# Выращивание углеродной нанотрубки методом химического осаждения из паровой фазы с использованием никелевого катализатора

**И.Ж. Абдисаидов[*,1], С.Г. Гуламжанова[1,2], Б.А. Гаипов[1,2], А.А. Зарипов[1], У.Ф. Бердиев[1], Х.Б. Ашуров[1]**

[1]Институт ионно-плазменных и лазерных технологий АН РУз, ул. Дурмон йули 33, 100125, Ташкент, Узбекистан
[2]Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека, Университетская 4, 100174, Ташкент, Узбекистан

Получена 13.05.2022, revised 26.09.2022

* Corresponding author: e-mail ilyos.abdisaidov@mail.ru, Phone: +99 897 155 92 81

Разработана новая установка для выращивания углеродных нанотрубок (УНТ) методом высокотемпературного синтеза (ВТС), позволившая получать УНТ диаметром 2±0.5 нм при температуре 500°C с использованием никелевого катализатора. Полученные УНТ исследованы методом рамановской спектроскопии, результаты показывают, что они относятся к однослойным.

**Ключевые слова**: ВТС, одностенные углеродные нанотрубки (УНТ), никелевый катализатор, золь-гель метод, рамановская спектроскопия.

A new installation for growing carbon nanotubes (CNT) by the chemical vapor deposition (CVD) method has been developed, which made it possible to obtain CNTs with a diameter of 2±0.5 nm at a temperature of 500°C using a nickel catalyst. The CNTs obtained were studied by the Raman spectroscopy method; the results show that they belong to single-walled ones.

**Keywords:** CVD, single-walled carbon nanotubes (CNTs), nickel catalyst, sol-gel method, Raman spectroscopy method

DOI: PACS number(s): 00.00.Xx, 00.00.Xx Copyright line will be provided by the publisher

## I. Введение

Углеродные нанотрубки (УНТ), благодаря своим уникальным свойствам (прочность, доступность, гидрофильность, бактерицидность и т.д.) и простоты получения, широко используются во многих отраслях современной науки и техники [1]. Выращивание УНТ в основном производится тремя способами: дуговым разрядом, лазерным испарением и методом CVD. Выход УНТ при дуговом разряде не очень высокий, а при лазерном испарении намного выше и чище [2], но при этом последний метод является затратным. Преимущество метода CVD относительно перечисленных выше заключается в том, что УНТ можно изготавливать непрерывно в большом количестве при контролируемых условиях [3]. Этот метод наиболее перспективен для получения как одностенных, так и многостенных углеродных наноматериалов [4]. Однако получение УНТ с помощью нанокатализатора никеля производится при относительно больших температурах, что, в свою очередь, приводит к ухудшению качества и снижению скорости роста [5]. В частности, гомогенное зародышеобразование наночастиц на основе железа происходит в газовой фазе при температуре выше 750°C [6, 7]. Во многих случаях зародышеобразование невозможно при температуре ниже 1000°C [8]. Причем, при высоких температурах УНТ частично трансформируются из одностенных в многостенные [9]. Решив проблему трансформации, Ахмад и др. [10] смогли синтезировать одностенные УНТ на катализаторах из металлов и биметаллов при температуре 1050°C с использованием этилена как источника углерода.

Однако, используемые при выращивании УНТ наночастицы никеля (полученные при высоких температурах) проявляют плохую каталитическую активность [10].

Ли и др. [11] исследовали влияние нанокатализатора на выращивание УНТ и определили, что нанокатализаторы влияют на рост нанотрубки в следующем порядке: Ni>Co>Fe. Косвенно подтверждение этого было установлено и в другой работе [12]; они выявили, что скорость роста, диаметр и кристалличность управляются путем выбора нанокатализатора.

Как видно из анализа описанных выше работ, несмотря на усилия, синтез УНТ методом CVD из-за проблемы, связанной с высокой температурой получения (которая, как отмечено выше, приводит к трансформации одностенных нанотрубок в многостенные и, следовательно, к понижению каталитической активности), остается нерешенным. В данной работе мы сосредоточимся на решении этой проблемы.

## II. Методика эксперимента

Разработана новая установка для синтеза углеродных нанотрубок методом CVD, позволяющая последовательно получать наночастицы металлического никеля и синтезировать углеродные нанотрубки при низких температурах (рис. 1).

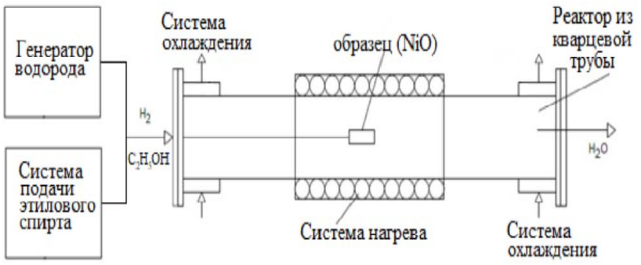



**Рисунок 1.** Установка для синтеза нанотрубок углерода с помощью CVD при низких температурах.

Установка состоит из следующих узлов: кварцевого трубчатого реактора, системы нагрева, системы охлаждения, генератора водорода, системы подачи этилового спирта и держателя образца. Кварцевый трубчатый реактор имеют длину 1000 мм с диаметром 100 мм. Система нагрева реактора плотно прикреплена к реактору и может регулироваться от комнатной температуры до 1000°C. Температура реактора измеряется с помощью вольфрам-рениевой термопары. Термопара и образцы закреплены на держателе из молибдена и расположены в середине кварцевого реактора.

Чтобы запустить процесс восстановления оксида никеля в описанном выше реакторе, наночастицы NiO массой 1 г вставляются в держатель. Потом газообразный водород подается в рабочую зону реактора с помощью водородного генератора «EAC».

Процесс синтеза углеродной нанотрубки также осуществляется в реакторе, при этом используются пары этилового спирта, которые образуются в особом объеме. Контроль и равномерная подача паров этанола в реактор осуществляется на ротаметре РМ-А-0,25Г УЗ.

Исследования образцов проводили с использованием спектроскопии комбинационного рассеяния на спектрометре Via Raman «Renishaw» при возбуждении линиями RL785 Class 3B лазера с длиной волны излучения 785 нм.

## III. Экспериментальные результаты и обсуждение

CVD осуществляется на установке для синтеза нанотрубок углерода (рис. 1). Прежде чем начинать CVD, необходимо провести процесс центрифугирования образцов [13]. На поверхности (рис. 2) подложек из кремния (a), диоксида кремния (b) и сапфировой (c) были выращены углеродные нанотрубки (УНТ).

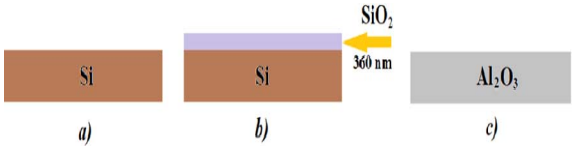



**Рисунок 2**. Схематическое изображение подложек образцов, на которых выращены УНТ.

Из приведенной схемы видно, что из этих трех изображений только рис. 2b имеет сложную по составу подложку, на поверхности кремния имеется 360 нм тонкий слой. Затем на поверхность этих подложек осаждается гидроксид никеля $Ni(OH)_2$ термической сушкой. Для осуществления этого процесса полученная методом золь-гель суспензия гидроксида никеля $Ni(OH)_2$ перемешивается с поливиниловым спиртом (ПВС) (ПВС обеспечивает слипание наночастиц на поверхности образцов). Подготовленная более жидкая суспензия с помощью пипетки дозатора наносится на поверхность всех подложек, которые

©Академия наук Республики Узбекистан, 2022 г.

будут установлены по очереди на держателе образца центрифуги. Затем все образцы (включая оставшуюся суспензию) выкладываем в лабораторную электропечь модели SNOL-8,2/1100 для кальцинации в течение двух часов при 400°C. После процесса кальцинации на поверхности подложек создается тонкий слой NiO.

Для того чтобы получить нанокатализаторы Ni на полученных образцах, необходимо восстановить NiO с водородом. Для этого, положив образцы в реактор, включаем нагревательную систему реактора, поднимаем температуру до 200°C и подаем газы водорода при давлении 6 кг/см$^2$. Температуру регулируем дискретно по 5°C/мин до достижения 400°C. Посредством восстановления получаем наночастицы никеля. Процесс восстановления является одноэтапным, химическая реакция происходит следующим образом:

$$NiO + H_2 = Ni + H_2O. \quad (1)$$

При 400°C останавливаем подачу водорода в реактор, повышаем температуру до 500°C, и начинается синтез УНТ с подачей парового этилового спирта со скоростью 60 мл/мин в реактор в качестве прекурсора углерода. Пары этилового спирта разлагаются нанокатализатором никеля. Этот процесс синтеза УНТ продолжается в течение 40 мин, потом останавливается работа реактора, после понижения температуры до комнатной вынимаются образцы для исследования.

Полученные образцы исследовали на рамановском спектрометре Via Renishaw с дифракционной решеткой с периодом 1200 линий/мм и регистрировали в штатном детекторе Renishaw CCD Camera. В частности, была исследована зависимость интенсивности выхода пиков УНТ от его частоты появления в рамановской спектрометрии.

Полученные спектры показаны на рис. 3.

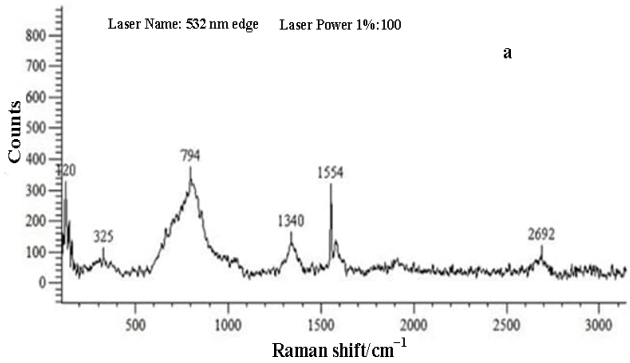



**Рисунок 3а.**

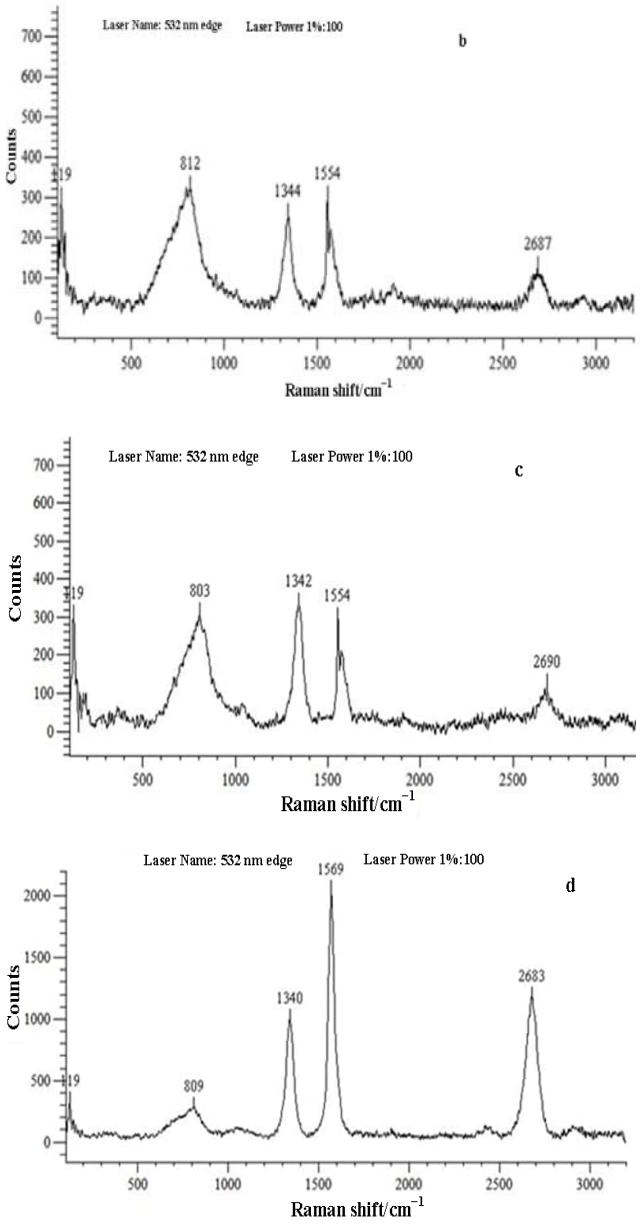



**Рисунок 3.** Зависимость интенсивности выхода пиков УНТ от его частоты появления на: сапфировой подложке с ориентацией (1012) (*a*), $SiO_2$/Si подложке (*b*), Si подложке (*c*), в виде порошка (*d*).

С помощью режима радиального расширения и сжатия нанотрубки (RBM) в рамановской спектроскопии определяются одностенные УНТ. Пик RBM появляется только в одностенных УНТ, в интервале с частотой 50÷350 см$^{-1}$. Пик RBM обратно пропорционален диаметру нанотрубки и определяется по формуле (2) [14].

$$\omega_{RBM} = A/(d_t) + B, \quad (2)$$

©Академия наук Республики Узбекистан, 2022 г.

здесь $\omega_{RBM}$ – частота колебания, A и B – постоянные величины, $d_t$ –диаметр УНТ.

Также пики D, G и G' пики описывают деформацию, дефекты кристаллической решетки нанотрубки и взаимодействия с окружающими материалами. По деформационным, легирующим и изотопным характеристикам используются пики G (1584 см$^{-1}$) и G′ (2600÷2800 см$^{-1}$), для дефектов используется D пик, (1300÷1400 см$^{-1}$). Полоса G представляет собой G (1584 см$^{-1}$) и G′ (2600÷2800 см$^{-1}$), для дефектов используется (D пик, 1300 ÷1400 см$^{-1}$). Полоса G представляет собой моду растяжения связей в плоскости связей C-C в гексагональной решетке, пик комбинационного рассеяния света которой появляется при 1585 см$^{-1}$. Дефекты в структуре нанотрубок изменяют свойства материалов и создают интересные структуры на основе углеродных нанотрубок. Наличие дефектов в структуре $sp^2$-связей, связанных с графеном, активирует новые моды комбинационного рассеяния. Наиболее заметным пиком, вызванным дефектом, является так называемая D-полоса, появляющаяся при 1350 см$^{-1}$ [15].

Все 4 характеристики, характеризующие одностенные УНТ, можно увидеть в спектрах комбинационного рассеяния (см. рис. 3a-d), а рамановские спектры одностенного УНТ можно увидеть при возбуждении зеленым (532 нм) лазерным излучением. Длина волны лазерного излучения зависит от интенсивности. Интенсивность увеличивается при использовании красного (785 нм) лазера [16]. В частности, частота RBM наблюдается только в одностенных УНТ. С учетом полученных результатов частота RBM составляет 119 см$^{-1}$. Имея этот результат, мы можем сказать, что диаметр одностенных УНТ, синтезированных по формуле (1), составляет около ~2 нм. Следовательно, мы можем оценить синтезированные образцы как одностенные УНТ. Пики D, которые характеризуют дефекты в УНТ, показанные на рис. 3a и 3d, равны 1340 см$^{-1}$. Как видно из рис. 3b и 3c, D пик равен 1344 см$^{-1}$ и 1342 см$^{-1}$ соответственно. Можно заметить, что пик G (см. рис. 3a-c) в УНТ, который в основном описывает связь и деформацию C-C, равен 1554 см$^{-1}$. Пик G (см. рис. 3d) равен 1569 см$^{-1}$, пик G′ (см. рис. 3a, b, c, d) характеризует легирующие и изотопные характеристики в УНТ и он соответствует пикам 2692 см$^{-1}$, 2687 см$^{-1}$, 2690 см$^{-1}$ и 2683 см$^{-1}$ соответственно. Как известно, качество синтезированных УНТ оценивается по отношению интенсивности пика D ($I_D$) к интенсивности пика G ($I_G$), ($I_D/I_G$). Это соотношение оказалось равным 0.5 (рис. 3a, b) до 0.875, до 1.125 на рис. 3c и 0.52 на рис. 3d. Видно, что мы можем лучше оценить качество УНТ, синтезированных с использованием нанокатализаторов, на сапфировой подложке с ориентацией (1012).

Получение при температуре 500°C УНТ диаметром 2 нм с подачей парового этилового спирта со скоростью 60 мл/мин в реактор, на сегодня является хорошим результатом. Например, в [17] были синтезированы УНТ методом однореакторного CVD с использованием кварцевого реактора при температуре 760°C. Однако в этих образцах преобладают наночастицы с большими размерами кристаллитов и большей степенью кристалличности; видимо, это связано с высокой температурой получения УНТ. Аналогично, Абдулраззак и др. [18] тоже синтезировали УНТ при температуре 700°C со скоростью нагрева 4°C/мин. Однако, по Верма и др. [19] синтез УНТ становится стабильней только при температуре 750°C. Это подтверждается работой Ху и др. [20], они утверждают, что гомогенное зародышеобразование, действительно, происходит в газовой фазе при температуре выше 750°C. Такой же температурный режим наблюдается в других видоизмененных методах синтеза, например, Тапа и др. [21] методом плазменно-усиленного CVD получили УНТ в диапазоне температур 650°C–800°C. Аксак и др. [22] наблюдали образование УНТ со средним радиусом при температуре выше 850°C.

Таким образом, синтез одностенных УНТ диаметром 2 нм при температуре 500°C с учетом простоты разработанной авторами установки показал хороший результат.

## IV. Заключение

Разработана установка, позволяющая восстанавливать Ni-катализатор из NiO и синтезировать УНТ при низких температурах. УНТ диаметром 2 нм, полученные на разработанной установке, проверенные спектроскопией комбинационного рассеяния, являются одностенными. Синтез одностенных нанотрубок с использованием Ni-катализатора при температуре 500°C эффективно исключает переход от одностенных УНТ к многостенным. В целом, разработанная новая установка и полученные результаты подтверждают жизнеспособность такого подхода.

©Академия наук Республики Узбекистан, 2022 г.

## Метаданные

## Growing a carbon nanotube by chemical vapor deposition using a nickel catalyst

**I.J. Abdisaidov[1], S.G. Gulamjanova[1,2], B.A. Gaipov[1,2], A.A. Zaripov[1], U.F. Berdiyev[1], Kh.B. Ashurov[1]**

[1]Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies of Uzbekistan Academy of Sciences, Durmon yuli st. 33, 100125, Tashkent, Uzbekistan
[2]The National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek, Universitetskaya str. 4, 100174, Tashkent, Uzbekistan

A new installation for growing carbon nanotubes (CNT) by the chemical vapor deposition (CVD) method has been developed, which made it possible to obtain CNTs with a diameter of 2±0.5 nm at a temperature of 500°C using a nickel catalyst. The CNTs obtained were studied by the method of Raman spectroscopy, the results show that they belong to single-walled ones.

**Keywords:** CVD, single-walled carbon nanotubes (CNTs), nickel catalyst, sol-gel method, Raman spectroscopy method.

## Литература (References)

[1] L. Camilli, M. Passacantando. Chemosensors **6**, No.4, 62 (2018).
[2] M. Tehrani, P. Khanbolouki. Carbon nanotubes: synthesis, characterization, and applications. In: Advances in Nanomaterial's (Springer, Cham, 2018), pp. 3-35.
[3] K. Awasthi, A. Srivastava, O.N. Srivastava. Journal of Nanoscience and Nanotechnology **5**, No.10, 1616-1636 (2005).
[4] Y.M. Manawi, Ihsanullah, A. Samara, A.A. Tareq, A.A. Muataz. Materials **11**, No.5, 822 (2018).
[5] M. Ahmad, S.R.P. Silva. Carbon **158**, 24-44 (2020).
[6] U. Kumar, B.C. Yadav. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers **96**, 652-663 (2019).
[7] Y. Yamamoto, S. Inoue, Y. Matsumura. Diamond and Related Materials **75**, 1-5 (2017).
[8] G. Hou, D. Chauhan, V. Ng, C. Xu, Z. Yin, M. Paine, & Y. Liu. Materials & Design **132**, 112-118 (2017).
[9] S. Ahmad, Y. Liao, A. Hussain, Q. Zhang, E.X. Ding, H. Jiang, & E.I. Kauppinen. Carbon **149**, 318-327 (2019).
[10] K. Guo, H. Li, Z. Yu. ACS Applied Materials & Interfaces **10**(1), 517-525 (2018).
[11] Cheol Jin Lee, Jeunghee Park, A.Yu. Jeong. Chemical Physics Letters **360**(3-4), 250-255 (2002).
[12] M. Bonomo. Journal of Nanoparticle Research **20**(8), 1-26 (2018).
[13] Sh.Ch. Iskandarov, T.K. Turdaliev, U.F. Berdiev, I.J. Abdisaidov, X.B. Ashurov. "Modifikatsiya poverkhnosti elektrodov protochnykh akkumulyatorov nanochastitsami oksidov metallov" Proceedings of the International Conference "New Materials & Heliotechnologies" 141-143 (2021).
[14] L.A. Bokobza, J. Zhang. Express Polymer Letters **6**(7), (2012).
[15] A. Jorio, R. Saito. Journal of Applied Physics **129**(2), 021102 (2021).
[16] S. Costa, E. Borowiak-Palen, M. Kruszynska, A. Bachmatiuk, R.J. Kalenczuk. Materials Science Poland **26**(2), 433-441 (2008).
[17] J.M. Ambriz-Torres, F.G. Granados-Martínez, J. de Jesús Contreras-Navarrete, C.J. Gutiérrez-García, D.L. García-Ruiz, M. de Lourdes Mondragón-Sánchez, L. Domratcheva-Lvova. Materials Research Express **5**(8), 085008 (2018).
[18] F.H. Abdulrazzak, A.M. Abass, A.F. Alkaim, F.H. Hussein. Neuro Quantology **18**(4), 5 (2020).
[19] B. Verma, H. Sewani, C. Balomajumder. Environmental Science and Pollution Research **27**(12), 14007-14018 (2020).
[20] Y. Xu, Y. Ma, Y. Liu, S. Feng, D. He, P. Haghi-Ashtiani, J. Bai. The Journal of Physical Chemistry C **122**(11), 6437-6446 (2018).
[21] A. Thapa, S. Neupane, R. Guo, K.L. Jungjohann, D. Pete, W. Li. Diamond and Related Materials **90**, 144–153 (2018).
[22] M. Aksak, S. Kir, Y. Selamet. J. Optoelectron. Adv. Mater. **1**, 281-248 (2009).

## Никел катализатори ёрдамида кимёвий буғ чўктириш усули билан углерод нанонайчасини ўстириш

**И.Ж. Абдисаидов[1], С.Ғ. Ғуломжанова[1,2], Б.А. Ғоипов[1,2], А.А. Зарипов[1], У.Ф. Бердиев[1], Х.Б. Ашуров[1]**

[1]ЎзР ФА Ион-плазма ва лазер технологиялари институти, Дўрмон йўли, 33, 100125, Тошкент, Ўзбекистон
[2]Ўзбекистон Миллий Университети, Вузгородок, Университет к°ч. 4, 100176, Тошкент, Ўзбекистон

Кимёвий буғларни чўктириш усули бўйича углерод нанонайчаларини ўстириш учун янги қурилма ишлаб чиқилди ва бу қурилма никель катализатори ёрдамида 500°С ҳароратда диаметри 2±0.5 нм бўлган УНН ларни олиш имконини берди. Олинган УННлар Раман спектроскопияси усули билан ўрганилди, натижалар улар бир деворли УННга тегишли эканлигини кўрсатади.

**Калит сўзлар:** CVD, бир деворли углерод нанотрубкалари, никель катализатори, золь-гель усули, Раман спектроскопияси.

©Академия наук Республики Узбекистан, 2022 г.