

PLAZMAKÉMIAI KUTATÁSOK

Eredmények és alkalmazások

Szépvölgyi János

MTA Természettudományi Kutatóközpont
Anyag- és Környezatkémiai Intézet

szepvolgyi.janos@ttk.mta.hu

Egy régebbi emlék (Baltimore 1988)



Solving real world problems from first principles

Az elv hazai alkalmazása

(némi módosítással)



1998 – 35 fő



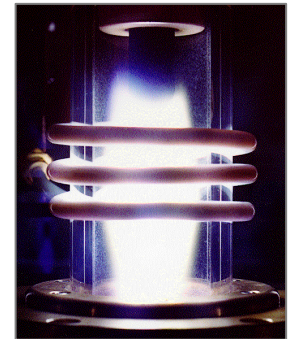
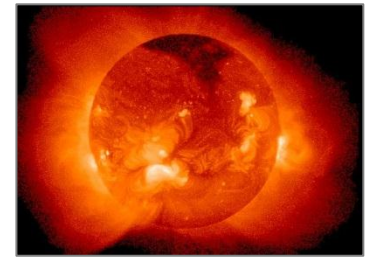
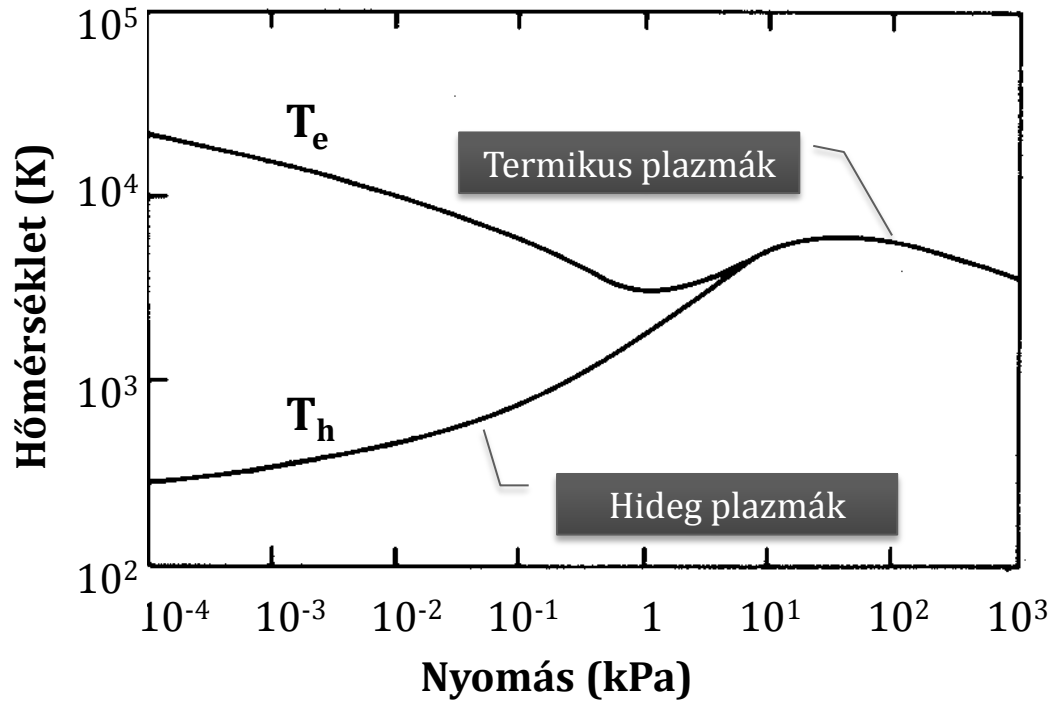
2002 – 63 fő



2012 – 130 fő

Solving real problems from first principles

Termikus és hideg plazmák



AKI: plazmakémiai kutatások termikus és hideg plazmákban

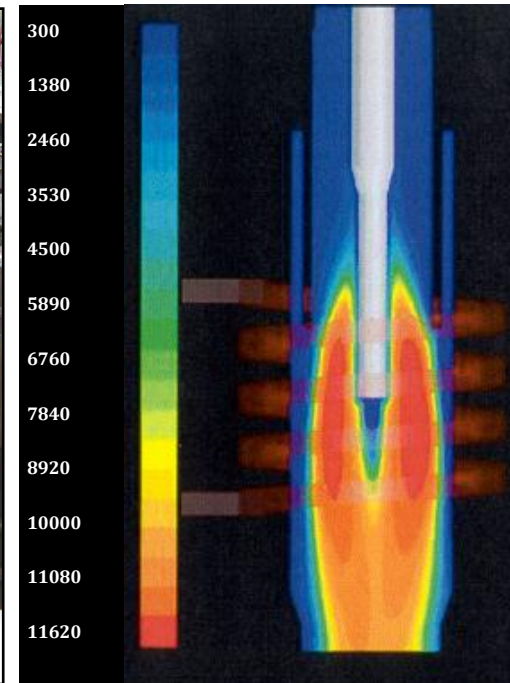
Miért plazmakémia?

- **Különleges körülmények**
 - Magas hőmérséklet (>3000 K)
 - Intenzív hő- és anyagátadás, hatékony lebontás
 - Nagyon gyors reakciók (0,001 – 1 s)
 - Nagy hűlési sebesség (1000 K/ms)
- **Különleges termékek**
 - Nanoszerkezet (nanoporok, nanorétegek)
 - Nagy tisztaság
 - Instabilis állapot (amorf, speciális fázis-összetételű)
- **Két alkalmazási terület**
 - Anyagtudomány- és anyagtechnológia
 - Környezatkémia és környezettechnológia

RF plazmareaktor az AKI-ban



3-5 MHz, 30 kW, TEKNA PL-35 égő

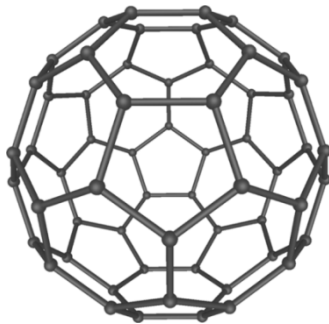


V. Colombo hozzájárulásával

Fullerénszintézis

Előzmények

- Előállítás ívplazmában
- Különleges grafit elektródok
- Alacsony kitermelés (3-5%)
- Főleg C_{60} , kevés $>C_{60}$
- Drága eljárás
- Képződési mechanizmus?



C_{60} (Buckminster fullerene)

12 ötszög & 20 hatszög

Kutatásaink célja

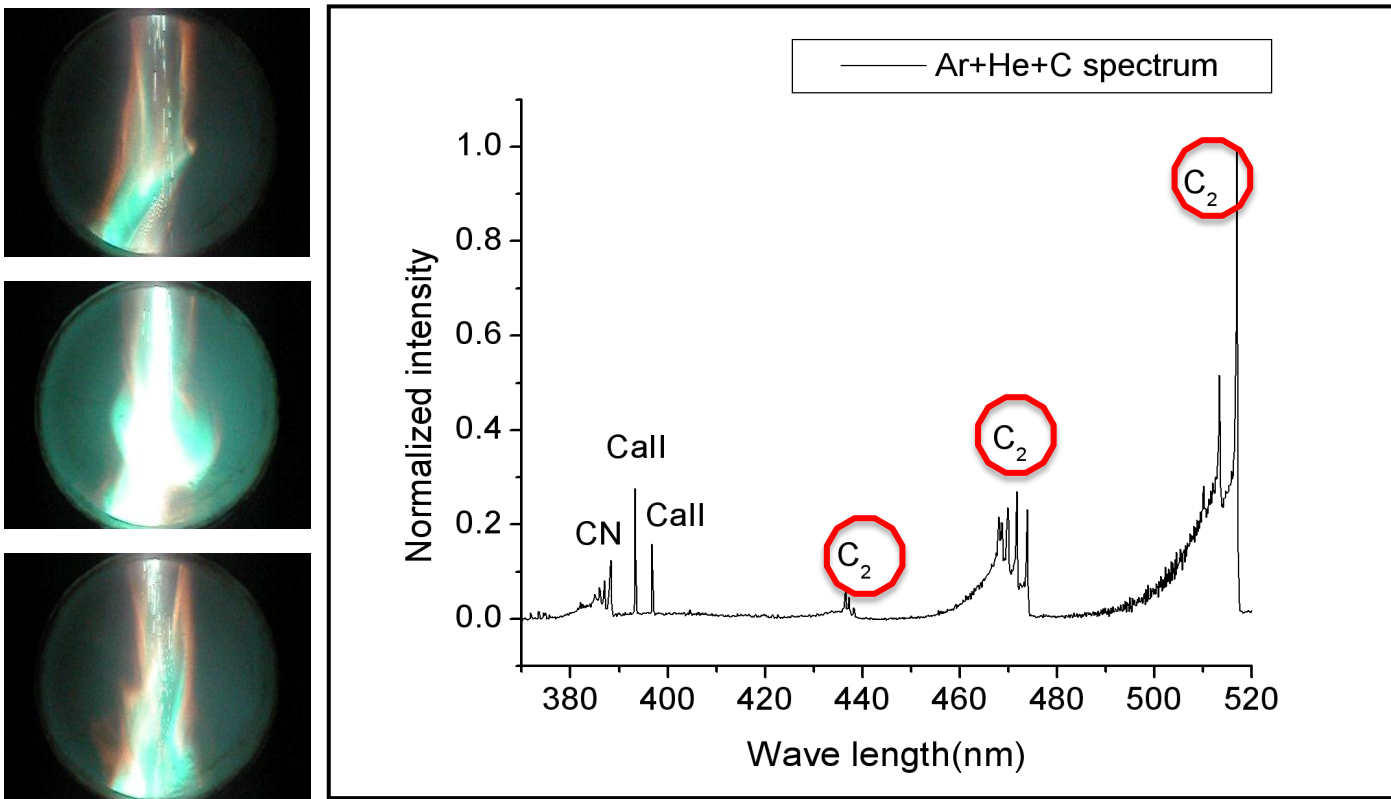
- Képződési mechanizmus!
- Új előállítási eljárás kidolgozása
 - RF plazma
 - Olcsó kiindulási anyagok
 - Nagyobb fullerén kitermelés
 - Több $>C_{60}$

Fullerénszintézis: grafitok

Grafit	D50 (μm)	S (m^2g^{-1})	L ₀₀₂ (nm)	D50/L ₀₀₂
Ashbury 4827	3.2	118	8.7	370
Timcal KS4	3.7	26	11.8	310
Timcal KS6	4.4	20	10.9	400
Alfa flake	7.6	10	14.4	530
Aldrich	11.8	13	14.0	840

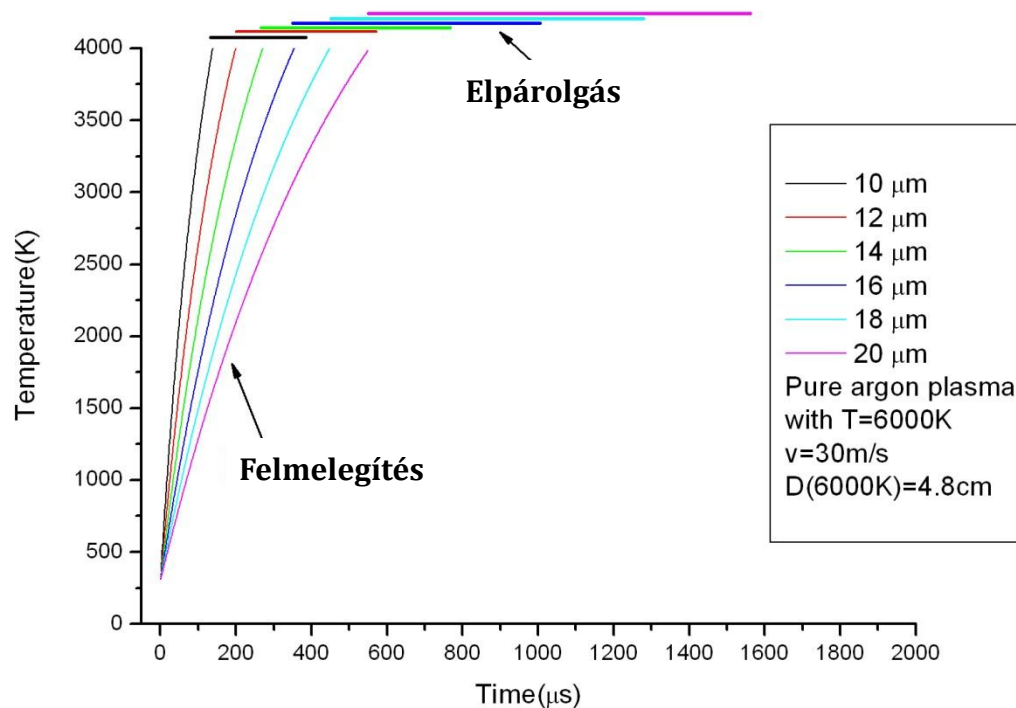
D50 átlagos szemcseméret, S fajlagos felület, L₀₀₂ kristallitok mérete

Fullerénszintézis: OES



$T_{\text{rot}} = 4500 - 6200 \text{ K}$ (gázhőmérséklet) $T_{\text{vibr}} = 3800 - 4000 \text{ K}$ (grafit részecskék T_{szubl})

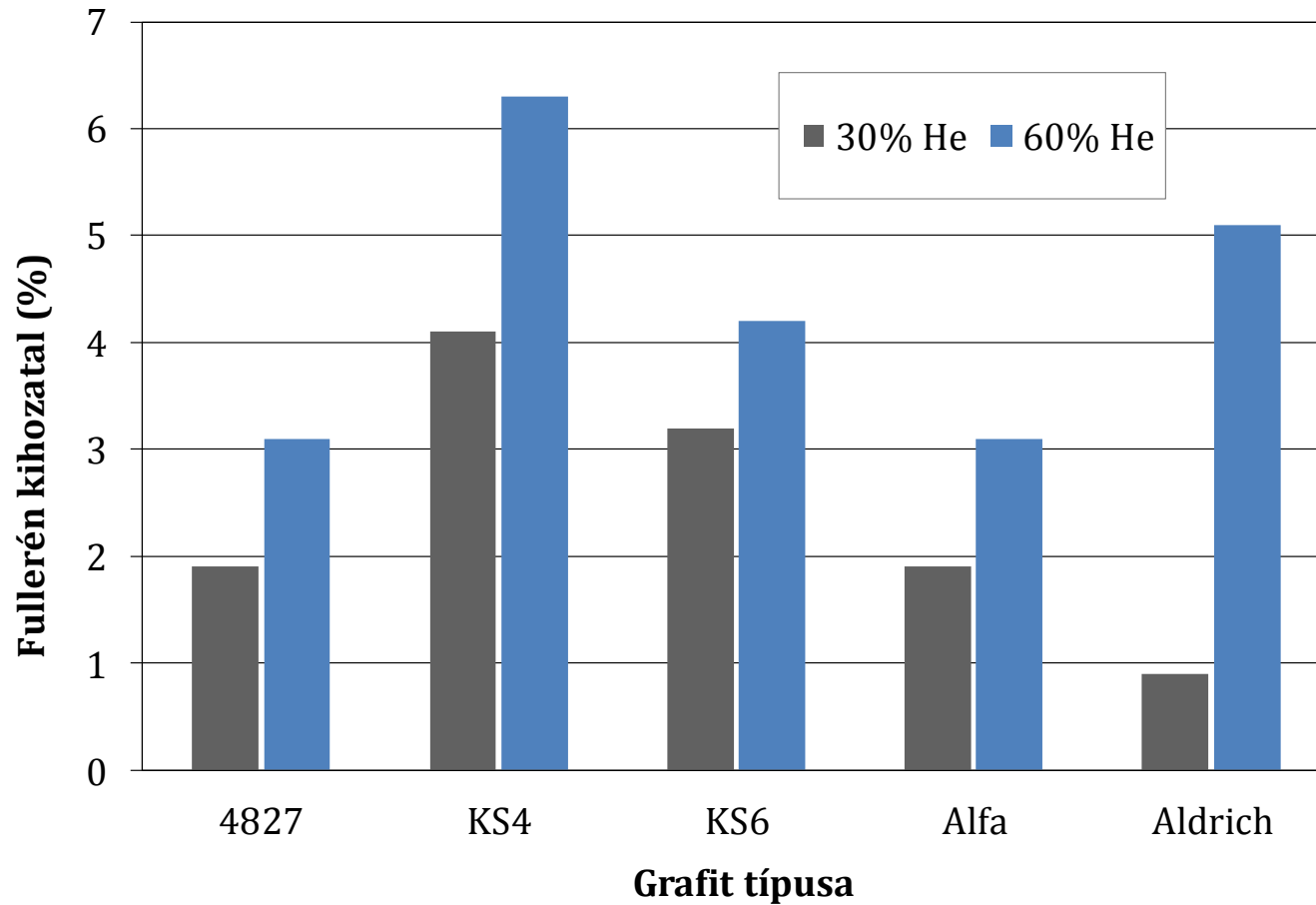
Fullerénszintézis: felmelegedés és elpárolgás



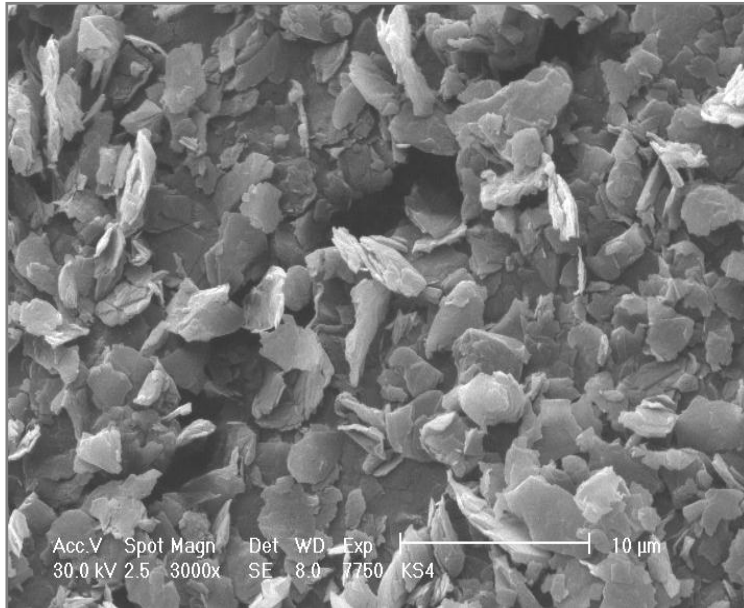
3000K-en a C_{60} klaszter **2 ns**, a tökéletes C_{60} **52 ns** alatt alakul ki

(Yamaguchi Y, Maruyama S: Chem. Phys Lett. 286(3-4) (1998) 336, 343)

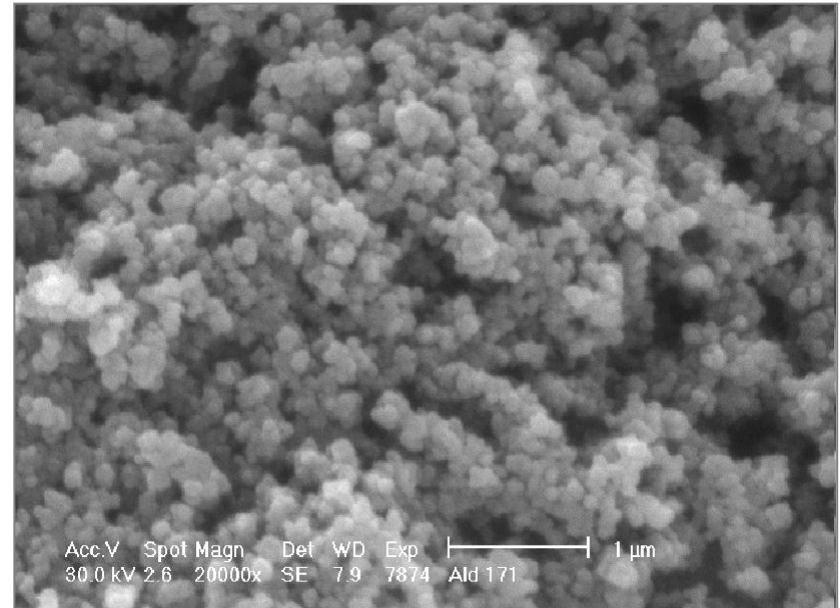
Fullerénszintézis: fulleren kihozatal



Fullerénszintézis: morfológiai változások

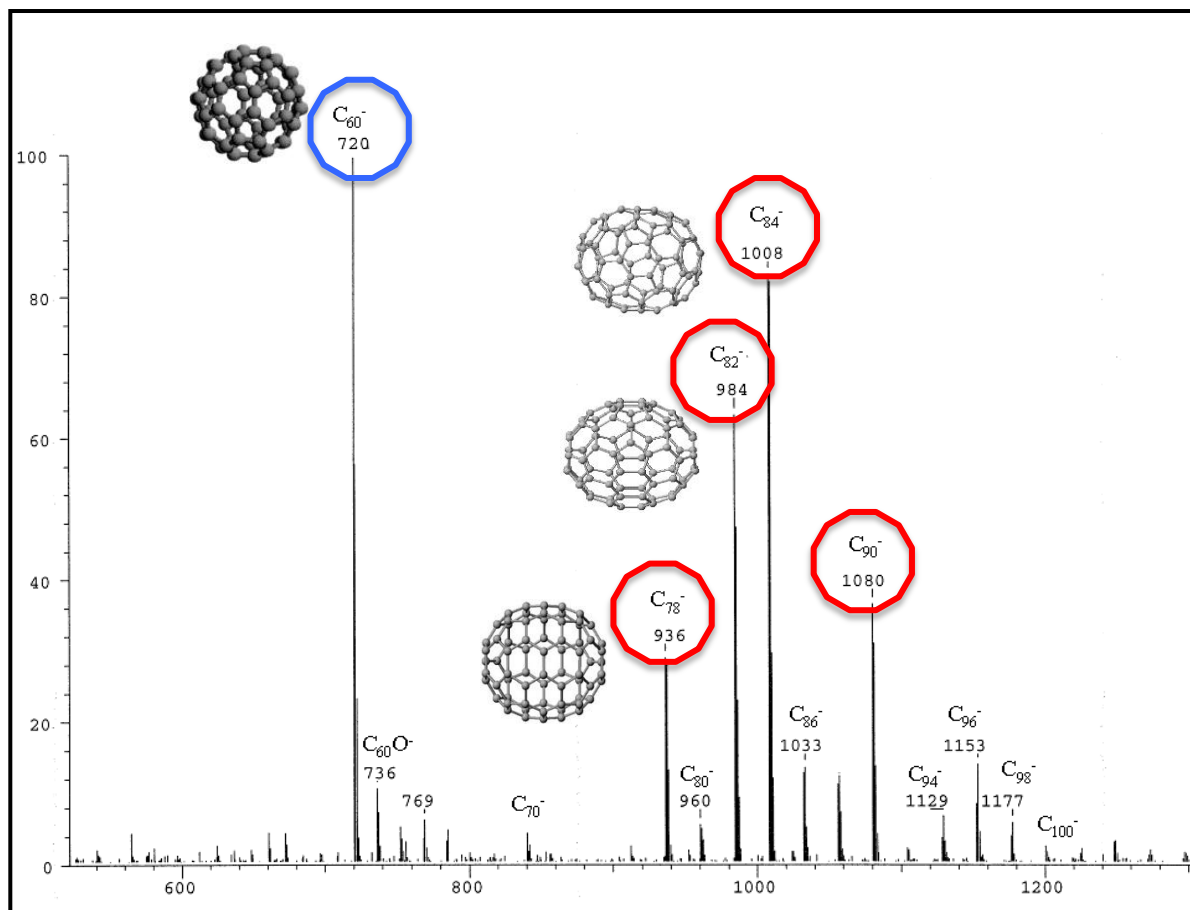


KS4 grafit por (D50 = 3,7 μm)



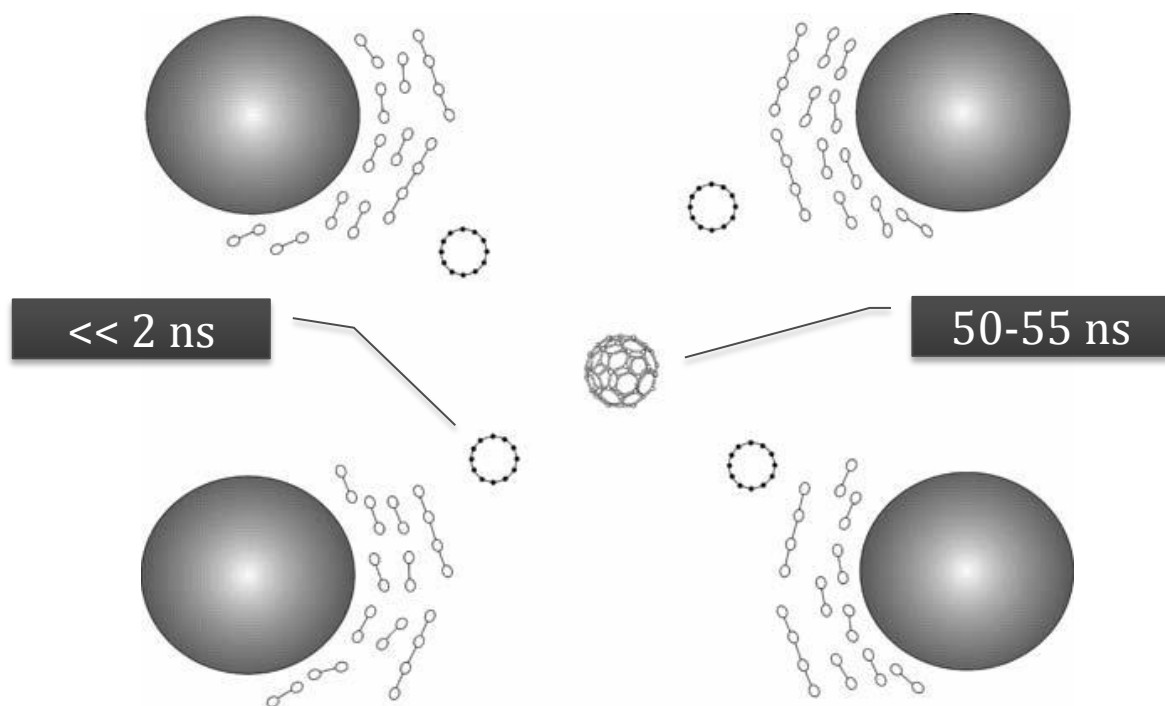
Fullerén korom (D50 = 25 nm)

Fullerénszintézis: termékelegy összetétele



Nagyobb szénatomszámú fullerének!

Fullerénszintézis: képződési mechanizmus



Hol tartunk most?

Fullerén kihozatal 12 %

$>C_{60}$ fullerének aránya >30 %

B-doppolás \Rightarrow több $>C_{60}$

Anyagtudományi kutatások

KORSZERŰ MŰSZAKI KERÁMIÁK

Korszerű műszaki kerámiák előállítása

Kémiai módszerekkel készített porokból
formázással és azt követő hőkezeléssel

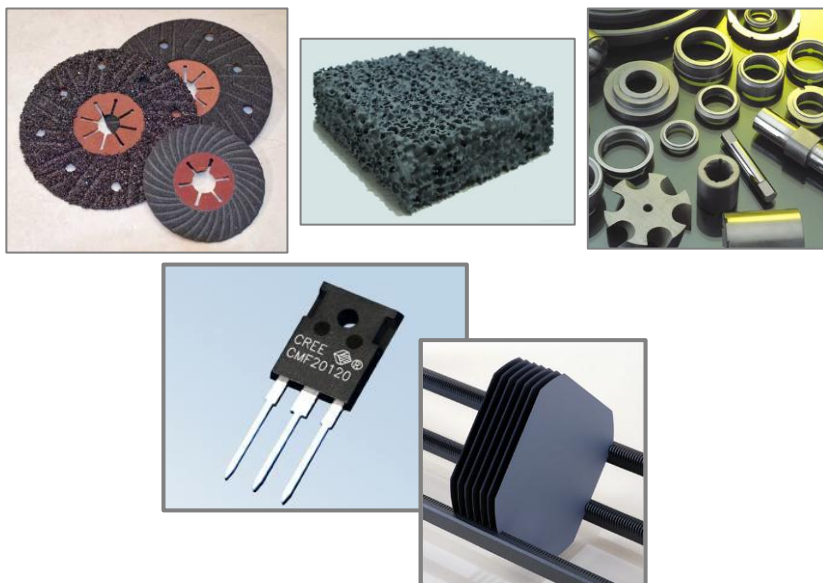
Szilícium-karbid por szintézise

Probléma

- Acheson eljárás \Rightarrow α -SiC
- Drága, szennyező
- Makro/mikroszemcsés SiC

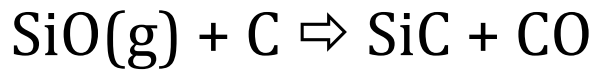
Saját kutatásaink célja

- Plazma \Rightarrow β -SiC
- Olcsó, környezetbarát
- Nanoszemcsés por



- Nanoszerkezetű kerámia
- Új alkalmazások
 - HT-RAM
 - Nanomembránok
 - ... ?

Kiinduló anyagok, termodinamika

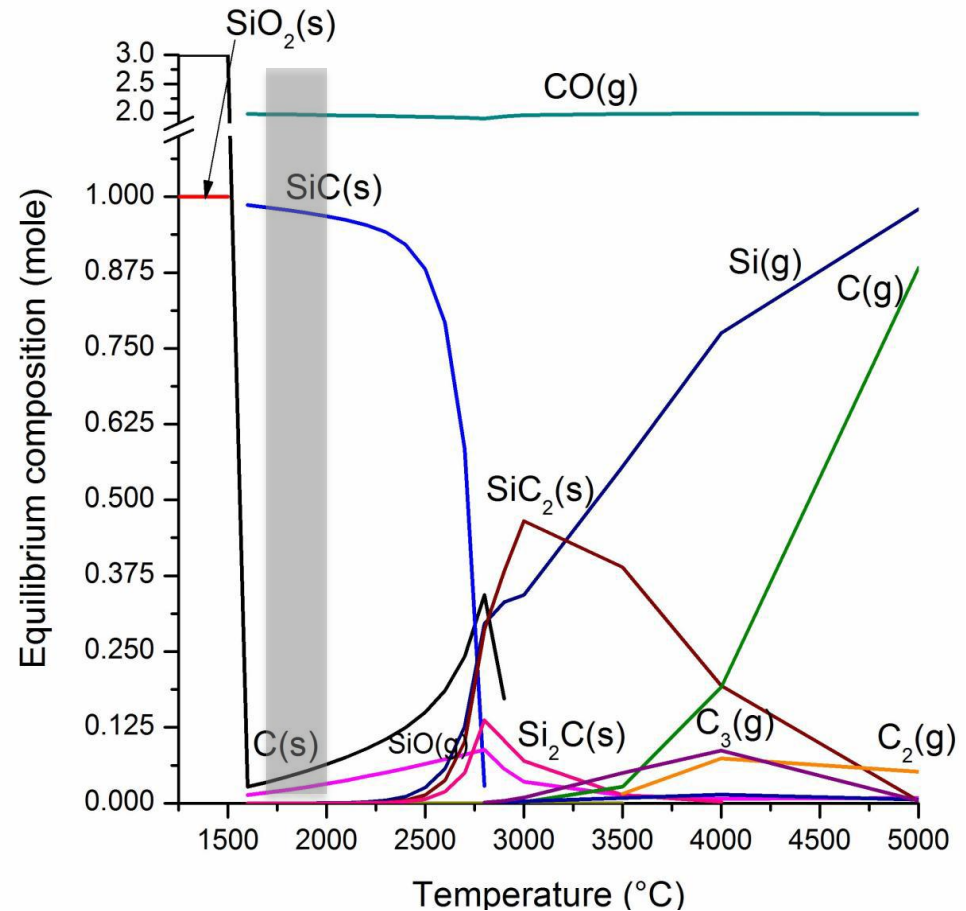


Szénforrások

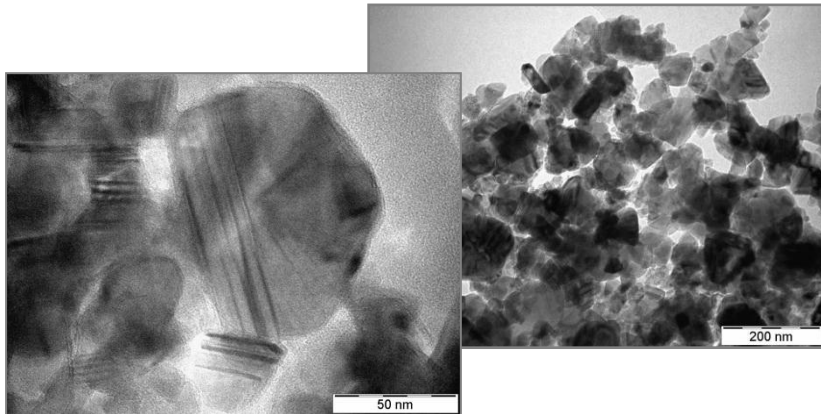
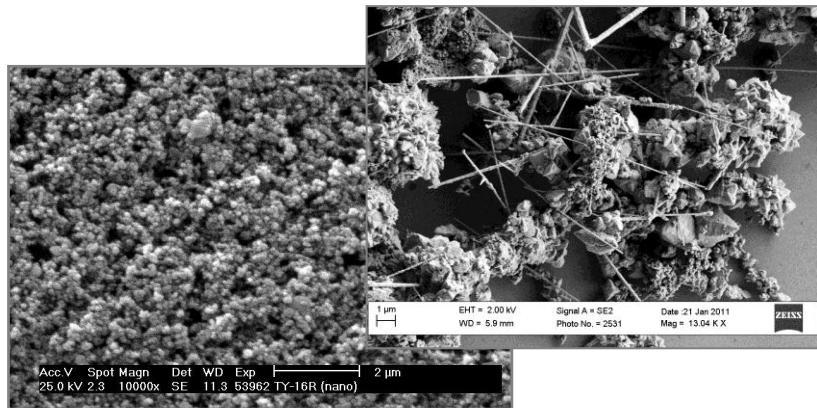
- Pirolitikus korom
- Columbian korom
- Grafit
- Gumipirolízis maradék

Szilíciumforrás

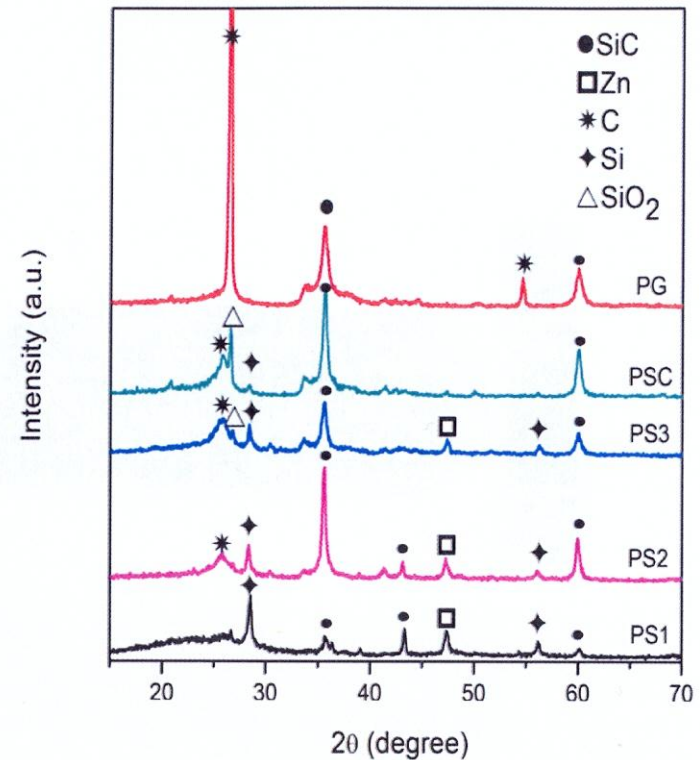
- SiO_2 (kvarchomok)



Morfológia, fázisviszonyok



Átlagos szemcseméret 100 nm



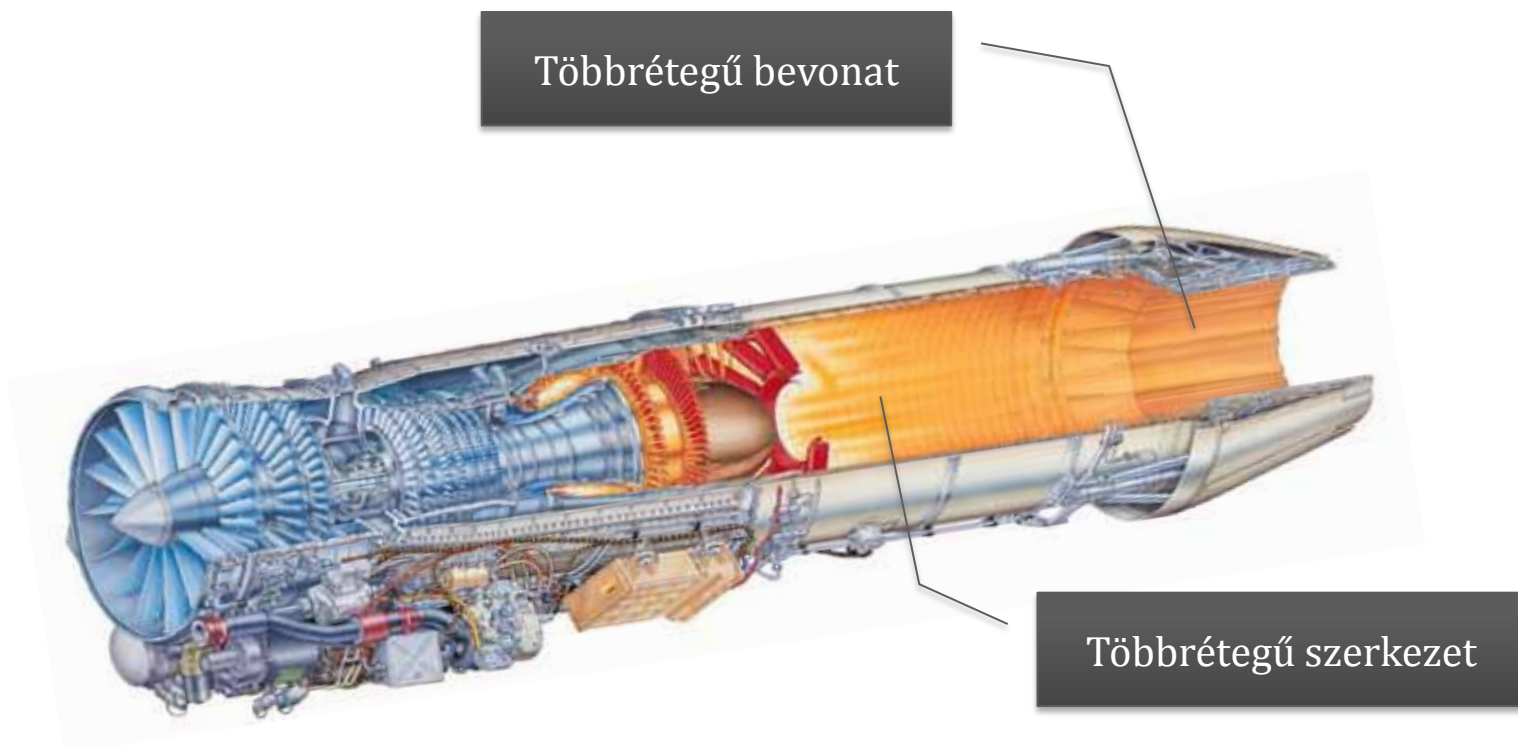
Főleg β -krisztallitok, kevés α

Nano-SiC alkalmazási kísérletei

- HT-RAM
 - High Temperature Radar Absorbing Materials
 - Rétegszerkezetek
 - Bevonatok
- TYGRE
 - Kerámia nanomembránok
- KÉRDÉS
 - Hogyan lehet megőrizni a nanoszerkezetet?

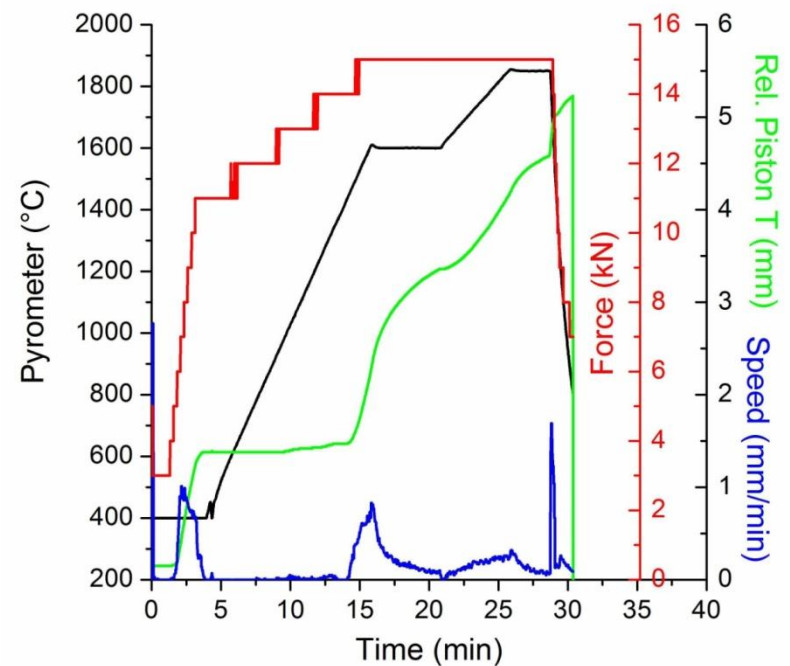
HT-RAM

Mágneses és dielektromos kerámiarétegek

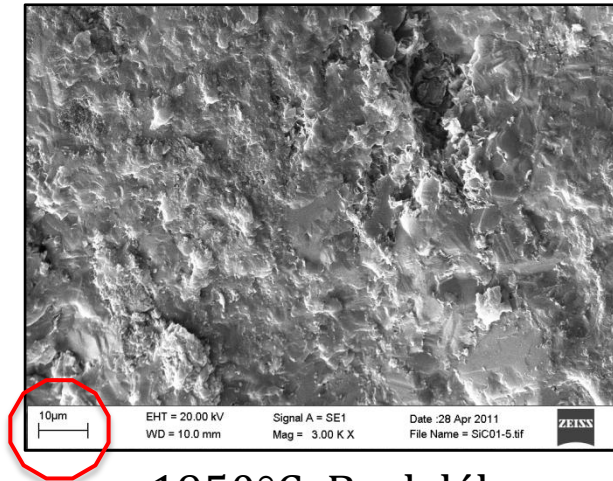


HT-RAM: SPS

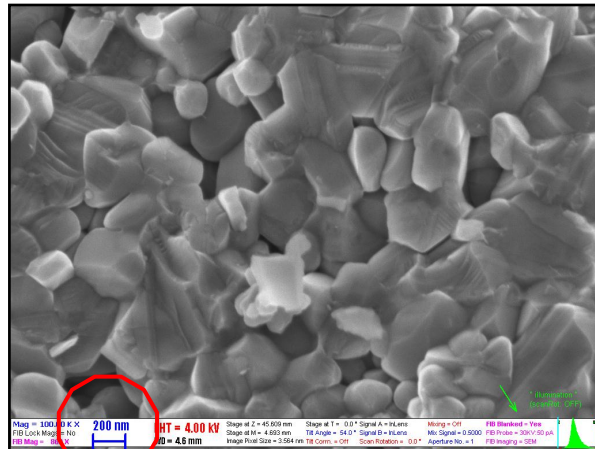
- HPD 05 berendezés
 - FCT GmbH
- Tárcsa átmérő: 20 mm
- Nyomás: 50 MPa
- Fűtési sebesség: 100°C/min
- T_{\max} : 1850 and 1950°C
- Hőkezelési idő T_{\max} -on: 5'



HT-RAM: SPS SiC mikroszerkezete



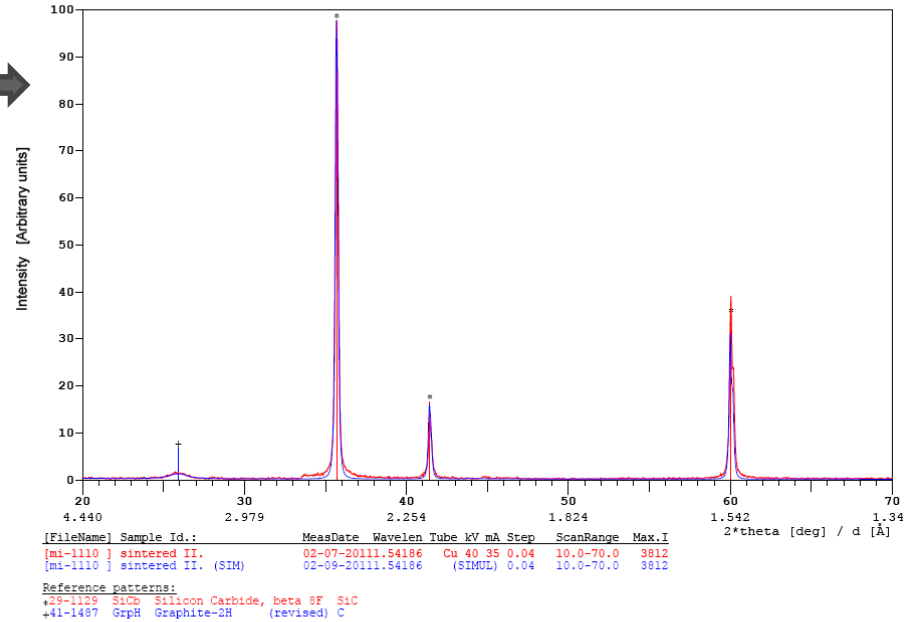
1950°C; B adalék



1850°C; B és Si adalék

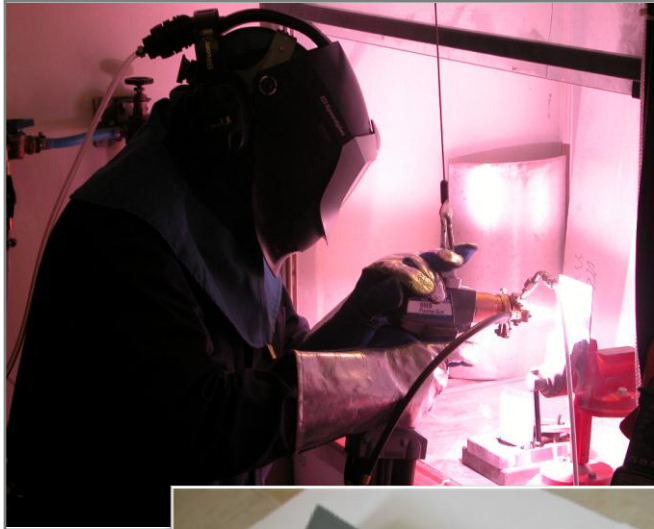


XRD Lab - Chemical Research Centre

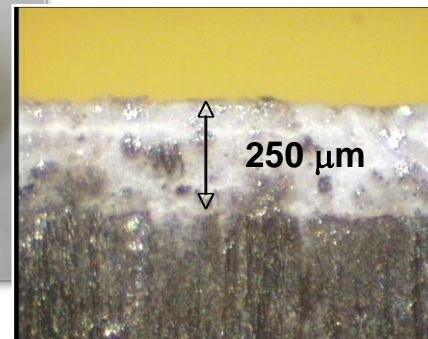


1850°C-on nanokristályos, tömör β -SiC kerámia

HT-RAM: atmoszférikus plazmaszórás

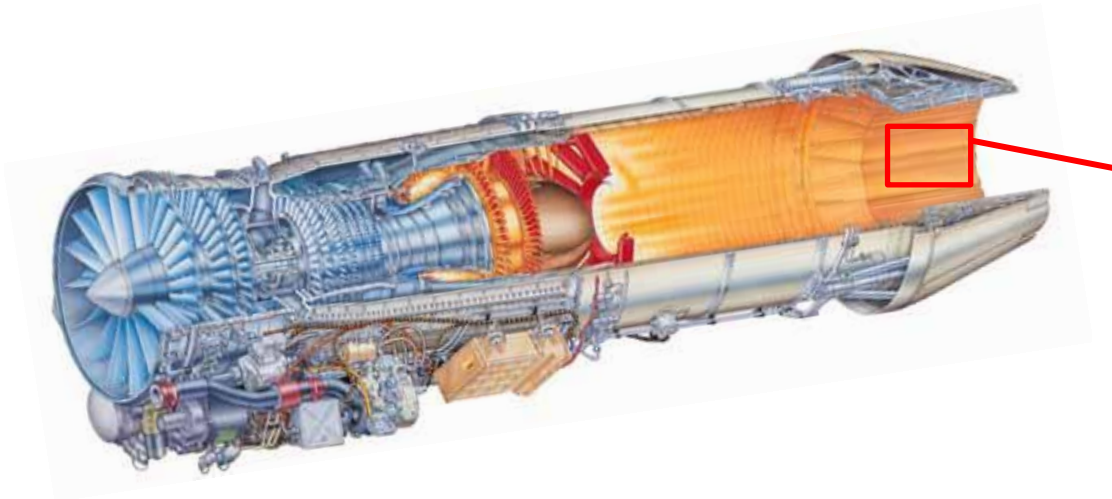


- SiC szemcsék bevonása
 - BN-del (dip-coating)
- Beépítés
 - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ mátrixba
 - Granulálás (80 -150 μm)
- Plazmaszórás
 - Közbenső réteg (Ni-ötvözet)
 - Kerámia bevonat



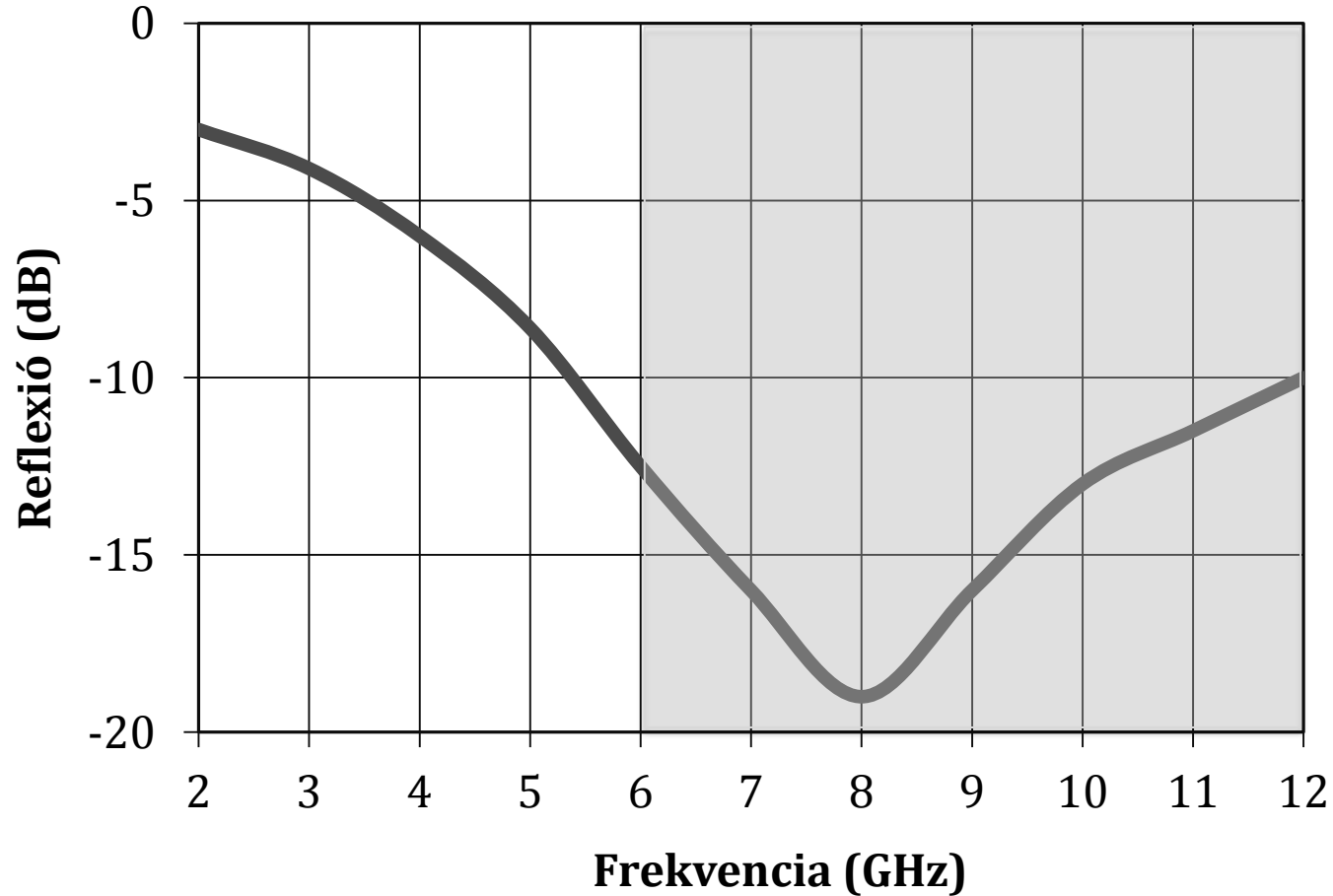
HT-RAM: alkalmazás

Mágneses és dielektromos kerámiarétegek

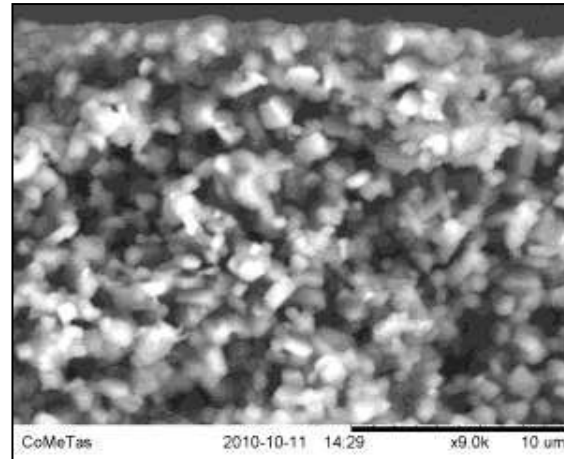


6000 terhelési ciklus ✓

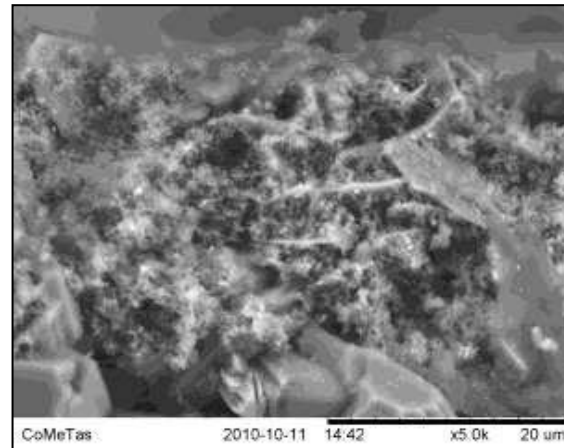
HT-RAM: MW elnyelés 600°C-on



TYGRE: SiC nano-membrán

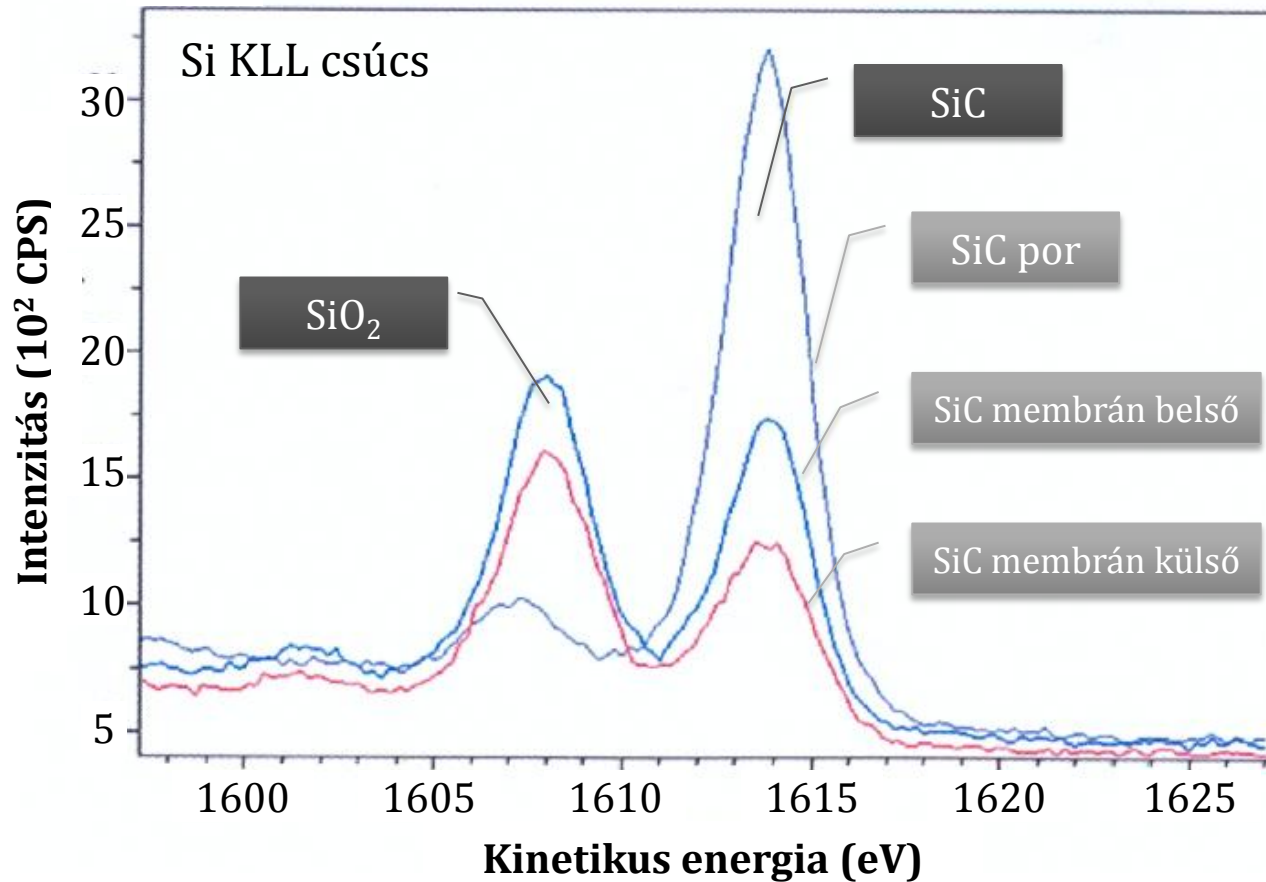


Szilárd fázisú szinterelés

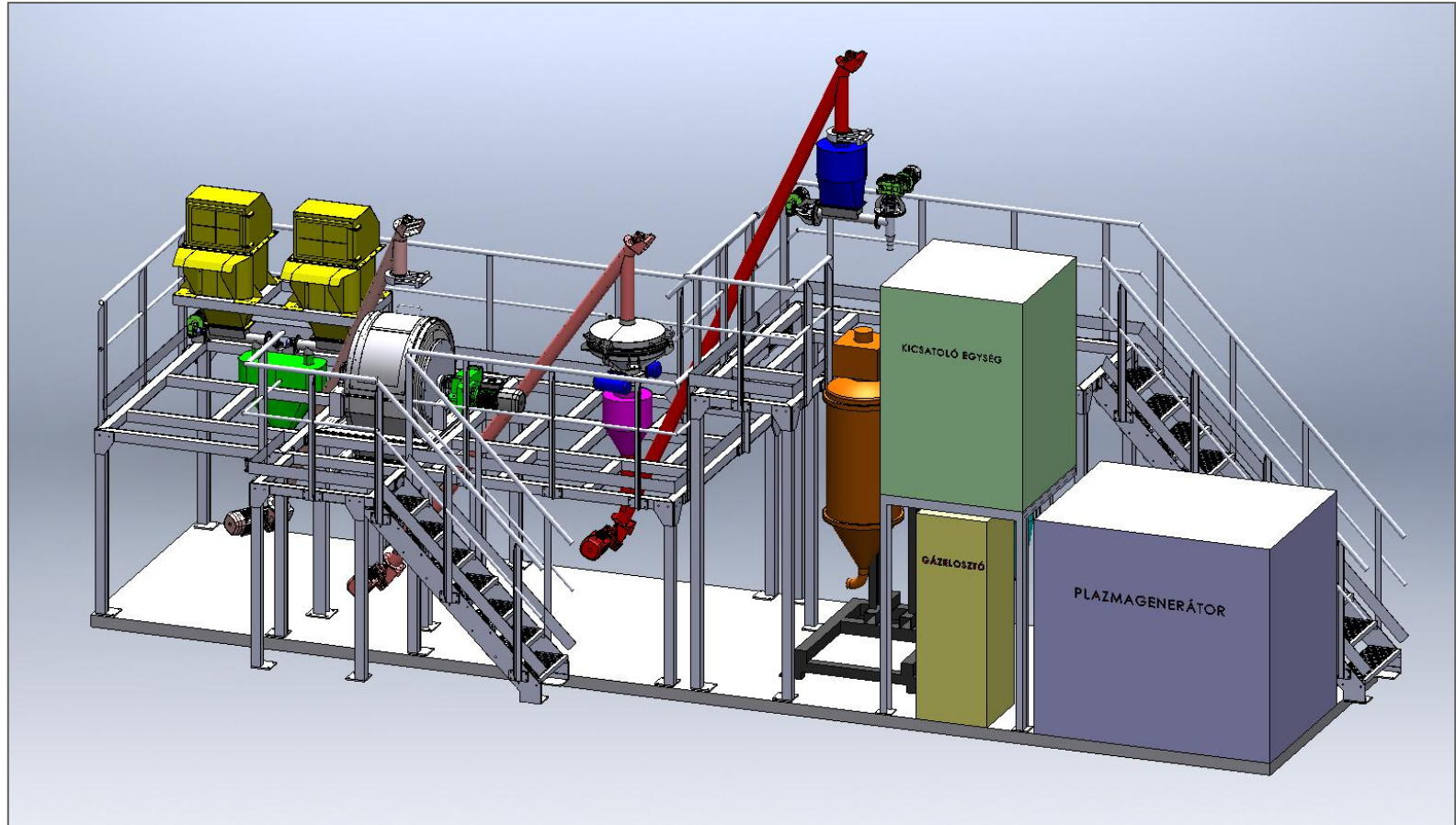


Reaktív szinterelés

TYGRE: felületkémia

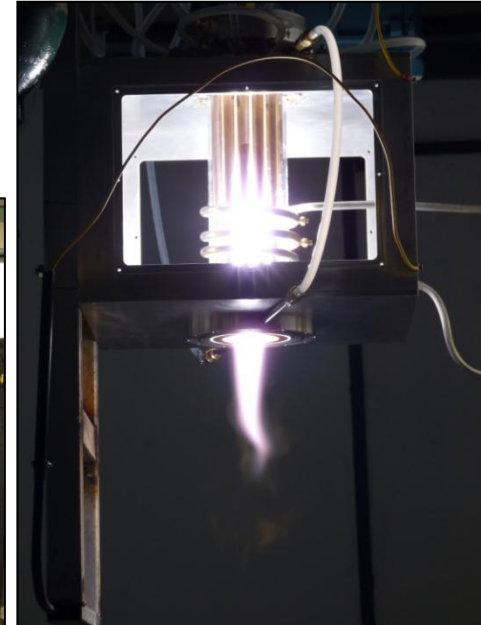


TYGRE: kísérleti üzem részlete



Kapacitás: 10 kg/h

TYGRE: pilot berendezések



Próbaüzem: 2012 november

Környezetkémiai kutatások

HALOGÉNEZETT SZÉNHIDROGÉNEK BONTÁSA RF PLAZMÁBAN

Halogénezett szénhidrogének bontása

Igények

- Teljes lebontás
- Minimális rekombináció
- Értékes termékek
- Nagy fajlagos kapacitás

Feladatok

- Lebomlási folyamatok (S-O-R)
- Termékszintézis (SZ-G)
- Modellézés
- Paraméteroptimalás
- Méretnövelési lehetőségek

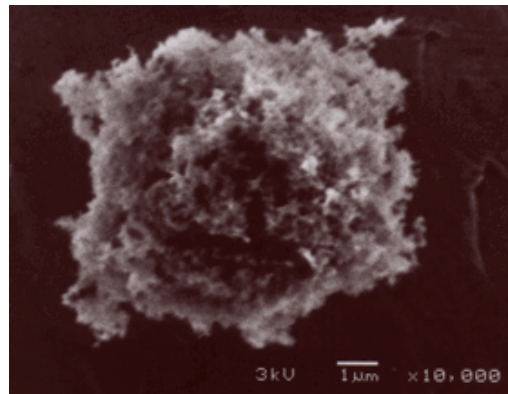


- Vizsgált modellvegyületek
 - n-hexán
 - Benzol, toluol
 - CHCl_3 , CCl_4 , C_2Cl_6
 - CFCl_3 , CF_2C_{12}

CCl_4 bontása

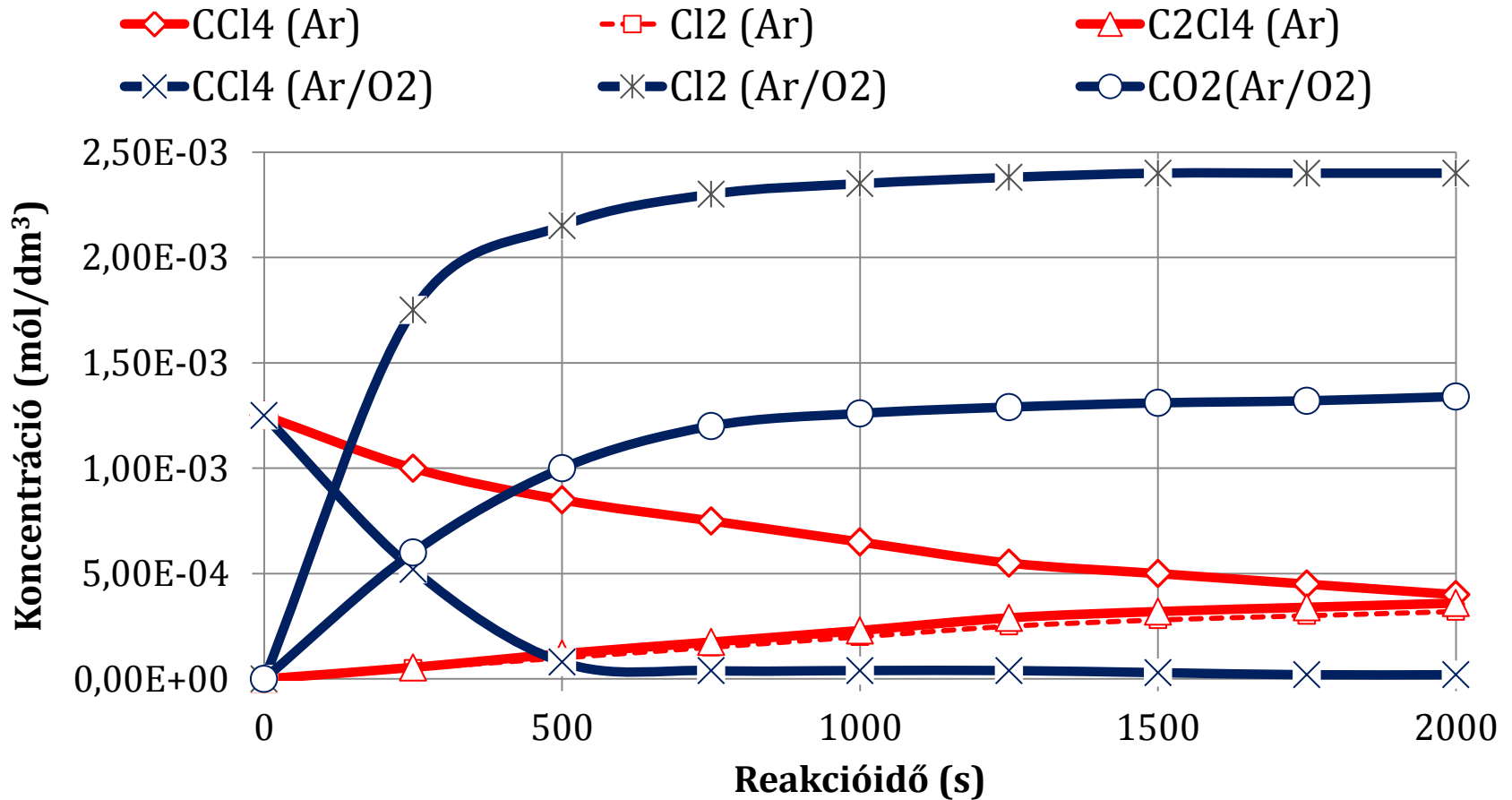
Gáz- és szilárd termékek

Szilárd termék: nagydiszperzitású korom



Katalitikus mellékreakciók

CCl₄ bontás: koncentrációk alakulása

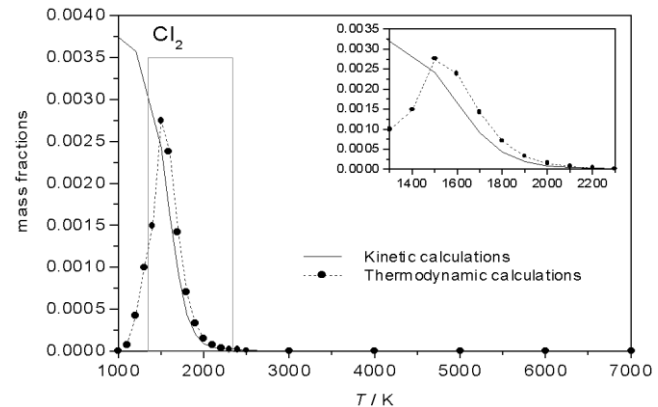
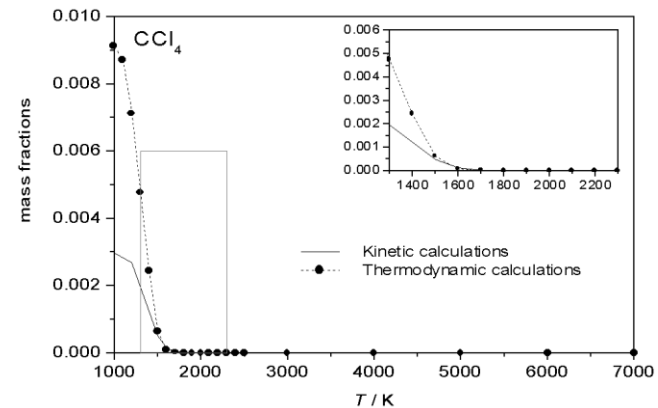
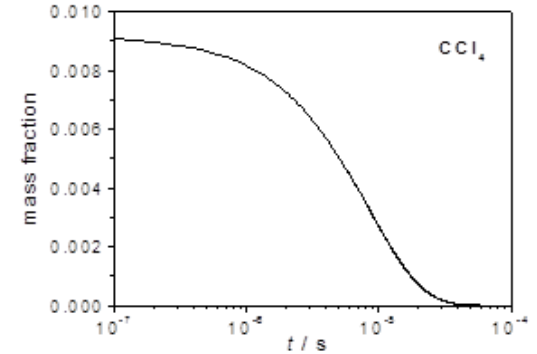


CCl₄ / Ar / O₂ rendszer: gázfázisú és extrahált melléktermékek

Compounds	m/z	Gas		Extract	
		Ar	O ₂	Ar	O ₂
Benzene, dimethyl, (o, m, p)	106			+	+
Benzaldehyde	106				+
Benzyl alcohol	108			+	+
Carbon-tetrachloride	117	+	+		
Benzene, 1-chloro-2-methyl-	126			+	
Phenol, 2-chloro-6-methyl	142			+	
Tetrachloro-ethylene	166	+	+		
Phenol, 2,4 dichloro, 3,5 dimethyl	190			+	
Ethane, hexachloro	201			+	+
Benzene, pentachloro-	250			+	
1,3-Butadiene, 1,1,2,3,4,4-hexachloro	260	+		+	
Cyclobutane, 1,2-dichloro 3,4-bis (dichloromethylene)	284			+	+
Naphthalene, octachloro	404			+	
Benzene, (trichloromethyl)	429			+	

No.	Reactions	A / s^{-1}	n	$C / kJ mol^{-1}$	References
1.	$CCl_4 + Ar \rightarrow CCl_3 + Cl + Ar$	$8,33 \times 10^{54}$	-10,6	313	[12]
2.	$CCl_3 + Cl + Ar \rightarrow CCl_4 + Ar$	$1,71 \times 10^{47}$	-9,1	19,8	<i>a</i>
3.	$CCl_3 + Ar \rightarrow CCl_2 + Cl + Ar$	$1,57 \times 10^{49}$	-9,0	386	[13], <i>b</i>
4.	$CCl_2 + Cl + Ar \rightarrow CCl_3 + Ar$	$8,63 \times 10^{43}$	-8,1	90,0	<i>A</i>
5.	$CCl_2 + Ar \rightarrow CCl + Cl + Ar$	$4,40 \times 10^{15}$	0,0	283	[14]
6.	$CCl + Cl + Ar \rightarrow CCl_2 + Ar$	$1,91 \times 10^{10}$	1,2	-99,6	<i>a</i>
7.	$CCl + Ar \rightarrow C + Cl + Ar$	$4,32 \times 10^{15}$	0,0	290	[15], <i>b</i>
8.	$C + Cl + Ar \rightarrow CCl + Ar$	$2,30 \times 10^{13}$	0,5	-56,3	<i>a</i>
9.	$CCl_2 + C \rightarrow 2CCl$	$1,62 \times 10^{12}$	0,0	196	[14]
10.	$2CCl \rightarrow CCl_2 + C$	$1,34 \times 10^9$	0,7	153	<i>a</i>
11.	$CCl_4 + Cl \rightarrow CCl_3 + 2Cl$	$5,75 \times 10^{13}$	0,0	65,8	[16]
12.	$CCl_3 + 2Cl \rightarrow CCl_4 + Cl$	$1,18 \times 10^6$	1,5	-227	<i>a</i>
13.	$CCl_4 + C \rightarrow CCl_3 + CCl$	$9,04 \times 10^{12}$	0,0	0,0	[17]
14.	$CCl_3 + CCl \rightarrow CCl_4 + C$	$3,54 \times 10^7$	0,9	46,6	<i>a</i>
15.	$2CCl_3 \rightarrow C_2Cl_6$	$4,55 \times 10^{12}$	-1,6	1,5	[18]
16.	$C_2Cl_6 \rightarrow 2CCl_3$	$3,83 \times 10^{26}$	-4,5	288	<i>a</i>
17.	$C_2Cl_6 + CCl_3 \rightarrow CCl_4 + C_2Cl_5$	$7,94 \times 10^{11}$	0,0	59,9	[19]
18.	$C_2Cl_5 + CCl_4 \rightarrow CCl_3 + C_2Cl_6$	$2,95 \times 10^8$	0,8	39,5	<i>a</i>
19.	$C_2Cl_5 + Cl_2 \rightarrow C_2Cl_6 + Cl$	$2,04 \times 10^{11}$	0,0	9,9	[19]
20.	$C_2Cl_6 + Cl \rightarrow C_2Cl_5 + Cl_2$	$3,51 \times 10^{17}$	-1,1	64,7	<i>a</i>
21.	$C_2Cl_5 \rightarrow C_2Cl_4 + Cl$	$1,12 \times 10^{16}$	0,0	62,4	[18]
22.	$C_2Cl_4 + Cl \rightarrow C_2Cl_5$	$3,82 \times 10^{13}$	0,7	-0,61	<i>a</i>
23.	$C_2Cl_5 + Cl \rightarrow C_2Cl_4 + Cl_2$	$2,45 \times 10^{13}$	0,0	0,00	[18]
24.	$C_2Cl_4 + Cl_2 \rightarrow C_2Cl_5 + Cl$	$6,37 \times 10^{15}$	-0,4	195	<i>a</i>
25.	$2Cl + Ar \rightarrow Cl_2 + Ar$	$2,00 \times 10^{15}$	0,0	0,00	[20]
26.	$Cl_2 + Ar \rightarrow 2Cl + Ar$	$1,52 \times 10^{20}$	-1,1	258	<i>a</i>
27.	$2CCl + Ar \rightarrow C_2Cl_2 + Ar$	$5,40 \times 10^{14}$	0,0	63,5	[14]
28.	$C_2Cl_2 + Ar \rightarrow 2CCl + Ar$	$4,56 \times 10^{24}$	-1,9	858	<i>a</i>
29.	$2CCl_2 + Ar \rightarrow C_2Cl_4 + Ar$	$5,70 \times 10^{15}$	0,0	24,9	[14]
30.	$C_2Cl_4 + Ar \rightarrow 2CCl_2 + Ar$	$4,14 \times 10^{26}$	-1,9	527	<i>a</i>
31.	$C_2Cl_2 + Cl + Ar \rightarrow C_2Cl_3 + Ar$	$3,55 \times 10^7$	0,9	46,6	[14], <i>b</i>
32.	$C_2Cl_3 + Ar \rightarrow C_2Cl_2 + Cl + Ar$	$6,59 \times 10^{11}$	-0,1	192	<i>a</i>
33.	$C_2Cl_3 + Cl \rightarrow C_2Cl_4$	$2,45 \times 10^{13}$	0,0	0,00	[18], <i>b</i>
34.	$C_2Cl_4 \rightarrow C_2Cl_3 + Cl$	$6,03 \times 10^{20}$	-1,4	327	<i>a</i>

Modellezés: CCl_4 / Ar rendszer



Következtetések

- 12 vegyület, 34 irreverzibilis reakció
- Kinetikai számítások: koncentráció-idő profilok
- Összes CCl_4 lebomlik 5×10^{-5} s alatt
 - Ar-ban részleges rekombináció
- CCl_4 konverzió argonban
 - Mért érték: 60%
 - Számított érték: 70%
- C- és Cl-fluxusok elemzése
 - Reakcióidő \Rightarrow interkonverziós sebességek, reakciók relatív súlya
- 34 reakció közül csak 5 elhanyagolható

Egy kép a jövőből



Mobil veszélyes hulladék kezelő

Zárógondolatok

- **Termikus plazmák**
 - Anyagtudományi kutatások
 - Környezetkémiai kutatások
- **Intenzív és hatékony anyagátalakítás**
 - Különleges tulajdonságú anyagok
 - Hatásos lebontás és ártalmatlanítás \Rightarrow értékes termékek
- **Felfedező kutatás \Rightarrow műszaki fejlesztés \Rightarrow technológizálás**
- **Még sok érdekes feladat vár ránk!**

Fullerén szintézis: néhány közleményünk

- Todorovic-Markovic B, Markovic Z, Mohai I, Károly Z, Gál L, Főglein AK, Szabó PT, Szépvölgyi J: *Chem. Phys. Letters* 378 (2003) 434-439.
- Todorovic-Markovic B, Markovic Z, Mohai I, Szépvölgyi J: *Mater. Sci. Forum* 453-454 (2004) 277-282.
- Markovic Z, Todorovic-Markovic B, Mohai I, Károly Z, Farkas Zs, Nikolic Z, Szépvölgyi J: *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures* 13 (2005) 215-226.
- Todorovic-Markovic B, Markovic Z, Mohai I, Nikolic Z, Farkas Zs, Szépvölgyi J, Kováts É, Scheier P, Feil S: *J. Phys. D. Appl. Phys.* 39 (2006) 320-326.
- Szépvölgyi J, Markovic Z, Todorovic-Markovic B, Nikolic Z, Mohai I, Farkas Zs, Tóth M, Kováts E, Scheier P, Feil S: *Plasma Chem. Plasma Process.* 26 (2006) 597-608.
- Markovic Z, Todorovic-Markovic B, Mohai I, Szépvölgyi J, Farkas Zs, Kováts É, Scheier P, Feil S, Romcevic N: *J. Nanosci. Nanotechn.* 7 (4-5) (2007) 1357-1369.
- Keszler A, Mohai I, Solymosi T, Kováts É, Szépvölgyi J: *Proc. ISPC 19*, Bochum, 2009.

Korszerű műszaki kerámiák: néhány közleményünk

- Szépvölgyi J, Mohai-Tóth I: *J. Mater. Chem.* 5 (1995) 1227-1232.
- Szépvölgyi J, Mohai I, Bertóti I, Gilbert E, Riley FL: *J. Mater. Chem.* 6 (1996) 1175-1186.
- Sahu S, Kavecky S, Bertóti I, Szépvölgyi J: *J. Europ. Ceram. Soc.* 18 (1998) 1037-1043.
- Gubicza J, Szépvölgyi J, Mohai I, Zsoldos L, Ungár T: *Mater. Sci. Engng. A.* 280 (2000) 263-269.
- Mohai I, Szépvölgyi J, Bertóti I, Mohai M, Gubicza J, Ungár T: *Solid State Ionics* 141-142 (2001) 163-168.
- Szépvölgyi J, Mohai I, Gubicza J: *J. Mater. Chem.* 11(3) (2001) 859-863.
- Szépvölgyi J, Mohai I, Gubicza J: *Key Engng. Mater.* 264-268 (2004) 2311-2314.
- Mohai I, Gál L, Szépvölgyi J, Gubicza J, Farkas Zs: *J. Eur. Ceram. Soc.* 27 (2007) 941-945.
- Szépvölgyi J, Mohai I, Károly Z, Gál L: *J. Eur. Ceram. Soc.* 28 (2008) 895-899.
- Károly Z, Mohai I, Sajó I, Szépvölgyi J: *Powder Technology* 214 (2011) 300-305.

Környezetkémiai kutatások: néhány közleményünk

- Mohai I, Szépvölgyi J, Károly Z, Mohai M, Tóth M, Babievszkaya IZ, Krenev VA: *Plasma Chem. Plasma Process.* 21 (4) (2001) 547-563.
- Főglein AK, Dombi A, Szépvölgyi J: *Chemosphere* 50 (2003) 9-13.
- Főglein AK, Babievszkaya IZ, Szépvölgyi J: *Plasma Chem. Plasma Process.* 23 (2) (2003) 233-243. (IF: 1.157)
- Főglein AK, Szabó PT, Dombi A, Szépvölgyi J: *Plasma Chem. Plasma Process.* 23 (4) (2003) 651-664.
- Mohai I, Szépvölgyi J: *Chem. Eng. Proc.* 44 (2) (2005) 225-229.
- Kovács T, Turányi T, Főglein AK, Szépvölgyi J: *Plasma Chem. Plasma Process.* 25 (2) (2005) 109-119.
- Főglein AK, Szépvölgyi J, Pekker E, Mohai I, Károly Z: *Plasma Chem. Plasma Process.* 25 (3) (2005) 275-288.
- Kovács T, Turányi T, Főglein AK, Szépvölgyi J: *Plasma Chem. Plasma Process.* 26 (3) (2006) 293-318.
- Kovács T, Turányi T, Szépvölgyi J: *Plasma Chem. Plasma Process.* 30 (2) (2010) 281-286

Munkatársaim, partnereim

- Mohai Ilona, Károly Zoltán, Bertóti Imre, Mohai Miklós, Tóth András, Keszler Annamária, Klébert Szilvia, Főglein Katalin, Sajó István, Fazekas Péter, Gál Loránd, Újhelyi Tamás (AKI)
- Balázs Csaba, Tóth Attila (MFA)
- Farkas Zsuzsa, Tóth Judit, Gyenis János, Feczko Tivadar (PE)
- Turányi Tamás, Kovács Tamás, Gubicza Jenő, Ungár Tamás (ELTE)
- F. L. Riley, E. Gilbert (Leeds University)
- S. Sahu, S. Kaveczky (IOC SAS)
- I. Z. Babievszkaya, V. A. Krenev (IOC RAS)
- Z. Markovic, B. Todorovic-Markovic, Z. Nikolic (Vinca Institute)