

# FORMACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS NANOTUBOS OBTENIDOS MEDIANTE MICROONDAS

OXANA VASILIEVNA K.\*, UBALDO ORTIZ M.\*\*\*, MANUEL G. RODRÍGUEZ, MOISÉS HINOJOSA R., JUAN A. AGUILAR

**E**n los últimos años, la búsqueda de tecnologías en el dominio de la miniaturización nos ha llevado a la Nano Era. La gran evolución de este periodo fue el aprendizaje de la sinterización 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 rango de posibles aplicaciones. Desde el descubrimiento de los tubos de carbono de tamaño nanométrico por lijima, 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 absorbe gran cantidad de las radiaciones del espectro visible, no las absorbe todas; esto indica 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. En cristalografía, es sabido 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 provocan que la tensión al 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 las tensiones se distribuyan por igual en todo el cristal, y que la cantidad

de energía necesaria para romperlo sea mayor.

Las nanoestructuras gráficas tienen alto interés tecnológico por sus posibles aplicaciones, ya que están relacionadas con las siguientes propiedades:<sup>3-6</sup>

- 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 compuestos.
- 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, las propiedades, y en su parte las dimensiones de la red de materiales, varían con el método de procesamiento, por lo que resulta muy interesante y útil hacer estudio sobre el arreglo estructural de los nanotubos procesados mediante microondas.

\*Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas, UANL.  
okhariss@ccr.dsi.uanl.mx

\*\*Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, UANL.  
uortiz@ccr.dsi.uanl.mx

Algunos investigadores en 1995<sup>7</sup> y en 1999<sup>8</sup> probaron sintetizar los nanotubos de carbono mediante microondas.

Los materiales absorben las microondas de manera diferente, en trabajos anteriores<sup>9,10</sup> se mostró que el grafito es un material que absorbe las microondas sin necesidad de calentamiento previo. Esto nos da la posibilidad de decir que este material puede ser calentado por irradiación de microondas. Como la producción de nanotubos mediante microondas todavía no se ha estudiado detalladamente, es muy útil hacer los estudios de síntesis y de nanotubos procesados por este método.

El objetivo de este trabajo fue la obtención de los nanotubos de carbono mediante calentamiento por irradiación de microondas y su caracterización por microscopía electrónica de barrido (MEB), microscopía de fuerza atómica (MFA) y de microscopía de transmisión (MET).

## Experimentación

La obtención de los nanotubos se llevó a cabo en un horno de microondas doméstico, con una potencia de trabajo de 800W y una frecuencia de 2.45Gz. La acción de las microondas permite el calentamiento del material sin contacto directo con la fuente de energía. Se calentaron de 20 a 60 minutos.

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

Las muestras se caracterizaron utilizando microscopía electrónica de barrido (MEB), microscopía de transmisión (MET) y microscopía de fuerza atómica (MFA).

Para el análisis topográfico de las superficies de nanotubos se utilizó un Microscopio de Fuerza Atómica que trabaja en el modo de contacto en aire. Los barridos se realizaron con bajo voltaje porque de este modo se tiene mayor sensibilidad.<sup>11,12</sup>

## Resultados y discusión

Se calentaron varias muestras con peso de 8g de

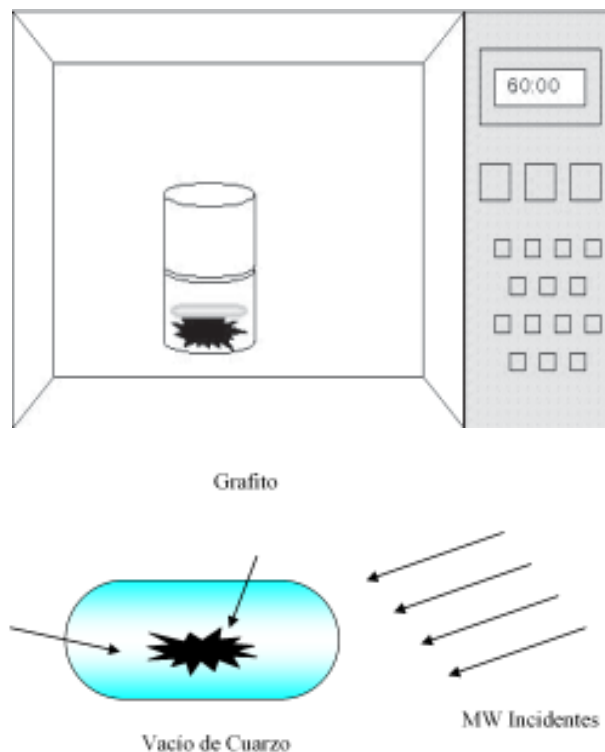


Fig. 1. Esquema del experimento.

grafito a diferentes tiempos: 20, 30, 40 y 60 minutos. La sublimación, hecha por la volatilización de carbón, es más completa a 60 minutos. La observación de las muestras obtenidas por MEB permite constatar que el tamaño y la aparición de los nanotubos aumenta con el tiempo de calentamiento por microondas (figura 2).

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

En la figura 4 se muestran las imágenes tridimensionales por MFA que se obtuvieron, en éstas se aprecia de manera clara y nítida la morfología superficial con partículas alargadas. A medida que se disminuye el tamaño de barrido se observan más detalles en la superficie en cuestión. Debido a que los nanotubos tienen estructura alargada, se permite predecir que estas partículas obtenidas pertenecen a nanotubos.

En la figura 5 se observa que no todas las partículas son del mismo tamaño, además de la forma en que se realizó la estimación de las mediciones. El tamaño del diámetro de nanotubos de las monocapas mencionados en la literatura es alrededor de

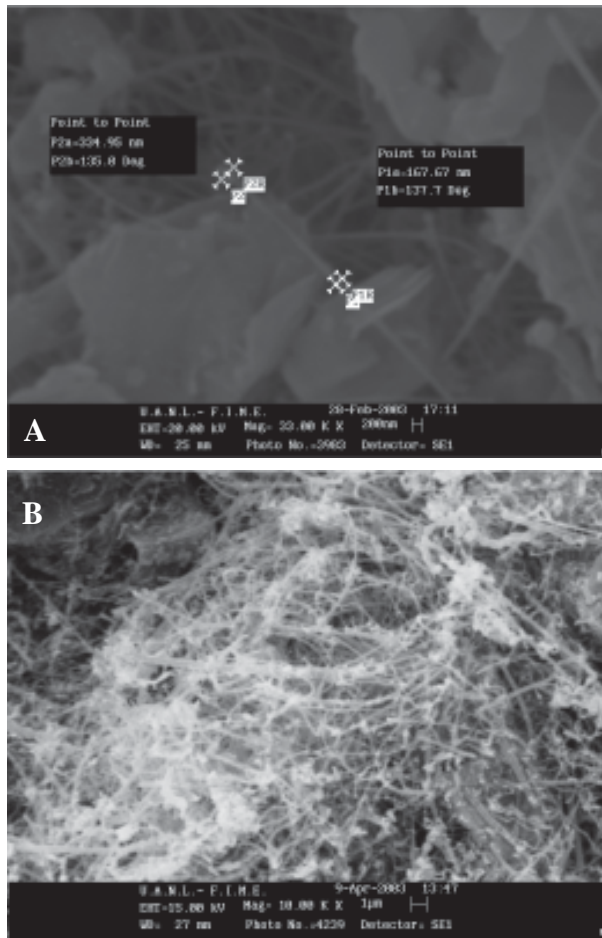


Fig. 2. (a) Imagen de la muestra 1 calentada durante 20 minutos; (b) Imagen de la muestra 7 calentada durante 60 minutos.

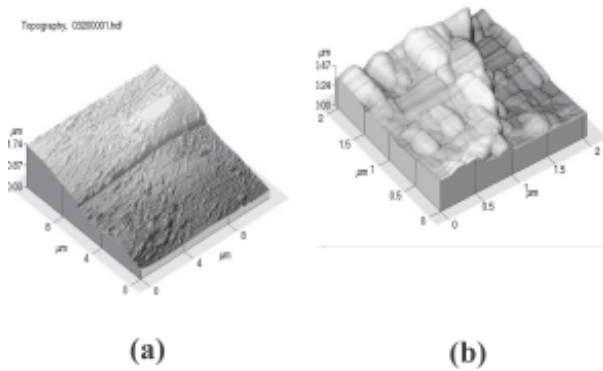


Fig.3. (a) Superficie del vidrio de cuarzo antes del calentamiento por microondas. (b) El mismo vidrio después de volatilización de grafito calentado por 30 minutos en microondas.

10nm y 50nm. Estas medidas se relacionan con el método de producción y el catalizador utilizado. Fue reportado que si mete el catalizador tal como cobalto sobre una superficie de sustrato de Si se logran procesar los nanotubos de diámetro hasta  $0.5\mu\text{m}$ .<sup>13</sup> En nuestro caso, la presencia de la plata como un catalizador sobre la superficie permite que el diámetro aumente de 168 nm a 400nm. Como se ve, el catalizador permite aumentar la cantidad de las capas de los nanotubos, y esto provoca que el diámetro crezca.

Analizando los nanopartículas obtenidas por microscopía electrónica de transmisión (MET) (figura 6) se permite afirmar que las nanopartículas obtenidas son nanotubos de carbono.

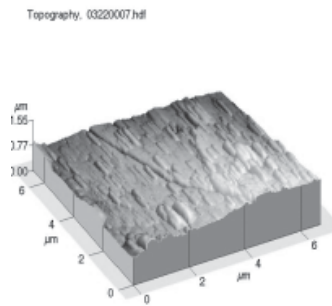


Fig. 4. Imagen de la superficie de vidrio de cuarzo después del calentamiento (barrido de  $6 \times 6 \mu\text{m}$ ).

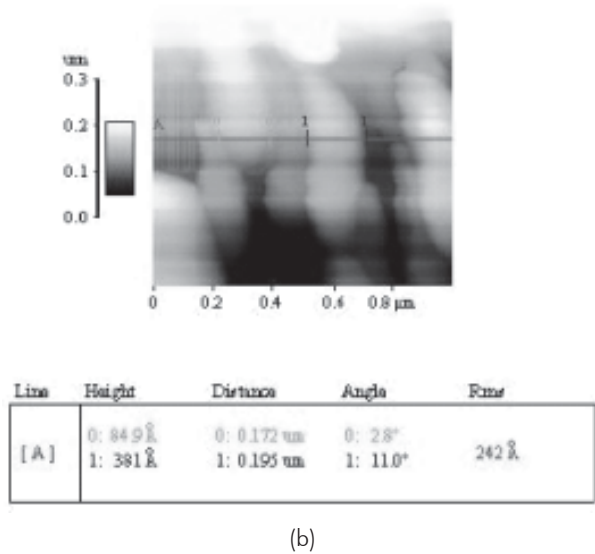


Fig. 5. La partícula medida en color verde tiene un tamaño de 172 nm, la partícula medida en azul tiene un tamaño de 195 nm.

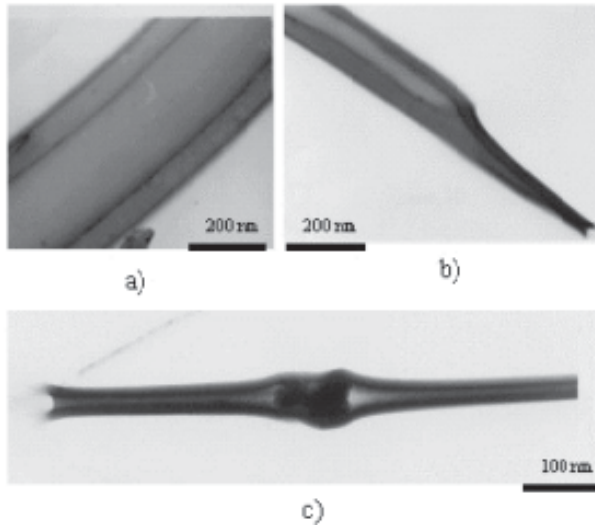


Fig. 6. a) y b) Imagen en MET de un nanotubo de carbono de multicapa, c) imagen en MET de un nanotubo de carbono con una partícula en su interior.

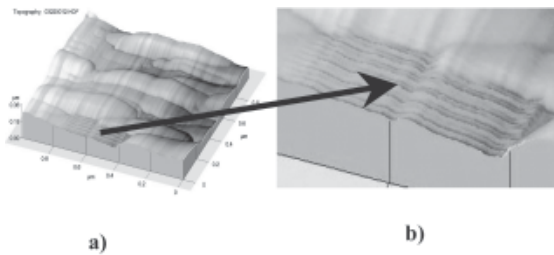


Fig. 7. a) Imagen de la superficie con una partícula abierta, b) ampliación de la zona donde aparece la partícula abierta.

Al caracterizar 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. 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 varían de tamaño conforme nos desplazamos a lo largo de la región. Para determinar cómo están alineadas las capas, se realizaron otras mediciones, midiendo una por una, en diferentes partes de las mismas. Como se muestra en las figuras 8 y 9, el tamaño de la capa más común, obtenida en nanotubos formados desde el grafito mediante calentamiento por irradiación de microondas, es de 117 Å. Las capas varían de tamaño porque van apareciendo espacios entre éstas. Se presentan casos donde se unen nanotubos en fibras más grandes de hasta 24 µm de diámetro.

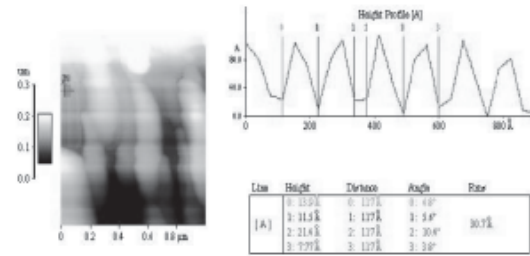


Fig. 8. Imagen que muestra las mediciones de tamaños de las capas.

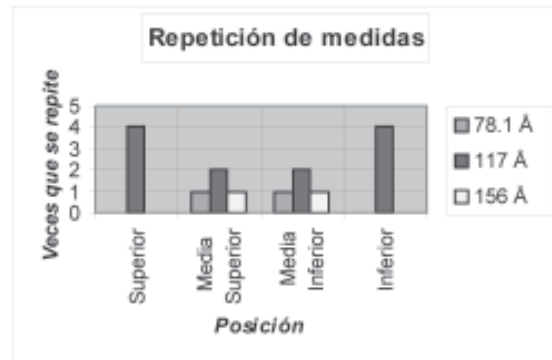


Fig. 9. Mediciones de tamaños de capas en diferentes posiciones.

## Conclusiones

El método de volatilización de carbono mediante calentamiento por irradiación de microondas permite producir nanotubos. 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 logró el crecimiento de los nanotubos de carbono alineados. Los nanotubos obtenidos son de multicapas. El diámetro de éstos es desde 168 hasta 400 nm, y la longitud es desde 1 µm a 10 µm. 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 permite el crecimiento de los nanotubos más largos. La presencia de las puntas abiertas provoca que las partículas catalíticas en ocasiones entren 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.

## Resumen

Se obtuvieron nanotubos de carbono mediante calentamiento por irradiación de microondas. La volatilización de grafito se llevó a cabo en un horno de microondas doméstico, con una potencia de trabajo 800W y frecuencia 2.45Gz, variando la potencia y el tiempo de calentamiento de 20 a 60 minutos. Las muestras se prepararon a partir de grafito en polvo (99%). Se utilizó vidrio de cuarzo como portamuestras para la sublimación del vapor de carbono y la acumulación de los nanotubos, porque éste permite el calentamiento hasta 1200°C. Para optimizar la sublimación se utilizó un catalizador que mejoró el proceso y permitió la obtención 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 el crecimiento de nanotubos de carbono alineados y en multicapas.

**Palabras clave:** Nanotubos, Microscopía de fuerza atómica, Morfología, Microondas.

## Abstract

This work is devoted to the microwave heating of graphite in order to study the processing of carbon nanotubes by graphite vaporization. We have applied heating by microwaves (power 800W, frequency 2.45GHz) 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 used which allowed us to obtain nanotubes in less than 30 min. The obtained samples were characterized and studied 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.

## Agradecimientos

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Cien-

cia y Tecnología y al programa de Apoyo a la Investigación Científica y Tecnológica de la UANL, por el financiamiento de este trabajo. También desean 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, 354, 56.
3. Curl, R.F., Smalley, R.E., Fullerenes, *Scientific American*, 1991, vol.265, No.4, pp.54.
4. Smalley, R.,Yacobson, B., Fullerene Nanotubes: C1000000 and Beyond., *American Scientist*, 1997.
5. Byszewski, P and Klusek, Z, Some properties of fullerenes and carbon nanotubes, *Optoelectronics Review*, 2001, ANo. 9, pp. 203-210.
6. Hamada, N.; Sawada, S.; Oshiyama, A.; New one-dimensional conductors: Graphitic microtubules, *Phys. Rev. Lett.*, 68,1992, 1579-1581.
7. Ikeda,Tetsuya; Kamo,Toshihiro; Danno, Minoru, New synthesis method of fullerenes using microwaves-induced naphthalene-nitrogen plasma at atmospheric pressure, *Applied physics letters*, Vol.67, (7), 1995, 900.
8. Xie, Su-yuan; Huang, Rong-bin; Zheng, Lan-sun, Microwave synthesis of fullerenes from chloroform, *Applied Physics Letters*, 1999, Vol.75, No.18, pp. 2764.
9. 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.
10. 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 de doctorado UANL, 2001.
11. Sarid, D.; Scanning force microscopy, Oxford University Press, Inc. 1994.
12. R.T.K. Baker and P. S. Harris, The formation of filamentous carbon, *Chem. Phys.Carbon*, 1978,14, pp. 83.
13. V. Ivanov, A. Fonseca, J. B. Nagy, A. Lucas, P. Lambin, D. Bernaerts and X .B. Zhang, Catalytic production and purification of nanotubes having fullerene-scale diameters, *Carbon*, 1995, 33, pp. 1727.