

ADAPTACIÓN DEL MÉTODO DE DESCARGA DE ARCO VOLTAICO PARA LA SÍNTESIS DE NANOTUBOS DE CARBONO DE PARED SIMPLE

Sergio A. Ramírez Amador^{1*}, José R. Vega Baudrit²

- 1) Laboratorio Nacional de Nanotecnología. San José, Costa Rica. Correo electrónico: samador@cenat.ac.cr
2) Laboratorio de Polímeros de la Universidad Nacional. Heredia, Costa Rica.

Recibido: Febrero 2011; Aceptado: Junio 2011

RESUMEN

Se obtuvieron nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT, en inglés) por el método de descarga de arco voltaico. El anterior es un método sencillo, económico y energéticamente eficiente empleado para la síntesis de nanotubos de carbono de alta calidad sin la necesidad de catalizadores. En esta investigación, la metodología fue optimizada variando el amperaje de la fuente de poder, naturaleza y presión del gas de protección. La caracterización de los nanotubos de carbono de pared simple obtenidos fue realizada por análisis microscópicos (SEM, TEM y AFM), térmicos (TGA) y espectroscópicos (FTIR).

Palabras claves: Nanotubos de carbono, arco voltaico, amperaje, naturaleza de gas.

ABSTRACT

Single-Walled Carbon Nanotubes (SWCNT) were obtained by electric arc-discharge. This is a simple, inexpensive, energy-efficient method to obtain high quality carbon nanotubes without the application of catalysts. In this research, methodology was optimized using different amperage, flow and kind of gas, whereas characterization of the obtained SWCNT was carried out by microscopic (TEM and AFM), thermal (TGA) and spectroscopic (IR) analysis.

Key words: carbon nanotubes, arc-discharge, amperage, kind of gas.

1. INTRODUCCIÓN

La nanociencia y la nanotecnología buscan la comprensión de fenómenos y estructura de la materia en escalas inferiores a 100 nm, así como el desarrollo de técnicas físicas y químicas para la manipulación de objetos en la nanoescala. Desde sus inicios en la década de los cincuenta, expresada en el deseo de *Richard Feynman* de manipular átomos y moléculas con precisión [“*hay un montón de sitio al fondo*” (*Feynman*, 1959)], uno de los objetivos ha sido el sintetizar nanoestructuras con aplicaciones potenciales y analizar sus propiedades en el contexto de las disciplinas científicas pertinentes.

Uno de los desarrollos más activos en nanotecnología se presenta en el área de nanoestructuras de carbono. A partir del descubrimiento de los fulerenos por *Smalley* y sus colegas en *Rice University* a mediados de los años ochenta [1] y el posterior descubrimiento de los nanotubos de carbono de pared múltiple (NTCPM) por el físico japonés *Sumio Iijima* en 1991 y de los nanotubos de carbono de pared simple (NTCPS) reportados independientemente por el mismo *Iijima* y *Bethune* en 1993, muchos investigadores han observado importantes propiedades físicas y mecánicas de los nanotubos de carbono, que van desde características electrónicas únicas y una conductividad térmica mayor que el diamante, hasta rigidez, fuerza y elasticidad que superan las de

cualquier material conocido. Estas propiedades hacen estos materiales ideales para la resolución de problemas en múltiples escenarios [2, 3]. Específicamente, sus propiedades mecánicas únicas combinadas con su baja densidad, los hacen aptos para el desarrollo de materiales nanoestructurados con extraordinaria fuerza y elasticidad, ideales para nuevas aplicaciones. La producción de nanotubos de carbono es un área de interés tanto científico por sus propiedades fundamentales y caracterización físico-química como industrial debido al aprovechamiento de las propiedades para aplicaciones tecnológicas.

Los nanotubos de carbono son uno de los materiales que más interés han captado en el área de la nanotecnología. Estos nanotubos son cien veces más resistentes que el acero, tienen mayor conductividad térmica que el diamante y aunque su conductividad eléctrica es similar a la del cobre, cuentan con la capacidad de transportar corrientes mucho más elevadas. Conceptualmente, los nanotubos de carbono de pared simple se pueden considerar como una lámina de grafeno que se enrolla sobre sí misma para formar una estructura cilíndrica. Por lo tanto, los nanotubos son objetos unidimensionales con una dirección bien definida a lo largo del eje del mismo, que es análogo a las direcciones del plano del grafito [4, 5].

Se han propuesto muchos usos potenciales para los nanotubos de carbono, incluyendo compuestos conductores y de alta resistencia, dispositivos del almacenaje de energía y de conversión energética, sensores, fuentes de radiación, medios de almacenaje de hidrógeno, dispositivos nanométricos semiconductores, puntas de prueba e interconectores. El costo de los nanotubos, la polidispersidad en el tipo de nanotubos obtenidos, las limitaciones en el proceso de producción, constituyen barreras importantes para algunos usos de los nanotubos de carbono de pared simple [6, 7].

Hay muchas clases de métodos para producir nanotubos de carbono. En este caso, se empleó un método convencional de descarga de arco voltaico para la producción de nanotubos de carbono de pared simple (SWNT, en inglés). Es un proceso no catalítico, donde se crea un arco eléctrico entre dos electrodos de grafito. Este protocolo fue adaptado de *Benavides* [8], que desarrolla un método para producir nanotubos de carbono de pared simple funcionalizados con grupos hidróxilo (-OH). Estos nanotubos muestran un aumento en la polaridad y solubilidad en agua gracias a los enlaces de hidrógeno que pueden formar, esta propiedad permite a su vez, la recuperación selectiva de los nanotubos sobre impurezas usando solventes orgánicos levemente polares, como el metanol. En este proyecto se buscó la optimización de la metodología modificando las variables involucradas en el proceso: amperaje en la fuente de poder, y la naturaleza y presión del gas de protección utilizado para la producción de plasma.

Las muestras obtenidas fueron caracterizadas mediante análisis microscópicos (AFM, SEM y TEM), térmicos (TGA) y espectroscópico (FTIR). El fin fue el de corroborar cualitativamente la existencia de nanotubos de carbono de pared simple el grado de pureza.

2. SECCION EXPERIMENTAL

2.1. Materiales. Se adquirió una muestra comercial de nanotubos de carbono de pared simple de *Helix Material Solutions (Richardson, TX, USA)*, sintetizados por el método de descarga de arco voltaico y con un grado de pureza del 30%. El metanol grado analítico se adquirió de *Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA)*.

2.2. Síntesis de nanotubos de carbono de pared simple por descarga de arco. Las muestras se sintetizaron utilizando como fuente de poder una máquina de soldar TIG marca *Miller*, modelo *Syncrowave 250 DX Miller Appleton, WI, USA*). El cátodo utilizado consistió en un cilindro de grafito con un agujero en el centro y mientras que como ánodo se emplearon barras de grafito de 1/8" de grado 1, adquiridas de *Ted Pella Inc (Redding, CA, USA)*. El gas utilizado para producir plasma entre los electrodos de carbono fue argón a 40 psi. La distancia entre electrodos se mantuvo en aproximadamente 1 mm, donde el cátodo se mantuvo inmerso en un baño de agua/hielo a 0°C. Debido a que los subproductos (fulerenos, carbono amorfo, grafito) interfieren con las propiedades deseadas de los nanotubos, se efectuó una purificación ultrasónica de las muestras.

Las variables consideradas durante el proceso de optimización fueron: tipo de gas para la producción de plasma (He o Ar), presión de gas (40 ó 60 psi) y amperaje (9, 19 ó 29 A). Al modificar estas variables se produjeron ocho muestras.

2.3. Análisis estructural. La espectroscopia de infrarrojo con transformada de *Fourier* (FTIR) se efectuó en un equipo *Thermo Scientific Nicolet 6700 FTIR (Waltham, MA, USA)*. Las muestras secas al vacío se depositaron sobre la superficie de diamante del módulo de reflectancia total atenuada (ATR) y se tomaron los espectros.

2.4. Análisis morfológicos. Las muestras fueron visualizadas en un microscopio de fuerza atómica MFP-3D *Stand Alone* de *Asylum Research (Santa Barbara, CA, USA)* en modo discontinuo. Las muestras suspendidas en metanol se colocaron sobre una superficie limpia de mica y se dejó secar a temperatura ambiente. Las imágenes por microscopía de transmisión electrónica se tomaron en un microscopio *Hitachi H-7000 (Maidenhead, Berkshire, Reino Unido)*. Las muestras suspendidas en metanol fueron depositadas en un sustrato de *Formvar*[®] y se dejó secar a temperatura ambiente. Las muestras se visualizaron a un aumento de 100.000X. Las imágenes de microscopía de transmisión electrónica se tomaron en un equipo *Philips XL-40 (Eindhoven,*

Holanda). Las muestras fueron cuidadosamente depositadas sobre líneas de plata previamente dibujadas sobre la superficie de la plataforma.

3. RESULTADOS

Se determinó que los mejores resultados se obtuvieron al utilizar: 19 A en la fuente de poder, argón como gas de protección y a 40 psi (2,72 atm) de presión. La Figura 1 muestra la diferencia entre los espectros de una muestra comercial de nanotubos de carbono de pared simple no funcionalizada y la muestra de nanotubos obtenida experimentalmente. Las bandas de absorción más relevantes se encuentran en 3.265 cm^{-1} y 1.550 cm^{-1} , correspondientes a las vibraciones de tensión y flexión respectivamente del enlace O-H. Esta información confirma que los nanotubos de carbono de pared simple se encuentran funcionalizados con grupos hidroxilo [9]. Se considera que la elevada temperatura del plasma ocasiona que las moléculas de agua del sistema de enfriamiento se disocien y se añadan sobre las paredes de los nanotubos durante el crecimiento de los mismos. La Figura 1 corresponde a una imagen obtenida por SEM donde se observan que los tubos obtenidos son estructuras cilíndricas y rectas. Además se aprecian algunas impurezas generadas durante la síntesis de las muestras.

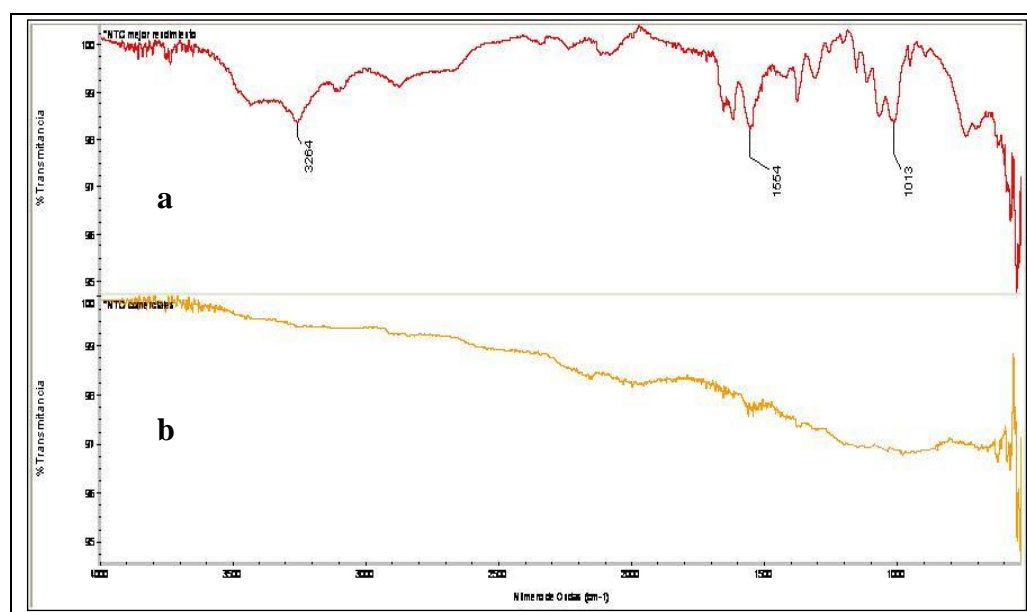


Figura 1. Espectros FTIR de los nanotubos de carbono de pared simple (a) funcionalizados y (b) sin funcionalizar obtenidos por el método de descarga de arco voltaico

La Figura 2 muestra una imagen de microscopía de transmisión electrónica de una estructura cilíndrica cerrada en ambos bordes que se atribuyó a un nanotubo de carbono de pared simple [9].

En la esquina superior izquierda aparecen dos estructuras no identificadas, posiblemente debido a la presencia de carbono amorfo.

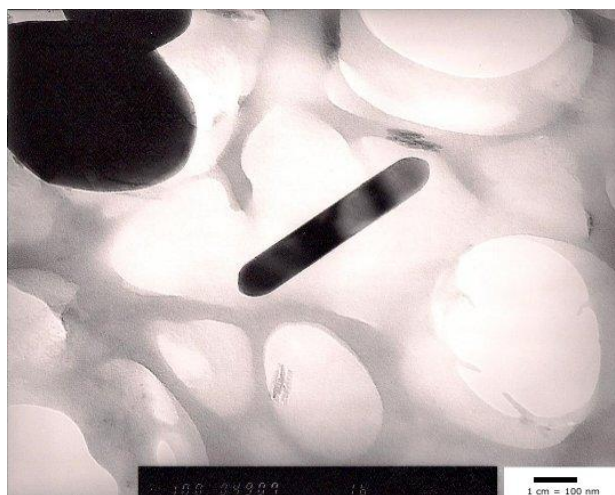


Figura 2. Imagen de microscopía de transmisión electrónica de una muestra de nanotubos de carbono de pared simple funcionalizados.

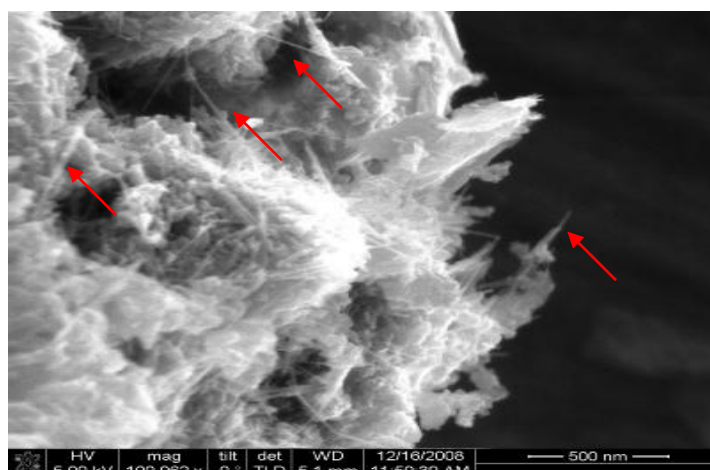


Figura 3. Microfotografía de microscopía de barrido electrónico de la muestra de nanotubos de carbono de pared simple funcionalizados obtenidos por el método de descarga de arco voltaico

La Figura 3 muestra una fotografía de microscopía de barrido electrónico de la muestra de nanotubos de carbono de pared simple funcionalizados. Se observaron bastantes nanotubos alineados y mezclados con impurezas. Fajos paralelos de nanotubos de carbono podrían convertirse en un material interesante, con propiedades eléctricas y térmicas altamente anisotrópicas. Los nanotubos de carbono de pared simple alineados muestran altas conductividades térmicas y eléctricas, mientras que los nanotubos al azar muestran valores inferiores [10].

La Figura 4 corresponde a un haz de nanotubos de carbono de pared simple (aglomeraciones de nanotubos atraídos entre sí por fuerzas de *van der Waals*), depositado sobre el sustrato de mica. El diámetro calculado para esta estructura es igual a $15,100 \pm 0,005$ nm. En la imagen se encontraron otras estructuras que corresponden a impurezas como fullerenos y carbono amorfo [11].

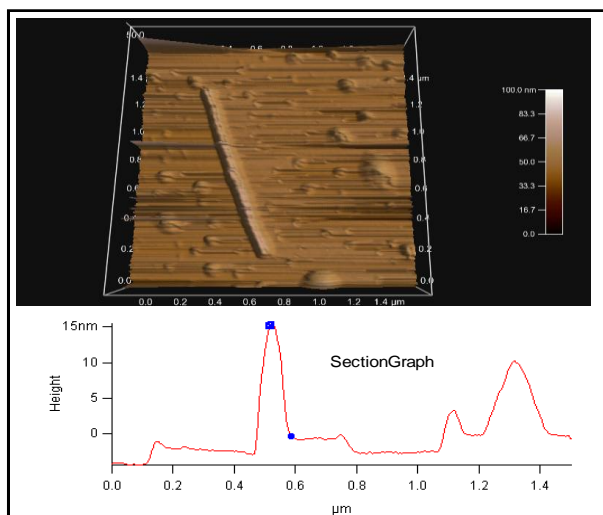


Figura 4. Imagen en tres dimensiones de microscopía de fuerza atómica de un fajo de nanotubos de carbono de pared simple funcionalizados

CONCLUSIONES

La producción de nanotubos de carbono de pared simple funcionalizados por la metodología empleada fue satisfactoria.

Las condiciones óptimas para la síntesis de nanotubos de carbono de pared simple por el método de descarga de arco voltaico sin el uso de catalíticos son: 19 A en la fuente de poder y argón como gas de protección a 40 psi de presión.

Los análisis de FTIR, SEM, TEM, y AFM confirmaron la producción de nanotubos de carbono de pared simple funcionalizados con grupos hidroxilo.

Se recomienda evaluar diferentes metodologías de purificación de las muestras de nanotubos de carbono con el fin de obtener muestras con mayor grado de pureza y mejores propiedades físicas y químicas.

Además, se recomienda evaluar sistemas de automatización del proceso de soldadura dentro de una cámara aislada que permita obtener repetibilidad. Estos cambios en el sistema podrían garantizar que la distancia entre ánodo y cátodo se mantenga constante durante el proceso y que el plasma no se extinga.

Agradecimientos. Este proyecto ha sido patrocinado por el Consejo Nacional de Rectores (*CONARE*) de *Costa Rica*, el Centro Nacional de Alta Tecnología (*CeNAT*) y Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Tecnológicas (*CONICIT*). Los autores agradecen profundamente al Centro para Investigaciones en Estructuras Microscópicas (*CIEMIC*), Instituto Nacional de Aprendizaje (*INA*) y Laboratorio de Análisis de Fracturas (*INTEL*) por los análisis de TEM, térmicos y SEM, respectivamente.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Thostenson E, Ren Z, Chou TW “Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review”, *Composites A*, 61. Editorial Elsevier Science. USA, 2001
- [2] Ratner M, Ratner D “*Nanotechnology: A Gentle Introduction to the Next Big Idea*”. Prentice Hall, Upper Saddle River. USA. 2002
- [3] Dai H “*Carbon nanotubes: opportunities and challenges*”. Editorial Elsevier Science. USA 2002
- [4] Mauron P. Hausdruckerei Universität Freiburg. 2003
- [5] Shelimov KB, Esenaliev RO, Rinzler AG, Huffman CB, Smalley RE, *Chem. Phys. Lett.*, **282**, 429 (1998)
- [6] Vivekchandi S, Govindaraj A, *Proc. Indian Acad. Sci.*, **115**, 509 (2003)
- [7] Sammalkorpi M. Ph.D thesis, Helsinki University of Technology, 2004
- [8] Benavides JM. US-Patent 7008605. 2006
- [9] Ansón AA. PhD. Tesis, España. 2005
- [10] Hone J, Llaguno M, Nemes N, Jonson A, *Appl. Phys. Lett.*, **77(5)**, 666 (2000)
- [11] Belluci S, Gaggiotti G, Marchetti M, Micciulla F, Mucciato R, Regi M, *J. Phys: Conf. Ser.* **61**, 99 (2007)