

SZÉN NANOCSÖVEK ELŐÁLLÍTÁSA ÉS ALKALMAZÁSAI

Kónya Zoltán

PhD – konya@chem.u-szeged.hu

B. Nagy János

az MTA külső tagja – janos.bnagy@fundp.ac.be

Kiricsi Imre

a kémiai tudomány doktora – kiricsi@chem.u-szeged.hu

Szegedi Tudományegyetem Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék

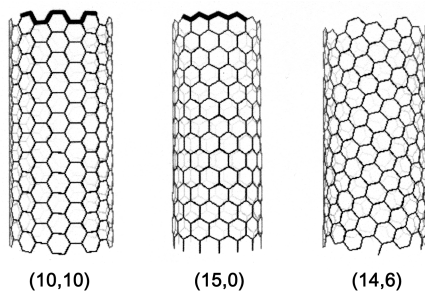
Bevezetés

A nanométer méretű részecskék világa rendkívül változatos. Az, hogy erről a világról nincs még kimerítő ismeretünk, annak tudható be, hogy csak a közelmúltban váltak szélesebb körben hozzáférhetővé azok az analitikai eszközök, amelyekkel ezt a világot vizsgálni lehet. Az eddig összegyűlt tapasztalatokból az a következtetés vonható le, hogy a nanométerű anyagok másképpen viselkednek, mint a makroszkopikus világ szereplői. Itt most a nanométer méretű részecskék világának nagyon fontos képviselőiről, a szén nanocsövekről számolunk be, felvázolva lehetséges előállítási módszereiket, illetve néhány jellemző, a közeljövőben kihasználható tulajdonságukat.

A szén nanocsöveknek két alapvető csoportja van: egyfalú és többfalú nanocsövek. Előbbi esetben a nanocső egy tökéletes hengerre tekert, egyetlen atom vastagságú grafitréteg, míg az utóbbiak koncentrikusan egymásban elhelyezkedő egyfalú csövekből épülnek fel, úgy, hogy a hengerek egymástól 0,34 nm távolságban vannak. Az egymásba épülő csövek száma 2-től több tízig vagy akár 100-ig is változhat.

Az egyfalú szén nanocsövek a grafitsík feltekerésének mikéntjétől függően három csoportba sorolhatók: karosszék, cikkcakk és királis nanocsövek (**1. ábra**). A feltekerés mikéntje befolyásolja az egyfalú nanocső elektromos tulajdonságait; minden karosszék konfigurációjú nanocső fémes viselkedésű, a cikkcakk nanocsövek közül azonban csak minden harmadik ilyen, a többiek félvezető tulajdonságokkal rendelkeznek. A királis nanocsövek esetén a kiralitás határozza meg a cső viselkedését.

Megjegyezzük, hogy a szén nanocsövek – sem az egyfalúak, sem a többfalúak – nem



1. ábra • Az egyfalú szén nanocsövek három jellegzetes családja: a „karosszék”, a „cikkcakk”, és az előbbiektől eltérő királis csövek

azonosak a szénszálakkal; ezek valóban csövek, azaz belsejükbe különböző anyagok tölthetők be (Monthioux, 2002).

A szén nanocsövek szintézisére számos módszer ismert. Beszámoltak már cseppfolyós nitrogénben, illetve argonban (Olk, 1998), cseppfolyós ammóniában (Matveev, 2001), vízben (Biró, 2003) és sóoldékban (Biebuyck, 1997) végzett sikeres szintézisekről. Ismertek gázfázisú (Vander Wal, 2000) és szilárdfázisú (Lin, 2000) szintézismódszerek is. Ezek az eljárások nagy kapacitású nanocsőgyártó technológiákként még nem terjedtek el, holott például a vizes közegben grafittelektródok között végrehajtott elektromos kisülés (Matveev, 2001) vagy a ferrocén katalizálta lángpirolízis (Pana, 2002) technikailag nem állítana nagy nehézségeket a méretnövelés elé.

Jelenleg két módszer látszik alkalmasnak nagy mennyiségű – itt természetesen nem tonnáról, hanem kilogrammokról beszélünk – szén nanocsövek előállítására. Az egyik a plazmatechnológia (Fulcheri, 2002), amely elektromos ívkisülés révén hoz létre a nanocső képződéséhez megfelelően magas, úgynevezett plazmahőmérsékletet. Itt szénatomok, illetve atomcsoportok képződnek a szén elektródokból, és rakódnak le különböző szénformákként a reaktorban. A másik módszer a szénhidrogének gázfázisú katalitikus bontása (CCVD – Catalytic Chemical Vapor Deposition) (Yacamán, 1993; Ivanov, 1994). Ez utóbbi módszer fejlesztésében vett részt laboratóriumunk. Tanulmányoztuk a katalitikus fémkomponens hatását (Fonseca, 1998; Hemádi, 1996), a reaktáns (Hemádi, 2000) és a katalizátor hordozó szerepét (Hemádi, 2003). Megvizsgáltuk azt is néhány példán, hogy kétfémes katalizátorok esetén mire vezethető vissza a megnövekedett aktivitás (Mukhopadhyay, 1999; Willems, 2000; Kónya, 2001).

A szén nanocsövek szintézise során a csöveken kívül más szénformák is képződnek, sőt olykor ezek alkotják a termék döntő há-

nyadát. A szintézist követő tisztítás folyamán eltávolítjuk az amorf szénfeleségeket, a grafitos jellegű szénformákat, s közben a kezelések hatására felnyílnak a nanocsövek végei, amelyek egyébként a legtöbb esetben zártak (Ebbesen, 1994). A tisztítás eredményeként kapott tiszta, nyitott nanocsövek már nagy fajlagos felülettel rendelkeznek. Sok esetben azonban nem sikerül a tökéletes tisztítás, és a mintában katalizátornyomok és más szénformák is maradnak. Ennek furcsa következménye, hogy a minta fajlagos felülete vagy valamilyen gázra vonatkoztatott adszorpciós kapacitása nem éri el a kívánt értéket.

A szén nanocsöveken végzett kémiai átalakítások közül a szén nanocső elágazások kémiai úton történő készítése az egyik legérdekesebb feladat. Kimutatták, hogy a tisztítás során a felnyitott nanocsővégeken oxigéntartalmú funkciós csoportok jönnek létre (Zhang, 2000). Ezeknek a legtöbbször karboxil és hidroxil csoportoknak az átalakíthatóságáról szintén ismertek eredmények (Hammon, 1999). Ha a nanocsövek külső palástján létrehozhatók funkciós csoportok, akkor lehetőség nyílik, legalábbis elvben, hogy a nanocsövekkel kémiai reakciót lehessen végrehajtani. Ezeknek eredményeként funkciós csoportokkal ellátott csövek és palástok esetén különböző geometriájú elágazásokat lehet előállítani. T, Y, X formájú elágazásokra a nanoelektronika fejlődésével egyre növekvő igény lesz. Mivel a szén nanocsövek közül a többfalú csövek előállítása és funkcionálizálása is egyszerűbb, ezen az úton indultunk el a nanocső-elágazások kémiai reakciókkal való előállítás területén. Ezeket az eredményeinket is összefoglaljuk a következőkben.

Kísérletek

A kísérletekben használt többfalú szén nanocsöveket acetilén katalitikus bontásával állítottuk elő. A módszer részletes leírása megtalálható egy előző közleményünkben (Kónya,

2002). Amikor az egy- és kétfémes katalizátorokat hasonlítottuk össze, akkor a minták összes fémtartalma minden esetben 5 t% volt. A Fe és Co, valamint a Ni és V párok esetén a katalizátor prekursorát, azaz a fémsókat egymás után pároltuk rá a hordozókra, ami előbbi esetben alumíniumoxid, utóbbiban pedig templátmentesített ZSM-5 zeolit volt.

Az *in situ* XPS mérésekhez a katalizátort a berendezés mintaelőkészítő kamrájában levegő és nedvesség kizárása mellett készítettük el. A katalizátorokon a szén nanocső növesztését is magában a berendezésben *in situ* körülmények mellett hajtottuk végre. Lényeges volt, hogy a minta a kísérlet teljes tartama alatt nem kerülhetett érintkezésbe levegővel vagy nedvességgel.

A Mössbauer-mérésekhez egy speciális mintakészítési technológiát alkalmaztunk (Kónya, 2003). Ennek a látszólagos *in situ* mintakészítésnek és mérésnek a lényege a következő volt: a megfelelően előkezelt katalizátorokon a nanocsöveket a szokásos módon készítettük, a megfelelő reakcióidő és az acetilénáramlás lezárása után a reaktort tiszta nitrogénáramban hűtöttük le, és a nanocsöveket tartalmazó katalizátort levegő kizárása mellett dry-boxba tettük, ahol megfelelő méretű (2 cm átmérőjű) pasztillát készítettünk belőle paraffinban való beágyazással. Ez a minta-geometria megfelelt a Mössbauer-méréseknek, és készítés során gyakorlatilag nem érintkezett levegővel vagy nedvességgel.

A szén nanocső elágazások készítéséhez a nanocsöveket funkcionalizáltuk. Az egy- és a többfalú nanocsövek funkcionálisának néhány lehetősége és a receptúrák megtalálhatók néhány korábbi közleményünkben (Hamon, 1999; Niesz, 2002). A megfelelő tisztítási eljárásnak alávetett többfalú szén nanocsövek a csővégeken és a külső héjak hibahelyein legtöbbször karboxil és hidroxil csoportokat tartalmaznak. Ezeket a csoportokat vízmentes körülmények között SOCl_2 -vel reagáltatva $-\text{COCl}$ csoportokká lehet

alakítani, amely csoportok azonban nagyon reaktívak, és könnyen reagálnak például aminokkal. A reakcióban HCl -eltávozás mellett amidkötés jön létre. Ezzel a reakcióval tehát a nanocsövekhez lehet kapcsolni minden olyan reaktáns, amely a megfelelő funkciós csoportokkal rendelkezik. Ilyenek lehetnek az aminosavak, a nukleotidok, stb. Két nanocső összekapcsolódhat a csővégeken lévő funkciós csoportokon keresztül, illetve, mivel a nanocsövek palástján is vannak funkciós csoportok, kialakulhatnak akár T vagy Y alakú elágazások is. Kísérleteinkben vizsgáltuk a két és három aminfunkcióval rendelkező kapcsoló ágensekkel történő módosítási lehetőségeket is.

Gázadszorpció méréseink témája a mértán, a hidrogén és a CO adszorpció tanulmányozása volt. Ezekhez a kísérletekhez nagy-tisztaságú nanocsöveket használtunk.

EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

A kétfémes katalizátorok

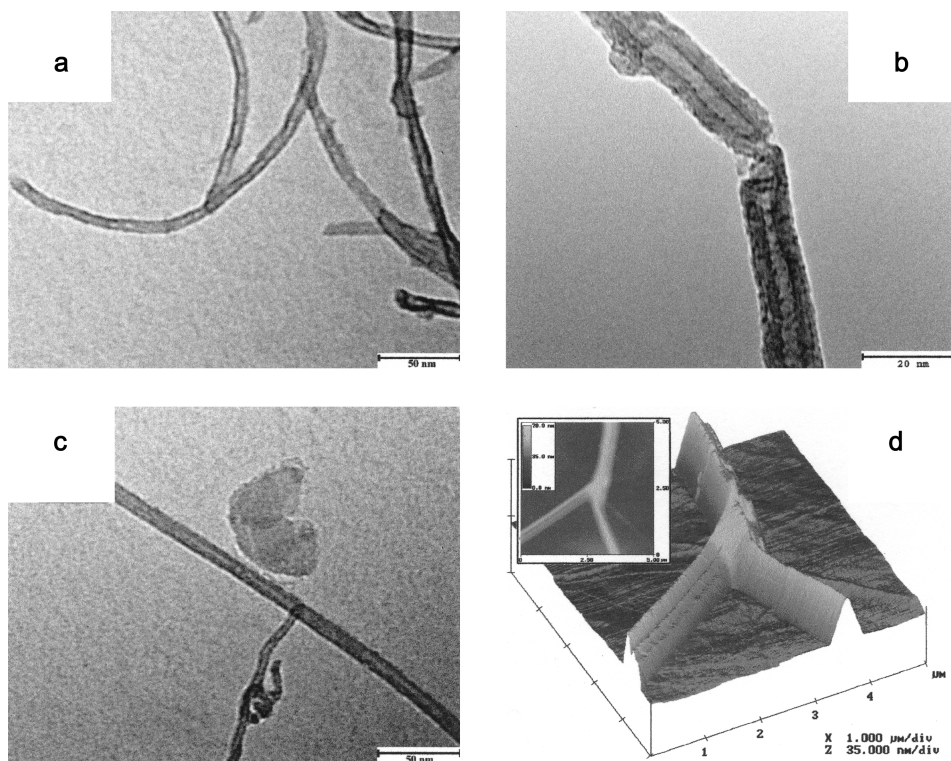
Az irodalom és saját tapasztalatunk is azt mutatta, hogy a Co-Fe kétfémes szol-gél módszerrel készített katalizátor nagyobb hozammal ad többfalú szén nanocsövet acetilénből 700°C -on, mint egyedül a vas- vagy a kobalt-katalizátor (Kukovecz, 2000). Fel-tételeztük, hogy a két fémből a reakciókörülmények között ötvözetfázis alakul ki, a megnövekedett aktivitás ennek tulajdonítható. Hogy eldönthessük, képződik-e Co-Fe ötvözet a katalizátoron, *in situ* XPS és Mössbauer- méréseket végeztünk. A vas és a kobalt fázisdiagramja szerint 700°C környékén elegyfázis képződik 0,5 atomtört környezetében. Mössbauer- és XPS vizsgálataink arra utaltak, hogy valóban ötvözetfázis alakul ki, s ez felelős a megnövekedett katalitikus hatásért.

Az előzővel csaknem egyező katalitikus bontási tapasztalatot szereztünk a Ni-V rendszerrel. Ez a rendszer leginkább abban külön-

bözik a Co-Fe rendszertől, hogy míg a Co-Fe rendszer esetén a két komponens külön-külön is alkalmas nanocsövek szintézisére, a Ni-V rendszer esetén a V magában nem alkalmas nanocsövek előállítására. Amikor a két komponens együttesen volt a ZSM-5 zeolit hordozón, kiemelkedő nanocső-hozamot tapasztaltunk. A fázisdiagramok tanulmányozása arra utalt, hogy ebben az esetben valószínűleg az ötvözetképződés a szén nanocső előállítás hőmérséklete környezetében. Megvizsgáltuk a CCVD nanocsőnövesztést *in situ* XPS módszerrel. A mérések arra az eredményre vezettek, hogy nem képződik elegyfázis, nincs ötvözet, a V oxidációs állapotában, illetve koordinációjában viszont jelentős változás áll be. A vanádium egy része beépül a zeolit szerkezetébe, ami nem idegen a zeolitikémikusok számára. Számos eset-

ben, több fémnél leírták a fém szerkezetbe, azaz a zeolitrácsba való beépülését (Petras, 1992). A vanádium beépülésével lényegesen megváltozik a katalitikusan aktív fázis összetétele, de nem az ötvözetképződés a változás lényege.

A Co-Fe és a V-Ni katalizátorokra vonatkozó eredmények alapján tehát nem lehet egyértelműen kijelenteni, hogy az ötvözetfázis kialakulása felelős a nagy katalitikus aktivitásért. Annyit lehet biztonsággal mondani az eddig tanulmányozott kétfémes rendszerekről, hogy a két fém együttes jelenléte következtében lényeges, a fémek koordinációját és kémiai környezetét befolyásoló változások mennek végbe, amelyek között ötvözetképződés vagy az egyik fémnek az oxidfázisba való beépülése egyaránt megtörténhet.



2. ábra • TEM (a, b és c) és AFM (d) felvételek szén nanocső elágazásokról

Reakciók nanocsövekkel

Ezekben a kísérletekben kémiai reakciókkal kapcsolunk össze szén nanocsöveket. A – COCl funkciós csoportokkal ellátott többfalú szén nanocsövek összekapcsolását propándiaminnal, tirozinnal és oligonukleotidokkal mint kapcsoló ágensekkel kíséreltük meg. Azt vártuk, hogy a reakciótermékekben kettős és hármas elágazásokat találunk. A **2. ábrán** mutatunk be néhány felvételt az elágazásokról.

A felvételek azt igazolják, hogy lehetőség van szén nanocsövek összekapcsolására kémiai reakcióval. A képek nem mutathatják, legalábbis az alkalmazott felbontásban, hogy milyen, illetve mekkora a kapcsoló molekula. Másképpen fogalmazva, nem tudjuk a TEM (transzmissziós elektronmikroszkóp) képek alapján a nanocsövek közti távolságot megbecsülni. A többfalú szén nanocsövek mérete jóval meghaladja a kapcsoló molekula méretét. Ebből következik, hogy detektálásuk a nanocsövek között meglehetősen összetett feladat lesz. Tovább nehezíti a kérdés megválaszolását TEM módszer esetén, hogy egy elágazásban feltehetőleg nem csak egy kapcsoló molekula vesz részt. A felnyitott csővégeken nagyon sok funkciós csoport található, ezek mindegyike képes elvileg reakcióba lépni egy-egy kapcsoló molekulával. Az így kialakult kapcsoló molekula csoport ismét reagálhat funkcionális nanocsövekkel. Ennek eredménye egy sokszoros kötésekkel megerősített kapcsolat lehet. További vizsgálatok vannak folyamatban a kapcsolatokban részt vevő molekulák szerepének tisztázására. Ez azért is fontos, mert a nanocsőből készített elágazások nanoelektronikai alkalmazásánál előnyös és bizonyos esetekben szükséges, hogy az elágazó ágat egy dielektrikum válassza el a másik csőtől (tranzisztor-effektus).

Elvégeztük az Y elágazás esetében az AFM (atomi erő mikroszkóp) vizsgálatokat

(2/d ábra), amelyek igazolták, hogy várákozásunknak megfelelően kémiai kötés köti össze a nanocsöveket, az elágazások ugyanis nem voltak deformálhatók AFM tűvel való mechanikai taszítás hatására.

A kémiai módszerrel történő szén nanocső-elágazások készítése azért előnyös, mert ismert kémiai reakciókon keresztül valósul meg, tehát bizonyos értelemben tervezhető, azaz az elágazások koncentrációja a termékben követi a kémiai reakciók szabályait, így a kiindulási anyagok koncentrációjával befolyásolható. A problémák a módszerrel a következők. Nem ismert még olyan módszer, amellyel az elágazásokat a nemreagált reakciópartnerektől (kapcsoló molekula és kiindulási nanocső) el lehet választani, illetve az sem ismert, hogyan lehetne a különböző elágazásokat egymástól elválasztani. Mivel a tervezhető elágazások létrehozása igen ígéretes lehetőség szén nanocső alapú mikrochipek kifejlesztésére, számos kutatóhelyen foglalkoznak ezekkel a problémákkal.

Gáztárolás szén nanocsövekkel

Az éghető gázok biztonságos tárolása régóta központi problémája az energiaiparnak és a vele kapcsolatos szolgáltató- és ellátószervezeteknek. Különösen felélenkült az érdeklődés azután, hogy lehetőség mutatkozott olcsó hidrogén előállítására napenergia felhasználásával vagy biotechnológiai módszerrel. Így ugyanis elérhető közelségbe került a hidrogén használata belsőégésű motorokban, aminek az előnyét környezeti szempontból nem lehet elég magasra értékelni.

A hidrogén tárolása lehetséges kémiai úton fémhidridekben vagy adszorpció útján valamilyen megfelelő adszorbensben. A vegyületkénti tárolás gondja a reverzibilitással van. A fémhidridek jelentős mennyiségű hidrogént tartalmaznak, s azt le is adják, miközben elbomlanak. A képződő oxid/hidroxid visszaalakítása hidriddé azonban még nem megoldott.

Bizonyos nemesfémek, például a Pd meglehetősen jól oldják a hidrogént, elvileg bennük hidrogén tárolható. Áruk mellett a jelentős szállítandó tömeg is az egyik akadálya alkalmazásuknak.

Ismert, hogy a grafit képes rétegei közé hidrogént interkalálni. Az anyag eredetétől függően ez a mennyiség 4–5 t% között változik szobahőmérsékletű adszorpciókor 112 bar nyomás mellett (Fonseca, 2002; Poirier, 2001). Ha a grafitot alkálifémmel módosítják, a hidrogénfelvétel képessége is növekszik; K-mal módosított grafit esetén a hidrogénfelvétel kapacitás 5 t% 313 K-nél magasabb hőmérsékleten és atmoszféra nyomáson, míg Li-mal módosított grafitnál már 14 t% 473–673 K között 1 bar nyomáson (Poirier, 2001). Szénszálak hidrogéntároló képességét is vizsgálták. Azt találták, hogy összehasonlítható kísérleti körülmények között a szén nanoszálak hidrogénfelvétele azok felépítésétől függ: halszálka > lemezes > csöves sorrendben csökken, 67,5, 53,7, valamint 11,3 % (Fonseca, 2002; Poirier, 2001). Ezen eredmények mellett más adatok is megjelentek a szakirodalomban. Grafitos szénszálakon 300 K-en 157,9 bar nyomáson 0,24 t%, 4,44 bar nyomáson 77 K-en 0,16 t% hidrogénfelvételt mértek (Ahn, 1998). Meglepő ugyanakkor, hogy mások szerint 298 K-en 112 bar nyomáson akár 67 t% hidrogénfelvétel is elérhető (Chambers, 1998). Ezek az adatok meglehetősen bizonytalanná teszik a hidrogéntárolás problémáját még ezeken a nanocsöveknél egyszerűbb szerkezetű anyagokon is.

Az egyfalú szén nanocsövek hidrogénfelvétel kapacitására vonatkozó eredmények sem mentesek az ellentmondásoktól. Reális adatnak tekinthető a 3,3 t%, amelyet 77 K-en és közel 9 bar nyomás mellett mértek (Fonseca, 2002). Többfalú nanocsöveknél a helyzet rosszabb. Itt a kapacitás nem éri el az egyfalúaknál mért értékeket (Roth, 2001; Wu, 2000; Cao, 2001; Zhu, 2001).

Ezek az adatok arra engednek következtetni, hogy már magánál a mérésnél is lehetnek problémák. Mik lehetnek ezek? A kísérletek leírásában csak ritkán olvasható a hidrogén tisztításának módja, pedig ha abban bármely szennyeződés előfordult – a leggyakrabban a víz jelenléte –, akkor az jelentősen befolyásolhatja a mérés eredményét. Nedves hidrogénnel végezve a méréseket tízszer nagyobb kapacitások is mérhetők (Fonseca, 2002; Yang, 2000). Ha a nanocső nem teljesen tiszta, alacsonyabb kapacitásokat határoztak meg (Fonseca, 2002; Roth, 2001; Dillon, 1999). Ennek az oka például a katalitikus módszerrel készített nanocsövek esetén a katalizátorszemcsék vagy azok maradvékai a nanocső mintában.

Ha feltesszük, hogy tiszta anyagokkal dolgozunk, akkor lehetőség látszik a hidrogéntárolásának megvalósítására egyfalú nanocsövekkel. Arra a kérdésre azonban, hogy az így tárolt hidrogén felhasználható lesz-e gépjárművekben, egyelőre lehetetlen válaszolni. A problémát az okozza, hogy a gépjármű működtetéséhez a hidrogént folyamatosan kell visszanyerni, azaz tankolásakor nem célszerű 77 K-re lehűteni a tankot a megfelelő kapacitás eléréséhez, mert azt fel is kell majd melegíteni a folyamatot hajtóanyagellátáskor.

A bemutatott adatok világosan mutatják, hogy a hidrogéntárolás problémája egyfalú szén nanocsövekben még megoldatlan. A gyakorlati alkalmazást, azaz a hidrogénnel hajtott gépjárművek üzemanyagtartályának megtöltését egyfalú szén nanocsővel az is nehezíti, hogy a megfelelően tiszta egyfalú nanocső ára vetekszik a gyémántéval.

Mindazonáltal el kell mondani azt is a teljesség igénye miatt, hogy a tudományterületen az utóbbi időben megjelenő dolgozatok egyre inkább afelé mutatnak: a nanocsövekben tárolható hidrogén mennyisége nem éri el azt a határt, ami a hidrogéntárolók tényleges technológiai megvalósításához szükséges.

Összefoglalás

A dolgozatban a szén nanocsövek szintézisével és alkalmazásával foglalkoztunk. A szintézis problémaköréből a kétfémes katalizátorok szerepét, azon belül a fémek állapotára vonatkozó vizsgálatainkat ismertettük. A felhasználás területén a kémiai reakciókkal gyártott szén nanocső elágazásokra vonatkozó eredményeinkből mutattunk be példákat, és röviden érintettük a szén nanocsőben való gáztárolás kérdését is.

Köszönetünket fejezzük ki Kis Jánosnak és Oszkó Albertnek az XPS mérésekhez, Lázár Károlynak a Mössbauer-mérésekhez és Biró László Péternek az STM és AFM mérésekhez nyújtott segítségéhez, valamint az alábbi pályázatok anyagi támogatását: OTKA T037952 és F038249, Bolyai János poszt-doktori ösztöndíj.

Kulcsszavak: egyfalú és többfalú nanocsövek, nanocsövek funkcionálizálása, T, Y, X formájú elágazások, reakciók nanocsövekkel, hidrogénfeltevő kapacitás

IRODALOM

- Ahn, Channing C. – Ye, Y. – Ratnakumar, B. – Witham, C. – Boroman Jr., R. C. – Fultz, B. (1998): Hydrogen Desorption and Adsorption Measurements on Graphite Nanofibers. *Applied Physics Letters*. 73, **23**, 3378–3380.
- Biebuyck, Hans A. – Larsen, N. B. – Delamarche, E. – Mitchel, B. (1997): Lithography Beyond Light: Microcontact Printing with Monolayer Resists. *IBM Journal of Research and Development*. 41, **1-2**, 159–170.
- Biró László Péter – Horváth Z. E. – Szalmás L. – Kertész K. – Wéber F. – Juhász G. – Radnóczy G. – Gyulai J. (2003): Continuous Carbon Nanotube Production in Underwater AC Electric Arc. *Chemical Physics Letters*. 372, **3-4**, 399–402.
- Cao, Anyuan – Zhu, H. – Zhang, X. – Li, X. – Ruan, D. – Xu, C. – Wei, B. – Liang, J. – Wu, D. (2001): Hydrogen Storage of Dense-Aligned Carbon Nanotubes. *Chemical Physics Letters*. 342, **5-6**, 510–514.
- Chambers, A. – Park, C. – Baker, R. T. K. – Rodriguez, N. M. (1998): Hydrogen Storage in Graphite Nanofibers. *Journal of Physical Chemistry B*. 102, 4253.
- Dillon, Anne C. – Gennett, T. – Alleman, J. Z. L. – Jones, K. M. – Parilla, P. A. – Heben, M. J. (1999): *Carbon Nanotube Materials For Hydrogen Storage*. Proceedings of the 1999 U.S. DOE Hydrogen Program Review.
- Ebbesen, Thomas W. – Ajayan, P. M. – Hiura, H. – Tanigaki, K. (1994): Purification of Nanotubes. *Nature*. 367, **6463**, 519.
- Fonseca, Antonio – Hernadi, K. – Piedigrosso, P. – Colomer, J. F. – Mukhopadhyay, K. – Doome, R. – Lazarescu, S. – Biro, L. P. – Lambin, Ph. – Thiry, P. A. – Bernaerts, D. – B. Nagy, J. (1998): Synthesis of Single- and Multi-Wall Carbon Nanotubes Over Supported Catalysts. *Applied Physics A*. 67, **1**, 11–22.
- Fonseca, Antonio – Pierard, N. – Tollis, S. – Bister, G. – Kónya, Z. – Nagaraju, N. – B. Nagy, J. (2002): Hydrogen Storage in Carbon Nanotubes Produced by CVD. *Journal de Physique IV*. (France): 12, **PR4**, 129–137.
- Fulcheri, Laurent – Probst, N. – Flamant, G. – Fabry F. – Grivei E. – Bourrat, X. (2002): Plasma Processing: A Step Towards the Production of New Grades of Carbon Black. *Carbon*. 40, **2**, 169–176.
- Hamon, Mark A. – Chen, J. – Hui, H. – Chen, Y. – Itkis, M. E. – Rao, A. M. – Eklund, P. C. – Haddon, R. C. (1999): Dissolution of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Advanced Materials*. 11, **10**, 834–840.
- Hernádi Klára – Fonseca, A. – B. Nagy J. – Bernaerts, D. – Lucas, A. A. (1996): Fe-Catalyzed Carbon Nanotube Formation. *Carbon*. 34, **10**, 1249–1257.
- Hernádi Klára – Fonseca, A. – B. Nagy J. – Siska A. – Kiricsi I. (2000): Production of Nanotubes by the Catalytic Decomposition of Different Carbon-Containing Compounds. *Applied Catalysis A*. 199, **2**, 245–255.
- Hernádi Klára – Kónya Z. – Siska A. – Kiss J. – Oszkó A. – B. Nagy J. – Kiricsi I. (2003): On the Role of Catalyst, Catalyst Support and Their Interaction in Synthesis of Carbon Nanotubes by CCVD. *Materials Chemistry and Physics*. 77, **2**, 536–541.
- Hidber, Pirmin C. – Helbig, W. – Kim, E. – Whitesides, G. M. (1996): Microcontact Printing of Palladium Colloids: Micron-Scale Patterning by Electroless Deposition of Copper. *Langmuir*. 12, **5**, 1375–1380.
- Ivanov, V. – B. Nagy J. – Lambin, Ph. – Lucas, A. A. – Zhang, X. B. – Zhang, X. F. – Bernaerts, D. – Van Tendeloo, G. – Amelinckx, S. – Van Landuyt, J. (1994): The Study of Carbon Nanotubules Produced by Catalytic Method. *Chemical Physics Letters*. 223, **4**, 329–335.
- Kónya Zoltán – Kiss J. – Oszkó A. – Siska A. – Kiricsi I. (2001): XPS Characterisation of Catalysts During

- Production of Multiwalled Carbon Nanotubes. Physical Chemistry Chemical Physics. 3, **1**, 155-158.
- Kónya Zoltán – Vessélenyi I. – Lázár K. – Kiss J. – Kiricsi I. (2003): Comparison of $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Fe}, \text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Catalysts Used For Production of Carbon Nanotubes From Acetylene by CCVD. Proceedings of SPIE – the International Society For Optical Engineering. **5118**, 296-304.
- Kónya Zoltán – Vessélenyi I. – Niesz K. – Kukovecz A. – Demortier, A. – Fonseca, A. – Delhalle, J. – Mekhalif, Z. – B. Nagy J. – Koós A. A. – Osváth Z. – Kocsanya A. – Biró L. P. – Kiricsi I. (2002): Large Scale Production of Short Functionalized Carbon Nanotubes. Chemical Physics Letters. 360, **5-6**, 429-435.
- Kukovecz Ákos – Kónya Z. – Nagaraju, N. – Willems, I. – Tamási A. – Fonseca, A. – B. Nagy J. – Kiricsi I. (2000): Catalytic Synthesis of Carbon Nanotubes Over Co, Fe and Ni Containing Conventional and Sol-Gel Silica-Aluminas. Physical Chemistry Chemical Physics. 2, **13**, 3071-3076.
- Lin, L. J. J. – Zeng, H. C. (2000): Formation Route of Carbon Nanotubes in a Gel Matrix. Chemistry of Materials. 12, **11**, 3466-3471.
- Matveev, Andrei T. – Golberg, D. – Novikov, U. P. – Klimkovich, L. L. – Bando Y. (2001): Synthesis of Carbon Nanotubes Below Room Temperature. Carbon. 39, **1**, 155-158.
- Monthieux, Mark (2002): Filling Single-Wall Carbon Nanotubes. Carbon. 40, **10**, 1809-1823.
- Mukhopadhyay, Kingsuk – Koshio, A. – Sugai, T. – Tanaka, N. – Shinohara, H. – Kónya Z. – B. Nagy J. (1999): Bulk Production of Quasi-Aligned Carbon Nanotube Bundles by the Catalytic Chemical Vapour Deposition (CCVD) Method. Chemical Physics Letters. 303, **1-2**, 117-124.
- Niesz, Krisztián – Siska A. – Vessélenyi I. – Hernádi K. – Méhn D. – Galbács G. – Kónya Z. – Kiricsi I. (2002): Mechanical and Chemical Breaking of Multiwalled Carbon Nanotubes. Catalysis Today. 76, **1** 3-10.
- Olk, Charles Howard (1998): *US Patent 5,753,088*, (General Motors).
- Pana, O. – Darabont, A. – Chicinas, I. – Neamtu, C. – Silipas, T. D. – Indrea, E. (2002): Nanostructured $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$: Synthesis and Structural Characterisation. Acta Technica Napocensis. **45**, 227-231.
- Petras, M. – Wichterlova, Blanka (1992): High-Temperature Interaction of Vanadium Pentoxide with H-ZSM-5 Zeolite – ESR and IR Study. Journal of Physical Chemistry. 96, **4**, 1805-1809.
- Poirier, Éric – Chahine, Richard – Bose, Tapan K. (2001): Hydrogen Adsorption in Carbon Nanostructures. International Journal of Hydrogen Energy. 26, **8**, 831-835.
- Roth, Siegmur (2001): *Communication APP1-3 in XVth International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials*, Kirchberg, 3-10 March 2001.
- Vander Wal, Randy L. (2000): Flame Synthesis of Substrate-Supported Metal-Catalyzed Carbon Nanotubes. Chemical Physics Letters. 324, **1-3**, 217-223.
- Willems, Isabelle – Kónya, Z. – Colomer, J. F. – Van Tendeloo, G. – Nagaraju, N. – Fonseca, A. – B. Nagy, J. (2000): Control of the Outer Diameter of Thin Carbon Nanotubes Synthesized by Catalytic Decomposition of Hydrocarbons. Chemical Physics Letters. 317, **1-2**, 71-76.
- Wu, X. B. – Chen, P. – Lin, J. – Tan, K. L. (2000): Hydrogen Uptake by Carbon Nanotubes. International Journal of Hydrogen Energy. **25**, **3**, 261-265.
- Yacamán, Miguel José – Yoshida, Miki M. – Rendón, L. – Santiesteban, J. G. (1993): Catalytic Growth of Carbon Microtubules with Fullerene Structure. Applied Physics Letters. 62, **6**, 657-659.
- Yang, Ralph T. (2000): Hydrogen Storage by Alkali-Doped Carbon Nanotubes-Revisited. Carbon. 38, **4**, 623-626.
- Zhang, Yaogang – Shi, Z. – Gu, Z. – Iijima S. (2000): Structure Modification of Single-Wall Carbon Nanotubes. Carbon. 38, **15**, 2055-2059.
- Zhu, H. – Cao, A. – Li, X. – Xu, C. – Mao, Z. – Luan, D. – Liang, J. – Wu, D. (2001): Hydrogen Adsorption in Bundles of Well-Aligned Carbon Nanotubes At Room Temperature. Applied Surface Science. **178**, 50.