

## KARBON NANOBORULARIN FUNKSIONALLAŞDIRILMASI VƏ RAMAN SƏPİLMƏSİ VASİTƏSİ İLƏ ANALİZİ

**R.Q. ABASZADƏ<sup>1</sup>, S.A. MƏMMƏDOVA<sup>1</sup>, R.İ. ƏLƏKBƏROV<sup>1</sup>, O.Ə. ƏLİYEV<sup>1</sup>,  
A.M. NƏBİYEV<sup>2</sup>, E.M. ƏLİYEV<sup>3</sup>, O.A. KAPUŞ<sup>4</sup>, Ş.K. SƏFƏRƏLİYEV<sup>5</sup>**

<sup>1</sup>AMEA-nın H.M.Abdullayev adına Fizika İnstitutu,

Az-1143, Bakı şəhəri, H. Cavid pr. 131.

<sup>2</sup>Bakı Dövlət Universiteti, Z.Xəlilov küç., 23, Bakı, 1048, Azərbaycan.

<sup>3</sup>Helmholts-Centrum Polimer Araşdırmaları İnstitutu,

Almaniya, Maks-Plank küç.1, 21502, Gestac şəhəri, Almaniya.

<sup>4</sup>Ukrayna Milli Elmlər Akademiyası, V.E.Laşkarov adına Yarımkeçiricilər Fizikası İnstitutu,

Nauky pros.41, 02000, Kiev, Ukrayna.

<sup>5</sup>Azərbaycan Dövlət Dəniz Akademiyası,

Az1000, Bakı şəhəri, Z.Əliyeva küç., 18.

e-mail: [abaszada@gmail.com](mailto:abaszada@gmail.com) [samira-1984@inbox.ru](mailto:samira-1984@inbox.ru)

Məqalədə elektrik qövsü metodu ilə alınmış karbon nanoboruları karboksil qrupları vasitəsilə funksionallaşdırılmış və Raman səpilməsi metodu vasitəsilə tədqiq edilmişdir. İlk mərhələdə qrafitin, təmiz və funksionallaşdırılmış karbon nanoborularının Raman səpilmə spektrləri müqayisəli şəkildə tədqiq olunmuşdur. Müəyyən olunmuşdur ki, qrafitin Raman səpilməsi spektrində əsasən vəziyyətləri  $1595\text{sm}^{-1}$ ,  $2676\text{sm}^{-1}$  -ə uyğun gələn  $G$  və  $2D$ , təmiz karbon nanoborularında isə vəziyyətləri  $1338\text{sm}^{-1}$ ,  $1595\text{sm}^{-1}$ ,  $2676\text{sm}^{-1}$ , intensivlikləri isə uyğun olaraq  $1075$ ,  $827$ ,  $565$  olan  $D$ ,  $G$ ,  $2D$  pikləri müşahidə olunmuşdur. Göstərilmişdir ki, təmiz karbon nanoborusunu funksionallaşdırdıqda müşahidə olunan  $D$ ,  $G$ ,  $2D$  -piklərinin intensivlikləri azalaraq  $817$ ,  $703$ ,  $421$  qiymətləri tərtibində olmuşdur.

**Açar sözlər:** nanoquruluşlar, qrafit, karbon nanoboru, funksionallaşdırılmış karbon nanoboru, Raman səpilməsi.

**Pacs:** 61.46.+w, 73.63.-b, 73.63.Fg, 78.30.-j

### 1. GİRİŞ.

Son dövrdə aparılan tədqiqat işləri əsasən ikiölçülü sistemlərdən hesab olunan karbon nanoboruların öyrənilməsinə həsr olunmuşdur. 1991-ci ildə ilk dəfə yapon alimi İidjima tərəfindən alınan karbon nanoboruları mühüm xüsusiyyətlərinin mövcudluğu ilə dünya elmində öz unikallığını qorumaqdadır [8]. Sözü gedən tədqiqatlarda göstərilir ki, karbon nanoborularının diametr ölçüləri  $1\div 100\text{nm}$ -dən bir neçə mikrometrə kimi, dəyişə bilər. Həmçinin, karbon nanoborularının ən mühüm xüsusiyyəti onun diametrinin ölçüsündən asılı olaraq metallik, yarımkeçirici və dielektrik xassələrə malik olmasıdır. Oudur ki, karbon nanoquruluşlarının mexaniki, fiziki, termik, kimyəvi və elektrik xüsusiyyətlərinin tədqiqi olduqca əhəmiyyətlidir. Elmi ədəbiyyatda karbon nanoquruluşlarına füllerenlər, karbon nanoboruları, qrafen, qrafen oksid, karbon və onun əsasında formalaşdırılan digər nanoquruluşlar aid edilir [19]. Karbon nanoboruları bir neçə quruluşu özündə saxlayır. Həmin quruluşlar, qalınlığına, uzunluğuna və layların sayına görə fərqləndirilir. Karbon qapalı və ya açıq şəraitdə hazırlana bilər.  $C_{60}$  molekulu ilk belə quruluş olub və Krotonun işlərində 1985-ci ildən başlayaraq ətraflı araşdırılmağa başlanmışdır [13]. Karbon nanoboruları qrafen laylarının silindrik bükülməsi nəticəsində alınmışdır [6,22]. Karbon nanoboruların mühüm kinetik və optik xassələrə malik olması onların ifrat həssas qaz datçiklərində [2], elektrokimyəvi sensorlarda [20], infraqırmızı şüalanma datçiklərində [5] uğurlu tətbiqinə səbəb olmuşdur.

### 2. NÜMUNƏNİN ALINMASI VƏ EKSPERİMENTİN METODİKASI.

Karbon nanoboruların alınması üsulların ən çox istifadə olunanları aerosol [18], qövs boşalması [9], lazer ablyasiya [7], kimyəvi buxar çökdürülmə [12] metodları hesab olunur.

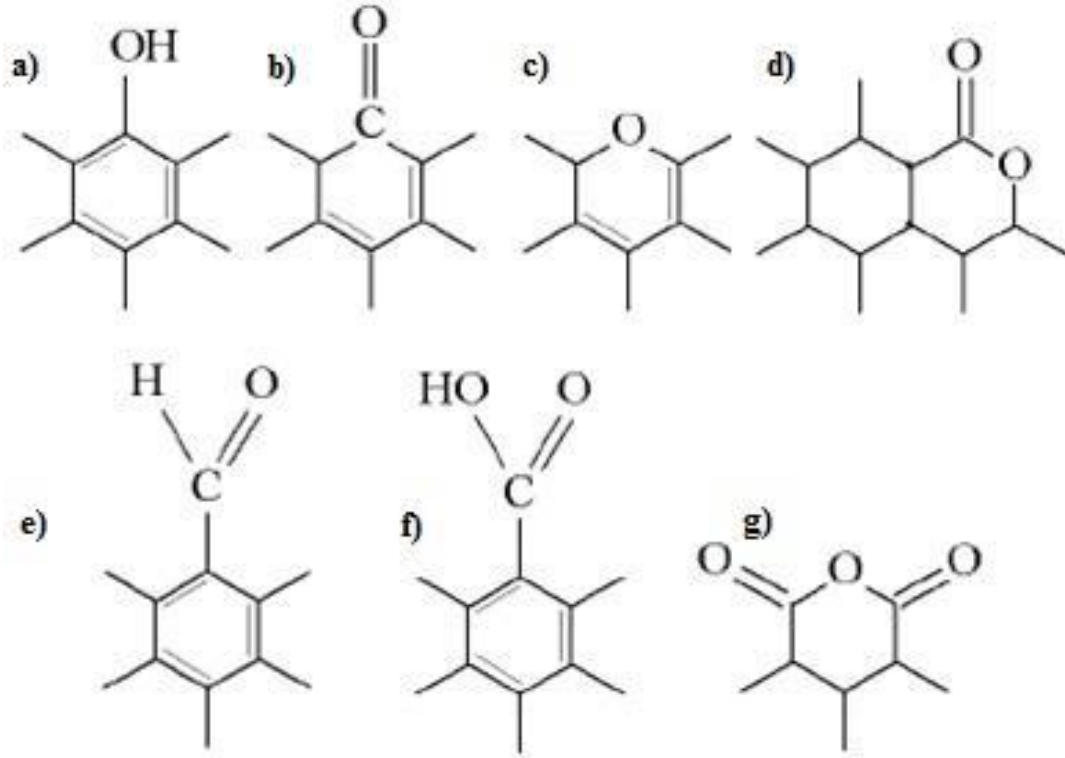
Qrupumuz tərəfindən karbon nanoboruların sintezi elektrik qövsü metodu vasitəsi ilə həyata keçirilmişdir [1]. Məlum olduğu kimi, karbon nanoboruların müxtəlif nümunələrlə zənginləşdirilməsi üçün onun funksionallaşdırılması tələb olunur [3, 15, 16, 23]. Çoxdivarlı karbon nanoboruların səthinin funksionallaşdırılması ilə nanoborunun səthinin morfoloqiya ilə bağlı geniş tədqiqatlar aparılmışdır [20]. Funksionallaşdırma, eyni zamanda, karbon nanoboruların elektrokimyəvi oksidləşdirilməsi vasitəsi ilə də həyata keçirilə bilər. Bu zaman səthdə funksional qruplar formalaşır [17]. İkidivərli karbon nanoboruların funksionallaşdırılması zamanı borunun uclarında funksionallaşdırılma həyata keçirilir [25]. Funksionallaşdırılma zamanı nanoborunun daxili divarı toxunulmur və bu bütün karbon nanoboruları üçün spesifik olaraq qalır [5].

Bizim qrupumuz tərəfindən alınmış karbon nanoborularının növbəti mərhələdə funksionallaşdırılması həyata keçirilmişdir. Elektrik qövsü üsulu ilə alınmış yüksək təmizlikli karbon nanoborudan  $0,5\text{qr}$  analitik tərəzidə çəkilmişdir.  $250\text{ml}$   $8\text{M}$  qatılıqlı sulfat turşusu  $500\text{ml}$ -lik kimyəvi stəkana əlavə edilmişdir. Qızdırıcı ilə təchiz olunmuş maqnit qarışdırıcıda karbon nanoboru ilə sulfat turşusu [11] davamlı olaraq orta sürətlə qarışdırılmışdır. Proses  $50^\circ\text{C}$  temperaturda və  $3\text{saat}$

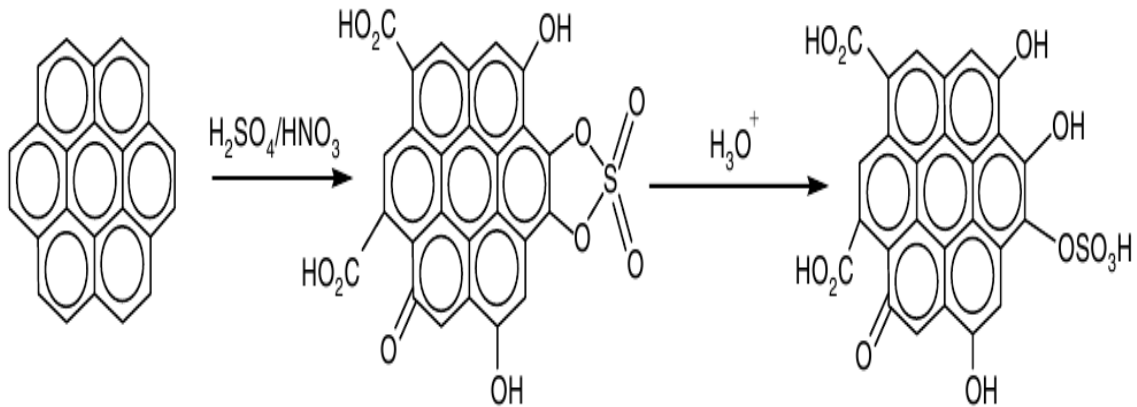
boyunca aparılmışdır. Alınan birləşmə (funksionallaşmış karbon nano-boru) neytral mühit alınana kimi distillə suyu ilə yuyulub, süzölmüşdür. Petri şüşəsində vakuüm quruducuda qurudulmuşdur. 24saat sonra funksionallaşdırılmış karbon nanoboru raman səpilmələri öyrənilmişdir. Nanoboruların nəzəri araşdırılmala-

rı onların mexaniki möhkəmliyə malik olan material olduğunu göstərmiş və sonrakı təcrübi tədqiqatları onları sübut etmişdir [2].

Funksionallaşdırılmanı həyata keçirdikdən sonra aşağıdakı sxemdə göstərilədiyi kimi qrup formalaşır.



Şəkil 1. Karbon nanoborularının funksionallaşdırılmasının sxematik təsviri. a) hidroksil, b) keton, c) efir, d) lakton qrupları, e) karboksil, f) aldehid, g) anhidrid [7].



Şəkil 2. Karbon nanoborularının səthində funksionallaşdırılma zamanı yaranan qruplar [14].

### 3. NƏTİCƏLƏRİN MÜZAKİRƏSİ.

İşığın Raman səpilməsi metodu elm və texnikanın müxtəlif sahələrində geniş tətbiq olunur. Bu, mühüm metod olduğundan, nümunənin kimyəvi tərkibini və quruluşun xüsusiyyətləri haqqında dolğun informasiya əldə etməyə imkan verir. İşığın Raman səpilməsi və ya işığın konbinasiyalı səpilməsi Raman effektinə əsaslanır. Belə ki, nümunənin üzərinə monoxromatik işıq şüaları düşdükdə, işığın həm elastiki, həm də

qeyri-elastiki səpilməsi baş verir. Bu halda elastiki səpilmədə işığın dalğa uzunluğu dəyişir. Qeyri-elastiki səpilmə zamanı işığın dalğa uzunluğu qırmızı və ya mavi tezlikli şüalar tərəfə sürüşür [5]. Bu sürüşmələrin ölçüsü və istiqaməti spektrdə əyani olaraq görünür. Raman səpilməsi spektrində xətlərin eni və intensivliyi nanoboruların müxtəlif xassələrinə əsasən baş verir [22]. Çoxdivarlı karbon nanoborularının raman səpilməsi spektrində iki xarakterik mod müşahidə olunur. Bunlardan biri G pikidir ki, vəziyyəti əsasən

1500÷1600 $\text{sm}^{-1}$  intervalında dəyişir. Bu qrafen layında karbon atomlarının həyəcanlanması nəticəsində baş verir. Digər pik isə *D* pikidir ki, onun vəziyyəti isə 1250÷1450 $\text{sm}^{-1}$  inervalında dəyişir. Müxtəlif tədqiqatlar göstərir ki, bu dəyişmə qrafit layının simmetriyasının pozulması səbəbindən yaranır [10]. Göstərilir ki, *D* piki karbon nanoborunun yan səthlərində mövcud olan amorf karbon qatı ilə də bağlı ola bilər. Digər tərəfdən, *D* və *G* nisbəti nümunənin funksionallaşma dərəcəsini və defektlərin miqdarını [21], həmçinin işığın raman səpilməsi spektri vasitəsi ilə karbon nanoboruların tezliyini, layların sayını, diametrini, xırallığını, keçiriciliyin tipini, divarda mövcud olan defektlərin təbiətini araşdırmağa imkan verir [4, 24].

Raman səpilməsi spektrlərinin ölçülməsi Nanofinder 30 (Tokyo Instr, Japan) konfokal Raman mikrospektrometrində aparılmışdır. Həyəcanlandırıcı mənbə kimi 532nm dalğa uzunluğu və 10mVt olan maksimal gücə malik Nd:YAG lazerindən istifadə olunmuşdur. Bu zaman spektral ayırdetmə qabiliyyəti 0,5 $\text{sm}^{-1}$ -dir. Detektor kimi (-70°C)-ə qədər soyudulan və fonon hesabı rejimində işləyən CCD kamerasından istifadə edilmişdir [1].

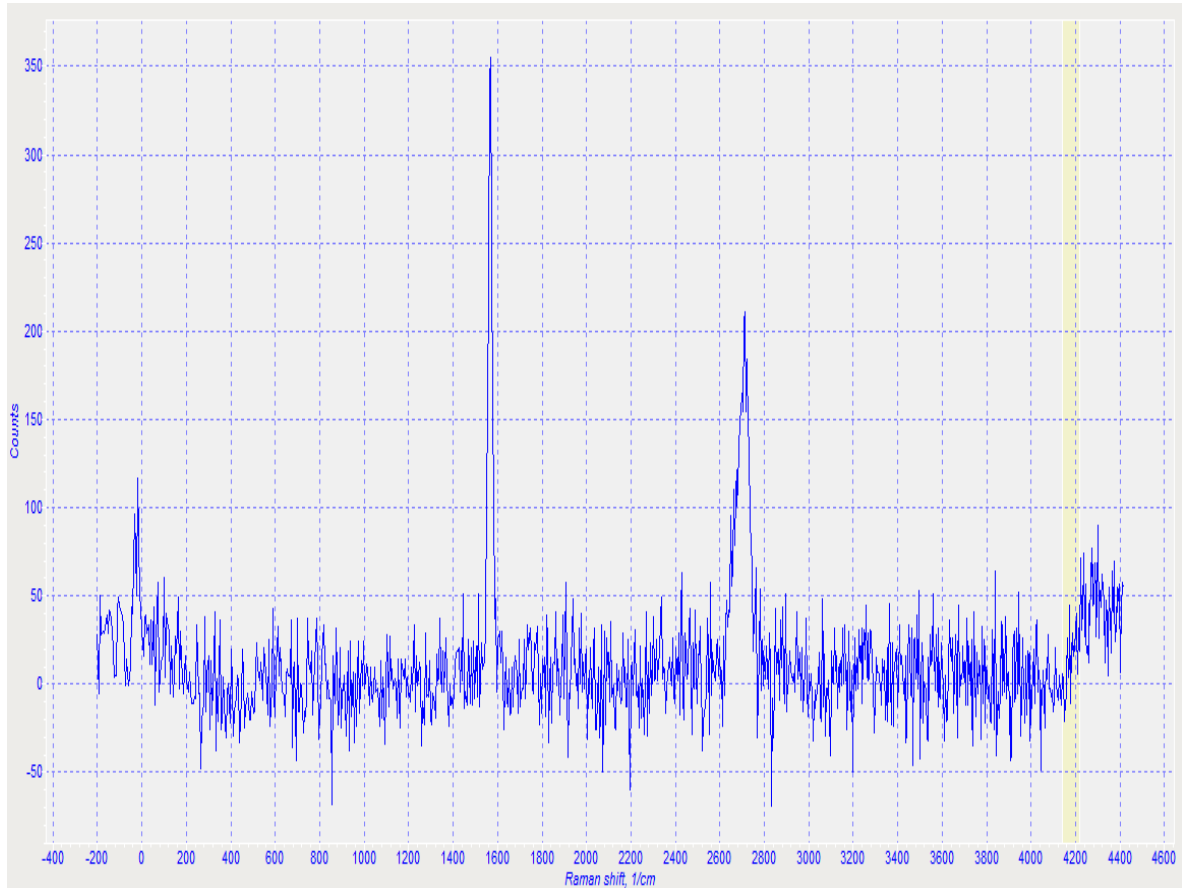
Şəkil 3-də Raman səpilməsi analizinə əsasən *G* piki uyğun olaraq 1595 $\text{sm}^{-1}$  və pikin intensivliyi isə

320, 2*D* piki isə 2676 $\text{sm}^{-1}$  və pikin intensivliyi isə 228 kimi müşahidə olunur. Raman səpilməsi analizinin bu nəticələri göstərir ki, tədqiq olunan material yüksək keyfiyyətli qrafitdir.

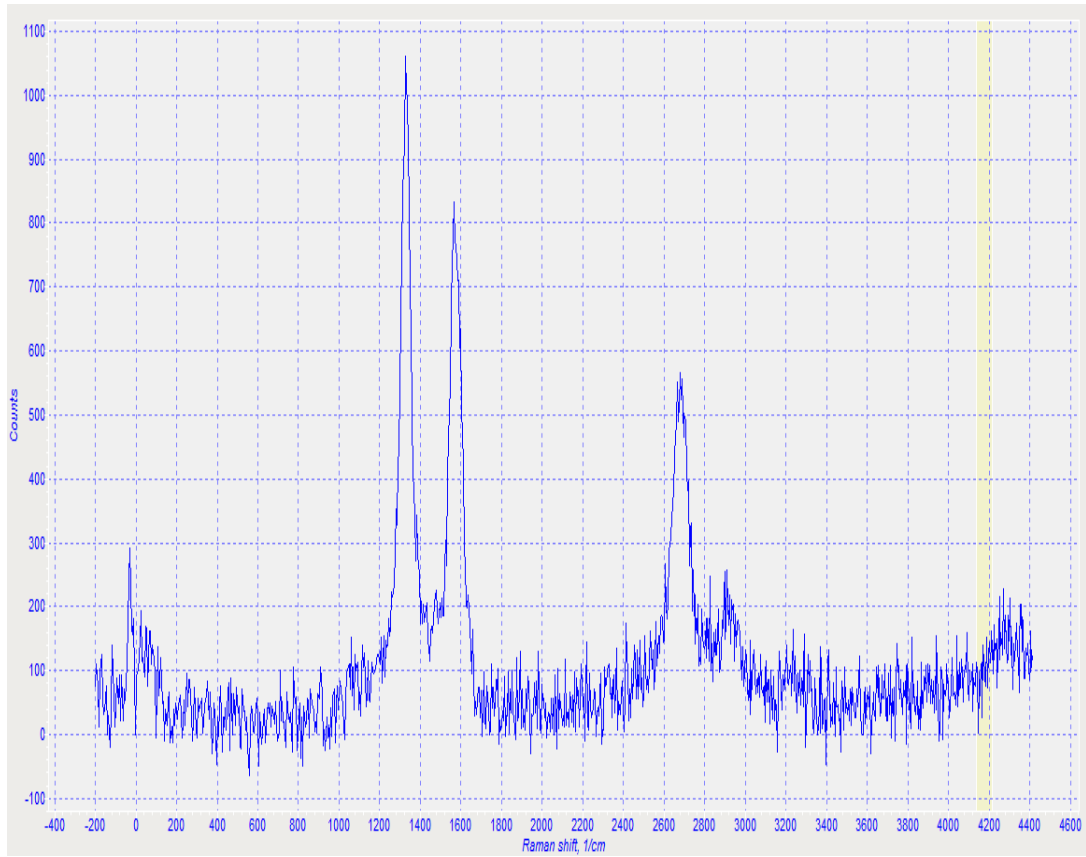
Şəkil 4-də Raman səpilməsi analizinə əsasən *D* piki 1338 $\text{sm}^{-1}$  və pikin intensivliyi isə 1075, *G* piki uyğun olaraq 1595 $\text{sm}^{-1}$  və pikin intensivliyi isə 827, 2*D* piki isə 2676 $\text{sm}^{-1}$  və pikin intensivliyi isə 565 müşahidə olunur. Raman səpilməsi analizinin bu nəticələri göstərir ki, tədqiq olunan material yüksək keyfiyyətli karbon nanoborudur.

Belə ki, şəkil 5-də Raman səpilməsi analizinə əsasən *D* piki uyğun olaraq 1338 $\text{sm}^{-1}$ -də və pikin intensivliyi isə 817, *G* piki uyğun olaraq 1595 $\text{sm}^{-1}$  və pikin intensivliyi isə 703, 2*D* piki isə 2676 $\text{sm}^{-1}$  və pikin intensivliyi isə 421 kimi müşahidə olunur. Raman səpilməsi analizinin bu nəticələri göstərir ki, yüksək keyfiyyətli karbon nanoborunu funksionallaşdırmaq mümkün olmuşdur.

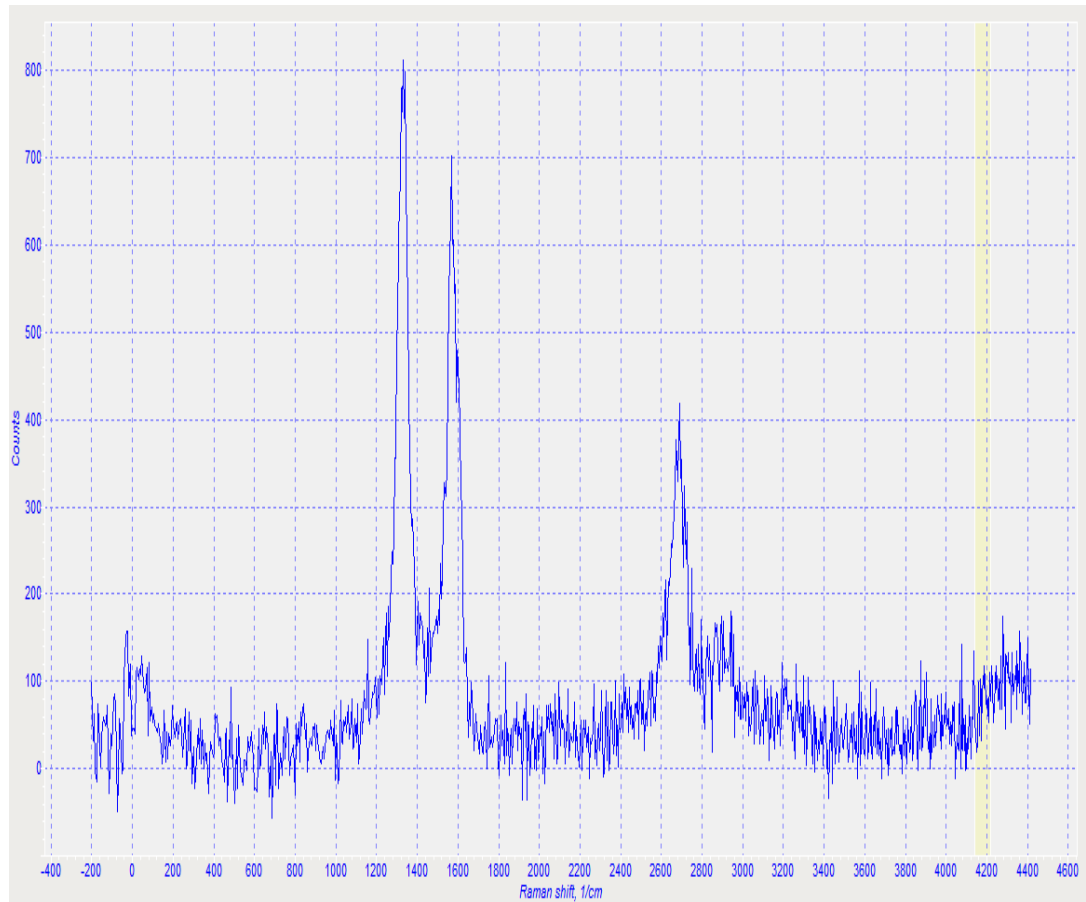
Qövs boşalması metodu ilə alınmış karbon nanoboru hidroksil qruplarının köməyi ilə funksionallaşdırılmışdır. İlk mərhələdə qrafitin, karbon nanoborunun və funksionallaşdırılmış karbon nanoborunun Raman səpilməsi müqayisəli şəkildə öyrənilmişdir.



Şəkil 3. Qrafitin Raman səpilməsi spektri.



Şəkil 4. Karbon nanoborunun Raman səpilməsi spektri.



Şəkil 5. Funksionallaşdırılmış karbon nanoborunun Raman səpilməsi spektri.

#### 4. NƏTİCƏ.

Qrafitin Raman səpilməsi analizinə əsasən  $G$  pikinin uyğun olaraq  $1595\text{cm}^{-1}$ -də,  $2D$  pikinin isə  $2676\text{cm}^{-1}$ -də müşahidə olunması tədqiq olunan materialın yüksək keyfiyyətli qrafit olduğunu sübut edir. Həmçinin, karbon nanoboruların Raman səpilməsi analizinə əsasən intensivliyi  $I=1075$  olan  $D$  pikinin  $1338\text{cm}^{-1}$ -də, intensivliyi  $I=827$  olan  $G$  pikinin uyğun olaraq  $1595\text{cm}^{-1}$ -də və intensivliyi  $I=565$  olan  $2D$  pikinin isə  $2676\text{cm}^{-1}$ -də müşahidə olunması ilə tədqiq olunan materialın yüksək keyfiyyətli karbon nanoboru olması müəyyən olunmuşdur. Funksionallaşdırılan karbon nanoborunun Raman səpilməsinə əsasən intensivliyi  $I=817$  olan  $D$  piki  $1338\text{cm}^{-1}$ -də, intensivliyi  $I=703$  olan  $G$  piki  $1595\text{cm}^{-1}$ -də və intensivliyi  $I=421$  olan  $2D$

piki isə uyğun olaraq  $2676\text{cm}^{-1}$ -də müşahidə olunmuşdur. Qrafitdə  $C-C$  əlaqəsi səpilmədə  $G$  pikinin formalaşmasına səbəb olub, bütün  $sp^2$  sistemləri üçün özünü göstərir. Səpilmə spektrində  $D$  və  $2D$  piklərinin müşahidə olunması nümunədə defektlərin olması ilə izah edilir. Nəticədə, Raman səpilmə spektrlərindən alınan nəticələr bizə karbon nanoborunun funksionallaşdırılmasının həyata keçirildiyini deməyə imkan verir.

#### 5. TƏŞƏKKÜRLƏR.

Müəlliflər Raman səpilməsi analizinin aparılmasına imkan yaratdığı üçün isə dosentlər Sərdar Babayevə və İradə Məmmədovaya dərin təşəkkürlərini bildirirlər.

- [1] *R.Q.Abaszadə, S.A.Məmmədova, R.İ. Ələkbərov, A.M. Nəbiyev, E.M. Əliyev, O.A. Kapuş, Ş.K. Səfəraliyev.* Azərbaycan Texniki Universitetinin elmi əsərləri, n. 3, 2019, s.11-18.
- [2] *P.M. Ajayan,* Nanostructured Materials and Nanotechnology, Academic Press, San Diego, 2002, pp.329-360.
- [3] *J.N. Coleman, U. Khan, W.J. Blau, Y.K.Gun'ko.* Carbon, 2006, vol.44, pp. 1624-1652.
- [4] *M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio.* Physics Reports, 2005, vol.409, №2, pp.47-99.
- [5] *Т.П. Дьячкова, А.Г. Ткачев.* Методы функционализации и модифицирования углеродных нанотрубок, М.: Издательский дом «Спектр», 2013, 152 с.
- [6] *E.N. Ganesh.* Int. J. Innovat. Technol. Expl. Eng. (IJITEE) 2, 2013, pp. 311-320.
- [7] *T. Guo, P. Nikolaev, A. Tess, D.T. Colbert, and R.E. Smalley.* Chem.Phys.Lett., 1995, vol. 243, pp. 49-52.
- [8] *S. Iijima.* Synthesis of Carbon Nanotubes, Nature, 354, 1991, pp.56-58.
- [9] *C. Journet, W.K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. Lamy de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, J.E. Fischer.* Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique, Nature, 1997, vol.388, pp.756-758.
- [10] *A.M.Keszler, L. Nemes, S.R. Ahmad, X. Fang.* Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 2004, vol.6, №4, pp.1269-1274.
- [11] *Y.T. Kim, T. Mitani.* Appl. Phys. Lett., 2006, vol.89, p. 033107.
- [12] *J. Kong, A.M. Cassell, H.J. Dai.* Chem. Phys. Lett., 1998, vol. 292, pp. 567-574.
- [13] *H.W.Kroto, J.R.Heath, S.C.O'Brien, R.F.Curl, R.E.Smalley.*  $C_{60}$ : buckminsterfullerene, Nature 318, 1985 p.162.
- [14] *T. Lin, V. Bajpai, T. Ji, L. Dai.* Chemistry of Carbon Nanotubes, Aust. Jour. Chem. 2003, vol.56, pp. 635-651.
- [15] *P.C. Ma, N.A. Siddiqui, G. Marom, J.K.Kim,* A Review. Composites: Part A., 2010, vol. 41, pp.1345-1367.
- [16] *M.Moniruzzaman, K.I.Winey.* Polymer Macromolecules, 2006, vol. 39, pp. 5194-5205.
- [17] *G. Moratis, Z. Spitalsky, F. Ravani, A.E.Siokou.* Carbon, 2011, vol. 49, pp. 2702-2708.
- [18] *A.G. Nasibulin, A. Moisala, D.P. Brown, H.Jiang, E.I. Kauppinen.* Chemical Physics Letters, 402, 2005, pp. 227-232.
- [19] *S. Nizamuddin, S.A. Abbasi, A.S. Jatoi, M.T.H. Siddiqui, H.A. Baloch, N.M. Mubarak, G.J. Griffin, E.C. Abdullah, K. Qureshi, R.R. Karri.* Elsevier, 2019, pp.121-147.
- [20] *G. Overney, W. Zhong, D. Tománek.* Z. Phy., D 27, 1993, pp.93-96.
- [21] *A.M. Rao, J. Chen, E. Richter, U. Schlecht.* Phys. Rev. Lett., 2001, vol. 86, pp. 3895-3898.
- [22] *В.Г. Удовичукій.* Физическая инженерия поверхности, 2009, том 3, №1, с.351-373.
- [23] *W. Xia, C. Jin, S. Kundu, M. Muhler.* Carbon, 2009, vol. 47, pp. 919-922.
- [24] *I.B. Yanchuk, E.O. Koval's'ka, A.V. Brichka, S.Ya. Brichka.* Ukrai. Jour. Phys., 2009, vol. 54, N4, pp.407-412.
- [25] *K.J. Ziegler, Z. Gu, H. Peng, L.E. Flor, R.H.Hauge, R.E. Smalley.* Jour. Amer. Chem. Soc., 2005, vol.127, №5, pp.1541-1547.

**R.G. Abaszade, S.A. Mamadova, R.I. Alakbarov, O.A. Aliyev, A.M. Nabiev,**

**E.M. Aliyev, O.A. Kapush, Sh.K. Safaraliyev**

#### **FUNCTIONALIZATION AND ANALYSIS OF RAMAN SCATTERING OF CARBON NANOTUBES**

In this paper, carbon nanotubes obtained by the arc method were functionalized by carboxyl groups and investigated using Raman scattering. At the initial stage, Raman spectra of graphite and pure and functionalized carbon nanotubes were compared. In the Raman spectra, peaks  $G$  ( $1595\text{cm}^{-1}$ ) and  $2D$  ( $2676\text{cm}^{-1}$ ) were obtained for graphite, and peaks  $D$  ( $1338\text{cm}^{-1}$ ),

G ( $1595\text{ cm}^{-1}$ ), 2D ( $2676\text{ cm}^{-1}$ ) for pure carbon nanotubes with intensities of 1075, 827, 565, respectively. During the functionalization of pure carbon nanotubes, a decrease in the intensity of D, G, and 2D peaks to 817, 703, 421, respectively, was observed.

**Р.Г. Абасзаде, С.А. Мамедова, Р.И. Алекберов, О.А. Алиев, А.М. Набиев,  
Е.М. Алиев, О.А. Капуш, Ш.К. Сафаралиев**

**ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ И АНАЛИЗ РАМАНОВСКОГО РАССЕЙНИЯ  
УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК**

В статье углеродные нанотрубки, полученные дуговым методом, были функционализированы посредством карбоксильных групп и исследованы с помощью метода комбинационного рассеяния. На начальном этапе сравнивались спектры комбинационного рассеяния графита, чистых и функционализированных углеродных нанотрубок. В спектре комбинационного рассеяния были получены для графита пики G ( $1595\text{cm}^{-1}$ ) и 2D ( $2676\text{cm}^{-1}$ ), а для нанотрубок чистого углерода пики D ( $1338\text{cm}^{-1}$ ), G ( $1595\text{cm}^{-1}$ ), 2D ( $2676\text{cm}^{-1}$ ) с интенсивностями 1075, 827, 565, соответственно. При функционализации нанотрубок чистого углерода наблюдалось уменьшение интенсивности D, G, 2D-пики до 817, 703, 421, соответственно.

*Qəbul olunma tarixi: 06.09.2019*