

KÜKÜRDÜN KARBON NANOBORULARININ (KNB) DİAMETRİNƏ TƏSİRİNİN ANALİZİ

R.F. HƏSƏNOV^{1,2}

¹*Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının H.M.Abdullayev adına Fizika İnstitutu
AZ-1143, Azərbaycan, Bakı, H. Cavid pr.131*

²*Yüksək Texnologiyalar üzrə Tədqiqat və İnkişaf Mərkəzi, RYTN, Bakı, Azərbaycan
rovshen_1989@mail.ru*

Məqalədə, Aerozol əsaslı Kimyəvi Qaz Çökdürmə (AKQÇ) üsulu vasitəsilə KNB-ların sintez prosesində kükürdün rolu barədə məlumat verilir. Karbon mənbəyi kimi ksiloldan, katalizator qismində isə ferrosen və kükürd qarışıqlarından istifadə olunaraq, KNB-ların yetişdirilmə prosesi atmosfer təzyiqində və yüksək temperaturlarda ($T=850-1000^{\circ}\text{C}$) aparılmışdır. Müəyyən olunmuşdur ki, kükürdün əlavə olunması katalizator hissəciklərinin orta ölçüsünün ($\text{Fe:S}=10:1$) azalmasına gətirib çıxarır və nəticə etibarilə sintez olunmuş KNB-larda divarların sayı azalır. Bundan başqa, müəyyən edilmişdir ki, reagent qarışığında kükürdün külli miqdarda olması amorf karbonun, az miqdarda olması isə çoxdivarlı KNB-ların və karbon liflərinin yaranmasına səbəb olur. Nanoboruların diametri kükürdün miqdarından asılı olaraq dəyişir. Sintez olunmuş KNB-ları SEM, TEM və Raman spektroskopiyası üsulları vasitəsilə xarakterizə edilmişdir. Əldə olunmuş nəticələr göstərir ki, AKQÇ üsulu ilə sintez prosesində kükürdün istifadə edilməsi yekunda alınan KNB-ların divarlarının sayının azalmasına gətirib çıxarır.

Açar sözlər: Karbon Nanoboruları (KNB-ları), Aerozol əsaslı KQÇ üsulu, Ferrosen, Kükürd, Ksilol, SEM, TEM, Raman.
PACS: 73.63.Fg, 81.15.Gh, 61.66.Hq, 68.37.Hk, 68.37.Lp, 33.20.Fb.

1. GİRİŞ.

İlk dəfə 1991-ci ildə İjima tərəfindən kəşf edildikdən indiyə qədər [1], karbon nanoboruları (KNB-ları) unikal fiziki və kimyəvi xüsusiyyətlərə görə dünya alimlərinin marağına səbəb olmuş və bir çox sahələrdə tətbiq olunmuşdur [2-5]. Hal-hazırda KNB-ların sintezi üçün mövcud metodlar arasında Katalitik Kimyəvi Qaz Çökdürmə (KKQÇ) üsulu geniş istifadə olunur. Bu metod davamlı olaraq külli miqdarda KNB-ları istehsal etmək potensialına malikdir.

Xammal qismində karbohidrogen qazlarından (metan, etan, asetilen, karbon monoksiddən və s.) və üzvi maye maddələrdən (tsikloheksan, asetinitril, ksilol, heptan və s.) [6-8] istifadə olunur. KKQÇ prosesində karbon tərkibli qaz yüksək temperaturlarda ($700-1200^{\circ}\text{C}$) parçalanır və metal katalizatorlarının (Fe, Co, Ni) köməyi ilə karbon nanoborular alınır [9, 10]. Metal katalizatorlardan savayı az miqdarda kükürd (və ya kükürd tərkibli birləşmələr) yetişmə promotorları kimi istifadə edilir. Həmçinin, müəyyən edilmişdir ki, kükürdün reaksiya məhluluna əlavə edilməsi, sintez olunmuş KNB-ların divarlarının sayına, morfologiyaya və hətta, elektrik xassələrinə də [11-14] təsir göstərir. Aparığımız tədqiqatda katalizator mənbəyi və promotor qismində, müvafiq olaraq, ferrosen ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$) və kükürd istifadə olunaraq, aerosol əsaslı KQÇ üsulu vasitəsilə (AKQÇ), KNB-ların sintez edilməsi göstərilib.

2. TƏCRÜBİ HİSSƏ.

KNB-ların sintez prosesi AKQÇ qurğusunda (SCIDRE, Almaniya) aparılıb. KNB-ların alınma üsulluna daha ətraflı şəkildə bu işdə [15] baxa bilərsiniz.

KNB-ların yetişməsi üçün karbohidrogen xammalı kimi ksiloldan, katalitik Fe klasterlərinin alınmasında isə ferrosendən istifadə olunub. Az miqdarda saf kükürd (S) tozu ferrosen ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$) ($\text{Fe:S}=10:1$ atom çəkisi nisbəti) və ksilol (C_8H_{10}) məhlulu ilə xüsusi

kolbada qarışdırılıb. Sintez prosesi zamanı, aerosolun alınması üçün, yüksək tezliyə (800 kHz) malik olan ultrasəs qurğusundan istifadə olunub. KNB-ları atmosfer təzyiqində və $T=850-1000^{\circ}\text{C}$ temperaturlarda yetişdirilib. Daşıyıcı (nəqli) qaz qismində Ar/H_2 ($\text{Ar}/\text{H}_2=10:1$ nisbəti) qaz qarışığından istifadə olunub. KNB-ları argon atmosferində soyuduqdan sonra, məhsul mexaniki yolla kvarts borudan çıxarılır.

Alınmış KNB-ların morfologiyası SEM, TEM, kristallaşma dərəcəsi, keyfiyyəti və, o cümlədən, birdivərli KNB-ların mövcudluğu Raman spektroskopiyası üsullarından istifadə olunaraq öyrənilmişdir (təhlil edilmişdir). Nümunənin həyəcanlandırılması üçün dalğa uzunluğu $\lambda=532$ nm olan yaşıl lazer şüasından istifadə olunmuşdur. Bütün ölçmələr otaq temperaturunda aparılmışdır. Raman signalı "Qaydan Şüa Detektoru (QŞD)" tərəfindən detektə olunmuşdur.

3. NƏTİCƏLƏRİN MÜZAKİRƏSİ.

AKQÇ qurğusunda nisbi konsentrasiyası $n=20\text{mq/ml}$ olan ferrosen/kükürd/ksilol qarışığından (məhlulundan) istifadə edərək, $T=850-1000^{\circ}\text{C}$ temperatur aralığında, müxtəlif növ karbon nanoboru materialları hazırlanmışdır. Bu təcrübələr KNB-ların yetişdirilmə prosesinə və eləcə də onların parametrlərinə kükürdün təsirinin analiz edilməsi məqsədilə aparılmışdır. Təcrübənin nəticələri göstərir ki, kükürd daxil edilmədikdə sonda alınan nümunə toz şəklində, kükürd daxil edildikdən sonra isə burulmuş qrafit lövhələr şəklində alınır (şəkil 1).

Baxmayaraq ki, hər iki reaksiya vaxtı eyni miqdarda katalizator (ferrosen) iştirak etmiş, ilkin (şəkil 1 (sol)) halda və kükürdün daxil edildiyi zaman da tam eyni termodinamik şəraitdə eyni miqdarda KNB-ları yetişməmişdir (şəkil 1 (sağ)). Əvəzində ilkin maddələrin parçalanması zaman ayrılan karbon atomları burulmuş nazik qrafit lövhələri əmələ gətirmiş (şəkil 2) və

bu lövhələrin üzərini SEM vasitəsilə müşahidə edərkən diametrləri çox kiçik, lakin uzunluğu az olan KNB-ları görünmüşdür.

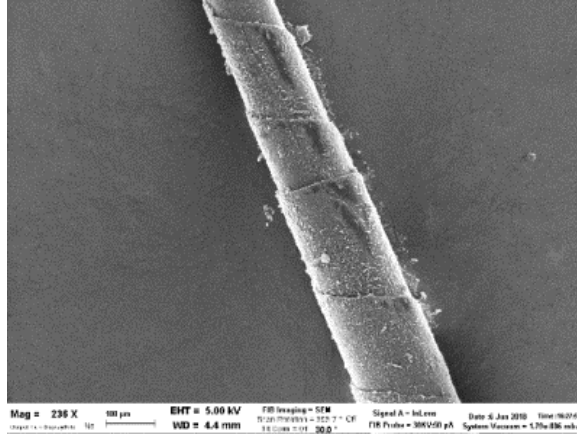
Alınan KNB-ların strukturunu müəyyən etmək üçün Keçirici Elektron Mikroskopu (TEM) analizləri aparılmışdır (şəkil 4). Diametri 10-30 nm aralığında dəyişən qısa KNB-ların sırasında diametri kiçik KNB-ları görünmüşdür.

Biz TEM analizləri zamanı 1 ədəd KNB-nu analiz etməyə müvəffəq olmuşduq (şəkil 5).

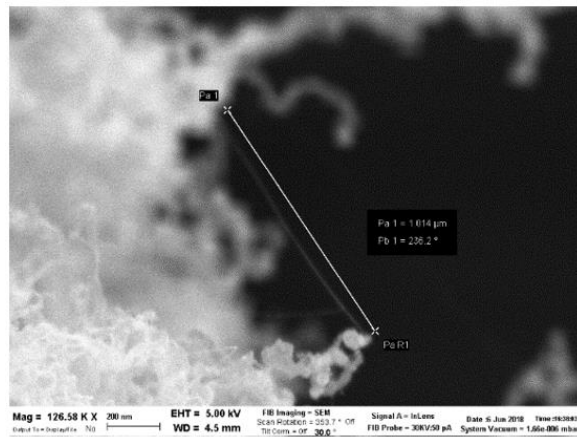
Şəkildən görüldüyü kimi bir dənə nazik (təxminən 11 nm) KNB-nu analiz edərkən məlum olur ki, onun divarları arasındakı məsafə 0.345 nm olan təxminən 6 qatdan ibarətdir. TEM analizləri zamanı birdi-varlı KNB-ları müşahidə olunmamışdır. Lakin qeyd etmək lazımdır ki, TEM az sayda KNB-ları analiz edə bildiyi üçün daha kiçik diametrlə KNB-ların aşkarlanması ehtimalı da azdır. Məsələn, SEM analizləri zamanı 4 və ya 5 nm-lik KNB-ları müşahidə olunmuşdur (şəkil 3). Bu faktı nəzərə alaraq nümunələrin Raman spektroskopik analizləri aparılmışdır.



Şəkil 1. Kükürdsüz (sol) və kükürlü (sağ) eyni şəraitdə zintez prosesində alınan KNB-lar.

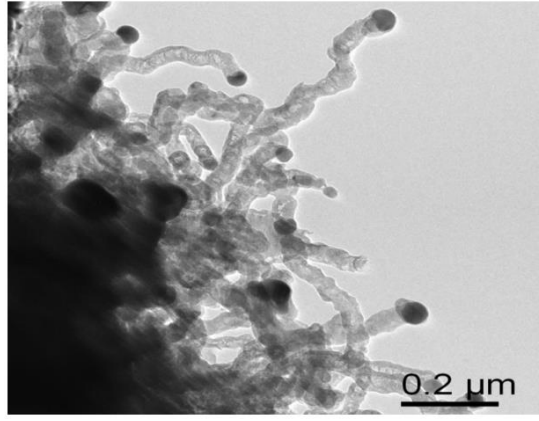


Şəkil 2. Burulmuş qrafit lövhəciğ.

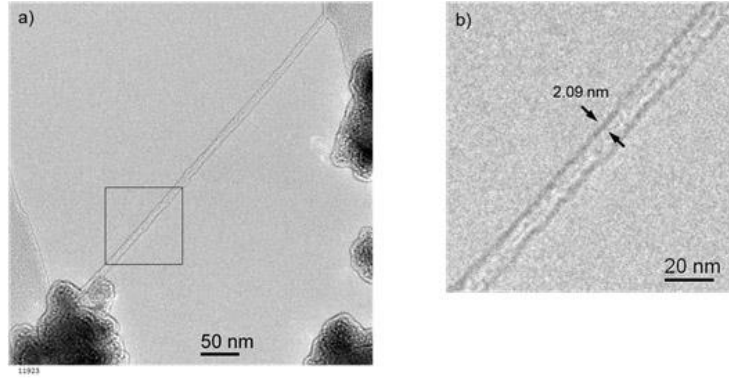


Şəkil 3. Burulmuş qrafit lövhəciğ üzərində yetişmiş KNB-ların SEM-də görünüşü.

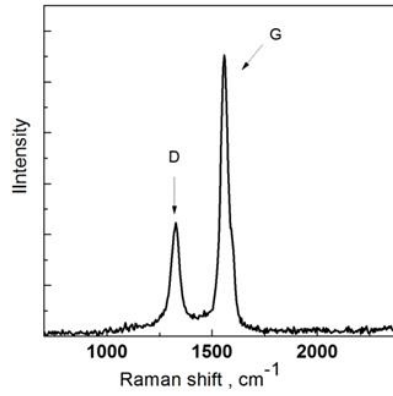
KÜKÜRDÜN KARBON NANOBORULARININ (KNB) DİAMETRİNƏ TƏSİRİNİN ANALİZİ



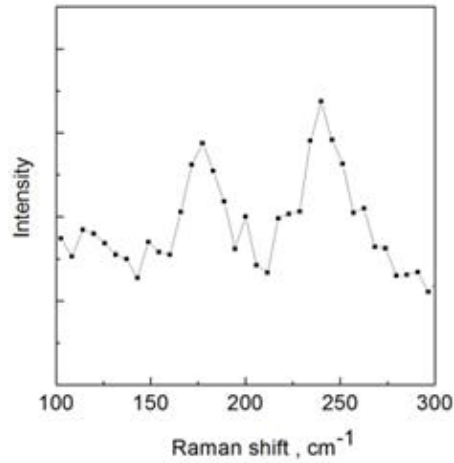
Şəkil 4. Burulmuş qrafit lövhəcik üzərində yetişmiş KNB-ların TEM-də görünüşü.



Şəkil 5. Bir KNB-nun TEM görünüşü.



Şəkil 6. Burulmuş qrafit lövhəciyin üzərindən çəkilən Raman spektri



Şəkil 7. Raman spektrində müşahidə olunan zəif RBM xətləri

Raman spektrində (şəkil 6) qrafitə məxsus D (1330 sm^{-1}) və G (1565 sm^{-1}) pikləri ilə yanaşı birdivərli KNB-ları üçün xarakterik (səciyyəvi) olan RBM (Radial breathing mode) pik nöqtəsi, $X_{RBM}=178\div 240 \text{ sm}^{-1}$ tezlik intervalında müşahidə olunub (şəkil 7). Bu da, $d=1\div 1.4 \text{ nm}$ diametrlı nanoboruların mövcudluğunu sübut edir. Yetiştirilmiş məhsulun kristallik xassələrinə gəldikdə isə, burada biz D (defekt) və G (qrafit) pik nöqtələrinin intensivlikləri nisbətindən istifadə etmişik. Şəkil 6-dan görüldüyü kimi, D pikinin intensivliyi aşağı olduqda, KNB-ları kristallik xüsusiyyətlərə malik olur. Belə ki, hesablamalar nəticəsində D -nin G -yə nisbəti 0.39-a bərabər olmuşdur ($D/G = 0.39$).

4. NƏTİCƏ.

Yekunda alınmış nəticələrdən aydın olur ki, AKQÇ üsulu ilə sintez prosesində kükürdün istifadə edilməsi, yetiştirilmiş KNB-ların diametrinin azalmasına səbəb olur. SEM analizində $d=5-7 \text{ nm}$ diametrlı KNB-ları müşahidə edilmiş, TEM analizində isə, $d=10-30 \text{ nm}$ aralığında dəyişən qısa KNB-ların sırasına diametri kiçik olan KNB-ları aşkar olunmuşdur. Raman spektrinə RBM pik nöqtələrində isə, $d=1\div 1.4 \text{ nm}$ diametrlı nanoboruların mövcudluğu sübut edilmişdir.

- [1] S. Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. Nature, vol. 354, N 6348, 1991, pp. 56-58. doi:10.1038/354056a0.
- [2] T.W.Ebbesen. Carbon Nanotubes: Preparation and Properties. Boca Raton, Florida: CRC Press, 1997, pp. 191-221.
- [3] T.W.Ebbesen, H.J.Leezec, H.Hiur, J.W.Bennett, H.F. Ghaemi, T. Thio. Electrical conductivity of individual carbonnanotubes. Nature 382, 1996, pp. 54-56. doi:10.1038/382054a0
- [4] W.A.Deheer, W.S.Bacsa, A.Châtelain, T.Gerfin, R. Humphrey-Baker, L. Forro, D. Ugarte. Aligned carbon nanotube films: Production and 268, Issue 5212, 1995, pp.845-847. doi:10.1126/science.268.5212.845
- [5] P. Delaney, Hyoung Joon Choi, Jisoon Ihm, S.G. Louie, M.L. Cohen. Nature 391, 1998, pp. 466-468. doi:10.1038/35099
- [6] M. Zhang, M. Yudasaka, S. Iijima. Chem. Phys. Lett. 336, 2001, pp. 196-200. doi:10.1016/S0009-2614(01)00101-4
- [7] J. Kong, A.M. Cassell, H. Dai. Chem. Phys. Lett. 292, 1998, pp. 567-574. doi:10.1016/S0009-2614(98)00745-3
- [8] A. Magrez, J.W. Seo, R. Smajda, M. Mionić and L. Forró, Catalytic. CVD Synthesis of Carbon Nanotubes: Towards High Yield and Low Temperature Growth. Materials 3, 2010, pp.4871-4891. doi:10.3390/ma3114871
- [9] M. Kumar, Y. Ando. J. Nanoscience and Nanotechnology 10, 2010, pp. 3739 – 3758. doi:10.1166/jnn.2010.2939
- [10] C.J. Lee, J. Park, J.M. Kim, Y. Huh, J.Y. Lee, K.S. No. Chem. Phys. Lett. 327, 2000, pp. 277-283. doi:10.1016/S0009-2614(00)00877-0
- [11] L.J.Ci, Z.L.Rao, Z.P.Zhou, D.S.Tang, Y.Q.Yan, Y.X. Liang, D.F. Liu, H.J. Yuan, W.Y. Zhou, G.Wang et al. Chem. Phys. Lett. 359, 2002, pp. 63-67. doi:10.1016/S0009-2614(02)00600-0
- [12] C. Wang, L.A. Zhan, Y.L. Wang, W.M. Qiao, X.Y. Liang, L.C. Ling. Appl. Surf. Sci. 257, 2010, pp. 932-936. doi:10.1016/j.apsusc.2010.07.094
- [13] J.M.Romo-Herrera, B.G.Sumptner, D.A. Cullen, H. Terrones, E.Cruz-Silva, D.J. Smith, V.Meunier, M. Terrones. Journ. Angew. Chem., Int. Ed. 47, 2008, pp. 2948-2953. doi:10.1002/anie.200705053
- [14] R.M. Sundaram, K.K. Koziol, A.H. Windle. Journ. Adv. Mater. 23, 2011, pp. 5064-5068. doi:10.1002/adma.201102754
- [15] S.H. Abdullayeva, N.N.Musayeva, C. Frigeri, A.B. Huseynov, R.B. Jabbarov, R.B. Abdullayev, Ch.A.Sultanov, R.F.Hasanov. Journ. of Advances in Physics, 2015, vol. 11, N4, pp.3229-3240.

R.F. Hasanov

ANALYSIS OF THE INFLUENCE OF SULPHUR ON THE DIAMETER OF CARBON NANOTUBES

The article reports on the role of sulfur in the synthesis of carbon nanotubes (CNTs) by aerosol-assisted chemical vapor deposition method (AACVD). The growth process of CNTs was carried out at the atmospheric pressure and at high temperatures ($T = 850 - 1000^\circ\text{C}$). In this process, xylene was used as a carbon source, and a mixture of ferrocene and sulfur was used as a catalyst. It was determined that the addition of sulfur leads to reduction in the average particle size of the catalyst ($\text{Fe:S} = 10:1$) and, as a result, the number of walls of synthesized CNTs decreases. Moreover, it was found that the presence of high content of sulfur in the reactant mixture caused the formation of amorphous carbon, and a small amount of sulfur generated the formation of multi-walled CNTs and carbon fibers. The diameter of CNTs varies in dependence on sulfur content. The characterization of synthesized CNTs was performed by using scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and Raman spectroscopy. From the obtained results, it can be concluded that the use of sulfur in the synthesis of CNTs by the AACVD method leads to a decrease of the number of walls of formed CNTs.

Р.Ф. Гасанов

АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ СЕРЫ НА ДИАМЕТР УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

В статье сообщается о роли серы в процессе синтеза углеродных нанотрубок (УНТ) методом химического осаждения из газовой фазы на основе аэрозоля (АХОГФ). Процесс выращивания УНТ проводился при атмосферном давлении и в высоких температурах ($T = 850 - 1000^{\circ}\text{C}$). В этом процессе, в качестве углеродного источника был использован ксилол, а в качестве катализатора была использована смесь ферроцена и серы. Было обнаружено, что добавление серы приводит к уменьшению среднего размера частиц катализатора ($\text{Fe}:\text{S} = 10:1$), и в результате этого, число стенок синтезированных УНТ уменьшается. Кроме того, было обнаружено, что высокое содержание серы в смеси реагентов вызывает образование аморфного углерода, а небольшое количество серы вызывает образование многостенных УНТ и углеродных волокон. Диаметр УНТ варьируется в зависимости от содержания серы. Исследование синтезированных УНТ проводилось с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и Рамановской спектроскопии. Из полученных результатов можно сделать вывод, что использование серы в процессе синтеза УНТ методом АХОГФ приводит к уменьшению количества стенок образующихся УНТ.

Qəbul olunma tarixi: 23.01.2020