

## Síntesis de nanotubos de carbón por la técnica de deposición química en fase vapor

L. Ruan Esparza <sup>a</sup>, V. Soto García <sup>a</sup>, M. Ávalos Borja <sup>b</sup>, S. Gómez Salazar <sup>c</sup>, S. M. Nuño Donlucas <sup>c\*</sup>

<sup>a</sup>Depto. de Química, Universidad de Guadalajara.

<sup>b</sup>Centro de Ciencias de la Materia Condensada, UNAM.

<sup>c</sup>Depto. de Ingeniería Química, Universidad de Guadalajara

Blvd. Marcelino García Barragán # 1451, Col. Olímpica, C.P. 44430. Guadalajara, Jalisco, México.

E-Mail. [gigio@cencar.udg.mx](mailto:gigio@cencar.udg.mx)

### 1. Resumen

En este trabajo se presenta evidencia experimental de la síntesis de nanotubos de carbón (CNTs) por la técnica de deposición química en fase vapor (CVD). Los CNTs se obtuvieron por diferentes procedimientos: A) usando como soporte alúmina. Para ello se impregnó un bote de alúmina con una solución al 5% peso de nitrato férrico en etanol. Se dejó evaporar la solución excedente a temperatura ambiente durante 24 horas. Posteriormente éste bote se calentó a 450 °C durante 2 horas en un horno tubular. El bote así tratado se colocó en dicho reactor y se calentó a 720 °C bajo una atmósfera de etanol/argón manteniendo un flujo constante de argón (120 mL/min). El gas argón se burbujeó previamente haciéndolo pasar por un matraz con etanol y por arrastre se introdujo el alcohol al reactor. Bajo estas condiciones el calentamiento se mantuvo durante 6 horas. B) usando zeolita como soporte y calentando el reactor tubular a 700 y 800 °C durante 10 horas y manteniendo un flujo constante de argón de (130 mL/min). Los CNTs obtenidos fueron caracterizados por la microscopía electrónica de transmisión (TEM). Las micrografías obtenidas muestran nanotubos de carbono en forma de filamentos de helicoides y espirales.

### 2. Introducción

Actualmente se ha incrementado la demanda de nuevos materiales que sean más ligeros, más resistentes y con mayor rigidez. Esto ha estimulado el interés en el desarrollo de nuevos materiales compuestos. Estos nuevos materiales ofrecen una combinación de resistencia y tenacidad que son comparables o mejores a la de la mayoría de los materiales compuestos comunes.

Los nanotubos de carbono (CNTs) son un nuevo tipo de arreglo tridimensional de átomos de carbono. Fueron aislados por primera vez por Iijima en 1991. Iijima los descubrió durante un experimento relacionado con la síntesis de los fullerenos<sup>1</sup>. Básicamente hay dos tipos de CNTs: nanotubos de carbono de pared simple (SWNTs) los cuales están formados por hojas de grafito enrolladas formando tubos simples y, nanotubos de carbono de pared múltiple (MWNTs) formados por varias hojas de grafito enrolladas para dar origen a varios tubos los cuales se aglutinan en espacios muy reducidos. Los CNTs se caracterizan por exhibir propiedades magnéticas, eléctricas y mecánicas extraordinarias<sup>2-7</sup>. En general se espera que los CNTs asuman un importante papel en el siglo XXI como uno de los nanomateriales con mayor impacto comercial.

La preparación de nanotubos de carbono se puede llevar a cabo por diversas técnicas: (i) por descarga de arco eléctrico (que es la técnica más ampliamente utilizada), (ii) por ablación con laser (que fue la primera técnica empleada para producir agrupamientos de fullerenos en fase gas), (iii) usando energía solar altamente concentrada en un horno en el que se produce vaporización de carbono, (iv) por descomposición catalítica de carbono sobre una superficie metálica, (v) por electrólisis en la que una corriente eléctrica se hace pasar por una sal fundida entre electrodos de grafito, (vi) por una ruta química usando polímeros como una fuente de carbono, y (vii) por pirólisis de compuestos que contienen carbono en un horno de grafito a una temperatura relativamente baja. Los rendimientos de producción de cada técnica son variables, así como el predominio en la producción de SWNTs o MWNTs.

La técnica de deposición química en fase vapor (CVD) de los CNTs se caracteriza porque el crecimiento de los CNTs es en torno a núcleos metálicos de Fe, Co y Ni. La fuente de carbono procede comúnmente de compuestos organometálicos o de un flujo de un hidrocarburo que puede ser metano, etano, acetileno, xileno, etc. La descomposición de la fuente de carbono se efectúa generalmente a temperaturas entre 500 y 1000 °C en presencia de hidrógeno el cual contribuye, en caso de partículas previamente depositadas en un soporte que contiene al metal, a la activación de estas.

Por sus excelentes propiedades los CNTs son buenos candidatos como aditivos para preparar materiales compuestos en los que la matriz sea algún tipo de polímero.

### 3. Condiciones Experimentales

Para la síntesis se utilizaron los siguientes reactivos: alcohol etílico 99.9% (Fermont), nitrato férrico 98.2% (Golden Bell), zeolita (Fluka), nitrato de amonio 99.9% (Golden Bell).

La síntesis de los CNTs se realizó con los siguientes procedimientos:

#### *Síntesis de CNTs utilizando un soporte de alúmina*<sup>8</sup>

- 1.- Se prepara una solución al 5% en peso de nitrato de hierro en etanol y se sumerge el bote de alúmina en la solución anterior durante 24 horas.
- 2.- Se coloca el bote de alúmina en el interior del tubo de acero (funciona como soporte en donde se lleva a cabo la síntesis de CNTs) y se introduce dicho tubo en un horno tubular. Dicho horno se mantiene a 450 °C durante dos horas para que el nitrato férrico se impregne a la alúmina. Inicialmente la alúmina es de color blanca después de la impregnación adquiere una coloración roja.
- 3.- Se cierra el horno y se lleva a una temperatura de 720 °C durante seis horas con un flujo de argón constante de 120mL/min burbujeado en etanol.
- 4.- Una vez frío el reactor se extraen los nanotubos de carbono.

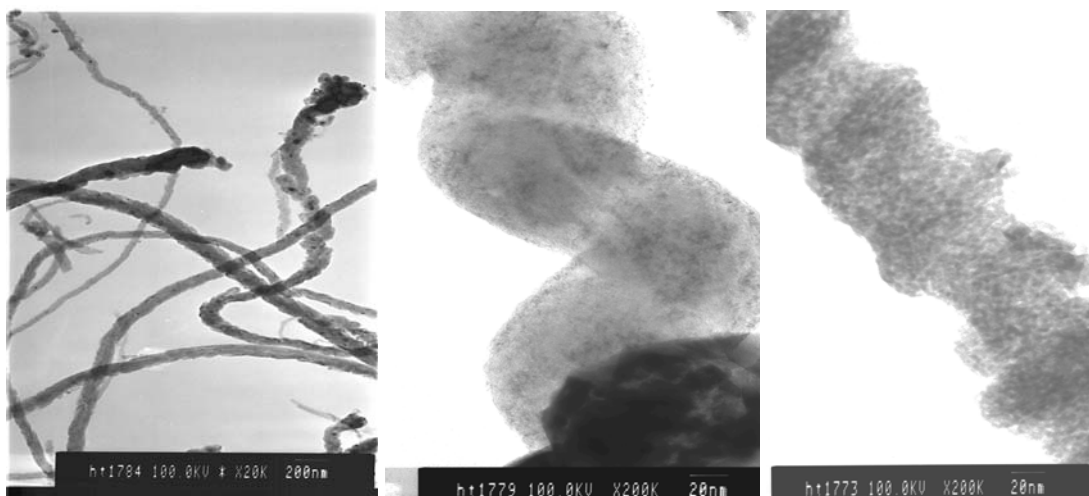
#### *Síntesis de CNTs utilizando zeolita como soporte*<sup>9</sup>

1. Inicialmente se calcina la zeolita. Para ello se deposita 1.5 g de zeolita en el interior de un tubo de cuarzo. El tubo se introduce al horno y se lleva a 500 °C durante seis horas.
2. Se pesa un gramo de zeolita calcinada y se sumerge en 20 mL de una solución de nitrato de amonio 0.02 M y se agita durante dos horas. El producto de la reacción se denomina NH<sub>4</sub>-zeolita se filtra y se seca a temperatura ambiente.

3. Se pesa 0.01798 g de nitrato férrico en un matraz aforado, se agrega 1 g de  $\text{NH}_4$ - zeolita del preparado en el paso 2 y se afora a 25 mL con etanol. La solución anterior se vierte en una caja petri se deja secar a 60 °C para eliminar el etanol sobrante evitando llegar a sequedad total.
4. Se depositan 0.2 g de la solución anterior en un bote de alúmina y dicho bote se introduce en el interior del tubo de acero núcleo del horno tubular.
5. Se arma el equipo (incluyendo la trampa de etanol) y el horno se calienta hasta 700 °C y 800 °C durante diez horas. Se obtienen muestras sintetizadas a distintas temperaturas.
6. Para remover los nanotubos de carbono del bote de alúmina se lavan con agua. Después se someten a filtración y se secan a temperatura ambiente.

#### 4. Resultados y discusión

En la figura 1 se muestran micrografías obtenidas por microscopía electrónica de transmisión (TEM) de los tres procedimientos descritos en este trabajo: a) CNTs preparados sobre un soporte de alúmina, b) CNTs sintetizados sobre un soporte de zeolita a 700 °C, y c) CNTs sintetizados sobre un soporte de zeolita a 800 °C. Es evidente que los CNTs mostradas en las micrografías A tienen forma de tubulos simples y alargados. Los CNTs presentados en las micrografías B y C se distinguen por su geometría helicoidal. La existencia de los nanotubos helicoidales (HCNTs) fue predicha en la década de 1990<sup>10</sup>. Este tipo de CNTs fue experimentalmente descubierto en 1994<sup>11</sup>. Desde este primer reporte se ha probado que la técnica de CVD es excepcionalmente adecuada para sintetizar los HCNTs. El que en este trabajo se haya usado esta técnica hizo posible la síntesis de los HCNTs mostrados en la figura 1.



A) Soporte de alúmina

B) Soporte de zeolita. Temperatura de 700°C C) Soporte de zeolita. Temperatura de 800°C

*Figura 1. Micrografías obtenidas por microscopía electrónica de transmisión.*

Los CNTs obtenidos son depositados en viales de vidrio, se le hace pasar un imán sobre los viales y se comprueba que tienen propiedades magnéticas los CNTs.

#### 5. Conclusiones

La preparación de los CNTs fue exitosa tal y como se aprecian en la micrografías obtenidas por el TEM. Los CNTs preparados sobre alúmina como soporte tienen geometría

simple y alargada. Los CNTs sintetizados sobre un soporte de zeolita son de geometría helicoidal y espiral.

## 6. Referencias

- 1.- S. Iijima, *Nature* 354 (6348), 56 (1991).
- 2.- P. J. F. Harris en “*Carbon nanotubes and related structures: new materials for the twenty-first century*” editorial Universidad de Cambridge, Cambridge 1999.
- 3.- H. J. Dai, *Physics World* 13, 43 (2000).
- 4.- C. Dekker, *Physics Today* 52, 22 (1999).
- 5.- M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. C. Eklund en “*Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*” editorial Academic Press, San Diego 1996.
- 6.- R. H. Baughman, A. A. Zakhidov, W. A. De Heer, *Science* 297 (5582), 787 (2002).
- 7.- W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature* 347, 354 (1990).
8. - Limin Huang, Xiaodong Cui, Brian White, Stephen P.O'Brien, *J. Phys. Chem*, 108, 16451 (2004). La síntesis CNTs usó como sustrato la alúmina, como carbono precursor el etanol. Obtienen geometría de tubos largos, es decir, son SWNTs.
- 9.- Zhuxian Yang, Yongde Xia, Robert Mokaya, *Chem Mater*, 17, 4502 (2005). La síntesis CNTs usando como sustrato la zeolita, como catalizador el nitrato ferrico y como carbono precursor el acetonitrilo con un rango de temperaturas de 700-800 °C. Los CNTs obtenidos tienen forma de bambú.
- 10.- B. I. Dunlap, *Phys. Rev. B*, 46, 1933 (1992).
- 11.- V. Ivanov, J. B. Nagy, P. H. Lambin, A. A. Lucas, X. B. Zhang, X. F. Zhang, D. B. Banaert, G. Van Tendeloo, S. Amelinckx, *Chem. Phys Lett*, 223, 329 (1994).