

***XI. Erdélyi Tudományos Diákköri  
Konferencia – Kolozsvár***

*2008. május 23–24*

**Egyfalú szén nanocsövek  
előállítása és tanulmányozása**

**Jenei István Zoltán**

Babeş-Bolyai Tudományegyetem, Fizika Kar, Fizika-informatika szak, IV. év

*Témavezető:*

**prof. dr. Darabont Sándor**

Babeş-Bolyai Tudományegyetem, Fizika Kar

## 1. Kivonat

A dolgozat az egyfalú szén nanocsövek előállításával és vizsgálatával foglalkozik. Ismertetjük az előállításához használt készüléket. 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.

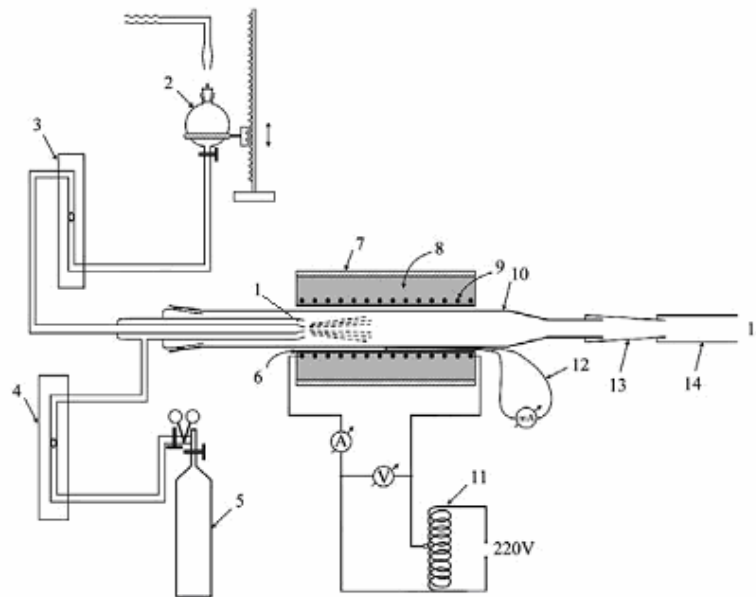
## 2. Bevezető

A szén nanocsövek felfedezése óta [1], úgy az egyfalú-, mint a többfalú nanocsövek előállítására és tulajdonságaik tanulmányozására használt módszerek sokat fejlődtek. Az egyfalú szén nanocső tulajdonságait elsősorban átmérője és királis szöge határozza meg, ezek függvényében az egyfalú szén nanocső fém vagy félvezető. A többfalú nanocsövek tulajdonságai viszont függnak a falak számától és a grafitrétegek elrendeződésétől. Úgy az egyfalú-, mint a többfalú szén nanocsövek sajátos mechanikai és elektromos tulajdonságokkal rendelkeznek, melyek széles alkalmazási lehetőségeket biztosítanak a számukra. Így alkalmazást nyernek mint különböző kompozit anyagok erősítői[2], mint tranzisztorok a logikai áramkörökben [3], mint téremissziós források [4], mint hidrogéntárolók [5]. Az egyfalú szén nanocsövek elektromos tulajdonságai az elektronok cső kerülete menti hullámszám kvantálásából erednek. Úgy az egyfalú- mint a többfalú szén nanocsövek főleg háromféle előállítás szerint nyerhetők: 1. Szénelektrodák közötti kisülés különböző fémek (Co, Ni, Fe) jelenlétében [6], 2. grafit-fém céltárgyak lézersugaras kezelése [7], 3. szerves anyagok kémiai gőzlerakása fémkatalizátorokon (Chemical Vapor Deposition, CVD) [8]. A katalizátorokon való lerakódás megvalósítható úgy, hogy a katalizátort beépítik különböző hordozókba vagy kémiai reakciók által gáz- vagy gőzfázisban lebegőzónában. Így ezen módszer különböző típusai lehetőséget nyújtanak gáz- [9], folyékony- [10] és szilárd halmazállapotú szénforrások felhasználására, ezen utóbbi esetben hasznosan alkalmazható a Dresselhouse [11] és Rao [12] által kifejlesztett kétkemencés eljárás.

A kísérleteinkben mi is a CVD egyik módszerét, a porlasztásos pirolízist alkalmaztuk. Megemlíthjük az eddig általánosan elfogadott kísérleti tényt, hogy egy adott módszer alkalmazása esetén a magasabb hőmérsékletek szolgáltatnak inkább egyfalú-, az alacsonyabb hőmérsékletűek pedig többfalú nanocsöveket.

### 3. Kísérleti berendezés és eljárás

Az egyfalú szén nanocsöveket a porlasztásos pirolízis kísérleti eljárás segítségével állítottuk elő. Ennek érdekében egy „háziilag” gyártott berendezést használtunk [13,14]. A berendezés „lelke” egy magas hőmérsékletű kemence. A kemence egy  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hengerre(6) menetelt kantál szálból áll, amely elektromos melegítőként(9) szolgál. A hengert a külső környezettől elektromosan és hermetikusan is elszigeteljük(8). A kemence hőmérsékletét egy termoelemmel(12) tudjuk megmérni, szabályozni azt pedig egy feszültségforrás segítségével lehet(11). A kemencébe egy kvarc csövet(10) helyezünk, ez a tulajdonképpeni reaktor, ennek a csőnek a falára rakodnak le a szén nanocsövek. A cső egyik végére egy porlasztót(1) illesztünk. E porlasztó segítségével jut be a szénforrás a reaktorba. Vivőgázként argont használunk(5), melynek hozamát egy megfelelő szerkezettel szabályozzuk(4). A folyékony szénforrást egy tartályból(2) tápláljuk a porlasztóba, ennek is szabályozható a hozama(3). A kvarc cső másik végén különböző kivezetéseken(13, 14, 15) távoznak kísérlet gáz halmazállapotú melléktermékei. A használt kísérleti eljárás lényege a következő: meghatározott koncentrációjú folyékony szénforrás és szilárd katalizátor oldatát, a porlasztó segítségével, argon gáz alkalmazásával az előre beállított hőmérsékletű reaktorba porlasztjuk.



**1. ábra. Az általunk használt berendezés sematikus ábrája: 1. porlasztó, 2. oldatot tartalmazó tartály, 3. oldat hozamméter, 4. Ar gáz hozamméter, 5. Ar tartály, 6.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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**

Itt a szénforrás a katalizátor jelenlétében felbomlik és különböző szénatomszámú, ún. klaszterek jönnek létre, amelyek kombinációjából alakulnak ki a szén nanocsövek. Szénforrásként különböző alkoholokat, benzolt valamint ennek xilol származékait használtuk. 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. Ellenkező esetben ezt külön megadjuk. Az oldat reaktorba való táplálásának a hozama minden esetben 1 ml/perc volt. Az egyfalú nanocsövek vizsgálatánál a kemence hőmérséklete ~1000 °C volt, ha csak a többfalú nanocsövek keletkezését követtük, akkor a reaktor hőmérsékletét ~875 °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.

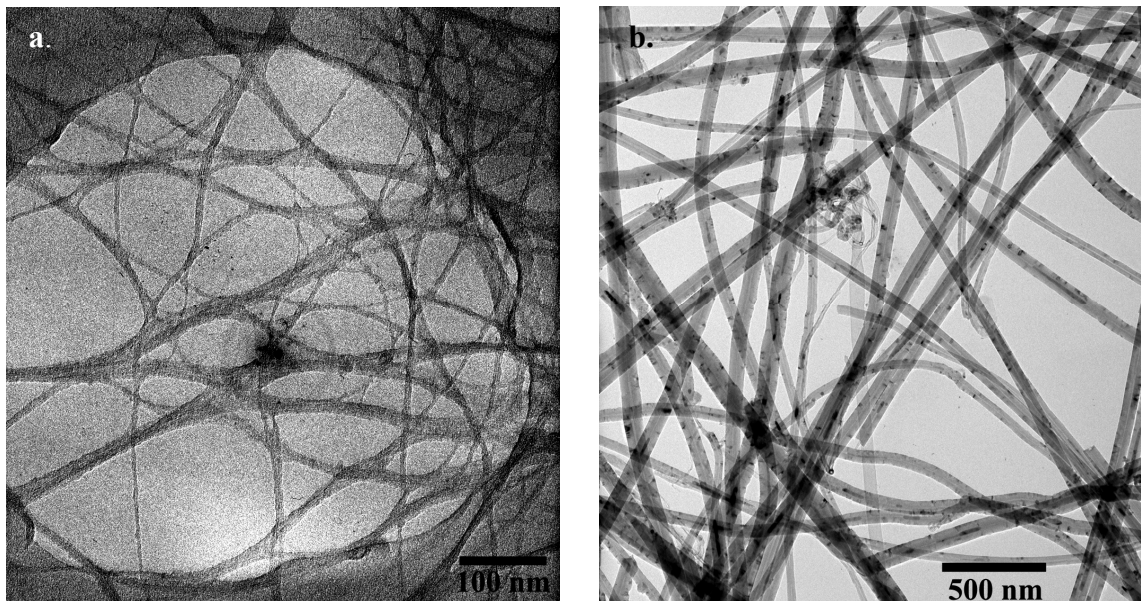
#### 4. Kísérleti eredmények és tárgyalásuk

A különböző használt alkoholokra kapott eredményeinket az 1. táblázat tartalmazza. Ezek közül a következőket használtuk: metil alkohol (Chimopar, PA, ~99%), etil alkohol (Chimopar, PA, ~96%), n-propil alkohol (Reactivul Bucuresti, PA, ~99%), izopropil alkohol (SC Silal Trading, PA, ~99%), n-butil alkohol (Merck, PS, 99%), n-hexil alkohol (Aldrich, PA, ~98%). A benzol és származékaira vonatkozó eredményeinket a 2. táblázat tartalmazza. Ezek közül a következő termékeket használtuk: benzol (Lach-Ner s.r.o., tiszta), para-xilol (Merck, PS, ~99%), orto-xilol (Merck, PS, ~99%), meta-xilol (Fluka, PS, ~99%).

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
n-hexil alkohol	S185	500	0,7337	0,0266

*1.táblázat*

Az 1. táblázat adatait vizsgálva (eltekintve az n-hexil alkoholra vonatkozó utolsó sorbeli adattól), azt mondhatjuk, hogy ahogy növekedik az alkoholokbeli szénatomszám, úgy növekszik a kemencén belüli végtermék mennyisége és csökken a kemencén (reaktoron) kívüli végtermék mennyisége, amelyben jelen vannak az egyfalú nanocsövek. Ez azzal magyarázható, hogy az egyfalú nanocsövek 1000 °C hőmérsékleten a kemencében a gázfázisban keletkeznek. Ezeket az Ar áram a kemencén kívülre szállítja. A szénatomszám növekedésével növekedik a gázfázisban levő szénatomok koncentrációja és így növekszik a többfalú szén nanocsövek keletkezésének a valószínűsége. Az egyfalú szén nanocsövek képződésében fontos szerepet játszanak az alkohol molekulákban található OH csoportok, enyhe oxidációs hatásuknak köszönhetően. Egyrészt a gáztérben levő szén egy részét eloxidálják, így elnyomják a vastag többfalú nanocsövek keletkezését, másodsorban a gáztérben keletkező nem katalitikus szénforrás bomlásból származó amorf szenet képesek eloxidálni. Ezáltal meggátolva ennek a lerakódását a katalizátorszemcsékre, ami akár meg is állíthatná a nanocső növekedést.



**2.ábra. a. S144 minta TEM képe b. M-xilolból előállított többfalú nanocsövek TEM képe**

Felvetődhet az a gondolat is az egyfalú nanocsövek mennyiségének csökkenésével 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 reakciótérbe külön

molekuláris oxigént vittünk be, hogy az etil alkoholtól kezdve 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.

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**

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 egyfalú szén nanocsövek jelenléte miatt növekszik, hanem más szennyező szén-származékok 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 szabad oxigén atom kell legyen.

Külön végeztünk olyan kísérletet a metil alkohollal, amelyben a hidrogén-oxigén atomok arányát 2:1-re növeltük. Ennek a kísérletnek az adatait tartalmazza a 2. táblázat utolsó sora. A táblázat ezen sorának adatai arról tanúskodnak, hogy az oxigén mennyiségének ez a növelése még gyengébb eredményekre vezet a szén nanocsövek keletkezését illetően.

Ugyancsak egyedi kísérletként kell kezeljük a benzolnak, mint szénforrásnak az alkalmazását az egyfalú szén nanocsövek előállításánál, mivel itt 100 ml benzolban 6 g ferrocén katalizátort használtunk. Ezen adatok alapján annyit mondhatunk, hogy a katalizátor mennyiségének növelése a végtermékek mennyiségének növekedését eredményezi. 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

előállítására 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.

Szénforrás	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
Benzol		1,5210	0,0210

**3. táblázat**

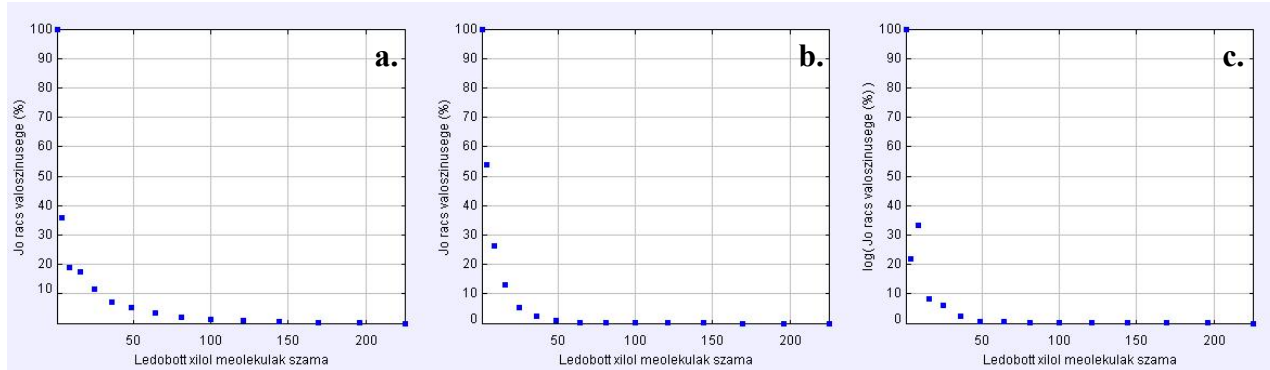
Ezért egy számítógépes szimuláció segítségével próbáltuk igazolni a kísérletekből kapott eredményeket. Feltételeztük, hogy a szén nanocsövek keletkezése során legalább részlegesen részt vesznek a katalizátor által dehidrogénezett széngyűrűk[15]. A szimuláció lényege a következő: egy háromszögrácsra szorosan egymás mellé xilolmolekulákat helyezünk el véletlenszerű orientációval (az orientáció 6 diszkrét értéket vehet fel). A háromszögrács minden pontjára, tökéletes grafitrács esetén, 2/3-ad szénatom jut. Bizonyos számú molekula elhelyezése után ellenőrizzük, hogy a kialakult szénrács tökéletes-e. Az ellenőrzés a szénatom-sűrűség megállapításából áll. Megemlítjük, hogy egy 8%-os toleranciával dolgoztunk, ami azt jelenti a már 0,61 szénatom-sűrűségű szénrácst is elfogadjuk. A szimuláció segítségével valószínűségeket tudunk meghatározni. Előre látható volt, hogy ezek a valószínűségek hatványfüggvény-szerűen tartanak a nullához. A következő összefüggéseket kaptuk a szénrács kialakulásának valószínűségére:

$$\text{para xilol: } p_{\text{para}}(x) = 14.9 \cdot e^{-0.0244 \cdot x}$$

$$\text{orto-xilol: } p_{\text{orto}}(x) = 118.2 \cdot e^{-0.1676 \cdot x}$$

$$\text{meta xilol: } p_{\text{meta}}(x) = 36.1 \cdot e^{-0.0707 \cdot x}$$

,ahol x a ledobott xilol molekulák számát jelenti. Sikerült tehát kimutatni azt, hogy adott számú xilol molekula ledobása után a para izomérből alakul ki a legnagyobb valószínűséggel tökéletes grafitrács.



**3. ábra.** A szimuláció eredményeként kapott valószínűségek a háromszögárcsra elhelyezett szénatomszám függvényében: a. Para xilol, b. Orto xilol, c. Meta-xilol

## 5. Következtetések

Kísérleteink azt igazolják, hogy a porlasztásos pirolízis módszere alkalmas nemcsak főbbfalú-, hanem egyfalú nanocsövek előállítására is, amennyiben a reaktor hőmérséklete eléri az  $\sim 1000$  °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 függ valószínűleg az egységnyi térfogatra eső szénatomok számától a reaktorban. Mi szénforrásként alkoholokat is használtunk. Ezek esetén az C atomok / OH csoportok molarányának növekedésével csökkent annak a végterméknek a mennyisége, amelyeket azonosítottuk az egyfalú szén nanocsöveket. 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.

Köszönettel tartozom e dolgozat elkészítésében témavezetőmnek **Darabont Sándornak**, akinek vezetésével végeztük a kísérleteket, illetve **Nemes-Incze Péternek**, a MTA-MFA kutatóintézet Nanotechnológia Szakosztály munkatársának, aki a TEM méréseket végezte.



## 6. Irodalom

- [1] Iijima S., Nature **354**, 56 (1991)
- [2] Qian D, Dickey EC, Andrews R, Rantell T, Load of transfer and deformation mechanism in carbon nanotube-polystyrene composites. Appl. Phys. Lett 2000, 76(20): 2868-70
- [3] Derycke V, Martel R, Appenzeller J, Avouris P, Carbon nanotube inter- and intramolecular logic gates. Nano Lett. 2001; 1(9):453-6
- [4] de Heer WA, Chatelain A, Ugarte D. A carbon nnotube fieldemission electron source, Science 1995; 270(5239):1179-80
- [5] Cheng H-M, Yang Q-H, Liu C, Hydrogen storage in carbon nanotubes. Carbon 2001; 39:1447-54
- [6] Gamaly EG, Ebbesen TW, Mechanism of carbon nanotube formation in arc discharge. Phys. Rev B 1995; 52(3):2083-9
- [7] Guo T, Nikolaev P, Thess A, Colbert DT, Smalley RE. Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization, Chem Phys Lett 1995; 243(1-2): 49-54
- [8] Huang ZP, Wang DZ, Wen JG, Senett M, Gibson H, Ren ZF, Effect of nickel, iron and cobalt on growth of aligned carbon nanotubes. Appl Phys A 2002; 74:387-91
- [9] S. C. Lyu et al. Synthesis of high-quality single-walled carbon nanotubes by catalytic decomposition of C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, Chem. Commun., 2003, 734-735
- [10] F. Lupo et al., Pyrolytic synthesis of long strands of large diameter single-walled carbon nanotubes at atmospheric pressure in the absence of sulphur and hydrogen, Chem Phys Lett 410 (2005) 384-390
- [11] Cheng HM, Li F, Su G, Pan HY, He LL, Sun X, Dresselhouse MS, Appl. Phs Lett, **72** 3282 (1998)
- [12] Satishkumar BC, Govindaraj A, Sen R, Rao CN, Chem Phys Lett, **239** 47 (1998)
- [13] LP Biró, ZE Horváth, AA Koós, Z Osváth, Z Vértesy, Al 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
- [14] Al Darabont, K Kertész, C Neantu, Zs Sárközi, L Tapasztó, LP Biró, ZE Horváth, AA Koós, Z Osváth, Z Vértesy, Prosuction of carbon nanotubes by the catalised vapor phase pyrolysing process, Studia Univ. Babes.Bolyai, Physica, Special issue, 2003, 321-327

[15] Yajun Tian, Zheng Hu, Yong Yang, Xizhang Wang, Xin Chen, Hua Xu, Qiang Wu, Weijie Ji, and Yi Chen, 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)