

EGYDIMENZIÓS FÉM NANOSZERKEZETEK ELŐÁLLÍTÁSA ÉS VIZSGÁLATA

Ph.D. értekezés tézisei

Mohl Melinda

Témavezető:
Dr. Kónya Zoltán
egyetemi docens

Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék
Szegedi Tudományegyetem

Szeged

2011

1. Előzmények és célok

Az egydimenziós (1D) nanoszerkezetek (nanoszálak, nanorudak, nanocsövek stb.) egyre növekvő érdeklődést vívnak ki maguknak a nanotechnológia területén. Szemben a 0 dimenziós nanoszerkezetekkel (kvantum dotok, nanorészecskék), az 1D nanoszerkezetek alkalmasabb modellnek bizonyultak az elektromos, mechanikai és optikai tulajdonságoknak a kvantumhatárolástól és a mérettől való függésének tanulmányozására. Annak ellenére, hogy az egyes nanoszálak alkalmasak lehetnek nanotechnológián alapuló eszközök kifejlesztésére, ezidáig ez a terület igencsak lassan fejlődött, mivel kevés egységes mérettel, kristályszerkezettel, kémiai összetétellel, stb. rendelkező nanoszál állt rendelkezésre. Ennek megfelelően egyre több kutatás, így jelen munka is, a „jó minőségű” 1D nanoszerkezetek előállítására, jellemzésére és felhasználására irányul.

A nanoszálak képződése a lineáris növekedés elősegítésével érhető el, miközben a növekedésre merőleges irányokban azt korlátozni kell. Valójában az 1D nanoszerkezetek előállíthatóságát a növekedési szimmetria megtörése teszi lehetővé, ami kémiai és fizikai úton is kivitelezhető. Napjainkban számos eljárást alkalmaznak előállításukra, melyek közül a legtöbb valamilyen lineáris alakú templát segítségével, például pórusos membránok, felületaktív anyagok, nanorostok stb., éri el az egydimenziós szerkezet kialakulását. Ugyanakkor léteznek alternatív módszerek is, például a katalizátorok mérete alapján korlátozott kristálynövekedés. Ezeket a módszereket általában az alkalmazott fázisok alapján csoportosítják, így létezik pl.: gőz-folyadék-szilárd (VLS) fázisú növesztés. A nagyszámú módszer ellenére még mindig hatalmas rés tátong az alap kutatás és a sikeres alkalmazások és technológiák között. Leginkább ipari méretekben is alkalmazható, költséghatékony, automatizálható módszerekre lenne szükség.

Az elmúlt években az Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszéken sikeresen állítottak elő többféle anyagból 1D nanoszerkezeteket, és vizsgálták ezen nanocsövek és nanoszálak tulajdonságait és alkalmazási lehetőségeit. Ehhez kapcsolódva, doktori munkám céljával az 1D fém nanoszerkezetek előállítását, morfológiájuk és felhasználhatóságuk lehetőségeinek vizsgálatát, valamint a galvanikus fémcseré helyettesítési reakció 1D nanoszerkezeteken történő alkalmazásának tanulmányozását tűztük ki célul. Doktori munkám során feladatom e terület ismeretanyagának bővítése volt, elsősorban az alábbi témákban:

1. Pórusos szerkezetű, nagy fajlagos felületű nemesfém 1D nanoszerkezetek előállítása nikkel nanorudakon galvanikus fémcseré helyettesítési reakcióval. A nemesfém nanoszerkezetek katalitikus aktivitásának vizsgálata hidrogénezési modell reakcióban.
2. Nagymennyiségű *réz nanoszál előállítására* alkalmas eljárás kifejlesztése.
3. A réz nanoszálak kialakulási mechanizmusának feltárása.
4. A réz nanoszálak *elektromos tulajdonságainak* jellemzése.
5. Platina és palládium nanocsövek előállítása galvanikus fémcseré helyettesítési reakcióval réz nanoszálakon.

2. Kísérleti rész

A nikkel nanorudakat elektrokémiai leválasztással állítottuk elő pórusos alumínium-oxid templátban (AAO). A három elektróddal ellátott potenciosztát rendszerben segédelektrodként platinát, referenciaelektrodként ezüstelektrodot (Ag/AgCl) alkalmaztunk. Miután argont buborékoltattunk át a nikkel-szulfát oldaton, a leválasztást 1-1,5 órán keresztül 0,2 M-os nikkel-szulfát és 0,1 M-os bórsav elegyből, konstans (-1 V) feszültség mellett végeztük. A templát eltávolítását követően a nanorudakat mostuk és centrifugáltuk. A nanorudak morfológiai jellemzése pásztázó elektronmikroszkópos felvételek segítségével történt.

A hidrazin-monohidrátos kezelést követően a nikkel nanorudakat 0,01 M-os HAuCl_4 , K_2PtCl_6 vagy K_2PdCl_4 oldatokba helyeztük és 24 órán keresztül kevertük. Ezt követően a nanorudakat desztillált vízzel mostuk és centrifugáltuk, így pórusos nemesfém nanorudakat kaptunk. Az így előállított mintákat pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM), valamint röntgendiffraktometriával (XRD), energiadiszperzív- (EDS) és fotoelektron spektroszkópiával (XPS) vizsgáltuk. A minták fajlagos felületét N_2 adszorpciós mérésekkel határoztuk meg. A platina- és palládiumkatalizátorokat etilén hidrogénezésben, mint modellreakcióban vizsgáltuk. A reakciót gázkromatográffal (GC) követtük.

Hidrotermális módszerrel réz nanoszálakat állítottunk elő, melyek morfológiai jellemzését transzmissziós (TEM) és pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) felvételek

segítségével végeztük el. A nanoszálak kristályosságát XRD-vel és elektrondiffrakcióval (ED) vizsgáltuk. Az említett módszerek segítségével megkíséreltük a nanoszálak képződési mechanizmusának feltárását. Ezen túlmenően vizsgáltuk a nanoszálak elektromos tulajdonságait. Az elektromos mérésekhez a réz nanoszálakat etanolban szuszpendáltuk és egy Pt/Ti elektródokkal (15 μm -es közők) ellátott Si/SiO₂ chip-re csepegtettük. Az ellenállás–hőmérséklet, áramerősség–feszültség és az ellenállás–gate 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.

Galvanikus fémcsere helyettesítési reakcióval kétfémes CuPd és CuPt nanocsöveket állítottunk elő. A nanocsöveket elektronmikroszkópos felvételek segítségével jellemeztük. A nanocsövek kémiai összetételét EDS mérésekkel, kristályosságukat XRD-vel határoztuk meg.

3. Új tudományos eredmények

1. Nemesfém nanoszerkezetek előállítására és katalitikus aktivitásuk etilén hidrogénezésben történő vizsgálata.

- 1.1 Új, pórusos Au, Pd és Pt nanorudak előállítására alkalmas módszert dolgoztunk ki az irodalomban közölt eljárás módosításával. Az igen költséges ezüst templátot elektromos leválasztással előállított nikkellel helyettesítettük.
- 1.2 A pórusos nanoszálak kialakulását SEM, EDS, XRD és XPS mérésekkel követtük. Nitrogénadszorpció segítségével megállapítottuk, hogy az Au, Pd, és Pt pórusos nanorudak fajlagos felülete $\sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$. A Pt pórusos nanorudak fajlagos felülete közel azonos a kereskedelmi forgalomban kapható fekete platinapor fajlagos felületével ($20\text{-}26 \text{ m}^2/\text{g}$). SEM felvételek alapján megállapítottuk, hogy a templátként alkalmazott Ni nanorudak átmérője $202 \pm 49 \text{ nm}$, míg az Au, Pt és Pd nanorudaké 304 ± 77 , 259 ± 69 és $284 \pm 79 \text{ nm}$. Feltételezéseink szerint a méretbeli eltérésekért a reakció során alkalmazott prekursorok (Au(+3), Pd(+4), Pt(+2)) oxidációs állapota tehető felelőssé.

- 1.3 Mivel az általunk kidolgozott módszer során nem használtunk felületaktív anyagot, így a potenciálisan elérhető aktív helyek mind hozzáférhetőek voltak egy katalitikus reakció során. A Pd és Pt pórusos nanorudak katalitikus aktivitását etilén hidrogénezésben, mint modellreakcióban hasonlítottuk össze. A látszólagos aktiválási energiák $43,7 \pm 1,7$ kJ/mol-nak adódtak a Pt és $29,4 \pm 1,3$ kJ/mol-nak a Pd nanorudak esetében. Az így kapott látszólagos aktiválási energiák jó egyezést mutatnak az irodalomban található hordozós nanoszerkezeteken mért értékekkel.
- 1.4 Palládium nanorészecskéket tartalmazó ($4,8 \pm 0,6$ nm-es) poli-dimetil-sziloxán (PDMS) membránokat állítottunk elő. Az palládiumra nézve 1 és 2 tömeg %-os membránokon meghatároztuk az etilén hidrogénezés aktiválási energiáját (2,4 és 2,3 kcal/mol).

2. Réz nanoszálak előállításával, kialakulási mechanizmusával és elektromos tulajdonságaival kapcsolatos eredmények.

- 2.1 Új módszert dolgoztunk ki réz nanoszálak előállítására. A mikrométeres hosszúságú szálakra jellemző hossz/átmérő arány (*aspect ratio*) >50 körüli értéknek adódott.
- 2.2 A nanoszálakat TEM, ED, SEM, EDS és XRD módszerekkel jellemeztük. A mikroszkópos felvételek alapján kimutattuk, hogy a nanoszálak egységesek és kb. 64 ± 8 nm-es átmérővel rendelkeznek. Az elektrondiffrakciós mérések igazolták a nanoszálak egykristályos voltát.
- 2.3 Kísérletsorozatokkal optimalizáltuk a glükóz/hexadecil-amin (HDA)/CuCl₂ reaktánsok arányát, hogy a termék az egységes nanoszálak mellett csak igen kis mennyiségben tartalmazzon egyéb morfológiájú nanorészecskéket.
- 2.4 Vizsgáltuk a réz nanoszálak kialakulását az idő függvényében. Kimutattuk, hogy 1 órás szintézist követően a mintát $2,1 \pm 0,7$ nm hosszúságú nanorészecskék alkotják, és a HDA lapokban jelenik meg, míg a 2-3 óra után már néhány nanoszál is megjelenik a mintákban, melyeket a HDA feltekeredve vesz körül. Megfigyeléseink alapján javasoltunk egy mechanizmust a nanoszálak kialakulására, mely szerint a nanoszálak kialakulásának első lépése a nanorészecskék kialakulása.

2.5 Tanulmányoztuk a réz nanoszálak oxidációs/redukciós tulajdonságait. A nanoszálakat ciklikusan oxidatív, illetve redukzív atmoszférának tettük ki $300\text{ K} \rightarrow 550\text{ K} \rightarrow 350\text{ K} \rightarrow 550\text{ K} \rightarrow 300\text{ K}$ hőmérséklettartományban. Megállapítottuk, hogy az első redukciós-oxidációs ciklust követően az átalakult (oxidálódott) nanoszálakat nem lehet elemi réz nanoszálakká visszaredukálni.

3. CuPt és CuPd nanoszálak előállítása réz nanoszálakból galvanikus fémcseré helyettesítési reakcióval.

3.1 A galvanikus fémcseré helyettesítési módszert továbbfejlesztettük, és a módosított technikával kétfémes CuPt és CuPd nanocsöveket állítottunk elő.

3.2 A kétfémes nanoszálakon elvégzett SEM, EDS, TEM és ED mérések alapján megállapítottuk, hogy a folyamat során a nanoszálak felületén rések és üregek keletkeznek. Az elektronmikroszkópos felvételek szerint, míg a Pt esetében nem történik jelentős változás a nanoszálak átmérőiben, addig a Pd fémcseré a nanoszálak jelentős megvastagodásához vezet már kis koncentrációban adagolt PdCl_4^{2-} hatására.

3.3 Röntgendiffrakciós vizsgálatokkal kimutattuk, hogy a Cu–Pt csere esetében a nanoszálak CuPt ötvözetet alkotnak. A CuPt nanoszálak Cu-tartalma további Pt-só adagolásra sem csökken ~ 33 atom % alá. Ezzel szemben a Cu–Pd fémcseré esetében a Pd-só koncentrációjának emelésével a nanoszálak réz tartalma ~ 2 - 3 atom % körüli értékre csökkent. XRD vizsgálatokkal bebizonyítottuk, hogy a Cu–Pd csere reakciók során CuPd ötvözet nem alakult ki.

4. Az eredmények gyakorlati alkalmazása

A jelen eredményeknek leginkább az alap kutatás területén van jelentősége, ugyanakkor az általunk előállított anyagokat továbbfejlesztve azok számos területen alkalmazhatók lehetnek a jövőben.

Legfontosabb felhasználási területek a következők:

- A fém nanoszálak, kiemelkedő elektromos vezetőképességüknek köszönhetően, elektronikai eszközök hasznos építőelemeivé válhatnak.
- A pórusos nanoszerkezeteket, nagy fajlagos felületük révén elsősorban a katalitikus alkalmazásokban és az érzékelők területén használhatják.
- A kétfémes nanocsöveknek leginkább katalitikus területeken, így például a protoncsere membrán üzemanyag cellákban alkalmazott oxigén redukciójának katalizálásában lehet jelentőségük.

5. A doktori értekezés alapját képező közlemények

1. Synthesis of catalytic porous metallic nanorods by galvanic exchange reaction

M. Mohl, A. Kumar, A. L. Mohana Reddy, A. Kukovecz, Z. Konya, I. Kiricsi, R. Vajtai and P. M. Ajayan,

Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114 (1), 389–393

IF₂₀₀₉: 4,224, független hivatkozás: 1

2. Low-temperature large-scale synthesis and electrical testing of ultralong copper nanowires

M. Mohl, P. Pusztai, A. Kukovecz, Z. Konya, J. Kukkola, K. Kordas, R. Vajtai, P. M. Ajayan

Langmuir 2010, 26 (21), 16496-16502

IF₂₀₀₉: 3,898

3. In-situ synthesis of catalytic, metal nanoparticle-PDMS membranes by thermal decomposition process

A. Goyal, A. Kumar, **M. Mohl**, R. Puskas, A. Kukovecz, Z. Konya, I. Kiricsi, P. M. Ajayan

Composites Science and Technology, 2011, 71 (2), 129–133

IF₂₀₀₉: 2,901

4. Formation of CuPd and CuPt bimetallic nanotubes by galvanic replacement reaction

M. Mohl, D. Dobo, A. Kukovecz, Z. Konya, K. Kordas, J. Wei, R. Vajtai, P. M. Ajayan

Journal of Physical Chemistry C, (közlésre elfogadva)

IF₂₀₀₉: 4,224

6. Előadások, poszterek, konferencia részvételek

1. Catalytic treatment of chlorobenzene and chlorobenzene derivatives

M. Mohl, M. Mészáros and J. Halász

8th International Symposium on Interdisciplinary Regional Research,

Hungary-Romania-Serbia and Montenegro, Szeged, 2005. április 19-21 (előadás és poszter)

2. Új típusú mikrofluidikai reaktor használata a szintetikus kémiában

K. Niesz, I. Hornyák, Cs. Csajági, I. Kovács, B. Borcsek, D. Szalay, **M. Mohl**, Z. Kónya, I. Kiricsi, L. Ürge, F. Darvas

MKE Centenary Conference, Sopron, Hungary 2007 (poszter)

3. Synthesis and characterisation of large pore volume mesoporous carbon

E. Horvath, R. Puskas, **M. Mohl**, A. Kukovecz, Z. Kónya, I. Kiricsi

Carbon for Energy Storage and Environment Protection – CESEP, Krakow, Poland 2007 (poszter)

4. Functionalization of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs)

M. Mohl, A. Kukovecz, Z. Kónya, I. Kiricsi

NATO-Advance Study Institute, Sinaia, Románia, 2008 (előadás és poszter)

Díjazott poszter

5. Electrical properties and gas sensitivity of nickel-palladium nanowire thin films

J. Kukkola, J. Mäklin, N. Halonen, K. Kordás, M. Mohl, A. Sapi, A. Kukovecz, Z. Konya, I. Kiricsi, A. Kumar, A. L. Mohana Reddy, R. Vajtai, P. M. Ajayan
Nanoscience days, Jyväskylä, Finland, 2009 (poszter)

6. Electron microscopic study of various metal nanostructures

M. Mohl, A. Kukovecz, Z. Kónya, I. Kiricsi
Magyar Mikroszkópos Társaság, Siófok, 2010. évi konferenciája (előadás)

7. Egyéb közlemények

1. Catalytic treatment of chlorobenzene and chlorobenzene derivatives

M. Mohl, Sz. Mészáros and J. Halász
Annals of the Faculty of Engineering HUNEDOARA, 2006, Tome IV, Fascicole 3
ISSN: 1584 – 2673

2. Morphology and N₂ permeability of multi-wall carbon nanotube – Teflon membranes

R. Smajda, A. Kukovecz, B. Hopp, M. Mohl, Z. Kónya, I. Kiricsi
Journal of Nanoscience and Nanotechnology 2007, 7, 1604-1610
IF₂₀₀₉: 1,435, független hivatkozás: 2

3. Functionalization of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs)

M. Mohl, A. Kukovecz, Z. Kónya, I. Kiricsi
NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics Functionalized Nanoscale Materials, Devices and Systems (A. Vaseashta and I. N. Mihailescu, eds.) 2008, pp. 365-368
ISBN: 978-1-4020-8902-2 (Print) 978-1-4020-8903-9
(Online) DOI: 10.1007/978-1-4020-8903-9_32 ISSN: 1874-6500

4. A novel catalyst type containing noble metal nanoparticles supported on mesoporous carbon - synthesis, characterization and catalytic properties

E. Horváth, R. Puskás, R. Rémiás, **M. Mohl**, A. Kukovecz, Z. Kónya, I. Kiricsi

Topics in Catalysis, 2009, 52 (9), 1242-1250

IF₂₀₀₉: 2,379

5. Improving the performance of functionalized carbon nanotube thin film sensors by fluctuation enhanced sensing

A. Kukovecz, P. Heszler, K. Kordas, S. Roth, Z. Kónya, H. Haspel, R. Ionescu, A. Sági, J. Maklin, **M. Mohl**, Z. Gingl, R. Vajtai, I. Kiricsi, P. M. Ajayan

Proceedings of the SPIE, 2008, 7037, pp. 70370Y-70370Y-10

6. Increasing chemical selectivity of carbon nanotube-based sensors by fluctuation-enhanced sensing

D. Molnar, P. Heszler, R. Mingesz, Z. Gingl, A. Kukovecz, Z. Konya, H. Haspel, **M. Mohl**, A. Sapi, I. Kiricsi, K. Kordas, J. Mäklin, N. Halonen, G. Toth, H. Moilanen, S. Roth, R. Vajtai, P.M. Ajayan, Y. Pouillon, and A. Rubio

Fluctuation and Noise Letters, 2010, 9 (3), 277–287

IF₂₀₀₉: 0,460

7. Carbon nanotube based sensors and fluctuation enhanced sensing

A. Kukovecz, D. Molnár, K. Kordás, Z. Gingl, H. Moilanen, R. Mingesz, Z. Kónya, J. Mäklin, N. Halonen, G. Tóth, H. Haspel, P. Heszler, **M. Mohl**, A. Sági, S. Roth, R. Vajtai, P.M. Ajayan, Y. Pouillon, A. Rubio, I. Kiricsi

Physica Status Solidi C, 2010, 7 (3-4), 1217–1221

IF₂₀₀₉: –

Összes referált közlemény: 11,

ebből az értekezéshez kapcsolódik: 4

Összesített impakt faktor: 19,521,

ebből az értekezéshez kapcsolódik: 15,247

Összes idegen hivatkozás: 3,

ebből az értekezéshez kapcsolódik: 1

Társszerzői lemondó nyilatkozat

In-situ synthesis of catalytic, metal nanoparticle-PDMS membranes by thermal decomposition process

A. Goyal, A. Kumar, **M. Mohl**, R. Puskas, A. Kukovecz, Z. Konya, I. Kiricsi, P. M. Ajayan

Composites Science and Technology, 2011, 71 (2), 129–133

IF₂₀₀₉: 2,901

Alulírott nyilatkozom, hogy a jelölt publikációhoz kapcsolódó tézisét (1.4.) ismerem, a tézisekben foglalt tudományos eredményeket tudományos fokozat megszerzéséhez nem használtam fel, s tudomásul veszem, hogy azokat ilyen célból a jövőben sem használhatom fel.

Puskás Róbert.....

Dr. Kukovecz Ákos.....

Dr. Kónya Zoltán.....

Szeged, 2011. március 25.