

## Синтез углеродных нановолокон и нанотрубок в реакторе с активированным водородом

© Л.А. Апресян, Д.В. Власов, Т.В. Власова, В.И. Конов, А.А. Климанов С.В. Терехов

Центр естественно-научных исследований Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН,  
119991 Москва, Россия  
e-mail: lesa@nsc.gpi.ru

(Поступило в Редакцию 8 февраля 2006 г.)

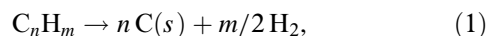
Исследованы параметры процесса и продукты синтеза многослойных углеродных нанотрубок и нановолокон при пиролизе ацетилена в реакторе с участием водорода, активированного диффузией через раскаленную металлическую стенку. Описаны некоторые результаты синтеза с использованием катализаторов, нанесенных на подложку, а также катализаторов в газовой фазе.

PACS: 61.46.Fg

### Введение

Основной технической проблемой, тормозящей практическое применение углеродных нанотрубок (УНТ), остается отсутствие достаточно надежных и недорогих методов высокоэффективного синтеза УНТ с заданными свойствами. Применяемые методы оказываются очень чувствительными ко всем управляющим параметрам синтеза и зачастую приводят к недостаточно хорошо воспроизводимым результатам. Это определяет важность задачи о выявлении и исследовании влияния отдельных параметров синтеза на характеристики образующихся наноструктур. Сказанное относится ко всем известным методам синтеза УНТ, и в том числе к наиболее перспективным *CVD*-методам, объединяющим различные варианты термического разложения углеводородов из газовой фазы. В последнем случае особое значение имеет исследование влияния роли водорода, который часто вводится в качестве эффективной добавки к буферному газу и, кроме того, практически всегда присутствует в реакторе, так как является одним из продуктов реакции пиролиза [1].

Действительно, схематически химическую реакцию термического разложения углеводородов можно выразить в форме



где углерод выделяется в твердой фазе ( $s$ ), а водород — в газообразной. Однако указанная реакция выражает лишь окончательный результат пиролиза и протекает многими путями с возможным образованием большого числа сложных промежуточных углеводородных соединений. При этом углерод выделяется в различных аллотропных формах с самой разнообразной микроскопической структурой, таких как сажа (технический углерод), пирографиты, алмаз, фуллерены, нанотрубки и другие углеродные наноструктуры. Таким образом, (1) следует рассматривать как некоторый набор реакций ( $s$ ) с разными твердыми фазами углерода  $C(s)$  и разными путями протекания.

Соотношение (1) лишь схематически отражает многообразие структур образующегося в конечном итоге твердого углерода. Тем не менее из (1) видно, что, поскольку одним из конечных продуктов реакции является водород, облегчая или затрудняя образование водорода, можно смещать направление реакции пиролиза в том или ином направлении. В соответствии с принципом Ле-Шателье внешнее увеличение количества водорода должно приводить к замедлению либо даже смещению влево каждой из ( $s$ ) реакций (1). Однако, поскольку эти реакции протекают параллельно, в данном случае состав конечного продукта определяется не столько абсолютными, сколько относительными скоростями отдельных реакций, так что в действительности принцип Ле-Шателье не позволяет сделать содержательных заключений о влиянии водорода на конечные продукты синтеза.

В настоящее время существуют противоположные точки зрения на фактор влияния водорода в процессе синтеза УНТ. Наиболее распространено мнение, что добавление водорода в реактор для пиролитического синтеза увеличивает выход УНТ, одновременно уменьшая нежелательные отложения аморфного углерода [2–4]. В случае синтеза из углеводородов этот факт обычно связывают с восстановлением водородом окислов и гидрированием отложений аморфного углерода на каталитических частицах. В пользу этой гипотезы говорят также недавние результаты по очистке однослойных УНТ путем отжига в атмосфере водорода при повышенном давлении [5], а также по селективному отжигу металлических УНТ в водородной плазме [6].

В других вариантах синтеза с альтернативными углеводородами источниками углерода, когда водород не является одним из продуктов реакции, роль добавления водорода может быть еще более существенной. Так, в [7] атомарный водород использовался для активации синтеза однослойных нанотрубок путем создания непосредственно из частиц нанопорошкового углерода возбужденных атомов  $sp^2$ -C, которые затем переносились

потоком аргона к частицам катализатора. Сильное активизирующее влияние водорода наблюдается также, когда в качестве источника углерода используется СО [8–11], причем установлены оптимальные концентрации водорода, вблизи которых присутствие водорода может заметно увеличивать выход нанотрубок [9,10]. Показательно, что наиболее длинные однослойные УНТ удалось получить в реакциях с добавлением к буферному газу именно водорода [12].

Вместе с тем в ряде работ [13–17] отмечалось уменьшение количества и длины синтезируемых однослойных УНТ при введении водорода. В [16] это связывалось с насыщением свободных валентностей углерода, что может способствовать росту „открытых“ образований типа углеродных волокон или фрагментов графитовых плоскостей. В [17] указывалось на замедление под влиянием водорода процесса синтеза, что приводило к росту более крупномасштабных структур за счет эффективного увеличения размеров металлических наночастиц катализатора.

Присутствие водорода в реакторе в определенных случаях может способствовать также возникновению атомов углерода  $sp^3$ -гибридизации (такой же, как в кристаллическом алмазе), в то время как для синтеза нанотрубок требуются атомы  $sp^2$ -гибридизации. В работе [18] обработка многослойных нанотрубок водородной плазмой использовалась для превращения последних в нанокристаллический алмаз. В [18] был предложен двухступенчатый механизм такой трансформации: сначала атомарный водород формирует из нанотрубок  $sp^3$ -атомы аморфного углерода, которые затем выстраиваются в решетку алмаза (этот вывод справедлив также для синтеза алмазных пленок, в котором водород используется для стабилизации их роста, заметно уменьшая при этом вероятность графитизации [19]).

Таким образом, влияние водорода на синтез УНТ может быть весьма многообразным, причем целесообразность использования водорода при получении УНТ существенно зависит как от способа введения водорода в реактор, так и от других параметров синтеза. Исследование этого вопроса представляет несомненный интерес, особенно когда речь идет об активированном атомарном водороде.

В данной работе предлагается новая схема синтеза углеродных наноструктур химическим осаждением паров (CVD-синтез) с участием водорода, активированного диффузией через раскаленную металлическую перегородку. При этом используется уникальная способность водорода легко проходить сквозь разогретую металлическую стенку с переходом в атомарное состояние и далее проникать в пиролизный реактор из области повышенного давления в область пониженного. Поскольку другие газы не обладают этой способностью (или диффундируют значительно медленнее), одновременно происходит очистка водорода от примесей. Изменение концентрации водорода в широком диапазоне здесь достигается изменением температуры перегородки и/или

вариацией перепада давления, так что концентрация водорода становится „независимым“ параметром, поскольку при подаче или откачке водорода через перегородку остальные параметры синтеза и концентрации других реагентов остаются относительно неизменными. Это позволяет исследовать влияние водорода на рост углеродных наноструктур в различных условиях, варьируя источники углерода, буферные газы и катализаторы, а также температурные и другие параметры.

## Схема реактора и описание измерений

Схема предлагаемого реактора показана на рис. 1. Реактор представляет собой кварцевую вакуумную трубку 1, в которую вставлена тонкостенная никелевая трубка 2, разогреваемая до требуемой температуры подачей переменного тока. В 1 подается углеводород  $C_xH_y$  в смеси с буферным газом (аргоном), причем скорость потока и давление могут регулироваться. Водород подается под избыточным давлением внутрь 2 и диффундирует через стенки этой трубки. Выделение твердого углерода происходит либо непосредственно на поверхности 2, либо на закрепленных на этой поверхности специальных подложках 3, на которые наносились прекурсоры различных катализаторов. Изменяя давление водорода внутри 2, можно управлять диффузией водорода через стенки трубки. В частности, создавая вакуум внутри трубки 2, можно откачивать выделяющийся в процессе синтеза водород. Вся система помещена в охлаждаемый водой металлический кожух 4 с круглым окном 5 для наблюдения никелевой трубки и подложек. Трубка 2 в процессе эксперимента нагревается до 700–1000°C. Температура трубки и поверхностей подложки контролируется через 5 с помощью оптического пирометра. Важно отметить, что 2 может служить как для подачи водорода за счет создания в ней избыточного давления, так и для откачки водорода в случае создания в ней вакуума. В последнем случае мы имеем дело с обратным эффектом, когда водород, выделяющийся в качестве одного из продуктов синтеза, удаляется из реакционной зоны, сдвигая тем самым динамическое равновесие реакции пиролиза в сторону осаждения углерода.

Как и в традиционном случае химического осаждения паров в горячей камере, данный реактор позволя-

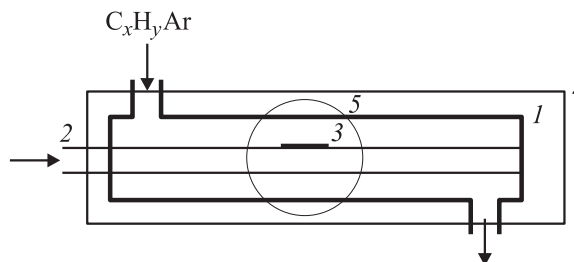


Рис. 1. Схема реактора для пиролизного осаждения углерода из газовой фазы.

ет исследовать различные схемы синтеза углеродных наноструктур, варьируя состав, давление и скорость натекания входящих газов, а также материалы подложки, катализаторы и температурные режимы. При этом можно использовать как нанесенные на подложку катализаторы, так и подавать прекурсоры катализаторов в смеси с углеводородом в газовой фазе. При использовании подложек синтез углеродных структур реализуется, как правило, на поверхности, обращенной к никелевой трубке и в непосредственной близости от нее. В таких экспериментах трубка играет роль нагревателя подложки и одновременно служит источником активированного водорода, который способен мигрировать с разогретой стенки трубки на подложку и синтезируемые на ней углеродные структуры.

По завершении процесса синтеза образцы углеродных депозитов либо собираются с поверхности трубки, либо наблюдаются непосредственно на поверхности подложек с помощью сканирующего и просвечивающего микроскопов, а также исследуются методом комбинационного рассеяния (КР). В качестве сканирующего микроскопа в экспериментах использовался микроскоп с довольно низким разрешением, позволяющим наблюдать детали не менее 20 nm, разрешение просвечивающего микроскопа достигало порядка 0.5 nm. При этом в случае просвечивающего микроскопа порошки депозита помещались в ацетон и подвергались ультразвуковой обработке с частотой 22 kHz 5–10 min. Полученная суспензия наносилась на угольную реплику с дифракционной решетки (1200 line/mm), подпыленную металлом.

Для проверки возможностей наблюдения с помощью имеющейся аппаратуры однослойных нанотрубок использовались тестовые образцы, содержащие порядка 20% однослойных нанотрубок.<sup>1</sup> В нашем случае разрешающая способность сканирующего электронного микроскопа оказалась недостаточной для выявления тонких деталей изучаемых нанообъектов и, в частности, установления различия между нанотрубками и нановолокнами со сплошной структурой. Поэтому сканирующий микроскоп использовался лишь для грубой характеристики наблюдаемых структур, позволяя, например, отличить волоконные образования от аморфного углерода. В отличие от этого использование просвечивающего микроскопа позволило рассмотреть каналы внутри нанотрубок и оценить толщину их стенок.

Спектр комбинационного рассеяния имеет характерную для однослойных УНТ форму с высокой интенсивностью сигнала КР, обусловленной резонансным характером рассеяния. Уникальная форма спектра КР для однослойных углеродных нанотрубок гарантирует их однозначное распознавание. Основными особенностями этого спектра наряду с высокой интенсивностью максимумов является расщепление тангенциальной моды вследствие наличия циркулярной периодичности, а также появление радиальных „дыхательных“ мод в

акустической области спектра с частотами, зависящими от диаметра нанотрубок. Благодаря этим особенностям даже небольшое количество однослойных нанотрубок в исходной саже может быть обнаружено.

Однако известно, что спектр многослойных нанотрубок не обладает характерными особенностями, обеспечивающими их однозначную идентификацию. Такой же спектр могут демонстрировать материалы, содержащие неупорядоченную фазу графита. Поэтому для характеристики синтеза многослойных УНТ использовались в основном данные просвечивающей микроскопии.

## Результаты экспериментов

На первом этапе исследований, который представлен в данной работе, изучались возможности синтеза в описанном выше реакторе различных углеродных наноструктур, и в первую очередь многослойных нанотрубок. При этом источником углерода служил ацетилен  $C_2H_2$  с Ar в качестве буферного газа, а углерод осаждался либо на поверхность никелевой трубки, либо на частицы нанесенных на подложки катализаторов. В качестве материалов подложек использовались чистый поликристаллический углерод, пластины кварцевого стекла, сапфира или кремния, а в качестве катализаторов — частицы кобальта или железа.

При синтезе с температурой нагрева трубки в диапазоне 700–1000°C наиболее легко образовывались нануглеродные волокна с диаметром порядка 50–200 nm и длиной порядка десятков микрон. Такие волокна имеют вид искривленных стержней без признаков полой сердцевины, что отчетливо видно на снимках, полученных на просвечивающем электронном микроскопе (рис. 2). На рис. 3 показан типичный пример спектра КР для нановолокон, полученных при осаждении углерода непо-

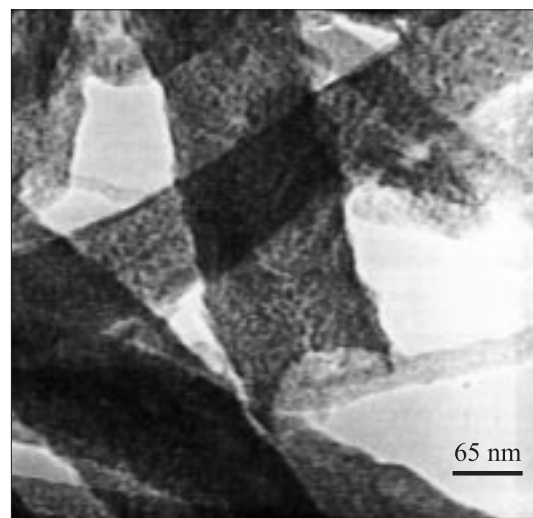


Рис. 2. Фотография углеродных волокон, не содержащих полой сердцевины (получена на просвечивающем электронном микроскопе).

<sup>1</sup> Эти образцы были любезно предоставлены нам Е.Д. Образцовой.

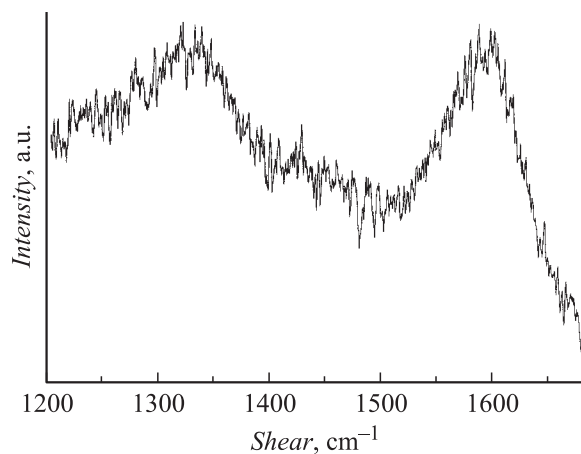


Рис. 3. Спектр КР для нановолокон.

средственно на никелевую трубку в статическом режиме (т.е. в отсутствие потоков буферного газа и ацетилена) при следующих значениях параметров синтеза: давление аргона и ацетилена — соответственно 0.2 и 0.6 atm, давление водорода внутри никелевой трубки 4 atm, время синтеза около 15 min, температура 800°C. Спектр синтезированных нановолокон не обладает характерными особенностями, он содержит как *G*, так и *D* моды, что может говорить о присутствующей микро- и нанокристалличности материала.

Образование таких волокон не требовало применения специальных катализаторов и подложек, поскольку они синтезировались непосредственно на никелевой трубке. При этом продукты синтеза часто содержали крупные волокна диаметром до 1  $\mu\text{m}$ , а также весьма незначительное количество многослойных нанотрубок с диаметром порядка 30–150 nm и длиной в несколько микрон (пример такой нанотрубки показан на рис. 4).

В случае использования подложек с нанесенными на них частицами катализаторов, как и в классическом методе *CVD* в горячей камере, разнообразие синтезируемых наноструктур оказывается значительно больше. При этом на подложках осаждается как аморфный углерод и частицы сажи, так и разнообразные углеродные волокна и (главным образом многослойные) нанотрубки. На рис. 5 приведен интересный пример многослойных нанотрубок, имеющих форму ежей, которые образуются на крупных частицах железа.

Вариант подачи катализатора в газовой фазе рассматривался с использованием в качестве прекурсора ферроцена. При этом перед подачей в реактор ацетилен пропусклся через раствор ферроцена в толуоле или спирте, после чего обычным образом смешивался с буферным газом (Ar). В результате на никелевой трубке выделялся депозит, который состоял в основном из связок нановолокон самых разнообразных масштабов и небольшого количества многослойных нанотрубок с примесью аморфного углерода (рис. 6).

Опишем подробнее случай, когда в качестве подложки использовалась пластина кварцевого стекла с нанесенными на нее частицами кобальта. Прежде всего на пластину наносились несколько капель прекурсора катализатора — 0.4% раствора ацетата кобальта в воде. После просушки на воздухе пластина помещалась в печь,



Рис. 4. УНТ, полученные на никелевой подложке без дополнительного введения катализатора.

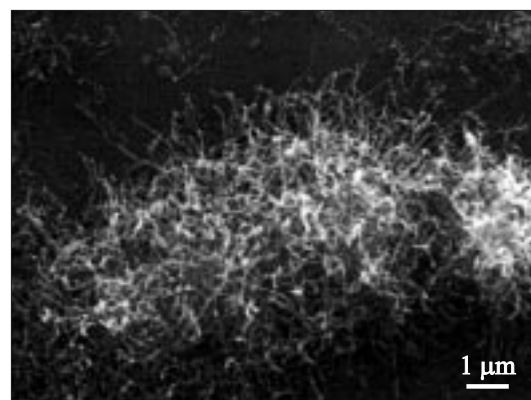


Рис. 5. Пример нанотрубок со структурой „ежа“, вырастающих на частице катализатора.

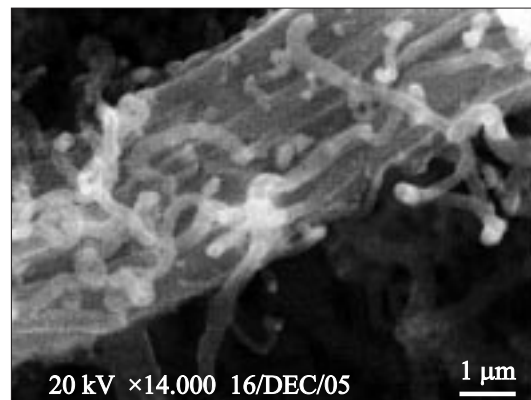
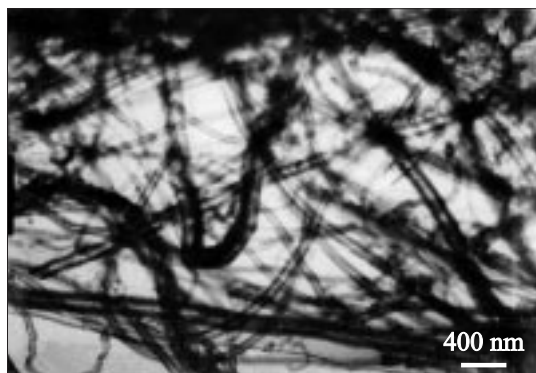
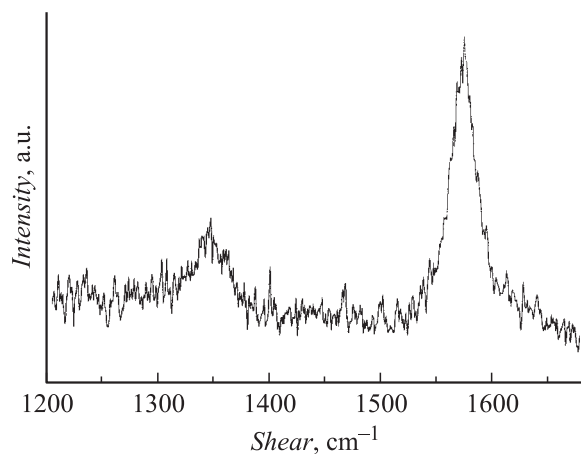


Рис. 6. Пучки нановолокон и нанотрубок, полученных при подаче катализатора в газовой фазе.



**Рис. 7.** Фотография образца многослойных нанотрубок, полученная на просвечивающем электронном микроскопе.



**Рис. 8.** „Характерный“ спектр многослойных нанотрубок.

где отжигалась на воздухе в течение 10 min при температуре 400°C. Затем она закреплялась на наружной поверхности трубки, которая разогревалась до 700°C в атмосфере аргона. После этого внутрь никелевой трубки подавался водород под давлением 4 atm, который просачивался через раскаленную поверхность трубки. При этом давление водорода внутри кварцевой трубки росло со скоростью около 0.01 atm/min. Катализатор наносился на поверхность, примыкающую к никелевой трубке, что позволяло выходящему из нее водороду непосредственно попадать на поверхность катализатора. После отжига в атмосфере аргона и водорода в течение 10 min в кварцевую трубку подавалась смесь аргона с ацетиленом в соотношении  $Ar/C_2H_2 = 10/1$  при давлении 0.02 atm одновременно с повышением температуры никелевой трубки до 900°C. Синтез продолжался в течение 3 min, после чего газ из кварцевой трубки откачивался, а температура никелевой трубки снижалась до комнатной. В результате на поверхности катализатора наблюдалось осаждение депозита, тогда как остальная часть подложки оставалась чистой.

Полученные образцы депозитов исследовались с помощью КР, а также на сканирующем и просвечиваю-

щем электронных микроскопах. Результаты исследования спектров комбинационного рассеяния не выявили наличия однослойных нанотрубок, однако и не позволили сделать однозначного заключения о наличии или отсутствии в образцах многослойных УНТ. Разрешение имеющегося у нас в наличии сканирующего электронного микроскопа также оказалось недостаточным для однозначной характеристики наноструктур, так как его хватало лишь для выявления крупномасштабных характеристик: отчетливо видны лишь нановолокна с диаметром порядка 50 nm и больше, без выявления их более тонкой структуры. Однако использование просвечивающего электронного микроскопа позволило однозначно установить наличие многослойных углеродных нанотрубок (рис. 7).

Показанный на рис. 7 образец, синтезированный на поверхности подложки, обращенной к никелевой трубке, представляет собой скопление перепутанных стержней и трубок. Стержни сильно скручены и изогнуты. Среди трубок встречаются как изогнутые, так и прямые, длинные и ровные. Прямые трубки имеют длину до 10  $\mu m$  и более. Диаметр трубок — от 9 до 100 nm. Трубки диаметром 9 nm составляют не более 1% от общего количества, а основная масса наблюдаемых УНТ имеет диаметр от 30 до 60 nm.

Подобно описанному примеру (рис. 7) в оптимальных условиях синтеза на подложках со следами ацетата кобальта в продуктах пиролиза содержалось 50–70% многослойных нанотрубок. В случае отклонения от оптимальных условий в продуктах пиролиза повышалось содержание нановолокон и аморфного углерода, а при более низких температурах возникали более толстые волокна, сильно загрязненные островками аморфного углерода и частицами сажи. При этом, как уже отмечалось, спектр КР многослойных нанотрубок не обладает особенностями, позволяющими проводить их однозначную идентификацию только спектроскопическими методами. Однако в экспериментах наблюдалась также форма спектра с хорошо выраженным максимумом (рис. 8), которая в литературе часто приводится как „характерная“ для многослойных трубок.

## Выводы

Предложен и реализован экспериментально новый метод синтеза углеродных наноструктур, позволяющий в процессе химического осаждения углерода независимо регулировать концентрацию водорода при сохранении в активной зоне реактора всех прочих параметров. Исследованы процессы синтеза УНТ в рассматриваемом реакторе. Приведенные примеры показывают возможность получения широкого спектра нановолокон и нанотрубок с самой разнообразной структурой.

Показано, что в описываемом реакторе с подачей активированного водорода в отсутствие катализаторов на никелевой трубке высаживаются в основном УНТ,

загрязненные аморфным углеродом, тогда как при разнообразных вариантах введения катализатора как нанесенных на подложки, так и в газовой фазе легко осуществим синтез многослойных УНТ. Оптимизация условий синтеза для роста УНТ представляет достаточно сложную задачу, решение которой позволяет довести количество синтезируемых многослойных нанотрубок до 50–70%.

Примеры синтеза нанотрубок, приведенные выше, свидетельствуют о пригодности данного реактора для исследования влияния активированного водорода на процесс синтеза УНТ. Можно ожидать, что подбором катализаторов с металлическими частицами нанометровых размеров и изменением состава и режимов подачи газовой фазы в ближайшей перспективе можно будет существенно повысить выход однослойных нанотрубок.

Полученные результаты открывают новый подход к проблеме заполнения углеродных нанотрубок водородом с использованием спилловер-эффекта как на стадии их роста в процессе синтеза, так и при „отжиге“ в атмосфере водорода по окончании собственно процессов пиролиза.

Авторы признательны С.Г. Черноок за содействие в работе на сканирующем электронном микроскопе.

Работа выполнена при поддержке гранта 04-02-81017-Бел2004\_а Российского фонда фундаментальных исследований.

## Список литературы

- [1] *Апресян Л.А., Власов Д.В.* // Препринт № 24 ИОФ РАН. Москва. 2004. С. 1–70.
- [2] *Ivanov V., Nagy J.B., Lambin P.* et al. // Chem. Phys. Lett. 1994. Vol. 223. P. 329–335.
- [3] *Dong L.* et al. // J. Nanosci. Nanotechnol. 2002. Vol. 2. P. 155–160.
- [4] *Nozaki T., Kimura Y., Okazaki K.* // J. Phys. D. 1994. Vol. 35. P. 1–6.
- [5] *Orlanducci S.* et al. // Chem. Phys. Lett. 2003. Vol. 367. P. 109–115.
- [6] *Tran N.E., Lambrakos S.G.* // Nanotechnology. 2005. Vol. 16. P. 639–646.
- [7] *Hassanien A., Tokumoto M., Umtek P.* et al. // Nanotechnology. 2005. Vol. 16. P. 278–281.
- [8] *Bladh K., Falk L.K.L., and Rohmund F.* // Appl. Phys. 2000. Vol. A70. P. 317–322.
- [9] *Lu C.* et al. // Int. Conf. on Sci. Appl. of Nanotubes, Boston College (USA) July 6–11, 2002.
- [10] *Zheng B., Lu C., Gu G.* et al. // Nano Lett. 2002. Vol. 2. P. 895–898.
- [11] *Huang S., Cai X., Du Ch.* et al. // J. Chem. Phys. 2003. Vol. B107. P. 13251–13254.
- [12] *Zheng L.X., O'Connell M.J., Doorn S.K.* et al. // Nat. Mater. 2004. Vol. 3. P. 673–676.
- [13] *Hao Y.* et al. // IUMRS-ICEM-2002. Xi'an. China, 10–14 June, 2002.
- [14] *Singh C.* et al. // Carbon. 2003. Vol. 41. P. 359–368.
- [15] *Singh C.* et al. // Physica. 2002. Vol. B323. P. 339–340.

- [16] *Nolan P.E., Schabel M.J., Lynch D.C., and Cutler A.H.* // Carbon. 1995. Vol. 33. P. 79–85.
- [17] *Resasco D.E., Herrera J.E., and Balzano L.* // J. Nanosci. Nanotechnol. 2004. Vol. 4. P. 1–10.
- [18] *Sun L.T.* // Appl. Phys. Lett. 2004. Vol. 84. P. 2901–2903.
- [19] *Welz S., Gogotsi Yu., McNallan M.J.* // J. Appl. Phys. 2003. Vol. 93. P. 4207–4214.