

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ
И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.784

КОРРЕЛЯЦИЯ РАЗМЕРНЫХ ФАКТОРОВ НАНОКАТАЛИЗАТОРА
И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

© 2022 г. О. А. Томилина^а*, А. А. Коншин^а, Е. Т. Милокова^а, С. В. Томилин^а, В. Н. Бержанский^а

^аКрымский федеральный университет им. В.И. Вернадского, просп. Вернадского, 4, Симферополь, 295006 Россия

*e-mail: olga_tomilina@mail.ru

Поступила в редакцию 08.04.2022 г.

После доработки 15.07.2022 г.

Принята к публикации 11.09.2022 г.

Приведены результаты исследования влияния размера наночастиц Ni-катализатора на размерные параметры углеродных нанотрубок (УНТ), синтезированных методом каталитического пиролиза углеводорода (этанола). В качестве Ni-катализатора использованы самоорганизующиеся наночастицы, полученные методом термической грануляции сверхтонкой пленки Ni на подложке монокристаллического Si. Выявлена корреляция между размерами каталитических наночастиц и диаметром синтезированных нанотрубок. Показано, что зависимость диаметра УНТ от размера наночастиц Ni-катализатора имеет сложный характер и содержит несколько участков с линейной аппроксимацией, при этом диаметр нанотрубки примерно равен либо меньше диаметра катализатора, на котором она выросла.

Ключевые слова: нанокатализатор, углеродная нанотрубка, пиролиз углеводорода, размерный фактор

DOI: 10.31857/S0015323022100321

ВВЕДЕНИЕ

Углеродные нанотрубки (УНТ) являются одним из наиболее популярных наноматериалов. УНТ обладают уникальными физическими свойствами, такими как механическая прочность, электро- и теплопроводность, поверхностная и оптическая абсорбция и т.д. [1–9]. В связи с этим одной из актуальных проблем углеродной нанотехнологии является контролируемый синтез УНТ с заданными параметрами.

Одним из распространенных методов синтеза УНТ является метод CVD (англ. Chemical vapor deposition – химическое осаждение из паровой фазы) [10–12]. В данном методе углеродсодержащий газ (пар) разлагается на подложке-носителе, (как правило, термически), при этом углерод оседает на поверхности, а остальные компоненты в газовой фазе удаляются из реакционного объема.

Для формирования УНТ из осажденного углерода применяются наночастицы катализатора. Чаще всего это наночастицы ферромагнитных металлов (железо, никель, кобальт) или соединений на их основе [11]. Такие катализаторы получают либо в виде коллоидного раствора, либо в виде наночастиц, осажденных на поверхность подложки-носителя. Очевидно, что размер наночастиц катализатора и условия синтеза имеют прямое влияние на параметры получаемых нанотрубок. Существует достаточно большое количе-

ство работ, посвященных вопросам влияния размерных параметров катализаторов на кинетические параметры роста и размеры углеродных нанотрубок [13–20].

В частности, в работах [13–16] приводятся данные по соотношению диаметра катализаторов и диаметра углеродных нанотрубок. Однако данные указаны либо в виде усредненных параметров в табличном представлении, либо даны общие данные статистики распределения катализаторов и нанотрубок по размерам, без анализа корреляционной зависимости. В работе [17] приводится вывод о том, что диаметр нанотрубки не зависит от диаметра катализатора, что представляется весьма сомнительным. Часть теоретических и экспериментальных работ [18–20] посвящены исследованию влияния размеров катализаторов на кинетику роста УНТ, при этом утверждается, что диаметр нанотрубок коррелирует со скоростью синтеза. Таким образом исследование непосредственной функциональной зависимости между диаметром наночастицы катализатора и диаметром углеродной нанотрубки, которая на ней выросла, является недостаточно освещенной и, следовательно, актуальной научной проблемой.

Настоящая работа посвящена исследованию влияния размера самоорганизующихся наночастиц Ni-катализатора на параметры углеродных нанотрубок, синтезированных на его основе ме-

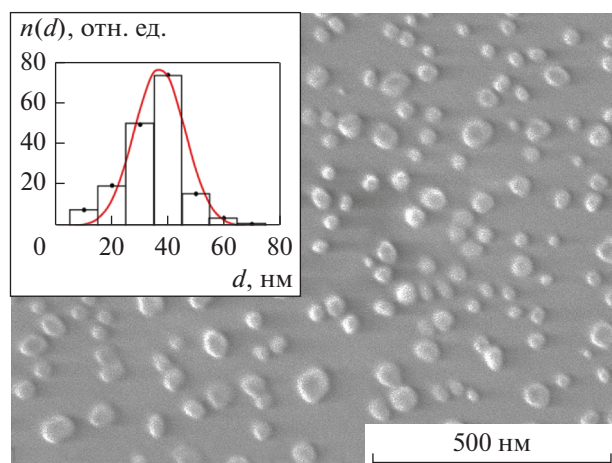


Рис. 1. РЭМ-снимок поверхности самоорганизующихся наночастиц Ni на Si-подложке. На вставке показано распределение наночастиц по размерам (столбцы – экспериментальные данные, линия – аппроксимация функцией Гаусса).

тодом пиролиза углеводорода. Использование наночастиц катализатора, полученного методом грануляции пленки чистого никеля, имеет преимущество при анализе размерных эффектов (по сравнению с коллоидными наночастицами), поскольку в этом случае каталитические наночастицы содержат только чистый материал катализатора и не имеют примесей и оболочек [21–23].

ПОЛУЧЕНИЕ ОБРАЗЦОВ

Образцы углеродных нанотрубок в данной работе были получены CVD-методом каталитического пиролиза этанола в реакторе CVDomna III+. В данном реакторе газообразный источник углерода (C_2H_5OH) сначала окисляется до монооксида углерода CO, который затем разлагается на Ni-катализаторе, образуя при этом атомарный углерод.

Ni-катализатор представляет собой самоорганизующиеся наночастицы никеля на поверхности подложки из полированного монокристаллического кремния. Наночастицы Ni были получены методом термоактивированной грануляции (отжиг при $450^\circ C$ в течение 3 ч в вакууме 5×10^{-4} Па) сверхтонкой пленки Ni толщиной порядка 2 нм. Пленка была получена методом термического напыления (напыление и отжиг производили в едином технологическом цикле без доступа атмосферного воздуха) [24].

На рис. 1 показан снимок морфологии самоорганизующихся наночастиц Ni на Si подложке, полученных с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ). Как видно из рисунка, наночастицы Ni имеют форму, близкую к округлой. Размеры наночастиц варьируются в диапазоне от 7 до 70 нм (редко 80 нм), средний размер частиц

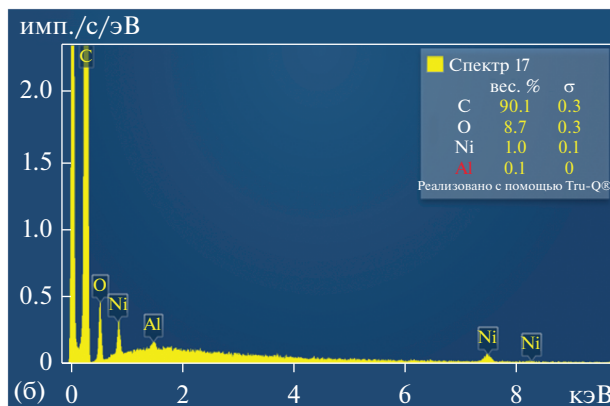
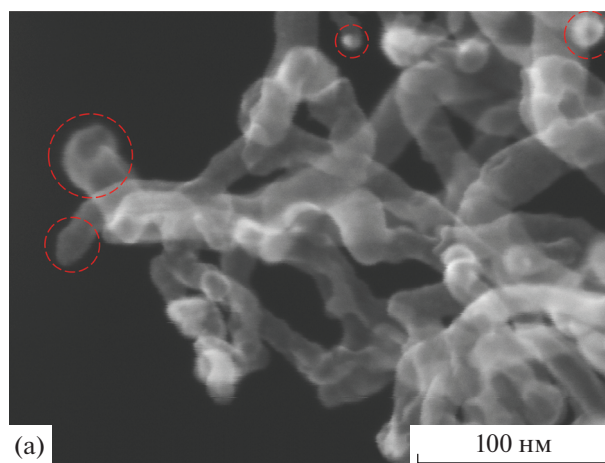


Рис. 2. РЭМ-исследование параметров УНТ: а – общий снимок морфологии нанотрубок с высоким пространственным разрешением, б – энергодисперсионный рентгеновский микроанализ химического состава образца.

35–40 нм, среднеквадратичное отклонение составляет 9 нм, распределение достаточно хорошо аппроксимируется Гауссианом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Для исследования на РЭМ углеродные нанотрубки вместе с Ni-катализатором отделяли от Si-подложки и помещали на предметную сетку. Морфология синтезированных УНТ показана на РЭМ-снимке высокого разрешения (рис. 2а). Видно, что нанотрубки представляют собой протяженные структуры различного диаметра от 10 до 20 нм. Концы нанотрубок закрыты сферическими наночастицами Ni-катализатора (примеры на снимке обозначены пунктиром) [25].

Энергодисперсионный рентгеновский микроанализ элементного состава образца УНТ на Ni-катализаторе (рис. 2б) показал наличие выраженных пиков углерода (непосредственно УНТ), никеля (нанокатализатор) и кислорода (входит в окись Ni, адсорбированные пары воды, углекис-

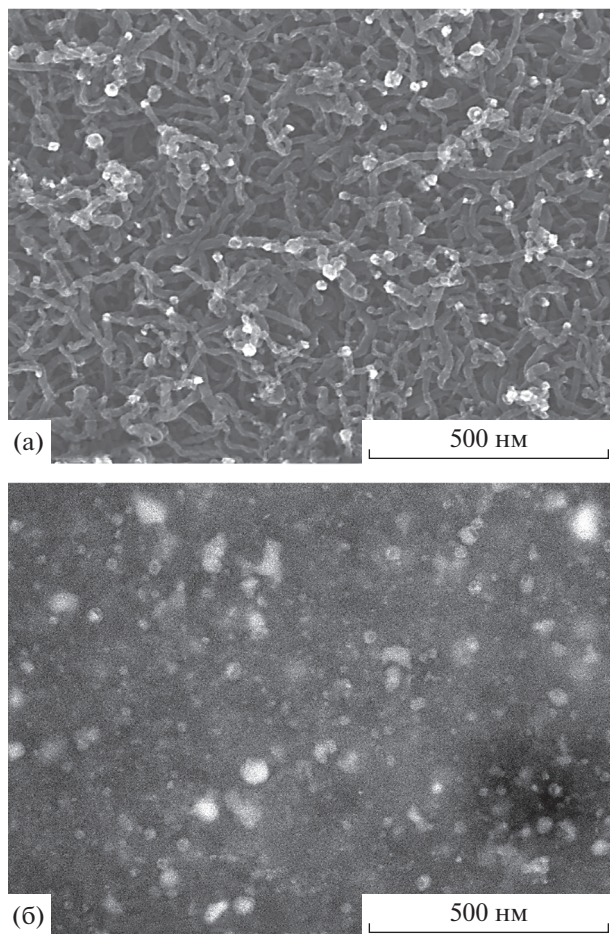


Рис. 3. РЭМ-снимок морфологии УНТ совместно с Ni-катализатором: а – детектирование вторичных электронов, б – детектирование отраженных электронов.

лого газа и других веществ, содержащихся в атмосферном воздухе), а также следовые включения Al (очевидно из алундовой керамики реактора).

РЭМ-исследование корреляции размерных параметров УНТ (диаметр трубки) и Ni-катализатора (диаметр наночастицы) показано на рис. 3. Для этого исследование проводилось на одном участке образца при одновременном детектировании вторичных электронов (рис. 3а) и отраженных (обратно рассеянных) электронов (рис. 3б).

Детектирование во вторичных электронах позволяет получить хорошее пространственное разрешение рельефа поверхности УНТ. Это дает возможность оценить форму и геометрию нанотрубок. Детектирование в отраженных электронах дает хороший контраст между компонентами образца, отличающимися химическим составом (композиционный контраст). Это позволяет визуально отличить “тяжелый” Ni в составе катализатора от “легкого” углерода в нанотрубках. Таким образом, сравнивая РЭМ-снимки, полученные в

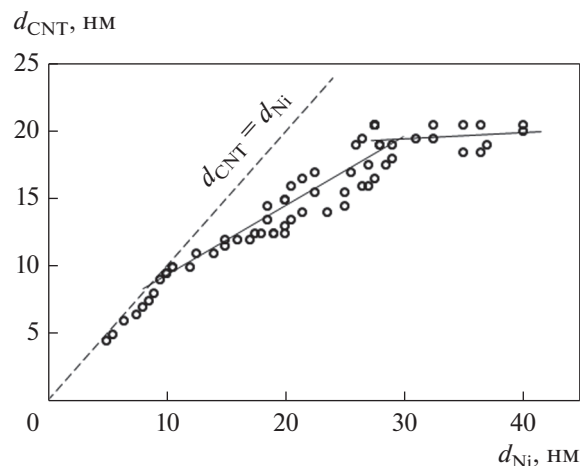


Рис. 4. Корреляционная зависимость диаметра УНТ от диаметра наночастиц Ni-катализатора.

отраженных и вторичных электронах, можно проследить корреляцию между размером наночастиц катализатора и диаметром нанотрубки.

На рис. 4 представлена корреляционная зависимость диаметра нанотрубки d_{CNT} от диаметра наночастиц Ni-катализатора d_{Ni} , на котором эта трубка выросла. Видно, что всю совокупность точек на рис. 4 можно разбить на три области с близким к линейному характеру зависимости $d_{CNT}(d_{Ni})$. Так, при малых размерах катализатора ($d_{Ni} \leq 10$ нм) диаметр нанотрубки примерно равен диаметру катализатора (разница не превышает 10%). При этом аппроксимирующая линейная функция $d_{CNT} = 0.98d_{Ni} - 0.57$, для которой коэффициент достоверности аппроксимации (коэффициент детерминации) $R^2 = 0.98$.

При размерах катализатора d_{Ni} (диаметре наночастицы) от 10 до 27 нм зависимость $d_{CNT}(d_{Ni})$ также близка к линейной, но при этом диаметр трубки существенно меньше диаметра катализатора (точки лежат ниже прямой $d_{CNT} = d_{Ni}$). При этом разница между d_{CNT} и d_{Ni} тем больше, чем больше диаметр катализатора d_{Ni} (около 10% при $d_{Ni} = 10$ нм и до 40% при $d_{Ni} = 27$ нм). Уравнение аппроксимирующей прямой в этом случае имеет вид $d_{CNT} = 0.51d_{Ni} + 3.9$, для которой коэффициент достоверности $R^2 = 0.82$.

При диаметре наночастиц катализатора d_{Ni} от 27 до 40 нм диаметр УНТ практически не меняется, не превышая значение 21 нм. Данной области соответствует уравнение линейной аппроксимации $d_{CNT} = 0.035d_{Ni} + 18.4$ с достоверностью $R^2 = 0.74$.

Существование размерных областей с разным характером зависимости d_{CNT} от d_{Ni} , очевидно, обусловлено термодинамическими параметрами

синтеза, которые приводят к реализации разных механизмов роста [26–28].

Поскольку в нашем исследовании катализатор представлял собой самоорганизующиеся наночастицы металла, полученные при термоотжиге пленки, то предпочтительным механизмом роста УНТ является “рост на вершине” (англ. tip-growth model) [26]. Следовательно, точка перехода в районе 10 нм может быть обусловлена изменением типа нанотрубок с одностенных (ОУНТ) при размере катализатора d_{Ni} единицы нанометра, на многостенные (МУНТ) при размере d_{Ni} десятки нанометров [27]. Таким образом, диаметр наночастиц Ni-катализатора $d_{Ni} = 10$ нм определяет критический параметр кривизны поверхности, до которого возможно формирование стабильного замкнутого купола фулереноподобного конца ОУНТ.

Вторая точка перехода в окрестности 27–28 нм определяет максимальный диаметр МУНТ, который возможен при заданных термодинамических условиях синтеза. Т.е. растущей нанотрубке энергетически более выгодно увеличивать свою длину, чем диаметр. Поэтому дальнейшее увеличение размера катализатора не приводит к формированию более “толстых” МУНТ.

Следует отметить, что при анализе размера наночастиц Ni-катализатора (рис. 1) и при РЭМ-исследовании во вторичных электронах (рис. 3б) наблюдаются также крупные наночастицы диаметром более 40 нм (до 70–80 нм). Однако сравнение и детальный анализ РЭМ-снимков на рис. 3а и рис. 3б (а также других снимков, не вошедших в настоящую статью) показали, что на крупных ($d_{Ni} > 40$ нм) наночастицах не происходит синтеза нанотрубок.

ВЫВОДЫ

В работе приведены результаты исследования влияния размера наночастиц Ni-катализатора на размерные параметры углеродных нанотрубок, синтезированных методом каталитического пиролиза этанола.

Выявлена корреляция между размерами каталитических наночастиц и диаметром синтезированных нанотрубок. Показано, что в зависимости от размера катализатора можно выделить три диапазона с линейной зависимостью $d_{CNT}(d_{Ni})$, которые соответствуют различным условиям синтеза УНТ.

Так для наночастиц Ni-катализатора размером менее 10 нм диаметр УНТ примерно равен диаметру катализатора. При размере наночастиц катализатора от 10 до 27 нм диаметр УНТ существенно меньше диаметра катализатора (точки лежат ниже прямой $d_{CNT} = d_{Ni}$). При этом разница между d_{CNT} и d_{Ni} тем больше, чем больше диаметр

катализатора d_{Ni} . При диаметре наночастиц катализатора от 27 до 40 нм диаметр УНТ практически не меняется и не превышает 21 нм. На крупных наночастицах Ni свыше 40 нм синтез нанотрубок не наблюдали.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ruoff R.S., Qian D., Liu W.K.* Mechanical properties of carbon nanotubes: theoretical predictions and experimental measurements // *C. R. Physique.* 2003. V. 4. P. 993.
2. *Salvetat J.-P., Bonard J.-M., Thomson N.H., Kulik A. J., Forro L., Benoit W., Zuppiroli L.* Mechanical properties of carbon nanotubes // *Appl. Phys. A.* 1999. V. 69. P. 255.
3. *Han Zh., Fina A.* Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites: A review // *Progress in Polymer Science.* 2011. V. 36. P. 914.
4. *Haikuan Dong, Fan Zh., Qian P., Ala-Nissila T., Su Y.* Thermal conductivity reduction in carbon nanotube by fullerene encapsulation: A molecular dynamics study. // *Carbon.* 2020. V. 161. P. 800.
5. *Earp B., Dunn D., Phillips J., Agrawal R., Ansell T., Aceves P., Rosa I.D., Xin W., Luhrs C.* Enhancement of electrical conductivity of carbon nanotube sheets through copper addition using reduction expansion synthesis // *Materials Research Bulletin,* 2020. V. 131. P. 110969.
6. *Bandaru P.R.* Electrical Properties and Applications of Carbon Nanotube Structures // *J. Nanoscience and Nanotechnology.* 2007. V. 7. P. 1.
7. *Zaporotskova I.V., Boroznina N.P., Parkhomenko Yu.N., Kozhitov L.V.* Carbon nanotubes: Sensor properties. A review // *Modern Electronic Materials.* 2016. V. 2. P. 95.
8. *Barkaline V.V., Chashynski A.S.* Adsorption Properties of Carbon Nanotubes from Molecular Dynamics Viewpoint // *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2009. V. 20. P. 21.
9. *Ширинкина И.Г., Бродова И.Г., Распоиенко Д.Ю., Мурадымов Р.В., Елишина Л.А., Шорохов Е.В., Разоренов С.В., Гаркушин Г.В.* Влияние добавки графена на структуру и свойства алюминия // *ФММ.* 2020. Т. 121. № 12. С. 1297.
10. *Saputri D.D., Janáh A.M., Saraswati T.E.* Synthesis of Carbon Nanotubes (CNT) by Chemical Vapor Deposition (CVD) using a biogas-based carbon precursor: A review // *IOP Conf. Series: Materials Sci. Eng.* 2020. V. 959. 012019.
11. *Qin L.C.* CVD synthesis of carbon nanotubes // *J. Mater. Sci. Letters.* 1997. V. 16. P. 457.
12. *Magrez A., Seo J.W., Smajda R., Mionić M., Forró L.* Catalytic CVD Synthesis of Carbon Nanotubes: Towards High Yield and Low Temperature Growth // *Materials.* 2010. V. 3. P. 4871.
13. *Булярский С.В., Кицюк Е.П., Лакалин А.В., Павлов А.А., Рязанов Р.М.* Растворимость углерода в никелевом катализаторе при росте углеродных нанотрубок // *Микроэлектроника.* 2020. Т. 49. № 1. P. 27.
14. *Красников Д.В., Шмаков А.Н., Кузнецов В.Л., Ищенко А.В.* На пути к оптимизации свойств многослойных углеродных нанотрубок через in situ и ex situ

- исследования механизма их роста // Журн. структурной химии. 2016. Т. 57. № 7. С. 1515.
15. *Lee M.W., Haniff M.A.Sh.M., Teh A.Sh., Bien D.C.S., Chen S.K.* Effect of Co and Ni nanoparticles formation on carbon nanotubes growth via PECVD // *J. Exp. Nanosci.* 2015. V. 10. № 16. P. 1232.
 16. *Yu Zh., Chen D., Totdal B., Holmen A.* Effect of catalyst preparation on the carbon nanotube growth rate // *Catalysis Today.* 2005. V. 100. № 3–4. P. 261.
 17. *Tripathi N., Pavelyev V., Islam S.S.* Tunable growth of single-wall CNTs by monitoring temperature increasing rate // *Int. Nano Lett.* 2018. V. 8. P. 101.
 18. *Burgos J.C., Reyna H., Yakobson B.I., Balbuena P.B.* Interplay of Catalyst Size and Metal–Carbon Interactions on the Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes // *J. Phys. Chem. C.* 2010. V. 114. № 15. P. 6952.
 19. *Jung H.K., Lee H.W.* Effect of Catalytic Layer Thickness on Diameter of Vertically Aligned Individual Carbon Nanotubes // *J. Nanomater.* 2014. P. 270989.
 20. *Shahivandi H., Vaezzadeh M., Saeidi M.* Theoretical Study of Effective Parameters in Catalytic Growth of Carbon Nanotubes // *Phys. Stat. Solid. A.* 2017. V. 214. № 11. P. 1700101.
 21. *Sengupta J., Jacob Ch.* The effect of Fe and Ni catalysts on the growth of multiwalled carbon nanotubes using chemical vapor deposition // *J. Nanoparticle Research.* 2010. V. 12. P. 457.
 22. *Yazyev O.V., Pasquarello A.* Effect of Metal Elements in Catalytic Growth of Carbon Nanotubes // *Phys. Rev. Lett.* 2008. V. 100. P. 156102.
 23. *Rümmeli M.H., Bachmatiuk A., Börrnert F., Schäffel F. Ibrahim I., Cendrowski K. Simha-Martynkova G., Plachá D., Borowiak-Palen E., Cuniberti G., Büchner B.* Synthesis of carbon nanotubes with and without catalyst particles // *Nanoscale Research Letters.* 2011. V. 6. P. 303.
 24. *Tomilin S.V., Yanovsky A.S.* Mechanism and Conditions of Nanoisland Structures Formation by Vacuum Annealing of Ultrathin Metal Films // *J. Nano- Electron. Phys.* 2013. V. 5. P. 03014.
 25. *Naha S., Puri I.K.* A model for catalytic growth of carbon nanotubes // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2008. V. 41.
 26. *Mukul K., Yoshinori A.* Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes: A Review on Growth Mechanism and Mass Production // *J. Nanoscience and Nanotechnology.* 2010. V. 10. P. 3739.
 27. *Nessim G.D.* Properties, synthesis, and growth mechanisms of carbon nanotubes with special focus on thermal chemical vapor deposition // *Nanoscale.* 2010. V. 2. P. 1306.
 28. *Bajwa N., Li X., Ajayan P.M., Vajtai R.* Mechanisms for catalytic CVD growth of multiwalled carbon nanotubes // *J. Nanoscience and Nanotechnology.* 2008. V. 8. № 11. P. 6054.