X. FIATAL MŰSZAKIAK TUDOMÁNYOS ÜLÉSSZAKA

Kolozsvár, 2005. március 18-19.

SZÉN NANOCSÖVEK SZINTÉZISE PORLASZTÁSOS PIROLÍZIS MÓDSZERREL, FOLYÉKONY SZÉNHIDROGÉNEKBŐL

P. I. Nemes ^a; K. Kertész ^b; L. Tapasztó ^b; A. A. Koós ^b; Zs. Sárközi ^a; Z. Vértessy ^b; Z. E. Horváth ^b; S. Darabont ^a; L. P. Biró ^b

^a Babeş-Bolyai Tudományegyetem, Fizika Kar, Kolozsvár

^b MTA-MFA Nanoszerkezetek Kutatása Osztály, Budapest

We discuss the preparation of carbon nanotubes by spray pyrolysis method, which is a type of CCVD method. During our experimental work we have studied the influence of different benzene derivatives on the obtained carbon nanotubes. The samples were studied by HRTEM and STM methods.

A szén nanocsövek előállítását tárgyaljuk porlasztásos pirolízissel, amely a CCVD (Catalytical Chemical Vapor Deposition) módszer egyik változata. A szén nanocsövek növesztésére folyékony benzolszármazékokat használtunk. Tanulmányoztuk hatásukat a nyert nanocsövek mennyiségére és minőségére. A kapott szén nanocső mintákat tisztítottuk, HRTEM és STM módszerekkel vizsgáltuk.

Bevezető

1991-ben S. Iijima fedezte fel a szén nanocsöveket szénrudak közti egyenáramú ívkisülés során keletkezett koromban [1]. A szén nanocsövek felfedezése és ezek kiváló fizikai tulajdonságainak feltárását követően, nagy lendülettel indult meg a kutatásuk, főleg a kiváló mechanikai és elektromos tulajdonságaiknak köszönhetően. A mai napig számos gyakorlati alkalmazásuk született: Li alapú akkumulátorok elektródáitól, lapos képernyős kijelzőkig. A különféle műszaki alkalmazások specifikus tulajdonságokkal rendelkező szén nanocsöveket igényelnek. Ez különböző előállítási eljárások kifejlesztését vonja maga után. A leggyakrabban használt módszerek következők: egyenáramú ívkisülés szénrudak között, széntartalmú anyagok lézeres kezelése, szénhidrogének katalitikus bontása (CCVD) [2]. A dolgozatban egy olyan módszert mutatunk be, amellyel alacsony áron nyerhetünk nagy tisztaságú, többfalú szén nanocsöveket. Ezen előállítási módszer a porlasztásos pirolízis, amely a CCVD eljárás egyik változata. A módszer előnyei többek között,

az aktív katalizátor és szénforrás folyamatos pótlása a reakciótérben a szintézis során, a berendezés olcsósága és egyszerűsége. Jelen dolgozat célja, szén nanocsövek előállításának bemutatása a porlasztásos pirolízis módszerrel, különböző benzolszármazékok, mint szénforrás felhasználásával. A dolgozat során tárgyaljuk az általunk használt szénforrások: benzol, toluol, xilén, ciklohexán és ciklohexanon hatását a nyert szén nanocsövek mennyiségére és minőségére. Kutatásaink célja, minél jobb minőségű szén nanocsövek előállítása, amelyeknek tisztasága és ára, elérhetővé és használhatóvá teszi őket a modern alkalmazásokban. A nyert mintákat HRTEM (High Resolution Transmission Elektron Microscopy) és STM (Scanning Tunneling Microscopy) vizsgálatoknak vetettük alá.

Kísérlet

Kísérleteink során a porlasztásos pirolízis megvalósítására az 1. ábrán látható berendezést használtuk. A porlasztásos pirolízis során, egy kvarcreaktorban fémkatalizátor (Fe) jelenlétében keletkeznek a szén nanocsövek. A katalizátornak kettős szerepe van: széntartalmú molekulák bontása és növekedési góc a növekedő szén nanocsövek számára. A vaskatalizátor (ferrocén), a folyékony benzolszármazék (szénforrás) oldata porlasztással jut a reaktorba (kvarccső). A porlasztást Ar gázzal végeztük. A végterméket a kvarccső faláról mechanikai úton (kaparással) távolítottuk el, valamint folyóvíz és salétromsav keverékével (1:1). A nyert

1. Ar gáz csatlakozó, 2. oldatot tartalmazó tartály, 3. oldat hozamméter, 4. Ar gáz hozamméter, 5. Ar tartály, 6. Al_2O_3 henger, 7. kerámia henger, 8. elektromos és hőszigetelés, 9. melegítő ellenállás, 10. kvarc cső (reaktor), 11. takaréktaszformátor, 12. Pt–Pt(Rh) termoelem, 13. teflon cső, 14. gumicső, 15. kivezetés

mintákat tisztítottuk híg salétromsavas főzéssel, amit desztillált vizes főzés követett. Így elértük a csövek közötti fémtartalmú szennyeződések (Fe, Fe_3C), eltávolítását [3]. A szintéziseknél alkalmazott feltételek: az Ar gáz hozama (500 l/óra), az oldat hozama (1 ml/perc), a reaktor hőmérséklete (875°C), a katalizátor koncentrációja a szénforrásban (3g/50ml). Eddigi vizsgálataink alapján, ezen kísérleti paraméterekeket alkalmazva kapjuk a legjobb minőségű és mennyiségű szén nanocsöveket, ha benzol szénforrást használunk és ferrocén katalizátort.

Kísérleti eredmények és tárgyalásuk

Az alábbi táblázat tartalmazza a különböző benzolszármazékokra vonatkozó kísérleti eredményeket. Minden kísérlet lebonyolításakor a fent említett paraméterekeket próbáltuk betartani. Ez nem sikerült az

A minta jelölése	A szénforrás és mennyisége (ml)	A katalizátor és mennyisége (g)	A keletkezett végtermék (korom) mennyisége (g)	A tisztításra bemért végtermék (korom) (g)	A tisztítás után nyert végtermék (g)	A tisztítás utáni és előtti anyagmennyiségek aránya (%)
S42	100 ml benzol	6 g ferrocén	1,151(2)	0,3	0,195(7)	65%
S29	100 ml toluol	6 g ferrocén	1,261(2)	0,3	0,198(5)	66%
S30	100 ml xilén (izomerek keveréke)	6 g ferrocén	3,951(3)	0,3	0,241(4)	80%
S32	100 ml ciklohexán	5,33 g ferrocén	1,743(6)	0,3	0,246(4)	82%
S33	100 ml ciklohexanon	5,33 g ferrocén	1,277(6)	0,3	0,214(0)	71%

Benzol és származékaira vonatkozó kísérleti adatok

S32 és S33 minták esetében, ugyanis a ferrocén oldékonysága ezekben a szénforrásokban valamivel kisebb. A táblázat adatait tanulmányozva, megállapíthatjuk, hogy a keletkezett végtermék mennyiségét tekintve, a legjobb szénforrás a xilén (izomerek keveréke), amit a ciklohexán és toluol követ. A tisztított minták HRTEM vizsgálata fényt derített a mintákban található szén nanocsövek méreteire, a minta szennyezettségére, a szén nanocsövek falainak a grafitizáltságára, stb. általános képet adva a minta minőségéről. Ezek alapján a mintákról általában elmondhatjuk, hogy a széncsövek hossz/átmérő aránya $10^2 - 10^3$, a legtöbb cső átmérője 30 – 40 nm, az átmérőeloszlás szórása pedig 10 nm körül van. Ez alól kivételt képez az S32 minta, amely szén nanocsöveinek nagyon széles az átmérőeloszlása, 190 – 200 nm-es csöveket, kevés számú szénszálat is tartalmaz és az S33 (ciklohexanon), amely esetében nagyon kevés cső keletkezett. A többi mintában a nagy átmérőjű csövek aránya kicsi. Mindegyik minta szén nanocsövei tartalmaznak, a csövek belsejében katalizátor tartalmú szennyeződést. Az S42 (benzol), S29 (toluol) és S30 (xilén) minták vizsgálata azt mutatja, hogy a csövek minősége javul a benzoltól a xilénig, azaz a csövek egyenesebbek, falaik kevesebb hibát tartalmaznak (grafitizáltságuk jobb). Ugyanakkor a minták szén nanocső tartalom nő. A ciklohexán esetében is a csövek túlnyomó részének a grafitizáltsága jó, a csövek egyenesek, a nagyon nagy átmérőjű csövek fala több hibát tartalmaz. Minden minta közül, az S30 (xilén) minta minőségileg messzemenően a legjobb. A 2. ábrán észrevehetjük, hogy a benzollal készült nanocsövek egy része görbült, azaz falaik hibákat tartalmaznak, a csövek belsejében katalizátortartalmú szennyeződés található. Ezt összehasonlítva 3. ábrával, a xilénnel készült minta szén nanocsövei egyenesek, a csövek fala csak helyenként tartalmaz beépült katalizátort. A TEM vizsgálat alapján a tisztított minta 95%-a szén nanocső, míg a tisztított S42 (benzol) minta csupán fele nanocső. A minta nagy tisztaságát a tisztítás utáni és előtti anyagmennyiségek aránya is tükrözi. A ciklohexanon szénforrás használatától azt reméltük, hogy elágazó szén nanocsöveket szolgáltat az oxigéntartalom miatt, előző eredményeinkre támaszkodva [4] a tiofén szénforrással, amely kéntartalmú vegyület. Ugyanis a kén és oxigén külső elektronhéjának szerkezete nagyon hasonló. Az STM vizsgálat lehetőséget adott a mintákban található ~30 nm-nél kisebb átmérőjű szén nanocsövek vizsgálatára. Az STM vizsgálat megerősítette az S30 (xilén) minta szén nanocsövei felületének jó grafitizáltságát (4. ábra).

2. ábra. S42 (benzol) minta jellegzetes TEM képe

3. ábra. S30 (xilén) minta jellegzetes TEM képe

4. ábra. ~20 nm átmérőjű szén nanocső STM képe, S30 mintában

Következtetések

Az általunk használt porlasztásos pirolízis módszer, alkalmas nagy mennyiségű és elfogadható árú többfalú szén nanocsövek előállítására. Az eljárás, kisebb módosításokkal, lehetővé teszi a szén nanocsövek ipari méretű előállítását. A benzolszármazékokkal végzett kísérleteink során, a xilénnel kapott eredményeink a legígéretesebbek. Mivel a kísérleti paramétereket eddig csak a benzolra optimalizáltuk, érdemes ezt az optimalizálást a xilénre is elvégezni. A ciklohexán, jó szénforrásnak bizonyult, úgy mennyiségileg, mint minőségileg. Hátránya, hogy nem oldódik benne nagyobb mennyiségben a ferrocén. A ciklohexanonnal nem sikerült elérni a kívánt eredményt, azaz elágazó szén nanocsöveket előállítani.

Köszönettel tartozunk a Sapientia Alapítvány KPI intézetnek, valamint az MTA–MFA Nanoszerkezetek Osztálya (Budapest, Magyarország) munkaközösségének a támogatásért.

Irodalom

- [1] S. Iijima, *Nature* **354** (1991), 56
- [2] Kin–Tak Lau, David Hui, *Composites Part B*, **33** (2002), 263–277
- [3] L. P. Biró, Z. E. Horváth, A. A. Koós, Z. Osváth, Z. Vértesy, Al. Darabont, K. Kertész, C. Neamtu, Zs. Sárközi, L. Tapasztó, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **5** (2003) 661.
- [4] Al. Darabont, K. Kertész, C. Neamtu, Zs. Sárközi, L. Tapasztó, L.P. Biró, Z.E. Horváth, A.A. Koós, Z. Osváth, Z. Vértesy, Production of carbon nanotubes by the catalysed vapour phase pyrolysing process, *Studia Universitatis Babes–Bolyai, Physica*, Special Issue 2, (2003), 321–324

Nemes–Incze Péter

IV. éves fizika szakos hallgató, BBTE Fizika Kar, 400084 Kolozsvár, Kogălnceanu u. 1
telefon: +40-744378370, email: nemesp@gmail.com