

**Katalízis nanokompozitokon**  
**OTKA K73676**  
**Végbeszámoló**

*„Az utóbbi évtizedben a nanostruktúrák, ezen belül a hordozott nanorészecskék és az egydimenziós nanoszerkezetek kutatása az anyagtudomány kiemelten fontos ágává vált. Különösen érdekes rendszerek állíthatók elő az anyagok ún. nanokompozitokká való kombinálásával.*

*A megpályázott kutatás célja nanokompozit heterogén katalizátorok fejlesztése. A fejlesztés alapja az a tény, hogy az egydimenziós nanostruktúrák speciális elektronszerkezete révén lehetőség nyílik a hordozó és a katalitikus centrum olyan szelektív csatolódására, amire más hordozókon nincs mód. Így egy-egy célfeladatra (pl. szelektív hidrogénezés) optimált nanokompozit katalizátorrendszerek fejleszthetők ki. Munkánk során többféle 1D nanostrukturált hordozó (pl. szén nanocső, titanát nanocső) és aktív centrum (nemesfémek, átmeneti fémek, ötvözeteik) felhasználásával katalizátorokat készítünk, jellemzünk és reakciókban tesztelünk. Ezután az 1D hordozó szerkezetből származó speciális hordozó–centrum kapcsolatokat szisztematikusan feltérképezzük, megértjük, majd a megszerzett ismereteket új, szelektív hidrogénező katalizátorrendszerek kifejlesztésében hasznosítjuk. Az új rendszerek tervezett gyakorlati felhasználási területe a hulladék olaj feldolgozás és a biodízel előállításához kapcsolódó technológiák.”*

Kezdeti vizsgálataink során többfalú szén nanocsövet őrltünk bolygó golyós malomban oly módon, hogy az őrlés során alkalmazott energiát előre meghatároztuk. Ehhez egy, Burgio és társai (Mechanical alloying of the Fe–Zr system. Correlation between input energy and products; N. Burgio et al., Il nuovo cimento, 1990, 13D(4), 459 A mathematical analysis of milling mechanics in a planetary ball mill P.P. Chattopadhyay et al., Materials Chemistry and Physics 68 (2001) 85) által alkotott modell alapján felállított egyenleteket alkalmaztuk. Az egyenletekkel az őrlési paraméterek ismeretében (őrlési idő, fordulatszám, őrlő golyók száma, őrlőedény geometriája) meghatározható egy golyó, egy becsapódása során az őrléménnyel közölt energia ( $E_b$ , golyó becsapódási energia), valamint a teljes kezelés alatt befektetett energia ( $E_{cum}$ , kumulatív energia) értéke.

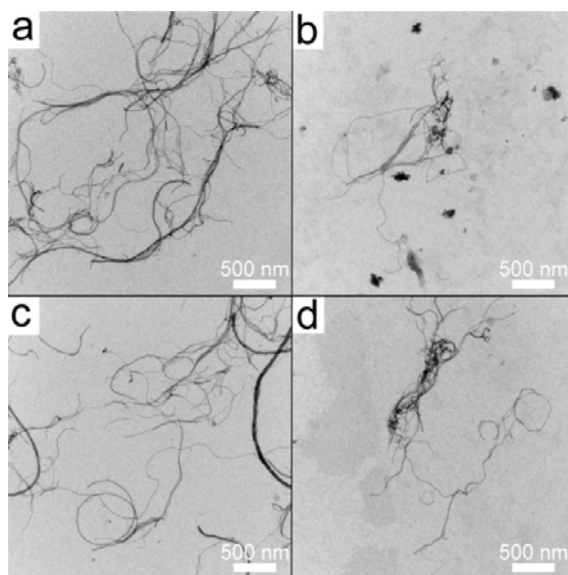
$$\Delta E_b^* = \frac{1}{2} \cdot \varphi_b \cdot K_a \cdot \left( \rho_b \frac{\pi d_b^3}{6} \right) \cdot W_p^2 \left( \left( \frac{W_v}{W_p} \right)^2 \left( \frac{D_v - d_b}{2} \right)^2 \cdot \left( 1 - 2 \frac{W_v}{W_p} \right) - 2R_p \left( \frac{W_v}{W_p} \right) \cdot \left( \frac{D_v - d_b}{2} \right) - \left( \frac{W_v}{W_p} \right)^2 \left( \frac{D_v - d_b}{2} \right)^2 \right)$$
$$E_{cum} = (\Delta E_b^* \cdot v_t \cdot t) / m_p$$

A modell alkalmazhatóságát a termékekről készített transzmissziós elektronmikroszkópos (TEM) felvételek alapján mért átlagos csőhosszal, valamint  $N_2$  adszorpciók felület és pórustérfogat meghatározással (BET) igazoltuk.

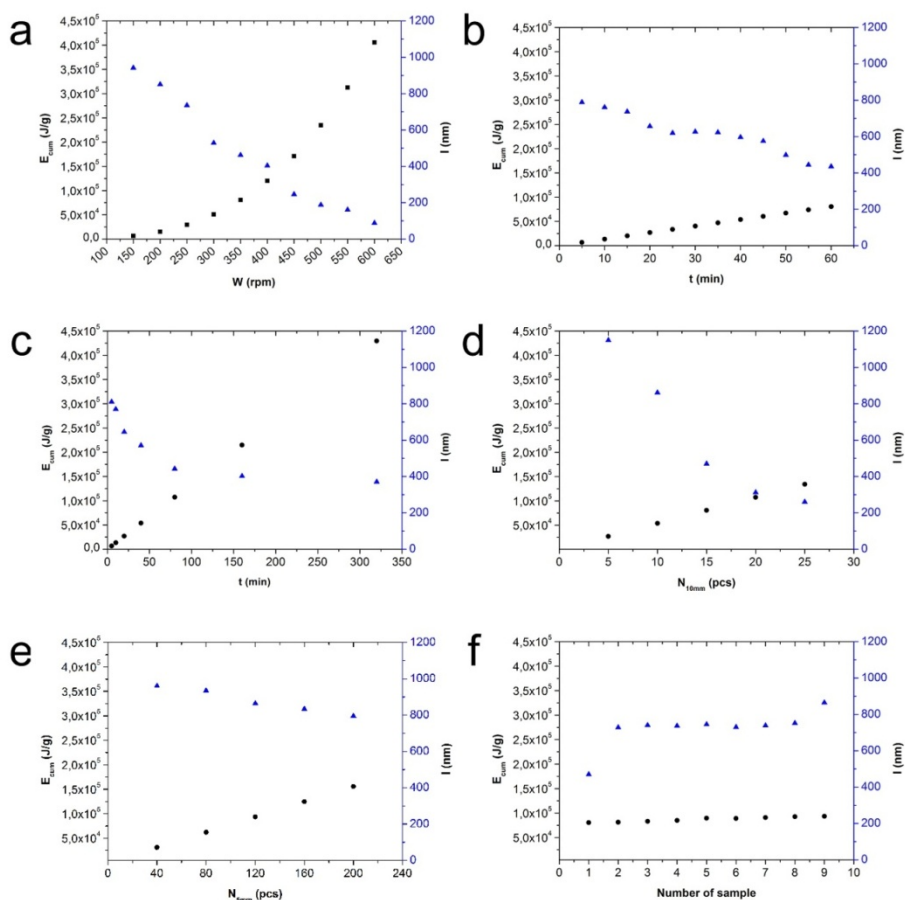
A fent említett egyenlet magába foglalja az alkalmazott bolygó golyós malom minden, az őrlést befolyásoló paraméterét. Így több mintasorozatot készítve követtük, hogy mely paraméter milyen mértékben befolyásolja a két energia értéket ( $E_{cum}$  és  $E_b$ ), valamint ezzel együtt az átlagos csőhosszt és a felületi tulajdonságok változását. A változtatott paraméterek a következők voltak: fordulatszám; őrlési idő; őrlőgolyók száma, mérete és a különböző méretű golyók aránya. Ezek alapján végül egy 6 sorozatból álló, összesen 47 mintát számláló mérési sorozatot készítettünk el.

Az átlagos csőhossz meghatározásánál a mintákról készített TEM felvételeket használtuk és azokat ImageJ (Java based image processing program developed at the National Institutes of Health, Version 1.45.) alkalmazással mértük meg. A program lehetővé teszi a TEM felvétel méretarányának ismeretében az egyes csövek hosszának meghatározását. Mintánként így több mint 300 nanocső lemérésével kaptuk meg azok

átlagos hosszát. A kapott eredményeket összevetettük az előzőleg meghatározott őrlési energiákkal, mely során az alábbi táblázatban látható eredményeket kaptuk.

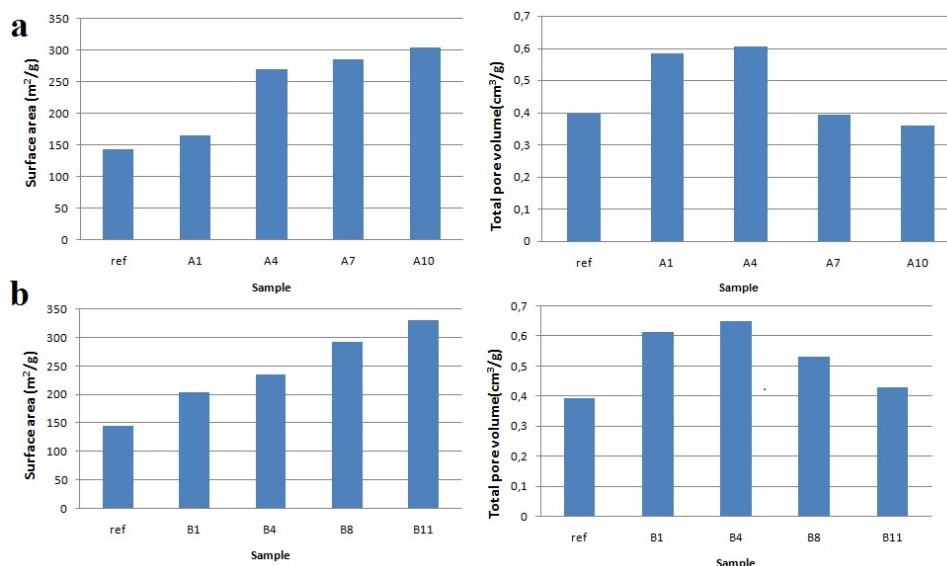


Eltérő energián őrlött szén nanocsövek TEM felvételei: a, 200 rpm fordulatszámon őrlött minta; b, 500 rpm fordulatszámon őrlött minta; c, 10 percig őrlött minta; d, 40 percig őrlött minta



Az őrlési energia értékek ( $E_b$ ,  $E_{cum}$ ) és a kapott átlagos szén nanocső hosszak ábrázolása az egyes őrlési paraméterek változtatásával: a, növekvő fordulatszám; b, őrlési idő 5-60 percig 5 perces közzökkel; c, őrlési idő 5-320 percig kétszeres időközökkel; d, 10 mm-es őrlőgolyók számának emelése; e, 5 mm-es őrlőgolyók számának növelése; f, az 5 és 10 mm-es őrlőgolyók arányának változtatása

Az első eredmények alapján a következőket tapasztaltuk: a végső csőhossz értékét a fordulatszám változtatásával tudjuk szabályozni; a megőrölt csövek átlagos hosszától való eltérését az őrlési idővel tudjuk szabályozni; a végső csőhossz értékét, és ezzel együtt a lehető legkisebb standard deviáció eléréséhez szükséges időt a golyók számának és méretének helyes megadásával tudjuk szabályozni. A kapott eredményeket ezután  $N_2$  adszorpciós méréssel támasztottuk alá.



*Az eltérő fordulatszámon (a) és az eltérő ideig (b) őrlt minták  $N_2$  adszorpciós méréseinek eredményei*

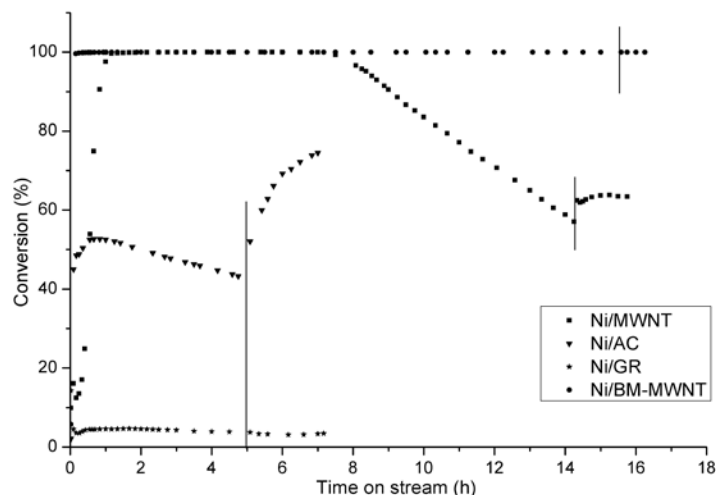
Jól látható, hogy az átlagos csőhossz csökkenésével a felület növekszik, ami alátámasztja a TEM képek és a kalkulált energia értékek által kapott eredményeket. A teljes pórusréteg emelkedése majd csökkenése azzal magyarázható, hogy míg kisebb energiákat alkalmazva a szén nanocsöveket csak több darabra törjük anélkül, hogy maga a cső szerkezete sérülne, valamint a végükön lezárt csövek „felnynak”, addig nagyobb energiákon már a nanocsövek falának összeomlása, illetve a minta amorfizálódása a pórusréteg csökkenését okozza. Ez azért nagyon fontos, mert önmagában az előre megjósolható végső csőhossz meghatározható ugyan a fenti egyenletek alapján, de amennyiben el akarjuk kerülni, hogy a csöves szerkezet is sérüljön, úgy figyelembe kell venni a maximálisan alkalmazható legnagyobb őrlési energiát is, melyhez a BET eredmények nyújtanak információt.

Végeredményként megállapíthatjuk, hogy sikeresen igazoltuk a Burgio és társai által felállított modell helyességét, valamint ezen felül sikeresen azonosítottuk az egyes őrlési paraméterek fontosságát. Ezzel a későbbiekben végrehajtott hasonló jellegű őrlések optimalizálási folyamata jelentősen redukálható. Mindezek mellett a  $N_2$  adszorpciós mérésekkel igazoltuk méréseink helyességét, valamint azt, hogy a szén nanocsövek szerkezete sérül túlzottan magas őrlési energián, ami a további alkalmazhatóság szempontjából igen fontos.

Ni nanorészecskéket vittünk fel különböző szén hordozókra (szén nanocső, tört szén nanocső, aktív szén, és grafit) Ni-acetilacetonát felhasználásával benzolból. A hordozókat, a kezeletlen és a redukált katalizátorokat is jellemeztük TEM, XRD és nitrogénadszorpciós mérésekkel. Meghatároztuk a nanorészecskék méreteloszlását Scherrer-egyenlet, ill. TEM képek alapján. A nanorészecskék mérete erősen függ az alkalmazott hordozó szerkezetétől annak ellenére, hogy kémiai összetételük nagyon hasonló.

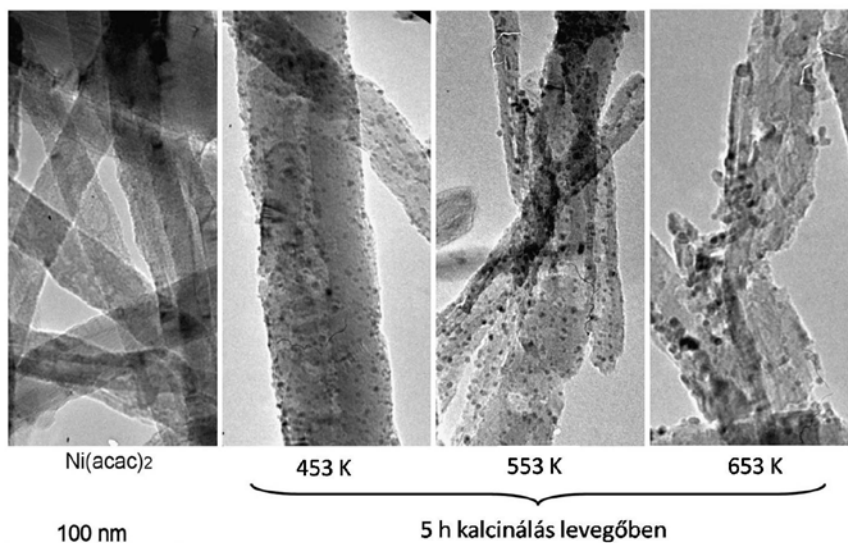
A katalitikus vizsgálatok (ciklohexén hidrogénezése) első részében arra voltunk kíváncsiak, hogy mennyi ideig őrzik meg aktivitásukat a katalizátorok. Megfigyeltük, hogy a nanocsöves mintákon elért konverziók a kiindulási  $CH:H_2$  (1:9) arány esetén jóval magasabbak, mint a grafitos és az aktív szenes minta esetén. A nem tört szén nanocső esetén a katalizátor kb. 1 óra alatt éri el a maximális aktivitás értékét, majd 8 óra elteltével az aktivitás csökkenő tendenciát mutat. Ezzel szemben a tört szén nanocső hordozós minta gyakorlatilag a kezdetektől fogva 100 %-os konverziót produkál, 16 órával a reakció elindítását követően is

maximális konverziót mértünk a mintán. A grafithordozós minta alacsony aktivitást mutatott, ami a kis fajlagos felület miatt nem meglepő. Az aktív szén hordozós katalizátor aktivitása kezdetben kismértékben nőtt, majd egy óra elteltével csökkenni kezdett. Összefoglalva: az eltérő szerkezetű, de azonos kémiai összetételű hordozók esetén is nagyon különböző lehet a katalizátorok viselkedése (A. Sági et al., *React. Kinet. Catal. Lett.* **96** (2009) 379.).

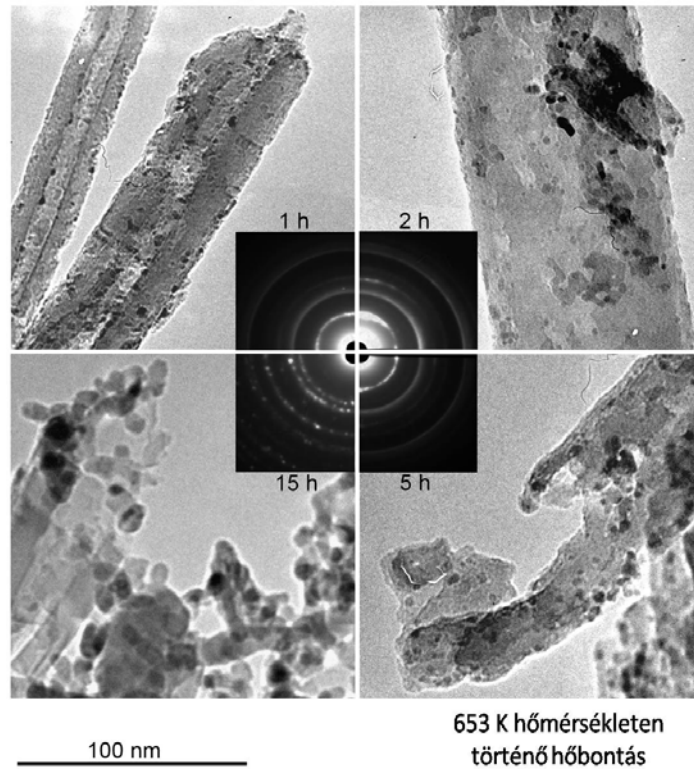


*Különböző Ni-tartalmú katalizátorok aktivitása a ciklohexén ciklohexánná való hidrogénezése során*

Részletesen megvizsgáltuk a Ni nanorészecskékkel módosított szén nanocsövek szerkezetét a Ni-acetilacetonát felvitelétől kezdve a nanorészecskék kialakulásáig. TEM vizsgálatokkal kimutattuk, hogy a kezelés hőmérsékletének emelésével a szén nanocsövek grafitos falai károsodnak; a kezdeti, ~1-2 nm átmérőjű Ni(acac)<sub>2</sub> nanorészecskék a hőbomlást követően nagyobb, 2-4 nm átmérőjű részecskékké állnak össze felületi diffúzió segítségével. Ezzel párhuzamosan, magasabb hőmérsékleten kompetitív váló a grafitos rétegek roncsolódásáért felelős katalitikus szén oxidációs reakciók is előtérbe kerülnek, melynek köszönhetően a részecskék „beeszik” magukat a nanocsőbe. Végül teljesen megszűnik a szén nanocső csöves szerkezete, és szabadon álló NiO nanorészecskéket figyelhetünk meg. Ezt bizonyítják a mérések során felvetett ED spektrumok is. A kalcinálás elején még jól láthatóak a szén nanocsőre jellemző 002, 100, és 004 reflexiók, majd a nanocső szerkezetének összeomlása miatt ezek a reflexiók eltűnnek és a NiO nanorészecskék méretének növekedésével megjelennek a rájuk jellemző 111, 200, 220 és 311 reflexiók.

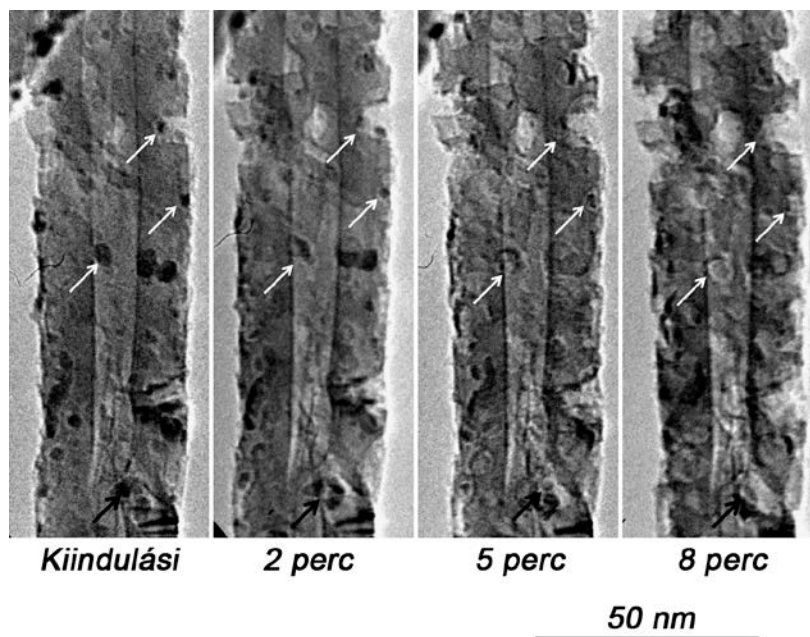


*Különböző hőmérsékleten levegőben 5 órán át kalcinált Ni(acac)<sub>2</sub>/CNT nanokompozitok TEM képei*



*Különböző ideig 653 K hőmérsékleten levegőben kalcinált Ni(acac)<sub>2</sub>/CNT nanokompozitok TEM képei*

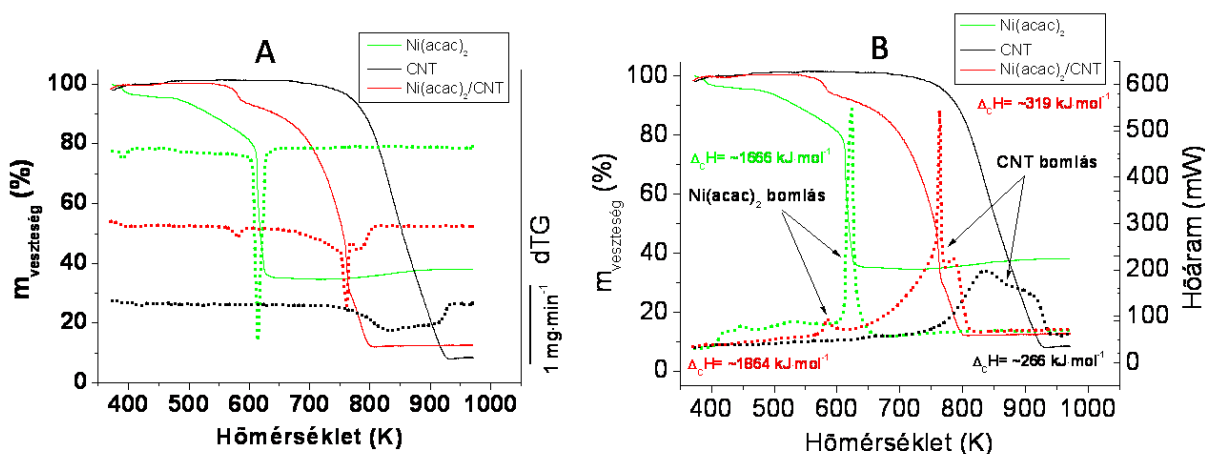
*In situ* TEM vizsgálatokat is végeztünk. A kísérletben az elektronsugarat egy Ni-acetilacetonáttal borított szén nanocsőre fókuszáltuk, és figyeltük a reakciót. A kiindulási Ni(acac)<sub>2</sub>/szén nanocső az első pillanattól kezdve változik; a Ni-só elbomlik és a képződő 1-2 nm átmérőjű NiO részecskék a nagy energiabehatásnak köszönhetően, a felületi diffúzió jelenségét teljesen háttérbe szorítva azonnal elkezdik oxidálni a nanocső falát. 7 perc után gyakorlatilag megszűnik a nanocsöves szerkezet és egy amorf nanokompozit marad vissza, melynek külső átmérője az eredetinek ~¼-e.



*553 K-en kalcinált Ni(acac)<sub>2</sub>/CNT átalakulásának követése TEM képek segítségével*

Azt is érdekes megfigyelni, hogy az idő előrehaladtával a NiO által a szén nanocsőbe vajt üreg nem csak mélyül, hanem szélesedik is. Ez úgy magyarázható, hogy a reakció során a mélyebbre hatoló NiO nanorészecske kisebb klasztereket hagy maga után, melyek további katalitikus oxidációval tágítják az üreget. További érdekesség, hogy a NiO nanorészecske mozgása gyakorlatilag minden esetben a nanocső hossz tengelyére merőleges, ami ellentétben áll azokkal a megfigyelésekkel, hogy ha egy grafitfelület megsérül, akkor utána a további bomlás a megsérült grafit sík teljes eltűnéséhez vezet (R.T.K. Baker et al., R.D. Sherwood, *J. Catal.* **70** (1981) 198.; Z.J. Pan, R.T. Tang, *J. Catal.* **130** (1991) 161.; A. Chambers, T. Nemes, N.M. Rodriguez, R.T.K. Baker, *J. Phys. Chem. B* **102** (1998) 2251.).

Termogravimetriás vizsgálatokat végeztünk a Ni(acac)<sub>2</sub>, szén nanocső és Ni(acac)<sub>2</sub>/szén nanocső nanokompozit rendszereken. Kimutattuk, hogy a szén nanocsővek és a Ni(acac)<sub>2</sub> között egy speciális kölcsönhatás jön létre. A szén nanocső első lépésben felgyorsítja a Ni(acac)<sub>2</sub> bomlását, ami a szén nanocső és a Ni(acac)<sub>2</sub> komplex elektronrendszerének kölcsönhatásából adódik. A második lépésben az elbomlott Ni(acac)<sub>2</sub>-ből létrejött NiO nanorészecskék meggyorsítják a szén nanocsővek bomlását, ami a képződő NiO nanorészecskék katalitikus hatásainak köszönhető. A DTA vizsgálatokból látszik, hogy a NiO nemcsak gyorsítja, hanem tökéletesíti is a szén oxidációját. A szén égési entalpiája a tiszta szén nanocsőre -250 kJ/mol-nak, míg a NiO-t tartalmazó kompozitra -330 kJ/mol-nak adódott. Tekintve, hogy tiszta grafit CO<sub>2</sub>-dá és CO-dá történő oxidációjával járó entalpiaváltozás rendre -393,5 kJ/mol és -110,5 kJ/mol (R.L. David (szerkesztő), *CRC Handbook of Chemistry and Physics 85<sup>th</sup> edition*, New York, 2005.), és csak eme két folyamatot feltételezve tiszta szén nanocső esetében a képződő CO<sub>2</sub>:CO arány 0,25, míg ez az érték a NiO jelenlétében 1,27-nek adódott.

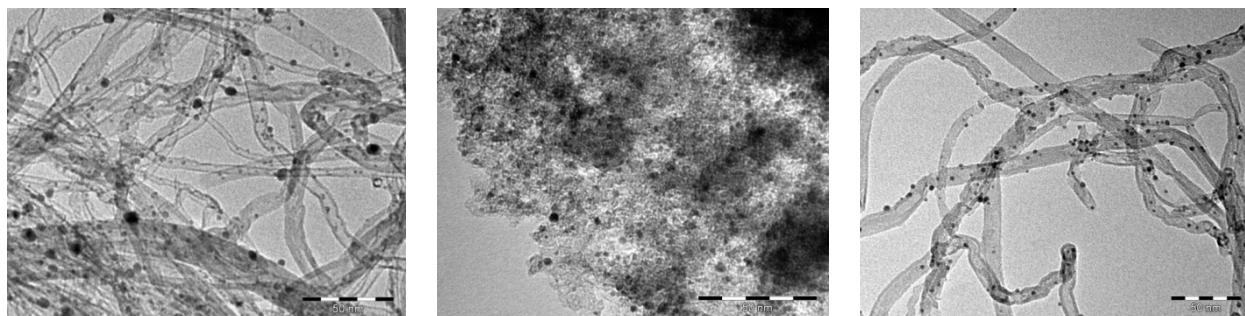


Ni(acac)<sub>2</sub>, szén nanocső és Ni(acac)<sub>2</sub>/szén nanocső termikus vizsgálata (A: TG-DTG görbék; és B: TG-DTA görbék)

Mindezek alapján elmondhatjuk, hogy bár az elmúlt néhány évben a szén nanocsőveket nagy előszeretettel használják katalizátorhordozóként, minden esetben meg kell vizsgálni az inertség kérdését, mert a szén nanocsővek és a fém vagy fénoxid nanorészecskék között olyan reakciók jöhetnek létre, melyek meghamisítják a méréseinket.

Pd/szén nanokompozitokat készítettünk. Hordozóként többfalú szén nanocsövet (MWCNT), aktív szenet (AC), grafitot (GR) és kémiaailag funkcionális szén nanocsövet (FMWCNT) alkalmaztunk. Fémforrásként Pd-acetátot, impregnáló közegnek toluolt használtunk. A minták a PdO/MWCNT, PdO/FMWCNT, PdO/GR, és PdO/AC elnevezéseket kapták. TEM felvételeken megfigyelhető, hogy a fémszemcsék homogén eloszlásban fedik a hordozók felszínét. A részecskeméret-eloszlás görbék azt mutatják, hogy a Pd részecskék átlagos mérete szűk tartományban (2,20–2,89 nm) változik a különböző hordozókon.

Az XRD vizsgálatok jól mutatják, hogy a 380 °C-on történő oxidatív hőkezelés a katalizátor prekursor elbomlását idézték elő. A  $d = 2,645$  nm,  $d = 2,017$  nm,  $d = 1,682$  nm,  $d = 1,525$  nm és  $d = 1,327$  nm reflexiók a tetragonális Pd<sup>II</sup>O (101), (110), (112), (103) és (211) Miller-indexű lapjaira vonatkoznak. A redukzív lépést követően, a PdO-ra jellemző reflexiók eltűnnek és a  $d=2,248$  nm és  $d=1,371$  nm rétegtávolságot jelölő reflexiók jelennek meg, melyek az elemi Pd lapon centrált köbös rács (111) és (220) Miller-indexű lapjaira vonatkoznak. Ez arra enged következtetni, hogy a katalitikus reakciók során elemi Pd van jelen.



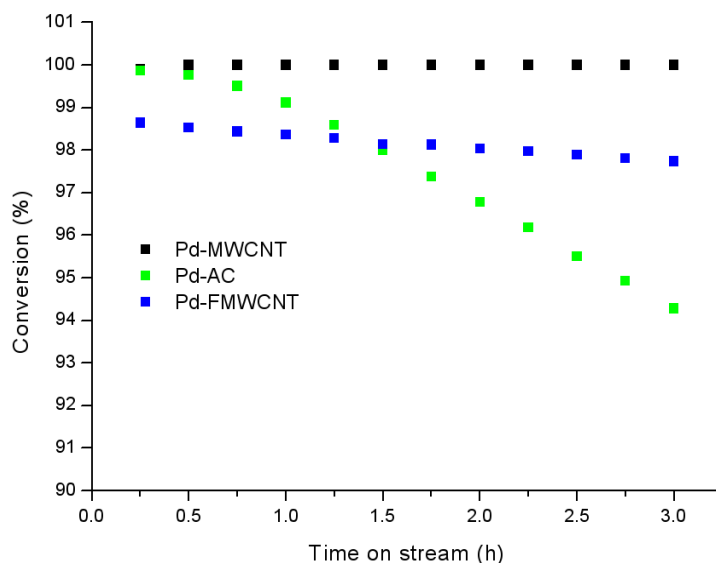
*Pd-MWCNT, Pd-AC és Pd-FMWCNT TEM képei (a skála 50 nm minden képen)*

A Pd/C nanokompozitokat ciklohexén (CH) hidrogénezési/dehidrogénezési reakciókban teszteltük. A grafit-hordozós minta végig alacsony aktivitást mutatott, ami a kis fajlagos felület (3 m<sup>2</sup>/g) miatt nem meglepő. A Pd/MWCNT katalizátor a reakció idő során 100 %-os konverzió értéket produkált. A Pd/FMWCNT rendszer 98,8 %-os értéket mutatott és csak lassú aktivitásvesztés volt tapasztalható 2 óra katalitikus reakció után. A Pd/AC esetében a kezdeti 100 %-os konverzió a reakció indítása után azonnal csökkent. 0,5 órás reakció idő elteltével a dezaktiválódás felgyorsult, a konverzió érték rohamosan csökkenni kezdett.

A kocszos lemergeződéshez vezető szénhidrogén krakkolódási folyamatok egyes Lewis-, ill. Brønsted-sav centrumokon kedvezményezettek (J. N. Beltramini, R. Datta RKCL 44 (1991) 345). Ezen megállapítások által vezérelve további – a katalizátor-hordozó felszínén kialakult funkcionális csoportokra irányuló – vizsgálatokat végeztünk.

A katalitikus tesztek során tapasztalt dezaktiválódás különbségek miatt a Pd/C rendszerekben alkalmazott hordozókat NH<sub>3</sub> TPD vizsgálatoknak vetettük alá. A katalizátorok előkezelése után (H<sub>2</sub> atmoszféra, 350 °C) a mintákat He atmoszférában lehűtöttük. Ezután szakaszos üzemmódban addig adagoltunk NH<sub>3</sub> gázt (He hígítás) a mintára, míg a lejövő gázban lévő ammónia koncentráció az utolsó 3 adagolási pulzus esetében is megegyezett. He gázzal történő öblítés után 10 °C/perc felfűtési sebesség mellett 350 °C-ig növeltük a minták hőmérsékletét miközben hővezető-képesség mérő detektorral (TPD) követtük a lejövő NH<sub>3</sub> gáz mennyiségét.

Az NH<sub>3</sub> deszorpció minden szén allotróp esetében a 100 °C-on indult meg és 350 °C-on teljesen végbe ment. A deszorpció görbék unimodálisak, ami egyfajta aktív centrum jelenlétére utal. Az ammónia deszorpcióra vonatkozó csúcsmaximum értékek a 146,6–191,8 °C tartományba esnek, mely eredmények a felszíni hibahelyekből, illetve funkcionális csoportokból adódó gyenge Brønsted-féle savcentrumokra, illetve fiziszorbeálódott NH<sub>3</sub> jelenlétére utalnak (W. Xia et al, Carbon 49 (2011) 299-305; B. Huang et al, Catal. Today 126 (2007) 279-283). A grafitnál tapasztalt kiemelkedően magas érték (191,8 °C) a grafit szennyezéseinek hatására vezethető vissza. A görbék alatti területek integrálásából kiszámítható az aktív centrumok koncentrációja. A FMWCNT esetében kapott Brønsted-féle savcentrumok száma (0,0122 mmol/g) kb. 6-szorosa az MWCNT-nél (0,0021 mmol/g) tapasztalténak, ami a funkcionális csoportok keletkezett karboxilcsoportok jelenlétét támasztja alá. Az aktív helyek száma az FMWCNT és az AC (0,0088 mmol/g) hordozók esetében a legmagasabbak. Ennek ellenére azonban a funkcionális CNT alapú hordozón az AC hordozó esetében bekövetkezett lemergeződés nem volt tapasztalható. Ez azzal magyarázható, hogy míg az aktív szén apró pórusainak eltömődésével, összeroppanásával a katalizátorszemcsék a reaktív gázoktól elzáródhatnak, addig a FMWCNT esetében ez nem következik be a stabil, „szellős”, kazal-szerű szerkezetnek köszönhetően.

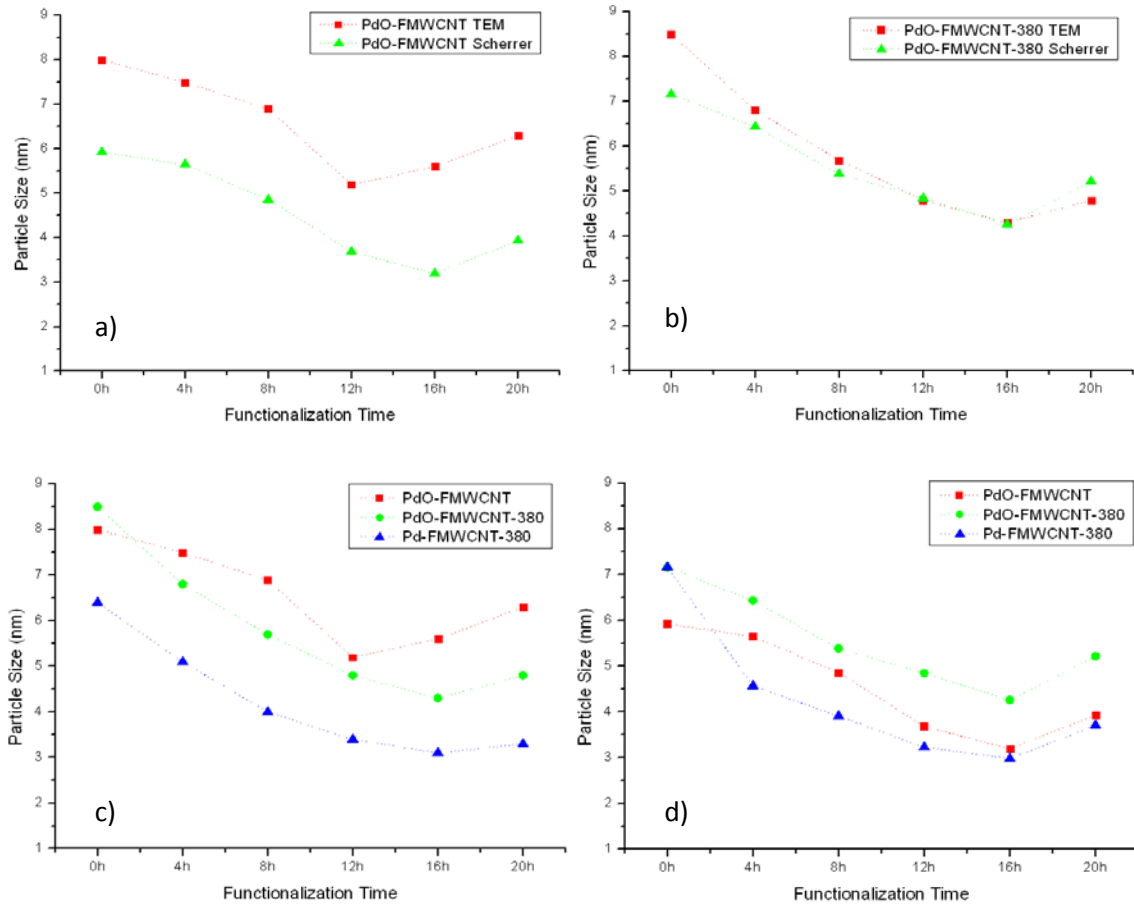


*Pd-tartalmú katalizátorok fárasztásos vizsgálata*

Vizsgáltuk azt is, hogy alakul a katalitikusan aktív nemesfém részecskék (jelen esetben Pd) mérete különböző hőkezelések és a hordozó felületén elhelyezkedő funkciós csoportok mennyiségének függvényében. Munkánk során különböző ideig funkcionális szén nanocsöveken hordozott Pd nanorészecskék aggregációját és szinterelődését vizsgáltuk. Kiindulási anyagként a laborunkban szintetizált többfalú szén nanocsöveket használtuk, melyek a szintézist követően tömény sósavval, majd tömény nátronlúggal lettek tisztítva. Az így kapott anyagból egy funkcionálizálási sort készítettünk, mely során 0, 4, 8, 12, 16 illetve 20 óráig tömény salétromsavban kezeltük a nanocsöveket, hogy a megfelelő mennyiségű oxigéntartalmú funkciós csoport és egyéb hibahely létrejöhessen a nanocsövek felszínén. Az elkészített sorozat minden tagját toluolos közegben Pd-acetáttal impregnáltuk. Az impregnált nanocsöveket 3 órás hőkezelésnek vetettük alá oxidatív atmoszférában, mely során a Pd só bomlása PdO nanorészecskék keletkezését eredményezte a nanocsövek felszínén. A kész kompozit végül három részre lett osztva, mely részekből kettő további hőkezelésnek lett alávetve. A hőkezelések során a két rész egyike redukív, míg másik része oxidatív atmoszférában további 3 óráig lett kezelve, hogy a magas hőmérséklet hatására a részecskék aggregációja lejátszódhasson. Az így elkészült összes mintát végül különböző vizsgálati módszereknek vetettük alá, melyek közül a legfontosabbak a transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM), röntgendiffraktometria (XRD) és röntgen fotoelektron spektroszkópia (XPS). Minden egyes mintáról átlagosan 15 felvételt készítettünk TEM-el, melyeken manuális módszerrel meghatároztuk a nanocsövek felszínén található Pd nanorészecskék átmérőit, majd a mért adatokból méreteloszlási görbét készítettünk. A röntgen diffraktogramokból a Scherrer egyenlet segítségével meghatároztuk a Pd kristallitok méretét, melyhez a szükséges félértékszélességi adatokat az első, legintenzívebb csúcsokból számoltuk. XPS segítségével továbbá megmértük a mintában található funkciós csoportok mennyiségét, melyhez a karbonil- és hidroxil-csoportokban lévő oxigén arányokból vontunk le következtetéseket. Az eredményekből kitűnik, hogy minél tovább tartott a nanocsövek funkcionálizálása, annál kisebb részecskék keletkeztek a hordozón. A második hőkezelésben nem részesült minták esetén a Scherrer-egyenlettel számított kristallit méretek jelentősen kisebbnek adódtak, mint a TEM felvételekről mért részecskeméretek, ami arra enged következtetni, hogy a TEM felvételeken látható részecskék több, kisebb kristallitból épülnek fel. A második hőkezelésen átesett minták esetén a különbség már nem ennyire jelentős, ami a kristallitok szinterelődésének köszönhető. Továbbá ha egymással vetjük össze a TEM felvételekről kapott eredményeket, észrevehetjük, hogy a hőkezelést követően a részecskék kisebbek lettek, ami a kristallitok szinterelődése miatt létrejött részecskesűrűség növekedés miatt lehetséges. Ezt a feltevést alátámasztják a Scherrer egyenletből megkapott eredmények, ugyanis jól látszik, hogy a hőkezelést követően a kristallitok mérete megnőtt a másodjára nem hőkezelt mintához képest. Továbbá ha figyelembe vesszük a XPS mérések során kapott eredményeket, miszerint 8 órás savas kezelés után a nanocsövek felszínén található



funkciós csoportok mennyisége már nem változik, világossá válik, hogy nem csak a funkciós csoportoknak, de a nanocsövek felületén keletkezett egyéb hibahelyek is komolyan befolyásolják a részecskék méretét.



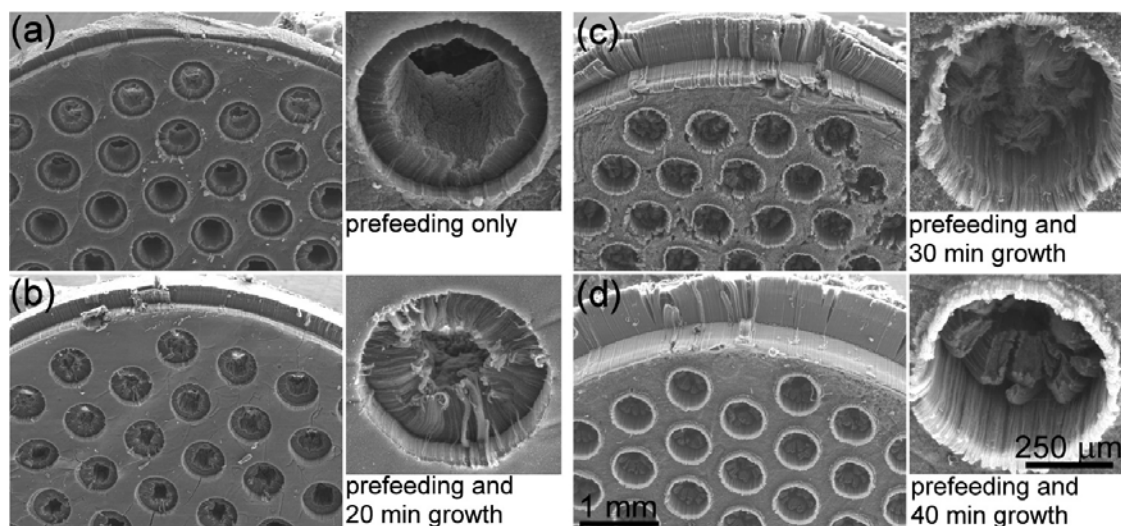
*Különböző előkezelések után különböző módszerekkel meghatározott részecskeméret*

A tömbi fázisú kísérletek után arra a következtetésre jutottunk, hogy kvázi „heterogenizálni” kellene a szén nanocsöveket a katalitikus reakció elősegítéséhez, illetve az áramlási és ennek megfelelően dezaktiválódási problémák leküzdéséhez. Kidolgoztunk egy módszert, melyben először szilícium lemezeket (kb. 8,5 mm átmérő) vágunk ki lézer segítségével, majd ezekbe a lemezekbe 1 mm-es középponttól-középpontig mért távolságra 500  $\mu\text{m}$ -es átmérőjű hengeres lyukakat alakítottunk ki. Ezek a lemezek egy 1000 °C-os hőkezelés hatására diffúz szilícium-oxid réteg képződött, ami megfelelő arra, hogy szén nanocsöveket (CNT) tudjunk rájuk növeszteni CCVD módszerrel.

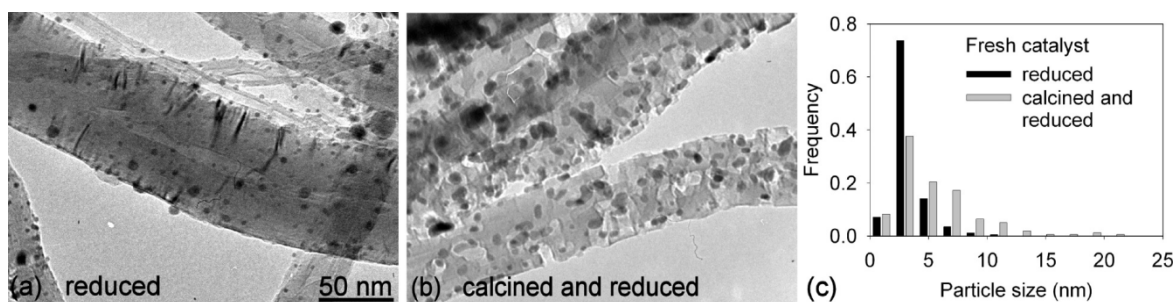
A szén nanocsövek növesztéséhez xilén/ferrocén prekuzort használtunk 770-780 °C-os hőmérsékleten argon áramban. Amikor a rendszer elérte a 185 °C-ot 2 ml prekuzort juttattunk be a reaktorba, majd mikor a hőmérséklet elérte a 770 °C-ot, akkor folyamatos betáplálás mellett adagoltuk a prekuzort 20-40 percig.

A szén nanocsövek felületére nedves impregnálást használva vittünk fel palládium nanorészecskéket. palládium-acetát volt a fémforrás, toluol az oldószer. A palládiumot tartalmazó oldatot cseppenként vittük fel a Si/SiO lemezekre növesztett CNT-re, majd 5%-os H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> atmoszférában redukáltuk ki a fémrészecskéket a felületre. Olyan minta is készült, ahol a redukációs lépést egy kalcinálási lépés előzte meg.

A katalizátorokat röntgendiffraktometriával, és elektronmikroszkópiával jellemeztük.



A Si/SiO<sub>2</sub> lemezek FESEM képe, (a) amikor a reakció hőmérséklet beállta után nem adagoltunk több prekuzort, (b) amikor 20, (c) 30 és (d) 40 percig folytattuk a reakciót folyamatos prekuzor áramot alkalmazva



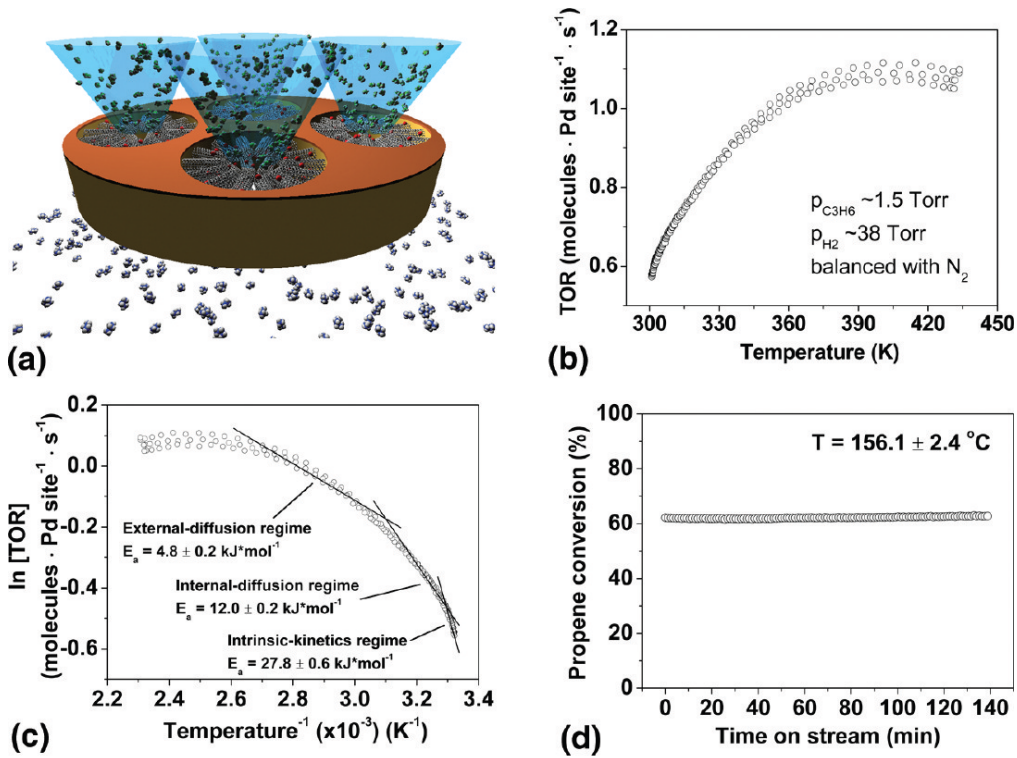
A palládiummal dekorált CNT TEM felvételei, (a) a redukált és (b) a kalcinált, majd redukált minták képei és (c) a TEM felvételek alapján mért részecskeméret eloszlások

A katalizátorok aktivitását és időbeli állandóságukat is teszteltük. Egy kvarc reaktorba helyeztük a lemezt úgy, hogy szorosan érintkezett annak falával. És a mintán, mint membránon vezettünk át propén/hidrogén gázelegyet, nitrogén volt a vivőgáz. A reaktorból kilépő gázelegyet FT-IR gáz analizátorral vizsgáltuk. Két különböző típusú reakciót vizsgáltunk. Először a reaktor hőmérsékletét változtattuk 25-160-25 °C-os tartományban 10 °C/perc fűtési sebességet alkalmazva. A sorozatot többször megismételtük, annak érdekében, hogy meggyőződjünk az mérési adatok hitelességéről illetve, hogy az esetleges a katalizátor esetleges dezaktiválódását meg tudjuk figyelni. A másik kísérletsorozat esetében pedig a reaktor hőmérsékletét állandó értéken tartottuk és a propén propánná való alakulását vizsgáltuk az idő függvényében annak érdekében, hogy a katalizátor dezaktiválódásáról szerezzünk információt.

A membránok permeabilitását is vizsgáltuk, és azt tapasztaltuk, hogy azok a membránok, amiknél nagyobb permeabilitás értékeket kaptunk, kiváló katalizátornak bizonyultak a propén hidrogénezési reakciójában.

Az Arrhenius görbéket elemezve három különböző folyamatot figyelhetünk meg. A 27-31 °C-os tartományban a reakció sebesség olyan alacsony, hogy az anyagáramlás sebessége elhanyagolható és intrinzikus reakció kinetika a valószínű, 27,8±0,6 kJ/mol látszólagos aktivitási energiával. Ha emeljük a hőmérsékletet a pórus diffúzió jelentős lesz a megemelkedett reakció sebességhez viszonyítva. Az aktiválási energia ebben a tartományban 12,0±0,2 kJ/mol lesz, ami megfelel az irodalmi adatoknak. A 105 °C-ig terjedő hőmérséklet tartományban az anyag transzfer (a környező fluidtól a felületre) lesz a sebesség meghatározó lépés, a látszólagos aktivitási energia 4,8±0,2 kJ/mol. A 105 °C-nál magasabb hőmérsékleteken más folyamatok is előfordulhatnak, mint pl. a propán vagy akár a propén dehidrogéneződése is, ez valószínűsíthetően a megváltozott kinetikának köszönhető.

A palládium részecskék még a magasabb hőmérsékleten sem szinterelődnek, köszönhetően a szén nanocsövek stabilizáló hatásának.



(e)

	Fresh catalyst size (nm)	Spent catalyst size (nm)
Reduced	$3.4 \pm 1.5$	$3.0 \pm 1.3$
Calcined and reduced	$5.4 \pm 3.6$	$6.1 \pm 3.4$

(a) A gáznak a membránon való áthaladásának sematikus ábrája. (b) A propén hidrogénezésének turnover sebessége 27- 160 °C között. (c) A Arrhenius diagramon megfigyelhető három különböző katalitikus reakció tartomány. (d) A katalizátor aktivitásának tesztelése: 2 h elteltével sincs változás a katalizátor aktivitásában.

(e) A katalizátor szemcsék méretének változása.

A szén nanocsöves ismeretekre alapozva kezdtünk el foglalkozni mezopórusos szén szerkezetekkel, melyeknek ígéretes felhasználási lehetőségei lehetnek az üzemanyagcellák, adszorpción alapuló metán, illetve hidrogén tárolás, elválasztás, katalízis területén.

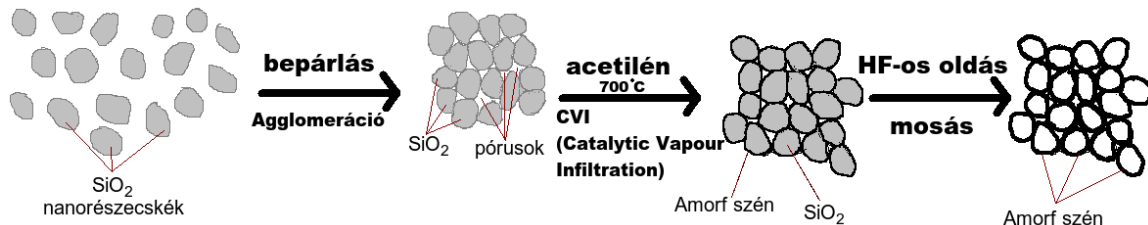
Előállítási módszerként templátmódszert alkalmaztunk. Templátként a megfelelő nanométeres mérettartományba eső méretű szilika szol, illetve szolkeverék vákuumbepárlásával nyert, a primer részecskék aggregációjával kialakult mezopórusos szilikát alkalmaztunk. A szintézist a szén nanocsövek CCVD (Catalytic Chemical Vapor Deposition) előállítási módszerével megegyezően csökemencében végeztük, acetilén forrást és nitrogén vivőgázt alkalmaztunk, azzal a különbséggel, hogy jelen esetben célszerűbb CVI (Chemical Vapor Infiltration) elnevezés használata. A 700 °C hőmérsékleten az acetilén gáz bomlása során a mezopórusos szilikátemplát hozzáférhető felületén vékony szénréteg rakódott le. A templáteltávolítás, azaz a szilika váz kioldása 40 %-os HF oldattal történt.

A kísérletek során a minták jellemzésére transzmissziós elektronmikroszkópiás,  $N_2$  adszorpció/deszorpció, röntgendiffrakció, illetve termogravimetriás analízist végeztünk.

Eredményeink alapján kijelenthető, hogy minél kisebb szemcseméretű szilikából álló szilika vázát alkalmazunk templátnak annál nagyobb fajlagos felületű mezopórusos szénreplikát kapunk. Ezzel a módszerrel az alkalmazott templát szemcseösszetételének megfelelően a képződött mezopórusos szén fajlagos felülete és a hozzátartozó össz pórustérfogat  $624-1630$  m<sup>2</sup>/g, illetve  $0,99-4,3$  cm<sup>3</sup>/g között

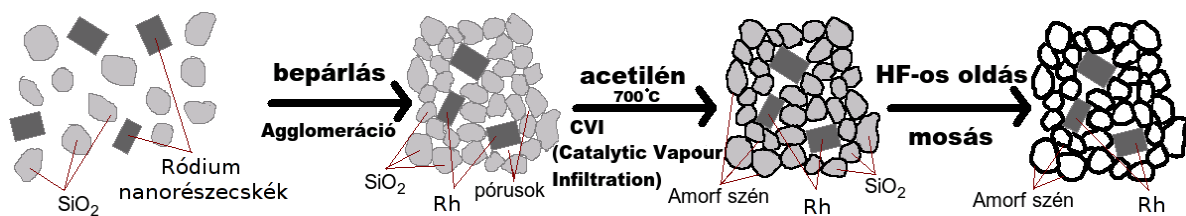
változtatható. Az előállított mezopórusos szeneket a adszorbensként, illetve katalizátorhordozóként teszteltük.

Ezen mezopórusos szénstruktúrák különböző adszorpciós tulajdonságainak vizsgálatára, felületi hidrofóbicitás mérésre számos módszer létezik. Egy tömegmérésen alapuló, egyszerű módszerrel meghatároztuk az SM30 templáttal készült mezopórusos szén maximális adszorpciós kapacitását benzolra szobahőmérsékletnek megfelelő benzol gőznyomáson. Ilyen hőmérsékleten és nyomáson a szénminta tömegegységre vonatkoztatva 31,6 %-nyi benzolt adszorbeált.

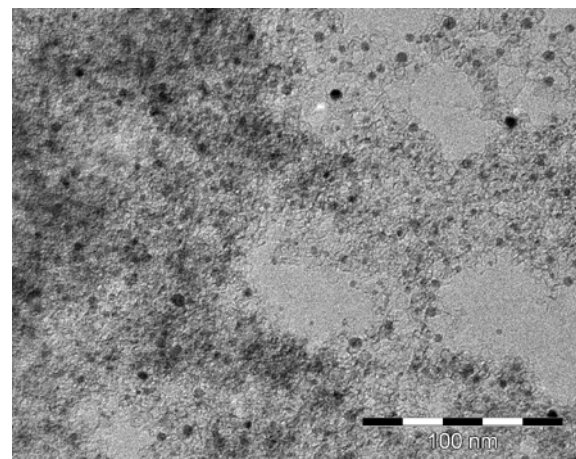
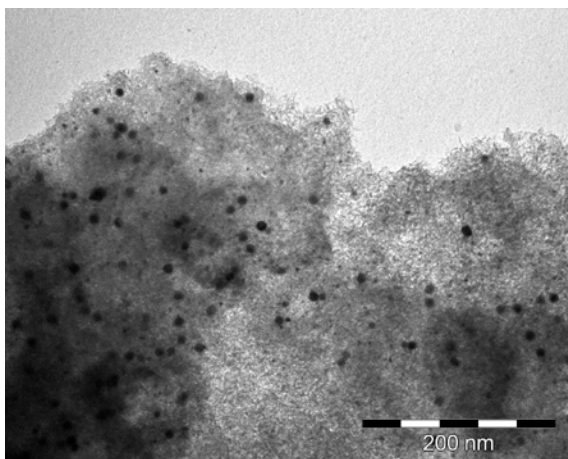


*A mezopórusos szén feltételezett képződési mechanizmusa*

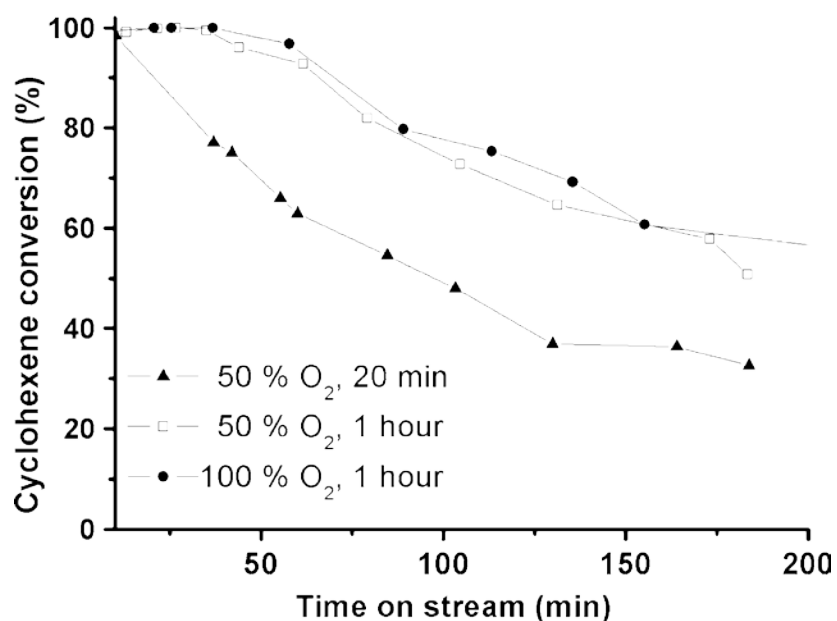
A nemesfémeket is tartalmazó mezopórusos szenek előállítására kidolgozott szintézismódszerünk a következő: az előre elkészített jól definiált kristályszerkezetű és szemcseméret eloszlású Pt illetve Rh nanorészcscék tartalmazó szilika szollal, keverés után együttesen bepároltuk. (Pt nanorészcscék esetében egy széles szemcseméret eloszlású szollt használtunk). A szén előállításához tehát nemesfém nanorészcscék/szilika templátot használtunk, ahol a fém nanorészcscék a szilika gömbökből összeálló mátrixban egyenletesen helyezkedtek el. A szintézis során az acetilén bomlásából származó szénréteg borította be a szilika felületet. Mivel a szilika gömbök közreférték a nemesfém nanorészcscékét, így a HF-dal történő eltávolításuk után a nanorészcscék a szilika felületen képződött szénreplika mezopórusos üregeiben foglaltak helyet. A mezopórusos szénmátrixban a nemesfém nanorészcscék egyenletesen diszpergálva helyezkednek el. A 2,9 m/m% Rh nanorészcscék tartalmazó mezopórusos szén fajlagos felülete 1321 m<sup>2</sup>/g és összes pórustérfogata pedig 1,36 cm<sup>3</sup>/g.



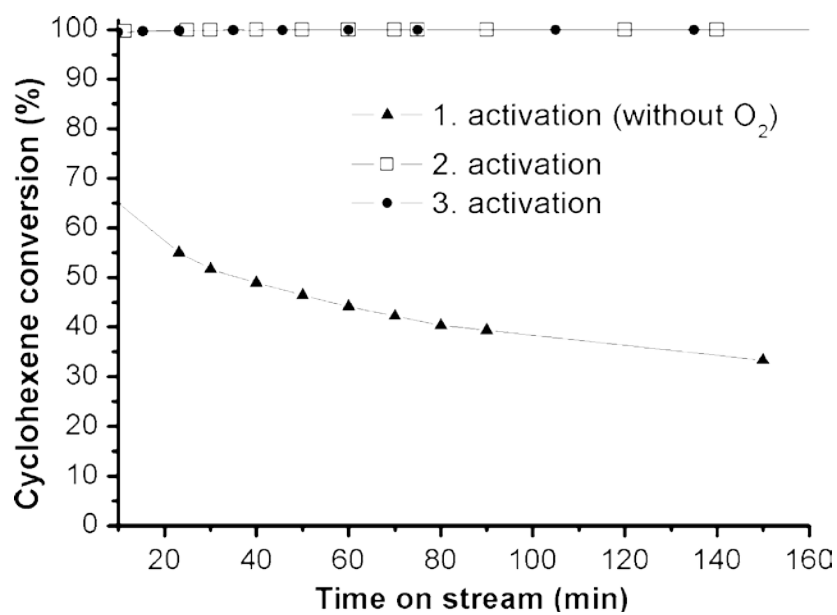
*A nemesfém nanorészcscék tartalmazó mezopórusos szén feltételezett képződési mechanizmusa*



*Pt/mezopórusos szén nanokompozitok transzmissziós elektronmikroszkópos (TEM) képei*



A Pt-tartalmú katalizátorok előkezelésének hatása a ciklohexén átalakulására



A Rh-tartalmú katalizátorok előkezelésének hatása a ciklohexén átalakulására

Az 1D nanoszerkezetek (nanoszálak, nanocsövek stb.) egyre növekvő érdeklődést vívnak ki maguknak. Szemben a 0D nanoszerkezetekkel (kvantum dotok, nanorészecskék), az 1D nanoszerkezetek alkalmasabb modellnek bizonyultak az elektromos, mechanikai és optikai tulajdonságoknak a kvantumhatárolástól és a mérettől való függésének tanulmányozására. A nanoszálak képződése a lineáris növekedés elősegítésével érhető el, miközben a növekedésre merőleges irányokban azt korlátozni kell (növekedési szimmetria megtörése). Napjainkban számos eljárást alkalmaznak előállításukra, azonban még mindig hatalmas rés tátong az alap kutatás és a megvalósítható technológiák között.

Vizsgáltuk az 1D fém nanoszerkezeteket az alábbi logikai menet mentén (a munka Mohl Melinda PhD értekezésében található meg részletesen bemutatva):

1. Pórusos szerkezetű, nagy fajlagos felületű nemesfém 1D nanoszerkezetek előállítása.
2. Nagymennyiségű réz nanoszál előállítására alkalmas eljárás kifejlesztése.
3. A réz nanoszálak kialakulási mechanizmusának feltárása.
4. A réz nanoszálak elektromos tulajdonságainak jellemzése.
5. Pt és Pd nanocsövek előállítása galvanikus fémcseré helyettesítési reakcióval.

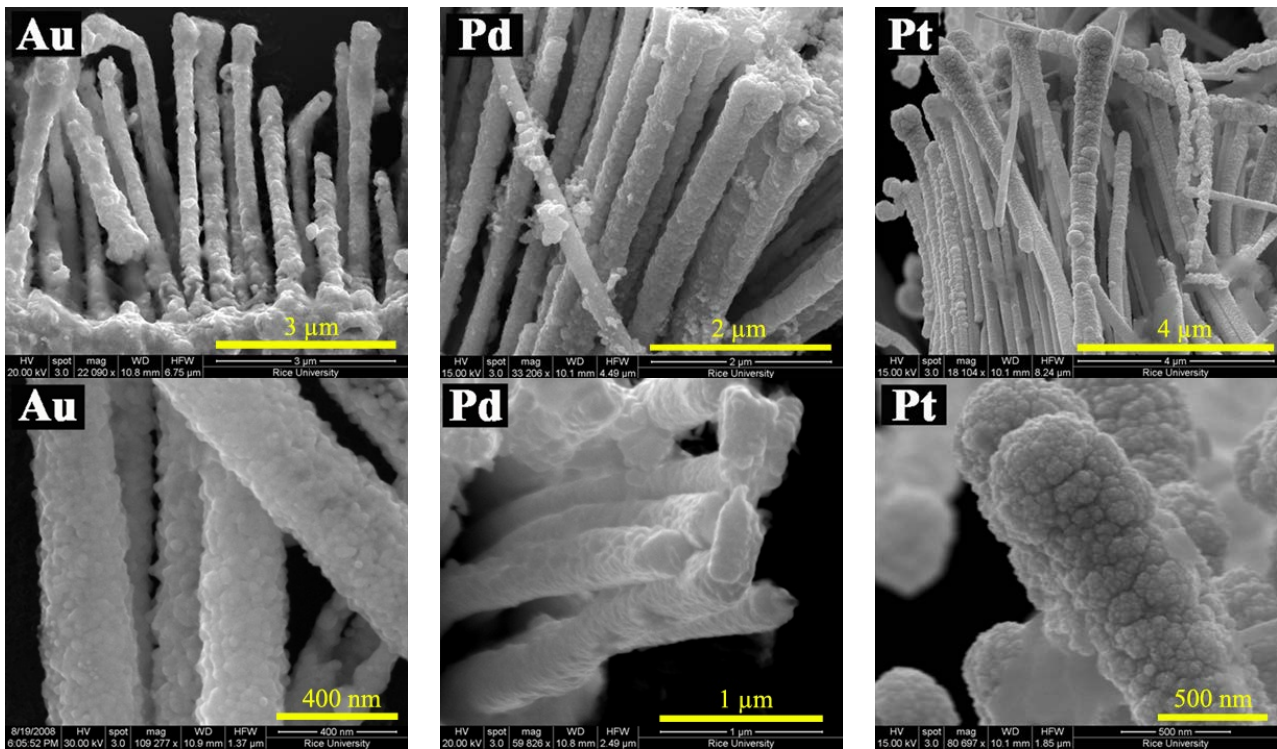
A Ni nanorudakat elektrokémiai leválasztással állítottuk elő pórusos alumínium-oxid templátban (AAO). A potenciosztát rendszerben segédelektrodként platinát, referenciaelektrodként ezüstelektrodot (Ag/AgCl) alkalmaztunk. Miután argont buborékolattunk át a Ni-szulfát oldaton, a leválasztást 1-1,5 órán keresztül 0,2 M-os nikkelszulfát és 0,1 M-os bórsav elegyből, konstans (-1 V) feszültség mellett végeztük. A templát eltávolítását követően a nanorudakat mostuk és centrifugáltuk. A hidrazin-monohidrátos kezelést követően a Ni nanorudakat 0,01 M-os H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> vagy K<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> oldatokba helyeztük és 24 órán keresztül kevertük, majd desztillált vízzel mostuk és centrifugáltuk. A Pt és Pd katalizátorokat etilén hidrogénezésben, mint modellreakcióban vizsgáltuk. Hidrotermális módszerrel réz nanoszálakat állítottunk elő, majd galvanikus fémcseré helyettesítési reakcióval kétfémes CuPd és CuPt nanocsöveket állítottunk elő. A mintákat SEM, XRD, EDS, XPS, GC és N<sub>2</sub> adszorpciós mérések segítségével jellemeztük. Az eredmények az alábbi pontokban foglalhatók össze:

#### 1. Pórusos fém nanorudak.

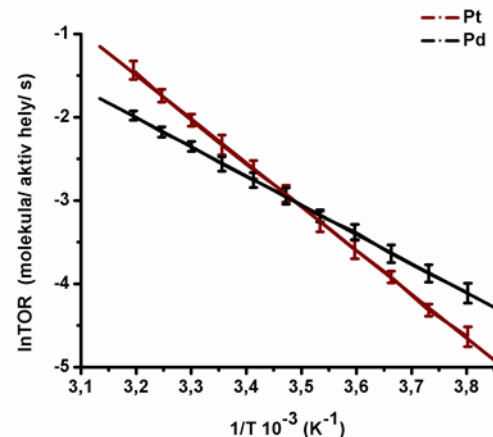
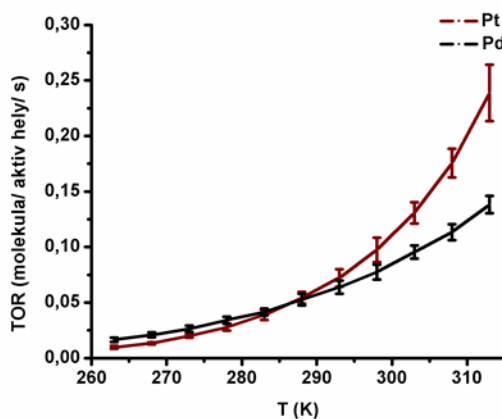
1.1 Kidolgoztunk egy új, pórusos Au, Pd és Pt nanorudak előállítására alkalmas módszert. Az Ag templátot elektromos leválasztással előállított nikkellel helyettesítettük.

1.2 Nitrogénadszorpció segítségével megállapítottuk, hogy az Au, Pd, és Pt pórusos nanorudak fajlagos felülete ~30 m<sup>2</sup>/g. Ez közel azonos a kereskedelmi forgalomban kapható fekete Pt por fajlagos felületével (20-26 m<sup>2</sup>/g) (Langmuir 2009, 25, 3115). SEM felvételek alapján megállapítottuk, hogy a templátként alkalmazott Ni nanorudak átmérője 202±49 nm, míg az Au, Pt és Pd nanorudaké 304±77, 259±69, and 284±79 nm. Feltételezéseink szerint a méretbeli eltérésekért a reakció során alkalmazott prekursorok oxidációs állapota (Au<sup>+3</sup>, P<sup>+4</sup>, Pt<sup>+2</sup>) tehető felelőssé.

1.3 Mivel az általunk kidolgozott módszer során nem használtunk felületaktív anyagot, az 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±1,7 kJ/mol-nak adódtak a Pt és 29,4±1,3 kJ/mol-nak a Pd nanorudak esetében. A kapott látszólagos aktiválási energiák jó egyezést mutatnak az irodalomban leírt hordozós nanoszerkezeteken mért értékekkel.



Pórusos nemesfém nanorudak



TOR értékek a hőmérséklet függvényében (bal) és a linerizált Arrhenius görbék (jobb)

## 2. Réz nanoszálak.

2.1 Új módszert dolgoztunk ki réz nanoszálak előállítására. A mikrométeres hosszúságú szálakra jellemző hossz/átmérő arány >50 körüli értékek adódtak.

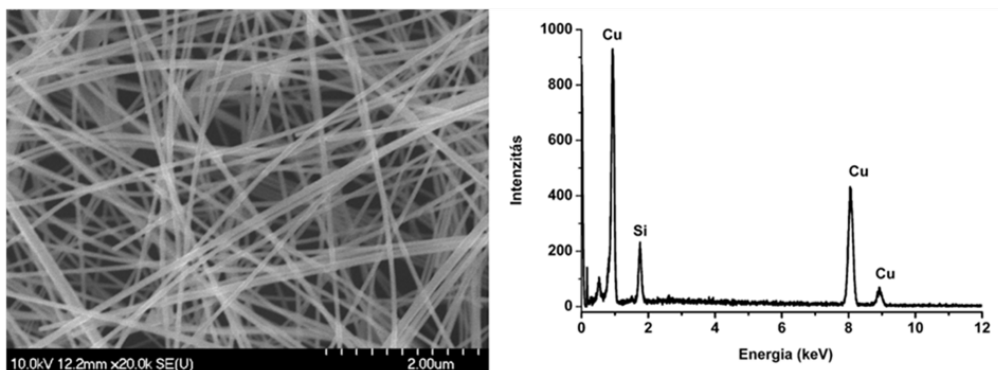
2.2 Kimutattuk, hogy a nanoszálak egykristályosak és  $64 \pm 8$  nm-es átmérővel rendelkeznek.

2.3 Kísérletsorozatokkal optimalizáltuk a glükóz/hexadecil-amin (HDA)/CuCl<sub>2</sub> reaktsók arányát, hogy a termék az egységes nanoszálak mellett csak 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. 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 (300-550-350-550-300 K sorrendben). Megállapítottuk,

hogy az első redukciós-oxidációs ciklust követően az átalakult (oxidálódott) nanoszálakat nem lehet elemi réz nanoszálakká visszaredukálni.



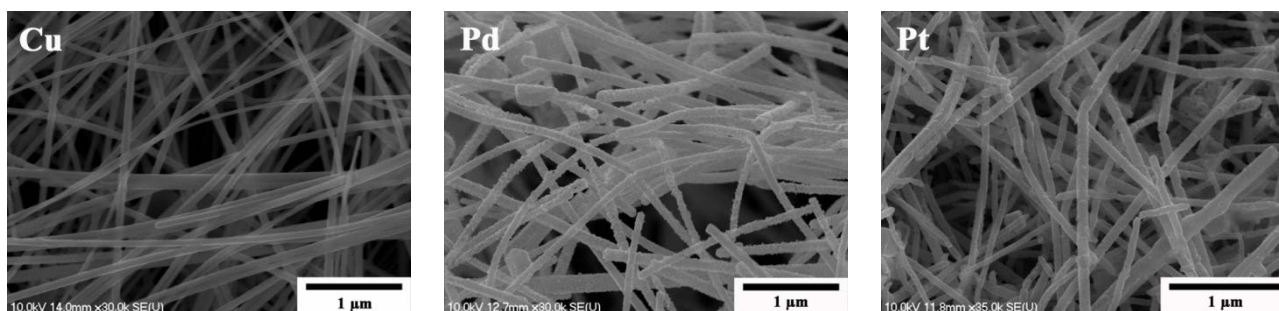
*Réz nanoszálak SEM képe és EDS spektruma*

### 3. CuPt és CuPd nanoszálak.

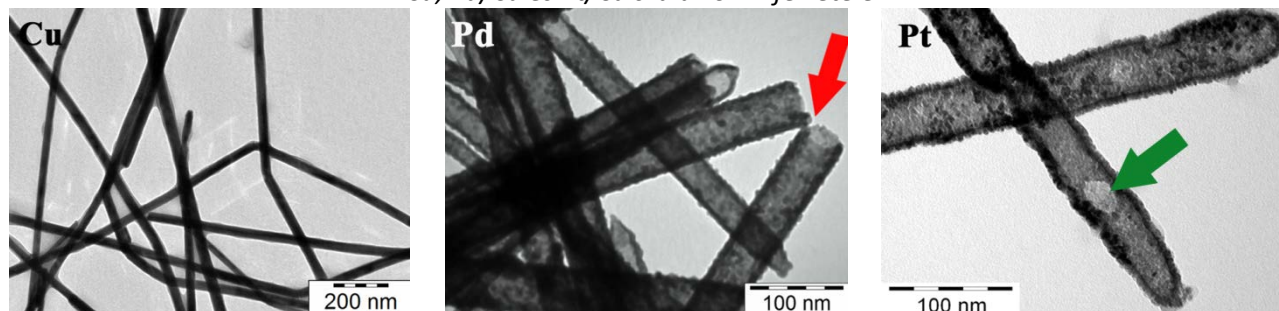
3.1 A galvanikus fémcseré helyettesítési módszert továbbfejlesztettük, és a módosított technikával kétfémes CuPt és CuPd nanocsöveket állítottunk elő.

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<sub>4</sub><sup>2-</sup> hatására.

3.3 XRD 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 Cu-Pd ötvözet nem alakult ki.

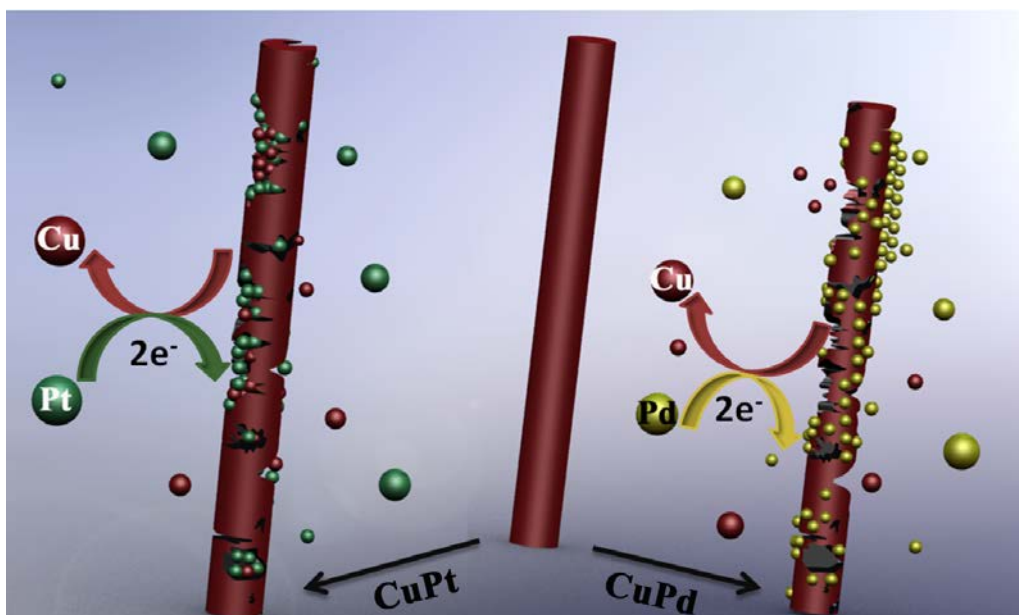


*Cu, Pd/Cu és Pt/Cu szálak SEM felvételei*



*Cu, Pd/Cu és Pt/Cu szálak TEM felvételei*

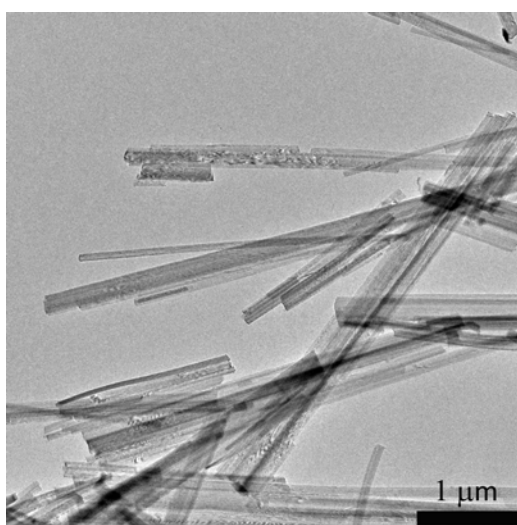




CuPt és CuPd nanocsövek feltételezett kialakulási mechanizmusának sematikus rajza. A zöld, sárga és bordó gömbök a Pd/PdCl<sub>4</sub><sup>-</sup>, Pt/PtCl<sub>4</sub><sup>-</sup> és Cu<sup>2+</sup>-ionokat reprezentálják.

### Co nanorészecskékkel módosított titanát nanoszálak előállítás és jellemzése

Munkánk során Titanát nanoszálak (TiONW) felületén állítottunk elő Co nanorészecskéket. A Titanát nanoszálakat tanszékünkön Horváth és tsai. által kifejlesztett módszer alapján állítottuk elő alkáli hidrotermális módszerrel. Egy tipikus szintézis során 1 L 10 M töménységű NaOH oldatban egyenletesen elosztatunk 50 g anatóz kristályszerkezetű TiO<sub>2</sub> port, majd a homogenizált szuszpenziót egy rövidebb tengelye mentén forgatható teflon bélésű acél autoklávba helyezük és 24 órán át intenzív forgatás közben 189 °C hőmérsékleten kezeljük. Ilyen körülmények között a termodinamikailag legstabilabb titanát forma, a szálas morfológiával bíró nátrium-trititanát (Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>) alakul ki. A szálak átlagos átmérője 50-100 nm, míg átlagos hosszuk eléri a 2-5 µm. Az előállított szálakat protonáltuk, majd hőkezelésnek vetettük alá így anatóz kristályszerkezetű TiO<sub>2</sub> nanoszálakat kaptunk.



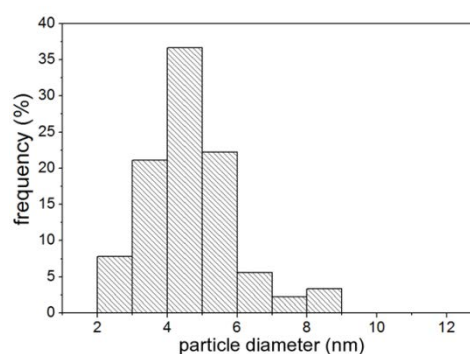
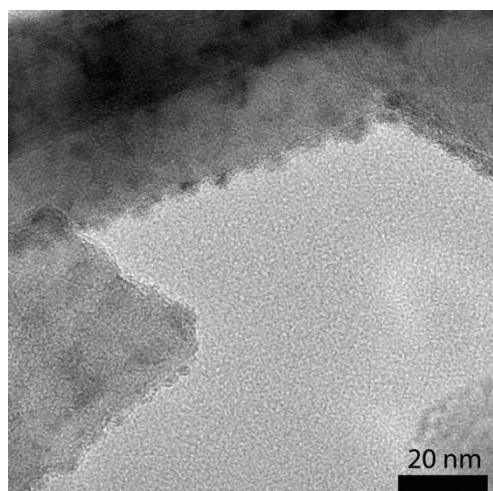
Titanát nanoszál TEM felvétele

A Co nanorészecskéket a titanát nanoszál felületén adszorbeált Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> termikus bontásával állítottuk elő (karbonilezés). A karbonilezést CO gázáramba szublimált Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> gőzfázisú adszorpciójával

fluid ágyas reaktorban hajtottuk végre. Karbonilezés előtt a titanát nanoszálakat 1 órán át 500°C-on vákuumban kezeltük. XPS és FTIR vizsgálatokból kapott eredmények alapján a kezelés hatására a felületen gyengén kötött víz és OH csoportok deszorpciója teljes mértékben megtörtént.

A karbonilezés idejének növelésével két különböző, 2 és 4% kobalt tartalmú mintát állítottunk elő. A Co mennyiségét energiadisziperzív Röntgen spektrometriás mérésekkel (EDS) határoztuk meg. A titanát nanoszálak és a Co részecskék morfológiai vizsgálatára nagyfelbontású transzmissziós elektronmikroszkópos vizsgálatokat végeztünk. A HR-TEM felvételek elemzése szerint a Co főként 2-6 nm átmérőjű diszperz részecskék formájában van jelen a titanát nanoszál felszínén, 600 K fölé hevítve a mintát a Co nanorészecskék szinterelődését figyelhetjük meg. A felületen nanorészecskék formájában eloszlott Co elképzelésünk szerint a titanát felszínén jelen lévő oxigénhiányos hibahelyekhez kötődik.

A felület jellemzésére Röntgen fotoelektron spektroszkópiát (XPS) alkalmaztunk. Az ily módon előállított Co nanorészecskék XPS spektruma szerint azok nem elemi Co, hanem Co-oxid formában vannak jelen a titanát nanoszálak felszínén.



*Co részecskékkel módosított TiONW (bal) és a Co részecskék méreteloszlása (jobb)*

A  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  lebomlása TG-MS mérés alapján 230°C hőmérsékleten csaknem teljes egészében végbemegy, fő gázfázisú termék a  $\text{CO}_2$ , e mellett CO és  $\text{H}_2\text{O}$  is kimutatható volt. A fűtési program alatt követtük a minta tömegének változását is. A TG görbén megfigyelhető változás is  $\text{CO}_2$  keletkezését támasztja alá, amely CO ligandumok és a felületi O reakciójával magyarázható.

A tiltott sáv szélességének meghatározásához UV-látható diffúz reflexiós spektroszkópiát alkalmaztunk. A tiltott sáv szélességének változását jelentősnek találtuk, a kezdeti, anatózra jellemző 3,14 eV értékről a kobalt részecskék felvitelével 2,41 eV-os értékre csökkentettük, eltolva ezzel a gerjesztési tartományt a látható fény irányába.

## Összefoglalás

Munkánk során az volt a célunk, hogy különböző fémeket tartalmazó, különböző hordozós nanoszerkezetű katalizátorokat állítsunk elő.

Ennek első lépéseként vizsgáltuk a hordozók előállítási és módosítási lehetőségeit, mint például szén nanocsövek törése, funkcionálálása, titanát nanoszerkezetek előállítása és jellemzése, „heterogenizált” nanocső katalizátorok kifejlesztése, stb.

Vizsgáltuk a fém-hordozó kölcsönhatást, hogy megtudjuk, a nanokompozitunk megfelelő lesz-e katalizátornak, vagy a reakció során esetleg irreverzibilis átalakulást szenved. Kimutattuk például, hogy a szén nanocsövek felületén kialakuló Pd nanorészecskék méretét nagyban befolyásolja a nanocsöveken lévő funkciós csoportok mennyisége, illetve a nanocsöveken (és egyéb szén szerkezeteken) hordozott fém nanorészecskék reakcióba lépnek a hordozóval, mely reakció során a nanokompozit katalizátor szerkezete megváltozik, sőt szerkezet teljesen össze is omolhat.

Különböző katalitikus tesztek végeztünk az előállított anyagainkon. Kimutattuk például, hogy etilén hidrogénezésében a Pd és Pt pórusos nanorudak esetén a látszólagos aktiválási energiák  $43,7 \pm 1,7$  , illetve  $29,4 \pm 1,3$  kJ/mol-nak adódtak, mely értékek jó egyezést mutatnak az irodalomban leírt hordozós nanoszerkezeteken mért értékekkel. Egy másik katalitikus példa a propén hidrogénezése az általunk tervezett „heterogenizált” szén nanocső alapú katalizátorokon. Ebben az esetben három különböző folyamatot figyeltünk meg. A 27-31 °C-os tartományban a reakció sebesség olyan alacsony, hogy az anyagáramlás sebessége elhanyagolható és intrinzikus reakció kinetika a valószínű,  $27,8 \pm 0,6$  kJ/mol látszólagos aktivitási energiával. Ha emeljük a hőmérsékletet jelentős lesz a pórusediffúzió a megemelkedett reakció sebességhez viszonyítva. Az aktiválási energia ebben a tartományban  $12,0 \pm 0,2$  kJ/mol lesz, ami megfelel az irodalmi adatoknak. A 105 °C-ig terjedő hőmérséklet tartományban az anyag transzfer (a környező fluidtól a felületre) lesz a sebességmeghatározó lépés, a látszólagos aktivitási energia  $4,8 \pm 0,2$  kJ/mol.

Összességében elmondhatjuk, hogy sikeresnek ítéljük a kutatásainkat, noha nemcsak hogy maradtak megválaszolatlan kérdések, de újak is felmerültek.

Publikációk

Publikáció	IF
A Sápi, R Rémiás, Z Kónya, A Kukovecz, K Kordas, I Kiricsi: <b>Synthesis and characterization of nickel catalysts supported on different carbon materials</b> , REACTION KINETICS AND CATALYSIS LETTERS 96:(2) pp. 379-389. (2009), 2009 <a href="#">Teljes dokumentum»</a>	0.610
R Remias, A Kukovecz, M Daranyi, G Kozma, S Varga, Z Konya, I Kiricsi: <b>Synthesis of Zinc Glycerolate Microstacks from a ZnO Nanorod Sacrificial Template</b> , EUROPEAN JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY - : (24) pp. 3622-3627. (2009), 2009 <a href="#">Teljes dokumentum»</a>	2.694
E Horvath, R Puskas, R Remias, M Mohl, A Kukovecz, Z Konya, I Kiricsi: <b>A novel catalyst type containing noble metal nanoparticles supported on mesoporous carbon: synthesis, characterization and catalytic properties</b> , TOPICS IN CATALYSIS 52:(9) pp. 1242-1250. (2009), 2009 <a href="#">Teljes dokumentum»</a>	2.212
A. Sápi, R. Rémiás, A. Kukovecz, I. Pálinkó, Z. Kónya, I. Kiricsi: <b>Fundamental aspects of the synthesis, modification, characterization and catalytic testing of various silicate forms and metal nanoparticle-mesoporous silicate composite</b> , Silica and Silicates in Modern Catalysis, 2010: ISBN: 978-81-7895-455-4 Editor: Istvan Halasz, 2009 <a href="#">Teljes dokumentum»</a>	-
R Rémiás, A Sápi, R Puskás, Á Kukovecz, Z Kónya, I Kiricsi: <b>Adsorption of C6 hydrocarbon rings on mesoporous catalyst supports</b> , Chemical Physics Letters 482:(4-6) pp. 296-301. (2009), 2009 <a href="#">Teljes dokumentum»</a>	2.291
G Oszlánczi, T Vezér, L Sárközi, E Horváth, A Szabó, E Horváth, Z Kónya, A Papp: <b>Metal deposition and functional neurotoxicity in rats after 3–6 weeks nasal exposure by two physicochemical forms of manganese</b> , Environmental Toxicology and Pharmacology 30:(2) pp. 121-126. (2010), 2010 <a href="#">Teljes dokumentum»</a>	1.378
M Mohl, A Kumar, ALM Reddy, A Kukovecz, Z Konya, I Kiricsi, R Vajtai, PM Ajayan: <b>Synthesis of Catalytic Porous Metallic Nanorods by Galvanic Exchange Reaction</b> , JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C 114:(1) pp. 389-393. (2010), 2010 <a href="#">Teljes dokumentum»</a>	4.520
N Halonen, A Rautio, A-R Leino, T Kyllonen, G Toth, J Lappalainen, K Kordas, M Huuhtanen, RL Keiski, A Sapi, M Szabo, A Kukovecz, Z Konya, I Kiricsi, PM Ajayan, and R Vajtai: <b>Three-Dimensional Carbon Nanotube Scaffolds as Particulate Filters and Catalyst Support Membranes</b> , ACS Nano 4:(4) pp. 2003-2008. (2010), 2010 <a href="#">Teljes dokumentum»</a>	9.855
M-C Wu, J Hiltunen, A Sapi, A Avila, W Larsson, H-C Liao, M Huuhtanen, G Toth, A Shchukarev, N Laufer, A Kukovecz, Z Konya, J-P Mikkola, R Keiski, W-F Su, Y-F Chen, H Jantunen, PM Ajayan, R Vajtai, K Kordas: <b>Nitrogen-Doped Anatase Nanofibers Decorated with Noble Metal Nanoparticles for Photocatalytic Production of Hydrogen</b> , ACS Nano 5 (2011) 5025-5030, 2011 <a href="#">Teljes dokumentum»</a>	11.421
A Goyal, M Mohl, A Kumar, R Puskas, A Kukovecz, Z Konya, I. Kiricsi, PM Ajayan: <b>In situ synthesis of catalytic metal nanoparticle-PDMS membranes by thermal decomposition process</b> , Composites Science and Technology 71 (2011) 129–133, 2011 <a href="#">Teljes dokumentum»</a>	3.144
K. Csankó, M. Darányi, G. Kozma, Á. Kukovecz, Z. Kónya, P. Sipos, I. Pálinkó: <b>Self-assembling of Z-a-pyridylcinnamic acid molecules over polycrystalline Ag and Au surfaces followed by FT-IR and atomic force microscopies</b> , Journal of Molecular Structure 993 (2011) 67–72, 2011 <a href="#">Teljes dokumentum»</a>	1.634
M Mohl, D Dobo, A Kukovecz, Z Konya, K Kordas, J Wei, R Vajtai, PM Ajayan: <b>Formation of CuPd and CuPt Bimetallic Nanotubes by Galvanic Replacement Reaction</b> , Journal of Physical Chemistry C 115 (2011) 9403-9409, 2011	4.805

<a href="#">Teljes dokumentum»</a>	
M Mohl, P Pusztai, A Kukovecz, Z Konya, J Kukkola, K Kordas, R Vajtai, PM Ajayan: <b>Low-Temperature Large-Scale Synthesis and Electrical Testing of Ultralong Copper Nanowires</b> , Langmuir 26 (2010) 16496-16502, 2010 <a href="#">Teljes dokumentum»</a>	4.268
M Darányi, T Csesznok, A Kukovecz, Z Konya, I Kiricsi, PM Ajayan, R Vajtai: <b>Layer-by-layer assembly of TiO2 nanowire/carbon nanotube films and characterization of their photocatalytic activity</b> , Nanotechnology 22 (2011) 195701, 2011 <a href="#">Teljes dokumentum»</a>	3.979
Á. Kukovecz, G. Pótári, A. Oszkó, Z. Kónya, A. Erdőhelyi, J. Kiss: <b>Probing the interaction of Au, Rh and bimetallic Au–Rh clusters with the TiO2 nanowire and nanotube support</b> , Surface Science 605 (2011) 1048–1055, 2011 <a href="#">Teljes dokumentum»</a>	1.994
A. Oszkó, G. Pótári, A. Erdőhelyi, A. Kukovecz, Z. Kónya, I. Kiricsi, J. Kiss: <b>Structure of the AuRh bimetallic system formed on titanate nanowires and nanotubes</b> , Vacuum 85 (2011) 1114-1119, 2011 <a href="#">Teljes dokumentum»</a>	1.317
G Oszlanczi, T Vezér, L Sarkózi, E Horvath, Z Konya, A Papp: <b>Functional neurotoxicity of Mn-containing nanoparticles in rats</b> , Ecotoxicology and Environmental Safety 73 (2010) 2004–2009, 2010 <a href="#">Teljes dokumentum»</a>	2.340
G Oszlanczi, T Vezér, L Sárközi, E Horváth, A Szabó, E Horváth, Z Kónya, A Papp: <b>Metal deposition and functional neurotoxicity in rats after 3–6 weeks nasal exposure by two physicochemical forms of manganese</b> , Environmental Toxicology and Pharmacology 30 (2010) 121–126, 2010	1.378
A. Csató, A. Szabó, A. Fonseca, D. Vuon, Z. Kónya, A. Volodin, C. Van Haesendonck, L.P. Biro, G. Giordano, J. B.Nagy: <b>Synthesis and characterisation of coiled carbon nanotubes</b> , Catalysis Today 181 (2012) 33-39, 2012 <a href="#">Teljes dokumentum»</a>	3.407
A. Mahajan, A. Kingon, A. Kukovecz, Z. Konya, P.M. Vilarinho: <b>Studies on the thermal decomposition of multiwall carbon nanotubes under different atmospheres</b> , Materials Letters - ASAP, 2012	2.307
M. Darányi, I. Sarusi, A. Sápi, Á. Kukovecz, Z. Kónya, A. Erdőhelyi: <b>Characterization of carbon thin films prepared by the thermal decomposition of spin coated polyacrylonitrile layers containing metal acetates</b> , Thin Solid Films 520 (2011) 57-63, 2011 <a href="#">Teljes dokumentum»</a>	1.890
R. Puskas, A. Sapi, A. Kukovecz, Z. Konya: <b>Comparison of Nanoscaled Palladium Catalysts Supported on Various Carbon Allotropes</b> , Topics in Catalysis 55 (2012) 865-872, 2012 <a href="#">Teljes dokumentum»</a>	2.624
D. Carta, G. Navarra, A. Falqui, Z. Konya and A. Corrias: <b>Structural characterization of FeCo alloy nanoparticles embedded in SBA-16 and their catalytic application for carbon nanotubes production</b> , RSC Advances 2 (2012) 7886-7893, 2012 <a href="#">Teljes dokumentum»</a>	-