

## ВЛИЯНИЕ ПАРОВ ВОДЫ НА СИНТЕЗ МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Замчий А.О.<sup>1</sup>, Зайковский А.В.<sup>1</sup>, Калюжный Н.А.<sup>1</sup>, Костоград И.А.<sup>1</sup>, Смовж Д.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральное бюджетное учреждение науки «Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе» СО РАН, Новосибирск, Россия (630090, г. Новосибирск, просп. Лаврентьева, 1), e-mail: ikostograd@gmail.com

Проведены исследования о влиянии паров воды на синтез углеродных нанотрубок методом термического каталитического осаждения из газовой фазы на подложке с предварительно нанесенным слоем железа 0.8 нм. В качестве газа-прекурсора использовался метан, в качестве буферных газов – аргон и водород. Синтезированы многослойные углеродные нанотрубки. Анализ углеродных нанотрубок методами спектроскопии комбинационного рассеяния и просвечивающей электронной микроскопии показал, что увеличение концентрации паров воды до 0,2% приводит к полному травлению аморфного углерода с поверхности углеродных нанотрубок. При больших концентрациях паров воды 0,2-1% структура многослойных углеродных нанотрубок меняется на бамбуковую. При больших концентрациях воды (3%) каталитический синтез углеродных наноструктур прекращается. Максимальное качество графитовых структур достигается при концентрации паров воды 0.35%.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, термическое разложение углеводородов, спектроскопия комбинационного рассеяния, суперрост.

## THE INFLUENCE OF WATER VAPOR ON THE SYNTHESIS OF MULTI-WALLED CARBON NANOTUBES

Zamchiy A.O.<sup>1</sup>, Zaikovskiy A.V.<sup>1</sup>, Kalyuzhnyy N.A.<sup>1</sup>, Kostograd Y.A.<sup>1</sup>, Smovzh D.V.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute of thermophysics SB RAS, Novosibirsk, Russia (630090, Novosibirsk, prosp. Lavrentiev, 1), e-mail: ikostograd@gmail.com

The effect of water vapor on carbon nanotubes, synthesized by the method of thermal catalytic deposition from the gas phase on a substrate, covered preliminary by the iron layer of 0.8 nm, was studied. Methane was used as a feedstock gas, hydrogen and argon as a buffer gases. The multilayer carbon nanotubes were synthesized. According to analysis of carbon nanotubes by the methods of Raman spectroscopy and transmission electron microscopy, increasing the concentration of water vapor up to 0.2 % leads to complete etching of the amorphous carbon surface of the carbon nanotubes. At high concentrations of water vapor 0.2 - 1 % structure of multi-walled carbon nanotubes changed to bamboo. The highest quality of graphite structures is achieved at water vapor concentration of 0.35 %.

Keywords: Carbon nanotubes, CVD, Raman spectroscopy, supergrowth.

### Введение

Термическое каталитическое разложение углеводородов один из наиболее перспективных методов синтеза углеродных нанотрубок. Один из недостатков термического метода состоит в большом количестве дефектов в углеродных нанотрубках. Преимуществом метода является возможность неограниченно долгое время проводить синтез углеродных нанотрубок при стационарных условиях. В реальных экспериментах при термическом синтезе УНТ скорость роста УНТ существенно меняется от времени, что, по всей видимости, не может быть объяснено изменением скорости диффузии углеродных продуктов к каталитической частице, а связано, в том числе, и с потерей каталитической активности частицы в связи с высаждением графита на её поверхности. Таким образом, актуальными задачами развития методов химического осаждения из газовой фазы является продолжительный синтез однослойных УНТ. Одним из возможных путей решения данной

проблемы является реализация процесса, называемого суперростом (supergrowth) углеродных нанотрубок [10; 11; 14]. Суть данного процесса заключается в том, что в рабочую смесь при термическом процессе добавляется небольшое количество паров воды. На настоящий момент механизм влияния паров воды на процессы синтеза УНТ окончательно не ясен, предполагается, что вода выступает в качестве окислителя, для травления графитовых структур с поверхности катализатора, что в свою очередь приводит к увеличению времени высокоскоростной стадии роста УНТ [8; 11]. В ряде исследований также показано, что пары воды влияют не только на каталитические частицы, но и на количество слоев УНТ [9; 13], что авторы связывают с окислением поверхностных слоев УНТ при увеличении концентрации паров воды в смеси. Таким образом, данным методом возможно получение однослойных и двуслойных углеродных нанотрубок высокой чистоты [2-4], однако данные структуры могут иметь большое количество дефектов на поверхности. В данном исследовании был реализован механизм суперроста углеродных нанотрубок, на кремниевых подложках, с использованием железа в качестве катализатора. Анализ синтезированного материала исследовался методами комбинационной спектроскопии и электронной микроскопии (inVia Renishaw microscope, JEOL – 2010).

#### **Методика эксперимента**

В качестве носителя для катализатора использовалась кремниевая подложка. Слой железа 0.8 нм наносился на установке (Nanospecs EBE-4) методом электронно-лучевого напыления, контроль толщины слоя осуществлялся с помощью кварцевых весов (TM-350). Синтез углеродных нанотрубок проводился на установке, представленной на рис. 1. В прогреваемый кварцевый реактор подается смесь газов ( $\text{Ar}:\text{H}_2:\text{C}_2\text{H}_2$ ), часть аргона барботирует через воду при температуре 20 °С. Эксперименты проведены при температуре синтеза 750 °С, составе смеси  $\text{Ar}:\text{H}_2:\text{C}_2\text{H}_2$  – 500:150:6 н.мл./мин, концентрации  $\text{Ar}+\text{H}_2\text{O}$  от 0 до 100 н.мл./мин, времени синтеза 10 мин. Прогрев до температуры синтеза и охлаждение осуществлялось при постоянном протоке аргона 500 н.мл./мин.

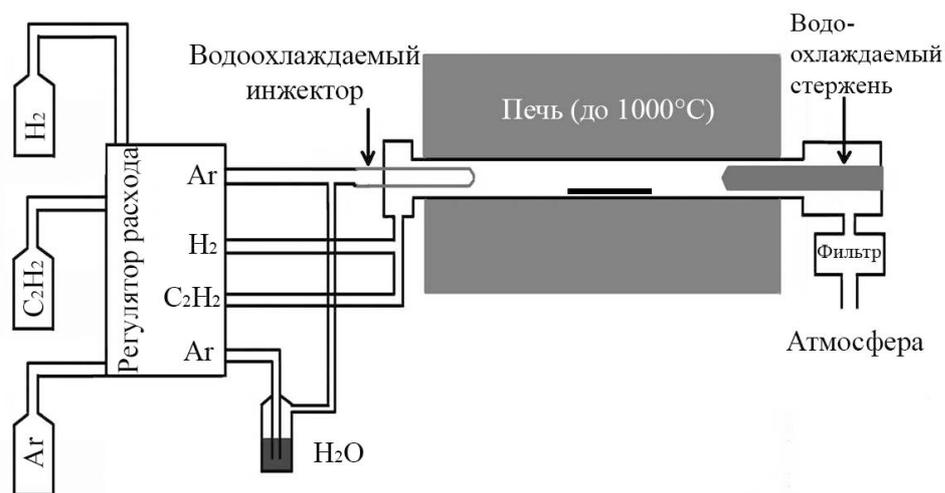


Рисунок 1. Экспериментальная установка.

### Результаты и обсуждение

На рис. 2 приведены КР-спектры материалов, полученных при различных концентрациях паров воды. В образцах наблюдаются линии D, G, D' и 2D, присущие углеродным структурам, в области дышащих мод пики отсутствуют, что говорит об отсутствии в материале однослойных углеродных нанотрубок.

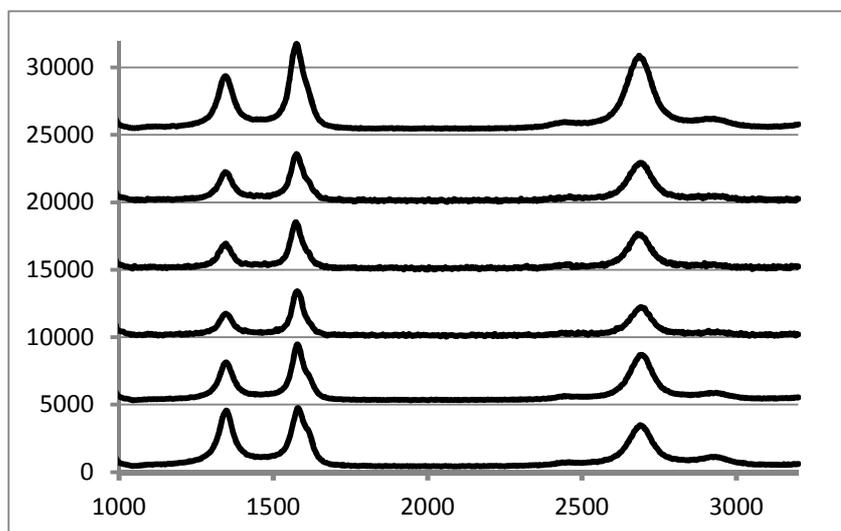


Рисунок 2. Спектры комбинационного рассеяния материалов при концентрациях Ar+вода 0 – 100 sccm (сверху - вниз).

Отношение D и G линий характеризует степень дефектности слоев углеродных наноструктур и концентрацию поверхностных атомов, которая определяется размером кристаллитов. Зависимость отношения графитовых линий (D/G) представлена на рис. 3. Представленные на рис. 3 данные были получены путем аппроксимации спектральных пиков

нормальным распределением, данные усреднялись по пяти независимым измерениям в различных точках образца. Из рис. 3 видно, что характер зависимости не монотонный и имеет минимум в области концентрации паров воды 10 н.мл./мин.

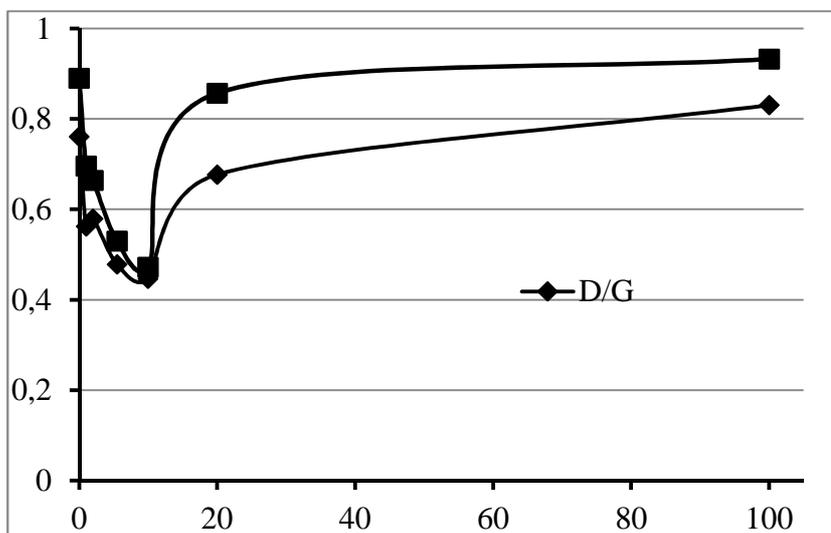
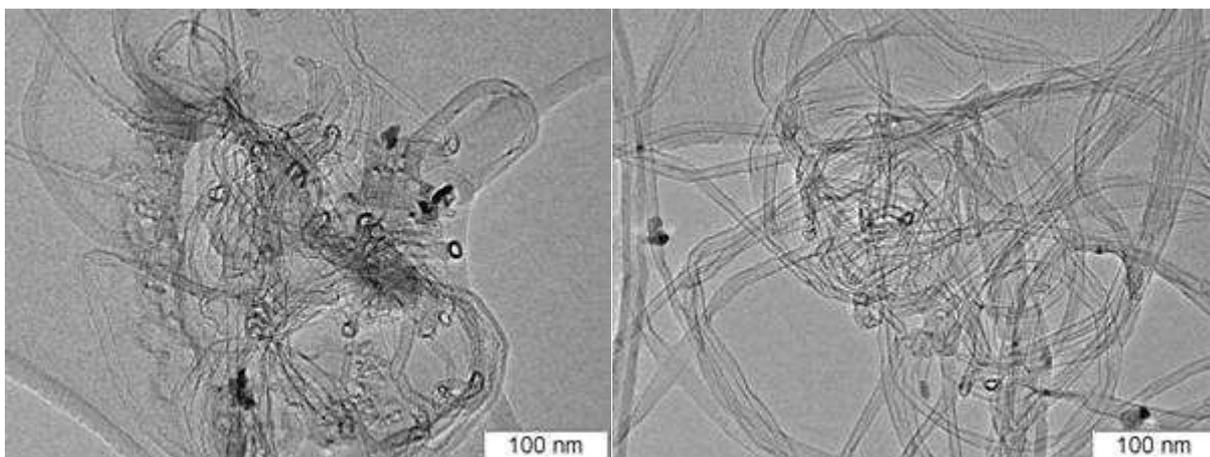


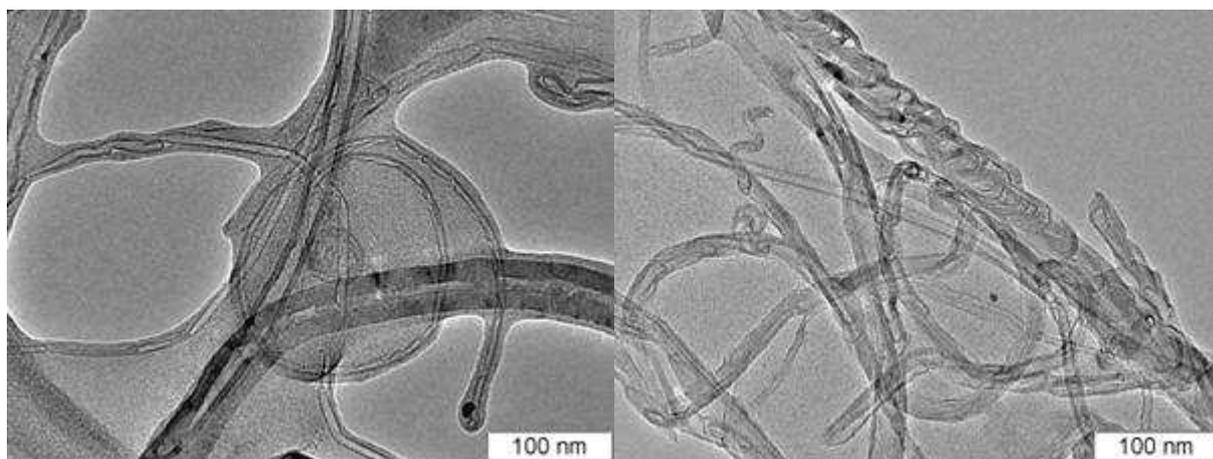
Рисунок 3. Отношение интенсивностей и площадей пиков D/G.

Для анализа методом просвечивающей микроскопии подложка обрабатывалась ультразвуком в спирте, полученный раствор наносился на сеточку микроскопа, изображения приведены на рис. 4.



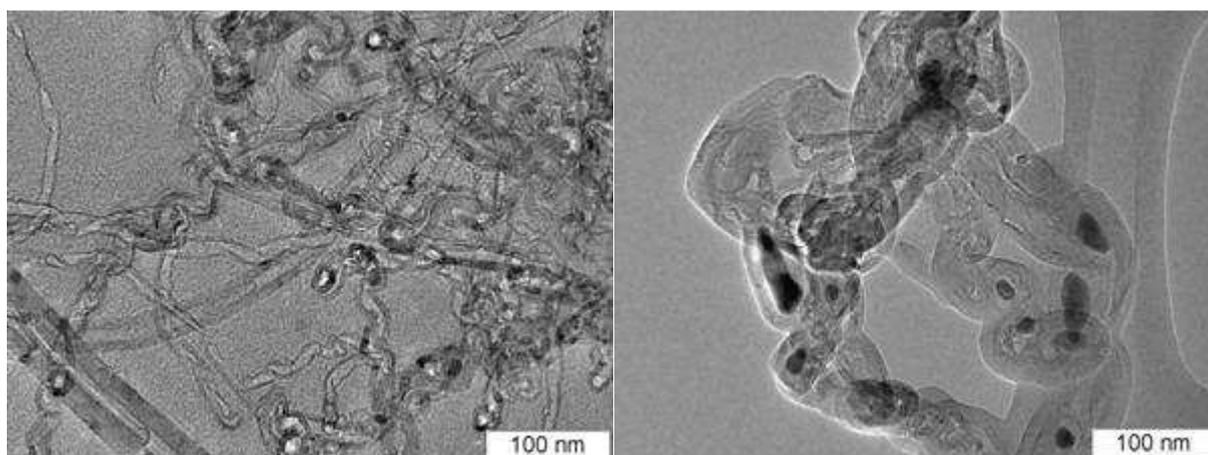
H<sub>2</sub>O – 1 н.мл./мин (0,035%)

H<sub>2</sub>O – 2 н.мл./мин (70%)



H<sub>2</sub>O – 5.5 н.мл./мин (191‰)

H<sub>2</sub>O – 10 н.мл./мин (345‰)



H<sub>2</sub>O – 20 н.мл./мин (680‰)

H<sub>2</sub>O – 100 н.мл./мин (3042‰)

Рисунок 4. ТЕМ материалов, полученных при различных концентрациях паров воды.

Полученные данные хорошо согласуются с данными других авторов о характере влияния паров воды на процесс синтеза углеродных нанотрубок [1; 4; 6; 12]. При малых концентрациях воды 0.300-1‰ (данные разных авторов имеют существенный разброс, связанный с использованием различных катализаторов и газов прекурсоров) основное влияние воды заключается в травлении аморфного углерода с поверхности формирующихся углеродных структур, что приводит к уменьшению количества дефектов в углеродных плоскостях и соответственно ослаблению D линии в Рамановском сигнале. При этом в случае малых концентраций воды формируются ровные углеродные нанотрубки, при концентрациях 0.3‰ и выше структура напоминает форму бамбука, при дальнейшем повышении структуры становятся зигзагообразными, рис. 4 [5; 7]. На основании данных рис. 3 и 4 можно заключить, что максимальное качество графитовых структур достигается при концентрации воды 10 н.мл./мин, но при этом синтезированные структуры имеют

бамбуковую форму, в отличие от нанотрубок с коаксиальными цилиндрическими стенками, полученными при меньших концентрациях воды.

При малых концентрациях паров воды происходит травление аморфного углерода с поверхности каталитической частицы и формирующихся углеродных структур, что приводит к улучшению качества материала. При больших концентрациях паров воды происходит увеличение каталитической активности частиц, что приводит к необходимости увеличения площади высаживания графитовых структур и, как следствие, формированию бамбуковых структур, и увеличению масштабов синтезированных структур. В [7] формирование бамбуковых структур объяснено циклическим зауглероживанием катализатора и его активацией при окислении углерода парами воды, однако данный механизм должен предполагать периодические изменения парциальных составов смеси вблизи поверхности частицы, чтобы объяснить цикличность процесса. При больших концентрациях воды происходит активное травление формирующихся углеродных структур, при этом видно, что каталитические частицы имеют существенно большие размеры и их концентрация выше, что свидетельствует о коагуляции на начальной стадии или в процессе синтеза. Структуры, наблюдаемые при больших концентрациях воды, по-видимому, соответствуют динамическому равновесию двух процессов: эпитаксиальный рост графитовых структур и травление их водяным паром, и наиболее долгоживущими являются объемные объекты с минимальной площадью поверхности, рис. 4. Кроме того, при больших концентрациях воды происходит прекращение роста углеродных структур, что может быть связано с изменением фазового состояния частицы с цементита на карбид Хэгга [12].

### **Заключение**

Показано, что при термическом каталитическом синтезе УНТ увеличение концентрации паров воды до 0,2% приводит к полному травлению аморфного углерода с поверхности углеродных нанотрубок. При больших концентрациях паров воды 0,2–1% структура многослойных углеродных нанотрубок меняется на бамбуковую. При больших концентрациях воды (3%) каталитический синтез углеродных наноструктур прекращается. Описанная динамика согласуется с существующими представлениями о влиянии паров воды, заключающемся в увеличении каталитической активности металлических частиц при малых концентрациях паров воды, за счет травления углерода с поверхности, и прекращением роста, вызванным фазовым переходом в частице катализатора. Показано, что существует оптимальная концентрация паров воды, соответствующая максимальному качеству графитовых структур. Материал, синтезированный при данных условиях, состоит из многослойных углеродных нанотрубок с большим количеством радиальных перемычек.

*Работа проводилась при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы (Соглашение № 8470) и РФФИ 11-08-0079.*

### Список литературы

1. Atsuto Okamoto. Thermal and electrical conduction properties of vertically aligned carbon nanotubes produced by water-assisted chemical vapor deposition // Carbon. – 2011. – V. 49. – P. 294–298.
2. Charlotte T.M. Kwok. Temperature and time dependence study of single-walled carbon nanotube growth by catalytic chemical vapor deposition // Carbon. – 2010. – V. 48. – P. 1279–1288.
3. Dachuan Shi. Role of water on the surface-guided growth of horizontally aligned single-walled carbon nanotubes on quartz // Chemical Physics Letters. – 2012. – V. 525–526. – P. 82–86.
4. Gaowei Wang. Water assisted synthesis of double-walled carbon nanotubes with a narrow diameter distribution from methane over a Co–Mo/MgO catalyst // Catalysis Today. – 2012. – V. 183. – P. 26–33.
5. Hao Liu. Aligned synthesis of multi-walled carbon nanotubes with high purity by aerosol assisted chemical vapor deposition: Effect of water vapor // Applied Surface Science. – 2010. – V. 256. – P. 4692–4696.
6. Hu J.L., Yang C.C., Huang J.H. Vertically-aligned carbon nanotubes prepared by water-assisted chemical vapor deposition // Diamond & Related Materials. – 2008. – V. 17. – P. 2084–2088.
7. Kim-Yang Lee. The role of water vapor in carbon nanotube formation via water-assisted chemical vapor deposition of methane // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2012. – V. 18. – P. 1504–1511.
8. Li Q., Zhang X. Sustained growth of ultralong carbon nanotube arrays for fiber spinning // Adv Mater. – 2006. – V. 18. – P. 3160–3163.
9. Maofei Ran. Functionalization of multi-walled carbon nanotubes using water-assisted chemical vapor deposition // Journal of Solid State Chemistry. – 2013. – V. 197. – P. 517–522.
10. Patole S.P. Optimization of water assisted chemical vapor deposition parameters for super growth of carbon nanotubes // Carbon. – 2008. – V. 46. – P. 1987 – 1993.
11. Seah C.-M., Chai S.-P., Mohamed A.R. Synthesis of aligned carbon nanotubes // Carbon. – 2011. – V. 49. – P. 4613 – 4635.
12. Xiaozhi Wang. The mechanism of the sudden termination of carbon nanotube supergrowth // Carbon. – 2011. – V. 49. – P. 214–221.

13. Xinwei Cui, Weifeng Wei, Weixing Chen. Lengthening and thickening of multi-walled carbon nanotube arrays grown by chemical vapor deposition in the presence and absence of water // Carbon. – 2010. – V. 48. – P. 2782–2791.
14. Zhao-Yao Zhan. The effects of catalyst treatment on fast growth of millimeter-long multi-walled carbon nanotube arrays // Applied Surface Science. – 2011. – V. 257. – P. 7704–7708.

**Рецензенты:**

Ярыгин В.Н., д.т.н., Федеральное бюджетное учреждение науки «Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе» СО РАН, г. Новосибирск.

Новопашин С.А., д.ф.-м.н., Федеральное бюджетное учреждение науки «Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе» СО РАН, г. Новосибирск.