



KERPELY ANTAL ANYAGTUDOMÁNYOK  
ÉS TECHNOLÓGIÁK DOKTORI ISKOLA



---

---

**MISKOLCI EGYETEM**

**Anyag- és Vegyészmérnöki Kar**

**Fémtni, Képlékenyalakítási és Nanotechnológiai Intézet**

**Kerpely Antal Anyagtudományok és Technológiák Doktori Iskola**

**A Doktori Iskola vezetője: Prof. Dr. Mertinger Valéria**

**Függőlegesen Rendezett Szén Nanocsövek CCVD  
Szintézise: A Katalizátor Réteg Kialakítása Során  
Alkalmazott Paraméterek Szerkezetre Gyakorolt Hatása**

Tézisfüzet

*Szerző:*

**Nánai Lilla**

*okleveles vegyész*

*Tudományos vezető:*

**Prof. Dr. Hernádi Klára**

Miskolc  
2024



## 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 energiatároló 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 előállítani szilícium szubsztráton. A szakirodalomban gyakran alkalmazzák a CNT erdő (CNT forest) kifejezést a jellegzetes struktúrájuk miatt. 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. Az eredmények bemutatása során azon területekre fókuszáltam, amelyek esetében a szakirodalom tanulmányozása során komolyabb hiányosságokkal és vagy ellentmondásokkal találkoztam.

## 2. TUDÁSHIÁNY ÉS CÉLKITŰZÉS

A szakirodalom átfogó tanulmányozása során megállapítottam, hogy nagyszámú tényező befolyásolja a CCVD szintézis során létrejövő CNT erdők szerkezeti, fizikai, valamint kémiai tulajdonságait. Emiatt fontos megismerni ezeknek a paramétereknek külön-külön és együttesen a szintézis során keletkező termékre gyakorolt hatását

Kevés irodalmi cikk foglalkozik több szubsztrát és rétegépítési technika alkalmazásával növesztett CNT erdők szerkezeti és jellemzőinek összehasonlításával, csupán említésre kerülnek ezeknek a variációi. Korábbi kutatások szilícium szubsztrát alkalmazásával növesztettek kiváló minőségű és struktúrájú CNT erdőket, azonban a szilícium költséges alapanyag és rendelkezésre álló mennyisége limitált. Emiatt, valamint a felhasználási orientáció következtében az új alternatíva a vezető szubsztrátokon történő előállítás a VACNT-knek. A doktori kutatómunka során a szilícium szubsztráton, impulzus üzemi lézeres leválasztáson (Pulsed Laser Deposition – PLD) alapuló technikával kialakított katalizátor rétegen előállított mintákat leginkább a vezető tulajdonságú alumíniummal dópolt cink-oxid bevonatos üveg (Aluminum doped Zinc Oxide – AZO) és titán szubsztrátokon impregnációs technikákkal kialakított katalizátor rétegeken előállított minták összehasonlíthatósága érdekében állítottam elő.

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

Szakirodalmi referencia hiányában az AZO szubsztrát esetében felmerülő legfontosabb kérdés, hogy lehetséges-e CNT erdőt előállítani a felületén, amennyiben igen, akkor milyen körülmények között, milyen rétegépítési technika és anyagi minőségű katalizátor alkalmazásával? Továbbá mi a szerepe a hordozórétegnek, a redukációs folyamatoknak és az oxidáló komponenseknek a VACNT-k vezető szubsztrátok felületén történő CCVD szintézise során?

A titán szubsztrát esetében a következő kérdések fogalmazódtak meg: van-e szerepe a titán felületi natív oxid rétegnek a CCVD szintézis során, hogyan változik a kialakuló szén nanocsövek tulajdonsága a katalizátor összetételének változtatásával, alkalmas-e olyan egyszerű, költséghatékony és léptéknövelhető rétegépítési technika, mint a manuális spray coating a CNT erdők előállításának alapjául szolgáló katalizátor réteg kialakítására?

A doktori kutatómunka során ezekre a kérdésekre kísérleti és elméleti úton kísértem meg válaszokat találni.

Ezek alapján a doktori kutatás során célul tűztem ki, hogy a széleskörben alkalmazott szilícium szubsztrát mellett vezető tulajdonságú AZO és titán szubsztrátok alkalmazásával állítsak elő függőlegesen rendezett szén nanocsöveket CCVD módszerrel, vizsgáljam az előállított szén nanocső erdők szerkezetét és összehasonlító megállapításokat, megfigyeléseket tegyek az eredmények alapján. 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

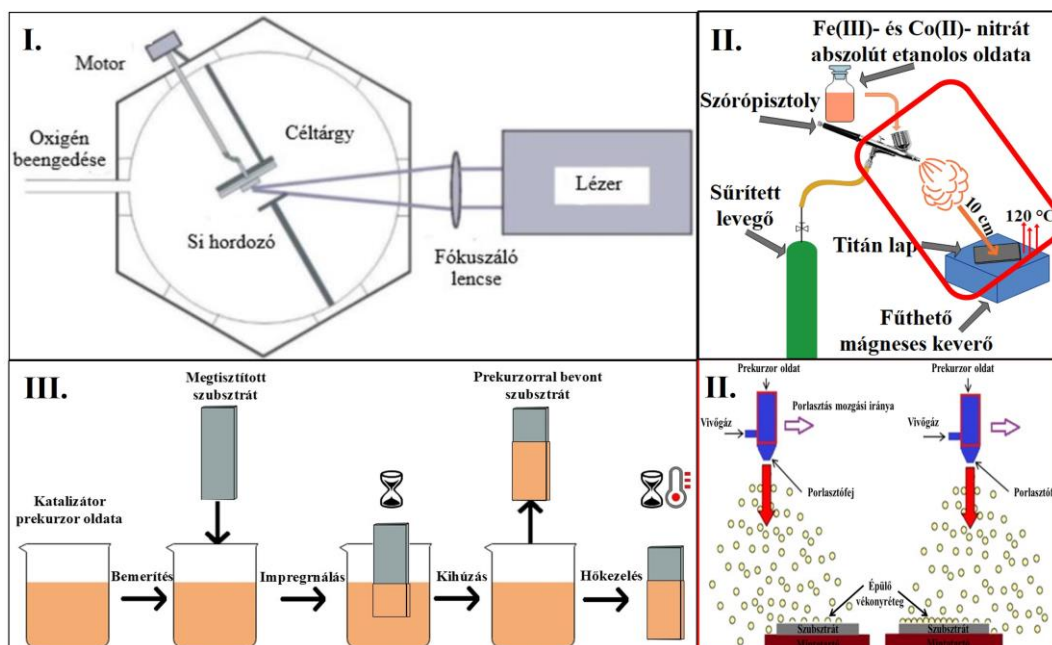
Ezen felül további célom volt, hogy AZO szubsztráton végzett kísérletek alapján próbáljunk magyarázatot adni, hogy az adott szintézis körülmények között mi játszódik le. Ennek eredményeképpen két hipotézist állítottunk fel, amely a hordozóréteg, a hidrogén gáz szerepére, a kétfémes katalizátorok morfológiájára 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 terveztük jellemezni.

### 3. ALKALMAZOTT KÍSÉRLETI ÉS VIZSGÁLATI MÓDSZEREK

#### 3.1. Kísérleti módszerek és eljárások

Az elvégzett kísérletek során három rétegépítési technikát alkalmaztam a katalizátor vékonyréteg kialakítására a különböző szubsztrátok esetében. A titán és az AZO szubsztrátok esetében egyszerű nedves impregnálásos módszereket, dip coating és spray coating, míg a szilícium esetében egy összetettebb eljárást a PLD-t alkalmaztam (1. ábra).

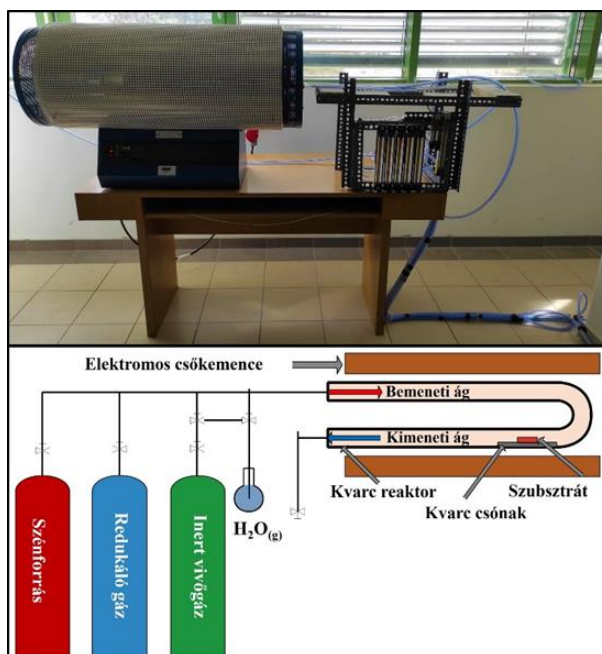


1. ábra: A kutatómunka során alkalmazott rétegépítési technikák sematikus ábrái: I. impulzus üzemű lézeres leválasztás (PLD), II. manuális spray coating, III. dip coating

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 hordozóréteggént szolgáló titán-dioxid réteget egy egyszerű hőkezeléssel alakítottam ki, a lapokat 1 órán keresztül, 400 °C-on hőkezelttem levegőben statikus kemencében, melynek hatására natív oxid réteg megvastagodott a szubsztrát felületén. A hordozóréteg kialakítása AZO szubsztrát esetében alumínium(III)-nitrát nonahidrát prekursor abszolút etanolos oldatából dip coating módszer, míg szilícium szubsztrát esetében alumínium-oxid pasztilla PLD módszer alkalmazásával valósult meg. A katalizátor rétegek kialakítása vas(III)-nitrát és kobalt(II)-nitrát abszolút etanolos oldatokból valósult meg AZO szubsztráton dip coating, titán szubsztráton manuális spray coating technikák alkalmazásával, míg a szilícium szubsztrát esetében a PLD eljárás során vas- és kobalt-oxid pasztillák alkalmazásával valósult meg. A kísérletek során a kétfémes vas-kobalt katalizátor összetételét (Fe:Co = 1:3, 2:3, 1:1, 3:2, 3:1), valamint az impregnálásos technikák esetén a katalizátor oldat koncentrációját (0,0075 mol/dm<sup>3</sup>, 0,022 mol/dm<sup>3</sup>, 0,044 mol/dm<sup>3</sup>, 0,066 mol/dm<sup>3</sup>, 0,11 mol/dm<sup>3</sup>, 0,22 mol/dm<sup>3</sup>, 0,44 mol/dm<sup>3</sup>, 0,66 mol/dm<sup>3</sup>) is változtattam. A dip coating és manuális spray coating technikák történő rétegépítés záró lépéseként a katalizátor réteg szubsztráton történő stabilizálása érdekében

1 órán keresztül 400 °C-on statikus kemencében hőkezelttem. A kialakított rétegek vastagságát ellipszometriás mérésekkel ellenőriztem: szilícium szubsztráton PLD technikával kialakított hordozóréteg vastagsága 6 nm, a katalizátor réteg vastagsága 5 nm volt minden esetben; AZO szubsztráton dip coating technikával kialakított rétegek vastagsága mind a hordozó, mind a katalizátor rétegek esetében 10 nm volt; titán szubsztráton manuális spray coating módszerrel kialakított katalizátor réteg vastagsága 30 nm volt.

A kísérleti munka során a katalitikus kémiai gőzfázisú leválasztáson alapuló szintézis technikát alkalmaztam a VACNT-k előállítására (2. 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 csökemencét használtam, amelyet a szubsztrátok anyagi minőségének megfelelően a következő szintézis hőmérsékletekre programoztam: szilícium – 750 °C, AZO – 600 °C, 650 °C és 700 °C, titán – 700 °C. A rendszerben a vivőgáz szerepét a nitrogén gáz töltötte be, szénforrásként etilént, illetve a redukív környezet kialakítására hidrogén gázt alkalmaztam. A szintézisek során a vízgőz reakcióterbe történő bejuttatása a nitrogén mellékágán valósult meg buborékoltatásos módszerrel. A szintézisek során alkalmazott komponensek áramlási sebességét áramlásmérők segítségével szabályoztam: titán és AZO szubsztrátok esetében – N<sub>2</sub> 50 cm<sup>3</sup>/perc, H<sub>2</sub> 50 cm<sup>3</sup>/perc, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 70 cm<sup>3</sup>/perc, H<sub>2</sub>O<sub>(g)</sub> 25 cm<sup>3</sup>/perc; szilícium szubsztrát esetében – N<sub>2</sub> 40 cm<sup>3</sup>/perc, H<sub>2</sub> 80 cm<sup>3</sup>/perc, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 110 cm<sup>3</sup>/perc, H<sub>2</sub>O<sub>(g)</sub> 38 cm<sup>3</sup>/perc.



2. ábra: CNT erdők szintézisére alkalmazott CCVD rendszer fotója és sematikus ábrája

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, amikor a szintézis idő hatékonyságát vizsgáltam 20-60 perces időintervallum között változtattam a reakció idejét.

A kutatómunka során vakszintéziseket is végeztem, amely során az eredeti szintézis kezdeti 5 percét hajtottam végre, amikor a rendszerben csak nitrogén és hidrogén gázok áramoltak. Ezzel információt kaphattam a szubsztrát felületén kialakított katalizátor rétegről, valamint a hidrogén gáz hatására redukálódott fém katalizátor nanorészecskékről.

### 3.2. Anyag- és szerkezetvizsgálati módszerek

A CCVD szintézis során előállított minták karakterizálása során lehetőségem volt arra, hogy megfigyeljem a szén nanocsövek szerkezetében és minőségében bekövetkező változásokat a különböző paraméterek változtatásának hatására. A minták tanulmányozása során azonban nehézséget jelentett az a faktor, hogy a minták előállítása gáz halmazállapotú reaktánsok felhasználásával valósult meg, míg a reakció végén szilárd halmazállapotú termék keletkezett (a reakció során keletkező gáz halmazállapotú termékekkel nem foglalkoztam). A mérések során emiatt korlátozott a kvantitatív adatok kinyerésének lehetősége, emiatt a 4. fejezetben az eredmények ismertetésekor elsősorban kvalitatív jellemzést alkalmaztam.

Az egyes szubsztrátokon növesztett CNT erdők magasságának meghatározására, a szubsztrát felületén kialakult struktúra és a vakszintézis során átalakult katalizátor réteg megfigyelése érdekében pásztázó elektronmikroszkópiás (Scanning Electron Microscopy – SEM) méréseket végeztem Hitachi S-4700 Type II FE-SEM típusú berendezéssel. AZO szubsztrát esetében a minták fokozottan töltődtek, ezért a mintákat néhány nanométer vastagságú arany bevonattal láttam el Quorum Q150V Plus berendezés segítségével, hogy jobb minőségű, kontrasztos felvételeket tudjak készíteni. A SEM felvételek alapján ImageJ szoftver segítségével határoztam meg a VACNT-k átlagos magasságát.

A CCVD szintézis során keletkező szén nanocsövek és egyéb szén morfológiák azonosítása érdekében transzmissziós elektronmikroszkópiás (Transmission Electron Microscopy – TEM) méréseket végeztem FEI Tecnai G2 20 X-TWIN típusú berendezéssel. 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 CNT erdők struktúrájának szabályosságáról és grafitos tulajdonságairól a Raman spektroszkópiás mérések elvégzését követően kaptam információt. A minták jellemzésére Thermo Scientific DXR típusú berendezést használtam.

A titán szubsztrát esetében a felületi natív oxid réteg jellemzésére a méréseket Rigaku Miniflex-II Diffractometer típusú műszerrel végeztem el.

## 4. EREDMÉNYEK

### 4.1. AZO szubsztráton dip coating módszerrel kialakított rétegek hatása a CNT erdő szerkezetére

Az AZO szubsztrát esetében – szakirodalmi referencia hiányában – a tiszta vas és tiszta kobalt katalizátor rétegek mellett öt különböző vas-kobalt összetételű (Fe:Co = 0:1, 1:3, 2:3, 1:1, 3:2, 3:1, 1:0) dip coating eljárással kialakított katalizátor rétegen végeztem el a CCVD szintéziseket három különböző (600 °C, 650 °C, 700 °C) szintézis hőmérsékleten.

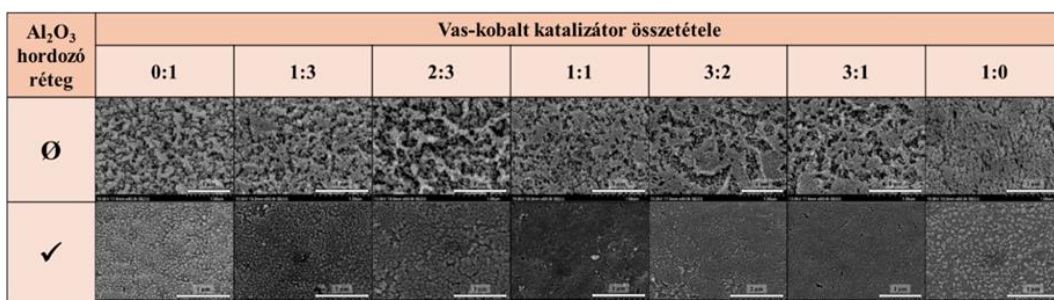
Fe:Co arány	Szintézis hőmérséklet			Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> réteg	Fe:Co arány	Szintézis hőmérséklet			Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> réteg
	600 °C	650 °C	700 °C			600 °C	650 °C	700 °C	
1:3				Ø	1:3				✓
2:3				Ø	2:3				✓
1:1				Ø	1:1				✓
3:2				Ø	3:2				✓
3:1				Ø	3:1				✓
1:0				Ø	1:0				✓

**3. ábra: AZO szubsztráton, három különböző szintézis hőmérsékleten, különböző vas-kobalt összetételű katalizátor arány alkalmazásával, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hordozóréteg nélkül, illetve jelenlétében előállított minták SEM felvételei**

A 3. ábra SEM felvételei alapján megállapítottam, hogy Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hordozóréteg nélkül, különböző szintézis hőmérsékleten elvégzett kísérletek során egyik katalizátor aránynál sem alakult ki a CNT erdőkre jellemző struktúra, az AZO szubsztrát felületén rendezetlen formában alakultak ki szén nanocsövek. A 600 °C és 700 °C-on előállított minták esetében a szén nanocsövek környezetében nagymennyiségű amorf szén lerakódás és szénszál alakult ki. A 3. ábra SEM felvételein megállapítottam továbbá, hogy Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hordozóréteg jelenlétében 600 °C-on csökkent az amorf szén és szénszál mennyisége a szén nanocsövek környezetében, azonban a keletkező CNT-k továbbra sem rendeződtek, random irányban alakultak ki az AZO felületén. Ezzel szemben a 650 °C-on szintetizált minták esetében a tiszta vas katalizátor kivételével a vas-kobalt 1:3, 2:3, 1:1, 3:2, 3:1 arányú katalizátorok alkalmazásával CNT erdők keletkeztek, amelyek a szubsztrát teljes felületén egyenletesen alakultak ki. A 700 °C-on előállított mintasorozat esetében a tiszta vas katalizátor kivételével szintén minden aránynál megjelent a CNT erdőkre jellemző struktúra, ezek eloszlása azonban nem volt homogén az AZO teljes felületén. Megállapítottam továbbá, hogy a tiszta kobalt katalizátor esetében nem volt érdemi

szénleválás a szubsztrát felületén egyik szintézis hőmérsékleten és katalizátor arány esetében sem, függetlenül attól, hogy volt-e hordozóréteg a szubsztrát és a katalizátor réteg között.

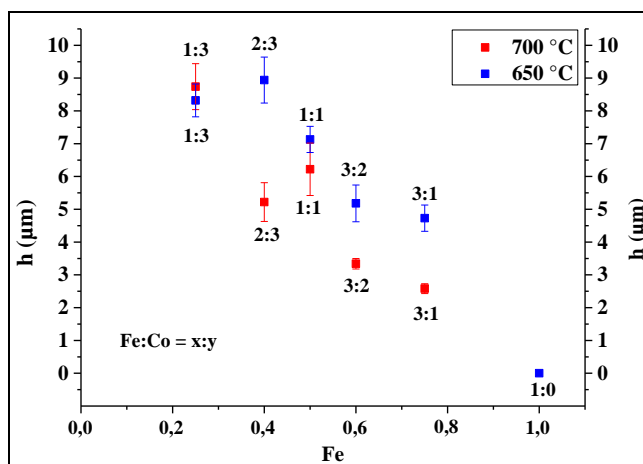
A korábban bemutatott kísérleti sorozatok mélyebb megértése érdekében vakszintéziseket végeztem a 3.1. alfejezetben leírtak alapján mind a hét katalizátor arány esetében  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hordozóréteg nélkül, illetve jelenlétében  $600\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $650\text{ }^\circ\text{C}$  és  $700\text{ }^\circ\text{C}$ -os szintézis hőmérsékleteken. A minták pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálata során nem tapasztaltam jelentős különbséget a felületi katalizátor réteg megjelenésében, illetve a szemcsék méreteloszlásában a szintézis hőmérséklet, és a katalizátor összetétel függvényében, ezért szemléltetésképpen a  $650\text{ }^\circ\text{C}$ -os szintézis hőmérsékleten hordozóréteg nélkül, illetve hordozóréteg jelenlétében szintetizált minták SEM felvételei kerültek bemutatásra (4. ábra).



4. ábra: AZO szubsztráton dip coating módszerrel kialakított katalizátor rétegek SEM felvételei  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hordozóréteg nélkül és  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hordozóréteg jelenlétében a vakszintézis ( $650\text{ }^\circ\text{C}$ ) után

A vakszintézis során előállított minták SEM felvételein (4. ábra) megfigyeltem, hogy hordozóréteg nélkül a hidrogén gázzal redukált vas-kobalt katalizátor részecskék aggregátumokat, szigeteket alkottak az AZO szubsztrát felületén, a megnövekedett részecsketávolság és részecskeméret következtében nem tudott kialakulni a CNT erdőkre jellemző struktúra, míg hordozó réteg jelenlétében homogén eloszlású, kisméretű katalizátor nanorészecskék alakultak ki, így a kialakuló szén nanocsövek függőleges irányú rendeződése megvalósult.

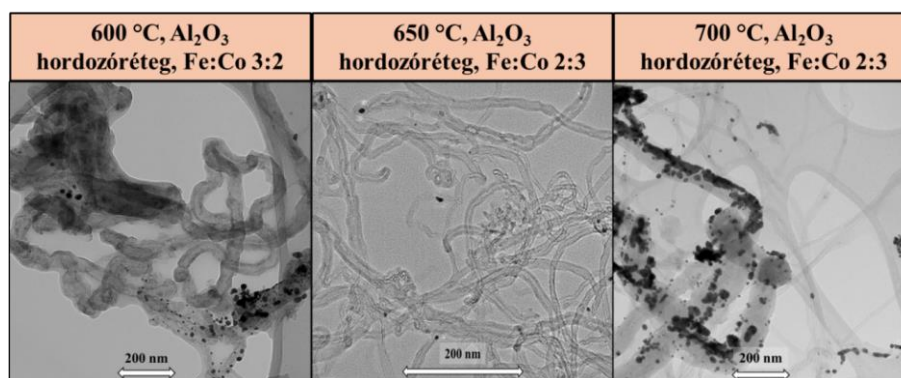
A  $650\text{ }^\circ\text{C}$  és  $700\text{ }^\circ\text{C}$ -on növesztett CNT erdők SEM felvételei (3. ábra) alapján meghatároztam az átlagos magasság értékeket (5. ábra).



5. ábra: AZO szubsztráton,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hordozóréteg jelenlétében  $650\text{ }^\circ\text{C}$  és  $700\text{ }^\circ\text{C}$ -on szintetizált függőlegesen rendezett szén nanocsövek SEM felvételei alapján megállapított CNT magasságok ábrázolása a különböző katalizátor összetétel függvényében

Megállapítottam, hogy mindkét szintézis hőmérsékleten a katalizátor összetétel változtatásával változott a CNT erdők magassága, a 650 °C-on előállított minták átlagos magassága nagyobb volt, mint a 700 °C-on növesztett CNT erdők magassága. A legmagasabb CNT erdő 650 °C-on a vas-kobalt 2:3 katalizátor arány alkalmazásával keletkezett, meghatározott értéke  $8,94 \pm 0,7 \mu\text{m}$ , a legalacsonyabb CNT erdő vas-kobalt 3:1 aránnyal keletkezett, magassága  $4,73 \pm 0,4 \mu\text{m}$  volt. AZO szubsztráton két különböző szintézis hőmérsékleten végrehajtott kísérletsorozatokat esetében nem a vas-kobalt 1:1 arányú katalizátorral szintetizált CNT erdők rendelkeztek a legjobb struktúrával és magassággal.

Az AZO szubsztráton  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hordozóréteg jelenlétében szintetizált mintákat transzmissziós elektronmikroszkóppal is megvizsgáltam (6. ábra), hogy információt kapjak a kialakult szén nanocsövek szerkezetéről és felépítéséről.



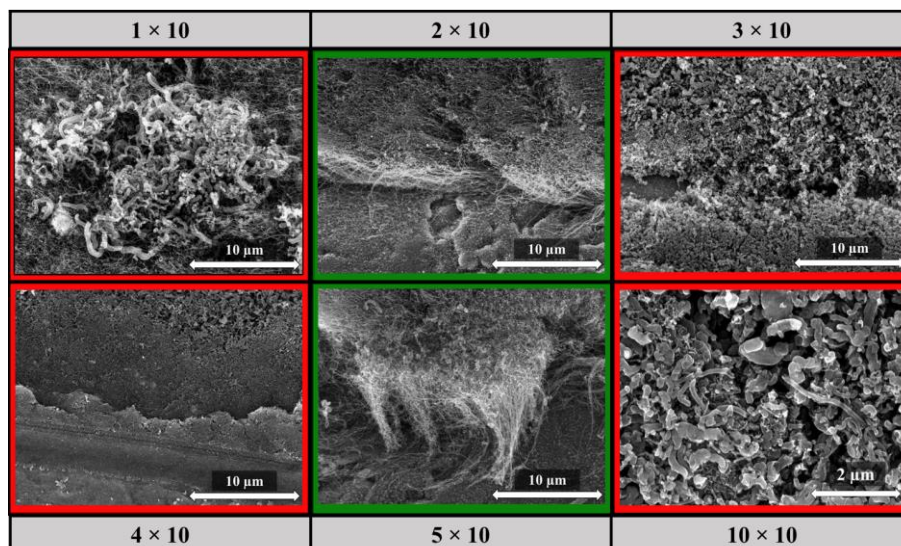
6. ábra: AZO szubsztráton  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hordozóréteg jelenlétében 600 °C, 650 °C és 700 °C on, különböző katalizátor összetétel alkalmazásával szintetizált minták TEM felvételei

A TEM felvételek (6. ábra) alapján megállapítottam, hogy mindhárom szintézis hőmérsékleten többfalú szén nanocsövek keletkeztek, azonban a felvételek igazolták, hogy 600 °C és 700 °C-on előállított minták esetében nagymennyiségű szénszál is keletkezett a szubsztrát felületén. A 650 °C-on vas-kobalt 2:3 arányú katalizátorral szintetizált szén nanocsövek átmérője 5-20 nm között, a csöveket felépítő falak száma 7-10 között változott. A TEM felvételeken megfigyeltem, hogy a szén nanocsövek falai egyenetlenek, kialakulásuk során szerkezeti hibahelyek alakultak ki, amelyből arra lehet következtetni, hogy grafitos tulajdonságuk nem kiemelkedő.

Az eredmények alapján megállapítottam, hogy AZO szubsztráton történő CNT erdő szintézise céljából szükséges az  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hordozóréteg jelenléte, 650 °C szintézis hőmérsékelt és vas-kobalt 2:3 arányú katalizátor alkalmazása.

#### 4.2. Titán szubsztráton manuális spray coating módszerrel kialakított rétegek hatása a CNT erdő szerkezetére

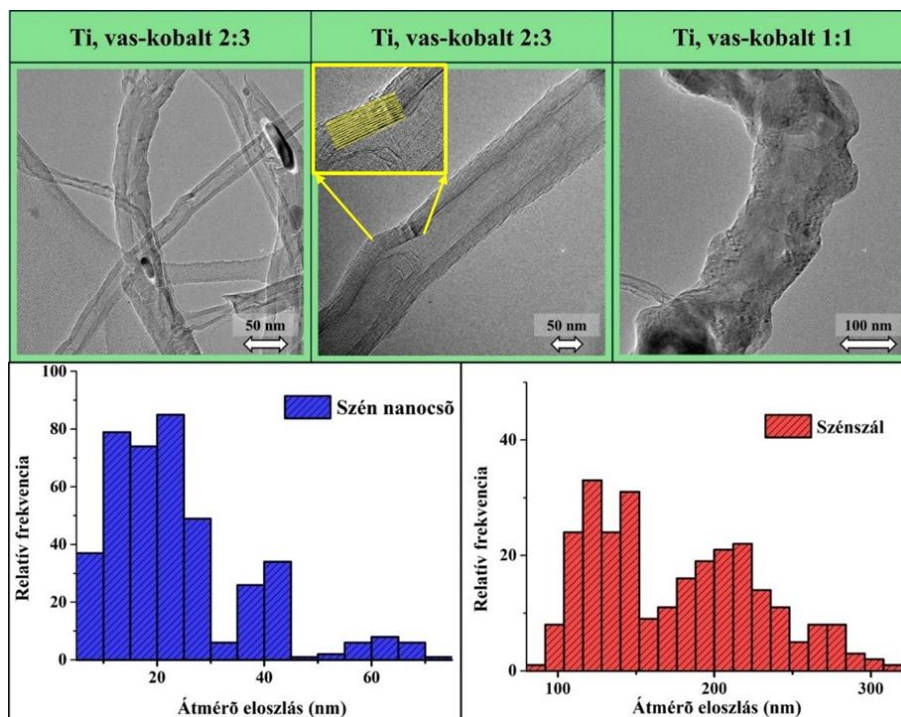
A titán szubsztráttal végzett kísérletek során manuális spray coating módszerrel alakítottam ki a katalizátor réteget a szubsztrát felületén. A technika előnye, hogy olcsó, költséghatékony és léptéknövelése is megvalósítható, azonban referencia hiányában a rétegépítés körülményeinek standardizálása elengedhetetlen volt. Ennek érdekében az optimális porlasztási ciklusok számát határoztam meg elsőként (7. ábra). A rétegépítés során állandó porlasztási távolságot és sebességet alkalmaztam, egy cikluson belül 10-szer porlasztottam, a ciklusszámot 1 – 10 között változtattam. A kísérleti sorozatban  $0,11 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú vas-kobalt 2:3 arányú katalizátort alkalmaztam.



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

A SEM felvételek (7. ábra) alapján megállapítottam, hogy csak a  $2 \times 10$  és az  $5 \times 10$  porlasztási ciklus esetén alakult ki a CNT erdőkre jellemző struktúra, amelyek átlagos magassága  $8,1 \pm 0,9 \mu\text{m}$  és  $12,2 \pm 0,7 \mu\text{m}$  volt. Az  $5 \times 10$  porlasztási ciklussal kialakított katalizátor rétegen előállított CNT-k orientáltsága és eloszlása a szubsztrát felületén jobb volt, ezért a további kísérletek során  $5 \times 10$  porlasztási ciklussal alakítottam ki a katalizátor rétegeket.

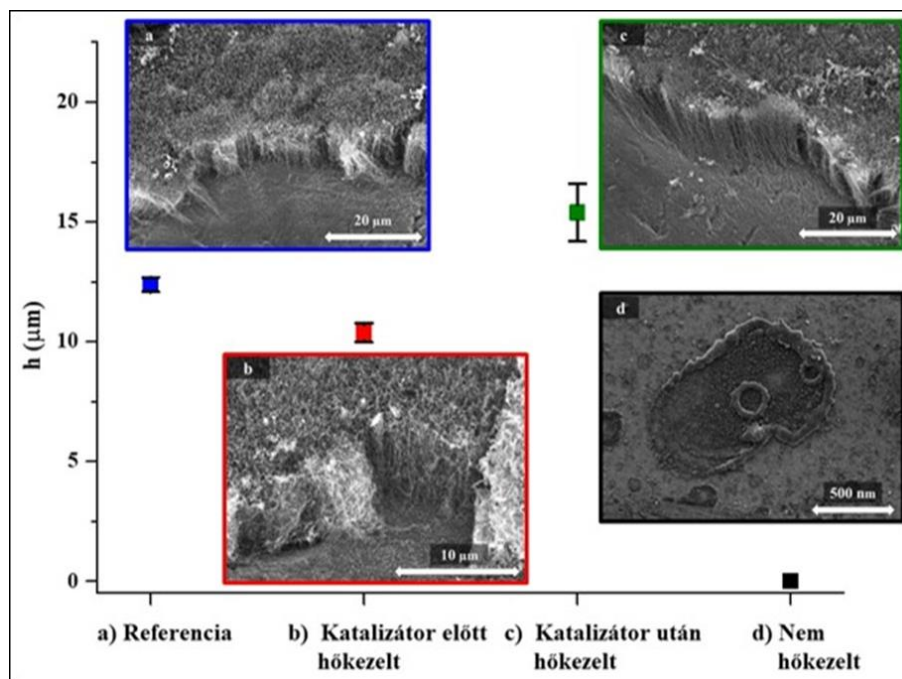
Titán szubsztrát esetében is vizsgáltam a katalizátor összetételének szerkezetre gyakorolt hatását, a minták analízise során megállapítottam, hogy a vas-kobalt 0:1, 1:3, 2:3, 1:1, 3:2, 3:1 és 1:0 arányok közül csak a 2:3 arányú katalizátor alkalmazásával alakult CNT erdő a szubsztrát felületén. A vakszintézisek alapján megállapítottam, hogy csak a vas-kobalt 2:3 és 1:1 arányú katalizátorok esetében alakultak ki egyedi katalizátor nanorészecskék a szubsztrát felületén, a többi esetben katalizátor aggregátumok és szigetek keletkeztek. A vakszintézisek alapján meghatároztam a vas-kobalt 2:3 és 1:1 arányú katalizátor szemcsék átlagos átmérő értékeit ( $0,077 \pm 0,02 \mu\text{m}$  és  $0,15 \pm 0,05 \mu\text{m}$ ). A katalizátor szemcsék méretbeli különbségei alapján egyértelmű volt, hogy miért szén-szálak és nem szén nanocsövek keletkeztek vas-kobalt 1:1 arányú katalizátoron. Az észrevételek bizonyítására a mintákat transzmissziós elektronmikroszkóppal is megvizsgáltam (8. ábra). A TEM felvételek alapján megállapítottam, hogy a vas-kobalt 2:3 arányú katalizátor esetében többfalú szén nanocsöveket állítottam elő, amelyek átlagos csőátmérője  $23,8 \pm 13 \text{ nm}$  volt. A HRTEM felvételek alapján meghatároztam a CNT-ket felépítő falak számát, amely 10 volt. A vas-kobalt 1:1 arányú katalizátor esetében valóban szén-szálak alakultak ki a szintézis során, amelyek átlagos átmérője  $210,2 \pm 45 \text{ nm}$  volt.



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

Titán szubsztrát esetében vizsgáltam 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. A kísérleti eredmények alapján megállapítottam, hogy csak  $0,0075 \text{ mol/dm}^3$  és  $0,11 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú katalizátorok esetében jelent meg a CNT erdőkre jellemző struktúra, melyek átlagos magassága  $8,0 \pm 0,9 \mu\text{m}$  és  $14,0 \pm 0,4 \mu\text{m}$  volt. A  $0,11 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú katalizátor esetében kedvezőbb struktúrával alakultak ki a CNT erdők a szubsztrát teljes felületén.

A kísérletek során vizsgáltam, hogy a titán szubsztrát felületén kialakult natív oxid réteg képes-e betölteni a hordozóréteg szerepét. A kísérleti sorozatban titán szubsztrát hőkezelésének lépéseit változtattam (9. ábra), volt egy referencia minta, amelyet kétszer hőkezelt a rétegépítés kialakítása előtt, illetve után, valamint kétszer egyszer hőkezelt szubsztrát, az egyik esetben a katalizátor réteg kialakítása előtt, a másikat esetben a katalizátor réteg kialakítása után hőkezelt szubsztrát és végül volt egy szubsztrát, amelynél egyáltalán nem alkalmaztam hőkezelést a rétegépítés során.



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

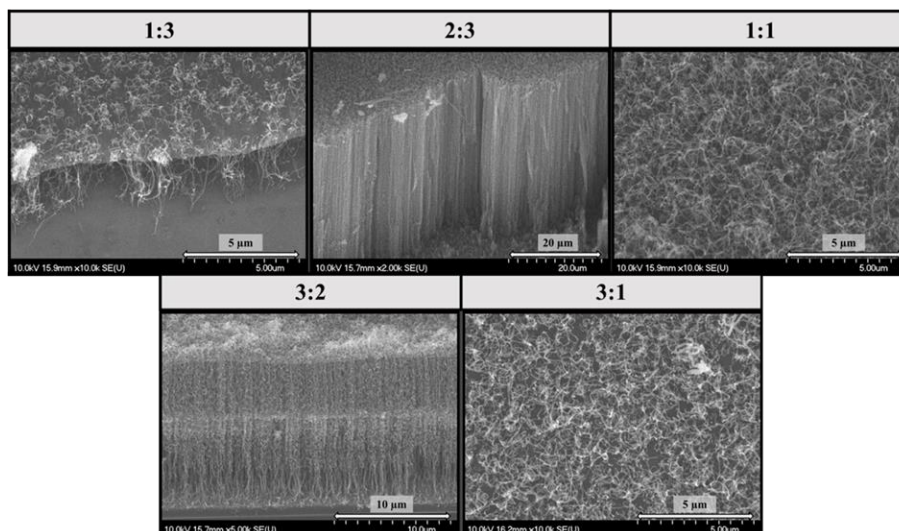
A 9. ábrán bemutatott eredmények alapján megállapítottam, hogy a titán szubsztrát legalább egyszeri hőkezelésével kialakult a CNT erdőkre jellemző struktúra, amellyel igazoltam, hogy a titán natív oxid rétege képes betölteni a hordozóréteg szerepét, tehát a katalizátor részecskék felületi migrációja és diffúziója gátolt. A SEM felvételek alapján és a Raman spektroszkópiás mérések (referencia minta  $I_D/I_G$  aránya 0,85, rétegépítés előtt egyszer hőkezelt minta  $I_D/I_G$  aránya 1,13) alapján megállapítottam, hogy a referencia minta kedvezőbb grafitos és szerkezeti tulajdonságokkal rendelkezett.

Titán szubsztrát esetében vizsgáltam a katalizátor réteg kialakítása során alkalmazott hőmérséklet hatását, a kísérletek során a 120 °C – 200 °C között változtattam a hőmérsékletet. Megállapítottam, hogy 140 °C fölötti hőmérsékleten kialakított katalizátor rétegen nem alakult ki CNT erdő a szubsztrát felületén, mert a magasabb rétegépítési hőmérsékleten az abszolút etanol megnövekedett párolgási sebességének következtében nem alakult ki homogén eloszlású és vastagságú katalizátor réteg a felületen.

Az eredmények alapján megállapított optimális rétegépítési körülmények a következők voltak: titán szubsztrát hőkezelése rétegépítés előtt és után, 120 °C-on  $5 \times 10$  porlasztási ciklus, 0,11 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú vas-kobalt 2:3 arányú katalizátor.

#### **4.3. A CCVD szintézis során alkalmazott paraméterek hatása a VACNT-k szerkezetére különböző szubsztrátokon**

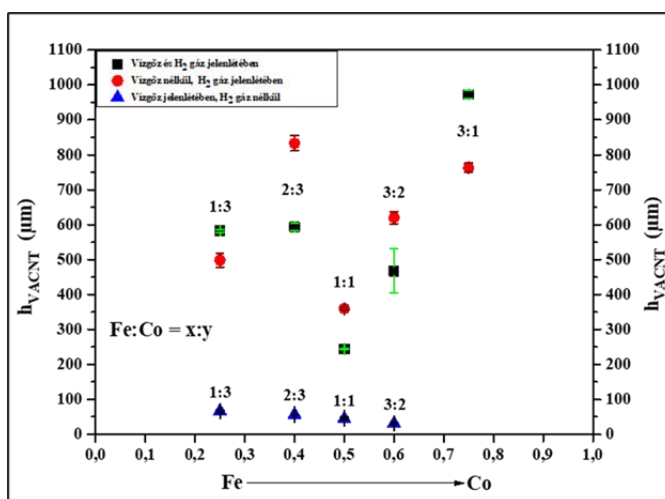
A szilícium szubsztráton PLD módszerrel alakítottam ki különböző összetételű (1:3, 2:3, 1:1, 3:2 és 3:1) vas-kobalt katalizátor rétegeket és az elvégzett három kísérleti sorozat során a hidrogén gáz és vízgőz CNT erdőkre gyakorolt hatását vizsgáltam külön-külön és együttesen. Az első kísérleti sorozatban a hidrogén gáz rendszerből történő kizárásával végeztem el a CCVD szintéziseket (10. ábra).



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

A SEM felvételek (10. ábra) alapján megállapítottam, hogy a hidrogén gáz áramoltatása nélkül is keletkeztek szén nanocsövek, a vas-kobalt 1:3, 2:3 és 3:2 arányok esetében még a CNT erdőkre jellemző struktúra is kialakult. A vas-kobalt 2:3 arányú katalizátorral rendezett CNT-k alakultak ki, amelyek orientáltsága a kiemelkedő volt a többi mintához képest. Feltételezhető, hogy a szénforrás termikus bomlása során felszabaduló hidrogén betöltötte a redukáló ágens szerepét, ezért tudott CNT erdő kialakulni, de a késleltetett reakció következtében a ~100  $\mu\text{m}$  volt az átlagos magasság.

A következő kísérletsorozatban a vízgőz rendszerből történő kizárásával végeztem el a CCVD szintéziseket, amely során megállapítottam, hogy magas és rendezett szerkezetű CNT erdő alakult ki minden katalizátor arány esetében. A referencia mintasorozat esetében, amikor a vízgőz és a hidrogén gáz is jelen volt a rendszerben szintén magas, jó orientáltságú CNT erdő alakult ki a szubsztrát teljes felületén. A három kísérleti sorozatban előállított minták átlagos magasságát összehasonlítottam (11. ábra).



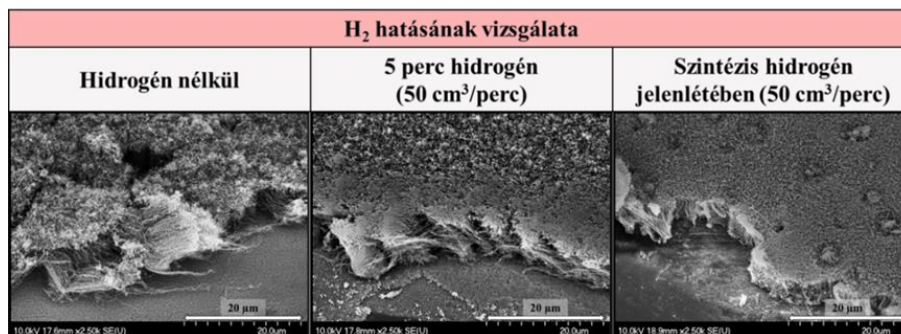
11. ábra: Szilícium szubsztráton PLD módszerrel kialakított különböző összetételű katalizátor rétegen hidrogén gáz nélkül; vízgőz nélkül, valamint hidrogén gáz és vízgőz jelenlétében szintetizált CNT erdők SEM felvételei alapján meghatározott átlagos magasság értékek eloszlása

A három kísérleti sorozatban a vas-kobalt 1:3 arányú katalizátoron előállított minták Raman spektrumai alapján megállapítottam, hogy a leggyengébb grafitos tulajdonságokkal ( $I_D/I_G = 1,35$ ) a vízgőz nélkül szintetizált CNT-k rendelkeztek, a hidrogén gáz nélkül szintetizált CNT erdők magassága ugyan drasztikusan alacsonyabb volt a másik két kísérleti sorozat mintáihoz képest, grafitos tulajdonságuk ( $I_D/I_G = 0,97$ ) kedvező volt. A legjobb grafitos tulajdonsággal ( $I_D/I_G = 0,79$ ) és orientáltsággal a vízgőz és hidrogén gáz jelenlétében előállított minta rendelkezett. A szilícium szubsztráton növesztett CNT erdők kiemelkedő magasságának köszönhetően a Raman spektrumokat három pozícióban is felvettem: minta alján – szubsztráthoz közel, a minta közepén és a minta tetején. A mérések alapján igazoltam, hogy az  $I_D/I_G$  arányok csökkenő tendenciát mutattak a szén nanocsövek aljától a szén nanocsövek tetejéig, 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.

A szilícium szubsztrát után a CCVD rendszerben áramoltatott vízgőznek az AZO szubsztráton növesztett CNT erdők szerkezetére gyakorolt hatását vizsgáltam. A kísérletek során a vízgőz áramlási sebességét  $0 - 35 \text{ cm}^3/\text{perc}$  között változtattam, az eredmények alapján megállapítottam, hogy vízgőz nélkül  $2,6 \pm 0,1 \text{ }\mu\text{m}$  magas CNT erdők keletkeztek a szubsztrát felületén, azonban  $30 \text{ cm}^3/\text{perc}$  vízgőz áramlási sebességgel alkalmazásával alakultak ki a legjobb szerkezetű és magasságú CNT erdők. Raman spektroszkópiás mérések alapján az AZO szubsztráton előállított CNT erdők grafitossága nem volt kiemelkedő ( $I_D/I_G > 1$ ), vagyis a szén nanocsövek sok szerkezeti hibahelyet tartalmaznak. AZO szubsztrát esetében vizsgáltam a vas-kobalt 2:3 arányú katalizátor oldat koncentrációjának ( $0,022 \text{ mol/dm}^3$ ,  $0,044 \text{ mol/dm}^3$ ,  $0,11 \text{ mol/dm}^3$ ,  $0,22 \text{ mol/dm}^3$ ,  $0,44 \text{ mol/dm}^3$ ) szerkezetre gyakorolt hatását, elsőként a standard  $25 \text{ cm}^3/\text{perc}$  vízgőz áramlási sebességgel végeztem el a CCVD szintéziseket, majd a sorozatot megismételtem  $30 \text{ cm}^3/\text{perc}$  vízgőz áramlási sebességgel. Az eredmények alapján megállapítottam, hogy a vízgőz áramlási sebességének növelésével magasabb CNT erdők alakultak ki a standard és az attól töményebb katalizátorok oldatok esetében.

A titán szubsztrát esetében is vizsgáltam a vízgőz hatását a CCVD szintézisek során, a kísérletek során a vízgőz áramlási sebességét szintén  $0 - 35 \text{ cm}^3/\text{perc}$  között változtattam. Az eredmények alapján megállapítottam, hogy csak a  $25 \text{ cm}^3/\text{perc}$  vízgőz áramlási sebesség mellett alakult ki CNT erdőkre jellemző struktúra.

Az AZO szubsztráttal végzett kísérletek során a CCVD szintézis paraméterek közül vizsgáltam a hidrogén gáz hatását a CNT erdők szerkezetére (12. ábra). A kísérleti sorozat három mintát tartalmazott: hidrogén gáz nélkül, hidrogén gáz redukciós szakasz végéig (5 perc)  $50 \text{ cm}^3/\text{perc}$  áramlási sebességgel, hidrogén gáz szintézis ideje alatt végig (30 perc)  $50 \text{ cm}^3/\text{perc}$  áramlási sebességgel. Az eredmények alapján megállapítottam, hogy mindhárom esetben CNT erdő alakult ki az AZO felületén, de a legjobb szerkezettel rendelkező CNT erdő akkor alakult ki, amikor a hidrogén gáz végig jelen volt a szintézis ideje alatt.

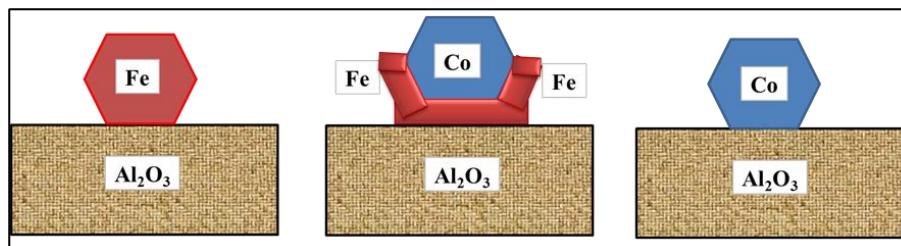


12. ábra: AZO szubsztráton, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hordozóréteg jelenlétében, 650 °C-on, hidrogén gáz nélkül, 5 perc hidrogén gázáramban és a szintézis teljes ideje alatt hidrogén gázáramban szintetizált függőlegesen rendezett szén nanocsövek SEM felvételei

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

AZO szubsztráton végzett kísérleti eredményeket szerettem volna jobban megérteni és elméleti úton is igazolni. A CCVD szintéziseket megelőzően az AZO szubsztráton kialakított hordozó- és katalizátor rétegeket 400 °C-on egy órán keresztül hőkezelttem minden esetben, mert a rétegek kialakításához felhasznált Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>×9H<sub>2</sub>O, Fe(NO<sub>3</sub>)×9H<sub>2</sub>O és Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>×6H<sub>2</sub>O prekursorok ebben a hőmérsékleti tartományban elbomlanak, illetve átalakulnak, mert termodinamikai szempontból instabilis vegyületek.

Az AZO szubsztráton 600 – 700 °C-os szintézis hőmérsékleten végzett kísérletek eredményei alapján 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<sub>H<sub>2</sub>O</sub>/p<sub>H<sub>2</sub></sub>, vagyis a képződő vízgőz és a maradék hidrogén gáz parciális nyomásainak az aránya. Ezen gondolat mentén a megállapítottam, hogy mindhárom szintézis hőmérsékleten a hidrogén gáz hatására az Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub> réteg fém alumíniummá történő redukciója. Az AZO réteg felületi ZnO is redukálódik a hidrogén gáz hatására Zn fémmé, amely a szintézis hőmérsékleten egyrészt megolvad, másrészt reakcióba lép a redukált kobalt és vas nanorészecskékkel, 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 (3. ábra), amikor az Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hordozóréteg nélkül eredménytelenül próbáltam CNT erdőt előállítani. Ezzel szemben, amikor ~10 nm vastagságú Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hordozóréteget alakítottam ki szubsztrát és a katalizátor réteg között, a hordozóréteg izolálta az AZO felületi ZnO rétegét, meggátolva ezzel a redukációs folyamat lejátszódását. Így a redukált vas és kobalt nanorészecskék az Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> réteggel kerültek kapcsolatba (13. ábra).

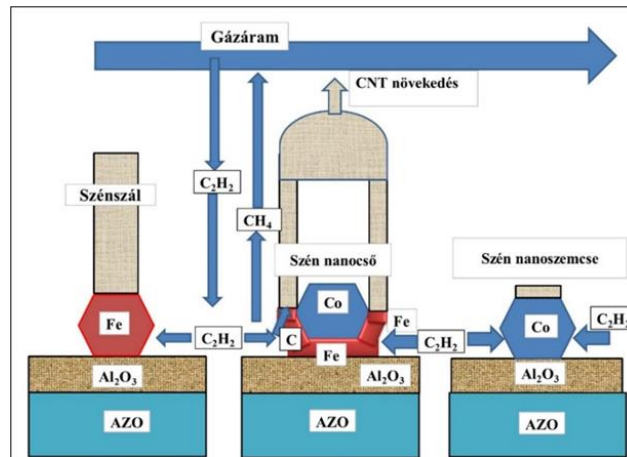


**13. ábra: AZO szubsztráton a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hordozóréteg felületén kialakuló tiszta vas, kétfémes vas-kobalt ötvözet és tiszta kobalt katalizátor nanorészecskék várható alakjának a sematikus ábrája**

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 a vas-kobalt ötvözetekre jellemző egyensúlyi fázisdiagram alapján. Ezen gondolatmentén feltételeztem, hogy a vas és kobalt bcc fázisok esetében a határfelületi jelenségek következtében megnőtt annak a valószínűsége, hogy a vas-kobalt szemcsék mag/héj szerkezetben helyezkedjenek el a szubsztrát felületén. Feltételeztem továbbá, hogy egy „csésze” alakú vasban gazdag nanofázis alakított kölcsönhatást az  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hordozóréteggel, amely alulról körülölelte a kobaltban gazdag nanofázist, amelynek felső része szabad maradt.

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.

A korábban bemutatott kísérleti eredmények alapján megállapítottam, 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 feltételeztem, 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 megjósolható a szén lerakódásának mechanizmusa tiszta vas, kétfémes vas-kobalt és tiszta kobalt nanorészecskék felhasználásával  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hordozóréteg jelenlétében (14. ábra). 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 szénszálak helyett szén nanocsövek alakulnak ki a szintézis során.



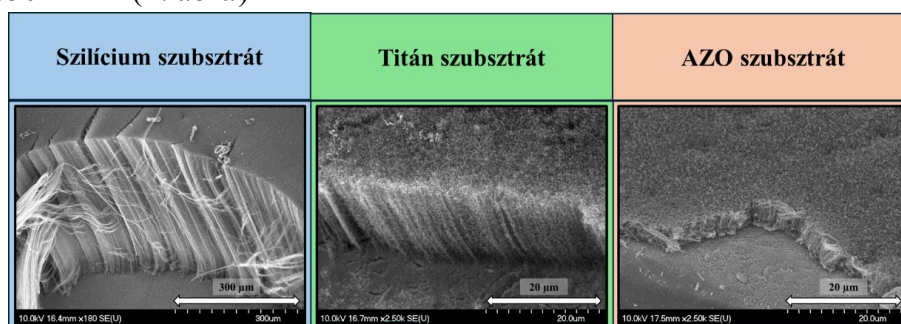
14. ábra: Szénzál és szén nanocső növekedésének sematikus ábrája a különböző fém nanoszemcséken etilén szénforrás jelenlétében

## 5. 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 céljából végzett kísérletek új tudományos eredményeit foglalják össze.

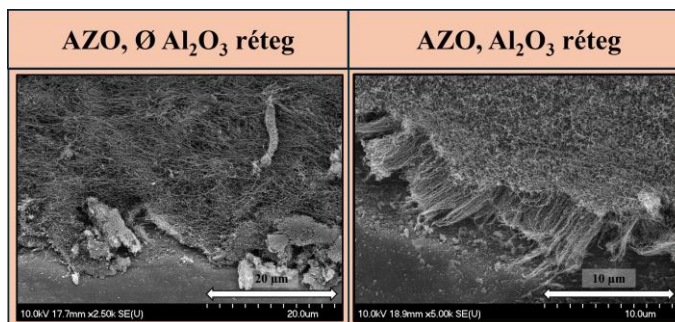
### 1. Tézis: Az alkalmazott szubsztrát anyagi minősége befolyásolja a CCVD szintézis során keletkező függőlegesen rendezett szén nanocsövek tulajdonságait.

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  $\mu\text{m}$  és 5 – 11  $\mu\text{m}$ ) 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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  réteg kialakítása (B. ábra).



B. ábra: AZO szubsztráton  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hordozóréteg nélkül és  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hordozóréteg jelenlétében szintetizált minták SEM felvétele

1.b. Titán szubsztráttal végzett kísérletek során bebizonyítottam, hogy egy megfelelően kialakított felületi natív oxid ( $\text{TiO}_2$ ) réteg képes betölteni a hordozóréteg szerepét. Igazoltam, hogy a szubsztrát 400 °C-on 1 órán keresztül atmoszférában történő hőkezelése biztosította az elegendő  $\text{TiO}_2$  réteg vastagságát, melynek jelenlétében jobb grafitos tulajdonságú ( $I_D/I_G = 0,85$ ),  $15,39 \pm 1,2$   $\mu\text{m}$  átlagos magasságú CNT erdők keletkeztek (C. ábra).

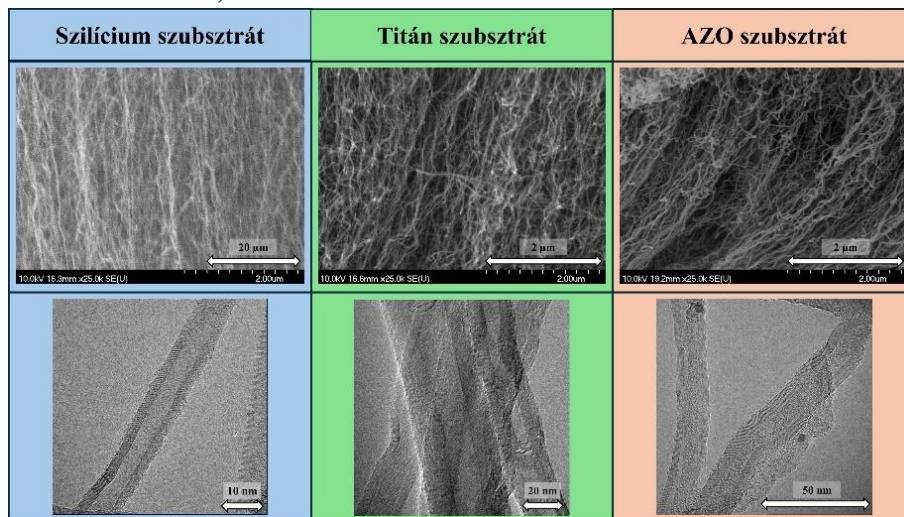


C. ábra: Titán szubsztráton a rétegépítés során egyszer (után) és kétszer hőkezelt (előtt és után) hőkezelt katalizátor rétegen előállított CNT erdők SEM felvétele és Raman spektruma

**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 °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 grafitos 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

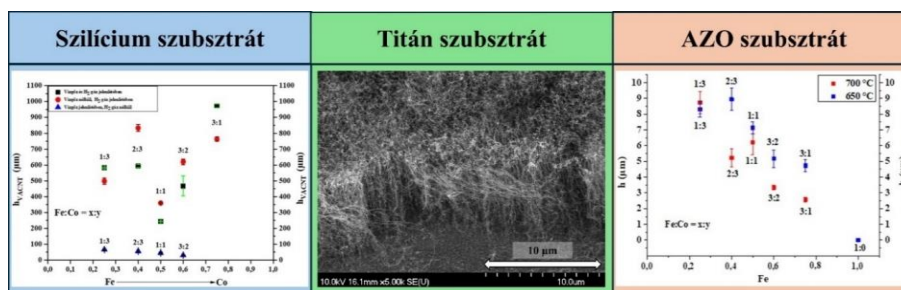
**2.b.** Megállapítottam, hogy a jól kontrollálható, de költségesebb PLD módszerrel kialakított katalizátor rétegen 750 °C-on ~ 1 mm magas CNT erdők keletkeztek, azonban szerkezeti és grafitos tulajdonságok ( $I_D/I_G = \sim 0,8$ ) szempontjából nem volt szignifikáns különbség a manuális spray coating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

magasság 14 – 18  $\mu\text{m}$ ,  $I_D/I_G = \sim 1,3$ ) módszerekkel kialakított rétegeken előállított CNT erdőkhez képest.

**2.c.** Bebizonyítottam, hogy manuális spray coating módszerrel 120 °C-os porlasztási hőmérséklet és  $5 \times 10$  porlasztási ciklus alkalmazásával megvalósítható az alacsony magasságú (17 – 26,6  $\mu\text{m}$ ), 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).



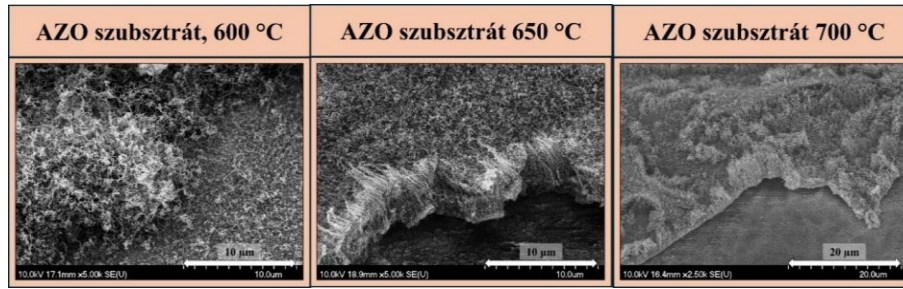
**E. ábra: Szilícium, titán és AZO szubsztráton különböző vas-kobalt katalizátor összetétellel szintetizált CNT erdők magassága (titán esetében csak 2:3 aránynál volt sikeres a szintézis, ennek átlagos magassága 17 – 26,6  $\mu\text{m}$  volt)**

**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 mol/dm<sup>3</sup> és 0,22 mol/dm<sup>3</sup>, míg titán esetében a 0,0075 mol/dm<sup>3</sup> és 0,11 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációk eredményezték a legjobb szerkezetű CNT erdőket 650 és 700 °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 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációval az átlagos csőátmérő 16 – 18 nm, míg 0,11 mol/dm<sup>3</sup> koncentráció esetében az átlagos csőátmérő 14 – 16 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.**

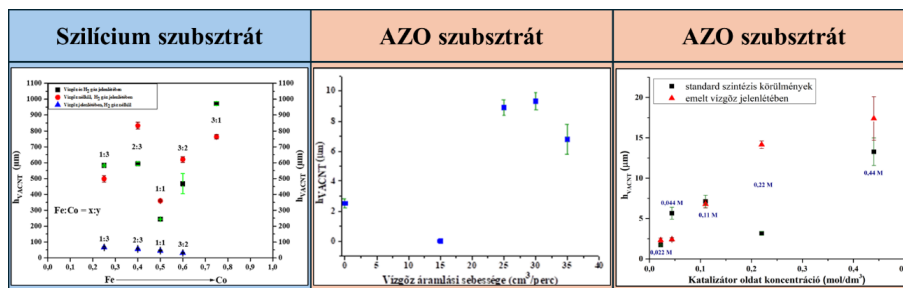
**4.a.** Bebizonyítottam, hogy a szakirodalmi információkkal ellentétben mérsékelt, 750 °C-os szintézis hőmérsékleten jó minőségű ( $I_D/I_G = \sim 0,8$ ), közel 1 mm magas CNT erdőket lehet előállítani szilícium szubsztráton. Az AZO-val folytatott kísérleteket – irodalmi referencia hiányában – 600 °C,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



**F. ábra:** AZO szubsztráton 600-700 °C szintézis hőmérsékleten végzett kísérletek eredményének SEM felvételei ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  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 katalizátorréteg között elhelyezkedő néhány nanométer vastagságú hordozóréteg stabilis a CCVD szintézis redukciós szakaszában, amelynek következtében a fém katalizátorszemcsék migrációja, aggregációja korlátozott a szubsztrát felületén, biztosítva ezzel a katalizátor egyenletesebb eloszlását és szén nanocsövek erdős struktúrába való rendeződését.

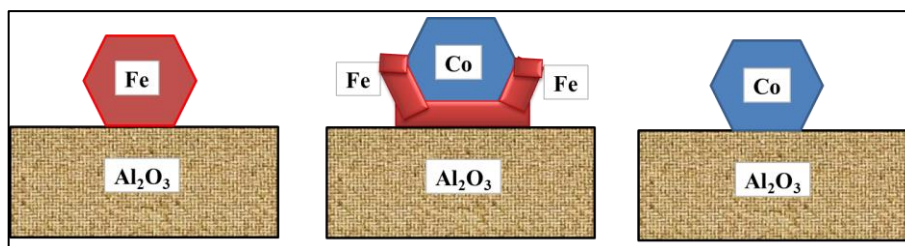
**5.a.** Termodinamikai ismeretek alapján elméleti úton bebizonyítottam, hogy AZO szubsztráton 600, 650 és 700 °C-on hidrogén gáz hatására az  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoO}$ , és az AZO rétegben levő  $\text{ZnO}$  rétegek redukálódtak fém vassá, kobalttá és cinkké, míg az  $\text{Al}_2\text{O}_3$  réteg stabilis, ezért alkalmas hordozóréteggé.

**5.b.** Bebizonyítottam, hogy  $\text{Al}_2\text{O}_3$  réteg hiányában az AZO  $\text{ZnO}$  rétege hidrogén gáz hatására redukálódott Zn fémmé, megolvadt és intermetallikus vegyületeket képezve reakcióba lépett a redukált kobalt és vas nanorészecskékkal, aminek következtében a vas- és kobalt

nanorészecskék elvesztették katalitikus tulajdonságukat, ezért nem alakulhatott ki a CNT erdőkre jellemző struktúra.

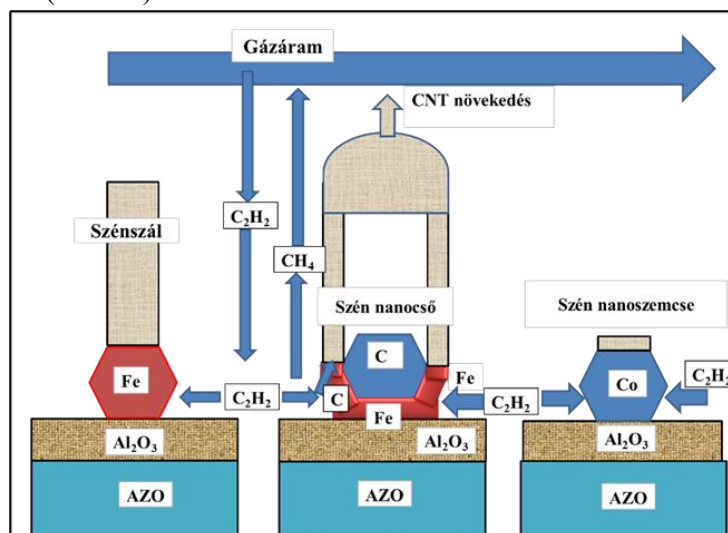
**6. Tézis:** A vas-kobalt kétfémes katalizátorok a CCVD szintézis hőmérsékletén egy bcc kristályszerzetű, kétfázisú szilárd oldatot képeznek, amely egy mag-héj szerkezetet kialakítva helyezkedik el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hordozóréteg felületén és a szén oldhatóságbeli különbsége a két fémbe határozza meg a szén nanocsövek növekedését.

**6.a.** Elméleti úton bebizonyítottam, hogy  $730\text{ }^\circ\text{C}$  alatt a kétfémes vas-kobalt katalizátorok kétfázisú rendszert képeznek, amely az  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hordozóréteg felületén határfelületi okokból kifolyólag mag-héj szerkezetet alakít ki (H. ábra).



H. ábra: AZO szubsztráton a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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 nanoszemcséken etilén szénforrás jelenlétében

## 6. ÖSSZEFOGLALÁS

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 a  $0,11 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú vas-kobalt 2:3 arányú összetétel eredményezte a legjobb minőségű és szerkezetű mintákat. Szilícium szubsztráton a szakirodalmi eredményekkel ellentétben az 1:1 arányú vas-kobalt katalizátor jelenlétében keletkeztek kevésbé kiemelkedő struktúrájú és legalacsonyabb CNT erdők. AZO szubsztrát esetében empirikus és elméleti úton is bebizonyítottam, hogy a felületén történő CNT erdők előállításához szükség van  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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 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  $\text{TiO}_2$  réteg vastagságának a növelésére. Bebizonyítottam, hogy szilícium szubsztrát esetében a szakirodalomtól eltérően már alacsonyabb  $750 \text{ }^\circ\text{C}$ -os szintézis hőmérsékleten is kiváló minőségű CNT erdőket 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 rendezettségű, struktúrával rendelkező VACNT-k. 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. A Raman spektroszkópiás mérések alapján bebizonyítottam, hogy vízgőz nélkül megnőtt a szén nanocsövek szerkezetében a hibahelyek száma, ezért romlott a grafitos tulajdonságuk. Az elvégzett kísérleti eredmények alapján 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 jelentősen leromlott és magasságuk is szignifikánsan alacsonyabb volt. Bebizonyítottam, hogy a hidrogén gáz esszenciális eleme a CNT erdők CCVD módszerrel történő előállításának.

Elméleti úton igazoltam, hogy a CCVD szintézis hőmérsékletén hidrogén gáz hatására a kiindulási vas- és kobalt-oxid réteg redukálódott elemi fémmé, míg az alumínium-oxid hordozóréteg stabilis, amelynek a felületén a redukálódott vas és kobalt nanorészecskék bcc kristályszerkezetű kétfázisú szilárd oldatot képeznek. Termodinamikai megfontolások alapján a kétfémes vas-kobalt katalizátorok mag/héj szerkezet alakítanak 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.

## 7. SUMMARY

The experimental results indicated that both AZO and titanium substrates could be used to synthesize CNT forests by CCVD, confirming the suitability of the simpler and cost-effective deposition techniques, i.e. manual spray coating and dip coating, to form the catalyst layer for the synthesis of VACNTs. For both substrates, the iron-cobalt 2:3 ratio of  $0.11 \text{ mol/dm}^3$  resulted in the best quality and structure of the samples. In contrary to the previous scientific results, the silicon substrate in the presence of a 1:1 iron-cobalt catalyst resulted in a less outstanding structure and the lowest CNT forests. In the case of AZO substrate I have also proved empirically and theoretically that the synthesis of CNT forests on its surface requires the formation of an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  support layer between the substrate and the catalyst layer, because the surface ZnO layer of AZO is reduced to metallic zinc and reacts with iron and cobalt nanoparticles at high temperature of CCVD synthesis and under the influence of hydrogen gas. Which reacts with iron and cobalt nanoparticles resulting in the formation of intermetallic compounds, while the iron and cobalt nanoparticles lose their catalytic properties and therefore no CNT forest is formed on the surface. In the case of the titanium substrate, I have proved that there is no need to apply any deposition technique to form a support layer between the substrate and the catalyst layer, as the surface native oxide layer can fulfil this role. The annealing of the titanium substrate at  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  in air is suitable to increase the thickness of the native  $\text{TiO}_2$  layer. In contrast to the scientific literature, I proved that high-quality CNT forests can be synthesized at lower synthesis temperatures as low as  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  for silicon substrates. For the AZO substrate, it was observed that the formation of VACNTs with the best structure was achieved at  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  among the three synthesis temperatures investigated ( $600 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  and  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ ). 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. The Raman spectroscopy measurements proved that absence of water vapor increased the number of defect sites in the structure of carbon nanotubes, and therefore their graphitic properties deteriorated. In the absence of hydrogen gas, it was found that silicon and AZO substrates with an iron-cobalt 2:3 catalyst yielded the typical structure of VACNTs, but their orientation was significantly deteriorated and their height was significantly lower. Hydrogen gas is an essential component for the synthesis of CNT forests via CCVD.

Theoretically, it has been verified that the initial iron and cobalt oxide layer is reduced to elemental metals at the CCVD synthesis temperature by hydrogen gas, while the alumina support layer is stable, on the surface of which the reduced iron and cobalt nanoparticles form a bcc crystal solid two-phase solid solution. Based on thermodynamic principles, the bimetallic iron-cobalt catalysts form a core/shell structure in which the iron surrounds the cobalt grain. Since the solubility of carbon 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 carbon nanotube-like structures.

## 8. TUDOMÁNYOS TEVÉKENYSÉG

### A. PhD értekezés témájához közlemények

- A1 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)
- A2 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)
- A3 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)
- A4 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)

### B. PhD értekezés témájához szorosan nem kapcsolódó közlemények

- B1 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)
- B2 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)
- B3 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)
- B4 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 TiO<sub>2</sub> Nanowire-Based Self-Supported Hybrid Membranes, MOLECULES 27: 9 Paper: 2951, 13 p. (2022)
- B5 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, 405 p. pp. 333-334., 2 p. (2020)
- B6 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, 375 p. pp. 42-45., 4 p. (2021)
- B7 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, 407 p. pp. 30-34., 5 p. (2022)

**Független idézetek száma: 34**

**h-index: 4**

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

