

03

Определение оптимальной скорости потока газа-носителя при росте массивов углеродных нанотрубок

© А.Г. Куреня, Д.В. Городецкий, В.Е. Архипов, А.В. Окотруб

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
Новосибирск
E-mail: gordim2005@yandex.ru

Поступило в Редакцию 26 октября 2012 г.

Массивы ориентированных углеродных нанотрубок (УНТ) синтезированы в проточном газофазном химическом реакторе при термическом разложении реакционной смеси (2%-й раствор ферроцена в толуоле) на поверхности кремниевых подложек, нагретых до 800°C. Обнаружено изменение высоты массива УНТ в зависимости от положения подложки в реакторе и скорости потока газа-носителя. Различие полученных зависимостей и профиля температуры в реакторе указывает на необходимость учета изменения концентрации активного углеродного компонента в газовой смеси. Предложено выражение, связывающее параметры синтеза и толщину массива УНТ, формирующегося на подложке.

Метод осаждения химического пара на частицах катализатора (Catalytic Chemical Vapor Deposition — CCVD) широко используется как для массового производства УНТ, так и для роста массивов ориентированных УНТ на различных подложках [1]. Наиболее разработаны методики синтеза массивов из многослойных УНТ на кремниевых подложках [2]. На первом этапе на поверхности подложки формируется слой каталитических наночастиц (обычно никеля, кобальта или железа), затем в зону синтеза с потоком газа-носителя подаются пары углеродсодержащего вещества, которое под действием высокой температуры (700–1000°C) разлагается на поверхности металлической частицы. В литературе описано несколько способов формирования каталитических наночастиц. Например, тонкая пленка металла может быть нанесена на подложку литографически [3] или вакуумным напылением [4]. Однако наиболее простым является способ формирования частиц катализатора из газовой фазы в результате термолиза

металлорганических соединений [5]. Данный способ реализован нами в рамках аэрозольного CCVD-метода с использованием в качестве источника катализатора ферроцена $(C_5H_5)_2Fe$. Органическую жидкость с предварительно растворенным ферроценом впрыскивают в газовый поток инертного газа, который доносит пары углеводорода и ферроцена до кремниевой подложки. В зависимости от температуры подложки и концентрации ферроцена в реакционной смеси на подложке сначала формируются металл-графеновые слои, потом начинают расти нанотрубки, которые самоорганизуются в массив [7]. В этом случае рост УНТ происходит одновременно на всей подложке. Скорость роста и морфология нанотрубок определяются такими ключевыми параметрами CCVD-процесса, как температура, скорость потока газ-носителя, состав реакционной смеси [8–10]. Механизм образования УНТ включает стадии разложения молекул углеводорода на поверхности частицы катализатора и диффузию атомов углерода по поверхности или через объем частицы. Большинство экспериментальных и теоретических исследований в настоящее время выполнены именно для изучения этой фазы синтеза УНТ [11]. В реальных CCVD-реакторах существуют особенности роста УНТ на подложках, связанные с профилем температуры в реакторе и распределением концентраций реагентов. Для описания таких процессов используются достаточно сложные расчеты, учитывающие тепломассоперенос на частицах катализатора (например [12]). Эти процессы могут быть оптимизированы для каждого типа углеводородного реагента, катализатора, газа-носителя в определенной конструкции реактора [13,14].

Целью данной работы является исследование влияния скорости потока аргона на рост массивов УНТ на кремниевых подложках с использованием толуола в качестве источника углерода и ферроцена в качестве источника катализатора в аэрозольном CCVD-процессе.

Конструкция CCVD-реактора схематически представлена на рис. 1. Реактор состоит из кварцевой трубы диаметром 30 мм, вложенной в трубчатую печь из нержавеющей стали диаметром 42 мм. Для проведения эксперимента печь разогревали до температуры 800°C. Аргон (чистотой 99,99%) использовался как газ-носитель, обеспечивающий доставку источника углерода и катализатора в зону зарождения и последующего роста массивов УНТ. Синтез массивов вертикально ориентированных УНТ проводился на подложках размером 10 × 10 мм, изготовленных из кремниевых пластин марки КЭФ 4, 5 с ориентацией [100]

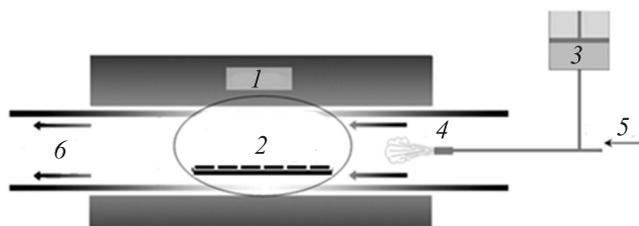


Рис. 1. Схема СВVD-реактора. Эллипсом выделена центральная зона реактора, в которой протекают процессы разложения паров реакционной смеси и формирования массивов УНТ. Цифрами обозначены: 1 — печь; 2 — кремниевые подложки; 3 — шприц с реакционной смесью; 4 — инжектор впрыска; 5 — ввод газа-носителя; 6 — вывод отработанных газов.

и толщиной ~ 0.2 mm. Очищенные подложки (6 штук) располагали на кварцевой лодочке на расстоянии 1 cm друг от друга. Лодочку вводили в центральную зону реактора. Реакционную смесь (2%-й раствор в толуоле $C_6H_5CH_3$) подавали в зону синтеза в виде аэрозоля через инжектор. Пары реакционной смеси подхватывались газом-носителем и переносились в зону синтеза. Синтез УНТ осуществлялся при трех скоростях потока аргона 150, 200 и 250 cm^3/min в течение 3 h.

Оптические фотографии полученных образцов представлены на рис. 2, *a*. Расстояние подложки от инжектора реакционной смеси последовательно увеличивается справа налево. При скорости потока 150 cm^3/min наиболее толстый углеродный слой УНТ ($\sim 1400 \mu m$) формируется на первой подложке и затем постепенно уменьшается до 900 μm с удалением подложки от инжектора. При скорости потока 200 cm^3/min наибольшую толщину слоя нанотрубок имели центральные подложки ($\sim 1600 \mu m$). При увеличении скорости потока газа-носителя до 250 cm^3/min максимальную скорость роста и соответственно максимальную толщину имел слой УНТ на шестой подложке ($\sim 1500 \mu m$).

Типичное изображение массива УНТ, полученное с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе Hitachi S-3400N, приведено на рис. 2, *b*. Массив состоит из сонаправленных нанотрубок, имеющих преимущественную перпендикулярную ориентацию относительно поверхности подложки.

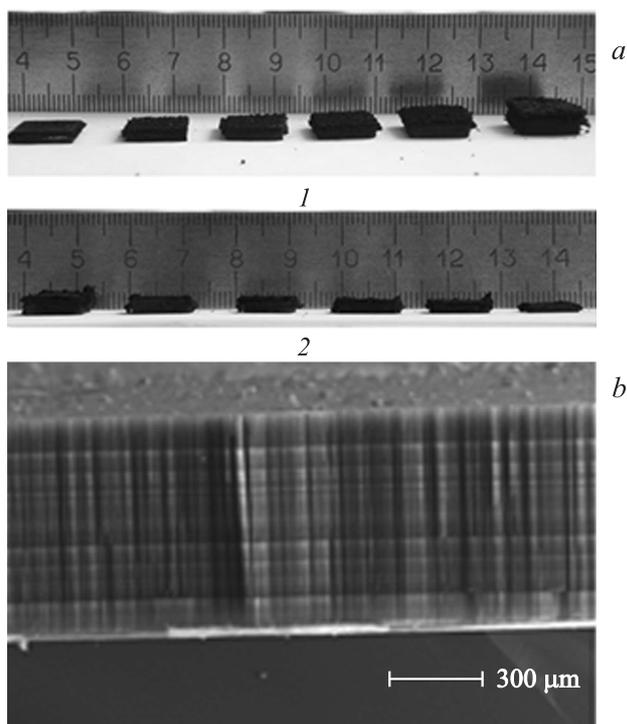


Рис. 2. *a* — оптические фотографии массивов УНТ в зависимости от положения подложки в реакторе (правая подложка наиболее близка к инжектору) при скоростях потока газа-носителя 150 (1) и 250 cm^3/min (2). *b* — РЭМ-изображение массива УНТ, синтезированного при скорости потока газа-носителя 150 cm^3/min .

В соответствии с уравнением Аррениуса скорость роста УНТ определяется концентрацией активной углеродсодержащей компоненты и температурой. Температурный профиль относительно центра реактора, измеренный в отсутствие потока аргона и при скоростях потока 150, 200 и 250 cm^3/min , представлен на рис. 3, *a*. Во всех рассмотренных случаях температура увеличивается от начала реакционной зоны, имеет максимальное значение в центре реактора и затем постепенно понижается.

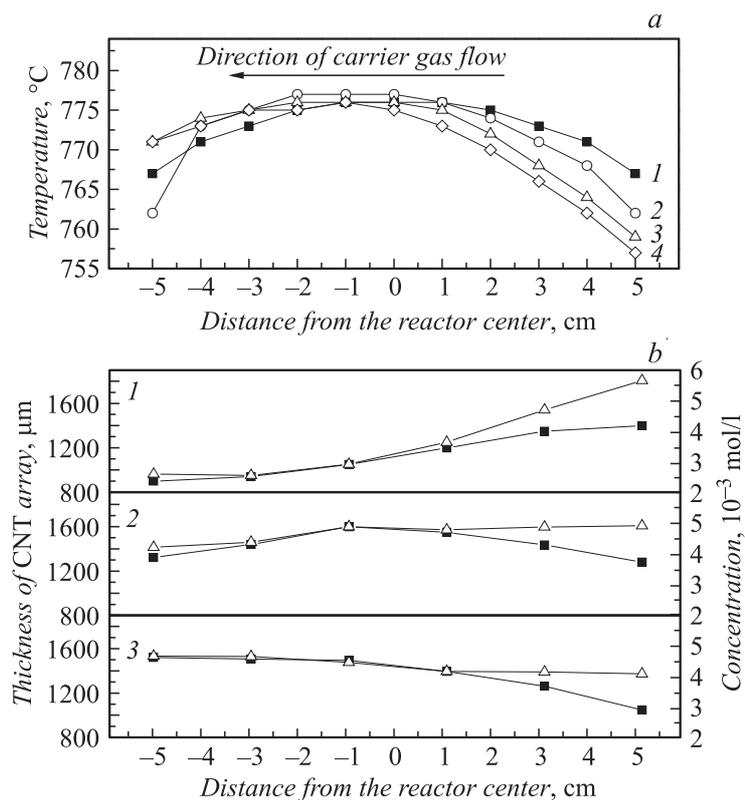


Рис. 3. *a* — зависимость температуры подложек в трубчатом реакторе относительно их положения при скорости потока: 1 — поток отсутствует; 2 — 150; 3 — 200; 4 — 250 cm³/min. *b* — зависимости толщины массива УНТ и рассчитанных концентраций активированных молекул толуола от расстояния от центра реактора при различных скоростях потока газа-носителя: 1 — 150; 2 — 200; 3 — 250 cm³/min. Заполненные квадраты — экспериментальные данные по толщине массивов УНТ, незаполненные треугольники — рассчитанные концентрации.

Зависимости толщины массива от положения подложки в реакторе представлены на рис. 3, *b* для разных скоростей потока газа-носителя. Сравнение данной зависимости с распределением температуры в реакторе не выявило общих закономерностей. Таким образом, объяснить

различие скоростей роста нанотрубок на подложках, имеющих различное положение в реакционной зоне, только температурным фактором не представляется возможным и следует учитывать изменение концентрации активных молекул углеродсодержащего вещества.

Стадия роста УНТ лимитирована пространственной концентрацией активных молекул, поэтому толщина пленки $H(x)$, сформировавшейся на подложке, расположенной в конкретном месте реактора, пропорциональна концентрации активной углеродной компоненты в реакционной зоне. Концентрация этой компоненты зависит от исходной концентрации углеродных молекул C_{A_0} , энергии активации E_A и скорости распада молекул с константой скорости k_1 и температуры $T(x)$ в реакторе в соответствии с формулой

$$H(x) \sim C(x) \sim aC_{A_0} e^{-\frac{k_1 * x}{v}} e^{-\frac{E_A}{R * T(x)}},$$

где a — предэкспоненциальный фактор, слабо зависящий от температуры; v — линейная скорость перемещения газовой фазы в реакторе, которая может быть получена из значения скорости потока газаносителя с учетом диаметра реактора; x — координата положения в реакторе. Данное выражение было использовано для расчета концентрации активной углеродной компоненты в точках, соответствующих положению подложек в реакторе.

Изменение пространственной концентрации доли активированных молекул при различных скоростях потока газа-носителя представлены на рис. 3, *b* незаполненными треугольниками. Как видно, эти зависимости довольно значительно отличаются от простого экспоненциального уменьшения концентрации исходного вещества. Это объясняется вкладом растущей и падающей экспонент в уравнение расчета пространственной концентрации активной компоненты газовой фазы. При скорости потока газа носителя $150 \text{ cm}^3/\text{min}$ концентрация паров толуола быстро уменьшается от первой подложки до шестой. В этом случае в протяженной зоне реакции происходит быстрое уменьшение исходной концентрации как молекул толуола, так и их активированной части. При увеличении скорости потока до $200 \text{ cm}^3/\text{min}$ происходит уменьшение общей концентрации молекул толуола, однако концентрация активированных молекул на участке от первой до четвертой подложек изменяется незначительно, а на участке с четвертой по шестую подложки происходит резкое уменьшение их концентрации.

Таким образом, на первых подложках уменьшение концентрации потока паров толуола компенсируется небольшим увеличением температуры газа и, следовательно, концентрации активированных молекул. На последних подложках толщина массивов УНТ уменьшается, так как уменьшается температура и концентрация исходного вещества. При увеличении скорости потока газа-носителя до $250 \text{ cm}^3/\text{min}$ концентрация толуола постепенно падает, тогда как концентрация активированной части молекул растет (рис. 3, *b*). Такая зависимость обусловлена недостаточно высокой температурой газовой фазы, так как из-за повышенной скорости потока газовая среда, проходящая через центр реактора, не успевает нагреться до равновесной температуры. Отсутствие изменения толщины массива УНТ на пятой и шестой подложках обусловлено прогревом потока газа носителя над поверхностью этих подложек.

В заключение следует отметить, что проведенное исследование свидетельствует о важности учета изменения концентрации углерода в газовой фазе CCVD-реактора. Формирование на подложке массива ориентированных УНТ нужной длины можно контролировать, задавая начальную концентрацию углерода, температуру синтеза и помещая подложку в конкретное положение рабочей зоны трубчатого реактора.

Работа выполнена в рамках государственного контракта № П1282 Федеральная целевая программа „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“.

Список литературы

- [1] *Kumar M., Ando Y.* // J. Nanosci. Nanotechnol. 2010. V. 10. P. 3739–3758.
- [2] *McKee G.S.B., Decker C.P., Veechio K.S.* // Carbon. 2009. V. 47. P. 2085–2094.
- [3] *Orlanducci S., Sessa V., Terranova M.L., Rossi M.* // Chem. Phys. Lett. 2003. V. 367. P. 109–115.
- [4] *Kim H.S., Kim B., Lee B.* // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113. P. 17983–17988.
- [5] *Rao C.N.R., Rahul S., Satishkumar B.C.* // Chem. Commun. 1998. P. 1525–1526.
- [6] *Кудашов А.Г., Куреня А.Г., Окотруб А.В., Гусельников А.В., Данилович В.С., Булушева Л.Г.* // ЖТФ. 2007. Т. 77. В. 12. С. 96–100.
- [7] *Окотруб А.В., Булушева Л.Г., Кудашев А.Г., Белавин В.В., Комогорцев С.В.* // Российские нанотехнологии. 2008. Т. 3. С. 122–131.
- [8] *Nessim G.D.* // The Royal Society of Chemistry. 2010. V. 2. P. 1306–1323.

- [9] *Castro C., Pinault M., Coste-Leconte S., Porterat D., Bendiab N., Reynaud C., Mayne-L'Hermite M.* // *Carbon*. 2010. V. 48. P. 3807–3816.
- [10] *Seah Choon-M., Chai Siang-P., Mohamed A.R.* // *Carbon*. 2011. V. 49. P. 4613–4635.
- [11] *Kuznetsov V.L., Usoltseva A.N., Chuvilin A.L.* // *Physical Review*. B. 2001. V. 64. P. 235 401.
- [12] *Зыскин А.Г., Аветисов А.К., Кучаев В.Л., Шапатуна Е.Н., Христиансен Л.* // *Кинетика и катализ*. 2007. Т. 48. № 3. С. 357–364.
- [13] *Pirard S.L., Pirard Jean-P.* // *AIChE J.* 2009. V. 55. N 3. P. 675–686.
- [14] *Celnika M., Westa R., Morganna N., Krafta M., Moissalab A., Wenc J., Greenc W., Ritcherc H.* // *Carbon*. 2008. V. 46. P. 422–433.