

SELECTIVE AND NONSELECTIVE DEPOSITION OF CARBON NANOMATERIALS BY THE METHOD OF EXTREMELY QUICK HEATING OF ETHANOL VAPOR

Redkin A.N.*, Vakulenko A.A., Malyarevich L.V.

Institute of Microelectronics Technology and High-purity Materials Russian Academy of Science
Institutsky pr-t, 17, Chernogolovka, Moscow region, 142432 Russia

¹Introduction

Temperature of process as well as rates of reactants heating and products cooling play important role in pyrolytic method of carbon nanotubes synthesis [1]. Previously we proposed and successfully tested the method of obtaining carbon nanostructural materials (nanotubes and nanofibers) by extremely rapid heating of organic compound vapors. Ethanol and its mixtures with water, glycerole and ferrocene are used as starting reagents [2]. Number of latest publications also regard ethanol as promising reactant for carbon nanotubes production [3,4]. In particular, nanotubes without impurities were obtained by catalytic pyrolysis of ethanol vapors. Authors explain this fact as etching action of OH radicals with respect to noncrystalline carbon species [4]. In present work we investigate possibilities of the method of extremely quick heating of ethanol vapor for purposes of catalytic and noncatalytic synthesis of carbon nanostructural materials.

Results and discussion

Experiments were carried out on the setup described in [2]. Setup include resistant graphite heater placed inside the reactor space and served to heat a reaction mixture. The heater temperature varied from 1000 to 2000°C. Super-fast heating of reagent vapors was achieved by placing a specially cooled reagent source close to the heater. The reagent was ethanol or its mixtures with water and glycerol. Some other carbon containing liquids are used also in special experiments.

Three directions of synthesis of carbon nanostructural materials were investigated:

- selective deposition of carbon nanotubes and nanofibers on substrate covered by catalyst;
- nonselective deposition of carbon nanomaterials with catalyst introduced into reaction gas mixture;
- nonselective deposition of carbon nanomaterials without catalyst.

Thin films of various metals 100 – 200 Å thick deposited by thermal evaporation in vacuum chamber were used as catalyst on the substrate. Own metals surfaces and pyrolyzed salts of metals

(nitrates and acetates) on the porous surface served as catalyst also. As a rule, substrate located under heater during the process of selective deposition.

Ethanol solution of ferrocene was used for nonselective catalytic deposition of carbon nanomaterials. Products of nonselective synthesis deposited on the substrate located over the heater.

The products of pyrolysis were analyzed by differential thermal analysis (DTA), X-ray diffraction methods, and scanning and transmission electron microscopies.

SEM studies of the deposits on graphite substrates without catalyst provide that they had a fiber-like structure. The nanofibers are as long as several tens of microns, depending on the process duration. An approximate rate of fiber growth was 1 – 3 μm/min. In some cases, a secondary nanofiber growth was observed, producing garland-like structures.

Transmission electron microscopy was used to study the structure of nanomaterials in greater detail. It was found that samples could consist both of nanotubes and nanofibers. The fiber thickness varied in the range 30 – 150 nm. The nanotubes synthesized had bamboo-like and fish-bone structures. The outer diameter of the tubes was 20 – 50 nm. Note that electron microscopy studies of the deposits showed that they did not contain products of non-fiber nature that agreed with data [4]. Deposit with “coral-like” structure was obtained when silicon wafer over heater was used.

The introduction of catalyst vapors (ferrocene) into the reaction mixture caused changes in the deposit structure. In particular, nanoparticles of metallic iron with same diameter were observed at the end of fibers.

A selective deposition of carbon nanomaterials was observed on the substrate areas covered with the catalyst, while uncoated substrate surface remained clear. It was shown that in the same conditions growth rate and morphology of carbon nanodeposit depended on catalyst nature. Moreover, for nickel for example, when one metal

* E-mail: arcadii@ipmt-hpm.ac.ru

is used as catalyst its catalytic activity (structure and growth rate of nanotubes and nanofibers) depends strongly on procedure of preparation.

Reducing the substrate temperature in the process of selective deposition of carbon nanomaterials is important task. Particularities of this process are studied in present work depending on heater and substrate temperatures. It is shown that the method of extremely quick heating of ethanol vapor allows to selective deposition carbon nanomaterials on substrate with temperature below 500°C. This result allowed us to use aluminum and glass as substrates for selective deposition of carbon nanomaterials.

Present work had financial support in the frame of program Russian Academy of Science "Fundamental problems of physics and chemistry of nanodimensional systems and nanomaterials".

Conclusions

The investigation demonstrated that the method of extremely rapid heating of ethanol vapors can be used for:

- synthesis of carbon nanostructural materials both with and without catalyst;
- selective growth of carbon nanotubes and nanofibers on the substrate with temperature below 500°C.

References

1. Rakov E.G. Methods for preparation of carbon nanotubes. *Rus, Chem. Rev.* 2000. V.69. N1, p. 35-52
2. Redkin A.N., Malyarevich L.V. Growth of Carbon Nanowires and Nanotubes via Ultrarapid Heating of Ethanol Vapor. *Inorganic Materials* 2003, V.39, N4, p.353-356
3. Pan C., Bao Q. Well-aligned carbon nanotubes from ethanol flame. *J. Mater. Sci. Lett.* 2002, **21**, 1927-1929.
4. Maruyama S., Kojima R., Miyauchi Y., Chiashi S., Kohno M. Low-temperature synthesis of high-purity single-walled carbon nanotubes from alcohol. *Chem. Phys. Lett.* 2002, **313**, 229-234.

СЕЛЕКТИВНОЕ И НЕСЕЛЕКТИВНОЕ ОСАЖДЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ СВЕРХБЫСТРОГО НАГРЕВА ПАРОВ ЭТАНОЛА

Редькин А.Н.*, Вакуленко А.А., Маляревич Л.В.

Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов Российской академии наук,

Институтский пр-т, 17, г. Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

²Введение

Температура проведения процесса, а также скорость нагрева исходных реагентов и охлаждения продуктов играют существенную роль при пиролитическом синтезе углеродных нанотрубок [1]. Ранее нами был предложен и успешно апробирован метод получения углеродных наноструктурных материалов (нанотрубок и нановолокон) путем сверхбыстрого нагрева паров органических соединений до высокой температуры. В качестве исходного реагента использовался этанол, а также смеси этанола с водой, глицерином и ферроценом [2]. В ряде публикаций последних лет этанол также рассматривается как перспективный реагент для синтеза углеродных нанотрубок [3,4]. В частности, отмечается, что каталитическим пиролизом этанола могут быть получены нанотрубки практически не содержащие примесей. Авторы связывают это с травящим действием ОН радикалов по отношению к некристаллическим формам углерода [4]. В настоящей работе нами исследованы возможности методики сверхбыстрого нагрева паров этанола для каталитического и некаталитического синтеза углеродных наноструктурных материалов.

Результаты и обсуждение

Эксперименты проводились на установке, описанной в работе [2]. Нагрев реагента осуществлялся с помощью резистивного графитового нагревателя, помещенного внутри реактора. Температура нагревателя варьировалась в диапазоне 1000 - 2000°C. Для достижения максимально высокой скорости нагрева паров реагента принудительно охлаждаемый источник располагался в непосредственной близости от нагревателя. В качестве реагента использовался этанол, а также его смеси с водой, глицерином. В отдельных экспериментах использовали другие углеродсодержащие летучие жидкости.

Процесс получения углеродных наноструктурных материалов исследовался в трех вариантах:

- селективное осаждения углеродных нанотрубок и нановолокон на подложку с нанесенным катализатором;
- неселективное осаждение углеродных наноматериалов с использованием катализатора, введенного в реакционную газовую среду;
- неселективное осаждение углеродных наноматериалов без использования катализатора.

В качестве катализаторов на подложке использовали пленки металлов, осажденные методом вакуумного испарения, поверхности самих металлов, а также соли металлов (нитраты, ацетаты), нанесенные на пористую поверхность и затем пиролизированные. При селективном осаждении углеродных наноматериалов подложка располагалась, как правило, под нагревателем. Для неселективного каталитического синтеза углеродных наноматериалов использовали растворы ферроцена в этаноле. Во втором и третьем вариантах проведения процесса синтезируемые продукты осаждались на подложках, расположенных над нагревателем.

Продукты синтеза исследовались методами дифференциально-термического анализа (ДТА), рентгенофазового анализа (РФА), сканирующей (СЭМ) и просвечивающей (ТЭМ) электронной микроскопии.

Изучение с помощью сканирующей электронной микроскопии депозитов, полученных на графитовых подложках без применения катализатора, показало, что они имеют волокнистую структуру. Длина нановолокон, в зависимости от продолжительности процесса, может достигать нескольких десятков микрон. Примерная скорость роста волокон составляла 1 – 3 мкм/мин. В отдельных случаях в процессе синтеза наблюдался вторичный рост нановолокон, приводящий к образованию структур типа «гирлянда».

* E-mail: arcadii@ipmt-hpm.ac.ru

Более подробное изучение структуры полученных материалов с помощью просвечивающей электронной микроскопии показало, что образцы могут состоять как из нановолокон, так и из нанотрубок. Толщина волокон колеблется в диапазоне 30 – 150 нм. Синтезированные нанотрубки относятся к структурным типам «бамбук» и «рыбья кость». Внешний диаметр трубок составляет 20 – 50 нм. Следует отметить, что электронно-микроскопическое исследование депозитов показало практическое отсутствие в них продуктов неволоконистой природы, что согласуется с данными работы [4]. При использовании кремниевых подложек, расположенных над нагревателем, наблюдалось осаждение депозита, имеющего «коралловидную» структуру.

Введение паров катализатора (ферроцена) в реакционную смесь приводило к определенному изменению структуры депозита. В частности, на концах отдельных волокон отчетливо наблюдались наночастицы металлического железа, соответствующие диаметру волокон.

Процесс селективного осаждения позволяет осаждать углеродные наноматериалы в областях подложки, покрытых катализатором, тогда как непокрытые области остаются чистыми. Исследование показало, что в одинаковых условиях скорость роста и морфология углеродного нанодепозита зависит от природы катализатора. На примере никеля показано, что даже в случае применения одного и того же металла каталитическая активность (структура и скорость роста нановолокон и нанотрубок) сильно зависит от способа приготовления катализатора.

Снижение температуры подложки при селективном осаждении углеродных наноматериалов является одной из перспективных задач. В настоящей работе изучены особенности этого процесса в

зависимости от температур нагревателя и подложки. Показано, что метод сверхбыстрого нагрева паров реагента позволяет проводить селективное осаждение углеродных наноматериалов на подложку, нагретую ниже 500°C. Это обстоятельство позволило использовать в качестве подложек для селективного осаждения алюминий и стекло.

Дополнительное финансирование работы осуществлялось по проекту программы фундаментальных исследований РАН «Фундаментальные проблемы физики и химии наноразмерных систем и наноматериалов».

Выводы

Проведенное исследование показало, что предлагаемый метод сверхбыстрого нагрева паров этанола позволяет:

- получать углеродные наноструктурные материалы как с использованием, так и без использования катализатора;
- селективно осаждают углеродные нанотрубки и нановолокна на подложку при температуре ниже 500°C.

Литература

1. Раков Э.Г. Методы получения углеродных нанотрубок. Успехи химии. 2000. Т. 69. №1. С. 41-59.
2. Редькин А.Н., Маляревич Л.В. Получение углеродных нановолокон и нанотрубок методом сверхбыстрого нагрева паров этанола. Неорганические материалы. 2003. Т. 39. №3. С.1–5.
3. Pan C., Bao Q. Well-aligned carbon nanotubes from ethanol flame. J. Mater. Sci. Lett. 2002, **21**, 1927-1929.
4. Maruyama S., Kojima R., Miyauchi Y., Chiashi S., Kohno M. Low-temperature synthesis of high-purity single-walled carbon nanotubes from alcohol. Chem. Phys. Lett. 2002, **313**, 229-234.