

DISS. ETH NO. 21941

**DIAMETER MODULATION AND
INTEGRATION OF
VERTICALLY ALIGNED SINGLE WALLED
CARBON NANOTUBES FOR
UNDERSTANDING OF MASS TRANSPORT IN
CARBON NANOTUBES**

A thesis submitted to attain the degree of
DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH

(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by

SEUL KI YOUN

MSc. Chemistry,
Korea Advanced Institute of Science and Technology
(KAIST), Daejeon

Born on 27. 02 1983 citizen of Republic of Korea

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Hyung Gyu Park, examiner
Prof. Dr. Christofer Hierold, co-examiner
Prof. Dr. John Robertson, co-examiner
Dr. Aleksandr Noy, co-examiner

2014

Abstract

Carbon nanotubes (CNTs) are the prototypical one-dimensional nanomaterial that has been highly touted for their superior properties beneficial for a wide range of applications. In particular, a membrane with pores of the CNT interior promises to facilitate and enhance mass transport and poses great potential for applications such as energy-efficient purification, desalination, demineralization and hydroelectric energy generation.

Nevertheless, simulations and experiments are not in agreement about the mass transport enhancements. In order to provide indisputable evidence about the flow enhancements in relation to their key physical factors, such as nanotube diameter, it is crucial to establish reliable methodologies for diameter modulation of vertically aligned (VA) CNTs and for membrane manufacturing. Processes that integrate small-diameter, single-walled CNTs (SWCNTs) into a membrane matrix should maintain the original alignment, spatial uniformity, and defect density of the as-grown nanotubes.

Here, the precise control of the average diameter of VA-SWCNTs ranging from 1.2 nm, which is the state-of-the-art minimum value for VA-SWCNTs, to 4.67 nm with a 1-3 Å resolution is demonstrated. The two-fold strategies that enabled this wide range and fine average diameter modulation are the rational design of catalyst and the parameter optimization of chemical vapor deposition (CVD) process.

The former influences the size distribution of catalyst particles formed from the dewetting process of a thin metal film on a support. First, controlling the nominal deposition thickness of Fe with ~ 1 Å resolution finely tunes the size distribution and number density of nanoparticles. Next, the size matching of Al_2O_3 support asperities and deposited catalyst particles is found critical to suppress the diffusion and coarsening process. Followingly, Mo deposited between Fe and Al_2O_3 support is found effective to reduce and narrow the dewetted particle size range and shift CNT formation window to smaller size range, thereby producing smaller diameter CNTs. Lastly, a few-tens-of-nm-thick layered Fe/Mo/ Al_2O_3 catalyst is developed that generates dense nanosized bimetallic particles on surface upon a sufficient thermal annealing, which hints weakening of an otherwise strong

correlation between catalyst size and resultant CNT diameter. This new type of catalyst would especially be very promising for large scale uniform production of small diameter VA-SWCNTs.

The latter, CVD process parameters influence the dewetting process as well as the CNT formation window, thereby altering the diameter distribution of VA-SWCNTs: lower acetylene partial pressure, lower growth temperature, and catalyst preannealing for a short duration and sufficient metal catalyst reduction in a hydrogen-rich environment prior to the growth produce smaller diameter CNTs. All these parameters simultaneously affect the other structural properties of VA-SWCNTs such as defect density and vertical alignment. Therefore, CVD condition and a type of catalyst to grow high quality and sufficiently dense VA-SWCNTs for membrane application have been carefully adjusted and chosen depending on the targeted CNT diameter range.

Also reported is a new approach to CNT membrane manufacturing that is the conformal coating of each SWCNT bundle by a few-tens-of-nanometer-thick metal oxide layer via atomic layer deposition (ALD) in order to reinforce their mechanical strength prior to the subsequent gap-filling process. Thanks to the mechanical stability and chemical compatibility of the reinforced nanotube arrays, crack and pinhole-free membranes are obtained that preserve the morphology and properties of as-grown VA-SWCNTs. This conformal reinforcement method can be broadly applicable to various types of VACNTs and matrix materials.

Finally, flow rates of gases and water are measured through these SWCNT membranes whose average diameters are 1.93, 2.15, 2.39, 3.62, and 4.15 nm. The measured gas flow rates are one-to-two order-of-magnitude higher than the Knudsen model prediction and for the first time demonstrate the diameter dependency of gas transport inside CNTs: a decreasing trend of the flow enhancement with increased diameter. The gas flow enhancement greatly agrees with simulations and provides an evidence of the curvature effect on atomic smoothness of CNT wall. Obtained water flows for the pore diameter of 3-4 nm show around two-order-of-magnitude enhancement compared with a continuum hydrodynamic model prediction, updating a map of water flow enhancement with respect to the diameter of CNT. The compilation of transport data can help to

reconcile the discrepancy issue among previous experimental results and serve as a reference in designing a membrane for targeted permeance values for practical applications. Also, a challenge of the current definition of flow enhancement is claimed in association with both CNT lengths and flow impedances during the flow-to-CNT-channel entrance event.

Zusammenfassung

Kohlenstoffnanoröhrchen (CNTs) sind der Prototyp des eindimensionalen Nanowerkstoffes und ihre herausragenden Eigenschaften qualifizieren sie für viele zukunftsweisende Technologien. Membranen aus eingebetteten CNT, deren Poren durch den zylindrischen Hohlraum der CNT definiert sind, versprechen außergewöhnlich hohe Permeabilität und eröffnen großes Potential in verschiedenen Anwendungsgebieten, wie Energie effizienter Filterung, Wasserentsalzung und Demineralisierung, sowie in hydroelektrischer Energiegewinnung. Bisher gibt es allerdings kein erkennbaren Trend für die zu erwartenden Durchflussvergrößerung, da verschiedene Veröffentlichung divergierende Werte berichten. Um die Permeabilitätserhöhung von Kohlenstoffnanoröhrchen in Abhängigkeit von den physikalischen Schlüsselfaktoren, wie dem Durchmesser, zu bestimmen, müssen senkrecht ausgerichtete CNT mit definiertem Durchmesser synthetisiert werden und in ein Matrixmaterial eingebettet werden um eine Membrane herzustellen. Insbesondere darf, beim Einbetten der einwandigen CNT mit kleinen Durchmessern in die Membranmatrix, die ursprüngliche Anordnung, die Uniformität und die Anzahl der Defekten der Nanoröhrchen nicht beeinflusst werden.

In dieser Arbeit wird die gezielte Synthese von vertikal ausgerichteten Kohlenstoffnanoröhrchen demonstriert, deren mittlerer Durchmesser von 1.2 nm bis 4.67 nm mit 1-3 Å Auflösung eingestellt werden kann und damit ein neuer Stand der Technik definiert. Durch die Optimierung, sowohl der Katalysatorschicht, als auch der Parameter des chemischen Gasphasenabscheideprozesses (CVD), konnte der Durchmesser der CNT innerhalb eines großen Bereiches präzise eingestellt werden.

Das Katalysatordesign hat einen starken Einfluss auf die Größenverteilung der Katalysepartikel, die bei der Entzetzung der Unterlage von der Metalldünschicht entstehen. Zu Beginn dieser Arbeit wird gezeigt wie durch die Kontrolle der nominellen Abscheidedicke mit einer Auflösung von ~ 1 Å die Größenverteilung und Dichte der Nanopartikel eingestellt werden kann. Darüberhinaus konnte gezeigt werden, dass unter Berücksichtigung der Rauigkeit der Al_2O_3 Unterlage eine passende Metalldünnfilmschichtdicke die

Diffusion und Vergrößerung der entstehenden Nanopartikel verhindert. Des Weiteren wurde entdeckt, dass die Deposition von Mo als Zwischenlage zwischen der Fe und der Al_2O_3 Schicht sehr effektiv die Verteilung der entnetzenden Partikelgrösse schmälert und das Prozessfenster für die Synthese zu kleineren CNT verschiebt. Ebenso konnte gezeigt werden, dass bei einer bestimmte Temperaturbehandlung von $\sim 10\text{-}30\text{nm}$ dicken Katalyseschichten aus Fe/Mo/ Al_2O_3 Dichte, nanometergrosse, bimetallische Partikel auf der Oberfläche entstehen. Die Ergebnisse deuten an, dass erstmals die Korrelation zwischen Katalyseschichtdicke und resultierenden CNT Durchmesser unterdrückt werden konnte, indem die Entnetzung der Katalysepartikel durch Diffusion weg von der Oberfläche verzögert wird. Insbesondere dieser neue Ansatz für eine Katalysatordesign erscheint sehr geeignet für die Massenproduktion von vertikal ausgerichteten CNT (VA-CNT) mit kleinen Durchmesser.

Die Prozessparameter im CVD Prozess beeinflussen nicht nur den Entnetzungsprozess der Katalyseschichten, sondern verändern auch das Prozessfenster für die Formation von CNT und ermöglichen daher auch eine Veränderung der Durchmesserverteilung der CNT. Insbesondere führen ein niedriger Partialdruck von Acetylen, niedrigere Wachstumstemperaturen, eine kurzzeitige Temperaturbehandlung des Katalysators und eine ausreichende Reduktion der Metallfilme in wasserstoffreicher Atmosphäre vor dem Wachstum der CNT, zu CNT mit kleinerem Durchmesser. Gleichzeitig haben alle genannter Parameter auch einen Effekt auf andere Eigenschaften der VA-SWNT wie deren Defektdicht als auch die Ausrichtung der CNT. Daher wurden die Konditionen für den CVD-Prozess und die Katalyseschicht gemeinsam optimiert um VA-SWNT mit hoher Qualität und ausreichender Dichte für eine Membrane mit definierter Porengrösse zu synthetisieren.

Darüberhinaus wird eine neuer Ansatz für die Herstellung von CNT Membranen präsentiert, bei dem die SWCNT Bündel mit einem Metalloxid beschichtet werden. Die mehrere 10nm dicke Beschichtung, durch einen Atomlagenabschideprozess (ALD), verstärkt die CNTs bevor die Zwischenräume zwischen den CNT Bündeln mit einer Matrix gefüllt werden. Dank der mechanischen Stabilität und der chemischen Kompatibilität der verstärkten CNT Wälder, können riss- und defektfreie CNT Membranen hergestellt

werden, die die ursprüngliche Morphologie und die Eigenschaften der gewachsenen Kohlenstoffnanoröhrchen beibehalten. Diese verstärkende und homogene Beschichtung kann universal auf VA-CNT angewendet werden und ermöglicht die Verwendung unterschiedlichster Matrixmaterialien für die Membranesynthese.

Abschließend wurden die Flussraten von Gasen und Wasser durch SWNT Membranen mit verschiedenen mittleren Durchmessern (1.93, 2.15, 2.39, 3.62 und 4.15 nm) gemessen. Die Gasflussraten liegen ein bis zwei Größenordnungen über den Erwartungen des Knudsen Modells und demonstrieren zum ersten mal die Durchmesserabhängigkeit des Gasfluss innerhalb von CNT: Die Durchflussvergrößerung nimmt ab bei CNT mit grösserem Durchmesser. Damit stimmen die Ergebnisse mit verschiedener Simulationen überein und bestätigen den Effekt der Krümmung auf die atomare Glattheit der CNT. Die gemessenen Durchflussraten durch Membranen mit 3-4nm Durchmesser zeigen eine Erhöhung des Durchflusses um etwa zwei Größenordnungen im Vergleich zu den Vorhersagen des hydrodynamischen Kontinuummodells. Damit können die Zusammenhänge der Durchmesserabhängigkeit der Durchflusserhöhung aktualisiert werden. Diese Vervollständigung der gemessenen Massflussraten können dabei helfen die Diskrepanz in bisherigen Messdaten zu erklären und dienen als Referenz um eine Membrane mit gewünschter Permeabilität für eine praktische Anwendung zu designen. Des Weiteren wird die bekannte Definition der Durchflusserhöhung in Frage gestellt, da nicht nur die CNT Länge sondern auch die Strömungsimpedanz der Strömung an der Porenöffnung berücksichtigt werden muss.