PRODUCCIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO: INFLUENCIA DEL CATALIZADOR EN EL RENDIMIENTO

M. Escobar[1,2], R. Candal[3,4], G. Rubiolo[4,5] , S. Goyanes[2,5,]*

- ✓ Este artículo forma parte del "Volumen Suplemento" **S1** de *la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales* (*RLMM*). Los suplementos de la RLMM son números especiales de la revista dedicados a publicar memorias de congresos.
- ✓ Este suplemento constituye las memorias del congreso "*X Iberoamericano de Metalurgia y Materiales (X IBEROMET)*" celebrado en Cartagena, Colombia, del 13 al 17 de Octubre de 2008.
- ✓ La selección y arbitraje de los trabajos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del *X IBEROMET*, quien nombró una comisión *ad-hoc* para este fin (véase editorial de este suplemento).
- ✓ La *RLMM* no sometió estos artículos al proceso regular de arbitraje que utiliza la revista para los números regulares de la misma.
- ✓ Se recomendó el uso de las "Instrucciones para Autores" establecidas por la *RLMM* para la elaboración de los artículos. No obstante, la revisión principal del formato de los artículos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del *X IBEROMET*.

Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales 2009; **S1** (3): 921-927

PRODUCCIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO: INFLUENCIA DEL CATALIZADOR EN EL RENDIMIENTO

M. Escobar[1,2], R. Candal[3,4], G. Rubiolo[4,5] , S. Goyanes[2,5,]*

[1]Dep. Química Inorgánica, Analítica y Química Física, FCEyN, UBA.
Ciudad Universitaria. (1428), Bs As, Argentina
[2]LP&MC, Dep. De Física, FCEyN-UBA.
[3] Instituto de Fisicoquímica de Materiales, Ambiente y Energía, CONICET-UBA,
Ciudad Universitaria (1428) Bs As, Argentina
[4]Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Argentina
5 Unidad de Actividad Materiales, CNEA, Av.Gral. Paz 1499, San Martin (1650), Bs As, Argentina

** E-mail: goyanes@df.uba.ar*

Trabajos presentados en el X CONGRESO IBEROAMERICANO DE METALURGIA Y MATERIALES IBEROMET
Cartagena de Indias (Colombia), 13 al 17 de Octubre de 2008

Selección de trabajos a cargo de los organizadores del evento

Publicado On-Line el 29-Jul-2009
Disponible en: *www.polimeros.labb.usb.ve/RLMM/home.html*

Resumen

Se sintetizaron nanopartículas de óxido de hierro dispersas en una matriz de dióxido de silicio por el método sol gel. Se estudió el efecto de distintas condiciones de secado del sol sobre la estructura de óxido de hierro obtenida y su influencia en el rendimiento en la síntesis de nanotubos de carbono. Los precursores utilizados son tetraetil-ortosilicato y nitrato de Fe. El sol se secó a dos temperaturas distintas: 25 (T25) y 80°C (T80). Una vez formado el xerogel, se lo calcinó a 450°C en aire, se lo redujo en atmósfera de H_2/N_2 (10%) a 600°C y luego se depositó el carbono por descomposición de acetileno a 700°C. El sistema T25 mostró un rendimiento del 100% respecto a la masa de catalizador empleado mientras que el de T80 es menor al 10%. La temperatura de secado tuvo un efecto muy marcado en las fases cristalinas del catalizador en cada etapa del proceso. Más aún, ensayos de Reducción Programada de Temperatura (TPR, la sigla en inglés) muestra que sólo en el sistema T25 el óxido de hierro es capaz de reducirse a Fe metálico. Los nanotubos de carbono obtenidos presentan un diámetro de 25-40 nm y varios micrones de longitud. Se observa que el mecanismo de crecimiento de los nanotubos es del tipo basal para ambos sistemas.

Palabras Claves: *nanotubos de carbono, sol gel, catálisis.*

Abstract

Iron oxide nanoparticles dispersed in silica matrix were synthesized by sol gel process. The effect of different drying condition on the iron oxide structure obtained and its influence on the yield of carbon nanotubos growth was studied. The precursor utilized were tetraethyl-orthosilicate and iron nitrate. The sol was dried at 25°C (T25) and 80°C (T80). Once the xerogels were obtained, they were fired at 450°C in air, reduced in H_2/N_2 (10%) atmosphere at 600°C and then acetylene was introduce into the chamber at 700°C. The T25 system shows a yield of 100% respect to initial catalyst mass whereas the yield of T25 was lower than 10%. The drying temperature affected the crystalline phases of the catalyst in each step of the process. Moreover, TPR analysis shows that iron oxide can be reduced to metallic iron only in the system T25. Carbon nanotubes obtained have a diameter about 25-40 nm and several micron length. It can be observed formation mechanism is tip growth mode.

Keywords: carbon nanotubes, sol gel, catalyst.

1. INTRODUCCION

El uso de nanotubos de carbono (NTC) en aplicaciones tecnológicas depende, en gran medida, del desarrollo de los procesos de síntesis a gran escala y económicos, que produzcan NTC de alta calidad. Este desarrollo contribuirá a que el precio de mercado disminuya notablemente y, a su vez, aumente la calidad de los nanotubos comercialmente disponibles [1]. En los últimos años ha quedado demostrado que la tecnología alternativa mas adecuada para conseguir este objetivo es la deposición química en fase vapor

(CVD). Sin embargo, hay una gran cantidad de variables implicadas en este proceso que hay que dominar para conseguir la máxima eficiencia: variedad del gas precursor, catalizadores empleados, soportes de los mismos, temperaturas y tiempos de síntesis, entre otros [2].

Para el crecimiento de nanotubos de carbono se necesitan nanopartículas de hierro, níquel o cobalto. Típicamente, se utilizan soportes de alúmina o sílice para contener a las nanopartículas de los metales de transición necesarios.

El proceso sol gel nos permite generar una matriz inorgánica, en cuyos poros se alojan nanopartículas capaces de actuar como catalizador en la reacción de síntesis de nanotubos de carbono [3]. Las condiciones de preparación afectan fuertemente las reacciones de hidrólisis y condensación del precursor de Si que formará la matriz porosa. Por mencionar solo algunos: naturaleza y concentración del alcóxido o sal precursora, tiempo, temperatura y atmosfera de secado, temperatura del tratamiento térmico de consolidación posterior; todos estos parámetros afectan el tamaño final de partícula, distribución de partículas y la fase de óxido de Fe en el compuesto final [3-5].

Venegoni y col [6] informa sobre el desarrollo de un proceso de CVD para la fabricación de nanotubos de carbono usando sílice mesoporosa comercial y utiliza el método de impregnación en fase liquida para agregar Fe como catalizador. Este autor obtiene un rendimiento del orden del 6 % en peso de nanotubos de carbono respecto a la masa de catalizador inicial. Recientemente, Pérez Cabero y col [7] ha empleado este catalizador mejorando el rendimiento a un 30%.

En este trabajo se fabrica el catalizador por el proceso sol gel. Se presenta el efecto de la temperatura de secado del sol sobre las características del oxido de hierro inmerso en la matriz de SiO_2 y su influencia en el rendimiento como catalizador del crecimiento de nanotubos de carbono.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Los precursores utilizados son tetraetil-ortosilicato –TEOS- (Aldrich) y nitrato de Fe nonahidratado (Merck). Una preparación típica es la siguiente: se mezclan 5 mL de TEOS con 7,5 mL de una solución acuosa de nitrato de hierro nonahidratado (1,5 M) y 5 mL de etanol bajo agitación magnética por 20 minutos. Luego, se agregan 0.2 mL de HF concentrado (Merck P.A.) y se mezclan otros 20 minutos. Se probaron dos condiciones de secado: 25ºC (T25) y 80 ºC (T80). Una vez secos, el proceso sigue con la calcinación a 450ºC en atmósfera de aire para la eliminación de volátiles remanentes y consolidar la estructura final del catalizador.

Los pasos subsiguientes son la reducción del xerogel en un flujo 110 cm^3/min de Hidrógeno/Nitrógeno al 10% con una presión de 180 torr a 600°C durante 4 hs y el depósito de carbono utilizando acetileno diluido en nitrógeno al 9% manteniendo el mismo caudal y presión a una temperatura de 700°C durante 3 horas, definiendo T25C y T80C a los sistemas con nanotubos de carbono ya crecidos.

Las caracterización se realizó mediante difracción de rayos X (Siemen D5000); reducción programada por temperatura (TPR, en ingés) en una termobalanza (Schimadzu TGA-51) utilizando atmósfera de H_2/N_2 al 10%; termogravimetía (TGA); análisis térmico diferencial (Schimadzu DTA-50), microscopía electrónica de barrido (FEG-SEM Zeiss LEO 982 GEMINI) y microscopía electrónica de transmisión (TEM-EM Philips 301). Para la espectroscopía infrarroja (FTIR) se utilizó un equipo Magna 500. Se emplearon pastillas de KBr secadas 3 horas en estufa de vacío a 120ºC.

3. RESULTADO Y DISCUSION

3.1 Catalizador

La Figura 1 muestra el aspecto de los soles luego del proceso de secados a temperatura ambiente (T25) y a 80ºC (T80). Se observa una morfología bien distinta para ambos casos. En el sistema T25, el secado a 25ºC permite una evaporación lenta del solvente, evitando la generación de altas presiones dentro de los poros del gel. En la Figura 1 se observa que el gel secado en esta condición está fragmentado en pedazos relativamente grandes (Figura 1A). En cambio, en el sistema T80 la velocidad de evaporación de agua y de solventes es mucho mayor, lo que provoca el colapso de los poros debido a la acción de fuerzas capilares durante el secado [8]. Estas fuerzas ocasionarían la rotura del gel en trozos pequeños (Figura 1B).



Figura 1. Aspecto de los geles T25 (A) y T80 (B) luego del secado.

La Figura 2 muestra los difractogramas de los 2 sustratos luego de ser calcinados a 450ºC. El T25 posee una estructura cristalina bien definida que corresponde a un óxido de Fe, hematita (α-Fe_2O_3). El sistema T80 presenta bandas anchas y de poca intensidad correspondientes al mismo estado cristalino que el T25 pero con un menor grado de cristalinidad, lo cual indica que el óxido de Fe está altamente disperso en la matriz de sílice. En ambas curvas, se observa una banda poco definida en el rango 23-27° que corresponde a la matriz de dióxido de silicio amorfo. Del monte y col [5] estudió el efecto del estado inicial del gel sobre la estructura cristalina luego de ser calcinado. El gel calcinado presentó la estructura de maghemita, pero si el mismo gel es molido previo a la calcinación, se obtiene un material amorfo luego del tratamiento térmico. Como muestra la Figura 1, el sistema T80 está formado por trozos de gel de menor tamaño comparado con el T25, lo cual podría ser el origen de las diferencias presentes en la cristalinidad luego de la calcinación.

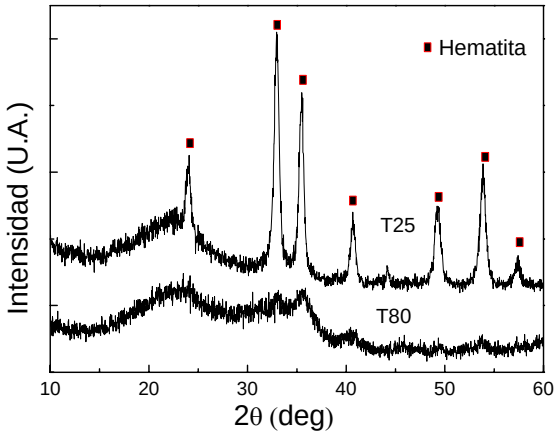


Figura 2. Difractograma de las muestras calcinadas a 450ºC en aire

La Figura 3 muestra imágenes de microscopía electrónica de barrido de alta resolución de ambos sustratos luego de la calcinación en aire. Ambos presentan una estructura tipo esponja con diferencias significativas en su microestructura.

El sistema T25 calcinado muestra partículas de un tamaño medio de 30 nm, mientras que el T80 se caracteriza por una estructura mucho más fina y heterogénea, probablemente indicando que se formaron poros mas pequeños durante el proceso de gelificación [3].

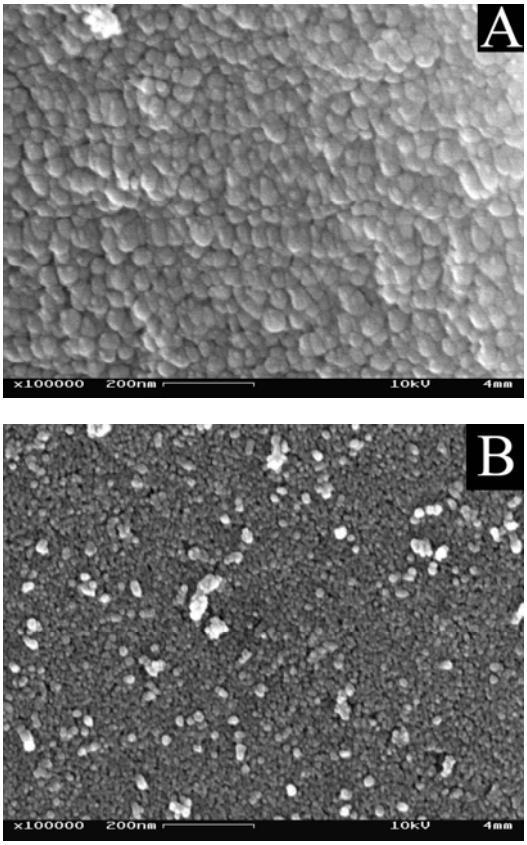


Figura 3. Imágenes FE-SEM de T25 (A) y T80 (B) luego de la calcinación a 450ºC.

La Figura 4A muestra una curva de reducción programada por temperatura. La derivada de dicha curva muestra el perfil de reducción del catalizador en función de la temperatura (Figura 4B). Cada sistema conlleva sucesivas transformaciones durante el tratamiento de reducción programada por temperatura, incluyendo la perdida de agua, $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$, $Fe_3O_4 \rightarrow FeO$, y $FeO \rightarrow Fe$ [9]. En el sistema T25 se pueden observar las cuatro transformaciones que ocurren en los siguientes rangos de temperatura respectivamente: alrededor de 100°C, 400, 500-600 y 650-800°C. La pérdida

de masa más allá de los 750ºC se puede asignar a la reducción de silicatos.

En el sistema T80 no se encuentra el pico correspondiente a FeO → Fe, lo que indicaría que no llega a reducirse a Fe metálico. Una señal muy marcada aparece alrededor de los 180ºC en la Figura 4B que podría atribuirse o a la eliminación del agua ligada.

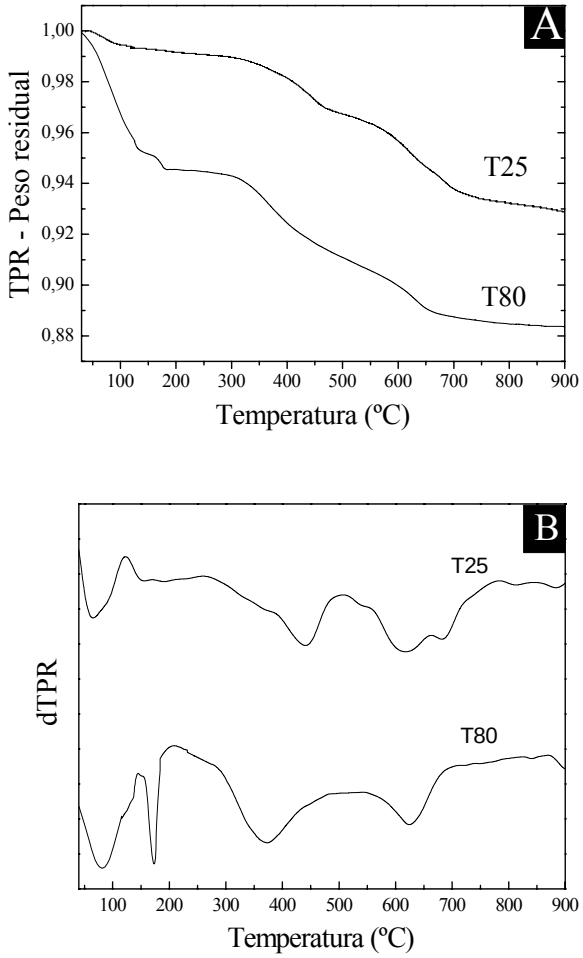


Figura 4. Reducción programada por temperatura de T25 y T80 (A) y sus derivadas (B).

La Figura 5 muestra el espectro infrarrojo de ambos sistemas. Las características más distintivas son las bandas correspondientes al estiramiento del enlace O-H centrada en 3480 cm^{-1} y al estiramiento del enlace Si-O centrada en 1100 cm^{-1}. Dado que las pastillas de KBr fueron preparadas cuidadosamente con 0.7% en peso de cada material y secadas en estufa de vacío a 120°C, el contenido de agua no ligada debería ser muy baja. La banda de O-H en los espectros puede provenir o del grupo silanol o del agua ligada presente en el sistema. Normalizando al pico de Si-O, la relación de áreas nos da una estimación semi-cuantitativa de la cantidad relativa de uniones O-H. Teniendo esto en mente, se puede decir que el sistema T80 tiene un 47 % más de uniones O-H. En el mismo sentido, en la Figura 4 se observa que para el sistema T80 hay una pérdida de masa que se puede atribuir a la eliminación de agua ligada por lo que se podría justificar el exceso de grupos OH en este sistema.

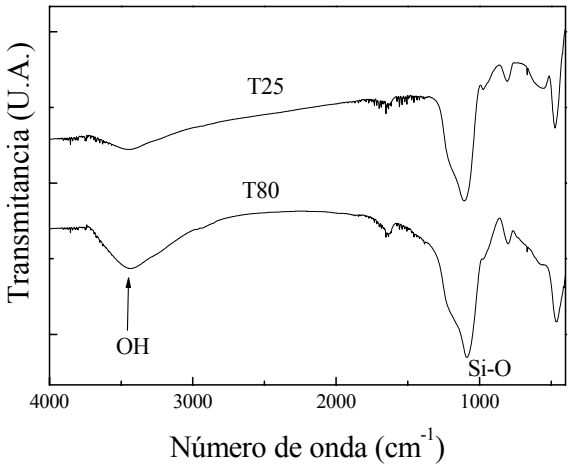


Figura 5. FTIR de los sustratos calcinados.

3.2 Crecimiento de nanotubos

En la Figura 6 se muestran los difractogramas correspondiente al sustrato en estado reducido, previo a la deposición de carbono (Figura 6A), y al sustrato con nanotubos ya crecidos (Figura 6B).

En la Figura 6A se observa que el sistema T25 presenta la estructura cristalina de la maghemita, con un pico alrededor de 35º. El pico de 43º se le asigna al Fe en estado metálico. El sistema T80 presenta una estructura de silicato, laihunita. El origen de esta diferencia podría estar vinculado con una mayor distribución del Fe (III) en la matriz del SiO_2 en T80 respecto a T25.

En la Figura 6B, luego de la deposición de carbono, se observa que ambos sistemas presentan la estructura cristalina de otro silicato, fayalita. Sin embargo, el grado de cristalinidad del sistema T80 es mayor. La fayalita es un silicato con un estado de reducción mayor que la laihunita debido a la reducción de todo el Fe (III) a Fe (II) presente en la laihunita por la reacción con la mezcla Nitrógeno – acetileno.

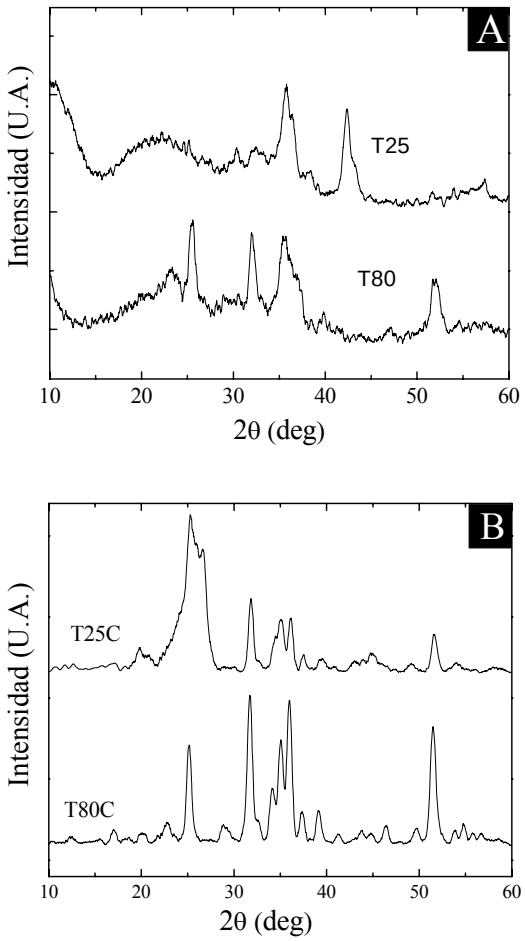


Figura 6. Difractogramas de las muestra en estado reducido (A) y con nanotubos ya crecidos (B).

En la Figura 7 se presentan los resultados de termogravimetría y análisis térmico diferencial. En cuanto al primer ensayo, se observa en ambos sistemas un leve incremento de la masa hasta llegar a los 350°C aproximadamente debido a la incorporación de oxígeno a la muestra. El sistema T80C presenta una pérdida de masa equivalente al 5% en peso en el rango de 350-450°C lo que se puede atribuir a la eliminación del carbón amorfo [10]. En el rango 450-600°C hay una disminución equivalente al 7% en peso correspondiente a la oxidación de los nanotubos de carbono.

El sistema T25C presenta una pérdida de masa en el rango de 480-600°C lo que está indicando que los nanotubos de carbono obtenidos con este catalizador poseen un bajo contenido de carbón amorfo. Se observa que el rendimiento en este sistema llega casi al 50% en peso. Según el ensayo de TPR (Figura 4), en el sistema T25 hay Fe metálico presente a la temperatura de deposición de carbono, con lo cual sería esperable que el rendimiento sea mucho mayor que en el sistema T80 [11].

En el análisis térmico diferencial se ratifica claramente lo observado en el termograma. En el sistema T80C se observa un pico a 400°C, con un hombro en 350ºC, correspondiente a la eliminación de carbón amorfo. El pico alrededor de 500°C se le asigna a la degradación de los nanotubos de carbono. En el sistema T25C se observa un pico con un máximo centrado en 550ºC aproximadamente correspondiente a la degradación de los nanotubos de carbono. Estas curvas nos esta indicando dos cosas: por un lado, los nanotubos obtenidos en el sistema T25C presentan un mayor grado de cristalinidad, y por otro lado, el sistema T80C tiene presente una gran cantidad de impurezas en forma de carbon amorfo. En resumen, el sistema T25 es un catalizador mucho más eficiente tanto en calidad como en cantidad en el proceso de síntesis de nanotubos de carbono.

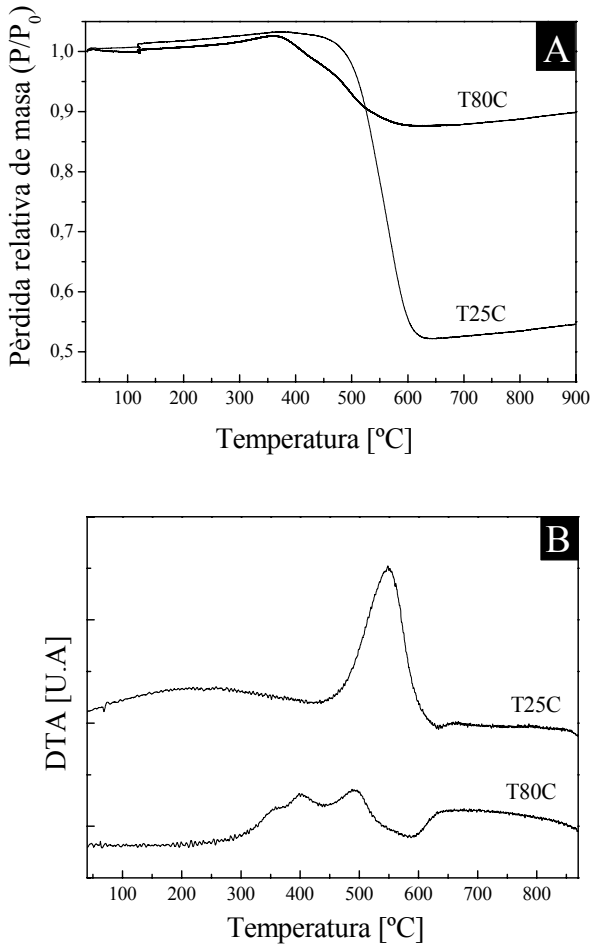


Figura 7. Curvas de oxidación programada por temperatura (A) y análisis térmico diferencial (B).

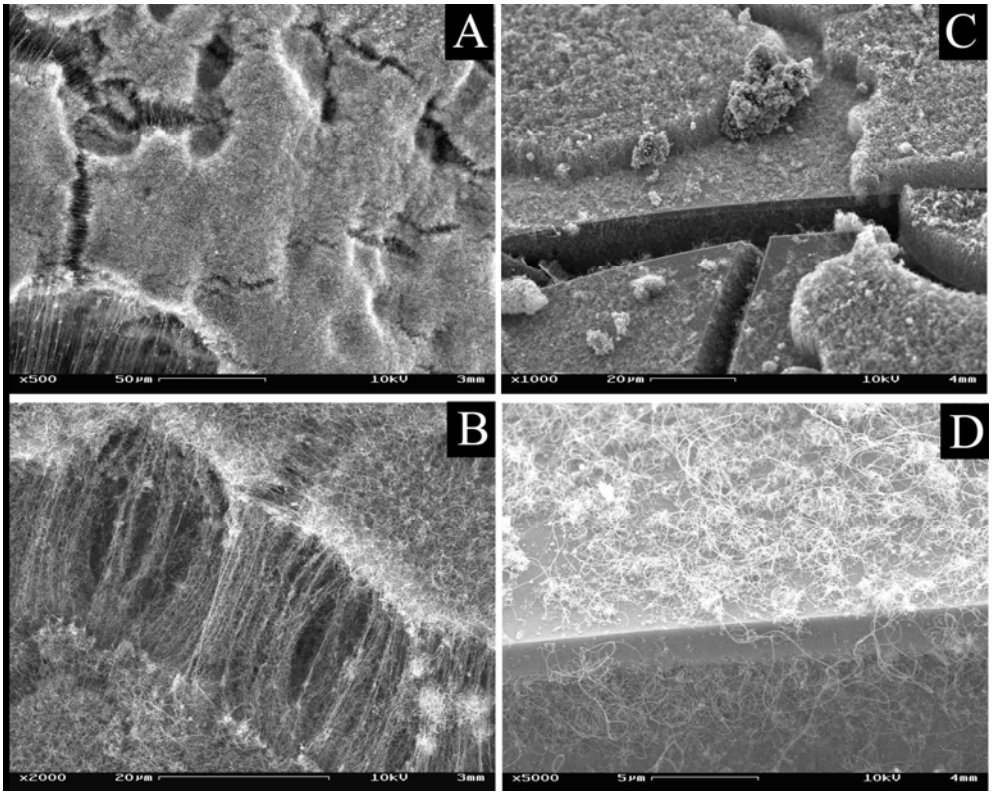


Figura 8. Imágenes SEM de los nanotubos de carbono obtenidos con distintos sustratos.

Las imágenes SEM (Figura 8) muestran la morfología y estructura de los nanotubos obtenidos en los dos sistemas. La imagen 8A muestra el sistema T25C con una gran cantidad de nanotubos de carbono. En la Figura 8B hay una ampliación mostrando nanotubos alineados en distintas direcciones. En cuanto al rendimiento del proceso, es decir, a la cantidad de nanotubos generados respecto a la masa de catalizador empleado, con el T25 se obtuvo una producción de 100% mientras que con el T80 fue del 10%. La Figura 8C muestra el sistema T80C con los nanotubos crecidos. A diferencia del sistema anterior, hay zonas del xerogel donde la densidad de nanotubos es muy baja, como se muestra en la Figura 8D. Se puede observar también que, debido al las condiciones de secado violentas, las fisuras en el xerogel están presentes a nivel micrométrico.

La Figura 9 muestra micrografías TEM de nanotubos obtenidos con ambos sistemas. En la Figura 9A se presenta una micrografía de bajo aumento de nanotubos T25C. Los círculos 1 y 2 indican los extremos de un nanotubo largo. Una ampliación del círculo 1 se muestra en la Figura 9B. Se observa que la nanopartícula fue incorporada a la estructura del nanotubo. La nanopartícula tiene un diámetro de 43 nm y el diámetro externo del nanotubo es 32 nm. La Figura 9C muestra el otro extremo del nanotubo que se cierra aparentemente por medio de una estructura grafítica. En la Figura 9D se muestran nanotubos T80C. El diámetro exterior promedio es de 45 nm, siendo un poco mayor que los T25C. Los extremos de estos nanotubos poseen las mismas características que en el caso anterior, de lo cual podemos inferir que el mecanismo de crecimiento es basal, como el que se esquematiza en la Figura 10.

4. CONCLUSIONES

Se sintetizaron nanotubos de carbono utilizando como catalizador nanopartículas de hierro distribuidas en una matriz de oxido de silicio obtenida por sol gel. Pequeñas variaciones en el proceso de secado del sol conduce a sistemas de óxidos distintos y una notable influencia en su comportamiento como catalizador en la síntesis de nanotubos de carbono.

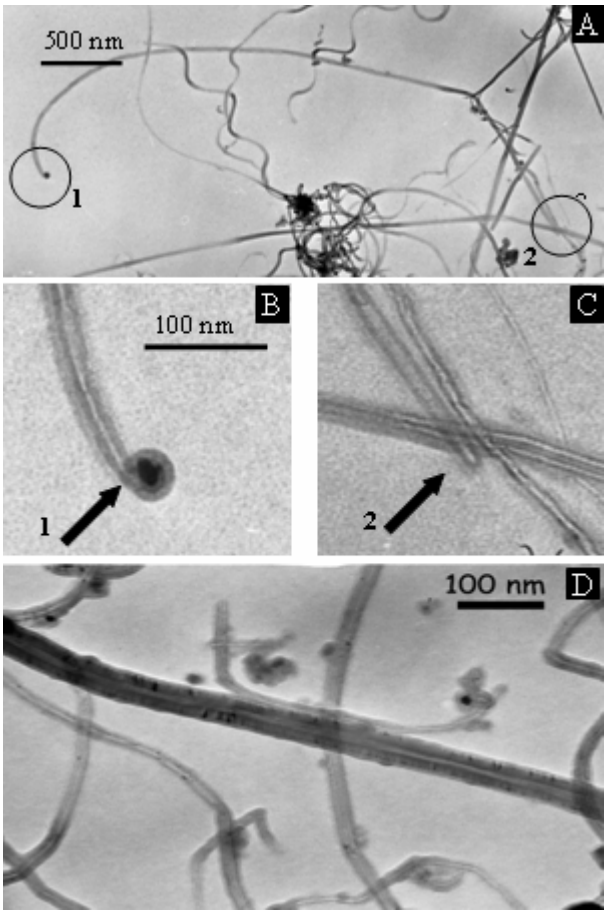


Figura 9. Imágenes TEM de nanotubos de carbono crecidos sobre sistema T25 (A-C) y sobre T80 (D).

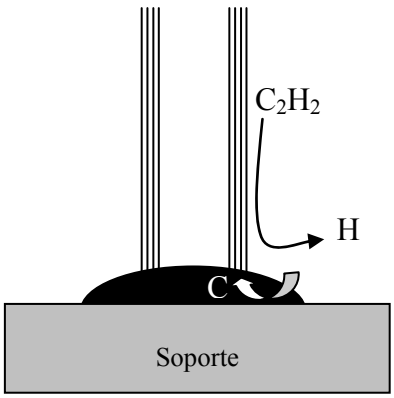


Figura 10. Mecanismo de crecimiento propuesto.

5. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado por la Universidad de Buenos Aires, Argentina; Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas y Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica.

6. REFERENCIAS

[1] Baughman R, Zakhidov A, Walt A. De Heer W. Science 2002; 297: 787 – 792.

[2] Dupuis AC. Progress in Materials Science 2008; 50: 929–961.

[3] Solinas S, Piccaluga G, Morales MP, Serna CJ. Acta Materialia 2001; 49: 2805-2811.

[4] Xu X, Wang J, Yang C, Wu H, Yang F. Journal of Alloys and Compounds 2008; in press.

[5] Del Monte F, Morales MP, Levy D, Fernandez A, Ocaña M, Roig A, Molins E, O'Grady K, Serna CJ. Langmuir 1997; 13: 3627-3634.

[6] Venegoni D, Serpa P, Feurerb R, Kihnc Y Vahlas C, Kalck P. Carbon 2002; 40: 1799–1807.

[7] García-García FR, Pérez-Cabero M, Nevskaia DM, Rodríguez-Ramos I, Guerrero-Ruiz A. Catalysis Today 2008; 133: 815–821.

[8] Brinker CJ, Scherer G. Sol gel Science: The Physics and Chemistry of Sol Gel Processing; Academic Press, Inc: San Diego, CA, 1990; Chapter 11, p 718.

[9] Yu Z, Chen D, Tøtdal B, Holmen A. Catalysis oday 2005; 100: 261–267.

[10] Escobar M, Moreno MS, Candal R, Marchi M, Caso A, Polosecki P, Rubiolo G, Goyanes G. Applied Surface Science 2007; 254: 251–256.

[11] Murakami T, Hasebe Y, Kisoda K, Nishio K, Isshiki T, Harima H. Diamond and Related Materials 2008; 17: 1467-1470.