

# Szén nanocsövek szintézise folyékony szénhidrogénekből katalizátor jelenlétében

## Synthesis of Carbon Nanotubes from Liquid Phase Hydrocarbons in Presence of Catalysts

Darabont Al.<sup>1</sup>, Daróczi N.<sup>2</sup>, Nemes-Incze P.<sup>1</sup>, Kertész K.<sup>1</sup>, Sárközi Zs.<sup>1</sup>,  
Koós A. A.<sup>3</sup>, Horváth Zs. E.<sup>3</sup>, Osváth Z.<sup>3</sup>, Vértesy Z.<sup>3</sup>, Biró L.P.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Babeş-Bolyai Tudományegyetem, Fizika Kar, Kogălniceanu u. 1 sz., Kolozsvár

<sup>2</sup>Babeş-Bolyai Tudományegyetem, Kémia Kar, Arany János u. 11 sz., Kolozsvár

<sup>3</sup>MTA, MFA, Pf. 49, H-1525, Budapest

### Abstract

*The present paper applies to the synthesis of carbon nanotubes (CNTs) by the spray pyrolysis method. Benzene and xylene were used as carbon sources and ferrocene as catalyst. We have analysed the quantity and quality of CNTs in function of argon gas flow-rate and solvated catalyst quantity (in xylene). The quality of CNTs was examined by TEM. Lastly, a possible application of CNTs in a miniaturised gas sensor is presented.*

### Összefoglaló

*Ezen dolgozatban tárgyalt kísérlet-sorozatok elvégzésekor a szén nanocsövek előállítására a porlasztásos pirolízis módszerét használtuk. Szénforrásként benzolt és xilolt, katalizátorként ferrocént alkalmaztunk. Vizsgáltuk az argon gázhozam és a katalizátor mennyiségének a hatását a kapott szén nanocsövek mennyiségére és minőségére. Ez utóbbit TEM-vizsgálatok alapján értékeltük. A dolgozat leírja a szén nanocsövek miniatűr gázérzékelőkben való alkalmazási lehetőségét.*

**Kulcsszavak:** szén nanocsövek, Ar-hozam, ferrocén-koncentráció, porlasztásos pirolízis, TEM

### Bevezetés

A szén nanocsövek szintézise és vizsgálata új, fiatal kutatási területe a szilárdtestfizikának. Tanulmányozásuk 1991-ben kezdődött, amikor Sumio Iijima kimutatta őket két széntartalmú elektród között létesített egyenáramú ívkisüléskor a katód felületén keletkezett széntartalmú termékek között [1]. Azóta vizsgálatuk rohamosan bővült. Sajátos tulajdonságaik ígéretes gyakorlati alkalmazásokat kínálnak a jövő számára, főleg kiváló mechanikai és elektromos tulajdonságaik miatt [2,3,4]. Felhasználhatók polimérek erősítésére [5], valamint nagyon kisméretű elektronikai eszközök készítésére [6], így reális alapanyagát képezik a jövő nanoelektronikájának. A mi kutatócsoportunk 2002 óta foglalkozik a szén nanocsövek előállításával és vizsgálatával [7,8,9].

### 1. A kísérleti berendezés és eljárás

A kísérleti berendezés részletes leírása megtalálható az eddig közölt dolgozatainkban [7,8]. A berendezés két legfontosabb része a kvarccsőből készült reaktor és a porlasztó. A szintézis megvalósításához a porlasztásos pirolízis módszerét alkalmaztuk. Ez az egyik leggyakrabban alkalmazott módszer, a kémiai úton való gőzlerakódásnak (Chemical Vapour Deposition) egyik változata [10]. Ezen eljárás mellett gyakran alkalmazták még az egyenáramú ívkisülést [11], valamint a lézeres elpárologtatást [12]. A porlasztásos pirolízis módszerének előnyei: a) az eljárás egyszerűsége – kis anyagi befektetéssel megvalósítható; b) ipari méretű berendezések formájában is kivitelezhető nagyobb mennyiségű szén nanocső előállítására, aránylag hozzáférhető áron.

Az eljárás lényege, hogy a folyékony szénforrásból (benzol, xilol), mint oldószerből és a szilárd ferrocénből, mint oldott anyagból oldatot készítünk. A ferrocén tartalmazza a vasat, amelyet katalizátorként használunk. Az így elkészített oldatot a porlasztón keresztül argon gáz segítségével a megfelelő hőmérsékletű reaktorba porlasztjuk, ahol létrejön a szintézis. A végtermék nagy mennyiségben tartalmaz szén nanocsöveket (80–90%). A végterméket a legtöbb esetben tisztítjuk, előbb híg salétromsavban, majd desztillált vízben való kezeléssel. Ezen dolgozatban az argon gáz hozamának és az oldat ferrocén-tartalmának a hatását vizsgáljuk a kapott szén nanocsövek mennyiségére és minőségére vonatkozóan. A szén nanocsövek minőségét elsősorban transzmissziós elektronmikroszkóppal (TEM) vizsgáltuk.

## 2. Kísérleti eredmények és tárgyalásuk

### 2.1. Az argon gáz hozamának hatása

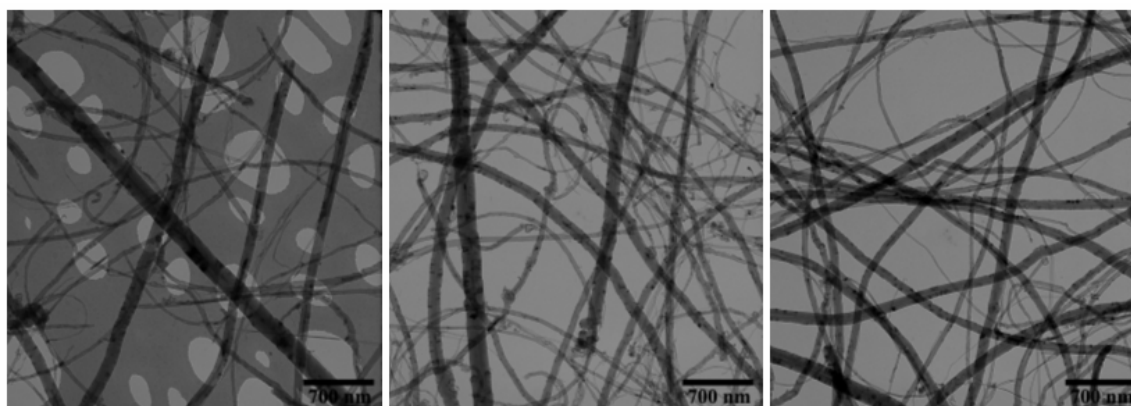
Az argon gáz különböző hozamai esetén kapott kísérleti eredményeket az 1-es táblázatban foglaltuk össze. Ezen mintákat benzol (angolul benzene) szénforrás használatával nyertük.

#### 1. táblázat.

Az argon gáz hozamának hatása

A minta jelölése	Az argon gáz hozama (l/h)	A felhasznált benzol térfogata (ml)	A keletkezett anyagmennyiség (g)	A tisztított anyag mennyisége (g)	A tisztítás után visszanyert anyag (g)
S65	600	75	1,2153	1	0,8597
S60	500	75	1,2440	1	0,8741
S61	400	75	1,6605	1	0,7629
S63	300	75	2,2906	1	0,8762
S64	200	75	3,3755	1	0,8335

A többi kísérleti paraméter mindegyik kísérletnél azonos volt (reaktor hőmérséklete 875 °C, oldathozam 1 ml/perc, ferrocén-tartalom 4,5 g/75 ml benzol). Ezen paraméter-értékeket az előző méréseink eredményei alapján választottuk ki és tekintettük őket „optimális” paramétereknek. Az 1. táblázat adatai világosan mutatják, hogy a kiválasztott, állandó értéken tartott paraméterek mellett az argon-hozam csökkenésével nő a reaktorban keletkezett szén-tartalmú végtermék mennyisége és a kapott szén nanocsövek mennyisége is. A szén nanocsövek minőségét a TEM képek alapján értékeltük. Néhány jellegzetes felvételt mutatunk be az 1. ábrán.



1. ábra

TEM-felvételek az argon-hozam függvényében vizsgált, tisztított mintákról.  
Balról jobbra a minták jelzése: S65, S61, S64

Ezeken a felvételeken is észrevehető, hogy a különböző mintákban levő szén nanocsövek minőségileg nem különböznek egymástól és a csövek elég nagy szórást mutatnak az átmérők méretének szempontjából. Tehát arra következtetünk, hogy az argon gáz hozama nem befolyásolja a porlasztás során nyert szén nanocsövek minőségét.

## 2.2. A ferrocén (mint katalizátor) mennyiségének hatása

A különböző ferrocén-mennyiségek használatakor kapott kísérleti eredményeket a 2. táblázat tartalmazza. Ezen kísérlet-sorozatban szénforrásként xilol (angolul xylene) használtunk.

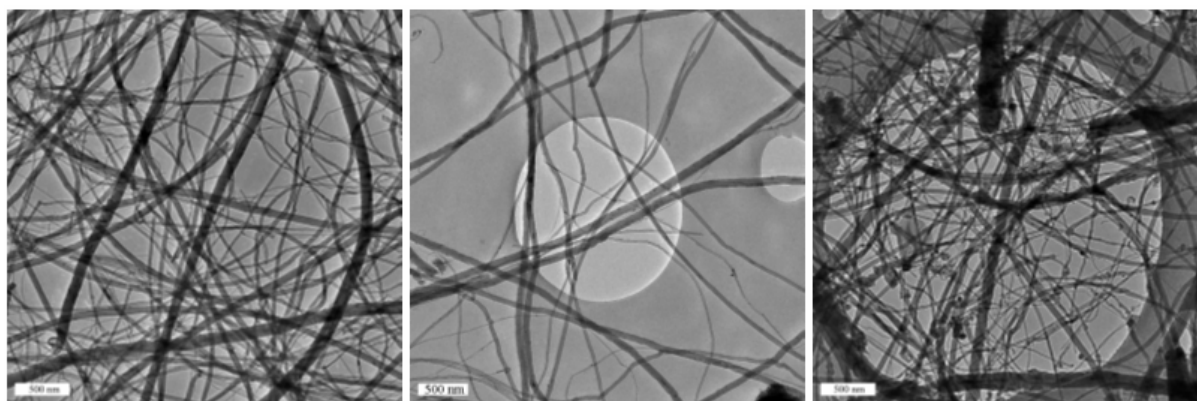
### 2. táblázat.

A ferrocén mennyiségének hatása

A minta jelölése	A ferrocén-tartalom (g)	A felhasznált xilol térfogata (ml)	A keletkezett anyag-mennyiség (g)	A tisztított anyag mennyisége (g)	A tisztítás után visszanyert anyag (g)
S79	0,25	25	0,0119	—*	—*
S76	0,75	25	0,1979	0,1	0,0942
S78	1,75	25	0,2427	0,1	0,0900
S77	2,489	25	0,6126	0,1	0,0999

\* ezen minta esetén, mivel nagyon kevés anyagmennyiség keletkezett, nem végeztünk tisztítást

A többi kísérleti paraméter mindegyik kísérletnél azonos volt (a reaktor hőmérséklete 875 °C, az oldathozam 1 ml/perc, az argon gáz hozama 500 l/h). A 2. táblázat adatai alapján arra következtethetünk, hogy a katalizátor koncentráció növekedésével növekszik a reaktorban nyert szén nanocsövek mennyisége is. A szén nanocsövek minősége szintén a TEM képek alapján ítéltető meg (2. ábra). Amint a felvételek is mutatják, az S79 és S76 jelzésű, tisztított mintákban sok az egyenes, többfalú szén nanocső. Az S78 és S77 jelzésű minták, bár több a keletkezett anyagmennyiség, több amorf szenet tartalmaznak, amely a tisztítási folyamat során sem távozik. E két utóbbi mintában a nanocsövek minősége is rosszabb, a csövek nagy része görbült, sok hibát tartalmaz.



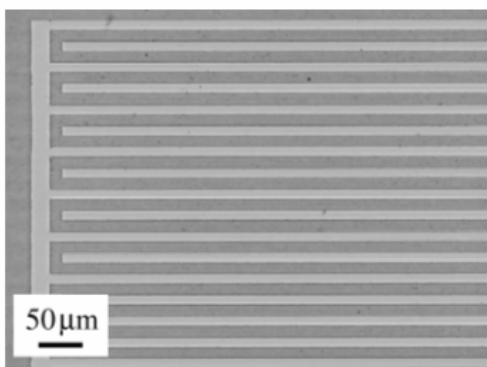
2. ábra

*TEM-felvételek a ferrocén-koncentráció függvényében kapott mintákról.  
Balról jobbra a következő jelzésű minták láthatók: S79, S76, S77*

Megjegyezzük, hogy a katalizátor mennyisége a folyékony szénforrásban nem növelhető minden határon túl. Az elérhető legnagyobb mennyiséget a ferrocénnek az illető szénhidrogénben való oldhatósága határozza meg (esetünkben ~3 g/25 ml xilol). A katalizátor koncentrációjának ez a felső határa tekinthető úgy is, mint az eljárás egyik hátránya. Viszont, ha figyelembe vesszük, hogy a fenti kísérlet-sorozatban a legjobb minőségű szén nanocsöveket a 0,75g/25 ml xilol ferrocén-koncentrációval kaptuk, akkor ez talán nem is lényeges gyakorlati szempont.

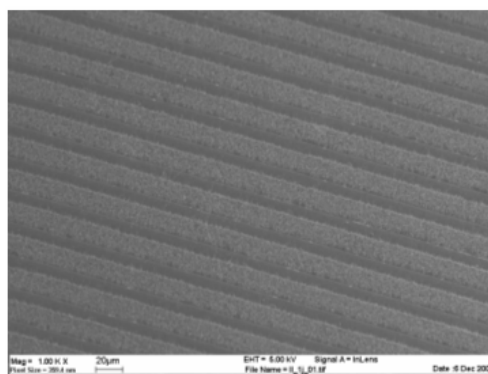
### 2.3. Gázérzékelőként való alkalmazási lehetőség

Ismert, hogy a félvezető szén nanocsövek elektromos ellenállása megváltozik különböző gázak jelenlétében [13,14,15]. Az érzékelő elkészítéséhez felhasználtuk a szén nanocsövek szelektív lerakódási tulajdonságát különböző anyagi minőségű hordozókra. A szén nanocsöveket egy  $\text{SiO}_2$  lapkára porlasztottuk, amelyre előzetesen maszk alkalmazásával vékony aranyréteget vittek fel. Ezzel a módszerrel két, egymással szembe fordított fésűhöz hasonló mintázat készült (3. ábra). A szelektív lerakódást pásztázó elektronmikroszkópos eljárással (SEM) vizsgáltuk. A 4. ábrán látható, hogy a szén nanocsövek azokra a felületrészekre rakódtak le, ahol a  $\text{SiO}_2$  lapkán nincs aranyréteg. Nagyobb nagyításban az is megfigyelhető, hogy a szén nanocsövek a  $\text{SiO}_2$ -rétegre, a felületre merőlegesen képződtek (5. ábra).



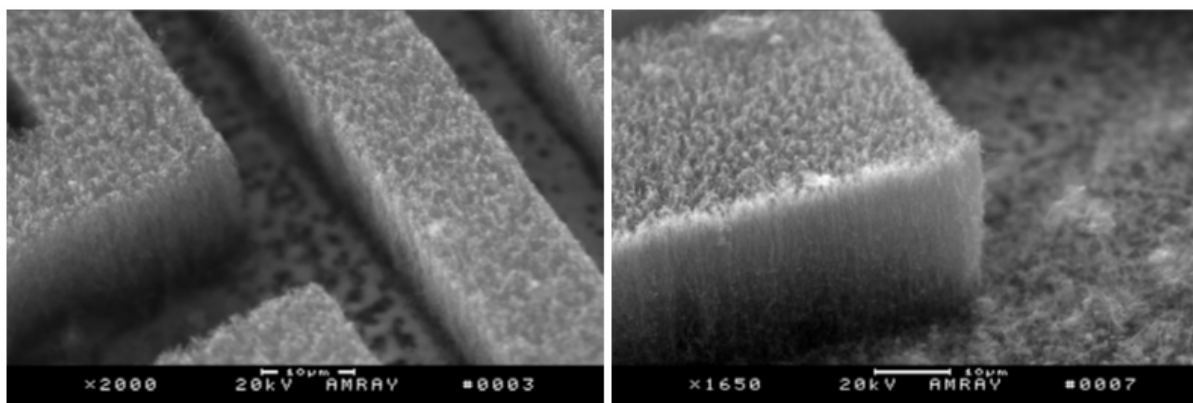
3. ábra

*Au-mintázat  $\text{SiO}_2$  lapkán (optikai mikroszkópos kép)*



4. ábra

*$\text{SiO}_2$  lapkára rávitt Au-mintázatra porlasztás során lerakódott szén nanocsövek SEM-képe*



5. ábra

*$\text{SiO}_2$  lapkára rávitt Au-mintázatra szelektíven lerakott szén nanocsövek SEM -képe két különböző nagyításban*

Egy így elkészített lapkának áramkörbe való csatlakoztatásával tanulmányozható különböző gázak jelenléte a környező atmoszférában. Ezek a kísérletek jelenleg még folyamatban vannak.

### 3. Következtetések

A porlasztásos pirolízis módszere igen alkalmas többfalú szén nanocsövek előállítására. A tisztítási eljárás után a mintában a szén nanocsövek mennyisége 80–90%. Az Ar-hozam nem befolyásolja a szén nanocsövek minőségét. A legjobb minőségű nanocsövek alacsony ferrocén-koncentráció esetén keletkeznek, ezért az alacsony oldhatósági határ ellenére jó minőségű szén nanocsövek állíthatók elő. Ezen módszerrel sikeresen tudunk előállítani szelektíven lerakott mintákat, amelyek alkalmazási lehetőséggel bírnak miniatűr gázérzékelőkben.

#### 4. Köszönetnyilvánítás

Jelen kutatás a Sapiientia – Kutatási Programok Intézetének támogatása mellett az OTKA T043685 és M 041689 szerződések támogatását is élvezte.

#### Irodalom

- [1] S. Iijima, *Nature (London)*, 1991/354, 56–58.
- [2] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press, San Diego, 1996
- [3] L.P. Biró, C.A. Bernardo, G.G. Tibbels, Ph. Lambin (eds.), *Carbon Filaments and Carbon Nanotubes: Common Origins, Differing Applications*, Kluwer Academic Publishing House, Dordrecht, 2001.
- [4] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, Ph. Avouris (eds.) *Carbon Nanotubes Synthesis, Structure, Properties and Applications*, Springer Verlag, Berlin, 2001.
- [5] E.T. Thostenson, Z. Ren, Tsu-Wei Chou, *Comp. Sci. Technol*, 2001/61, 1899.
- [6] V. Derycke, R. Martel, J. Appenzeller, Ph. Avouris, *Nano. Lett.* 2001/9, 453.
- [7] L.P. Biró, Z.E. Horváth, A.A. Koós, Z. Osváth, Z. Vértesy, Al. Darabont, K. Kertész, C. Neamțu, Zs. Sárközi, L. Tapasztó, *J. of Optoelectronics and Adv. Mat.* 2003/5(3), 661–666.
- [8] Al. Darabont, K. Kertész, C. Neamțu, Zs. Sárközi, L. Tapasztó, L.P. Biró, Z.E. Horváth, A.A. Koós, Z. Osváth, Z. Vértesy, *Studia UBB, Physica*, 2003/Special Issue
- [9] L. Tapasztó, K. Kertész, Z. Vértesy, Z.E. Horváth, A.A. Koós, Z. Osváth, Zs. Sárközi, Al. Darabont, L.P. Biró, *Carbon*, 2005/43(5), 970–977.
- [10] M. Endo, K. Tacheuchi, K. Kobori, K. Takahashi, H.W. Kroto, A. Sarkar, *Carbon*, 1995/33, 873.
- [11] T.W. Ebbesen, P.M. Ajayan, *Nature (London)*, 1992/358, 220.
- [12] A. Tess, R. Lee, P. Nikolaev, H.E. Dai, P. Petit, J. Robert et al., *Science*, 1996/273, 483.
- [13] P. Collins, K. Bradley, M. Ishigani, A. Zettl, *Science*, 2000/287, 1801.
- [14] J. Kong et al., *Science*, 2000/287, 622.
- [15] S. Peng et al., in 3<sup>rd</sup> International Workshop on Structural Health Monitoring (ed. F.K. Chang), CRC Press, 2001, 1142–1148.

Fizika Nemzetközi Éve, Különszám  
2 oldalra is

World Year of Physics Special Issue