EGYDIMENZIÓS FÉM NANOSZERKEZETEK ELŐÁLLÍTÁSA ÉS VIZSGÁLATA

Ph. D. értekezés

MOHL MELINDA

Szegedi Tudományegyetem

Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék

Szeged
2011

Témavezető:

Dr. Kónya Zoltán

Tartalomjegyzék

1. BEVEZETÉS 7
2. IRODALMI ELŐZMÉNYEK 9
2.1. Egydimenziós nanoszerkezetek 9
2.1.1. Egydimenziós nanoszerkezetek jellemző tulajdonságai és alkalmazásai 9
2.1.1.1. Hőmérsékleti stabilitás 9
2.1.1.2. Elektrontranszport tulajdonságok 10
2.1.1.3. Szenzorikai alkalmazások 11
2.1.2. Egydimenziós nanoszerkezetek előállítási módszerei 11
2.1.2.1. Általános eljárások 11
2.1.2.2. Anizotrop kristályszerkezettel rendelkező anyagok 17
2.1.2.3. Templátok által elősegített előállítás 18
2.1.2.4. Előre szintetizált nanoszerkezetek, mint templátok 22
2.1.3. Fém nanokristályok alakját befolyásoló ionok, védőmolekulák 23
2.2. Egydimenziós réz nanoszerkezetek előállítási módszerei 29
2.2.1. Templátok segítségével történő előállítás 29
2.2.1.1. Elektrokémiai leválasztás pórusos templátokba 29
2.2.1.2. Micellák, mint szerkezetirányító struktúrák 30
2.2.2. Ívkisülésen alapuló eljárás 31
2.2.3. Gőzfázisú leválasztási módszerek 32
2.2.3.1. Kémiai gőzleválasztás (Chemical Vapour Deposition – CVD) 32
2.2.3.2. Vákuum gőzleválasztás (Vacuum Vapour Deposition – VVD) 32
2.2.3.3. Gőz-Szilárd fázisú reakció (Vapour-Solid Reaction Growth – VSRG) 33
2.2.4. Kémiai módszerek 33
2.2.5. Hidrotermális előállítási módszerek 34
2.2.6. Réz nanoszálak elektromos tulajdonságai 35
2.3. Galvanikus fémcsere helyettesítési reakció 37
2.3.1. Nemesfém nanoszerkezetek előállítása fémcsere helyettesítési reakcióval 37
2.3.2. Fémcsere helyettesítéssel előállított nanoszálak a katalízisben 40
2.4. Etilén hidrogénezése 42
3. CÉLKITŰZÉS 44
4. KÍSÉRLETI RÉSZ 46
4.1. A Kísérleti munka során felhasznált anyagok 46
4.2. Vizsgálati módszerek 47
4.2.1. Elektronmikroszkópia (TEM, SEM) 47
4.2.2. Röntgen diffraktometria (XRD) 48
4.2.3. Röntgen fotoelektron spektroszkópia (XPS) 48

4.2.4. Fajlagos felület meghatározása ... 49
4.2.5. Katalitikus mérések ... 49
4.2.6. Elektromos mérések ... 50
5. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK ... 51
5.1. Nikkel nanorudak előállítása és vizsgálata ... 51
5.1.1. Nikkel nanorudak előállítása ... 51
5.1.2. Pásztázó elektronmikroszkópia ... 52
5.1.3. Energiadiszperzív spektroszkópia ... 53
5.2. Pórusos nemesfém nanorudak előállítása, vizsgálata és etilén hidrogénezésben történő alkalmazása ... 54
5.2.1. Pórusos nanorudak előállítása (Au, Pt, Pd) ... 54
5.2.2. Pásztázó elektronmikroszkópia ... 54
5.2.3. Energiadiszperzív spektroszkópia és röntgen diffraktometria ... 56
5.2.4. Röntgen fotoelektron spektroszkópia (XPS) ... 57
5.2.5. A fajlagos felület meghatározása ... 59
5.2.6. Stober szilika előállítása ... 59
5.2.7. Katalitikus mérések ... 60
5.2.8. Etilén hidrogénezés membránba ágyazott palládium nanorészecskéken ... 63
5.3. Réz nanoszálak előállítása, jellemzése és elektromos tulajdonságainak vizsgálata ... 64
5.3.1. Réz nanoszálak előállítása ... 64
5.3.2. Morfológiai és szerkezeti jellemzés ... 64
5.3.3. Növekedési mechanizmus ... 67
5.3.3.1. D-glükóz/réz mólarány hatása a nanoszálak képződésére ... 67
5.3.3.2. 1-hexadecil-amin/réz mólarány hatása a nanoszálak képződésére ... 68
5.3.3.1. A nanoszálak növekedésének vizsgálata az idő függvényében ... 69
5.3.3.2. A feltételezett növekedési mechanizmus ... 69
5.3.4. Különböző rézsókkal végzett kísérletek ... 73
5.3.5. Klorid- és bromidionok hatása a végtermék morfológiájára ... 74
5.3.6. Elektromos mérések ... 77
5.4. CuPt és CuPd kétfémes nanocsövek előállítása és jellemzése ... 83
5.4.1. Kétfémes CuPt, CuPd nanocsövek előállítása ... 83
5.4.2. Az eredmények értékelése ... 83
5.4.2.1. Mechanizmus ... 83
5.4.2.2. Fémtartalom meghatározása EDS-sel ... 85
5.4.2.3. A nanocsövek átmérőinek méreteloszlása ... 86
5.4.2.4. Röntgendiffrakciós vizsgálat eredményei ... 87
5.4.3. Kialakulási hipotézis ... 89

6. ÖSSZEFOGLALÁS 93
7. SUMMARY 96
KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS 99
ACKNOWLEDGEMENT 100
IRODALOMJEGYZÉK 101

ALKALMAZOTT RÖVIDÍTÉSEK

1D	egydimenziós
2D	kétdimenziós
3D	háromdimenziós
AOT	nátrium-dioktil-szulfoszukcinát
CNT	szén nanocső
CTAB	cetil-trimetil-ammóniumbromid
CVD	kémiai gőzleválasztás
ED	elektrondiffrakció
EDS	energiadiszperzív spektroszkópia
FCC	lapcentrált köbös kristályszerkezet
HDA	1-hexadecil-amin
HREM	nagyfelbontású elektronmikroszkópia
ITE	ionbombázott membrán (ion-track-etched membranes)
MWCNT	többfalú szén nanocsövek
NPs	nanorészecskék
NTs	nanocsövek
NWs	nanoszálak
PVP	polivinil-pirrolidon
SDBS	nátrium-dodecil-benzol-szulfonát
SEM	pásztázó elektronmikroszkópia
SEM BSE	visszaszórt elektron felvétel
SHE	standard hidrogénelektród
SWCNT	egyfalú szén nanocsövek
TEM	transzmissziós elektronmikroszkópia
TOR	turnover rate – egy atomon vagy aktív helyen másodpercenként történő molekulaátalakulások száma
VVD	vákuum gőzleválasztás
XPS	röntgen-fotoelektron spektroszkópia
XRD	röntgendiffrakció

1. BEVEZETÉS

A napjainkban divatossá vált „*nano*” előtag görög eredetű szó, melynek jelentése törpe. Ez az előtag az SI rendszerben a 10^{-9}-es szorzót jelöli, mértékegysége a nanométer (nm), amely a méter egy milliárdod része. Például egy emberi hajszál megközelítőleg 75000 nm vastag, míg egy hidrogénatom körülbelül 0,1 nm átmérőjű.

Napjainkban a nanotechnológia a fizika, kémia, anyagtudomány és biológia húzóágazatává vált. A nanotudomány, nanotechnológia fogalmak pontos meghatározása és definiálása sokáig vitát váltott ki, hiszen interdiszciplináris volta révén eltérő dolgot jelentett a különböző tudományterületen dolgozó kutatók számára. A *National Nanotechnology Initiative*[1] a következő módon definiálta a nanotechnológia főbb jellemvonásait:

1. A nanotechnológia magába foglalja az olyan kutatást és fejlesztést, ami 1-100 nm-es mérettartományba tartozik.
2. A nanotechnológia olyan szerkezetek létrehozásával, illetve felhasználásával foglalkozik, amelyek kis méretüknek köszönhetően a tömbfázishoz képest, új (fizikai, kémiai, biológiai) tulajdonságokkal rendelkeznek. Az a méret, ahol az új tulajdonságok megjelennek, amelyek azonban az adott anyagi minőségtől és az adott tulajdonságtól is erősen függenek.

Habár maga a kifejezés relatíve újkeletű, a nanoszerkezetű anyagok és eszközök földtörténeti idejűek. Már Richard P. Feynman[2] is hangsúlyozta, hogy a természet az élet kezdete óta épít működő nanoszerkezeteket. Gondoljunk csak például az abalon (fül alakú kagyló) színjátszó héjára, amely nanoszerkezetű kálcium-karbonát „téglákból” épül fel. Nehéz adatokat találni arról, hogy az emberiség mikor kezdte el kihasználni a nanoméretű anyagok adta lehetőségeket (a fogalom pontos ismerete nélkül). Ismert azonban, hogy i. sz. 4. században római üvegművesek fém nanorészecskéket tartalmazó üvegeket készítettek. Később a 18-19. században a fotográfia kifejlődése ezüst nanorészecskék révén valósult meg. 1857-ben Michael Faraday a *Philosophical Transaction of the Royal Society*-ben megjelent cikkében a fém nanorészecskék vitrázs ablakok színében betöltött szerepét fejtegette. 1908-ban Gustav Mie volt az első, aki feltárta a nanorészecskék ilyen jellegű tulajdonságát[3].

Mérföldkőnek tekinthető a fizikai Nobel díjas Richard P. Feynman 1960-ban az *American Physical Society* keretein belül tartott „*There is Plenty of Room at the Bottom*” című előadása, melyben a nanoméretű anyagokban rejlő potenciális lehetőségekről beszélt. Elsőként vetette fel, hogy a méretcsökkenés révén a fizikai tulajdonságok eltérően módosulnak és ezáltal a nanoméretű anyagok a tömbfázishoz képest eltérő tulajdonságokkal

rendelkeznek. Bár akkor ez meglehetősen fantasztikusnak tűnt, a 20. század végére Feynman több elmélete beigazolódott, illetve meg is valósult[2].

Az 1970-es évek elején az IBM és a Bell laboratórium megalkotta az első kétdimenziós (2D) kvantum-gödröt (*quantum well*). 1974-ben Norio Taniguchi először használta a „nanotechnológia" kifejezést.[4] Az 1980-as években K. Eric Drexler hangsúlyozta a nanoméretű anyagok technológiai jelentőségét[5]. Felgyorsultak az események: 1981-ben megépült az első pásztázó alagútmikroszkóp[6] (G. Binning, H. Rohrer), 1985-ben felfedezték a fulleréneket[7] (R. F. Curl Jr., H. W. Croto és R. E. Smalley), majd 1991-ben a szén nanocsöveket[8] (S. Iijima). 2004-ben Geim és kollégája Konstantin Novoselov grafént állítottak elő – amit a grafitról ragasztószalaggal választottak le – majd vizsgálták annak erősségét, átlátszóságát és elektronvezetési tulajdonságait[9]. Felfedezésükért 2010-ben fizikai Nobel-díjat kaptak.

A nanoszerkezetek – olyan anyagszerkezetek, amelyek legalább egy dimenzióban a nanométeres mérettartományba esnek – egyre növekvő figyelmet érdemeltek ki egyedülálló tulajdonságaiknak köszönhetően. Ma már számos nanoszerkezet megtervezésére és előállítására megvan a gyakorlati lehetőség. A szerkezetek csoportosítása attól függ, hogy az adott geometria hány irányban esik a nanométeres tartományba. A besorolás alapján léteznek *nulladimenziós* (0D) nanoklaszterek, kvantum dotok, *egydimenziós* (1D) nanoszálak, nanorudak, nanocsövek, *kétdimenziós* (2D) nanofilmek és *háromdimenziós* (3D) nanokristályos anyagok[10].

A következő fejezet az 1D nanoszerkezetek legjellemzőbb tulajdonságait és leggyakoribb előállítási módszereit mutatja be.

2. IRODALMI ELŐZMÉNYEK

2.1. EGYDIMENZIÓS NANOSZERKEZETEK

Az 1D nanoszekezetek, így a nanoszálak, nanocsövek és nanorudak, folyamatosan növekvő figyelmet érdemeltek ki egyedi tulajdonságaiknak köszönhetően. Napjainkra a modern tudomány és technológia számára igen vonzóvá vált az ilyen szerkezetek kutatása, mivel a releváns 1D szerkezetek méretének ilyen mértékű csökkenése számos új felhasználási lehetőséget rejt magában. Erre a legjobb példa a mikroelektronika területe, ahol az integrált áramkörök által elért méretcsökkenés egyben jobb tulajdonságok megjelenését is jelentette: több komponenst lapkánként, gyorsabb működést, kisebb költséget és hatékonyabb energiafelhasználást[11].

Az elmúlt években rendkívül sokféle anyagból sikerült 1D nanoszerkezeteket előállítani. Közülük kiemelt figyelmet érdemeltek ki a szén nanocsövek (CNT). A szén nanocsövek története a fullerének felfedezését követően egy japán kutató, Iijima eredményeivel kezdődött[8]. Egyedülálló tulajdonságaik, a velük kapcsolatban felhalmozott nagy mennyiségű adathalmaz és gyakorlati alkalmazásokban való felhasználhatóságuk napjainkra a szén nanocsöveket az 1D nanoszerkezetek prototípusává tette.

A továbbiakban részletesen bemutatom az egydimenziós nanoszerkezeteket tulajdonságait, illetve előállítási módszereit (a szén nanocsövek nem tartoznak szorosan az értekezés témájához, ezért ezeket nem tárgyalom részletesen).

2.1.1. Egydimenziós nanoszerkezetek jellemző tulajdonságai és alkalmazásai

Szemben a tömbfázisú anyagokkal, az 1D nanoszerkezetek nagy fajlagos felületük és a kvantumhatárolás vagy kvantum korlátozottság (*quantum confinement*) miatt különleges elektromos, optikai és kémiai tulajdonságokat mutatnak.

2.1.1.1. Hőmérsékleti stabilitás

A nanotechnológián alapuló eszközökbe építendő nanoszálak esetén alapvető elvárás a nagy hőmérsékleti stabilitás. Ugyanakkor, mint azt a következő kísérleti eredmények mutatják, az olvadáspont drasztikusan csökken, amennyiben az adott anyag nanoméretben jelenik meg[12]. El-Sayed és munkatársai spektroszkópiai módszereket alkalmazva nagyszámú tanulmányban vizsgálták arany nanorudak fototermális hatásra bekövetkező olvadását és morfológiai változását[13]. Az arany nanorudak mérsékelt energiával rendelkező

femtoszekundumos lézer hatására megolvadtak és gömbszerű morfológiát vettek fel. Yang szénrétegbe csomagolt Ge nanoszálak olvadását és újrakristályosodási hőmérsékletét vizsgálta. A kb. 1 μm hosszú és 55 nm átmérőjű Ge nanoszál végei kb. 650 °C-on kezdtek megolvadni. A teljes szál 848 °C-on olvadt meg, ami jóval alacsonyabb, mint a tömbfázisbeli germánium 930 °C-os olvadáspontja. Ezzel szemben a visszakristályosodási hőmérséklet (558 °C) elmaradt a kezdeti olvadási hőmérséklettől[14]. Megfigyelései alapján Yang sikeresen összehegesztett két Ge nanoszálat egy darab egykristályos nanoszállá.

A megfigyelt jelentős olvadáspont csökkenésnek van néhány jelentős, a további munkákban jól kihasználható következménye. Például a nanoszálak szintézise a tömbfázishoz képes jóval alacsonyabb hőmérsékleten végbemehet, továbbá az alacsonyabb olvadáspont révén lehetővé válik a nanoszálak összekapcsolása, összehegesztése, így áramkörökbe és egyéb eszközökbe való integrálhatósága.

2.1.1.2. Elektrontranszport tulajdonságok

Az 1D nanoszerkezetek vonzó tulajdonságaikat egyértelműen egyedülálló fizikai és kémiai tulajdonságaiknak köszönhetik[15]. A kis átmérővel rendelkező nanoszálak kiemelkedően nagy állapotsűrűségük miatt a tömbfázisú megfelelőikhez képest jelentős mértékben eltérő optikai, mágneses és elektromos tulajdonságokkal jellemezhetőek[16]. Az utóbbi időben megjelent publikációk, így például a fém nanoszálak ballisztikus elektron transzportjával kapcsolatos eredmények[17], vagy a félvezető nanoszálakon alapuló térvezérlésű tranzisztorok (FET) megnövekedett érzékenysége és teljesítménye[18] új lendületet adtak a nanoszálakon végzett kutatásoknak. Az utóbbi évtizedekben az elektronikai eszközök miniatürizálása rendkívül gyorsan haladt előre, azonban a „*top-down*”, azaz felülről lefelé építkező stratégia egyre inkább korlátokba ütközik, így helyét egyre inkább a „*bottom-up*” azaz alulról felfelé építkező stratégia veszi át. Számos eszköz prototípusa elkészült[19-22], melyekben szén, fém vagy félvezető nanoszálakat használtak fel.

Napjainkra a miniatürizálás olyan mértéket ért el, hogy érdemes megvizsgálni az összetevőkben a méretcsökkenés hatására az elektrontranszport tulajdonságokban bekövetkező változásokat. Számos kutatócsoport kísérletei igazolták, hogy bizonyos fém nanoszálak félvezetővé válhatnak, amint átmérőjük egy adott érték alá csökken. Dresselhaus csoportja Bi nanoszálakon végzett mérései kimutatták, hogy a nanoszálak fém-félvezető átalakuláson mennek át, amikor átmérőjük az 52 nm alá csökken[23]. További méretcsökkenés hatására a nanoszálak akár szigetelővé is válhatnak.

2.1.1.3. Szenzorikai alkalmazások

Az 1D nanoszerkezetek másik lehetséges felhasználási területe a környezeti, orvosi vagy biztonsági célokból fontos molekulák érzékelésére alkalmas eszközökben valósulhat meg[24]. A nagy felület/térfogat arány miatt a nanoszálak elektromos tulajdonságai igen érzékenyen változnak a felületükön adszorbeálódó anyagok hatására[24]. Tao és munkatársai azt figyelte meg, hogy az elektrokémiai módszerrel növesztett réz nanoszálakon a szerves molekulák adszorpciója és a vezetési tulajdonságok összefüggenek. Három molekula, a 2,2'-bipiridin, az adenin és a merkaptopropionsav adszorpcióját vizsgálták. Megállapították, hogy a nanoszálak elektromos vezetőképességének csökkenése függ az adszorpciós kötés erősségétől[25]. Ugyanezt a felismerést alkalmazva Penner és munkatársai vékony polimerfilmre rögzített Pd nanoszálakat használtak hidrogén érzékelésére[26].

2.1.2. Egydimenziós nanoszerkezetek előállítási módszerei

2.1.2.1. Általános eljárások

1D nanoszerkezetek előállítása nagyon egyszerű, ha az adott anyag anizotróp kristályszerkezettel rendelkezik szilárdfázisban. Ebben az esetben nincs jelentősége annak, hogy gőzfázisból vagy oldatból történik az előállítás. Ezzel szemben az izotróp kristályszerkezetű anyagok (például a fémek többsége) esetében a szimmetriát a nukleációs lépés folyamatában kell megtörni az anizotróp szerkezet elérése érdekében. A gócok, illetve az őket körülvevő környezet szimmetriájának csökkentésére alkalmas pl. a szilárd templátok alkalmazása, továbbá a gőz-folyadék-szilárd (VLS) fázisú reakció, ahol a szimmetriát a folyadék-szilárd határfelület töri meg. A túltelítettség meghatározott értéken való tartása is alkalmas 1D nanoszerkezetek szintézisére, amelyet a szolvotermális és a gőzfázisú eljárások használnak ki. Az ún. védőmolekulák a szilárd kristály különböző lapjainak a növekedési sebességét befolyásolják, és így érik el az anizotróp kristálynövekedést. Ebben a fejezetben olyan módszereket mutatok be, amelyek a szilárd anyag kristályszerkezeti izotrópiájától függetlenül, alkalmasak lehetnek 1D nanoszerkezetek előállítására.

Gőzfázisú előállítási módszerek:

A gőzfázisú módszer talán az egyik leginkább ismert és tárgyalt eljárás a nanorudak és nanoszálak létrehozására. Elvben ezzel az eljárással bármely szilárd anyagból lehet 1D nanoszerkezetet előállítani, ha a gőz túltelítettségét egy viszonylag alacsony értéken tartjuk. Közel 90 évvel ezelőtt Volmer és Estermann 20 nm átmérőjű és 1 mm-nél is hosszabb higany

nanoszálakat fedezett fel, amikor a higany olvadáspontja alá hűtött üveglapra higanygőzt kondenzáltatott[27]. Később Sears kiterjesztette ezt a módszert számos egyéb fémre, valamint egy mechanizmust is javasolt a szálak növekedésére. Elmélete szerint a növekvő nanoszál felületén adszorbeálódó atomok egy csavar mentén a szál végére vándorolnak (csavart diszlokáció – *axial screw dislocation*)[28]. Habár Sears elmélete napjainkra sem igazolódott be teljesen, általában elfogadott, hogy az 1D nanoszerkezet kialakulásához a túltelítettség megfelelő szabályozása elengedhetetlen, hiszen a túltelítettség mértéke határozza meg az uralkodó növekedési morfológiát. Alacsony túltelítettség a nanotűk (*whiskers*) növekedésének kedvez, ezzel szemben magasabb értékeknél tömbi kristályok alakulnak ki.

Habár a gőzfázisban megvalósuló egydimenziós növekedés pontos mechanizmusa még mindig vitatott, maga a módszer alkalmasnak bizonyult nanotűk előállítására sok anyagfajtából. Miután valószínűleg elkerülhetetlen az O_2 jelenléte a rendszerben, így a reakciók többségében oxid nanotűk keletkeznek. A gőzfázisú előállítás legfőbb előnye – megfelelő túltelítettségi értéknél – az egyszerűség és a nagy hozam. A reakció első lépésében a fémporból gőzt állítanak elő párologtatással vagy kémiai reakcióval, majd rávezetik egy hűtött szilárd szubsztrátra, ahol az lecsapódik.

Zhang és kollégái ezzel az egyszerű eljárással sikeresen állítottak elő Si_3N_4, Ga_2O_3, and ZnO nanoszálakat, SiC nanokábeleket és SiO_2 amorf nanoszálakat[29]. A nanoszerkezetek átmérőjét jelentősen befolyásolta a szintézis hőmérséklete. Megfelelő körülmények között a nanoszerkezetek átmérője nem haladta meg a 100 nm-es nagyságot. Miután az előállítás nem igényel katalizátort, a nyert nanoszerkezetek igen tiszták voltak.

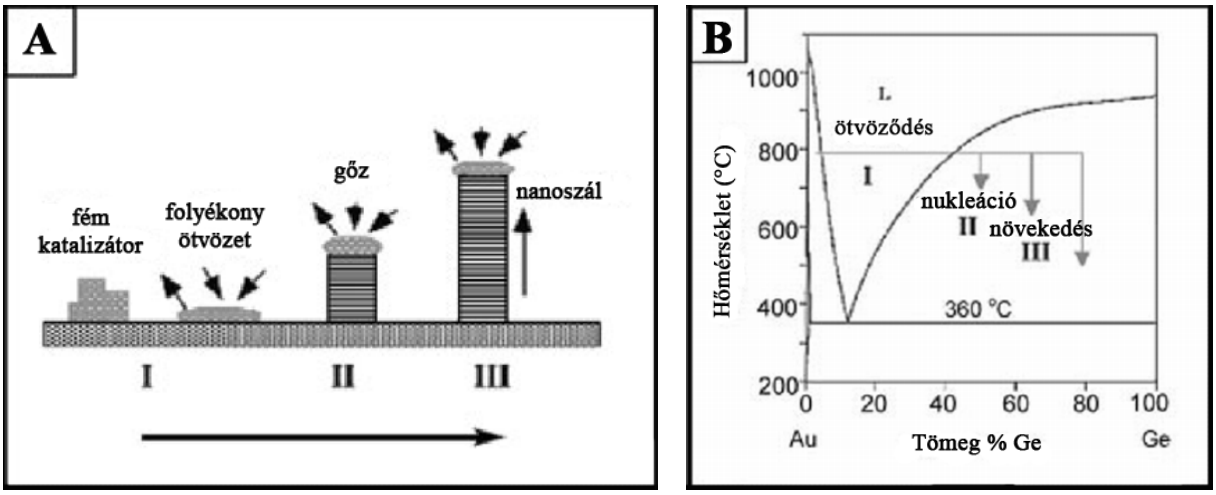
A gőzfázisú leválasztásnak számos típusa létezik, így beszélhetünk fizikai (PVD) vagy kémiai gőzleválasztásról (CVD). A PVD során szilárd- vagy folyadékfázisból, atomokból vagy molekulákból álló gőzfázist állítanak elő, amelyet alacsony nyomású (10^{-2}-10^{-4} mbar = 1-10^{-2} Pa) környezetben a szubsztrátra vezetnek, ahol az kicsapódik. A folyamat tisztán fizikai: magas hőmérsékletű vákuumpárologtatás vagy a katódporlasztásos plazmabombázás (*plasma sputter bombardment*). Napjainkra a PVD-nek több válfaja alakult ki. Ezek közé tartozik pl. az elektronsugár (EBPVD), a vákuum (VVD) vagy a pulzáló lézer (PLPVD) PVD. A PVD egyik legelterjedtebb változata a vákuum gőzleválasztás (VVD), melyet 10^{-5}-10^{-9} Torr ($1{,}3 \cdot 10^{-3}$-$1{,}3 \cdot 10^{-7}$ Pa) nyomáson végeznek, így elkerülhető a minta gázfázisból történő szennyeződése.

A PVD-vel szemben a CVD során a gázfázisban levő reagensek és a hevített hordozó között kémiai reakció megy végbe[10]. A magas hőmérsékleten (500-1200 °C) redukció és/vagy bomlás játszódik le. A redukciót a bevezetett hidrogén gáz, míg a bomlást a magas

hőmérséklet idézi elő. A CVD-nek számos fajtája létezik, mint például a fémorganikus (MOCVD), alacsony nyomású (LPCVD), vagy plazmával segített CVD (PECVD)[30].

Gőz-folyadék-szilárd növesztésű nanoszálak

A gőzfázisú leválasztási eljárások közül a VLS módszer a leginkább alkalmas egykristályos nanoszálak nagy mennyiségben történő előállítására. Eredetileg a VLS mechanizmust Wagner és kollégái írták le 1964-ben, amikor szilícium nanotűket növesztettek gázfázisból szilícium szubsztrátra felvitt folyékony aranycseppek jelenlétében[31]. Napjainkban Lieber[32], Yang[33] és számos kutatócsoport[34,35] foglalkozott az elmélettel szervetlen nanoszerkezetek előállítása kapcsán. A VLS eljárás (*2.1. A ábra*) során a gázfázisú reaktáns a nanoméretű fémkatalizátor cseppjein adszorbeálódik, majd abba bediffundál, amiből a túltelítettséget és a nukleációt követően egykristályos nanoszálak vagy nanorudak növekednek. Az egydimenziós növekedést tulajdonképpen a folyadékcseppek indukálják és vezetik. A cseppek mérete lényegében nem változik a folyamat előrehaladtával. Ebben az értelemben minden egyes csepp templátként szolgál, és így erősen szabályozza a növekvő szál laterális kiterjedését. Ehhez egy olyan oldószerre van szükség, amely képes folyékony ötvözetet létrehozni a kívánt anyaggal. Ideális esetben a két komponens eutektikus ötvözetet képez. A VLS módszer főbb lépéseit a *2.1. B ábra* mutatja be a Ge nanoszálak képződése példáján.



2.1. ábra: (A) Sematikus ábra VLS eljárás mechanizmusának főbb lépéseiről, (B) Au-Ge kétkomponensű rendszer fázisdiagramja[36].

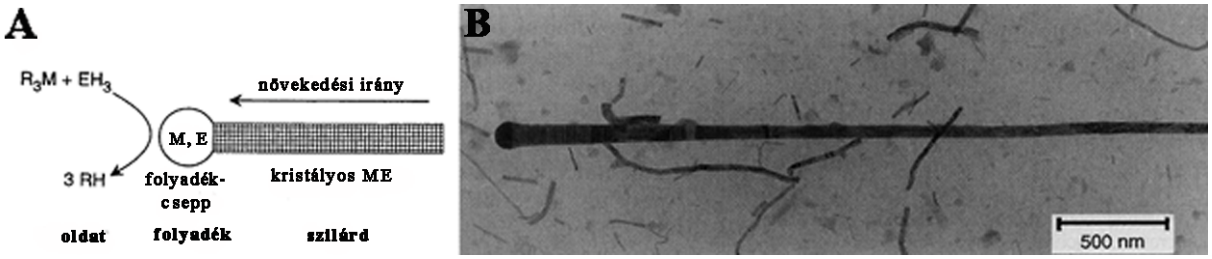
A fázisdiagramon jól látható, hogy a Ge és az Au folyékony ötvözetet képez 361 °C-on, valamivel az eutektikus pont felett. Amint a csepp túltelítetté válik a Ge-ra nézve, megkezdődik a nanoszálak növekedése a folyadék-szilárd határfelületen. A másodlagos nukleációs/gócképződési folyamatok elkerülése érdekében a Ge túltelítettséget megfelelően alacsony értéken kell tartani. A gőzfázis előállítására mind fizikai (lézer abláció, hőátadás, ívkisülés), mind kémiai folyamatok (gőztranszport és leválasztás) alkalmasak. A különböző módszerekkel hasonló minőségű nanoszálakat nyertek.

Yang és munkatársai Ge nanoszálak előállításához GeI_2 forrást és Au-katalizátort használtak. A gőz áramlását 700-900 °C-os fűtéssel biztosították. A nanoszálakat egy szabályozható hőmérsékletű mintatartóval rendelkező TEM-ben állították elő.

A legnagyobb kihívás a VLS eljárásban a megfelelő katalizátor kiválasztása. A kiválasztáshoz segítséget jelenthet a fázisdiagramok tanulmányozása. A módszer legfőbb limitáló tényezője, hogy feltételezhetően nem használható fémekre, továbbá, a fémkatalizátor elengedhetetlen használata szennyezheti a félvezető nanoszálat, megváltoztatva ezzel azok tulajdonságait.

Oldat-folyadék-szilárd növesztésű nanoszálak

A VLS eljárást alapul véve Buhro és kutatócsoportja kidolgozták az SLS módszert (*2.2. A ábra*), amellyel egykristályos III-V félvezető nanoszálakat állítottak elő alacsony hőmérsékleten[37]. A folyamathoz egy alacsony olvadáspontú fémet (pl.: In, Sn vagy Bi) alkalmaztak katalizátorként, míg a kívánt anyagot fémorganikus vegyületek bontásával nyerték.



2.2. ábra: (A) Az SLS eljárás mechanizmusa: a folyadékcsepp In, M és E III-V félvezető elemek a cseppben oldva. A kristályos szál és a hozzákapcsolódó csepp a reakcióoldatban van szuszpendálva. (B) InP nanotű TEM felvétele.

Ezzel az eljárással viszonylag alacsony hőmérsékleten (≤203 °C) InP (*2.2. B ábra*), InAs és GaAs polikristályos nanoszálakat és nanotűket állítottak elő, amelyek 10-150 nm-es vastagsággal és néhány mikrométeres hosszúsággal rendelkeztek. Az SLS eljárás előnye a VLS-sel szemben, hogy jóval alacsonyabb hőmérsékleten kivitelezhető.

Szolvotermális/hidrotermális eljárás

A hidrotermális eljárás igen népszerű módszerré vált a nanoszerkezetű anyagok előállítására az elmúlt két évtized során. Ez az eljárás nemcsak monodiszperz, homogén nanorészecskék előállítására alkalmas, hanem nanohibrid és nanokompozit anyagok készítésére is. Maga a „hidrotermális" szó jelentése geológiai eredetű. A vizes közegben (hidrotermális) vagy egyéb oldószerben (szolvotermális) kivitelezett eljárás lényege az 1 atm-nál nagyobb nyomáson és 25 °C-nál magasabb hőmérsékleten lejátszódó heterogén kémiai reakció[38]. A szolvotermális eljárás során gyakran az oldószer kritikus pontja feletti hőmérsékletet és nyomást alkalmaznak, amely elősegíti a szilárd anyagok oldódását és a felgyorsítja a köztük lejátszódó reakciót. Az első lépésben általában a prekurzor anyagból és a reagensből megfelelő összetételű oldatot készítenek. A reagensek olyan anyagok (pl. aminok), amelyek képesek szabályozni a kristálynövekedést vagy templátként funkcionálni a folyamat során. Ezt követően autoklávban magas hőmérsékletnek és nyomásnak teszik ki az oldatot, amíg a nanoszálak ki nem alakulnak. Az eljárás legfőbb előnye az, hogy a megfelelő oldószerben szinte bármely anyag oldatba vihető elegendően nagy nyomáson és hőmérsékleten, azaz a módszer jól alkalmazható a legtöbb szilárd anyagra[24].

A 90-es évek elején Heath és kollégái elsőként alkalmazták a szolvotermális módszert félvezető nanoszálak előállítására[39]. Germániumból 7-30 nm-es, 10 µm-nél hosszabb egykristályos nanoszálakat állítottak elő $GeCl_4$ illetve fenil-$GeCl_3$ redukciójával, 275 °C-on és 100 atm nyomáson.

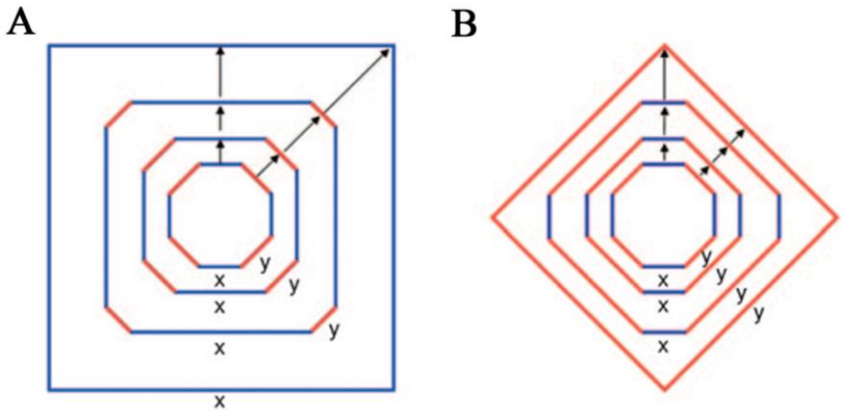
Meg kell jegyezni, hogy a szolvotermális eljárás nanoszálképzési mechanizmusának szisztematikus vizsgálatát jelentősen megnehezíti, hogy a módszer során használt autoklávban nem egyszerű a különböző paraméterek követése.

Védőmolekulákon alapuló oldatfázisú módszerek

Egy kristály alakját döntően a kristályt alkotó kristálylapokhoz kapcsolódó relatív fajlagos felületi energia határozza meg. A Wulff-szabály szerint az egyensúlyi helyzetben a kristályt olyan kristálylapok határolják, melyekre a kristály (összes) felületi többletenergiája

minimálisnak adódik[40,41]. Ennek megfelelően az egykristályos nanoszerkezetek alakja árulkodik az őt alkotó anyag kristályrácsáról (a legtöbb fém esetében ez kocka és nem szál vagy rúd). A kristály alakja a növekedés kinetikájára utalhat, hiszen a gyorsan növekvő kristálysíkok eltűnnek és a lassan növekvők maradnak vissza[42]. Ugyanakkor így lehetővé válik a kristályok alakjának befolyásolása megfelelő mennyiségű védőmolekulával. Ezek a különböző kristály felszínek szabad energiájának megváltoztatásával, azok növekedési sebességét is meghatározzák. Nagyszámú olyan anyagot ismerünk, amely képes ilyen jellegű változásokat előidézni[43-46]. Például a PVP oxigénatomjai az Ag és a Pd {100} kristálylapjaihoz kapcsolódnak szorosan[47]. A nanokristály növekedése során az atomok a kevésbé passzivált kristálylapokhoz kapcsolódnak. A Br^--ion is képes szelektíven adszorbeálódni az Ag, Au, Pt és Pd {100} kristálylapjain[48]. Érdemes megemlíteni, hogy a Br^--ion jelen lehet szennyezőanyagként sok oldószerben, illetve az ellenionként gyakran alkalmazott ionos felületaktív anyagokban (pl.: CTAB). A fent említettekkel szemben a citrátion az {111} kristálylapokon szeret adszorbeálódni, elősegítve ezzel az oktaéder, ikozaéder vagy a dekaéder formák kialakulását[49,50].

Habár a védőmolekulák és ionok jelentősen befolyásolják a jelenlétükben kialakuló nanokristályok alakját, ennek ellenére a folyamatban betöltött pontos szerepük és maga a folyamat mechanizmusa csak hiányosan ismert[51].



2.3. ábra: Képzeletbeli kétdimenziós nyolcszög növekedési lépései. (A) Az y oldalak gyors növekedése az (x oldalakhoz viszonyítva) az y oldalak eltűnését eredményezi, (B) vica versa. A nyilak hossza arányos a növekedési sebességgel[51].

A nanokristály megjelenési formáját meghatározza a kristálylapok relatív növekedési sebessége. Ha egy képzeletbeli kétdimenziós nyolcszöget (*2.3. ábra*) rendre lassú és gyorsan növekvő oldalakkal képzelünk el, előbb-utóbb egy olyan négyszöget kapunk, amelyben

eltűntek a gyorsan növekvő oldalak. Ha ezt három dimenzióban képzeljük el úgy, hogy a gyorsan növekvő kristálylapok a kubooktaéder „lecsapott” csúcsai, akkor a növekedés „végére” egy hexaédert kapunk. Ha viszont a kubooktaéder oldal lapjai növekednek gyorsan, akkor lassan növekvő lapokkal határolt oktaéder alakul ki.

Xia és kollégái ezüst nanoszálakat állítottak elő ezüst-nitrát redukciójával etilénglikol és PVP jelenlétében[52-54]. Az ún. poliol módszer során a PVP mint védőmolekula vesz részt. Az ezüst-nitrát redukciójakor bimodiális részecskeméret eloszlással rendelkező Ag nanorészecskék keletkeznek, majd a nagyobb részecskék további növekedése figyelhető meg az Ostwald-féle érés szerint, a kisebb részecskék rovására. A PVP segítségével a részecskék növekedése szabályozható, így egységes átmérővel rendelkező nanoszálak jönnek létre.

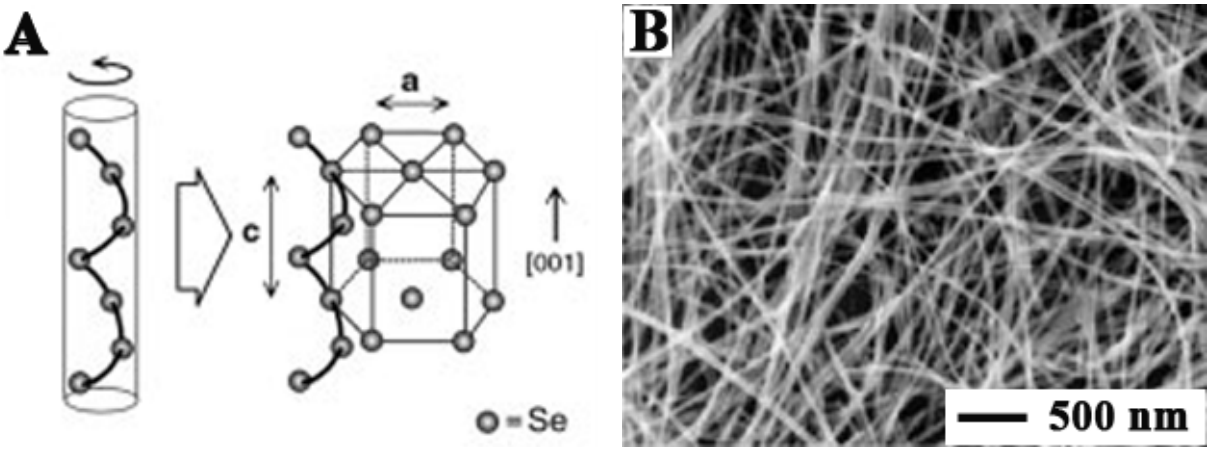
A fém nanoszálak nagy mennyiségben történő előállíthatósága jelentős hatással lehet az elektronikai iparra. A polimerekbe kevert fémek mennyisége jelentős mértékben csökkenthető lenne nagy hossz/átmérő aránnyal rendelkező nanoszálak használatával[55]. Így nemcsak a felhasznált fém mennyisége hanem az elektronikai eszköz tömege is nagymértékben csökkenne. Ezen túlmenően ezek a nanoszálak az elektrokémiai analízis és detektálás területén nanoelektródként is használhatók[24].

2.1.2.2. Anizotrop kristályszerkezettel rendelkező anyagok

Számos olyan szilárd anyag létezik, amely természeténél fogva nő 1D nanostruktúrába rendeződve. Ez a kristályszerkezetben rejlő erős anizotrópia következménye. Talán a legjobb példa erre a poli(tiazil), $(SN)_x$, ami egy az 1970-es években intenzíven kutatott szervetlen vezető polimer[56]. (A kutatás furcsa iróniája, hogy abban az időben komoly erőfeszítéseket tettek annak érdekében, hogy minél nagyobb egykristályokat növesszenek.)

Az anizotróp növekedés jellemző a szelénre, tellúrra valamint az általuk képzett sókra, a kalkogenidekre, így például a $M_2Mo_6X_6$ (M = Li, Na; X = Se, Te) összetételű anyagokra. Az oxigéncsoport (vagy kalkogéncsoport) elemei, pontosabban a Se, és a Te, ideális elemek 1D morfológiával rendelkező nanostruktúrák kialakítására. Ennek a két anyagnak a trigonális (t-) rendszere egyedülálló kristályszerkezetet mondhat magáénak. Az oxigénnel ellentétben, amely elsősorban az O_2-molekulaként fordul elő, a Se és a Te atomjai hajlamosak kovalens kötésekkel, helikális alakban összekapcsolódni[57]. Amint a *2.4. A ábra* is mutatja, a helikális lánc könnyedén kialakul hexagonális rendszerben van der Waals kötések révén[24]. A felsoroltak alapján ez a két anyag erősen hajlamos 1D szerkezetekbe (*2.4. B ábra*)

kristályosodni még izotróp közegben is. A Se és Te nanoszerkezeteket nagy intenzitással kutatják a természetes anizotrópiából fakadó érdekes tulajdonságaik miatt.



2.4. ábra: (A) A c-tengely mentén párhuzamosan rendeződött helikális láncokból kialakuló hexagonális szerkezet, (B) pásztázó elektronmikroszkópos felvétel a t-Se nanoszálakról[58].

Xia és munkatársai kidolgoztak egy egyszerű módszert mikrométeres hosszúságú és 10-100 nm-es vastagságú t-Se nanoszálak előállítására. Az első lépésben 300 nm-es, szilárd amorf szelén (a-Se) kristályokat állítottak elő szelénessav és hidrazin reakciójával, magas hőmérsékleten. A lehűlés során az oldott formában jelen lévő Se kivált t-Se formában. Az oldatot ezt követően sötétben tárolták, ahol az Ostwald-féle érés következtében az amorf formában jelen lévő szelén lassan visszaoldódott, és t-Se formában kristályosodott ki[59]. Hasonló nanoszálak állíthatóak elő tellurból[60] és szelén/tellúr[61] ötvözetből is.

2.1.2.3. Templátok által elősegített előállítás

Micellák, mint templátok – Önrendeződő molekuláris szerkezetek

A mezofázist önrendeződéssel létrehozó felületaktív anyagok, mint templátok alkalmazhatóak 1D nanoszerkezetek nagy mennyiségben történő előállítására. Mint ismeretes, a felületaktív anyagok egy kritikus koncentrációt elérve (cmc) micellákat formálnak[62]. Ezek a struktúrák kémiai vagy elektrokémiai reakcióval összekapcsolva alkalmasak 1D nanoszerkezetek előállítására. Gyakran alkalmazott kationos tenzidek a kvaterner ammónium vegyületek, például a cetil-trimetil-ammónium-bromid (CTAB) és a tetraoktil-ammonium-bromid (TOAB). Anionos tenzidként a nátrium-dioktil-szulfoszukcinátot (AOT) alkalmazzák

előszeretettel. A tenzideken túlmenően megfelelő körülmények között a blokk ko-polimerek is alkalmasak szabályos elrendeződésre és hengeres szerkezet kialakítására.

Az önrendeződő szerkezetek révén előállítható 1D nanoszerkezetek többnyire polikristályos szerkezetűek. További probléma, hogy fém nanoszálak előállítása során gyakran igen nehézkes és időigényes a micellák létrehozása, illetve eltávolítása[24].

Pórusos anyagok csatornai, mint templátok

Az 1D nanoszálak egyik leggyakrabban alkalmazott előállítási módja a pórusos anyagok csatornáit, mint templátot használja a növesztés során. Ezt a módszert széles körben alkalmazzák, egyszerűségének és sokoldalúságának köszönhetően. Templátok segítségével könnyen állíthatunk elő különféle átmérővel és hosszúsággal rendelkező fém nanoszálakat (pl.: Ni, Fe, Co stb.)[63,64]. Számos pórusos anyagot, így zeolitokat[65,66] és mezopórusos szilikátokat (SBA-család, M41S-család), használnak és használtak nanorudak és nanoszálak előállítására. Közülük az anódosan oxidált alumínium-oxid membrán (AAO) és az ion bombázott polimer membrán (ITE) használata terjedt el a leginkább.

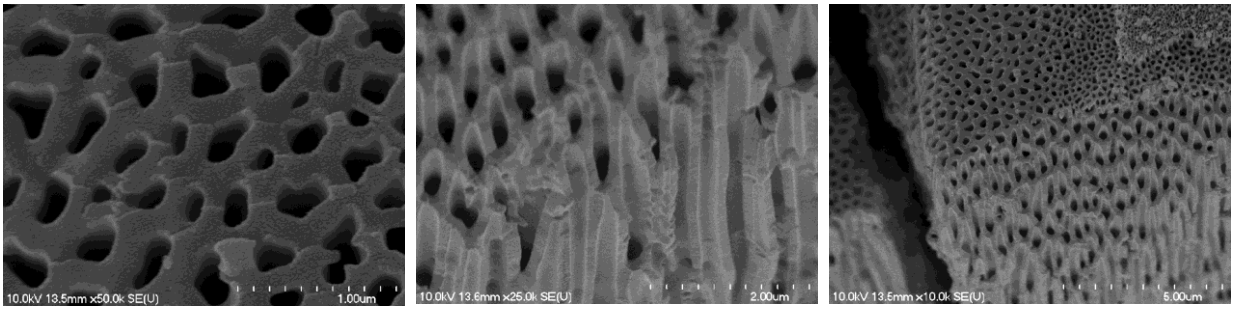
- *Mezopórusos szilikák*

A mezopórusos szilikák használata fizikai templátként szintén felmerült a kutatók körében[67-69]. Ezek közül az M41S (pl. MCM-41) és az SBA család (pl. SBA-15) tűnt a legalkalmasabbnak egydimenziós nanoszerkezetek növesztésére. Az 1D nanoszerkezetek előállítása ebben az esetben három lépésből tevődik össze. Az első lépés során a pórusos anyagot a prekurzor anyag gőzével vagy oldatával átitatják, majd ezt követően átalakítják a prekurzor anyagot a kívánt anyaggá (pl. hőkezeléssel). Az utolsó lépésben szelektíven eltávolítják a pórusos anyagot. Ezzel a módszerrel nemesfém nanoszálakat (pl. Ag, Au, Pt és Pd) és ötvözeteket (pl. Au/Pt) állítottak elő. Az eljárás legnagyobb hátránya, hogy szinte kizárólag kis hossz/átmérő aránnyal rendelkező polikristályos nanoszálak előállítására alkalmas.

- *Anódos alumínium-oxid membrán*

Az alumínium korrózióvédelmére, illetve felületén való nanoléptékű szerkezet kialakítására már évtizedek óta alkalmaznak elektrokémiai folyamatokat[70,71]. A rendezett pórusrendszerrel rendelkező anódos alumínium-oxid előállítását Masuda és Fukoda írta le először 1995-ben[72]. Ez az anyag az elmúlt évtizedekben igen nagy figyelmet érdemelt ki a tudományos körökben. A membrán rendezett pórusrendszerét alumínium fólián, kétlépéses

anodizálási folyamat révén alakították ki. Az anodizálás megkezdése előtt a vékony, nagytisztaságú alumíniumfóliát felhevítik, majd elektrolitikus polírozással eltávolítják a felületen lévő alumínium-oxid réteget. Az anodizálás első lépése során savas elektrolitban, konstans feszültség mellett végezik az anodizálást. Ezt követően lemaratják az alumínium-oxid réteget kromát oldatban, így egy pretexturált alumínium fóliát kapnak, amely elősegíti a szabályos nanopórusok kialakulását a második lépés során. A második anodizálást az elsőhöz hasonlóan savas elektrolitban végzik. Végül eltávolítják az alumínium réteget. A templát tulajdonságai könnyen befolyásolhatóak a reakció paramétereinek módosításával[73]. A pórusok átmérője és a cellák mérete leginkább az első lépés során alkalmazott elektrolit, hőmérséklet, anodizáló feszültség, míg a pórusok mélysége az anodizálás idejének megválasztásával befolyásolható[64]. Eltérő elektrolitoldatokat használva, különböző hőmérsékleten és feszültség mellett eltérő pórusátmérők alakíthatók ki. Így például, kénsav, oxálsav vagy foszforsav jelenlétében 5–33 nm, 30–70 nm, vagy 150–267 nm közötti pórusokat szintetizálhatók[73].



2.5. ábra: Whatman® anódos alumínium-oxid membrán pásztázó elektronmikroszkópos felvétele.

A membránban a csatornák nagyjából hexagonális rendezettségűek, és a membrán felszínére merőlegesen közel párhuzamosan futnak (*2.5. ábra*). A pórusok mérete igen széles mérettartományban szabályozható (5-267 nm)[72,74]. A már említett SBA és M41S családoktól eltérően az anódos alumínium-oxid membránban nincs összeköttetés az egyes csatornák között, és a pórussűrűség megközelítőleg 10^{10}-10^{11} pórus/cm^2. A polikarbonát membránok pórussűrűsége két nagyságrenddel kisebb[75].

- *Ionbombázott pórusos polimer membránok*

Az ion bombázott pórusos polimer membránok *(ITE – Ion-track-etched Polymer Membranes)* általában kereskedelmi forgalomban szintén megtalálható szűrőmembránok, amelyeket polikarbonát vagy poliészter filmekből készítenek[73,76,77]. A filmeket először ionokkal bombázzák, amelyek véletlenszerűen elhelyezkedő csatornákat formálnak keresztül

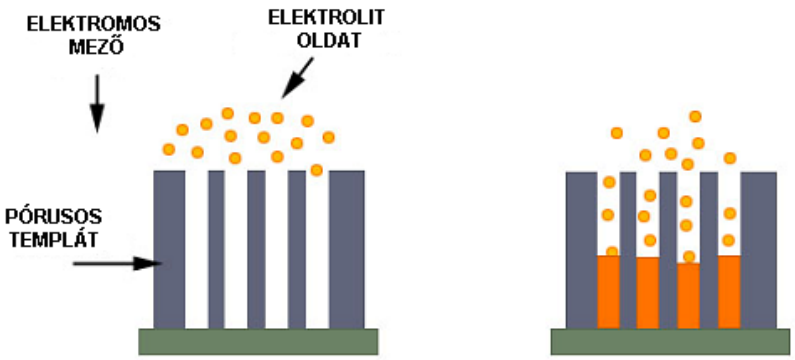
a membránban. Ezt követően kémiai maratással egységes pórusokat alakítanak ki, amelyek átmérője 10 nm-től 2000 nm-ig terjedhet. Ezzel a módszerrel kb. 10^8-10^9 pórus/cm^2 pórussűrűség érhető el. A pórusok véletlenszerű kialakulása a csatornák kereszteződéséhez vezethet, amely kihatással van a bennük képződő nanoszerkezetek homogenitására[78].

Bár az ITE membránok is elterjedtek nanoszálak előállítására[79], mégis az anódos alumínium-oxid membrán a legkedveltebb templát, amelyet az 1D nanoszerkezetek elektrokémiai előállítása során használnak.

Elektrokémiai leválasztás

Az elektrokémiai leválasztás esetében a leválasztási paraméterek (pH, hőmérséklet, leválasztási potenciál) megválasztásával befolyásolható a nanoszálak morfológiája és szerkezete[74]. A leválasztást megelőzően a membrán alsó oldalára egy fémréteget párologtatnak. Ez a vezető réteg mint katód funkcionál az elektrokémiai leválasztás folyamatában.

Az előbbiekben tárgyalt membránok és az elektrokémiai leválasztás kombinációja egy igen hatékony és eredményes módszer 1D nanoszerkezetek és nagy rendezettségű nanoszerkezetű kompozitok előállítására[80,81]. A a módszer nem igényel költséges műszert, gyors, a folyamat során nincs szükség magas hőmérsékletre és alacsony nyomásra sem. Megváltoztatva az elektrolitoldatot és a leválasztás feszültségét, akár eltérő szegmensekből álló nanoszálakat is előállíthatunk.



2.6. ábra: Sematikus ábra az elektrokémiai leválasztásról.

A leválasztás (*2.6. ábra*), szinte függetlenül az anyagi minőségtől, különböző anyagok esetén igen hasonlóan működik. Az első lépés során egy fémréteget párologtatnak a

templátként alkalmazott membrán egyik oldalára. Ez a fémréteg munkaelektródként funkcionál a leválasztás során. A kívánt fém pórusokba történő leválasztását megelőzően általában valamilyen egyéb fémet választanak le, hogy megelőzzék az ún. „*puddleing*” hatást, nehogy a nanoszálaknak deformált végük képződjön. Ezt követően leválasztják a kívánt fémet a pórusokba. A folyamat végeztével eltávolítják a munkaelektród réteget és a templátot.

Az első templátba történő elektrokémiai fémleválasztást Possin és munkatársai végezték 1970-ben[65]. Kísérleteikben Zn, Sn, és In nanoszálakat állítottak elő, amelyhez ITE réteges szilikátot használtak fel. Azonban az általuk bemutatott módszer csak később, Martin és munkatársai[74,76,77], valamint Moskovitz[82] által terjedt el és vált igazán ismerté. A módszerek mindegyikében három elektróddal ellátott elektrokémiai cellában, negatív potenciált alkalmazva, elektrolitoldatból választják le az adott fémet a templát pórusaiba. A nanoszálak átmérőjét a templátként alkalmazott anyag pórusai szabják meg, míg a szálak hossza a Faraday törvény által leírt módon közvetlen kapcsolatban áll a rendszeren átfolyt negatív töltés mennyiségével[78]. Az első áttörő kísérleteket követően sokféle fémből (pl. Au[76], Ni[66], Bi, Pb[83], Cu[84] stb.) állítottak elő nanoszálakat templátokban történő leválasztás útján.

2.1.2.4. Előre szintetizált nanoszerkezetek, mint templátok

Az előállított nanostruktúrák alkalmasak lehetnek, mint templátok, olyan anyagok nanoszerkezetű előállítására, amelyeket egyébként csak körülményesen vagy egyáltalán nem lehet előállítani egységes morfológiával rendelkező nanostruktúrákban. Ezzel a módszerrel például 1D nanoszerkezetek bevonásával koaxiális kábelszerű nanoszerkezeteket állíthatunk elő. A szintézist követően a templátként alkalmazott nanoszál feloldásával nanocsöveket készíthetünk[85]. Akár a *layer-by-layer*[86] vagy a szol-gél[87] módszer is alkalmas lehet nanokábelek vagy kompozit nanocsövek előállítására. Xia és kollégái szol-gél módszerrel Ag/SiO_2 nanokábeleket állítottak elő, ezüst nanoszálak szilika rétegbe való csomagolásával. Az ezüst nanoszálak ammónia oldatban való szelektív feloldása egységes szerkezetű szilika nanocsöveket eredményezett[87].

A nanoszálakon túlmenően Ajayan és munkatársai[88] szén nanocsöveket használtak templátként nanorudak és nanocsövek növesztésére különböző anyagokból. Dai[89] sikeresen állított elő Au, Pd, Fe, Al és Pb nanoszálakat direkt gőzleválasztás útján. A reakciót megelőzően titánt választott le a szén nanocsövek felületére, ami nedvesíti a csövek felületét, így erősen befolyásolja az összefüggő fémbevonat képződését. Mivel napjainkban már több mm hosszúságú CNT-ket[90] növesztenek, így ez a módszer alkalmas lehet mm hosszúságú fém nanoszálak kialakítására.

A fent említetteken túl számos oldatfázisú reakció alkalmas már meglévő 1D nanostruktúrák átalakítására. A galvanikus fémcsere helyettesítési reakcióval ezüst nanoszálakból Au, Pd és Pt nanocsövek állíthatóak elő[91]. A standard elektródpotenciál különbségek miatt a reakció önként végbemegy, az ezüst nanoszálak és a nemesfém-só vizes oldata között. A módszert részletesebben a *2.3 fejezetben* mutatom be.

A fent említett eljárások mellett érdemes megemlíteni azt a módszert, amellyel szobahőmérsékleten egykristályos Ag_2Se nanoszálak hozhatók létre t-Se nanoszálak és $AgNO_3$-oldat reakciójával[92]. Ebben az eljárásban az ezüstionok bediffundálnak a Se rácsába és Ag_2Se-det képeznek anélkül, hogy jelentősen átrendeznék a Se-atomokat. Megfigyelték, hogy a 40 nm-nél kisebb átmérőjű nanoszálak tetragonális, a vastagabbak rombos kristályszerkezettel rendelkeznek[93].

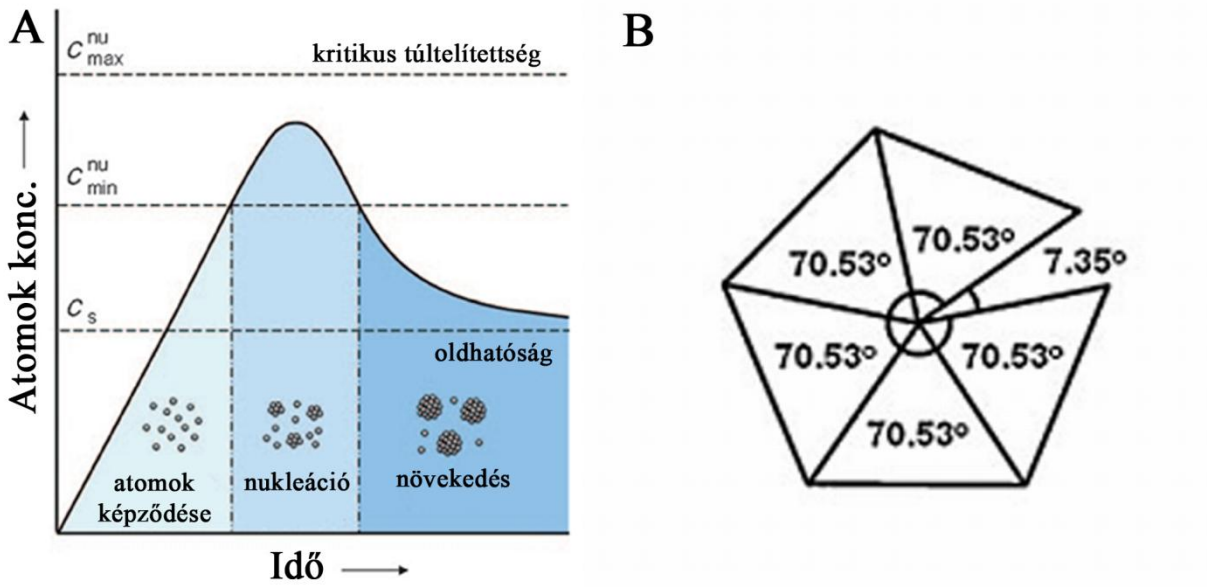
A nanoszálak templátként történő alkalmazása egy általános és hatékony eljárás, amely egységes 1D nanoszerkezetek előállítását teszi lehetővé sokféle anyag esetében[24]. Az előre szintetizált templátos módszer nagy hibája azonban, hogy a termék pontos összetétele és kristályossága nehezen befolyásolható, valamint a módszerek többnyire polikristályos szerkezetet eredményeznek, és csak néhány bizonyult alkalmasnak egykristályos nanoszerkezetek előállítására.

2.1.3. Fém nanokristályok alakját befolyásoló ionok, védőmolekulák

A *kristálygócok* („*nuclei”*), a szintézis legelső fázisában néhány atom vagy ion összekapcsolódásával alakul ki. Bár még vitatott, hogy hogyan képződik a nanokristály a prekurzor molekulákból, az elfogadott tény, hogy a prekurzor bomlásával vagy redukciójával jönnek létre a 0 oxidációs állapotú fématomok. LaMer és munkatársai által az ’50-es évek elején bemutatott elméletet a *2.7. A ábra* mutatja be[94]. A prekurzor bomlása esetén amint az atomok száma elér egy bizonyos túltelítettségi értéket (c_{min}^{nu}), megindul az atomok kis kristálygócokká történő aggregációja, a *nukleáció*[94]. Ezt követően a kis kristálygócok gyorsan növekednek egészen addig, amíg az atomok száma az oldatban le nem csökken egy adott túltelítettségi érték alá. Amennyiben van utánpótlás, a kristálygóc tovább növekszik és nanokristállyá fejlődik. Ez a folyamat addig tart, amíg be nem áll az egyensúlyi helyzet a nanokristály felületi és oldott atomjai között. A kristálygócok és/vagy nanokristályok agglomerálódásával nagyobb objektumok is létrejöhetnek[95].

A prekurzor redukciójával előállított nanokristályok esetében még vitatott, hogy a képződő atomok vagy az ionok kapcsolódnak össze kristálygócként. Platina nanorészecskék

előállításakor néhány munka igazolta, hogy a prekurzor komponensek össze tudnak kapcsolódni a 0 oxidációs állapot elérése előtt[96]. A kialakuló trimer és dimer egységek nagyobb elektronaffinitással bírnak, mint a prekurzor molekulák, így ezek nagyobb eséllyel fognak redukálódni. Ez a mechanizmus azonban csak meghatározott körülmények, enyhe redukálószer és/vagy nagy prekurzorkoncentráció esetén jellemző. Ebben az esetben nem szükséges, hogy a kristálygóchoz újonnan kapcsolódó egység atom legyen. Sőt, a képződő klaszter vagy nanokristály felületén is lehetnek töltéssel rendelkező fémionok, amelyeket ligandumok vagy az oldószer molekulái szolvatáció útján stabilizálnak. Egy ilyen egyedi, határfelületi szerkezettel bíró kristály magyarázatot adhat egyes ionok úgy, mint pl. Cl^-, Br^- és citrát, valamint polimerek által mutatott „*lefedő hatásokra*” („*capping effect*”).



2.7. ábra: (A) Nanokristályok kialakulásának mechanizmusa LaMer szerint[94]. (B) Tetraéderekből álló dekaéder.

Abban a pillanatban, amikor a kristálygóc/kis klaszter elér egy adott méretet, egy energetikailag kedvező, jól meghatározott alakot vesz fel, melyet *kristálymag*nak (*seed*) hívnak. A kristálymagok lehetnek egykristályok, egyszeres ikerkristályok (*singly twinned*) és többszörös ikrek (*multiply twinned*). Ezek egyszerre is jelen lehetnek egy adott szintézis során. Ahhoz, hogy egyféle alakú nanokristályokat kapjunk, az előállítás során erősen kontrolálnunk kell a kialakuló kristálymagok szerkezetét termodinamikai és kinetikai tényezők helyes megválasztásával.

Oxidatív maratás (*oxidative etching*) esetében a kép még bonyolultabbá válik.

Amennyiben a reakció termodinamikai kontrol alatt van, az a legstabilabb termék képződését segíti elő. Ebben az esetben, a Wulff-szabályt is figyelembe véve, olyan egykristályok képződnek, amelyek minimális határfelületi energiával rendelkeznek adott térfogatra vonatkoztatva. A határfelületi szabad energiát, γ, értelmezhetjük úgy is, hogy az egy egységnyi „új" felszín (A) létrehozásához szükséges energiamennyiség. G a szabadenergia.

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{n^i,T,P}$$

Ugyanakkor a felületi feszültség leírható az alábbi egyenlettel is, ahol N_b a felszínről hiányzó kötések száma, ε a kötéserősség, ρ_a a felszíni atomok sűrűsége[42,97].

$$\gamma = \frac{1}{2} N_b \varepsilon \rho_a$$

Egy fcc kristályszerkezetet jellemzően határoló, alacsony indexű kristálylapok energiái a következőképpen alakulnak: γ{111} < γ{100} < γ{110}. Ennek megfelelően az egykristály oktaéder vagy tetraéder formát felvéve tudja maximalizálni az {111} lapok jelenlétét és minimalizálni a teljes felületi energiáját. Ugyanakkor térfogatra vonatkoztatva mindkét forma nagyobb felülettel rendelkezik, mint egy köbös szerkezet. A fentiek eredményeként az egykristály {111} és {100} lapokkal határolt csonkított oktaéder (vagy Wulff poliéder) formát vesz fel.

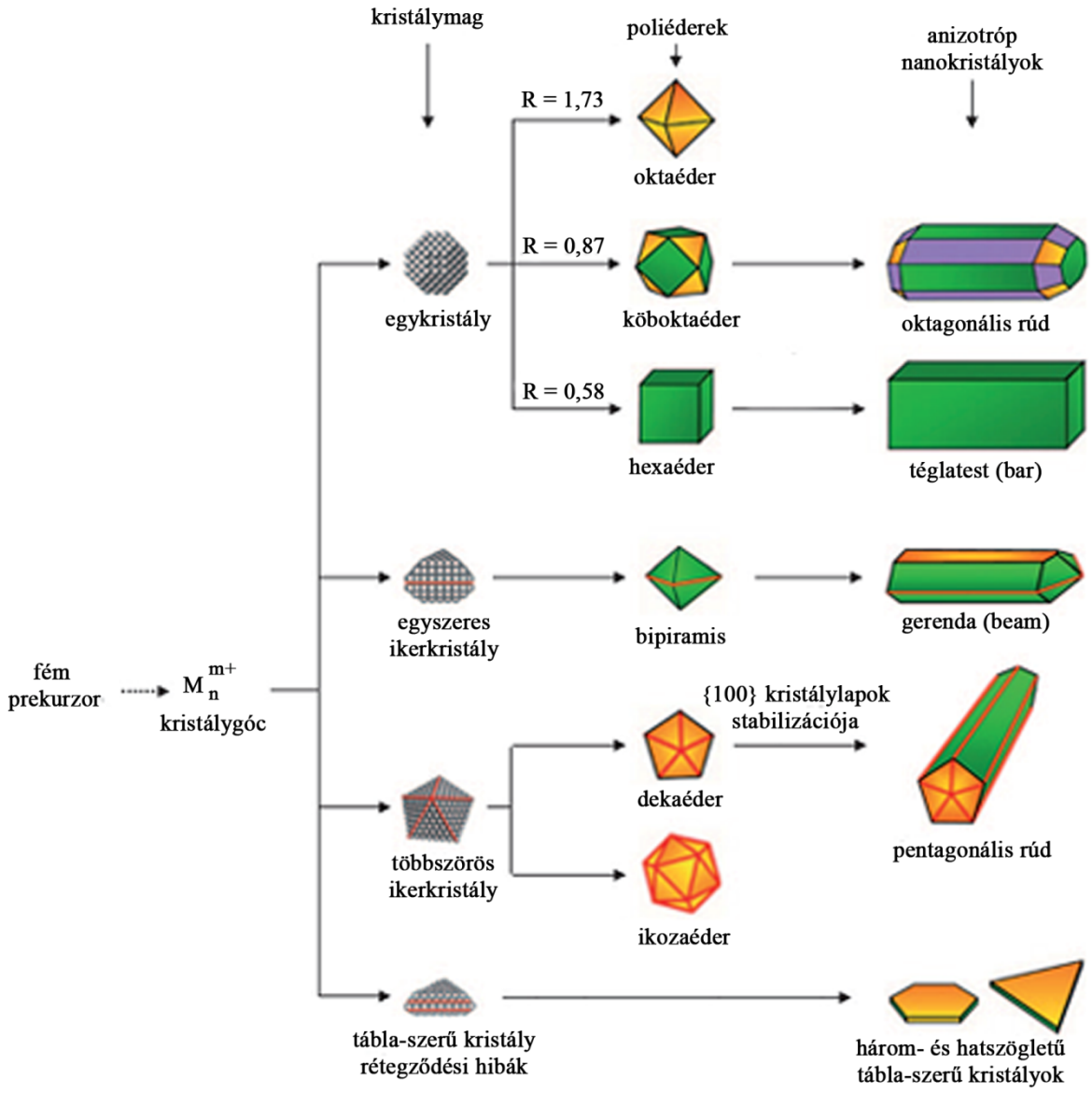
Az ikerkristályos kristálymagok esetében is hasonló a helyzet. Az egyszeres iker kristálymagot szintén {111} kristálylapok határolják, hogy a teljes határfelületi szabad energia a lehető legkisebb legyen. A többszörös ikerkristályok képződése egyre nagyobb feszültséget idéz elő a kristályrácsban. Az ötszörös ikerkristály, a dekaéder, öt darab tetraéder egykristály összenövéséből áll (*2.7. B ábra*)[98]. Minden egyes tetraéder két {111} ikersíkon keresztül érintkezik a szomszédos tetraéderrel. Azonban a tetraéder két {111} kristálylapja által bezárt szög 70,53°, így a 7,35° rést kompenzálni kell a tetraéderek határain lévő atomoknak. Ez az atomok közti kötések megnyúlásához vezet, ami belső feszültséget okoz a rácsban és egy rendezetlen (defekt) régió kialakulását segíti elő a tetraéderek határain[99,100]. A kristálymag növekedésével a legyezőszerű konfigurációban a defekt régió egyre növekszik, amely a kristály teljes szabadenergiájának növekedését okozza. Ezért a többszörös ikerkristály csak viszonylag kis méretben stabilis. Ferrando és kollégái kimutatták, hogy az fcc fémek

esetében az ikozaéder csak nagyon kis méretekben, a dekaéder közepes méretekben stabilis. Nagyobb méretű kristályok esetén a Wulff poliéder biztosít stabilis formát[51]. Természetesen az átmeneti pontok az anyagi minőségtől is függenek. Ez az erős függés a mérettől azt sugallja, hogy a kristálymagok eloszlását nemcsak a termodinamika szabja meg. A kristálymagok eloszlása a reakció kinetikájától is függ, amely kísérletileg befolyásolható.

A többszörös ikerkristályok rácsában fellépő feszültséget a kristály {111} lapokkal kompenzálja[101]. Ahogy a kristálymag egyre növekszik, a kristály egyre kevésbé képes fenntartani ezt az állapotot, ezért egykristállyá[51,101,102] alakul át. Ebből következik, hogyha a kristálymagok többszörös ikerkristályos formáinak mennyiségét szeretnénk növelni, akkor az újabb atomok képződését és/vagy azok a kristályba való beépülését kell lelassítani. Ebben az esetben a kristálymagok nagy részét a többszörös ikrek fogják alkotni szemben az egykristályokkal, hiszen ezek hosszú ideig stabilisak ilyen kis méretben. Természetesen egyszeres ikerkristályok is lesznek a kristálymagok között, de csak kis mennyiségben, amely a nagyobb energiával rendelkező {100} lapoknak köszönhető. Lényegében a prekurzor redukciójának vagy bomlásának sebességét változtatva befolyásolhatjuk a képződő kristálymagok kristályszerkezetét.

Amennyiben a redukció vagy a bomlás sebessége megfelelően alacsony értékre csökken, a képződő kristálygócok és kristálymagok *random hexagonális szoros illeszkedés*ű rácsban (*random hexagonal close packing - rhcp*) fognak kristályosodni, amely *rétegződési hibákat* (*stacking fault*) is tartalmazhat[103]. Ezt a fajta szintézist, kinetikailag szabályozottnak nevezik, mert a termodinamika által megszabott alaktól eltérő (nagyobb energiájú) kristálymagok előállítására alkalmas. A rétegződési hibák és az ikerkristályosság *táblaszerű* (*plate-like*) formákat hozhat létre. Ezzel az alakkal rendelkező kristálymagok jóval nagyobb energiával rendelkeznek, mint ami termodinamikailag kedvező lenne. Gyakorlatban a kinetikailag szabályozott alakkal rendelkező kristálymagokat többféle módon is elérhetjük: 1) nagymértékben szabályozott prekurzorbomlás vagy redukció[104], 2) gyenge redukáló szer alkalmazása, 3) a redukciós folyamat összekapcsolása egy oxidációs folyamattal, 4) Ostwald-féle érés kiaknázása. Kulcsfontosságú, hogy a fématomok képződését az oldatban eléggé lelassítsuk, így a kristálygócok nem lesznek képesek autokatalitikus úton növekedni poliéder formába, hanem a táblaszerű szerkezet éleihez fognak kapcsolódni.

Az egykristályos és ikerkristályos kristálymagok eloszlása az *oxidatív maratással* (*oxidative etching*) is szabályozható, amely a 0 oxidációs állapotú fématomokat visszaoxidálja ionokká[105].



2.8. ábra: FCC kristályszerkezettel rendelkező fémek kristálygócaiból fejlődő kristálymagok és nanokristályok. A zöld, sárga és lila színek az {100}, {111}, és {110} kristálylapokat reprezentálják. Az ikersíkokat piros vonalak választják el. Az "R" paraméter az <100> és <111> irányú növekedés aránya[51].

Mivel a legtöbb szintézis levegőn megy, az oxigén hatása végig érvényesül a reakció során. Amennyiben a fémion valamely liganduma is jelen van az oldatban, a ligandum és az O_2 együtt egy erős marószerként fog viselkedni a kristálygócok és a kristálymagok számára. Mivel az ikerkristályok hibazónáinak atomjai nagyobb energiával rendelkeznek, mint az egykristály atomjai, ezért sokkal érzékenyebbek az oxidatív környezetre, és oxidálódni fognak. Ez a jelenség lehetővé teszi, hogy az ikerkristályos kristálygócokat és kristálymagokat szelektíven „eltávolítsuk" az oldatból. Például Ag nanokristályok poliol módszerrel történő előállításakor elenyésző mennyiségben adott Cl^--ion segítségével az ikerkristályos

kristálymagok eltávolíthatóak szinte teljes mértékben[105]. Amennyiben a Cl^--ion helyett egy kevésbé korrozív aniont, Br^-–ot alkalmazunk, csak a többszörös ikerkristályos kristálymagokat távolíthatjuk el[106]. A folyamat jelentősége abban rejlik, hogy ezek a magok nagyon eltérő morfológiájú nanokristályokat eredményeznek. Abban az esetben, ha a többszörös ikerkristályos kristálymagokat szeretnék megtartani, több megoldás is szóba jöhet: 1) inert gázt áramoltatva át az oldaton, kiűzhetjük az O_2-t[107,108] 2) megfelelő védőmolekulával (pl. citrát) megakadályozhatjuk az oxigén adszorpcióját[49] 3) egy redox párral (pl. Fe^{III}/Fe^{II} vagy Cu^{II}/Cu^{I}) megköthetjük az O_2-t[108,109].

A kristálymagokból nanokristály növekedését a rácsenergia (növekedésnek kedvez) és a felületi energia (az oldódásnak kedvez) közti versengés határozza meg. A *2.8. ábra* a kristálymagok és azokból kialakuló nanokristályok alakja közti összefüggést mutatja be fcc fémek esetében. Általában egykristályos kristálymagból oktaéder, kuboktaéder vagy hexaéder képződik az <111> és <100> kristálylapok növekedési arányának függvényében[42]. Anizotróp növekedés esetén ezekből oktagonális és négyszögletű nanorudak növekednek[48]. Egyszeres ikerkristályos kristálymagokból {100} kristálylapokkal határolt bipiramis[110], míg a többszörös ikerkristályos magokból dekaéder és ikozaéder növekszik[111]. A dekaéderből anizotróp növekedés révén pentagonális rúd alakul ki[48,111,112]. A rétegződési hibákat tartalmazó kristálymagokból lapos alakzatok jönnek létre, amelyek tetejét és alját {111}, oldalát {111} és {100} kristálylapok határolják. Természetesen ezek csak a legtipikusabb formákat mutatják be egy meghatározott rendszerben. A nanokristályok ettől eltérő alakúak is lehetnek védőmolekulák, kristályhibák, oxidatív maratás stb. jelenléte miatt. A védőmolekulák nanokristályok alakjában betöltött szerepét a 2.1.2.1 fejezetben már tárgyaltuk.

2.2. EGYDIMENZIÓS RÉZ NANOSZERKEZETEK ELŐÁLLÍTÁSI MÓDSZEREI

Napjainkra a rézszál valószínűleg az egyik leggyakrabban alkalmazott fémszálak közé tartozik. Kiemelkedő elektromos vezetőképességének köszönhetően az elmúlt évtizedekben különös figyelmet érdemelt ki, ezért a mikroelektronikai ipar területén nagyon keresett[113]. A réz nanoszerkezetet várhatóan az elektromos áramköröktől kezdődően a tápegységeken át széles körben alkalmazhatóak lesznek. Ezen túlmenően az 1D réz nanoszerkezetek egyedülálló elektromos- és hővezetőképességi tulajdonságai révén további felhasználási területek hasznos építőelemeivé válhatnak[113]. A réz nanoszerkezetek leginkább elterjedt felhasználási területei a nanoméreteken alapuló elektronikai, mágneses és optoelektronikai eszközökben valósulhat meg. A lehetséges heterogén katalitikus alkalmazások területén Somorjai és munkatársai úttörő heterogén katalitikus kutatásokat végeztek szabályozott morfológiával és oxidációs állapottal rendelkező réz nanoszerkezeteken[114,115]. Eredményeik előretörést jelentenek a réz felületkémiájának feltérképezésében[116], valamint a modellkatalizátorok és a valós heterogén katalitikus rendszerek közti rés áthidalásában[117].

Napjainkra nyilvánvalóvá vált, hogy a fém nanoszerkezetek tulajdonságait méretük, alakjuk, kristályszerkezetük és kémiai összetételük nagymértékben befolyásolja[118], így érthető, hogy jelentős erőket koncentráltak a meghatározott alakkal és mérettel rendelkező nanoszerkezetek fizikai és kémiai tulajdonságainak feltárására. Néhány kivételtől eltekintve (pl.: vákuum gőzleválasztás[119]) a kontrolált nanoszálak szintézise leggyakrabban fizikai templátok vagy felületeken erősen adszorbeálódó védőmolekulák (amelyek általában szerves polimerek vagy felületaktív anyagok) jelenlétében megvalósított kristálynövesztéssel vihető végbe. A különböző alkalmazások megkövetelik az egységes szerkezetű és nagy hossz/átmérő aránnyal rendelkező nanoszálakat, így ezek egyszerű, de nagy mennyiségben történő előállítására alkalmas módszerre van igazán kereslet.

Réz nanoszálak előállítására számos eljárás létezik, így például a kémiai gőzleválasztás[120], elektrokémiai leválasztás[79,121], templát és membrán segítségével történő előállítás[84,122,123], inverz micellák használata[124,125] stb.

2.2.1. Templátok segítségével történő előállítás

2.2.1.1. Elektrokémiai leválasztás pórusos templátokba

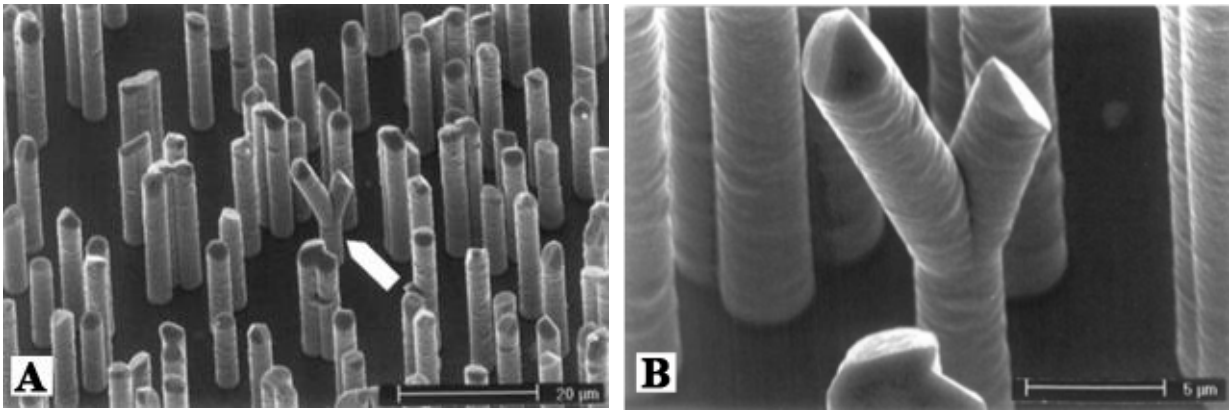
Valószínűleg a templátokban történő elektrokémiai leválasztás a legelterjedtebb előállítási módszer[126,127], mivel így viszonylag könnyen szabályozható a nanoszálak morfológiája (*2.9. ábra*), hossza, kristályszerkezete és alkalmas poli- és egykristályos minták

előállítására is[128]. Ugyanakkor az eljárás általában sok lépésből áll és a módszer csak kismennyiségű minta előállítására alkalmas.

Elektrokémiai leválasztáshoz leggyakrabban anódos alumínium-oxidot[84,127] vagy ionbombázott pórusos polimer membránokat[79,113,121,126,128-130] alkalmaznak. Zhang és kollégái 2001-ben sikeresen állítottak elő Cu nanoszálakat elektrokémiai leválasztással anódos alumínium-oxid templátban[127]. Az általuk előállított nanoszálak 60 nm átmérőjűek és egykristályos szerkezettel rendelkeznek. A Cu^{2+} ionok katódon történő kiválásakor egy bizonyos nagyságú túlfeszültség[131] szükséges a nukleációhoz és a szál növekedéséhez. Azonban a magasabb túlfeszültség megnöveli ugyan a nukleáció sebességét[131],ami gyorsabb növekedéshez vezet, de polikristályos szerkezetet eredményez.

Darmstadti kutatók pórusos polikarbonát membránt használtak templátként, melyben a pórusokat ionbombázással és az azt követő kémiai maratással állították elő. Az elektrokémiai folyamat során katódként a templát egyik felére felvitt aranyréteget alkalmaztak. Elektrolitként $CuSO_4$-oldatot használtak[79].

A templátokban történő elektrokémiai leválasztás egyik kiemelkedő előnye a nanoszálak rendezettsége, ugyanakkor hátránya hogy a szálak gyakran defektes részeket tartalmaznak[119].



2.9. ábra: Ionbombázott pórusos polimer membránban növesztett Cu nanoszálak (A) áttekintő kép, (B) elágazó réz nanoszál[126].

2.2.1.2. Micellák, mint szerkezetirányító struktúrák

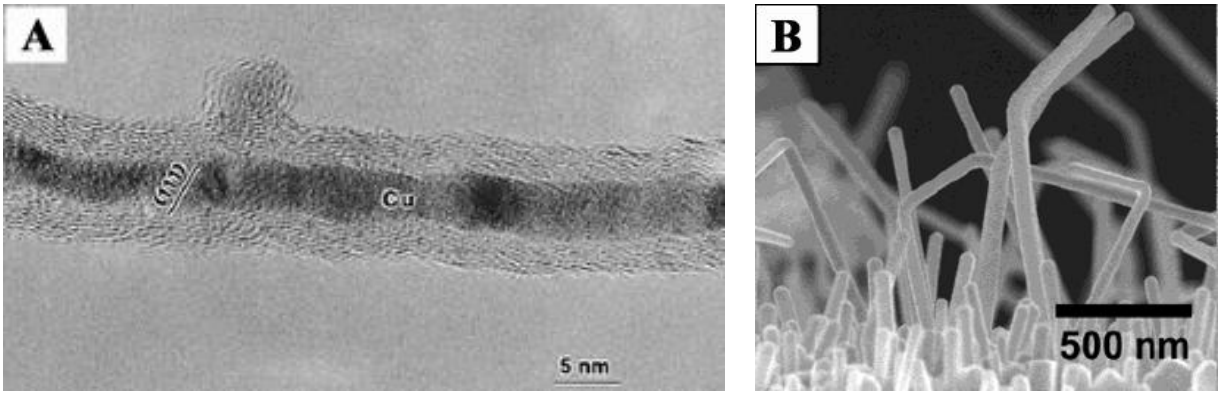
Filankembo és Pileni egy olyan eljárást dolgoztak ki, melyben a réz nanoszerkezetek előállítására az $(AOT)_2$−izooktán−víz rendszerben kialakított micellákat használták fel. Kimutatták, hogy a nanoszerkezetek alakját az előállítás folyamán a rendszerhez adott sók (NaCl, KCl, NaBr, KBr, $NaNO_3$, KNO_3, $NaHSO_3$) befolyásolják anélkül, hogy a templát

megváltozna[124]. Korábban feltételezték, hogy a rendszerhez adott sók hatása a Hofmeister sorozattal magyarázható, amely szerint különböző anionok és kationok eltérően befolyásolják a szerves molekulák vizes közegben történő oldódását. A különböző morfológiájú nanoszerkezetek kialakulásáért az anionok víz−AOT határfelületen kifejtett hatását tették felelőssé. Később módosították elméletüket, és a morfológiai változást az anionok eltérő kristálylapokon történő szelektív adszorpciójával magyarázták[132].

Wang és munkatársai sikeresen állítottak elő Cu, Cu_2O, CuO nanorudakat és nanocsöveket. A folyamatban minden esetben $Cu(OH)_4^{2-}$ volt a prekurzor és CTAB a szerkezetirányító molekula. A Cu és Cu_2O nanoszerkezetek előállításához hidrazin monohidrátot és glükózt alkalmaztak, míg a CuO nanoszerkezeteket hidrotermális úton állították elő. Alacsony prekurzorkoncentráció esetén nanocsövek, míg magasabb réz-hidroxid koncentráció esetén nanorudak képződtek[133].

2.2.2. Ívkisülésen alapuló eljárás

Setlur és munkatársai 1996-ban egy ívkisülésen alapuló, érdekes eljárást fejlesztettek ki nagymennyiségű szén nanocsőbe „csapdázott” réz nanoszál (*2.10. A ábra*) előállítására[134]. Az előállításhoz policiklikus aromás szénhidrogéneket (PAH) és réz nanorészecskéket használnak prekurzorként. A reakciót néhány száz Torr hidrogén jelenlétében végzik. Elektródként két darab 10 mm átmérőjű grafitrudat alkalmaznak. Az anódban lévő 2 cm mély, 6 mm átmérőjű furatba egy rézrudat helyeznek. Az ívet egyenáramú tápegységgel (~100 A, ~20 V) hozzák létre. Feltételezhetően az ív magas hőmérsékletének hatására a fém a szénnel együtt elpárolog, és egy katalitikus folyamat során képződnek ezek az új nanostruktúrák.



2.10. ábra: (A) HREM felvétel CNT-be „csapdázott” réz nanoszálról[134], (B) SEM felvétel CVD-vel előállított réz nanoszálakról[120].

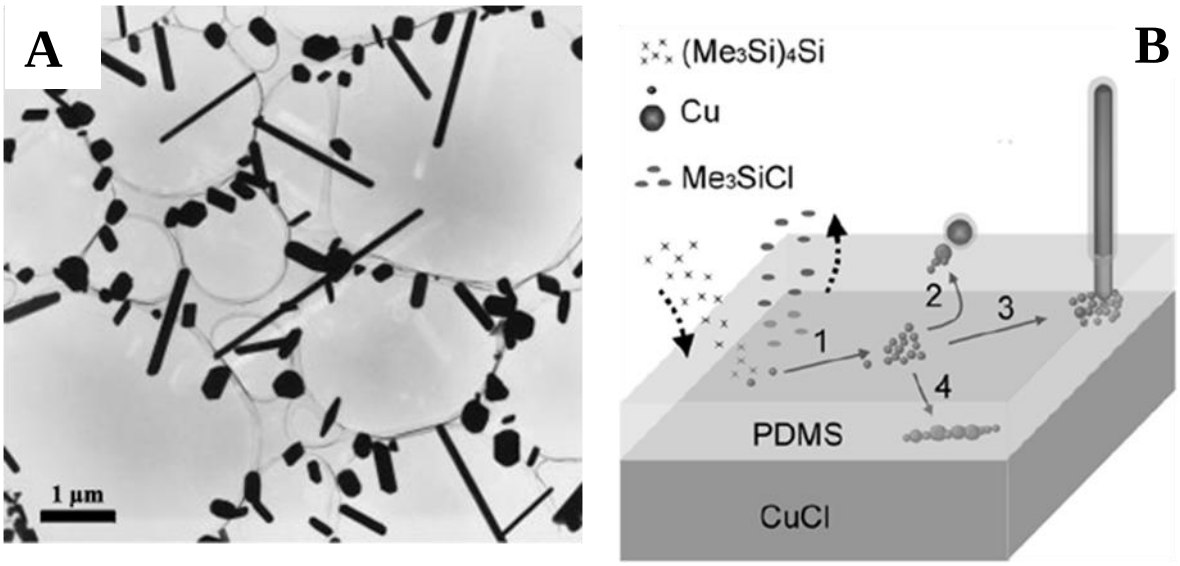
2.2.3. Gőzfázisú leválasztási módszerek

2.2.3.1. Kémiai gőzleválasztás (Chemical Vapour Deposition – CVD)

Réz nanoszálak gőzfázisból történő leválasztásra[120,135] is nagyszámú példát találhatunk az irodalomban. A Choi és Park által kidolgozott módszer nem igényel sem templátot, sem katalizátort. Ezzel a kémiai gőzleválasztáson alapuló módszerrel szabadon álló réz nanoszálakat (*2.10. B ábra*) állíthatunk elő alacsony hőmérsékleten. Az eljárás alapja az, hogy eltérő hőmérsékleti stabilitással rendelkező prekurzorokat (Cu(I) komplexeket) Si(111) szubsztráton, 200-300 °C-on és 0,1-1,0 Torr nyomáson kezelnek. A kémiai gőzleválasztást hidegfalú üveg reaktorban végzik[120].

2.2.3.2. Vákuum gőzleválasztás (Vacuum Vapour Deposition – VVD)

Liu és Bando egy új módszert dolgozott ki réz nanorudak és nanoszálak előállítására[119]. A folyamat első lépésében elpárologtatják a rezet, amit a második lépésben alacsony nyomáson vagy vákuumban lecsapatnak egy szubsztrátra. A kutatók a felfedezésre egy *in situ* TEM vizsgálat során bukkantak rá, amikor felfűtötték a réz mintatartó rostélyt. Habár a réz olvadáspontja 1083 °C, megfigyeléseik alapján az alacsony nyomás miatt a réz már 800 °C-on párologni kezdett[136]. Az így elpárologtatott réz a viszonylag alacsony hőmérsékletű pontokon (szén filmen) vált le és nőtt szál (*2.11. A ábra*) alakba. A nanorudak leginkább a rostély rácsaitól távol alakultak ki, ahol feltételezhetően alacsonyabb hőmérséklet uralkodik a szén gyenge hővezető képességének köszönhetően.



2.11. ábra: (A) VVD módszerrel előállított réz nanoszerkezetek [136] és (B) a VSRG módszer.

2.2.3.3. Gőz-Szilárd fázisú reakció (Vapour-Solid Reaction Growth – VSRG)

Chiu és kollégái dolgozták ki a VSRG-nek nevezett módszert Cu nanoszálak előállítására[123], amelynek lépéseit a *2.11. B ábra* mutatja be. Az első lépésben a $(Me_3Si)_4Si$ molekulák a PDMS membránban a CuCl részecskékhez diffundálnak. Az adszorpciót követően a felületi reakció során klórszilán (Me_3SiCl) és Cu képződik, utóbbiból réz nanorészecskék formálódnak. Feltételezhetően 200 °C-on a Cu nanoszerkezetek folyadék állapotban vannak jelen, amely lehetővé teszi számukra, hogy a felszínen diffúzióval mozogjanak és izotrópikus növekedéssel nagyobb részecskékké (2. lépés) vagy anizotrópikus növekedés által nanoszálakká (3. és 4. lépés) alakuljanak át.

2.2.4. Kémiai módszerek

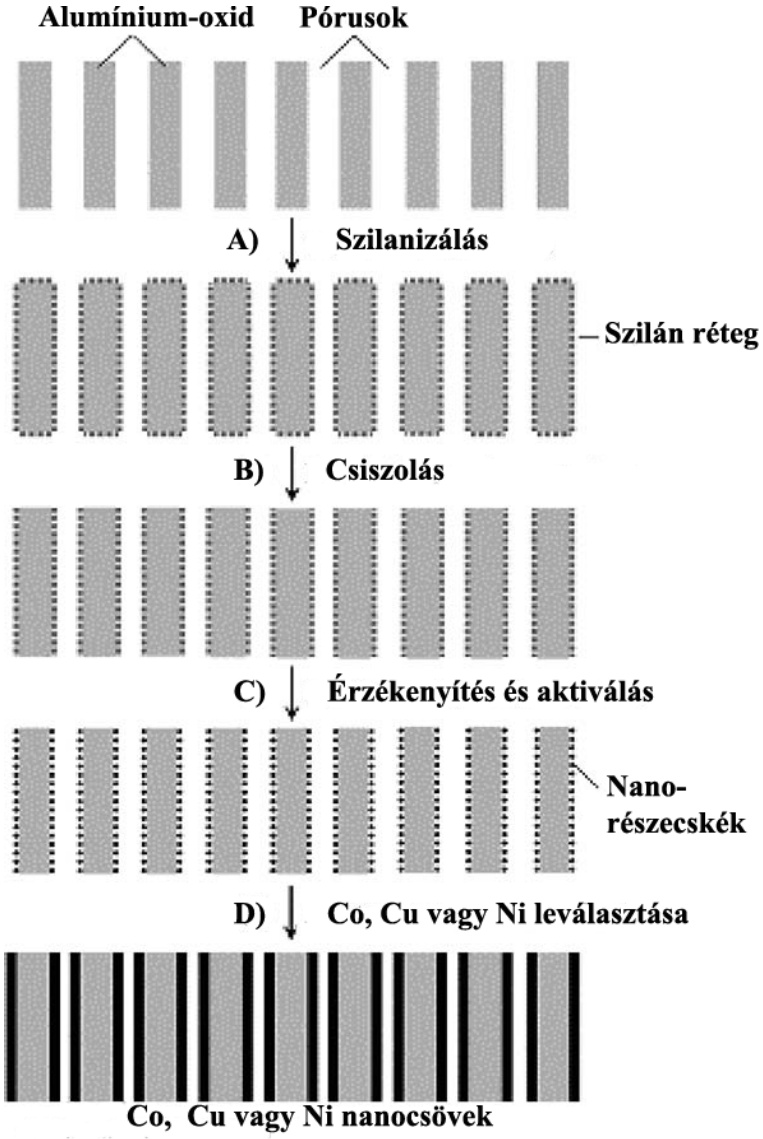
Wang és kollégái anódos alumínium-oxid templátot használtak Co, Ni és Cu nanocsövek előállítására[137]. A módszer lépéseit a *2.12. ábra* mutatja be. Az első lépés során a pórusok felületét hidroxilálják, majd 3-amino-propil-trietoxi szilánnal (APTES) szilanizálják.

Ezt követően a membrán külső felületét megcsiszolják, hogy megelőzzék a fémbevonat képződését. A harmadik lépésben Sn^{2+} ionokkal érzékenyítetik a pórusok felszínét, amelyek komplexet képeznek az APTES aminocsoportjával. Az érzékenyített felszínt Pb^{2+}-ionokkal aktiválják. Ekkor egy redoxi reakció játszódik le az ón- és az ólomionok közt, amely révén ólom nanorészecskék képződnek a pórusfalakon. A nanorészecskék katalizátorként vesznek részt a leválasztási reakcióban. Az utolsó lépésben a templátot egy fémoldatba helyezik, amely a réz nanocsövek előállítása esetében réz-szulfátot, kálium-nátrium-tartarátot és formaldehidet tartalmaz.

$$\mathbf{2\ Cu^{2+} + N_2H_4 + 4\ OH^- \rightarrow 2\ Cu + N_2 + 4\ H_2O}$$

1. egyenlet: A Zeng által kidolgozott módszer során lejátszódó reakció egyenlete.

Zeng által kidolgozott módszer egy redoxi reakcióra (*1. egyenlet*) épül, amely lúgos körülmények között játszódik le[138]. A nanoszálak átmérője a 60-160 nm tartományba esik, míg hosszuk meghaladja a 40 μm-t. A határolt területű elektrondiffrakciós mintázatok alapján a nanoszálak egykristályosak. A termék morfológiájának biztosítása szempontjából elengedhetetlen az etilén-diamin (EDA) jelenléte a reakció során.



2.12. ábra: Anódos alumínium-oxid templátban kémiai redukcióval előállított nanocsövek[137] előállításának lépései.

2.2.5. Hidrotermális előállítási módszerek

Feltehetően a hidrotermális eljárások a legalkalmasabbak fém nanoszálak nagy mennyiségben történő előállítására. Liu és munkatársai elsőként állítottak elő kb. 10 mikrométer hosszúságú réz nanoszálakat hidrotermális módszerrel 120 °C-on, Cu(II)-glicerin komplexet használva, foszfit (HPO_3^{2-}) és SDBS (nátrium-dodecil-benzol-szulfonát) jelenlétében. A folyamatban az SDBS mint védőmolekula funkcionál[122]. A réz nanoszálak valószínűleg az Ostwald-féle érés során alakulnak ki, azaz a folyamat első szakaszában

képződő nanorészecskék fokozatos feloldódásával szabad Cu-atomok vándorolnak a nagy felületi szabadenergiával rendelkező nagyobb kristályok felületére.

Néhány évvel később Zheng viszonylag alacsony hőmérsékletű hidrotermális módszerrel pórusos, négyszögletes keresztmetszettel rendelkező réz nanoszálakat előállítását mutatta be, amelyhez aszkorbinsavat és polivinil-pirrolidont használt[139,140]. A folyamatot alacsony hőmérsékleten (120 °C) végezték. Feltételezéseik szerint a nanoszálak a korai szakaszban kialakuló nanorészecskékből alakulnak ki az Ostwald-féle érés révén.

Wang ultrahosszú nanoszálakat állított elő, amelyhez redukálószerként aszkorbinsavat használt. A nanoszálak 160 °C-on 6 óra alatt alakultak ki. A pásztázó elektronmikroszkópos felvételek alapján kimutatták, hogy a nanoszálak kis, szubmikrométeres részecskékből formálódnak szubmikrométeres nanoszálakká az idő függvényében. A feltételezett kialakulási folyamat lépései: a nukleáció → agglomeráció → anizotrópikus növekedés → átkristályosodás[141].

Shi oktadecil-amint alkalmazva sikeresen állított elő nagy hossz/átmérő aránnyal rendelkező réz nanoszálakat. A hozzáadott védőmolekula ebben az esetben redukálószerként is funkcionál. A határolt területű diffrakciós (SAED) mintázatok alapján kimutatták, hogy a nanoszálak kristályossága erősen függ a szintézis hőmérsékletétől. Alacsonyabb hőmérsékleten (120 °C) polikristályos nanoszálak alakulnak ki, míg 180 °C-on egykristályos nanoszálak képződnek[142].

Deng és kollégái egy egyszerű hidrotermális módszert dolgoztak ki szénréteggel burkolt réz "nanokábelek" (*copper-core/carbon-sheath*) előállítására. Ezek a szénbe csomagolt réz nanoszálak egy komplex hidrotermális redukciós/karbonizációs lépés során CTAB és HMT (hexametilén-tetramin) jelenlétében állíthatók elő. A CTAB kulcsszerepet játszik a szerkezet kialakulásában, a HMT pedig a redukálószer a reakcióban[143].

Koreai kutatók CTAB/amin/víz/ciklohexán rendszerben réz-amin komplex segítségével sikeresen állítottak elő 50 μm hosszú 200-1000 nm átmérővel rendelkező réz nanoszálakat[144].

2.2.6. Réz nanoszálak elektromos tulajdonságai

Annak ellenére, hogy számos publikáció utal a hidrotermális úton előállított réz nanoszálak elektromos tulajdonságainak kihasználhatóságára, az irodalom e területe meglehetősen hiányos. Mostanáig szinte kizárólag az elektrokémiai eljárással előállított réz nanoszálak áram−feszültség (I−V) karakterisztikájának[121,145] meghatározására történtek kísérletek és mérések.

Trautmann és kollégái polikarbonátmembránban növesztett egykristályos és polikristályos minták elektromos tulajdonságait vizsgálták 4,2 K-en és szobahőmérsékleten[121]. Szobahőmérsékleten és 4,2 K-en is lineáris karakterisztikát, illetve 145 Ω-os és 94,6 Ω-os ellenállást határoztak meg. A nanoszál I−V görbéjét oxidatív atmoszférában 12 órán keresztül mérték. A szál ellenállása a kezdeti értékről hat nagyságrenddel növekedett ez időszak alatt. A réz nanoszál meglehetősen nagy felület/térfogat arányának köszönhetően igen érzékeny az oxigén jelenlétére. Az oxigén hatására a réz nanoszál p-típusú Cu_2O félvezetővé alakul át.

A réz nanoszerkezetek esetében komoly problémát okoz az oxigénre való nagyfokú érzékenység. Feltételezhetően ez az oka annak, hogy még az anyag technológiai jelentőségének ellenére sem túl népszerűek a réz nanoszerkezetek előállítására vonatkozó oldatreakciók.

2.3. GALVANIKUS FÉMCSERE HELYETTESÍTÉSI REAKCIÓ

A korróziót gyakran úgy definiálják, mint a fémet roncsoló környezeti hatást, amely különböző formákat, így réseket és üregeket mar a fémbe[146]. Bár a korrózió általában egy nemkívánatos jelenség, mégis sokoldalúan felhasználható pórusos szerkezetek, például fém membránok készítésére[147]. Noha számos folyadék fázisú módszer áll rendelkezésünkre meghatározott morfológiai tulajdonságokkal rendelkező nanorészecskék előállítására[148-150], az üreges nanoszerkezetek előállítása még napjainkban is kiemelkedő kihívásnak számít.

A galvanikus fémcsere helyettesítési reakció egy igen egyszerű és hatékony módszer fém nanoszerkezetek előállítására. A reakció hajtóereje a két fém közti potenciál különbségen alapul, amelyben az egyik fém, úgy viselkedik, mint egy katód, míg a másik anódként funkcionál. Így például, ha egy darab Zn lemezt Cu^{2+} ionokat tartalmazó oldatba merítünk, akkor elemi réz kiválást és a Zn oldódását figyelhetjük meg. Mivel a Cu^{2+}/Cu elektród standard elektród potenciálja (0,34 V) nagyobb ezért oxidálni fogja a kisebb standard elektród potenciállal (-0,76 V) rendelkező fémet, a Zn-et. Amennyiben egy fém nanoszerkezetet nála nagyobb standard elektród potenciállal rendelkező nemesfém ionokat tartalmazó oldatba teszünk, a fent említett reakció révén nemesfém nanoszerkezetet tudunk előállítani. Ezáltal a módszer alkalmas nagy fajlagos felülettel rendelkező pórusos fém nanoszerkezetek kialakítására, melyek számos alkalmazás építőelemeivé válhatnak.

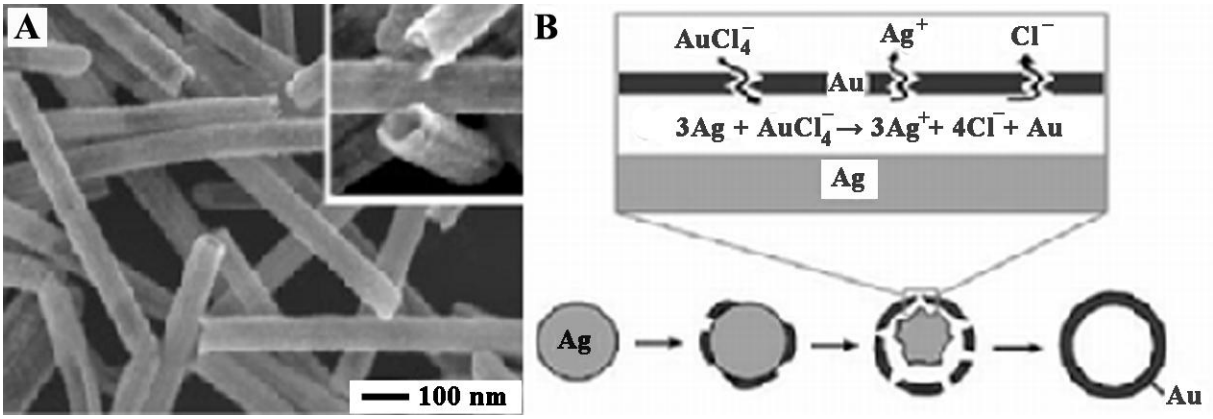
Habár jelentős számú módszert dolgoztak ki félvezető nanoszálak előállítására[36], ezzel szemben csak néhány eljárás született fém nanoszálak előállítására. A galvanikus fémcsere helyettesítési reakció egy olyan egyszerű kémiai reakció, amelyben a templátként alkalmazott nanoszálak kettős funkciót (templát és redukálószer) töltenek be, amely megoldást kínál a fém nanoszálak előállítási problémájára.

2.3.1. Nemesfém nanoszerkezetek előállítása fémcsere helyettesítési reakcióval

Maga az eljárás nem újkeletű, azonban a nanoszerkezetekre történő alkalmazása csak az elmúlt években kezdődött. A módszert elég körültekintően kidolgoztákva ezüst nanoszerkezetek aranyra történő cseréjére[44,151-158]. Ehhez hasonlóan az Ag/Pt és Ag/Pd csere is elég intenzíven kutatott terület[159-162]. Az ezüst nanoszerkezeteket általában többértékű alkoholok jelenlétében az ún. poliol módszerrel állítják elő[108,163,164].

A redoxi reakciót nanoszerkezetekre feltehetően Yang és munkatársai alkalmazták elsőként, amikor $LiMo_3Se_3$ nanoszálak segítségével Au, Ag és Pt nanoszálakat állítottak elő[165]. Ehhez hasonlóan Xia és munkatársai Au, Pd és Pt nanocsöveket állítottak elő ezüst

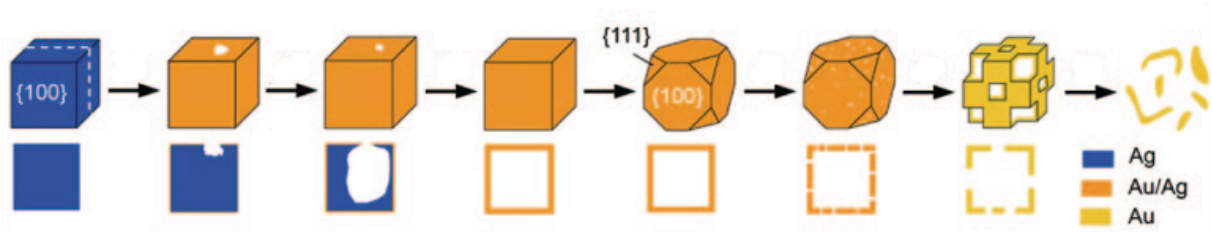
nanoszálak és a fémek megfelelő ionjait tartalmazó vizes rendszerben[91,166]. A módszer elve az, hogy az ezüst nanoszálak a $HAuCl_4$ vizes oldatával érintkezve ezüstionná oxidálódnak. Az atomok oxidációja egy tűhegynyi lyuk képződéséhez vezet a nanoszál felszínén. A redoxi reakció eredményeképpen a nanoszál környezetében Au^0 atomok képződnek, amelyek, miután mennyiségük egy kritikus értéket meghalad, a nanoszál felületén lerakódnak és további kiválással egy összefüggő burkot alkotnak. A reakció a legnagyobb energiával rendelkező kristálylapokon kezdődik és halad a kisebb energiájúak felé. A folyamat kezdeti fázisában a burok még hézagos, így a hézagokon keresztül biztosított mindkét reaktáns diffúziója, míg az ezüst templát teljesen fel nem emésztődik. Amennyiben a magas hőmérsékleten végezett fémcsere helyettesítési reakciót visszafolyatás követte, az Ostwald-féle érés révén a nanocsövek fala átkristályosodott és egykristályos fém nanocsöveket képződtek. Ugyanakkor az átkristályosodás eltüntette a pórusokat és a nanocsövek falának felszíne kisimult[166]. A folyamat sematikus rajzát és a keletkezett nanocsöveket a *2.13. ábra* mutatja be.



2.13. ábra: (A) Pd nanocsövek és (B) fémcsere helyettesítési reakció sematikus ábrája[166].

A *2.14. ábra* Xia és munkatársai ezüst nanokockákon végzett arannyal történő fémcsere helyettesítési reakciójának egyes lépéseit mutatja be[167]. Az Ag/Au fémcsere esetében az aranyatomok előszeretettel válnak ki az ezüst nanoszerkezet felszínén, mivel a két fém ugyanolyan fcc kristályrácsszerkezettel rendelkezik, sőt rácsállandójuk is csak kissé tér el egymástól. A tűhegynyi lyukak kialakulását követően, az ezüst a nanokockák belső részéből lép ki. A hőmérséklet emelésével a nanokockák falát átmenetileg az arany és az ezüst ötvözete alkotja[168]. További Au adagolására a nanoszerkezet falából az ezüst szelektíven lép ki[169]. A reakció sztöchiometriai egyenlete szerint egy Au-atom kiválásához három Ag-atom oxidációjára van szükség, ezért ebben az állapotban jelentős mennyiségű rácshiba jön létre. Ez a határfelület és a felületi energia növekedését eredményezi[170]. A rácshibák

kiküszöbölésére az Ostwald-féle éréshez hasonló módon a nanoszerkezet morfológiája átrendeződik[171]. Eredményül a kockák csúcsai eltűnnek és {111} kristálylapokkal határolt forma jön létre. Az ezüstatomok további eltávolítása újabb rácshibák keletkezését, azok összeolvadásával újabb lyukak kialakulását vonja maga után. Az ezüst teljes „kioldása” ketrec jellegű szerkezetet, majd a szerkezet összeomlását eredményezi.



2.14. ábra: Pórusos Au-szerkezet kialakulásának legfontosabb morfológiai és szerkezeti állomásai[167].

Természetesen a folyamat egyéb fémekre is működik, melyek elektródpotenciálja nagyobb, mint az Ag^+/Ag (0,80 eV SHE-hoz képest) páré. A standard elektród potenciál a Pt^{2+}/Pt (1,2 V) Pd^{2+}/Pd (0,83 V) pár esetében lehetővé teszi Pt, Pd és ötvözet nanoszerkezetek előállítását. Xia és munkatársai ezüst nanokockák és Na_2PtCl_4, illetve Na_2PdCl_4 között is elvégezték a galvanikus fémcsere helyettesítési reakciót[162]. Az eljárás során eltérő viselkedést fedeztek fel az Ag/Pd fémcsere reakció esetében. A falak Pd/Ag aránya 0,69 értéket elérve további Na_2PdCl_4 adagolásra nem változott meg. A nanoszerkezet felületén gyorsan kialakul az ezüst-palládium ötvözet, amely ellenáll a galvanikus fémcsere elektrokémiai hajtóerejének. Ezzel szemben a platina fémcsere reakció során a nanokockák falát Pt nanorészecskék alkotják. Az eltérés oka, hogy szemben az Au/Ag és a Pd/Ag rendszerrel a platina esetében nem megy végbe szilárd fázisú interdiffúzió (900 K alatt), amely révén a két fém ötvözete létrejön.

Az ezüst templátok mellett egyéb, főként átmenetifém templátok használatára is van néhány példa. Bai és munkatársai üreges Pt nanorészecskéket állítottak elő H_2PtCl_4 és kobalt nanorészecskék közt végzett galvanikus fémcsere helyettesítési reakcióval[172]. A módszert később kifejlesztették üreges Au és Pd nanorészecskék előállítására is. Üreges Co-Pt ötvözet nanorészecskék előállítását dolgozta ki Schaak kutatócsoportja. A kobalt-klorid oldatához $NaBH_4$-oldatot adva kobalt nanorészecskéket állítottak elő. A folyamatban PVP-t alkalmaztak védőmolekulaként. Ezt követően K_2PtCl_6-oldatot adagoltak a kobalt nanorészecskék oldatához. A visszamaradó BH_4^--t redukálja a galvanikus fémcsere helyettesítési reakció során keletkező Co^{2+}-ionokat. A PVP-ről tudott, hogy megköti a kationokat[173], így lehetővé

válik a Pt^{4+}- és Co^{2+}-ionok együttes redukciója, amely egy Co-Pt ötvözethéj kialakulásához vezet.

A galvanikus fémcsere helyettesítési reakció lehetővé teszi nemesfém nanoszerkezetek változatos összetételben, méretben és alakban történő előállítását, így ezek a szerkezetek számos alkalmazásban hasznosak lehetnek. Pórusos érdes felszínű szerkezetek, nagy fajlagos felületüknek köszönhetően katalitikus folyamatokban és szenzorokban használhatóak. Ugyanakkor ez idáig a leginkább tanulmányozott felhasználási terület az optikai alkalmazások területén valósult meg. Az eljárás lehetővé teszi a nanoszerkezetek felületi plazmonrezonanciájának (SPR) alakíthatóságát, amely felhasználható az optikai koherencia tomográfiai (OCT) képalkotásban és a fototermális rákkutatásban is[167].

2.3.2. Fémcsere helyettesítéssel előállított nanoszálak a katalízisben

Bi és Lu kínai kutatók Pt nanorostokat (nanofibers) és nanocsöveket állítottak elő, Ag nanoszálakat alkalmazva templátként, a fent említett galvanikus fémcsere helyettesítési reakcióval[160]. Módszerükben kulcsfontosságúnak tartották a CTAB jelenlétét, amely a Pt prekurzor redukciójának kontrolálásával a növekedési sebességet is befolyásolja. A Pt nanoszerkezetek elektrokatalitikus aktivitását a metanol elektrooxidációjában vizsgálták. Mind a nanocsövek, mind a nanorostok, valamint ezek „ötvözetei” is katalitikusan aktívnak bizonyultak a metanol oxidációban. A CV (áramsűrűség−feszültség) görbék alapján a Pt nanocsövek mutatták a legnagyobb aktivitást és a nanorostok a legkisebbet. Ez feltételezhetően a nagy fajlagos felület és az egyedi kristályszerkezet következménye.

A Kaliforniai Egyetem kutatói Pt és PtPd ötvözet nanocsöveket (NTs) állítottak elő, amelyeket az oxigén redukciós reakciójában során teszteltek[159]. A katódon végbemenő oxigén redukció kulcsfontosságú reakció a protoncsere membrán üzemanyagcelláiban. Jelenleg katódként amorf szén aggregátumokra felvitt 2-5 nm-es Pt nanorészecskéket (Pt/C) alkalmaznak, melynek élettartama nem elegendően hosszú. Az élettartam csökkenés feltételezhetően a katalizátor elektrokémiai felületének csökkenése miatt következik be[174-176]. Ez a csökkenés négy dologra vezethető vissza: (1) a szén hordozó korróziója, (2) a platina feloldódása és kiválása, illetve Ostwald-féle érési folyamatok lejátszódása, (3) a felületi energia csökkentése érdekében a Pt nanorészecskék közt bekövetkező aggregáció és (4) a kioldódó Pt^{2+}-ionok migrációja, valamint redukciója a membránon áthaladó hidrogén hatására. Ezeket a problémákat Yan és munkatársai nem hordozós Pt és PtPd ötvözet nanocsövekkel próbálták kiküszöbölni. A katalizátorok élettartamát ciklikus voltametriai

mérésekkel jellemezték. Kísérleteik szerint 1000 ciklust követően a Pt szálak csak 20 % felületcsökkenést mutattak, míg Pt-black por és Pt/C esetében a csökkenés 51 és 90 % volt.

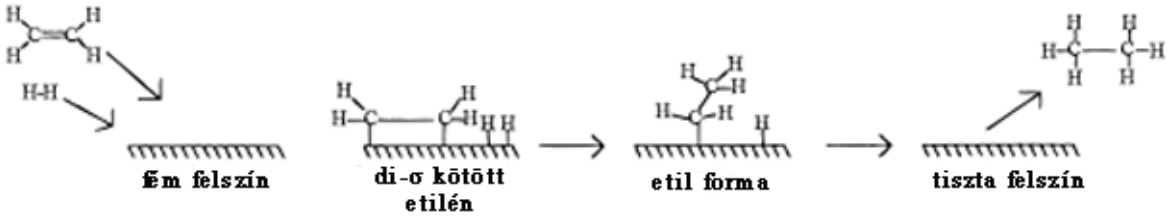
A galvanikus fémcsere helyettesítéssel előállított nanocsövek megoldást jelenthetnek a PEMFCs problémáira. 2010 végén Yang és Xia réz nanoszálak felhasználásával előállított Pt nanocsövek, a hangyasav oxidációjában mutatott elektrokatalitikus aktivitását vizsgálták. A Pt nanocsövek 10-12 % rezet tartalmaztak. Vizsgálataik fényt derítettek arra, hogy a hangyasav oxidálásában a Pt nanocsövek mind élettartam, mind katalitikus aktivitás tekintetében felülmúlják a kereskedelmi forgalomban beszerezhető Pt/C-elektrokatalizátorokat[177]. A nanocsövek felületén lévő mezopórusok elősegítik a diffúziót és nagyobb felületet biztosítanak. A nanocsövek esetében a reakció a direkt, intermedierek kialakulása nélküli oxidáció felé tolódott el.

2.4. ETILÉN HIDROGÉNEZÉSE

Egy katalizátor teszteléséhez célszerű egy olyan jól követhető tesztreakció kiválasztása, melyben egymástól jól elkülöníthető és könnyen detektálható termékek keletkeznek. Az etilén hidrogénezés során a C−H kötés aktiválása könnyen vizsgálható, ezért ez a modellreakció igencsak elterjedt. A C−H kötés aktiválása a szerves molekulák katalitikus átalakításának és a hidrogén könnyű alkánokból történő előállításának központi feladata.

Az elmúlt 50 évben a jelentős technikai fejlődés révén lehetővé vált ultranagy vákuumban a szilárd-gáz határfelületek molekuláris szinten történő vizsgálata. Ezek a módszerek lehetővé tették a határfelületek szerkezetének és összetételének meghatározását. A monomolekuláris rétegben az atomok és molekulák felületi kötéseinek vizsgálata spektroszkópiai módszerekkel valósulhatott meg[178].

Napjainkra az etilén molekula adszorpciójának mechanizmusa igen részletesen ismert. A szénhidrogének hidrogénezése során bekövetkező hidrogénatom-vándorlást elsőként I. Horiuti és M. Polányi írták le (*2.15. ábra*)[179]. Az 1930-as években a legegyszerűbb olefin, az etilén hidrogénnel való telítésére, platinafelületen az első reakciómechanizmust ők javasolták. Vizsgálataik szerint az etilén kettőskötésének felszakadásával, két σ-kötéssel adszorbeálódik a platina felszínén. Ezt követően ez az intermedier 2 lépésben egy etil intermedieren keresztül telítődik etánná.



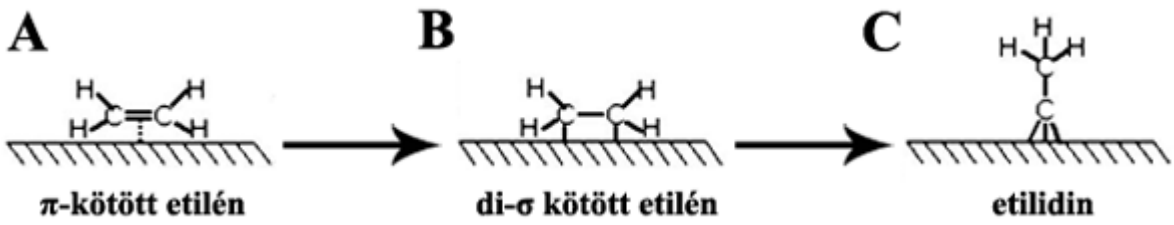
2.15. ábra: Horiuti-Polányi mechanizmus platinafelületen történő etilén hidrogéneződésre[180].

Az etilén hidrogénezésének felületkémiai vizsgálata az 1970-es években kezdődött, amikor az alacsony Miller indexű felületeken adszorbeálódott etilént ultranagy vákuumban vizsgálták. Az etilén Pt(111)-felszínen bekövetkező adszorpcióját sokféle technikával tanulmányozták, és kimutatták, hogy számos felületi szpéciesz alakul ki a folyamat során.

Az ultraibolya fotoemissziós spektroszkópiai vizsgálatok kimutatták, hogy alacsony hőmérsékleten (52 K-en alatt) az etilén molekulárisan fiziszorbeálódik a Pt(111)- felületen, egy úgynevezett π-kötött etilén (*2.16. ábra*) felületi egységet kialakítva[181]. A hőmérséklet emelése a π-kötés irreverzibilis felhasadásához és két σ-kötés kialakulásához vezet. SFG (*sum*

frequency generation) vibrációs spektrumok alapján megállapították, hogy 200 K-en és $<10^{-6}$ Torr nyomáson az etilén molekula di-σ-kötéssel kapcsolódik (*2.16. ábra*) a Pt(111)-felszínhez[182]. A hőmérséklet további emelésével 250 K-en etilidén ($HC-CH_3$) szpéciesz alakul ki (*2.16. ábra*) molekulán belüli hidrogéntranszfer révén[183].

Szobahőmérsékleten egy H-atom elvesztésével stabil etilidin ($C-CH_3$) képződik platina, palládium és ródium (111) kristálylapján kötődve, melyben a C-C kötés merőleges a felületre és a felülethez kötődő szénatom hármas koordinációban van jelen. A hőmérséklet emelésével az etilidin egészen 430 K-ig stabilis marad, majd további dehidrogéneződés következik be. A C-C kötés felhasad és acetilid (C_2H) és metilidin (CH) szpécieszek képződnek egészen 800 K-ig, ahol bekövetkezik a grafit kialakulása[184,185].



2.16. ábra: Pt(111)-felületen a hőmérséklet emelésével kialakuló szpecieszek: (A) π-kötött etilén alacsony hőmérsékleten, (B) di-σ-kötött etilén és (C) etilidin.

Felületkémiai vizsgálatok rámutattak arra, hogy az egyenetlen felszínű anyagok jobb katalizátorok, mint a sima felületek[178]. A nanotechnológia kutatások előrehaladásával egyre több méretfüggő tulajdonságra derül fény, amelyek segítenek megérteni a felületek szerepét a katalízitikus folyamatokban[185]. Így például kimutatták, hogy a fémklaszterek olvadási hőmérséklete méretfüggő[186], a kisebb klaszterek nyomásindukált szerkezeti átalakulása könnyebben, kisebb aktiválási energiával megy végbe[187]. A nanokristályok tökéletesebbek, hiszen a kis méretük révén a diszlokációk nem jellemzőek[186]. Ugyanakkor az elektromos tulajdonságokban is hasonlóan érdekes változások következnek be. Az érdes felszínnel rendelkező klaszterek esetében felerősített Raman-szórást észlelhetünk[156]. Ezek és az ezekhez hasonló feltárásra váró tulajdonságok egyedülálló lehetőségeket kínálnak a felületi jelenségeket kihasználó alkalmazásokban (katalízis, mikroelektronika stb.).

3. CÉLKITŰZÉS

A nanoszerkezetű anyagokhoz kapcsolódó nanotechnológiai kutatások talán egyik legnagyobb kihívása a szervetlen nanokristályok morfológiájának kontrolálása, mivel a fémekre, félvezetőkre és az oxidokra egyaránt igaz az, hogy nanokristályaik morfológiája befolyásolja fizikai tulajdonságaikat. Ezt kihasználva új elektromos, optikai és mágneses tulajdonságokkal rendelkező anyagok előállítása vált lehetővé, ami új területet nyitott az alapkutatásban és a technológiai fejlődésben.

Az elmúlt években az Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszéken többféle anyagból sikeresen állítottak elő egydimenziós (1D) nanoszerkezeteket. Vizsgálták a szén és titanát nanocsövek és nanoszálak tulajdonságait és alkalmazási lehetőségeit. Ehhez kapcsolódva, doktori munkám céljául az 1D fém nanoszerkezetek előállítását, morfológiájuk és felhasználhatóságuk lehetőségeinek vizsgálatát, valamint a galvanikus fémcsere helyettesítési reakció 1D nanoszerkezeteken történő alkalmazásának tanulmányozását tűztük ki.

Munkám kezdeti szakasza pórusos szerkezetű, nagy fajlagos felületű 1D nanoszerkezetek előállítására irányult, mely célra a szakirodalomban publikált galvanikus fémcsere helyettesítési reakciót találtuk a legalkalmasabbnak. Fontosnak tartottuk,

- hogy az általában templátként használt ezüst nanoszerkezet helyett valami *olcsóbban és könnyen előállítható anyagot keressünk*, mivel a folyamat során a templát anyaga szinte teljes mértékben elhasználódik;
- hogy, az előállított pórusos nanoszálakat *anyagvizsgálati módszerekkel* (SEM, EDS, XRD, N_2 adszorpció stb.) *jellemezzük*, ami elengedhetetlen a képződési mechanizmusuk és alkalmazási lehetőségeik felderítéséhez;
- hogy az előállított pórusos nanoszálak katalitikus aktivitását egy ismert tesztreakcióban megvizsgáljuk.

Munkám második szakaszában 1D réz nanoszerkezeteket állítottunk elő az alábbi célokkal:

- viszonylag nagy mennyiségű *réz nanoszál előállítására* alkalmas eljárás kifejlesztése;
- *egykristályos*, *nagy hossz/átmérő aránnyal* rendelkező nanoszálak előállítása.

Megkíséreltük feltérképezni a réz nanoszálak kialakulási mechanizmusát az alábbi szempontoknak megfelelően:

- a nanoszálak kialakulásának *TEM, ED, SEM, EDS, XRD* stb. vizsgálati eszközökkel történő követése a szintézisidő függvényében;
- az egyes *reaktánsok szerepének* tisztázása a nanoszálak kialakulásában;
- az egyéb morfológiák és nanoszál *megjelenési formák közötti kapcsolat* feltárása;
- az alkalmazott *kiindulási rézsó ($CuCl_2$, $Cu(CH_3COO)_2$, $Cu(NO_3)_2$) hatásának* megismerése a hidrotermális módszerrel gyártott nanoszálak fizikai-kémiai és morfológiai megjelenésére;
- a kiindulási oldathoz adott *sók (NaCl, NaBr stb.) hatásának* felderítése a réz nanoszerkezetek morfológiájára;
- a réz nanoszálak *elektromos tulajdonságainak* jellemzése.

Végül az utolsó szakaszban a Pt és Pd nanocsövek előállítását tűztük ki célul a réz nanoszálakon végzett galvanikus fémhelyettesítési reakcióval. Terveink közt szerepelt:

- eltérő *Pt/Cu és Pd/Cu mólarányok* mellett előállított nanocsövek kémiai összetételének vizsgálata
- az előállítási *mechanizmusok* feltárása.

4. KÍSÉRLETI RÉSZ

4.1. A KÍSÉRLETI MUNKA SORÁN FELHASZNÁLT ANYAGOK

Nikkel nanoszálak előállításához felhasznált anyagok:

Nikkel(II)-szulfát ($NiSO_4$) – Fisher

Bórsav (H_3BO_3) – Sigma-Aldrich

Nátrium-hidroxid (NaOH) – Sigma-Aldrich

Whatman Anodisc 25, alumínium-oxid templát 25 mm, 60 µm mély és 0,2 µm átmérőjű pórusokkal

Whatman Anodisc 13, alumínium-oxid templát 13 mm, 60 µm mély és 0,2 µm átmérőjű pórusokkal

Ezüst drót 2 mm-es ármérővel – SPI Supplies

Salétromsav (HNO_3) – Sigma-Aldrich

Pórusos nanoszálak előállításához felhasznált anyagok:

Nátrium-bórhidrid ($NaBH_4$) – Sigma-Aldrich

Hidrazin monohidrát ($N_2H_2 \cdot H_2O$) – Sigma-Aldrich

Hidrogén-[tetrakloro-aurát] ($HAuCl_4$) – Sigma-Aldrich

Kálium-[hexakloro-platinát(IV)] (K_2PtCl_6) – Sigma-Aldrich

Kálium-[tetrakloro-palladát(II)] (K_2PdCl_4) – Sigma-Aldrich

Réz nanoszálak előállításához felhasznált anyagok:

Réz(II)-klorid ($CuCl_2 \cdot 2\ H_2O$) – Reanal

Réz(II)-acetát ($Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$) – Sigma-Aldrich

Réz(II)-nitrát ($Cu(NO_3)_2 \cdot 2{,}5\ H_2O$) – Sigma-Aldrich

D-glükóz ($C_6H_{12}O_6$) – Reanal

Nátrium-klorid (NaCl) – Reanal

Nátrium-bromid (NaBr) – Reanal

1-Hexadecil-amin (CH_3-$[CH_2]_{15}$-NH_2) – Sigma-Aldrich

Abszolút etanol (C_2H_5OH) – Molar

n-Hexán (CH_3-$[CH_2]_4$-CH_3) – Sigma-Aldrich

Stober szilika előállításához felhasznált anyagok

Tetraetoxi-szilán (TEOS) ($C_8H_{20}SiO_4$) – Fluka

Ammónium-hidroxid (NH_4OH) – Molar

Abszolút etanol (C_2H_5OH) – Molar

Katalitikus mérések során használt gázok

Hidrogén (99,5 %, Messer)

Etilén (99,5 %, Messer)

Nitrogén (99,95 %, Messer)

Oxigén (99,5 %, Messer)

4.2. VIZSGÁLATI MÓDSZEREK

A szintetizált anyagokat sokféle fizikai és kémiai módszerekkel vizsgáltuk.

4.2.1. Elektronmikroszkópia (TEM, SEM)

A nanométerű anyagok jellemzésének elengedhetetlen vizsgálati módszere az elektronmikroszkópia, hiszen lehetővé teszi az előállított anyagok morfológiájának, kristályszerkezetének és kémiai összetételének tanulmányozását.

Transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM)

A transzmissziós elektronmikroszkópia igen nagy felbontást biztosít, így alkalmas a nanométerű anyagok tanulmányozására. A nanoszálak méreteit, morfológiáját és szerkezetét Philips CM10 típusú elektronmikroszkóppal vizsgáltuk 100 kV-os gyorsító feszültséget alkalmazva. A minta etanolos szuszpenziójából egy cseppet vittünk fel réz rostélyra.

Elektrondiffrakció (ED)

Az elektrondiffrakció alkalmas a nanoszerkezetű anyagok kristályszerkezetének feltárására. A vizsgálatok alapján a minta kristályszerkezetéről pontosabb információkat nyerhetünk, amelyek fontosak lehetnek a felhasználás szempontjából. Meghatározhatjuk továbbá a rácsállandót is. Az elektrondiffrakciós vizsgálatokat szintén réz rostélyra felvitt mintákon végeztük.

Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM)

A pásztázó elektronmikroszkóp felbontóképessége általában ugyan kisebb, mint a transzmissziós elektronmikroszkópé, azonban ez a módszer lehetővé teszi a nanoszerkezetű anyagok felszínének vizsgálatát.

A nanoszálak morfológiáját egy FEI Quanta 400 ESEM FEG és egy Hitachi S-4700 pásztázó elektronmikroszkóppal vizsgáltuk. Ehhez alumínium mintatartóra kétoldalú szén ragasztószalaggal rögzített szilícium (111) lapra cseppentettünk a minta etanolos szuszpenziójából. A vizsgálatokat 5-30 kV gyorsítófeszültség mellett végeztük.

Energiadiszperzív spektroszkópia (EDS, EDAX)

Ez a módszer a minta kémiai összetételéről ad információt. Az egyéb műszeres analitikai vizsgálatok mellett jelentősége abban rejlik, hogy megközelítőleg 1 μm átmérőjű gömbtérfogat („gerjesztési körte”) vizsgálatát teszi lehetővé. Ezzel a módszerrel lehetőség nyílik a minta meghatározott térrészeinek vizsgálatára, illetve az sem okoz gondot, ha az adott mintából kis mennyiség áll rendelkezésünkre.

Az energiadiszperzív analízishez a SEM mintákat használtuk fel. A vizsgálatokat 20 kV gyorsítófeszültséggel végeztük.

4.2.2. Röntgen diffraktometria (XRD)

A nanoszálak anyagi minőségéről röntgen diffrakciós vizsgálatokkal győződtünk meg. Ehhez a minta etanolos szuszpenziójából a mintatartóra csepegtettük a mintát, majd ezt száradást követően addig ismételtük, míg egy jól látható bevonatot nem kaptunk. Méréseink során egy Rigaku D/Max Ultima II (Rice University) és egy Rigaku Miniflex II (SZTE) készülékekkel dolgoztunk, amelyek a CuKα (λ=0,15418 nm) sugárzásnak megfelelő hullámhosszat használnak. A méréseket 2θ =3-80°-os tartományban végeztük el. A kapott röntgen diffraktogramok értékelése során a JCPDS kártyák adatait hasonlítottuk össze a mérési eredményekkel.

4.2.3. Röntgen fotoelektron spektroszkópia (XPS)

A röntgen fotoelektron spektroszkópiai vizsgálatokat PHI Quantera XPA műszerrel végeztük. A méréshez az etanolos közegben szuszpendált mintákból 1-1 cseppet szilícium (111) lapra cseppentettünk fel.

4.2.4. Fajlagos felület meghatározása

A fajlagos felületet nitrogén adszorpciós-deszorpciós méréssel, Quantachrome NOVA 2200 típusú gáz szorpciós analizátorral határoztuk meg, a −196 °C-on (77 K-en) adszorbeált nitrogén mennyiségének mérésével. A fajlagos felületet a BET módszerrel az adszorpciós izoterma 0,1-0,3 relatív nyomáshoz tartozó értékeiből határoztuk meg.

4.2.5. Katalitikus mérések

A nanoszálak etilén hidrogénezésben mutatott katalitikus aktivitását az SZTE Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszékén összeállított katalitikus rendszerben teszteltük. A vizsgálatokat egy Agilent 6820 típusú gázkromatográffal (GC) felszerelt állóágyas mikroreaktorban, folyamatos gázáramok mellett végeztük. A katalitikus rendszer nyomásbiztos Swagelok® elemekből lett összeállítva. A katalízis során alkalmazott gázok áramlási sebességét tömegáram szabályzók segítségével állítottuk be. A maximális bemeneti nyomás 5 bar (5 x 10^5 Pa), a kimeneti oldalon pedig 1 bar (10^5 Pa) volt. Reaktorként „U” alakú üvegcsövet használtunk, amelyben egy üvegfritt szolgált a katalizátorágy megtartására. A cső belső átmérője a katalizátorágy magasságában 8 mm. Az anyagkihordás megakadályozása érdekében üveggyapot tömítést alkalmaztunk a kimeneti oldalon. Ez a tömítés nem zavarta a gázok áramlását, azonban megakadályozta, hogy szennyező szemcsék kerüljenek a GC-be.

A kalibrált tömegáram szabályzókat közvetlenül a számítógépről tudtuk vezérelni. A gázkromatográf saját vezérlőprogrammal rendelkezett.

A gázkromatográfban egy GS-Gaspro típusú, 60 m hosszú, 0,32 mm átmérőjű, 0,25 µm vastagságú folyadékfilmmel rendelkező, 3710/m elméleti tányérszámú kolonna végezte a komponensek elválasztását. A kolonnatér hőmérséklete a kísérletek során 90 °C (363 K), míg a betáplálás hőmérséklete 200 °C (473 K) volt. A detektáláshoz lángionizációs detektort alkalmaztunk, melynek hőmérséklete 300 °C (573 K) volt. A mintavétel a reaktor kilépési pontján a gázútba épített 6-utas mintavevő csap segítségével történt megfelelő időközönként. A minta mennyisége 250 µl volt.

4.2.6. Elektromos mérések

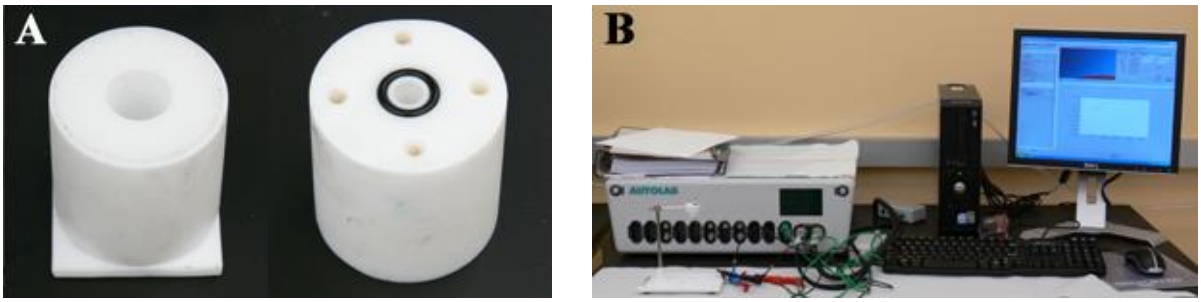
Az elektromos mérésekhez a réz nanoszálakat etanolban szuszpendáltuk és egy Pt/Ti elektródokkal (15 µm-es közök) ellátott Si/SiO_2 lapkára csepegtettük. Az ellenállás−hőmérséklet, áramerősség−feszültség és az ellenállás–gate(kapu)-feszültség mérésekhez Keithley 2636A multimétert használtunk. Az áramerősség−hőmérséklet és az áramerősség−feszültség mérésekhez a 6 K/perc-es fűtési és hűtési sebességet Linkam THMS600 hűthető-fűthető tárgyasztal alkalmazásával biztosítottuk. A mintákat 150-625 K (−123-352 °C) hőmérséklettartományban eltérő gázatmoszférákban (N_2, szintetikus levegő, H_2/Ar), 1 bar nyomáson vizsgáltuk. Az elektromos mérések során a réz nanoszálak $Cu(I)_2O$-dá és Cu(II)O-dá történő átalakulásait is vizsgáltuk.

5. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

5.1. NIKKEL NANORUDAK ELŐÁLLÍTÁSA ÉS VIZSGÁLATA

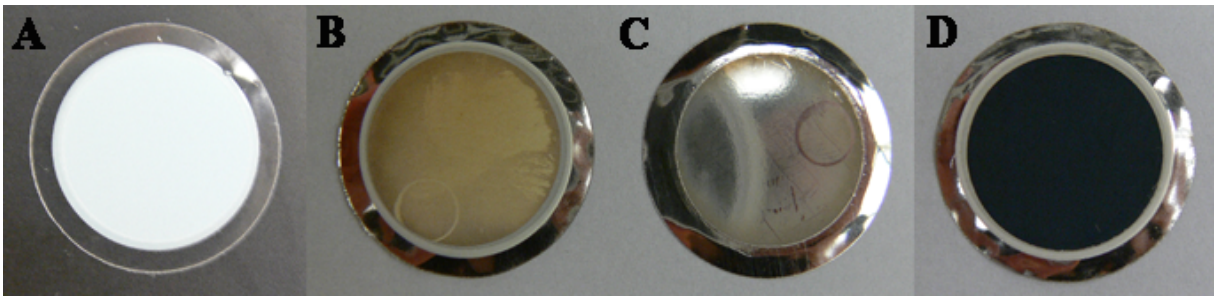
5.1.1. Nikkel nanorudak előállítása

Első lépésként hőmérsékleti leválasztással a pórusos alumínium-oxid membrán (Whatman anodisc 25, 13) alsó felén kb. 150-200 nm vastag ezüst réteget alakítottunk ki (*5.2. ábra*). Az általunk használt membrán 60 µm mély és ~0,2 µm átmérőjű pórusokkal rendelkezett. A leválasztás során 10-12 membránhoz kb. 24 cm hosszú ezüstdrótot használtunk fel. Az elektrokémiai leválasztáshoz egy saját gyártású teflon mintatartót (*5.1. A ábra*) használtunk, amelynek alsó felére alumíniumfóliát hajtogattunk. A membránt az alsó felével helyeztük az alumíniumfóliára, és óvatosan ráhelyeztük a teflon mintatartó másik felét úgy, hogy a gumigyűrű pontosan illeszkedjék a membrán széléhez.



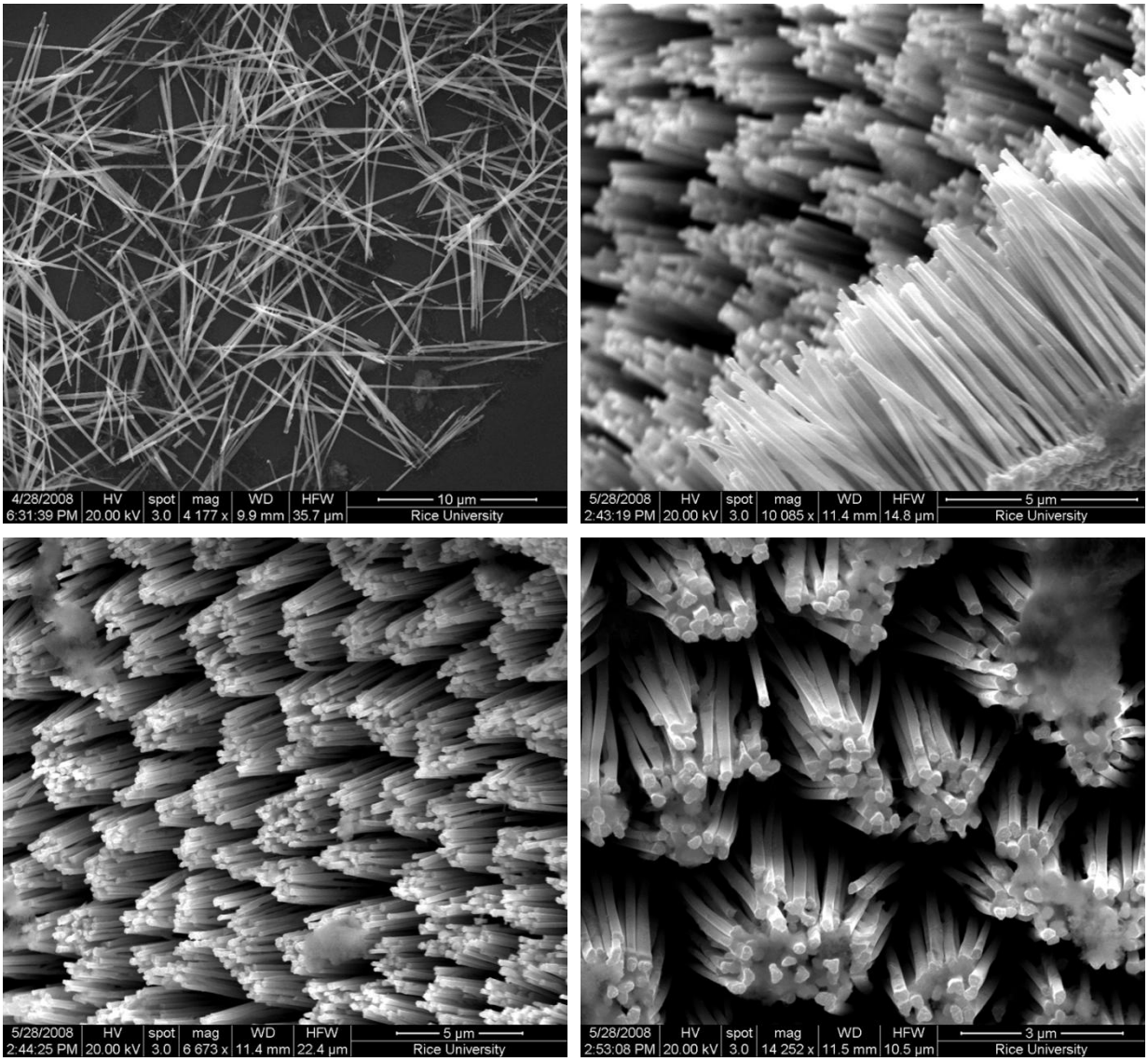
5.1. ábra: (A) Teflon mintatartó és (B) a potenciosztát.

Az ezüstréteg mint munkaelektród funkcionált az elektrokémiai leválasztás során. A három elektróddal ellátott potenciosztát (*5.1. B ábra*) rendszerben segédelektródként platinaelektródot, referenciaelektródként ezüst (Ag/AgCl) elektródot alkalmaztunk. A leválasztást megelőzően argon gázt buborékoltattunk át a nikkel-szulfát oldaton. A templátba történő leválasztás 1-1,5 órán keresztül 0,2 M-os nikkel-szulfát és 0,1 M-os bórsav elegyéből történt konstans (−1 V) feszültség mellett[188]. Az elektrokémiai leválasztást követően a membránt desztillált vízzel leöblítettük, majd salétromsavval óvatosan eltávolítottuk a membrán alsó felén található ezüstréteget. Ezt követően a templátot 3 M-os NaOH-oldatba helyeztük 1 órára, majd a templát feloldódását követően eltávolítottuk a polimergyűrűt és a nikkel nanorudakat desztillált vízzel semleges pH-ig mostuk és centrifugáltuk (9000 rpm).



5.2. ábra: (A) A pórusos alumínium-oxid membrán, (B) a membrán felső oldala az ezüstleválasztást követően, (C) a membrán alsó oldala az ezüstleválasztást követően és (D) a membrán a nikkel elektrokémiai leválasztását követően.

5.1.2. Pásztázó elektronmikroszkópia



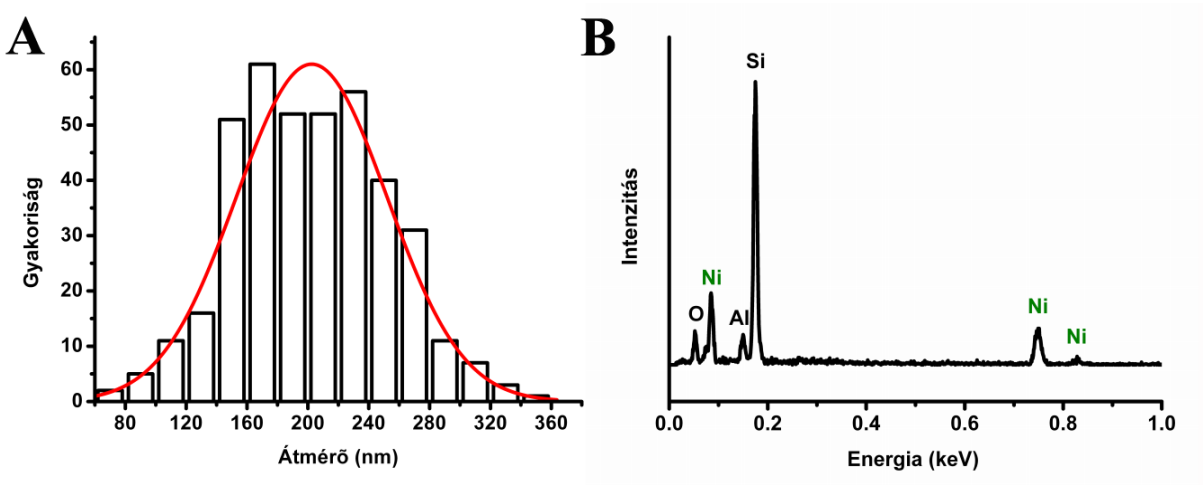
5.3. ábra: Nikkel nanorudak szabadon, illetve az ezüstrétegen rendezetten rögzítve a templát eltávolítását követően.

A nikkel nanorudakat a membrán feloldását követően különböző módszerekkel jellemeztük. A pásztázó elektronmikroszkópiai felvételeken (*5.3. ábra*) jól látható, hogy a viszonylag egységesnek tekinthető nikkel nanorudak felszíne sima. Az ezüstréteg és a membrán eltávolítását követően szabadon álló nanorudakat kaptunk, míg ha csak a membránt távolítottuk el, a nanorudak rendezett struktúrát mutattak az ezüstrétegen.

A nanorudak méreteinek meghatározásához az Image Java szoftvert[189] használtuk. Az *5.4. A ábra* a nikkel nanorudak átmérőjének méreteloszlási hisztogramját mutatja. A nanorudak átmérője normál eloszlást követ, amely alapján az átlagos átmérőjük 202 ± 49 nm, hosszuk néhány mikrométer. A nanorudak átmérője jól követi a membrán pórusátmérőit, amely 200 nm a membrán felső oldalán és kb. 20-50 nm a membrán alsó felén, ahol elágaznak a pórusok. Ez alapján a pórusok átmérői 150-300 nm közé esnek a membrán túlnyomó részén.

5.1.3. Energiadiszperzív spektroszkópia

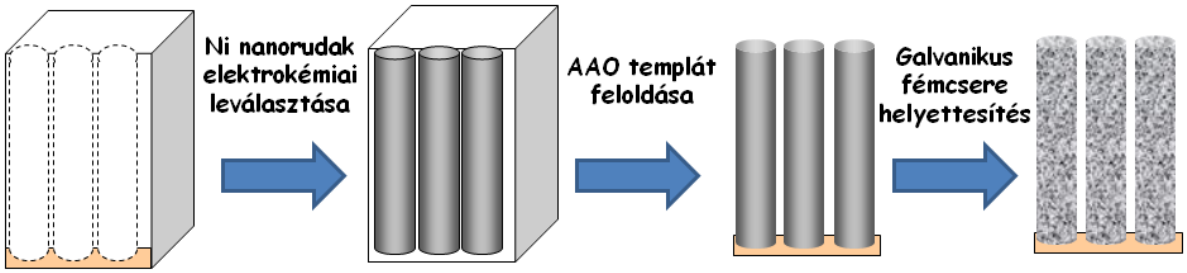
Az EDS spektrumon (*5.4. B ábra*) jól láthatóak a nikkel csúcsai, valamint a szilícium és az alumínium vonala. Míg a szilícium vonala a mintatartóból, addig az alumínium a membránból visszamaradt szennyeződésből származik.



5.4. ábra: (A) Nikkel nanorudak méreteloszlási hisztogramja, (B) nikkel nanorudak EDS spektruma.

5.2. PÓRUSOS NEMESFÉM NANORUDAK ELŐÁLLÍTÁSA, VIZSGÁLATA ÉS ETILÉN HIDROGÉNEZÉSBEN TÖRTÉNŐ ALKALMAZÁSA

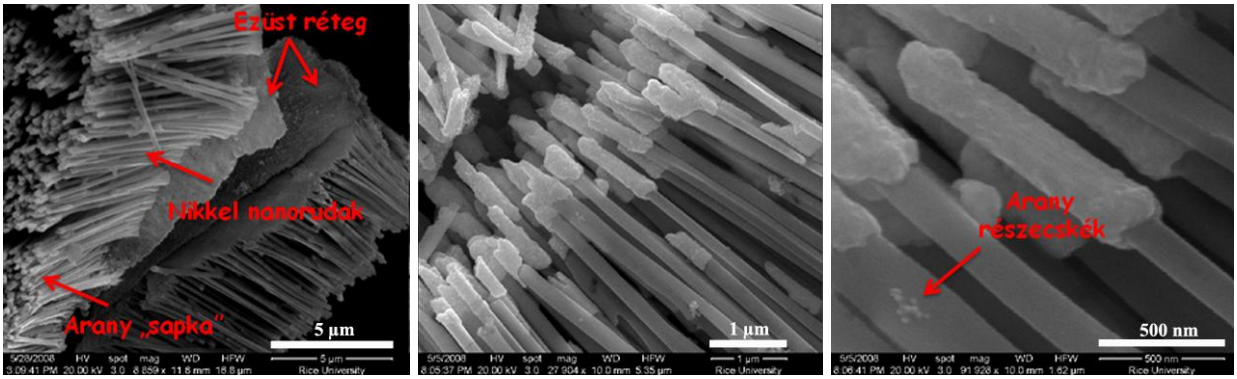
5.2.1. Pórusos nanorudak előállítása (Au, Pt, Pd)



5.5. ábra: Pórusos nanorudak előállítási sémája (AAO – anódosan oxidált alumínium-oxid).

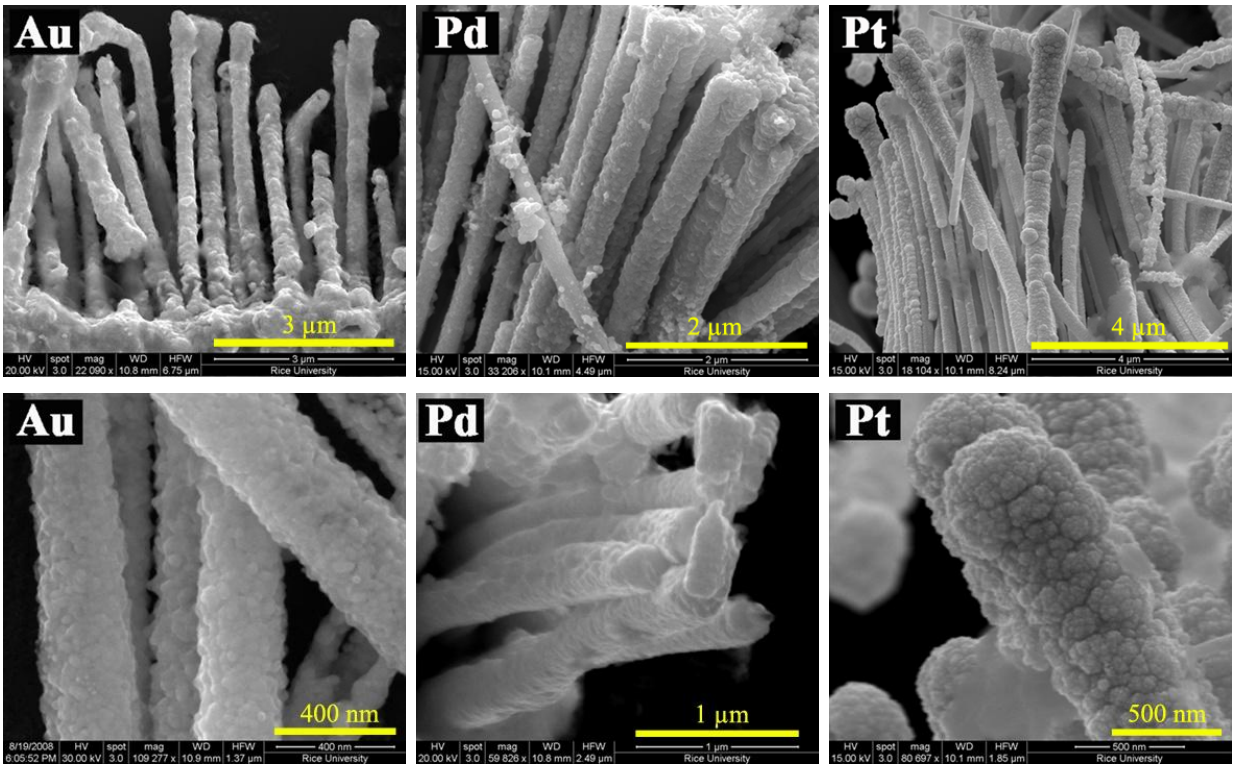
A nikkel a felületén kialakuló nikkel-oxid-rétegnek köszönhetően jól ellenáll a korróziónak, ezért a nanoszálakat hidrazin-monohidráttal, illetve nátrium-bórhidriddel redukáltuk a nemesfém nanorudak előállítását megelőzően. A redukciós lépés nélkül a szálak végein „sapkaszerű” aranyképződmények jelentek meg (*5.6. ábra*), illetve a nanorudak felületén némi aranykiválás volt látható. A *5.5. ábrán* a galvanikus fémcsere helyettesítési reakció sémája látható.

5.2.2. Pásztázó elektronmikroszkópia



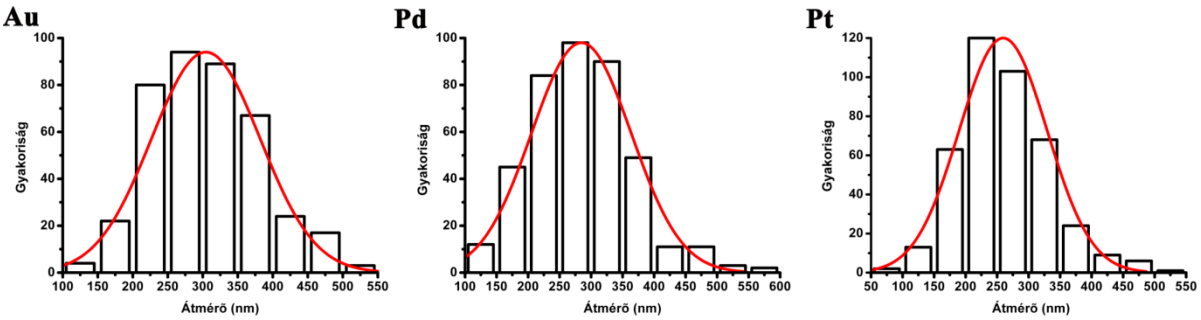
5.6. ábra: Nikkel nanoszálak „sapkával”, illetve a felületen kivált aranyrészecskék.

Amennyiben a galvanikus fémcsere helyettesítési reakciót redukciós lépés előzte meg, pórusos nemesfém nanorudakat kaptunk. A hidrazin-monohidráttal történő kezelést követően a nanorudakat 0,01 M-os $HAuCl_4$, K_2PtCl_6 vagy K_2PdCl_4 oldatba helyeztük és lassan kevertük. A nanorudakat 24 órás keverést követően desztillált vízzel mostuk és centrifugáltuk. A nanorudakról készült SEM felvételek az *5.7. ábrán* láthatóak.



5.7. ábra: Pórusos nemesfém nanorudak.

Az elektronmikroszkópos felvételek alapján készített átmérő méreteloszlási hisztogramokat (*5.8. ábra*) normál eloszlással illesztettük meg. Az átlag átmérők 304 ± 77, 284 ± 79 és 259 ± 69 nm-nek adódtak az arany, palládium és platina nanorudak esetében. Fontos kiemelni, hogy a fémcserélt nanorudak átmérői nagyobbnak adódtak, mint a templátként alkalmazott nikkel nanorudak (202 ± 49 nm) átlagos átmérője.



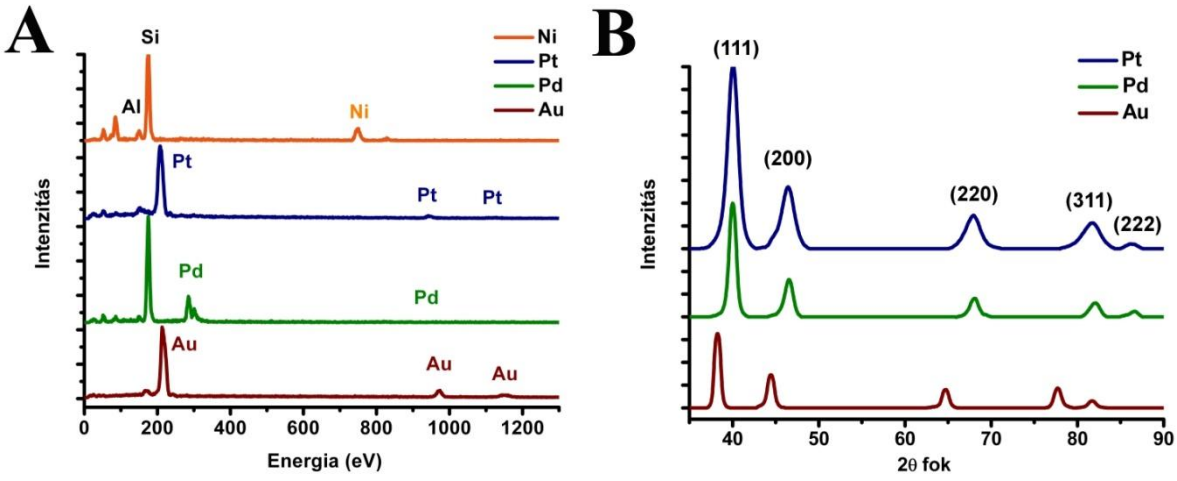
5.8. ábra: Méreteloszlási hisztogramok.

A megvastagodás nem ismeretlen jelenség a fémcsere helyettesítési reakció folyamán, amikor pórusos nanoszerkezetek képződnek egy tömör szilárd templátból. Hasonló jellegű méretnövekedés volt észlelhető az Au/Pd ötvözet nanoszerkezetek előállításakor. A megvastagodás feltételezett oka a másodlagos növekedés, amely az ultravékony Pd nanoszálak és a toluolban oldott $AuCl_3$ közt lejátszódó galvanikus fémcsere helyettesítési reakció során is megfigyelhető[190]. Xia és munkatársai arany nanokalitkákat (*nanocages*) ezüst nanokockákból történő előállítása során a képződő nanoszerkezetek megnövekedését észlelték[153,154,191,192]. Kimutatták, hogy a prekurzorként alkalmazott vegyületben az arany oxidációs száma is befolyásolta a nanokalitkák méretnövekedését[153,154,191,192]. A nikkel nanorudak fémcseréje során az általunk alkalmazott prekurzor molekulákban az Au, Pd és Pt +3, +2, és +4 oxidációs állapotokban van jelen. Habár a méretbeli eltérések okát nem vizsgáltuk mélyebben, az eltéréseket feltételezhetően az eltérő prekurzok hatására kialakuló, különböző morfológiai változások okozhatják. Ugyanakkor nem zárjuk ki a másodlagos növekedést a fémcsere helyettesítési reakció során, amely szintén jelentős eltéréseket okozhat a nanorudak átmérőiben.

5.2.3. Energiadiszperzív spektroszkópia és röntgen diffraktometria

A nanorudak EDS spektrumait az *5.9. A ábra* mutatja be. Mivel a mintákat szilícium egykristály lapra cseppentettük fel, egy igen intenzív szilíciumjel látható a spektrumok többségén. Az alumíniumjel a feltételezéseink szerint a nikkel elektrokémiai leválasztása során alkalmazott AAO templát maradványaiból származik. A nemesfém nanorudak esetében nikkelre utaló intenzitások nem jelentek meg a spektrumon. Az egyes spektrumok igazolták az arany, platina és a palládium jelenlétét a mintákban.

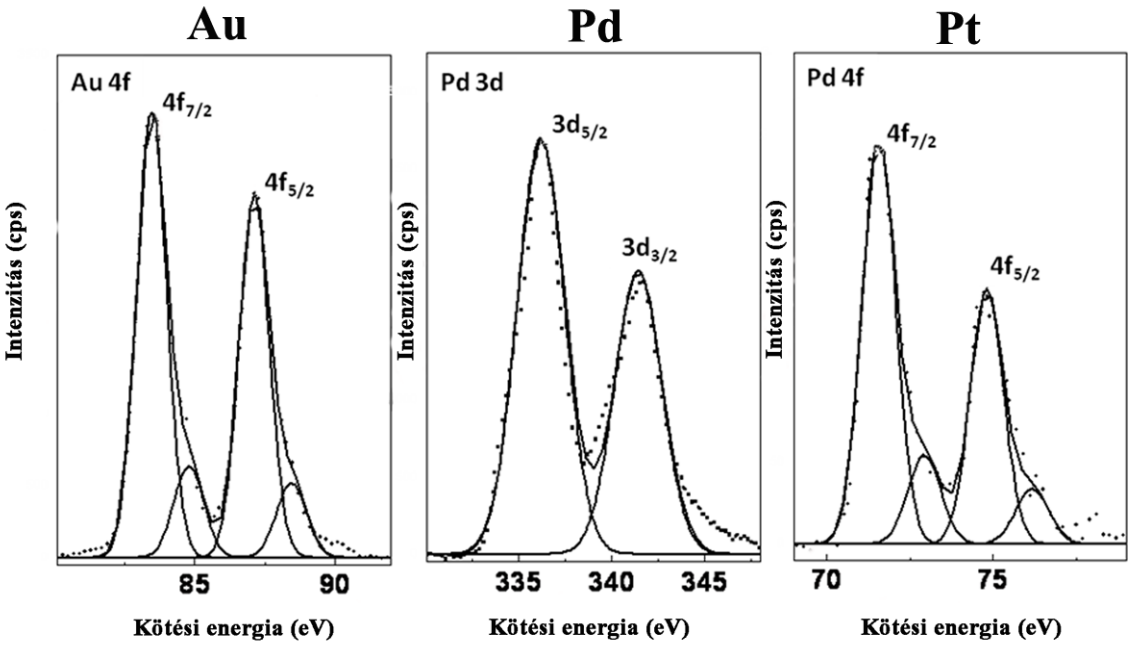
A fémcsere helyettesítési reakciót követően a nanorudakon röntgendiffrakciós vizsgálatokat végeztünk. Az *5.9. B ábra* a nemesfém nanorudak röntgen diffraktogramjait mutatja be. A platina nanorudak esetében éles reflexiók jelentek meg a 2θ=40,1, 46,4, 67,9, 81,7 és 86,4°-nál, amelyek szinte teljes egyezést mutatnak a köbös lapcentrált (fcc) elemi cellákból felépülő platina (111), (200), (220), (311), és (222) kristálylapjaihoz tartozó reflexiókkal. A palládium és az arany nanorudak esetében a 2θ=40,0, 46,5, 68,0, 82,1 és 86,6°, valamint a 2θ=38,4, 44,4, 64,6, 77,6 és 81,8° reflexiók szintén megfelelnek a lapcentrált köbös rács egyes lapjaihoz tartozó [(111), (200), (220), (311) és (222)] Bragg reflexióknak. A röntgen diffraktogramokon nikkelhez tartozó reflexiók nem jelentek meg, amely a nanorudak nikkeltartalmának teljes cseréjét igazolja.



5.9. ábra: (A) Pórusos nanorudak EDS spektrumai és (B) röntgen diffraktogramjai.

5.2.4. Röntgen fotoelektron spektroszkópia (XPS)

Az áttekintő XPS spektrumon (*5.10. ábra*) a C_{1s}, Au_{4f}, Pt_{4f}, és Pd_{3d} fotoelektron csúcsok jelentek meg. Semmilyen jel nem utal egyéb szennyezőanyag jelenlétére a spektrumokon.



5.10. ábra: Röntgen fotoelektron spektrumok, Au, Pd és Pt nanorudakról.

Az ábrán látható, hogy az Au_{4f}(7/2) csúcs dublettet alkot, amelynek oka a spin-pálya csatolás. A dekonvolúciót követően két csúcsot kapunk 83,4 és 84,7 eV-nál, melyek az Au(0) és Au(III) állapotaihoz tartoznak. Hasonlóan a Pt_{4f} fotoelektron csúcs is felbontható két spin-pálya párra ~71,6 és ~72,9 eV-nál, melyek a Pt(0) és a Pt(IV)-hez rendelhetők.

A Pd nanorudak esetében a 336 eV kötési energiánál megjelenő Pd_{3d}(5/2) fotoelektron csúcs a Pd(0)-ra utal. Az egyes nanorudak esetében kapott fotoelektron csúcsokhoz tartozó kötési energiák jól egyeznek az irodalomban közölt adatokkal[193], igazolva ezzel, hogy a nanorudak nem tartalmaznak nikkelt, azaz a fémcsere helyettesítési reakció teljes mértékben végbement.

A SEM, XRD, XPS vizsgálatok egyértelműen igazolták, hogy nikkel nanorudak galvanikus fémcsere helyettesítési reakciójával nemesfém nanorudak állíthatóak elő. Az önként végbemenő reakció hajtóereje a standard elektródpotenciálok különbségén alapul. Tekintve, hogy az $AuCl_4^-$/Au (0,99 V SHE-hoz képest), a $PtCl_6^{2-}$/Pt (0,735 V SHE-hoz képest), a $PdCl_4^{2-}$/Pd (0,59 V SHE-hoz képest) rendszer standard elektródpotenciálja nagyobb, mint a Ni^{2+}/Ni rendszeré (-0,250 V SHE-hoz képest), így a nikkel oxidációjával elemi állapotú nemesfémek képződnek. A reakciókat a következő egyenletek írják le:

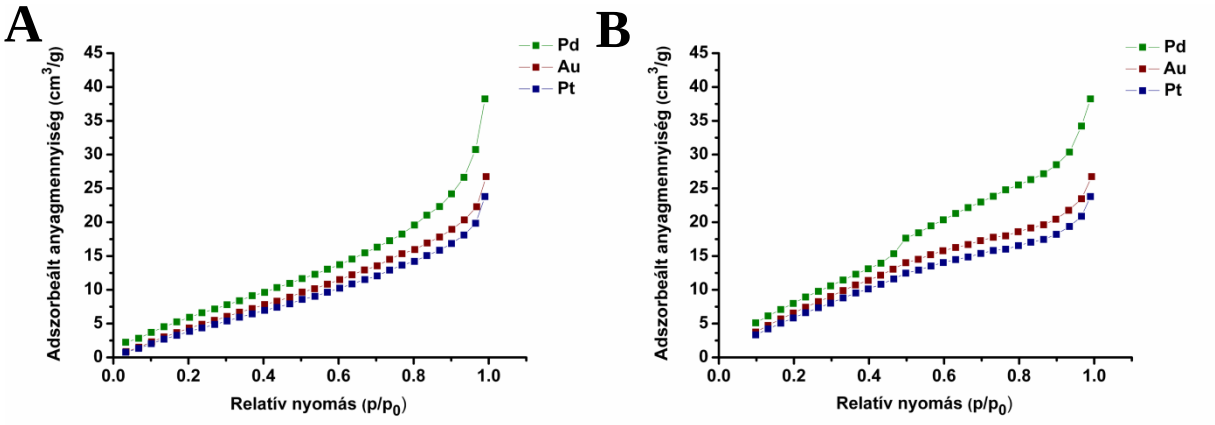
$$\mathbf{2\ Ni\ (sz) + PtCl_6^{2-}\ (aq) \rightarrow Pt\ (sz) + 2\ Ni^{2+}\ (aq) + 6\ Cl^-\ (aq)}$$
$$\mathbf{Ni\ (sz) + PdCl_4^{2-}\ (aq) \rightarrow Pd\ (sz) + Ni^{2+}\ (aq) + 4\ Cl^-\ (aq)}$$
$$\mathbf{3\ Ni\ (sz) + 2\ AuCl_4^-\ (aq) \rightarrow 2\ Au\ (sz) + 3\ Ni^{2+}\ (aq) + 8\ Cl^-\ (aq)}$$

2. egyenlet: A fémcsere helyettesítéskor lejátszódó redoxi reakciók.

Ezüst nanoszerkezetek galvanikus fémcsere helyettesítési reakcióval arany, platina vagy palládium nanoszerkezetekké történő átalakulási mechanizmusa ismert és részletesen tárgyalt az irodalomban[153,154,191,192,194]. A tipikus reakciómechanizmust erre a rendszerre értelmezve, a Ni^0(sz) oxidációja során a Ni^{2+}(aq) ion a nanorudat körülvevő vizes közegbe történő kilépésével egy időben elemi állapotú Au, Pt vagy Pd képződik, amely a nanorudak felületén válik ki. Az oxidációs folyamat apró lyukak keletkezését eredményezi a nikkel nanorudakon, amelyen keresztül a nikkelatomok oxidálódva az oldatfázisba lépnek ki. Az ionok folyamatos diffúziójával egyre több nemesfém válik ki a nikkel nanorúd felületén, megtartva annak eredeti morfológiáját. A reakció végül a nikkel templát teljes „felemésztéséhez” vezet.

5.2.5. A fajlagos felület meghatározása

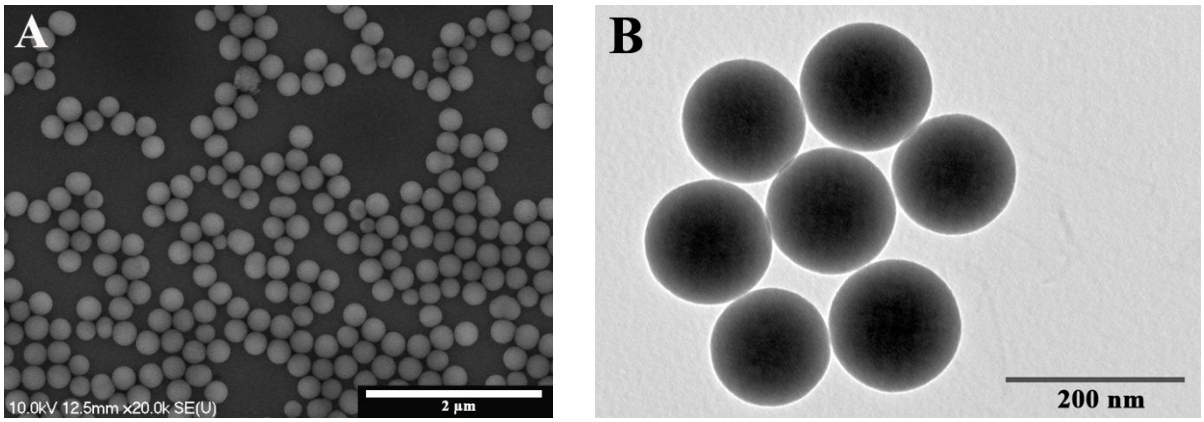
Mivel a pórusos nanorudakat katalizátorként terveztük használni, fajlagos felületmeghatározást is végeztünk. A N_2-adszorpciós mérések az *5.11. ábrán* láthatóak. A Pt, Pd és Au nanoszálak fajlagos felülete 27, 31 és 30 m^2/g-nak adódott. Az általunk mért fajlagos felületetek összemérhetőek az irodalomban közölt platina aggregátumok (39 m^2/g)[195] és a kereskedelmi forgalomban is beszerezhető platina fekete por (20-26 m^2/g) adataival. Tekintve hogy a nanorudak előállítása során nem alkalmaztunk felületaktív anyagokat, illetve egyéb védőmolekulákat, ezért a potenciálisan elérhető felületek teljes mértékben részt tudnak venni a katalitikus reakcióban.



5.11. ábra: Pórusos nanorudak nitrogénadszorpciós (A) és -deszorpciós (B) izotermái.

5.2.6. Stober szilika előállítása

Mivel a pórusos nanoszálakat nem hordozós katalizátorként terveztük alkalmazni, a katalizátor homogén eloszlatása érdekében szilika nanorészecskéket használtunk hígító mátrixként. A 170 nm-es átmérővel rendelkező monodiszperz szilika részecskéket a jól ismert Stöber-eljárás alapján készítettük el[196,197]. Ehhez 10 ml ammónium-hidroxidot, 7 ml desztillált vizet, 31 ml etanolt és 1,7 ml frissen desztillált tetraetoxi-szilánt kevertettünk egy éjszakán keresztül. Ezt követően a fehér színű szuszpenziót többször centrifugáltuk és mostuk. A szilikagömbökről készült mikroszkópos felvételeket az *5.12. ábra* mutatja be.



5.12. ábra: Stöber szilika SEM (A) és TEM (B) felvétele.

5.2.7. Katalitikus mérések

A katalizátorok tesztelése előtt ellenőriztük a Stöber szilika inaktivitást az etilén hidrogénezése során. Ehhez tiszta szilikarészecskéket mértünk be és teszteltük a kívánt hőmérséklettartományban. A szilika nanorészecskék nem mutattak katalitikus aktivitást az etilén hidrogénezési reakcióban.

A katalitikus mérések során minden esetben 1 mg Pt vagy Pd nanoszálat kevertünk össze 1 g szilikával, hogy biztosítsuk a gázfázisú reaktánsok és a katalizátor közötti megfelelő érintkezést. Ezt követően a katalizátort az üvegcsőbe helyeztük, amelyet atmoszférikus nyomáson teszteltünk. A katalizátort reduktív atmoszférában aktiváltuk a mérések előtt 623 K-en (350 °C-on). A reduktív atmoszférát hidrogéngáz alkalmazásával biztosítottuk 30 cm^3/perc áramlási sebességet alkalmazva.

A tesztreakciók során nagytisztaságú etilén és hidrogén gázelegyet használtunk, 2 cm^3/perc és 40 cm^3/perc áramlási sebességet beállítva. A méréseket 263-313 K ($^{-}$10-$^{+}$40 °C) hőmérséklettartományban végeztük azért, hogy a konverziót megfelelően alacsonyan tudjuk tartani (5 % alatt), az aktiválási energia meghatározásának érdekében.

Az etilénhidrogénezés aktiválási energiáját Pd és Pt nanorudakon határoztuk meg. Minden egyes katalitikus mérést legalább 5-ször megismételtünk. Az *5.13. ábrán* látható hibahatárok az egyes mérések közti eltéréseket jelölik. A mért konverzió adatokat normalizáltuk a felületen lévő atomok számára, így TOR (*turnover rate* – egy aktív helyen 1 másodperc alatt lejátszódó átalakulások száma) értékeket kaptunk. A TOR számolások a N_2-adszorpciós mérések során kapott fajlagos felületek és az irodalomban található felületi atomok számának adatain alapulnak, amelyek Pt^{198} esetében $1{,}505 \times 10^{15}$ atom/cm^2, a Pd^{199} esetében $1{,}53 \times 10^{15}$atom/cm^2. Feltételeztük, hogy a reakció során minden egyes atom egy

aktív helyként funkcionál. A TOR mindkét esetben emelkedett a vizsgált hőmérséklettartományban (263-313 K).

A platina nanorudak esetében a TOR változása meredekebben történt, mint a Pd nanorudaknál. A jelenség nem meglepő, hasonló jellegű különbséget észleltek hordozós Pt és Pd nanorészecskéken végzett katalitikus kísérletekben[200]. A katalizátor aktivitását számos tényező, így a katalizátor felszínén a reaktánsok adszorpciója (jelen esetben a hidrogén és az etilén) és a termék(ek) (etán) deszorpciója is befolyásolja. Az eltérő felszíneken a kemiszorpciós energiákban lévő különbségek magyarázatul szolgálnak a TOR és az aktiválási energiákban mutatkozó különbségekre.

Katalizátor	Hőmérséklet	Aktiválási energia	Hivatkozás
Elméleti	-25-163 °C (248-436 K)	37,7-50,2 kJ/mol (9-12 kcal/mol)	[201]
Pd(111) felszínen	27-202 °C (300-475 K)	35 ± 1 kJ/mol (8,37 kcal/mol)	[202]
Pd film	-80-150 °C (193-423 K)	44,8 kJ/mol (10,7 kcal/mol)	[203]
Pd/Grafit modellkatalizátor	0-50 °C (273-323 K)	20-40 kJ/mol (4,78-9,56 kcal/mol)	[204]
Kereskedelmi Pd/Al_2O_3	30-80 °C (303-353 K)	40 kJ/mol (9,56 kcal/mol)	[205]

5.1. táblázat: Pd-katalizátorok etilén hidrogénezésben mutatott aktiválási energiái.

Amint az irodalomból ismeretes, az etilén, acetilén, propilén, ciklopropán és hasonló molekulák a C-H kötés bomlásával disszociatíven adszorbeálódnak a fémek (pl.: Ni, Pd, Pt és Al) felszínén[206]. Cheng és munkatársai kimutatták, hogy a Pt nanorészecskék nagyobb hidrogénadszorpciós kapacitással bírnak, mint a Pd nanorészecskék, mivel a H 1s és a Pt 5s elektronpályák között erősebb kölcsönhatás alakul ki, mint a H 1s és Pd 4d pályák között[200,207]. Franken és Ponec méréseket végzett a kilépési munka változására ($\Delta\Phi$) az etilén különböző fémfelszíneken (Ni, Pd, Pt, Au, Al, és Cu) történő adszorpciója során[208]. Méréseik alapján a Pt esetében ez a változás nagyobb volt, mint a Pd esetében.

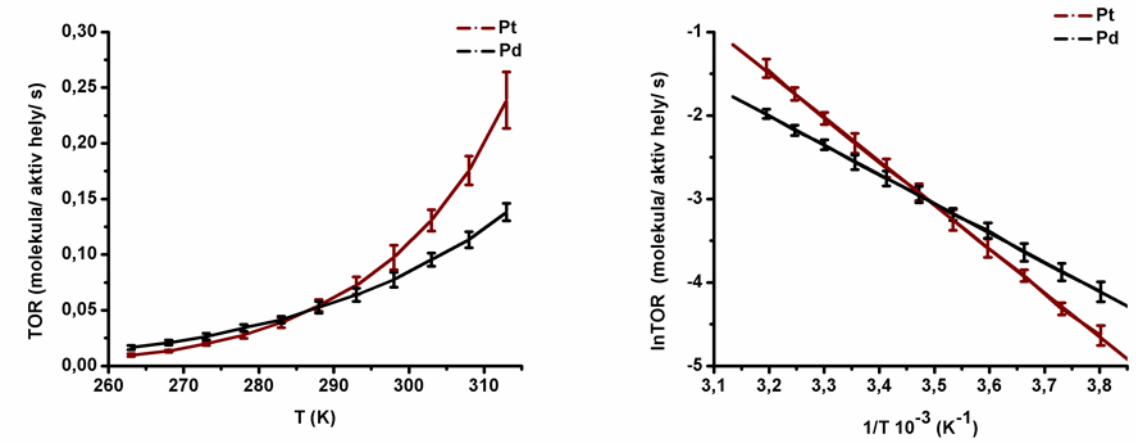
Ezekből a mérésekből fény derült arra, hogy azonos reakciókörülmények között a Pt nagyobb felületi borítottsággal rendelkezik, mint a Pd. Nagy felületi borítottság esetén erős taszítás lép fel az adszorbeátumok között, amely a szén−fém és a hidrogén−fém kötések meggyengüléséhez vezet, megkönnyítve ezzel a hidrogén szén−fém kötésbe történő belépését. A fém és az adszorbeátum közt lévő kötés erősségének gyengülése a hidrogénezési reakció aktiválási gátjának csökkenését eredményezi[208]. A szénhidrogénnel borított Pt-felszínen a

hidrogénezés és a termék deszorpciója könnyebben megy végbe, mint más fémfelületeken[209]. Ez magyarázatot adhat a platinán mért görbék meredekebb emelkedésére.

Katalizátor	Hőmérséklet	Aktiválási energia	Hivatkozás
Pt/SiO_2	-50-25 °C (223-298 K)	37,2-38 kJ/mol (8,9-9,1 kcal/mol)	210
Pt/SiO_2	-70-85 °C (203-188 K)	10,5 kcal/mol (43,9 kJ/mol)	211
Pt/SiO_2	45-150 °C (318-423 K)	16,0 kcal/mol (66,9 kJ/mol)	212
Pt-drót	50-100 °C (323-373 K)	10,0 kcal/mol (41,8 kJ/mol)	213

5.2. táblázat: Pt-katalizátorok etilén hidrogénezésben mutatott aktiválási energiái[210].

Az *5.13. ábra* az elméleti becslés alapján meghatározott aktív helyeken a másodpercenként átalakult molekulák számát mutatja. A jobb oldali grafikonon az Arrhenius görbék láthatók (50 °C-os hőmérséklettartományban), melyekből meghatároztuk a látszólagos aktiválási energiákat. Ez $43{,}7 \pm 1{,}7$ kJ mol^{-1} a Pt és $29{,}4 \pm 1{,}3$ kJ mol^{-1} a Pd nanorudak esetében[214], ami jó egyezést mutat az irodalmi értékekkel.



5.13. ábra: TOR értékek a hőmérséklet függvényében (bal) és Arrhenius görbék (jobb).

Az etilén hidrogéntelítési reakciójának hordozós palládiumkatalizátorokon mért aktiválási energiái 27,2-44,8 kJ mol^{-1}-es tartományba esnek[202]. A mérések alapján a nem hordozós Pt és Pd nanorudak hasonló aktiválási energiákat mutatnak az etilén hidrogénezésében, mint a hordozós Pd nanorészecskék. Az *5.1. táblázat* és az *5.2. táblázat*

néhány, az irodalomban közölt, az etilén hidrogénezésének Pd- és Pt-katalizátoron meghatározott aktiválási energiaértékeit foglalja össze a teljesség igénye nélkül.

5.2.8. Etilén hidrogénezés membránba ágyazott palládium nanorészecskéken

Az általunk kidolgozott módszerrel poli-dimetil-sziloxán (PDMS) membránba ágyazott palládium részecskéken is meghatároztuk az etilén hidrogénezés aktiválási energiáit[215]. A PDMS membrán előállításához az elasztomert és a térhálósítót (10:1 tömeg arányban) összekevertük és vákuumkamrába helyeztük, hogy a buborékokat eltávolítsuk. A nanorészecskéket tartalmazó minták elkészítéséhez 0,1 M-os palládium-acetilacetonát metilén-kloridos oldatából 5, illetve 10 ml-t adtunk 5 g PDMS-hez (1, illetve 2 m/m %-os mintákat kaptunk). Ezt követően a Pd-tartalmú PDMS-t üveglapra öntöttük és vákuumban szárítottuk, majd 623 K-en 15 % H_2/Ar atmoszférában 1 órán keresztül hőkezeltük.

A korábbi katalitikus mérésekkel analóg módon a mintákat reduktív atmoszférában (30 cm^3/perc H_2, 1h) 623 K-en aktiváltuk. A mérések során 20 cm^3/perc H_2, 30 cm^3/perc N_2 és 2 cm^3/perc etilén keverékét alkalmaztuk. A kísérletek során megvártuk, míg beállt a stacionárius állapot, a konverzió értékeket 5 % alatt tartottuk és minden egyes mérést legalább 5-ször megismételtünk. A TOR értékek mindkét minta esetében emelkedést mutattak a 40 K-es ($^{-}$9-$^{+}$32°C / 264-305 K) hőmérséklettartományban. A TOR értékeket normalizáltuk a felületen található atomok számára. Ebben az esetben is az irodalmi adatokat használtuk fel a felületi atomok számának megbecsülésére ($1{,}53 \times 10^{15}$ atom/cm^2)[199] és a TEM mérések alapján meghatározott 4,8 ± 0,6 nm-es Pd nanorészecskéket {111} lapokkal határolt, gömböt közelítő alakúnak tételeztünk fel. Az Arrhenius görbék segítségével meghatározott látszólagos aktiválási energiák 2,4 és 2,3 kcal/mol-nak (10 és 9,6 kJ/mol) adódtak az 1, illetve 2 m/m%-os minták esetében. Habár a 2 m/m%-os membrán kétszer annyi Pd nanorészecskét tartalmazott, mint az 1 m/m%-os membrán, a konverzió értékek csak 1,3-szeres emelkedést mutattak. A nagyobb Pd tartalom ellenére, feltehetően a nanorészecskék aggregációja miatt, az aktív helyek száma nem duplázódott meg. A szokatlanul alacsony aktiválási energia értékekért a jelentős mértékben korlátolt anyagtranszport a felelős[216] így valószínűsíthető, hogy a reakció a felszínhez közeli régióban játszódik le.

5.3. RÉZ NANOSZÁLAK ELŐÁLLÍTÁSA, JELLEMZÉSE ÉS ELEKTROMOS TULAJDONSÁGAINAK VIZSGÁLATA

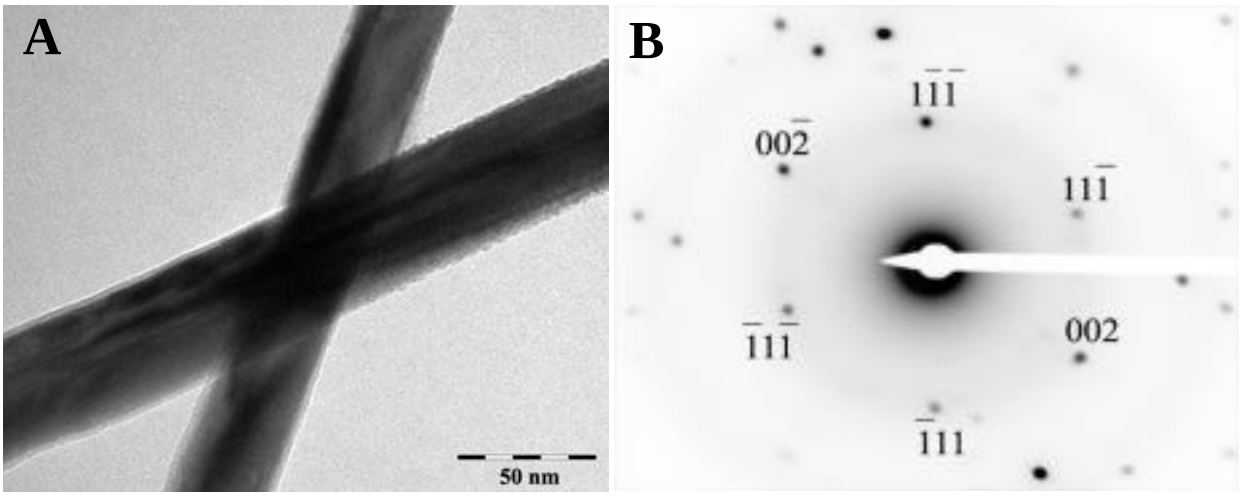
5.3.1. Réz nanoszálak előállítása

A réz nanoszálak előállítását hidrotermális úton végeztük. Ehhez egy Erlenmeyer lombikban 80 ml desztillált vízhez 1 mmol (0,17 g) kristályvizes réz-kloridot és 2 mmol (0,391 g) D-glükózt adtunk. Ezt követően gyors keverés mellett 6 mmol 1-hexadecil-amint (HDA) adtunk az oldathoz. Mivel a HDA rosszul oldódik vízben, az oldatot 5 órán keresztül kevertettük (550 rpm), majd teflonbéléses rozsdamentes acél autoklávba töltöttük, és 120 °C-on forgatva 24 órán keresztül hőkezeltük. Miután az autokláv szobahőmérsékletűre hűlt, a nanoszálakat desztillált vízzel, etanollal, hexánnal mostuk és centrifugáltuk (2000 rpm)[52], hogy eltávolítsuk a nanoszálak felületén visszamaradt HDA-t. A mosást követően egy vörösesbarna anyagot kaptunk, amelyet etanol alatt tároltunk, hogy megóvjuk az oxidatív atmoszférától.

5.3.2. Morfológiai és szerkezeti jellemzés

A termék a nanoszálak mellett nanorészecskéket is tartalmazott. A centrifugálás paraméterei kritikusnak bizonyultak a nanoszálak nanorészecskéktől történő elválasztásának tekintetében. A Xia és munkatársai által Ag nanoszálak nanorészecskéktől történő elválasztására kidolgozott[52] 2000 rpm-es fordulatszám eredményesnek bizonyult a mi esetünkben is. A szárítást követően a hozam kb. 50 %-nak adódott. A veszteség jelentős részéért feltételezhetően a tisztítási folyamat felelős.

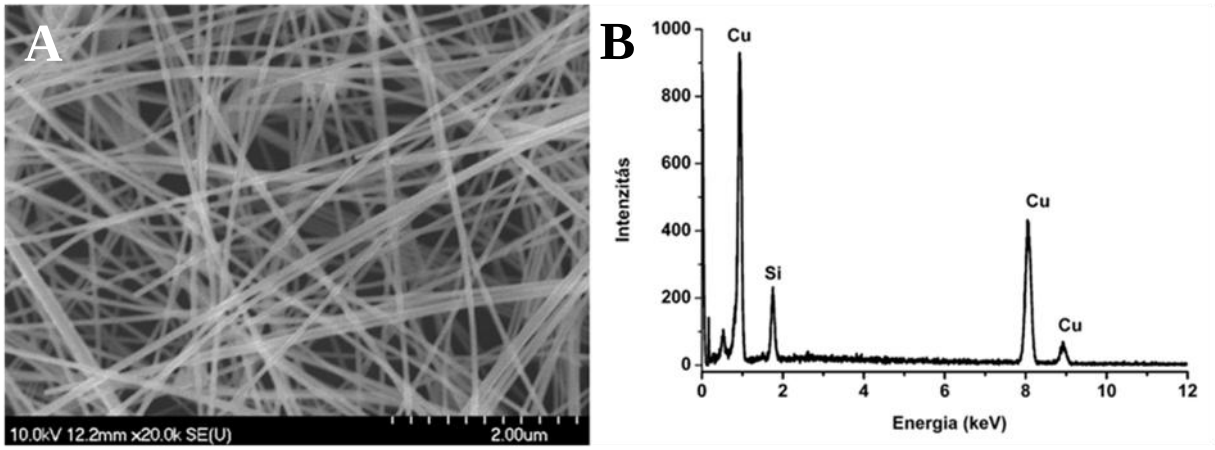
Az *5.14. A ábra* réz nanoszálakat mutat 245000-szeres nagyításban. A TEM felvétel mellett az elektrondiffrakciós felvétel (*5.14. B ábra*) látható, amely igazolta a nanoszálak egykristályos voltát. A nanoszálak morfológiáját és méreteit SEM-mel is vizsgáltuk. Az *5.15. A ábra* egy tipikus SEM felvétel a réz nanoszálakról, amelyen jól látható, hogy a termék nagy mennyiségben tartalmaz nanoszálakat, amelyek átlagos átmérője 64 ± 8 nm, míg hosszuk a mikrométeres mérettartományba esik. A méréseink alapján a becsült hossz/átmérő arány 50 feletti, következésképpen a módszer alkalmas réz nanoszálak nagy mennyiségben történő előállítására.



5.14. ábra: (A) TEM és (B) ED felvétel a Cu nanoszálról.

Az elektronmikroszkópos felvételek (*5.15. A ábra*) alapján a nanoszálak többnyire egyenesek, és csak helyenként tartalmaznak szögletes irányváltásokat/elfordulásokat. Feltételezéseink szerint ezek az elfordulások egy kristály több kristálylapján szimultán végbemenő anizotróp kristálynövekedés eredményei. Bár az elektrondiffrakciós mintázatok alapján a nanoszálak egykristály szerkezetűek, az elfordulásokat is figyelembe véve úgy gondoljuk, hogy a nanoszálakat mikrométeres hosszúságú egykristályos egységek építik fel.

A nanoszálak kémiai összetételét EDS-sel vizsgáltuk, amelynek eredményét az *5.15. B ábra* mutatja be. A spektrumon jól láthatóak az Al (1,48 keV), Si (1,74 keV), és Cu (8,07 és 8,92 keV) vonalai. A réz Kα vonala egyértelműen igazolja, hogy a mintában lévő nanoszálak rézből épülnek fel, míg a szilícium és az alumínium jele a mintatartóból ered.



5.15. ábra: Réz nanoszálak SEM képe és EDS spektruma.

Az etanolban szuszpendált mintákat mikroszkópos tárgylemezre csepegtettük és száradást követően röntgen diffrakcióval vizsgáltuk. A diffraktogramon három éles reflexió jelent meg 2θ = 43,3, 50,4 és 74,2 fokoknál (*5.16. A ábra*), amelyeket rendre a lapcentrált köbös rendszerben kristályosodó réz (111), (200) és (220) kristálylapjaihoz tartozó reflexióként azonosítottunk.

A röntgen diffraktogramok reflexióit Lorentz-görbével illesztettük és meghatároztuk az egyes reflexiókhoz tartozó 2θ értéket. A Bragg egyenlet (*3. egyenlet*) segítségével meghatároztuk a kristály rácssíkjainak távolságát (d). Ezt követően a d értékeket az 1/M ($M = \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$, ahol h, k és l a Miller-indexek) függvényében ábrázoltuk (*5.16. B ábra*), amelyre egyenest illesztettünk. Az egyenes egyenletének meredekségéből kaptuk a rácsállandót.

$$d = \frac{n\lambda}{2\sin\theta}$$

3. egyenlet: Bragg egyenlet, ahol n az elhajlás rendje, λ a röntgensugár hullámhossza és θ a Bragg-szög.

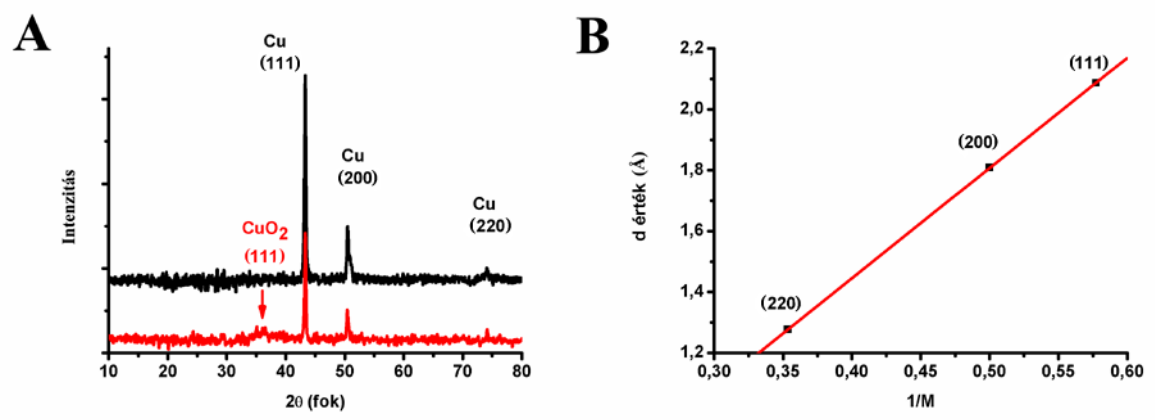
Ehhez hasonlóan az elektrondiffrakciós felvételekből is meghatároztuk a rácsállandót. Az elektrondiffrakciós felvételen mért R távolságokból meghatároztuk a d értékeket (*4. egyenlet*), amelyeket összehasonlítva a JPCDS-adatlapokon lévő d értékekkel meghatároztuk a hozzájuk tartozó hkl indexeket. Ezután a fentebb említett módon ábrázoltuk a d értékeket és az illesztést követően megkaptuk a rácsállandót[217]. Ebben az esetben valamivel nagyobb értéket kaptunk (3,709 Å).

$$R_{hkl} = \frac{L\lambda\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{a}$$

4. egyenlet: Rácsállandó meghatározása elektrondiffrakciós felvételből, ahol az L a kamerahossz, Lλ a mikroszkópállandó és λ az elektronsugár hullámhossza, R filmen mért távolság.

A röntgendiffrakciós mérések alapján meghatározott rácsállandó a=3,619 Å, amely szinte teljes egyezést mutat az irodalombeli a=3,615 Å-mel[122]. A röntgendiffraktogramon semmilyen egyéb reflexió nem jelent meg, amely esetleges szennyezőanyag(ok)ra vagy CuO-ra utalna. A réz nanoszálak színe a levegőn való hosszabb idejű tárolás következtében szürkés-feketére változott. Abban az esetben, ha a nanoszálakat etanol vagy hexán alatt tároltuk, ez a folyamat nem következett be. Az elszürkült mintáról készített röntgendiffraktogramon (*5.16. A ábra*) egy kisintenzitású reflexió jelent meg 36,5°-nál, amely

az oxidatív atmoszféra következtében kialakult Cu_2O réteg (111) kristálylapjának reflexiója. Feltételezhetően a Cu_2O réteg már a vízzel való mosás során jelenlévő oldott oxigén hatására kialakul a nanoszálak felületén. Az XRD reflexiók alapján elmondható, hogy a nanoszálakat fémes állapotú réz alkotja, amelyeken oxigénnek való érintkezés útján Cu(I)oxid réteg alakul ki.



5.16. ábra: (A) Eredeti és az oxidálódott réz nanoszál röntgendiffraktogramja és (B) az „a" rácsállandó meghatározása.

5.3.3. Növekedési mechanizmus

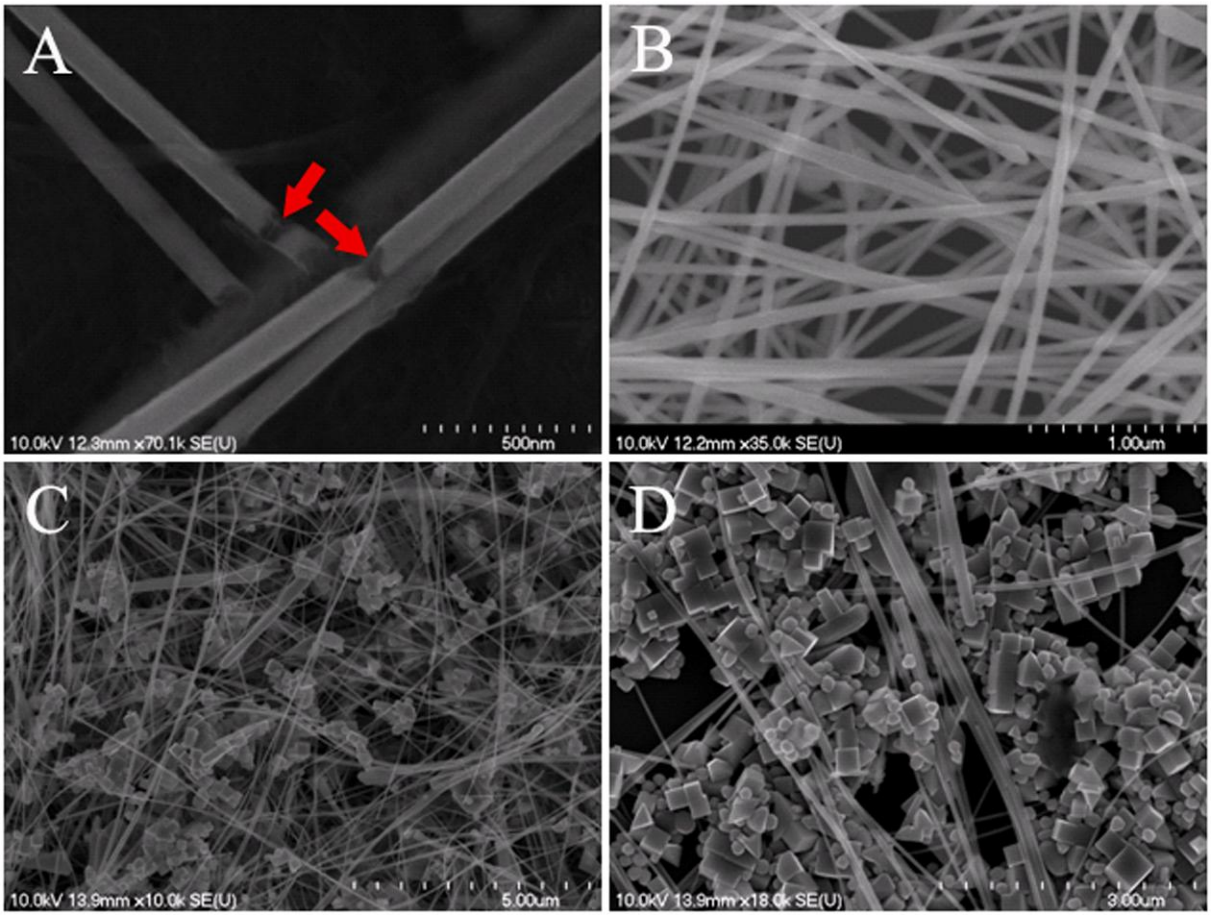
A növekedési mechanizmus, valamint a védőmolekula (HDA) és a glükóz a réz nanoszálak morfológiájának kialakulásában betöltött szerepének feltárása érdekében különböző mólarányban adagoltuk a HDA-t és a redukálószert a réz-klorid oldathoz. A Cu-só és a víz mennyiségét változatlanul tartottuk.

5.3.3.1. D-glükóz/réz mólarány hatása a nanoszálak képződésére

Amennyiben 2:1 glükóz/réz mólarányt alkalmaztunk, többnyire nanoszálak képződtek (*5.17. B ábra*). Ebben a termékben csak elvétve voltak egyéb morfológiájú részecskék. Azonban ha az arányt 3-4-szeresére növeltük, akkor egyre több változatos morfológiájú és méretű nanorészecskét találtunk a SEM felvételeken (*5.17. C és D ábra*). A glükóz/réz 4:1 mólarány esetén 50-300 nm-ig terjedő nanorészecskékből álló terméket kaptunk, amelyben csak elvétve találtunk nanoszálakat.

Következésképpen nagy glükózkoncentráció mellett csak kevés góc aktív a nanoszál növekedés szempontjából. A glükóz mennyiségének drasztikus csökkentése esetén szinte kizárólag nanoszálakat kaptunk. Ebben az esetben a termék egy világoskék szuszpenzió,

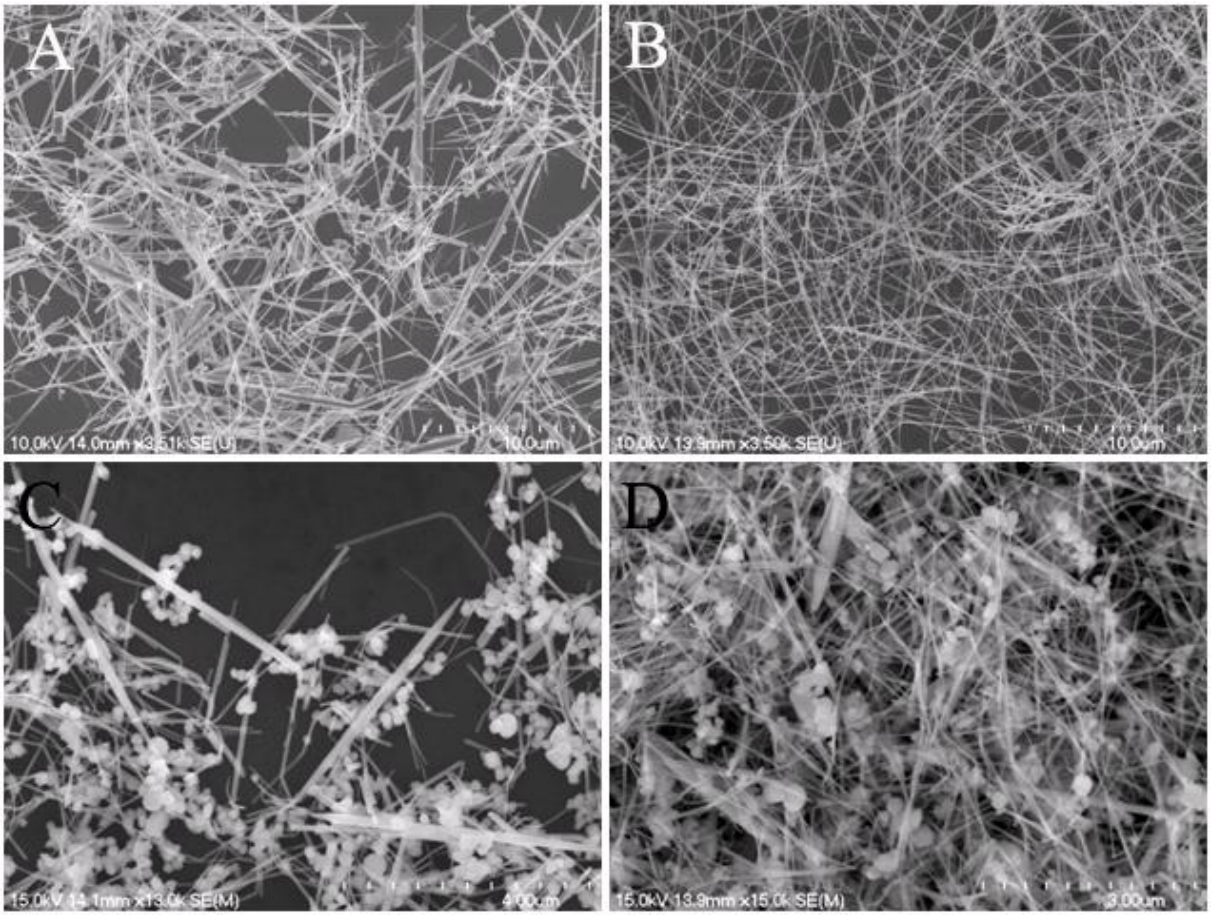
amelynek az alján ülepedett ki a vörösesbarna réz nanoszálakat tartalmazó csapadék. Ez arra enged következtetni, hogy a réznek csak egy töredéke redukálódott az előállítás során. A SEM felvétel alapján nyilvánvaló, hogy ezek a nanoszálak kristályhibákat tartalmaznak (*5.17. A ábra*).



5.17. ábra: D-glükóz/réz mólarány hatása a nanoszálak képződésére: SEM felvételek (A) 0,2:1, (B) 1:1, (C) 3:1, and (D) 4:1 arányok esetén.

5.3.3.2. 1-hexadecil-amin/réz mólarány hatása a nanoszálak képződésére

A HDA:réz mólarány szintén egy olyan tényezőnek tekinthető, amely jelentősen befolyásolja a nanoszálak morfológiáját és hossz/átmérő arányát. Az *5.18. ábrán* különböző HDA mennyiségek jelenlétében (3,0 mmol, 4,5 mmol, 7,5 mmol és 9,0 mmol) készített minták SEM felvételei láthatók. Nagy HDA koncentráció túl nagy felületi borítottságot eredményez, míg ellenkező esetben a kis mennyiségű HDA nem képes megfelelően passziválni a kristálylapokat[52]. Mindkét eset izotróp növekedést eredményez.



5.18. ábra: Különböző HDA mennyiségek jelenlétében előállított minták SEM felvételei: (A) 3,0 mmol, (B) 4,5 mmol, (C) 7,5 mmol és (D) 9,0 mmol.

5.3.3.1. A nanoszálak növekedésének vizsgálata az idő függvényében

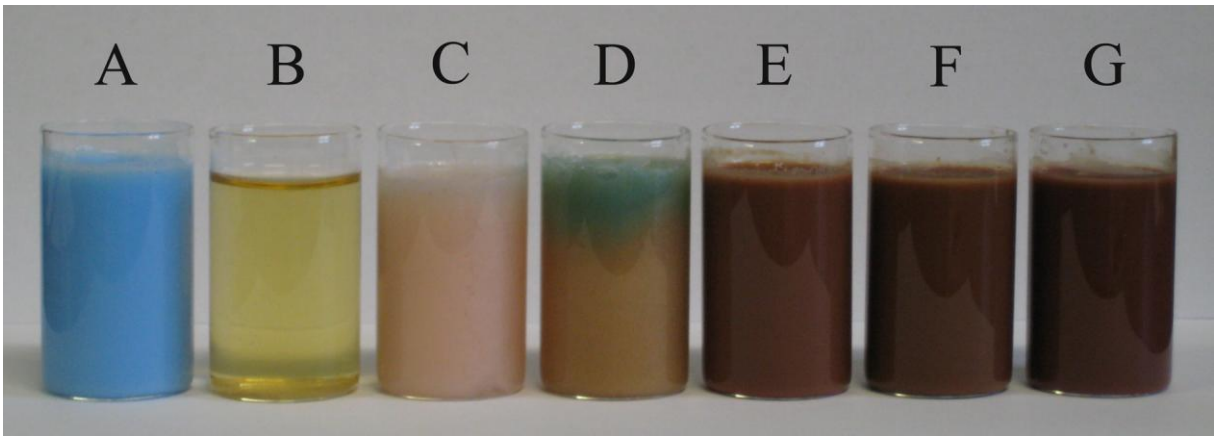
A nanoszálak növekedési mechanizmusának megismerése érdekében a hidrotermális szintézist eltérő időtartamok mellett is elvégeztük. Így megismerhettük a nanoszálak növekedési kinetikáját. A termékeket SEM, TEM és XRD módszerekkel jellemeztük. A 120 °C-on végzett szintézisek többnyire hasonló nanoszálakat eredményeztek 6-72 órás időtartamok alatt (*5.20. E és F ábra*).

5.3.3.2. A feltételezett növekedési mechanizmus

Xia és munkatársai szerint a végleges morfológia kialakításában kulcskérdés a kialakuló gócok kristályszerkezete a nukleációs lépésben és az azt követő növekedési fázisban[105]. A *5.19. ábra* a különböző időtartamú hidrotermális kezelést követően kialakult termékeket mutatja be. A réz nanoszálak szuszpenziója 1-2 óra elteltével zöldeskék színű volt

(*5.19. D ábra*). Hosszabb idejű hidrotermális kezelést követően vörösesbarna szuszpenziót kaptunk (*5.19. E, F és G ábra*).

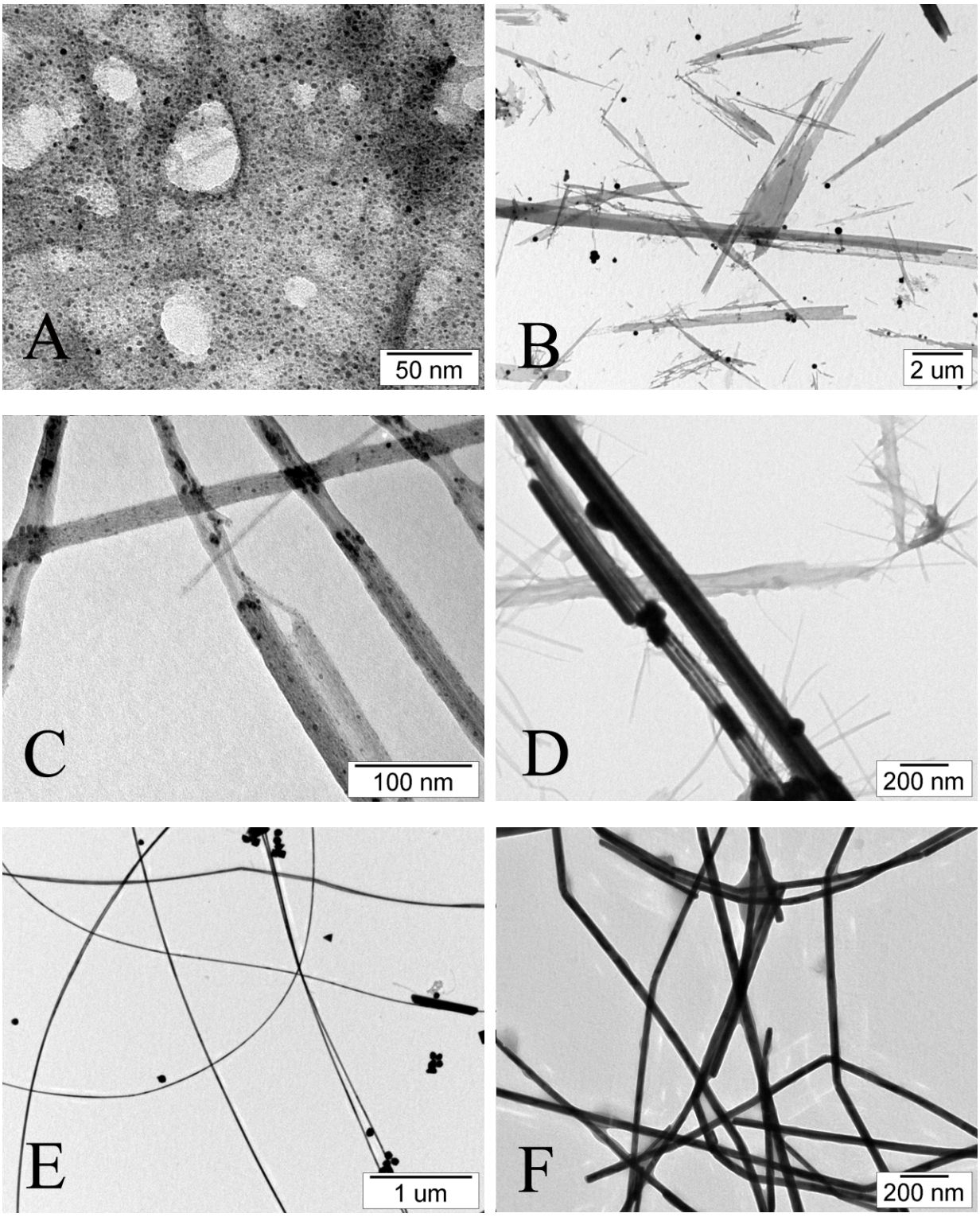
Az *5.20. ábrán* a különböző időtartamú hidrotermális kezelésen átesett minták TEM felvételei láthatóak. Az 1 órás szintézist követően a minta legnagyobb részt 2,1 ± 7 nm-es nanorészecskékből állt és nanoszálakat nem tartalmazott (*5.20. A ábra*). Ebben a korai fázisban a HDA nagy lapokban jelent meg. Ugyanakkor a 2 és 3 órás kezelést követően megjelennek nanoszálak is a mintában (*5.20. B, C és D ábra*), valamint a HDA feltekeredett állapotban látható[142,218,219]. A 6 órás kezelés után a minta többnyire csak nanoszálakat tartalmazott (*5.20. E ábra*).



5.19. ábra: Különböző reakcióelegyek fényképfelvétele. (A) réz szuszpenzió a hidrotermális kezelést megelőzően, (B) 24 órás hidrotermális kezelés HDA jelenléte nélkül, (C) 24 órás hidrotermális kezelés glükóz hiányában. D, E, F és G minták 1, 3, 6 és 24 órás hidrotermális kezelés eredményei.

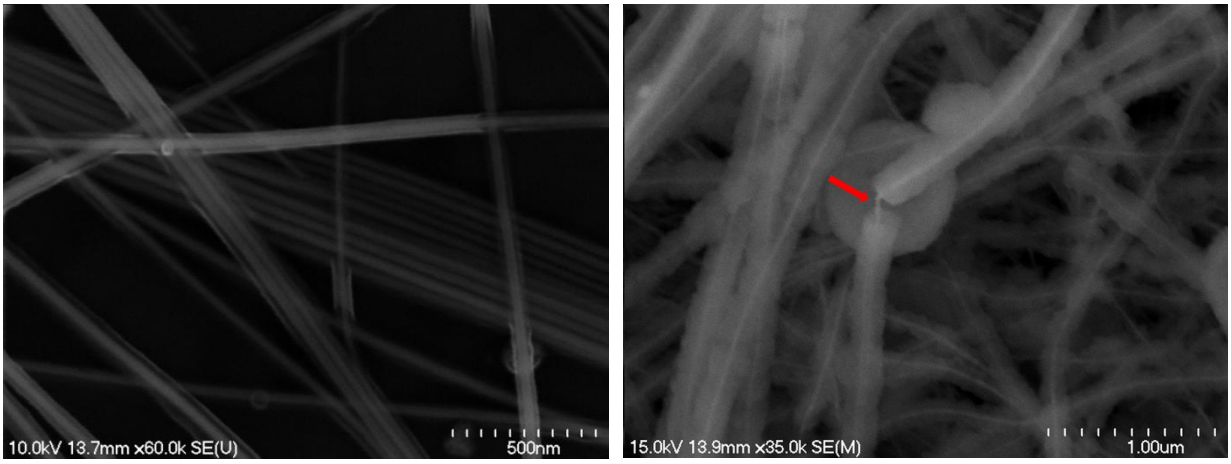
A megfigyeléseink alapján a réz nanoszálak növekedése a korai szakaszban megjelenő réz nanokristályokból indul ki, melyek az ED mérések alapján feltételezhetően egykristályosak. A HDA létfontosságú szerepet tölt be a gócképződésben. HDA, illetve glükóz hiányában készített minták színét az *5.19. ábra* mutatja be. A minták színe arra utal, hogy ezekben az esetekben nem képződtek réz nanoszálak, és ezt megerősítették az elektronmikroszkópos vizsgálatok is. A HDA hiányában egy halványsárga szuszpenziót kaptunk, amelyből megközelítőleg egy nap múlva fehér csapadék ülepedett ki, amely méréseink alapján réz-oxid.

A glükóz jelenléte a szintézis során szintén elengedhetetlennek bizonyult. A glükóz felelős a gócok kialakulásáért a szintézis korai szakaszában, amelyekből a folyamat előrehaladtával a nanoszálak nőnek. Nanoszálak nem voltak azonosíthatóak ebben a mintában sem.



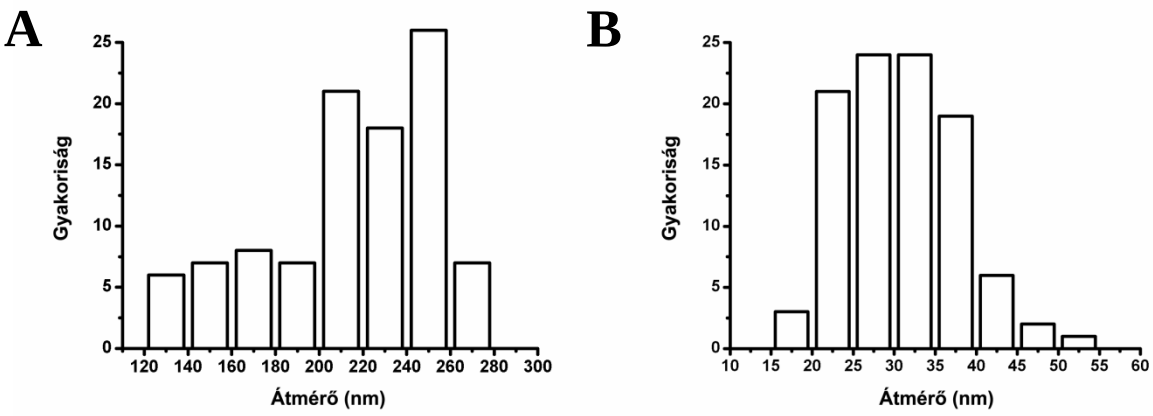
5.20. ábra: A eltérő időtartamú hidrotermális kezelés hatására kialakult termékek: (A) 1 h, (B) 2 h, (C és D) 3 h, (E) 6 h, és (F) 24 h.

A SEM felvételek igazolták, hogy a HDA a nanoszál köré tekredve beburkolja azt (*5.21. ábra*). A becsomagolt nanoszál teljes átmérője 214 ± 39 nm (*5.22. A ábra*), míg a rézszál (*5.22. B ábra)* maga 31 ± 7 nm-es.



5.21. ábra: HDA burkolat a nanoszálak körül.

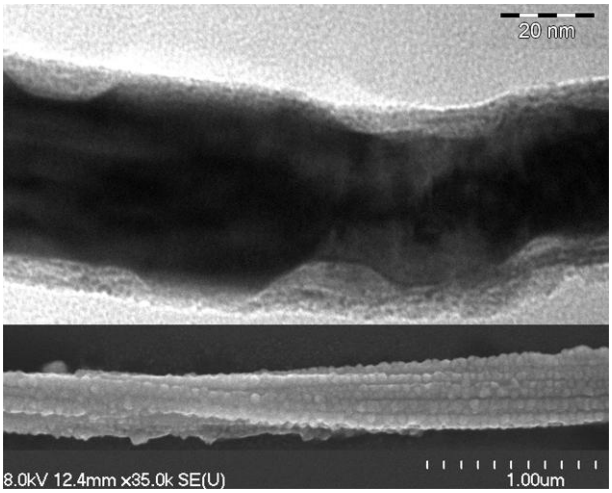
Az általunk kifejlesztett módszerben a HDA szerepe hasonló a Liu és munkatársai által kifejlesztett komplex hidrotermális módszerben[122] található SDBS szerepéhez, amely a korai szakaszban megakadályozza a gócként funkcionáló nanorészecskék agglomerációját.



5.22. ábra: (A) A HDA burkolt szál átmérőinek, illetve (B) a burkolatban lévő szálak átmérőinek méreteloszlási hisztogramjai.

Annak ellenére, hogy az elektrondiffrakció egykristályos mintázatot mutatott, a nanoszálak helyenként szögletes elfordulásokat tartalmaznak. Ez a látszólagos ellentmondás jól magyarázható a 3 órás (*5.20. C és D ábra*) mintánál megjelenő nanoszál „kompozitok” megjelenésével, amelyeket nanorészecskék adhéziójából álló mikrométeres nanokristályok

alkotnak. Néhány szintézis termékében érdekes nanoszál képződményeket, „pöttyös nanoszálakat” fedeztünk fel (*5.23.* ábra). Két kialakulási mechanizmust tartunk lehetségesnek. Az első elmélet szerint a nanoszálak és a nanorészecskék képződése egy kompetitív folyamat, amelyben az aggregáció és az átkristályosodási reakciók egy komplex felszín kialakulásához vezetnek. A másik elmélet szerint a nanoszálak növekedésekor a szál hosszanti tengelye mentén a koncentráció nem egységes, amely lokális kristálynövekedéseket eredményez eltérő kristálylapok mentén.



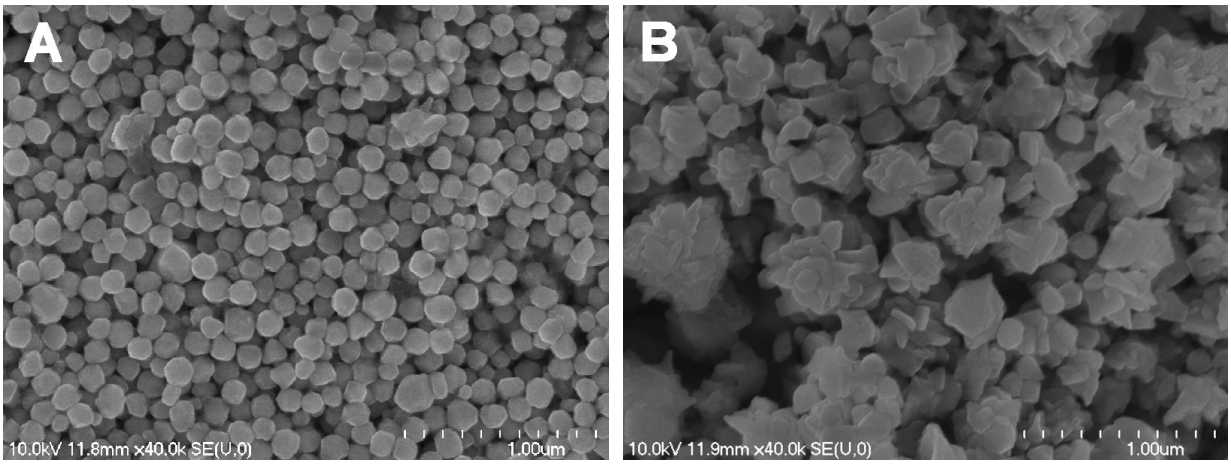
5.23. ábra: A „pöttyös nanoszálak” TEM (felül) és SEM felvétele (alul).

5.3.4. Különböző rézsókkal végzett kísérletek

Kísérleteink során vizsgáltuk a kiindulási rézsó anionjának a végtermékre gyakorolt hatását. A kísérleti paramétereket és a kiindulási szuszpenzió összetételét fixen tartva, elvégeztük a kísérletet réz-nitrátból és réz-acetátból kiindulva. A szuszpenzió elkészítésekor felfigyeltünk arra, hogy annak színe a megszokott halványkék helyett enyhén lila, illetve erősen lila színű volt. Ez az eltérés a színben az eredeti recept során kialakuló Cu^{2+}-komplexektől eltérő komplexek kialakulásának a következménye. A SEM felvételek azonban rávilágítottak arra, hogy a termékek morfológiájában is jelentős volt az eltérés a hidrotermális kezelést és a tisztítást követően (*5.24. ábra*). Mindkét esetben 100 nm-t meghaladó mérettel rendelkező részecskék keletkeztek.

Ezzel a kísérlettel nyilvánvalóvá vált, hogy a kloridionok jelentős szerepet töltenek be a nanoszálak kialakulásában, valamint, hogy a HDA önmagában nem biztosítja az 1D szerkezet kialakulását.

Miután fény derült arra, hogy az eltérő kiindulási rézsókkal (réz-klorid, réz-acetát, réz-nitrát) végzett kísérletek során kizárólag a réz-klorid esetében kaptunk nanoszálakat, egyértelművé vált, hogy a kloridionok elengedhetetlen szereplői a réz nanoszálak előállításának. Vizsgálni kezdtük tehát a NaCl és NaBr hatására a részecskemorfológiában bekövetkező változásokat. A reakció egyéb paramétereit állandóan tartva eltérő mennyiségben adagoltunk NaCl-ot és NaBr-ot a szuszpenzióhoz.



5.24. ábra: Eltérő fémsókkal előállított minták SEM felvételei: (A) réz-acetát, (B) réz-nitrát.

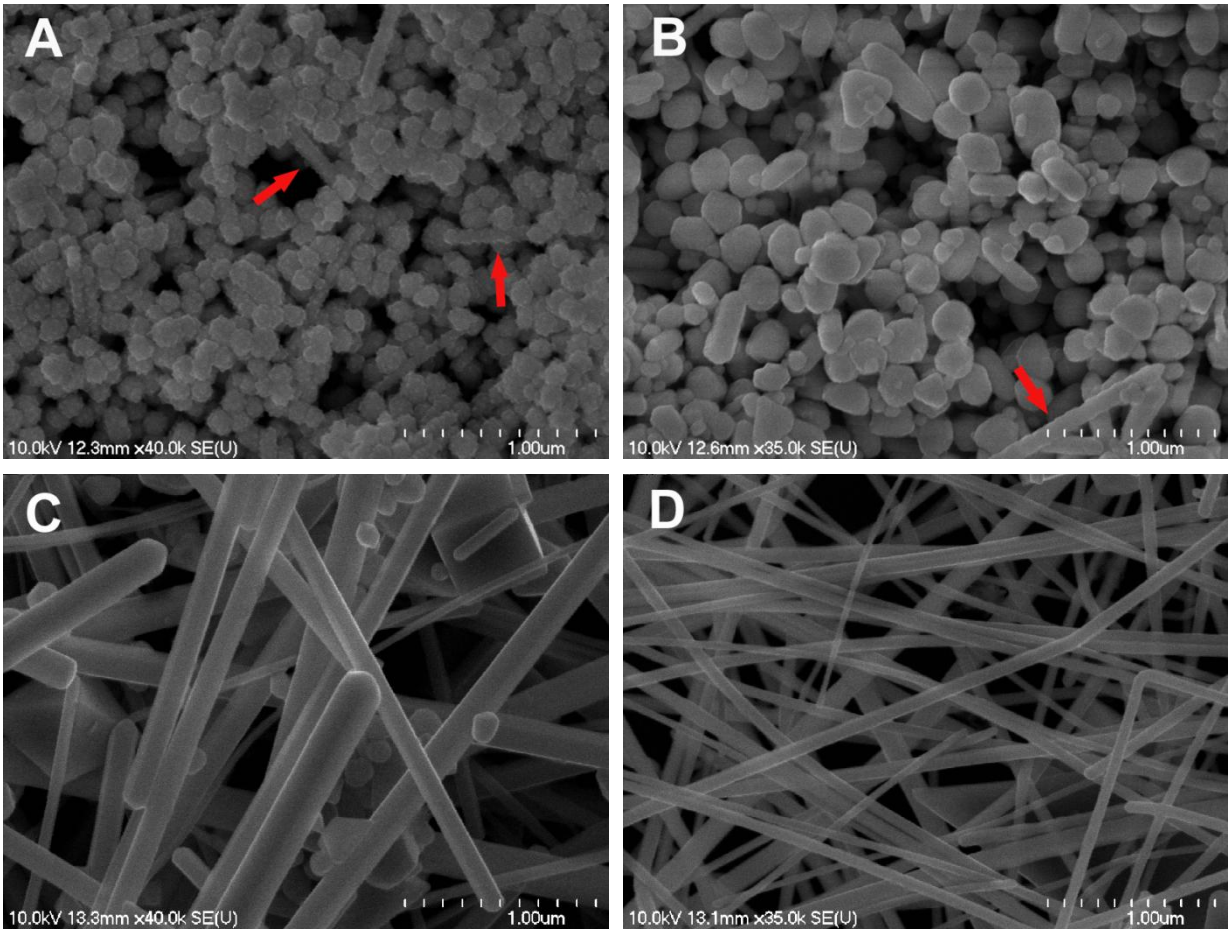
5.3.5. Klorid- és bromidionok hatása a végtermék morfológiájára

A réz-nitráttal, illetve réz-acetáttal elkészített szuszpenziókhoz 0, 0,5, 1,0, 1,5, 4,0 stb. mmol mennyiségekben NaCl-ot adagoltunk keverés közben. Minél több NaCl-t adtunk a rendszerhez, annál világosabb kékes színt tapasztaltunk. A kék szín nyilvánvalóan a Cu^{2+}-ion klorokomplexeinek köszönhető.

A végtermékekről készült SEM felvételeken (*5.25. ábra*) jól látható, hogy 1 mmol NaCl adagolás hatására, ugyan kis számban, de már megjelennek hosszúkás részecskék is a végtermékben. A NaCl mennyiségét tovább emelve 4 mmol-nál már szinte csak egydimenziós részecskék láthatóak. A NaCl további emelése nem eredményez változást a réz nanoszerkezetek morfológiájában.

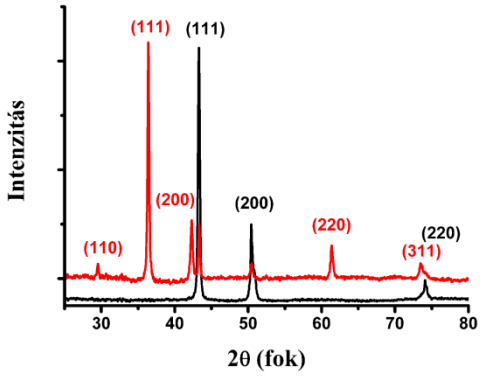
Az előállított mintákon röntgendiffrakciós vizsgálatokat végeztünk. A diffraktogramokon (*5.26. ábra*) szinte kizárólag az fcc kristályszerkezettel rendelkező réz (111), (200), (220) kristálylapok reflexiói jelentek meg. Kivételt képez ez alól a NaCl-mentes,

réz-nitrátos minta, amely esetében megjelentek a Cu_2O jelenlétére utaló (110), (111), (200), (220) és (311) kristálylapokhoz tartozó reflexiók is.



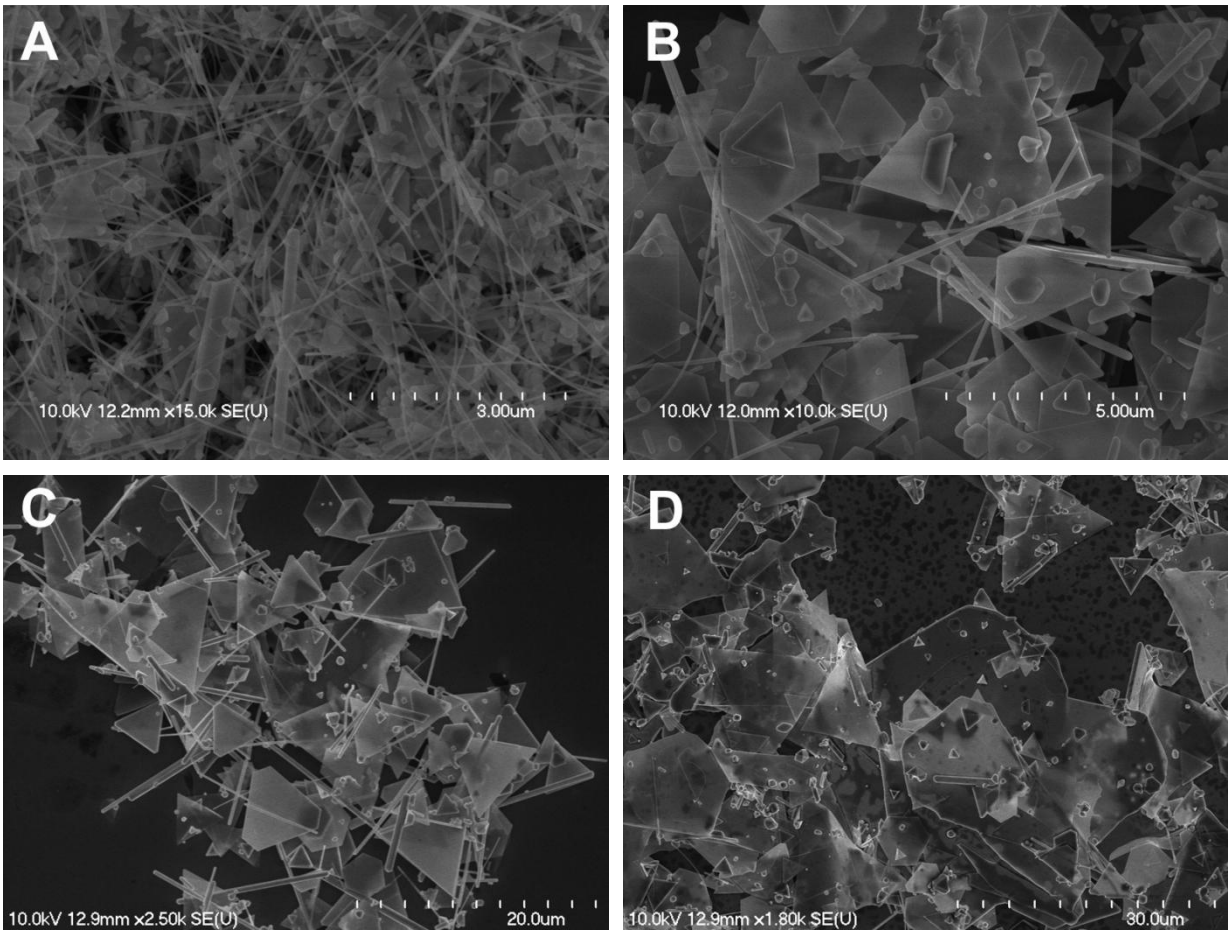
5.25. ábra: SEM felvételek: (A) réz-acetát 1 mmol NaCl, (B) réz-nitrát 1 mmol NaCl, (C) réz-acetát 4 mmol NaCl és (D) réz-nitrát 4 mmol NaCl.

A fent említetthez hasonlóan NaBr adagolással is elvégeztük a kísérleteket. Ebben az esetben 1,0 mmol NaBr hatására már megjelentek anizotróp, egydimenziós nanoszerkezetek. Ugyanakkor a nanoszálak mellett három-, illetve többszögletű lapos képződményeket is tartalmazott a minta, igen nagy mennyiségben. Az elektronmikroszkópos felvételeken megfigyelhető, hogy a bromidionok mennyiségének növelésével a nanoszálak képződése visszaszorul, és ezzel párhuzamosan egyre nagyobb méretű táblaszerű képződmények alakulnak ki (5.27. ábra).



5.26. ábra: Röntgen diffraktogramok (piros) sima réz-nitrátos minta, (fekete) egyéb minták.

Több kutatás is irányult már a nanokristályok alakját befolyásoló ionok és molekulák feltárására. Poliol módszerrel előállított ezüst nanoszerkezetek esetében már megfigyeltek hasonló jelenséget[105].



5.27. ábra: SEM felvételek: (A) réz-acetát 1 mmol NaBr, (B) réz-nitrát 1 mmol NaBr, (C) réz-acetát 4 mmol NaBr és (D) réz-nitrát 4 mmol NaBr.

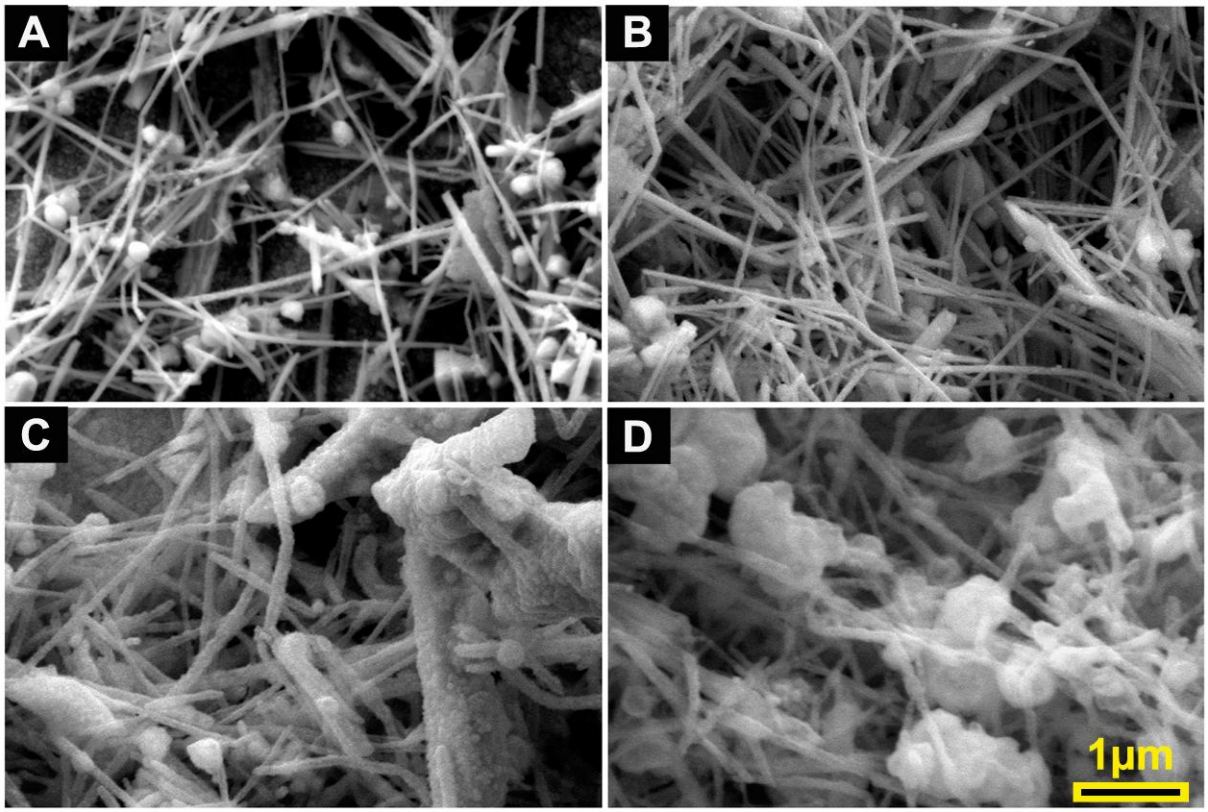
Kloridionok és O_2 is jelen van a szuszpenzióban, melyek jelenléte erős oxidatív hatást gyakorol az ikerkristályos kristálygócokra és kristálymagokra. Miután a kloridion erősen korrozív, ezért valószínűleg csak egykristályos kristálymagok maradnak fenn az oldatban.

A bromidion valamivel gyengébben korrozív, ezért az egykristályok mellett ikerkristályos kristálygócok is „túlélnek”, amelynek köszönhetően többféle morfológiájú terméket kaptunk. A bromidionok jelenlétében megjelenő táblaszerű képződmények rétegződési hibákra utalhatnak. Helyenként megjelennek az 1D nanoszerkezetek is a mintában, viszont mennyiségük lényegesen kevesebb, mint a NaCl jelenlétében előállított mintákban.

5.3.6. Elektromos mérések

Réz nanoszálak oxido-redukciós vizsgálata

A nanoszálakat különböző hőkezeléseknek tettük ki eltérő gázatmoszférákban (N_2, levegő és H_2/Ar). Már viszonylag alacsony hőmérsékleten, 550 K (277 °C) klaszterek képződése volt megfigyelhető a nanoszálak felszínén.



5.28. ábra: Klaszterképződés nyomon követése a kezelések során. (A) eredeti minta a kezelés előtt, (B) 5% H_2/Ar atmoszférában történő kezelést követően, (C) szintetikus levegőben 6 K/perc fűtési/hűtési sebességgel való kezelés után: 300 K→550 K→350 K→550 K→300 K. (D) számos hőciklusnak kitett minta 625 K-ig levegőben és 1000 ppm H_2/Ar atmoszférában.

Feltételezhetően a nanoszálak felületén visszamaradt HDA vagy egyéb szennyezőanyag olvad meg és kristályosodik át a hőmérsékleti ciklusok alatt. A szintetikus levegő atmoszférában fűtött minták oxidálódtak, amit a SEM és EDS mérések is igazolnak. A hőmérsékleti ciklusokkal egybekötött redoxi kezelések során oxidációkor az ellenállás jelentős megnövekedése, redukciókor annak csökkenése volt megfigyelhető.

A klaszterek képződését SEM felvételeken az *5.28. ábra* mutatja be. Az *5.28. A ábra* (*A minta*) kezelés előtti réz nanoszálakat mutatja, az *5.28. B ábra* (*B minta*) az 5% H_2/argon-atmoszférában kezelt és az *5.28. C ábra* (*C minta*) a oxigén atmoszférában 6 K/perc felfűtési sebességgel, a következő hőmérsékleti ciklusoknak kitett mintát mutatja be: 300 K → 550 K → 350 K → 550 K → 300 K. A *D mintát* számos fűtési ciklusnak vetettük alá 625 K (352 °C) levegő és 1000 ppm H_2 argonatmoszférában. Habár néhány klaszter megfigyelhető az *A* mintában is, de a *B* (550 K-en H_2-atmoszférában kezelt) és *C* (550 K-en levegőn kezelt) mintákban jóval intenzívebb a klaszterek képződése. A legnagyobb mértékű klaszterképződés a *D minta* esetén figyelhető meg, amit hidrogénben és levegőben több cikluson keresztül 625 K-re (352 °C-ra) fűtöttünk fel.

Az EDS mérésekből származó Cu/O atom arányokat az *5.3. táblázat* mutatja be. A mérésekből nyilvánvalóvá vált, hogy az *A minta* csak kismértékben tartalmaz oxigént, ami feltételezhetően a nanoszálakon lévő Cu_2O rétegből származik. A *B minta* oxigéntartalma szintén származhat a felületi réz(I)-oxid rétegből. A levegőn kezelt *C mintában* kimutatott nagymennyiségű oxigén a réz nanoszálak oxidálódására utal. A SEM felvételen megfigyelhető, hogy a *C mintában* jóval nagyobb, rücskös felszínű klaszterek vannak, mint a *B mintában*.

	Cu	**O**
A minta	**8,4**	**1**
B minta	**9,7**	**1**
C minta	**3,3**	**1**
D minta	**1,2**	**1**

5.3. táblázat: Cu/O atom arányok az EDS mérések alapján.

Ez a megfigyelés összhangban áll azzal az elmélettel, hogy a nanoszálak felületén oxidréteg képződik, amely révén a kristályrács kitágul és a nanoszálak klaszterekké „olvadnak” össze.

A *D mintát* magasabb és hosszabb idejű hőkezelésnek vetettük alá oxidatív és reduktív atmoszférában. Ebben a mintában találhatóak a legnagyobb klaszterek, amelyek növekedését a magasabb hőmérséklet és hosszabb idejű kezelés okoz. A Cu/O atom arány ebben az esetben 6:5. Az oxigéntartalom nagyon magas ahhoz képest, hogy az utolsó ciklusban reduktív atmoszférát (1000 ppm H_2) alkalmaztunk. Következésképpen az intenzív klaszterképződés gátolja a nanoszálak redukcióját.

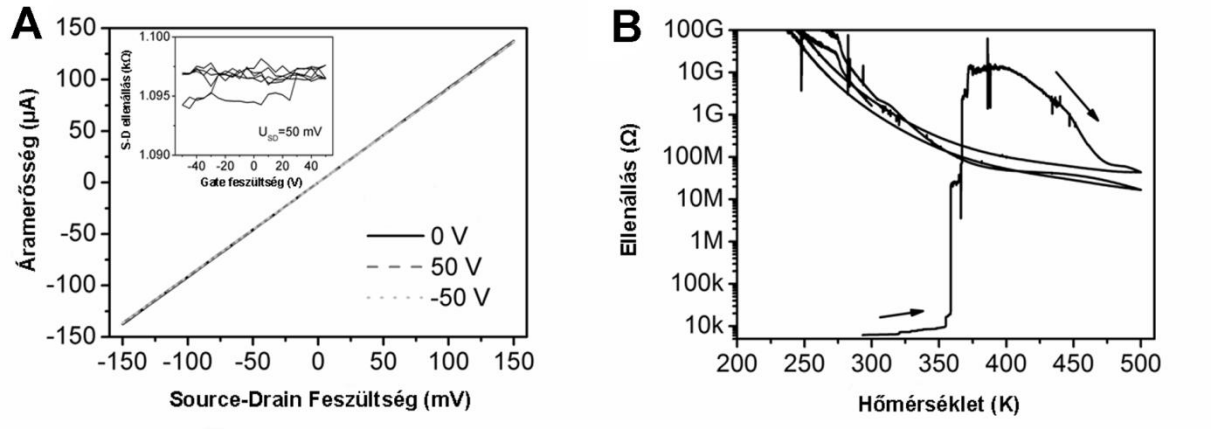
Nyilvánvaló, hogy már viszonylag alacsony hőmérsékleten (550 K, 277 °C) klaszterek képződnek a mintában. A klaszterek kialakulásáért és növekedéséért kétféle mechanizmust tartunk felelősnek:

(i) A nanoszálak felszínén valamilyen szennyezőanyag marad vissza a szintézisből, amely megolvad és egyesül a hőkezelés folyamán. Lehetséges, hogy a minták felületén HDA vagy glükóz marad vissza az intenzív tisztítási lépés ellenére, amely felelős lehet a klaszterképződésért. Ez a valószínűbb magyarázata a klaszterképződésnek.

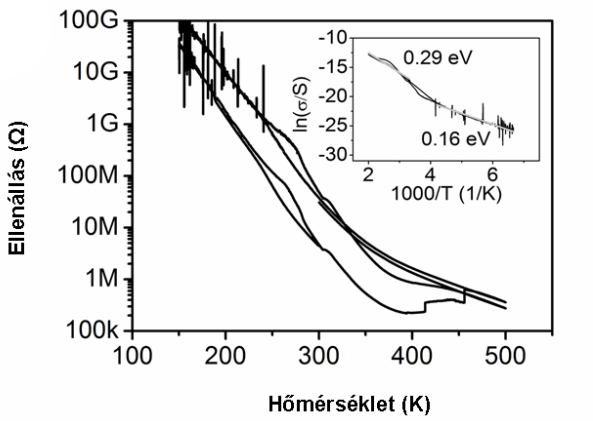
(ii) A nanoszerkezetek esetében ismert az olvadáspont csökkenése[12-14], amely szintén szerepet játszhat a folyamatban. Ezt az elméletet kevésbé tartjuk valószínűnek.

Az elektromos mérések eredményei

A réz nanoszálakon mért I−V karakterisztika (*5.29. A ábra*) egyenes, függetlenül a gate feszültségtől, ami nem meglepő egy fémesen vezető anyag esetében. A minták nagyon érzékenyek az oxigén jelenlétére. Mint az az *5.29. B ábrán* látható, a réz nanoszálak már 360 K (87 °C) hőmérsékleten oxidálódnak a mintakamrában lévő inert atmoszférába került kismennyiségű levegő hatására. Látható, hogy ezen a hőmérsékleten a minta egy magasabb oxidációs állapotba kerül, ami az ellenállás nagymértékű emelkedésében mutatkozik meg.

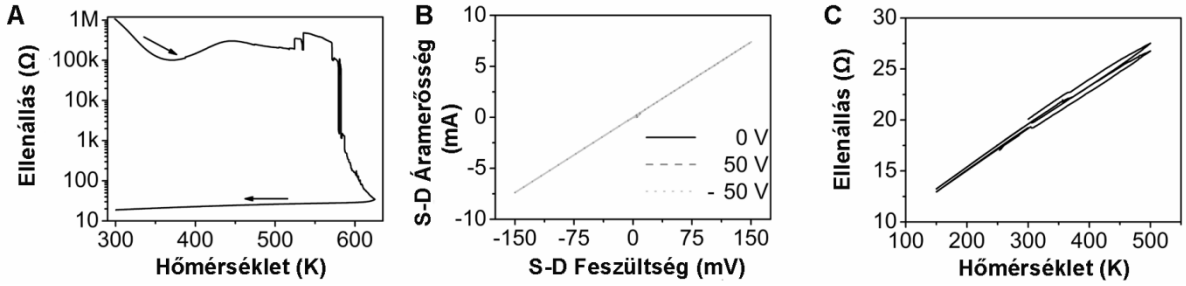


5.29. ábra: (A) I−V karakterisztika különböző gate (kapu) feszültségek mellett levegőn, a hő és gázkezeléseket megelőzően. A betétábra a source−drain (forrás-nyelő) ellenállást mutatja a gate feszültség függvényében, 50 mV SD próbafeszültség mellett. (B) Ellenállás−hőmérséklet görbe nitrogénatmoszférában. Hőkezelés: 300 K → 500 K → 150 K → 500 K → 150 K → 300 K. (230 K alatt az alacsony áramerősség értékek miatt a mért ellenállásértékek meglehetősen pontatlanok.)



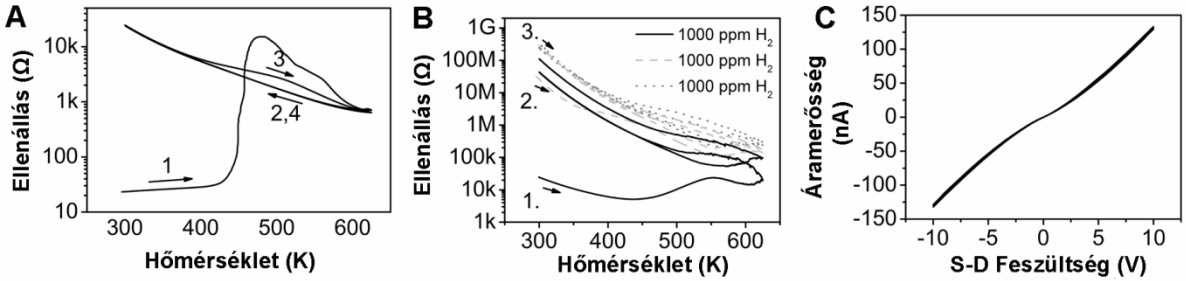
5.30. ábra: Nitrogénatmoszférában mért ellenállás−hőmérséklet görbék. Hőkezelés: 300 K → 150 K → 500 K → 150 K → 500 K → 300 K. Betétábra: Arrhenius görbe: 150-500 K hőmérséklet tartományban mért elektromos vezetőképesség.

A korábbi oxidációs állapot további hőkezelések hatására sem állt vissza. Az *5.30. ábra* az oxidált minta ellenállásának exponenciális jellegű hőmérsékletfüggését mutatja nitrogénatmoszférában. Az Arrhenius diagramon (*5.30. ábra betétábra*) két energiagát azonosítható (0,16 és 0,29 eV az alacsony és a magas hőmérséklettartományban), amely feltételezhetően réz-oxid és réz nanoszálak vagy a réz és a Pt elektródok érintkezésénél kialakuló Schottky kontakt eredménye. Ugyanakkor ezek mellett nem zárható ki a töltéshordozók koncentrációjának exponenciális jellegű hőmérsékletfüggésének szerepe sem, amely tipikusan jellemző a félvezető anyagokra. Singht és munkatársai megfigyelték, hogy a Cu-Se nanoszálak rezonáns alagút diódaként (RTD) viselkednek[220].



5.31. ábra: (A) Az ellenállás változása a nanoszál hálózat redukciós kísérlete során (1000 ppm H_2 argonban). (B) Source−drain áram−feszültség görbék eltérő gate feszültségek mellett levegőatmoszférában, a redukciós lépést követően. (C) A redukált nanoszál hálózat ellenállásának változása a hőmérséklet függvényében N_2-atmoszférában.

A következő lépésben megkíséreltük a nanoszálak fém rézzé való visszaredukálását. A hőkezelést 1000 ppm-es hidrogénatmoszférában végeztük, az eredmény az *5.31. A ábrán* látható. A réz-oxid redukciója rézzé kb. 570 K-en (297 °C) indul meg. A nanoszál hálózat ellenállása (*5.31. B ábra*) jelentős mértékben csökkent, és az I−V karakterisztika is lineáris jellegűre változott, viszont a gate feszültség változtatásával semmilyen hatás nem volt mérhető. A hőmérséklet függvényében lineárisan változó ellenállás és a pozitív hőmérsékleti koefficiens (*5.31. C ábra*) a fémekre jellemző tulajdonság, amelyek igazolják a nanoszálak sikeres redukcióját.



5.32. ábra: (A) Az ellenállás változása a hőmérséklet függvényében levegőn. Hőkezelés: 300 K→ 625 K→350 K→625 K→300 K. (B) A redukciós kísérlet, 1000 ppm H_2, során felvett ellenállás−hőmérséklet görbék. (C) Áram-feszültség görbe szintetikus levegő atmoszférában; amelyet a méréseket, a hőkezeléseket és a redukciós kísérletet követően vettünk fel.

A redukált réz nanoszálak ismételt szintetikus levegő atmoszférában történő oxidációja során (*5.32. A ábra*) az ellenállás 450 K (177 °C) körül emelkedni kezd. Érdemes megfigyelni, hogy az oxidáció magasabb hőmérsékleten következik be, mint a korábbi

esetben (*5.29. B ábra*) és az ellenállás emelkedése is jóval kisebb mértékű az első oxidáció utáni állapothoz képest. A *5.32. B ábra* az 1000 ppm hidrogénatmoszférában történő redukálására tett kísérleteket mutatja be. A mérések alapján az adott hőkezelés és a reduktív atmoszféra sem elegendő a minta fémrézzé történő visszaredukálásához. A folyamat irreverzibilitása valószínűleg a nanoszál klaszterek képződésének következménye, amelyet a FESEM felvételeken (*5.28. ábra*) követhetünk nyomon. A klaszterképződés gátolja a réz nanoszálak teljes egészében történő érintkezését a reduktív atmoszférával, amely által a teljes redukció sem mehet végbe. Lehetséges, hogy a felületen visszamaradt HDA beburkolja a nanoszálakat és megakadályozza a további redoxi ciklusok végbemenetelét. Az alacsony vezetőképesség és a nem lineáris I−V karakterisztika (*5.32. C ábra*) is azt igazolja, hogy a redukció nem ment végbe és a nanoszál hálózatot feltehetően különböző oxidok alkotják.

5.4. CuPt ÉS CuPd KÉTFÉMES NANOCSÖVEK ELŐÁLLÍTÁSA ÉS JELLEMZÉSE

5.4.1. Kétfémes CuPt, CuPd nanocsövek előállítása

A kétfémes nanocsövek előállításának első lépésében a hidrotermális úton előállított réz nanoszálak etanolos szuszpenzióját nitrogénatmoszférában bepároltuk. A tömeg meghatározását követően meghatározott mennyiségű abszolút etanolban homogén szuszpenziót készítettünk a nanoszálakból. Egy tipikus fémcsere helyettesítési reakció során 3 ml (1 mg/ml) réz nanoszál szuszpenziót legalább félórás ultrahangos kezelésnek vetettünk alá, majd legalább háromszor centrifugáltuk és DMSO-val mostuk. Miután a nanoszálakat DMSO-ban diszpergáltuk egy 50 ml-es háromnyakú gömblombikban, 5 percen keresztül visszafolyattuk nitrogénatmoszférában. A szuszpenzióhoz meghatározott mennyiségű, 1 mM koncentrációjú DMSO-ban oldott nemesfémsó (K_2PtCl_4, K_2PdCl_4) oldatot csepegtettünk. Ezt követően a vörösesbarna szuszpenzió színe megváltozott. Az erősen kevertetett szuszpenzió visszafolyatását még 10 percig folytattuk, majd hagytuk lehűlni. A terméket desztillált vízzel mostuk és centrifugáltuk.

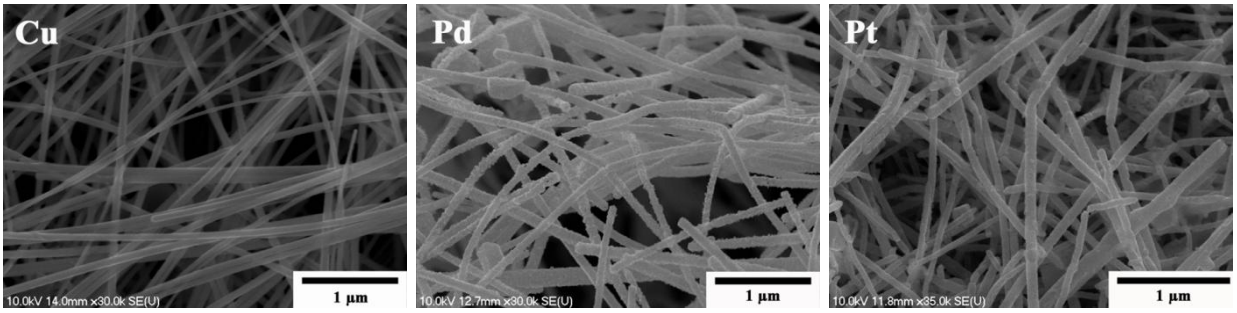
5.4.2. Az eredmények értékelése

A réz nanoszálak szuszpenziójához, 10^{-3} M-os K_2PdCl_4-, vagy K_2PtCl_4-oldatokat a Cu nanoszálak mennyiségére vonatkoztatva a következő mólarányokban adagoltunk: 0,10, 0,25, 0,50, 0,75, 1,00 és 1,50. A kísérleteket követően a mintákat mostuk, centrifugáltuk és jellemeztük.

5.4.2.1. Mechanizmus

A galvanikus fémcsere helyettesítési reakció során a réz nanoszálak vörösesbarna színe sötétszürkére változott, amely a CuPt és CuPd nanocsövek keletkezésére enged következtetni. A réz nanoszerkezetek, mint templátanyag használata két előnnyel is rendelkezik az ezüst nanoszerkezetekkel szemben: (i) kevésbé költséges és (ii) a termék tisztítása egyszerűbb, mivel a folyamat során $CuCl_2$ képződik, amely jól oldódik vízben és poláris oldószerekben szemben az AgCl-dal. A reakció közegeként DMSO-t választottuk, mert a vizes közegben a réz nanoszálak agglomerációja megnehezítette a folyamatot. Számos oldószerrel próbálkoztunk, mint pl.: abszolút etanol, 2-propanol, aceton stb. Végül a DMSO-t

találtuk a legalkalmasabbnak, hiszen kevésbé toxikus, mint más poláris aprotikus oldószerek, mint pl.: a dimetilformamid (DMF).



5.33. ábra: SEM felvételek: réz nanoszálak, 1,0 mólaránynál (K_2PdCl_4 vagy K_2PtCl_4/Cu) képződött CuPd és CuPt nanocsövek.

A reakció önként végbemegy, tekintve, hogy a $PtCl_4^{2-}$/Pt pár (0,74 V SHE-hoz képest) és a $PdCl_4^{2-}$/Pd pár (0,59 V SHE-hoz képest) standard elektródpotenciálja nagyobb, mint a Cu^{2+}/Cu páré (0,34 V SHE-hoz képest), ezért a réz képes redukálni a Pt- és Pd-ionokat. Mivel a $Cu^{+} + e^{-} = 0{,}52$ V standard elektródpotenciállal rendelkezik a Cu^{2+}-ionok képződése kedvezőbb, minta Cu^{+}-ionoké. A lejátszódó elektrokémiai folyamatokat a következő egyenletek írják le:

$$\mathbf{Cu(s) + PtCl_4^{2-}\,(aq) \longrightarrow Pt(s) + Cu^{2+}(aq) + 4Cl^{-}\,(aq)\quad E=0{,}395\ V}$$

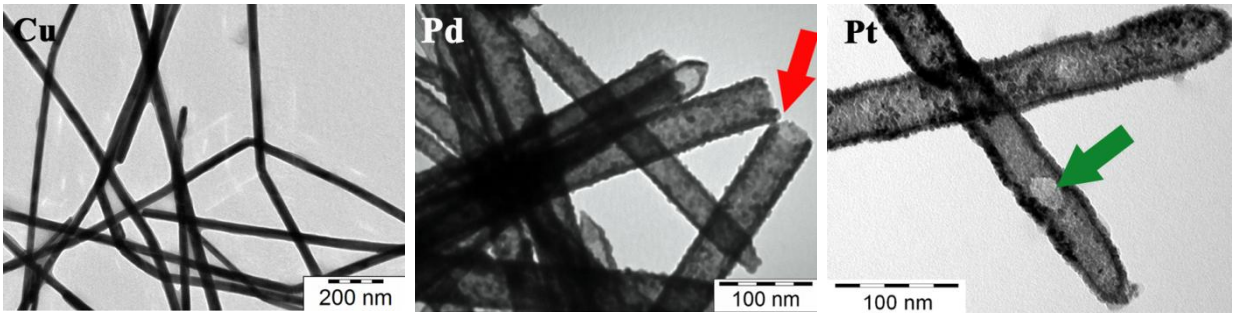
$$\mathbf{Cu(s) + PdCl_4^{2-}\,(aq) \longrightarrow Pd(s) + Cu^{2+}\,(aq) + 4Cl^{-}\,(aq)\quad E=0{,}25\ V}$$

5. egyenlet: A galvanikus fémcsere helyettesítéskor lejátszódó reakciók.

A kétfémes termékek SEM (*5.33. ábra*) és TEM (*5.34. ábra*) felvételei igazolják, hogy a termékek megtartották a réz nanoszálak alakját, azaz az egydimenziós struktúrát. Szemben a réz nanoszálakkal, ezeknek a nanocsöveknek a felülete rücskös, amit a felületükön kivált nemesfém részecskék eredményeznek. A templátként használt réz nanoszálak átmérői 64 ± 8 nm, míg hosszuk néhány mikrométer volt.

A TEM felvételeken a CuPd és CuPt nanoszerkezetek meglehetősen áttetszőek, ami arra enged következtetni, hogy nanocsövek képződtek. A nanocső képződését már más

kutatócsoportok is igazolták ezüst templátok segítségével nemesfém nanoszerkezetek előállításakor[160,221].

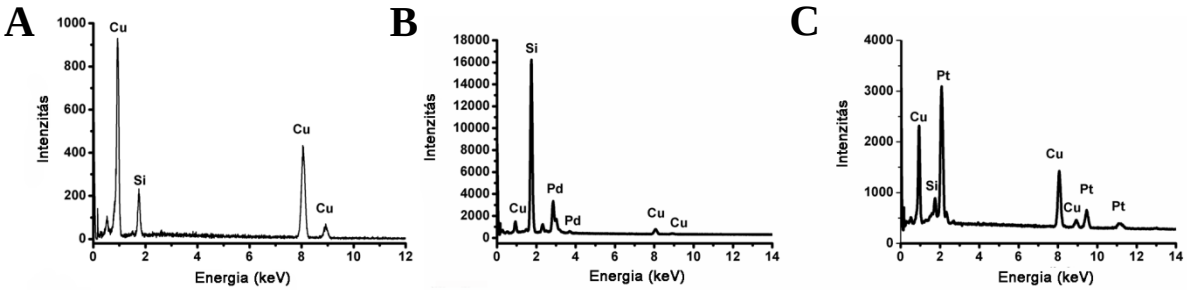


5.34. ábra: TEM felvételek: réz nanoszálak, 0,25 mólaránynál (K_2PdCl_4 vagy K_2PtCl_4/Cu) képződött CuPd és CuPt nanocsövek.

Annak ellenére, hogy a SEM felvételek szerint a nanocsövek végei zártak, néhány TEM felvételen (*5.34. ábra* piros nyíllal jelölt rész) látható a töréseknél, hogy a szerkezet üreges. Az is megfigyelhető, hogy a cserélt nanocsövek felületén viszonylag nagyméretű lyukak (*5.34. ábra* zöld nyíllal jelölt rész) láthatók, ami a reakció nagyon gyors lefutására utal[177]. Nem elhanyagolható az a megfigyelés sem, hogy hosszabb tárolás során a nanocsövek „öregedése” volt megfigyelhető.

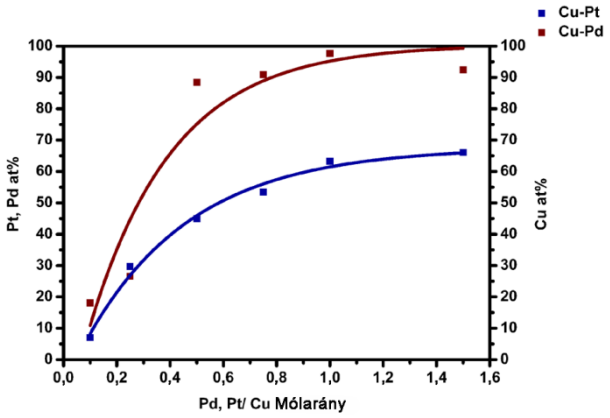
5.4.2.2. Fémtartalom meghatározása EDS-sel

A tisztítást követően energiadiszperzív röntgen spektroszkópiát alkalmaztunk a nanocsövek összetételének meghatározására. Az EDS spektrumokon rézre, platinára és palládiumra utaló erős intenzitású csúcsok jelentek meg (*5.35. ábra*). Az EDS vizsgálatok alapján fény derült arra, hogy a Cu-Pt és a Cu-Pd rendszerek különböző módon viselkednek.



5.35. ábra: (A) Cu nanoszálakról, (B) CuPd és (C) CuPt nanocsövekről készült EDS spektrumok, 1,0 mólaránynál (K_2PdCl_4 vagy K_2PtCl_4/Cu).

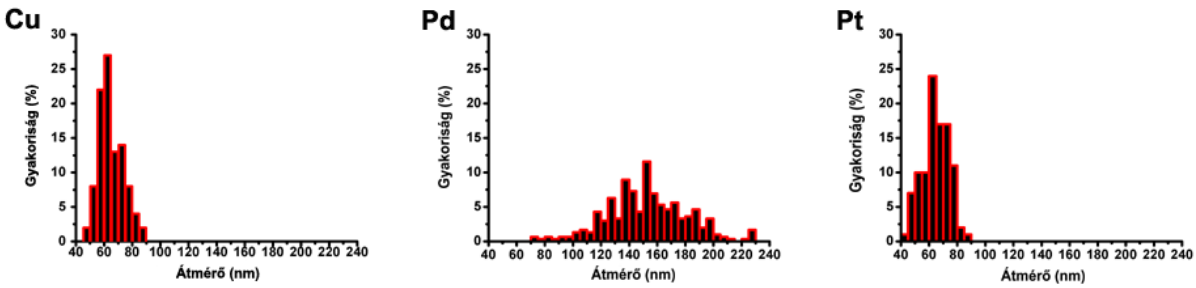
Az *5.36. ábra* egy olyan diagramot mutat be, ahol a nemesfém- és a réztartalom atomszázalékban mért változása, az adagolt nemesfém (K_2PtCl_4, K_2PdCl_4) és a templátként használt réz mólarányának függvényében tüntettük fel. Az ábrán jól látható, hogy a CuPd görbe jóval meredekebben emelkedik. Az EDS alapján 1-1,5 mólaránynál a nanocsöveket majdnem 100 %-ban Pd alkotja, ezzel szemben ennél a mólaránynál a CuPt nanocsövek 70 % alatti mennyiségben tartalmaznak platinát.



5.36. ábra: A CuPd és CuPt nanocsövek atomszázalékos összetétele a mólarány (K_2PdCl_4, K_2PtCl_4/Cu) függvényében.

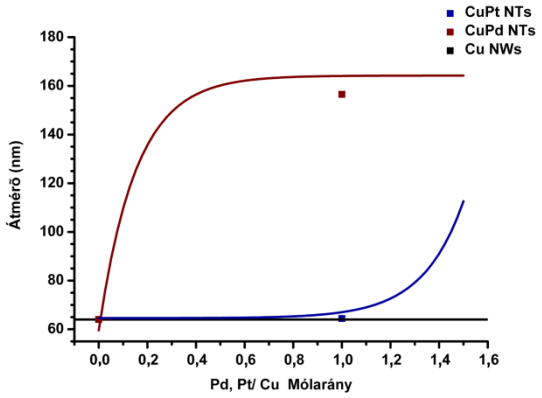
5.4.2.3. A nanocsövek átmérőinek méreteloszlása

Az *5.38. ábra* a méreteloszlási hisztogramok (*5.37. ábra*) alapján a nanocsövek átmérőinek változását mutatja be a Pt, Pd/Cu mólarányok függvényében. A templátként alkalmazott réz nanoszálak átmérőinek átlaga 64 ± 8 nm. Jól látható, hogy a két nemesfém esetében jelentősen eltérő az átmérők növekedése.



5.37. ábra: Átmérő eloszlási hisztogramok Cu NWs és 1,0 mólaránynál (K_2PdCl_4, K_2PtCl_4/Cu) a CuPd és CuPt nanocsövek esetében.

A platina fémcsere esetében méretnövekedés csak akkor volt megfigyelhető, amikor a jelenlévő réz mennyiségéhez képest több $PtCl_4^{2-}$-ot adtunk a rendszerhez. Feltételezhetően a feleslegben adott $PtCl_4^{2-}$ további lerakódáshoz vezet a nanocsövek felületén, ami azok megvastagodását eredményezi. Mivel 1:1 arány esetén a nanocsövek megvastagodása nem figyelhető meg, a Pt feltehetően beépül a réz kristályszerkezetébe és CuPt ötvözetet alkot. Ezt a feltételezést az is alátámasztja, hogy a nanocsövek átmérőinek eloszlása és szórása (Pt:Cu=1:1 mólaránynál) szinte megegyezik a templátként alkalmazott Cu nanocsövekével. Pt/Cu 1:1 mólaránynál a nanocsövek átmérőinek átlaga 64,4 nm, a szórás 9,4 nm.



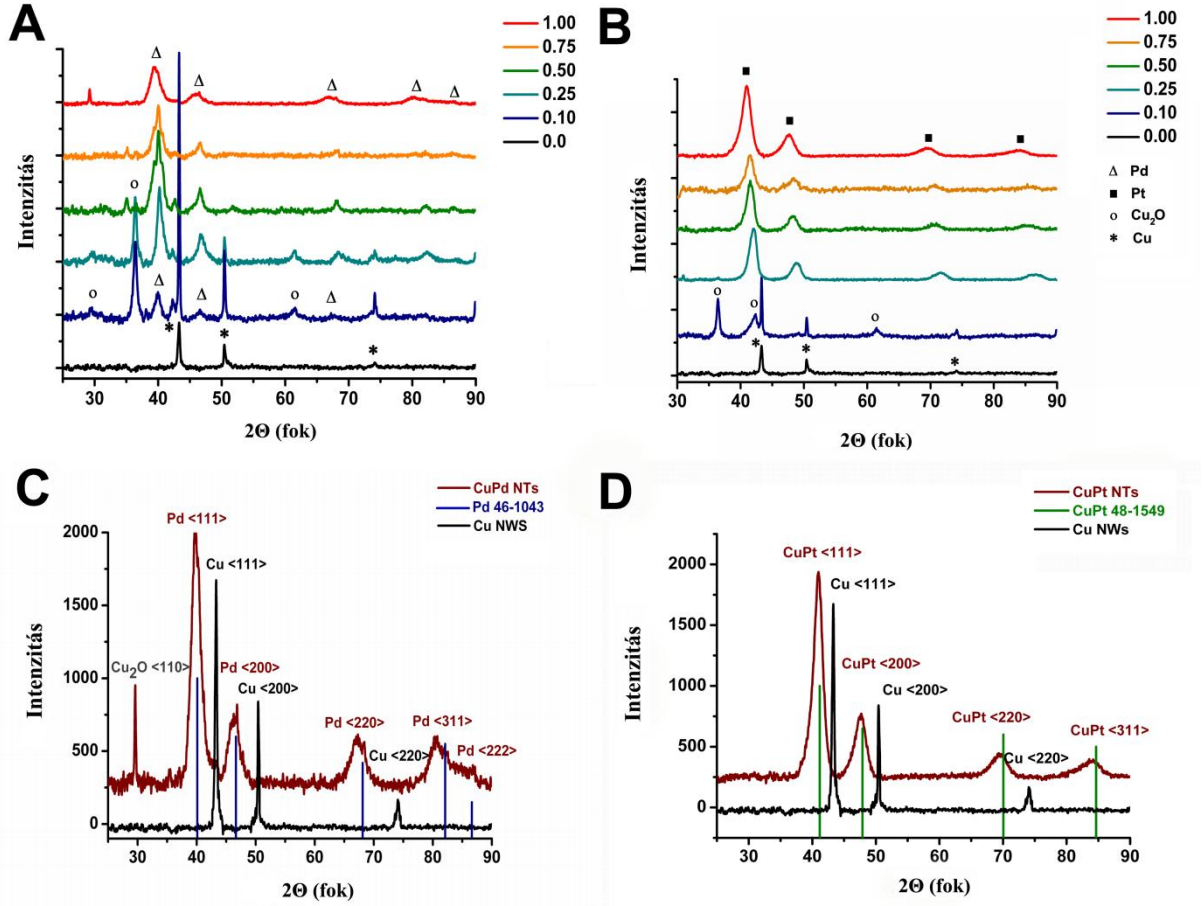
5.38. ábra: A nanocsövek átlagos átmérői a mólarány függvényében.

Ezzel szemben a CuPd nanocsöveknél már kismennyiségű $PdCl_4^{2-}$ is jelentős mértékű megvastagodást okozott. Pd:Cu=1:1 mólaránynál a nanocsövek átmérője (152,7 ± 28,5 nm) több mint 2,5-szeresére növekedett a kiindulási rézszálakhoz viszonyítva. Ebben az esetben feltételezésünk szerint a $PdCl_4^{2-}$ redukálódását követően a palládium nem épül be a kristályszerkezetbe, hanem a nanoszálak felületére rakódik le. A nanocsövek átmérőinek eloszlása lognormális és a szórás jóval nagyobb, mint a Cu nanoszálak és a CuPt nanocsövek esetében, ami diffúzióvezérelt lerakódási folyamatra utal.

5.4.2.4. Röntgendiffrakciós vizsgálat eredményei

A növekvő palládiumkoncentráció mellett előállított nanocsövek röntgen diffraktogramjait az *5.39. ábra* foglalja össze. A templátként használt réz nanoszálak diffraktogramján három jól elkülöníthető reflexiót azonosítottunk 2θ = 43,3, 50,4 és 74,2°-nál, amelyek egyértelműen az fcc réz (111), (200) és (220) kristálylapjaihoz rendelhetők. Néhány diffraktogramon megjelennek a Cu_2O (JCPDS ICDD kártya 78-2076) valamely (110), (111),

(200), (220) és (311) kristálylapjaihoz tartozó reflexiói 2θ = 29,5, 36,4, 42,3, 61,5 és 73,6°-nál. A Cu_2O reflexiók megjelenése a levegőn való tárolás, illetve a minta előkészítés során végbemenő oxidációs folyamat eredménye. Már viszonylag alacsony mólaránynál (0,1) megjelennek (*5.39. A ábra*) az fcc kristályszerkezettel rendelkező Pd (JCPDS ICDD kártya 46-1043) (111), (200), (220) és (311) kristálylapjaira jellemző reflexiók 2θ = 39,8, 46,6, 67,2 és 81,9 foknál. A K_2PdCl_4 mennyiségének növelésére a Cu-re és a Cu_2O-ra jellemző karakterisztikus reflexiók eltűntek, habár a 1:1 mólaránynál (*5.39. C ábra*), 2θ =29,5 foknál egy kis intenzitású csúcs még a Cu_2O jelenlétére utal a mintában. A mintában lévő réztartalmat az EDS mérések is alátámasztották, ezek alapján a nanocsövek 2,3 %-ban tartalmaznak rezet.

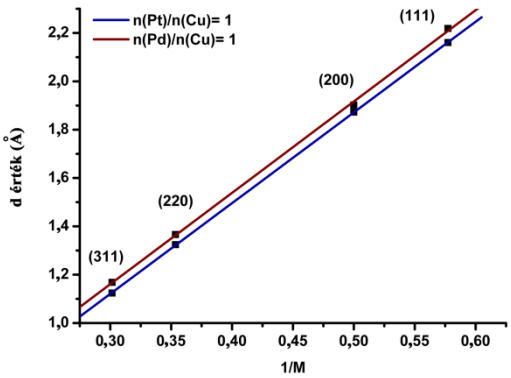


5.39. ábra: Röntgen diffraktogramok: Különböző mólarányoknál cserélt nanoszálak (A) Pt csere (B) Pd csere. (C) Pt csere és (D) Pd csere 1,0 mólaránynál (K_2PdCl_4 vagy K_2PtCl_4/Cu).

A Cu-Pd rendszerhez hasonlóan a Cu-Pt rendszerben (*5.39. B ábra*) is megjelennek Cu_2O reflexiók néhány helyen. A $PtCl_4^{2-}$ mennyiségének növelésére a reflexiók az egyre kisebb 2θ szögek felé tolódnak el, ugyanakkor a Cu_2O-ra jellemző reflexiók eltűnnek. Az

(*5.39. D ábra*) 1,0 mólaránynál előállított nanocsövek diffraktogramján jól láthatóak a CuPt ötvözet (JCPDS ICDD kártya 48-1549) (111), (200), (220) és (311) kristálylapjaira jellemző reflexiók 2θ = 41,0, 47,7, 69,7 és 84,7 foknál. Az EDS mérések ezzel analóg eredményeket mutattak, melyek alapján a nanocsöveket megközelítőleg 36,8 %-ban alkotja réz.

Az *5.40. ábra* a röntgen diffraktogramokból meghatározott d értékeket az 1/M függvényében mutatja be. Ez alapján a Pd/Cu=1,0 mólarány mellett előállított nanocsövek rácsállandója 3,779 Å. Ez valamivel kisebb, mint a JCPDS ICDD 46-1043 kártya szerinti 3,890 Å. A templátként alkalmazott réz nanoszálak rácsállandója 3,619 Å. A rácsállandó eltérését rendezetlen kristályszerkezet eredményezheti. A CuPt nanocsövek esetében meghatározott rácsállandó 3,753 Å, mely érték nagy hasonlóságot mutat az irodalomban közölt CuPt ötvözetek rácsállandójával (3,796 Å).



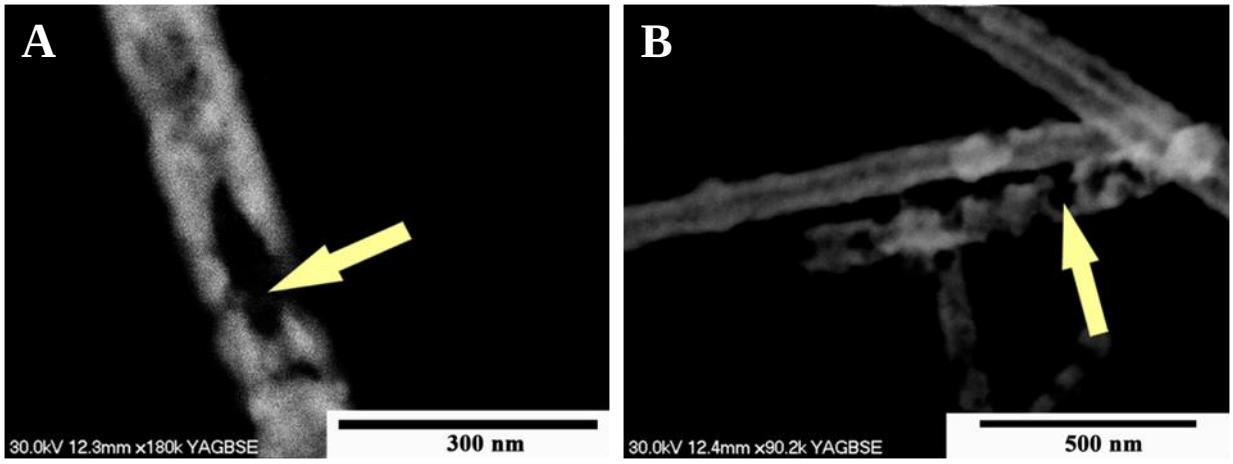
5.40. ábra: A CuPd és CuPt nanocsövek d értékei az 1/M függvényében, 1,0 mólaránynál (K_2PdCl_4, K_2PtCl_4/Cu).

5.4.3. Kialakulási hipotézis

A nanoszerkezetek felületén megjelenő kis rések (*5.41. ábra*) arra engednek következtetni, hogy a korróziós folyamat nem a teljes felületen megy végbe, hanem lokálisan iniciált. A közegben megjelenő, a K_2PdCl_4-ból, vagy K_2PtCl_4-ból származó kloridionok a tömbfázisbeli korróziós folyamatokhoz hasonlóan a nanoszerkezetek korróziójában is jelentős szerepet töltenek be. A felületen adszorbeálódó kloridionok fokozzák a felületi diffúzió sebességet, így felgyorsítják a korróziós folyamatot[222].

A SEM BSE (visszaszórt elektron) felvételek arról árulkodnak, hogy a nanoszálak felületén rések keletkeztek, amelyeken keresztül a nanoszálak anyaga belülről oxidáció révén távozni tudott (*5.41. ábra*).

A palládiumcserélt nanocsövek K_2PdCl_4:Cu 1:1 mólaránynál az EDS mérések alapján 2,3%-ban tartalmaznak rezet. A rézatomok a résen keresztül kilépnek és a felszín közelében redukálják a $PdCl_4^{2-}$-ionokat az oldatban, amelyek a nanoszál felületére eleinte csak kis szigetek formájában, majd a szálat teljesen bevonva rakódnak le, megvédve ezzel a réz nanoszál felületét a korróziós folyamattól.



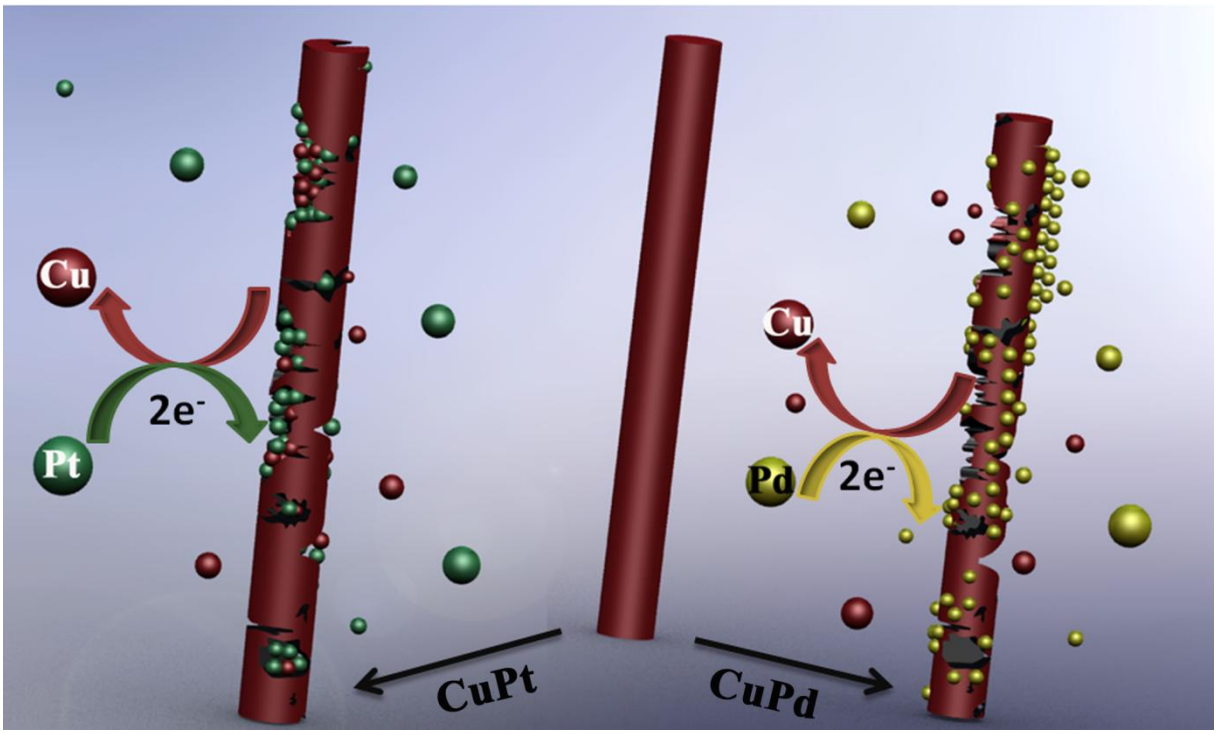
5.41. ábra: 1,5 (K_2PdCl_4 vagy K_2PtCl_4/Cu) mólaránynál előállított (A) CuPd és (B) CuPt nanoszálak SEM BSE felvételei.

Az oxidációs folyamat előrehaladtával egyre több és több palládium rakódik le a nanoszál felületén, mely folyamat rücskös felszínű nanocsövet eredményez. Mivel az EDS analízis fényt derített arra, hogy a nanoszerkezetek alig tartalmaznak rezet, feltételezhető, hogy a kialakult szerkezet üreges (*5.34. ábra*). Ugyanakkor a nanocsöveknek a végei zártak, mint az a SEM felvételeken is látható (*5.33. ábra*). A mólarány emelése a nanocsövek átmérőinek megnövekedését eredményezte, mellyel párhuzamosan – az EDS analízis alapján – csökkent a réztartalom. Valószínűleg ezen a hőmérsékleten és ebben a közegben nem képződik CuPd ötvözet, mivel az XRD mérések nem mutattak ötvözetre utaló reflexiókat. A folyamatos palládium lerakódás a nanoszálak felszínén azok megvastagodását idézi elő.

Az XRD analízis azt sugallta, hogy palládium-réz cserével szemben a platina ötvözetet képez a rézzel. Kimutattuk, hogy K_2PtCl_4 adagolásra a platinatartalom 66 %-ra emelkedett, majd ez az érték a Pt:Cu mólarány további emelésével nem változott. A galvanikus fémcsere helyettesítési reakcióban ez a megtorpanás a két fém elektrokémiai potenciálkülönbsége miatt bekövetkező gyors ötvözetképződéssel magyarázható. A folyamat korai fázisában a $PtCl_4^{2-}$ gyorsan reagál a rézatomokkal, azonban a folyamat során kevésbé reaktív CuPt felszín alakul ki. 2010 végén Lu és munkatársai hasonló módszerrel állított elő Au, CuPt és CuPd

nanocsöveket réz nanoszálakból. A galvanikus fémcsere helyettesítési reakciót szobahőmérsékleten 40-60 percen keresztül végezték. Az általuk előállított Pd és Pt nanocsövek kb. 10-12 %-ban tartalmaztak rezet az EDS mérések alapján. A kiindulási nanoszálak 50-150 nm-esek voltak, a nanocsövek valamivel vastagabbak (80-150 nm). A nanocsövek az ő esetükben is zártak voltak[177].

Az *5.42. ábra* egy sematikus rajzon keresztül mutatja be a kétfémes CuPt és CuPd nanocsövek kialakulását.



5.42. ábra: CuPt és CuPd nanocsövek feltételezett kialakulási mechanizmusának sematikus rajza. A zöld, sárga és bordó gömbök a Pd/$PdCl_4^-$-, Pt/$PtCl_4^-$- és Cu^{2+}-ionokat reprezentálják.

A különbségekben szerepe van a Kirkendall-féle anyagtranszport jelenségnek is[223]. Kirkendall kísérletei elsőként igazolták, hogy az atomos diffúzió lyukakon (vakanciákon) keresztül történik. McIlwarth és munkatársai Cu@Pt (Cu mag és Pt köpeny) és Pt@Cu (Pt mag és Cu köpeny) mag-héj nanoszerkezetek közti szerkezeti különbségeket fedeztek fel, és kimutatták, hogy a Pt diffúziója Cu-be gyorsabb, mint a Cu diffúziója Pt-ba[224]. Bélanger és munkatársai részletesen vizsgálták a grafitelektródra felvitt rézrétegen képződő Pd lerakódások morfológiáját[225]. Kimutatták, hogy a kialakuló morfológia erősen függ a $PdCl_2$ mennyiségétől. Alacsony, 5 mM $PdCl_2$ koncentráció esetén a Pd csak néhol borította be a rézfelszínt, így a szabadon lévő rézatomok és a Pd-vel borítottak is oxidálódtak és kioldódtak.

Nagyobb $PdCl_2$ koncentrációt alkalmazva palládium héj jön létre, ami beborítja a réz magot, ami ezután nem tud oxidálódni.

Annak dacára, hogy a Cu-Pd rendszer egy jól ismert ötvözet a diffúziós sebességekben keresendő annak oka, hogy miért nem alakul ki a két fém ötvözete az adott hőmérsékleten. A morfológiai különbségekért feltehetően a reakció folyamán bekövetkező elektrokémiai potenciálkülönbségekben bekövetkező változások tehetők felelőssé. Feltehetően a kialakuló CuPt ötvözetben levő réz jóval magasabb elektrokémiai potenciállal rendelkezik, amely révén, annak oxidációja nem megy végbe. Jól ismert tény, hogy eltérő szilárdfázisú diffúziósebességek pórusos és/vagy üreges nanoszerkezeteket eredményeznek oxidációs és ötvöződési folyamatokban[223], ami magyarázatul szolgálhat a nanocsövek kialakulására.

A kétfémes nanocsövek felhasználása leginkább a katalízis területén várható. A protoncsere membrán üzemanyagcellákban alkalmazott katalizátorok élettartamának meghosszabbítása jelentős kihívás a kutatók számára, amitől a celláknak a kereskedelmi forgalomba történő kerülése függhet[221]. A hordozós Pt-katalizátorok, mint például a Pt/C-katalizátor, az oxigén redukciós reakcióval (ORR) szemben mutatott kiemelkedő katalitikus aktivitásának köszönhetően az egyik leggyakrabban használt katódos katalizátorok. Ezek a katalizátorok azonban meglehetősen rövid élettartammal bírnak. Az elmúlt években egyéb, alacsony költségű, hosszabb élettartamú és magas ORR aktivitású nemplatina katalizátorok használata került előtérbe. Több kutatócsoport is kimutatta, hogy átmenetifémekkel kombinált palládium nanoszerkezetek megemelkedett katalitikus aktivitást mutatnak az ORR-ban[226-229]. Ding és kollégái nanocsöves, mezopórusos szerkezettel rendelkező kétfémes PdCu nanokompozitokat állított elő galvanikus fémcsere helyettesítési reakcióval[227]. Ezeken a kereskedelmi forgalomban kapható Pt/C-katalizátorhoz képest jelentős mértékben jobb ORR katalitikus aktivitást mértek. Ding csoportja azt is kimutatta, hogy az általuk előállított PtCu kétfémes nanoszerkezetek a metanol elektrooxidációjában magas aktivitással és kiemelkedő CO-dal szembeni ellenállóképességgel rendelkeznek[230]. Többen is igazolták, hogy a CuPd rendszer is sikeresen alkalmazható nitrátok elektrokatalitikus redukciójában[231,232].

Ezek a kutatási eredmények hűen tükrözik a CuPd és CuPt kétfémes nanoszerkezetek alkalmazhatóságát a katalízis több területén is. A galvanikus fémcsere helyettesítéssel előállított kétfémes nanocsövek feltehetően kiválóan alkalmazhatóak más olyan területeken is, ahol nagy felület:térfogat arány szükséges.

6. ÖSSZEFOGLALÁS

Az egydimenziós (1D) nanoszerkezetek (nanoszálak, nanorudak, nanocsövek stb.) lenyűgöző és egyedi tulajdonságaiknak köszönhetően egyre növekvő érdeklődést vívnak ki maguknak a nanotechnológia területén. Szemben a 0D-s nanoszerkezetekkel (kvantum dotok, nanorészecskék), az 1D nanoszerkezetek alkalmasabb modellnek bizonyultak az elektromos, mechanikai és optikai tulajdonságok kvantumhatárolástól és a mérettől való függésének tanulmányozására. Annak ellenére, hogy a nanoszálak alkalmasak lehetnek nanotechnológián alapuló eszközökben történő felhasználásra, eddig ez a terület igencsak döcögősen haladt. A problémát az egységes méretekkel, kristályszerkezettel, kémiai összetétellel rendelkező nanoszálak hiányának tudhatjuk be. Ezt felismerve egyre több kutatás, így a jelen munka is, a „jó minőségű" 1D nanoszerkezetek előállítására, jellemzésére és felhasználására koncentrálódik.

Dolgozatomban a réz nanoszálak hidrotermális úton történő előállítását, kialakulási mechanizmusát vizsgáltam, és követtem a reaktánsoknak és különböző adalékanyagoknak a réz nanoszerkezetek morfológiájára gyakorolt hatását. Vizsgáltam továbbá a nanoszálak elektromos tulajdonságait. Dolgozatom második felében galvanikus fémcsere helyettesítési reakcióval egydimenziós, nagy fajlagos felületű nemesfém nanoszerkezetek előállítását mutattam be.

A doktori disszertációban bemutatott eredményeket röviden az alábbiakban ismertetem:

A már ismert galvanikus fémcsere helyettesítési reakciót továbbfejlesztve pórusos Au, Pt és Pd nanorudakat állítottunk elő. Az új módszer lényeges lépését elektrokémiai leválasztással előállított nikkel nanorudak és nemesfémsók ($HAuCl_4$, K_2PtCl_6, K_2PdCl_4) reakciója képezi. A nanorudak pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatával meghatároztuk a nanorudak átlagos átmérőit, magyarázatot adtunk a méretnövekedésre és az eltérő méretekre.

A nanorudak röntgendiffrakciós, röntgen-fotoelektron spektroszkópiás és N_2-adszorpciós vizsgálatával bizonyítottuk, hogy a galvanikus fémcsere helyettesítési reakciót követően nikkel-szennyezés nem maradt vissza a templátként alkalmazott nikkel nanorudakból. Az adszorpciós vizsgálatok alapján a nanorudak fajlagos felülete megközelítőleg 30 m^2/g-nak adódott.

A platina és palládium nanorudak katalitikus aktivitását hidrogénezési reakcióban vizsgáltuk, melyhez az etilén hidrogénezését, mint modellreakciót választottuk. A méréseket -10−40 °C (263-313 K) hőmérséklettartományban végeztük el. Az Arrhenius görbékből meghatározott látszólagos aktiválási energiák: 43,7 ± 1,7 kJ/mol a Pt és 29,4 ± 1,3 kJ/mol a Pd nanorudak esetében.

Kidolgoztunk egy új hidrotermális eljárást réz nanoszálak előállítására, mellyel mikrométeres hosszúságú és legalább 50 hossz/átmérő aránnyal rendelkező nanoszálakat kaptunk. A nanoszálakat elektronmikroszkópiával és XRD-val jellemeztük. A mikroszkópos felvételek alapján a nanoszálak átlagos átmérője 64 ± 8 nm-nek adódott. Elektrondiffrakciós mérésekkel igazoltuk, hogy a szálak egykristályosak.

Vizsgáltuk a szintézisben használt 1-hexadecil-amin (HDA) és glükóz adalékanyagok szerepét. Kísérletsorozatokkal meghatároztuk a reakcióhoz szükséges optimális glükóz/HDA/$CuCl_2$ arányt, mely összetételnél a termék az egységes nanoszálak mellett csak igen kis mennyiségben tartalmaz egyéb morfológiájú nanorészecskéket.

Kimutattuk, hogy különböző rézsók (réz-nitrát, réz-klorid és réz-acetát) használata esetén csak a réz-klorid jelenlétében képződnek nanoszálak, azaz a kloridionok jelentős szerepet töltenek be a nanoszálak kialakulásában. Réz-acetátból és réz-nitrátból kiindulva tanulmányoztuk a nátrium-klorid, illetve nátrium-bromid adagolás hatását a képződő réz nanoszerkezetek morfológiájára.

A réz nanoszálak növekedési mechanizmusának megismerése érdekében követtük a nanoszálak kialakulását az idő függvényében. A TEM felvételek alapján kimutattuk, hogy 1 órás szintézist követően a mintát 2,1 ± 0,7 nm nanorészecskék alkotják és a HDA lapok formájában jelenik meg. 2-3 óra elteltével már néhány nanoszál is megjelenik a mintákban, melyeket a HDA feltekeredve vesz körül. Megfigyeléseink alapján egy lehetséges mechanizmust javasoltunk a nanoszálak kialakulására.

A nanoszálak elektromos tulajdonságinak mérése során oxidatív és reduktív atmoszférában hőkezelést alkalmaztunk. A vizsgálatok klaszterképződést mutattak ki a szálak felületén. Az első redoxi ciklust követően a nanoszálakat nem tudtuk újra oxidálni és redukálni.

Egy új módszert dolgoztunk ki CuPt és CuPd kétfémes nanocsövek előállítására réz nanoszálakon végzett galvanikus fémhelyettesítési reakcióval. A kétfémes nanoszálakon elvégzett elektronmikroszkópos és energiadiszperzív spektroszkópiai mérések alapján

megállapítottuk, hogy a folyamat során a nanoszálak felületén kis rések, üregek keletkeznek. Az elektronmikroszkópos felvételek fényt derítettek arra is, hogy míg a Pt esetében nem történik jelentős változás a nanoszálak átmérőiben, addig a Pd fémcsere esetében a nanoszálak jelentős megvastagodása következik be már kis koncentrációban adagolt $PdCl_4^{2-}$ hatására.

Röntgendiffrakciós vizsgálatokkal kimutattuk, hogy a Cu-Pt csere esetén a nanoszálakat CuPt ötvözetet alkotja és réztartalmuk ~33 atom %, ami további $PtCl_4^{2-}$ adagolással nem csökkenthető. Ezzel szemben, Cu-Pd fémcsere esetében, a $PdCl_4^{2-}$ koncentrációjának emelésével a nanoszálak réztartalma 2-3 atom % körüli értékre csökkenthető és XRD-vel nem mutatható ki ötvözet képződése.

7. SUMMARY

One-dimensional nanostructures (i.e., nanowires, nanorods, nanotubes) have gained steadily growing interest in the field of nanotechnology owing to their fascinating and unique properties. In comparison with the zero dimensional nanostructures, such as quantum dots and nanoparticles, 1D nanostructures have proved to be better models for the investigation of the dependence of electronic transport and optical and mechanical properties on dimensionality and quantum confinement. Consequently, nanowires, in particular, should play an important role in future nanodevices, contrary to the fact that this field of nanotechnology have advanced relatively slowly until very recently. This problem must have been caused by the lack of nanowires with well-controlled sizes, crystallinity and chemical composition hindering their utilization in devices. Recognizing this fact, more and more research projects have been focused on the synthesis, characterization and utilization of nanowires.

In this thesis the mechanism of formation, the electrical properties and the morphological characterization of copper nanowires synthesized by a simple hydrothermal procedure have been discussed. The role of each reactant and the effect of copper and other salts in the formation of nanowires have also been studied. Furthermore, 1D noble metal nanorods (Pt, Pd) with high specific surface area have been prepared by applying the galvanic exchange reaction.

The major results of this PhD thesis are the following:

The well-known galvanic exchange reaction has been improved for the synthesis of porous Au, Pt, and Pt nanorods produced by exposing Ni nanorods to aqueous solutions of the corresponding metal salts ($HAuCl_4$, K_2PtCl_6, K_2PdCl_4). Scanning electron microscopy (SEM) was used to study the morphology of the nanorods. Based on SEM images the diameter size distribution was assessed and a possible explanation for the size increase and altering sizes of the nanorods was suggested.

The results of powder X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy, and N_2 adsorption-desorption measurements clearly indicated that no nickel residues from the Ni templates are present in the porous nanorods. The specific surface area of the Pt, Pd and Au nanostructures were found to be ~30 m^2/g.

In order to check their catalytic activities, the porous Pd and Pt nanorods have been studied in a model reaction, namely in the hydrogenation of ethylene. The measurements were carried out in the temperature range of -10 - 40 °C (263-313 K). Based on the Arrhenius plots the apparent activation energies for Pt and Pd nanowires were found to be: 43.7 ± 1.7 kJ/mol and 29.4 ± 1.3 kJ/mol, respectively.

We have demonstrated a novel hydrothermal route for the preparation of copper nanowires with lengths ranging from several hundreds of nanometers to several micrometers and high aspect (above 50) ratio. Nanowires were characterized by electron microscopy and XRD. The microscopy records showed that the Cu nanowires have a uniform diameter of 64 ± 8 nm. The electron diffraction (ED) analysis revealed and proved that the nanowires were single crystals.

In order to assess the optimal ratio of glucose/1-hexadecylamine (HDA)/$CuCl_2$ needed to obtain a final product composed of mostly nanowires, the role of HDA and glucose have been investigated by a series of experiments.

We have demonstrated that using copper-nitrate or copper-acetate instead of copper-chloride no nanowires were formed, indicating that the chloride ions have an indispensable role in the formation mechanism. Furthermore, variation in the morphology of the copper nanostructure was investigated by adding sodium-chloride or sodium-bromide when copper-acetate or copper-nitrate were used as Cu sources for the syntheses.

Since the growth mechanism of copper NWs is not fully understood yet, hydrothermal syntheses of various durations were performed in order to gain insight into the growth kinetics. In the case of 1 hour synthesis the samples were mostly composed of 2.1 ± 0.7 nm copper nanoparticles and hardly any nanowires appeared. At this early stage the HDA was observable as planes in the TEM images. On increasing the synthesis period to 2 and 3 hours, some copper nanowires showed up and the structure of HDA appeared to be coiled rather than planar. Based on our investigations we have suggested a possible mechanism: the initial formation of nanoparticles is followed by the growth of NWs at later stages.

The electrical properties of copper NWs have been measured using oxidative/reductive atmospheres and heating cycles. Cluster formation was observed during electrical testing of Cu NWs. The sample could not be reduced and re-oxidized again after the first oxidation-reduction cycle.

We have developed a new method for the preparation of CuPd and CuPt bimetallic nanotubes (NTs) by applying the galvanic replacement reaction. The NTs were characterized by transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscopy (SEM) combined with energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and X-ray diffraction (XRD) techniques. The BSE images revealed formation of etch pits on the surface of the NWs/NTs indicating the absence of copper, being removed by oxidation from the interior of the NWs. Electron microscopy studies shed light on the different behavior of the two systems. When exchanging copper with Pt, size increase was experienced only after the addition of more $PtCl_4^{2-}$ salt than the amount of Cu present. Contrary to this phenomenon, it is clearly seen that the size increase of the CuPd nanowires has already been triggered by adding a small amount of $PdCl_4^{2-}$.

As for Pt, the XRD analysis suggests that Pt probably diffuses into the copper to form CuPt alloy. Upon adding more and more K_2PtCl_4 solution to the system the Pt content increases until about 66 %, that is, the copper content of the NWs (~33 atomic %) cannot be further decreased. On the contrary, the Cu-Pd metal exchange reaction resulted in a much lower copper content (~2-3 atomic %) and no formation of CuPd alloy was shown by XRD analysis.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Elsősorban köszönettel tartozom témavezetőmnek, *Dr. Kónya Zoltán* tanszékvezető egyetemi docensnek munkám során nyújtott segítségéért és tanácsaiért. Köszönöm *Dr. Kukovecz Ákos* egyetemi docensnek, hogy segítséget nyújtott eredményeim értelmezésében és publikálásában. Segítségük és kitartó ösztönzésük nélkül ez a munka nem készülhetett volna el.

Ezúton szeretnék köszönetet mondani *Dr. Kiricsi Imre* egykori tanszékvezető egyetemi tanárnak, amiért lehetővé tette számomra, hogy az Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszéken végezhessem doktori disszertációm megírásához szükséges munkámat.

Szeretnék köszönetet mondani *Sápi András* kollegámnak és barátomnak, hogy megosztotta velem sajátos világképét és hasznos tanácsival előremozdította doktori munkámat.

Természetesen köszönöm a *tanszék összes dolgozójának* a rendkívüli légkört és a legkülönfélébb segítséget, amelyet munkám során nyújtottak.

Hálával tartozom *Dr. Pulickel M. Ajayannak, Dr. Vajtai Róbertnek* és *Dr. Ashavani Kumarnak* a Rice University-n nyújtott segítségéért és támogatásáért.

Köszönettel tartozom *Dr. Kordás Krisztiánnak*, hasznos észrevételeiért és a közös munka lehetőségéért, különösen az elektromos mérésekért.

Végül, de nem utolsó sorban szeretnék köszönetet mondani *családomnak* tanulmányaim során nyújtott támogatásukért, külön köszönöm *Édesapám* kutatásaimmal kapcsolatos tanácsait és megjegyzéseit.

ACKNOWLEDGEMENT

First of all I wish to thank *my family* for their complete confidence and love during my graduate studies. Especially, I would like to thank to *my father* for his comments regarding my work.

I am heartily thankful to my supervisor *Prof. Zoltán Kónya* for guiding my career and for his useful suggestions regarding my work. Gratitude is also given to *Prof. Ákos Kukovecz* for the inspiring discussions, constructive comments and criticisms. Without their help and guidance, none of this work would have been possible.

I would like to thank to *Prof. Imre Kiricsi*, the late head of the Department of Applied and Environmental Chemistry, who gave me the opportunity to work in his group. He was a remarkable teacher who encouraged me during my research.

I am thankful for my colleague and friend *András Sápi* for sharing with me his unique way of seeing the world and for his useful advices.

I thank all of the staff of the Department of Applied and Environmental Chemistry of the University of Szeged.

I take this opportunity to truly thank, *Prof. Pulickel M. Ajayan* at Rice University, for his guidance, support and encouragement for my work and life. I am grateful for his hospitality which I enjoyed at Rice University. I express my gratitude to *Prof. Róbert Vajtai* and *Dr. Ashavani Kumar* at Rice University, for their technical assistance and discussions during my research. Many thanks to all *group members* in Prof. Ajayans' group for the wonderful time I had.

I express my gratitude to *Prof. Krisztián Kordás* at University of Oulu, for his constructive comments and for the collaborative work regarding the electrical measurements.

IRODALOMJEGYZÉK

1. National Nanotechnology Initiative, http://www.nano.gov.
2. P. R. Feynman, *Engineering and Science*, 1960, **23:5**, 22-36.
3. C. P. J. Poole and F. J. Owens, *Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, INC., Hoboken, NJ*, 2003, 1-7.
4. N. Taniguchi, *Proceeding Intl. Conf. Prod. Eng. Tokyo, Part II, Japan Society of Precision Engineering*, 1974.
5. K. E. Drexler, *Doubleday*, 1986.
6. G. Binnig and H. Rohrer, *IBM Journal of Research and Development*, 1986, **30: 4**, 279-293.
7. H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl and R. E. Smalley, *Nature*, 1985, **318**, 162-163.
8. S. Iijima, *Nature*, 1991, **354**, 56-58.
9. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva and A. A. Firsov, *Science*, 2004, **306**, 666-669.
10. A. Csanády, E. Kálmán and G. Konczos, *MTA Kémiai Kutató Központ, ELTE Eötvös Kiadó*, 2009, 13-18.
11. K. Ziemelis, *Nature*, 2000, **406**, 1021-1021.
12. P. Buffat and J. P. Borel, *Physical Review A*, 1976, **13**, 2287.
13. S. Link, C. Burda, M. B. Mohamed, B. Nikoobakht and M. A. El-Sayed, *Physical Review B*, 2000, **61**, 6086.
14. Y. Wu and P. Yang, *Applied Physics Letters*, 2000, **77**, 43-45.
15. J. Hu, T. W. Odom and C. M. Lieber, *Accounts of Chemical Research*, 1999, **32**, 435-445.
16. K. S. Shankar and A. K. Raychaudhuri, *Materials Science and Engineering: C*, 2005, **25**, 738-751.
17. D. A. Wharam, T. J Thornton, R. Newbury, M. Pepper, H. Ahmed, J. E. F. Frost, D. G. Hasko, D. C. Peacock, D. A. Ritchie and G. A. C. Jones, *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 1988, **21**, L209.
18. Y. Cui, Q. Wei, H. Park and C. M. Lieber, *Science*, 2001, **293**, 1289-1292.
19. D. H. Cobden, *Nature*, 2001, **409**, 32-33.
20. X. Duan, Y. Huang, Y. Cui, J. Wang and C. M. Lieber, *Nature*, 2001, **409**, 66-69.
21. Y. Huang, X. Duan, Y. Cui, L. J. Lauhon, K.-H. Kim and C. M. Lieber, *Science*, 2001, **294**, 1313-1317.
22. R. F. Service, *Science*, 2001, **293**, 782-785.
23. Z. Zhang, X. Sun, M. S. Dresselhaus, J. Y. Ying and J. Heremans, *Physical Review B*, 2000, **61**, 4850.
24. Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim and H. Yan, *Advanced Materials*, 2003, **15**, 353-389.
25. C. Z. Li, H. X. He, A. Bogozi, J. S. Bunch and N. J. Tao, *Applied Physics Letters*, 2000, **76**, 1333-1335.
26. F. Favier, E. C. Walter, M. P. Zach, T. Benter and R. M. Penner, *Science*, 2001, **293**, 2227-2231.
27. M. Volmer and I. and Estermann, *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei* 1921, **7**, 13-17.
28. G. W. Sears, *Acta Metallurgica*, 1955, **3**, 361-366.

29. Y. Zhang, N. Wang, S. Gao, R. He, S. Miao, J. Liu, J. Zhu and X. Zhang, *Chemistry of Materials*, 2002, **14**, 3564-3568.
30. D. M. Mattox, *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*, Noyes Publications, Westwood NJ, USA, 1998.
31. R. S. Wagner and W. C. Ellis, *Applied Physics Letters*, 1964, **4**, 89-90.
32. X. Duan and C. M. Lieber, *Journal of the American Chemical Society*, 1999, **122**, 188-189.
33. Y. Wu and P. Yang, *Chemistry of Materials*, 2000, **12**, 605-607.
34. M. Yazawa, M. Koguchi, A. Muto and K. Hiruma, *Advanced Materials*, 1993, **5**, 577-580.
35. Y. Wang, G. Meng, L. Zhang, C. Liang and J. Zhang, *Chemistry of Materials*, 2002, **14**, 1773-1777.
36. Y. Wu and P. Yang, *Journal of the American Chemical Society*, 2001, **123**, 3165-3166.
37. T. J. Trentler, K. M. Hickman, S. C. Goel, A. M. Viano, P. C. Gibbons and W. E. Buhro, *Science*, 1995, **270**, 1791.
38. K. Byrappa and T. Adschiri, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 2007, **53**, 117-166.
39. J. R. Heath and F. K. LeGoues, *Chemical Physics Letters*, 1993, **208**, 263-268.
40. G. Wulff, *Zeitschrift für Kristallographie*, 1901, **34**, 449.
41. J. A. Venables, *Cambridge University Press, Cambridge*, 2000, 4.
42. Z. L. Wang, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2000, **104**, 1153-1175.
43. T. S. Ahmadi, Z. L. Wang, T. C. Green, A. Henglein and M. A. El-Sayed, *Science*, 1996, **272**, 1924-1925.
44. Y. Sun and Y. Xia, *Science*, 2002, **298**, 2176-2179.
45. A. C. Curtis, D. G. Duff, P. P. Edwards, D. A. Jefferson, B. F. G. Johnson, A. I. Kirkland and A. S. Wallace, *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1988, **27**, 1530-1533.
46. J. S. Bradley, B. Tesche, W. Busser, M. Maase and M. T. Reetz, *Journal of the American Chemical Society*, 2000, **122**, 4631-4636.
47. Y. Sun, B. Mayers, T. Herricks and Y. Xia, *Nano Letters*, 2003, **3**, 955-960.
48. Y. Xiong and Y. Xia, *Advanced Materials*, 2007, **19**, 3385-3391.
49. Y. Xiong, J. M. McLellan, Y. Yin and Y. Xia, *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, **46**, 790-794.
50. B. Lim, Y. Xiong and Y. Xia, *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, **46**, 9279-9282.
51. Y. Xia, Y. Xiong, B. Lim and S. E. Skrabalak, *Angewandte Chemie International Edition*, 2009, **48**, 60-103.
52. Y. Sun, Y. Yin, B. T. Mayers, T. Herricks and Y. Xia, *Chemistry of Materials*, 2002, **14**, 4736-4745.
53. Y. Sun, B. Gates, B. Mayers and Y. Xia, *Nano Letters*, 2002, **2**, 165-168.
54. Y. Sun and Y. Xia, *Advanced Materials*, 2002, **14**, 833-837.
55. F. Carmona, F. Barreau, P. Delhaes and R. Canet, *Journal de Physique Lettres*, 1980, **41**, 531-533.
56. J. Stejny, J. Dlugosz and A. Keller, *Journal of Materials Science*, 1979, **14**, 1291-1300.
57. K. W. Bagnall, *The Chemistry of Selenium, Tellurium, Polonium*, Elsevier, New York, 1966.
58. B. Gates, B. Mayers, B. Cattle and Y. Xia, *Advanced Functional Materials*, 2002, **12**, 219-227.

59. B. Gates, Y. Yin and Y. Xia, *Journal of the American Chemical Society*, 2000, **122**, 12582-12583.
60. M. Mo, J. Zeng, X. Liu, W. Yu, S. Zhang and Y. Qian, *Advanced Materials*, 2002, **14**, 1658-1662.
61. B. Mayers, B. Gates, Y. Yin and Y. Xia, *Advanced Materials*, 2001, **13**, 1380-1384.
62. R. Helmut, S. Bernhard and V. Joachim, *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1988, **27**, 113-158.
63. R. Yang, C. Sui, J. Gong and L. Qu, *Materials Letters*, 2007, **61**, 900-903.
64. A. Saedi and M. Ghorbani, *Materials Chemistry and Physics*, 2005, **91**, 417-423.
65. G. E. Possin, *Review of Scientific Instruments*, 1970, **41**, 772-774.
66. L. Sun, P. C. Searson and C. L. Chien, *Applied Physics Letters*, 1999, **74**, 2803-2805.
67. C. M. Yang, H. S. Sheu and K. J. Chao, *Advanced Functional Materials*, 2002, **12**, 143-148.
68. K. B. Lee, S. M. Lee and J. Cheon, *Advanced Materials*, 2001, **13**, 517-520.
69. B. H. Hong, S. C. Bae, C.-W. Lee, S. Jeong and K. S. Kim, *Science*, 2001, **294**, 348-351.
70. F. Keller, M. S. Hunter and D. L. Robinson, *Journal of The Electrochemical Society*, 1953, **100**, 411-419.
71. G. E. Thompson, R. C. Furneaux, G. C. Wood, J. A. Richardson and J. S. Goode, *Nature*, 1978, **272**, 433-435.
72. H. Masuda and K. Fukuda, *Science*, 1995, **268**, 1466-1468.
73. T. L. Wade and J. E. Wegrowe, *The European Physical Journal - Applied Physics* 2005, **29**, 3-22.
74. J. C. Hulteen and C. R. Martin, *Journal of Materials Chemistry*, 1997, **7**, 1075.
75. J.-G. Wang, M.-L. Tian, N. Kumar and T. E. Mallouk, *Nano Letters*, 2005, **5**, 1247-1253.
76. C. R. Martin, *Chemistry of Materials*, 1996, **8**, 1739-1746.
77. C. R. Martin, *Science*, 1994, **266**, 1961-1966.
78. J. H. Sarah, P. Emma Kathryn, Q. Lidong and A. M. Chad, *Angewandte Chemie International Edition*, 2006, **45**, 2672-2692.
79. M. E. T. Molares, V. Buschmann, D. Dobrev, R. Neumann, R. Scholz, I. U. Schuchert and J. Vetter, *Advanced Materials*, 2001, **13**, 62-65.
80. J. C. v. B. Kjeld, F. Arianna and S. Seiji, *Angewandte Chemie International Edition*, 2003, **42**, 980-999.
81. K. Nielsch, R. B. Wehrspohn, J. Barthel, J. Kirschner, U. Gosele, S. F. Fischer and H. Kronmuller, *Applied Physics Letters*, 2001, **79**, 1360-1362.
82. C. K. Preston and M. Moskovits, *The Journal of Physical Chemistry*, 1993, **97**, 8495-8503.
83. F. d. M. de Horne, L. Piraux and S. Michotte, *Applied Physics Letters*, 2005, **86**, 152510-152513.
84. N. J. Gerein and J. A. Haber, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, **109**, 17372-17385.
85. S. O. Obare, N. R. Jana and C. J. Murphy, *Nano Letters*, 2001, **1**, 601-603.
86. K. S. Mayya, D. I. Gittins, A. M. Dibaj and F. Caruso, *Nano Letters*, 2001, **1**, 727-730.
87. Y. Yin, Y. Lu, Y. Sun and Y. Xia, *Nano Letters*, 2002, **2**, 427-430.
88. P. M. Ajayan, O. Stephan, P. Redlich and C. Colliex, *Nature*, 1995, **375**, 564-567.
89. Y. Zhang and H. Dai, *Applied Physics Letters*, 2000, **77**, 3015-3017.
90. G.-Y. Xiong, D. Z. Wang and Z. F. Ren, *Carbon*, 2006, **44**, 969-973.
91. Y. Sun, B. T. Mayers and Y. Xia, *Nano Letters*, 2002, **2**, 481-485.

92. B. Gates, Y. Wu, Y. Yin, P. Yang and Y. Xia, *Journal of the American Chemical Society*, 2001, **123**, 11500-11501.
93. B. Gates, B. Mayers, Y. Wu, Y. Sun, B. Cattle, P. Yang and Y. Xia, *Advanced Functional Materials*, 2002, **12**, 679-686.
94. V. K. LaMer and R. H. Dinegar, *Journal of the American Chemical Society*, 1950, **72**, 4847-4854.
95. M. A. Watzky and R. G. Finke, *Journal of the American Chemical Society*, 1997, **119**, 10382-10400.
96. L. Colombi Ciacchi, W. Pompe and A. De Vita, *Journal of the American Chemical Society*, 2001, **123**, 7371-7380.
97. J.-M. Zhang, F. Ma and K.-W. Xu, *Applied Surface Science*, 2004, **229**, 34-42.
98. S. Iijima and T. Ichihashi, *Physical Review Letters*, 1986, **56**, 616.
99. J. L. Elechiguerra, J. Reyes-Gasga and M. J. Yacaman, *Journal of Materials Chemistry*, 2006, **16**, 3906-3919.
100. H. Hofmeister, S. A. Nepijko, D. N. Ievlev, W. Schulze and G. Ertl, *Journal of Crystal Growth*, 2002, **234**, 773-781.
101. P. M. Ajayan and L. D. Marks, *Physical Review Letters*, 1988, **60**, 585.
102. C. L. Cleveland and U. Landman, *The Journal of Chemical Physics*, 1991, **94**, 7376-7396.
103. V. Germain, J. Li, D. Ingert, Z. L. Wang and M. P. Pileni, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003, **107**, 8717-8720.
104. Y. Xiong, A. R. Siekkinen, J. Wang, Y. Yin, M. J. Kim and Y. Xia, *Journal of Materials Chemistry*, 2007, **17**, 2600-2602.
105. B. Wiley, T. Herricks, Y. Sun and Y. Xia, *Nano Letters*, 2004, **4**, 1733-1739.
106. B. J. Wiley, Y. Xiong, Z.-Y. Li, Y. Yin and Y. Xia, *Nano Letters*, 2006, **6**, 765-768.
107. Y. Xiong, J. Chen, B. Wiley, Y. Xia, S. Aloni and Y. Yin, *Journal of the American Chemical Society*, 2005, **127**, 7332-7333.
108. B. Wiley, Y. Sun and Y. Xia, *Langmuir*, 2005, **21**, 8077-8080.
109. K. E. Korte, S. E. Skrabalak and Y. Xia, *Journal of Materials Chemistry*, 2008, **18**, 437-441.
110. Y. Xiong, H. Cai, Y. Yin and Y. Xia, *Chemical Physics Letters*, 2007, **440**, 273-278.
111. A. R. Tao, S. Habas and P. Yang, *Small*, 2008, **4**, 310-325.
112. C. J. Murphy and N. R. Jana, *Advanced Materials*, 2002, **14**, 80-82.
113. A. Azarian, A. Irajizad, A. Dolati and M. Ghorban, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2007, **19**, 446007.
114. G. G. Jernigan and G. A. Somorjai, *Journal of Catalysis*, 1994, **147**, 567-577.
115. Y. Zhang, W. Huang, S. E. Habas, J. N. Kuhn, M. E. Grass, Y. Yamada, P. Yang and G. A. Somorjai, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, **112**, 12092-12095.
116. S. S. Fu and G. A. Somorjai, *The Journal of Physical Chemistry*, 1992, **96**, 4542-4549.
117. G. A. Somorjai, R. L. York, D. Butcher and J. Y. Park, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2007, **9**, 3500-3513.
118. G. Somorjai, F. Tao and J. Park, *Topics in Catalysis*, 2008, **47**, 1-14.
119. Z. Liu and Y. Bando, *Advanced Materials*, 2003, **15**, 303-305.
120. H. Choi and S.-H. Park, *Journal of the American Chemical Society*, 2004, **126**, 6248-6249.
121. M. E. T. Molares, E. M. Hohberger, C. Schaeflein, R. H. Blick, R. Neumann and C. Trautmann, *Applied Physics Letters*, 2003, **82**, 2139-2141.
122. Z. Liu, Y. Yang, J. Liang, Z. Hu, S. Li, S. Peng and Y. Qian, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003, **107**, 12658-12661.

123. M. Y. Yen, C. W. Chiu, C. H. Hsia, F. R. Chen, J. J. Kai, C. Y. Lee and H. T. Chiu, *Advanced Materials*, 2003, **15**, 235-237.
124. A. Filankembo and M. P. Pileni, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2000, **104**, 5865-5868.
125. M.-P. Pileni, *Nature Materials*, 2003, **2**, 145-150.
126. D. Dobrev, J. Vetter, N. Angert and R. Neumann, *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 1999, **69**, 233-237.
127. T. Gao, G. W. Meng, J. Zhang, Y. W. Wang, C. H. Liang, J. C. Fan and L. D. Zhang, *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 2001, **73**, 251-254.
128. M. Tian, J. Wang, J. Kurtz, T. E. Mallouk and M. H. W. Chan, *Nano Letters*, 2003, **3**, 919-923.
129. J.-L. Duan, J. Liu, H.-J. Yao, D. Mo, M.-D. Hou, Y.-M. Sun, Y.-F. Chen and L. Zhang, *Materials Science and Engineering: B*, 2008, **147**, 57-62.
130. M. E. Toimil Molares, J. Brötz, V. Buschmann, D. Dobrev, R. Neumann, R. Scholz, I. U. Schuchert, C. Trautmann and J. Vetter, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2001, **185**, 192-197.
131. S. Fletcher, *Journal of Crystal Growth*, 1983, **62**, 505-512.
132. A. Filankembo, S. Giorgio, I. Lisiecki and M. P. Pileni, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003, **107**, 7492-7500.
133. M. Cao, C. Hu, Y. Wang, Y. Guo, C. Guo and E. Wang, *Chemical Communications*, 2003, **15**, 1884-1885.
134. A. A. Setlur, J. M. Lauerhaas, J. Y. Dai and R. P. H. Chang, *Applied Physics Letters*, 1996, **69**, 345-347.
135. X. Kai, T. Jing, P. Zhengwei, A. P. Alex , N. I. Ilia , J. P. Stephen and B. G. David *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, **46**, 2650-2654.
136. Z. Liu, Y. Gao and Y. Bando, *Applied Physics Letters*, 2002, **81**, 4844-4846.
137. W. Wang, N. Li, X. Li, W. Geng and S. Qiu, *Materials Research Bulletin*, 2006, **41**, 1417-1423.
138. Y. Chang, M. L. Lye and H. C. Zeng, *Langmuir*, 2005, **21**, 3746-3748.
139. X. Zhang, D. Zhang, X. Ni and H. Zheng, *Solid State Communications*, 2006, **139**, 412-414.
140. X. Zhang, D. Zhang, X. Ni and H. Zheng, *Chemistry Letters*, 2006, **35**, 1142-1143.
141. W. Wang, G. Li and Z. Zhang, *Journal of Crystal Growth*, 2007, **299**, 158-164.
142. S. Yu, Hong Li, L. Chen and X. Huang, *Science and Technology of Advanced Materials*, 2005, **6**, 761.
143. B. Deng, A.-W. Xu, G.-Y. Chen, R.-Q. Song and L. Chen, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, **110**, 11711-11716.
144. Y.-S. Cho and Y.-D. Huh, *Materials Letters*, 2009, **63**, 227-229.
145. H. Cao, L. Wang, Y. Qiu and L. Zhang, *Nanotechnology*, 2006, **17**, 1736.
146. X. Yujie, W. Benjamin, C. Jingyi, L. Zhi-Yuan, Y. Yadong and X. Younan, *Angewandte Chemie International Edition*, 2005, **44**, 7913-7917.
147. Y. Ding and J. Erlebacher, *Journal of the American Chemical Society*, 2003, **125**, 7772-7773.
148. V. F. Puntes, K. M. Krishnan and A. P. Alivisatos, *Science*, 2001, **291**, 2115-2117.
149. L. A. Gugliotti, D. L. Feldheim and B. E. Eaton, *Science*, 2004, **304**, 850-852.
150. X. Teng and H. Yang, *Nano Letters*, 2005, **5**, 885-891.
151. Y. Sun and Y. Xia, *Advanced Materials*, 2004, **16**, 264-268.
152. Y. Sun and Y. Xia, *Journal of the American Chemical Society*, 2004, **126**, 3892-3901.

153. Y. Sun, B. Wiley, Z.-Y. Li and Y. Xia, *Journal of the American Chemical Society*, 2004, **126**, 9399-9406.
154. M. Hu, J. Chen, M. Marquez, Y. Xia and G. V. Hartland, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, **111**, 12558-12565.
155. X. Lu, L. Au, J. McLellan, Z.-Y. Li, M. Marquez and Y. Xia, *Nano Letters*, 2007, **7**, 1764-1769.
156. L. Au, Y. Chen, F. Zhou, P. Camargo, B. Lim, Z.-Y. Li, D. Ginger and Y. Xia, *Nano Research*, 2008, **1**, 441-449.
157. X. Gu, L. Xu, F. Tian and Y. Ding, *Nano Research*, 2009, **2**, 386-393.
158. L. Yingpu Bi and Gongxuan, *Nanotechnology*, 2008, **19**, 275306.
159. C. Zhongwei, W. Mahesh, L. Wenzhen and Y. Yushan, *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, **46**, 4060-4063.
160. Y. Bi and G. Lu, *Chemistry of Materials*, 2008, **20**, 1224-1226.
161. G. W. Slawinski and F. P. Zamborini, *Langmuir*, 2007, **23**, 10357-10365.
162. J. Chen, B. Wiley, J. McLellan, Y. Xiong, Z.-Y. Li and Y. Xia, *Nano Letters*, 2005, **5**, 2058-2062.
163. S. H. Im, Y. T. Lee, B. Wiley and Y. Xia, *Angewandte Chemie International Edition*, 2005, **44**, 2154-2157.
164. A. R. Siekkinen, J. M. McLellan, J. Chen and Y. Xia, *Chemical Physics Letters*, 2006, **432**, 491-496.
165. J. H. Song, Y. Wu, B. Messer, H. Kind and P. Yang, *Journal of the American Chemical Society*, 2001, **123**, 10397-10398.
166. Y. Sun, B. Mayers and Y. Xia, *Advanced Materials*, 2003, **15**, 641-646.
167. X. Lu, J. Chen, S. E. Skrabalak and Y. Xia, *Proceedings of the I MECH E Part N Journal of Nanoengineering and Nanosystems*, 2008, **221**, 1-16.
168. S. K. Wonnell, J. M. Delaye, M. Bibole and Y. Limoge, *Journal of Applied Physics*, 1992, **72**, 5195-5205.
169. J. Erlebacher, M. J. Aziz, A. Karma, N. Dimitrov and K. Sieradzki, *Nature*, 2001, **410**, 450-453.
170. T. Shahrabi, R. C. Newman and K. Sieradzki, *Journal of The Electrochemical Society*, 1993, **140**, 348-352.
171. A. R. Roosen and W. C. Carter, *Physica A: Statistical and Theoretical Physics*, 1998, **261**, 232-247.
172. L. Han-Pu, Z. Hui-Min, H. Jin-Song, G. Yu-Guo, W. Li-Jun and B. Chun-Li, *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, **43**, 1540-1543.
173. I. Pastoriza-Santos and L. M. Liz-Marzan, *Langmuir*, 2002, **18**, 2888-2894.
174. J. Zhang, K. Sasaki, E. Sutter and R. R. Adzic, *Science*, 2007, **315**, 220-222.
175. P. J. Ferreira, G. J. la O, Y. Shao-Horn, D. Morgan, R. Makharia, S. Kocha and H. A. Gasteiger, *Journal of The Electrochemical Society*, 2005, **152**, A2256-A2271.
176. J. Xie, D. L. Wood Iii, D. M. Wayne, T. A. Zawodzinski, P. Atanassov and R. L. Borup, *Journal of The Electrochemical Society*, 2005, **152**, A104-A113.
177. X. Lu, M. McKiernan, Z. L. Peng, H. Eric P.; Yang and Y. Xia, *Science of Advanced Materials*, 2010, **2**, 413-420.
178. G. A. Somorjai, *Science*, 1985, **227**, 902-908.
179. I. Horiuti and M. Polanyi, *Transactions of the Faraday Society*, 1934, **30**.
180. P. S. Cremer, X. Su, Y. R. Shen and G. A. Somorjai, *Journal of the American Chemical Society*, 1996, **118**, 2942-2949.
181. A. Cassuto, J. Kiss and J. M. White, *Surface Science*, 1991, **255**, 289-294.
182. P. S. Cremer and G. A. Somorjai, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 1995, **91**, 3671-3677.

183. P. Cremer, C. Stanners, J. W. Niemantsverdriet, Y. R. Shen and G. Somorjai, *Surface Science*, 1995, **328**, 111-118.
184. T. A. Land, T. Michely, R. J. Behm, J. C. Hemminger and G. Comsa, *The Journal of Chemical Physics*, 1992, **97**, 6774-6783.
185. G. A. Somorjai, A. M. Contreras, M. Montano and R. M. Rioux, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2006, **103**, 10577-10583.
186. S. H. Tolbert and A. P. Alivisatos, *Annual Review of Physical Chemistry*, 1995, **46**, 595-626.
187. C.-C. Chen, A. B. Herhold, C. S. Johnson and A. P. Alivisatos, *Science*, 1997, **276**, 398-401.
188. G. Meng, A. Cao, J.-Y. Cheng, A. Vijayaraghavan, Y. J. Jung, M. Shima and P. M. Ajayan, *Journal of Applied Physics*, 2005, **97**, 064303-064305.
189. W. S. Rasband, *U. S. National Institutional of Health, Bethesda, Maryland, USA (http://imagej.nih.gov/ij/)*, 1997.
190. X. Teng, Q. Wang, P. Liu, W. Han, A. I. Frenkel, Wen, N. Marinkovic, J. C. Hanson and J. A. Rodriguez, *Journal of the American Chemical Society*, 2007, **130**, 1093-1101.
191. X. Lu, H.-Y. Tuan, J. Chen, Z.-Y. Li, B. A. Korgel and Y. Xia, *Journal of the American Chemical Society*, 2007, **129**, 1733-1742.
192. L. Au, X. Lu and Y. Xia, *Advanced Materials*, 2008, **20**, 2517-2522.
193. A. Kumar, S. Mandal, R. Pasricha, A. B. Mandale and M. Sastry, *Langmuir*, 2003, **19**, 6277-6282.
194. V. Bansal, H. Jani, J. Du Plessis, P. J. Coloe and S. K. Bhargava, *Advanced Materials*, 2008, **20**, 717-723.
195. B. Viswanath, S. Patra, N. Munichandraiah and N. Ravishankar, *Langmuir*, 2009, **25**, 3115-3121.
196. W. Stöber, A. Fink and E. Bohn, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1968, **26**, 62-69.
197. Y. T. Lim, O. O. Park and H.-T. Jung, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2003, **263**, 449-453.
198. F. C. Henn, A. L. Diaz, M. E. Bussell, M. B. Hugenschmidt, M. E. Domagala and C. T. Campbell, *The Journal of Physical Chemistry*, 1992, **96**, 5965-5974.
199. L. Piccolo, C. Becker and C. R. Henry, *Applied Surface Science*, 2000, **164**, 156-162.
200. S. Morales-Torres, A. F. Pérez-Cadenas, F. Kapteijn, F. Carrasco-Marín, F. J. Maldonado-Hódar and J. A. Moulijn, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, **89**, 411-419.
201. E. W. Hansen and M. Neurock, *Journal of Catalysis*, 2000, **196**, 241-252.
202. H. Molero, D. Stacchiola and W. T. Tysoe, *Catalysis Letters*, 2005, **101**, 145-149.
203. O. Beeck, *Reviews of Modern Physics*, 1945, **17**, 61.
204. Y. Takasu, T. Sakuma and Y. Matsuda, *Chemistry Letters*, 1985, **14**, 1179-1182.
205. A. N. R. Bos, E. S. Botsma, F. Foeth, H. W. J. Sleyster and K. R. Westerterp, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 1993, **32**, 53-63.
206. M. K. Al-Noori and J. M. Saleh, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 1973, **69**, 2140-2146.
207. C. Z. L. Chen, J. Wu, H. Cheng, *Frontiers of Physics China*, 2009, **4**, 356.
208. P. E. C. Franken and V. Ponec, *Surface Science*, 1975, **53**, 341-350.
209. M. Neurock, V. Pallassana and R. A. van Santen, *Journal of the American Chemical Society*, 2000, **122**, 1150-1153.
210. J. C. Schlatter and M. Boudart, *Journal of Catalysis*, 1972, **24**, 482-492.
211. T. A. Dorling, M. J. Eastlake and R. L. Moss, *Journal of Catalysis*, 1969, **14**, 23-33.

212. J. H. Sinfelt, *The Journal of Physical Chemistry*, 1964, **68**, 856-860.
213. V. B. Kazanskii and V. P. Strunin, *Kinet. Katal.*, 1960, **1**, 553.
214. M. Mohl, A. Kumar, A. L. M. Reddy, A. Kukovecz, Z. Konya, I. Kiricsi, R. Vajtai and P. M. Ajayan, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, **114**, 389-393.
215. A. Goyal, M. Mohl, A. Kumar, R. Puskas, A. Kukovecz, Z. Konya, I. Kiricsi and P. M. Ajayan, *Composites Science and Technology*, 2011, **71**, 129-133.
216. C. N. Satterfield, *Heterogenous Catalysis in Practice (McGraw-Hill chemical engineering series)* McGraw-Hill Inc., USA 1980.
217. D. B. Williams and C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*, Springer Science+Business Media, LLC, 233 Spring Street, New York, NY 10013, USA, 2009.
218. L. Yadong, L. Xiaolin, D. Zhao-Xiang, Z. Beichuan, F. Shoushan, W. Junwei and S. Xiaoming, *Angewandte Chemie International Edition*, 2002, **41**, 333-335.
219. M. Mohl, P. Pusztai, A. Kukovecz, Z. Konya, J. Kukkola, K. Kordas, R. Vajtai and P. M. Ajayan, *Langmuir*, 2010, **26**, 16496-16502.
220. R. Singh, R. Kumar and S. K. Chakarvarti, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2008, **40**, 591-593.
221. Z. Chen, M. Waje, W. Li and Y. Yan, *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, **46**, 4060-4063.
222. R. C. Newman and K. Sieradzki, *Science*, 1994, **263**, 1708-1709.
223. Y. Yin, R. M. Rioux, C. K. Erdonmez, S. Hughes, G. A. Somorjai and A. P. Alivisatos, *Science*, 2004, **304**, 711-714.
224. S. Zhou, B. Varughese, B. Eichhorn, G. Jackson and K. McIlwrath, *Angewandte Chemie International Edition*, 2005, **44**, 4539-4543.
225. O. Ghodbane, L. Roué and D. Bélanger, *Chemistry of Materials*, 2008, **20**, 3495-3504.
226. M.-H. Shao, K. Sasaki and R. R. Adzic, *Journal of the American Chemical Society*, 2006, **128**, 3526-3527.
227. C. Xu, Y. Zhang, L. Wang, L. Xu, X. Bian, H. Ma and Y. Ding, *Chemistry of Materials*, 2009, **21**, 3110-3116.
228. A. Sarkar, A. V. Murugan and A. Manthiram, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, **112**, 12037-12043.
229. X. Wang, N. Kariuki, J. T. Vaughey, J. Goodpaster, R. Kumar and D. J. Myers, *Journal of The Electrochemical Society*, 2008, **155**, B602-B609.
230. C. Xu, L. Wang, R. Wang, K. Wang, Y. Zhang, F. Tian and Y. Ding, *Advanced Materials*, 2009, **21**, 2165-2169.
231. A. C. A. de Vooys, R. A. van Santen and J. A. R. van Veen, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2000, **154**, 203-215.
232. U. Matatov-Meytal and M. Sheintuch, *Catalysis Today*, 2005, **102-103**, 121-127.