

Sposób wytwarzania jednościennych nanorurek węglowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania jednościennych nanorurek węglowych metodą chemicznego osadzania z fazy gazowej.

Nanorurki węglowe to obiekty składające się z jednej lub wielu monowarstw atomów węgla sp^2 (ułożonych w sieci heksagonalnej) i zwiniętych w kształt walców o średnicach od 0.5 do kilkudziesięciu nanometrów oraz o długości do kilku centymetrów. Nanorurki jednościenne, zbudowane z jednej warstwy atomów węgla, w przeciwieństwie do nanorurek wielowarstwowych, wykazują bardzo przydatne właściwości elektryczne, tj. mogą zachowywać się jak metal lub jak półprzewodnik w zależności od ułożenia atomów węgla w ścianie. Dzięki temu mogą być wykorzystywane do tworzenia układów elektronicznych, optoelektronicznych lub kompozytowych. Obecnie ich wytwarzanie jest jednak jeszcze ciągle bardzo skomplikowane i drogie, zatem przyszłość ich zastosowań zależy głównie od opracowania efektywniejszych metod produkcji.

Metoda osadzania chemicznego z fazy gazowej (z ang. CVD) polega na wprowadzaniu do komory reakcyjnej najczęściej gazowych substratów, gdzie na gorącym podłożu zachodzą odpowiednie reakcje chemiczne. Tradycyjne metody CVD wymagają stosowania wysokich temperatur koniecznych do zajścia pożądaných reakcji (rzędu 600 – 1200 °C lub nawet większych), umożliwiających tworzenie się warstw, co znacznie ogranicza zakres ich wykorzystania. Dla otrzymania produktów reakcji stosuje się różne substraty gazowe i ciekłe – zwane prekursorami, którymi mogą być wodorki, halogenki (głównie chlorki), karbonylki, a także lotne związki metaloorganiczne, krzemooorganiczne etc. Prekursory w formie gazu lub pary doprowadza się do komory reaktora, najczęściej za pomocą tzw. gazów nośnych obojętnych (np. argon, hel) lub gazów nośnych, które mogą brać udział w reakcjach chemicznych prowadzących do powstania warstw (np. azot, metan, wodór, amoniak) lub mieszaniny tych gazów.

Metoda CVD jest powszechnie wykorzystywana do produkcji nanorurek węglowych. Kluczowym elementem tej metody jest użycie odpowiedniego prekursora węgla, np. w postaci różnego rodzaju węglowodorów [Carbon 58, 2 (2013), Carbon 50, 3376 (2012)]. Rodzaj prekursora determinuje strukturę i jakość nanorurek węglowych. Jednościenne nanorurki węglowe produkowane są zwykle przy użyciu prostych prekursorów, takich jak metan i dwutlenek węgla, a nanorurki wielościenne przy użyciu bardziej złożonych

związków, takich jak np. acetylen lub benzen [J. Nanosci. Nanotech. 10, 3739 (2010)]. Przykładowo, metan był użyty jako prekursor dla wzrostu nanorurek jednościennych wysokiej jakości, w metodzie CVD, w której jako katalizatora użyto Fe/Mo/Al [Nature 395, 878 (2008)]. Proces wytwarzania odbywał się w temperaturze 1000°C, przez 10 min, oraz przy dużym przepływie metanu (od 1000 do 6000 ml/min) oraz argonu (brak danych o przepływie).

Metan jest bardzo często stosowany jako prekursor węgla, ponieważ jest łatwo dostępny. Niemniej, stosowanie metanu wiąże się dwoma problemami. Po pierwsze, tylko metan o bardzo wysokiej czystości może być brany pod uwagę, ponieważ obecne w nim zwykle jako domieszki etan i propan, charakteryzujące się znacznie wyższą reaktywnością, utrudniają znacząco otrzymanie nanorurek o powtarzalnych właściwościach i dobrej jakości. Metan o bardzo wysokiej czystości jest drogi, ze względu na skomplikowaną technologię oczyszczania. Po drugie, proces z udziałem metanu jako prekursora węgla wymaga stosowania temperatur wyższych, niż w przypadku wyższych węglowodorów. Są to zwykle temperatury rzędu 850-1000°C. W przypadku produkcji na skalę przemysłową, tak wysokie temperatury wiążą się z koniecznością stosowania skomplikowanych i kosztownych materiałów konstrukcyjnych i izolacyjnych, a trwałość urządzeń jest niższa z powodu termicznych obciążeń.

Z kolei problemem, który wiąże się ze stosowaniem jako prekursorów węgla wyższych węglowodorów jest ich wysoka reaktywność prowadząca do tworzenia się szkodliwych produktów ubocznych, w wyniku czego nie jest możliwe uzyskanie wysokiego stopnia konwersji i wysokiej jakości produktu, szczególnie w przypadku nanorurek jednościennych.

Jednym z węglowodorów, który może być użyty jako prekursor w metodzie CVD jest propan, którego proces pirolizy jest znany, np. z publikacji w Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 18,232, (1979); AIChE Journal 18, 84, (1972); Bull. Mater. Sci. 32, 135 (2009); J. Crystal Growth 311, 4692 (2009); Mat. Res. Bull. 45, 1189 (2010)]. W pracach tych użyto również metody CVD, w której propan był użyty jako prekursor, a jako katalizatora użyto cząstek żelaza lub cienkiej warstwy niklu na podłożu krzemowym. Przepływ propanu był utrzymywany na poziomie 200 ml/min., a temperatury w opisanych procesach zawierały się w zakresie 550-950°C. Jednak w tych warunkach otrzymano się jedynie silnie zdefektowane i zdeformowane wielościenne rurki węglowe.

Interesujące właściwości jednościennych nanorurek węglowych powodują, że stale poszukuje się nowych, ekonomicznych sposobów ich wytwarzania. W ten nurt wpisuje się

obecny wynalazek, w którym propan został wykorzystany do produkcji wysokiej jakości nanorurek jednościennych.

Sposób wytwarzania jednościennych nanorurek węglowych metodą chemicznego osadzania z gazy gazowej, z użyciem z użyciem węglowodoru jako prekursora, w obecności katalizatora Fe/Mo/Al na podłożu z SiO₂/Si, według wynalazku charakteryzuje się tym, że jako prekursor stosuje się propan, a proces prowadzi się w ten sposób, że podgrzewa się podłoże z katalizatorem do temperatury w zakresie 700-800°C, w atmosferze argonu, przy przepływie gazu od 400 do 600 ml/min. (korzystnie 500 ml/min). Następnie strumień gazu obojętnego uzupełnia się wodorem, przy przepływie od 100 do 500 ml/min. (korzystnie 400 ml/min) i kontynuuje się wygrzewanie w temperaturze od 700 do 900°C, w czasie od 5 do 20 minut (korzystnie 10 minut). Po tym czasie do strumienia gazu obojętnego i wodoru wprowadza się propan, przy przepływie 1-10 ml/min. (korzystnie 1 ml/min), jednocześnie obniżając przepływ wodoru do zakresu od 50 do 150 ml/min. i prowadzi się proces w czasie od 10 do 30 min. Jest to etap wzrostu nanorurek węglowych. W kolejnym etapie zamyka się przepływ propanu, a następnie chłodzi się podłoże, przy czym, po osiągnięciu temperatury w zakresie od 450 do 550°C zaprzestaje się podawania wodoru i kontynuuje się proces chłodzenia wyłącznie w atmosferze gazu obojętnego.

Korzystnie stosuje się propan o czystości 99,999%.

Korzystnie stosuje się katalizator będący mieszaniną Fe(NO₃)₃, bis(acetylacetonato)dioxomolibdenu(VI) i tlenku aluminium.

W sposobie według wynalazku znacząco obniżono przepływ propanu, w stosunku do przepływów stosowanych dotychczas i, jednocześnie, zastosowano zmiany przepływów wodoru w określonych etapach procesu. Katalizator Fe/Mo/Al, stosowany dotychczas przy bardzo wysokim przepływie metanu jako prekursora, został skutecznie wykorzystany przy znacznie niższym przepływie innego prekursora. To precyzyjne sterowanie przepływem gazów, przy dość wąskim zakresie temperatury procesu, pozwoliło na wykorzystanie propanu jako prekursora węgla, w stosunkowo niskiej temperaturze i bez niekorzystnego wpływu produktów ubocznych. Sposobem według wynalazku otrzymano pojedyncze, jednościenne rurki węglowe o wysokiej jakości.

Parametry otrzymanych rurek zbadano za pomocą trzech różnych technik charakteryzacyjnych: mikroskopii elektronowej, mikroskopii sił atomowych i spektroskopii ramanowskiej. Rurki otrzymane sposobem według wynalazku mają średnicę w przedziale 0,6-1,5 nm. Badania otrzymanych nanorurek pokazują znikomą obecność węgla

amorficznego na ich ściankach oraz brak defektów strukturalnych takich jak, inkluzje w ścianach lub wakansje.

Na figurach rysunku przedstawiono:

Fig. 1 – ewolucję parametrów nanorurek otrzymanych sposobem według wynalazku w funkcji temperatury i czasu, przy określonych przepływach gazów.

Fig. 2 – zdjęcie wykonane za pomocą mikroskopu elektronowego (SEM) pokazujące materiał wyhodowany w procesie zobrazowanym na Fig. 1.

Fig. 3 – widma ramanowskie charakterystyczne dla jednościennej nanorurek o różnym typie przewodnictwa: metalicznych i półprzewodnikowych.

Fig. 4 – zdjęcie wykonane przy użyciu mikroskopu sił atomowych (AFM) pokazujące topografię podłoża wraz z wyhodowanym materiałem.

Fig. 5 – ewolucję widma ramanowskiego nanorurek węglowych w funkcji temperatury fazy wzrostu.

Fig. 6 – zdjęcie SEM nanorurek wyhodowanych sposobem według wynalazku w temperaturze 900°C

Fig. 7 - zdjęcie SEM nanorurek wyhodowanych sposobem według wynalazku w temperaturze 1000°C.

Sposób według wynalazku został bliżej przedstawiony w przykładach.

Przykład 1.

Przygotowano katalizator przez wymieszanie: 80 mg $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, 4 mg bis(acetylacetonato)dioxomolibden(VI), 60 mg tlenku aluminium i 60 ml metanolu. W piecu wyposażonym w kwarcowy reaktor o średnicy 2,5 cm umieszczono podłoże z SiO_2/Si , na którym umieszczono przygotowany uprzednio katalizator. Przy ciśnieniu atmosferycznym podgrzewano podłoże z katalizatorem do temperatury 800°C, w atmosferze argonu, przy przepływie 500 ml/min. Po osiągnięciu temperatury 800°C włączono strumień wodoru, przy przepływie 400 ml/min i przez 10 minut kontynuowano proces wygrzewania. Po tym czasie do strumienia gazów włączono propan w ilości 1 ml/min., a przepływ wodoru obniżono do 100 ml/min. Przy tak ustalonych parametrach, w czasie 15 minut trwał właściwy etap wzrostu nanorurek węglowych. Po fazie wzrostu wyłączono propan i rozpoczęto schładzanie reaktora. W temperaturze 500°C wyłączono wodór i kontynuowano schładzanie reaktora. Po całkowitym schłodzeniu podłoże było gotowe do wyjęcia z reaktora.

W wyniku tak przeprowadzonego procesu otrzymano jednościenne nanorurki węglowe o średnicach w przedziale 0,6-1,5 nm. Otrzymane rurki badano za pomocą mikroskopii elektronowej (SEM, Fig.2) i mikroskopii sił atomowych (AFM, Fig.4), które potwierdziły

obecność nanorurek na podłożu oraz określiły ich średnice w zakresie 0,6-1,5 nm. Badanie nanorurek przy pomocy spektroskopii ramanowskiej (Raman, Fig.3) potwierdziło ich wysoką jakość.

O jakości otrzymanych nanorurek świadczy mały pik D lub jego brak na Fig. 3. Za pojawienie się piku D w widmie ramanowskim odpowiedzialne są defekty w strukturze nanorurki lub obecność węgla amorficznego, stąd brak tego piku lub jego niewielka intensywność świadczy o nieznacznym stopniu zdefektowania nanorurek i wskazuje na ich wysoką jakość. Z kolei piki RBM i G są bardzo charakterystyczne dla nanorurek jednościennych i w literaturze traktowane są jako główny dowód w widmie Ramana potwierdzający ich obecność. Pik RBM odpowiada charakterystycznym drganiom atomów węgla w nanoruce, tzw. drganiom oddychającym. Badanie AFM pozwala na dokładne wyznaczenie średnicy nanorurek, a wyniki tego badania zgadzają się z wynikami wynikającymi z badania ramanowskiego.

Przykład 2.

Nanorurki węglowe otrzymywano sposobem jak w przykładzie nr 1, z tą różnicą, że zmieniano temperaturę wygrzewania w zakresie od 600°C do 1100°C, z krokiem 100°C. Stwierdzono, że zmiana temperatury powoduje zmianę struktury wytwarzanych nanorurek węglowych oraz znacząco wpływa na ich czystość. Tylko w zakresie temperatur zgodnym z wynalazkiem otrzymuje się jednościenne nanorurki węglowe o wysokiej czystości. W temperaturze 600°C nie ma śladów nanorurek na podłożu. Zwiększenie temperatury do 900°C skutkuje wzrostem mieszaniny rurek jedno- i wielościennych o zwiększonym stopniu zdefektowania. W wyższych temperaturach otrzymuje się już tylko nanorurki wielościenne oraz węgiel amorficzny. Powyższa analiza wynika z badań ramanowskich przedstawionych na rysunku Fig.5 popartych zdjęciami z mikroskopu elektronowego (Fig.6 i Fig.7). Stosunek intensywności pików D i G (I_D/I_G) na Fig.5 świadczy o stopniu zdefektowania nanorurek. Im wartość I_D/I_G większa, tym jakość nanorurki gorsza. Dla wartości <0.2 rurki są bardzo wysokiej jakości. Fig.6 przedstawia mieszaninę rurek jedno- i wielościennych, często poskręcanych i z naroślami na ścianach. Fig.7 to już głównie nanorurki wielościenne, a dodatkowo widać dość specyficzne tło na podłożu (prawdopodobnie węgiel amorficzny), które powstaje równoległe ze wzrostem rurek.