

ANÁLISIS DE NANOTUBOS DE CARBONO OBTENIDOS A PARTIR DE DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA Y EL MÉTODO DEL MOLDEO.

M. Estrada- Flores, C. Reza San Germán *, A. Zúñiga Moreno y N. Colunga García
ESIQIE-IPN, UPALM, Edif. 8, 07738, México D.F

*Tel. (55) 57296000 ext (55392), Fax: (55) 35364040, email:creza@ipn.mx

RESUMEN

El alcance y manipulación de los materiales nanoestructurados involucra un extenso estudio de la distribución atómica y electrónica que determina las propiedades químicas, electrónicas y fotónicas de los materiales nanoestructurados[1-4]. Así, el uso de datos de caracterización de alta resolución, además de métodos de simulación molecular, permite el estudio de nanoestructuras con bastante detalle con respecto a los efectos de distribución básica sobre las características fisicoquímicas, que alternadamente, proporcionan los datos necesarios para el diseño y soporte de materiales [5-7]. Estos métodos se han utilizado en un esfuerzo por mejorar la comprensión del análisis en estructuras unidimensionales como son los nanotubos coaxiales sintetizados y de sus correspondientes características, los cuales han sido utilizados como materiales precursores en la construcción de celdas solares y sensores de gases entre otras cosas.

Estructuras unidimensionales de carbono fueron analizadas por medio de las técnicas de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM), espectroscopia por pérdida de energía de electrones (EELS) y patrones de difracción de electrones en haz nanométrico (NBEDP), revelando por medio de la difracción de electrones los efectos de la baja dimensionalidad de los materiales cristalinos sobre la estabilidad estructural y las propiedades fisicoquímicas así como el tipo de patrones de difracción. Las estructuras unidimensionales exhibieron diferentes morfologías tales como tubos rectos y torcidos, ambos con irregularidades estructurales. En el trabajo se muestran también que las técnicas de alta resolución proporcionan información directa sobre la simetría de los arreglos unidimensionales, defectos y variaciones estructurales a pequeña escala.

1. Introducción

Los nanotubos de carbono han sido estudiados desde hace mucho tiempo, y se ha demostrado que su morfología tiende a ser diferente dependiendo del método de síntesis, también se sabe que las propiedades fisicoquímicas son dependientes de la morfología y estructura; el comportamiento físico de las estructuras unidimensionales, en este caso nanotubos, depende de su ordenamiento estructural, dimensiones y defectos, lo que da como resultado una variación en sus propiedades mecánicas, eléctricas y magnéticas [1]. Los nanotubos de carbono pueden sintetizarse con metales en sus cavidades internas, también con compuestos orgánicos o inorgánicos, dichos nanotubos además pueden ser utilizados en catálisis [2], nanoelectrónica y fotoelectrónica entre otros.

Las técnicas de síntesis por medio del método del molde son sencillas especialmente cuando involucran la descomposición térmica; el método como su nombre lo indica se establece mediante el uso de un molde, el cual puede ser alguna zeolita, un polímero, una arcilla o un óxido, en muchos casos se utiliza el óxido de silicio mesoporoso o el óxido de aluminio nanoporoso; luego por medio de diferentes técnicas se deposita el carbono dentro de las cavidades porosas, estas técnicas involucran la descomposición, pudiendo ser la descomposición térmica o la electrodeposición, estas en si son las mas sencillas. Asi por medio de éste método pueden sintetizarse tanto nanotubos, nanoalambres o nanopartículas, esto va a depender la estructura del precursor y del producto final, siendo ejemplo de nanotubos las estructuras laminares como el grafito, en nanoalambres generalmente son los metales y nanopartículas se generaliza para la mayoría de los materiales.

Los métodos de caracterización de materiales exponen el alcance y manipulación de los materiales nanoestructurados, lo cual involucra un extenso estudio de la distribución atómica y electrónica que determina las propiedades químicas, electrónicas y fotónicas de los materiales nanoestructurados [3-6]. Por lo tanto, el uso de datos de caracterización de alta resolución, además de métodos de simulación molecular, permite el estudio de nanoestructuras con bastante detalle con respecto a los efectos de distribución básica sobre las características fisicoquímicas, que alternadamente, proporcionan los datos necesarios para el diseño y soporte de materiales [7-9]. Estos

métodos se han utilizado en un esfuerzo por mejorar la comprensión del análisis en estructuras unidimensionales como son los nanotubos sintetizados y de sus correspondientes características.

Las técnicas de análisis en microscopia electrónica son destructivas pero tienen asociados varios métodos de caracterización tanto de estructura como analítica. Por ejemplo, toma de imágenes de baja y alta resolución, análisis elemental, difracción de electrones, análisis de contraste por peso atómico, entre otros, lo cual establece una buena caracterización de alta resolución.

2.- Condiciones experimentales

Los nanotubos de carbono fueron sintetizados a partir de un molde de alúmina nanoporosa producida mediante la anodización del aluminio, utilizando H_2SO_4 al 15% en volumen como electrolito y un voltaje de 15V. La capa superficial del molde fue removida sumergiéndola en una solución de ácido sulfúrico al 20% durante 20 minutos con una agitación continua y suave, dejando de ésta forma que los poros del molde fueran destapados, luego se enjuagó con agua destilada y alcohol metílico para eliminar el remanente del H_2SO_4 . Los moldes se colocaron en un tubo de cuarzo de un horno horizontal programable el cual fue utilizado como un reactor de temperatura; con un flujo de gas de propileno/ N_2 al 10%, a una velocidad de flujo de 2ml/min calentando a 600 u 800°C durante 1 hr. A través de este mecanismo, se promovió la síntesis de nanotubos a partir de capas de carbono, el proceso de grafitización con el flujo del gas de propileno generó los nanotubos de carbono dentro del molde.

3.- Resultados y discusión

El análisis de los nanotubos fue realizada en los microscopios JEOL-4000EX y en un analítico JEM 2010F FasTem. El microscopio 4000EX tiene un voltaje de aceleración de 400 kV y una resolución punto a punto de 0.17 nm. El microscopio 2010F es de tipo FEG (Field Emission Gun) el cual utiliza un cañón de electrones de emisión de campo ZrO_2/W Schottky, con un voltaje de aceleración de 200 kV, resolución punto a punto de

0.19 nm. Las imágenes en alta resolución fueron obtenidas en condición óptima de enfoque (condición de Scherzer) [17].

Para observar en microscopía electrónica los nanotubos de carbono, se aislaron y fueron disueltos en una solución de NaOH 1M, utilizando una bomba de digestión ácida, elevando la temperatura a 120°C durante 12 horas. La solución de NaOH fue removida con una jeringa y sustituida con agua destilada, hasta eliminar el NaOH y el remanente del molde disuelto. Finalmente se formó una suspensión con isopropanol y se depositó una gota en una rejilla de cobre –lacey carbón.

Buscando el contraste de estructuras tubulares se encontraron dos tipos bien definidos para nanotubos de carbono. La Figura 1 presenta una micrografía de un nanotubo de carbono a baja magnificación. Las estructuras tubulares muestran una disposición muy recta, distinguiéndose la rigidez de este tipo de nanotubos. El diámetro interno de los tubos fue desde 25 a 35 nm y la longitud promedio se encuentra en el intervalo de 400 a 900 nm.

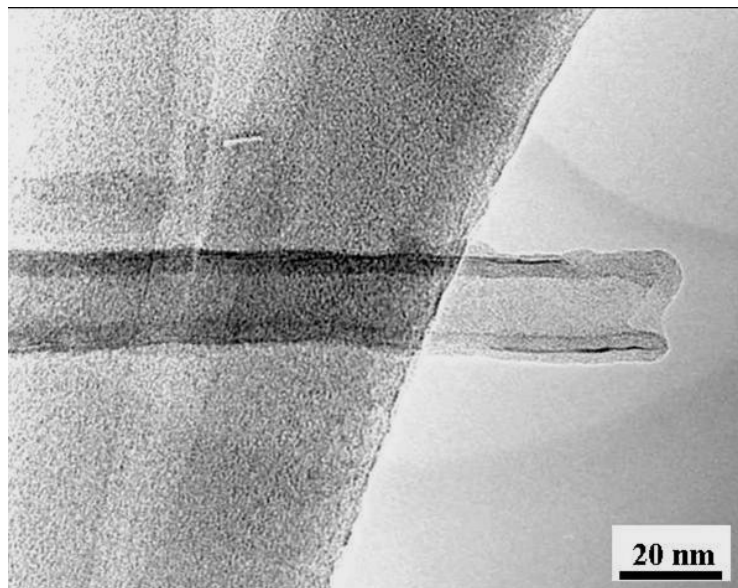


Fig. 1. Micrografía a baja amplificación un nanotubo de Carbono.

La Figura 2 muestra otra forma de nanotubo de carbono. Se pueden distinguir segmentos rectos y curvos, siendo una característica de las estructuras de carbono. El diámetro interno de los tubos osciló desde 25 a 40 nm, mientras que la longitud promedio se encuentra en el intervalo de 500 a 900 nm.

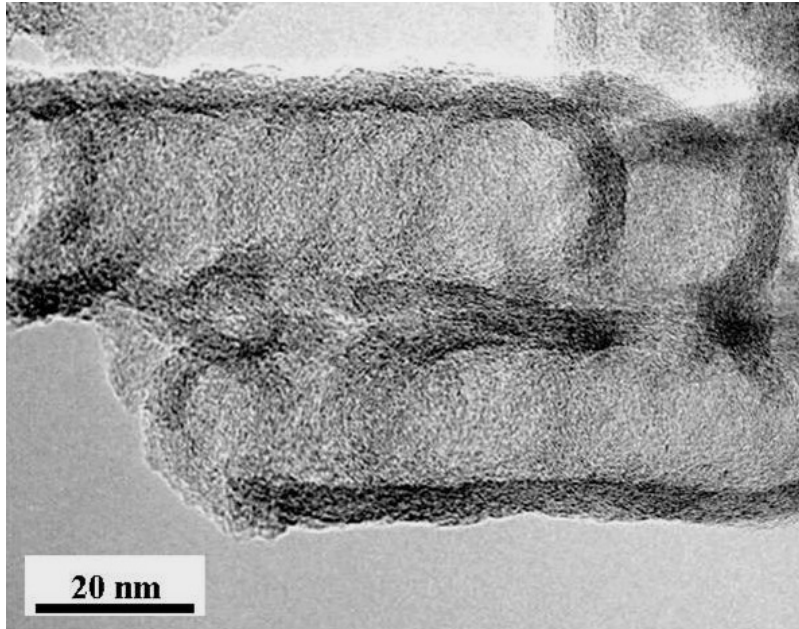


Fig. 2. Micrografía de nanotubos de carbono torcidos.

Cuando existen fuerzas y esfuerzos sobre los nanotubos, estos se deforman de manera cilíndrica; cada deformación corresponde a un esfuerzo elástico que tiende a restaurar el nanotubo. El resultado final es que los nanotubos cambian de forma bajo esfuerzos de torsión, compresión, etc. o simplemente al generar vacancias. Los nanotubos de carbono no se rompen al aplicarles fuerza, pero se acomodan a los esfuerzos dando entonces nanotubos torcidos o doblados, esto es lo que sucede para este tipo de nanotubos cuando se aplica temperatura para realizar la síntesis.

La Figura 3 ilustra imágenes a altas ampliaciones por METAR de nanotubos de carbono torcidos, se llegan a distinguir los contrastes característicos de las estructuras de carbono. En la Figura 3a se señala el contraste de los bordes de un tubo de carbono. La Figura 3b es una micrografía de la parte central del tubo, donde se observan patrones de franjas tipo Moiré, las cuales son producidas por el traslape de las zonas de la

superficie y del fondo del tubo. Además, puede observarse en ambas figuras los contrastes curvos típicos que llegan a presentarse en estructuras tubulares torcidas.

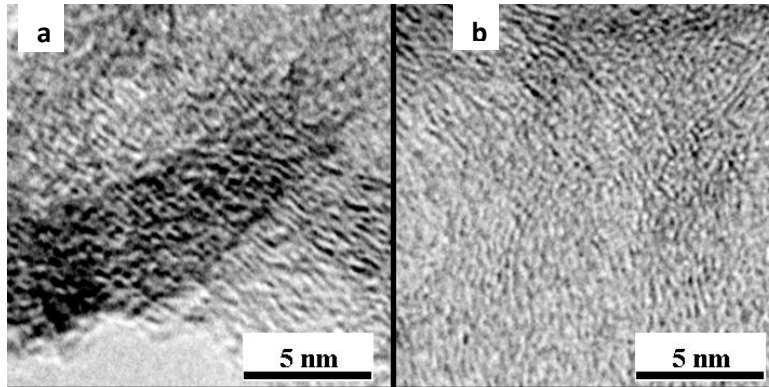


Fig. 3. Micrografías a alta amplificación de un nanotubos de Carbono. a) paredes del tubo, b) interior del tubo

La Figura 4 ilustra un nanotubo de carbono, se muestra la estructura laminar típica de las estructuras de carbono, siendo el contraste de otro tipo de estructura de carbono. La imagen fue tomada a altas amplificaciones. La estructura laminar que exhibe es semejante a las presentadas en las estructuras de MoS_2 . Se midieron las distancias entre láminas en 10 diferentes regiones delgadas para cada nanotubo, de un muestreo de 5 tubos. La distancia promedio fue de 3.37 \AA , cercano a la distancia interlaminar reportada para el grafito (3.39 \AA), el cual se encuentra localizado en las franjas externas del tubo pertenecientes al plano (002).

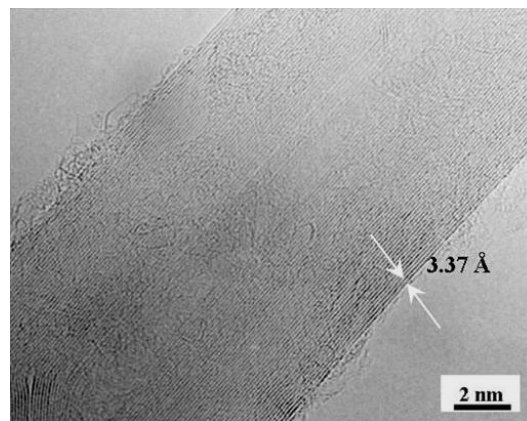


Fig. 4 Micrografía a alta amplificación de un arreglo laminar de carbono.

La presencia del carbono en los tubos sintetizados fue verificada utilizando espectroscopía EEL en modo difracción. El espectro de EELS obtenido el cual se muestra en la Figura 5 reveló el perfil característico del C (K-edge) a 265 eV.

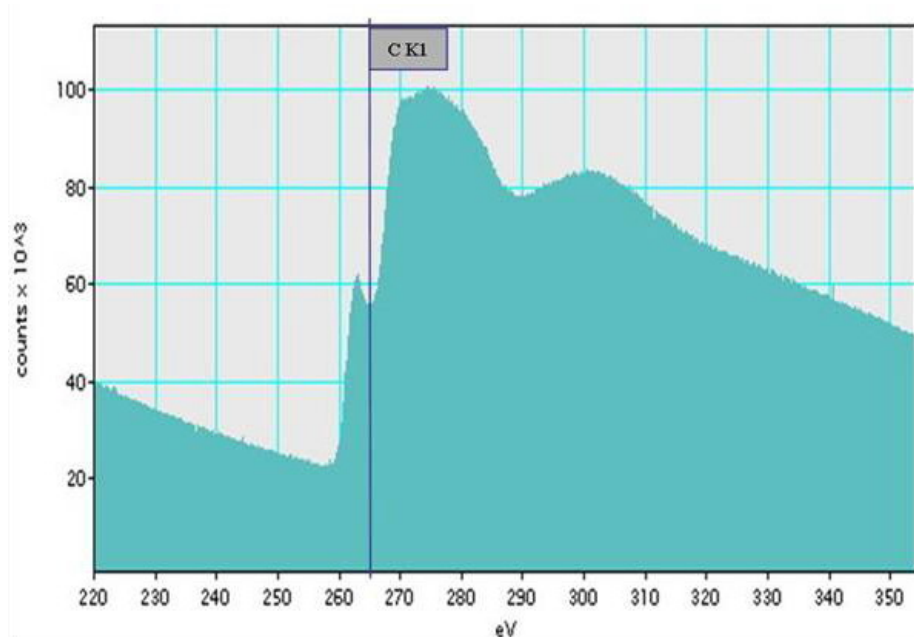


Fig. 5 Zona ampliada del espectro mostrando la posición típica del C (265 eV).

La muestra también fue analizada por medio de difracción de electrones. En la Figura 6 se muestra la imagen del patrón de difracción de electrones en donde se observan principales características -cuatro puntos simétricos con forma de media luna casi en el punto central del haz (000) dos perpendiculares al eje del tubo y dos a la línea ecuatorial, indicando que se trata evidentemente de un tubo; - y cuatro puntos simétricos más cuyo foco se encuentra localizado en el punto central del haz pero un poco alejadas del centro, estas características juntas fueron determinantes para conocer el compuesto bajo estudio. Se midieron las distancias entre medias lunas y aplicando la ley de Bragg se obtuvieron las distancias planares, la longitud de onda aplicada fue de 0.0254 \AA y la longitud de cámara de 60 cm.

Después de obtener las distancias entre planos y verificar las tablas de difracción de rayos X, el radio de los círculos concéntricos formados por 4 lunas para cada círculo son consistentes con la longitud de los vectores de difracción para el Carbono, con reflexiones en (002) para un d de 0.337 nm, (100) para un d de 0.211 nm, quedando dentro del 5% de las distancias reportadas para el C por los archivos Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) del International Centre for Diffraction Data.

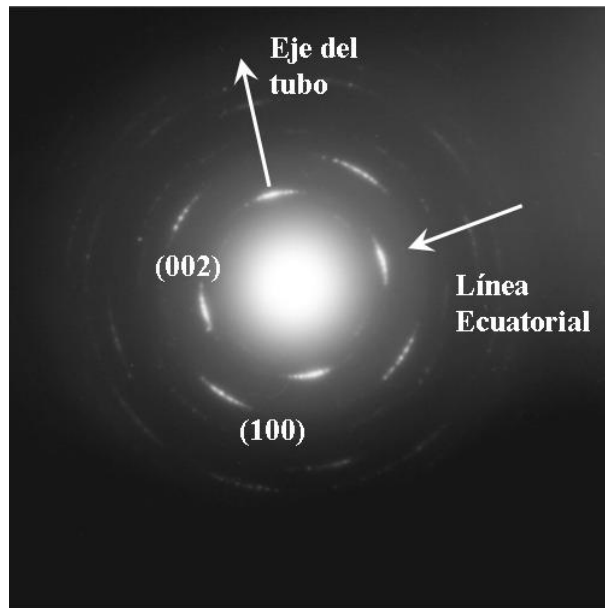


Fig. 6 Imagen del patrón de difracción de electrones de un nanotubo de Carbono.

4.- Conclusiones

El trabajo proporciona un método sencillo para la obtención de nanotubos de carbono con diferente morfología, y con la perspectiva de análisis por microscopía electrónica de transmisión para estructuras unidimensionales, en este caso especial para la caracterización de nanotubos de grafito tanto en los modos imagen como en microscopía analítica, identificando las diferencias entre cada tipo de estudio utilizando la parte analítica del microscopio electrónico de transmisión con los nanotubos de carbono. También se observa la necesidad de utilizar técnicas de caracterización por microscopía electrónica como una herramienta para comprender en su profundidad algunos de los diversos aspectos involucrados en este método de caracterización.

5.- Agradecimientos

Los autores agradecen al CONACYT por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación a través del proyecto **CB-82798**, así como el proyecto SIP 20100686.

6.- Referencias

- [1] S. Helveg, C. Lopez-Cartes, J. Sehested, P.L. Hansen, B.S. Clausen, J.R. Rostrup-Nielsen, F. Abild-Pedersen, J.K. Nørskov, *Nature*, 427, 6973, **2004**.
- [2] J. Grenzer, U. Zeimer, S.A. Grigorian, S. Feranchuk, U. Pietsch, J. Fricke, H. Kissel, A. Knauer, M. Weyers, *Physical Review B*, 69, (12), 12531, **2004**.
- [3] T. Natsuki, K. Tantrakarn, M. Endo, *Applied Physics A-Materials Science & Processing*, 79, (1), 117, **2004**.
- [4] H. Abe, T. Shimizu, A. Ando, H. Tokumoto, *Phys E-Low-Dimensional Systems & Nanostructures*, 24 (1-2), 42, **2004**.
- [5] A. Maiti, *CMES-Computer Modeling in Engineering & Sciences*, 3 (5), 589, **2002**.
- [6] Y. Shibutani, S. Ogata, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 12 (4), 599, **2004**.
- [7] R. Deaton, J. Kim, W. Chen, *J. Applied Physics Letters*, 82 (8), 1305, **2003**.
- [8] J.M. Cowley, *Diffraction Physics*, 2nd edn, Elsevier, **1996**.