

DOI: 10.5604/20830157.1212269

## WPLYW ROZKŁADU TEMPERATURY W REAKTORZE DO SYNTEZY CVD NANOZASOBNIKÓW WĘGLOWYCH NA PROCES SYNTEZY

**Łukasz Pietrzak, Łukasz Wąs, Marcin Wyczechowski**

Politechnika Łódzka, Wydział Elektrotechniki, Elektroniki, Informatyki i Automatyki, Instytut Mechatroniki i Systemów Informatycznych

**Streszczenie.** Nanorurki węglowe są materiałem o doskonałych właściwościach, przez co możliwości zastosowania są bardzo szerokie, na przykład w procesie termoablacji komórek nowotworowych po wypełnieniu materiałem ferromagnetycznym. W opisywanym artykule przedstawiona została metoda syntezy nanorurek umożliwiająca uzyskanie jednorodnych nanozasobników Fe-MWCNTs o wysokiej czystości, wypełnionych żelazem. Jednym z najważniejszych parametrów syntezy jest temperatura, która została wybrana do oceny opisywanego procesu. W artykule przedstawiono również wyniki badań materiału pochodzącego z syntezy.

**Słowa kluczowe:** nanorurki węglowe, synteza, materiały ferromagnetyczne, nanomateriały, metoda elementu skończonego

### TEMPERATURE DISTRIBUTION INSIDE CVD REACTOR AND ITS INFLUENCE AT CARBON NANOCONTAINERS SYNTHESIS PROCESS

**Abstract.** Carbon nanotubes has tremendous properties, therefore possible application range is very wide, e.g. in hyperthermia process (after ferromagnetic material filling). This article presents iron filled multi-walled carbon nanotubes (Fe-MWCNTs) synthesis technique leading to production of high purity, high iron content nanocounters. One of the most important synthesis parameters is temperature and it has been chosen as a main estimation of process efficiency. Also characterization of obtained material is presented.

**Keywords:** carbon nanotubes, synthesis, ferromagnetic materials, nanomaterials, finite element method

#### 1. Wstęp

Od chwili odkrycia przez Iijimę w 1991 roku [5] nanorurki węglowe budzą zainteresowanie wielu grup badawczych na całym świecie. Powodem są właściwości nanorurek węglowych – elektryczne [1], mechaniczne [3], wysoka stabilność temperaturowa [7] i odporność chemiczna. Stwarzają one możliwości zastosowania nanorurek węglowych w wielu obszarach przemysłu – w elektronice, w przemyśle tekstylnym, jako elementy superkondensatorów, emitory polowe [4, 5], w przemyśle tekstylnym, wypełniacz w przewodzących kompozytach polimerowych [2]. Ze względu na swoje właściwości możliwe są także zastosowania nanorurek węglowych w zakresie biomedycyny – jako nośniki leków, czy w procesie hipertermalnego niszczenia komórek nowotworowych. Zastosowanie nanorurek węglowych uwarunkowane jest koniecznością opracowania wydajnego procesu syntezy umożliwiającego uzyskanie materiału o określonych, pożądanych właściwościach. Ze względu na strukturę wyróżnia się dwa rodzaje nanorurek węglowych – nanorurki wielościenne (*Multi-walled Carbon Nanotubes* – MWCNTs) oraz nanorurki jednościenne (*Single-walled Carbon Nanotubes* – SWCNTs). W chwili obecnej najpopularniejszymi metodami syntezy nanorurek węglowych są synteza elektrołukowa (*Arc Discharge* – AD), ablacja laserowa (*Laser Ablation* – LA) oraz chemiczne osadzanie z fazy gazowej (*Chemical Vapour Deposition* – CVD) [6]. W przypadku opisywanych eksperymentów zastosowano katalityczno – chemiczne osadzanie z fazy gazowej CCVD z ciągłym podawaniem katalizatora w formie roztworu.

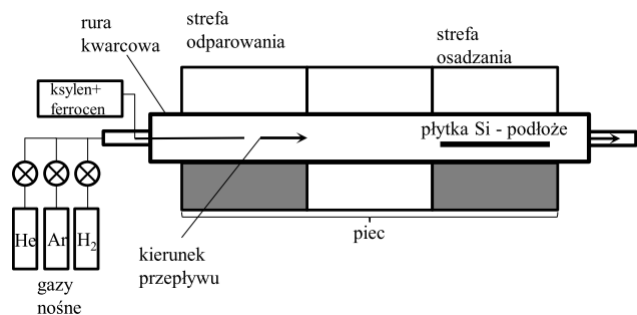
Z tego względu w literaturze proces nazywany jest LSCVD (*Liquid Source Chemical Vapor Deposition*) [8]. W przypadku Fe-MWCNTs, wypełnionych materiałem ferromagnetycznym, wybór możliwych katalizatorów jest ograniczony do związków metaloorganicznych o wzorze ogólnym Me-(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> gdzie Me oznacza jeden z metali grupy przejściowej. Ważna jest także cytotoxyczność otrzymanego materiału. Z tego powodu katalizatorem w opisywanym procesie jest ferrocen Fe(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> podawany w formie roztworu z ksylenem, stanowiącym oprócz ferrocenu dodatkowe źródło węgla dla wzrostu nanorurek węglowych. Wybór metody podyktowany jest możliwością sterowania przebiegu procesu syntezy poprzez zmianę parametrów – szybkości dozowania katalizatora, temperatury zarówno w strefie odparowania roztworu katalizatora jak i w strefie osadzania

nanorurek węglowych, szybkości przepływu gazów nośnych oraz czasu syntezy. Właściwy dobór parametrów umożliwia uzyskanie nanorurek węglowych usytuowanych prostopadle do podłoża. Synteza CCVD z katalizatorem podawanym w sposób ciągły umożliwia także wytwarzanie Fe-MWCNTs w sposób ciągły, w przeciwieństwie do metody syntezy polegającej na sublimacji katalizatora, co umożliwia uzyskanie dużych ilości materiału w czasie trwania pojedynczej syntezy.

Celem opisywanych w niniejszym artykule eksperymentów był odpowiedni wybór temperatury odparowania roztworu ferrocenu i szybkości jego dozowania oraz szybkości gazów nośnych a w następnej kolejności ustalenie temperatury w strefie osadzania umożliwiającej wytworzenie jak największej ilości nanorurek węglowych (najwyższego „lasu” nanorurek) z żelazem enkapsulowanym wewnątrz nanorurek. Enkapsulacja jest warunkiem koniecznym w przypadku zastosowania syntetyzowanych Fe-MWCNTs w procesie hipertermii, co wynika z konieczności dokładnego zlokalizowania materiału ferromagnetycznego jedynie w obrębie tkanki nowotworowej oraz dokładnego grzania miejscowego. Warunkiem selektywnej termoablacji komórek nowotworowych jest także funkcjonalizacja powierzchni Fe-MWCNTs, co wiąże się z usunięciem zgromadzonych na powierzchni nanorurek nanocząstek żelaza i w konsekwencji obniżeniem efektywności nagrzewania. Ważnym aspektem wyboru temperatury jest uzyskanie materiału o możliwie niskiej zawartości zanieczyszczeń w postaci węgla amorficznego.

#### 2. Metodologia badań

Wielościenne nanorurki węglowe wypełnione żelazem syntezowano metodą katalityczno-chemicznego osadzania z fazy gazowej CCVD. Aparatem wykorzystanym w procesie syntezy był trzy strefowy piec, umożliwiający niezależną kontrolę temperatury każdej ze stref. Wewnątrz pieca umieszczono rurę kwarcową, wewnątrz której (w strefie osadzania) podłoże krzemowe, pokryte nanometrową warstwą SiO<sub>2</sub>. Rura spełnia funkcję reaktora, w którym zachodzi proces syntezy Fe-MWCNTs. Układ wyposażony jest także w system doprowadzający gazy nośne – Ar oraz H<sub>2</sub>, wyposażony w zawory dozujące i przepływomierze oraz precyzyjny układ dozujący katalizatora – pompa Medima S2. Schemat układu przedstawiony jest na rysunku 1.



Rys. 1. Schemat układu do syntezy Fe-MWCNTs

Każdy z eksperymentów realizowany był według następującego schematu:

- umieszczenie rury wewnątrz pieca i umieszczenie podłoża krzemowego w strefie syntezy,
- usunięcie powietrza z wnętrza reaktora poprzez podawanie mieszaniny argonu i helu w czasie 10 minut, przepływających z szybkością 1 SLPM (Standard Liter Per Minute, 1 SLPM = 1,68875 Pa·m<sup>3</sup>/s) każdy, połączone z rozgrzewaniem stref pieca do zadanych temperatur (odpowiednio w strefie odparowania – 175 lub 300°C, w zależności od wybranych warunków eksperymentu oraz 750, 800, 850°C w strefie osadzania),
- stabilizacja temperatur w strefach z tolerancją ±2°C,
- odcięcie dopływu helu oraz zmniejszenie przepływu argonu do 0,5 SLPM,
- podawanie wodoru z szybkością 0,08 SLP,
- dozowanie roztworu ksylen/ferrocen (stężenie 0,02 g/l) z szybkością 9,5 ml/min przez określony czas (1,5 h),
- odcięcie dopływu wodoru,
- wychładzanie pieca do temperatury pokojowej z jednoczesnym zachowaniem przepływu argonu,
- zakończenie procesu – odcięcie dopływu argonu oraz usunięcie waferów krzemowych z reaktora,
- pobranie (mechaniczne usuwanie depozytu nanorurkowego ze ścian reaktora).

Do przygotowania roztworu wykorzystany został ksylen cz. d. a. firmy Chempur oraz ferrocen firmy Sigma-Aldrich. Do badań topografii próbek (oraz usytuowania związków żelaza obecnego w Fe-MWCNT) materiału pochodzącego z syntezy wykorzystano mikroskopy elektronowe – skaningowy mikroskop elektronowy (SEM) Quanta FEI 200F oraz transmisyjny mikroskop elektronowy (TEM) Tesla BS 512 z kamerą YAG. W celu określenia zawartości związków żelaza w materiale z syntezy oraz czystości otrzymanego materiału zastosowano termogravimetrię (TGA) – analizator termogravimetryczny TA Instruments 2950 TGA HR; analiza w powietrzu z szybkością grzania 10°C/min. Przygotowanie materiału do badań TEM polegało na dyspersji uzyskanego materiału w rozpuszczalniku organicznym (dichloroetan cz.d.a firmy Chempur), przy wykorzystaniu łaźni ultradźwiękowej a następnie naniesieniu na siatkę metalową. W przypadku pozostałych opisywanych technik, badany materiał pochodził bezpośrednio z procesu syntezy. Do wykonania analizy rozkładu temperatury wewnątrz reaktora posłużono się metodą elementu skończonego – program FEMM 4.2. W przypadku FEMM, posłużono się przybliżeniem mającym na celu określenie rozkładu temperatury dla przypadku statycznego, opartego na określonej przewodności cieplnej zastosowanych materiałów oraz założeniu stałej temperatury grzałek w każdej ze stref pieca.

W celu ustalenia optymalnych warunków syntezy w strefie odparowania oraz szybkości dozowania roztworu katalizatora i przepływu gazów nośnych wykonano wstępne badania, które zestawiono w tabeli 1.

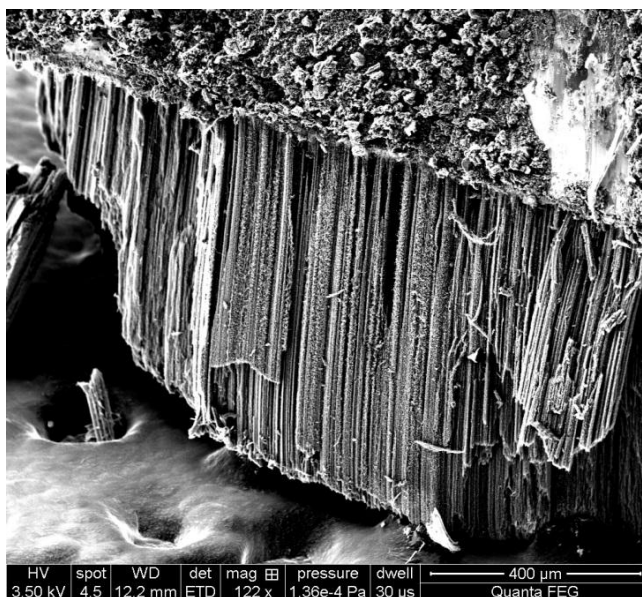
Tabela 1. Zestawienie eksperymentów przeprowadzonych w celu optymalizacji warunków syntezy

Lp.	Temperatura strefy odparowania [°C]	Temperatura strefy osadzania [°C]	Stężenie roztworu ferrocen/ksylen [g/l]	Przepływ gazów Ar/H <sub>2</sub> [SLPM]	Szybkość dozowania roztworu [ml/h]
1	300	750 – 850	0,02	Ar/H <sub>2</sub> 2000/400	9
2	175	750 – 850	0,02	Ar/H <sub>2</sub> 675/75	9
3	300	750 – 850	2	Ar/H <sub>2</sub> 500/80	9

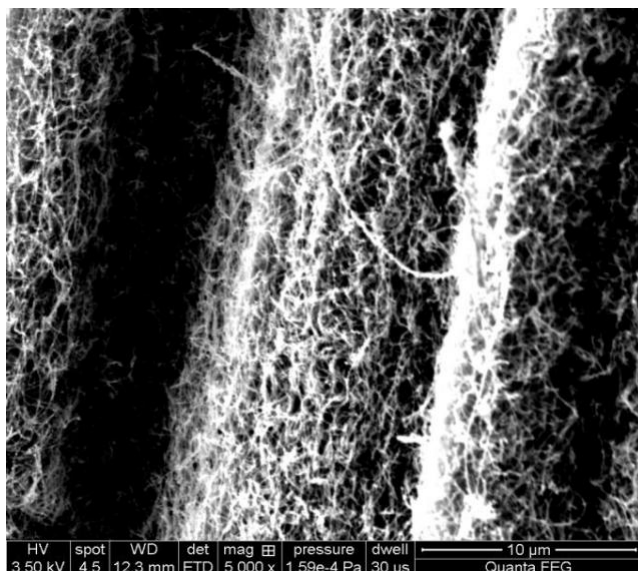
Dla każdego z eksperymentów zamieszczonych w tabeli przebieg opisany został według schematu przedstawionego powyżej.

### 3. Rezultaty i dyskusja

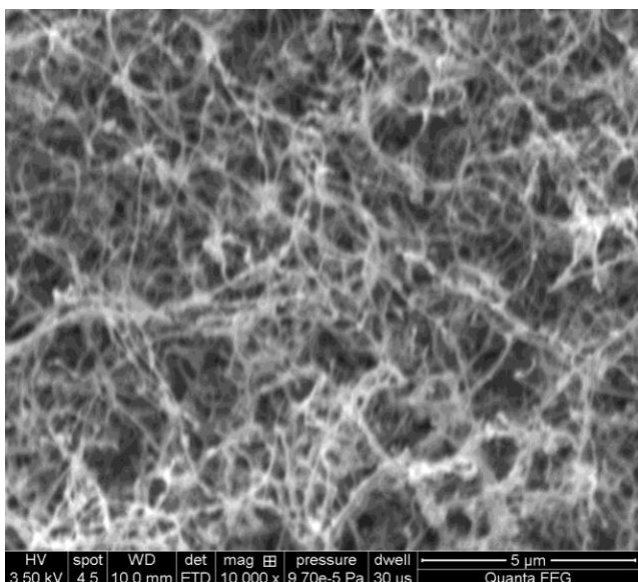
Po przeprowadzeniu badań opisanych w tabeli 1, każdorazowo przeprowadzono pomiary wagi uzyskanego materiału oraz charakteryzację przy użyciu mikroskopii elektronowej SEM. Na podstawie tych badań uzyskano informację co do efektywności warunków syntezy oraz wpływu temperatur w strefie odparowania oraz w strefie osadzania na szybkość wzrostu Fe-MWCNTs. Najkorzystniejsze warunki syntezy uzyskano dla eksperymentów oznaczonych w tabeli 1 numerem 3. W przypadku numeru 1 nie udało się uzyskać nanorurek węglowych w zadowalającej ilości. Waga uzyskanego materiału pozwoliła na ustalenie szybkości wzrostu syntezowanego materiału. Dla pozycji pierwszej szybkość wzrostu wyniosła 0,01 do 0,03 mg/cm<sup>2</sup>/h, dla pozycji numer 2 w tabeli 0,1 do 0,3 i odpowiednio dla pozycji numer 3 0,7 do 1,2 mg/cm<sup>2</sup>/h. Maksymalne wartości szybkości wzrostu uzyskano dla temperatury 800°C w przypadku wszystkich omówionych eksperymentów. Ustalenie odpowiednich temperatur w strefie osadzania oraz w strefie odparowania umożliwiło uzyskanie materiału w ilości pozwalającej na charakteryzację materiału z wykorzystaniem wymienionych technik badawczych. Obrazy SEM (rysunek 2 i 3) ukazują obraz homogenicznych nanorurek węglowych wyrastających w formie „dywanu” dla próbki syntetyzowanej w temperaturze 800°C. Obrazy TEM wskazują na udany proces enkapsulacji związków żelaza wewnątrz nanorurek węglowych – rysunek 5.



Rys. 2. Obraz SEM – „dywan” Fe-MWCNTs, widok przekroju dywanu – pęki nanorurek wyrastają prostopadle do podłoża



Rys. 3. Obraz SEM – „las” Fe-MWCNTs, widok przekroju „dywanu”

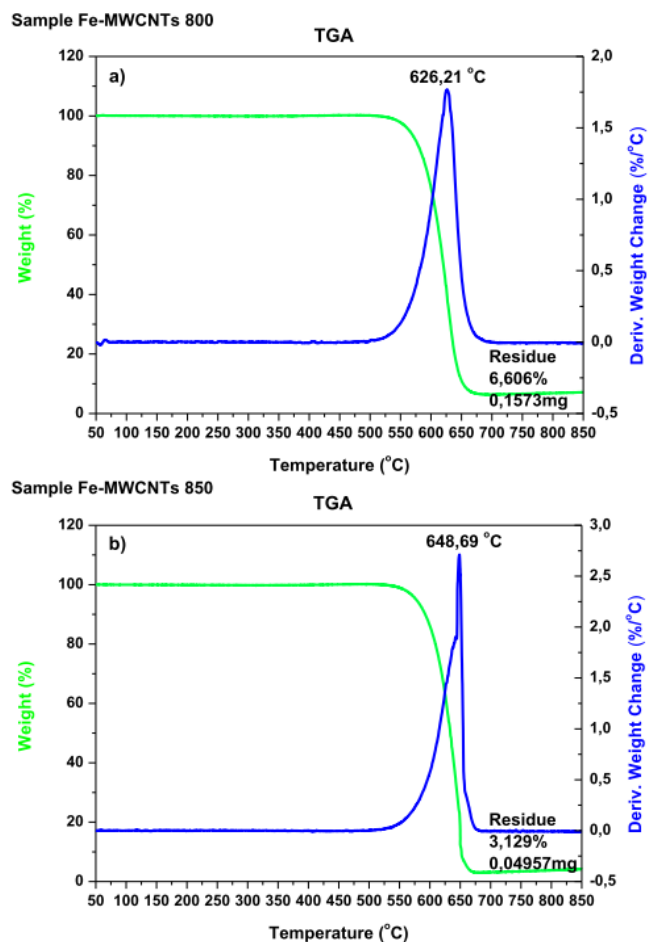


Rys. 4. Powierzchnia „dywanu” Fe-MWCNTs – widoczny brak warstwy węgla amorficznego

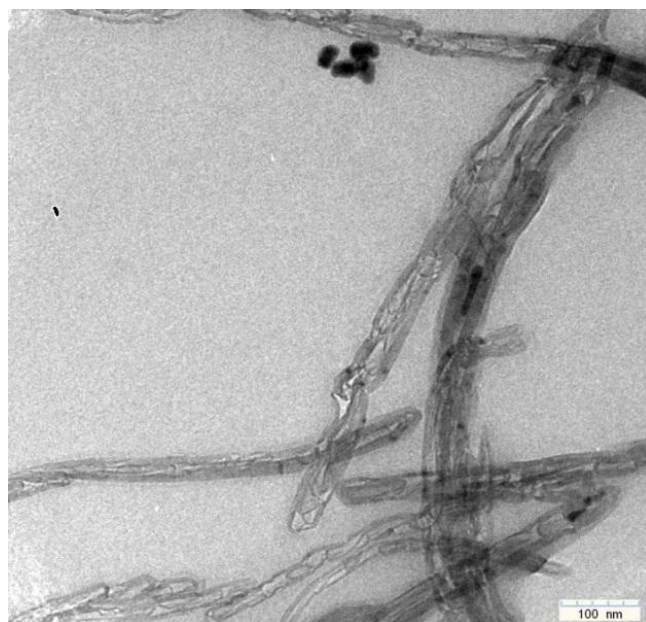
Na rysunku 4 ukazana jest powierzchnia „dywanu”.

Rysunki 5 a i b przedstawiają termogramy TGA. Na rysunku 5a widoczny jest wynik analizy dla próbki z syntezy w temperaturze 800°C, na rysunku 5b termogram dla próbki z syntezy w temperaturze 850°C. Termogramy uwidaczniają różnicę w zawartości związków żelaza, w zależności od temperatury syntezy, na korzyść próbki syntetyzowanej w temperaturze 800°C (dwa razy większa zawartość 6,6% w stosunku do 3,1% wagowych). Analiza termogramów dostarcza informacji o braku ubytku masy w zakresie temperatur od 430 do 460°C, co wskazywałoby na obecność węgla amorficznego w materiale pochodzącym z syntezy. Dodatkowo temperatury maksymalnej szybkości rozkładu (odpowiednio 626 oraz 649°C) odpowiadają utlenianiu nanorurek węglowych.

Obraz TEM wskazuje na udany proces enkapsulacji związków żelaza wewnątrz nanorurek węglowych – rysunek 6.

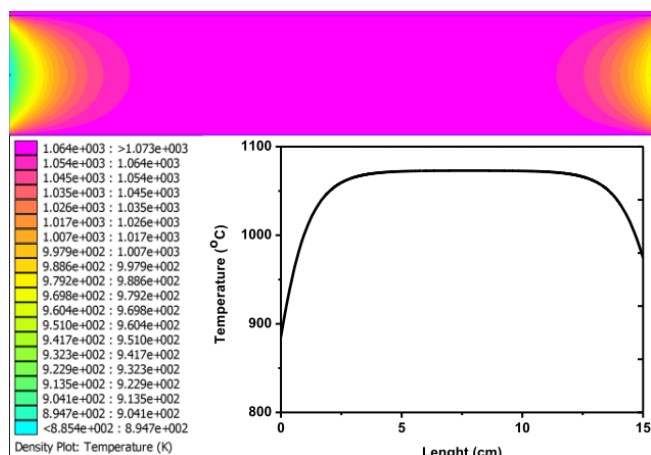


Rys. 5. Termogramy TGA: a) próbki z syntezy w temperaturze 800°C, a) próbki z syntezy w temperaturze 850°C

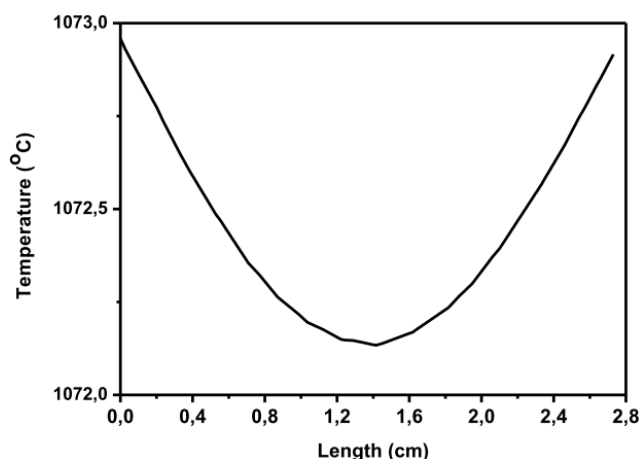


Rys. 6. Obraz TEM Fe-MWCNTs. Widoczne nanocząstki związków żelaza enkapsulowane wewnątrz nanorurek

Na rysunkach 7 i 8 zobrazowano wynik obliczeń rozkładu temperatury dla strefy osadzania wewnątrz rury kwarcowej, uzyskany za pomocą analizy z wykorzystaniem metody elementów skończonych.



Rys. 7. Rozkład temperatury z wykorzystaniem metody elementów skończonych dla strefy osadzania reaktora wraz z wykresem zmian temperatury wzdłuż osi poziomej strefy



Rys. 8. Zmiana temperatury wewnątrz strefy osadzania (w środku strefy), przekrój poprzeczny

Przedstawiona analiza wskazuje na niewielką zmianę (rzędu 1°C) na osi poprzecznej wewnątrz strefy osadzania oraz wahań w obrębie części granicznych (do około 3 cm wewnątrz strefy długości 15 cm) rzędu 100°C w kierunku osi podłużnej. Powyższa analiza pomogła w odpowiednim umiejscowieniu waferów krzemowych wewnątrz strefy osadzania co warunkuje uzyskanie homogenicznego materiału oraz odpowiedniego wypełnienia nanorurek węglowych.

#### 4. Wnioski

Wykonane zostały eksperymenty zgodnie z autorskim podejściem do warunków syntezy wielościennych nanorurek węglowych wypełnionych materiałem ferromagnetycznym. Analiza otrzymanego materiału z wykorzystaniem mikroskopii elektronowej (skaningowej oraz transmisyjnej) oraz termograwimetrii wskazała nie tylko na zależność szybkości wzrostu Fe-MWCNTs od temperatury, ale także umożliwiła na ustalenie warunków syntezy Fe-MWCNTs o najwyższym dla danych warunków stopniu wypełnienia. Ustalono warunki do syntezy odpowiednio 300°C w strefie odparowania roztworu katalizatora oraz 800°C w strefie osadzania przy przepływie gazów nośnych – argonu i wodoru w stosunku 500/80 SCCM. Czas syntezy Fe-MWCNTs – 90 minut. Autorzy artykułu prowadzą dalsze badania w zakresie analizy XRD w celu ustalenia odmiany alotropowej żelaza i określenia temperatury w strefie osadzania pozwalającej na uzyskanie materiału stricte

ferromagnetycznego. Trwają także badania w zakresie otrzymania, przy uwzględnieniu wypełnieniem nanorurek  $\alpha$ -Fe, jak najwyższego stopnia wypełnienia MWCNTs. Prowadzone są także prace z zakresu symulacji komputerowych przebiegu procesu dla przypadku dynamicznego, przy uwzględnieniu przepływu mieszaniny gazów nośnych wraz z parami katalizatora. Uzyskane Fe-MWCNTs są także wykorzystywane jako elementy grzejne w procesie nagrzewania indukcyjnego z zastosowaniem szybkozmiennego pola elektromagnetycznego oraz po funkcjonalizacji chemicznej w procesie termoablacji komórek nowotworowych.

#### Podziękowania

Badania zostały sfinansowane ze środków z projektu badawczego PBS2/A5/31/2013.

#### Literatura

- [1] Filletter T., Bernal R., Li S., Espinosa H.D.: Ultrahigh Strength and Stiffness in Cross-Linked Hierarchical Carbon Nanotube Bundles, *Advanced Materials* 23 (25), 2011, 2855–2860 [doi: 10.1002/adma.201100547].
- [2] Hafner J.H., Bronikowski M.J., Azamian B.R., Nikolaev P., Rinzler A.G., Colbert D.T., Smith K.A., Smalley R.E.: Catalytic growth of single-wall carbon nanotubes from metal particles, *Chem. Phys. Lett.* 296, 1998, 195–202.
- [3] de Heer W.A., Chatelain A., Ugarte D.: A carbon nanotube field-emission electron source, *Science* 270, 1995, 1179–1180.
- [4] Hong S., Myung S.: Nanotube Electronics: A flexible approach to mobility. *Nature Nanotechnology* 2 (4), 2007, 207–208 [doi: 10.1038/nano.2007.89].
- [5] Iijima S.: Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature* 354, 1991, 56–58, [doi: 10.1038/354056a0].
- [6] Jeszka J.K., Pietrzak L.: Polylactide/Multiwalled Carbon Nanotube Composites – Synthesis and Electrical Properties. *Polimery*, 55(7-8), 2010, 524–528.
- [7] Thostenson E., Chunyu Li, Tsu-Wei Chou: Nanocomposites in context, *Composites Science and Technology*, 65(3–4), 2005, 491–516, [doi: 10.1016/j.compscitech.2004.11.003].
- [8] Yue-Ying Fan, Kaufmann A., Mukasyan A., Varma A.: Single- and multi-wall carbon nanotubes produced using the floating catalyst method: Synthesis, purification and hydrogen up-take, *Carbon* 11, 2006, 2160–2170 [doi: 10.1016/j.carbon.2006.03.009].

#### Dr Łukasz Pietrzak

e-mail: lukasz.pietrzak@p.lodz.pl

Zainteresowania naukowe skupiają się wokół zagadnień związanych z nanotechnologią i możliwościami jej zastosowania w procesach technologicznych oraz w biotechnologii, metod numerycznych ekstrakcji cech oraz szeroko pojętej informatyki. W ramach nanotechnologii szczególnie interesuje się nanostrukturami węglowymi i nowoczesnymi nanomateriałami.



#### Mgr inż. Łukasz Wąs

e-mail: lukasz.was@p.lodz.pl

Zainteresowania naukowe skupiają się wokół zagadnień związanych z procesami klasyfikacji i ekstrakcji cech oraz szeroko pojętej informatyki a szczególnie bliskie są im zagadnienia przetwarzania metod numerycznych. W kręgu zainteresowań autorów znajduje się także nanotechnologia oraz możliwości tworzenia i wykorzystania nanomateriałów zarówno w procesach technologicznych, jak i w zastosowaniach biomedycznych.



#### Mgr inż. Marcin Wyczehowski

e-mail: mwyczehowski@gmail.com

Zainteresowania naukowe skupiają się wokół zagadnień związanych z procesami klasyfikacji i ekstrakcji cech oraz szeroko pojętej informatyki a szczególnie oraz Web Developingu

