XIII. FIATAL MŰSZAKIAK TUDOMÁNYOS ÜLÉSSZAKA

Kolozsvár, 2008. március 14-15.

EGYFALÚ SZÉN NANOCSSÖVEK ELŐÁLLÍTÁSA ÉS TANULMÁNYOZÁSA

**Jenei István Zoltán, Nemes-Incze Péter, Daróczy Norbert Sándor, Járai-Szabó Ferenc,
Sárközi Zsuzsa, Darabont Sándor, Biró László Péter**

Abstract

In this paper we present a synthesis method of single wall carbon nanotubes (SWCNT) and the investigation of the product. Alcohols and xylene isomers were used as carbon source, ferrocene as catalyst. The quality of the produced CNTs was analyzed with TEM. A particular result of our experiments is that we obtained single-walled CNTs outside of the reactor when the temperature was in the range of 1000 °C. In case of the xylene isomers we present a computer simulation of the growth.

Összefoglalás

A dolgozat az egyfalú szén nanocsövek előállításával és vizsgálatával foglalkozik. Szénforrásként alkoholokat és xilol izomereket, katalizátorként pedig ferrocént használtunk. Az előállított szén nanocsövek minőségét TEM-mel vizsgáltuk. A dolgozat sajátos eredménye, hogy az egyfalú szén nanocsövek a reaktoron kívül keletkeznek, mikor a reaktor hőmérséklete az 1000 °C körüli tartományban van. A xilol izomerek esetén egy számítógépes szimulációt is bemutatunk a nanocsövek növekedésére.

1. Bevezetés

A szén nanocsövek felfedezése óta [1], úgy az egyfalú, mint a többfalú nanocsövek előállítására és tulajdonságaik tanulmányozására használt módszerek sokat fejlődtek. Amíg az egyfalú szén nanocsövek tulajdonságait átmérőjük és királis szögük, addig a többfalúakét falaik száma és a grafitrétegek elhelyeződése határozza meg. Úgy az egyfalú-, mint a többfalú szén nanocsövek sajátos mechanikai és elektromos tulajdonságokkal rendelkeznek, melyek széles alkalmazási lehetőségeket biztosítanak a számukra, mint például: kompozit anyagok erősítői, tranzistorok a logikai áramkörökben, téremissziós források, stb. A szén nanocsövek az alábbi sajátos módszerekkel állíthatók elő: 1. Szénelektrodák közötti ív-kisülés, 2. grafit-fém céltárgyak lézersugaras ablációja, 3. szerves anyagok katalitikus kémiai bomlása fémkatalizátorokon (CCVD). A kísérleteink során mi is ezen eljárás egyik változatát a porlasztásos pirolízist alkalmaztuk.

2. Kísérleti berendezés és eljárás

Az egyfalú szén nanocsövek szintéziséhez használt kísérleti berendezés részletes leírása megtalálható az irodalomban [2]. A használt kísérleti eljárás, a porlasztásos pirolízis lényege a következő: meghatározott koncentrációjú folyékony szénforrás és szilárd katalizátor oldatát porlasztó segítségével argon hordozógáz alkalmazásával egy adott hőmérsékletű reaktorba porlasztjuk. Itt a szénforrás a katalizátor jelenlétében felbomlik és különböző szénatomszámú, *n*. klaszterek jönnek létre, amelyek kombiná-

ciójából alakulnak ki a szén nanocsövek. Szénforrásként különböző alkoholokat és a xilol származékokat használtunk. Katalizátorként pedig ferrocént alkalmaztunk, a ferrocén koncentrációt, alkoholok esetén a legtöbb esetben úgy választottuk meg, hogy 100 ml szénforrás (oldószer) 1,2 g ferrocént tartalmazzon. Az oldat reaktorba való táplálásának a hozama minden esetben 1 ml/perc volt. Az egyfalú nanocsövek vizsgálatánál a kemence hőmérséklete $\sim 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ volt, de ha csak a többfalú nanocsövek keletkezését követtük, akkor a reaktor hőmérsékletét $\sim 875\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ra állítottuk. A reaktorban keletkezett végtermék mennyiségét meghatároztuk, ennek minőségét pedig TEM (Transzmissziós Elektron Mikroszkóp) vizsgálatokkal végeztük. A kísérleteink során megvizsgáltuk az oxigén gáz jelenlétének hatását a végtermék mennyiségére és minőségére.

3. Kísérleti eredmények és tárgyalásuk

A különböző használt alkoholokra kapott eredményeinket az *1. táblázat*, míg a xilol származékokra vonatkozókat a *3. táblázat* tartalmazza.

Szénforrás	Minta neve	Ar hozam (l/h)	A kemencében keletkezett anyag (g)	A kemencén kívül keletkezett anyag (g)
metil alkohol	S143	500	0,0417	0,0290
etil alkohol	S144	500	0,2800	0,0215
n-propil alkohol	S146	500	0,2900	0,0110
izopropil alkohol	S147	500	0,3158	0,0034
n-butil alkohol	S148	500	0,4041	0,0032

1. táblázat

Az *1. táblázat* adatait vizsgálva, azt mondhatjuk, hogy ahogy növekedik az alkoholokbeli szénatomszám, úgy növekszik a kemencén belüli végtermék mennyisége és csökken a kemencén (reaktoron) kívüli végterméké, amelyben jelen vannak az egyfalú nanocsövek. Ez azzal magyarázható, hogy az egyfalú nanocsövek $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ hőmérsékleten a kemencében a gázfázisban keletkeznek. Ezeket az Ar áram a kemencén kívülre szállítja. Az alkohol szénatomszámának növekedésével növekedik a gázfázisban levő szénatomok koncentrációja és így növekszik a többfalú szén nanocsövek keletkezésének a valószínűsége. Az egyfalú szén nanocsövek keletkezésében fontos szerepet játszanak az alkoholokban jelen levő OH csoportok.

Felvetődhet az a gondolat is az egyfalú nanocsövek mennyiségének csökkenésére a szénatomszám valamint a hidrogén atomszám növekedésével, hogy itt lényeges szerepe lenne a hidrogén és oxigén atomok arányának. Kísérleteket végeztünk olyan feltételek mellett, hogy a reakcióterbe külön molekuláris oxigént vittünk be, hogy a nagyobb szénatomszámú alkoholok esetén a hidrogén-oxigén atomok aránya ugyanaz legyen, mint a metil alkoholban (4:1). Az így kapott kísérleti eredményeinket a *2. táblázatban* foglaltuk össze.

Ezen kísérletek adatai habár azt igazolják, hogy a reaktoron kívül levő végtermékek mennyisége növekszik ezekben az esetekben, a TEM képek azt tanúsítják, hogy a végtermék mennyisége nem az egy-

1. ábra. a) S144 minta TEM képe b) meta-xilolból előállított többfalú nanocsövek TEM képe

Szénforrás	A minta neve	Ar hozam (l/h)	H:O arány	A kemencében keletkezett anyag (g)	A kemencén kívül keletkezett anyag (g)
etil alkohol	S153	500	4:1	0,0767	0,0284
n-propil alkohol	S150, S152	500	4:1	0,1052	0,0417
n-butil alkohol	S154	500	4:1	0,1241	0,0511
metil alkohol	S155	500	2:1	0,0440	0,0353

2. táblázat

falú szén nanocsövek jelenléte miatt növekszik, hanem más szennyező szénszármazékok miatt. Az elmondottakból legalább arra a következtetésre juthatunk, hogy ha az oxigén atomok jelenlétének van szerepe az egyfalú szén nanocsövek keletkezésében, akkor ez az oxigén atom inkább kötött állapotú, a molekulában már jelen lévő, és nem pedig szabad oxigén atom kell legyen.

Külön végeztünk olyan kísérletet a metil alkohollal, amelyben a hidrogén-oxigén atomok arányát 2:1-re növeltük. Ezen kísérlet adatait tartalmazza a 2. táblázat utolsó sora. Ezek az adatok arról tanúskodnak, hogy az oxigén mennyiségének ez a növelése még gyengébb eredményekre vezet a szén nanocsövek keletkezéséről.

Számos olyan kísérletet végeztünk szén nanocsövek előállítása céljából, amikor szénforrásként xilol izomereket (orto, meta, para) használtunk. A 3. táblázat második oszlopa 6 ilyen kísérletsorozat átlagos eredményét tartalmazza. A táblázat eredményei azt mutatják, hogy a para izomér szolgáltatja a legjobb eredményeket a szén nanocsövek előállítása terén. Ez több mint valószínű, kapcsolatban áll azzal a ténnyel, hogy ezen izomér rendelkezik a legmagasabb szimmetriával az izomerek közül. Ezt a tényt figyelembe véve egy modellt dolgoztunk ki, annak igazolására, hogy ez valóban lehetséges.

Számítógépes szimuláció segítségével próbáltuk igazolni a kísérletekből kapott eredményeket. Feltételeztük, hogy a szén nanocsövek keletkezése során legalább részlegesen részt vesznek a katalizátor által dehidrogénezett széngyűrűk [3]. A szimuláció lényege a következő: egy háromszögrácsra sorosan egymás mellé xilolmolekulákat helyezünk el véletlenszerű orientációval (az orientáció 6 diszkrét értéket vehet fel). Bizonyos számú molekula elhelyezése után ellenőrizzük, hogy a kialakult szénrács tökéletes-e. Megemlítjük, hogy 8 %-os toleranciával dolgoztunk. A szimuláció segítségével valószínű-

Szénforrá s	Keletkezett anyag (g) T~875 °C	A kemencében keletkezett anyag (g) T~1000 °C	A kemencén kívül keletkezett anyag (g) T~1000 °C
para-xilol	0,9920	0,6034	0,1116
orto-xilol	0,6314	0,5743	0,0960
meta-xilol	0,5862	0,4852	0,0118

3. táblázat

ségeket tudunk meghatározni. Előre látható volt, hogy ezek a valószínűségek hatványfüggvény-szerűen tartanak a nullához. A következő összefüggéseket kaptuk a szénrács kialakulásának valószínűségére: para-xilol: $p(x)=14,9 \cdot \exp(-0.0244 \cdot x)$, orto-xilol: $p(x)=1118,2 \cdot \exp(-0.1676 \cdot x)$, meta-xilol: $p(x)=36,1 \cdot \exp(-0.0707 \cdot x)$, ahol x az elhelyezett xilol molekulák számát jelenti. Sikertelenül tehát kimutatni azt, hogy adott számú xilol molekula elhelyezése után a para izomérből alakul ki a legnagyobb valószínűséggel tökéletes grafitrács.

3. Következtetések

Kísérleteink azt igazolják, hogy a porlasztásos pirolízis módszere alkalmas nemcsak többfalú, hanem egyfalú nanocsövek előállítására is, amennyiben a reaktor hőmérséklete eléri az ~ 1000 °C-ot. Az egyfalú nanocsöveket a kemencén kívüli hőmérsékleti tartományban összegyűlt végtermékben azonosítottuk. Ez igazolni látszik azt a tényt, hogy az egyfalú nanocsövek a reaktorban a gőzfázisban keletkeznek, amelyet az Ar áram kisodor a kemencén kívülre. Az egyfalú szén nanocsövek mennyisége valószínűleg függ az egységnyi térfogatra eső szénatomok számától a reaktorban. A magasabb szénatom-számú alkoholok esetén csökkent annak a végterméknek a mennyisége, amelyben az egyfalú szén nanocsövek vannak. Megpróbáltuk követni az oxigén jelenlétének a szerepét a pirolízis során. Ha az oxigén atomok jelenlétének van is szerepe az egyfalú szén nanocsövek keletkezésénél, ez olyan oxigénatomokra vonatkozik, amelyek már kötöttek a molekulában (OH csoportok), nem pedig szabad oxigénre. Az előállított szén nanocsövek mennyisége függ úgy a szénforrások minőségétől, mint a használt katalizátorok mennyiségétől. A katalizátor koncentráció növekedésével nő a kapott szén nanocsövek mennyisége is. Esetünkben is beigazolódott az a tény, hogy a magasabb hőmérsékletek esetén inkább egyfalú, az alacsonyabb hőmérsékleteken többfalú nanocsövek keletkeznek.

Irodalom

- [1] Iijima S., *Nature* **354**, 56 (1991)
- [2] LP Biró, ZE Horváth, AA Koós, Z Osváth, Z Vértesy, AI Darabont, K Kertész, C. Neamtu, Zs Sárközi, L Tapasztó, Direct synthesis of multi-walled and single-walled carbon nanotubes by spray-pyrolysis, *J Opt Adv Mat*, 5(3), 2003, 661-666
- [3] Yajun Tian et al., In Situ TA-MS Study of the Six-Membered-Ring-Based Growth of Carbon Nanotubes with Benzene Precursor, *J. Am. Chem Soc.* **126**, 1180-1183 (2004)

Jenei István Zoltán egyetemi hallgató,

Babeş-Bolyai Tudományegyetem, Fizika kar

Cím: 400084, Románia, Kolozsvár, Kogălniceanu 1; Telefon: +40744495634, E-mail: jencsi85@yahoo.com