

# Síntesis de nanoestructuras de carbono mediante microondas

Oxana Vasilievna Kharissova, Claudia L. Robledo Jiménez

Facultad de Ciencias Físico Matemáticas, UANL

okhariss@ccr.dsi.uanl.mx

Ubaldo Ortiz Méndez

Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, UANL

uortiz@ccr.dsi.uanl.mx

## RESUMEN

*Se obtuvieron nanoestructuras de carbono mediante calentamiento por irradiación de microondas. La volatilización de grafito se llevó a cabo en un horno de microondas tipo doméstico con una potencia de trabajo de 800 W y frecuencia de 2.45 Ghz, variando la potencia y el tiempo de calentamiento desde 20 hasta 60 minutos. Las muestras se prepararon a partir de grafito en polvo (99%). Se utilizó cuarzo como portamuestras para la sublimación del carbono y la acumulación de las nanoestructuras, pues éste permite el calentamiento hasta 1200°C. Para optimizar la sublimación se utilizó un catalizador el cual mejoró el proceso y promovió la formación de nanotubos en menos de 30 minutos.*



*Las muestras obtenidas se caracterizaron por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Microscopía de Fuerza Atómica (MFA). Los resultados obtenidos permiten asegurar que mediante este método es posible obtener nanoestructuras de carbono que contienen nanotubos alineados y en multicapas.*

## PALABRAS CLAVE

Nanoestructuras, Microscopía de Fuerza Atómica, morfología, microondas.

## ABSTRACT

*This work is devoted to microwave heating of graphite to study the formation of carbon nanostructures by graphite vaporization. We have applied heating by microwaves (power 800 W, frequency 2.45 GHz) in air for 20-60 min. The condensed material was collected on a quartz target. The oven temperature was approximately 1200°C. To improve the sublimation process, a catalyst was utilized which allowed to obtain nanotubes in less than 30 min.*

*The samples were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM) and Atomic Force Microscopy (AFM). As a result, the samples were found to contain nanotubes, which appeared to be highly graphitized and structurally perfect. It was observed that multiwalled nanotubes can be produced this way.*

## KEYWORDS

Nanotubes, Atomic Force Microscopy, morphology, microwave.

## INTRODUCCIÓN

La búsqueda de tecnologías en el dominio de la miniaturización nos ha llevado en los últimos años a la Nano Era. La gran evolución de este periodo fue el aprendizaje de la síntesis de una sustancia original provista de cualidades físicas extraordinarias. Uno de los campos en los que esta tendencia ya empieza a dar sus resultados es la ciencia de los materiales.

Los nanotubos de carbono constituyen una nueva clase de materiales con un amplio espectro de posibles aplicaciones. Desde el descubrimiento de los tubos de carbono de tamaño nanométrico por Iijima en 1991,<sup>1</sup> muchos han sido los progresos que se han realizado tanto en su producción como en la comprensión de sus propiedades.<sup>2</sup>

Al principio, al ser parientes próximos del grafito, es de esperar, que parte de sus propiedades sean semejantes, pero en realidad no es así: son de color marrón oscuro (el grafito es negro), lo que indica que aunque absorben gran cantidad de las radiaciones del espectro visible, no absorben todas, y eso nos dice que su estructura electrónica es diferente de la del grafito. Un nanotubo ideal, sin defectos, es muy resistente y elástico, debido a la ausencia rigurosa de defectos. Es conocido en cristalografía que gran parte de las características de fragilidad de las estructuras cristalinas se deben a la mayor o menor presencia de defectos en la red cristalina. Éstos producen que el esfuerzo en cristal se concentre en un solo punto, y entonces la estructura cede. En el caso de los nanotubos, la ausencia absoluta de defectos, hace que los esfuerzos se distribuyan por igual en todo el cristal, y la cantidad de energía necesaria para romperlo sea mayor.

Estas nanoestructuras grafiticas tienen alto interés tecnológico por sus posibles aplicaciones, que están relacionadas con las siguientes propiedades:

- Elevada relación radio/longitud que permite un mejor control de las propiedades unidireccionales de los materiales resultantes.
- Electrónicamente pueden comportarse como metálicos, semimetálicos o aislantes dependiendo de su diámetro y helicidad.
- Elevada resistencia mecánica. Se ha comprobado que tienen mayor resistencia mecánica y mayor flexibilidad que las fibras de carbono por lo que

se podrían utilizar en materiales compuestos (Tabla I).

- Sus propiedades pueden modificarse encapsulando metales o gases en su interior, llegando a obtener nanocables eléctricos o magnéticos.
- Pueden utilizarse para el almacenamiento de hidrógeno o como sistema de separación de gases.
- Pueden ser utilizados en pantallas planas por su buena capacidad como emisores de electrones.

Como es sabido que las propiedades y en parte las dimensiones de la red de los materiales varían con el método de procesamiento, es muy interesante y útil hacer estudios sobre el arreglo estructural de los nanotubos procesados mediante microondas.

Algunos investigadores en 1995<sup>3</sup> y en 1999<sup>4</sup> lograron sintetizar fullerenos de carbono mediante microondas.

Las distintas clases de materiales absorben las microondas de manera diferente. En trabajos anteriores<sup>5,6</sup> se demostró que el grafito es un material que absorbe las microondas sin necesidad de calentamiento previo. Esto abre la posibilidad de procesar este material por irradiación de microondas. Como la producción de nanoestructuras y nanotubos de carbono mediante microondas todavía no se ha estudiado detalladamente, es muy útil hacer el estudio de la síntesis y estudio de nanotubos procesados por este método.

El objetivo de este trabajo fue la obtención de nanoestructuras de carbono mediante calentamiento por irradiación de microondas y su caracterización

Tabla I. Propiedades de los materiales a base de fibras

Material	Ruptura MPa	Módulo de Young (GPa)	Densidad kg/m <sup>3</sup>	Velocidad del sonido (ms <sup>-1</sup> )
Acero	1-5	200	7900	5000
Fibra de boro	3.5	400	2450	12778
Espectro 1000	3.0	170	970	13234
Fibra de carbono	2-5	250	1850	11600
Nanotubos de carbono	150	630	1300	22014

por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Microscopía de Fuerza Atómica (MFA) y de Microscopía de Transmisión (MET).

### EXPERIMENTACIÓN

Las muestras se prepararon a partir de grafito en polvo (99%). Se utilizó como portamuestras vidrio de cuarzo, que permite el calentamiento hasta 1200°C para la sublimación del vapor de carbono y la acumulación de los nanotubos. Para facilitar el proceso de sublimación se utilizó como catalizador pintura de plata (Tabla II). En la figura 1 se muestra el esquema del experimento.

La obtención de las nanoestructuras se llevó a cabo en un horno de microondas tipo doméstico con una potencia de trabajo de 800 W y frecuencia de 2.45 GHz. La acción de las microondas permite el calentamiento del material sin contacto directo con la fuente de energía. Se calentaron muestras con peso de 8 g de grafito por diferentes tiempos: 20, 30, 40 y 60 minutos.

Las muestras se caracterizaron usando: Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Microscopía de Transmisión (MET) y Microscopía de Fuerza Atómica (MFA).

Para el análisis topográfico de las superficies de nanoestructuras se utilizó un Microscopio de Fuerza Atómica que trabaja en el modo de contacto en aire. Los barridos se realizaron en bajo voltaje ya que en este modo se tiene mayor sensibilidad.<sup>7</sup>

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como muestra la tabla II la sublimación hecha por la volatilización de carbono es más completa a 60 minutos. La observación de las muestras obteni-

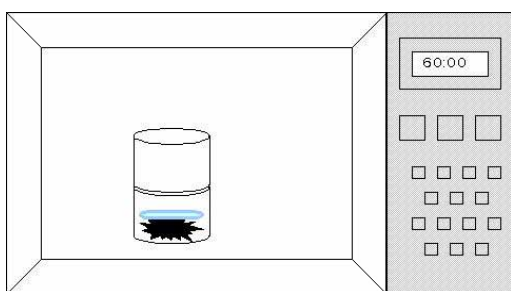


Fig.1. Esquema del experimento.

Tabla II. Los tiempos de calentamiento de las muestras durante la experimentación.

Número de muestra	Tiempo (minutos)	Condición	Observación
1	20	Sin catalizador	Nanoestructuras no aparecen
2	20	Con catalizador	Aparecen Nanoestructuras
3	30	Sin catalizador	Aparecen Nanoestructuras
4	30	Con catalizador	Nanoestructuras
5	40	Sin catalizador	Nanoestructuras
6	40	Con catalizador	Nanoestructuras
7	60	Sin catalizador	Nanoestructuras
8	60	Con catalizador	Nanoestructuras

das por MEB permite constatar que el tamaño y la aparición de los nanotubos aumenta con el tiempo de calentamiento por microondas (figura 2).

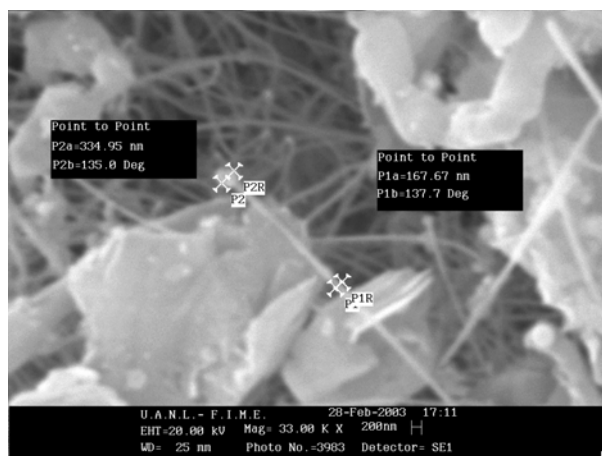


Fig. 2. Imagen de la muestra #8.

Se obtuvieron imágenes tridimensionales por MFA que reflejan la microestructura de la superficie del vidrio recubierto antes y después del calentamiento. En la figura 3 se presentan dichas imágenes.

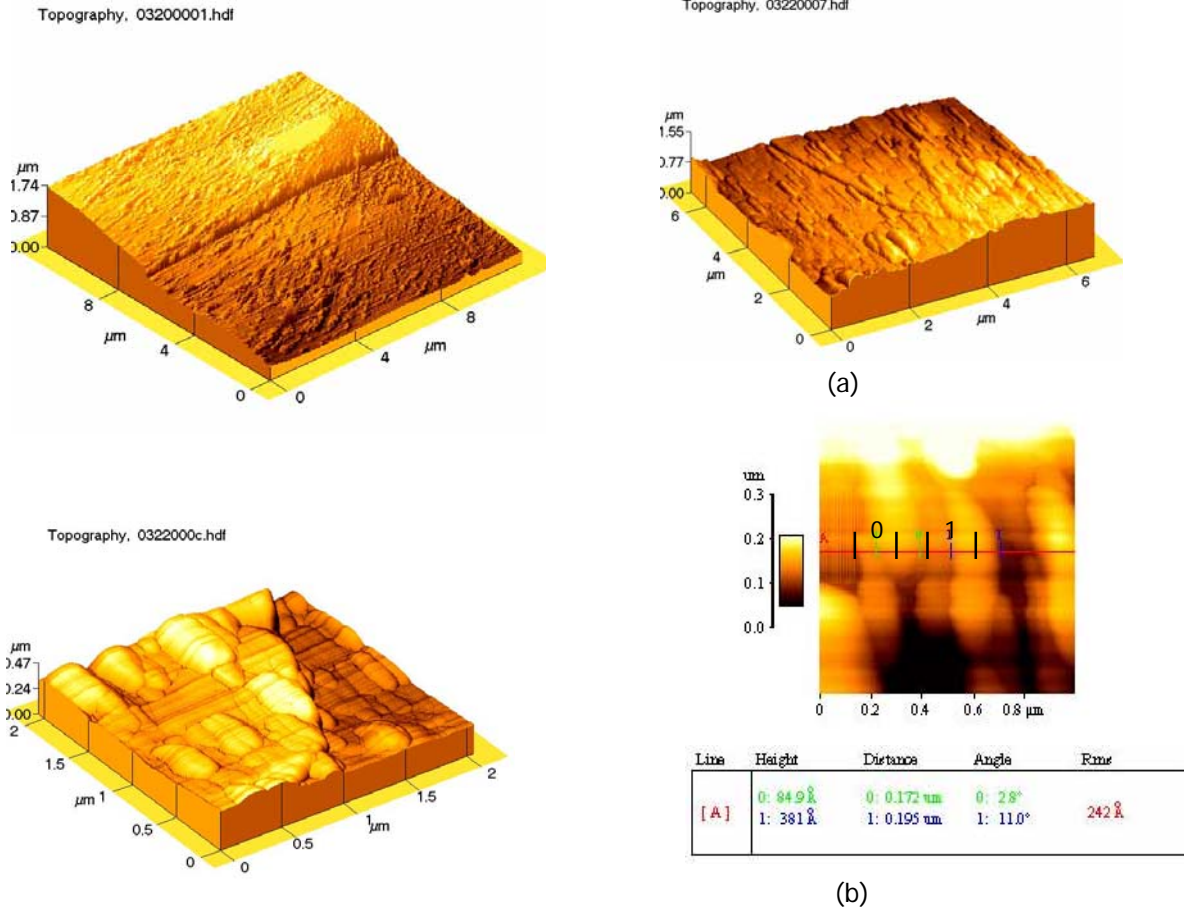


Fig. 3 (a) Superficie del cuarzo antes del calentamiento por microondas. (b) La misma superficie después de volatilización del grafito calentado por 30 minutos en microondas.

En la figura 4(a) se muestran las imágenes tridimensionales por MFA, que se obtuvieron donde se aprecia de manera clara y nítida la morfología superficial con formaciones alargadas. A medida que se disminuye el tamaño de barrido, se observan más detalles en la superficie en cuestión. La estructura alargada observada sugiere la presencia de nanotubos.

En la figura 4(b), se puede observar que no todas las partículas son del mismo tamaño y la forma en que se realizó la estimación de las mediciones. El tamaño del diámetro de nanotubos de monocapas mencionados en la literatura es alrededor de 10 nm y 50 nm. Estas medidas están relacionadas con el método de producción y el catalizador utilizado. Fue re-

Fig. 4.(a) Imagen de la superficie del sustrato después de calentamiento (barrido de 6x6 μm), (b) La partícula "0" tiene un tamaño de 172 nm, la partícula "1" tiene un tamaño de 195 nm.

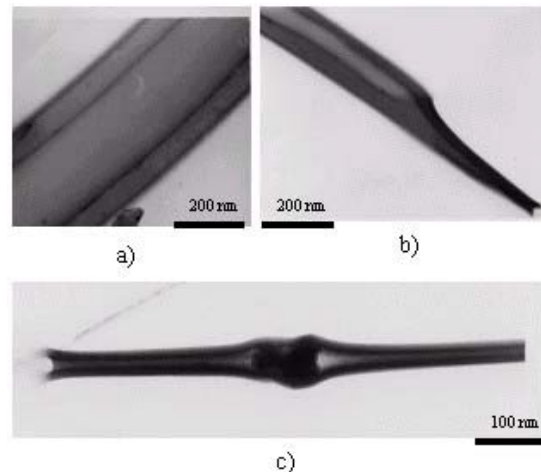


Fig.5. a) y b) Imagen en MET de un nanotubo de carbono de multicapa, c) Imagen en MET de un nanotubo de carbono con una partícula en su interior.



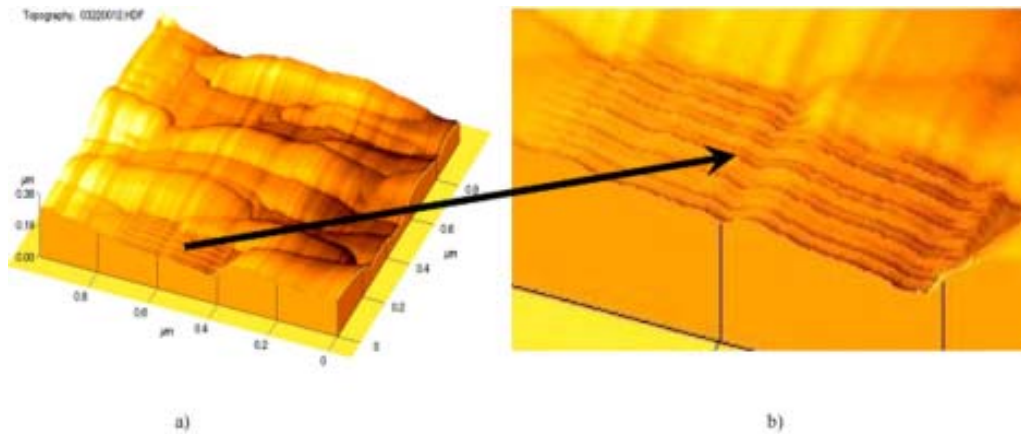


Fig. 6. a) Imagen de la superficie con una partícula abierta, b) ampliación de la zona donde aparece la partícula abierta.

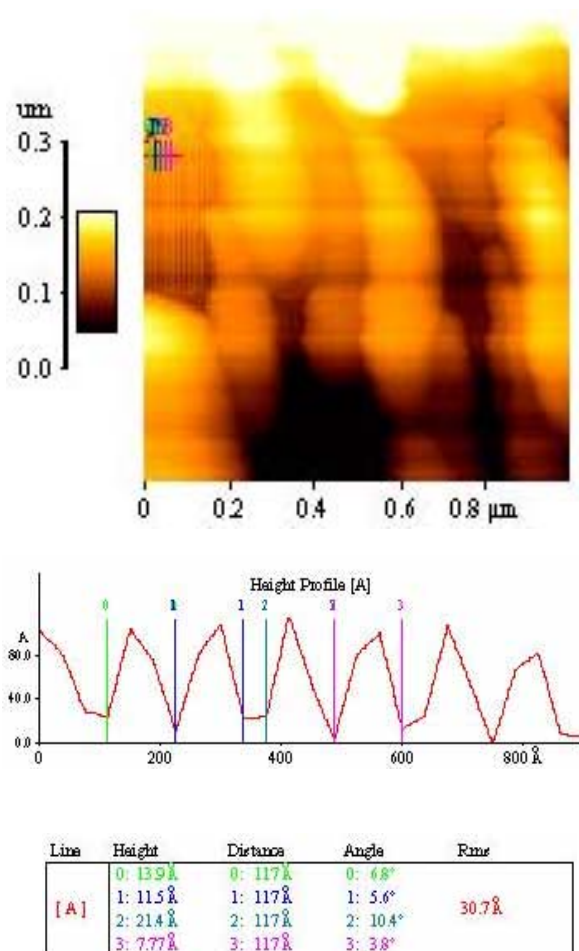


Fig. 7. Imagen que muestra las mediciones de tamaños de las capas.

portado que si se emplea un catalizador tal como cobalto sobre un sustrato de Si se logran procesar los nanotubos de diámetro hasta  $0.5 \mu\text{m}$ .<sup>8</sup> En nuestro caso la presencia de la plata como catalizador sobre la superficie permite que el diámetro aumente desde 168 nm hasta 400 nm. Como se ve el catalizador permite aumentar la cantidad de las capas de los nanotubos y esto hace que el diámetro crezca.

Analizando las nanoestructuras obtenidas por Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) (figura 5) se puede decir que ellas son nanotubos de carbono.

Caracterizando las muestras por MFA se observó que por la vía de volatilización del carbón por calentamiento mediante irradiación de microondas aparecen los nanotubos de multicapa (figura 6). Se realizaron mediciones en diversas posiciones de la región mostrada en la figura 7 para determinar el tamaño de las capas.

Al analizar los resultados, nos percatamos de que algunas capas van variando de tamaño conforme nos desplazamos a lo largo de la región. Para determinar cómo están alineadas las capas, se realizaron otras mediciones, midiendo capa por capa, en diferentes partes de la capa. Como se muestra en la figura 8 el tamaño de la capa más común obtenido en nanotubos formados a partir de grafito mediante calentamiento por irradiación de microondas es de 117 Å. Las capas varían de tamaño, porque van apareciendo espacios entre ellas.

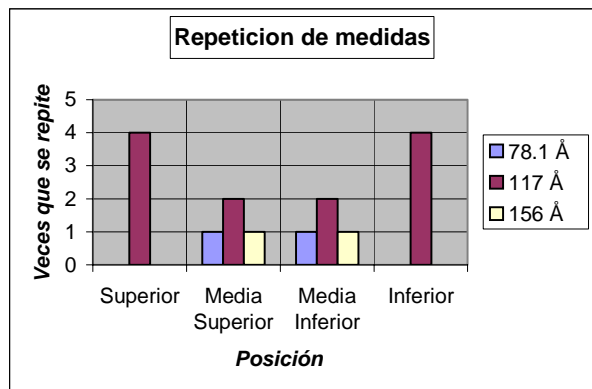


Fig. 8 Mediciones de tamaños de capas en diferentes posiciones.

## CONCLUSIONES

El método de volatilización de carbono mediante calentamiento por irradiación de microondas permite producir nanoestructuras tales como nanotubos de carbono. El tiempo óptimo es de 60 minutos. La presencia de plata como catalizador permite disminuir el tiempo de calentamiento hasta 30 minutos.

Mediante este método se lograron hacer crecer nanoestructuras de carbono alineado. El diámetro de éstas es desde 168 hasta 400 nm.

Los nanotubos de carbono formados sin presencia del catalizador presentaron puntas cerradas, pero los nanotubos formados con la presencia de las partículas catalíticas tienen las puntas abiertas que en su caso permiten el crecimiento de nanotubos más largos. La presencia de las puntas abiertas provoca que las partículas catalíticas a veces se alojen dentro de un nanotubo.

El tamaño de las capas es 117 Å. A diferencia de los nanotubos procesados por otros métodos, el método de irradiación del grafito por microondas produce los nanotubos alineados los cuales no requieren la purificación que utilizan los otros métodos de procesamiento.

## AGRADECIMIENTO

Los autores expresan su agradecimiento al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología y al programa de Apoyo a la Investigación Científica y Tecnológica de la UANL por el financiamiento de este trabajo. También se desea reconocer el apoyo del Dr. Jorge Luis Hernández Piñero.

## REFERENCIAS

1. Crandall, B. C., Nanotechnology: Molecular speculations on global abundance, 2002, 1-4.
2. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 1991, pp. 354, 56
3. Ikeda, T., Kamo, T., Danno, M., New synthesis method of fullerenes using microwaves-induced naphthalene-nitrogen plasma at atmospheric pressure. *Applied physics letters*, vol. 67, (7), 1995, p. 900.
4. Xie, S., Huang, R., Zheng, L., Microwave synthesis of fullerenes from chloroform. *Applied physics letters*, 1999, vol. 75, no. 18, pp. 2764
5. Kharissova, O. V., Ortiz, U., Hinojosa, M., Influence of Fe on the morphology of spinel in the system MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Mat. Res. Soc.*, 2001, vol. 654.
6. Kharissova, O. V., Influencia del hierro en la estructura del espinel en el sistema MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sinterizado en horno convencional y mediante microondas. Tesis doctorado UANL, 2001
7. Sarid, D., *Scanning force microscopy*, Oxford University Press, Inc. 1994.
8. Ivanov, V., Fonseca, A., Nagy, J. B., Lucas, A., Lambin, P., Bernaerts, D. and Zhang, X. B., Catalytic production and purification of nanotubes having fullerene-scale diameters, *Carbon*, 1995, 33, pp. 1727.