



UDK: 621.38.541

Ilyos ABDISAIDOV,

Ion plazmasi va lazer texnologiyalari instituti katta ilmiy xodimi, PhD

E-mail: ilyos.abdisaidov@iplt.uz

PhD., k.i.x I.Xudayqulov taqrizi asosida

UGLEROD NANONAYCHALARINI KIMYOVIIY BUG'LARNI CHO'KTIRISH USULIDA O'STIRISH

Annotatsiya

Ushbu ishda kimyoviy bug'larni cho'ktirish usuli yordamida past haroratda uglerod nanonaychalari o'stirish jarayoni tadqiq qilindi. Bu usulda uglerod nanonaychalarini o'stirish jarayonida foydalanilgan NiO nanokatalizatorlari zol-gel usulida sintez qilindi. Sintez qilingan uglerod nanonaychalarining tuzulishidagi ayrim nuqsonlar, uning bir devorli yoki ko'p devorli ekanligi Raman spektroskopiyasi yordamida o'rganildi.

Kalit so'zlar: nikel oksid, uglerod nanonaychalari, nanokatalizator, kimyoviy bug'larni cho'ktirish, zol-gel, Raman spektrometriyasi, rentgen diffraktogrammasi.

РОСТ УГЛЕРОДНОЙ НАНОТРУБКИ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ПАРОВОЙ ФАЗЫ

Аннотация

В данной работе был изучен процесс выращивания углеродных нанотрубок при низкой температуре с использованием химического осаждения из газовой фазы. В этом методе нанокатализаторы NiO, используемые в процессе выращивания углеродных нанотрубок, были синтезированы золь-гель методом. Некоторые дефекты в структуре синтезированных углеродных нанотрубок, будь то однослойные или многослойные, были изучены с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света.

Ключевые слова: оксид никеля, углеродные нанотрубки, нанокатализатор, химическое осаждение из газовой фазы, золь-гель, спектроскопия Рамана, рентгеновская дифрактограмма.

CARBON NANOTUBE GROWTH BY CHEMICAL VAPOR DEPOSITION

Annotation

In this work, the process of growing carbon nanotubes at low temperature using chemical vapor deposition was studied. In this method, NiO nanocatalysts used in the process of growing carbon nanotubes were synthesized by the sol-gel method. Some defects in the structure of the synthesized carbon nanotubes, whether single-walled or multi-walled, were studied using Raman spectroscopy.

Keywords: nickel oxide, carbon nanotubes, nanocatalyst, chemical vapor deposition, sol-gel, Raman spectrometry, X-ray diffractogram.

Kirish. Hozirgi vaqtda uglerod nanomateriallariga, ayniqsa uglerod nanonaychalari (UNN) ga bo'lgan talab ortib bormoqda. UNN yaxshi issiqlik va elektr o'tqazuvchanligi, mustahkamligi, yuqori haroratga chidamliligi va vazni yengil bo'lganligi sababli juda ko'p sohalarda qo'llaniladi. Masalan, elektronika, sensorlar, batareyalar, chipar, katalizator, qurilish materiallari, energetika, tibbiyot, farmasevtika, diagnostika vositalari va h.k. [1]. UNN ikki xil bo'ladi: bir devorli UNN va ko'p devorli UNN. Bir devorli UNN silindrsimon tuzilishni tashkil etuvchi grafen qatlamidan iborat bo'ladi, ko'p devorli UNN esa turli diametrlri har xil bir devorli UNN ning bir-biriga qo'shilishidan hosil bo'ladi. Bir devorli UNN ning diametrlari 0,4 dan 3 nm gacha bo'ladi, ko'p devorli UNN ning diametri esa 100 nm gacha yetadi [2]. UNN sintezining uchta asosiy usuli mavjud, masalan, yoyni razryadlash, lazerli abelyatsiya va kimyoviy bug'larni cho'ktirish (CVD) [3]. UNN ni tozaligi hamda ko'p miqdorda ishlab chiqarish nuqtai nazaridan eng yaxshi sintez qilish usuli – CVD usuli hisoblanadi [4]. CVD usuli uglerod xomashyosining o'tish metall katalizatori yordamida katalitik parchalanishidir [5]. CVD jarayonida UNN ning, xususan bir devorli UNN ning o'sishiga va sifatiga quyidagi parametrlar ta'sir qiladi. Bular: katalizator turi, taglik turi, uglerod xomashyolari, reaksiya vaqti, reaksiya harorati, tashuvchi gaz oqim tezligi va h.k. CVD o'sish jarayonida ishlatiladigan katalizator zarrachalari UNN sintezining ajralmas jihati bo'lib, o'stirilgan UNN ning o'lchamini, shaklini va xiralligini boshqarish xususiyatiga ega bo'ladi [6]. Katalizatorlarning xilma-xilligi yuqori mahsuldorlikka ega va mukammal bo'lgan UNN ni ishlab chiqarishning eng muhim omillaridan biridir [7]. Odatda katalizator sifatida temir (Fe), kobalt (Co) va nikel (Ni) kabi o'tish metall nanozarralari yuqori uglerod eruvchanligi hamda diffuziya tezligi hisobiga uglerod atomlarining tarqalishini qulay qilganligi uchun ishlatiladi [8]. Bir devorli UNN sintezi ushbu [9] ishda, uglerod xomashyosi sifatida CH₄ yoki CO dan foydalangan holda, Fe katalizatorida amalga oshirilgan. Fe katalizatoridan foydalangan holda [10] ishda ham, uglerod prekursori sifatida bug' holatidagi etanoldan foydalanib, reaksiya harorati 700°C da, UNN sintezi muvaffaqiyatli amalga oshirilgan. Ushbu [11] ishda Ni asosli katalizator yordamida, bioko'mir yuzasida UNN sintez qilishgan. Ni asosli nanokatalizatorlarni CVD usulida UNN ni sintez qilishda foydalanish yaxshi mexanik, kimyoviy va elektr xususiyatlarga ega yuqori sifatli UNN ni olish imkonini beradi. Ni nanozarralari UNN ni o'stirish uchun yuqori katalitik faollikka hamda yuqori darajadagi barqarorlikka ega bo'lganligi sababli UNN ni uzoq muddatli o'sishi uchun foydalaniladi. Ammo, metall oksidlaridan katalizator sifatida foydalangan holda, UNN sintez qilingan tadqiqotlar yetarli darajada o'rganilmagan. Ayniqsa, NiO

nanozarralaridan CVD usulida UNN sintezi jarayonida katalizator sifatida qo'llanilib deyarli tadqiqotlar olib borilmagan. Ushbu ish CVD usulida, past haroratda NiO nanokatalizatoridan foydalangan holda UNN sinteziga bag'ishlangan.

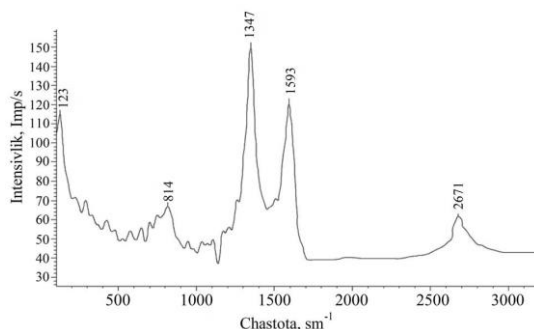
Tadqiqot metodologiyasi. UNN sintezi CVD usuli yordamida ya'ni "Amaliy nanotexnologiyalar" ilmiy laboratoriyasida yig'ib chiqilgan maxsus CVD reaktorida amalga oshirildi. UNN ni sintez qilish uchun uglerod xomashyosi sifatida bug' holatidagi etil spirtidan foydalanildi. Etil spirtini bug' holatga o'tqazish uchun qizdirish sistemasiga ega bo'lgan maxsus idish o'rnatilgan. UNN ni sintez qilish jarayonida reaktorga berilayotgan bug' holatidagi etil spirti oqimining hajmiy miqdori RM-A-0.25G UZ tipli rotometr yordamida boshqariladi. Katalizator sifatida esa zol-gel usulida sintez qilingan NiO nanozarralaridan foydalanildi. Taglik sifatida esa sappir (Al_2O_3) dan foydalanildi hamda ushbu taglik yuzasida hosil qilingan yupqa qatlamli NiO nanozarralari katalizator sifatida qo'llanilib, UNN sintezi $500^\circ C$ haroratda amalga oshirildi.

Tahlillar va natijalar

UNN ni tavsiflash uchun eng tezkor va yuqori aniqlikdagi tahlil usullaridan biri Raman spektroskopiyasi (RS) hisoblanadi. UNN ning turli aralashmaga ega bo'lgan namunalari, bir devorli yoki ko'p devorli UNN ekanligini oson aniqlash mumkin [12]. RS bir nechta xarakterli xususiyatlarni namoyish etadi, ya'ni, RBM, D, G va G' cho'qqilari bilan UNN ning tuzilishi hamda boshqa tashqi omillar, deformatsiya, nuqsonlar va atrof-muhit bilan ta'sirini tavsiflaydi [13].

UNN tuzilishidagi nuqsonlar materiallarning xossalarini o'zgartiradi va UNN asosida ajoyib tuzilmalarni hosil qiladi. Grafen bilan bog'liq bo'lgan strukturaning sp^2 bog'lanishlari, uning tuzilishidagi nuqsonlarning mavjudligini D cho'qqisi xarakterlaydi [14] va bu cho'qqi 1340 sm^{-1} chastota atrofida kuzatiladi. Olti burchakli panjaradagi C-C bog'lanish tekisligidagi cho'zilish rejimini ifodalaydigan G cho'qqisi $1500\div 1600\text{ sm}^{-1}$ chastota oralig'ida kuzatiladi. G' cho'qqi 2-darajali sp^2 uglerodlari uchun odatda $2500\div 2800\text{ sm}^{-1}$ oralig'ida kuzatiladi. Bundan tashqari, UNN ning sifati D cho'qqi intensivligining, G cho'qqi intensivligiga nisbati (I_D/I_G) orqali baholanadi [15]. Agar $\frac{I_D}{I_G} \approx 1$ bo'lsa, nuqsoni ko'proq va sifat jihatdan yaxshi emasligini, $\frac{I_D}{I_G} < 1$ bo'lsa, sintez qilingan UNN sifatli ekanligidan dalolat beradi.

NiO nanokatalizatoridan foydalangan holda CVD usulida, $500^\circ C$ haroratda o'stirilgan UNN ning Raman spektrlari quyida 1-rasmda ko'rsatilgan.



1-rasm. NiO nanokatalizatoridan foydalanib sintez qilingan UNN ning Raman spektrlari.

1-rasmda sintez qilingan UNN ning Raman spektrlarida uni xarakterlovchi barcha RBM, D, G hamda G' cho'qqilar mos ravishda 123 sm^{-1} , 1347 sm^{-1} , 1593 sm^{-1} , 2671 sm^{-1} chastotalarda kuzatildi. Ma'lumki, RS tahlil natijalarida bir devorli UNN ning ko'p devorli UNN dan ajratib turuvchi cho'qqi radial nafas olish rejimi (RBM) cho'qqisi hisoblanadi va bu cho'qqi 1-rasmdagi grafikdan ko'rishimiz mumkinki 119 sm^{-1} chastotada kuzatildi. RBM cho'qqining chiqish chastotasi sintez qilingan UNN diametriga teskari mutanosib. Quyidagi (1) formuladan [16] foydalanib, hosil bo'lgan UNN ning diametrini aniqlashimiz mumkin:

$$\omega_{RBM} = \frac{A}{d_t} + B \quad (1)$$

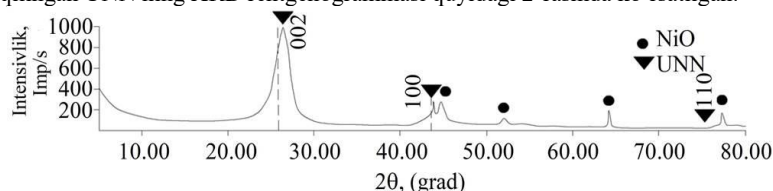
Bunda: ω_{RBM} – tebranish chastotasi, A va B – o'zgarmas kattaliklar, d_t – UNN ning diametri.

RBM cho'qqisining chiqish chastotasidan foydalangan holda (1) formula asosida UNN ning diametri $\sim 2,071\text{ nm}$ ekanligi aniqlandi.

Sintez qilingan UNN ning RS tahlil natijasida, UNN ni xarakterlovchi cho'qqilardan tashqari, $600\div 1100\text{ sm}^{-1}$ chastotalar oralig'ida, bir nechta zaif Raman spektrlari kuzatilgan [17]. Masalan, 1-rasmdagi grafikda 814 sm^{-1} chastotadagi cho'qqi uglerodning vodorod passivatsiyasi natijasida hosil bo'lgan amorf uglerodga tegishli cho'qqi ekanligini tavsiflaydi.

Sintez qilingan UNN ning sifatini baholash maqsadida I_D/I_G nisbati o'rganildi hamda 1-rasmdagi grafikdan $\frac{I_D}{I_G} > 1$ ekanligi aniqlandi.

Bundan tashqari, NiO nanokatalizatoridan foydalanib, CVD usulida, $500^\circ C$ haroratda sintez qilingan UNN ning XRD tahlili o'tkazildi. Sintez qilingan UNN ning XRD rentgenogrammasi quyidagi 2-rasmda ko'rsatilgan.



2-rasm. NiO nanokatalizatoridan foydalanib, sintez qilingan UNN ning XRD rentgenogrammasi.

2-rasmdan ko'rinib turibdiki, difraksiya burchaklari $2\theta = 25,8^\circ$, $43,3^\circ$, $58,4^\circ$ va $78,1^\circ$ da, UNN to'rtta xarakterli cho'qqilarga ega bo'lib, ular C(100), C(002), C(013) va C(110) tekisliklarda sintezlangan UNN difraksiyasi bilan bog'liq. XRD tahlil natijalari ham NiO nanokatalizatorlaridan foydalangan holda, CVD usulida, $500^\circ C$ haroratda, UNN sintez qilinganligini tasdiqladi.

Xulosa va takliflar. Zol-gel usulida boshlang'ich reagentlar sifatida $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ va NH_4OH dan foydalangan holda NiO nanozarralari sintez qilindi. Sintez qilingan NiO nanozarralari CVD usulida UNN ni o'stirish jarayonida katalizator sifatida foydalanildi. XRD tahlil natijalarida C(100), C(002), C(013) va C(110) tekisliklarda sintezlangan UNN difraksiyasi bilan bog'liq xarakterlovchi cho'qqilarning mavjudligi orqali tasdiqladi. Raman spektroskopiyasi tahlil natijalarida RBM cho'qqisining 123 sm^{-1} chastotada kuzatilganligi, CVD usulida 500°C haroratda, bir devorli UNN sintez qilinganligi tasdiqlandi.

ADABIYOTLAR

1. Jain N., Gupta E., Kanu N. J., Plethora of Carbon nanotubes applications in various fields—A state-of-the-art-review, *Smart Science*, 2022, T. 10, № 1, C. 1-24.
2. Shoukat, R., & Khan, M. I., Carbon nanotubes: a review on properties, synthesis methods and applications in micro and nanotechnology, *Microsystem Technologies*, 2021, 1-10.
3. Bhattacharjee, C. R., & Nath, A., Chemical vapour deposition (CVD) technique and the synthesis of carbon nanomaterials (CNMs), *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 2012, 4(1), 706-713.
4. Dobrzańska-Danikiewicz, A. D., Cichocki, D., Pawlyta, M., Łukowiec, D., & Wolany, W., Synthesis conditions of carbon nanotubes with the chemical vapor deposition method, *physica status solidi (b)*, 2014, 251(12), 2420-2425.
5. Maruyama, S., Kojima, R., Miyauchi, Y., Chiashi, S., & Kohno, M., Low-temperature synthesis of high-purity single-walled carbon nanotubes from alcohol, *Chemical physics letters*, 2002, 360(3-4), 229-234.
6. Yang, F., Wang, M., Zhang, D., Yang, J., Zheng, M., & Li, Y., Chirality pure carbon nanotubes: Growth, sorting, and characterization, *Chemical reviews*, 2020, 120(5), 2693-2758.
7. Allaedini, G., Tasirin, S. M., Aminayi, P., Yaakob, Z., & Meor Talib, M. Z., Carbon nanotubes via different catalysts and the important factors that affect their production: A review on catalyst preferences, *International Journal of Nano Dimension*, 2016, 7(3), 186-200.
8. Cantu Jr, R., Synthesis and Raman spectroscopy characterization of long Carbon Nanotubes (Doctoral dissertation), 2023.
9. He, M., Magnin, Y., Jiang, H., Amara, H., Kauppinen, E. I., Loiseau, A., & Bichara, C., Growth modes and chiral selectivity of single-walled carbon nanotubes, *Nanoscale*, 2018, 10(14), 6744-6750.
10. Nurulhuda, I., Poh, R., Mazatulikhma, M. Z., & Rusop, M., Evaporated Ethanol as Precursor for Carbon Nanotubes Synthesis, *Advanced Materials Research*, 2014, 832, 322-327. doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.832.322
11. Zhang, J., Tahmasebi, A., Omoriyekomwan, J. E., & Yu, J., Production of carbon nanotubes on bio-char at low temperature via microwave-assisted CVD using Ni catalyst. *Diamond and Related Materials*, 2019, 91, 98-106.
12. Jianjie Qin et al., Synthesis and growth mechanism of carbon nanotubes growing on carbon fiber surfaces with improved tensile strength, *Nanotechnology* 29, 2018.
13. Xu, J.-L.; Dai, R.-X.; Xin, Y.; Sun, Y.-L.; Li, X.; Yu, Y.-X.; Xiang, L.; Xie, D.; Wang, S.-D.; Ren, T.-L., Efficient and reversible electron doping of semiconductor-enriched single-walled carbon nanotubes by using decamethylcobaltocene, *Sci. Rep.* 2017, 7, 6751.
14. Kumar, S.; Nehra, M.; Kedia, D.; Dilbaghi, N.; Tankeshwar, K.; Kim, K.-H., Carbon nanotubes: A potential material for energy conversion and storage, *Prog. Energy Combust. Sci.* 2018, 64, 219–253.
15. Sparavigna A. C. et al., Graphene, Graphene Oxide and Carbon Nanotubes in Raman Spectroscopy, *International Journal of Sciences*, 2024, T. 13. №. 07. C. 1-26.
16. Roy S. et al., Diameter control of single wall carbon nanotubes synthesized using chemical vapor deposition, *Applied surface science*, 2014, T. 321. C. 70-79.
17. Brozena, A.H., Kim, M., Powell, L.R. et al., Controlling the optical properties of carbon nanotubes with organic colour-centre quantum defects, *Nat Rev Chem*, 2019, 3, 375–392.