

A szubsztrátok, valamint a prekursor oldatok és céltárgyak előkészítése után a hordozó- és katalizátor rétegek kialakítása volt a következő lépés. A különböző rétegepítési technikákat külön alfejezetekben kívánom ismertetni.

5.3. Rétegepítési módszerek

5.3.1. Manuális porlasztásos módszer

A titán szubsztrát esetében a hordozóréteg kialakítását, ahogy az a 4.2. alfejezetben már említésre került, egyszerű hőkezelés útján valósítottam meg statikus kemencében. A manuális spray coating technikai kivitelezése egyszerű: sűrített levegővel működtetett szórópisztoly és egy fűthető mágneses keverő szükséges a megvalósításához. Empirikus úton meghatároztam, hogy kb. 1 bar nyomás elegendő ahhoz, hogy a szórópisztoly segítségével egyenletesen lehessen felvinni a katalizátor réteget a titán lap felületére. A mágneses keverő 120 °C-ra volt felhevítve és a titán szubsztrátot egy mágnes segítségével rögzítettem a mágneses keverőn, hogy az stabilan, ugyanabban a pozícióban maradjon a porlasztás teljes ideje alatt. A rögzítést követően 15 percig melegítettem a titán lapot a katalizátor oldat porlasztásának megkezdése előtt, így biztosítva az abszolút etanol gyorsabb elpárolgását a szubsztrát felületéről. Ezután a frissen készített katalizátor oldatból a szórópisztoly 15 cm³-es tartályába töltve megkezdtem az oldat porlasztását. A szórópisztoly segítségével azonos időközönként, állandó sebességgel, a szubsztrát felületétől kb. 10 cm távolságról hajtottam végre a porlasztást. Ezt a folyamatot 10-szer végeztem el mindkét irányból (jobbról balra, illetve balról jobbra), a váltások között 10-másodpercet vártam és ezt tekintettem egy porlasztási ciklusnak. Az elvégzett előkísérletek során azt tapasztaltam, hogy 5 porlasztási ciklus elegendő volt ahhoz, hogy a permet befedje a szubsztrát teljes felületét. A porlasztási ciklusok között 30 másodperces szünetet tartottam, ezzel biztosítva azt, hogy az oldószer elpárologjon a felületről. A rétegepítés során stopperóra segítségével mértem a részfolyamatok közötti időt, annak érdekében, hogy a bemutatott lépéseket minden

alkalommal ugyanúgy hajtsam végre. A 120 °C-os hőmérséklettől és az 5 porlasztási ciklustól csak abban az esetben tértem el, amikor ezeknek a paramétereknek a függőlegesen rendezett szén nanocsövek szerkezetére gyakorolt hatását vizsgáltam. A katalizátor réteg kialakításának utolsó lépéseként a titán szubsztrátot ismét hőkezelttem 1 órán keresztül 400 °C-on statikus kemencében, stabilizálva ezzel a kialakított réteget. A hőkezelés során vas- és kobalt-nitrát prekursorok vas-és kobalt-oxidá alakultak át. A kialakított hordozó- és katalizátor rétegeket röntgendiffrakciós (*X-Ray Diffraction Analysis – XRD*) és ellipszometriás mérésekkel ellenőriztük.

5.3.2. Bemártásos módszer

Az AZO szubsztrát esetében a hordozó- és katalizátor rétegek kialakítására egy egyszerű és jól kontrollálható bemártásos, dip coating módszert alkalmaztam, amelyhez egy KSV dip coater LM típusú (KSV Instruments Ltd., Helsinki, Finnország) berendezést használtam. Ennél a módszernél az alumínium-nitrát és a vas-kobalt-nitrát oldatok esetében teljesen megegyeztek az alkalmazott paraméterek. A már megtisztított AZO szubsztrátot kontrollált módon bemejtettem a prekursor oldatba, amelyben 5 másodpercig állt és ezt követően állandó kihúzási sebesség mellett kiemeltem a szubsztrátot. A bemejtési és kihúzási sebesség minden esetben 200 mm/perc volt. Ezután az AZO lapokat 400 °C-on, 1 órán keresztül hőkezelttem statikus kemencében. Ebben az esetben a hőkezelés szerepe az volt, hogy a szubsztrát felületén megtapadt alumínium-nitrát réteg a hő hatására alumínium-oxidá alakuljon át, ezáltal stabilizálva a hordozóréteget. Az alumínium-oxid réteg kialakítását követően megismételtem a folyamatot, amely során a szubsztrátot a katalizátor prekursor oldatába merítettem a már említett paraméterekkel és ezután ismét alkalmaztam egy 1 órás hőkezelést 400 °C-on, hogy a szubsztrát felületén megtapadt vas-kobalt-nitrát réteg a hő hatására vas-kobalt-oxidá alakuljon át, ezzel stabilizálva a kialakított katalizátor réteget a felületen. A kialakított rétegek vastagságát ellipszometriás mérésekkel ellenőriztük.

5.3.3. PLD (Pulsed Laser Deposition) módszer

A szilícium szubsztrát esetében az alumínium-oxid és a különböző összetételű kétfémes vas-kobalt katalizátor rétegeket PLD technikával alakítottuk ki. Ehhez egy LLG TWINAMP impulzus üzemű ArF excimer lézert ($\lambda = 193$ nm) alkalmaztunk, amelynek a beállított lézereenergia sűrűsége 13 J/cm^2 , az impulzushossza 18 ns volt és 10 Hz-es frekvenciával ismételtük a céltárgy meglövését. A rétegépítéshez szükséges előkészületeket a

4.2. *alfejezetben* már bemutattam, rendelkezésünkre álltak a céltárgyak és a megtisztított szilícium lapok, melyeket elhelyeztünk a felülnézetből hatszöges geometriával rendelkező vákuumkamrában. A céltárgy egy szabályozható fordulatszámú motorhoz volt rögzítve, ezzel biztosítva azt, hogy a lézernyaláb ne egyetlen ponton kerüljön érintkezésbe a céltárggyal, hanem egy körgyűrű mentén. Így lehetőség volt arra, hogy kíméljük a céltárgyat azáltal, hogy csökkentettük az ablációs gödrök kialakulásának lehetőségét a felszínen, továbbá homogénebb vékonyréteget lehetett kialakítani, amennyiben a motor forgási sebességét úgy állítottuk be, hogy az ne kerüljön fedésbe az impulzus üzemű lézer ismétlési frekvenciájával, vagyis a körgyűrű mentén a lézernyaláb mindig egy másik pontban érintse a céltárgy felületét. A PLD módszerrel történő rétegépítés során a céltárgy és a szubsztrát közötti távolság is egy fontos paraméter, [128,129] ugyanis amikor a lézernyaláb érinti a céltárgy felszínét, a keletkező plazmakúp átmérője (9. ábra) egyre nagyobb lesz a céltárgytól távolodva, amely egyúttal azt is eredményezi, hogy kevesebb anyagot lehet egy adott felületen teríteni.



9. ábra: Lézernyaláb céltárgyba történő becsapódásának következtében kialakuló plazmakúp [129]

Abban az esetben, amikor a szubsztrát túl közel helyezkedik el a céltárggyal szemben, kevés ismételt impulzussal is vastag réteget lehet kialakítani a szubsztrát felületén, azonban ez kevésbé lesz egyenletes eloszlású. Ha szubsztrátot messzebb helyezük el a céltárgytól, akkor sokkal többször megismételt impulzussal lehet kialakítani ugyanolyan vastagságú réteget, amelynek előnye, hogy precíz módon lehet nagyon vékony rétegeket kialakítani, ezzel viszont a kívánt réteg kialakítása több időt vesz igénybe, miközben a céltárgy élettartama csökken és a megnövekedett úthossz miatt a kialakított réteg porózusabb lesz, mert a plazma energiája és a céltárgy-szubsztrát közötti távolság között négyzetes arányosság van. A vékonyréteg porózusságát a szubsztrát fűtésével lehet kompenzálni, azonban a kutatómunka során ezt a lehetőséget nem használtuk ki. A hordozó- és katalizátor réteg kialakítása során a vákuumkamrában a céltárgy és a szubsztrát közötti optimális távolság 30 milliméterben lett meghatározva és az általuk meghatározott tengely a lézernyalábbal 120°-os szöget zárt be. A hordozóréteg kialakítása során 1 Pa oxigén nyomást

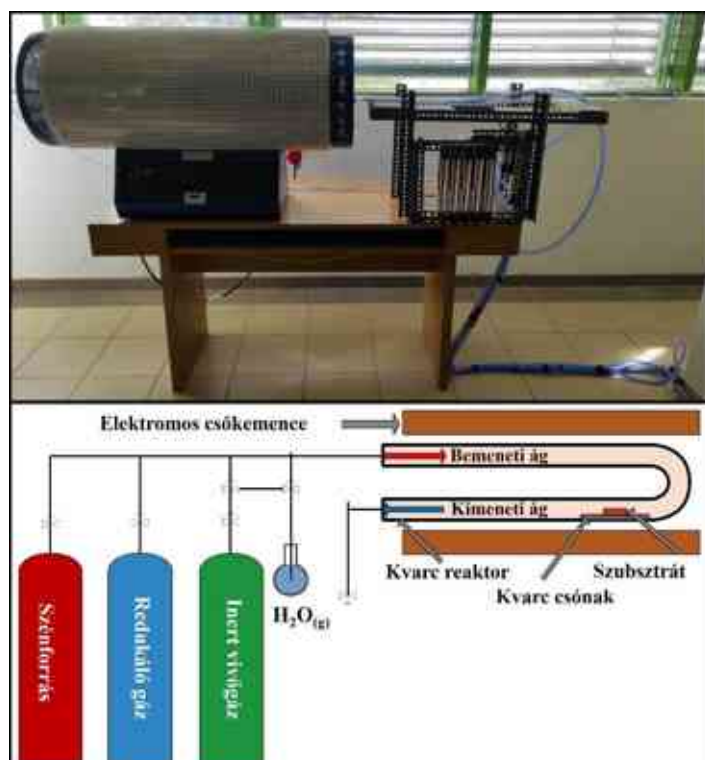
állítottunk be a vákuumkamrában, ezt követően a lézer segítségével a céltárgy többszöri meglövésével történt meg az egyenletes réteg leválasztása a szubsztrát felületén. A folyamat végén a vákuumkamrát fellevegőztük, a céltárgyat kicseréltük a katalizátor réteg kialakításához szükséges pasztillára, közben a szilícium szubsztrátra leválasztott alumínium-oxid réteg vastagságát, homogenitását és egyenletes eloszlását ellipszometriás mérésel ellenőriztük. A mérések azt igazolták, hogy a hordozóréteg vastagsága 6 nm volt. Ezt követően a szilícium szubsztrátot visszahelyeztük a vákuumkamrába, ahol a nyomás 5×10^{-2} Pa-ra lett beállítva és megtörtént a katalizátor réteg leválasztása is a szubsztrát felületére, a már bemutatott paraméterekkel. Minden esetben ellenőrizve lett a katalizátor rétegek vastagsága is, amely 5 nm volt minden szilícium lap esetében.

5.4. Katalitikus kémiai gőzfázisú leválasztásos (CCVD) módszerrel történő szintézis

A hordozó- és katalizátor rétegek kialakítását követően a szubsztrátokat megfelelő méretűre végtam, hogy szintézishez használt kvarccsónakban megfelelően helyezkedjenek el, amelyek mérete 5×5 mm volt. A függőlegesen rendezett szén nanocsövek előállításra a CCVD módszert alkalmaztam (10. ábra). A szintézis kivitelezéséhez egy 20 mm átmérőjű, 80 cm hosszúságú be-és kimeneti ággal rendelkező U alakú kvarcreaktort használtam, amelynek a kimeneti ágában helyezkedett el a szubsztrátot tartalmazó kvarccsónak. A CCVD szintézisekhez egy Lenton Tube Furnace, LTF 14/75/610 típusú csökemence állt rendelkezésünkre a laboratóriumban, amelynek programozható hőmérséklettartománya alkalmas volt arra, hogy mindhárom szubsztrát esetében elvégezhessem a kísérleteket.

A szintézist megelőzően a kvarcreaktort egy órán keresztül „telítettem” a kísérletek során alkalmazott gázokkal (nitrogén, hidrogén, etilén). Ezzel a lépéssel biztosítottam azt, hogy a szintézis során a szénforrás termikus bomlását követően bekövetkező szénkiválás ne a kvarcreaktor falán, hanem a kvarccsónakban elhelyezett szubsztrát felületén valósuljon meg. A függőlegesen rendezett szén nanocsövek előállítása során a szénforrás katalitikus bomlásához alkalmazott hőmérsékletet az adott szubsztrát anyagi minősége fogja meghatározni. A szakirodalom tanulmányozása [130,131], illetve korábbi tapasztalataim alapján a következő szintézis hőmérsékletekkel dolgoztam az egyes szubsztrátok esetében: szilícium – 750 °C, AZO – 600 °C, 650 °C és 700 °C, titán – 700 °C. Az elvégzett kísérletek során áramlásmérők segítségével állítottam be az alkalmazott gázok áramlási sebességét a szintézisek teljes ideje alatt. A rendszerben a vivőgáz szerepét a nitrogén gáz töltötte be, szénforrásként etilént, illetve a redukzív környezet kialakítására hidrogén gázt alkalmaztam.

A szintézisek során a vízgőz reakciótérbe történő bejuttatása a nitrogén mellékágán valósult meg buborékoltatásos módszerrel. A gázok áramlási sebessége a titán és az AZO szubsztrátok esetében a következő volt: nitrogén gáz 50 cm³/perc, hidrogén gáz 50 cm³/perc, etilén 70 cm³/perc, vízgőz 25 cm³/perc. A szilícium szubsztrát esetében a gázáramok sebessége a következőképpen változott: nitrogén gáz 40 cm³/perc, hidrogén gáz 80 cm³/perc, etilén 110 cm³/perc és vízgőz 38 cm³/perc.



10. ábra: A CNT erdők szintetizálása céljából alkalmazott CCVD rendszer fotója és sematikus ábrája

A kísérletek során a CCVD szintézis a következő lépésekből állt: elsőként a már méretre vágott szubsztrátot tartalmazó kvarccsónakot a gázárammal szemben elhelyeztem az U alakú kvarcreaktor kimeneti ágában. Ezt követően a kvarcreaktort átöblítettem nitrogén gázzal, hogy kizárjam a rendszerben lévő összes oxigént, majd a szintézis hőmérsékletére előmelegített csökemencébe helyeztem a kvarcreaktort úgy, hogy az a csökemence középső, egyenletesen fűtött részére esett. A nitrogén gáz a szintézisek teljes ideje alatt folyamatosan áramlott a rendszerben a már említett áramlási sebességek mellett. A reaktor csökemencébe helyezésétől számítva 1,5 percig csak a nitrogén gáz áramlott, miután a reaktor felmelegedett elindítottam a hidrogén gáz áramoltatását is, amely 3,5 percig áramlott a többi reaktív komponens nélkül a rendszerben és ez idő alatt redukálta a szubsztrát felületén lévő vas-kobalt-oxid réteget, kialakítva így az aktív katalizátor réteget. Ezután a lépés után az etilén és a vízgőz áramoltatását szimultán indítottam el. A szilícium szubsztrát esetében a

szintézis idő 25 perc, míg az AZO és a titán szubsztrátok esetében 30 perc volt, de abban az esetben amikor a szintézis idő hatékonyságát vizsgáltam ez 20-60 perces időintervallum között változott. A szintézis idő leteltével az etilén, hidrogén és vízgőz áramoltatását megszüntettem, csak a nitrogén gáz volt jelen a rendszerben, majd 2 perc nitrogénes öblítés után a kvarcreaktort kivettem a csőkemencéből. Miután a kvarcreaktor lehűlt, nitrogén gáz mellett eltávolítható a kész mintát tartalmazó kvarccsónak.

A kísérleti munkám során úgynevezett vakszintéziseket is végeztem, amelyek segítségével információt kaphattam a szubsztrát felületén kialakított katalizátor rétegről, illetve a katalizátor szemcsékről. Ez annyiban tért el a fentebb leírtaktól, hogy a rendszerben nincs jelen sem a szénforrás, sem a vízgőz, vagyis a szintézis csak a redukációs fázisig tart az adott szubsztrát esetében alkalmazott szintézis hőmérsékleten.

5.5. Alkalmazott anyag- és szerkezeti vizsgálati módszerek

Az előállított függőlegesen rendezett szén nanocsövek karakterizálására napjainkra számos anyag-és szerkezetvizsgálati módszer áll rendelkezésünkre, amelyekkel információt kaphatunk a VACNT-k szerkezeti felépítéséről, összetételéről, elektromos sajátságairól és egyéb jellemzőikről. Ebben a fejezetben bemutatott vizsgálati módszerekkel lehetőségem volt megfigyelni az előállított minták szerkezetében és minőségében bekövetkező változásokat a különböző paraméterek változtatásának hatására. A CCVD szintézissel növesztett CNT erdők különböző vizsgálati módszerrel történő tanulmányozása során azonban nehézséget jelent az a faktor, hogy a minták előállítása gáz halmazállapotú reaktánsok felhasználásával valósul meg, míg a reakció végén szilárd halmazállapotú termék keletkezik (a reakció során keletkező gáz halmazállapotú termékekkel nem foglalkoztam). A mérések során emiatt korlátozott a kvantitatív adatok kinyerésének lehetősége, ezért az 5. fejezetben az eredmények ismertetésekor sok kvalitatív jellemzést fogok alkalmazni.

5.5.1. Pásztázó elektronmikroszkópia

Az előállított minták pásztázó elektronmikroszkópiás (*Scanning Electron Microscopy – SEM*) analízisét egy Hitachi S-4700 Type II FE-SEM típusú berendezéssel végeztem, melynek hűtött téremissziós elektronágyúja 10 keV-os gyorsítófeszültség tartomány működött. A mérések kivitelezéséhez a mintadarabokat alumínium korongon rögzítettem vezető tulajdonságú „carbon-tape” kétoldalú ragasztószalaggal. Az AZO szubsztrát esetében azt tapasztaltam, hogy a carbon-tape vezető tulajdonsága nem volt

elegendő ahhoz, hogy jó minőségű felvételeket készítssek, mert a mérés alatt a minták fokozottan „töltődtek”. Ezért ezeket a mintákat vékony, néhány nanométer vastagságú arany bevonattal láttam el, amelyhez egy Quorum Q150V Plus berendezést használtam. Az alumínium mintatartót a mérések során 35° -os szögben megdöntöttem, hogy a minták teteje mellett a függőlegesen rendezett szén nanocsövek oldala is láthatóvá váljon, ezáltal további következtetéseket lehessen azokról levonni. A készített felvételekből ImageJ szoftver segítségével határoztam meg a VACNT-k magasságát. Mivel a mérés során a minták 35° -os szögben voltak megdöntve, a szoftver által meghatározott magasságértékeket $\sin 35^\circ$ -kal osztani kellett, hogy a valós magasságot megkapjam.

5.5.2. Transzmissziós elektronmikroszkópia

A minták transzmissziós elektronmikroszkópiás (*Transmission Electron Microscopy – TEM*) analízisét FEI Tecnai G2 20 X-TWIN típusú berendezéssel végeztem 200 keV gyorsítófeszültség mellett. A nagyfelbontású felvételek (*High-Resolution Transmission Electron Microscopy – HRTEM*) elemzésével információt kaptam arról, hogy az előállított szén nanocsövek hány falból épülnek fel, mekkora az átmérőjük és milyen ezeknek a minősége. Közvetetten további konklúziókat lehetett levonni a CNT-k grafitos tulajdonságairól és a katalizátor részecskék és a szubsztrát közötti kölcsönhatás minőségéről is. A mérések kivitelezéshez kis mennyiségű mintát lekapartam a szubsztrát felületéről, amelyet ezután abszolút etanolban szuszpendáltam ultrahangos kád segítségével. Az elkészült szuszpenzióból 1-2 cseppet CF 200 típusú lyukacsos szénhártyával ellátott réz gridre (Lacey carbon grid) cseppentettem, miután az oldószer elpárolgott végrehajtottam a méréseket. A mintákról készült felvételeket szintén az ImageJ szoftver segítségével elemeztem.

5.5.3. Raman spektroszkópia

A minták Raman spektroszkópiás jellemzésére egy Thermo Scientific DXR típusú berendezést használtam, a mérések során 532 nm hullámhosszúságú, 5 MW teljesítményű gerjesztőlézerrel történt meg a Raman spektrumok felvétele $50\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ tartományban 3 cm^{-1} felbontással. A Raman spektroszkópiás mérések segítségével információt kaptam a szén nanocsövek struktúrájának szabályosságáról és grafitos tulajdonságairól. A szilícium szubsztrát esetében a mintákat egy műanyag kockának az oldalára rögzítettem kétoldalú ragasztószalaggal, így a függőlegesen rendezett szén nanocsöveknek az aljáról, közepéről és tetejéről 50-szeres nagyítás mellett vettem fel a spektrumokat.

Az AZO és titán szubsztrátok esetében a mintákat üveg tárgylemezen rögzítettem kétoldalú ragasztószalaggal, mivel ezek a VACNT-k jóval alacsonyabb átlagos magassággal rendelkeztek, mint a szilícium szubsztráton növesztett CNT erdők. Ennek következtében csak a minták tetejéről vettem fel a Raman spektrumokat.

5.5.4. Röntgendiffrakció

A titán szubsztrát esetében a felületi natív oxid réteg jellemzésére egy Rigaku Miniflex-II Diffractometer típusú műszert használtunk, a méréseket a következő beállítások mellett végeztem el: mérési tartomány $3^\circ - 80^\circ$, a mérési sebesség $2^\circ/\text{perc}$, alkalmazott feszültség 30 kV, alkalmazott áramerősség 15 mA.

5.5.5. Spektroszkópiai ellipszometria

A PLD, dip coating és manuális spray coating módszerekkel kialakított hordozó- és katalizátor rétegek jellemzését spektroszkópiai ellipszometriás mérésekkel végeztük, melyekhez egy Woollam M2000-F típusú berendezést alkalmaztunk. A mérések kivitelezésében a Szegedi Tudományegyetem TTIK Optikai és Kvantumelektronikai Tanszékéről Dr. Pápa Zsuzsanna és Dr. Budai Judit voltak a segítségemre. A vékonyrétegek jellemzését 75° -os beesési szög mellett 248 – 1000 nm spektrális tartományban változtatva végezték el.

6. Eredmények

6.1. Különböző szubsztrátok alkalmazása függőlegesen rendezett szén nanocsövek szintéziséhez

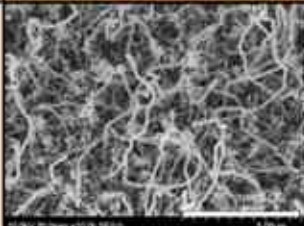

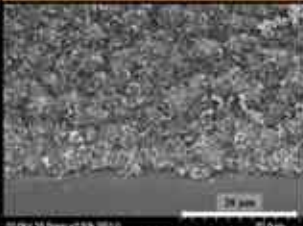
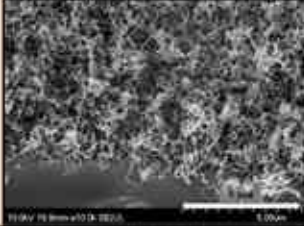

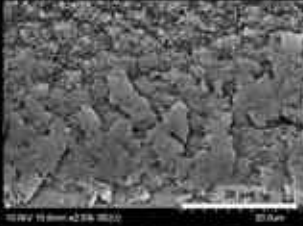
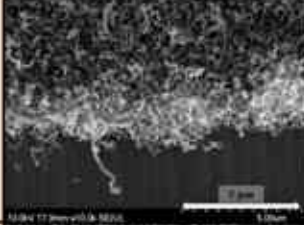
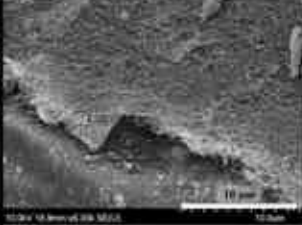

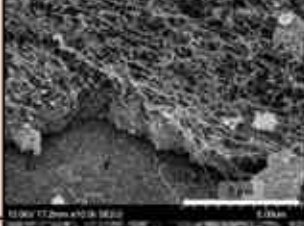

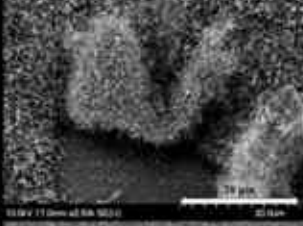

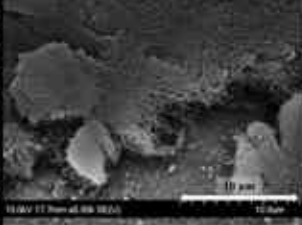
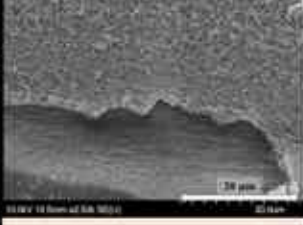
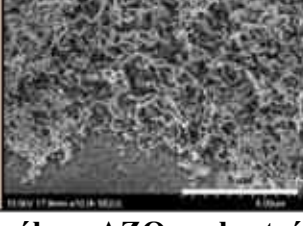
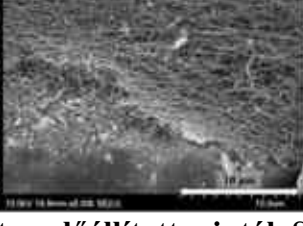
Az elvégzett kísérletek eredményei közül elsőként a különböző szubsztrátok alkalmazását szeretném ismertetni, mivel a függőlegesen rendezett szén nanocsövekre jellemző struktúra kialakításában meghatározó tényező a szubsztrát megválasztása, mivel a különböző anyagi minőségű szubsztrátok eltérő felületi tulajdonságokkal rendelkeznek, amelyek befolyásolják a katalizátor szemcsék megtapadását a szubsztrát felületén. A kutatási téma háttérének bemutatásánál már említésre került, hogy kezdetben főként szilícium szubsztráton [33,132,133] növesztettek függőlegesen rendezett szén nanocsöveket, azonban mára egyre több figyelmet kap a vezető szubsztrátokon [7,38,130,134,135] történő CNT erdők szintézise, törekedve a költséghatékony és a felhasználás orientáltóságú előállításra. Ezen tendenciát szem előtt tartva a kutatásom során három különböző szubsztráton végeztem el a kísérleteimet: szilícium, AZO és titán. A disszertáció korábbi fejezetekben már több helyen említésre került, hogy a szilícium szubsztrát esetében számos tudományos cikk született már az elmúlt három évtizedben. Ezért a kutató munkám során kevésbé fókuszáltam a szilícium szubsztrátra, mert úgy gondoltam, hogy kisebb eséllyel tudok új tudományos eredményt elérni. Az elvégzett kísérletek eredményeit arra használtam fel, hogy összehasonlítsam az AZO és titán szubsztrátokkal elvégzett szintézisek eredményeivel.

A költséghatékony és a VACNT-k lehetséges ipari mértékű gyártásához szükséges ismeretek felkutatásában a másik meghatározó tényező a katalizátor vékonyréteg kialakítására alkalmazott rétegépítési technikák. A kísérletek során PLD, dip coating és manuális spray coating módszereket használtam.

Ebben az alfejezetben a két különféle szubsztrát (AZO és titán), valamint a két rétegépítési technológia (dip coating és manuális spray coating) felhasználásával kívánom összehasonlítani és bemutatni ezeknek a szerepét a függőlegesen rendezett szén nanocsövek növekedésében különböző paraméterek mellett úgy, mint a kétfémes katalizátor összetétele és koncentrációja. A szilícium szubsztráton PLD módszerrel kialakított különböző összetételű kétfémes katalizátor rétegen elvégzett CCVD szintézisek eredményeit az *5.2. alfejezetben* fogom ismertetni a CCVD szintézis során alkalmazott paraméterek hatásánál.

6.1.1. Dip coating módszerrel kialakított katalizátor rétegen előállított függőlegesen rendezett szén nanocsövek

Az AZO szubsztrát esetében dip coating módszerrel alakítottam ki az alumínium-oxid és a vas-kobalt különböző összetételű katalizátor rétegeket. A kísérletek alkalmával információt szerettem volna kapni arról, hogy az alkalmazott két fém (Fe, Co) katalizátor egymáshoz viszonyított aránya hogyan befolyásolja a VACNT-k szerkezetét és növekedését. Szakirodalmi adatok alapján a legtöbb szubsztrát esetében a kétfémes katalizátorok esetében az 1:1 arányt alkalmazzák [85,89,136–141], különösképpen a vas és a kobalt esetében [142]. Mivel a szakirodalom tanulmányozása során kevés irodalmat találtam, ahol AZO-n növesztettek volna függőlegesen rendezett szén nanocsöveket, illetve milyen paraméterek mellett, ezért a kísérletek során több tényező hatását is vizsgálni kívántam. Elsőként az Al_2O_3 réteg nélkül, hét különböző katalizátor arány mellett végeztem el a kísérleteket. Volt olyan minta, amikor csak vas-oxid, illetve csak kobalt-oxid réteg volt a szubsztráton kialakítva. A szintéziseket megismételtem hordozóréteg jelenlétében is, azonos körülmények között. A kísérletek során a 7 különböző katalizátor összetétele a következő volt: Fe:Co = 0:1, 1:3, 2:3, 1:1, 3:2, 3:1, 1:0. A mintákról SEM felvételek készültek (*11. ábra*), melyek analízisével következtetéseket vontam le a szintézis eredményességéről és a CNT-k szerkezetéről.

Fe:Co arány	Szintézis hőmérséklet			Al ₂ O ₃ réteg
	600 °C	650 °C	700 °C	
1:3				Ø
2:3				Ø
1:1				Ø
3:2				Ø
3:1				Ø
1:0				Ø

11. ábra: AZO szubsztráton előállított minták SEM felvételei különböző Fe:Co összetételű katalizátor arány alkalmazásával, három különböző szintézis hőmérsékleten, hordozóréteg nélkül

A hordozóréteg nélkül szintetizált minták esetében mindhárom szintézis hőmérsékleten azt tapasztaltam, hogy a vas-kobalt 0:1 katalizátor összetételénél, vagyis a tiszta kobalt katalizátor esetében nem történt semmilyen mértékű szénlerakódás az AZO szubsztrát felületén, ezért nem került bemutatásra SEM felvétel a *11. ábrán*. A bemutatott SEM

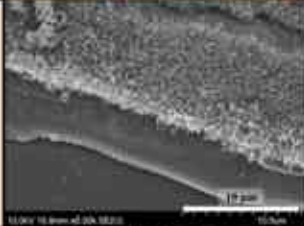
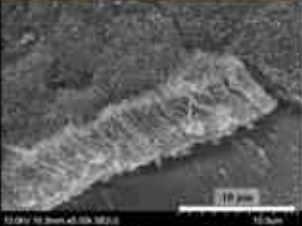
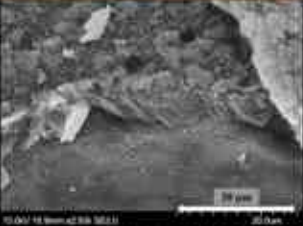
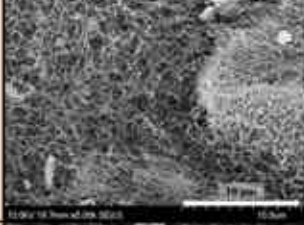
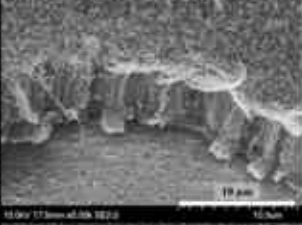

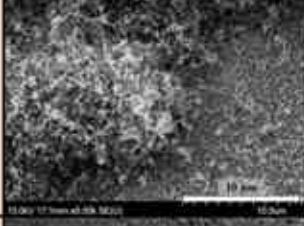
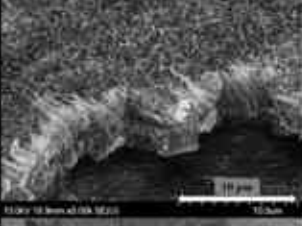




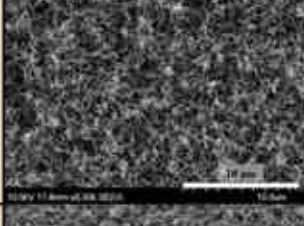

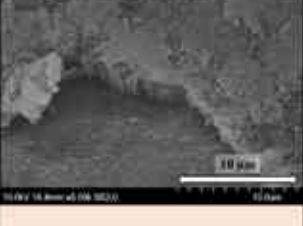

felvételek alapján azt is megállapítottam, hogy nem keletkezett függőlegesen rendezett szén nanocső semelyik katalizátor arány és szintézis hőmérséklet esetében sem. A 600 °C-on szintetizált minták felvételei alapján a vas-kobalt 1:3, 2:3, 1:1 és 3:2 katalizátor összetételeknél a felületen rendezetlen formában szén nanocsövek keletkeztek, míg a vas-kobalt 3:1 arány esetében amorf szén leválása volt megfigyelhető a szubsztrát felületén. Ezen minták pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálata során több esetben is spirális szerkezetű szén nanocsöveket figyeltem meg a szubsztrát felületén, különösen nagy mennyiségben a vas-kobalt 1:3 és a tiszta vas katalizátorral szintetizált minták esetében. A szakirodalomban a spirális szerkezetű szén nanocsövek kialakulását azzal magyarázzák, hogy a túlnyomórészt hexagonális szerkezetű szénvázba pentagon- és heptagon-párok épülnek be periodikusan a szénvázba, melynek következtében görbült felületek alakulnak ki [143]. A jelenség kialakulását nagy mértékben befolyásolja, a katalizátor morfológiája, a kisméretű, egyedi katalizátor szemcsék helyett kisméretű klaszterek alakulnak ki a szubsztrát felületén, amelynek következtében az aszimmetrikus katalizátor részecskékben eltérő lehet a szén diffúziós sebessége [144–146].

A 650 °C-on szintetizált minták esetében a SEM felvételek alapján megállapítottam, hogy minden katalizátor aránynál szén nanocsövek alakultak ki a szubsztrát felületén, azonban egyik esetben sem jelent meg a CNT erdőkre jellemző struktúra. A 700 °C-os szintézis hőmérsékleten, hasonlóan a 650 °C-os szintézis hőmérsékleten előállított mintákhoz, a vas-kobalt 1:3, 2:3, 1:1, 3:2 és 1:3 katalizátor arányokkal szintetizált minták esetében a SEM felvételek alapján rendezetlen szerkezetű szén nanocsöveket kialakulását figyeltem meg, azonban ezek mellett már jelentős mennyiségű amorf szén lerakódása is megfigyelhető volt az AZO szubsztrát felületén. A tiszta vas katalizátorral elvégzett kísérlet során nem tapasztaltam semmilyen szén lerakódást a szubsztrát felületén, ezért nem vizsgáltam pásztázó elektronmikroszkóppal.

Az eredmények alapján feltételezhető, hogy az AZO szubsztrát felületi tulajdonságai miatt a dip coating módszerrel kialakított katalizátor réteg nem egyenletesen tapadt meg a szubsztrát felületén, amelynek következtében a keletkező szén nanocsövek nem tudtak rendeződni a CNT erdőkre jellemző struktúrába.

A következő sorozatban vizsgáltam a hordozóréteg CNT erdők szintézisére gyakorolt hatását. A katalizátor réteg kialakítása előtt $0,11 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú alumínium(III)-nitrát nonahidrát prekursor oldatból dip coating módszerrel bevonatot alakítottam ki az AZO szubsztrát felületén, amit hőkezelés útján stabilizáltam. A hordozóréteg kialakításának részleteit a 4.3.2. *alfejezetben* részletesen bemutattam. Az

alumínium-oxid hordozóréteg jelenlétében, három különböző szintézis hőmérsékleten és a 7 különböző összetételű katalizátor aránnyal megismételtem az előző kísérleti sorozatot. Az így előállított mintákat megvizsgáltam pásztázó elektronmikroszkóppal, a SEM felvételek a 12. ábrán tekinthetők meg.

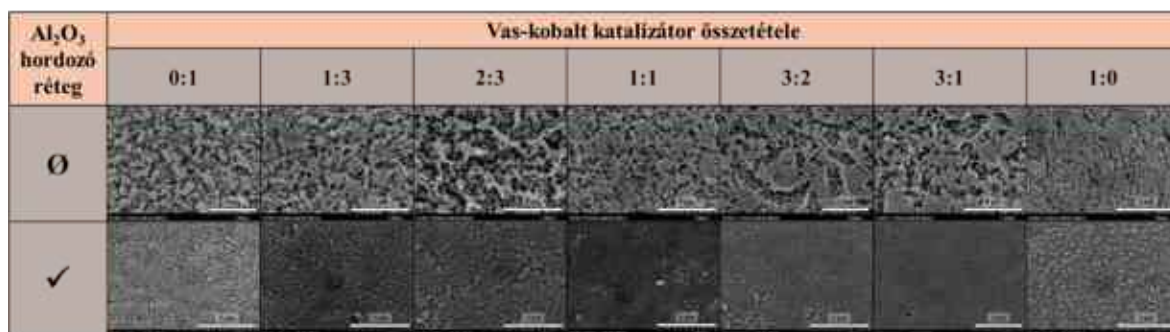
Fe:Co arány	Szintézis hőmérséklet			Al ₂ O ₃ réteg
	600 °C	650 °C	700 °C	
1:3				✓
2:3				✓
1:1				✓
3:2				✓
3:1				✓
1:0				✓

12. ábra: AZO szubsztráton előállított minták SEM felvételei különböző Fe:Co összetételű katalizátor arány alkalmazásával, három különböző szintézis hőmérsékleten, Al₂O₃ hordozóréteg jelenlétében

Hasonlóképpen az előző kísérleti sorozathoz a tiszta kobalt katalizátor esetében nem tapasztaltam szénlerakódást a szubsztrát felületén, ezért ezeket a mintákat nem vizsgáltam tovább, azonban a 12. ábrán bemutatott SEM felvételeken alapján az alumínium-oxid hordozóréteg jelenlétében szintetizált minták esetében jelentős változás volt megfigyelhető a korábbi sorozathoz képest. A 600 °C-on szintetizált minták esetében továbbra sem volt megfigyelhető a CNT erdőkre jellemző struktúra, azonban jelentős mennyiségben megnőtt a szén nanocsövek mennyisége a szubsztrát felületén. A 650 °C-on szintetizált mintasorozat esetében a tiszta vas katalizátor kivételével minden katalizátor aránynál sikerült függőlegesen rendezett szén nanocsöveket előállítani az AZO szubsztrát felületén. A 700 °C-os szintézis hőmérsékleten szintén megjelent a CNT erdőkre jellemző szerkezet a vas-kobalt 1:3, 2:3, 1:1, 3:2 és 1:3 katalizátor összetétellel szintetizált minták esetében, a tiszta vas katalizátorral szintetizált minta esetében nem tapasztaltam szén lerakódást a szubsztrát felületén, ezért nem került bemutatásra. A bemutatott SEM felvételek alapján megfigyeltem, hogy a keletkező szén nanocsövek strukturáltsága leromlott a 650 °C-on előállított mintákhoz képest, különösen a vas-kobalt 1:1 és 3:2 összetétel esetében. Ezen észrevételből az is feltételezhető, hogy a magasabb szintézis hőmérsékleten a szénforrás bomlása és diffúziója a katalizátor szemcsék kevésbé kontrollált módon megy végbe, amelynek következtében megnő a valószínűsége annak, hogy leromoljon a szén nanocsövek minősége, valamint vastagabb átmérőjű szénszálak és amorf szén is megjelenjen a szubsztrát felületén.

A két mintasorozatot követően vakszintézist végeztem a hét különböző vas-kobalt összetételű katalizátor réteggel bevont AZO szubsztráton hordozóréteg nélkül, illetve alumínium-oxid hordozóréteg jelenlétében egyaránt a 600 °C, 650 °C és 700 °C-os szintézis hőmérsékleten. A 4.4 alfejezetben már említésre került, hogy a vakszintézis során nincs szénforrás és vízgőz a CCVD rendszerben, vagyis csak a hidrogén és nitrogén gázok áramolnak keresztül a kvarcreaktoron a szintézis hőmérsékletén és a CCVD szintézis redukciós szakaszáig, vagyis az első 5 perc elteltéig tart a reakció. Ezzel a módszerrel több információt kaphatunk a szubsztrát felületén átalakult katalizátor rétegről. A leírtak alapján elvégzett kísérletek során 48 mintát készítettem, amelyek mindegyikét megvizsgáltam pásztázó elektronmikroszkóppal. Ezen mérések során nem tapasztaltam jelentős különbséget a felületi katalizátor réteg megjelenésében, illetve a szemcsék méreteloszlásában a szintézis hőmérséklet, és a katalizátor összetétel függvényében, ezért az eredményeket reprezentatív jelleggel a 650 °C-os szintézis hőmérsékleten előállított vakmintákon mutatom be a

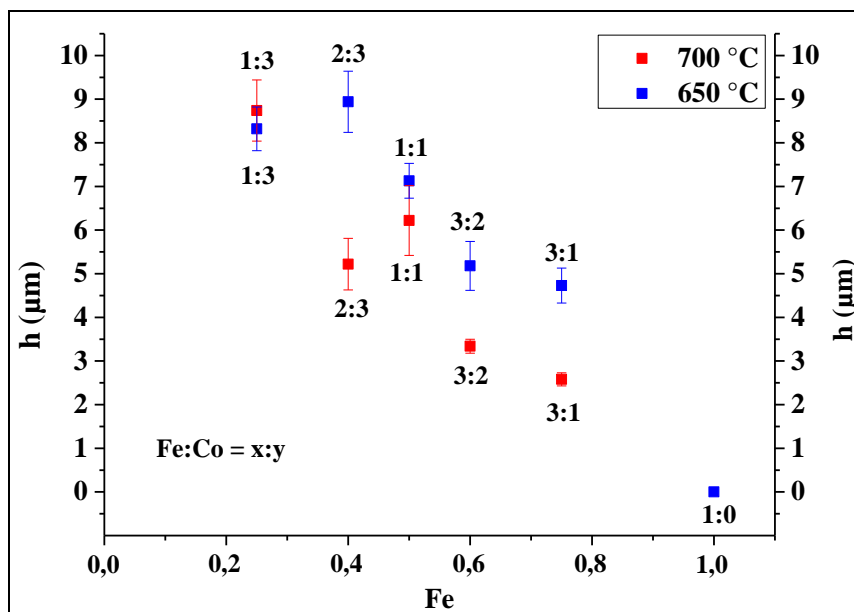
hordozóréteg nélkül, illetve hordozóréteg jelenlétében szintetizált minták SEM felvételeit (13. ábra).



13. ábra: AZO szubsztráton dip coating módszerrel kialakított katalizátor rétegek SEM felvételei Al₂O₃ hordozóréteg nélkül és Al₂O₃ hordozóréteg jelenlétében a vakszintézis (650 °C) után

A vakszintézis során készült minták SEM felvételein (13. ábra) szembevető volt a különbség a hordozóréteg nélkül, illetve a hordozóréteg jelenlétében szintetizált minták között. A SEM felvételek alapján azt tapasztaltam, hogy a hordozóréteg nélkül kialakított katalizátor réteg a CCVD szintézis redukciós szakaszában a hidrogén gáz hatására vas-kobalt rétegből katalizátor szigetek és nagyobb összenövéses, aggregátumok alakultak ki az AZO felületén. A nagyobb méretű katalizátor aggregátumok ugyan lehetővé tették a szénszálak mellett a nagyobb átmérőjű szén nanocsövek kialakulását, azonban a szemcsék közötti nagy távolság miatt a CNT-k függőleges irányú rendeződése már nem valósulhatott meg. Ezzel szemben az Al₂O₃ hordozórétegen kialakított katalizátor réteg a redukciós fázisban egymástól elszeparálható, kis méretű katalizátor szemcsékké alakult át a szubsztrát felületén. A katalizátor részecskék közötti távolság kedvező volt, így a szén nanocsövek között ki tudott alakulni egy gyenge kölcsönhatás és a rendszerben kialakuló felhajtóerőnek köszönhetően az egymás mellett növekvő szén nanocsövek egymást húzva elkezdtek függőleges irányban rendeződni.

A 650 °C és 700 °C-on Al₂O₃ hordozóréteg jelenlétében szintetizált mintákról készült SEM felvételek alapján (13. ábra) meghatároztam a CNT-erdők magasságát, amelyeket a 14. ábrán került bemutatásra a különböző vas-kobalt katalizátor összetétel függvényében.

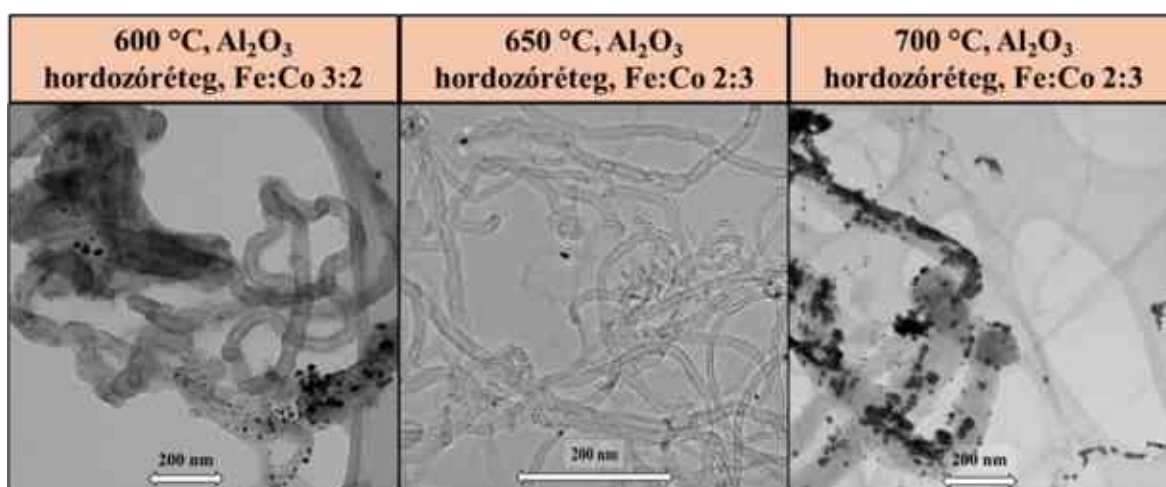


14. ábra: AZO szubsztráton, Al_2O_3 hordozóréteg jelenlétében 650 °C és 700 °C-on szintetizált függőlegesen rendezett szén nanocsövek SEM felvételei alapján megállapított CNT magasságok ábrázolása a különböző katalizátor összetétel függvényében

A SEM felvételekből meghatározott CNT magasságok esetében megállapítottam, hogy az alacsonyabb, 650 °C-os szintézis hőmérsékleten előállított minták magassága nagyobb volt, mint a 700 °C-on előállított minták magassága. A 650 °C-on tiszta vas katalizátor jelenlétében szintetizált minta esetében a SEM felvétel alapján kezdetleges függőleges irányú rendeződést figyeltem meg a szén nanocsövek esetében, azonban a meghatározott magasság értéke nem volt minden kétséget kizáróan értelmezhető, ezért a 14. ábrán 0 μm értékkel került feltüntetésre. A bemutatott eredmények alapján megállapítottam, hogy mindkét szintézis hőmérsékleten a katalizátor összetétel változtatásával változott a CNT erdők magassága. A 650 °C-on szintetizált minták közül a vas-kobalt 2:3 arányú összetétel mellett keletkeztek a legmagasabb CNT erdők, amelyeknek a SEM felvétel alapján meghatározott magassága $8,94 \pm 0,7 \mu\text{m}$, míg a legalacsonyabb CNT erdők, amennyiben eltekintünk a tiszta vas katalizátor, a vas-kobalt 3:1 aránynál keletkeztek, amelyek magassága $4,73 \pm 0,4 \mu\text{m}$ volt. A 700 °C-on szintetizált mintasorozat esetében a vas-kobalt 1:3 katalizátor aránnyal keletkeztek a legmagasabb CNT erdők, amelynek értéke $8,74 \pm 0,7 \mu\text{m}$, míg a legalacsonyabb CNT erdők ebben az esetben is a vas-kobalt 3:1 aránynál keletkeztek, amelyek értéke $2,58 \pm 0,2 \mu\text{m}$ volt. Ezen eredmények alapján megállapítottam, hogy a vas növekvő mennyiségével egy csökkenő tendencia volt megfigyelhető a szén nanocsövek magasságában. Az Irodalmi áttekintés fejezetben már említésre került, hogy más kutatócsoportok nagy általánosságban a vas-kobalt 1:1 katalizátor arányt alkalmazzák [147] a rendszerükben, mert ez az összetétel eredményezte a

legkedvezőbb szerkezetű és tulajdonságú CNT erdőket. Ezzel szemben a rendszerünkben az AZO szubsztráton két különböző szintézis hőmérsékleten végrehajtott kísérletsorozatok esetében a vas-kobalt 1:1 arányú katalizátorral szintetizált CNT-k magassága alacsonyabb volt és kevésbé rendezett struktúrát eredményezett.

A három különböző hőmérsékleten, alumínium-oxid hordozóréteg jelenlétében elvégzett kísérleti sorozatokból a SEM felvételek alapján több mintát megvizsgáltunk transzmissziós elektronmikroszkóppal is, hogy további információt kapjunk az előállított mintákról. A mérési eredmények alapján reprezentatív jelleggel mindhárom szintézis hőmérsékleten előállított mintasorozatból egy-egy mintáról készült TEM felvételeit mutatom be a 15. ábrán.



15. ábra: AZO szubsztráton Al₂O₃ hordozóréteg jelenlétében 600 °C, 650 °C és 700 °C-on, különböző katalizátor összetétel alkalmazásával szintetizált minták TEM felvételei

A TEM felvételek (15. ábra) alapján megállapítottam, hogy mindhárom szintézis hőmérsékleten keletkeztek szén nanocsövek, azonban több különbség is megfigyelhető volt. (A TEM felvételeken megfigyelhető, hogy a különböző morfológiák külső falán apró fekete szemcsék tapadtak meg, amely a minták pásztázó elektronmikroszkópos mérésre történő elkészítéséhez során alkalmazott vékony arany bevonatból származik. Az arany nanorészecskék beazonosítása elemanalízissel megtörtént). A 600 °C-on szintetizált minta esetében főleg szénszál volt megfigyelhető a TEM felvételeken. A nagy mennyiségű szénszál jelenléte a szubsztrát felületén hozzájárulhatott ahhoz, hogy a keletkező szén nanocsövek voltak képesek függőlegesen rendezett struktúrába rendeződni. A 650 °C-on szintetizált minta esetében a mérések során szén nanocsöveket figyeltem meg, amelyek átmérője 5-20 nm között változott. A nagyfelbontású felvételek alapján megállapítottam, hogy a CCVD szintézis során többfalú szén nanocsöveket sikerült előállítanom, amelyeknek a falszáma 7-10 között változott, a szén nanocsövek falai sok helyen egyenetlenek,

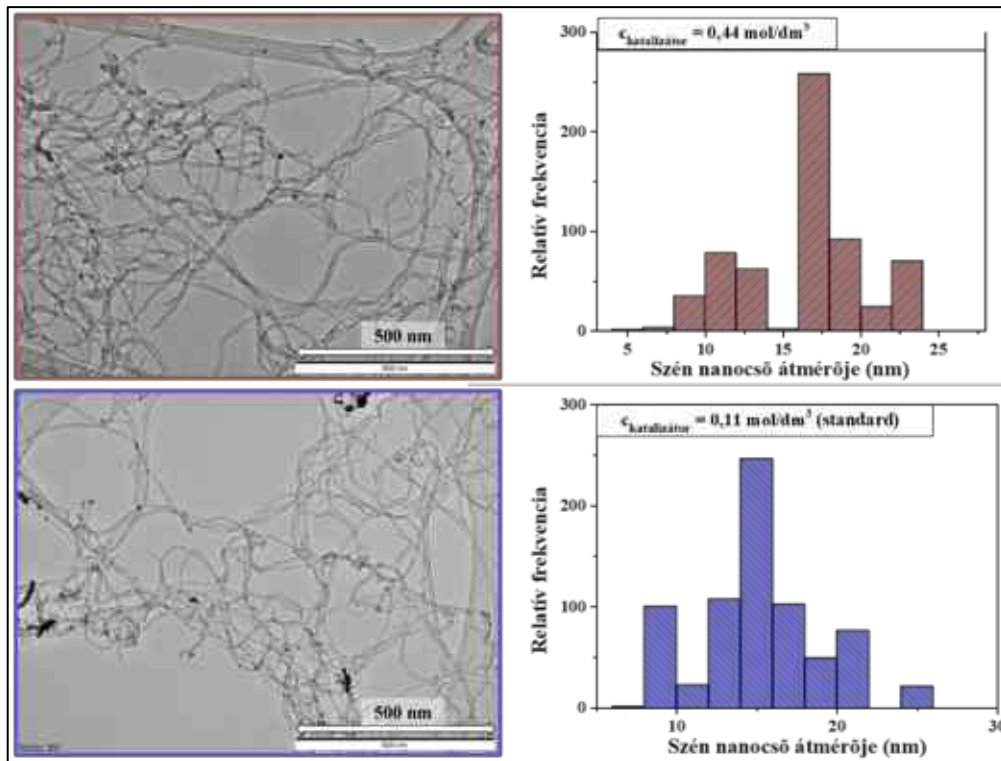
hibahelyek alakultak ki a szerkezetben, amelyből közvetetten lehet következtetni a szén nanocsövek grafitos tulajdonságára. A felvételeken több szén nanocső belsejében is katalizátor nanorészecskéket figyeltem meg, amelyekből bizonyítható, hogy a szén nanocsövek növekedése során a gyökérnövekedési mechanizmus mellett a csúcsnövekedési mechanizmus is megjelenik. A bemutatott eredmények alapján megállapítottam, hogy AZO szubsztráton megvalósítható a CNT erdők előállítására, a 650 °C-os szintézis hőmérséklet szintetizált CNT erdők rendezettebb szerkezettel rendelkeztek, valamint azt is megfigyeltem, hogy a katalizátor összetétele hatással van a kialakuló szén nanocsövek növekedésére, a legkiemelkedőbb mintát a vas-kobalt 2:3 arányú összetétel alkalmazásával sikerült előállítani. Az eredmények alapján az is megállapítható, hogy az alumínium-oxid hordozóréteg pozitív hatással van az AZO szubsztrát felületi tulajdonságaira. Feltételezhető, hogy megnő a felületi érdessége, amely hozzájárul a katalizátor szemcsék erősebb adhéziójához a felületen, befolyásolja katalizátor szemcsék méretét, illetve azok felületi és rétegek közötti diffúzióját, biztosítva ezáltal egyenletesebb katalizátor réteg kialakulását a szubsztrát felületén. Ezen észrevételek alapján az AZO szubsztráton folytatott további kísérleteket alumínium-oxid hordozóréteg jelenlétében, vas-kobalt 2:3 arányú katalizátor alkalmazásával és 650 °C-os szintézis hőmérséklettel folytattam.

A következő kísérleti sorozatban a dip coating módszerrel kialakított katalizátor réteghez alkalmazott prekursor oldat koncentrációjának CNT erdők szerkezetére gyakorolt hatását vizsgáltam. Az eddig bemutatott kísérleti eredmények esetében a vas-kobalt katalizátor prekursor oldatának koncentrációja $0,11 \text{ mol/dm}^3$, amely ebben a sorozatban a standard koncentráció volt és ettől hígabb, valamint töményebb oldatokat ($0,022 \text{ mol/dm}^3$, $0,044 \text{ mol/dm}^3$, $0,22 \text{ mol/dm}^3$, $0,44 \text{ mol/dm}^3$) alkalmaztam a katalizátor réteg kialakítására. A CCVD szintézissel előállított minták pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálata során készült felvételek alapján (16. ábra) információt szerettem volna kapni a CNT-k szerkezetéről és orientáltságáról.



16. ábra: AZO szubsztráton 650 °C-on, Al₂O₃ hordozóréteg jelenlétében, vas-kobalt 2:3 arányú, különböző koncentrációjú katalizátor oldat alkalmazásával szintetizált függőlegesen rendezett szén nanocsövek SEM felvételei

A SEM felvételeken (16. ábra) megfigyelhető, hogy a különböző koncentrációjú prekursor oldat jelentősen befolyásolta a keletkező CNT erdők szerkezetét. A leghígabb koncentráció esetében szén nanocsövek keletkeztek a CCVD szintézis során, azonban a CNT erdőkre jellemző struktúra, vagyis a függőleges irányú rendeződés épp csak megjelent. A 0,044 mol/dm³ koncentrációjú és az ettől töményebb oldatok esetében minden esetben megfigyelhető a CNT erdőkre jellemző struktúra, azonban a CNT-k magasságában és orientációjában jelentős eltéréseket figyeltem meg. A SEM felvételek alapján meghatározott CNT erdő magasságokban (ld. majd 39. ábra) egy kezdetleges tendencia jelent meg, a 0,022 mol/dm³ koncentráció esetében magasság értéket ugyan nem lehetett meghatározni, a 0,044 mol/dm³ koncentráció esetében alacsonyabb VACNT-k keletkeztek, mint a standard, 0,11 mol/dm³ koncentrációjú minta esetében, azonban a tendencia a 0,22 mol/dm³ koncentrációjú mintánál megtört, ismét alacsonyabb CNT erdők nőttek az AZO felületén, amelyek orientációja meglehetősen kaotikus volt, majd a legtöményebb koncentráció esetében már rendezettebb VACNT-k keletkeztek, amelyek magassága valamelyest magasabb volt, mint a standard koncentráció esetében. A standard és a 0,44 mol/dm³ koncentrációjú prekursor oldattal szintetizált mintákat transzmissziós elektronmikroszkóppal is megvizsgáltam, hogy további információt kapjak a CNT erdőkről (17. ábra).



17. ábra: AZO szubsztráton 650 °C-on, Al_2O_3 hordozóréteg jelenlétében, vas-kobalt 2:3 arányú, $0,11 \text{ mol/dm}^3$ és $0,44 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú katalizátorral szintetizált CNT erdők TEM felvételei és az abból számított szén nanocső átmérő értékekből készült hisztogramok

A szakirodalomban több cikkben is arról számoltak be, hogy a katalizátor koncentrációjának növekedésével arányosan nőtt a szén nanocsövek átmérője és sűrűsége a szubsztrát felületén, valamint kevesebb hibahely alakult ki a szén nanocsövek szerkezetében, amelyből arra következtettek, hogy javult a szén nanocsövek minősége, azonban fontos kiemelni, hogy ezeket a megfigyeléseket hordozóréteg nélküli szilícium szubsztráton egyféműs (Ni, Nb, Cu, Pt, Au és ferrocén) katalizátorok alkalmazásával szintetizált mintáknál tapasztalták [148–150]. A TEM felvételek analízise alkalmával megfigyeltem, hogy a töményebb koncentrációjú katalizátorral szintetizált CNT erdők falai egyenesebbek, mint a standard koncentráció esetében, vagyis feltételezhető, hogy kevesebb hibahely keletkezett a szén nanocsövek falában a CCVD szintézis során. Mindkét minta esetében a HRTEM felvételek alapján megállapítottam, hogy többfalú szén nanocsövek keletkeztek a szintézis során, a falak száma 7-10 között változott. A TEM felvételek alapján meghatároztam a szén nanocsövek külső átmérőjét is, a méretbeli különbséget és azok gyakoriságát hisztogramok segítségével ábrázoltam (17. ábra). A hisztogramok alapján megállapítottam, hogy a $0,44 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú prekursor oldat esetében a szén nanocsövek átmérője 16-18 nm között volt a legnagyobb előfordulásban, míg a standard koncentrációjú prekursor oldattal előállított szén nanocsövek esetében a 14-16 nm közötti

átmérő értékek voltak a leggyakoribbak. A bemutatott SEM és TEM felvételek alapján a szakirodalmi eredményekkel összehasonlítva nem tapasztaltam szignifikáns korrelációt a katalizátor oldat töménysége és a szén nanocsövek átmérőjének növekedése között, valamint a CNT erdők sűrűsége és orientáltsága az AZO felületén jobb volt a standard koncentráció esetében.

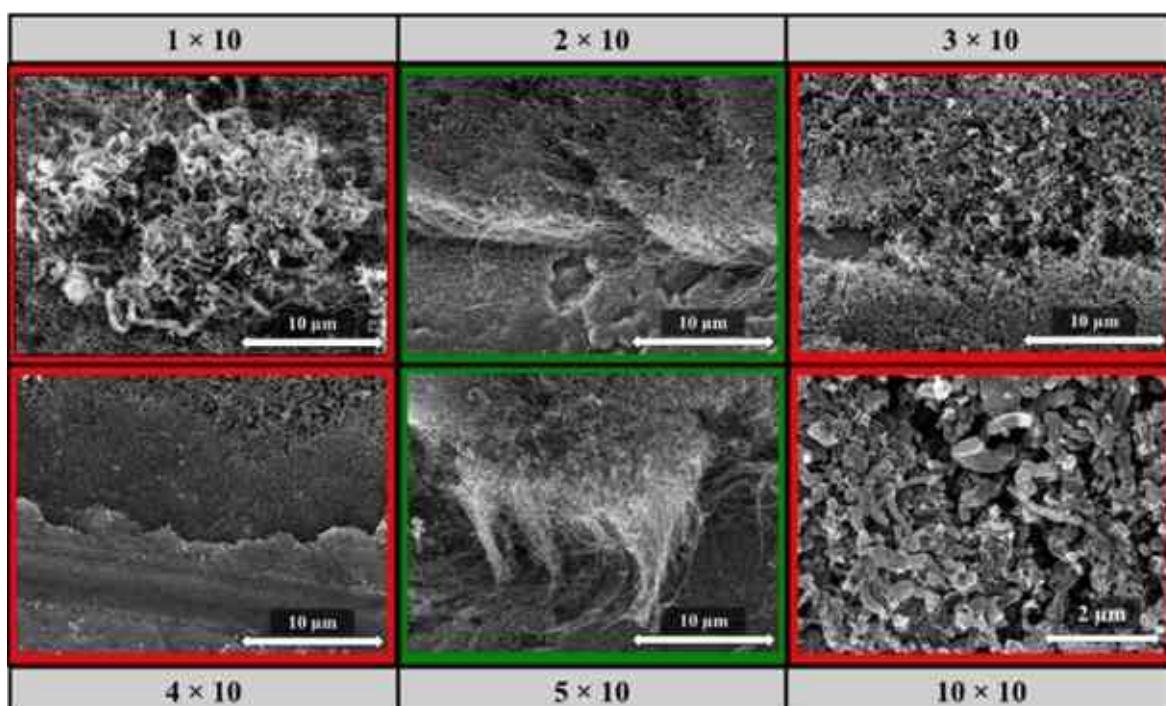
6.1.2. Manuális spray coating módszerrel kialakított katalizátor rétegen előállított függőlegesen rendezett szén nanocsövek

Az 5.1.1. alfejezetben AZO szubsztráton dip coating módszerrel kialakított hordozó- és katalizátor rétegen előállított minták eredményeit mutattam be, ahol a különböző szintézis hőmérséklet, vas-kobalt katalizátor összetétel és prekursor oldat koncentrációk CNT erdők szerkezetére gyakorolt hatását vizsgáltam. Ebben a fejezetben a titán szubsztráton, manuális spray coating módszerrel kialakított katalizátor rétegen elvégzett kísérleti munka eredményei kerülnek bemutatásra. A kísérletek alkalmával információt szerettem volna kapni arról, hogy az alkalmazott kétfémes katalizátor egymáshoz viszonyított aránya, a prekursor oldat frissessége és koncentrációja, a titán szubsztrát előzetes hőkezelése, a rétegépítés során alkalmazott ciklusszám és hőmérséklet hogyan befolyásolja a VACNT-k növekedését, morfológiáját és tulajdonságait. A széleskörben alkalmazott szilícium szubsztráttal szemben mind az AZO, mind a titán szubsztrát vezető szubsztrátok, ennek köszönhetően közvetlenül a felületükön növesztett CNT erdőkkel elektromosan vezető kapcsolat alakulhat ki, amely több felhasználási területen is előnyt jelent.

A szakirodalom alapján [109,124,151] a titán szubsztráton történő VACNT szintéziséhez szükséges katalizátor réteget PLD, dip coating és fizikai gőzfázisú leválasztásos (*Physical Vapor Deposition – PVD*) módszerekkel alakították ki. Ezen módszerek közül a PLD és PVD esetében kontrollált módon lehet kialakítani vékony rétegeket a nehezen nedvesíthető szubsztrátokon is, azonban ezek költséges, műszerigényes, összetett technikák, amelyek alkalmazása szakértelmet igényel és a léptéknövelés lehetősége korlátozott. Ezzel szemben a dip coating sokkal egyszerűbb, költséghatékonyabb eljárás, amelynél bizonyos mértékű léptéknövelés sem korlátozott és alkalmas vezető szubsztrátokon történő vékonyréteg kialakítására. A szakirodalomban nem találtam példát arra, hogy más kutatócsoport alkalmazta volna már a szintén rendkívül egyszerű és olcsó manuális spray coating technikát a CNT erdők szintéziséhez szükséges katalizátor réteg kialakítására, ezért a kutatómunkám során számos rétegépítési paraméter változtatásával

vizsgáltam a CCVD szintézissel előállított VACNT-k növekedésére és tulajdonságaira gyakorolt hatását. A manuális spray coating technikai megvalósítását részletesen bemutattam a 4.3.1. alfejezetben.

Elsőként a vas-kobalt katalizátor réteg kialakításához szükséges porlasztási ciklusszám CNT szerkezetére gyakorolt hatását vizsgáltam. A kísérletek során a standard $0,11 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú és vas-kobalt 2:3 arányú prekursor oldattal történt a vékonyrétegek kialakítása. A ciklusszámot 1 – 10 között változtattam, ahol egy cikluson belül 10 – 10 porlasztást hajtottam végre mindkét irányból. A CCVD szintézissel előállított mintákat pásztázó elektronmikroszkóppal vizsgáltam (18. ábra).

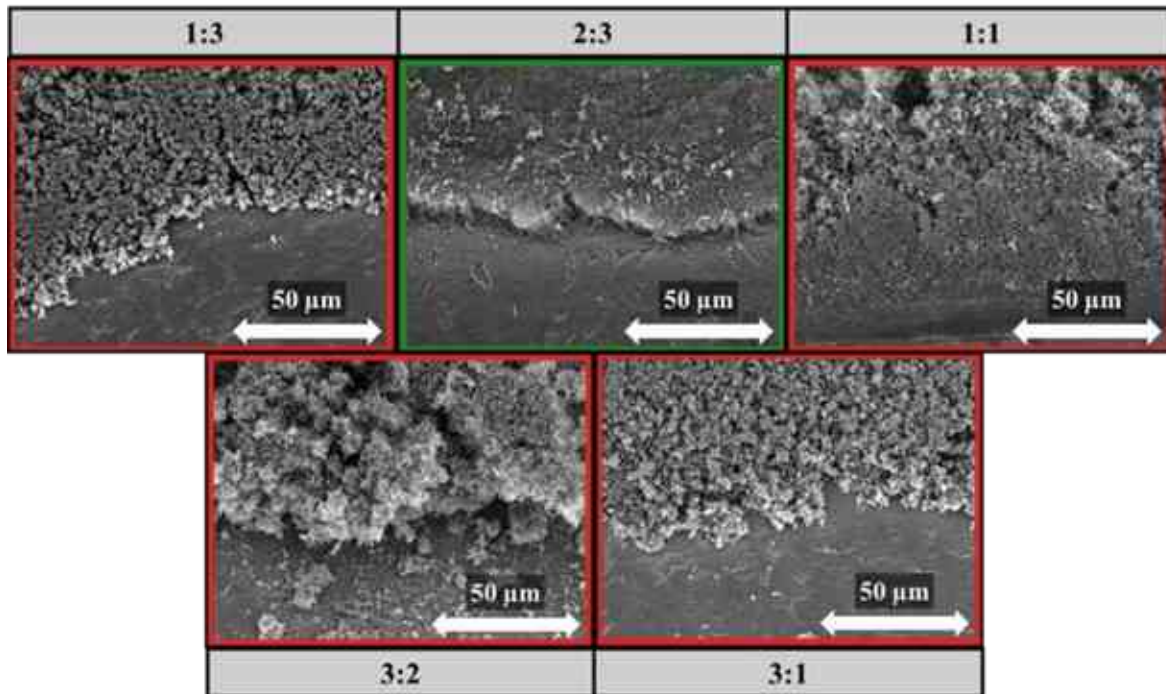


18. ábra: Titán szubsztráton különböző porlasztási ciklusszámmal kialakított katalizátor rétegen szintetizált minták SEM felvételei

A különböző porlasztási ciklussal kialakított katalizátor rétegen szintetizált minták SEM felvételei alapján (18. ábra) megállapítottam, hogy az alkalmazott ciklusszám nagy mértékben befolyásolja a CCVD szintézis eredményességét, ugyanis a 2×10 és az 5×10 porlasztási ciklusok kivételével a többi esetben nem alakult ki a CNT erdőkre jellemző struktúra a titán szubsztráton. Az eredmények alapján arra a következtetésre jutottam, hogy az 1×10 porlasztási ciklus alkalmazásával leválasztott réteg nem elegendő ahhoz, hogy egyenletes réteg alakuljon ki a szubsztrát felületén, míg 10×10 ciklus esetében feltételezhető, hogy túl vastag katalizátor réteg alakult ki a felületen, amely miatt a CCVD szintézis redukciós fázisában a különálló egyedi katalizátor szemcsék helyett nagyméretű aggregátumok alakultak ki, amely a CNT növekedése helyett a szénszálak kialakulásának

kedvezett a felületen. A 2×10 és az 5×10 ciklussal kialakított katalizátor rétegen növesztett CNT erdők magassága $8,1 \pm 0,9 \mu\text{m}$ és $12,2 \pm 0,7 \mu\text{m}$ volt. A két mintáról készült SEM felvételek tanulmányozása során megállapítottam, hogy az 5×10 porlasztási ciklussal kialakított rétegen szintetizált VACNT-k eloszlása és orientáltsága kedvezőbb, amely alapján arra következtettem, hogy egyenletesebb katalizátor réteg alakult ki a szubsztrát felületén. Az eredmények alapján a további kísérletekhez az 5×10 porlasztási ciklus alkalmaztam a katalizátor rétegek kialakítására.

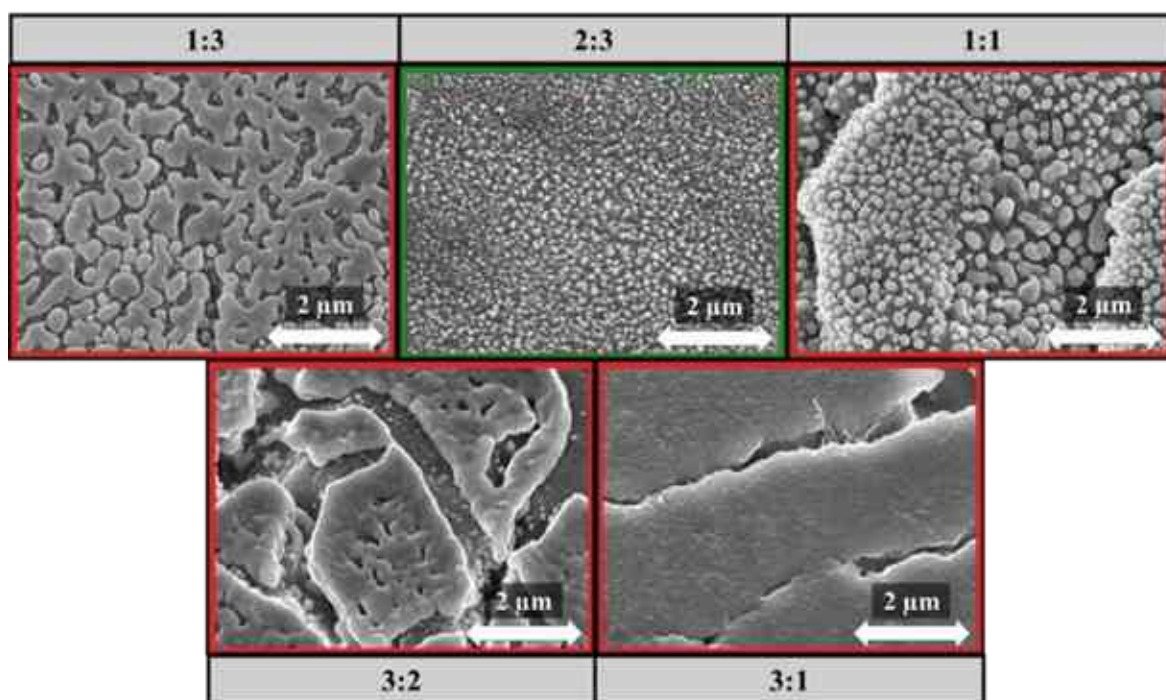
A következő kísérleti sorozatban a vas-kobalt kétfémes katalizátor összetételének CNT erdők szerkezetére gyakorolt hatását vizsgáltam. Az irodalmi adatok alapján leggyakrabban a vas-kobalt katalizátorok esetében az 1:1 arányt alkalmazzák [109,142,147]. Titán szubsztráton végzett korábbi kísérletek során [152], ahol a katalizátor réteg kialakítására PLD és dip coating módszereket alkalmaztak a legmagasabb és legjobb orientációjú CNT erdők a vas-kobalt 1:3 és 1:1 arányoknál érték el. Ennek következtében az elvégzett kísérleti sorozat alapján információt szerettem volna kapni arról, hogy a titán szubsztráton, manuális spray coatinggal kialakított különböző vas-kobalt összetételű katalizátor rétegen (0:1, 1:3, 2:3, 1:1, 3:2, 3:1 és 1:0) előállított CNT erdők szerkezetét hogyan befolyásolja. A CCVD szintézis során előállított mintákat pásztázó elektronmikroszkóppal vizsgáltam (19. ábra).



19. ábra: Titán szubsztráton különböző Fe:Co arányú katalizátor rétegre szintetizált minták SEM felvételei

A CCVD szintézis elvégzése során a tiszta vas, illetve tiszta kobalt katalizátor esetében nem tapasztaltam szénlerakódást a szubsztrát felületén, ezért ezeket a mintákat nem

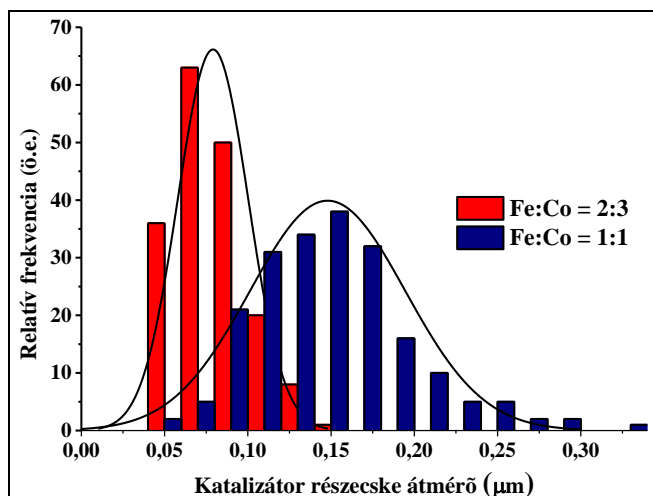
vizsgáltam tovább és a 19. ábrán sem kerültek bemutatásra. A SEM felvételek alapján megállapítottam, hogy a katalizátor összetétele jelentős mértékben befolyásolja a CCVD szintézis során előállított minták tulajdonságait. Az 19. ábrán bemutatott felvételeken egyedül a vas-kobalt 2:3 arányú katalizátor összetétel alkalmazásával alakult ki CNT erdő a titán szubsztrát felületén, a többi összetétel esetében nagy mennyiségű amorf szén lerakódás és szénszál volt megfigyelhető. Ezen eredmények is alátámasztják azt a feltételezést, hogy az alkalmazott szubsztrát, rétegépítési technika és a katalizátor összetétele jelentősen befolyásolja a VACNT-k szerkezetét. Annak érdekében, hogy jobban megértem a katalizátor összetétele és a CCVD szintézissel előállított minták közötti korrelációt a kísérleti munka folytatásaként elvégeztem a mintasorozat esetében a vakszintéziseket is, hogy információt kapjak a kialakított katalizátor rétegekről (20. ábra).



20. ábra: Titán szubsztráton manuális spray coatinggal kialakított különböző Fe:Co katalizátor arányú minták vakszintézisének SEM felvételei

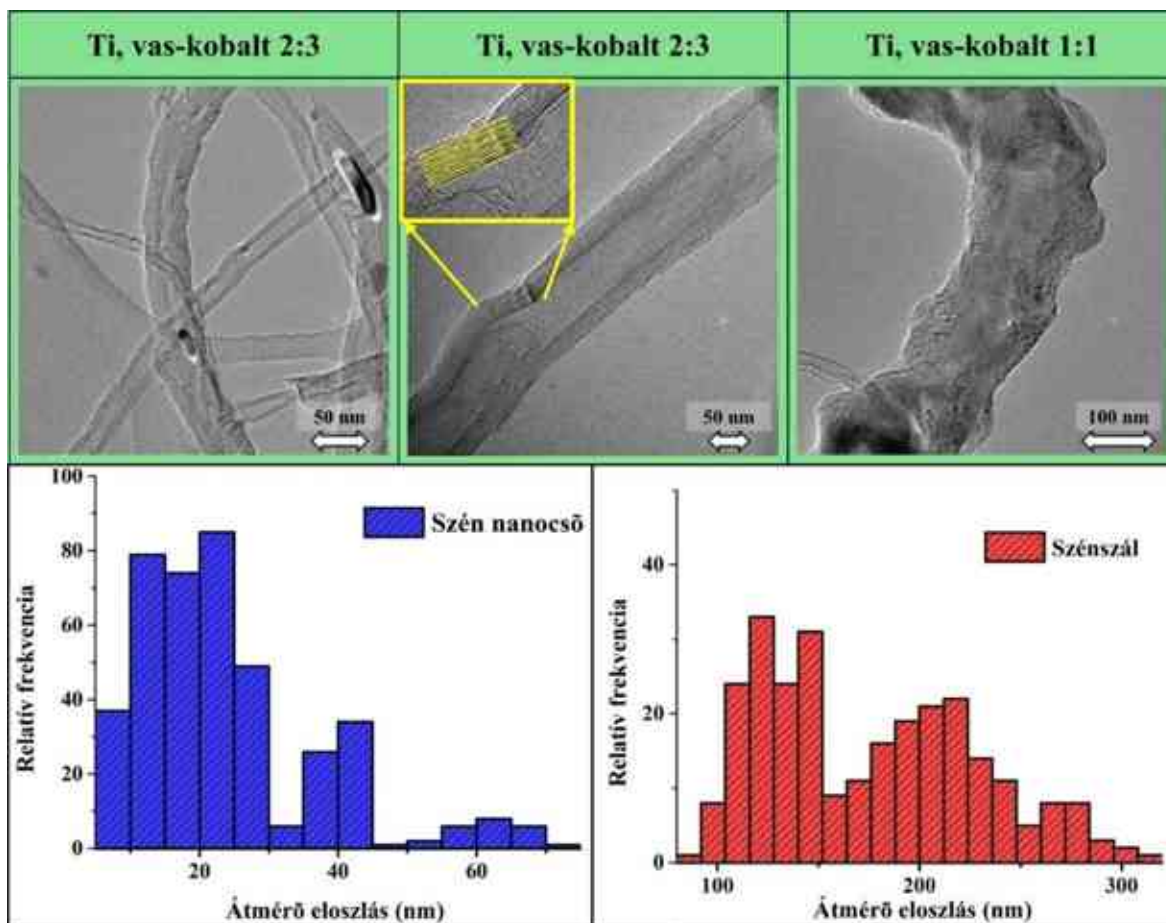
A manuális spray coatinggal kialakított különböző összetételű vas-kobalt katalizátor rétegeken elvégzett vakszintézisek eredményeiről a SEM felvételek (20. ábra) alapján megfigyeltem, hogy a vas-kobalt 2:3 és 1:1 arányú minták kivételével a szubsztrát felületén kialakított katalizátor réteg a CCVD szintézis redukciós szakaszában az egyedi katalizátor szemcsék helyett nagyméretű aggregátumokká alakultak át, a vas-kobalt 3:1 és 3:1 esetében már inkább katalizátor szigetek alakultak a titán felületén. A szubsztrát felületén a vas-kobalt 1:1 arányú minta esetében ugyan egyedi katalizátor szemcsék alakultak ki, azonban mégis szénszál és amorf szén lerakódás volt megfigyelhető a 19. ábrán. A vas-kobalt 2:3 és 1:1

arányú minták vakszintéziséről készült SEM felvételek elemzése során meghatároztam a katalizátor részecskék méretét (21. ábra).



21. ábra: Titán szubsztráton kialakított vas-kobalt 2:3 és 1:1 arányú katalizátor szemcsék átmérő értékeinek histogramja a vakszintézis SEM felvételeinek elemzése alapján

A vakszintézis SEM felvételei (20. ábra) és a bemutatott histogram alapján (21. ábra) is jelentős méretbeli különbség volt megfigyelhető a két katalizátor arány között. A vas-kobalt 2:3 arány esetében az egyedi katalizátor szemcsék átlagos átmérője $0,077 \pm 0,02 \mu\text{m}$, míg az 1:1 arány esetében $0,15 \pm 0,05 \mu\text{m}$, vagyis ezeknek a katalizátor szemcséknek az átmérője közel kétszer akkora volt. A megállapított szemcseátmérő értékek alapján már egyértelmű volt, hogy miért szén-szálak és nem szén nanocsövek keletkeztek a CCVD szintézis során. Annak érdekében, hogy igazoljam ezeket a feltételezéseket a két mintát megvizsgáltam transzmissziós elektronmikroszkóppal (22. ábra).

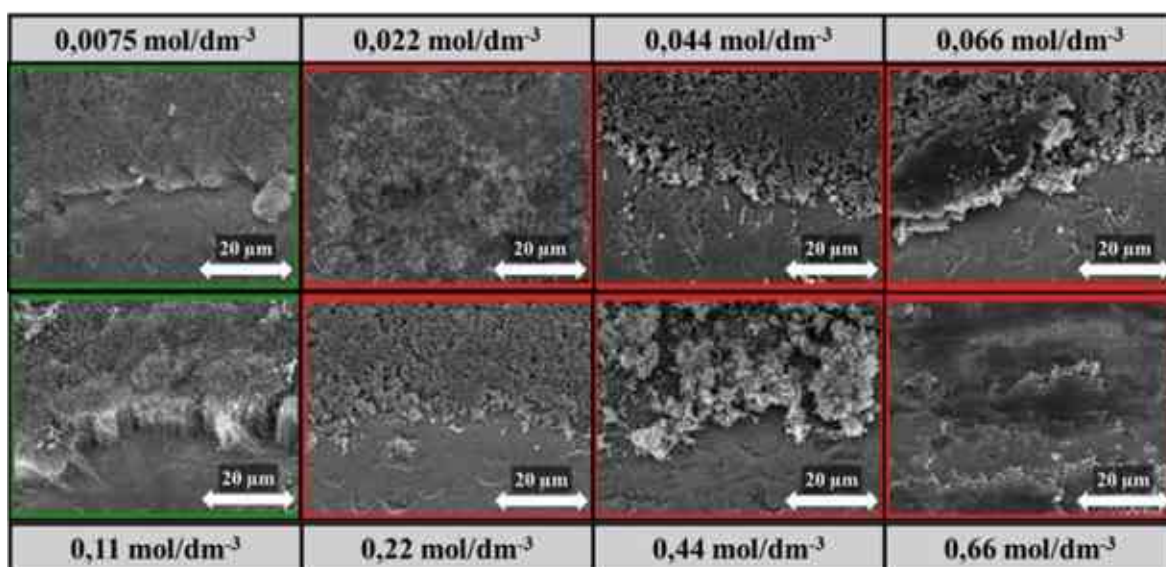


22. ábra: Titán szubsztráton manuális spray coating módszerrel kialakított Fe:Co = 2:3 és 1:1 arányú katalizátor rétegre szintetizált minták TEM felvételei, valamint a belőlük meghatározott átmérő eloszlás értékek hisztogramja

A TEM felvételek (22. ábra) alapján megállapítottam, hogy a vas-kobalt 2:3 arányú katalizátor alkalmazásával többfalú szén nanocsöveket sikerült előállítani a CCVD szintézis során. A HRTEM felvételeken megfigyeltem, hogy a szén nanocsövek falai helyenként egyenetlenek, vagyis a szintézis során kialakuló szerkezetében több hibahely is keletkezett, valamint a szén nanocsövekben katalizátor szemcséket is megfigyeltem, amely alapján a szén nanocsövek növekedése nem csak gyökér növekedési mechanizmussal valósult meg. Továbbá a vas-kobalt 1:1 arányú mintáról készített TEM felvétel is igazolta, azt az állítást, hogy az egyedi katalizátor szemcsék ellenére szénszál keletkezett a titán szubsztrát felületén a CCVD szintézis során. A TEM felvételek analízise alapján meghatározott átlagos csőátmérő a szén nanocsövekre nézve $23,8 \pm 13$ nm, míg a szénszálak átlagos átmérője $210,2 \pm 45$ nm volt. A bemutatott hisztogramok jól szemléltetik, hogy a CCVD szintézis során kialakuló szén morfológiák átmérője széles intervallumban változott, vagyis a kialakított katalizátor réteg redukciója során egyedi katalizátor szemcsék mellett nagyobb aggregátumok is kialakultak a szubsztrát felületén.

A 19-22. ábrákon bemutatott eredmények alapján megállapítottam, hogy a spray coating módszerrel kialakított katalizátor rétegen történő CNT erdő előállítására jelentős befolyásoló hatása van a katalizátor összetételének. Ezért a titán szubsztráton spray coating rétegépítési módszer alkalmazása során a további kísérleteket a vas-kobalt 2:3 aránnyal végeztem.

A következő kísérleti sorozatban a rétegépítéshez használt prekursor oldat koncentrációjának CNT erdők szerkezetére gyakorolt hatását vizsgáltam. A kísérlet során a standard $0,11 \text{ mol/dm}^3$ koncentráció mellett hígabb, illetve töményebb koncentrációjú ($0,0075 \text{ mol/dm}^3$, $0,022 \text{ mol/dm}^3$, $0,044 \text{ mol/dm}^3$, $0,066 \text{ mol/dm}^3$, $0,22 \text{ mol/dm}^3$, $0,44 \text{ mol/dm}^3$ és $0,66 \text{ mol/dm}^3$) prekursor oldatokból alakítottam ki a katalizátor réteget. Az előállított mintákat pásztázó elektronmikroszkópos méréssel jellemeztem (23. ábra).

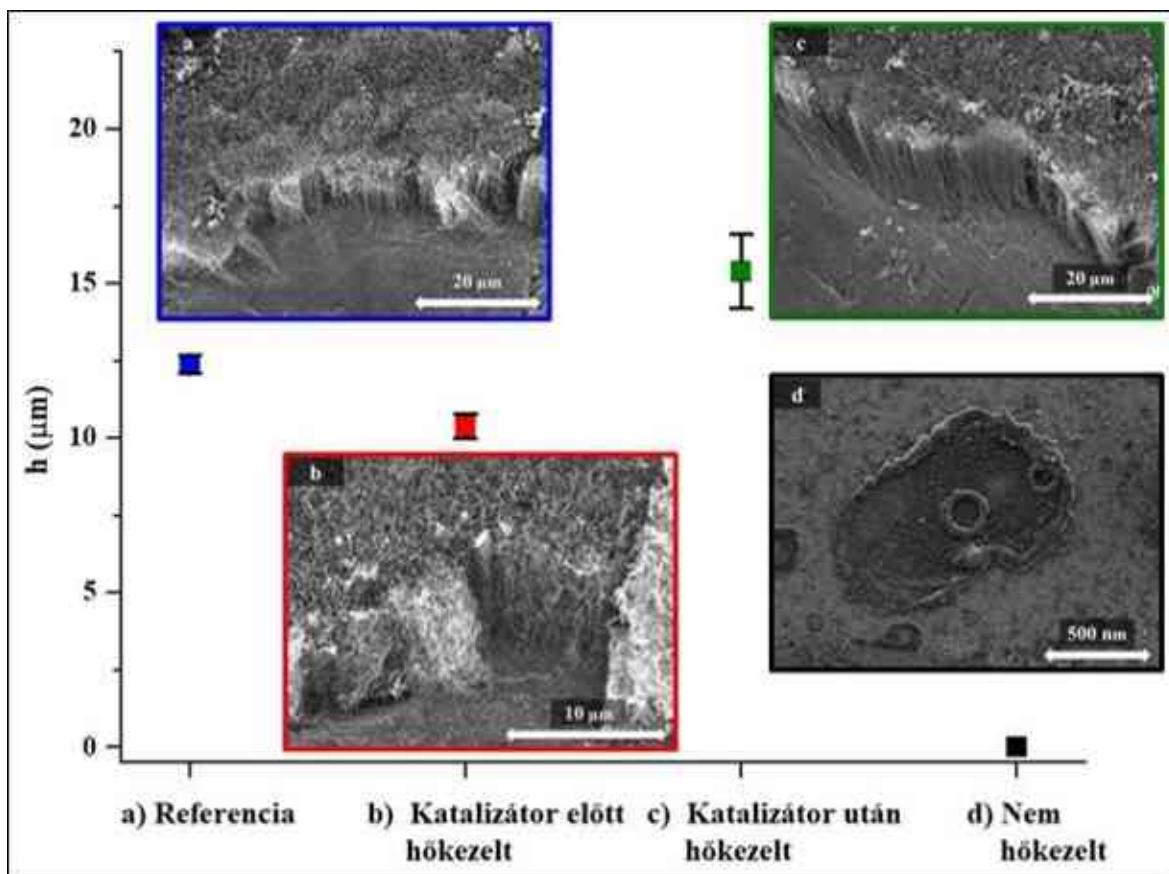


23. ábra: Titán szubsztráton előállított CNT erdők SEM felvételei különböző katalizátor oldat koncentrációk alkalmazásával

A mintasorozatról készült SEM felvételek alapján (23. ábra) megállapítottam, hogy a prekursor oldat koncentrációjának változtatásával csak $0,0075 \text{ mol/dm}^3$ és $0,11 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú katalizátorok esetében jelent meg a CNT erdőkre jellemző struktúra a titán szubsztrát felületén. A többi minta esetében rendezetlen szén nanocsövek, szénszálak és amorf szén lerakódás volt megfigyelhető. A standard koncentrációnál töményebb koncentrációk esetében pedig már csak vastag szénréteg rakódott le a szubsztrát felületén. A $0,11 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációnál töményebb katalizátor oldatok esetében feltételezhető, hogy a prekursor oldat megnövekedett viszkozitása miatt [153], ezért a manuális spray coating módszerrel nem lehetett egyenletes réteget kialakítani a felületen, aminek következtében a leválasztott katalizátor réteg a CCVD szintézis redukciós szakaszában nagyméretű

klaszterekké alakult át, amely a szénzál növekedésnek kedvezett. A leghígabb koncentrációval szintetizált minták esetében a SEM felvétel alapján meghatározott magassága $8,0 \pm 0,9 \mu\text{m}$ volt, míg a standard koncentrációval előállított CNT erdők magassága $14,0 \pm 0,4 \mu\text{m}$ volt. Az eredmények alapján megállapítottam, hogy a manuális spray coating módszerrel a standard koncentrációjú prekursor oldattal kialakított katalizátor rétegen előállított CNT erdők szerkezete és magassága is kiemelkedőbb volt, mint a $0,0075 \text{ mol/dm}^3$ koncentráció esetében.

A következő kísérletsorozatban a titán szubsztrát hőkezelésének a CNT erdők szerkezetére gyakorolt hatását vizsgáltam. A 2.5 és az 5.1.1. alfejezetekben már említésre került, hogy a CNT erdők szintézise során gyakran alkalmaznak valamilyen fém-oxid, általában Al_2O_3 réteget, mint hordozóréteg a szubsztrát és a katalizátor réteg között, amely jelentősen befolyásolja a VACNT-k szerkezetét. A titán szubsztrát felülete, mint sok egyéb fém esetében, a standard légköri körülmények között a felületi réteg oxidálódik. Ezt a felületi fém-oxid réteget nevezem natív oxid rétegnek a dolgozatban. A titán szubsztrát CNT erdők előállítása és felhasználása szempontjából nem csak azért kedvező, mert vezető szubsztrát, hanem mert a felületén levő vékony natív TiO_2 réteg átveheti a hordozóréteg szerepét és így kell még egyszer valamilyen rétegépítési eljárást alkalmazni az előkészületek során. Az elvégzett kísérletek során arról szerettem volna információt kapni, hogy a titán szubsztrát felületén kialakult natív oxid réteg betöltheti-e a hordozóréteg szerepét. A *Kísérleti leírás* részben már említésre került, hogy a titán szubsztráton végzett kísérletek során két lépésben alkalmaztam hőkezelést a katalizátor réteg kialakítása során, az így előkészített titán szubsztrát volt a referencia minta ebben a kísérleti sorozatban. A többi minta esetében a szubsztrátot egyszer hőkezelttem, az egyik esetben a katalizátor réteg kialakítása előtt, a másikat a katalizátor réteg kialakítása után és végül volt egy szubsztrát, amelynél egyáltalán nem alkalmaztam hőkezelést a rétegépítés során. A CCVD szintézis után az előállított mintákat elsőként pásztázó elektronmikroszkóppal vizsgáltam meg. (24. ábra)

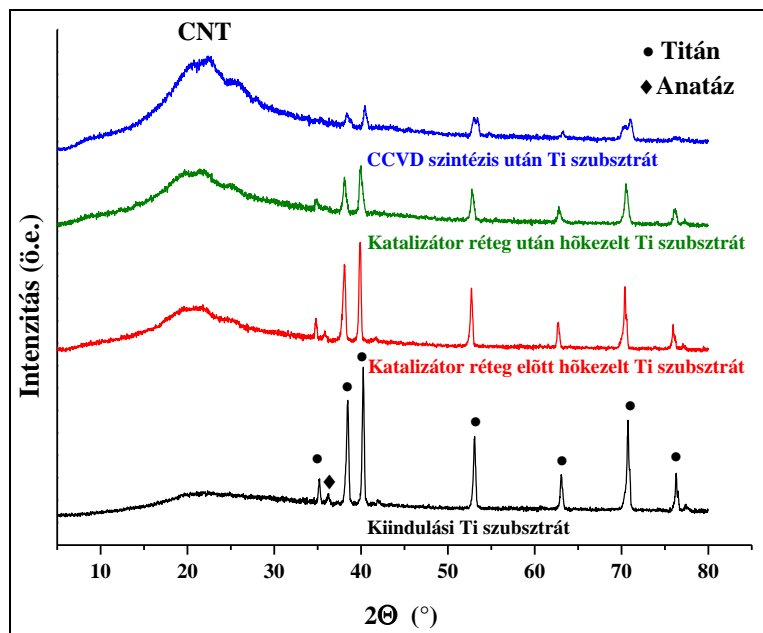


24. ábra: Különböző módon hőkezelt titán szubsztráton elvégzett CCVD szintézis SEM felvételei, és a függőlegesen rendezett szén nanocsövek magassága

A mintaelőkészítés során a titán szubsztráton alkalmazott különböző hőkezelés hatására a CCVD szintézissel előállított minták SEM felvételein (24. ábra) több különbséget is megfigyeltem. Elsőként megállapítottam, hogy abban az esetben, amikor a titán szubsztrátot hőkezelt legalább egy lépésben, a szintézis során megjelent a CNT erdőkre jellemző struktúra, míg a hőkezelés nélküli szubsztrát esetében szénszálak alakultak ki foltokban a felületen. A hőkezelt szubsztrátokon kialakuló CNT erdők magasságában és orientáltságában is volt eltérés az alkalmazott hőkezelés függvényében. A három minta közül a katalizátor réteg kialakítása előtt hőkezelt szubsztráton előállított szén nanocsövek magassága volt a legalacsonyabb $10,4 \pm 1,2 \mu\text{m}$ és a másik két mintával összehasonlítva ebben az esetben volt a legrosszabb a szén nanocsövek orientációja. A minták vizsgálata során azt is megállapítottam, hogy az egyszer hőkezelt, minta esetében katalizátor réteg kialakítása után, a CNT erdők nem egyenletesen alakultak ki a szubsztrát felületén, amelyből arra lehet következtetni, hogy a kezdeti hőkezelés elhagyásával nem egyenletesen tapadt meg a manuális spray coating módszerrel kialakított katalizátor réteg a felületen. Ennek ellenére a kialakuló CNT erdők magassága $15,39 \pm 1,2 \mu\text{m}$ volt, valamint szerkezetük is jobb volt, mint a rétegépítés előtt hőkezelt mintáé. A referencia minta magassága $12,4 \pm 0,3 \mu\text{m}$

volt, egy kicsivel alacsonyabb, mint a csak katalizátor réteg kialakítása után hőkezelt minta magassága, viszont a kétszeri hőkezelésnek köszönhetően a titán szubsztrát teljes felületén kialakult a CNT erdőkre jellemző struktúra. Ezek az eredmények alátámasztották, hogy a katalizátor réteg kialakítása előtti hőkezelést elhagyva is lehetséges megfelelő orientáltsággal rendelkező CNT erdőket szintetizálni a felületi natív oxid réteg miatt, viszont a katalizátor réteg kialakítása után alkalmazott hőkezelés jelentős szerepet játszik a CCVD szintézissel előállított minták minőségében. Megállapítottam, hogy a katalizátor réteg kialakítása után szükség a szubsztrát hőkezelésére, ugyanis a prekursor oldatból kialakított vas(III)- és Co(II)-nitrát réteg az egy órás hőkezelés során Fe(III)- és Co(II)-oxiddá alakul át, amely egy stabilabb réteget képez a szubsztrát felületén, biztosítva ezzel a jobb orientáltságú CNT erdők kialakulását.

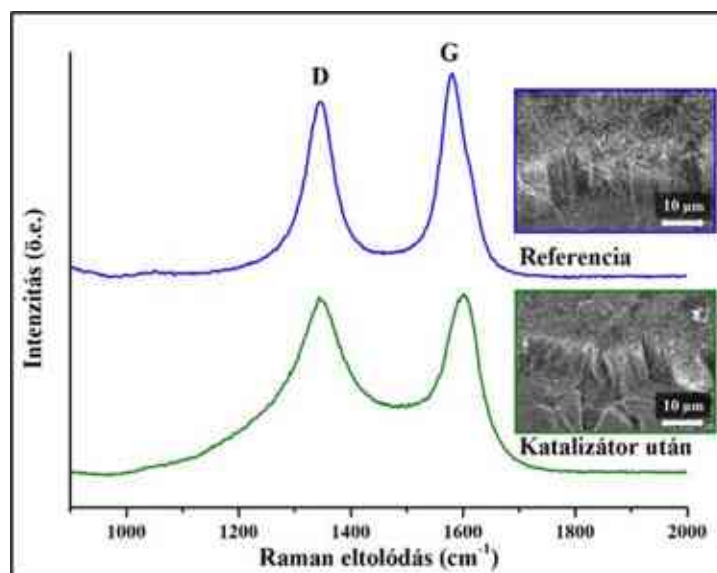
Az alkalmazott titán szubsztrátok több hőkezelési szakaszon is keresztülmentek, valamint a CCVD szintézis során alkalmazott magas hőmérséklet is hatással lehet a titán szubsztrát felületén levő natív oxid rétegre. Annak érdekében, hogy információt kapjak natív oxid rétegben lejátszódó változásokról, az ebben a kísérleti sorozatban bemutatott minták esetében minden egyes hőkezelés után megmértük a szubsztrátokat röntgendiffraktométerrel (25. ábra).



25. ábra: A titán szubsztrát XRD mérésekből származó diffraktogramjai az egyes hőkezelési szakaszok után

Az XRD mérések alapján (25. ábra) megállapítottam, hogy a fém titán reflexiói dominálnak, amelyek a diffraktogrammon a $2\theta = 35,2^\circ, 38,5^\circ, 40,2^\circ, 53,0^\circ, 63,0^\circ, 70,7^\circ$ és $76,2^\circ$ értékeknél jelentek meg. Emellett $2\theta = 36,3^\circ$ értéknél a titán-dioxidra jellemző reflexió is megjelenik, amely igazolja, hogy a titán szubsztrát felületén kialakult egy vékony titán-dioxid réteg, amely hőkezelés függvényében kezdetben anatáz majd a hőmérséklet emelkedésével átalakul rutillá. Azt is megállapítottam a diffraktogramok alapján, hogy az egyes hőkezelési lépések, valamint a CCVD szintézis után a titánra jellemző reflexiók intenzitása csökken, míg $2\theta = 26^\circ$ értéknél megjelenik a grafitra jellemző reflexió, vagyis CNT erdő megjelenése is igazolva lett az XRD mérések alapján.

A referencia mintát és a rétegépítés után hőkezelt mintát Raman spektroszkóppal is megvizsgáltuk (26. ábra), hogy információt kapjunk az előállított CNT erdők minőségéről, grafitos tulajdonságáról. A különböző széntartalmú morfológiák esetében a Raman spektrumon jellemzően három, jól elkülöníthető csúcs (D, G és G') jelenik meg, $\sim 1340\text{ cm}^{-1}$, $\sim 1580\text{ cm}^{-1}$ és $\sim 2700\text{ cm}^{-1}$ értékeknél. A kutatás szempontjából a D és G csúcsok intenzitásának arányával jellemezni lehet a CNT erdők szerkezetét és grafitos tulajdonságát. A grafitos (G) csúcs szerkezetéből és intenzitásából a szén nanocső falának szerkezetére és vezetési jellegére lehet következtetéseket levonni, míg a D („defects”) csúcs a szén nanocsövek szerkezeti hibáival van összefüggésben. A D csúcs intenzitásának a grafitos csúcs intenzitásához mért arányával lehet jellemezni a szén nanocső hibamentességének mértékét.

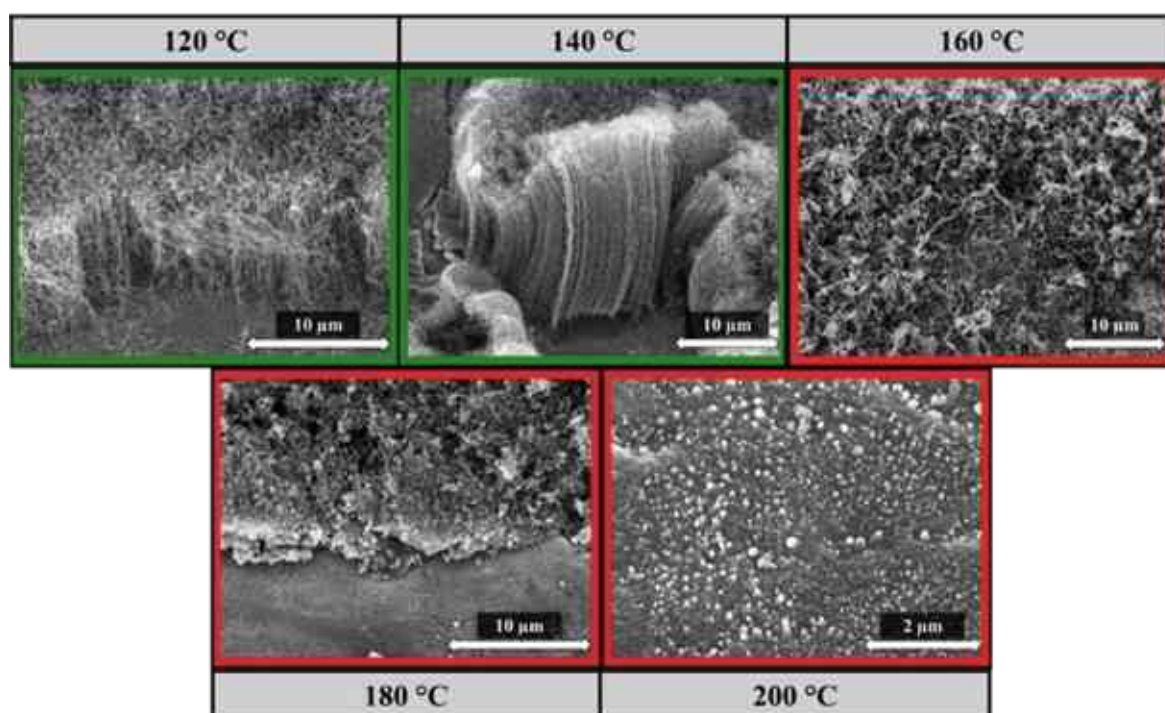


26. ábra: A titán szubsztráton manuális spray coating módszerrel kialakított katalizátor rétegen szintetizált referencia és a katalizátor réteg kialakítása után hőkezelt minták Raman spektruma

Mindkét minta esetében a Raman spektrum D és G csúcs intenzitásából meghatároztam I_D/I_G arányokat, a referencia minta esetében ez az érték 0,85, míg a rétegépítés után hőkezelt minta esetében ez az érték 1,13 volt. A szakirodalomban [154,155]

jó minőségű és jó grafitos tulajdonságú CNT erdőknek tekintik azokat a mintákat, amelyeknek a Raman spektrumából meghatározott I_D/I_G arányok értéke 1 alatt van. Ezen szemlélet alapján megállapítottam, hogy a referencia minta esetében a titán szubsztrát felületén jó minőségű, grafitos CNT erdőt sikerült előállítanom manuális spray coating módszerrel kialakított katalizátor rétegen.

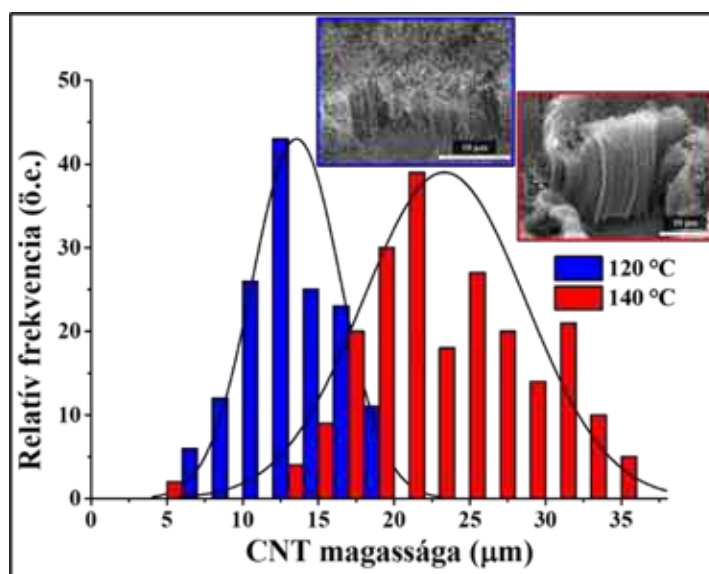
Az 5.1.2. alfejezetben az utolsó kísérleti sorozatban a manuális spray coating rétegépítés során alkalmazott hőmérsékletnek a katalizátor rétegekialakulására és ezáltal a CNT erdők szerkezetére gyakorolt hatását vizsgáltam. A rétegépítés során alkalmazott melegítés célja az volt, hogy meggyorsítsam az abszolút etanol párolgását a szubsztrát felületéről úgy, hogy továbbra is egyenletesen tapadjon meg a katalizátor réteg a felületen. Az alkalmazott hőmérsékletet 120 – 200 °C között változtattam (27. ábra).



27. ábra: Különböző hőmérsékleten kialakított katalizátor rétegre szintetizált minták SEM felvétele

A mintákról készült SEM felvételek (27. ábra) alapján megállapítottam, hogy 140 °C-ig a titán szubsztrát felületén megjelent a CNT erdőkre jellemző struktúra, majd 160 °C-on még szén nanocsövek keletkeztek a szintézis során, azonban ezek már nem rendeződtek függőleges irányba, 180 °C-on nagy mennyiségű amorf szén lerakódást figyeltem meg a felületen és a 200 °C-on épített katalizátor rétegen semmilyen értelmezhető leválás nem volt megfigyelhető. A kialakított katalizátor rétegeket megvizsgáltuk ellipszometriával annak érdekében, hogy információt kapjunk a rétegek vastagságáról. A mérések során a következő értékeket határoztuk meg: 120 °C-on 30 nm, 140 °C-on 50 nm, 160 °C-on 61 nm, 180 °C-on 65 nm és 200 °C-on 71 nm között változott a kialakított rétegek

vastagsága. A mérési eredmények alapján megállapítottam, hogy rétegépítés során a hőmérséklet emelkedésével a kialakítandó katalizátor réteg egyre egyenetlenebbül tapadt meg a szubsztrát felületén végül csak foltokban volt megfigyelhető a titán felületén, amelynek következtében a CCVD szintézis során először a szubsztrát teljes felületén CNT erdők nőttek, ezt követően a 140 °C-os hőmérséklet esetében még sok helyen jó minőségű CNT erdő alakult ki a felületen, azonban 160 °C-on és ennél magasabb hőmérsékleten kialakított katalizátor rétegen a keletkező szén nanocsövek nem tudtak rendeződni a függőleges struktúrába. A SEM felvételek (27. ábra) és az ellipszometriás mérések alapján arra következtetésre jutottam, hogy 140 °C fölötti rétegépítési hőmérsékleten az abszolút etanol párolgási sebessége feltehetően már annyira nagy, hogy egy része már azelőtt elpárolog, hogy elérné a szubsztrát felületét, amelynek következtében egyenetlen katalizátor réteg alakul ki és a CCVD szintézis redukciós szakaszában kialakuló egyedi katalizátor részecskék eloszlása a szubsztrát felületén nem homogén. Ezért CNT erdők szintézisére a manuális spray coating módszerrel történő katalizátor réteg kialakítása során alkalmazott magas hőmérséklet nem kedvező. A 120 és 140 °C-on kialakított katalizátor rétegen előállított CNT erdők magasság eloszlását összehasonlítottam (28. ábra)



28. ábra: 120 és 140 °C-on kialakított katalizátor rétegre szintetizált függőlegesen rendezett szén nanocsövek magasságának eloszlása

A SEM felvételek (28. ábra) alapján 120 °C-on kialakított katalizátor rétegen szintetizált minta átlagos magassága $9,6 \pm 1,4 \mu\text{m}$, a 140 °C-on kialakított katalizátor rétegen szintetizált CNT erdők átlagos magassága $26,6 \pm 1,6 \mu\text{m}$ volt. A nagy nagyítású SEM felvételeken megfigyeltem, hogy a 140 °C-on kialakított katalizátor rétegen szintetizált minta esetében a kialakult CNT erdőt felépítő szén nanocsövek egyenesebbek voltak és jobb az orientáltsággal rendelkeztek, viszont azt is fontos kiemelni, hogy ez az észrevétel nem igaz a szubsztrát teljes felületére.

6.2. A CCVD szintézis során alkalmazott paraméterek hatása a VACNT-k szerkezetére különböző szubsztrátokon

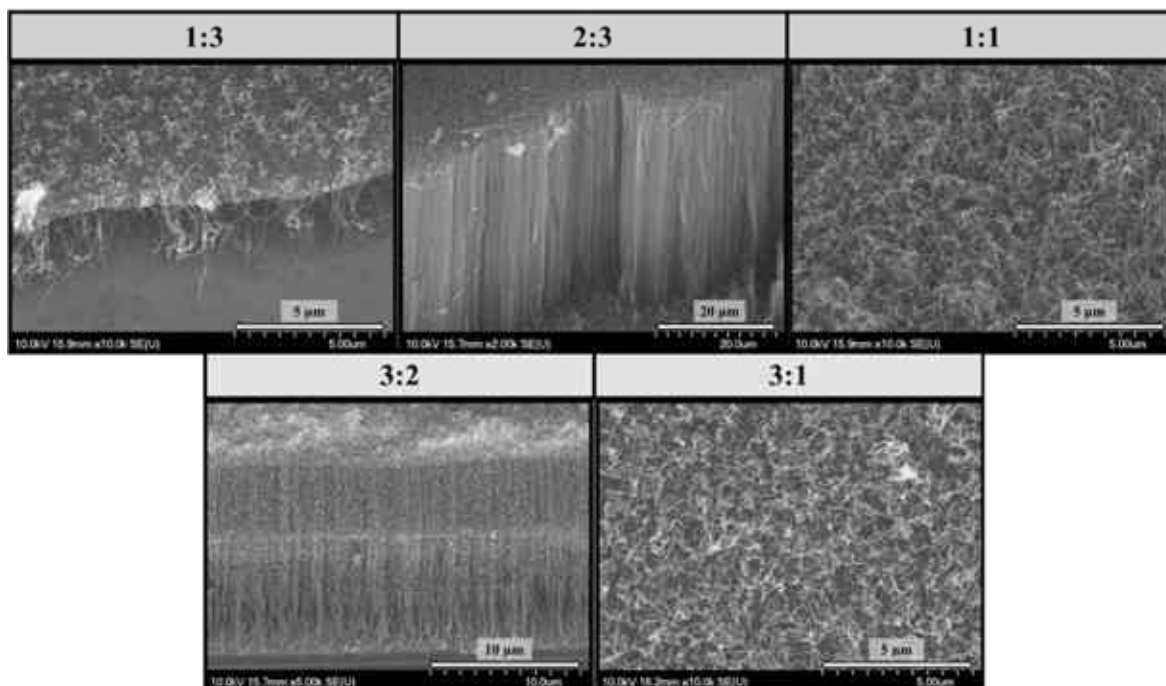
A VACNT-k szintézise során, ahogy az már korábban többször is említésre került a *2. és 5. fejezetekben*, számos paraméter előtérbe kerül mind a rétegépítés, mind pedig a szintézis során, amelyekkel lehetőségünk van befolyásolni a keletkező CNT-erdők szerkezetét. A rétegépítés, katalizátor összetétel és koncentráció VACNT-k szerkezetére gyakorolt hatását az *5.1. alfejezetben* részletesen bemutattam a titán és AZO szubsztrátokon elvégzett kísérletek alapján. Ebben a fejezetben a CCVD szintézis paramétereinek (vízgőz, hidrogén gáz, szintézis idő) szén nanocsövek növekedésére gyakorolt hatását kívánom bemutatni. A CCVD szintézisek során a megfelelő mennyiségű vízgőz kedvező hatással van CNT erdők szintézisére, a hidrogén gáznak szintén meghatározó szerepe van a szintézisek kezdeti szakaszában, míg a szintézis időtartama szoros kapcsolatban áll a szubsztrát felületén kialakuló katalizátor részecskékkel, de befolyásolhatják a CNT erdők növekedését. Amennyiben megismerjük ezeknek a paramétereknek az AZO, titán és szilícium szubsztrátokon előállított CNT erdőkre gyakorolt hatásának mértékét és esetlegesen a szükségszerűségét, ezen paraméterek csökkentésével lehetőség nyílna egy költséghatékonyabb CCVD szintézis technikát kialakítani.

A függőlegesen rendezett szén nanocsövek előállítása során mind a vízgőz, mind a hidrogén gáz fontos szerepet tölt be. A CCVD szintézis magas hőmérsékletén a hidrogén gáz redukálja a különböző rétegépítési módszerekkel kialakított kétfémes, vas -, kobalt – oxid réteget. A redukációs fázisban az egyenletes katalizátor rétegből egyedi vas-kobalt katalizátor nanorészecskék keletkeznek a szubsztrát felületén és ezek a szemcsék lesznek a VACNT-k növekedésének szempontjából az aktív centrumok. Az egyedi katalizátor szemcsék felületén adszorbeálódik a gáz halmazállapotú szénforrás, amelynek a C-H és C-C kötése felhasadnak a magas hőmérséklet és a katalizátor jelenlétének hatására, és az így felszabaduló szén beoldódik a katalizátorba. Ezt követően egy adott telítési állapotot elérve a szén kiválik a fém szemcse „hidegebb” hőmérsékletű felületén és önrendeződés révén kialakul az energetikailag stabilis, szén nanocső [156,157].

A vízgőz fontos komponense a VACNT-k CCVD szintézissel történő előállításának, amelyet elsőként Hata és munkatársai bizonyítottak a 2004-ben megjelent értekezésükben [33]. A kísérleteket szilícium szubsztráttal végezték el és a CCVD szintézis során ppm mennyiségű vízgőz alkalmazásával elsőként sikerült előállítaniuk mm magasságú VACNT-eket. Mivel a szakirodalomban kevés információt találtam a vízgőz szerepéről a titán

és AZO szubsztrátok esetében, ezért a kísérleti munkám ezen szubsztrátok esetében vizsgálni kívántam, hogy vízgőz jelenléte a szintézis hogyan befolyásolja a CNT erdők növekedését, illetve szerettem volna meghatározni azt az optimális vízgőz mennyiséget, amely még kedvező hatással van a CNT növekedésére, mivel a túl nagy mennyiségű vízgőz az oxidáló tulajdonsága révén elkezd bontani a szén nanocsöveket, ami magasságbeli és minőségi romlást eredményez. Az AZO és titán szubsztráton végzett kísérletek mellett szilícium szubsztráton is elvégeztem a mérést az eredmények összehasonlíthatósága céljából. Elsőként ezért a szilícium szubsztráton elvégzett kísérletek eredményeit ismertetem, amelyek esetében a vízgőz és hidrogén gáz CNT erdőkre gyakorolt hatását együtt fogom bemutatni.

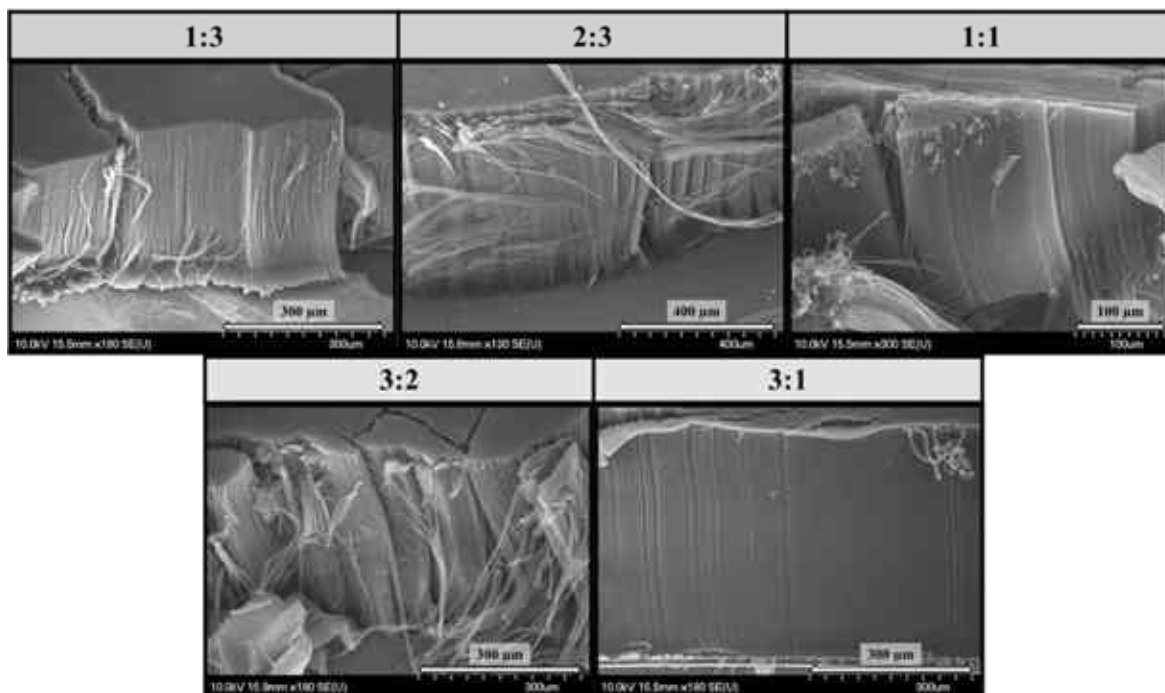
A szilícium szubsztráttal végzett első kísérleti sorozatban azt illusztrálom, hogy a hidrogén gáz CCVD rendszerből történő kizárásával hogyan változik a CNT erdők szerkezete, ha csak vízgőz, szénforrás és vízgőz van jelen (29. ábra). A korai CNT kutatások során [158], por katalizátor alkalmazása mellett azt tapasztalták, hogy a katalizátor hidrogénnel történő előzetes redukciója a CCVD-vel előállított CNT-k grafitos tulajdonságait szignifikánsan rontotta. Feltételezésük szerint a kiindulási fém-oxid katalizátorból a szénforrással történő reakciója során keletkező vegyes oxid-karbid fázis volt felelős a grafitos szelektivitásért. A különböző összetételű (1:3, 2:3, 1:1, 3:2 és 3:1) kétfémes katalizátor réteget, valamint a szubsztrát és a katalizátor réteg között Al_2O_3 hordozóréteget PLD technikával alakítottuk ki a szilícium szubsztrát felületén.



29. ábra: Alumínium-oxid hordozóréteggel bevont szilícium szubsztráton, különböző vas-kobalt katalizátor összetétellel, vízgőz jelenlétében, hidrogén gáz nélkül szintetizált minták SEM felvételei

Az első kísérleti sorozat mintáiról készült SEM felvételek alapján (29. ábra) megállapítottam, hogy a vas-kobalt 3:1 összetételű katalizátor esetében a szubsztrát felületén ugyan szén nanocsövek keletkeztek, de nem rendeződtek, míg a többi katalizátor arányánál megjelent a függőlegesen rendezett szén nanocsövekre jellemző struktúra. A vas-kobalt 3:1 arányú minta szintézisét megismételve sem tapasztaltam változást. Az öt különböző katalizátor arány közül a vas-kobalt 2:3 és 3:2 arányok bizonyultak a leginkább eredményesnek. Mivel a CCVD rendszerben nem volt hidrogén gáz, a szintézis kezdeti szakaszában a redukzív környezet hiányában a katalizátor réteg átalakulása és aktiválása elmaradt. Feltételezhető, hogy a szintézis során a rendszerben szimultán áramló vízgőz és etilén együttesen átvették a hidrogén gáz szerepét. Az etilén katalitikus bomlása során a kémiai kötések felhasadásával keletkező hidrogén gáz ugyan részt vehetett a redukciós környezet kialakításában és a vízgőz is aktiválta a katalizátor szemcséket. Feltételezhető, hogy a 25 perces szintézis nagy részében gátolt volt a szén nanocsövek növekedése, mert vízgőz és etilén bomlásából felszabaduló hidrogénnel történő redukciónak a megvalósulása időigényesebb, mintha a rendszerben már a kezdetektől jelen lett volna a hidrogén gáz. Az előállított CNT erdők magasságát meghatároztam a SEM felvételek alapján, azonban ezeket az értéket együtt kívánom bemutatni a másik két sorozat eredményeinek ismertetése után, mert így jobban szemléltethető (32. ábra) a hidrogén gáz és vízgőz hatása külön-külön és együttesen a CNT erdők magasságára és szerkezetére.

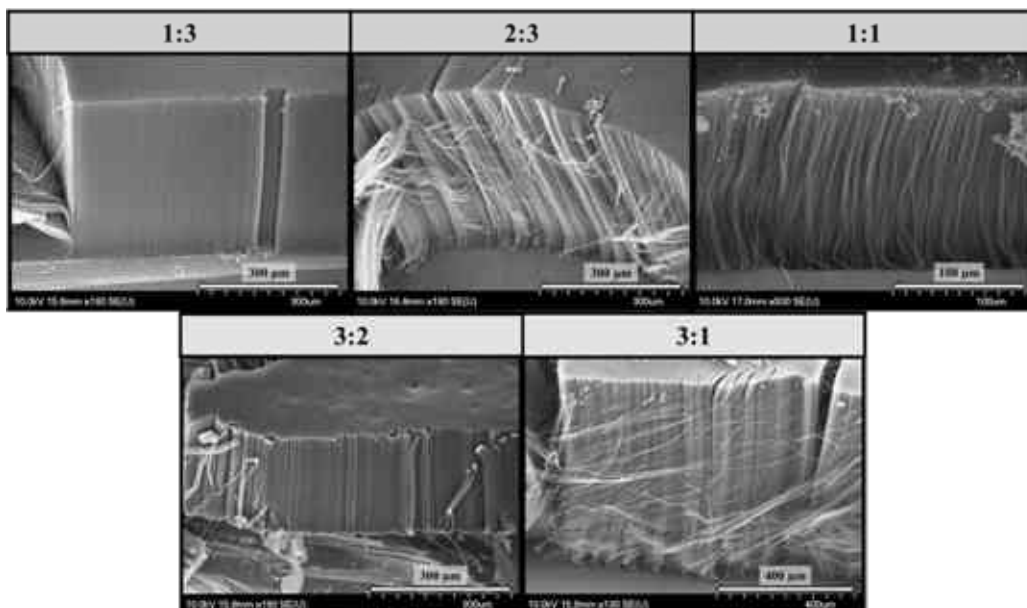
A szilícium szubsztráttal végzett második kísérleti sorozatban azt vizsgáltam, hogy a vízgőz CCVD rendszerből történő kizárásával hogyan változik a CNT erdők szerkezete, vagyis szintézisek során csak nitrogén gáz, etilén és hidrogén gáz volt jelen a rendszerben (30. ábra).



30. ábra: Alumínium-oxid hordozóréteggel bevont szilícium szubsztráton, különböző vas-kobalt katalizátor összetétellel, hidrogén gáz jelenlétében, vízgőz nélkül szintetizált minták SEM felvételei

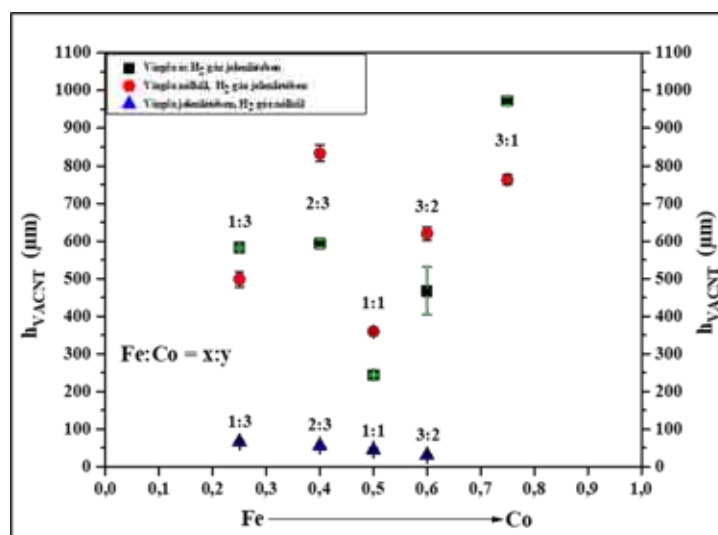
A szilícium szubsztráton végzett kísérletek második mintasorozatáról készült SEM felvételek (30. ábra) alapján megállapítottam, hogy minden katalizátor aránynál CNT erdők alakultak ki a szintézis során, amelyek egyenletes magassággal, sűrű eloszlással jellemezhetőek. A SEM felvételeken megfigyeltem, hogy a vízgőz jelenléte nélkül valamivel magasabb VACNT-k keletkeztek, mint a vízgőz és hidrogén gáz jelenlétében szintetizált minták esetében, ugyanis a rendszerben levő vízgőz az amorf szén mellett valamilyen mértékben a hibahelyek mentén a szén nanocsövek külső falait és végeit bontja, amely a CNT erdők magasságának csökkenését eredményezi, cserébe a szerkezetben kialakuló hibahelyek eliminálásával javul a CNT-k grafitos tulajdonsága. Ezen elmélet alapján a vízgőz nélkül előállított CNT erdők esetében a szén nanocsövek falai több hibahellyel rendelkeznek és megnő a lehetősége annak, hogy a szén nanocsövek környezetében nagyobb mennyiségben lesz jelen amorf szén. A sorozatban előállított minták SEM felvételekből meghatározott magasságát a másik két mintasorozattal együtt kerül bemutatásra (32. ábra).

Az előző két kísérleti sorozatban külön-külön vizsgáltam a hidrogén gáz és vízgőz szerepét a CCVD rendszerben, amelyek alapján megállapítottam, hogy a hidrogén gáz hiánya drasztikusan befolyásolta a szén nanocsövek növekedését és szerkezetét, míg a vízgőz rendszerből való kizárásával is sikerült magas és jól orientált CNT erdőt előállítanom. A harmadik kísérleti sorozatban tehát a hidrogén gáz és vízgőz CNT erdők szintézisére gyakorolt hatását együttesen vizsgáltam (31. ábra).



31. ábra: Alumínium-oxid hordozóréteggel bevont szilícium szubsztráton, különböző vas-kobalt katalizátor összetétellel, vízgőz és hidrogén gáz jelenlétében szintetizált minták SEM felvételei

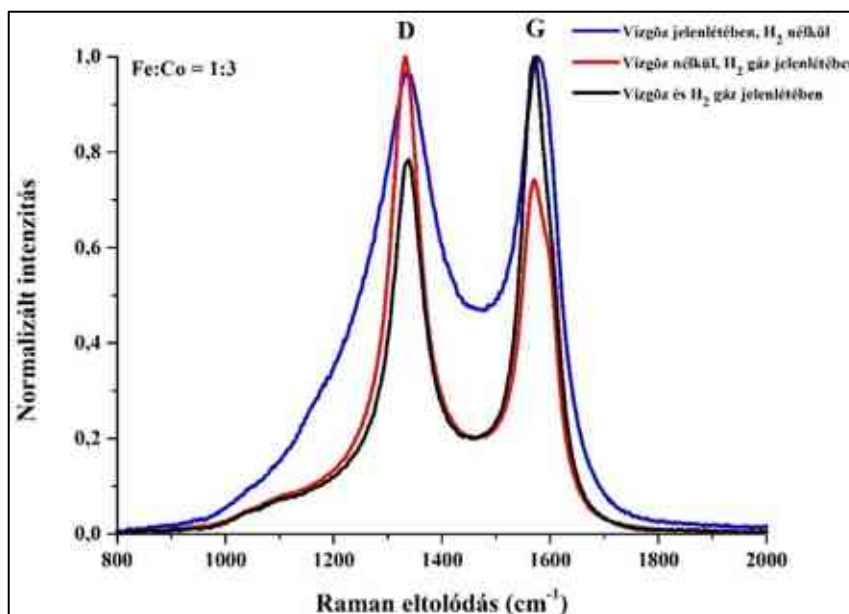
A harmadik kísérleti sorozat mintáiról készült SEM felvételeken alapján (31. ábra) szembevető volt a különbség a másik két sorozatban készült mintákhoz képest. A SEM felvételek alapján megállapítottam, hogy minden katalizátor összetételnél egyenletes eloszlású, jól strukturált, sűrű és magas CNT erdők keletkeztek a CCVD szintézis során, vagyis a hidrogén gáz és a vízgőz együttes alkalmazásával lehet igazán kiváló CNT erdőket előállítani szilícium szubsztráton. A SEM felvételek alapján (29-31. ábrák) meghatároztam a három mintasorozatban előállított CNT erdők magasságát, amelyek értékét együtt mutatok be (32. ábra).



32. ábra: Szilícium szubsztráton PLD módszerrel kialakított különböző összetételű katalizátor rétegen hidrogén gáz nélkül; vízgőz nélkül, valamint hidrogén gáz és vízgőz jelenlétében szintetizált CNT erdők SEM felvételei alapján meghatározott átlagos magasság értékek eloszlása

A három mintasorozatban előállított CNT erdők magasság értékeit összehasonlítva nem figyeltem meg egyértelmű tendenciát a katalizátor összetétele és CNT erdők magassága között. A 32. ábrán megfigyelhető a drasztikus magasságbeli különbség a hidrogén gáz nélkül szintetizált minták és a másik két kísérleti sorozatban előállított VACNT-k között.

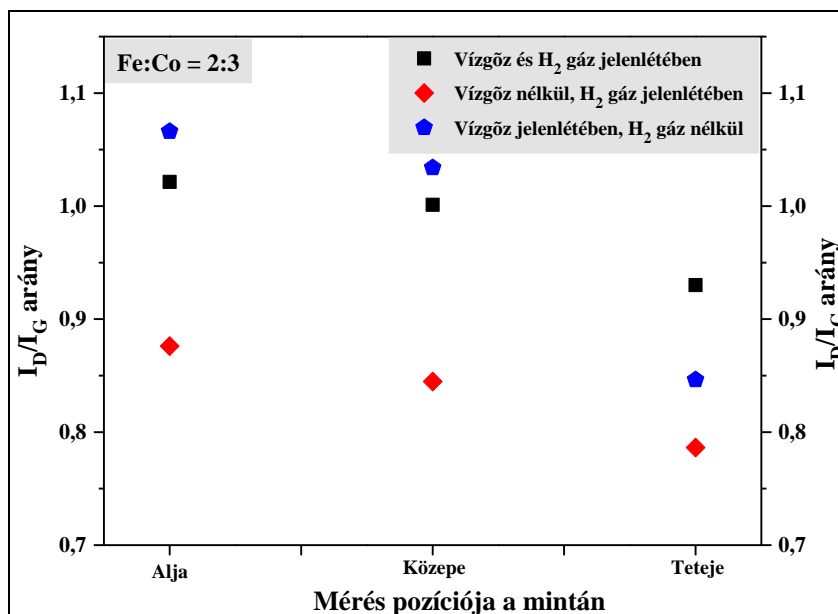
A szakirodalmi eredményekkel ellentétben [130,132,133] az elvégzett kísérletek során a vas-kobalt 1:1 arányú összetételnél tapasztaltam a legalacsonyabb CNT erdő struktúra megjelenését mindhárom mintasorozatnál: a hidrogén gáz nélkül szintetizált CNT magassága 36 μm , a vízgőz nélkül szintetizált minta magassága 360 μm , míg hidrogén gáz és vízgőz jelenlétében szintetizált CNT erdők magassága 240 μm volt. A szilícium szubsztrát alkalmazásával a bemutatott eredmények alapján az általam használt CCVD rendszerben a vas-kobalt 3:1 és 2:3 katalizátor arányoknál keletkeztek a legmagasabb CNT erdők, amelyek magassága meghaladta a 600 μm -t. Az eredmények alapján megállapítottam, hogy vízgőz nélkül is lehet magas CNT erdőt előállítani, viszont ugyanolyan reakció körülmények között hidrogén gáz nélkül drasztikusan csökken a szén nanocsövek átlagos magassága, amely bizonyíték arra, hogy a katalizátor réteg redukálása a szintézis kezdeti szakaszában esszenciális a CNT erdők előállítására nézve. A három kísérleti sorozatban előállított VACNT-eket megvizsgáltam Raman spektroszkóppal is, mert információt szerettem volna kapni a szén nanocsövek grafitos tulajdonságairól is. Szemléltetésképpen csak a vas-kobalt 1:3 arányú minták Raman spektrumai kerülnek bemutatásra (33. ábra). Az eredmények egyszerűbb összehasonlítása és értelmezése végett normalizált intenzitás értékek kerülnek bemutatásra.



33. ábra: A három mintasorozat vas-kobalt 1:3 katalizátor aránnyal szintetizált minták Raman spektrumai

A Raman spektrumok D és G csúcsainak alakja és intenzitása alapján (33. ábra) megfigyelhető a három kísérleti sorozat során vas-kobalt 1:3 arányú katalizátorral előállított minták közötti különbség. A meghatározott I_D/I_G intenzitás arány értékei alapján megállapítottam, hogy a vízgőz nélkül szintetizált minta rendelkezik a legtöbb szerkezeti hibahellyel ($I_D/I_G = 1,35$), tehát a kialakult magas CNT-k nem rendelkeztek kiemelkedő grafitos tulajdonsággal. A hidrogén gáz nélkül, vas-kobalt 1:3 arányú katalizátorral szintetizált minta esetében a 29. ábra SEM felvétele alapján a CNT-k nem rendelkeztek kiemelkedő struktúrával, azonban a Raman spektrum (33. ábra) alapján kevesebb szerkezeti hibahely alakult ki a szerkezetükben, amelynek következtében jobb grafitos tulajdonságokkal ($I_D/I_G = 0,97$) bírtak, mint a vízgőz nélküli minta esetében. A mérések alapján a referencia mintasorozatban keletkeztek a legjobb szerkezetű CNT erdők, amelyek kiváló grafitos tulajdonsággal ($I_D/I_G = 0,79$) rendelkeztek.

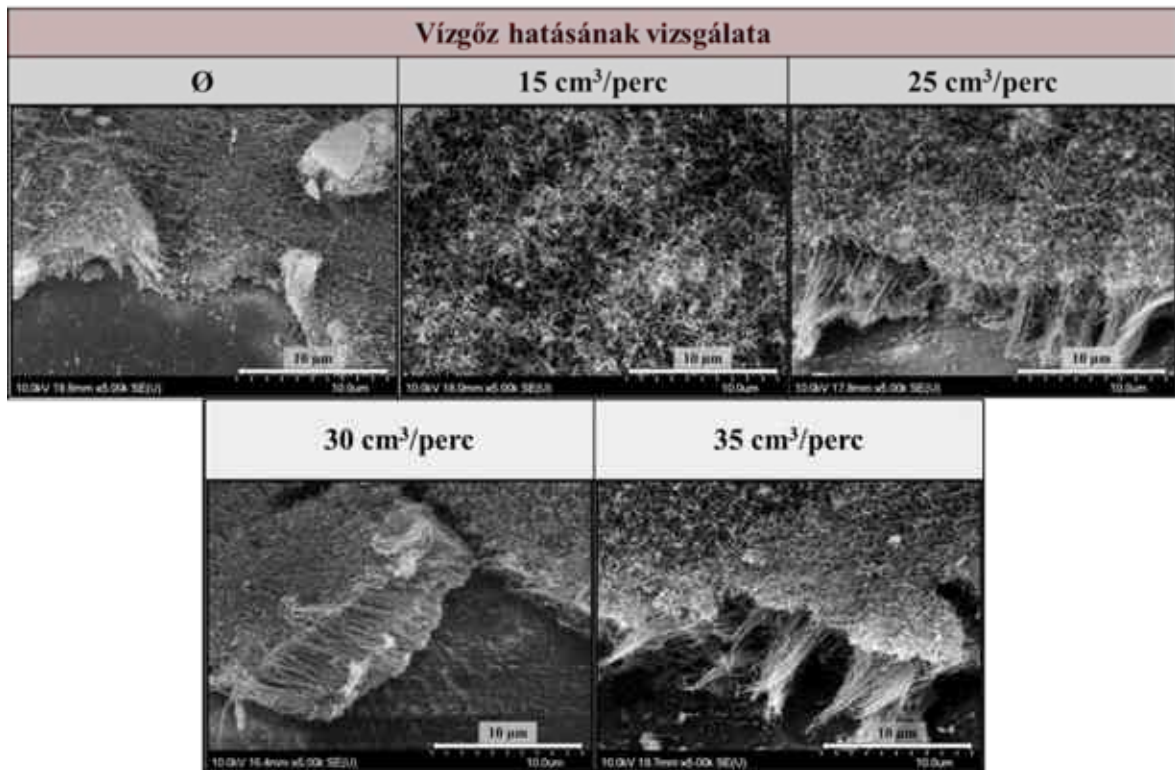
A Raman spektroszkópiás mérések során a szilícium szubsztráton növesztett VACNT-k kiemelkedő magassága miatt három különböző ponton vettem fel a Raman spektrumokat: a szén nanocsövek alján, közel a szubsztráthoz; a szén nanocsövek közepén és a szén nanocsövek tetején. Az így elvégzett mérések alapján információt szerettem volna kapni arról, hogyan változik a szén nanocsövek minősége a szintézis előrehaladtával. A különböző pozícióban felvett Raman spektrumok analízise alapján megállapítottam, hogy az I_D/I_G arányok csökkenő tendenciát mutattak a szén nanocsövek aljától a szén nanocsövek tetejéig (34. ábra), amelyből arra következtettem, hogy a CCVD szintézis elején kevesebb hibahelyet tartalmaz a szén nanocsövek szerkezete, vagyis grafitosabb és a szintézis előrehaladtával, ahogy csökken a katalizátor részecskék aktivitása úgy nő a hibahelyek száma a szén nanocsövek szerkezetében.



34. ábra: A három mintasorozat vas-kobalt 2:3 katalizátor aránnyal szintetizált minták Raman spektrumaiból meghatározott I_D/I_G intenzitás arányok összehasonlítása a minta alján, közepén és tetején

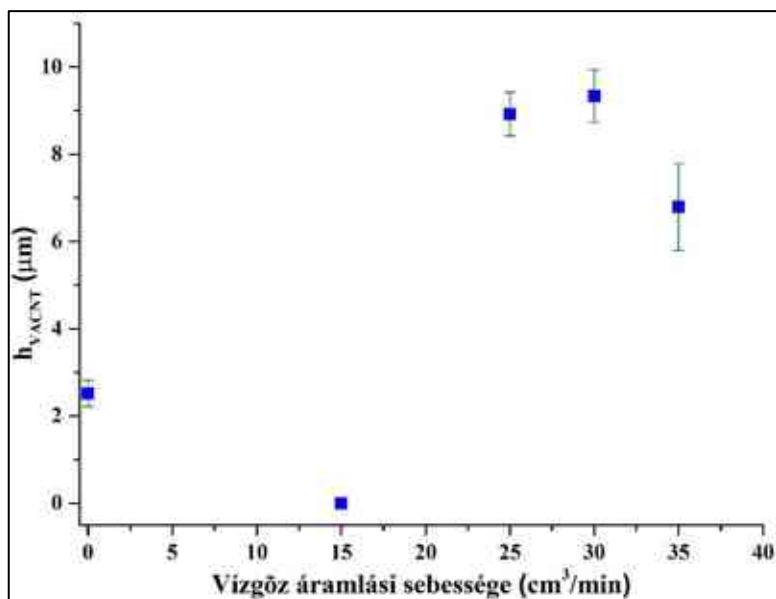
A Raman spektroszkópiás mérések eredményei (33-34. ábrák) alapján megállapítottam, hogy a CCVD szintézis ideje alatt a katalizátor szemcsén kialakuló és növekvő szén nanocsövek a gyökér mechanizmus elvét követik, vagyis a szilícium szubsztrát és a vas-kobalt katalizátor között erős kölcsönhatás alakul ki, amelynek következtében a katalizátor szemcse a szintézis teljes ideje alatt a szubsztrát felületén marad. A szén nanocsövek hossza mentén tapasztalható minőségváltozás pedig azzal magyarázható, hogy a szintézis elején, vagyis jelen esetben a szén nanocsövek tetején jó minőségű, hibahelymentes szerkezetek alakulnak ki, mert a katalizátor szemcsék még „frissek”, nagy az aktivitásuk és a szelektivitásuk. A szintézis előrehaladtával, vagyis ahogy haladunk a szén nanocsövek alja felé, a VACNT-k szerkezete egyre több hibahelyet tartalmaz, amely a katalizátor nanorészecskék szelektivitásának és aktivitásának csökkenésével magyarázható.

A szilícium szubsztrát után a CCVD rendszerben áramoltatott vízgőznek az AZO szubsztráton növesztett CNT erdők szerkezetére gyakorolt hatásának az eredményeit kívánom bemutatni. Az AZO szubsztráton dip coating módszerrel kialakított 0,11 mol/dm³ koncentrációjú vas-kobalt 2:3 összetételű katalizátor rétegen előállított mintákon vizsgáltam a különböző áramlási sebességgel (0 cm³/perc, 15 cm³/perc, 25 cm³/perc, 35 cm³/perc) áramoltatott vízgőz CNT erdők szerkezetére gyakorolt hatását (35. ábra).



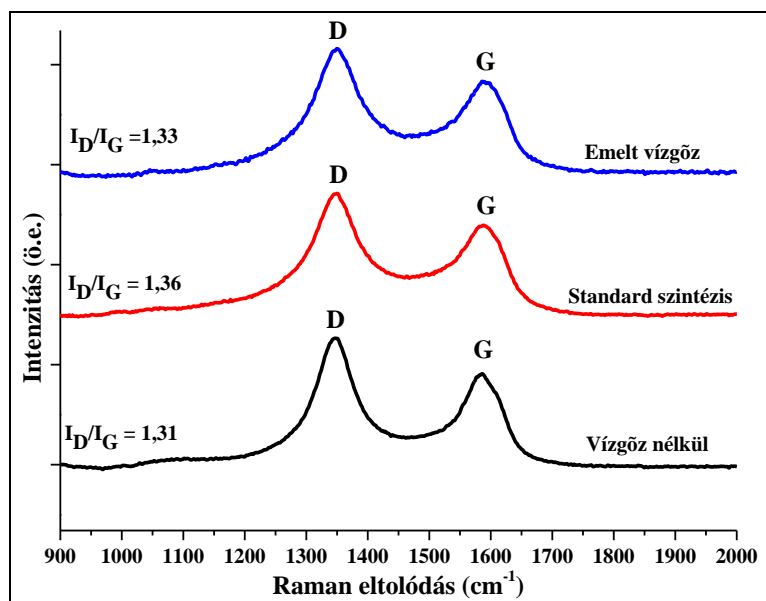
35. ábra: AZO szubsztráton, Al₂O₃ hordozóréteg jelenlétében 650 °C-on, különböző vízgőz áramlási sebesség mellett szintetizált függőlegesen rendezett szén nanocsövek SEM felvételei

A mintasorozatról készült SEM felvételek alapján (35. ábra) megállapítottam, hogy az AZO szubsztráton való VACNT szintéziséhez a CCVD rendszerben nélkülözhetetlen a vízgőz jelenléte. Abban az esetben, amikor nem volt vízgőz a rendszerben csak nagyon kismértékben volt megfigyelhető a szén nanocsövek függőleges irányú rendeződése. A vízgőz áramlási sebességét növelve, egészen a 30 cm³/perc áramlási sebességig, a szén nanocsövek magassága ezzel arányosan nőtt, azonban a 35 cm³/perc áramlási sebességnél megfigyeltem, hogy ismét romlani kezdett a CNT erdők struktúrája és csökkent a magasságuk. Ez alapján megállapítottam, hogy a 30 cm³/perc áramlási sebesség felett vízgőz túl nagy mennyiségben volt jelen a rendszerben, a VACNT-k szerkezetére gyakorolt kezdeti jótékony hatás átbillent és az oxidáló tulajdonsága révén nem csak az amorf szenet oxidálta, hanem a szén nanocsövek falait is elkezdte bontani, amely azok magasságára is negatív hatással volt (36. ábra).



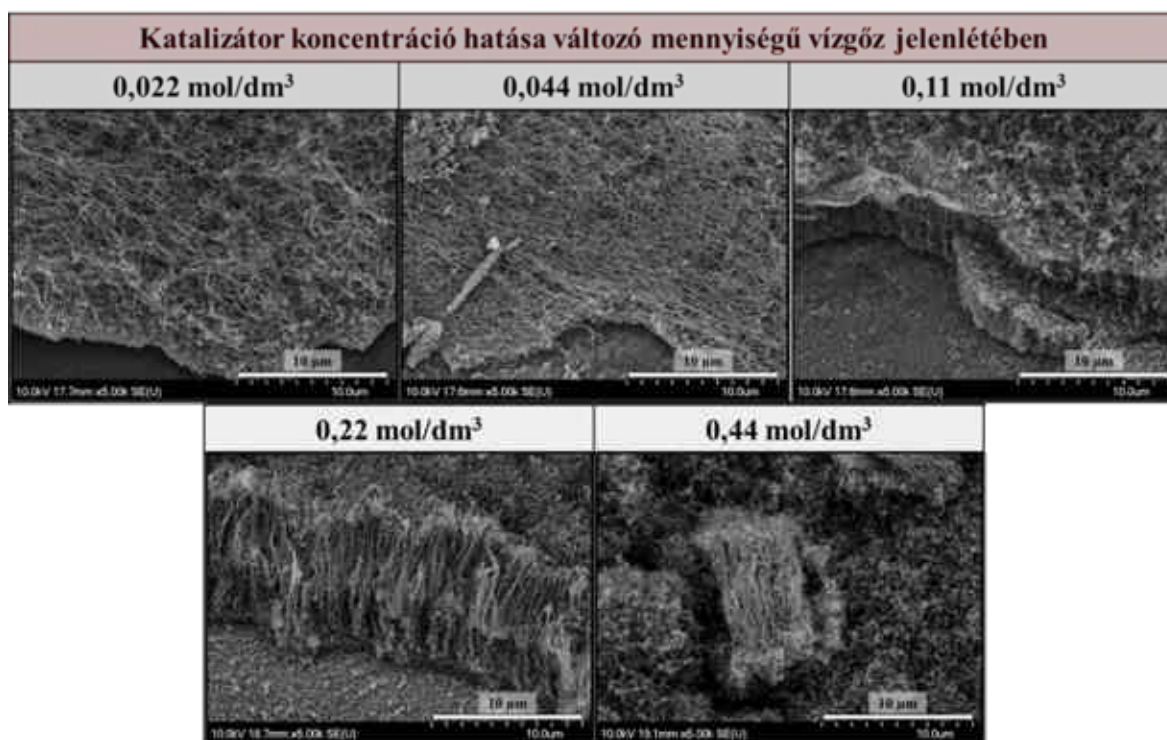
36. ábra: AZO szubsztráton, Al₂O₃ hordozóréteg jelenlétében 650 °C-on szintetizált függőlegesen rendezett szén nanocsövek magasságának változása a különböző vízgőz áramlási sebességek függvényében a SEM felvételek alapján

Az AZO szubsztráton előállított CNT erdők SEM felvételeiből meghatározott magasságértékek alapján (36. ábra) megállapítottam, hogy a 30 cm³/perc áramlási sebességgel áramoltatott vízgőz mennyisége kedvezett a leginkább a szén nanocsövek növekedésének, nem csak magasság, de sűrűség és szerkezet szempontjából is. Az eredmények alapján további információt szerettem volna nyerni a szén nanocsövek grafítos tulajdonságairól, ezért a vízgőz nélküli, a standard áramlási sebességgel és a 35 cm³/perc áramlási sebességgel szintetizált mintákon Raman spektroszkópiás méréseket is végeztem (37. ábra).



37. ábra: AZO szubsztráton, Al₂O₃ hordozóréteg jelenlétében 650 °C-on, különböző vízgőz áramlási sebességek mellett szintetizált függőlegesen rendezett szén nanocsövek Raman spektrumai

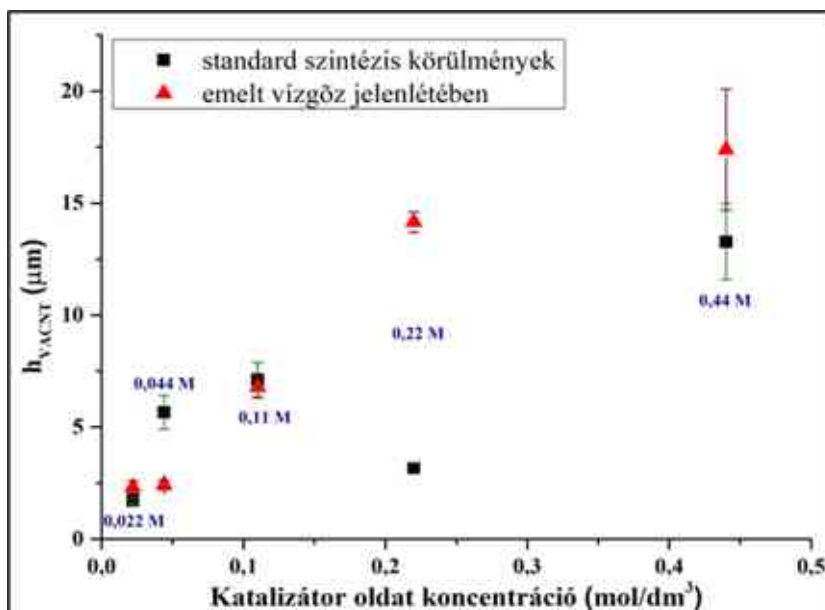
A minták Raman spektrumaiból (37. ábra) meghatározott I_D/I_G intenzitás arányok értékei alapján megállapítottam, hogy mindhárom minta esetében sok hibahely volt a szén nanocsövek szerkezetében. Mivel mindhárom minta esetében az I_D/I_G intenzitás arányok értékei 1 felett vannak, feltételeztem, hogy az AZO szubsztráton CCVD módszerrel növesztett CNT erdők nem rendelkeznek kimagasló grafitos tulajdonságokkal, vagyis vezető tulajdonságaik elmaradnak a szilícium szubsztráton előállított VACNT-khez képest. Az eredmények alapján megismételtem a különböző katalizátor oldat koncentrációkkal ($0,022 \text{ mol/dm}^3$, $0,044 \text{ mol/dm}^3$, $0,22 \text{ mol/dm}^3$, $0,44 \text{ mol/dm}^3$) szintetizált mintasorozatot azzal a különbséggel, hogy a rendszerben áramló vízgőz áramlási sebessége $30 \text{ cm}^3/\text{perc}$ volt (38. ábra).



38. ábra: AZO szubsztráton, Al_2O_3 hordozóréteg jelenlétében, $650 \text{ }^\circ\text{C}$ -on, különböző katalizátor koncentráció és $30 \text{ cm}^3/\text{perc}$ vízgőz áramlási sebesség mellett szintetizált függőlegesen rendezett szén nanocsövek SEM felvételei

A SEM felvételek alapján (38. ábra) megállapítottam, hogy a híg katalizátor koncentráció és a nagyobb mennyiségű vízgőz kombinációja drasztikusan rontott a szén nanocsövek magasságán és szerkezetén. Az AZO felületén többnyire egymásra rakódott és eldőlt szén nanocsövek voltak megfigyelhetők. A $0,11 \text{ mol/dm}^3$ és a $0,22 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú minták esetében, az előzőekkel ellentétben, a CNT-erdők magassága és orientáltsága jelentős mértékben javult a standard körülmények között szintetizált mintákhoz képest (12. ábra). A legtöményebb koncentrációval szintetizált minta esetében szintén nagyobb volt a szén nanocsövek magassága, de a rendszerben levő nagy mennyiségű vízgőz oxidálta, elbontotta a szén nanocsövek nagy részét az AZO felületén. A két mintasorozatban

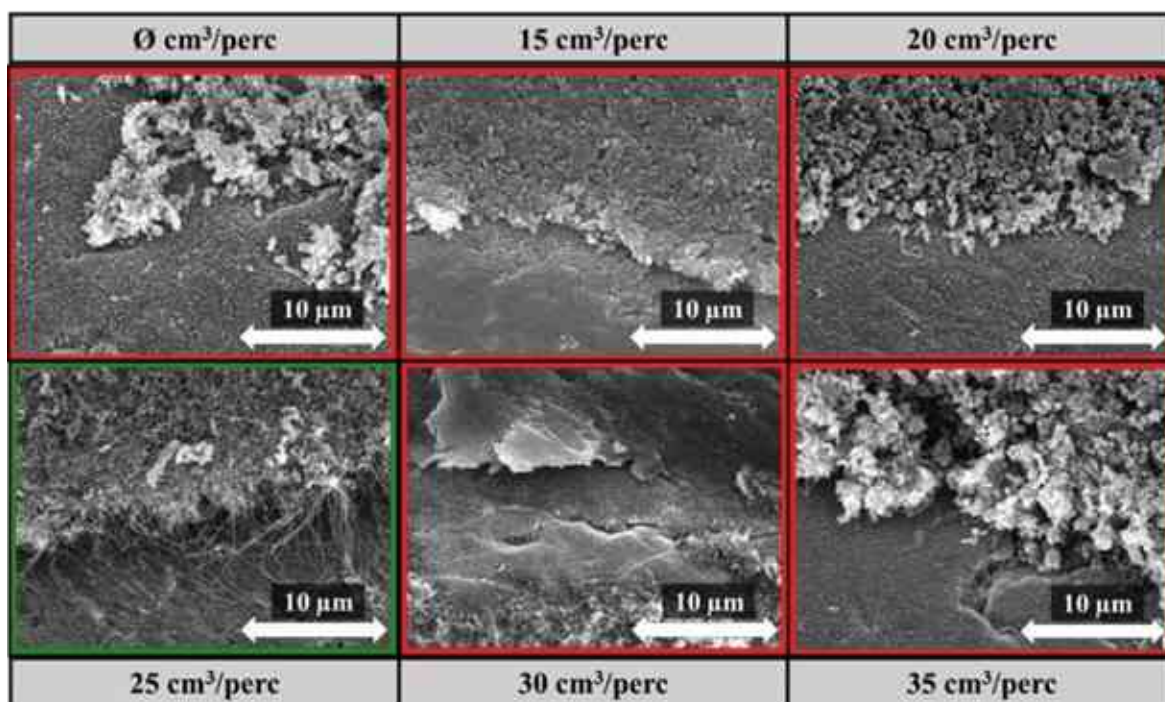
szintetizált CNT erdők magasságát összehasonlítottam a különböző katalizátor koncentrációk függvényében (39. ábra).



39. ábra: AZO szubsztráton, Al₂O₃ hordozóréteg jelenlétében, 650 °C-on, különböző katalizátor koncentrációval standard és 30 cm³/perc vízgőz áramlási sebesség mellett szintetizált függőlegesen rendezett szén nanocsövek magassága a SEM felvételek alapján

A SEM felvételek alapján (16. és 38. ábra) emelt vízgőz áramlási sebesség és a koncentráció függvényében az AZO szubsztráton előállított CNT erdők magasságában bekövetkezett változások alapján megállapítottam, hogy a VACNT-k magasságát jelentős mértékben befolyásolta a katalizátor oldat koncentrációja, különösen a hígabb koncentrációk esetében. A katalizátor oldat koncentrációjának töménységével nőtt a szén nanocsövek magassága, javult a sűrűsége és orientációja egyaránt. Ezek az eredmények jól korreláltak a szakirodalomban más szubsztrátok alkalmazásával megfigyelt eredményekkel [149,159]. Az eredmények alapján az is feltételezhető azonban, hogy a katalizátor oldat koncentrációjának növekedésével egy adott érték felett már nem lesz szembetűnő különbség CNT erdők magasságára gyakorolt hatásában.

A szilícium és AZO szubsztrátok után a CCVD rendszerben áramoltatott vízgőznek az titán szubsztráton növesztett CNT erdők szerkezetére gyakorolt hatásának az eredményit kívánom bemutatni. Titán szubsztráton szintetizált minták előkészítése során a 120 °C-on, 5 fűjési ciklussal, Fe:Co = 2:3 arányú és 0,11 mol/dm³ koncentrációjú katalizátor réteget alakítottam ki manuális spray coating módszerrel és a CCVD szintézis során a vízgőz áramlási sebességének kivételével a többi paraméter megegyezett a 4.4. és 5.1.2 alfejezetekben leírtakkal. A mintasorozatban a vízgőz áramlási sebességét 0-35 cm³/perc között változtattam (40. ábra).

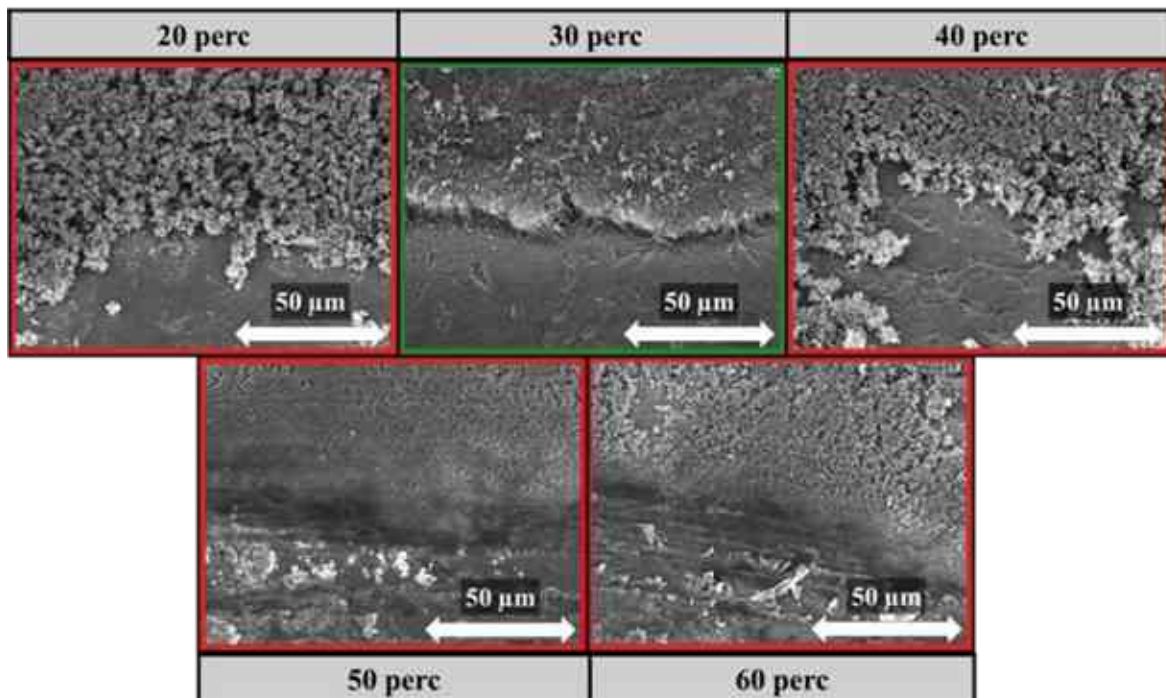


40. ábra: Titán szubsztráton különböző vízgőz áramlási sebesség mellett szintetizált minták SEM felvételei

A SEM felvételek alapján (40. ábra) megállapítottam, hogy a titán szubsztráton, különböző vízgőz áramlási sebességekkel előállított minták esetében csak a $25 \text{ cm}^3/\text{perc}$ vízgőz áramlási sebesség mellett sikerült CNT erdőt előállítani. A SEM felvételek alapján a $30 \text{ cm}^3/\text{perc}$ áramlási sebességnél szén nanocsövek alakultak ki a titán szubsztrát felületén, azonban ezek nem rendeződtek a VACNT-kre jellemző struktúrába, valamint ezek a szén nanocsövek csak foltokban voltak jelen szubsztráton. A titán szubsztráton, manuális spray coating módszerrel kialakított katalizátor rétegen előállított minták esetében megállapítottam, hogy a vízgőz elhagyhatatlan eleme a CCVD szintézisnek, jelenléte szükséges a rendszerben, azonban az optimális áramlási sebességtől alacsonyabb, illetve magasabb vízgőz áramlási sebességgel nem lehetett CNT erdőt növeszteni. Feltételezhető, hogy kis áramlási sebességnél a vízgőz nem képes kifejteni jótékony hatását. A titán szubsztrát 5.2. alfejezetben bemutatott Raman spektroszkópiás mérései eredményekből (26. ábra) megállapítottam, hogy a kétszer hőkezelt titán szubsztráton manuális spray coating módszerrel $120 \text{ }^\circ\text{C}$ -on, $5 \times$ porlasztási ciklussal kialakított vas-kobalt 2:3 arányú, $0,11 \text{ mol}/\text{dm}^3$ koncentrációjú katalizátor rétegen és $25 \text{ cm}^3/\text{perc}$ vízgőz áramlási sebességgel előállított CNT erdők I_D/I_G intenzitás aránya 0,85 volt, vagyis a szén nanocsövek falai kevés hibahelyet tartalmaznak, ezért jó grafitos és vezető tulajdonságokkal rendelkeztek.

Ha lehetőségünk lenne a CNT erdők szintézisének idejét lecsökkenteni úgy, hogy a szubsztrát felületén kialakuljon a kívánt struktúra, akkor kevesebb energiabefejtetéssel egy

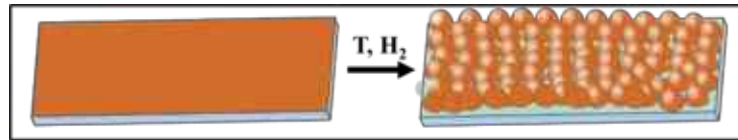
költséghatékonyabb CCVD eljárást lehetne továbbfejleszteni. Ebből a megfontolásból a titán szubsztrát esetében a következő szintézis paraméter, amelynek a CNT erdők szerkezetére gyakorolt hatását vizsgáltam az a szintézis idő volt. A titán szubsztráttal elvégzett kísérletek során a szintézis időt 20 – 60 perc intervallum között változtattam (41. ábra).



41. ábra: Titán szubsztráton különböző reakcióidővel előállított minták SEM felvételei

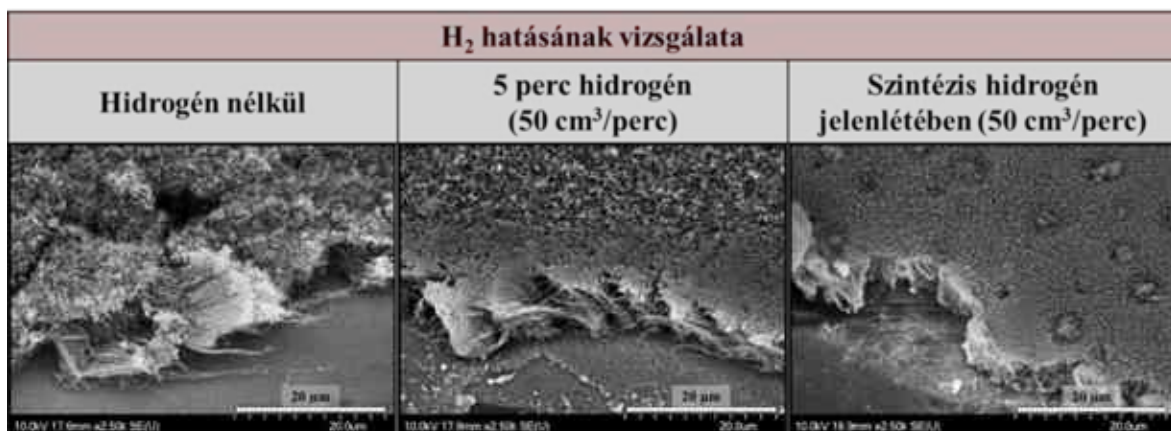
A SEM felvételek alapján (41. ábra) megállapítottam, hogy csak a 30 perces szintézis idő esetében sikerült CNT erdőt előállítanom a titán szubsztrát felületén, amelyek átlagos magassága $12,2 \pm 0,7 \mu\text{m}$ volt. A 20 és 40 perces szintézis időknél szén nanocsövek alakultak ki a szubsztrát felületén, azonban ezeknél nem figyeltem a VACNT-kre jellemző rendezett struktúrát, míg a 60 perces szintézis során a szubsztrát felületén már semmilyen érdemi struktúra kialakulását nem lehetett megfigyelni az amorf szén lerakódáson kívül.

Az utolsó CCVD szintézis paraméter, amelynek a CNT erdők szerkezetére gyakorolt hatását vizsgáltam, a hidrogén gáz volt. Az 5.2. alfejezet elején már bemutattam, hogy a hidrogén gáz milyen fontos szerepet tölt be a VACNT-k szintézise során [160,161]. Ezért ezt most nem részletezem ismét, csak egy sematikus ábrán szemléltetem felelevenítésképpen, hogy mi történik a szubsztrát felületén kialakított fém-oxid katalizátor réteggel a magas szintézis hőmérséklet és a hidrogén gáz hatására (42. ábra).



42. ábra: Katalizátor réteg átalakulásának sematikus ábrája redukív környezetben, magas hőmérsékleten

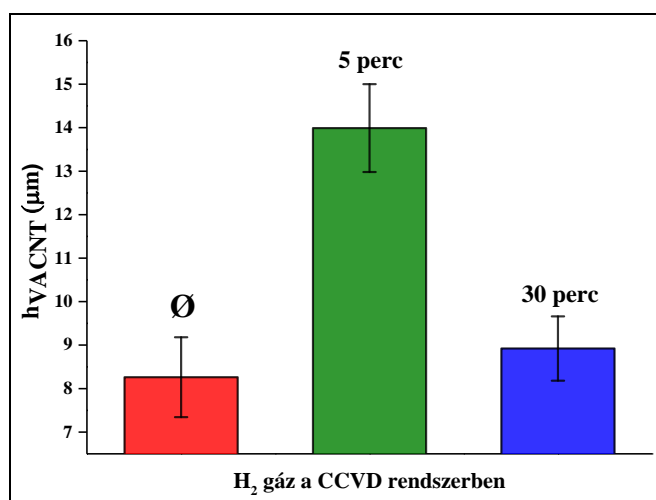
A hidrogén redukálja a szubsztrát felületén kialakított katalizátor réteget, amelynek következtében kialakulnak a szintézis szempontjából aktív fémcentrumok, amelyek felületén végbemegy a szén nanocsövek növekedése. A szilícium szubsztrát esetében a vízgőz hatása mellett a hidrogén gáz CNT erdők szerkezetére gyakorolt hatását is bemutattam már. Ezért ebben a kísérleti sorozatban az AZO szubsztráton dip coating módszerrel kialakított $0,11 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú vas-kobalt 2:3 összetételű katalizátor rétegen előállított mintákon tanulmányoztam a hidrogén gáz CNT erdők szerkezetére gyakorolt hatását, amely során három esetet vizsgáltam: az első esetben a hidrogén gáz a szintézis ideje alatt végig jelen volt (standard körülmények, amely megegyezik a *Kísérleti leírás fejezetben* leírtakkal) a rendszerben, a második esetben 5 percig volt jelen az úgy nevezett redukációs szakaszban, amíg a katalizátort redukálja és a harmadik esetben a hidrogén gáz teljesen ki volt zárva a rendszerből (43. ábra).



43. ábra: AZO szubsztráton, Al₂O₃ hordozóréteg jelenlétében, 650 °C-on, hidrogén gáz nélkül, 5 perc hidrogén gázáramban és a szintézis teljes ideje alatt hidrogén gázáramban szintetizált függőlegesen rendezett szén nanocsövek SEM felvételei

A SEM felvételek alapján (43. ábra) megállapítottam, hogy a mindhárom minta esetében kialakult a CNT erdőkre jellemző struktúra. A hidrogén gáz nélkül szintetizált szén nanocsövek magassága és struktúrája kevésbé kiemelkedő, mint a másik két esetben. Összehasonlítva a szilícium szubsztráton végzett kísérletek eredményeivel (32. ábra), a CNT erdők magasság értékének különbsége az AZO esetében nem volt olyan drasztikus. Az eredmények alapján feltételeztem, hogy a hidrogén gáz hiányában az etilén katalitikus

bomlása során felszabaduló hidrogén, valamint a rendszerben levő vízgőz átvették a hidrogén gáz redukáló szerepét. Ennek következtében megnövekedett a redukciós szakasz időtartama, így a szén nanocsövek növekedése és rendeződése is hosszabb időtartamot igényelt. A SEM felvételekből (43. ábra) meghatározott VACNT magasság értékek alapján az 5 perces hidrogén gáz jelenlétében szintetizált minta esetében nőtték a legmagasabb CNT erdők. A SEM felvételeken alapján azt is megállapítottam, hogy a szén nanocsövek orientáltsága és sűrűsége szignifikánsan jobb volt abban az esetben, amikor a hidrogén gáz a szintézis ideje alatt végig jelen volt a rendszerben. A SEM felvételek alapján összehasonlítottam a hidrogén gáz jelenlétében és távollétében szintetizált függőlegesen rendezett szén nanocsövek magasságát (44. ábra).



44. ábra: AZO szubsztráton hidrogén gáz nélkül, 5 perc hidrogén gázáramban és a szintézis teljes ideje alatt (30 perc) hidrogén gázáramban szintetizált függőlegesen rendezett szén nanocsövek magassága a SEM felvételek alapján

Az eredmények alapján megállapítható, hogy a CCVD szintézis során a redukciós szakasznak fontos szerepe van a CNT erdők előállításánál. Az AZO szubsztrát esetében megállapítottam, hogy mindenképpen kedvezőbb tulajdonságú VACNT-eket tudtam abban az esetben előállítani, amikor a hidrogén gáz a szintézis teljes ideje alatt jelen volt a rendszerben. Mivel CNT erdők felhasználása szempontjából nem mindig legmagasabb VACNT az előnyös, ezért érdemes inkább jobb minőségű és orientáltságú minták előállítására törekedni.

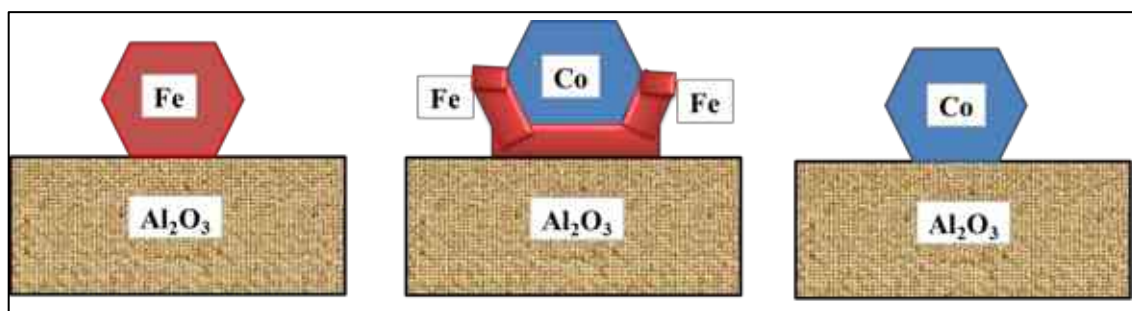
6.3. Elméleti megfontolások a hordozóréteg szerepéről a CCVD szintézis során és a szén nanocsövek növekedési mechanizmusáról

A 2.4. alfejezetben részletesen ismertettem a szakirodalomban széles körben elfogadott elméleteket a szén nanocsövek növekedési mechanizmusával kapcsolatban. Az

5.1.1. és 5.2. alfejezetekben bemutatott, AZO szubsztráton végzett kísérleti munka során tapasztaltakat szeretnénk volna jobban megérteni, amelyben nagy segítségünkre volt Prof. Kaptay György, a Miskolci Egyetem Fémtani, Képlékenyalakítási és Nanotechnológiai Intézet egyetemi tanára, aki nagy szakértelemmel rendelkezik a magashőmérsékletű fém- és/vagy sóolvadékot tartalmazó rendszerekben lejátszódó termodinamikai folyamatok, a fémolvadék ötvözetmodellek, (nano)fázisdiagramok, valamint a felületi és határfelületi fázisátalakulások területén. Professzor úrnak köszönhetően lehetőségünk adódott arra, hogy a kísérleti úton kapott eredményeket elméleti úton is igazoljuk [162].

A CCVD szintéziseket megelőzően az AZO szubsztráton kialakított hordozó- és katalizátor rétegeket 400 °C-on egy órán keresztül hőkezeltünk minden esetben, mert a rétegek kialakításához felhasznált $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$ és $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ prekursorok ebben a hőmérsékleti tartományban elbomlanak, illetve átalakulnak. A Barin-féle termodinamikai adatbázis [163] alapján nem ismertek ezeknek a vegyületeknek a standard termodinamikai függvényei, vagyis ezek a vegyületek instabilnak tekinthetőek. Ezt a megállapítást az is alátámasztja, hogy a $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ 55-74 °C között elveszíti a kristályszerkezetébe beépült kristályvizet, majd ~ 100 °C környékén kobalt-oxiddá (CoO) bomlik [164,165], a $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$ ~ 125 °C környékén spontán átalakul vas-oxiddá (Fe_2O_3) [166,167], míg az $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$ is spontán módon elbomlik először alumínium-hidroxidokká (jellemzően $\text{Al}(\text{OH})_3$) és alumínium-oxid-hidroxidokká ($\text{AlO}(\text{OH})$), majd ~ 150 °C fölötti hőmérsékleten alumínium-oxiddá (Al_2O_3) [168–170]. Mivel a szubsztrát felületén kialakított rétegek csak néhány nanométer vastagságban voltak jelen, a fém-nitrátok oxiddá történő átalakulásának folyamatát nem kíséreltük meg nyomon követni termogravimetriás mérésekkel, mert pontatlan tömegváltozás értékeket kaptunk volna. Az AZO szubsztráton kialakított prekursor rétegek 400 °C-os hőkezelésével garantált volt, hogy a CNT erdők CCVD szintézise szempontjából a kedvező fém-oxid rétegek alakuljanak ki a felületen. Az AZO szubsztráton 600 – 700 °C-os szintézis hőmérsékleten végzett kísérletek eredményei alapján (5.1.1. alfejezet) feltételeztem, hogy a hidrogén gáz hatására alakultak ki a szintézis szempontjából aktív vas-kobalt katalizátor nanorészecskék a szubsztrát felületén. Az, hogy a hidrogén gáz valóban képes-e redukálni a vas- és kobalt-oxidokat, attól függ, hogy mekkora a csökemence fűtött zónájának a hőmérséklete és mekkora a $p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2}$, vagyis a képződő vízgőz és a maradék hidrogén gáz parciális nyomásainak az aránya. Az Fe_2O_3 és CoO esetében az anyagmérleg alapján megbecsült $p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2}$ arány átlagos értékei alapján a CCVD szintézis során a hidrogén gázzal történő redukációs folyamatok lejátszódnak, ha a redukációs reakciók egyensúlyi állandójuk nagyobb,

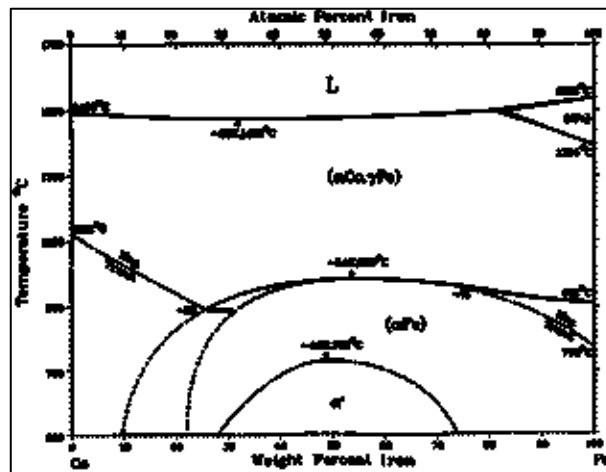
mint a p_{H_2O}/p_{H_2} arány átlagos értéke [162]. Ezen gondolat mentén a megállapítottuk, hogy mindhárom szintézis hőmérsékleten a hidrogén gáz hatására az Fe_2O_3 és CoO rétegek redukálódnak fém vassá és kobalttá. Sőt AZO rétegben levő ZnO réteg is redukálódik fém cinkké a hidrogén gáz hatására, ezzel szemben a hordozóréteg esetében nem történik meg az Al_2O_3 réteg fém alumíniummá történő redukciója. Az AZO szubsztráton végzett kísérletek során tehát helyes volt az a feltételezés, hogy a hordozóréteg a szintézis során inert marad, míg vas- és kobalt-nitrát prekursorokból kialakított réteg először oxiddá, majd hidrogén hatására fémmé redukálódik. Tovább bonyolítja a helyzetet, hogy az AZO réteg felületi ZnO is redukálódik a hidrogén gáz hatására Zn fémmé, amely a szintézis hőmérsékleten egyszerűen megolvad, másrészt reakcióba lép a redukált kobalt és vas nanorészecskékkal, amelynek eredményeképpen intermetallikus vegyületek alakulnak ki, ezért a vas és kobalt nanorészecskék elveszítik katalitikus tulajdonságaikat. Feltételezhető, hogy ez a folyamat játszódott le az első kísérleti sorozat esetében (11. ábra), amikor a hordozóréteg jelenléte nélkül lett kialakítva a katalizátor réteg az AZO szubsztrát felületén. Ezzel szemben, amikor ~10 nm vastagságú Al_2O_3 hordozóréteget alakítottam ki szubsztrát és a katalizátor réteg között (12. ábra), a hordozóréteg izolálja az AZO felületi ZnO rétegét, meggátolva ezzel a redukációs folyamat lejátszódását. Így a redukált vas és kobalt nanorészecskék az Al_2O_3 réteggel kerültek kapcsolatba, amely a hidrogén gáz hatására sem redukálódik és annak felületén rendeződnek nagyobb méretű nanoszemcsékké. Az olvadt vas és kobalt cseppek egyensúlyi peremszöge Al_2O_3 rétegen 120 fok körüli [171–173]. A szintézisek során a szubsztrát felületén a kialakult vas és kobalt nanoszemcsék ugyan nem folyékony, hanem szilárd halmazállapotban vannak jelen, de ez a „peremszög érték” megközelítőleg érvényben marad (45. ábra).



45. ábra: AZO szubsztráton a Al_2O_3 hordozóréteg felületén kialakuló tiszta vas, kétfémes vas-kobalt ötvözet és tiszta kobalt katalizátor nanorészecskék várható alakjának a sematikus ábrája

A Kaptay által közölt algoritmus alapján [174] a Co és Fe fémek felületi energiái közel azonosak, a becsült különbség mindössze 2,5 %, a Co felületi energiája valamivel nagyobb. Ez alapján a vas és kobalt nanorészecskék tömbi és felületi összetétele redukáló

atmoszférában hasonló, ezért nem várható jelentős felületi szegregáció, legalábbis akkor nem, ha a vas és a kobalt egyfázisú rendszert alkotnak. A kobalt szobahőmérsékleten hcp (hexagonális, szoros illeszkedésű) ráccsal rendelkezik, és 422 °C-on fcc (lapcentrált köbös) ráccsá alakul át [175]. A vas szobahőmérsékleten bcc (tércentrált köbös – ferromágneses) ráccsal rendelkezik, majd 912 °C-on fcc (lapcentrált – paramágneses) ráccsá alakul át [175]. A vas-kobalt ötvözetekre jellemző egyensúlyi fázisdiagram alapján (46. ábra) a 600 – 700 °C hőmérsékleti tartományban a 23 % – nál több vasat tartalmazó Fe-Co ötvözetek bcc fázisú vas-kobalt szilárd oldatokat képeznek [175]. Az AZO szubsztráttal végzett kísérletek során a kétfémes vas-kobalt katalizátor összetétele 0:1, 1:3, 2:3, 1:1, 3:2, 3:1 és 1:0 arányok között változott, ami azt jelenti, hogy a tiszta kobalt katalizátoron kívül az összes többi katalizátor bcc fázisú szilárd oldat állapotában volt jelen a szubsztrát felületén.



46. ábra: A vas-kobalt ötvözet egyensúlyi fázisdiagramja [175]

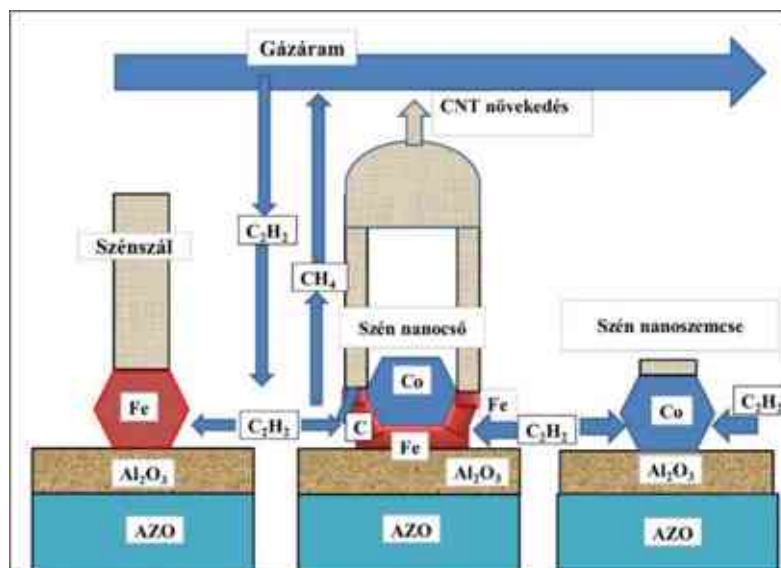
A vas-kobalt ötvözetrendszer egyensúlyi fázisdiagramján (46. ábra) megfigyelhető egy szilárd oldat szétválás is, ahol vasban gazdag és kobaltban gazdag összetételű bcc szilárd oldatok alakulnak ki, ennek kritikus (maximális) hőmérséklete ~730 °C van. Ez alapján feltételeztük, hogy az AZO szubsztrát felületén kialakított katalizátor réteg a tiszta vas és tiszta kobalt katalizátor kivételével a kétfémes katalizátorok esetében kétfázisú vas-kobalt ötvözetek alakultak ki, amelyek tartalmaztak egy kobaltban gazdag bcc fázist és vasban gazdag bcc fázist. Ezen gondolat mentén feltételeztük még, hogy vas és kobalt bcc fázisok egy félkoherens határfelületet (moláris térfogatuk különbsége ~7 %) alakítottak ki a szubsztrát felületén [170,176], amelynek következtében megnőtt annak a valószínűsége, hogy a vas-kobalt szemcsék mag/héj szerkezetben helyezkedjenek el a szubsztrát felületén. Mivel a vas felületi energiája kicsivel ugyan, de kisebb, mint a kobalt felületi energiája [174], ezért feltételezhetően a vasban gazdag réteg alkotta a külső héjat, míg a magasabb felületi

energiájú kobaltban gazdag réteg alkotta a belső magot (45. ábrán). Figyelembevéve azt a tényt, hogy CNT erdők szintézise során a vas-kobalt katalizátor réteg az Al_2O_3 hordozóréteg felületén helyezkedett el, ezért a két fém közül az kötődött erősebb adhézióval az oxid réteghez, amelynek nagyobb az affinitása az oxigénnel történő kémiai kötés kialakítására. A Barin-féle termodinamikai adatbázis alapján [163] az általunk alkalmazott szintézis hőmérséklet tartományban (600 – 700 °C) a CoO képződéshője -233 kJ/mol körül van, míg a Fe_2O_3 -ra ugyanez az érték -269 kJ/mol körüli. Ezen tények alapján nemcsak a kisebb felületi energiája miatt, hanem az oxidhoz való erősebb adhéziós energiája miatt is a vas volt a határfelület-aktív komponens a kétfémes vas-kobalt katalizátor szemcsékben. Ezért a vasban gazdag bcc kristály előnyben részesítette az Al_2O_3 hordozóréteggel történő határfelületi kontaktust. Mivel a vasban gazdag fázisok és a kobaltban gazdag fázisok térfogatai hasonlóak voltak, feltételeztük, hogy egy „csésze” alakú vasban gazdag nanofázis alakított kölcsönhatást az Al_2O_3 hordozóréteggel, amely alulról körülölelte a kobaltban gazdag nanofázist, amelynek felső része szabad maradt (45. ábra). Az eredmények alapján feltételeztük, hogy miután megtörtént a CNT-k nukleációja, a növekedésük során hatékonyan elvezetik a hőt a vas nanorészecske környezetéből, amelyből arra következtettünk, hogy vas nanorészecske a CCVD szintézis ideje alatt nagy valószínűséggel megmaradt eredeti bcc állapotában. Ez a megállapítás akkor sem változik, ha figyelembe vesszük a vas nanorészecske nagy fajlagos felületét, amely a vas nanorészecske olvadáspontjának némi csökkenését eredményezi [177]. Mivel a vas nanorészecskék kis méretűek és jó hővezető tulajdonságokkal rendelkeznek, a belsejükben szinte homogén hőmérsékleteloszlás alakul ki, ezért feltételezésünk szerint a kialakuló hőmérsékleti gradiens mértéke minimális. Ellentétben egyes irodalmi forrásokkal [178–181], véleményünk szerint a kialakuló hőmérsékleti gradiens mértéke olyan minimális, hogy nem lehet a CNT-k nukleációjának és növekedésének a hajtóereje.

A fenti megfontolások alapján, valamint a vas-titán és kobalt-titán fázisdiagramok alapján [175] a titán szubsztráttal végzett kísérletek esetében szintén azért tudott kialakulni a jó orientáltságú CNT erdő a szubsztrát felületén, mert a titán felületi natív (TiO_2) rétege – még a katalizátor rétegepítés előtti hőkezelés nélkül is (24. ábra) – stabilis maradt a CCVD szintézis körülmények között, vagyis izolálta a fém titánt a katalizátor szemcséktől, amelynek következtében nem alakultak ki meghatározott összetételű titán – vas és titán – kobalt intermetallikus vegyületek, vagyis megmaradt katalitikus tulajdonságuk. Ennek hatására korlátolt volt a redukált vas és kobalt nanorészecskék migrációja és

diffúziója szubsztrát felületén és a kialakult homogén eloszlású, kis átmérőjű katalizátor részecskéken végbement a CNT-k nukleációja és növekedése.

A 47. ábra alapján a CCVD rendszerben áramló szénforrás vas katalizátor szemcsék oldalával és tetejével érintkezik, mivel a szintézisek során alkalmazott etilén gáz metánmentes és a vas katalizátor sem tartalmaz szenet, mert nagy tisztaságú vas-nitrát prekursor termikus bomlásából keletkezett. A szénforrás disszociációjából keletkező szénatomok kialakulása és oldódása a vas nanorészecskék felszínén valósul meg, ami a vas részecske felületi rétegének a szénrel való telítődéséhez vezet. Közben a szénatomok a vas részecske felületi rétegéből a tömbi fázisba diffundálnak, azonban a szilárd halmazállapotú diffúzió sokkal lassabb folyamat, a gázáramláshoz vagy akár a gázdifúzióhoz képest, ezért vas katalizátor felületén túl nagy lesz a szén koncentrációja. Megjegyeznénk, hogy a vas katalizátor szemcsék tetején gyorsabb az etilén áramlása, mint a szemcsék oldalán, amely az AZO/ Al_2O_3 hordozóréteg felületi érdességével magyarázható, a felületi érdesség mértéke tovább nőtt a több millió vas-kobalt nanorészecske kialakulásával. Ezért először a vas katalizátor szemcsék teteje telítődik túl szénatomokkal és csak később fog a szemcsék oldala is telítődni. Azonban a szén nanocsövek hengeres szerkezetének belső oldalán, egymással szembenálló szénatomok olyan közel helyezkednek el egymáshoz (~5 nm), hogy a határfelületi adhéziós erők miatt vonzzák egymást [182]. A CCVD szintézis során a nagy fajlagos felületű, szénoldhatósággal rendelkező fémek jelenléte (mint amilyen a vas és a kobalt) biztosítja az etilén disszociációját. A Co–C és Fe–C fázisdiagramok [175] a kobaltra nézve nem hordoznak információt, mivel a bcc fázisú kobaltot csak vas stabilizálja a szilárd oldatban. A korábban bemutatott kísérleti eredmények alapján megállapítottuk, hogy AZO szubsztráton tiszta vas katalizátor jelenlétében szénszálak keletkeztek, míg tiszta kobalt katalizátor jelenlétében semmi vagy nagyon kis mennyiségű szénszál keletkezett a szintézis során. Ezért feltételeztük, hogy a tiszta vas katalizátoron a szénatomok fluxusa (ami arányos az oldhatóság és a diffúziós tényező szorzatával) lényegesen nagyobb, mint azonos hőmérsékleten a szénatomok fluxusa a tiszta kobalt katalizátoron. Ezért az etiléngáz nagyobb sebességgel fog disszociálni a vas/gáz határfelületen, mint a kobalt/gáz határfelületen. Ezért a szén nanocső növekedése is legalább 1 nagyságrenddel gyorsabb lesz a vas/gáz felületen, mint a kobalt/gáz felületen. Ezen eredményeket figyelembevéve megjósolhatjuk a szén lerakódásának mechanizmusát tiszta vas, kétfémes vas-kobalt és tiszta kobalt nanorészecskék felhasználásával Al_2O_3 hordozóréteg jelenlétében (47. ábra). A bemutatott sematikus ábra alapján jól értelmezhető, hogy miért nő szénszál a tiszta vas katalizátor szemcséken, miért nő sokkal lassabban „szén nanoszemcse” a tiszta kobalt katalizátor szemcséken és miért keletkezik szén nanocső a vas-kobalt kétfázisú katalizátor szemcséken.



47. ábra: Szénzásal és szén nanocső növekedésének sematikus ábrája a különböző fém nanoszemcséken etilén szénforrás jelenlétében

A különböző szén nanoszerkezetek kialakulásának hajtóereje a fémszemcséken belül kialakuló hőmérséklet gradiens. Az etilén disszociációja exoterm reakció, ezért melegíti a fémszemcsét ott, ahol a szén feloldódik benne, majd diffúzióval a szénatomok átérnek a fémszemcse másik oldalára, ahol alacsonyabb a hőmérséklet és ezáltal a szén oldhatósága is, ezért ott a szénatomok kiválnak a fém fázisból és önálló, grafitos jellegű fázist hoznak létre. A tiszta vas katalizátor felső felületén a szénzásal növekedése nem gátolt, ezért ott függőleges irányban elkezd nőni. A kétfémes vas-kobalt katalizátor esetében csak a vas felső peremén tud végbe menni a kivált szénatomok rendeződése és növekedése, mivel a kobalt szemcsét részben a vaskatalizátor, részben a növekvő szén nanocső izolálja az etilén gázáramtól, ezért ott nem tud megvalósulni a szénkiválás és növekedés. Ennek következtében vas-kobalt kétfémes katalizátor esetében a szénzásalok helyett szén nanocsövek alakulnak ki a szintézis során. Az eredmények alapján arra következtettünk, hogy a szén nanocsövek növekedésének szempontjából nem sebességmeghatározó lépése az etilén vas nanorészecskékbe történő áramlása. A kísérletek során alkalmazott etilén áramlási sebessége elegendően nagy, hogy a szénatomok mennyisége megfelelő legyen annak érdekében, hogy a katalizátor szemcsén folyamatosan növekedni tudjanak a szén nanocsövek. A szén nanocsövek növekedési sebessége csak abban esetben csökkenhet, vagy akár teljesen meg is állhat, ha vas nanorészecskéken szennyeződések rakódnak le a gázfázisból, amelynek következtében gátolt lesz a szénatomok beoldódása a bcc fázisú vas nanorészecskébe és/vagy gátolt a szénatomok diffúziója a bcc fázisú vas nanorészecskéken keresztül. Ezt a korlátozási tényezőt a szakirodalomban „katalizátor mérgezésnek” nevezik [183–185].

7. Összefoglalás

A doktori kutatásom során leginkább arra kérdésre igyekeztem magyarázatot adni, hogy a szakirodalomban széles körben alkalmazott, félvezető tulajdonságú szilícium szubsztrát mellett egyéb, vezető tulajdonságú szubsztrátokon (AZO és titán) milyen körülmények között megvalósítható meg a függőlegesen rendezett szén nanocsövek előállítására katalitikus kémiai gőzleválasztásos (CCVD) eljárás alkalmazásával. A szilícium szubsztráton növesztett CNT erdők tanulmányozásából nagyszámú publikáció született már, ezért a kutatásom során kevesebb figyelmet szenteltem a szilícium szubsztráton folytatott kísérleteknek. Az ezekből származó eredményeket a titán és AZO szubsztrátokon elvégzett kísérletek eredményeinek az összehasonlítására használtam fel. A szubsztrátok felületére történő vékony hordozó- és katalizátor rétegek kialakítására három rétegépítési módszert alkalmaztam, amelyek közül a PLD drága, nagy műszer-és szaktudást igénylő, de precíz eljárás, míg a manuális spray coating és dip coating eljárások költséghatékonyak, egyszerűek és gyorsak, további előnyük, hogy a léptéknövelés technológiai kivitelezése is megvalósítható.

A kísérletek során felhasznált anyagok anyagi minősége és az előállítási körülmények külön-külön és egymásra hatva nagymértékben befolyásolják a CNT erdők szerkezetét és tulajdonságát. Ezért munkám során vizsgáltam a hordozó- és katalizátor rétegek kialakításakor, valamint a CCVD szintézis ideje alatt alkalmazott paraméterek CNT erdők növekedésére és szerkezetére gyakorolt hatását, amelyek alapján összehasonlítottam a titán, AZO és szilícium szubsztráton előállított minták eredményeit. Ennek érdekében a kísérletek során a következő paramétereket változtattam: fém-oxid hordozóréteg jelenléte, katalizátor összetételének aránya, impregnálásos rétegépítés során alkalmazott prekursor oldatok koncentrációja, valamint a CCVD szintézis hőmérséklete, reakcióideje, hidrogén gáz jelenléte, vízgőz jelenléte és áramlási sebessége. Ezen kívül az AZO szubsztrát esetében az empirikus úton szerzett megfigyelések alapján elméleti megközelítésből is megpróbáltunk magyarázatot adni az Al_2O_3 hordozóréteg és a hidrogén gáz CCVD szintézis során betöltött szerepére, valamint a szubsztrát felületén kialakított kétfémes katalizátorok morfológiája és a felületükön kialakuló szén szerkezetek közötti összefüggésekre.

Az eredmények alapján megállapítottam, hogy mind az AZO, mind a titán szubsztrát esetében sikerült CNT erdőket előállítani CCVD szintézissel, amellyel beigazolódott, hogy az egyszerűbb és olcsóbb rétegépítési technikák, azaz a manuális spray coating és a dip coating is alkalmas a VACNT-k szintéziséhez szükséges katalizátor réteg kialakítására.

Mindkét szubsztrát esetében megállapítottam, hogy szükséges a kétfémes katalizátor alkalmazása annak érdekében, hogy a felületükön CNT erdők alakuljanak ki, ezen katalizátorok közül a vas-kobalt 2:3 arányú összetétel eredményezte a legjobb minőségű és szerkezetű mintákat. A szakirodalmi eredményekkel ellentétben a szilícium szubsztráton végzett kísérletek alkalmával az 1:1 arányú vas-kobalt katalizátor jelenlétében keletkeztek a legalacsonyabb CNT erdők. Mindkét rétegépítési módszernél, a $0,11 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú prekursor oldatból kialakított katalizátor rétegen alakultak ki a legjobb struktúrával rendelkező VACNT-k, amelyek a szubsztrát teljes felületén megfigyelhetők voltak. A HRTEM felvételek alapján megállapítottam, hogy mindhárom szubsztrát esetén többfalú szén nanocsövek keletkeztek a CCVD szintézis során.

Az AZO szubsztrát esetében empirikus és elméleti úton is bebizonyítottam, hogy a felületén történő CNT erdők előállításához szükség van Al_2O_3 hordozóréteg kialakítására a szubsztrát és a katalizátor réteg között, mert az AZO felületi ZnO rétege a CCVD szintézis magas hőmérsékletén, valamint a hidrogén gáz hatására fém cinkké redukálódik és reakcióba lép vas és kobalt nanorészecskékkel, amelynek eredményeképpen intermetallikus vegyületek képződnek, a vas és kobalt nanorészecskék elveszítik katalitikus tulajdonságukat, ezért nem alakul ki CNT erdő a felületen.

A titán szubsztrát esetében azt is bebizonyítottam, hogy nem szükséges semmilyen rétegépítési eljárással kialakítani hordozóréteget a szubsztrát és a katalizátor réteg között, mert a felületén levő natív oxid réteg képes betölteni ezt a szerepet. A titán szubsztrát $400 \text{ }^\circ\text{C}$ -on, levegőn történő hőkezelése alkalmas a TiO_2 réteg vastagságának a növelésére. A kísérleti eredmények alapján megállapítottam, hogy a katalizátor réteg építése előtt alkalmazott hőkezelés elhagyásával is jó minőségű CNT erdőt lehetett előállítani a vezető szubsztrát felületén, amelynek következtében közvetlen kapcsolat alakulhatott ki a szubsztrát és a VACNT-k között.

A CCVD szintézis során alkalmazott paraméterek közül elsőként a hőmérséklet hatását vizsgáltam. A szilícium szubsztrát esetében bebizonyítottam, hogy a szakirodalomtól eltérően már alacsonyabb $750 \text{ }^\circ\text{C}$ -os szintézis hőmérsékleten is kiváló minőségű CNT erdőt lehetett előállítani. Az AZO szubsztrát esetében megállapítottam, hogy a vizsgált három szintézis hőmérséklet ($600 \text{ }^\circ\text{C}$, $650 \text{ }^\circ\text{C}$ és $700 \text{ }^\circ\text{C}$) közül $650 \text{ }^\circ\text{C}$ -on keletkeztek a legjobb rendezettséggel, struktúrával rendelkező VACNT-k.

Az AZO és titán szubsztrátok esetében a vízgőz, mint enyhe oxidálószer szignifikáns szerepet töltött be a CNT erdők CCVD szintézissel történő előállításában. A vízgőz rendszerből történő kizárásával az AZO szubsztráton rendezetlen szén nanocsövek alakultak

ki, míg a titán szubsztráton szénszálak és nagy mennyiségű amorf szén lerakódás volt megfigyelhető. A kísérleti eredmények alapján megállapítottam, hogy AZO szubsztrát esetében a $30 \text{ cm}^3/\text{perc}$ vízgőz áramlási sebesség, míg titán szubsztrát esetében a $25 \text{ cm}^3/\text{perc}$ áramlási sebesség eredményezte a legjobb orientáltságú és egyenletes magasságú CNT erdőket. Ezzel szemben a szilícium szubsztrát esetében megállapítottam, hogy vízgőz nélkül is rendezett VACNT-k alakultak ki a felületen, amelyek magassága nagyobb volt, mint a $25 \text{ cm}^3/\text{perc}$ vízgőz áramlási sebességgel szintetizált minták magassága. A Raman spektroszkópiás mérések alapján bebizonyítottam, hogy vízgőz nélkül megnőtt a szén nanocsövek szerkezetében a hibahelyek száma, ezért romlott a grafitos tulajdonságuk.

Végezetül kísérleti úton bebizonyítottam, hogy a hidrogén gáz esszenciális eleme a CNT erdők CCVD módszerrel történő előállításának. Megállapítottam, hogy hidrogén gáz nélkül szilícium és AZO szubsztrátokon vas-kobalt 2:3 arányú katalizátor alkalmazásával megjelent a VACNT-kre jellemző struktúra, azonban ezek orientáltsága jelentős mértékben leromlott. A szilícium szubsztrát esetében a CNT erdők magassága szignifikánsan alacsonyabb volt, mint a hidrogén gáz jelenlétében előállított minták esetében, ezzel szemben az AZO szubsztráton növesztett CNT erdők magasságában bekövetkező csökkenés nem volt számottevő.

AZO szubsztráttal kivitelezett kísérletek eredményei alapján elméleti úton is igazoltuk, hogy a CCVD szintézis hőmérsékletén hidrogén gáz jelenlétében vas és kobalt fémmé redukálódott a kiindulási vas- és kobalt-oxid, míg az Al_2O_3 hordozóréteg nem, ennek következtében a hordozóréteg felületén az egyenletes katalizátor rétegből egyedi katalizátor szemcsék alakultak ki, amelyek kétfázisú rendszert alkottak, ami tartalmazott egy vasban gazdag bcc fázist és egy kobaltban gazdag bcc fázist. Termodinamikai megfontolások alapján feltételeztük, hogy mag/héj szerkezet alakult ki, amelyben a vas körülöleli a kobalt szemcsét. Mivel a szén vasban való oldhatósága jobb, mint a kobaltban, ezért a vasban gazdag fázisban gyorsabb volt a szén diffúziója és kiválása, ami szén nanocsövekre jellemző struktúra kialakulását eredményezte.

8. Summary

During my doctoral research, I mainly tried to find an understanding of the conditions under which the production of vertically aligned carbon nanotubes by catalytic chemical vapor deposition can be achieved on conductive substrates (AZO and titanium) in comparison with the widely used silicon substrate with semiconductive properties in the literature. Many publications have already been published on the study of CNT forests grown on silicon substrates, so I devoted less attention to experiments on silicon substrates in my research. The results from these experiments were used to compare the outcomes of experiments on titanium and AZO substrates. For the deposition of thin support and catalyst layers on the substrate surface, three deposition methods were used, of which PLD is an expensive, instrumentation- and skill-demanding but highly precise process, while manual spray coating and dip coating are cost-effective, simple and fast, with the added advantage that scale-up can be achieved technologically.

The quality of the materials and the fabrication conditions used in the experiments, both individually and in combination, have a strong influence on the structure and properties of CNT forests. Therefore, in my research, I have investigated the effect of the parameters used during the preparation of the support and catalyst layers and during the CCVD synthesis on the growth and structure of CNT forests, comparing the results with samples prepared on titanium, AZO and silicon substrates. For this purpose, the following parameters were varied during the experiments: the presence of a metal oxide support layer, the catalyst composition ratio, the concentration of precursor solutions used in the impregnation layer deposition techniques, as well as the CCVD synthesis temperature, reaction time, the presence of hydrogen gas, the presence of water vapor and its flow rate. In addition, based on empirical observations on the AZO substrate, we have also attempted to explain from a theoretical approach the role of the Al_2O_3 support layer and hydrogen gas in the process of CCVD synthesis, as well as the correlations between the morphology of the bimetallic catalysts formed on the substrate surface and the structure of the carbon formed on their surface.

Based on the results, it was established that both AZO and titanium substrates were able to produce CNT forests *via* CCVD synthesis, verifying that the simpler and cheaper thin layer deposition techniques, i.e. manual spray coating and dip coating, were also suitable to form the catalyst layer for the synthesis of VACNTs. For both substrates, it was found that it was essential to use a bimetallic catalyst to achieve CNT forests on their surfaces, and of these catalysts, the 2:3 iron-cobalt ratio resulted in the best quality and structure of the

samples. In contrast to the literature results, the lowest CNT forests were obtained during the experiments on the silicon substrate in the presence of the 1:1 iron-cobalt catalyst. For both layer construction methods, the catalyst layer formed from a 0.11 mol/dm^3 concentrated precursor solution yielded the finest structured VACNTs, which were observed across the entire substrate surface. Based on HRTEM images, it was verified that multiwalled carbon nanotubes were formed during CCVD synthesis for all three substrates.

In the case of the AZO substrate, it has been proved both empirically and theoretically that the formation of CNT forests on its surface requires the presence of an Al_2O_3 support layer between the substrate and the catalyst layer. Due to the high temperature of the CCVD synthesis and the hydrogen gas, the surface ZnO layer of AZO is reduced to metallic zinc and reacts with iron and cobalt nanoparticles, resulting in the formation of intermetallic compounds, causing the iron and cobalt nanoparticles to lose their catalytic properties and hence no CNT forest is formed on the surface.

In the case of the titanium substrate, it was also demonstrated that there is no need to use any layer deposition technique to form a support layer between the substrate and the catalyst layer, since the native oxide layer on its surface can fulfil this role. Annealing the titanium substrate at $400 \text{ }^\circ\text{C}$ in air was suitable to increase the thickness of the TiO_2 layer. Based on the experimental results, it was found that good quality CNT forests could be produced on the surface of the conducting substrate by abandoning the annealing treatment prior to the catalyst layer formation, which could allow a direct contact between the substrate and the VACNTs.

Among the parameters used in the CCVD synthesis, the effect of temperature was investigated firstly. For the silicon substrate, it has been proved that high quality CNT forests can be obtained at lower synthesis temperatures as low as $750 \text{ }^\circ\text{C}$, in contrast to the literature. In the case of the AZO substrate, it was found that of the three synthesis temperatures investigated ($600 \text{ }^\circ\text{C}$, $650 \text{ }^\circ\text{C}$ and $700 \text{ }^\circ\text{C}$), the most ordered and structured VACNTs were produced at $650 \text{ }^\circ\text{C}$. In the case of AZO and titanium substrates, water vapor as a mild oxidizing agent played a significant role in the fabrication of CNT forests *via* CCVD synthesis. By excluding water vapor from the system, disordered carbon nanotubes were formed on the AZO substrate, while on the titanium substrate carbon fibers and large amounts of amorphous carbon deposition were observed. Based on the experimental results it was concluded that $30 \text{ cm}^3/\text{min}$ water vapor flow rate for AZO substrate and $25 \text{ cm}^3/\text{min}$ for titanium substrate resulted in the best oriented and uniform height CNT forests. In the case of silicon substrate, on the other hand, it was found that even in the absence of water

vapor, highly oriented VACNTs were formed on the surface with a height higher than that of the samples synthesized at a water vapor flow rate of 25 cm³/min, however, Raman spectroscopy measurements verified that without water vapor, the number of defect sites in the structure of carbon nanotubes increased, hence their graphitic property worsened.

Lastly, it has been experimentally proven that hydrogen gas is an essential element for the production of CNT forests *via* CCVD. It was found that, without hydrogen gas, silicon and AZO substrates formed the typical structure of VACNTs using an iron-cobalt 2:3 catalyst, however, their orientation was significantly degraded. The height of the CNT forests was significantly lower on silicon substrate than on the samples prepared in the presence of hydrogen gas, while the decrease in the height of the CNT forests grown on AZO substrate was not significant.

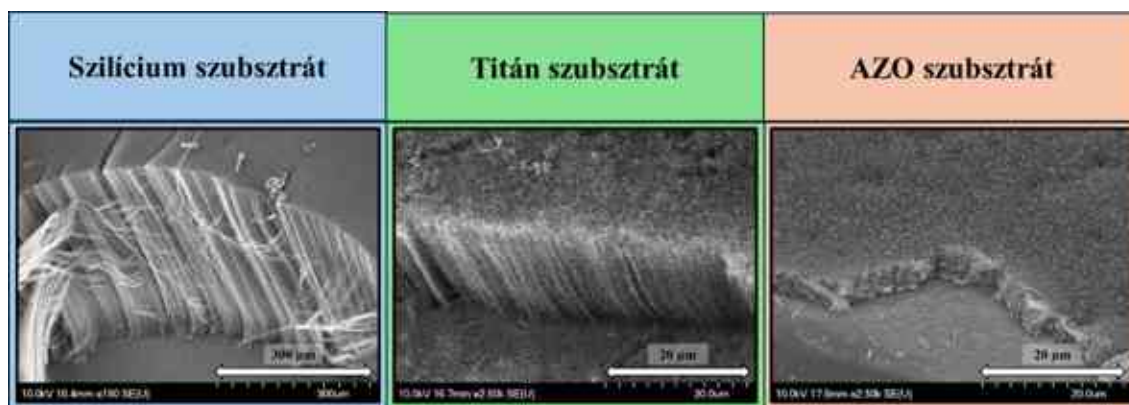
From the experimental results with AZO substrate, we have theoretically verified that the initial iron and cobalt oxides were reduced to iron and cobalt metals at the CCVD synthesis temperature in the presence of hydrogen gas, while the Al₂O₃ substrate layer was not. As a consequence, individual catalyst particles were formed from the uniform catalyst layer on the surface of the support layer, which formed a two-phase system containing an iron-rich bcc phase and a cobalt-rich bcc phase. Based on thermodynamic considerations, it was assumed that a core/shell structure formed in which the iron surrounded the cobalt particle. As the solubility of carbon atoms in iron is better than in cobalt, the diffusion and precipitation of carbon was faster in the iron-rich phase, resulting in the formation of the structure of carbon nanotubes.

9. Tézisek

A tézisek a különböző szubsztrátokon (szilícium, AZO, titán), különböző vékonyréteg építési eljárásokkal (PLD, dip coating, manuális spray coating) kialakított kétfémes (vas-kobalt) katalizátor régen, CCVD módszerrel történő függőlegesen rendezett szén nanocsövek előállítására végzett kísérletek új tudományos eredményeit foglalják össze.

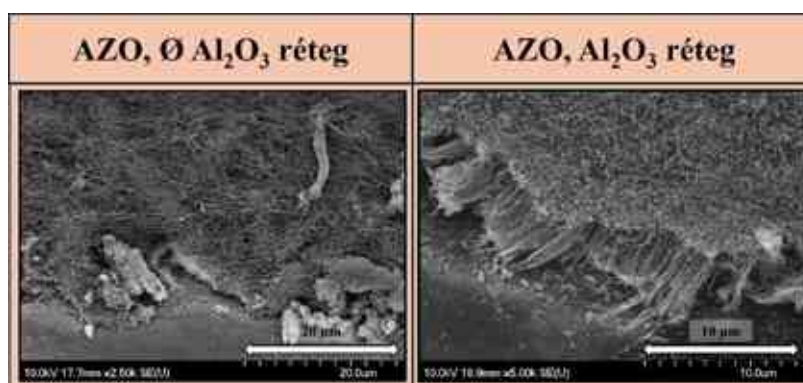
1. Tézis: Az alkalmazott szubsztrát anyagi minősége befolyásolja a CCVD szintézis során keletkező függőlegesen rendezett szén nanocsövek tulajdonságait.

Bebizonyítottam, hogy a félvezető tulajdonságú szilícium szubsztráton kívül a vezető tulajdonságokkal rendelkező titán és AZO szubsztrátok is alkalmasak az alkalmazott paraméterek függvényében változó (10 – 25 μm és 5 – 11 μm) magasságú CNT erdő növesztésre 700 °C és 650 °C-on (A. ábra).



A. ábra: Szilícium, titán és AZO szubsztrátokon előállított CNT erdők SEM felvétele

1.a. AZO szubsztráttal végzett kísérletek során megállapítottam, hogy a rendezett szerkezetű CNT-k megjelenéséhez még a Fe-Co katalizátor réteg építése előtt szükséges volt a szubsztrát felületén dip coating módszerrel egy 10 nm vastagságú Al_2O_3 réteg kialakítása (B. ábra).



B. ábra: AZO szubsztráton Al_2O_3 hordozóréteg nélkül és Al_2O_3 hordozóréteg jelenlétében szintetizált minták SEM felvétele

1.b. Titán szubsztráttal végzett kísérletek során bebizonyítottam, hogy egy megfelelően kialakított felületi natív oxid (TiO_2) réteg képes betölteni a hordozóréteg szerepét. Igazoltam, hogy a szubsztrát $400\text{ }^\circ\text{C}$ -on 1 órán keresztül atmoszférában történő hőkezelése biztosította az elegendő TiO_2 réteg vastagságát, melynek jelenlétében jobb grafítos tulajdonságú ($I_D/I_G = 0,85$), $15,39 \pm 1,2\text{ }\mu\text{m}$ átlagos magasságú CNT erdők keletkeztek (C. ábra).

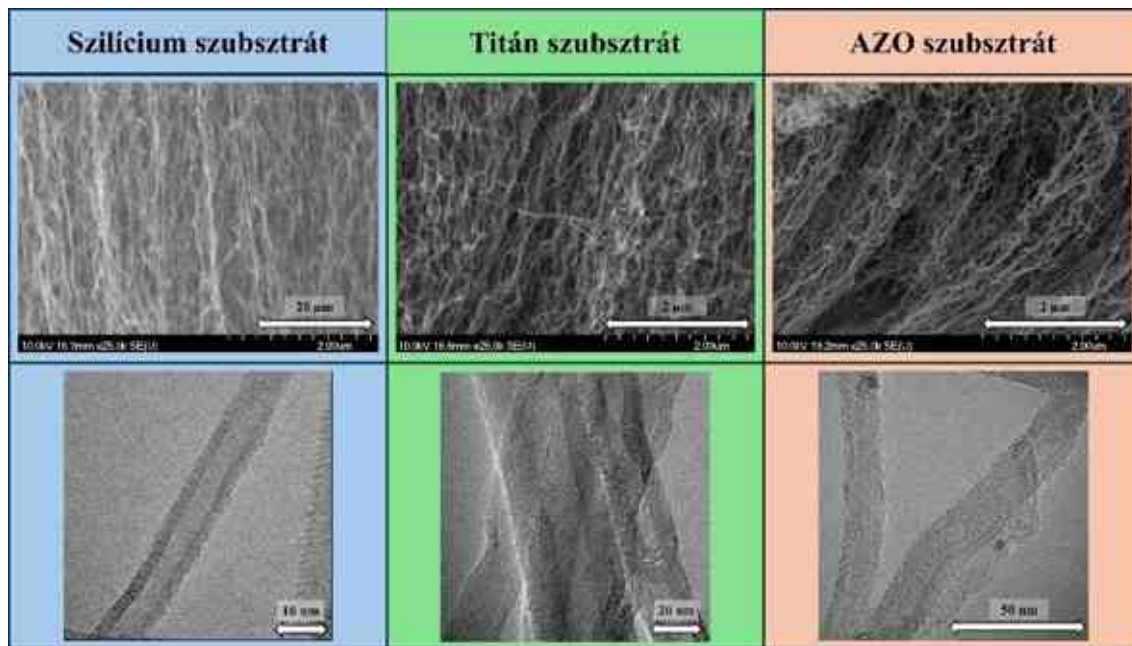


C. ábra: Titán szubsztráton a rétegépítés során egyszer (után) és kétszer hőkezelt (előtt és után) hőkezelt katalizátor rétegen előállított CNT erdők felvétele és Raman spektruma

2. Tézis: A katalizátor réteg kialakítására alkalmazott rétegépítési módszer befolyásolja a CCVD szintézis során keletkező szén nanocsövek szerkezetét és magasságát.

Igazoltam, hogy az egyszerű és költséghatékony rétegépítési eljárások (dip coating, manuális spray coating) is alkalmasak és hatékonyak lehetnek a CNT erdők előállításához szükséges katalizátor réteg kialakítására.

2.a. SEM és HRTEM felvételek felhasználásával bizonyítottam, hogy mindhárom rétegépítési módszerrel kialakított katalizátor rétegen többfalú CNT erdők állíthatók elő CCVD módszerrel 650 , 700 és $750\text{ }^\circ\text{C}$ -on. A CNT erdők szerkezeti egyenetlenségei, valamint a Raman spektroszkópiás mérések (I_D/I_G intenzitás arány) igazolták, hogy a kialakult CNT-k ugyan jelentős mennyiségű hibahelyet tartalmaznak, ennek ellenére grafítos tulajdonságuk megfelelő (D. ábra). Általánosan igazolható, hogy a rétegépítési módszerek nincsenek olyan jelentős hatással a kialakuló CNT erdők szerkezetére, mint a többi paraméter (pl.: szubsztrát, katalizátor összetétel, koncentráció stb.).



D. ábra: Szilícium, titán és AZO szubsztrátokon, PLD, manuális spray coating és dip coating módszerekkel kialakított katalizátor rétegen előállított CNT erdők nagy nagyítású SEM és HRTEM felvételei

2.b. Megállapítottam, hogy a jól kontrollálható, de költségesebb PLD módszerrel kialakított katalizátor rétegen 750 °C-on ~ 1 mm magas CNT erdők keletkeztek, azonban szerkezeti és grafitos tulajdonságok ($I_D/I_G = \sim 0,8$) szempontjából nem volt szignifikáns különbség a manuális spray coating (átlagos magasság 17 – 26,6 μm , $I_D/I_G = 0,85$) és a dip coating (átlagos magasság 14 – 18 μm , $I_D/I_G = \sim 1,3$) módszerekkel kialakított rétegeken előállított CNT erdökhöz képest.

2.c. Bebizonyítottam, hogy manuális spray coating módszerrel 120 °C-os porlasztási hőmérséklet és 5×10 porlasztási ciklus alkalmazásával megvalósítható az alacsony magasságú (17 – 26,6 μm), jó grafitos ($I_D/I_G = 0,85$) tulajdonságokkal rendelkező CNT erdők növesztése.

3. Tézis: A katalizátor réteg összetétele befolyásolja a szintézis során keletkező szén nanocsövek szerkezetét és magasságát.

3.a. Különböző összetételű (0:1, 1:3, 2:3, 1:1, 3:2, 3:1, 1:0) Fe-Co kétfémes katalizátor alkalmazásával mindhárom szubsztrát esetében bebizonyítottam, hogy a szakirodalomban széleskörben alkalmazott Fe:Co 1:1 arány helyett attól eltérő katalizátor összetételek eredményezték a legkedvezőbb szerkezettel és grafitos tulajdonságokkal rendelkező CNT erdőket (Ti – Fe:Co 2:3 arány, AZO – Fe:Co 1:3, 2:3 arányok, Si – Fe:Co 2:3, 3:1 arányok) (E. ábra).



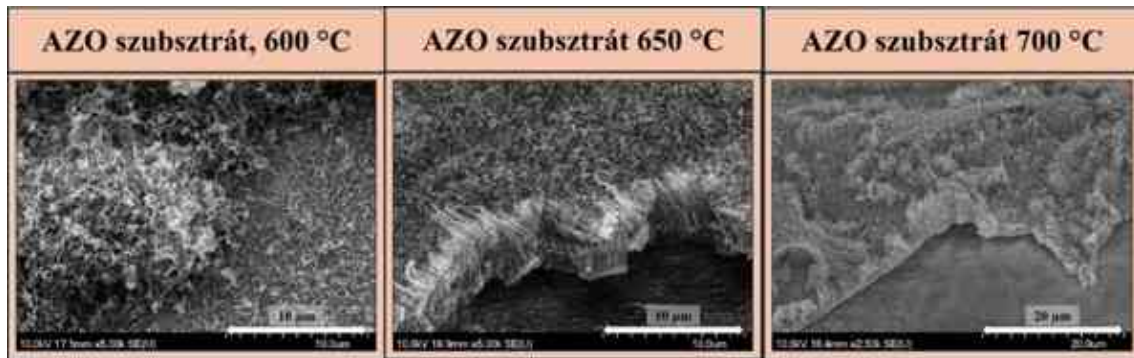
E. ábra: Szilícium, titán és AZO szubsztráton különböző vas-kobalt katalizátor összetétellel szintetizált CNT erdők magassága (titán esetében csak 2:3 aránynál volt sikeres a szintézis, ennek átlagos magassága 17 – 26,6 µm volt)

3.b. Bebizonyítottam, hogy az impregnálásos (dip coating, manuális spray coating) módszerek alkalmazása során a vas- és kobalt-nitrát prekursor oldat koncentrációja hatással van a keletkező CNT erdők növekedésére. AZO esetében a $0,11 \text{ mol/dm}^3$ és $0,22 \text{ mol/dm}^3$, míg titán esetében a $0,0075 \text{ mol/dm}^3$ és $0,11 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációk eredményezték a legjobb szerkezetű CNT erdőket 650 és $700 \text{ }^\circ\text{C}$ -on.

3.c. A SEM és TEM felvételek alapján megállapítottam, hogy ellentétben szakirodalmi eredményekkel, nincs jelentős korreláció a katalizátor oldat töménysége és a CNT átmérőjének változása között AZO szubsztrát esetében: $0,44 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációval az átlagos csőátmérő $16 - 18 \text{ nm}$, míg $0,11 \text{ mol/dm}^3$ koncentráció esetében az átlagos csőátmérő $14 - 16 \text{ nm}$ között változott.

4. Tézis: A függőlegesen rendezett szén nanocsövek CCVD szintézise során alkalmazott paraméterek (hőmérséklet, idő, vízgőz és hidrogén gáz) hatással vannak a szén nanocsövek növekedésére.

4.a. Bebizonyítottam, hogy a szakirodalmi információkkal ellentétben mérsékeltebb, $750 \text{ }^\circ\text{C}$ -os szintézis hőmérsékleten jó minőségű ($I_D/I_G = \sim 0,8$), közel 1 mm magas CNT erdőket lehet előállítani szilícium szubsztráton. Az AZO-val folytatott kísérleteket – irodalmi referencia hiányában – $600 \text{ }^\circ\text{C}$, $650 \text{ }^\circ\text{C}$ és $700 \text{ }^\circ\text{C}$ szintézis hőmérsékleten elvégeztem és az eredmények alapján megállapítottam, hogy a fentieknél még alacsonyabb, $650 \text{ }^\circ\text{C}$ -os szintézis hőmérséklet volt a legalkalmasabb az egyenletes eloszlású, rendezett szerkezetű CNT-k növesztésére a szubsztrát teljes felületén (F. ábra).



F. ábra: AZO szubsztráton 600-700 °C szintézis hőmérsékleten végzett kísérletek eredményének SEM felvételei (Al_2O_3 hordozóréteg jelenlétében, vas-kobalt katalizátor 1:1 arány, $0,11 \text{ mol/dm}^3$)

4.b. Titán szubsztrát esetében 20 – 60 perc intervallumban vizsgáltam a szintézis idő hatását, és a mintákról készített SEM felvételek alapján bebizonyítottam, hogy 30 perc volt az ideális reakcióidő, amely $12,2 \pm 0,7 \mu\text{m}$ átlagos magassággal rendelkező CNT erdőt eredményezett.

4.c. Mindhárom szubsztrát esetében vizsgáltam a vízgőz szerepét a CCVD szintézisek során, a SEM felvételek alapján igazoltam, hogy titán szubsztrát esetében nélkülözhetetlen a vízgőz ($25 \text{ cm}^3/\text{perc}$). Megállapítottam, hogy szilícium esetében Fe:Co 2:3, 3:2 és 3:1 katalizátor arányokkal $600 \mu\text{m}$ -nél magasabb, valamint AZO esetében Fe:Co 2:3 aránnyal $2,6 \pm 0,1 \mu\text{m}$ magas CNT erdők keletkeztek vízgőz nélkül is, azonban vízgőz jelenlétében (Si – $38 \text{ cm}^3/\text{perc}$, AZO – $30 \text{ cm}^3/\text{perc}$) jelentősen javult a CNT-k szerkezete és orientációja a szubsztrát felületén (*G. ábra*).



G. ábra: Szilícium és AZO szubsztráton előállított CNT erdők meghatározott magasságnak értékei, AZO-nál vízgőz áramlási sebességének függvényében, valamint emelt vízgőz áramlási sebesség mellett különböző vas-kobalt katalizátor koncentráció mellett, szilícium esetében vízgőz jelenlétében és vízgőz nélkül

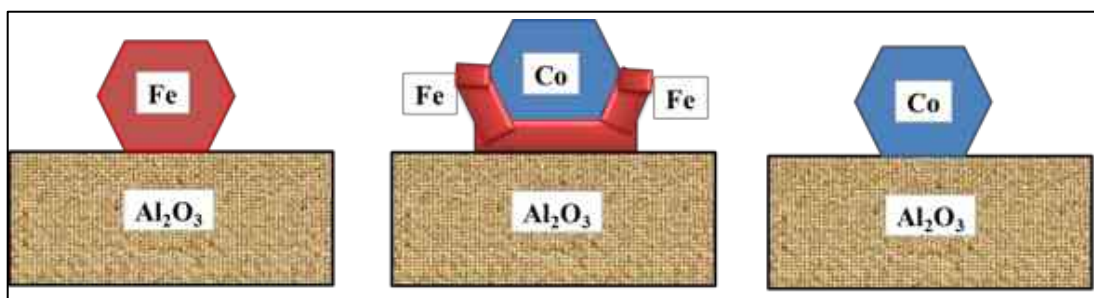
5. Tézis: *A szubsztrát és a katalizátor réteg között elhelyezkedő néhány nanométer vastagságú hordozóréteg stabilis a CCVD szintézis redukciós szakaszában, amelynek következtében a fém katalizátor szemcsék migrációja, aggregációja korlátozott a szubsztrát felületén, biztosítva ezzel a katalizátor egyenletesebb eloszlását és szén nanocsövek erdős struktúrába való rendeződését.*

5.a. Termodinamikai ismeretek alapján elméleti úton bebizonyítottam, hogy AZO szubsztráton 600, 650 és 700 °C-on hidrogén gáz hatására az Fe₂O₃, CoO, és az AZO rétegben levő ZnO rétegek redukálódtak fém vassá, kobalttá és cinkké, míg az Al₂O₃ réteg stabilis, ezért alkalmas hordozórétegnek.

5.b. Bebizonyítottam, hogy Al₂O₃ réteg hiányában az AZO ZnO rétege hidrogén gáz hatására redukálódott Zn fémmé, megolvadt és intermetallikus vegyületeket képezve reakcióba lépett a redukált kobalt és vas nanorészecskékkel, aminek következtében a vas- és kobalt nanorészecskék elvesztették katalitikus tulajdonságukat, ezért nem alakulhatott ki a CNT erdőkre jellemző struktúra.

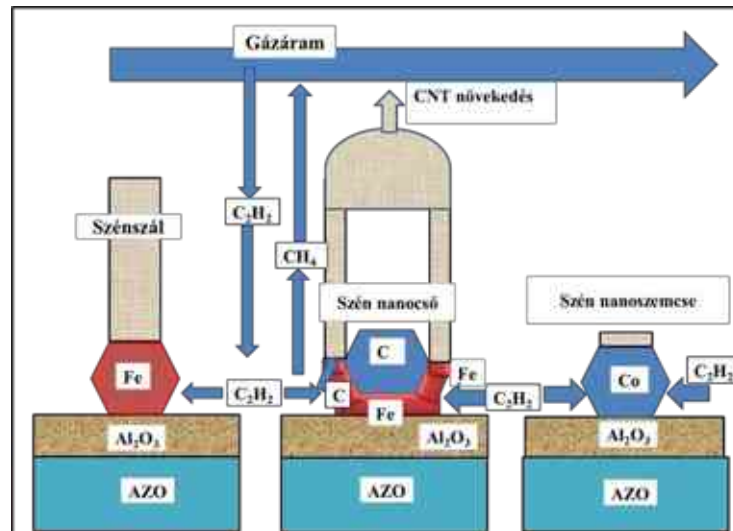
6. Tézis: *A vas-kobalt kétfémes katalizátorok a CCVD szintézis hőmérsékletén egy bcc kristályszerkezetű, kétfázisú szilárd oldatot képeznek, amely egy mag-héj szerkezetet kialakítva helyezkedik el Al₂O₃ hordozóréteg felületén és a szén oldhatóságbeli különbsége a két fémbe határozza meg a szén nanocsövek növekedését.*

6.a. Elméleti úton bebizonyítottam, hogy 730 °C alatt a kétfémes vas-kobalt katalizátorok kétfázisú rendszert képeznek, amely az Al₂O₃ hordozóréteg felületén határfelületi okokból kifolyólag mag-héj szerkezetet alakít ki (*H. ábra*).



H. ábra: AZO szubsztráton a Al₂O₃ hordozóréteg felületén kialakuló tiszta vas, kétfémes vas-kobalt ötvözet és tiszta kobalt katalizátor nanorészecskék várható alakjának a sematikus ábrája

6.b. Bebizonyítottam, hogy a szénatomok kiválása a vas-kobalt katalizátorok felületén a vas „héj” peremén indul meg, mert a szénatomok oldhatósága és diffúziós sebessége nagyobb a vasban, mint a kobaltban, ezért alakul ki az üreges szén morfológia, amely a szén nanocsövekre jellemző. Bebizonyítottam továbbá, hogy tiszta vas katalizátor esetében szénszálak keletkeznek, mert a szemcse teljes felületén azonos feltételek mellett valósulhat meg a szénatomok kiválása (*I. ábra*).



I. ábra: Szénszál és szén nanocső növekedésének sematikus ábrája a különböző fém nanoszeméséken etilén szénforrás jelenlétében

10. Publikációs tevékenység

Független idézetek száma: 34

h-index: 4

(Forrás: Magyar Tudományos Művek Tára (MTMT) azonosító: 10071478)

10.1. PhD értekezés témájához tartozó közlemények

P1. Nanai, Lilla; Szabo, Anna; Gyulavari, Tamas; Budai, Judit; Hernadi, Klara; Manual spray coating: A cheap and effective method to build catalyst layers for carbon nanotube forest growth; THIN SOLID FILMS 689 Paper: 137491, 8 p. (2019)

P1. c1: Tang, C.J.; Azuddin, Hassan M.; Yahya, I. Direct Injection Carbon Nanotubes Thin Film Deposition System In: IEEE, 2021 IEEE 19th Student Conference on Research and Development (SCOReD), Piscataway (NJ), Amerikai Egyesült Államok: IEEE (2021) pp. 416-421., 6 p.

P1. c2: Abdul, Fatah Bin Deraman, Synthesis, Characterization and Fire Retardancy of Titaniabased Materials Coated on Wood (2023)

P2. Nánai Lilla, Hernadi Klara; Függőlegesen rendezett szén nanocsövek katalitikus kémiai gőzfázisú leválasztással történő szintézisét befolyásoló paraméterek szerkezetre gyakorolt hatásának áttekintése; ME Doktorandusz Almanach 2023-1. kötet, ISSN 2939-7294, 250 (2023)

P3. Nánai, Lilla; Czagány, Máté; Hernadi, Klara; Effects of CCVD parameters on the growth of VACNT over AZO substrate CERAMICS INTERNATIONAL 50: 11 pp. 20749-20757., 8 p. (2024)

P4. Nánai, Lilla; Németh, Zoltán; Kaptay, George; Hernadi, Klara; Experimental and theoretical aspects of the growth of vertically aligned CNTs by CCVD on AZO substrate; SCIENTIFIC REPORTS 14 Paper: 7307, 18 p. (2024)

P4. c1: Zhou, Hui; Yang, Yuhang; Qiao, Fen; Hong, Run; Zhang, Hanfang; Chu, Huaqiang; Effect of NH₃ addition on the preparation of nitrogen-doped carbon nanomaterials by flame synthesis method; CARBON LETTERS (2024)

10.2. PhD értekezés témájához szorosan nem kapcsolódó publikációk

P5. Szabo, T; Nanai, L; Nesztor, D; Barna, B; Malina, O; Tombacz, E; A Simple and Scalable Method for the Preparation of Magnetite/Graphene Oxide Nanocomposites under Mild Conditions; ADVANCES IN MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING 2018 Paper: 1390651, 11 p. (2018)

P5. c1: Lingamdinne, L.P.; Koduru, J.R.; Karri, R.R. A comprehensive review of applications of magnetic graphene oxide based nanocomposites for sustainable water purification, JOURNAL OF ENVIRONMENTAL MANAGEMENT 231 pp. 622-634., 13 p. (2019)

P5. c2: Koduru, J.R.; Karri, R.R.; Mubarak, N.M. Smart materials, magnetic graphene oxide-based nanocomposites for sustainable water purification, In: Sustainable Polymer Composites and Nanocomposites, (2019) pp. 759-781., 23 p.

- P5. c3:** Kim, J.; Kim, K.H.; Kim, T.; Jung, B. Magnetic heat effects of FeCoNi nanoparticles coated on edge-oxidized graphene sheets under an alternating magnetic field, *SAE MULLI = NEW PHYSICS* 69: 3 pp. 234-239., 6 p. (2019)
- P5. c4:** Fajar Hidayat, Muchlis; Sunaryono, Sujito; Mufti, Nandang; Latifah, Eny, Study on Distribution of Magnetite ($\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$) Filler in $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ -PEG/PVA/PVP Magnetic Hydrogel by Using Twolognormal Function Analysis, *IOP CONFERENCE SERIES: MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING* 515 Paper: 012024 (2019)
- P5. c5:** Sunaryono, Sunaryono.; Hidayat, Muchlis Fajar ; Mufti, Nandang ; Soontaranon, Siriwat ; Taufiq, Ahmad, The effect of Mn doping on nano structure and magnetic properties of $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ -PEG/PVP/PVA based ferrogel, *JOURNAL OF POLYMER RESEARCH* 27 : 9 Paper: 284 , 10 p. (2020)
- P5. c6:** Hardiansyah, A.; Yang, M.-C.; Liao, H.-L.; Cheng, Y.-W.; Destyorini, F.; Irmawati, Y.; Liu, C.-M.; Yung, M.-C.; Hsu, C.-C.; Liu, T.-Y. Magnetic graphene-based sheets for bacteria capture and destruction using a high-frequency magnetic field, *NANOMATERIALS* 10: 4 Paper: 674 (2020)
- P5. c7:** El-Fawal, E.M.; Saad, L.; Moustafa, Y.M. Computational DFT study of magnetite/graphene oxide nanoadsorbent: Interfacial chemical behavior and remediation performance of heavy metal hydrates from aqueous system, *WATER ENVIRONMENT RESEARCH* 92: 9 pp. 1293-1305., 13 p. (2020)
- P5. c8:** Agrawal, P.R.; Sharma, R.; Kumar, R. Magnetically separable (carbon) graphene oxide based nano-composites for water treatment, In: *Contamination of Water: Health Risk Assessment and Treatment Strategies*, (2021) pp. 461-483., 23 p.
- P5. c9:** Chinnappa, K.; Karuna, Ananthai P.; Srinivasan, P.P.; Dharmaraj, Glorybai C. Green synthesis of rGO-AgNP composite using *Curcubita maxima* extract for enhanced photocatalytic degradation of the organophosphate pesticide chlorpyrifos, *ENVIRONMENTAL SCIENCE AND POLLUTION RESEARCH* 29: 38 pp. 58121-58132., 12 p. (2022)
- P5. c10:** Bahrami, Amir Bahram Gharagozloo; Bahrami, Seyed Hajir ; Saber-Samandari, Saeed ; Kowsari, Elaheh, New functional graphene oxide based on transition metal complex (Cr/Fe) as wave absorber, *JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH AND TECHNOLOGY* 20 pp. 3683-3696., 14 p. (2022)
- P5. c11:** Imelda-Naranjo, Cristina E.; Morillo, Bryan; Aldas, Maria B.; Garces, Nicole; Debut, Alexis; Guerrero, Victor H., Zinc removal from synthetic waters using magnetite/graphene oxide composites, *Remediation* 33: 2 pp. 135-150., 16 p. (2023)
- P6.** El Mrabate, Bilal; Szőri-Dorogházi, Emma; Ahmed Shehab, Mohammed; Chauhan, Tanya; Muránszky, Gábor; Sikora, Emőke; Filep, Ádám; Sharma, Nikita; Nánai, Lilla; Hernadi, Klara et al. Widespread applicability of bacterial cellulose-ZnO-MWCNT hybrid membranes, *ARABIAN JOURNAL OF CHEMISTRY* 14: 7 Paper: 103232, 12 p. (2021)
- P6. c1:** Rajpurohit, Naresh A.; Bhakar, Kaushalya; Nemiwal, Meena; Kumar, Dinesh, Design and synthesis of hybrid nanostructures for sustainable energy and environmental remediation, *ARABIAN JOURNAL OF GEOSCIENCES* 15: 2 Paper: 137 (2022)
- P6. c2:** Hasnan, Nur Shamimie Nadzwin ; Mohamed, Mohamad Azuwa ; Anuar, Nornastasha Azida ; Sukur, Muhamad Firdaus Abdul ; Yusoff, Siti Fairus Mohd ; Mokhtar, Wan Nur Aini Wan ; Hir, Zul Adlan Mohd ; Shohaimi, Norshahidatul Akmar Mohd ; Rafaie, Hartini Ahmad, Emerging polymeric-based material with photocatalytic functionality for sustainable technologies, *JOURNAL OF INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY* (2022)
- P6. c3:** Gao, Mingyuan; Liang, Haiou; Bao, Sarenqiqige; Xu, Tong; Zhang, Yuping; Bai, Jie; Li, Chunping, Bifunctional BiOCl/TiO₂ decorated membrane for antibiotic photodegradation

- and oil-water emulsion separation, *APPLIED SURFACE SCIENCE* 578 Paper: 151960 (2022)
- P6. c4:** Wang, Xuan; Tarahomi, Mehrasa; Sheibani, Reza; Xia, Changlei; Wang, Weidong, Progresses in lignin, cellulose, starch, chitosan, chitin, alginate, and gum/ carbon nanotube (nano)composites for environmental applications: A review *INTERNATIONAL JOURNAL OF BIOLOGICAL MACROMOLECULES* 241 Paper: 124472, 38 p. (2023)
- P6. c5:** Selvakumar, Sandhya; Rajendiran, Thyagarajan; Biswas, Kunal, Current Advances on Biomedical Applications and Toxicity of MWCNTs: A Review, *BIONANOSCIENCE* (2023)
- P6. c6:** Prasad, Cheera; Madkhali, Nawal; Jeong, Seong-Geun; Malkappa, Kuruma; Choi, Hyeong Yeol; Govinda, V. Recent advances in the hybridization of cellulose and semiconductors: Design, fabrication and emerging multidimensional applications: A review, *INTERNATIONAL JOURNAL OF BIOLOGICAL MACROMOLECULES* Paper: 123551 (2023)
- P6. c7:** Prasad, C.; Madkhali, N.; Jeong, S.-G.; Malkappa, K.; Choi, H.Y.; Govinda, V. Recent advances in the hybridization of cellulose and semiconductors: Design, fabrication and emerging multidimensional applications: A review, *INTERNATIONAL JOURNAL OF BIOLOGICAL MACROMOLECULES* 233 Paper: 123551 (2023)
- P6. c8:** Melethil, Krishnakumar; Varghese, Sharon; James, Albin; Rubiya, M. H.; Thomas, Bejoy, Bacterial Nanocellulose (BNCs) Supported Inorganic Nanomaterials for Catalytic Applications, In: Thomas, Bejoy; Jose Chirayil, Cintil; AR, Ajitha; Thomas, Sabu (szerk.) *Handbook of Biopolymers*, Singapore, Singapur: Springer Nature Singapore (2023) pp. 941-974. Paper: Chapter 35, 34 p.
- P6. c9:** Pedrosa, M.F.F. An overview of bio-cellulose derived materials for catalytic water treatment, *INTERNATIONAL JOURNAL OF BIOLOGICAL MACROMOLECULES* 258 Paper: 128789 (2024)
- P7.** Szabó, Anna; Nánai, Lilla; Tóth, Zsejke Réka; Hernadi, Klara, Simplification of the CCVD method used in the growth of carbon nanotube forests on titanium substrate, *SOLID STATE SCIENCES* 117 Paper: 106648, 10 p. (2021)
- P7. c1:** Rogala-Wielgus, Dorota; Majkowska-Marzec, Beata; Zielinski, Andrzej; Jankiewicz, Bartłomiej J. Mechanical Behavior of Bi-Layer and Dispersion Coatings Composed of Several Nanostructures on Ti Substrate, *APPLIED SCIENCES-BASEL* 11: 17 Paper: 7862, 15 p. (2021)
- P7. c2:** Wu, XinYi; Tu, Wei Han; Veksha, Andrei; Chen, Wenqian; Lisak, Grzegorz, Polyolefin-derived substrate-grown carbon nanotubes as binder-free electrode for hydrogen evolution in alkaline media, *CHEMOSPHERE* p. 140769 Paper: 140769 (2023)
- P7. c3:** Wu, Xinyi, Plastic-derived substrate-grown carbon nanotubes as freestanding electrode for hydrogen evolution in alkaline media, *Megjelenés/Fokozatszerzés éve: 2023*
- P7. c4:** Chu, Dianming; Ji, Zongchao; Zhang, Xijun; Zhao, Xinyue; He, Yan; Bai, Wenjuan, Machine learning for the regulation strategy and mechanism of the integrated growth of carbon nanotube arrays, *NEW JOURNAL OF CHEMISTRY*, 14 p. (2023)
- P7. c5:** Czagany, Mate; Hompoth, Szabolcs; Keshri, Anup Kumar; Pandit, Niranjan; Galambos, Imre; Gacsi, Zoltan; Baumli, Peter, Supercapacitors: An Efficient Way for Energy Storage Application, *MATERIALS* 17: 3 Paper: 702, 33 p. (2024)
- P8.** Shehab, Mohammed Ahmed; Sharma, Nikita; Valsesia, Andrea; Karacs, Gábor; Kristály, Ferenc; Koós, Tamás; Leskó, Anett Katalin; Nánai, Lilla; Hernadi, Klara;

Németh, Zoltán, Preparation and Photocatalytic Performance of TiO₂ Nanowire-Based Self-Supported Hybrid Membranes, *MOLECULES* 27: 9 Paper: 2951, 13 p. (2022)

- P8. c1:** Wang, Kunlei; Kowalska, Ewa, Property-governed performance of platinum-modified titania photocatalysts, *FRONTIERS IN CHEMISTRY* 10 Paper: 972494 (2022)
- P8. c2:** Tien, Tsung-Mo; Chung, Yu-Jen; Huang, Chen-Tang; Chen, Edward L. Fabrication of WS₂/WSe₂ Z-Scheme Nano-Heterostructure for Efficient Photocatalytic Hydrogen Production and Removal of Congo Red under Visible Light, *CATALYSTS* 12: 8 p. 852 (2022)
- P8. c3:** Ri, Pomjin; Jong, Songryong; Pae, Kukjin; Sin, Gyechol; Pae, Kukhyon; Jon, Sangmo, Flexible dye solar cells with TiO₂ nanopaper and Ti back contact electrodes, *JOURNAL OF SAUDI CHEMICAL SOCIETY* 27: 6 Paper: 101745, 7 p. (2023)
- P8. c4:** He, Yun; Huang, Hua; Fan, Minyu; Wang, Zhaojiong; Liu, Xiongwei; Huo, Jiege, Fabrication and physicochemical characterization of copper oxide–pyrrhotite nanocomposites for the cytotoxic effects on HepG2 cells and the mechanism, *NANOTECHNOLOGY REVIEWS* 12: 1 Paper: 20230152 (2023)
- P8. c5:** Chen, Kai; Xu, Guojuan; Tian, Runmiao; Jiang, Jun; Kuang, Ying; Wu, Kao; Jiang, Fatang, Characterizations and great application potential for air filtration of konjac glucomannan/curdlan aerogels, *INDUSTRIAL CROPS AND PRODUCTS* 195 Paper: 116462 (2023)
- P8. c6:** Hassan, Fadimatou; Talami, Bouba; Almansba, Amira; Bonnet, Pierre; Caperaa, Christophe; Dalhatou, Sadou; Kane, Abdoulaye; Zeghioud, Hicham, Photocatalytic Degradation of Tartrazine and Naphthol Blue Black Binary Mixture with the TiO₂ Nanosphere under Visible Light: Box-Behnken Experimental Design Optimization and Salt Effect, *CHEMENGINEERING* 8: 3 p. 50 (2024)

10.3. Konferencia és egyéb kiadványok

- P9.** Anna, Szabó; Lilla, Nánai; Zsejke-Réka, Tóth; Klára, Hernádi, Production of CNT forests by a simple layer building method on a conductive substrate, In: Alapi, Tünde; Berkecz, Róbert; Ilisz, István (szerk.) Proceedings of the 26th International Symposium on Analytical and Environmental Problems, Szeged, Magyarország: University of Szeged (2020) 405 p. pp. 333-334., 2 p.
- P10.** Nánai, Lilla; Szabó, Anna; Gyulavári, Tamás; Tóth, Zsejke-Réka; Hernadi, Klara, A simple method to build catalyst layers for the synthesis of vertically aligned carbon nanotubes, In: Alapi, Tünde; Berkecz, Róbert; Ilisz, István (szerk.) Proceedings of the 27th International Symposium on Analytical and Environmental Problems, Szeged, Magyarország: University of Szeged (2021) 375 p. pp. 42-45., 4 p.
- P11.** Lilla, Nánai; Klara, Hernadi, CHALLENGES OF VERTICALLY ALIGNED CARBON NANOTUBES PRODUCTION AND APPLICATION, In: Alapi, Tünde; Berkecz, Róbert; Ilisz, István (szerk.) Proceedings of the 28th International Symposium on Analytical and Environmental Problems, Szeged, Magyarország: University of Szeged (2022) 407 p. pp. 30-34., 5 p.

11. Köszönetnyilvánítás

Elsősorban szeretném kifejezni köszönetemet a témavezetőmnek, Dr. Hernádi Klárának a szakmai támogatásáért, a kísérleti munka során felmerülő kérdésekben nyújtott segítségéért, a rendszeres konzultációk eredményeként a kutatási irányvonal kijelöléséért, és a felmerülő nehézségek leküzdésében adott támogatásáért.

Külön köszönettel tartozom Dr. Palotás Árpád Bence dékán úrnak és Dr. Mertinger Valériának a Kerpely Antal Anyagtudományok És Technológiák Doktori Iskola vezetőjeként, hogy támogatásukkal lehetővé tették doktori tanulmányaim folytatását és befejezését a Miskolci Egyetemen. Köszönettel tartozom Dr. Kaptay Györgynek a kísérleti eredmények közötti elméleti kapcsolatok felismerésében nyújtott segítségéért.

Köszönettel tartozom volt kollégáimnak a Szegedi Tudományegyetem Alkalmazott- és Környezeti Kémiai Tanszék Környezetkémiai Kutatócsoportból, akik segítőkész útmutatásukkal elindítottak a kutatói élet göröngyös, de annál izgalmasabb ösvényén. Külön köszönettel tartozom Dr. Szabó Annának, akihez bármikor fordulhattam a felmerülő szakmai kérdések megvitatása kapcsán, valamint Dr. Tóth Zsejke-Rékának és Dr. Gyulavári Tamásnak, akik bevezettek a SEM, és Raman spektroszkópiás vizsgálati módszerek rejtelmeibe és segédkeztek a mérés technika elsajátításában. Külön köszönettel tartozom a Szegedi Tudományegyetem TTIK Optikai és Kvantumelektronikai Tanszékéről Dr. Pápa Zsuzsannának és Dr. Budai Juditnak a PLD réteg elkészítésében és az ellipszometriás mérések elvégzésében nyújtott segítségükért.

Köszönettel tartozom Dr. Czagány Máténak a közös ötletelekért és Karacs Gábor doktorjelöltnek a TEM alapjainak elsajátításáért. Köszönöm Dr. Svéda Máriának a biztató szavakat és a doktori tanulmányaim során felmerülő adminisztrációs problémák megoldásában nyújtott segítségét. Köszönöm továbbá a Fémteni, Képlékenyalakítási és Nanotechnológiai Intézet minden munkatársának hozzásegítettek a sikeres kutatómunkámhoz.

Hálával tartozom családomnak, kedvesemnek és barátaimnak a kitartó támogatásukért, amely nélkül ez a dolgozat nem készülhetett volna el.

A kutatómunka az Innovációs és Technológiai Minisztérium ÚNKP-23-3 kódszámú Új Nemzeti Kiválóság Programjának szakmai támogatásával készült.

A kutatómunkámból készített publikációk, illetve a szakmai anyagok konferencián történő bemutatása a Kulturális és Innovációs Minisztérium Nemzeti Kutatási Fejlesztési és Innovációs Alapból nyújtott támogatásával a 2019-2.1.11-TÉT-2020-00134 és 2019-2.1.13-TÉT_IN-2020-00049 számú projektek keretében valósult meg.

12. Irodalomjegyzék

- [1] Y. Li, ACS Nano vol. 15, no. 9197 (2021) doi: 10.1021/acsnano.1c04972.
- [2] L. Qian, Y. Xie, S. Zhang, and J. Zhang, Matter vol. 3, no. 664 (2020) doi: 10.1016/j.matt.2020.06.014.
- [3] S. Kumar, R. Rani, N. Dilbaghi, K. Tankeshwar, and K.-H. Kim, Chem Soc Rev vol. 46, no. 158 (2017) doi: 10.1039/C6CS00517A.
- [4] J. Suchorzewski, M. Prieto, and U. Mueller, Constr Build Mater vol. 262, no. 120871 (2020) doi: 10.1016/j.conbuildmat.2020.120871.
- [5] Web of Science keresési eredmény “vertically aligned carbon nanotubes” <https://www.webofscience.com/wos/woscc/summary/f38b69fe-e05e-40af-a2f7-48b100729cab-f6a0094a/relevance/1> (**utolsó meglekintés:2024.06.26.**).
- [6] Web of Science keresési eredmény “carbon nanotube” <https://www.webofscience.com/wos/woscc/summary/7f90c69f-bc54-409f-b080-05007e7d7386-f69fcb87/relevance/1> (**utolsó meglekintés: 2024.06.26.**).
- [7] S. Iijima, Nature vol. 354, no. 56 (1991) doi: 10.1038/354056a0.
- [8] C. Jin, K. Suenaga, and S. Iijima, ACS Nano vol. 2, no. 1275 (2008) doi: 10.1021/nn800121v.
- [9] R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, Chem Phys Lett vol. 195, no. 537 (1992) doi: 10.1016/0009-2614(92)85559-S.
- [10] M. Endo and H. W. Kroto, J Phys Chem vol. 96, no. 6941 (1992) doi: 10.1021/j100196a017.
- [11] M. E. David, R.-M. Ion, R. M. Grigorescu, L. Iancu, and E. R. Andrei, Materials vol. 13, no. 2064 (2020) doi: 10.3390/ma13092064.
- [12] M. Terrones, Annu Rev Mater Res vol. 33, no. 419 (2003) doi: 10.1146/annurev.matsci.33.012802.100255.
- [13] J. Prasek, J. Drbohlavova, J. Chomoucka, J. Hubalek, O. Jasek, V. Adam, and R. Kizek, J Mater Chem vol. 21, no. 15872 (2011) doi: 10.1039/c1jm12254a.
- [14] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, and D. R. Huffman, Nature vol. 347, no. 354 (1990) doi: 10.1038/347354a0.
- [15] Y. Ando, X. Zhao, T. Sugai, and M. Kumar, Materials Today vol. 7, no. 22 (2004) doi: 10.1016/S1369-7021(04)00446-8.
- [16] T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, and R. E. Smalley, Chem Phys Lett vol. 243, no. 49 (1995) doi: 10.1016/0009-2614(95)00825-O.
- [17] J. Chrzanowska, J. Hoffman, A. Małolepszy, M. Mazurkiewicz, T. A. Kowalewski, Z. Szymanski, and L. Stobinski, Physica Status Solidi (b) vol. 252, no. 1860 (2015) doi: 10.1002/pssb.201451614.
- [18] J. Kong, A. M. Cassell, and H. Dai, Chem Phys Lett vol. 292, no. 567 (1998) doi: 10.1016/S0009-2614(98)00745-3.
- [19] J.-F. Colomer, C. Stephan, S. Lefrant, G. Van Tendeloo, I. Willems, Z. Kónya, A. Fonseca, C. Laurent, and J. B. Nagy, Chem Phys Lett vol. 317, no. 83 (2000) doi: 10.1016/S0009-2614(99)01338-X.
- [20] S. L. Pirard, S. Douven, and J.-P. Pirard, Front Chem Sci Eng vol. 11, no. 280 (2017) doi: 10.1007/s11705-017-1635-1.
- [21] E. Frackowiak, K. Jurewicz, K. Szostak, S. Delpeux, and F. Béguin, Fuel Processing Technology vol. 77–78, no. 213 (2002) doi: 10.1016/S0378-3820(02)00078-4.
- [22] N. M. Nurazzi, M. M. Harussani, N. D. Siti Zulaikha, A. H. Norhana, M. Imran Syakir, and A. Norli, Polimery vol. 66, no. 85 (2021) doi: 10.14314/polimery.2021.2.1.
- [23] V. Schroeder, S. Savagatrup, M. He, S. Lin, and T. M. Swager, Chem Rev vol. 119, no. 599 (2019) doi: 10.1021/acs.chemrev.8b00340.

- [24] G. Cho, S. Azzouzi, G. Zucchi, and B. Lebental, *Sensors* vol. 22, no. 218 (2021) doi: 10.3390/s22010218.
- [25] A. C. Dillon, K. M. Jones, T. A. Bekkedahl, C. H. Kiang, D. S. Bethune, and M. J. Heben, *Nature* vol. 386, no. 377 (1997) doi: 10.1038/386377a0.
- [26] P. Wei, X. Li, Z. He, X. Sun, Q. Liang, Z. Wang, C. Fang, Q. Li, H. Yang, J. Han, and Y. Huang, *Chemical Engineering Journal* vol. 422, no. 130134 (2021) doi: 10.1016/j.ccej.2021.130134.
- [27] U. Kamran and S.-J. Park, *J Clean Prod* vol. 290, no. 125776 (2021) doi: 10.1016/j.jclepro.2020.125776.
- [28] J. Zhao, A. Buldum, J. Han, and J. P. Lu, *Nanotechnology* vol. 13, no. 195 (2002) doi: 10.1088/0957-4484/13/2/312.
- [29] S. Chang, M. Yang, R. Pang, L. Ye, X. Wang, A. Cao, and Y. Shang, *Appl Surf Sci* vol. 579, no. 152172 (2022) doi: 10.1016/j.apsusc.2021.152172.
- [30] M. M. Harussani, S. M. Sapuan, G. Nadeem, T. Rafin, and W. Kirubaanand, *Defence Technology* vol. 18, no. 1281 (2022) doi: 10.1016/j.dt.2022.03.006.
- [31] A. Iqbal, A. Saeed, and A. Ul-Hamid, *Polymer Bulletin* vol. 78, no. 539 (2021) doi: 10.1007/s00289-019-03096-0.
- [32] W. Z. Li, S. S. Xie, L. X. Qian, B. H. Chang, B. S. Zou, W. Y. Zhou, R. A. Zhao, and G. Wang, *Science* (1979) vol. 274, no. 1701 (1996) doi: 10.1126/science.274.5293.1701.
- [33] K. Hata, D. N. Futaba, K. Mizuno, T. Namai, M. Yumura, and S. Iijima, *Science* (1979) vol. 306, no. 1362 (2004) doi: 10.1126/science.1104962.
- [34] S.-H. Yao, J.-K. Yuan, T. Zhou, Z.-M. Dang, and J. Bai, *The Journal of Physical Chemistry C* vol. 115, no. 20011 (2011) doi: 10.1021/jp205444x.
- [35] R. Paul and A. K. Roy, *Electrochim Acta* vol. 365, no. 137345 (2021) doi: 10.1016/j.electacta.2020.137345.
- [36] S. Yao, J. Yuan, H. Mehedi, E. Gheeraert, and A. Sylvestre, *Carbon N Y* vol. 116, no. 648 (2017) doi: 10.1016/j.carbon.2017.02.043.
- [37] C. Querne, T. Vignal, M. Pinault, P. Banet, M. Mayne-L'Hermite, and P.-H. Aubert, *J Power Sources* vol. 553, no. 232258 (2023) doi: 10.1016/j.jpowsour.2022.232258.
- [38] Y. Q. Jiang, Q. Zhou, and L. Lin, in *2009 IEEE 22nd International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (IEEE, 2009)*, pp. 587–590.
- [39] Y. Jiang and L. Lin, in *2011 16th International Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems Conference (IEEE, 2011)*, pp. 2722–2725.
- [40] R. Peng, Y. Pan, B. Liu, Z. Li, P. Pan, S. Zhang, Z. Qin, A. R. Wheeler, X. (Shirley) Tang, and X. Liu, *Small* vol. 17, (2021) doi: 10.1002/sml.202100383.
- [41] X. Hu, P. Hou, C. Liu, and H. Cheng, *Nano Materials Science* vol. 1, no. 156 (2019) doi: 10.1016/j.nanoms.2019.03.001.
- [42] T. Qi, Y. Yu, Y. Hu, K. Li, N. Guo, and Y. Jia, *Nanomaterials* vol. 12, no. 1258 (2022) doi: 10.3390/nano12081258.
- [43] G. Bocharov and A. Eletsii, *Nanomaterials* vol. 3, no. 393 (2013) doi: 10.3390/nano3030393.
- [44] Z. Li, X. Yang, F. He, B. Bai, H. Zhou, C. Li, and Q. Dai, *Carbon N Y* vol. 89, no. 1 (2015) doi: 10.1016/j.carbon.2015.03.018.
- [45] B. Wang, X.-S. Dong, Z. Wang, Y.-F. Wang, and Z.-Y. Hou, *ACS Sens* vol. 5, no. 994 (2020) doi: 10.1021/acssensors.9b02458.
- [46] W. Shi and D. L. Plata, *Green Chemistry* vol. 20, no. 5245 (2018) doi: 10.1039/C8GC02195C.
- [47] M. Penza, R. Rossi, M. Alvisi, and E. Serra, *Nanotechnology* vol. 21, no. 105501 (2010) doi: 10.1088/0957-4484/21/10/105501.
- [48] F. Mohajer, G. M. Ziarani, A. Badiçi, S. Irvani, and R. S. Varma, *Nanomaterials* vol. 13, no. 345 (2023) doi: 10.3390/nano13020345.

- [49] A. Szabó, G. P. Szekeres, T. Gyulavári, Z. R. Tóth, Z. Pápa, Á. Szamosvölgyi, A. Sápi, Z. Kónya, and K. Hernadi, *Mater Res Bull* vol. 148, no. 111676 (2022) doi: 10.1016/j.materresbull.2021.111676.
- [50] M. Zhong, M. Zhang, and X. Li, *Carbon Energy* vol. 4, no. 950 (2022) doi: 10.1002/cey2.219.
- [51] A. Gregg, M. F. L. De Volder, and J. J. Baumberg, *Adv Opt Mater* vol. 10, (2022) doi: 10.1002/adom.202200180.
- [52] M. José-Yacamán, M. Miki-Yoshida, L. Rendón, and J. G. Santiesteban, *Appl Phys Lett* vol. 62, no. 202 (1993) doi: 10.1063/1.109315.
- [53] Y. van de Burgt, *J Laser Appl* vol. 26, (2014) doi: 10.2351/1.4869257.
- [54] A. Thapa, Y. R. Poudel, R. Guo, K. L. Jungjohann, X. Wang, and W. Li, *Carbon N Y* vol. 171, no. 188 (2021) doi: 10.1016/j.carbon.2020.08.081.
- [55] R. BAKER, *J Catal* vol. 26, no. 51 (1972) doi: 10.1016/0021-9517(72)90032-2.
- [56] R. BAKER, *J Catal* vol. 30, no. 86 (1973) doi: 10.1016/0021-9517(73)90055-9.
- [57] M. Endo and K. Komaki, 16th Biennial Conference on Carbon. Extended Abstracts and Program. American Carbon Society, San Diego, CA. p. 523. (1983).
- [58] M. Endo and K. Komaki, *Carbon N Y* vol. 22, no. 233 (1984) doi: 10.1016/0008-6223(84)90476-7.
- [59] M. Endo and M. Shikata, *Ohyo Butsuri*, no. 54, p. 507 (1985).
- [60] R. S. Balmer, J. R. Brandon, S. L. Clewes, H. K. Dhillon, J. M. Dodson, I. Friel, P. N. Inglis, T. D. Madgwick, M. L. Markham, T. P. Mollart, N. Perkins, G. A. Scarsbrook, D. J. Twitchen, A. J. Whitehead, J. J. Wilman, and S. M. Woollard, *Journal of Physics: Condensed Matter* vol. 21, no. 364221 (2009) doi: 10.1088/0953-8984/21/36/364221.
- [61] J.-O. Carlsson and P. M. Martin, in *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings* Elsevier, (2010), pp. 314–363.
- [62] N. binti Hamzan, C. Y. Bin Ng, R. Sadri, M. K. Lee, L. -J. Chang, M. Tripathi, A. Dalton, and B. T. Goh, *J Alloys Compd* vol. 851, no. 156693 (2021) doi: 10.1016/j.jallcom.2020.156693.
- [63] J. Hansson, A. Nylander, M. Flygare, K. Svensson, L. Ye, T. Nilsson, Y. Fu, and J. Liu, *Nanotechnology* vol. 31, no. 455708 (2020) doi: 10.1088/1361-6528/ab9677.
- [64] J. Sengupta and C. Jacob, *J Cryst Growth* vol. 311, no. 4692 (2009) doi: 10.1016/j.jcrysgro.2009.09.029.
- [65] Y. Yamamoto, S. Inoue, and Y. Matsumura, *Diam Relat Mater* vol. 75, no. 1 (2017) doi: 10.1016/j.diamond.2016.11.017.
- [66] K. Hernadi, A. Fonseca, J. B. Nagy, A. Siska, and I. Kiricsi, *Appl Catal A Gen* vol. 199, no. 245 (2000) doi: 10.1016/S0926-860X(99)00561-X.
- [67] O. Zaytseva and G. Neumann, *Chemical and Biological Technologies in Agriculture* vol. 3, no. 17 (2016) doi: 10.1186/s40538-016-0070-8.
- [68] S. Vivekanandhan, M. Schreiber, S. Muthuramkumar, M. Misra, and A. K. Mohanty, *J Appl Polym Sci* vol. 134, (2017) doi: 10.1002/app.44255.
- [69] H. B. Abdullah, I. Ramli, I. Ismail, and N. A. Yusof, *Pertanika J Sci Technol* vol. 25, (2017).
- [70] R. M. Malek Abbaslou, J. Soltan, and A. K. Dalai, *Appl Catal A Gen* vol. 372, no. 147 (2010) doi: 10.1016/j.apcata.2009.10.025.
- [71] A. Tewari and S. C. Sharma, *Phys Plasmas* vol. 22, (2015) doi: 10.1063/1.4916057.
- [72] A. Panahi, X. Sun, G. Song, and Y. A. Levendis, *Ind Eng Chem Res* vol. 59, no. 14004 (2020) doi: 10.1021/acs.iecr.0c02000.
- [73] R. Pezone, S. Vollebregt, P. M. Sarro, and S. Unnikrishnan, *Carbon N Y* vol. 170, no. 384 (2020) doi: 10.1016/j.carbon.2020.07.045.

- [74] T. Yamada, A. Maigne, M. Yudasaka, K. Mizuno, D. N. Futaba, M. Yumura, S. Iijima, and K. Hata, *Nano Lett* vol. 8, no. 4288 (2008) doi: 10.1021/nl801981m.
- [75] K. Hernadi, A. Siska, L. Thiên-Nga, L. Forró, and I. Kiricsi, *Solid State Ion* vol. 141–142, no. 203 (2001) doi: 10.1016/S0167-2738(01)00789-5.
- [76] S. V. N. T. Kuchibhatla, A. S. Karakoti, D. Bera, and S. Seal, *Prog Mater Sci* vol. 52, no. 699 (2007) doi: 10.1016/j.pmatsci.2006.08.001.
- [77] Q. Liu, X. Shi, Q. Jiang, R. Li, S. Zhong, and R. Zhang, *EcoMat* vol. 3, (2021) doi: 10.1002/eom2.12118.
- [78] M. Karwa, Z. Iqbal, and S. Mitra, *Carbon N Y* vol. 44, no. 1235 (2006) doi: 10.1016/j.carbon.2005.10.046.
- [79] K. Jiang, C. Feng, K. Liu, and S. Fan, *J Nanosci Nanotechnol* vol. 7, no. 1494 (2007) doi: 10.1166/jnn.2007.332.
- [80] M. Meyyappan, L. Delzeit, A. Cassell, and D. Hash, *Plasma Sources Sci Technol* vol. 12, no. 205 (2003) doi: 10.1088/0963-0252/12/2/312.
- [81] S. B. Sinnott, R. Andrews, D. Qian, A. M. Rao, Z. Mao, E. C. Dickey, and F. Derbyshire, *Chem Phys Lett* vol. 315, no. 25 (1999) doi: 10.1016/S0009-2614(99)01216-6.
- [82] M. Kumar and Y. Ando, *J Nanosci Nanotechnol* vol. 10, no. 3739 (2010) doi: 10.1166/jnn.2010.2939.
- [83] B. Zeng, M. Gao, S. Liu, T. Pan, Z. Huang, and Y. Lin, *Physica Status Solidi (a)* vol. 210, no. 1128 (2013) doi: 10.1002/pssa.201228579.
- [84] X.-D. Wang, K. Vinodgopal, and G.-P. Dai, in *Perspective of Carbon Nanotubes*, IntechOpen, (2019).
- [85] K. A. Shah and B. A. Tali, *Mater Sci Semicond Process* vol. 41, no. 67 (2016) doi: 10.1016/j.mssp.2015.08.013.
- [86] A. K. M. F. Kibria, Y. H. Mo, M. H. Yun, M. J. Kim, and K. S. Nahm, *Korean Journal of Chemical Engineering* vol. 18, no. 208 (2001) doi: 10.1007/BF02698461.
- [87] A. M. Cassell, J. A. Raymakers, J. Kong, and H. Dai, *J Phys Chem B* vol. 103, no. 6484 (1999) doi: 10.1021/jp990957s.
- [88] H. Liu, Y. Zhang, R. Li, X. Sun, and H. Abou-Rachid, *Particuology* vol. 9, no. 465 (2011) doi: 10.1016/j.partic.2011.02.009.
- [89] A. Yahyazadeh and B. Khoshandam, *Results Phys* vol. 7, no. 3826 (2017) doi: 10.1016/j.rinp.2017.10.001.
- [90] B. Cui, C. Wang, Y. Wang, J. Qin, Z. Yao, Y. Yue, C. Wang, Y. Wang, Q. Wang, and H. Wei, *ECS Journal of Solid State Science and Technology* vol. 10, no. 091005 (2021) doi: 10.1149/2162-8777/ac22e4.
- [91] S. L. Pirard, S. Douven, C. Bossuot, G. Heyen, and J.-P. Pirard, *Carbon N Y* vol. 45, no. 1167 (2007) doi: 10.1016/j.carbon.2007.02.021.
- [92] O. V. Yazyev and A. Pasquarello, *Phys Rev Lett* vol. 100, no. 156102 (2008) doi: 10.1103/PhysRevLett.100.156102.
- [93] S. Noda, K. Hasegawa, H. Sugime, K. Kakehi, Z. Zhang, S. Maruyama, and Y. Yamaguchi, *Jpn J Appl Phys* vol. 46, no. L399 (2007) doi: 10.1143/JJAP.46.L399.
- [94] Q. Zhang, L. Elston, J. Scofield, J. Merrett, W. Lanter, B.-H. Tsao, B. Quinton, and K. Yost, *MRS Adv* vol. 1, no. 1447 (2016) doi: 10.1557/adv.2016.201.
- [95] Z. Wang, C. Chen, K. Wu, H. Chong, and H. Ye, *Physica Status Solidi (a)* vol. 216, (2019) doi: 10.1002/pssa.201700794.
- [96] T. Minami, *Semicond Sci Technol* vol. 20, no. S35 (2005) doi: 10.1088/0268-1242/20/4/004.
- [97] Y.-N. Kim, H.-G. Shin, J.-K. Song, D.-H. Cho, H.-S. Lee, and Y.-G. Jung, *J Mater Res* vol. 20, no. 1574 (2005) doi: 10.1557/JMR.2005.0199.

- [98] C. Trejo-Cruz, A. Mendoza-Galván, A. M. López-Beltrán, and M. Gracia-Jiménez, *Thin Solid Films* vol. 517, no. 4615 (2009) doi: 10.1016/j.tsf.2009.02.134.
- [99] T. Minami, *MRS Bull* vol. 25, no. 38 (2000) doi: 10.1557/mrs2000.149.
- [100] Y. Sugimoto, K. Igarashi, S. Shirasaki, and A. Kikuchi, *Jpn J Appl Phys* vol. 55, no. 04EJ15 (2016) doi: 10.7567/JJAP.55.04EJ15.
- [101] N. P. Poddar and S. K. Mukherjee, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* vol. 30, no. 14269 (2019) doi: 10.1007/s10854-019-01796-x.
- [102] M. Höltig, C. Ruhmlieb, C. Strelow, T. Kipp, and A. Mews, *Zeitschrift Für Physikalische Chemie* vol. 229, no. 301 (2015) doi: 10.1515/zpch-2014-0636.
- [103] A. J. Miller, R. A. Hatton, G. Y. Chen, and S. R. P. Silva, *Appl Phys Lett* vol. 90, (2007) doi: 10.1063/1.2431437.
- [104] V. Ferguson, B. Li, M. O. Tas, T. Webb, M. T. Sajjad, S. A. J. Thomson, Z. Wu, Y. Shen, G. Shao, J. V. Anguita, S. R. P. Silva, and W. Zhang, *Adv Mater Interfaces* vol. 7, (2020) doi: 10.1002/admi.202001121.
- [105] M. Z. Mei Zhang, Y. N. Yoshikazu Nakayama, and L. P. Lujun Pan, *Jpn J Appl Phys* vol. 39, no. L1242 (2000) doi: 10.1143/JJAP.39.L1242.
- [106] Y. Yan, J. Miao, Z. Yang, F.-X. Xiao, H. Bin Yang, B. Liu, and Y. Yang, *Chem Soc Rev* vol. 44, no. 3295 (2015) doi: 10.1039/C4CS00492B.
- [107] M. A. Butt, *Coatings* vol. 12, no. 1115 (2022) doi: 10.3390/coatings12081115.
- [108] B. Chen, C. Zhang, S. Esconjauregui, R. Xie, G. Zhong, S. Bhardwaj, C. Cepek, and J. Robertson, *J Appl Phys* vol. 115, (2014) doi: 10.1063/1.4870951.
- [109] A. Szabó, P. Andricević, Z. Pápa, T. Gyulavári, K. Németh, E. Horvath, L. Forró, and K. Hernadi, *Front Chem* vol. 6, (2018) doi: 10.3389/fchem.2018.00593.
- [110] N. T. Alvarez, C. E. Hamilton, C. L. Pint, A. Orbaek, J. Yao, A. L. Frosinini, A. R. Barron, J. M. Tour, and R. H. Hauge, *ACS Appl Mater Interfaces* vol. 2, no. 1851 (2010) doi: 10.1021/am100128m.
- [111] A. Gohier, K.-H. Kim, E. D. Norman, L. Gorintin, P. Bondavalli, and C. S. Cojocaru, *Appl Surf Sci* vol. 258, no. 6024 (2012) doi: 10.1016/j.apsusc.2012.02.115.
- [112] R. Xiang, H. Zeng, Y. Su, X. Gui, T. Wu, E. Einarsson, S. Maruyama, and Z. Tang, *Carbon N Y* vol. 64, no. 537 (2013) doi: 10.1016/j.carbon.2013.07.034.
- [113] D. Fejes, Z. Pápa, E. Kecsenvóty, B. Réti, Z. Toth, and K. Hernadi, *Applied Physics A* vol. 118, no. 855 (2015) doi: 10.1007/s00339-014-8965-3.
- [114] H. Koji, Y. Kusumoto, A. Hatta, and H. Furuta, *Nanomaterials* vol. 12, no. 365 (2022) doi: 10.3390/nano12030365.
- [115] U. P. Gaur and E. Kamari, *Journal of Thermal Spray and Engineering* vol. 4, no. 106 (2024) doi: 10.52687/2582-1474/405.
- [116] F. Zabihi, Y. Xie, S. Gao, and M. Eslamian, *Appl Surf Sci* vol. 338, no. 163 (2015) doi: 10.1016/j.apsusc.2015.02.128.
- [117] T. Carey, C. Jones, F. Le Moal, D. Deganello, and F. Torrasi, *ACS Appl Mater Interfaces* vol. 10, no. 19948 (2018) doi: 10.1021/acsami.8b02784.
- [118] V. Meille, *Appl Catal A Gen* vol. 315, no. 1 (2006) doi: 10.1016/j.apcata.2006.08.031.
- [119] S. K. Sahoo, B. Manoharan, and N. Sivakumar, in *Perovskite Photovoltaics* (Elsevier, 2018), pp. 1–24.
- [120] Q. Zeng, H. Zhou, J. Huang, and Z. Guo, *Nanoscale* vol. 13, no. 11734 (2021) doi: 10.1039/D1NR01936H.
- [121] S. Guo, Y. Wan, X. Chen, and J. Luo, *Chemical Engineering Journal* vol. 409, no. 127376 (2021) doi: 10.1016/j.cej.2020.127376.

- [122] L. N. Protasova, E. V. Rebrov, T. S. Glazneva, A. Berenguer-Murcia, Z. R. Ismagilov, and J. C. Schouten, *J Catal* vol. 271, no. 161 (2010) doi: 10.1016/j.jcat.2009.07.013.
- [123] P. Shahzadi, S. R. Gilani, B. B. Rana, A. Ghaffar, and A. Munir, *Sci Rep* vol. 11, no. 20743 (2021) doi: 10.1038/s41598-021-00230-9.
- [124] A. Szabó, T. Gyulavári, Z.-R. Tóth, Z. Pápa, J. Budai, and K. Hernadi, *Thin Solid Films* vol. 709, no. 138194 (2020) doi: 10.1016/j.tsf.2020.138194.
- [125] Z. Pápa, *Depolarizációs Források És Hatásuk Vékonyrétegek Spektroszkópiai Ellipszometriai Vizsgálatára*, PhD értekezés, Szegedi Tudományegyetem, (2017)
- [126] S. N. Ogugua, O. M. Ntwaeaborwa, and H. C. Swart, *Coatings* vol. 10, no. 1078 (2020) doi: 10.3390/coatings10111078.
- [127] M. I. Oliva, C. I. Zandalazini, J. C. Ferrero, and H. R. Bertorello, *Modern Instrumentation* vol. 01, no. 41 (2012) doi: 10.4236/mi.2012.14006.
- [128] J. M. Conde Garrido and J. M. Silveyra, *Opt Lasers Eng* vol. 168, no. 107677 (2023) doi: 10.1016/j.optlaseng.2023.107677.
- [129] E. Morintale and M. Dinescu, in *Thin Films Development by Pulsed Laser-Assisted Deposition* (2010) Corpus ID: 43801999.
- [130] G. Li, S. Chakrabarti, M. Schulz, and V. Shanov, *J Mater Res* vol. 24, no. 2813 (2009) doi: 10.1557/jmr.2009.0339.
- [131] C. J. Lee, J. Park, Y. Huh, and J. Yong Lee, *Chem Phys Lett* vol. 343, no. 33 (2001) doi: 10.1016/S0009-2614(01)00680-7.
- [132] A. Kaneko, K. Yamada, R. Kumahara, H. Kato, and Y. Homma, *The Journal of Physical Chemistry C* vol. 116, no. 26060 (2012) doi: 10.1021/jp309232w.
- [133] S. Dörfler, I. Felhösi, I. Kék, T. Marek, H. Althues, S. Kaskel, and L. Nyikos, *J Power Sources* vol. 208, no. 426 (2012) doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.02.067.
- [134] H. Sugime, S. Esconjauregui, J. Yang, L. D'Arسيé, R. A. Oliver, S. Bhardwaj, C. Cepek, and J. Robertson, *Appl Phys Lett* vol. 103, (2013) doi: 10.1063/1.4818619.
- [135] J. Yang, S. Esconjauregui, A. W. Robertson, Y. Guo, T. Hallam, H. Sugime, G. Zhong, G. S. Duesberg, and J. Robertson, *Appl Phys Lett* vol. 106, (2015) doi: 10.1063/1.4913762.
- [136] L. M. Hoyos-Palacio, A. G. García, J. F. Pérez-Robles, J. González, and H. V Martínez-Tejada, *IOP Conf Ser Mater Sci Eng* vol. 59, no. 012005 (2014) doi: 10.1088/1757-899X/59/1/012005.
- [137] D. Ürk, F. Ç. Cebeci, M. L. Öveçoğlu, and H. Cebeci, *Mater Adv* vol. 2, no. 2021 (2021) doi: 10.1039/D0MA00826E.
- [138] H. Tornatzky, D. Hardeman, S. Esconjauregui, L. D'Arسيé, R. Xie, H. Sugime, J. Yang, T. Makaryan, C. Thomsen, and J. Robertson, *Physica Status Solidi (b)* vol. 250, no. 2605 (2013) doi: 10.1002/pssb.201300143.
- [139] B. H. Choi, Y. M. Kim, Y. B. Kim, J. H. Lee, and D. C. Shin, *J Nanosci Nanotechnol* vol. 10, no. 3543 (2010) doi: 10.1166/jnn.2010.2309.
- [140] S. Xu, X. Yan, Q. Bu, and H. Xia, *Cellulose* vol. 24, no. 2403 (2017) doi: 10.1007/s10570-017-1275-0.
- [141] R. Kumar, R. K. Singh, A. K. Ghosh, R. Sen, S. K. Srivastava, R. S. Tiwari, and O. N. Srivastava, *Journal of Nanoparticle Research* vol. 15, no. 1406 (2013) doi: 10.1007/s11051-012-1406-3.
- [142] A. Magrez, J. W. Seo, R. Smajda, M. Mionić, and L. Forró, *Materials* vol. 3, no. 4871 (2010) doi: 10.3390/ma3114871.
- [143] S. Amelinckx, X. B. Zhang, D. Bernaerts, X. F. Zhang, V. Ivanov, and J. B. Nagy, *Science* (1979) vol. 265, no. 635 (1994) doi: 10.1126/science.265.5172.635.
- [144] D. W. Li, L. J. Pan, J. J. Qian, and H. Ma, *Adv Mat Res* vol. 60–61, no. 251 (2009) doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.60-61.251.

- [145] L. P. Lujun Pan, T. H. Taichi Hayashida, M. Z. Mei Zhang, and Y. N. Yoshikazu Nakayama, *Jpn J Appl Phys* vol. 40, no. L235 (2001) doi: 10.1143/JJAP.40.L235.
- [146] K. T. Lau, M. Lu, and D. Hui, *Compos B Eng* vol. 37, no. 437 (2006) doi: 10.1016/j.compositesb.2006.02.008.
- [147] S. A. Shokry, A. K. El Morsi, M. S. Sabaa, R. R. Mohamed, and H. E. El Sorogy, *Egyptian Journal of Petroleum* vol. 23, no. 183 (2014) doi: 10.1016/j.ejpe.2014.05.005.
- [148] Y. C. Choi, Y. M. Shin, Y. H. Lee, B. S. Lee, G.-S. Park, W. B. Choi, N. S. Lee, and J. M. Kim, *Appl Phys Lett* vol. 76, no. 2367 (2000) doi: 10.1063/1.126348.
- [149] H. Gergeroglu and M. F. Ebeoglugil, *Carbon Letters* vol. 32, no. 1729 (2022) doi: 10.1007/s42823-022-00381-3.
- [150] J. S. Bulmer, A. W. N. Sloan, M. Glerum, J. Carpena-Núñez, R. Waelder, J. Humes, A. M. Boies, M. Pasquali, R. Rao, and B. Maruyama, *Carbon N Y* vol. 201, no. 719 (2023) doi: 10.1016/j.carbon.2022.08.001.
- [151] A. O. Lobo, E. F. Antunes, M. B. Palma, C. Pacheco-Soares, V. J. Trava-Airoldi, and E. J. Corat, *Cell Biol Int* vol. 34, no. 393 (2010) doi: 10.1042/CBI20090131.
- [152] A. Szabó, L. Nánai, Z. R. Tóth, and K. Hernadi, *Solid State Sci* vol. 117, no. 106648 (2021) doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2021.106648.
- [153] V. Starov, V. Zhdanov, M. Meireles, and C. Molle, *Adv Colloid Interface Sci* vol. 96, no. 279 (2002) doi: 10.1016/S0001-8686(01)00085-9.
- [154] A. Mathur, M. Tweedie, S. S. Roy, P. D. Maguire, and James. A. McLaughlin, *J Nanosci Nanotechnol* vol. 9, no. 4392 (2009) doi: 10.1166/jnn.2009.M66.
- [155] K. A. Bukunov, E. A. Vorobyeva, and N. G. Chechenin, *Moscow University Physics Bulletin* vol. 77, no. 50 (2022) doi: 10.3103/S0027134922010234.
- [156] R. T. K. Baker, J. J. Chludzinski, N. S. Dudash, and A. J. Simoens, *Carbon N Y* vol. 21, no. 463 (1983) doi: 10.1016/0008-6223(83)90138-0.
- [157] V. Jourdain and C. Bichara, *Carbon N Y* vol. 58, no. 2 (2013) doi: 10.1016/j.carbon.2013.02.046.
- [158] A. and N. J. B. and B. D. Hernadi K. and Fonseca, in *Supercarbon*, edited by R. P. H. Yoshimura Susumu and Chang (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1998), pp. 81–97.
- [159] H. Jiang, Y. Wang, C. Wang, M. Li, and Z. Xu, *Ceram Int* vol. 49, no. 25469 (2023) doi: 10.1016/j.ceramint.2023.05.087.
- [160] J. R. Raney, A. Misra, and C. Daraio, *Carbon N Y* vol. 49, no. 3631 (2011) doi: 10.1016/j.carbon.2011.04.066.
- [161] C. Castro, M. Pinault, D. Porterat, C. Reynaud, and M. Mayne-L'Hermite, *Carbon N Y* vol. 61, no. 585 (2013) doi: 10.1016/j.carbon.2013.05.040.
- [162] L. Nánai, Z. Németh, G. Kaptay, and K. Hernadi, *Sci Rep* vol. 14, no. 7307 (2024) doi: 10.1038/s41598-024-57862-w.
- [163] I. Barin, *Thermochemical Data of Pure Substances*, Wiley, (1995).
- [164] C. Ehrhardt, M. Gjikaj, and W. Brockner, *Thermochim Acta* vol. 432, no. 36 (2005) doi: 10.1016/j.tca.2005.04.010.
- [165] H. Heli and J. Pishahang, *Electrochim Acta* vol. 123, no. 518 (2014) doi: 10.1016/j.electacta.2014.01.032.
- [166] W. M. Shaheen, *Materials Science and Engineering: A* vol. 445–446, no. 113 (2007) doi: 10.1016/j.msea.2006.09.007.
- [167] P. Melnikov, V. A. Nascimento, I. V. Arkhangelsky, L. Z. Zaroni Consolo, and L. C. S. de Oliveira, *J Therm Anal Calorim* vol. 115, no. 145 (2014) doi: 10.1007/s10973-013-3339-1.
- [168] B. Pacewska, M. Keshr, and O. Kluk, *J Therm Anal Calorim* vol. 74, no. 595 (2003) doi: 10.1023/B:JTAN.0000005199.20595.42.

- [169] K. Hernadi, E. Couteau, J. W. Seo, and L. Forró, *Langmuir* vol. 19, no. 7026 (2003) doi: 10.1021/la034432+.
- [170] Y. O. Leonova, M. A. Sevostyanov, D. O. Mezentsev, D. R. Khayrutdinova, and A. S. Lysenkov, *J Phys Conf Ser* vol. 1942, no. 012052 (2021) doi: 10.1088/1742-6596/1942/1/012052.
- [171] S. Ueda, A. W. Cramb, H. Shi, X. Jiang, and H. Shibata, *Metallurgical and Materials Transactions B* vol. 34, no. 503 (2003) doi: 10.1007/s11663-003-0017-x.
- [172] A. N. Anikeev, F. Valenza, A. Passerone, and I. V. Chumanov, *Russian Metallurgy (Metally)* vol. 2017, no. 477 (2017) doi: 10.1134/S0036029517060039.
- [173] R. M. Nikonova and V. V. Lad'yanov, *Journal of Materials Research and Technology* vol. 9, no. 12559 (2020) doi: 10.1016/j.jmrt.2020.09.001.
- [174] G. Kaptay, *Adv Colloid Interface Sci* vol. 283, no. 102212 (2020) doi: 10.1016/j.cis.2020.102212.
- [175] R. W. Cahn, *Advanced Materials* vol. 3, no. 628 (1991) doi: 10.1002/adma.19910031215.
- [176] G. Kaptay, *Langmuir* vol. 39, no. 6316 (2023) doi: 10.1021/acs.langmuir.2c03336.
- [177] G. Kaptay, *Adv Colloid Interface Sci* vol. 256, no. 163 (2018) doi: 10.1016/j.cis.2018.04.007.
- [178] S. K. Youn, C. E. Frouzakis, B. P. Gopi, J. Robertson, K. B. K. Teo, and H. G. Park, *Carbon N Y* vol. 54, no. 343 (2013) doi: 10.1016/j.carbon.2012.11.046.
- [179] A. C. Lysaght and W. K. S. Chiu, *J Heat Transfer* vol. 132, (2010) doi: 10.1115/1.4001099.
- [180] A. R. Harutyunyan, O. A. Kuznetsov, C. J. Brooks, E. Mora, and G. Chen, *ACS Nano* vol. 3, no. 379 (2009) doi: 10.1021/nn8005569.
- [181] C. Klinke, J.-M. Bonard, and K. Kern, *Phys Rev B* vol. 71, no. 035403 (2005) doi: 10.1103/PhysRevB.71.035403.
- [182] G. Kaptay, *J Dispers Sci Technol* vol. 33, no. 130 (2012) doi: 10.1080/01932691.2010.548232.
- [183] J. Gavillet, A. Loiseau, C. Journet, F. Willaime, F. Ducastelle, and J.-C. Charlier, *Phys Rev Lett* vol. 87, no. 275504 (2001) doi: 10.1103/PhysRevLett.87.275504.
- [184] C. P. Deck and K. Vecchio, *Carbon N Y* vol. 43, no. 2608 (2005) doi: 10.1016/j.carbon.2005.05.012.
- [185] K. Tabata, Y. Kono, R. Goto, Y. Abe, T. Nakano, H. Sugime, and Y. Inoue, *The Journal of Physical Chemistry C* vol. 126, no. 20448 (2022) doi: 10.1021/acs.jpcc.2c05454.